

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5908105号
(P5908105)

(45) 発行日 平成28年4月26日(2016.4.26)

(24) 登録日 平成28年4月1日(2016.4.1)

(51) Int.Cl.

F 1

C07F 9/58	(2006.01)	C07F 9/58	C S P A
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	B
H05B 33/10	(2006.01)	H05B 33/10	
H05B 33/12	(2006.01)	H05B 33/12	E
C07F 9/142	(2006.01)	C07F 9/142	

請求項の数 22 (全 65 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-541692 (P2014-541692)
 (86) (22) 出願日 平成24年11月16日 (2012.11.16)
 (65) 公表番号 特表2015-505820 (P2015-505820A)
 (43) 公表日 平成27年2月26日 (2015.2.26)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2012/072927
 (87) 國際公開番号 WO2013/072508
 (87) 國際公開日 平成25年5月23日 (2013.5.23)
 審査請求日 平成26年9月18日 (2014.9.18)
 (31) 優先権主張番号 11189397.0
 (32) 優先日 平成23年11月16日 (2011.11.16)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 11195010.1
 (32) 優先日 平成23年12月21日 (2011.12.21)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 513284771
 サイノーラ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシ
 ュレンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、7 6 6 4 6 ブルッフ
 ザール、ヴェルナー・フォン-ジーメンス
 -ストラーセ、2-6
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛治澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

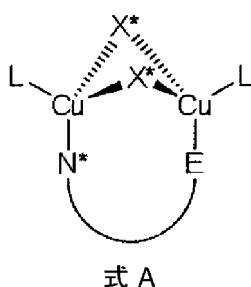
(54) 【発明の名称】光電子用途のためのヘテロレプティック銅錯体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次式 A の構造を含む銅 (I) 錯体。

【化 1】

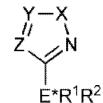
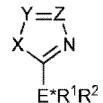
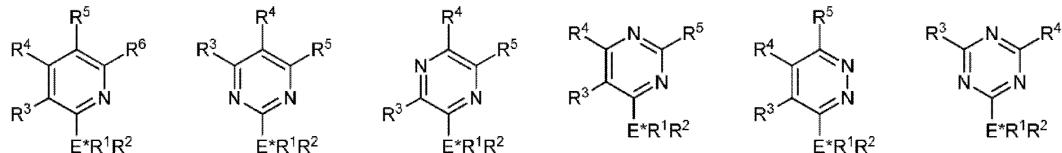


但し、式中、

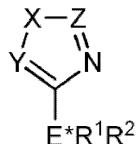
X* = Cl、Br、I、

N* =

【化2】



10



(式中、
 $E^* = P$ 、

$X =$ 互いに独立に、 NR^3 、 O または S 、

$Y =$ 互いに独立に、 CR^3 、 CR^4 または N 、

$Z =$ 互いに独立に、 CR^4 、 CR^5 または N 、

20

$R^1 \sim R^6$ は、それぞれ互いに独立に、水素、アルキル基（分岐状または環状でもよい）、アリール基、アルキニル基、またはアリール基で置換されたアルキル基であり、 $R^3 \sim R^6$ は、任意選択で、縮合環化された環系をもたらす）

であり、

配位子 L は、

二つの、任意選択で異なる一座配位子 DR_3 （式中、

$D = P$ 、

DR_3 中の R は、それぞれ互いに、独立にアルキル基（分岐状または環状でもよい）、アリール基、アルコキシ基、またはエチニル基で置換されたアリール基であり、三つの個々の残基 R が、任意選択で、縮合環化された環系をもたらす）、

30

あるいは、二座配位子 $R_2D - B - DR_2$ （式中、

$D = P$ 、

R_2D 中の R は、それぞれ互いに独立に、アルキル基（分岐状または環状でもよい）、アリール基、アルコキシ基、ヘテロアリール基、またはエチニル基で置換されたアリール基であり、架橋 B を介してもう一つの残基 D と結合されているため二座配位子 $R_2D - B - DR_2$ を形成し、ただし、架橋 B は、直接結合であるか、またはアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、もしくはアリーレン基、 $-O-$ 、 $-CH_2 - CH_2 - P(P_h) - CH_2 - CH_2 -$ 、または $-C_6H_4 - O - C_6H_4 -$ である）のいずれかを含むか、またはいずれかからなり、

ここで

40

任意選択で $N^* E$ および L は、有機溶媒中での銅（I）錯体の可溶性を高めるための、少なくとも一つの置換基を有し、可溶性を高めるための置換基は、

- $C_1 \sim C_3$ の長さの分岐状、または非分岐状、または環状のアルキル鎖、

- $C_1 \sim C_3$ の長さの分岐状、または非分岐状、または環状のアルコキシ鎖、

- $C_1 \sim C_3$ の長さの分岐状、または非分岐状、または環状のペルフルオロアルキル鎖、および

- 3 ~ 50個の繰り返し単位の鎖長の短鎖ポリエーテル

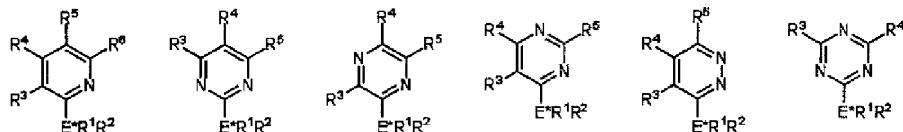
からなる群から選択される。

【請求項2】

$N^* E$ が、

50

【化3】



$X = NR^3, Y = CR^4, Z = CR^5: 2E^*R^1R^2-1R^3-4R^5-5R^4-1H$ -イミダゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = CR^4: 5E^*R^1R^2-1R^3-3R^4-1H-1,2,4$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = CR^4, Z = N: 3E^*R^1R^2-4R^3-5R^4-4H-1,2,4$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-1R^3-1H$ -テトラゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = CR^4: 2E^*R^1R^2-4R^4-5R^3$ -オキサゾール
 $X = O, Y = N, Z = CR^3: 5E^*R^1R^2-3R^3-1,2,4$ -オキサゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = N: 2E^*R^1R^2-5R^3-1,3,4$ -オキサゾール
 $X = O, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-1,2,3,4$ -オキサトリアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = CR^4: 2E^*R^1R^2-4R^4-5R^3$ -チアゾール
 $X = S, Y = N, Z = CR^3: 5E^*R^1R^2-3R^3-1,2,4$ -チアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = N: 2E^*R^1R^2-5R^3-1,3,4$ -チアゾール
 $X = S, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-1,2,3,4$ -チアトリアゾール

$X = NR^3, Y = CR^4, Z = CR^5: 3E^*R^1R^2-1R^3-4R^5-5R^4-1H$ -ヒドロテトラゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = CR^4: 4E^*R^1R^2-2R^3-5R^4-2H-1,2,3$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = CR^4, Z = N: 3E^*R^1R^2-1R^3-5R^4-1H-1,2,4$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-2R^3-2H$ -テトラゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = CR^4: 3E^*R^1R^2-4R^4-5R^3$ -イソキサゾール
 $X = O, Y = N, Z = CR^3: 3E^*R^1R^2-4R^3-1,2,5$ -オキサゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = N: 3E^*R^1R^2-5R^3-1,2,4$ -オキサゾール
 $X = O, Y = N, Z = N: 4E^*R^1R^2-1,2,3,5$ -オキサトリアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = CR^4: 3E^*R^1R^2-4R^4-5R^3$ -チアゾール
 $X = S, Y = N, Z = CR^3: 3E^*R^1R^2-4R^3-1,2,5$ -チアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = N: 3E^*R^1R^2-5R^3-1,2,4$ -チアゾール
 $X = S, Y = N, Z = N: 4E^*R^1R^2-1,2,3,5$ -チアトリアゾール

10



$X = NR^3, Y = CR^4, Z = CR^5: 4E^*R^1R^2-1R^3-2R^5-5R^4-1H$ -イミダゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = CR^4: 3E^*R^1R^2-1R^3-5R^4-1H-1,2,4$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = CR^4, Z = N: 4E^*R^1R^2-1R^3-5R^4-1H-1,2,3$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-2R^3-2H$ -テトラゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = CR^4: 4E^*R^1R^2-2R^4-5R^3$ -オキサゾール
 $X = O, Y = N, Z = CR^3: 3E^*R^1R^2-5R^3-1,2,4$ -オキサゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = N: 4E^*R^1R^2-5R^3-1,2,3$ -オキサゾール
 $X = O, Y = N, Z = N: 4E^*R^1R^2-1,2,3,5$ -オキサトリアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = CR^4: 4E^*R^1R^2-2R^4-5R^3$ -チアゾール
 $X = S, Y = N, Z = CR^3: 3E^*R^1R^2-5R^3-1,2,4$ -チアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = N: 4E^*R^1R^2-5R^3-1,2,3$ -チアゾール
 $X = S, Y = N, Z = N: 4E^*R^1R^2-1,2,3,5$ -チアトリアゾール

20

$X = NR^3, Y = CR^4, Z = CR^5: 3E^*R^1R^2-1R^3-2R^5-5R^4-1H$ -イミダゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = CR^4: 4E^*R^1R^2-1R^3-5R^4-1H-1,2,4$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = CR^4, Z = N: 4E^*R^1R^2-1R^3-5R^4-1H-1,2,3$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-2R^3-2H$ -テトラゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = CR^4: 4E^*R^1R^2-2R^4-5R^3$ -オキサゾール
 $X = O, Y = N, Z = CR^3: 3E^*R^1R^2-5R^3-1,2,4$ -オキサゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = N: 4E^*R^1R^2-5R^3-1,2,3$ -オキサゾール
 $X = O, Y = N, Z = N: 4E^*R^1R^2-1,2,3,5$ -オキサトリアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = CR^4: 4E^*R^1R^2-2R^4-5R^3$ -チアゾール
 $X = S, Y = N, Z = CR^3: 3E^*R^1R^2-5R^3-1,2,4$ -チアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = N: 4E^*R^1R^2-5R^3-1,2,3$ -チアゾール
 $X = S, Y = N, Z = N: 4E^*R^1R^2-1,2,3,5$ -チアトリアゾール

30

(式中、

$R^1 \sim R^6$ は、それぞれ互いに独立に、水素、アルキル基（分岐状または環状でもよい）、アリール基、アルキニル基、またはアリール基で置換されたアルキル基であり、 $R^3 \sim R^6$ は、任意選択で、縮合環化された環系をもたらす）

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】

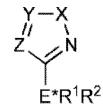
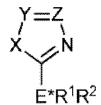
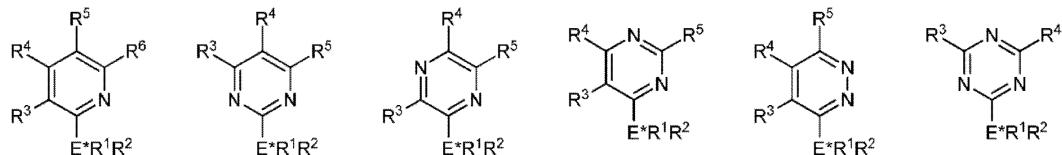
N^* E および L と $Cu(I)X$ との反応を実施するステップを含み、
ただし、

$X^* = Cl, Br, I,$

$N^* E =$

40

【化4】



10

(式中、

E^{*} = P、X = 互いに独立に、N R³、O または S、Y = 互いに独立に、C R³、C R⁴ または N、Z = 互いに独立に、C R⁴、C R⁵ または N、

20

R¹ ~ R⁶ は、それぞれ互いに独立に、水素、アルキル基（分岐状または環状でもよい）、アリール基、アルキニル基、またはアリール基で置換されたアルキル基であり、R³ ~ R⁶ は、任意選択で、縮合環化された環系をもたらす）

であり、

配位子 L は、

二つの、任意選択で異なる一座配位子 D R₃ (式中、

D = P、

D R₃ 中の R は、それぞれ互いに、独立にアルキル基（分岐状または環状でもよい）、アリール基、アルコキシ基、またはエチニル基で置換されたアリール基であり、三つの個々の残基 R が、任意選択で、縮合環化された環系をもたらす）、

30

あるいは、二座配位子 R₂ D - B - D R₂ (式中、

D = P、

R₂ D 中の R は、それぞれ互いに独立に、アルキル基（分岐状または環状でもよい）、アリール基、アルコキシ基、ヘテロアリール基、またはエチニル基で置換されたアリール基であり、架橋 B を介してもう一つの残基 D と結合されているため二座配位子 R₂ D - B - D R₂ を形成し、ただし、架橋 B は、直接結合であるか、またはアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、もしくはアリーレン基、-O-、-CH₂-CH₂-P(P_h)₂-CH₂-CH₂-、または-C₆H₄-O-C₆H₄-である）

のいずれかを含むか、またはいずれかからなる、

請求項 1 または 2 に記載の銅 (I) 錯体の製造方法。

40

【請求項 4】

反応がジクロロメタン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、および/またはエタノール中で行われる、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

固体形態の銅 (I) 錯体を獲得するために、ジエチルエーテル、ペンタン、ヘキサン、メチル-tert-ブチルエーテル、メタノール、エタノール、および/または水を添加するステップをさらに有する、請求項 3 または 4 に記載の方法。

【請求項 6】

少なくとも一つの配位子 N^{*} E および/または少なくとも一つの配位子 L を、
- C₁ ~ C₃₀ の長さの分岐状、または非分岐状、または環状のアルキル鎖、

50

- C 1 ~ C 3 0 の長さの分岐状、または非分岐状、または環状のアルコキシ鎖、
- C 1 ~ C 3 0 の長さの分岐状、または非分岐状、または環状のペルフルオロアルキル鎖、

- 短鎖ポリエーテル

からなる群から選択され得る、可溶性を高めるための、少なくとも一つの置換基で置換するステップをさらに有する、請求項 3 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

光電子部品におけるエミッタまたは吸収体としての、請求項 1 または 2 に記載の銅 (I) 錯体の使用。

【請求項 8】

光電子部品が、

- 有機発光部品 (OLED)、
- 発光電気化学セル、
- OLEDセンサ、
- 有機太陽電池、
- 有機電界効果トランジスタ、
- 有機レーザ、および
- ダウンコンバージョン要素

からなる群から選択される、請求項 7 に記載の使用。

【請求項 9】

光電子部品が、外部に対して気密にシールされていないガスセンサおよび蒸気センサ中の OLEDセンサからなる群から選択される、請求項 7 に記載の使用。

【請求項 10】

エミッタまたは吸収体を占める銅 (I) 錯体の割合が 100 % であることを特徴とする、請求項 7 ~ 9 のいずれか一つに記載の使用。

【請求項 11】

エミッタまたは吸収体を占める銅 (I) 錯体の割合が 1 ~ 99 % であることを特徴とする、請求項 7 ~ 9 のいずれか一つに記載の使用。

【請求項 12】

光学発光部品中のエミッタとしての銅 (I) 錯体の濃度が、5 % から 80 % の間であることを特徴とする、請求項 7 ~ 11 のいずれか一つに記載の使用。

【請求項 13】

OLED 中でのエミッタとしての銅 (I) 錯体の濃度が、5 % から 80 % の間であることを特徴とする、請求項 7 ~ 11 のいずれか一つに記載の使用。

【請求項 14】

請求項 1 または 2 に記載の銅 (I) 錯体を含む光電子部品。

【請求項 15】

有機発光部品、有機ダイオード、有機太陽電池、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、および有機レーザからなる群から選択される部品として形成されている、請求項 14 に記載の光電子部品。

【請求項 16】

請求項 1 または 2 に記載の銅 (I) 錯体が使用される、光電子部品の製造方法。

【請求項 17】

請求項 1 または 2 に記載の銅 (I) 錯体の、支持体上への施用を特徴とする、請求項 1 ~ 6 に記載の方法。

【請求項 18】

前記施用が、湿式化学により、コロイド懸濁液を利用して、または昇華を利用して行われることを特徴とする、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

光電子部品中において、電子または正孔を伝導するためのマトリックス材料へ、請求項

10

20

30

40

50

1 または 2 に記載の銅 (I) 錫体を導入することを特徴とする、電子部品の発光特性および / または吸収特性を変化させるための方法。

【請求項 20】

紫外線または青色光を可視光へと変換する (ダウンコンバージョン) ための、請求項 1 または 2 に記載の銅 (I) 錫体の使用。

【請求項 21】

紫外線または青色光を緑色光、黄色光、または赤色光へと変換するための、請求項 20 に記載の使用。

【請求項 22】

光電子部品中での、請求項 20 または 21 に記載の使用。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に光電子 (オプトエレクトロニクス) 部品において使用するための、一般式 A のヘテロレプレティック銅 (I) 錫体に関する。

【背景技術】

【0002】

現在のところ、画面技術および照明技術の分野における劇的な変化が際立つ。厚さが 0.5 mm 未満の平面型ディスプレイまたは被照面 (Leuchtfläche) を製作することが可能になるであろう。これらは、多数の、興味をそそる特性によって傑出している。つまり、例えば、エネルギー消費が極めてわずかである壁紙としての被照面が実現可能であろう。さらに、これまで達成不可能であった色堅牢度、明度、および視角非依存性を有するカラー画面を低重量ならびに非常に低い電力消費で製造することができるであろう。画面は、剛性型または可撓性の、マイクロディスプレイ、または数 m² の面積をもつ大画面として、さらには透過型ディスプレイもしくは反射型ディスプレイとして形成することができるであろう。さらに、容易かつ経済的な製造方法、例えば、スクリーン印刷、インクジェット印刷、または真空昇華を使用することが可能であろう。その結果、従来の平面型画面と比べて、非常に低価格な製作が可能になる。この新規技術は、図 36 で簡略化して図解されている OLED、Organic Light Emission Diodes (有機発光ダイオード) の原理に基づく。

20

【0003】

このような部品は、図 36 に簡略化して図解されているように、主に有機層からなる。例えば、5 V ~ 10 V の電圧において、伝導性金属層、例えばアルミニウムカソードから負の電子が、薄い電子伝導層へと移動し、正のアノードの方向に移る。このアノードは、例えば、透明であるが導電性の、薄いインジウムスズ酸化物層からなり、この層から、陽性電荷担体、いわゆる正孔が、有機正孔伝導層へと移入する。この正孔は、電子と比べて反対方向に移動し、詳しくは負のカソードの方へと移動する。同じく有機材料からなる中間の層、エミッタ層には、付加的に特殊なエミッタ分子が存在し、そのエミッタ分子に接して、またはその近くで両方の電荷担体が再結合し、その際、エミッタ分子の、中性ではあるがエネルギー励起された状態を引き起こす。この励起状態は、次いで、そのエネルギーを、例えば、青色、緑色、または赤色の明るい発光として放出する。白色発光も実現可能である。エミッタ分子が正孔伝導層または電子伝導層中に存在するのであれば、場合によってはエミッタ層が省略されることも可能である。

30

【0004】

新規 OLED 部品は、照明設備として大面積に、さらにはディスプレイ用ピクセルとして極めて小さくも形成することができる。高効率の OLED を構築するために決定的に重要なことは、使用される発光材料 (エミッタ分子) である。この発光材料は、様々な方法で、詳しくは、純有機分子、または有機金属分子、ならびに錫体化合物を使用しながら実現することが可能である。OLED の光収率は、有機金属材料、いわゆる三重項エミッタを用いると、純有機材料の場合よりも本質的に高くなり得ることを示すことができる。こ

40

50

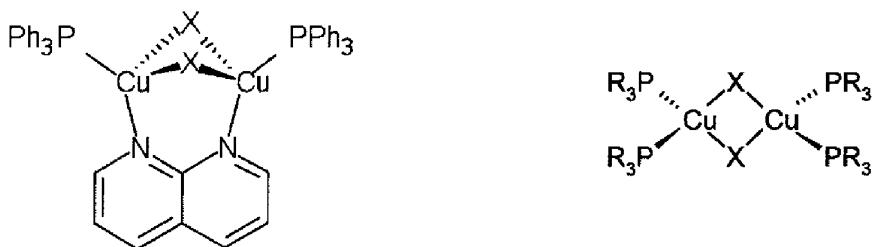
の特性ゆえに、有機金属材料のさらなる開発には本質的な価値がある。OLEDの機能は、すでに非常に多く記載されている〔i~vi〕。発光量子収率（一重項基底状態に向かう最低三重項状態を考慮に入れた遷移）の高い有機金属錯体を使用すると、特に高い効率のデバイスを達成することができる。この材料は、しばしば、三重項エミッタまたは燐光エミッタと呼ばれる。これは、かなり以前から知られている〔v〕。三重項エミッタに関しては、すでに多数の保護権が申請ないしは付与された〔vii~xi〕。

【0005】

$Cu_2X_2L_4$ 、 $Cu_2X_2L'_2$ および $Cu_2X_2L_2L'$ (L = ホスファン配位子、アミン配位子、イミン配位子； L' = 二座性のホスファン配位子、イミン配位子、アミン配位子、下記参照) という形態の銅錯体が、従来技術からすでに公知である。これらの銅錯体は、紫外光で励起されると強度のルミネセンスを示す。このルミネセンスは、MLCT状態、CC (cluster centered (クラスター中心性)) 状態、またはXLCT (halogen-to-ligand-charge-transfer (ハロゲン-トウ-配位子-電荷移動)) 状態、またはこれらの組み合わせから発し得る。類似の $Cu(I)$ 系に関するさらなる詳細は、文献から読み取ることができる〔xx〕。類似の $[Cu_2X_2(PPh_3)_2nap]$ 錯体 ($nap = 1,8$ -ナフチリジン、 $X = Br$ 、 I) の場合、 $\{Cu_2X_2\}$ 単位の分子軌道 (Cu d軌道およびハロゲン p 軌道) と nap 基の * 軌道との間の遷移が議論される〔xxi〕。

【0006】

【化1】



$Cu_2X_2L_2L'$ ($L = PPh_3$ 、 $L' = 1,8$ -ナフチリジン、 $X = Br$ 、 I) の形態の錯体の構造の例

$Cu_2X_2L_4$ ($L = PR_3$ 、 $X = Cl$ 、 Br 、または I) の形態の錯体の例

【0007】

三重項エミッタは、ディスプレイにおいて（ピクセルとして）および照明面において（例えば、発光壁紙として）光の発生に関して多大な潜在能力を有する。非常に多数の三重項エミッタ材料がすでに特許化されており、ファーストデバイスにおいて技術的に使用されてもいる。これまでの解決策は、詳細には以下の領域：

- ・ OLEDデバイスにおけるエミッタの長期安定性、
 - ・ 熱安定性、
 - ・ 水および酸素に対する化学的安定性、
 - ・ 重要な発光色の利用可能性、
 - ・ 製造技術上の再現性、
 - ・ 高電流密度における高い効率の達成可能性、
 - ・ 非常に高い輝度の達成可能性、
 - ・ エミッタ材料の高価格、
 - ・ エミッタ材料が毒性であること、および
 - ・ 合成に手間がかかること
- において不利点および問題を有する。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootr

10

20

30

40

50

akulchote、L. Alibabaei、C.-h. Ngoc-le、J.-D. Decoppet、J.-H. Tsai、C. Graetzel、C.-G. Wu、S. M. Zakeeruddin、M. Graetzel、ACS Nano 2009年、第3号、3103ページ

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

これを背景にして、本発明の課題は、上記不利点の少なくともいくつかを克服することであった。

【課題を解決するための手段】

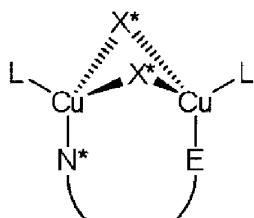
10

【0010】

本発明の課題は、式Aによる構造を含むか、または式Aによる構造の、 $Cu_2X_2(E-N^*)L_2$ の形態のヘテロレプティック二核銅(I)錯体を提供することによって解決される。

【0011】

【化2】



式A

20

【0012】

式A(以下では $Cu_2X_2(E-N^*)L_2$ とも呼ぶ)において、 $E-N^*$ は、窒素原子とリン原子、ヒ素原子またはアンチモン原子のいずれか一つとを介して Cu_2X_2 核に結合するキレート性N-複素環式配位子を意味し、Lは、互いに独立に、ホスファン配位子、アルサン配位子、またはアンチモン配位子を意味し、ただし、両方との配位子Lが、互いに結合されていてもよいため、二座配位子がもたらされるか、または一つの配位子Lないしは両方との配位子Lが、 $E-N^*$ と結合されていてもよいため、三価または四価の配位子がもたらされることになる。少なくとも一つのLは、 $E-N^*$ と異なる。

30

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1A】錯体の構造を示す図である。

【図1B】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図2】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図3】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図4】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図5】化合物の発光スペクトルを示す図である。

40

【図6】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図7】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図8】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図9】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図10】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図11】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図12】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図13】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図14】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図15】化合物の発光スペクトルを示す図である。

50

【図16】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図17】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図18】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図19】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図20】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図21】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図22】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図23】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図24】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図25】化合物の発光スペクトルを示す図である。

10

【図26】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図27】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図28】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図29】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図30】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図31】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図32】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図33】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図34】化合物の発光スペクトルを示す図である。

【図35】化合物の発光スペクトルを示す図である。

20

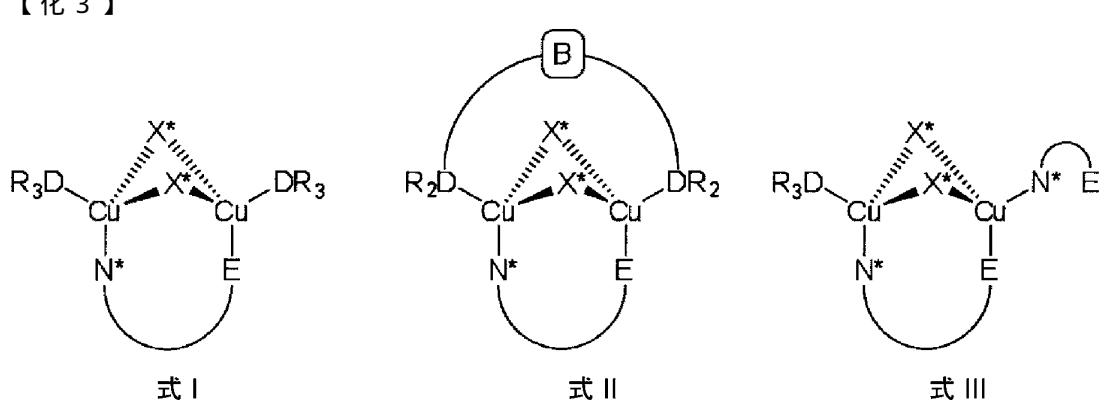
【図36】有機発光ダイオードの原理の概略図である。

【0014】

本発明による、式Aの二核銅(I)錯体の特殊な実施形態が、式I、およびIIおよびIIIの化合物により表され、以下で説明される。

【0015】

【化3】



【0016】

式中、

X^* = Cl、Br、I、CN、OCN、SCN、アルキニルおよび/またはN₃（つまり互いに独立であるため、この錯体は、二つの同じ、または二つの異なる原子X*を有し得る）、

30

N* E = 互いに独立に、二座配位子（式中、E = R₂E形態（R = アルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシリル、フェノキシリル、アミド）のホスファニル/アルセニル/アンチモニル残基；N* = イミン官能基）。

40

【0017】

「」は、一つの炭素原子である。特に、Eは、Ph₂P基（Ph = フェニル）であり、イミン官能基は、任意選択でさらに置換および/または縮合環化（anneliert）されている芳香族基（例えば、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、テトラジニル、オキサゾリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、イソキサゾリル、イソチアゾリル、1,2,3-トリアゾリル、1,2,4-トリアゾリル

50

、 1 , 2 , 4 - オキサジアゾリル、 1 , 2 , 4 - チアジアゾリル、 テトラゾリル、 1 , 2 , 3 , 4 - オキサトリアゾリル、 1 , 2 , 3 , 4 - チアトリアゾリル、 キノリル、 イソキノリル、 キノキサリル、 キナゾリル等々) の構成要素である。「」も同じく、この芳香族基の構成要素である。その炭素は、イミン窒素原子にも、E原子にも直接隣接している。

【0018】

D = 互いに独立に、Pおよび/A sおよび/S b。

【0019】

R = それぞれ互いに独立に、水素、ハロゲン； または酸素原子(-O R)、窒素原子(-N R₂) もしくはケイ素原子(-Si R₃) を介して結合されている置換基； ならびにアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、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； ないしはハロゲンまたは重水素、アルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、および別の一般的に公知のドナー基もしくはアクセプター基、例えばアミン、カルボキシラートおよびそのエステル、およびC F₃基のような置換基で置換されたアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアルケニル基。残基Rは、任意選択で、縮合環化された環系をもたらすこともできる。

10

【0020】

N^{*} Eおよび/S bは、任意選択で、特に、電荷担体輸送を改善する官能基、および/O L E D部品製造のための慣用の有機溶媒中の、銅(I)錯体の可溶性を高める基で置換されていてもよい。慣用の有機溶媒は、アルコール、エーテル、アルカン、ならびにハロゲン化脂肪族炭化水素およびハロゲン化芳香族炭化水素、およびアルキル化芳香族炭化水素に加えて、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、プロピオフェノンを含む。

20

【0021】

本発明による銅(I)錯体は、好ましくは、二座配位子N^{*} Eと、二つの同じ一座配位子D R₃もしくは二つの異なる一座配位子D R₃とからなるか(ただし、一つの配位子D R₃は、N^{*} Eと同じまたは異なっていてもよい)、または二座配位子D₂ D - B - D R₂とからなるため、異なる配位子の周辺部を介して様々な官能基(例えば、それぞれ一つの正孔輸送単位および電子輸送単位、以下では正孔伝導体ないしは電子伝導体と呼ぶ)を導入することができ、その結果、銅錯体への最適な電荷担体輸送、および直接銅錯体上で起こる明確な(wohldeniert)再結合が保証される。中心金属として銅を使用する際の重要な利点は、中でも、その他の場合、O L E Dエミッタにおいて通例の金属、例えば、R e、O s、I rおよびP tと比べた場合、その低価格である。さらに、銅の低い毒性もまた、その使用に有利に働く。

30

【0022】

光電子部品での、その使用に関して、本発明による銅(I)錯体は、達成可能な広範囲の発光色で傑出している。その上、発光量子収率が高く、特に50%超である。Cu中心イオンを有するエミッタ錯体の場合、発光減衰時間が著しく短い。

40

【0023】

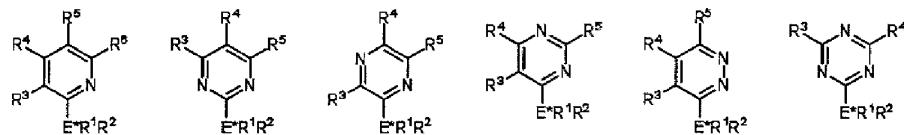
その上、本発明による銅(I)錯体は、明らかな消光効果を伴うことなく比較的高いエミッタ濃度で使用可能である。すなわち、エミッタ層中では、5%~100%というエミッタ濃度を使用することができる。

【0024】

好ましくは、配位子N^{*} Eが、以下の配位子である：

【0025】

【化4】



$X = NR^3, Y = CR^4, Z = CR^5: 2E^*R^1R^2-1R^3-4R^5-5R^4-1H-\text{イミダゾリノ}-$
 $X = NR^3, Y = N, Z = CR^4: 5E^*R^1R^2-1R^3-3R^4-1H-1,2,4-\text{トリアゾリノ}-$
 $X = NR^3, Y = CR^4, Z = N: 3E^*R^1R^2-4R^3-5R^4-4H-1,2,4-\text{トリアゾリノ}-$
 $X = NR^3, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-1R^3-1H-\text{テトラゾリノ}-$
 $X = O, Y = CR^3, Z = CR^4: 2E^*R^1R^2-4R^4-5R^3-\text{オキサゾリノ}-$
 $X = O, Y = N, Z = CR^3: 5E^*R^1R^2-3R^3-1,2,4-\text{オキサゾリノ}-$
 $X = O, Y = CR^3, Z = N: 2E^*R^1R^2-5R^3-1,3,4-\text{オキサゾリノ}-$
 $X = O, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-1,2,3,4-\text{オキサトリアゾリノ}-$
 $X = S, Y = CR^3, Z = CR^4: 2E^*R^1R^2-4R^4-5R^3-\text{チアゾリノ}-$
 $X = S, Y = N, Z = CR^3: 5E^*R^1R^2-3R^3-1,2,4-\text{チアゾリノ}-$
 $X = S, Y = CR^3, Z = N: 2E^*R^1R^2-5R^3-1,3,4-\text{チアゾリノ}-$
 $X = S, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-1,2,3,4-\text{チアトリアゾリノ}-$

10



$X = NR^3, Y = CR^4, Z = CR^5: 4E^*R^1R^2-1R^3-2R^5-5R^4-1H-\text{イミダゾリノ}-$
 $X = NR^3, Y = N, Z = CR^4: 3E^*R^1R^2-1R^3-5R^4-1H-1,2,4-\text{トリアゾリノ}-$
 $X = NR^3, Y = CR^4, Z = N: 4E^*R^1R^2-1R^3-5R^4-1H-1,2,3-\text{トリアゾリノ}-$
 $X = NR^3, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-2R^3-2H-\text{テトラゾリノ}-$
 $X = O, Y = CR^3, Z = CR^4: 4E^*R^1R^2-2R^4-5R^3-\text{オキサゾリノ}-$
 $X = O, Y = N, Z = CR^3: 3E^*R^1R^2-5R^3-1,2,4-\text{オキサゾリノ}-$
 $X = O, Y = CR^3, Z = N: 4E^*R^1R^2-5R^3-1,2,3-\text{オキサゾリノ}-$
 $X = O, Y = N, Z = N: 4E^*R^1R^2-1,2,3,5-\text{オキサトリアゾリノ}-$
 $X = S, Y = CR^3, Z = CR^4: 4E^*R^1R^2-2R^4-5R^3-\text{チアゾリノ}-$
 $X = S, Y = N, Z = CR^3: 3E^*R^1R^2-5R^3-1,2,4-\text{チアゾリノ}-$
 $X = S, Y = CR^3, Z = N: 4E^*R^1R^2-5R^3-1,2,3-\text{チアゾリノ}-$
 $X = S, Y = N, Z = N: 4E^*R^1R^2-1,2,3,5-\text{チアトリアゾリノ}-$

20

$X = O, Y = N, Z = N: 4E^*R^1R^2-1,2,3,5-\text{チアトリアゾリノ}-$

【0026】

式中

E^* = 互いに独立に、P、As または Sb、

X = 互いに独立に、NR³、O または S、

Y = 互いに独立に、CR³、CR⁴ または N、

Z = 互いに独立に、CR⁴、CR⁵ または N、

R¹ ~ R⁶ は、それぞれ互いに独立に、水素、ハロゲンであるか、または酸素原子(-OR)、窒素原子(-NR₂)、もしくはケイ素原子(-SiR₃)を介して結合されている置換基； ならびにアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、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； ないしはハロゲンまたは重水素、アルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、および別の一般的に公知のドナー基もしくはアクセプター基、例えばアミン、カルボキシラートおよびそのエステル、およびCF₃基のような置換基で置換されたアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアルケニル基であり得る。R³ ~ R⁶ は、任意選択で、縮合環化された環系をもたらすこともできる。

40

【0027】

好ましくは、配位子DR₃(式Iを参照)が、以下の配位子である：

一座配位子、式中、

D = 互いに独立に、P、As および / または Sb、

50

R_3 は、それぞれ互いに独立に、水素、ハロゲンであるか； または酸素原子(-OR)、窒素原子(-NR₂)もしくはケイ素原子(-SiR₃)を介して結合されている置換基； ならびにアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、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； ないしはハロゲンまたは重水素、アルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、および別の一般的に公知のドナー基もしくはアクセプター基、例えばアミン、カルボキシラートおよびそのエステル、およびCF₃基のような置換基で置換されたアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアルケニル基であり得る。三つの個々の残基Rは、任意選択で、縮合環化された環系をもたらすこともできる。

10

【0028】

好ましくは、配位子 $R_2D - B - DR_2$ (式IIを参照)が、以下の配位子である：
二座配位子、式中、

D = 互いに独立に、P、Asおよび/またはSb、

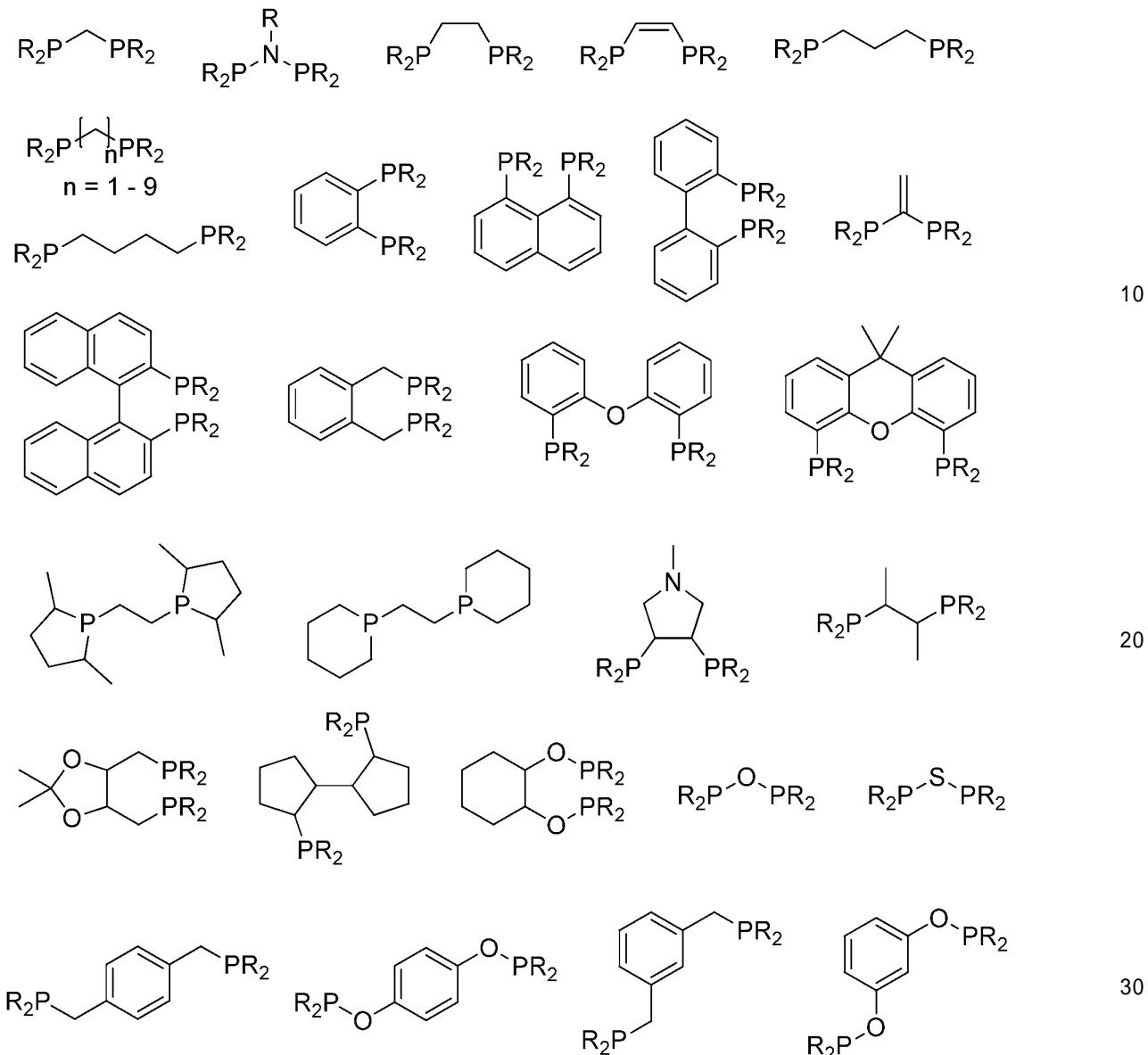
R_2 は、それぞれ互いに独立に、水素、ハロゲンであるか； または酸素原子(-OR)、窒素原子(-NR₂)もしくはケイ素原子(-SiR₃)を介して結合されている置換基； ならびにアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基； ないしはハロゲンまたは重水素、アルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、および別の一般的に公知のドナー基もしくはアクセプター基、例えばアミン、カルボキシラートおよびそのエステル、およびCF₃基のような置換基で置換されたアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアルケニル基であり得て、 R_2 は、架橋Bを介してもう一つの残基Dと結合されているため二座配位子を形成し、ただし、架橋Bは、直接結合であるか、または置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、もしくはアリーレン基、もしくは二つとの組み合わせ、または-O-、-NR-または-SiR₂-であり、それぞれのRは、互いに独立に、水素、ハロゲン； または酸素原子(-OR)、窒素原子(-NR₂)もしくはケイ素原子(-SiR₃)を介して結合されている置換基； ならびにアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、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； ないしはハロゲンまたは重水素、アルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、および別の一般的に公知のドナー基もしくはアクセプター基、例えばアミン、カルボキシラートおよびそのエステル、およびCF₃基のような置換基で置換されたアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアルケニル基からなる群から選択される。二つの個々の残基Rは、縮合環化された環系をもたらすこともできる。

20

【0029】

30

【化5】



【0030】

二座配位子 N^*-E 同様に、二つの一座配位子 DR_3 または二座配位子 $\text{R}_2\text{D}-\text{B}-\text{D}$ R_2 も、適した部位において、少なくとも一つの官能基 FG で置換されていてもよい。したがって、 $\text{C}_{\text{F}\text{G}}-\text{C}_{\text{N}^*}-\text{E}$ 直接結合が形成可能であって、ただし、 $\text{C}_{\text{N}^*}-\text{E}$ は N^*-E 配位子の C 原子を表し、 $\text{C}_{\text{F}\text{G}}$ は官能基の C 原子を表す。結合する原子が窒素原子である場合、 $\text{N}_{\text{F}\text{G}}-\text{C}_{\text{N}^*}-\text{E}$ 結合が生じ、ただし、 $\text{N}_{\text{F}\text{G}}$ は窒素原子を意味する。他方では、官能基が、架橋を介して N^*-E 配位子に結合されてもよく、例えば、エーテル架橋、チオエーテル架橋、エステル架橋、アミド架橋、メチレン架橋、シラン架橋、エチレン架橋、エチン架橋が挙げられる。その結果、架橋として、例えば、以下の官能基、つまり、 $\text{C}_{\text{F}\text{G}}-\text{O}-\text{C}_{\text{N}^*}-\text{E}$ 、 $\text{C}_{\text{F}\text{G}}-\text{S}-\text{C}_{\text{N}^*}-\text{E}$ 、 $\text{C}_{\text{F}\text{G}}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_{\text{N}^*}-\text{E}$ 、 $\text{C}_{\text{F}\text{G}}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}_{\text{N}^*}-\text{E}$ 、 $\text{C}_{\text{F}\text{G}}-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{N}^*}-\text{E}$ 、 $\text{C}_{\text{F}\text{G}}-\text{S}-\text{iR}'_2-\text{C}_{\text{N}^*}-\text{E}$ 、 $\text{C}_{\text{F}\text{G}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_{\text{N}^*}-\text{E}$ 、 $\text{C}_{\text{F}\text{G}}-\text{C}(\text{C}-\text{C}_{\text{N}^*}-\text{E})$ 、 $\text{N}_{\text{F}\text{G}}-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{N}^*}-\text{E}$ が生じ得る。

【0031】

直接または架橋によるかのいずれかで、官能基を N^*-E 配位子および / または配位子 L に結合するための方法は、当業者には公知である（鈴木カップリング、スタイルカップリング、ヘックカップリング、菌頭カップリング、熊田カップリング、ウルマンカップリング、ブッファルト・ハートヴィッヒカップリング、ならびにその変種；（チオ）エーテ

ル化、エステル化、 $s p^3$ 炭素または芳香族化合物における求核置換および求電子置換等々）。例を挙げると、文献中に記載される配位子（4, 4'-ビス(5-(ヘキシリチオ)-2, 2'-ビチエン-5'-イル)-2, 2'-ビピリジン）は、スタイルカップリングを利用して電子伝導置換基を $b p y$ 配位子に結合する可能性を説明する（C. - Y. Chen, M. Wang, J. - Y. Li, N. Pootrakulchote, L. A. libabaei, C. - h. Ngoc - le, J. - D. Decoppet, J. - H. Tsai, C. Graetzel, C. - G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, ACS Nano 2009年、第3号、3103ページ（非特許文献1））。

【0032】

10

特別な一実施形態では、残基Rは、電子伝導置換基、正孔伝導置換基、または可溶性を高める置換基であってもよい。

【0033】

本発明は、本発明による銅(I)錯体の製造方法にも関する。本発明によるこの方法は、 N^*E およびLと銅(I)錯体との反応を実施するステップを有し、

ただし、

$X^* = Cl, Br, I, CN, OCN, SCN$ 、アルキニルおよび/または N_3 （互いに独立に）、

N^*E = 二座配位子

（式中、 $E = R_2E$ 形態（ $R =$ アルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシリ、フェノキシリ、またはアミド）のホスファニル/アルセニル/アンチモニル残基、

20

$N^* =$ ピリジル、ピリダジニル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、テトラジニル、オキサゾリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、イソキサゾリル、イソチアゾリル、1, 2, 3-トリアゾリル、1, 2, 4-トリアゾリル、1, 2, 4-オキサジアゾリル、1, 2, 4-チアジアゾリル、テトラゾリル、1, 2, 3, 4-オキサトリアゾリル、1, 2, 3, 4-チアトリアゾリル、キノリル、イソキノリル、キノキサリル、キナゾリル等々から選択される、任意選択でさらに置換および/または縮合環化されている芳香族基の構成要素であるイミン官能基、

「」 = 同じく、この芳香族基の構成要素である、少なくとも一つの炭素原子であり、ただし、炭素原子は、イミン窒素原子にも、リン原子、ヒ素原子、またはアンチモン原子にも直接隣接しており、および

30

Lは、

二つの一座配位子 DR_3 （式中、

$D = R_3D$ 形態のホスファニル/アルセニル/アンチモニル残基であり、ただし、三つの残基Rは、それぞれ互いに独立に、水素、ハロゲン；または酸素原子(-OR)、窒素原子(-NR₂)もしくはケイ素原子(-SiR₃)を介して結合されている置換基；

ならびにアルキル基（分岐状または環状でもよい）、ヘテロアルキル基、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；またはハロゲンもしくは重水素、アルキル基（分岐状または環状でもよい）、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、および別のドナー基もしくはアクセプター基、例えばアミン、カルボキシラートおよびそのエステル、およびCF₃基のような置換基で置換されたアルキル基（分岐状または環状でもよい）、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアルケニル基であり、三つの個々の残基Rは、任意選択で、縮合環化された環系をもたらす）としてか、

40

あるいは一つの二座配位子 $R_2D - B - DR_2$ （式中、

$D =$ 架橋Bを介してもう一つの残基Dと結合されている R_2D 形態のホスファニル/アルセニル/アンチモニル残基であり、ただし、架橋Bは、直接結合であるか、または置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、もしくはアリーレン基、もしくは二つの組み合わせ、または-O-、-NR-または-SiR₂-であり、残基Rは、それぞれ互いに独立に、水素、ハロゲン；または酸素原子(-OR)、窒素原

50

子 (- N R₂) もしくはケイ素原子 (- Si R₃) を介して結合されている置換基 ; ならびにアルキル基 (分岐状または環状でもよい) 、ヘテロアルキル基、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 ; またはハロゲンもしくは重水素、アルキル基 (分岐状または環状でもよい) 、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、および別のドナー基もしくはアクセプター基、例えばアミン、カルボキシラートおよびそのエステル、および C F₃ 基のような置換基で置換されたアルキル基 (分岐状または環状でもよい) 、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアルケニル基であり、二つの個々の残基 R は、任意選択で、縮合環化された環系をもたらす) としてか、

あるいは二つの異なる一座配位子 D R₃ (ただし、一つの配位子 D R₃ は、 N^{*} E と同じまたは異なっていてもよく、式中、 10)

D = R₃ D 形態 (R = アルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシル、フェノキシル、またはアミド) のホスファニル / アルセニル / アンチモニル残基、

N^{*} E = 二座配位子、

E = R₂ E 形態 (R = アルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシル、フェノキシル、またはアミド) のホスファニル / アルセニル / アンチモニル残基、

N^{*} = ピリジル、ピリダジニル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、テトラジニル、オキサゾリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、イソキサゾリル、イソチアゾリル、1, 2, 3 - トリアゾリル、1, 2, 4 - トリアゾリル、1, 2, 4 - オキサジアゾリル、1, 2, 4 - チアジアゾリル、テトラゾリル、1, 2, 3, 4 - オキサトリアゾリル、1, 2, 3, 4 - チアトリアゾリル、キノリル、イソキノリル、キノキサリル、キナゾリル等々から選択される、任意選択でさらに置換および / または縮合環化されている芳香族基の構成要素であるイミン官能基、 20

「 」 = 同じく、この芳香族基の構成要素である、少なくとも一つの炭素原子であり、ただし、炭素原子は、イミン窒素原子にも、リン原子、ヒ素原子、またはアンチモン原子にも直接隣接している) としてか、

のいずれか一つで形成される。

【 0034 】

有機溶媒中での錯体の可溶性を高めるため、および / または電荷担体輸送を改善するために、配位子 N^{*} E および / または L に接して任意選択で存在する少なくとも一つの置換基を、さらに下記で記載する。 30

【 0035 】

反応は、好ましくは、ジクロロメタン (D C M) 中で行われるが、別の有機溶媒、例えば、アセトニトリル、またはテトラヒドロフラン、またはジメチルスルホキシド、またはエタノールも使用可能である。溶解した生成物にジエチルエーテル、またはヘキサン、またはメチル - t e r t - プチルエーテル、またはペンタン、またはメタノール、またはエタノール、または水を添加することにより、固体を獲得することができる。固体獲得は、沈殿、または内方向拡散 (E i n d i f f u s i o n) 、または超音波槽中で行ってもよい。

【 0036 】

二座 P N^{*} 配位子 (P N^{*} = ホスファン配位子、定義は下記を参照) および L を C u (I) X (X = Cl, Br, I) と、好ましくはジクロロメタン (D C M) 中で、好ましくは室温において反応させると、意外なことに、2 : 3 - 二核錯体 C u₂ X₂ (E N^{*}) L₂ が生じ、その錯体中では C u 原子がホスファン配位子ならびに両方のハロゲン化物アニオンによって架橋される (反応式 1)。 40

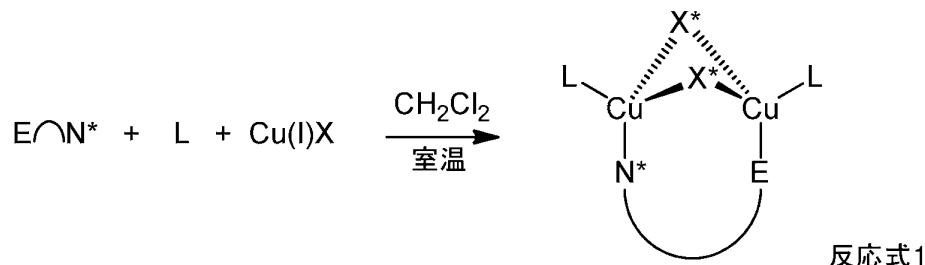
【 0037 】

式 A の構造は、 C u₂ X₂ L₂ L' ないしは C u₂ X₂ L₄ の形態の公知の錯体と類似する。しかしながら、 C u₂ X₂ L₂ L' の場合とは異なり、この錯体は、 C u (I) X を、二座 P N^{*} 配位子と、ならびに二つの一座配位子 D R₃ 、または一つの二座配位子 R₂ D - B - D R₂ 、または一つの一座配位子 D R₃ および、二座配位子 P N^{*} と同じ 50

もしくは異なっていてもよい一つの一塗配位子 $P - N^*$ のいずれかと反応させることにより、たった一つのステップで入手できる。この錯体は、 $E t_2 O$ を用いた沈殿により、黄色または赤色の微結晶粉末として単離され得る。単結晶は、反応溶液へと $E t_2 O$ がゆっくりと内方向拡散することにより得ることができる。錯体が、粉末または結晶として存在すると直ちに、この錯体は、慣用の有機溶媒中において、部分的に難溶性から不溶性となる。特に、可溶性が低い場合、錯体を元素分析およびX線構造分析によってのみ同定した。

【0038】

【化6】



【0039】

これは、上記の一般式Aである。二塗 $E - N^*$ 配位子、ならびに / あるいは、二つの一塗配位子 $D R_3$ か、または二塗配位子 $R_2 D - D R_2$ か、または一つの一塗配位子 $D R_3$ および二塗配位子 $P - N^*$ と同じもしくは異なっていてもよい一塗配位子 $P - N^*$ かのいずれか一方は、互いに独立に、少なくとも一つの置換基を含み得る。これらの置換基は、それぞれ互いに独立に、水素、ハロゲンであるか； または酸素原子 (-OR)、窒素原子 (-NR₂) もしくはケイ素原子 (-SiR₃) を介して結合されている置換基；

ならびにアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、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； ないしはハロゲンもしくは重水素、アルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、および別の一般的に公知のドナー基もしくはアクセプター基、例えばアミン、カルボキシラートおよびそのエステル、およびCF₃基のような置換基で置換されたアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアルケニル基であり得る。これらの置換基は、縮合環化された環系をもたらすこともできる。

【0040】

異なる官能基を導入するための置換基

優れた電荷担体輸送、および直接銅錯体上で起こる明確な再結合を保証することを目的に、様々な配位子を介して異なる官能基を導入するため、上記の置換基(例えば、正孔伝導体および / または電子伝導体)は、 $E - N^*$ 配位子および / または L 配位子に単結合または多重結合されていることが可能である。同一官能基または異種官能基が使用されてもよい。これらの官能基は、対称または非対称に存在していてもよい。

【0041】

電子伝導体

電子伝導体材料は、もっぱら芳香族化合物のみであるため、慣用のカップリング反応を利用した置換が可能である。カップリング反応としては、例えば、鈴木カップリング、スティルカップリング、ヘックカップリング、蘭頭カップリング、熊田カップリング、ウルマンカップリング、ブッファルト・ハートヴィッヒカップリング、ならびにその変種を使用する。

【0042】

その際、ハロゲン化物(Cl、Br、I)、特にBrで置換された $E - N^*$ 配位子および / または L 配位子を起点とし、これらを、対応する、適した脱離基で置換された電子伝導体材料と反応させる。対応するアリールボロン酸およびアリールボロン酸エステルを使用しながら行う鈴木カップリングの実施、ならびにアリール-N-結合を生成するための

10

20

30

40

50

バッフルバルト・ハートヴィッヒカップリングが有利である。官能基に依存して、さらなる慣用の結合反応を使用することも可能であり、例えば、官能基 F G と E N * 配位子および / または L 配位子との間の架橋を介してである。ここで、- OH 基が存在する場合には、例えばエステル化およびエーテル形成が考慮の対象になり、- NH₂ 基の場合はイミン形成およびアミド形成が、- COOH 基の場合はエステル形成が考慮の対象になる。相応して、E N * 配位子および / または L 配位子の置換パターンを適合させる必要がある。官能基 F G を付加させるための適した方法は、当業者には公知である。

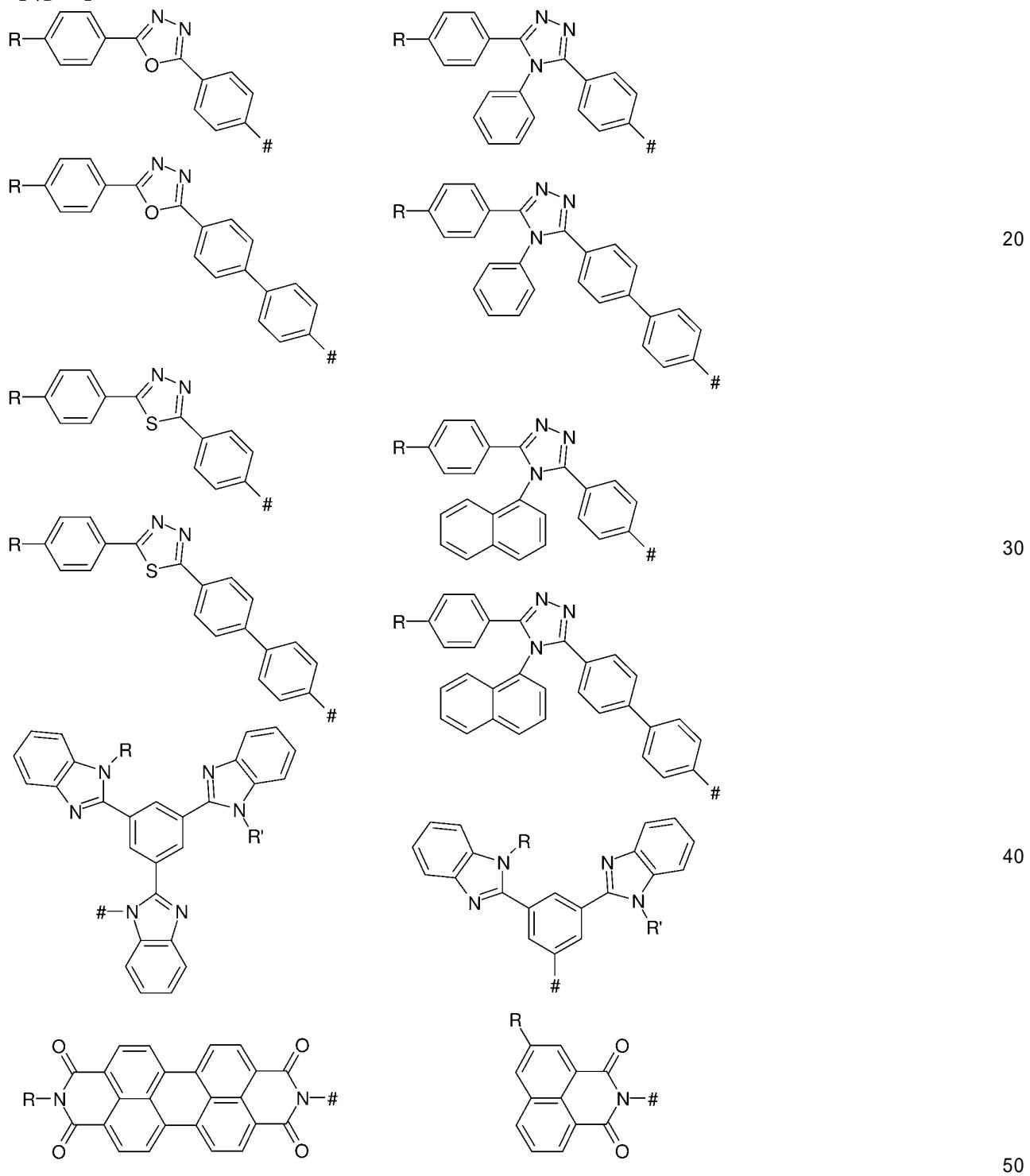
【0043】

電子輸送性置換基としては、例えば、以下の基を使用することができる（#で印をつけた部位で結合が起こる）：

10

【0044】

【化7】



20

30

40

50

【0045】

置換基RおよびR'は、分岐状もしくはハロゲン(F、Cl、Br、I)で置換されていてもよいアルキル残基[CH₃-(CH₂)_n-](n=0~20)、またはアルキル基、ハロゲン(F、Cl、Br、I)、シラン基(-SiR''₃)もしくはエーテル基-OR'''(R'''はRと同義；ここで使用される置換基は、必ずしも式IまたはIIの置換基R、R'、R'''には対応しない)で置換されていてもよいアリール残基(特にフェニル)である。同じく、Rは、アルケニル基およびアルキニル基のような、これもまた同様にアルキル基、ハロゲン(F、Cl、Br、I)、シラン基(-SiR''₃)もしくはエーテル基-OR'''(R'''はRと同義)で置換されていてもよい不飽和基であってもよい。

10

【0046】

正孔伝導体

正孔伝導体に関しては、電子伝導体の場合と同じ記載が対応して当てはまる。ここでも、正孔伝導体の、E⁺ N⁺ 配位子および/またはL配位子での結合は、最も簡単には、パラジウム触媒カップリング反応を介して実現され、さらなる結合が、架橋を介しても、同様に可能である。

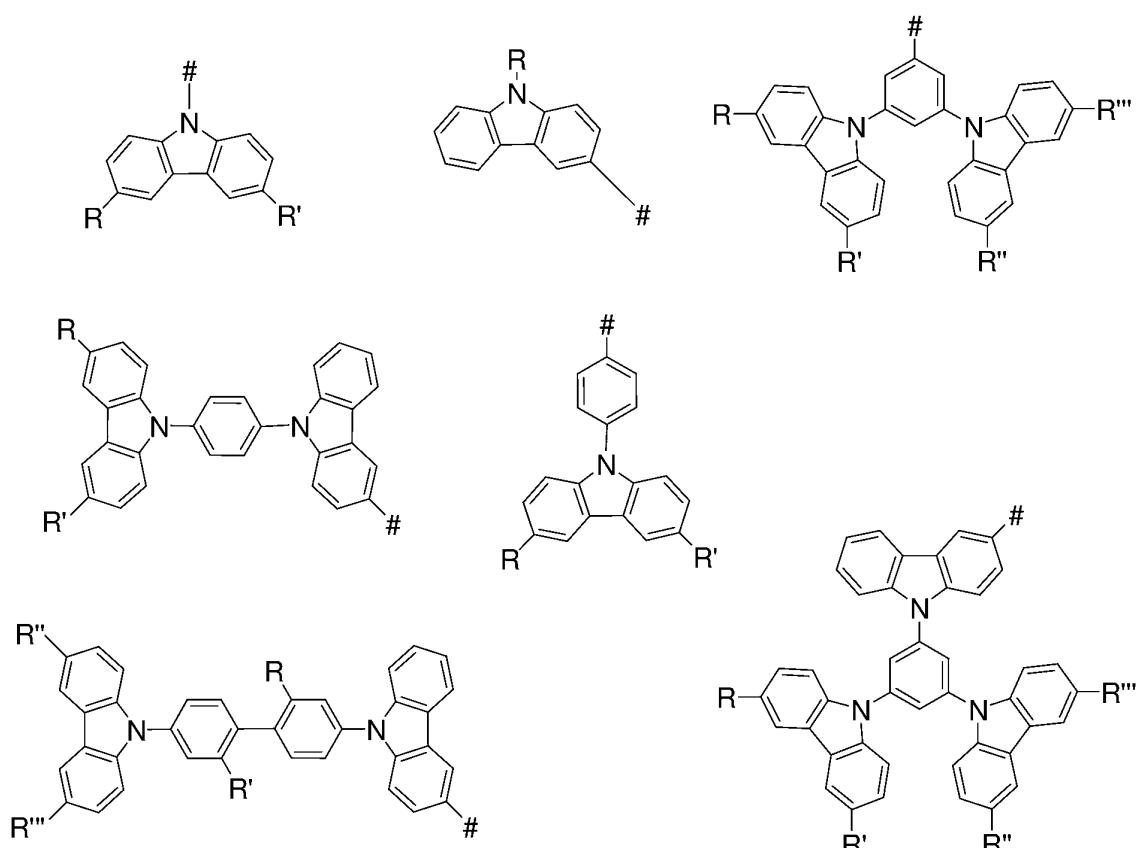
【0047】

正孔輸送性置換基としては、例えば、以下の基を使用することができる(#+印をつけた部位で結合が起こる)：

【0048】

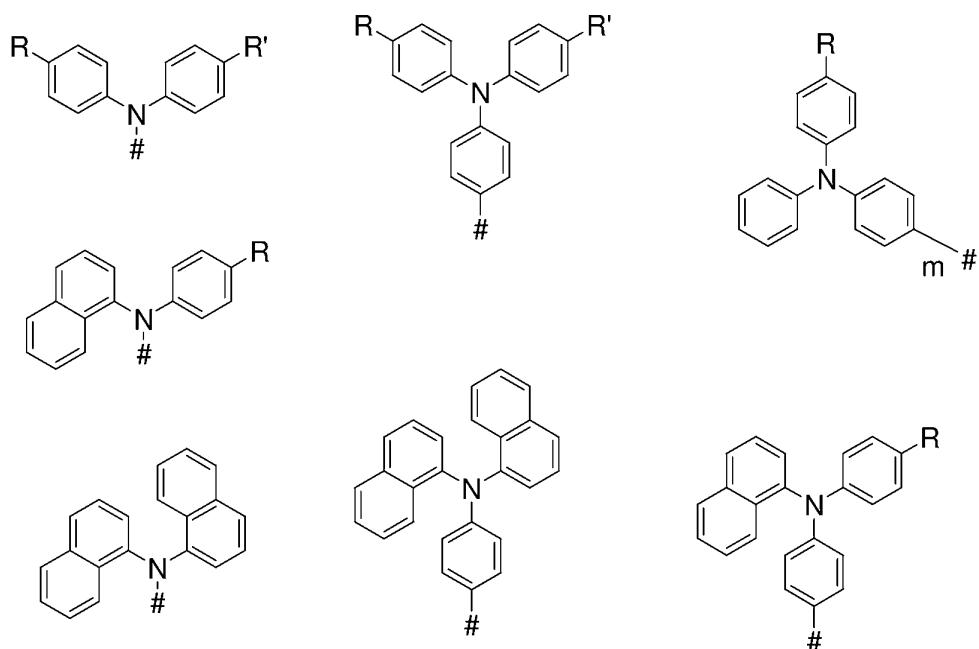
【化8】

20

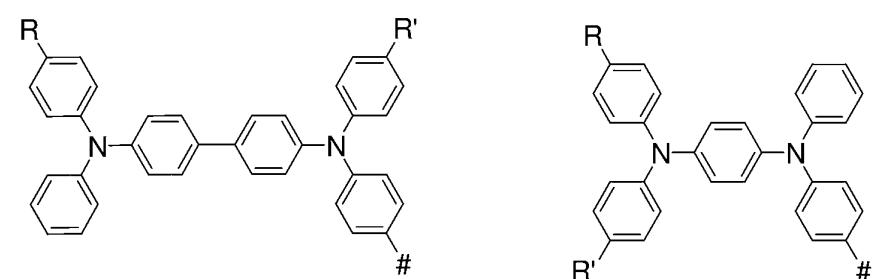


30

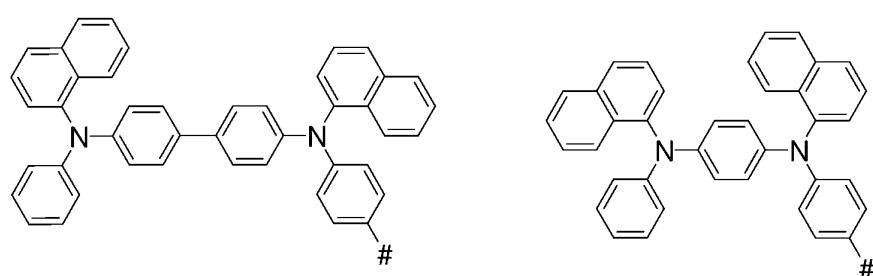
40



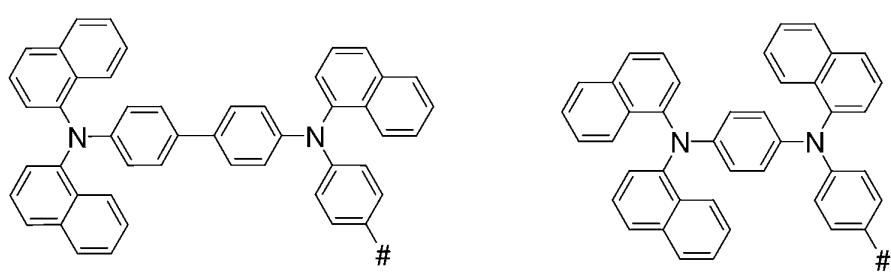
10



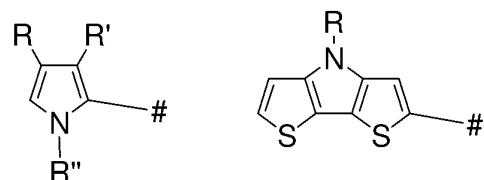
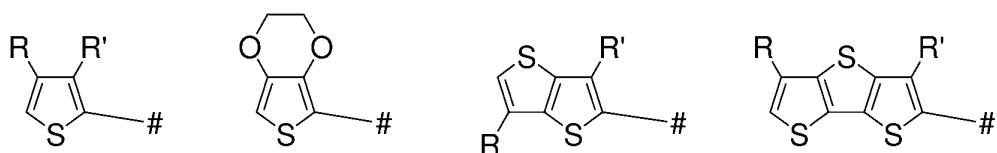
20



30



40



10

【0049】

上記の置換基 R、R'、および R'' は、分岐状もしくはハロゲン (F、Cl、Br、I) で置換されていてもよいアルキル残基 [CH₃-(CH₂)_n-] (n=0~20)、またはアルキル基、ハロゲン (F、Cl、Br、I)、シラン基 (-SiR''₃) もしくはエーテル基 -OR''' (R''' は R と同義)；正孔輸送性置換基に關し上記で使用される置換基は、必ずしも式 I または II の置換基 R、R'、R'' には対応しない) で置換されていてもよいアリール残基 (特にフェニル) である。同じく、R は、アルケニル基およびアルキニル基のような、これもまた同様にアルキル基、ハロゲン (F、Cl、Br、I)、シラン基 (-SiR''₃) もしくはエーテル基 -OR''' (R''' は R と同義) で置換されていてもよい不飽和基であってもよい。

【0050】

第二の反応物との交差架橋の達成を目的に、自己触媒エミッタ材料としての銅 (I) 錯体を使用する際には、第二の反応物の、対応する相補性官能単位との、銅 (I) 錯体により触媒される交差架橋、それゆえ固定化を可能にするような官能基を E-N* 配位子および / または L 配位子の周辺部に付加してもよい。付加的に、この交差架橋は、金属錯体の幾何構造の安定化および固定をもたらし、それにより、配位子の移動、それゆえ励起された分子の構造変化が阻止され、無放射緩和経路 (Relaxations path) による効率低下が有効に阻止される。

【0051】

30

自己触媒交差架橋反応の模範例は、第一クリック基である末端または活性化アルキンと第二クリック基であるアジドとの間の、銅が触媒するクリック反応である。金属錯体エミッタは、少なくとも二つのアルキン単位を担持する必要があるため、構造 N*-E および / または L の少なくとも二つが、好ましくは、交差架橋を達成するための上記官能基の少なくともそれぞれ一つで置換されており、一方で、交差架橋に關し非活性の構造 N*-E および / または L は、任意選択で、有機溶媒中での錯体の可溶性を高めるため、および / または電荷担体輸送を改善するための、上記官能基の別の一つで置換されていてもよい。

【0052】

その結果、異なる官能基が、様々な配位子の周辺部を介して導入可能であって (例えば、銅錯体への最適な電荷担体輸送および直接銅錯体上で起こる定義可能な再結合を達成するためのそれぞれ一つずつの正孔輸送単位および電子輸送単位、および / または有機溶媒中での錯体の可溶性を高めるための置換基、および / または交差架橋を達成するための官能基)、それにより銅 (I) 錯体の、非常に柔軟な適合および修飾が可能である。

40

【0053】

可溶性

湿式化学プロセスを利用して光電子部品を製造する際には、可溶性を特異的に調整することが有利である。その結果、すでに塗布された層の分解ないしは溶解を回避することができる。特定の置換基を導入することにより、溶解特性に著しく影響を与えることができる。それにより、それぞれ目下の加工ステップの物質のみを溶解するもののその下に位置する層の物質は溶解しない直交溶媒を使用することが可能である。この目的のために、置

50

換基 R¹ ~ R⁶ は、可溶性の調整を可能にするように選択することができる。適した置換基の選択に関する以下の可能性が与えられている：

【0054】

非極性媒体中の可溶性

非極性置換基 R¹ ~ R⁶ は、非極性溶媒中の可溶性を高め、極性溶媒中の可溶性を低くする。非極性基は、例えば、アルキル基 [C H₃ - (C H₂)_n -] (n = 1 ~ 30)、さらには、分岐または環状、例えばハロゲンで置換されたアルキル基もある。その際、特に強調されるべきであるのは、部分フッ化または過フッ化されたアルキル基、ならびに過フッ化されたオリゴエーテルおよびポリエーテル、例えば、[- (C F₂)₂ - O]_n および (- C F₂ - O)_n - (n = 2 ~ 500) である。さらなる非極性基は、エーテル - O R^{*}、チオエーテル - S R^{*}、様々に置換されたシラン R^{*}₃ Si - (R^{*} = アルキルまたはアリール)、シロキサン R^{*}₃ Si - O - 、オリゴシロキサン R^{*}_n (- R₂ Si - O)_n - (R^{*}_n = R^{*}、n = 2 ~ 20)、ポリシロキサン R^{*}_n (- R^{*}₂ Si - O)_n - (n > 20)；オリゴ / ポリホスファゼン R^{*}_n (- R^{*}₂ P = N -)_n - (n = 1 ~ 200) である。

【0055】

極性溶媒中の可溶性

極性置換基 R¹ ~ R⁶ は、極性溶媒中の可溶性を高める。それらの置換基は以下のとおり：

- ・アルコール基 : - O H
- ・カルボン酸残基、ホスホン酸残基、スルホン酸残基、ならびにそれらの塩およびエステル (R^{*} = 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) :
 - C O O H、- P (O) (O H)₂、- P (S) (O H)₂、- S (O) (O H)₂、
 - C O O R^{*}、- P (O) (O R^{*})₂、- P (S) (O R^{*})₂、- S (O) (O R^{*})₂、
 - C O N H R^{*}、- P (O) (N R^{*}₂)₂、- P (S) (N R^{*}₂)₂、- S (O) (N R^{*}₂)₂
- ・スルホキシド : - S (O) R^{*}、- S (O)₂ R^{*}
- ・カルボニル基 : - C (O) R^{*}
- ・アミン : - N H₂、- N R^{*}₂、- N (C H₂ C H₂ O H)₂、
- ・ヒドロキシルアミン = N O R^{*}
- ・オリゴエステル、- O (C H₂ O -)_n、- O (C H₂ C H₂ O -)_n (n = 2 ~ 200)
- ・正電荷置換基 : 例えば、アンモニウム塩 - N⁺ R^{*}₃ X⁻、ホスホニウム塩 - P⁺ R^{*}₃ X⁻
- ・負電荷置換基 : 例えば、ホウ酸塩 - (B R^{*}₃)⁻、アルミニン酸塩 - (A l R^{*}₃)⁻ (アニオンとしては、アルカリ金属またはアンモニウムイオンが機能し得る)。

【0056】

任意選択で、この調製方法は、少なくとも一つの配位子 N^{*} E および / または L が、有機溶媒中の可溶性を高めるための上記置換基の少なくとも一つで置換されるというステップを含んでもよく、ただし、この置換基は、本発明の一実施形態では、

- C 1 ~ C 30 の長さの長鎖、分岐状、または非分岐状、または環状のアルキル鎖、
- C 1 ~ C 30 の長さの長鎖、分岐状、または非分岐状、または環状のアルコキシ鎖、
- C 1 ~ C 30 の長さの分岐状、または非分岐状、または環状のペルフルオロアルキル鎖、

・ 短鎖ポリエーテル

からなる群から選択されていてもよい。

【0057】

任意選択で、この調製方法は、少なくとも一つの配位子 N^{*} E および / または L が、

電荷担体輸送を改善するため、および直接、本発明による銅(I)錯体上で起こる電荷担体の再結合確率を高めるための上記官能基の少なくとも一つで置換されるというステップを含んでもよく、ただし、N*Eに接する官能基は、配位子Lに接する官能基と同じまたは異なっていてもよいが、好ましくは異なり、本発明の一実施形態においては、この置換基が、電子伝導体および正孔伝導体からなる群から選択されていてもよい。

【0058】

そのような合成方法によって製造可能な銅(I)錯体も本発明によるものである。

【0059】

式Aの銅(I)錯体は、本発明によると、発光性光電子部品のエミッタ層中のエミッタ材料として使用され得る。

10

【0060】

式Aの銅(I)錯体は、本発明によると、光電子部品の吸収層中の吸収材料としても使用され得る。

【0061】

「光電子部品」という名称は、特に、

- 有機発光部品(organic light emitting diodes(有機発光ダイオード)、OLED)

- 発光電気化学セル(light emitting electrochemical cells、LEC、LEEC)、

- OLEDセンサ、特に、外部に対して気密にシールされていないガスセンサおよび蒸気センサ中のOLEDセンサ、

- 有機太陽電池(organic solar cells、OSCs、organic photovoltaics、OPV)、

- 有機電界効果トランジスタ、および

- 有機レーザ

と理解される。

【0062】

このような光電子部品におけるエミッタ層または吸収層中の銅(I)錯体の割合は、本発明の一実施形態においては100%である。対案としての一実施形態においては、エミッタ層または吸収層中の銅(I)錯体の割合は、1%~99%である。

30

【0063】

有利には、光学発光部品、特にOLED中のエミッタとしての銅(I)錯体の濃度は、5%から80%の間である。

【0064】

本発明の対象は、本明細書で記載される銅(I)錯体を有する光電子部品である。その際、その光電子部品は、有機発光部品、有機ダイオード、有機太陽電池、有機トランジスタとして、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として、および有機レーザとして形成されていてもよい。

【0065】

さらに、本発明は、ここで記載される種類の、本発明による銅(I)錯体が使用される、光電子部品の製造方法に関する。この方法では、特に、本発明による銅(I)錯体を、支持体上に塗布する。この塗布は、湿式化学により、コロイド懸濁液を利用して、または昇華を利用して行うことが可能であり、特に湿式化学により行われ得る。この方法は、以下のステップを有し得る：

40

第一の溶媒中に溶解された第一のエミッタ錯体の、一支持体上への塗布、および第二の溶媒中に溶解された第二のエミッタ錯体の、その支持体上への塗布；

ただし、第一のエミッタ錯体は第二の溶媒中では溶解せず、第二のエミッタ錯体は、第一の溶媒中では溶解せず、さらに、第一のエミッタ錯体および/または第二のエミッタ錯体は、本発明による銅(I)錯体である。この方法は、さらに、以下のステップ、つまり、第一の溶媒または第三の溶媒中に溶解された第三のエミッタ錯体の、その支持体上への

50

塗布、を有してもよく、ただし、第三の銅（I）錯体は、本発明による銅（I）錯体である。その際、第一の溶媒と第二の溶媒は同じではない。

【0066】

本発明は、電子部品の発光特性および／または吸収特性を変化させるための方法にも関する。その際、本発明による銅（I）錯体を、光電子部品へ、電子または正孔を伝導するためのマトリックス材料に導入する。

【0067】

本発明は、紫外線または青色光を可視光、特に緑色光（490～575nm）、黄色光（575～585nm）、橙色光（585～650nm）、または赤色光（650～750nm）へと変換する（ダウンコンバージョン）ことを目的とした、本発明による銅（I）錯体の、特に、光電子部品中の使用にも関する。

【0068】

好ましい一実施形態においては、光電子装置が、白色OLEDであって、ただし、第一のエミッタ錯体は赤色エミッタであり、第二のエミッタ錯体は緑色エミッタであり、第三のエミッタ錯体は青色エミッタである。第一、第二、および／または第三のエミッタ錯体は、好ましくは、本発明による銅（I）錯体である。

【0069】

非置換配位子N^{*} Eを有する本発明による銅（I）錯体は、いくつかの有機溶媒中では、部分的に難溶性であるため、これらの銅（I）錯体は、場合によっては、溶液から直接に加工することができない。それら自身が良好な配位子である溶媒（アセトニトリル、ピリジン）においては、ある程度の可溶性は与えられているが、これらの条件下では、錯体の構造変化、またはホスファン配位子、アルサン配位子もしくはアンチモン配位子の排除を除外することができない。したがって、基板上で蒸着する際にこれらの物質がCu₂X₂（E N^{*}）₂として結晶化するかどうか、ないしはこれらの物質が基質中においてその形態で分子的に存在するかどうかが明らかではない。この理由から、これらの物質は、光電子部品における使用のために適したサイズで製造される、ないしはそのサイズに細碎される（<20nm～30nm、ナノ粒子）、または適した置換基を利用して可溶化されるべきである。

【0070】

本発明による銅（I）錯体は、好ましくは溶液から加工されるが、なぜなら、その高い分子量が、昇華による、真空からの蒸着を困難にするからである。それゆえ、光活性層の製造は、好ましくは溶液から、スピンドルコート法またはスロットキャスティングプロセス（Schlitzgiessverfahren）により、または任意の印刷方法、例えばスクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、またはインクジェット印刷により行う。

【0071】

しかしながら、ここで記載される、非置換の銅（I）錯体（定義は下記、例を参照）は、慣用の有機溶媒中では、グローブボックス中でのOLED部品製造には使用が望ましくないジクロロメタンを除き難溶性である。コロイド懸濁液としての塗布が、多くの場合に合理的であるものの（下記を参照）、溶解形態のエミッタ材料の技術的加工は、たいていの場合、技術的により容易である。したがって、本発明のさらなる目的は、エミッタが可溶性であるように、エミッタを化学的に変化させることである。OLED部品製造に適した溶媒は、アルコール、エーテル、アルカン、ならびにハロゲン化芳香族炭化水素およびハロゲン化脂肪族炭化水素、およびアルキル化芳香族炭化水素に加えて、特に、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、メチレン、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。

【0072】

有機溶媒中での本発明による銅（I）錯体の可溶性を改善するためには、構造N^{*} Eおよび／またはLの少なくとも一つが、好ましくは、上記置換基の少なくとも一つで置換されている。この置換基は、

10

20

30

40

50

- C 1 ~ C 3 0 の長さ、好ましくは C 3 ~ C 2 0 の長さ、特に好ましくは C 5 ~ C 1 5 の長さの長鎖、分岐状、または非分岐状、または環状のアルキル鎖、

- C 1 ~ C 3 0 の長さ、好ましくは C 3 ~ C 2 0 の長さ、特に好ましくは C 5 ~ C 1 5 の長さの長鎖、分岐状、または非分岐状、または環状のアルコキシ鎖、

- C 1 ~ C 3 0 の長さ、好ましくは C 3 ~ C 2 0 の長さ、特に好ましくは C 5 ~ C 1 5 の長さの分岐状、または非分岐状、または環状のペルフルオロアルキル鎖、および

- 短鎖のポリエーテル、例えば、 $n < 500$ の (- OCH₂CH₂O -)_n の形態のポリマー、

からなる群から選択されていてもよい。この例は、ポリエチレングリコール (PEG) であり、これは、3 ~ 50 個の繰り返し単位の鎖長を有する、化学的に不活性、水溶性、および非毒性のポリマーとして使用可能である。 10

【0073】

アルキル鎖、またはアルコキシル鎖、またはペルフルオロアルキル鎖は、本発明の好ましい一実施形態においては、極性基であり、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、カルボン酸無水物、エーテル、ハロゲン、ヒドロキサム酸、ヒドラジン、ヒドrazin、ヒドロキシルアミン、ラクトン、ラクタム、ニトリル、イソシアニド、イソシアナート、イソチオシアナート、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、リン酸エステル、および / またはホスホン酸、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、およびトリアリールシリル基、ならびに可溶性のさらなる上昇をもたらすトリアルコキシリル基で修飾されている。 20

【0074】

可溶性の顕著な上昇は、少なくとも C 6 単位 (分岐状、または非分岐状、または環状) から達成される。 30

【0075】

電荷担体輸送、および直接、本発明による銅 (I) 錯体上で起こる電荷担体の再結合確率を改善するためには、構造 N^{*} E および / または L の少なくとも一つが、好ましくは、電荷担体輸送を改善するための上記置換基の少なくとも一つで置換されており、ただし、配位子 N^{*} E に接する官能基は、配位子 L に接する官能基と同じまたは異なっていてもよいが、好ましくは異なる。この置換基は、電子伝導体および正孔伝導体からなる群から選択されていてもよい。

【0076】

銅 (I) 錯体の構造 N^{*} E および / または L の置換基は、その構造のあらゆる部位に配置され得る。特に、銅イオンへの配位を形成するヘテロ原子に対するオルト位、メタ位、および / またはパラ位での置換基位置が可能である。メタ位および / またはパラ位での置換が好ましい。 40

【0077】

本発明のもう一つの態様は、電子供与性置換基または電子吸引性置換基を利用した、または縮合 N - ヘテロ芳香族化合物を利用した、銅 (I) 錯体の発光色の変化に関する。電子供与性および電子吸引性という用語は、当業者には公知である。

【0078】

電子供与性置換基の例は、特に、-アルキル基、-フェニル基、-CO₂(-)、-O(-)、-NH-アルキル基、-N-(アルキル基)₂、-NH₂-、-OH-、-O-アルキル基、-NH(CO)-アルキル基、-O(CO)-アルキル基、-O(CO)- 50

アリール基、-O(CO)-フェニル基、-(CH)=C-(アルキル基)₂、-S-アルキル基である。

【0079】

電子吸引性置換基の例は、特に、-ハロゲン、-(CO)H、-(CO)-アルキル基、-(CO)O-アルキル基、-(CO)OH、-(CO)ハロゲン化物、-CF₃、-CN、-SO₃H、-NH₃(+)、-N(アルキル基)₃(+)、-NO₂である。

【0080】

有利には、電子供与性置換基および電子吸引性置換基が、配位子の配位部位からできるだけ遠くに離れており、特に、メタ位またはパラ位に存在する。

【0081】

その結果、ピリジン配位子の基本構造内での適した置換選択により、非常に幅広い発光色範囲を調整することができる。

【0082】

ここで記載される銅(I)錯体の発光色の変化は、N、O、Sのようなさらなるヘテロ原子によっても、ならびに縮合N-、O-、およびS-ヘテロ芳香族化合物を利用して起こり得る。

【0083】

縮合N-ヘテロ芳香族化合物、例えば、イソキノリン、ベンゾチアゾール、キノキサリンの使用は、例えば、黄色～濃赤色のスペクトル範囲への色シフトを可能にする。縮合N-ヘテロ芳香族化合物を含む銅(I)錯体の可溶性の上昇も同じく、上記の置換基、C1～C30の長さ、好ましくはC3～C20の長さ、特に好ましくはC5～C15の長さの長鎖(分岐状、または非分岐状、または環状)アルキル鎖、C1～C30の長さ、好ましくはC3～C20の長さ、特に好ましくはC5～C15の長さの長鎖(分岐状、または非分岐状、または環状)アルコキシ鎖、C1～C30の長さ、好ましくはC3～C20の長さ、特に好ましくはC5～C15の長さの長鎖(分岐状、または非分岐状、または環状)ペルフルオロアルキル鎖、および短鎖のポリエーテル(鎖長：3～50個の繰り返し単位)を用いた置換によって起こり得る。

【0084】

好ましい一実施形態では、本発明による銅(I)錯体が、有機溶媒中での可溶性を高めるための少なくとも一つの置換基、ならびに/または少なくとも一つの電子供与性置換基および/もしくは少なくとも一つの電子吸引性置換基を有する。可溶性を改善する置換基が同時に電子供与性置換基または電子供与性置換基のいずれかであることも可能である。そのような置換基の一例は、窒素原子を介した電子供与性効果および長鎖アルキル基による可溶性上昇効果を有するジアルキル化アミンである。

【0085】

これらの配位子を調製するための個々のブロックが基質中で互いに組み合わされるモジュール式合成戦略を利用して、鎖長の異なる、直鎖、および分岐状、および環状のアルキル鎖、アルコキシ鎖、またはペルフルオロアルキル鎖を、分子の様々な位置で導入することが可能である。配位子N*Eおよび/またはLの配位部位から遠く離れている置換が好ましい。

【0086】

適した合成ブロックAを起点に、類似反応において、異なる反応物B、CおよびDが、類似の反応条件下において、化学的に種々の標的分子AB、ACおよびADへ結合される。これにより、例えば、長さの異なるアルキル鎖を、求核性置換反応の使用により、モジュール式に適したピリジン配位子へと付加することができる。

【0087】

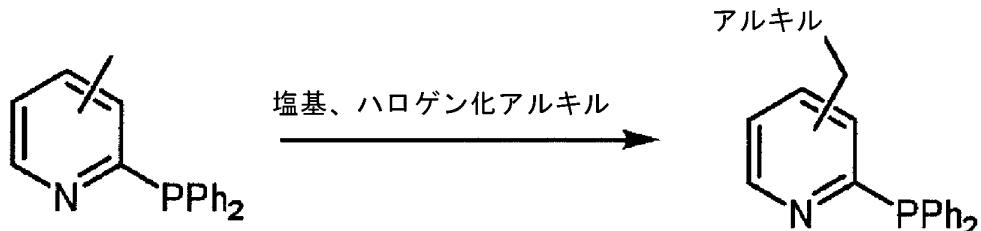
10

20

30

40

【化9】



【0088】

上記の、30nm未満のナノ粒子を製造するためには、複数の技術が使用可能である〔
10
××i i〕。

【0089】

ナノ粒子を合成するためのボトムアッププロセス：

- ・大過剰の適した沈殿剤（例えば、ペンタン、ジエチルエーテル）への、反応溶液の迅速な注入〔
11
××i i〕。

【0090】

- ・場合によっては昇温下での、真空チャンバ中における反応溶液の微細噴霧化（噴霧乾燥）。その際、溶媒が蒸発し、錯体は微細分配された形態で後に残る。

【0091】

- ・凍結乾燥法において、反応溶液の液滴を冷却剤（例えば、液体窒素）中で分散させると、材料が凍結する。続いて、その材料を固体状態で乾燥させる。

【0092】

- ・反応溶液から直接行われる、基板上での錯体とマトリックス材料との共蒸着。

【0093】

- ・超音波槽中の合成。

【0094】

物質を細碎するためのトップダウンプロセス：

- ・高エネルギーボールミルによる細碎〔
12
××i v〕。

【0095】

- ・高強度超音波による細碎。

30

【0096】

必要とされる粒径の単離は、適したフィルタを用いたろ過によるか、または遠心分離によって達成され得る。

【0097】

（例えば、エミッタ層中で使用されるマトリックス材料の）基質中におけるナノ粒子の均質な分配を達成するためには、マトリックス材料がその懸濁液中で溶解する、溶媒中の懸濁液を準備する。通例の方法（例えば、スピンコーティング、インクジェット印刷等々）により、この懸濁液を用いて、マトリックス材料およびナノ粒子を基板上に塗布することができる。ナノ粒子の凝結を防ぐためには、事情によっては、界面活性物質による、粒子の安定化が欠かせないかもしれない。もっとも、この界面活性物質は、錯体が溶解しないように選択されるべきである。均質な分配は、反応溶液から直接行われる、錯体とマトリックス材料との上記の共蒸着によっても達成され得る。

40

【0098】

記載の物質は、固体としてさえも高い発光量子収率を有するため、反応溶液を起点に、直接に薄層（100%エミッタ層）として基板上に記載の物質を蒸着させることもできる。

【発明を実施するための形態】

【0099】

例

本明細書で示される例においては、一般式Aの配位子E-N*は、配位子P-N*（E

50

= Ph₂P) である。錯体 1~5 の性質 (Identität) および構造は、NMR 分光法、マススペクトロメトリー、元素分析、および / または結晶構造分析 (図 1 A を参照) により明確に証明された。

【0100】

Cu₂X₂(Ph₂N^{*})L₂ 形態の錯体の例

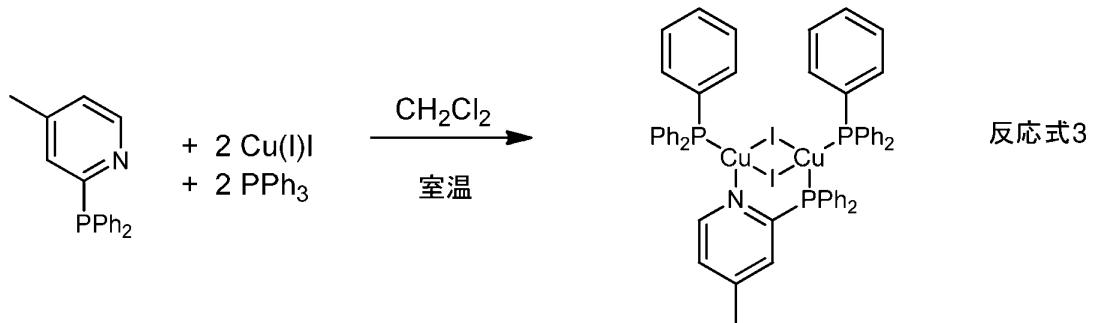
I. P. N^{*} = Ph₂Pplic, L = PPh₃ : Cu₂I₂(Ph₂Pplic)(PPh₃)₂ (1)

化合物 1 は、黄色微結晶固体である。

【0101】

【化10】

10



【0102】

20

特性化 :

元素分析 :

実測値 : C 54.45 ; H 4.04 ; N 0.79

計算値 : C 54.84 ; H 3.92 ; N 1.18

結晶構造を図 1 A に示す。

【0103】

発光スペクトルを図 1 B に示す。

【0104】

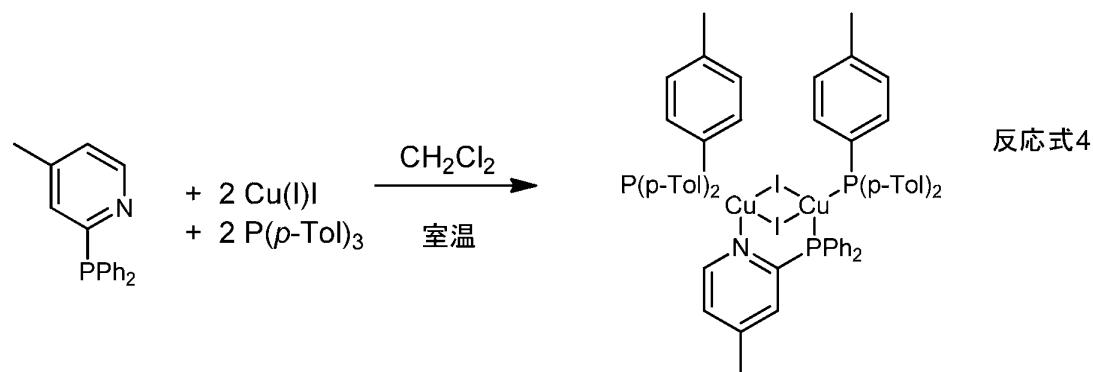
I. P. N^{*} = Ph₂Pplic, L = P(p-Tol)₃ : Cu₂I₂(Ph₂Pplic)(P(p-Tol)₃)₂ (2)

30

化合物 2 は、黄色微結晶固体である。

【0105】

【化11】



40

【0106】

特性化 :

元素分析 :

実測値 : C 53.88 ; H 4.44 ; N 0.86

計算値 : C 54.20 ; H 4.47 ; N 1.04

発光スペクトルを図 2 に示す。

【0107】

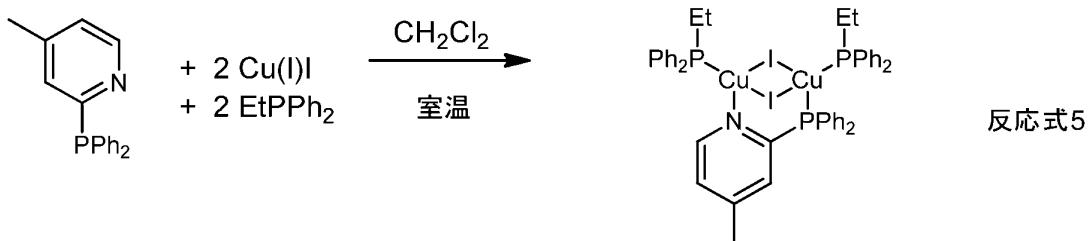
50

I I I . P N * = Ph₂Pic, L = EtPPh₂ : Cu₂I₂ (Ph₂Pic) (EtPPh₂)₂ (3)

化合物3は、黄色微結晶固体である。

【0108】

【化12】



【0109】

特性化：

元素分析：

実測値：C 50.70；H 4.28；N 1.20

計算値：C 50.84；H 4.27；N 1.29

発光スペクトルを図3に示す。

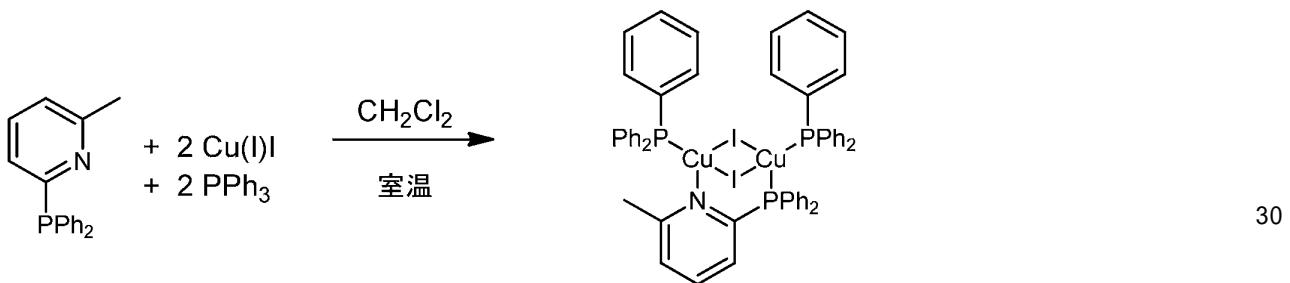
【0110】

I V . P N * = Ph₂P (2 - M e p y) , L = PPh₃ : Cu₂I₂ (Ph₂P (2 - M e p y) (PPh₃)₂ (4)

化合物4は、黄色微結晶固体である。

【0111】

【化13】



【0112】

特性化：

元素分析：

実測値：C 48.06；H 3.68；N 0.91

計算値(ges.)：C 47.62；H 3.65；N 0.97

発光スペクトルを図4に示す。

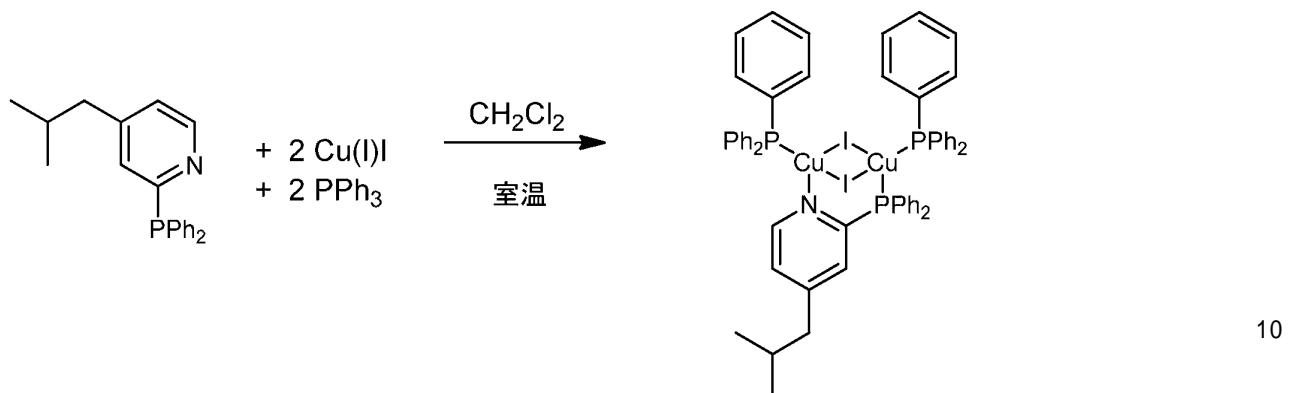
【0113】

V . P N * = Ph₂P (i B u p y) , L = PPh₃ : Cu₂I₂ (Ph₂P (i B u p y) (PPh₃)₂ (5)

化合物5は、黄色微結晶固体である。

【0114】

【化14】



【0115】

特性化：

元素分析：

実測値：C 56.55；H 4.80；N 0.75

(1/2分子のn-ヘキサンを含む)

計算値：C 56.84；H 4.69；N 1.10

発光スペクトルを図5に示す。

【0116】

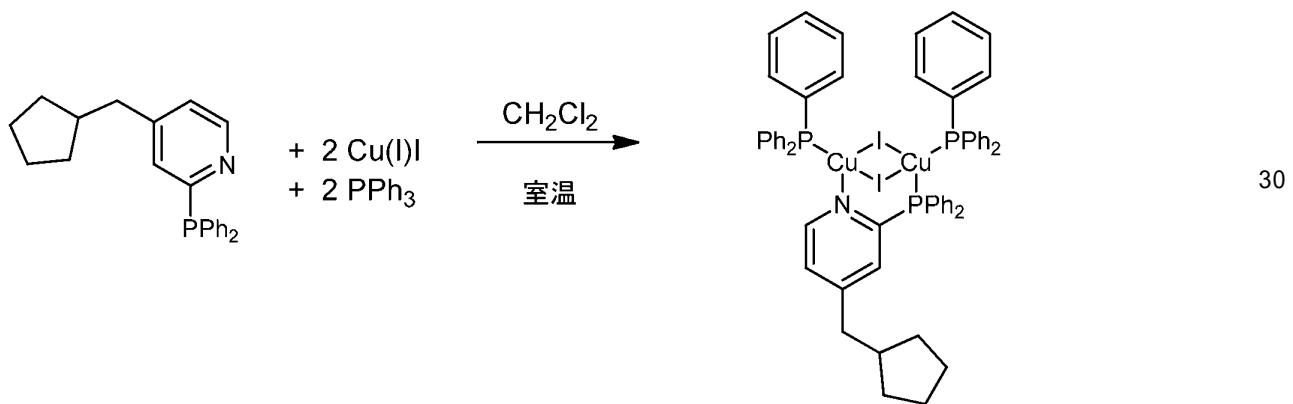
20

$V_I \cdot P \cdot N^* = Ph_2P(cyPentpy) \cdot L = PPh_3 : Cu_2I_2(Ph_2P(cyPentpy))_2(PPh_3)_2$ (6)

化合物6は、黄色微結晶固体である。

【0117】

【化15】



【0118】

特性化：

元素分析：

実測値：C 57.19；H 5.08；N 0.69

40

(1/4分子のn-ヘキサンを含む)

計算値：C 57.11；H 4.55；N 1.10

発光スペクトルを図6に示す。

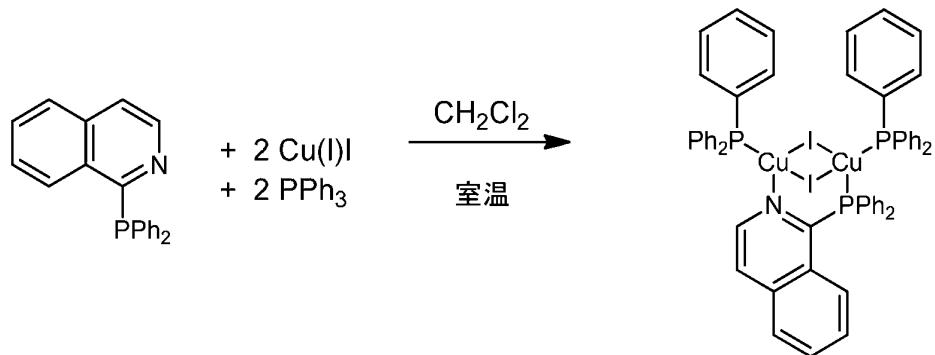
【0119】

$V_{II} \cdot P \cdot N^* = Ph_2Piqn \cdot L = PPh_3 : Cu_2I_2(Ph_2Piqn)_2(PPh_3)_2$ (7)

化合物7は、橙色結晶固体である。

【0120】

【化16】



10

【0121】

特性化：

元素分析：

実測値：C 57.15；H 3.92；N 1.29

(1/2分子のn-ヘキサンを含む)

計算値：C 57.11；H 4.23；N 1.11

発光スペクトルを図7に示す。

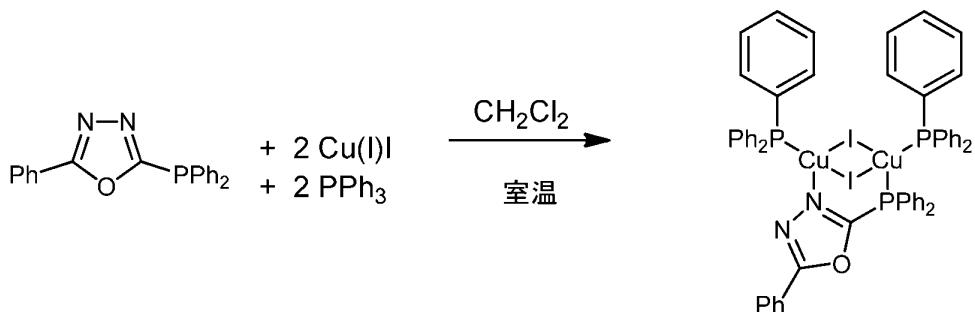
【0122】

$V_{III} \cdot P \cdot N^* = Ph_2P$ (オキサジアゾール)、 $L = PPh_3$: $Cu_2I_2(PPh_2)_2$ (8)

化合物8は、黄色微結晶固体である。

【0123】

【化17】



30

【0124】

特性化：

元素分析：

実測値：C 54.45；H 4.07；N 1.97

計算値：C 54.43；H 3.67；N 2.27

発光スペクトルを図8に示す。

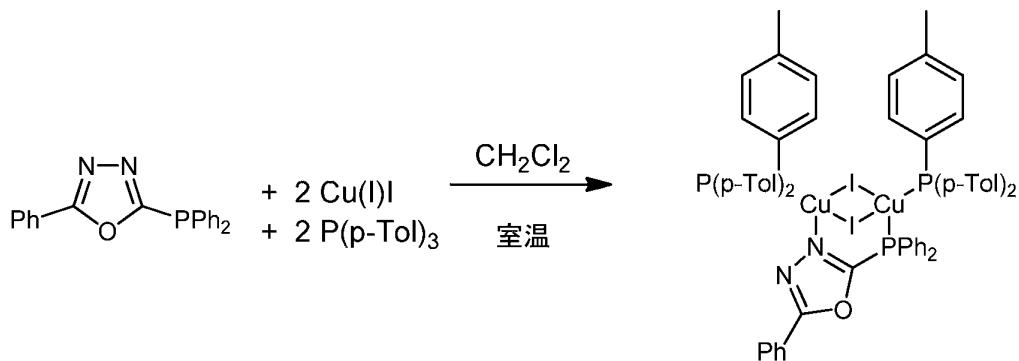
【0125】

$IX \cdot P \cdot N^* = Ph_2P$ (オキサジアゾール)、 $L = P(p-Tol)_3$: $Cu_2I_2(PPh_2)_2$ (9)

化合物9は、黄色微結晶固体である。

【0126】

【化18】



10

【0127】

特性化：

元素分析：

実測値：C 55.80；H 4.16；N 2.54

計算値：C 56.42；H 4.35；N 2.12

発光スペクトルを図9に示す。

【0128】

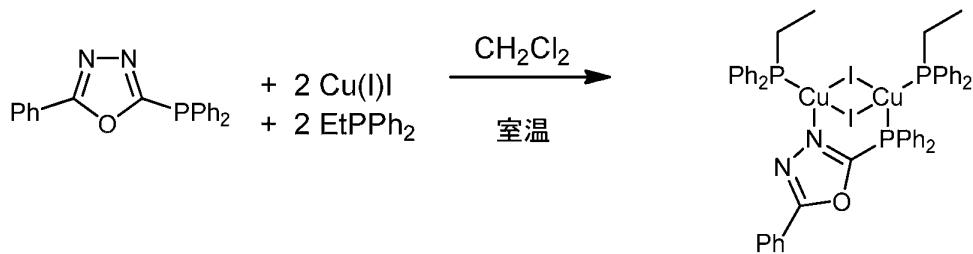
$X \cdot P \cdot N^* = Ph_2P$ (オキサジアゾール)、 $L = EtPPh_2$: $Cu_2I_2(Ph_2P)$ (オキサジアゾール) ($EtPPh_2$)₂ (10)

20

化合物10は、黄色微結晶固体である。

【0129】

【化19】



30

【0130】

特性化：

元素分析：

実測値：C 50.05；H 3.83；N 2.70

計算値：C 49.92；H 3.95；N 2.41

発光スペクトルを図10に示す。

【0131】

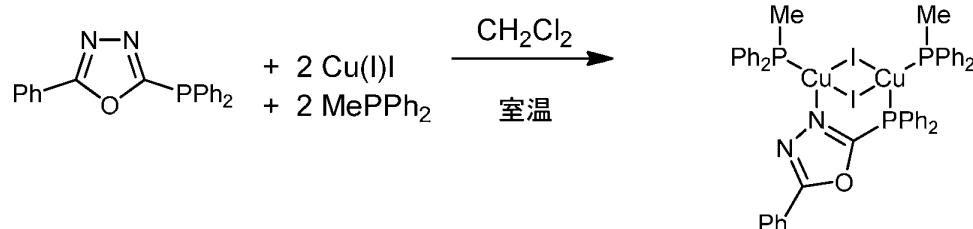
$X \cdot I \cdot P \cdot N^* = Ph_2P$ (オキサジアゾール)、 $L = MePPh_2$: $Cu_2I_2(Ph_2P)$ (オキサジアゾール) ($MePPh_2$)₂ (11)

40

化合物11は、黄色微結晶固体である。

【0132】

【化20】



50

【0133】

特性化：

元素分析：

実測値：C 50.18；H 3.98；N 2.25

計算値：C 49.70；H 3.72；N 2.52

発光スペクトルを図11に示す。

【0134】

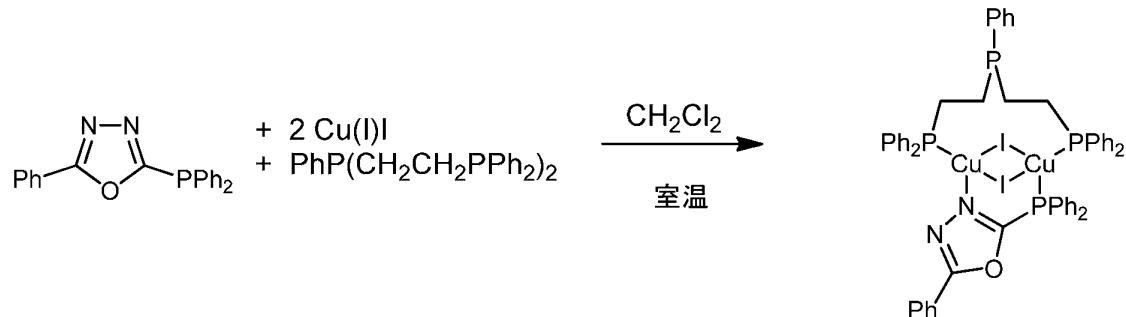
X III . P N^{*} = Ph₂P (オキサジアゾール)、L = PhP (CH₂CH₂PPh₂)₂ : Cu₂I₂ (Ph₂P (オキサジアゾール)) (PhP (CH₂CH₂PPh₂)₂)₂ (12)

化合物12は、黄色微結晶固体である。

10

【0135】

【化21】



20

【0136】

特性化：

元素分析：

実測値：C 49.84；H 3.76；N 1.67

(1分子のDCMを含む)

計算値：C 49.64；H 3.79；N 2.11

発光スペクトルを図12に示す。

【0137】

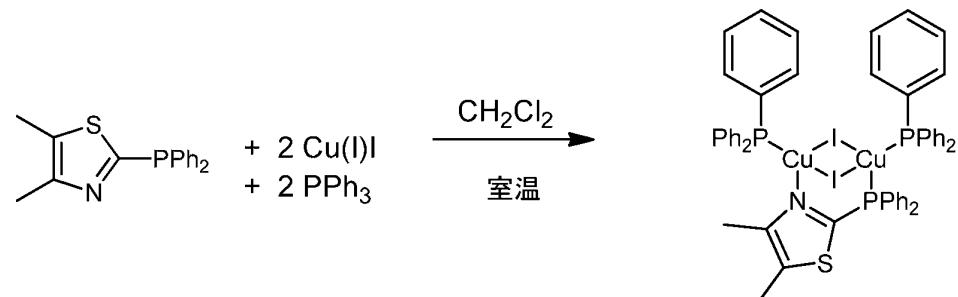
X III . P N^{*} = Ph₂PMe₂Thiaz、L = PPh₃ : Cu₂I₂ (Ph₂PMe₂Thiaz) (PPh₃)₂ (13)

30

化合物13は、黄色微結晶固体である。

【0138】

【化22】



40

【0139】

特性化：

元素分析：

実測値：C 52.54；H 4.07；N 1.86；S 2.19

計算値：C 52.92；H 3.85；N 1.16；S 2.67

発光スペクトルを図13に示す。

【0140】

X IV . P N^{*} = Ph₂PThiaz、L = PPh₃ : Cu₂I₂ (Ph₂PThiaz)

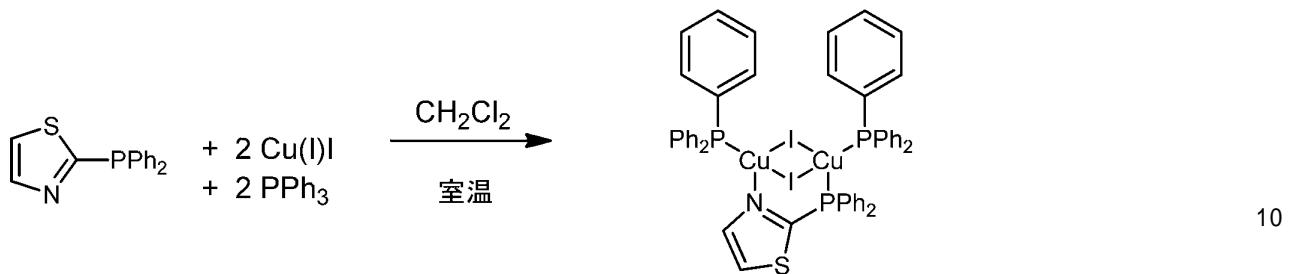
50

a z) (P P h ₃) ₂ (1 4)

化合物 1 4 は、黄色微結晶固体である。

【 0 1 4 1 】

【化 2 3 】



【 0 1 4 2 】

特性化：

元素分析：

実測値：C 52.14；H 3.65；N 1.01；S 2.43

計算値：C 52.14；H 3.60；N 1.19；S 2.73

発光スペクトルを図 1 4 に示す。

【 0 1 4 3 】

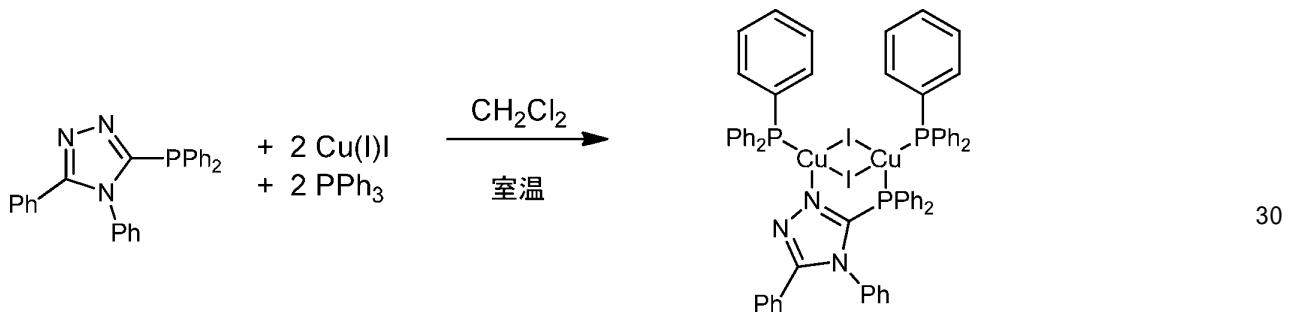
20

 $XV \cdot P \cdot N^* = Ph_2P(Ph_2Triaz) \cdot L = PPh_3 : Cu_2I_2(Ph_2P(Ph_2Triaz))(PPh_3)_2(15)$

化合物 1 5 は、白色微結晶固体である。

【 0 1 4 4 】

【化 2 4 】



【 0 1 4 5 】

特性化：

元素分析：

実測値：C 55.89；H 3.74；N 2.70

計算値：C 56.13；H 3.82；N 3.15

発光スペクトルを図 1 5 に示す。

【 0 1 4 6 】

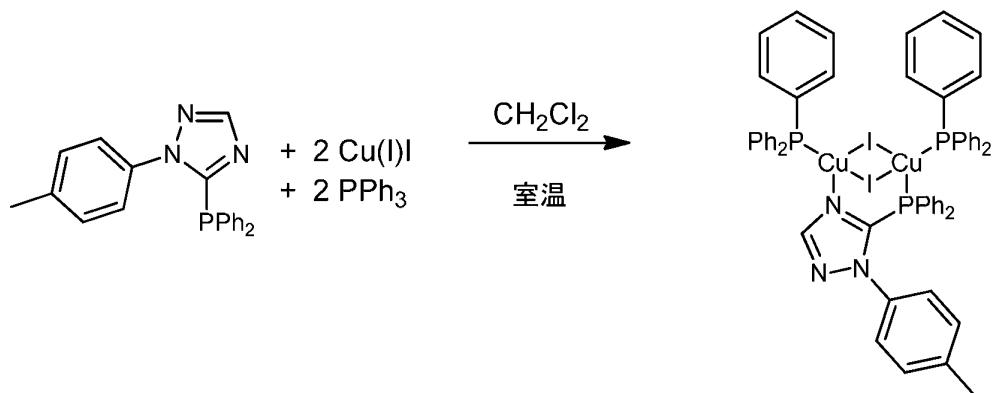
40

 $XVI \cdot P \cdot N^* = Ph_2PTolTriaz \cdot L = PPh_3 : Cu_2I_2(Ph_2PTolTriaz)(PPh_3)_2(16)$

化合物 1 6 は、白色微結晶固体である。

【 0 1 4 7 】

【化 2 5 】



10

【 0 1 4 8 】

特性化：

元素分析：

実測値: C 5 4 . 2 6 ; H 4 . 0 5 ; N 3 . 3 6

計算值：C 5 4 . 1 4 ; H 3 . 8 5 ; N 3 . 3 1

発光スペクトルを図 1 6 に示す。

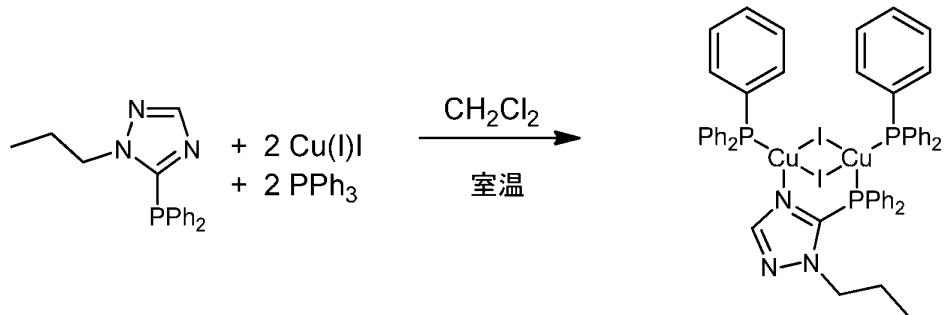
【 0 1 4 9 】

X V I I . P N * = P h₂ P P r T r i a z , L = P P h₃ : C u₂ I₂ (P h₂ P 20
P r T r i a z) (P P h₃)₂ (1 7)

化合物 17 は、白色微結晶固体である。

【 0 1 5 0 】

【化 2 6】



30

【 0 1 5 1 】

特性化：

元素分析：

実測値： C 5 2 . 7 7 ; H 4 . 0 5 ; N 3 . 1 1

計算值：C 5 3 . 0 1 ; H 4 . 0 3 ; N 3 . 5 0

発光スペクトルを図 17 に示す。

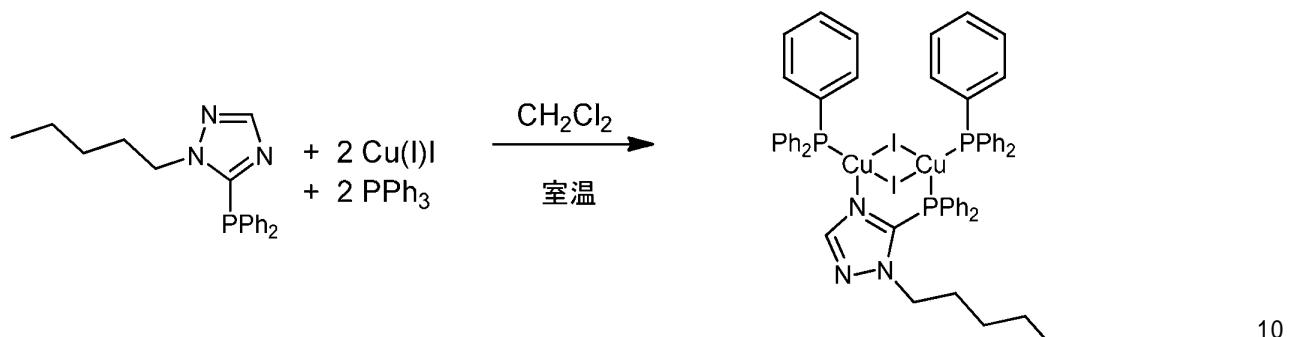
【 0 1 5 2 】

X V I I I . P N * = P h₂ P P e n t T r i a z , L = P P h₃ : C u₂ I₂ (P h₂ P P e n t T r i a z) (P P h₃)₂ (1 8)

化合物 18 は、白色微結晶固体である。

【 0 1 5 3 】

【化27】



【0154】

特性化：

元素分析：

実測値：C 53.55；H 4.34；N 3.65

計算値：C 53.76；H 4.27；N 3.42

発光スペクトルを図18に示す。

【0155】

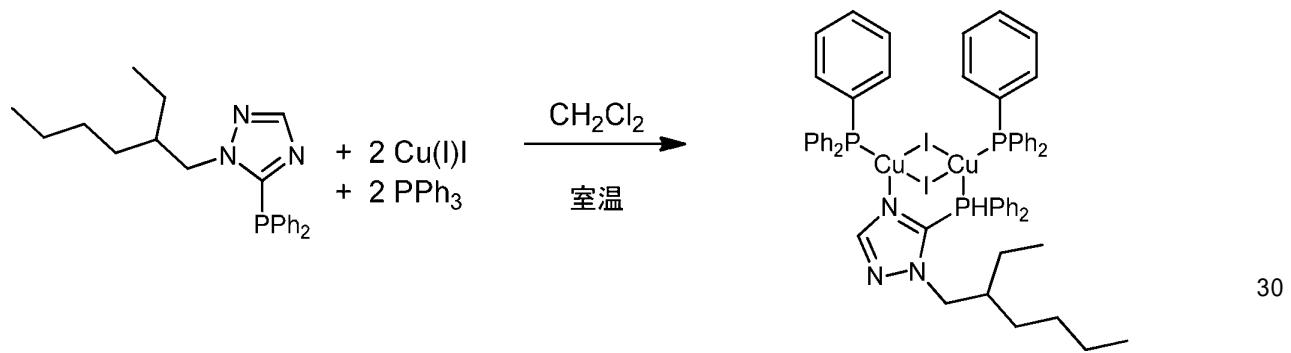
$XIX \cdot P \cdot N^* = Ph_2PEtHexTriaz$ 、 $L = PPh_3$: $Cu_2I_2(Ph_2PEtHexTriaz)(PPh_3)_2$ (19)

化合物19は、白色微結晶固体である。

20

【0156】

【化28】



【0157】

特性化：

元素分析：

実測値：C 53.70；H 4.36；N 2.63

計算値：C 53.50；H 4.53；N 3.20

発光スペクトルを図19に示す。

【0158】

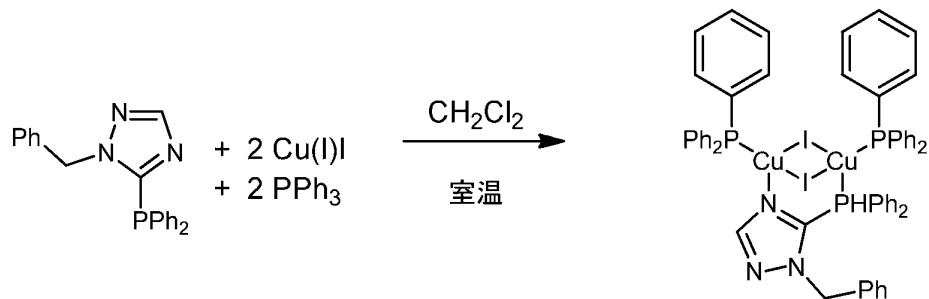
$XX \cdot P \cdot N^* = Ph_2PBnTriaz$ 、 $L = PPh_3$: $Cu_2I_2(Ph_2PBnTriaz)(PPh_3)_2$ (20)

化合物20は、白色微結晶固体である。

40

【0159】

【化29】



【0160】

10

特性化：

元素分析：

実測値：C 54.67；H 3.78；N 3.28

計算値：C 54.82；H 3.87；N 3.36

発光スペクトルを図20に示す。

【0161】

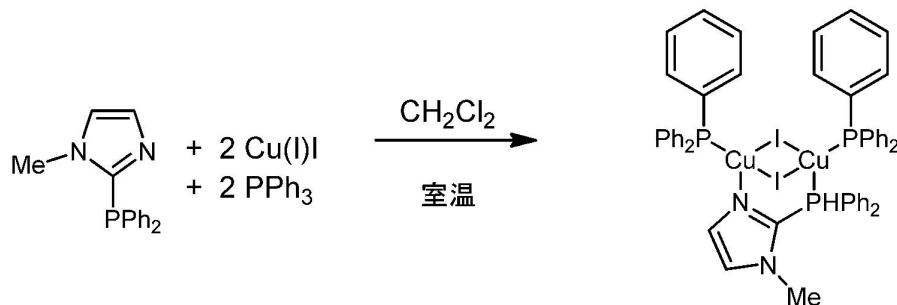
$XXI \cdot P \cdot N^* = Ph_2P(Me\text{イミド}) \cdot L = PPh_3 : Cu_2I_2(Ph_2P(Me\text{イミド}))_2(PPh_3)_2$ (21)

化合物21は、白色微結晶固体である。

【0162】

20

【化30】



【0163】

30

特性化：

元素分析：

実測値：C 52.38；H 3.84；N 2.33

(1/3分子のDCMを含む)

計算値：C 52.39；H 3.90；N 2.28

発光スペクトルを図21に示す。

【0164】

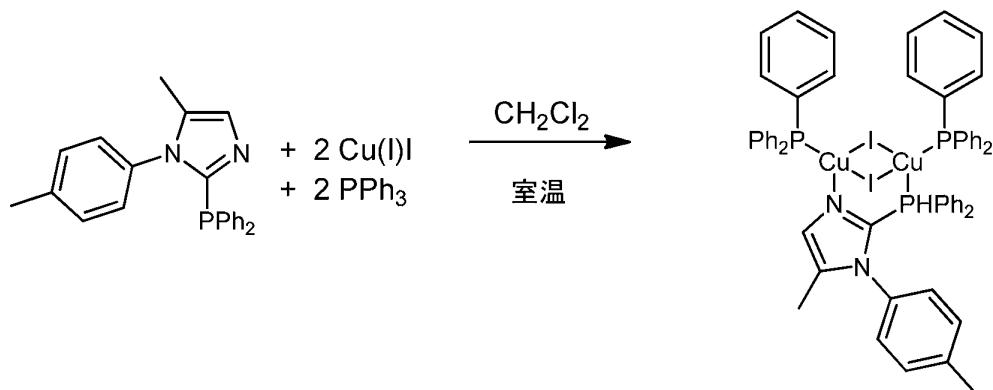
$XXII \cdot P \cdot N^* = Ph_2(Me\text{トロイミド}) \cdot L = PPh_3 : Cu_2I_2(Ph_2(Me\text{トロイミド}))_2(PPh_3)_2$ (22)

化合物22は、白色微結晶固体である。

【0165】

40

【化 3 1】



10

【 0 1 6 6 】

特性化：

元素分析：

実測値 : C 5 5 . 5 8 ; H 4 . 0 5 ; N 1 . 7 4
(1 / 4 分子の D C M を含む)

計算值：C 55.46；H 4.05；N 2.18

発光スペクトルを図 2-2 に示す。

〔 0 1 6 7 〕

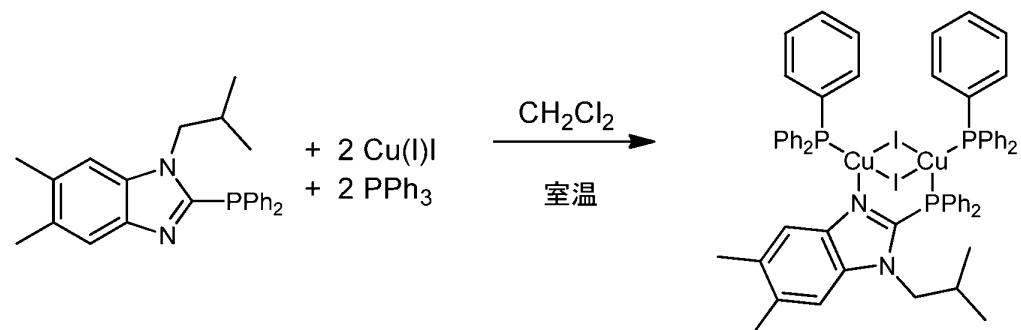
20

$X \times I \times I \cdot P \quad N^* = P h_2 P (iBu\text{ベンズイミド})$ 、 $L = P P h_3 : Cu_2 I_2$
 $(Ph_2 P (iBu\text{ベンズイミド})) (PPh_3)_2 (23)$

化合物 2 3 は、白色微結晶固体である。

【 0 1 6 8 】

【化 3 2】



30

〔 0 1 6 9 〕

特性化：

元素分析：

実測値 : C 5 6 . 2 0 ; H 4 . 5 5 ; N 1 . 6 9

(1 / 4 分子の D C M を含む)

計算值：C 5 6 . 0 2 ; H 4 . 4 1 ; N 2 . 1 3

発光スペクトルを図 23 に示す。

【 0 1 7 0 】

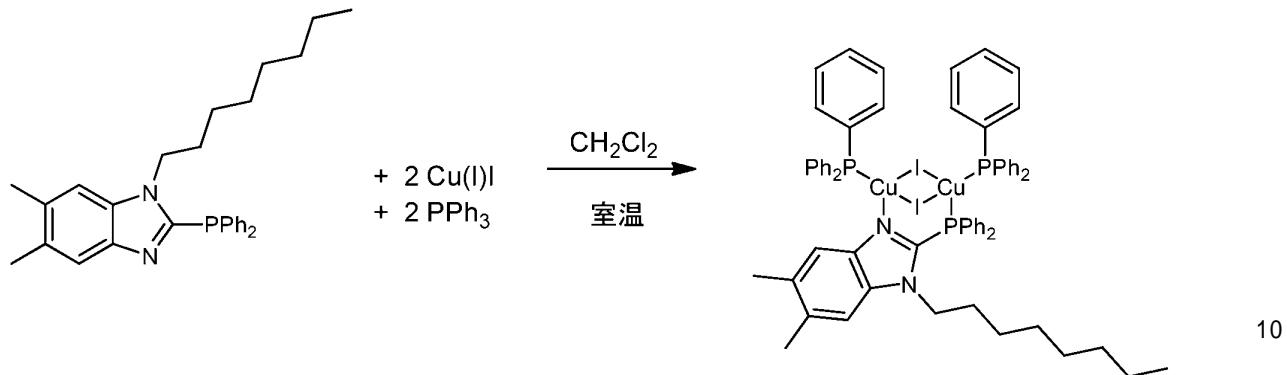
40

$X \times I V . P \quad N^* = P h_2 P (O c t \text{ ベンズイミド})$ 、 $L = P P h_3 : C u_2 I_2 (P h_2 P (O c t \text{ ベンズイミド})) (P P h_3)_2 (24)$

化合物 2-4 は、白色微結晶固体である。

【 0 1 7 1 】

【化33】



【0172】

特性化：

元素分析：

実測値：C 57.60；H 4.79；N 1.93

計算値：C 57.91；H 4.86；N 2.08

発光スペクトルを図24に示す。

【0173】

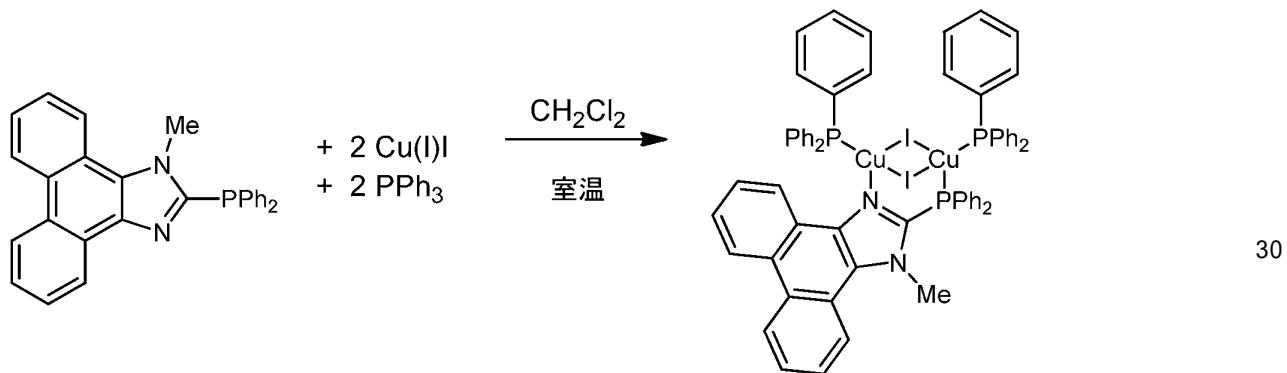
XXV. P N* = Ph₂P (フェナンスロイミド)、L = PPh₃ : Cu₂I₂ (Ph₂P (フェナンスロイミド) (PPh₃)₂ (25))

20

化合物25は、白色微結晶固体である。

【0174】

【化34】



【0175】

特性化：

元素分析：

実測値：C 57.66；H 3.88；N 1.91

(1/8分子のDCMを含む)

計算値：C 57.45；H 3.86；N 2.09

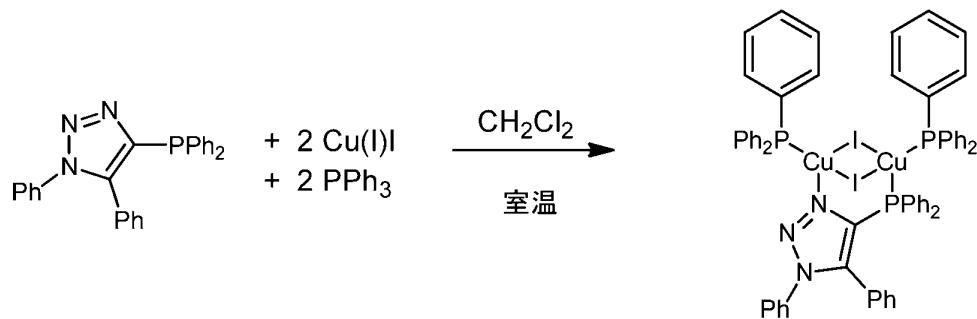
XXVI. P N* = Ph₂P (Ph₂Triaz)、L = PPh₃ : Cu₂I₂ (Ph₂P (Ph₂Triaz) (PPh₃)₂ (26))

40

化合物26は、白色微結晶固体である。

【0176】

【化35】



10

【0177】

特性化：

発光スペクトルを図25に示す。

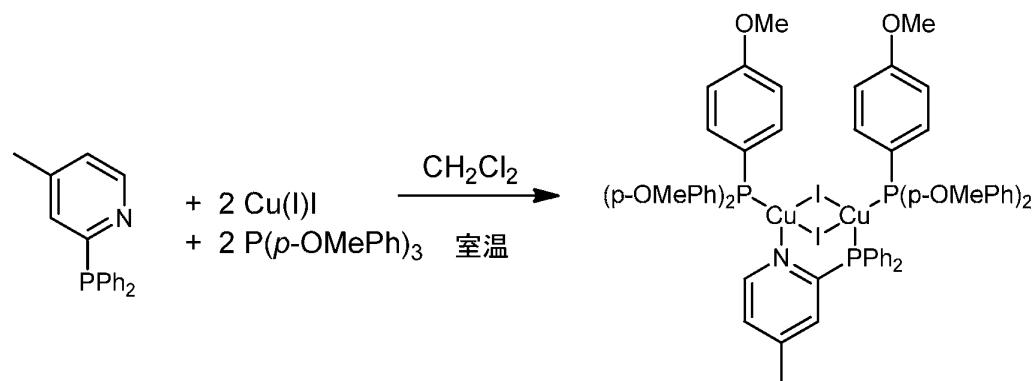
【0178】

$\text{XXVII . P} \quad \text{N}^* = \text{Ph}_2\text{Pplic, L} = \text{P}(\text{p-OMePh})_3 : \text{Cu}_2\text{I}_2 (\text{Ph}_2\text{Pplic}) (\text{P}(\text{p-OMePh})_3)_2 (27)$

化合物27は、黄色っぽい微結晶固体である。

【0179】

【化36】



20

【0180】

特性化：

元素分析：

実測値：C 51.89；H 4.33；N 0.61

(1/2分子のDCMを含む)

計算値：C 51.70；H 4.23；N 1.00

発光スペクトルを図26に示す。

【0181】

$\text{XXVII . P} \quad \text{N}^* = \text{Ph}_2\text{Pplic, L} = \text{P}(2\text{-フリル})_3 : \text{Cu}_2\text{I}_2 (\text{Ph}_2\text{Pplic}) (\text{P}(2\text{-フリル})_3)_2 (28)$

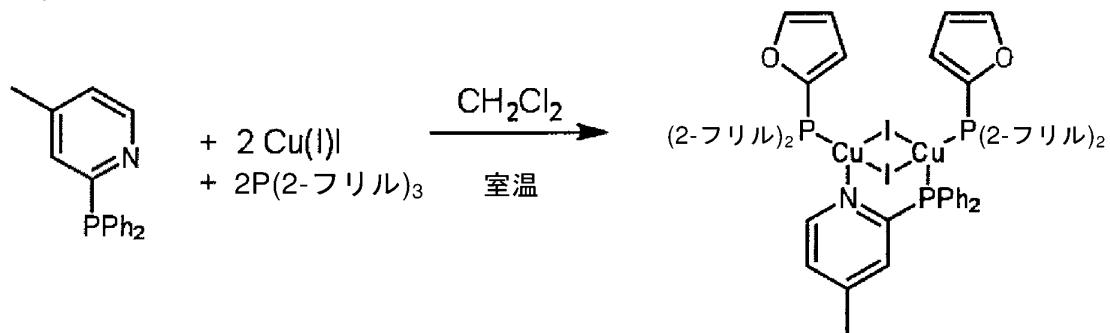
化合物28は、白色微結晶固体である。

【0182】

30

40

【化37】



10

【0183】

特性化：

元素分析：

実測値：C 44.56；H 3.60；N 0.91

計算値：C 44.94；H 3.05；N 1.25

発光スペクトルを図27に示す。

【0184】

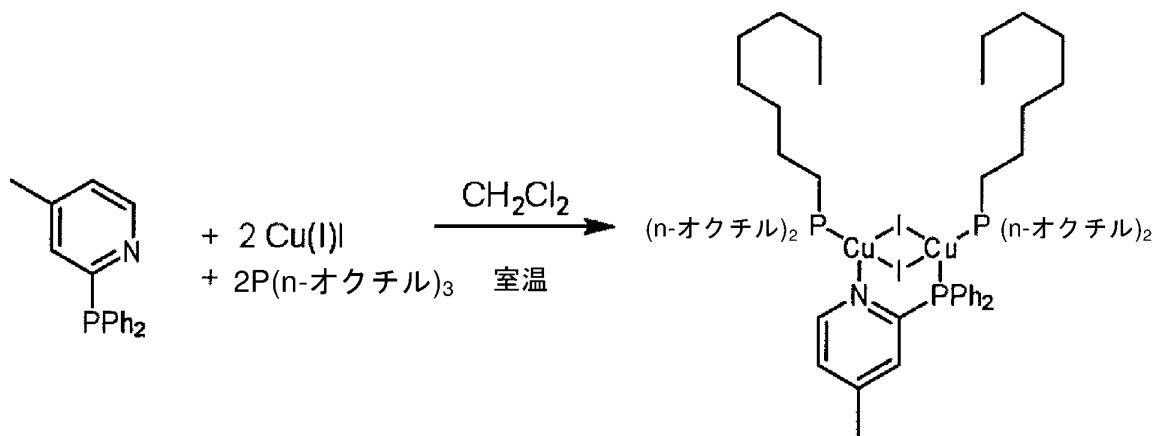
$\text{XXX. P}_N^* = \text{Ph}_2\text{Pic}$ 、 $\text{L} = \text{P}(\text{n-オクチル})_3$: $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph}_2\text{Pic})_2(\text{P}(\text{n-オクチル})_3)_2$ (29)

化合物29は、黄色っぽい微結晶固体である。

20

【0185】

【化38】



30

【0186】

特性化：

元素分析：

実測値：C 56.76；H 8.85；N 0.60

計算値：C 56.64；H 8.85；N 1.00

発光スペクトルを図28に示す。

40

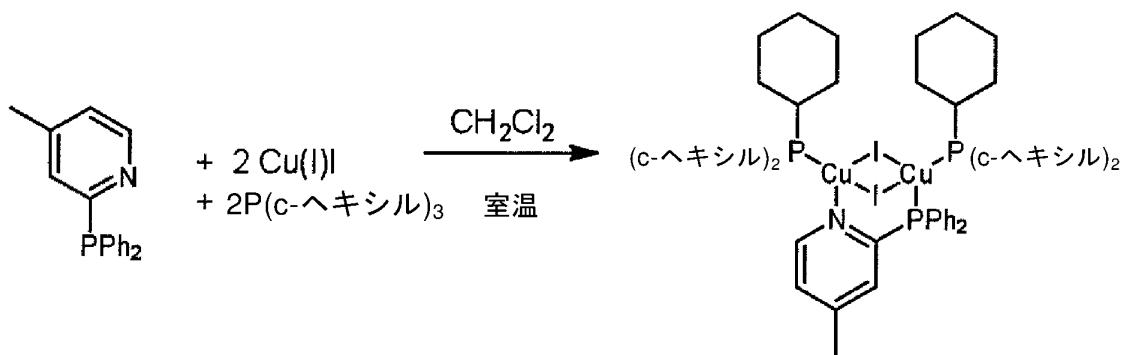
【0187】

$\text{XXX. P}_N^* = \text{Ph}_2\text{Pic}$ 、 $\text{L} = \text{P}(\text{c-ヘキシル})_3$: $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph}_2\text{Pic})_2(\text{P}(\text{c-ヘキシル})_3)_2$ (30)

化合物30は、黄色っぽい微結晶固体である。

【0188】

【化39】



10

【0189】

特性化：

発光スペクトルを図29に示す。

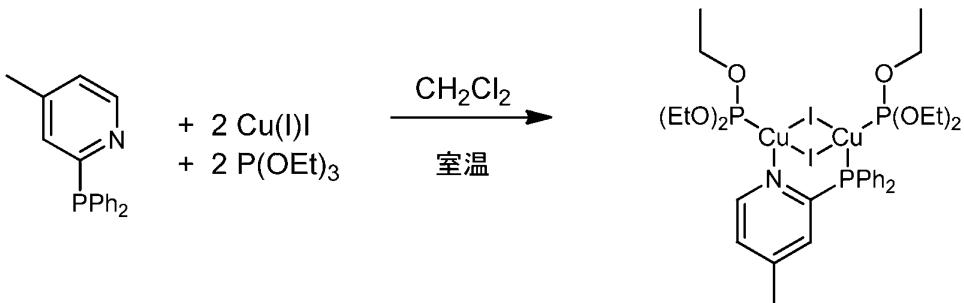
【0190】

$\text{XXXI} \cdot \text{P} \quad \text{N}^* = \text{Ph}_2\text{Pplic}$ 、 $\text{L} = \text{P(OEt)}_3$: $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph}_2\text{Pplic})(\text{P(OEt)}_3)_2$ (31)

化合物31は、緑色っぽい微結晶固体である。

【0191】

【化40】



20

【0192】

特性化：

元素分析：

実測値：C 35.73；H 4.78；N 1.01

(1/3分子のDCMを含む)

計算値：C 35.76；H 4.62；N 1.37

発光スペクトルを図30に示す。

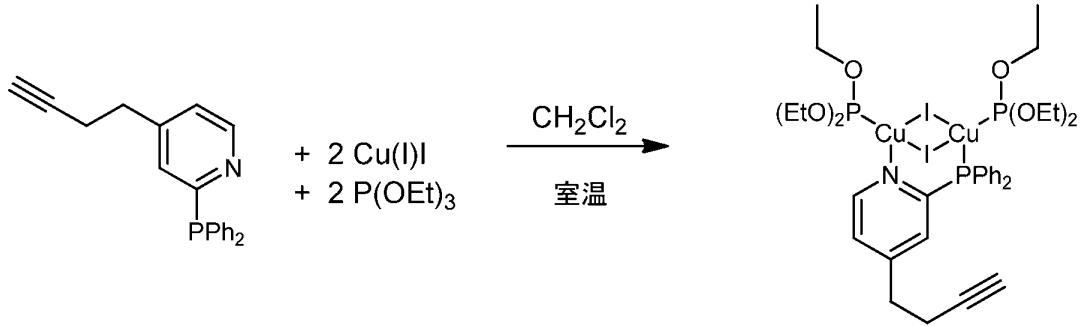
【0193】

$\text{XXXII} \cdot \text{P} \quad \text{N}^* = \text{Ph}_2\text{PPyBt}$ 、 $\text{L} = \text{P(OEt)}_3$: $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph}_2\text{PPyBt})(\text{P(OEt)}_3)_2$ (32)

化合物32は、黄色っぽい微結晶固体である。

【0194】

【化41】



40

50

【0195】

特性化：

元素分析：

実測値：C 37.25；H 4.90；N 0.90

(1/2分子のDCMを含む)

計算値：C 37.57；H 4.61；N 1.30

発光スペクトルを図31に示す。

【0196】

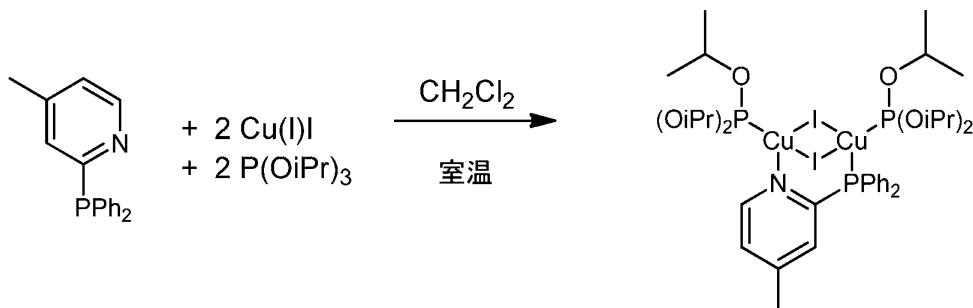
$\text{XXXIII. P N}^* = \text{Ph}_2\text{Ppic, L = Ph(OiPr)}_3 : \text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph})$
 $\text{2 Ppic(Ph(OiPr)}_3)_2(33)$

10

化合物33は、緑色っぽい微結晶固体である。

【0197】

【化42】



20

【0198】

特性化：

元素分析：

実測値：C 40.53；H 5.41；N 1.03

計算値：C 40.23；H 5.44；N 1.30

発光スペクトルを図32に示す。

【0199】

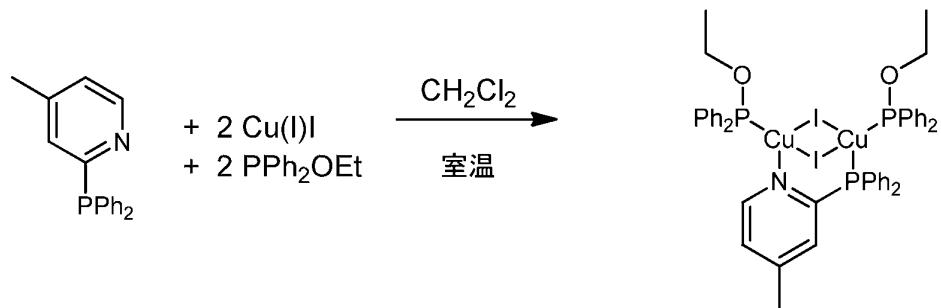
$\text{XXXIV. P N}^* = \text{Ph}_2\text{Ppic, L = Ph}_2\text{OEt : Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph}_2\text{P}$
 $\text{pic})(\text{Ph}_2\text{OEt})_2(34)$

30

化合物34は、黄色っぽい微結晶固体である。

【0200】

【化43】



40

【0201】

特性化：

元素分析：

実測値：C 50.10；H 4.41；N 1.23

(1/3分子のDCMを含む)

計算値：C 50.43；H 4.29；N 1.00

発光スペクトルを図33に示す。

【0202】

$\text{XXXV. P N}^* = \text{Ph}_2\text{Ppic, L = Ph}_2\text{OEt}_2 : \text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph}_2\text{Pp}$

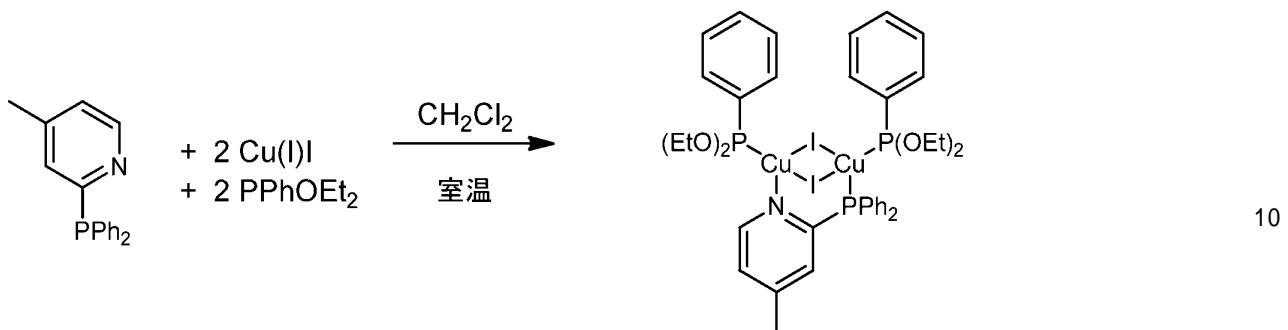
50

i c (P P h O E t ₂) ₂ (3 5)

化合物 3 5 は、わずかに緑色を帯びた微結晶固体である。

【 0 2 0 3 】

【化 4 4】



【 0 2 0 4 】

特性化：

元素分析：

実測値：C 43.18；H 4.10；N 1.55

計算値：C 43.28；H 4.40；N 1.33

発光スペクトルを図 3 4 に示す。

【 0 2 0 5 】

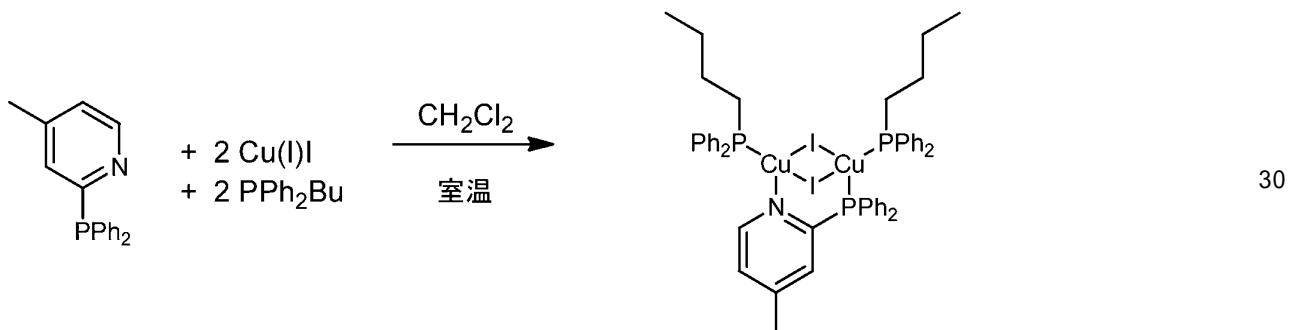
20

X X X V I . P N * = P h ₂ P p i c 、 L = P h ₂ B u : C u ₂ I ₂ (P h ₂ P p i c (P h ₂ B u) ₂ (3 6)

化合物 3 6 は、わずかに緑色を帯びた微結晶固体である。

【 0 2 0 6 】

【化 4 5】



【 0 2 0 7 】

特性化：

元素分析：

実測値：C 52.55；H 4.70；N 0.97

計算値：C 52.55；H 4.76；N 1.23

発光スペクトルを図 3 5 に示す。

40

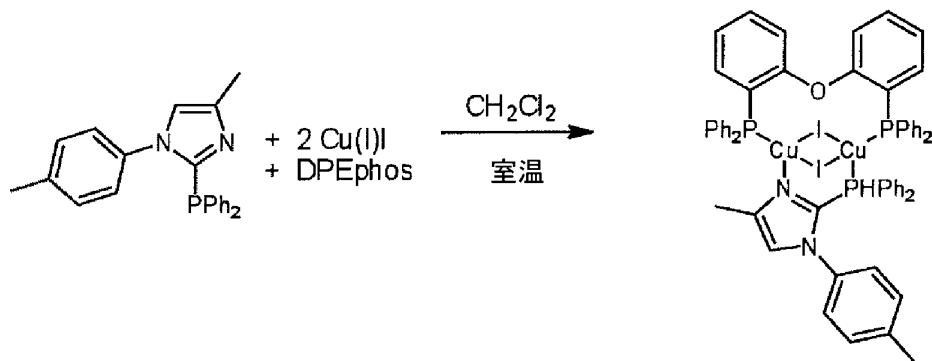
【 0 2 0 8 】

X X X V I I . P N * = P h ₂ P (M e T o l I M I D) 、 L = D P E p h o s : C u ₂ I ₂ (P h ₂ P (M e T o l I M I D) (P P E p h o s) (3 7)

化合物 3 7 は、白色微結晶固体である。

【 0 2 0 9 】

【化46】



10

【0210】

特性化：

元素分析：

実測値：C 48.62；H 3.38；N 3.01

(1分子のDCMを含む)

計算値：C 48.50；H 3.44；N 3.26

【0211】

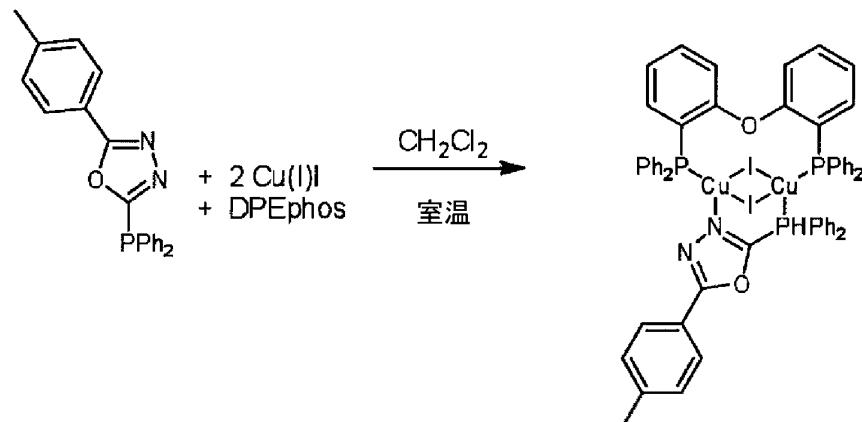
$\text{XXXVII}\text{I}\text{I}\text{I}\text{.P}\text{N}^* = \text{Ph}_2\text{P}$ (Tolオキサジアゾール)、 $\text{L} = \text{DPEphos}$
 $\text{s} : \text{Cu}_2\text{I}_2$ (Ph_2P (オキサジアゾール) (DPEphos) (38))

20

化合物38は、白色微結晶固体である。

【0212】

【化47】



30

【0213】

特性化：

元素分析：

実測値：C 51.00；H 3.46；N 2.22

計算値：C 50.89；H 3.43；N 2.33

【0214】

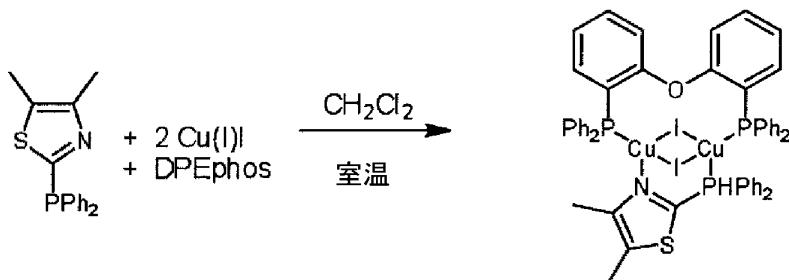
$\text{XXXIX}\text{.P}\text{N}^* = \text{Ph}_2\text{P}$ (Ph2PThiaz)、 $\text{L} = \text{DPEphos}$: Cu_2I_2 (Ph_2P (Ph2PThiaz) (DPEphos) (39))

40

化合物39は、白色微結晶固体である。

【0215】

【化48】



【0216】

10

特性化：

元素分析：

実測値：C 48.57；H 3.43；N 1.03；S 2.74

計算値：C 48.80；H 3.49；N 1.21；S 2.77

【0217】

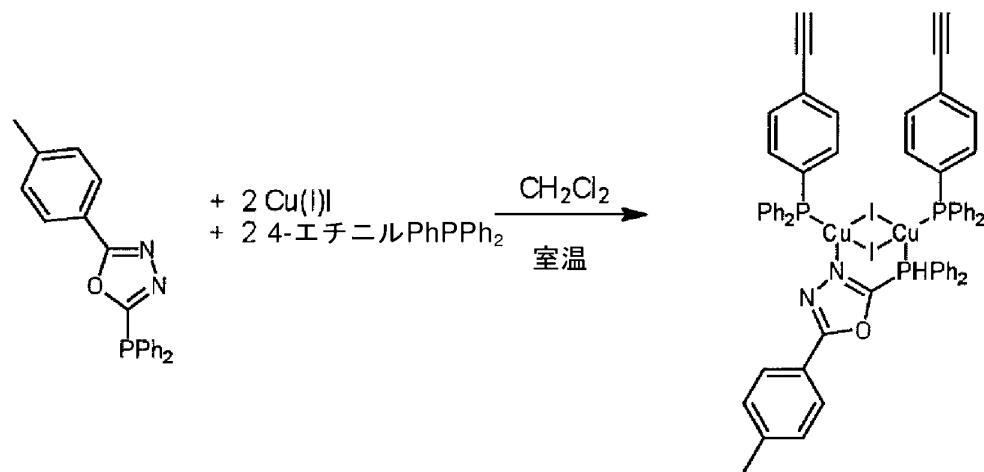
XXXX. P N* = Ph₂P (Tolokisajiazole)、L = 4 - エチニルPhP
 Ph₂ : Cu₂I₂ (Ph₂P (Tolokisajiazole) (4 - エチニルPhPPPh₂)₂ (40))

化合物40は、黄色微結晶固体である。

【0218】

20

【化49】



30

【0219】

特性化：

元素分析：

実測値：C 55.47；H 3.70；N 2.08

(1/4分子のDCMを含む)

計算値：C 55.77；H 3.63；N 2.12

40

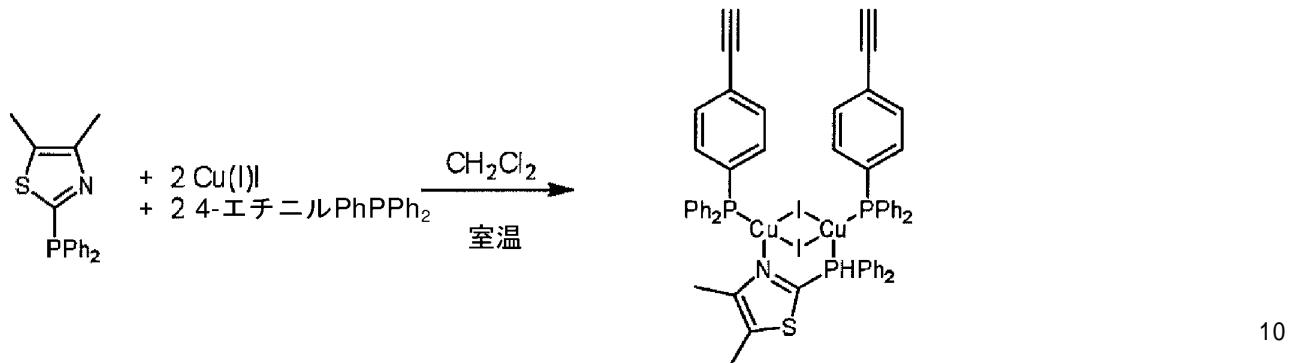
【0220】

XXXXI. P N* = Ph₂P (Ph₂PThiaz)、L = 4 - エチニルPhPPPh₂ : Cu₂I₂ (Ph₂P (Ph₂PThiaz) (4 - エチニルPhPPPh₂)₂ (41))

化合物41は、黄色微結晶固体である。

【0221】

【化50】



【0222】

特性化：

元素分析：

実測値：C 53.40；H 3.84；N 0.84；S 2.60
(1/2分子のDCMを含む)

計算値：C 53.40；H 3.66；N 1.08；S 2.48

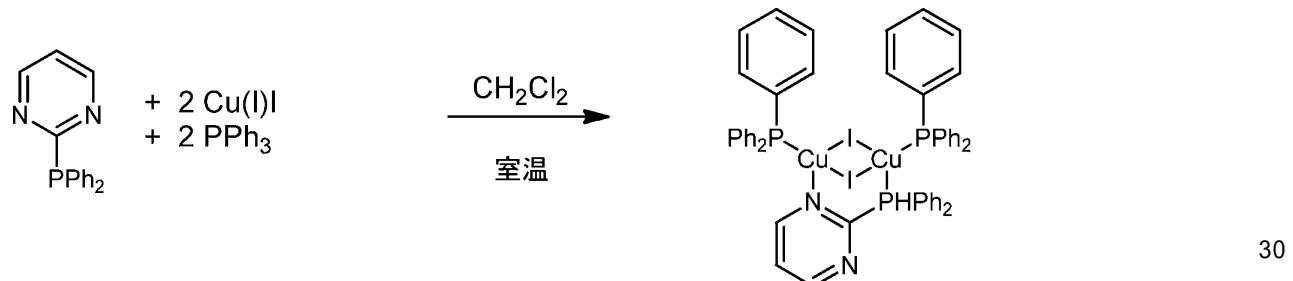
【0223】

$\text{XXXII. P}^* = \text{Ph}_2\text{P}(\text{Ph}_2\text{PPyrim})$ 、 $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P} : \text{Cu}_2\text{I}_2$
($\text{Ph}_2\text{P}(\text{Ph}_2\text{PPyrim})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (42))

化合物42は、橙色微結晶固体である。

【0224】

【化51】



【0225】

特性化：

元素分析：

実測値：C 53.92；H 4.31；N 2.11
(1/2分子のMTBEを含む)

計算値：C 53.93；H 4.07；N 2.31

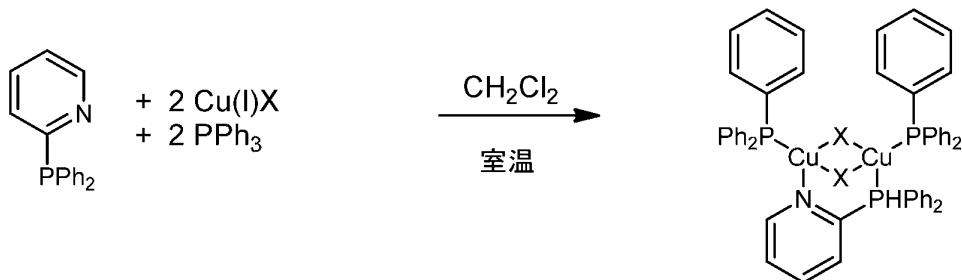
【0226】

$\text{XXXII} \sim \text{XXXV. P}^* = \text{Ph}_2\text{P}(\text{Ph}_2\text{PPyrr})$ 、 $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$ 、
 $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$: Cu_2X_2 ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{Ph}_2\text{PPyrr})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (43~45))

化合物43~45は、黄色微結晶固体である。

【0227】

【化52】



【0228】

特性化：

元素分析：

4 3 X = Cl :

実測値: C 64.22 ; H 4.51 ; N 1.16

計算値: C 64.57 ; H 4.50 ; N 1.42

4 4 X = Br :

実測値: C 58.91 ; H 4.28 ; N 1.03

計算値: C 58.88 ; H 4.25 ; N 1.20

4 5 X = I :

実測値: C 54.39 ; H 3.85 ; N 0.93

計算値: C 54.47 ; H 3.79 ; N 1.20

10

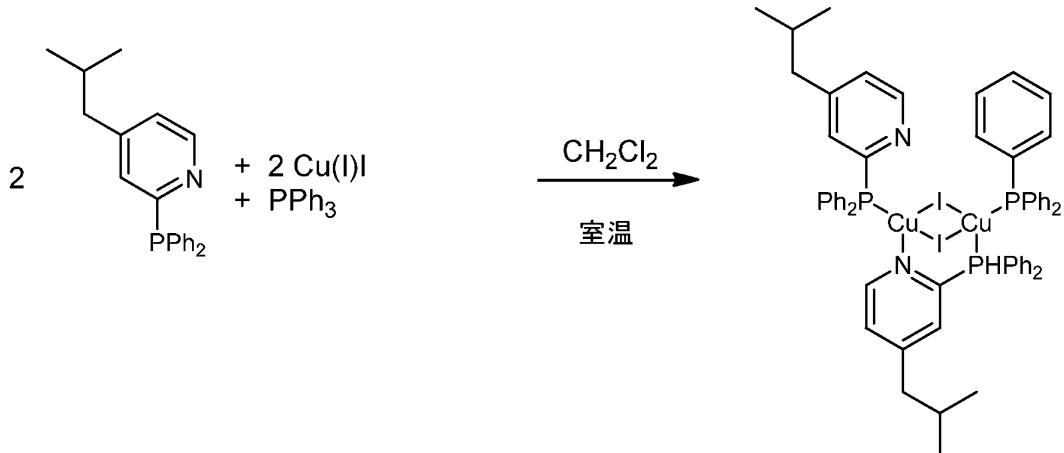
【0229】

$\text{XXXVI} \cdot \text{P} \text{ N}^* = \text{Ph}_2\text{P}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{iBu}_2\text{py})) \cdot \text{L} = \text{PPh}_3 : \text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{iBu}_2\text{py}))_2(\text{PPh}_3))$ (46)

化合物4-6は、黄色微結晶固体である。

【0230】

【化53】



30

【0231】

特性化：

元素分析：

実測値: C 54.55 ; H 4.52 ; N 1.89

(1/2分子のDCMを含む)

計算値: C 54.87 ; H 4.57 ; N 2.12

40

【0232】

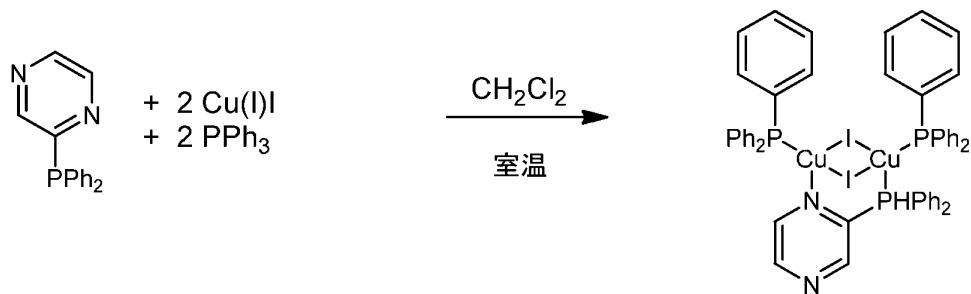
$\text{XXXVII} \cdot \text{P} \text{ N}^* = \text{Ph}_2\text{P}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{Pyraz})) \cdot \text{L} = \text{PPh}_3 : \text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{Pyraz}))_2(\text{PPh}_3))$ (47)

化合物4-7は、橙色微結晶固体である。

【0233】

50

【化54】



【0234】

10

特性化：

元素分析：

実測値：C 52.63；H 3.72；N 2.15

(1/4分子のDCMを含む)

計算値：C 52.69；H 3.68；N 2.35

【0235】

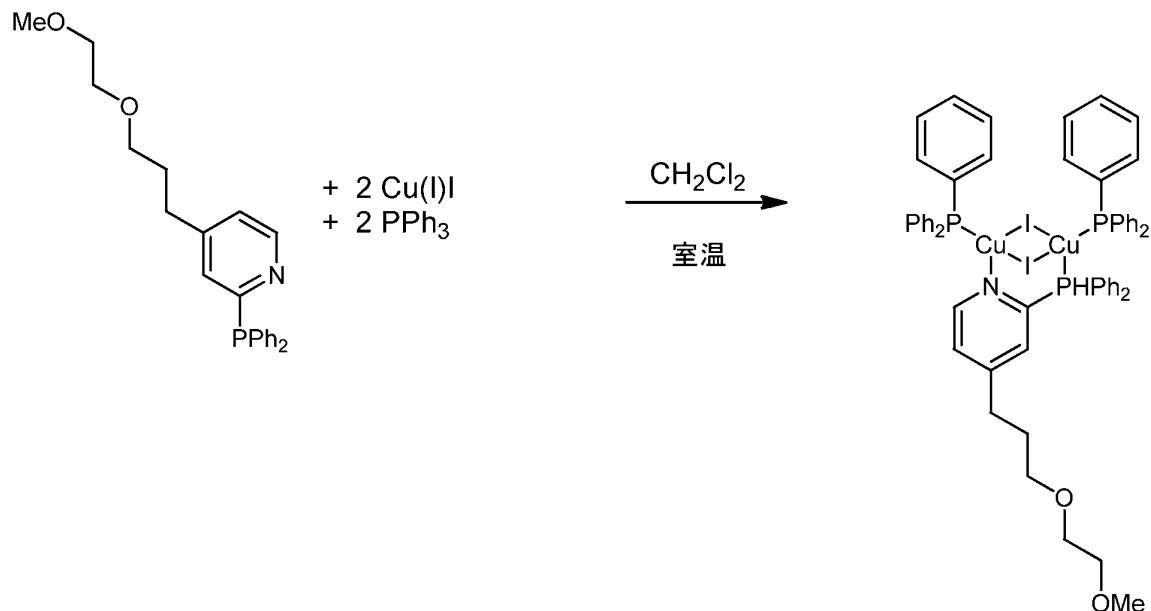
$X \times X \times V I I I . P \quad N^* = P h_2 P (P h_2 P \text{アルコキシ} Py)$ 、 $L = P P h_3 : C u_2 I_2 (P h_2 P (P h_2 P \text{アルコキシ} Py) (P P h_3)_2 (48)$

化合物48は、黄色微結晶固体である。

【0236】

20

【化55】



30

【0237】

特性化：

元素分析：

40

実測値：C 54.75；H 4.34；N 0.74

計算値：C 55.15；H 4.39；N 1.09

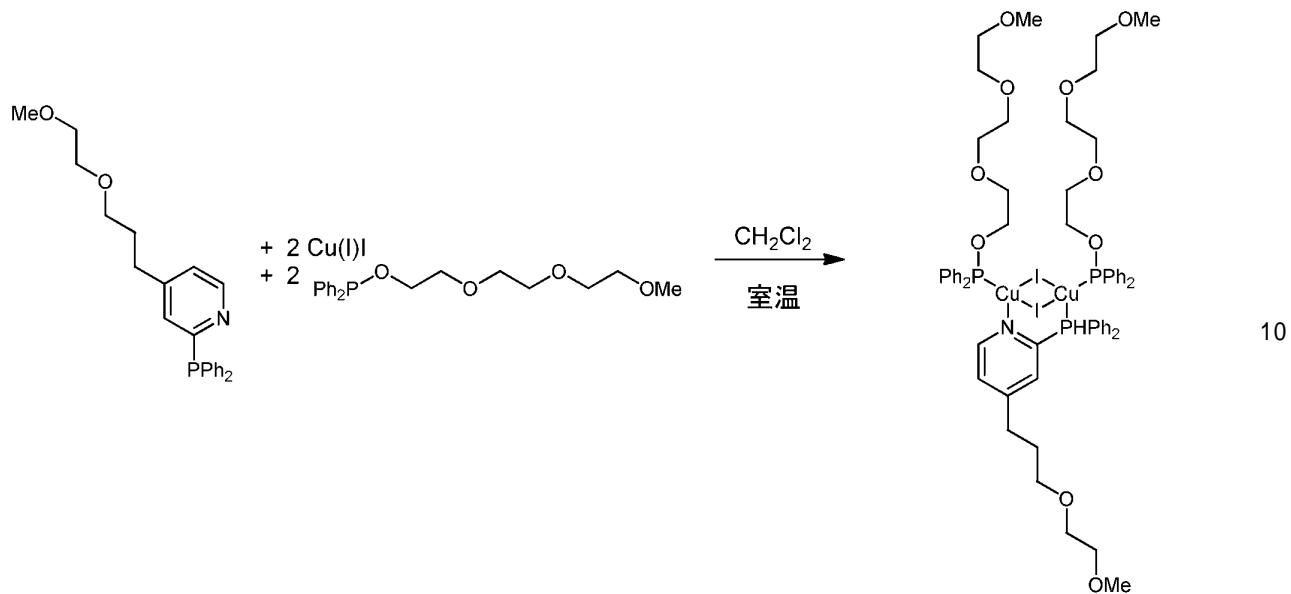
【0238】

$X \times X I X . P \quad N^* = P h_2 P (P h_2 P \text{アルコキシ} Py)$ 、 $L = P h_2 P P \text{アルコキシ} : C u_2 I_2 (P h_2 P (P h_2 P \text{アルコキシ} Py) (P h_2 P P \text{アルコキシ})_2 (49)$

化合物49は、黄色固体である。

【0239】

【化56】



【0240】

特性化：

元素分析：

実測値：C 48.14；H 4.85；N 0.88

20

(1分子のDCMを含む)

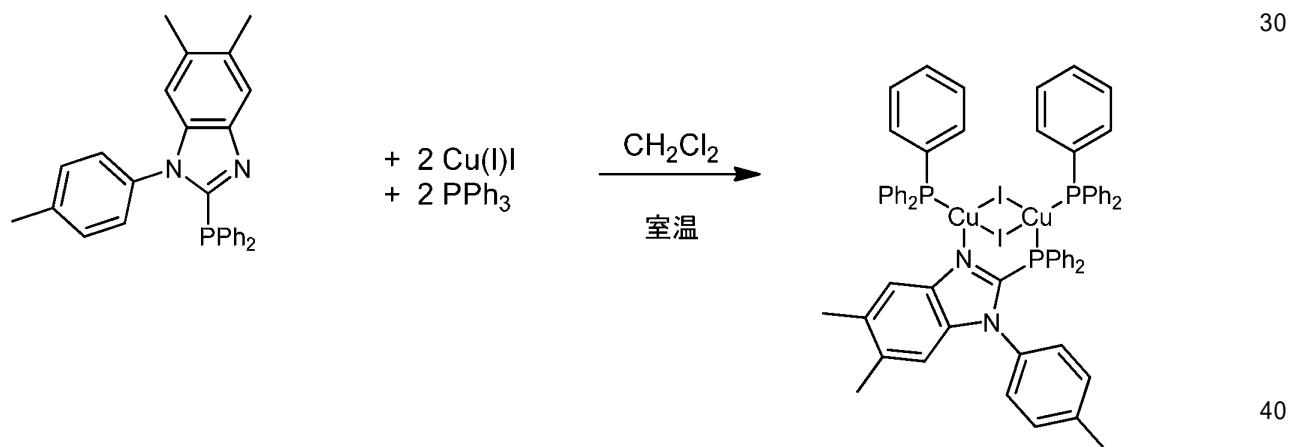
計算値：C 48.29；H 5.10；N 0.91

【0241】

$L \cdot P \cdot N^* = Ph_2P$ (TolMeベンズイミド)、 $L = PPh_3$: Cu_2I_2 (Ph_2P (TolMeベンズイミド) (PPh_3)₂ (50))
化合物50は、白色微結晶固体である。

【0242】

【化57】



【0243】

特性化：

元素分析：

実測値：C 57.96；H 4.32；N 1.80

計算値：C 57.97；H 4.18；N 2.11

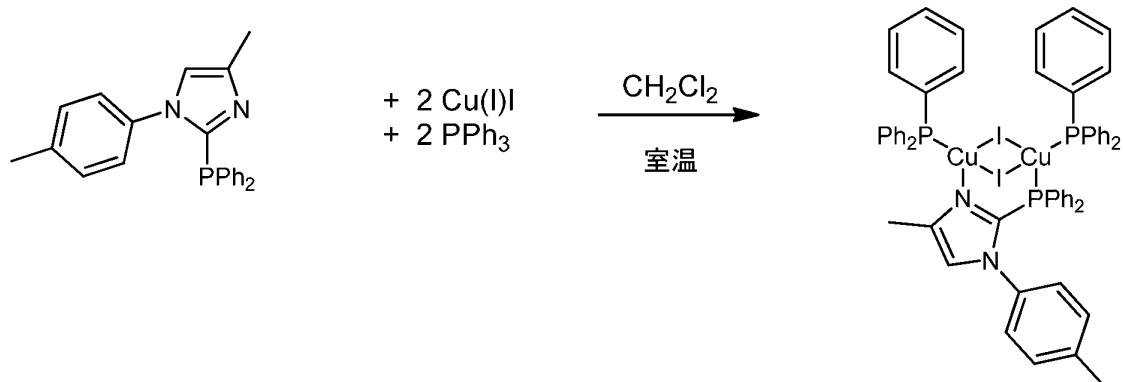
【0244】

$L \cdot I \cdot P \cdot N^* = Ph_2P$ (Tolイミド)、 $L = PPh_3$: Cu_2I_2 (Ph_2P (Tolイミド) (PPh_3)₂ (51))
化合物51は、白色微結晶固体である。

50

【0245】

【化58】



10

【0246】

特性化：

元素分析：

実測値：C 55.13；H 4.05；N 1.81

(1/4分子のDCMを含む)

計算値：C 55.13；H 3.93；N 2.21

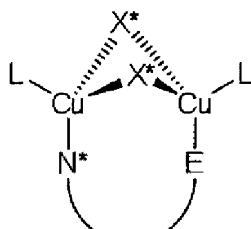
本願は特許請求の範囲に記載の発明に係るものであるが、本願の開示は以下も包含する

。

1.

次式Aの構造を含む銅(I)錯体。

【化1】



式A

20

但し、式中、

X* = Cl、Br、I、CN、OCN、SCN、アルキニルおよび/またはN₃（互いに独立に）、N* E = 互いに独立に、二座配位子、E = R₂、E形態（R = アルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシル、フェノキシル、またはアミド）のホスファニル/アルセニル/アンチモニル残基、N* = 好ましくは、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、テトラジニル、オキサゾリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、イソキサゾリル、イソチアゾリル、1,2,3-トリアゾリル、1,2,4-トリアゾリル、1,2,4-オキサジアゾリル、1,2,4-チアジアゾリル、テトラゾリル、1,2,3,4-オキサトリアゾリル、1,2,3,4-チアトリアゾール、キノリル、イソキノリル、キノキサリル、キナゾリルから選択される、任意選択でさらに置換および/または縮合環化されている、芳香族基の構成要素であるイミン官能基、「」 = 同じく、前記芳香族基の構成要素である、少なくとも一つの炭素原子であり、ただし、前記炭素原子は、イミン窒素原子にも、リン原子、ヒ素原子、またはアンチモン原子にも直接隣接しており、L = 一座配位子 DR₃（式中、D = R₃、D形態のホスファニル/アルセニル/アンチモニル残基であり、ただし、三つの残基Rは、それぞれ互いに独立に、水素、ハロゲン；または酸素原子（-OR

30

40

50

)、窒素原子(-N R₂)、もしくはケイ素原子(-SiR₃)を介して結合されている置換基；ならびにアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、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；またはハロゲンもしくは重水素、アルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、および別のドナー基およびアクセプター基、例えばアミン、カルボキシラートおよびそのエステル、およびCF₃基のような置換基で置換されたアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアルケニル基であり、三つの個々の残基Rは、任意選択で、縮合環化された環系をもたらす)、あるいは

二座配位子R₂D-B-DR₂

10

(式中、D=架橋Bを介してもう一つの残基Dと結合されている、R₂D形態のホスフアニル/アルセニル/アンチモニル残基であり、ただし、架橋Bは、直接結合であるか、または置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、もしくはアリーレン基、もしくは二つの組み合わせ、または-O-、-NR-または-SiR₂-であり、残基Rは、それぞれ互いに独立に、水素、ハロゲン；または酸素原子(-OR)、窒素原子(-NR₂)、もしくはケイ素原子(-SiR₃)を介して結合されている置換基；ならびにアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、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；またはハロゲンもしくは重水素、アルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、および別のドナー基もしくはアクセプター基、例えばアミン、カルボキシラートおよびそのエステル、およびCF₃基のような置換基で置換されたアルキル基(分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアルケニル基であり、二つの個々の残基Rは、任意選択で、縮合環化された環系をもたらす)、のいずれか、

20

少なくとも一つのLは、E N^{*}とは異なり、

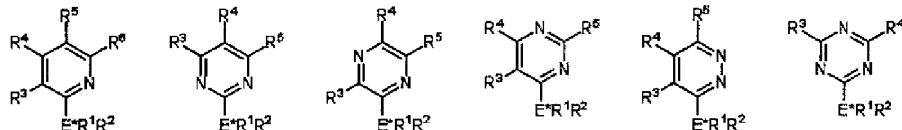
任意選択でN^{*} Eおよび/またはLは、電荷担体輸送を改善するため、および/または有機溶媒中での銅(I)錯体の可溶性を高めるための、少なくとも一つの置換基を有する。

2.

30

N^{*} Eが、

【化2】



$X = NR^3, Y = CR^4, Z = CR^5: 2E^*R^1R^2-1R^3-4R^5-5R^4-1H$ -イミダゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = CR^4: 5E^*R^1R^2-1R^3-3R^4-1H-1,2,4$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = CR^4, Z = N: 3E^*R^1R^2-4R^3-5R^4-4H-1,2,4$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-1R^3-1H$ -テトラゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = CR^4: 2E^*R^1R^2-4R^4-5R^3$ -オキサゾール
 $X = O, Y = N, Z = CR^3: 5E^*R^1R^2-3R^3-1,2,4$ -オキサゾアゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = N: 2E^*R^1R^2-5R^3-1,3,4$ -オキサゾアゾール
 $X = O, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-1,2,3,4$ -オキサトリアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = CR^4: 2E^*R^1R^2-4R^4-5R^3$ -チアゾール
 $X = S, Y = N, Z = CR^3: 5E^*R^1R^2-3R^3-1,2,4$ -チアゾアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = N: 2E^*R^1R^2-5R^3-1,3,4$ -チアゾアゾール
 $X = S, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-1,2,3,4$ -チアトリアゾール

$X = NR^3, Y = CR^4, Z = CR^5: 3E^*R^1R^2-1R^3-4R^5-5R^4-1H$ -ヒツラゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = CR^4: 4E^*R^1R^2-2R^3-5R^4-2H-1,2,3$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = CR^4, Z = N: 3E^*R^1R^2-1R^3-5R^4-1H-1,2,4$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-2R^3-2H$ -テトラゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = CR^4: 3E^*R^1R^2-4R^4-5R^3$ -イソキサゾール
 $X = O, Y = N, Z = CR^3: 3E^*R^1R^2-4R^3-1,2,5$ -オキサゾアゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = N: 3E^*R^1R^2-5R^3-1,2,4$ -オキサゾアゾール
 $X = O, Y = N, Z = N: 4E^*R^1R^2-1,2,3,5$ -オキサトリアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = CR^4: 3E^*R^1R^2-4R^4-5R^3$ -チアゾアゾール
 $X = S, Y = N, Z = CR^3: 3E^*R^1R^2-4R^3-1,2,5$ -チアゾアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = N: 3E^*R^1R^2-5R^3-1,2,4$ -チアゾアゾール
 $X = S, Y = N, Z = N: 4E^*R^1R^2-1,2,3,5$ -チアトリアゾール

10



$X = NR^3, Y = CR^4, Z = CR^5: 4E^*R^1R^2-1R^3-2R^5-5R^4-1H$ -イミダゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = CR^4: 3E^*R^1R^2-1R^3-5R^4-1H-1,2,4$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = CR^4, Z = N: 4E^*R^1R^2-1R^3-5R^4-1H-1,2,3$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-2R^3-2H$ -テトラゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = CR^4: 4E^*R^1R^2-2R^4-5R^3$ -オキサゾール
 $X = O, Y = N, Z = CR^3: 3E^*R^1R^2-5R^3-1,2,4$ -オキサゾアゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = N: 4E^*R^1R^2-5R^3-1,2,3$ -オキサトリアゾール
 $X = O, Y = N, Z = N: 4E^*R^1R^2-1,2,3,5$ -オキサトリアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = CR^4: 4E^*R^1R^2-2R^4-5R^3$ -チアゾール
 $X = S, Y = N, Z = CR^3: 3E^*R^1R^2-5R^3-1,2,4$ -チアゾアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = N: 4E^*R^1R^2-5R^3-1,2,3$ -チアゾアゾール
 $X = S, Y = N, Z = N: 4E^*R^1R^2-1,2,3,5$ -チアトリアゾール

20

$X = NR^3, Y = CR^4, Z = CR^5: 4E^*R^1R^2-1R^3-2R^5-5R^4-1H$ -イミダゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = CR^4: 3E^*R^1R^2-1R^3-5R^4-1H-1,2,4$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = CR^4, Z = N: 4E^*R^1R^2-1R^3-5R^4-1H-1,2,3$ -トリアゾール
 $X = NR^3, Y = N, Z = N: 5E^*R^1R^2-2R^3-2H$ -テトラゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = CR^4: 4E^*R^1R^2-2R^4-5R^3$ -オキサゾール
 $X = O, Y = N, Z = CR^3: 3E^*R^1R^2-5R^3-1,2,4$ -オキサゾアゾール
 $X = O, Y = CR^3, Z = N: 4E^*R^1R^2-5R^3-1,2,3$ -オキサトリアゾール
 $X = O, Y = N, Z = N: 4E^*R^1R^2-1,2,3,5$ -オキサトリアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = CR^4: 4E^*R^1R^2-2R^4-5R^3$ -チアゾール
 $X = S, Y = N, Z = CR^3: 3E^*R^1R^2-5R^3-1,2,4$ -チアゾアゾール
 $X = S, Y = CR^3, Z = N: 4E^*R^1R^2-5R^3-1,2,3$ -チアゾアゾール
 $X = S, Y = N, Z = N: 4E^*R^1R^2-1,2,3,5$ -チアトリアゾール

30

(式中、

 $E^* =$ 互いに独立に、P、As または Sb、 $X =$ 互いに独立に、NR³、O または S、 $Y =$ 互いに独立に、CR³、CR⁴ または N、 $Z =$ 互いに独立に、CR⁴、CR⁵ または N、

$R^1 \sim R^6$ は、それぞれ互いに独立に、水素、ハロゲン；または酸素原子 (-OR)、窒素原子 (-NR₂) もしくはケイ素原子 (-SiR₃) を介して結合されている置換基；ならびにアルキル基（分岐状または環状でもよい）、ヘテロアルキル基、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；またはハロゲンもしくは重水素、アルキル基（分岐状または環状でもよい）、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、および別のドナー基もしくはアクセプター基、例えばアミン、カルボキシラートおよびそのエステル、およびCF₃基のような置換基で置換されたアルキル基（分岐状または環状でもよい）、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアルケニル基であり、R³ ~ R⁶ は、任意選択で、縮合環化された環系をもたらす）

であり、

配位子 L が、

二つの、任意選択で異なる一座配位子 DR₃（式中、

D = 互いに独立に、P、As および / または Sb、

DR₃ 中の R は、それぞれ互いに、独立に水素、ハロゲン；または酸素原子 (-OR)）

40

50

、窒素原子（-N R₂）もしくはケイ素原子（-SiR₃）を介して結合されている置換基；ならびにアルキル基（分岐状または環状でもよい）、ヘテロアルキル基、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；またはハロゲンもしくは重水素、アルキル基（分岐状または環状でもよい）、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、および別のドナー基もしくはアクセプター基、例えばアミン、カルボキシラートおよびそのエステル、およびCF₃基のような置換基で置換されたアルキル基（分岐状または環状でもよい）、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアルケニル基であり、三つの個々の残基Rが、任意選択で、縮合環化された環系をもたらす）、

あるいは、二座配位子R₂D-B-DR₂（式中、

D = 互いに独立に、P、Asおよび/またはSb、

R₂D中のRは、それぞれ互いに独立に、水素、ハロゲン；または酸素原子（-OR）、窒素原子（-NR₂）もしくはケイ素原子（-SiR₃）を介して結合されている置換基；ならびにアルキル基（分岐状または環状でもよい）、ヘテロアルキル基、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；またはハロゲンもしくは重水素、アルキル基（分岐状または環状でもよい）、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、および別のドナー基もしくはアクセプター基、例えばアミン、カルボキシラートおよびそのエステル、およびCF₃基のような置換基で置換されたアルキル基（分岐状または環状でもよい）、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアルケニル基であり、架橋Bを介してもう一つの残基Dと結合されているため二座配位子を形成し、ただし、架橋Bは、直接結合であるか、または置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、もしくはアリーレン基、もしくは二つの組み合わせ、または-O-、-NR-または-SiR₂-であり、二つの個々の残基Rは、任意選択で、縮合環化された環系をもたらし、R₂D-B-DR₂が、好ましくは

10

20

N^{*} E および L と Cu (I) X との反応を実施するステップを含み、

ただし、

X^{*} = Cl、Br、I、CN、OCN、SCN、アルキニルおよび / または N₃ (互いに独立に)、

N^{*} E = 二座配位子 (式中、

E = R₂E 形態 (R = アルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシル、フェノキシル、またはアミド) のホスファニル / アルセニル / アンチモニル残基、

N^{*} = 好ましくは、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、テトラジニル、オキサゾリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、イソキサゾリル、イソチアゾリル、1, 2, 3 - トリアゾリル、1, 2, 4 - トリアゾリル、1, 2, 4 - オキサジアゾリル、1, 2, 4 - チアジアゾリル、テトラゾリル、1, 2, 3, 4 - オキサトリアゾリル、1, 2, 3, 4 - チアトリアゾリル、キノリル、イソキノリル、キノキサリル、キナゾリルから選択される、任意選択でさらに置換および / または縮合環化されている芳香族基の構成要素であるイミン官能基、

「」 = 同じく、前記芳香族基の構成要素である、少なくとも一つの炭素原子であり、ただし、炭素原子は、イミン窒素原子にも、リン原子、ヒ素原子、またはアンチモン原子にも直接隣接しており、

L が、

互いに独立に、二つの一座配位子 DR₃ の形態 (式中、

D = R₃D 形態のホスファニル / アルセニル / アンチモニル残基であり、ただし、三つの残基 R は、それぞれ互いに独立に、水素、ハロゲン；または酸素原子 (-OR)、窒素原子 (-NR₂)、もしくはケイ素原子 (-SiR₃) を介して結合されている置換基；

ならびにアルキル基 (分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、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；またはハロゲンもしくは重水素、アルキル基 (分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、および別のドナー基もしくはアクセプター基、例えばアミン、カルボキシラートおよびそのエステル、および CF₃ 基のような置換基で置換されたアルキル基 (分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアルケニル基であり、三つの個々の残基 R は、任意選択で、縮合環化された環系をもたらす) か、

あるいは二座配位子 R₂D - B - DR₂ の形態 (式中、

D = 架橋 B を介してさらなる残基 D と結合されている R₂D 形態のホスファニル / アルセニル / アンチモニル残基であり、ただし、架橋 B は、直接結合であるか、または置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、もしくはアリーレン基、もしくは二つの組み合わせ、または -O-、-NR- または -SiR₂- であり、残基 R は、それぞれ互いに独立に、水素、ハロゲン；または酸素原子 (-OR)、窒素原子 (-NR₂)、もしくはケイ素原子 (-SiR₃) を介して結合されている置換基；ならびにアルキル基 (分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、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；またはハロゲンもしくは重水素、アルキル基 (分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、および別のドナー基もしくはアクセプター基、例えばアミン、カルボキシラートおよびそのエ

ステル、および CF₃ 基のような置換基で置換されたアルキル基 (分岐状または環状でもよい)、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびアルケニル基であり、二つの残基 R は、任意選択で、縮合環化された環系をもたらす) かのいずれかである、上記 1 ~ 4 に記載の銅 (I) 錫体の製造方法。

6.

反応がジクロロメタン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、および / またはエタノール中で行われる、上記 5 に記載の方法。

7.

10

20

30

40

50

固体形態の銅 (I) 錫体を獲得するために、ジエチルエーテル、ペンタン、ヘキサン、メチル - t e r t - プチルエーテル、メタノール、エタノール、および / または水を添加するステップをさらに有する、上記 5 または 6 に記載の方法。

8.

少なくとも一つの配位子 N^* E および / または少なくとも一つの配位子 L を、
 - C 1 ~ C 30 の長さの長鎖、分岐状、または非分岐状、または環状のアルキル鎖、
 - C 1 ~ C 30 の長さの長鎖、分岐状、または非分岐状、または環状のアルコキシ鎖
 、
 - C 1 ~ C 30 の長さの分岐状、または非分岐状、または環状のペルフルオロアルキル鎖、

短鎖ポリエーテル

からなる群から選択され得る、可溶性を高めるための、少なくとも一つの置換基で置換するステップをさらに有する、上記 5 ~ 7 に記載の方法。

10

9.

少なくとも一つの配位子 N^* E および / または L を、電子伝導体および正孔伝導体から選択される、電荷担体輸送を改善するための少なくとも一つの官能基で置換するステップをさらに有する、上記 5 ~ 8 に記載の方法。

20

10.

光電子部品におけるエミッタまたは吸収体としての、上記 1 ~ 4 に記載の銅 (I) 錫体の使用。

11.

光電子部品が、

- 有機発光部品 (OLED)、
 - 発光電気化学セル、
 - OLED センサ、特に、外部に対して気密にシールされていないガスセンサおよび蒸気センサ中の OLED センサ、
 - 有機太陽電池、
 - 有機電界効果トランジスタ、
 - 有機レーザ、および
 - ダウンコンバージョン要素
 からなる群から選択される、上記 10 に記載の使用。

30

12.

エミッタまたは吸収体を占める銅 (I) 錫体の割合が 100 % であることを特徴とする、上記 10 または 11 に記載の使用。

40

13.

エミッタまたは吸収体を占める銅 (I) 錫体の割合が 1 ~ 99 % であることを特徴とする、上記 10 または 11 に記載の使用。

14.

光学発光部品、特に OLED 中でのエミッタとしての銅 (I) 錫体の濃度が、5 % から 80 % の間であることを特徴とする、上記 10 ~ 13 に記載の使用。

15.

上記 1 ~ 4 に記載の銅 (I) 錫体を含む光電子部品。

50

1 6 .

有機発光部品、有機ダイオード、有機太陽電池、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、および有機レーザからなる群から選択される部品として形成されている、上記 1 5 に記載の光電子部品。

1 7 .

上記 1 ~ 4 に記載の銅 (I) 錫体が使用される、光電子部品の製造方法。

1 8 .

10

上記 1 ~ 4 に記載の銅 (I) 錫体の、支持体上への施用を特徴とする、上記 1 7 に記載の方法。

1 9 .

前記施用が、湿式化学により、コロイド懸濁液を利用して、または昇華を利用して行われることを特徴とする、上記 1 8 に記載の方法。

2 0 .

光電子部品中において、電子または正孔を伝導するためのマトリックス材料へ、上記 1 ~ 4 に記載の銅 (I) 錫体を導入することを特徴とする、電子部品の発光特性および / または吸収特性を変化させるための方法。

20

2 1 .

紫外線または青色光を可視光、特に緑色光、黄色光、または赤色光へと変換する (ダウンコンバージョン) ための、特に光電子部品中での、上記 1 ~ 4 に記載の銅 (I) 錫体の使用。

【 0 2 4 7 】

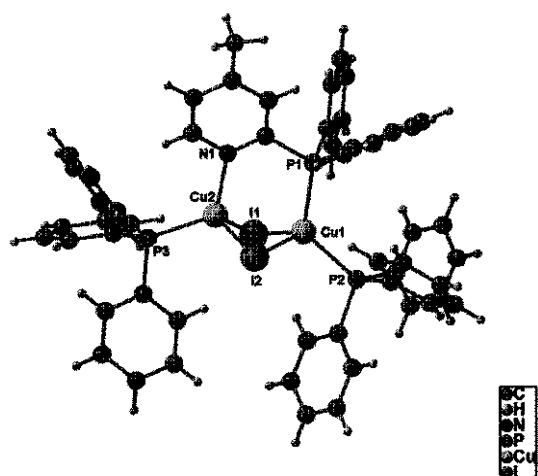
参考文献

【表 1】

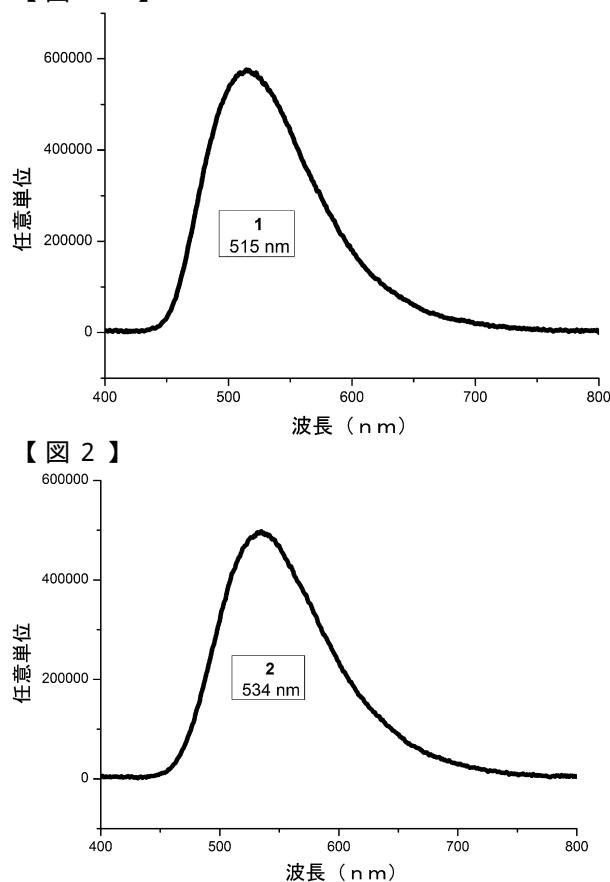
- [i] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, R. C. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1622.
- [ii] X. H. Yang, D. C. Müller, D. Ncher, K. Meerholz, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 948; X. H. Yang, D. Neher, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2476.
- [iii] J. Shinar (Hrsg.), *Organic light-emitting devices – A survey*, AIP-Press, Springer, New York, **2004**.
- [iv] H. Yersin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *241*, 1. 10
- [v] H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH, Weinheim **2008**.
- [vi] Z. H. Kafafi, *Organic Electroluminescence*, Taylor & Francis, Boca Raton, **2005**.
- [vii] M. E. Thompson, P. I. Djurovich, J. Li (University of Southern California, Los Angeles, CA), WO 2004/017043 A2, **2004**.
- [viii] M. E. Thompson, P. I. Djurovich, R. Kwong (University of Southern California, Los Angeles, CA, Universal Display Corp, Ewing, NY), WO 2004/016711 A1, **2004**.
- [ix] A. Tsuboyama, S. Okada, T. Takiguchi, K. Ueno, S. Igawa, J. Kamatani, M. Furugori, H. Iwawaki (Canon KK, Tokyo), WO 03/095587 A1, **2003**. 20
- [x] C.-M. Che, US 2003/0205707 A1, **2003**.
- [xi] C.-M. Che, W. Lu, M. C.-W. Chan, US 2002/0179885 A1, **2002**.
- [xii] J. Kamatani, S. Okada, A. Tsuboyama, T. Takiguchi, S. Igawa, US 2003/186080 A1, **2003**.
- [xiii] P. Stöbel, I. Bach, A. Büsing (Covion Organic Semiconductors GmbH), DE 10350606 A1, **2005**.
- [xiv] M. Bold, C. Lennartz, M. Egen, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat, M. Bäte, C. Neuber, W. Kowalsky, C. Schildknecht (BASF AG), DE 10338550 A1, **2005**.
- [xv] C. Lennartz, A. Vogler, V. Pawlowski (BASF AG), DE 10358665 A1, **2005**. 30
- [xvi] B. Hsich, T. P. S. Thoms, J. P. Chen (Canon KK, Tokyo), US 2006/989273 B2, **2006**.
- [xvii] N. Schulte, S. Heun, I. Bach, P. Stoessel, K. Treacher (Covion Organic Semiconductors), WO 2006/003000 A1, **2006**.
- [xviii] A. Vogler, V. Pawlowski, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat (BASF AG), WO 2006/032449 A1, **2006**.
- [xix] T. K. Hatwar, J. P. Spindler, R. H. Young (Eastman Kodak Co), WO 2006/028546 A1, **2006**.
- [xx] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3625.
- [xxi] H. Araki, K. Tsuge, Y. Sasaki, S. Ishizaka, N. Kitamura, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10032. 40
- [xxii] A. Rössler, G. Skillas, S. E. Pratsinis, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *35*, 32.
- [xxiii] Y. Sun, K. Ye, H. Zhang, J. Zhang, L. Zhao, B. Li, G. Yang, B. Yang, Y. Wang, S.-W. Lai, C.-M. Che, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5738.
- [xxiv] Y. Chen, J. F. Gerald, L. T. Chadderton, L. Chaffron, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 2782.

【図1A】

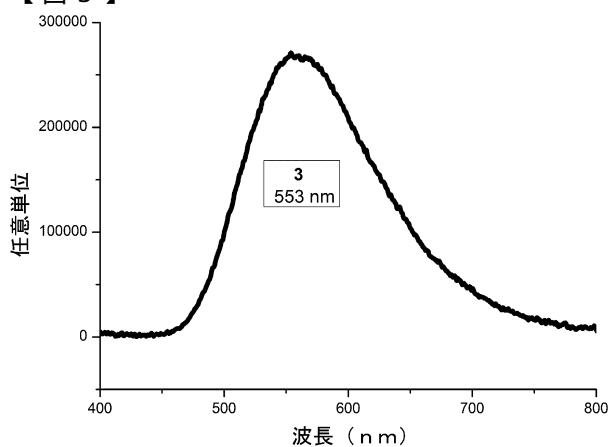
Figure 1A



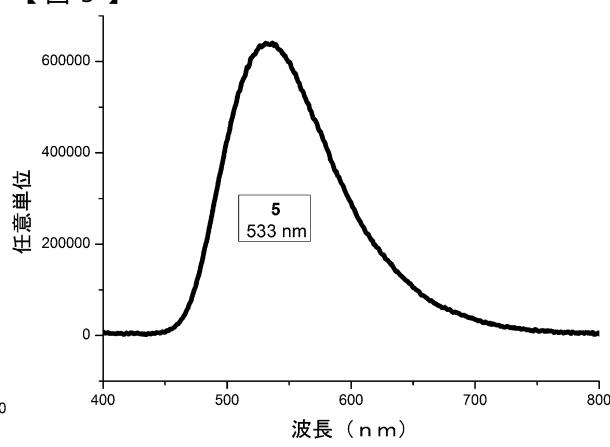
【図1B】



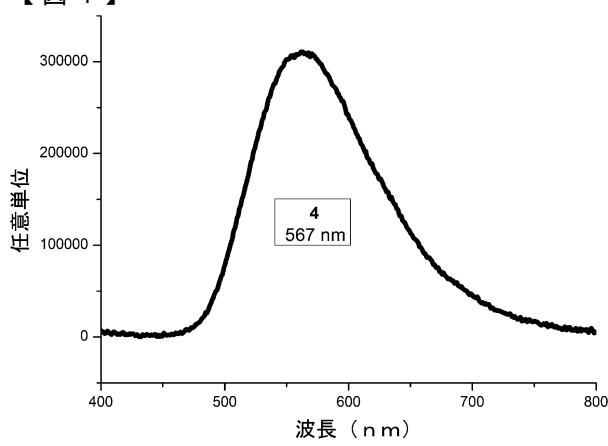
【図3】



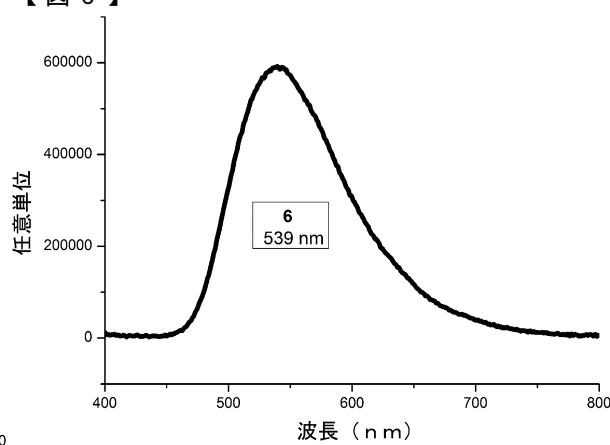
【図5】



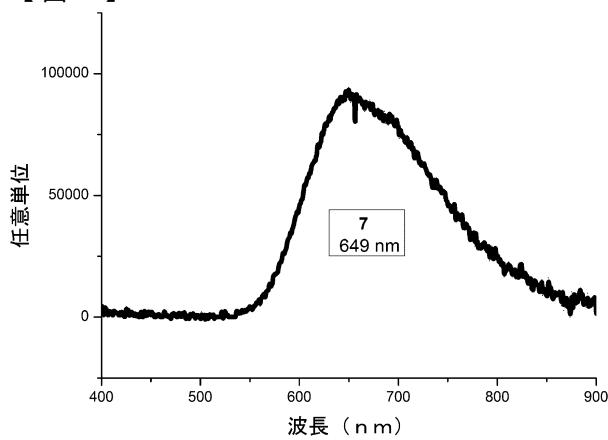
【図4】



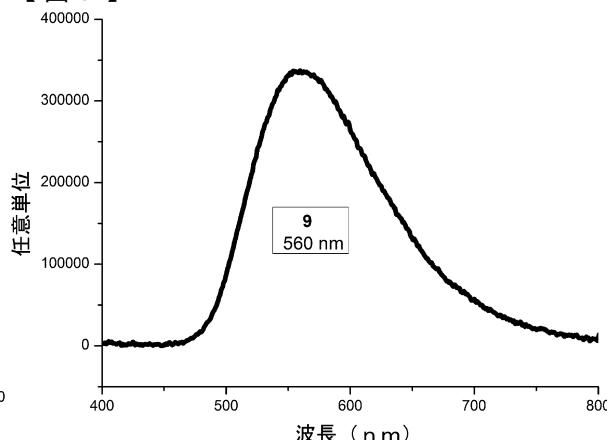
【図6】



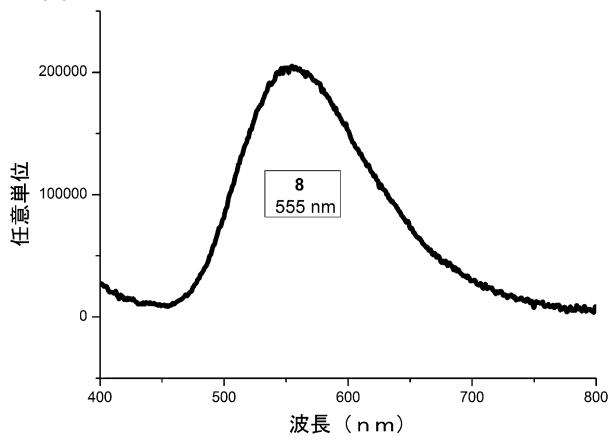
【図7】



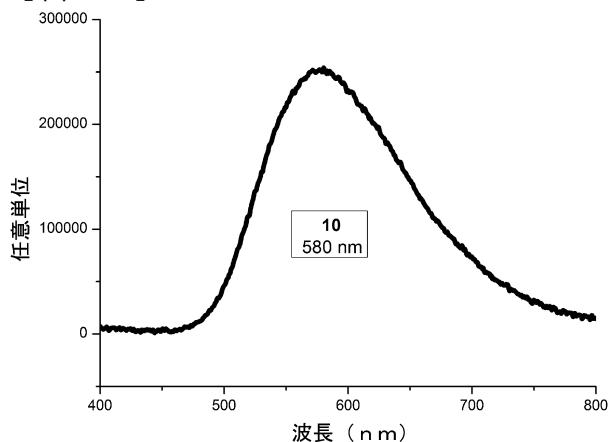
【図9】



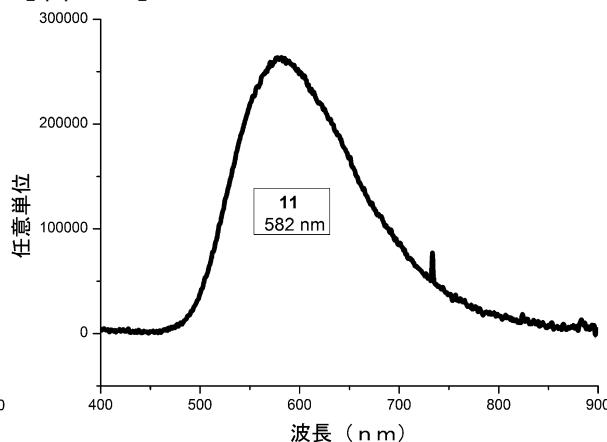
【図8】



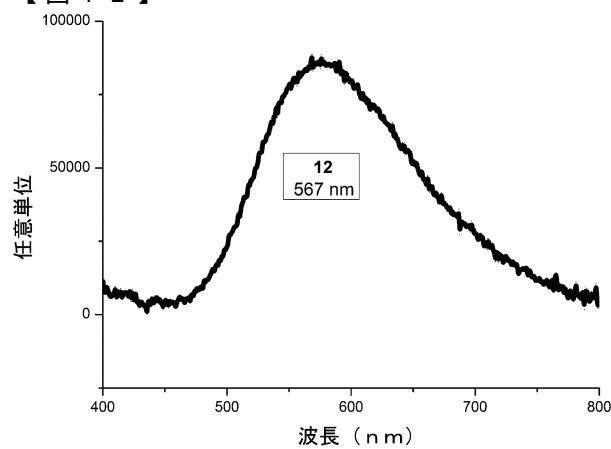
【図10】



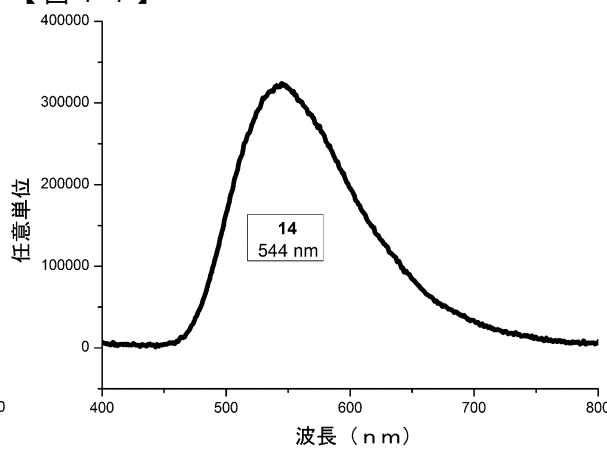
【図11】



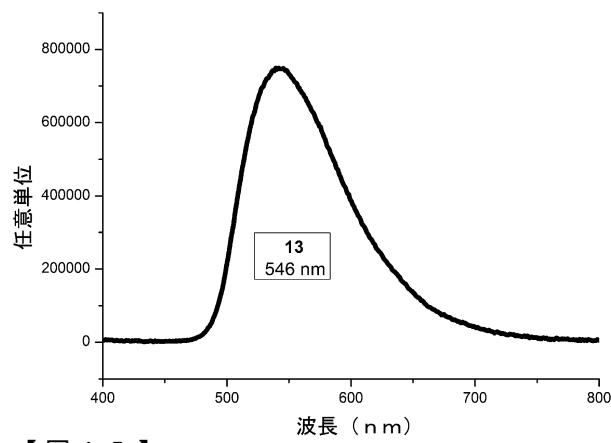
【図12】



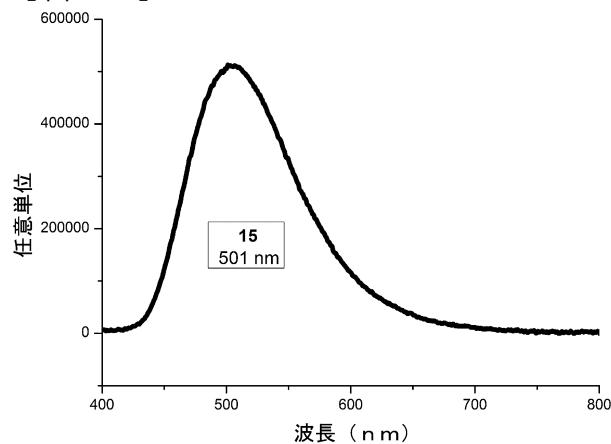
【図14】



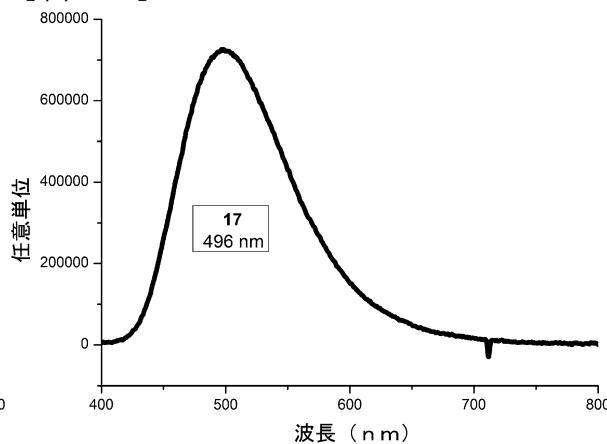
【図13】



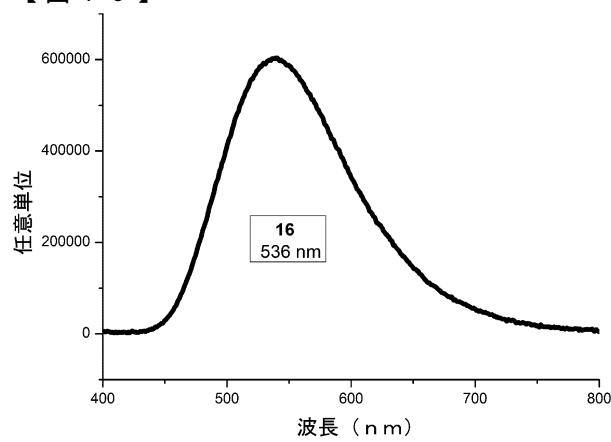
【図15】



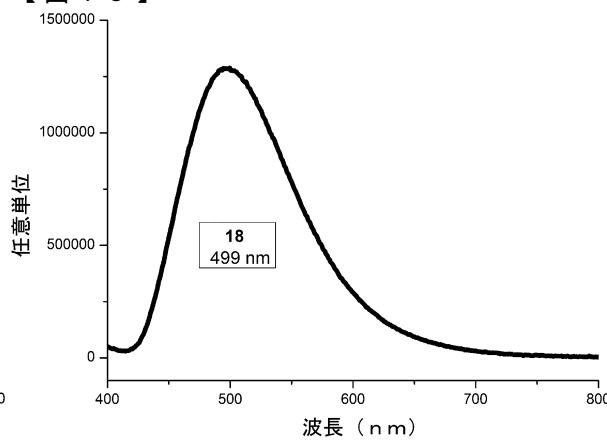
【図17】



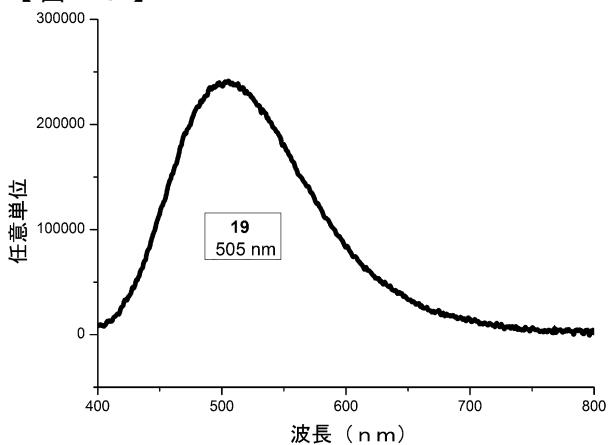
【図16】



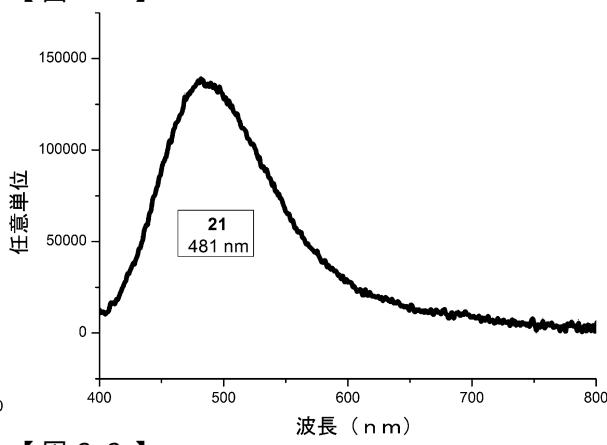
【図18】



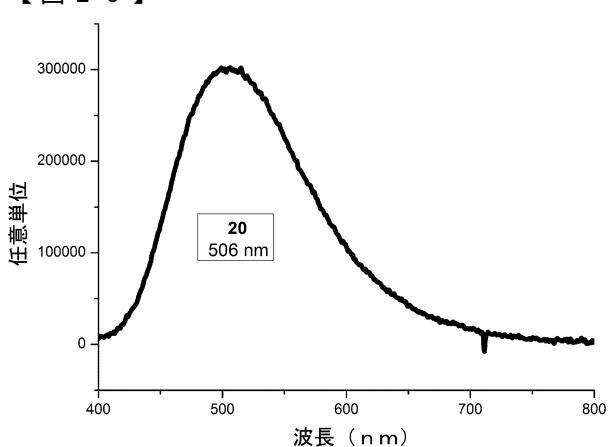
【図19】



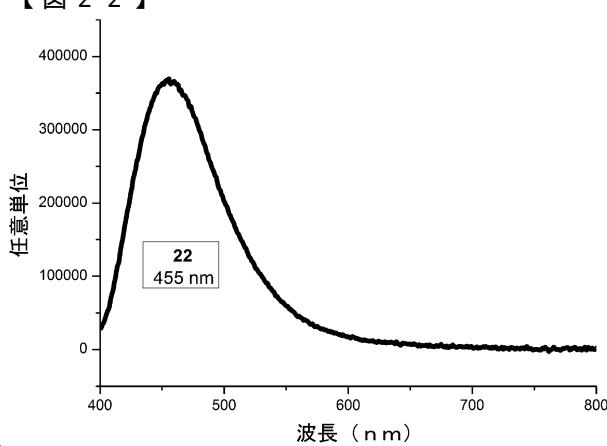
【図21】



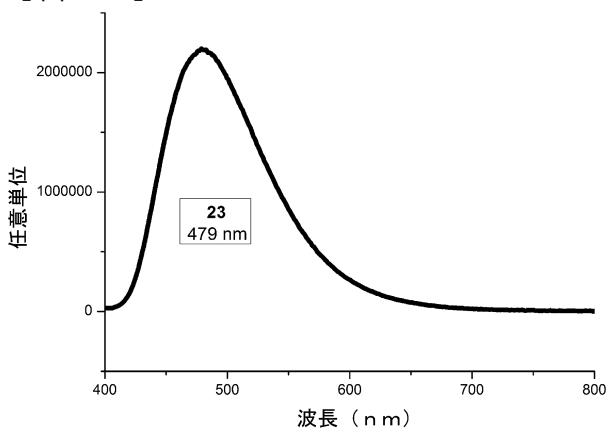
【図20】



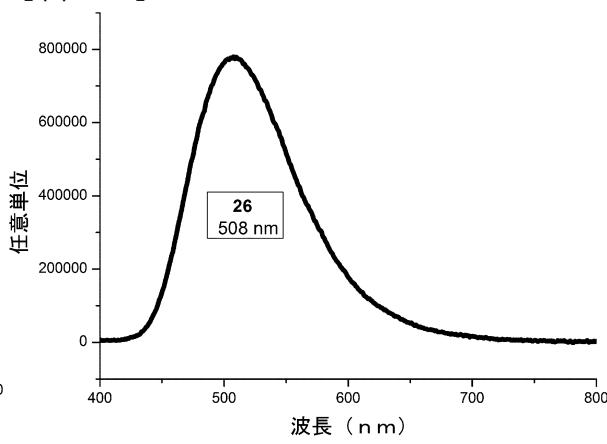
【図22】



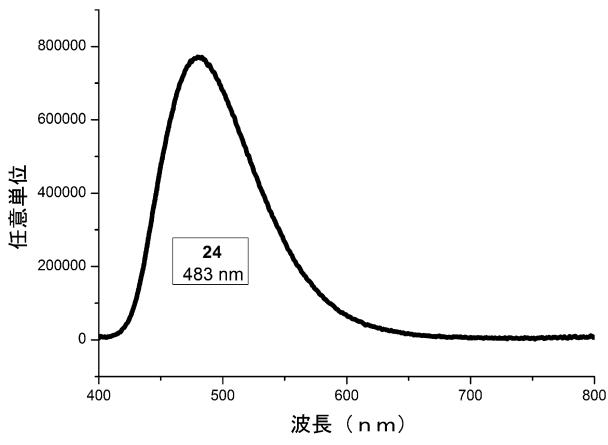
【図23】



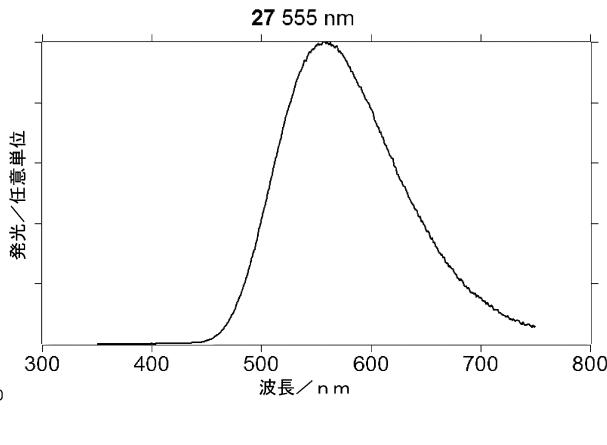
【図25】



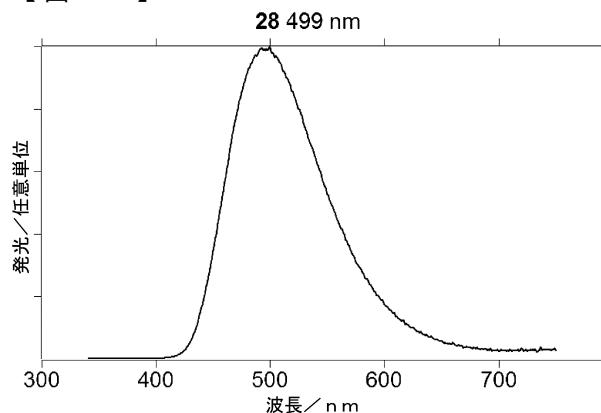
【図24】



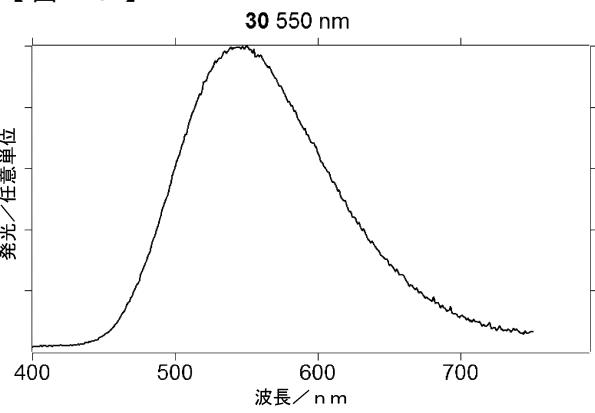
【図26】



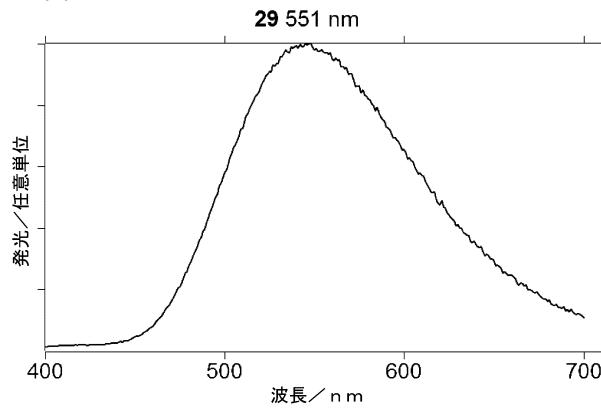
【図27】



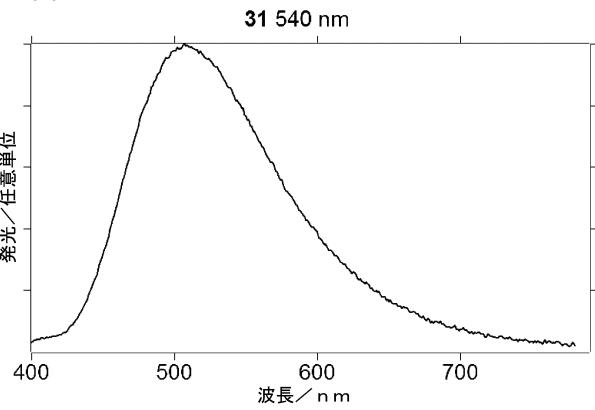
【図29】



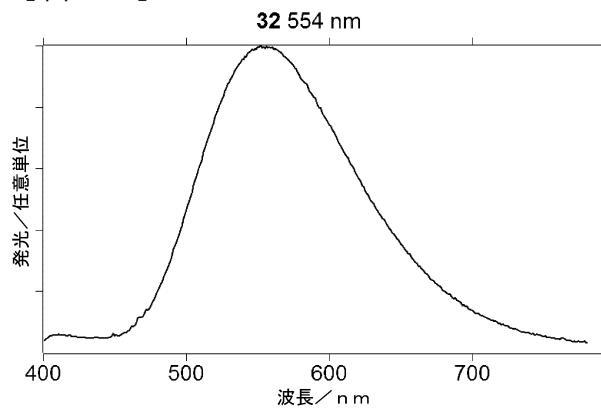
【図28】



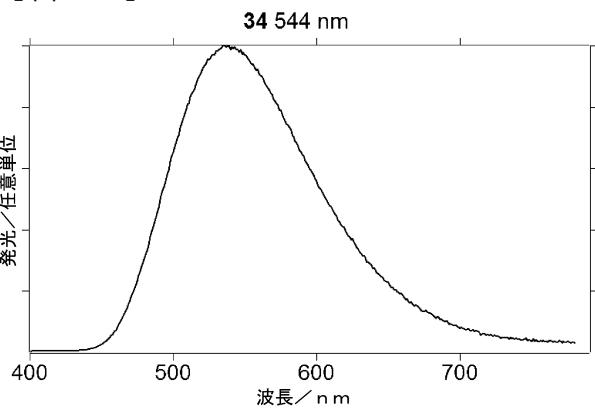
【図30】



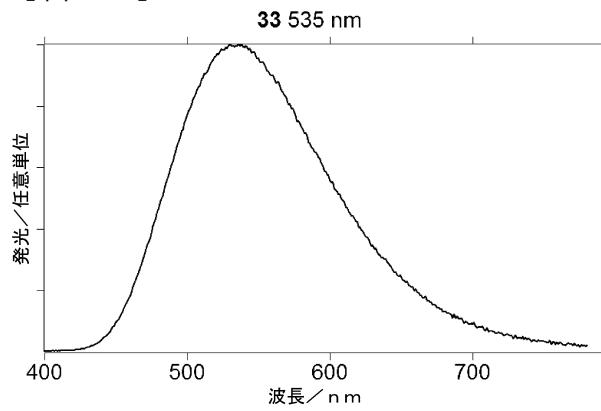
【図31】



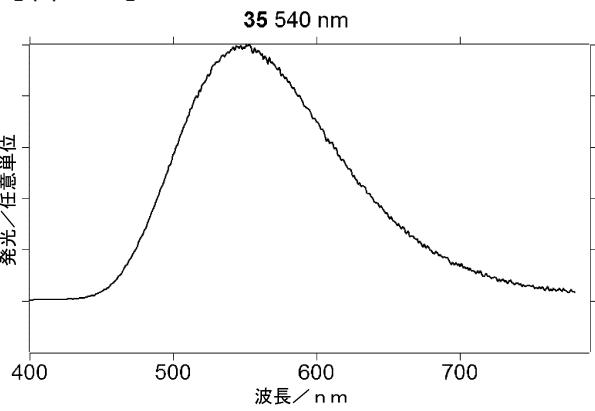
【図33】



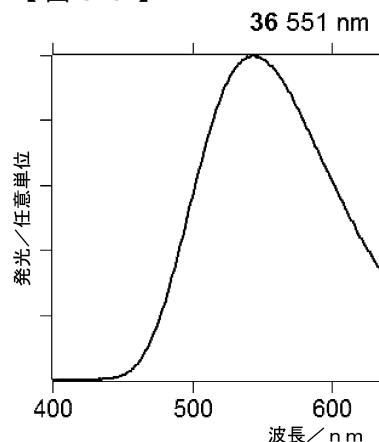
【図32】



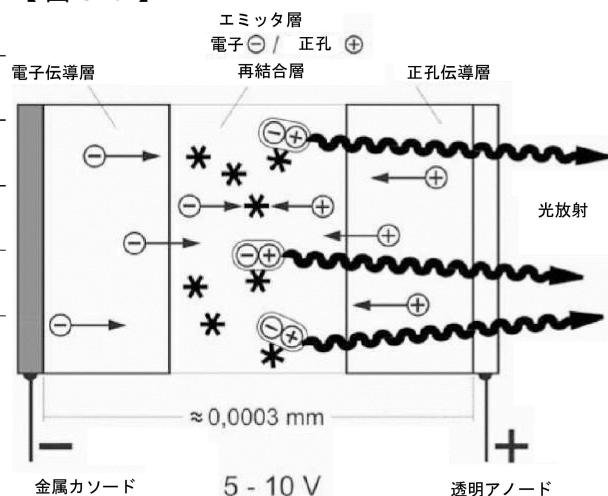
【図34】



【図35】



【図36】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 F	9/46 (2006.01)	C 0 7 F	9/46
C 0 7 F	9/48 (2006.01)	C 0 7 F	9/48
C 0 7 F	9/50 (2006.01)	C 0 7 F	9/50
C 0 7 F	9/62 (2006.01)	C 0 7 F	9/62
C 0 7 F	9/6506 (2006.01)	C 0 7 F	9/6506
C 0 7 F	9/6518 (2006.01)	C 0 7 F	9/6518
C 0 7 F	9/6539 (2006.01)	C 0 7 F	9/6539
C 0 7 F	9/653 (2006.01)	C 0 7 F	9/653
C 0 7 F	9/6561 (2006.01)	C 0 7 F	9/6561
C 0 7 F	9/6512 (2006.01)	C 0 7 F	9/6512
C 0 7 F	9/6509 (2006.01)	C 0 7 F	9/6509
C 0 7 F	9/655 (2006.01)	C 0 7 F	9/655
C 0 9 K	11/06 (2006.01)	C 0 9 K	11/06
H 0 1 L	51/46 (2006.01)	H 0 1 L	31/04 1 5 4 C
C 0 7 F	1/08 (2006.01)	H 0 5 B	33/22 B
		H 0 5 B	33/22 D
		C 0 7 F	1/08 C

(72)発明者 バウマン・トーマス

ドイツ連邦共和国、7 6 1 3 3 カールスルーエ、オットー - ザックス - ストラーセ、2

(72)発明者 グラーブ・トビアス

ドイツ連邦共和国、7 6 1 3 3 カールスルーエ、アーマーリエンストラーセ、1 4 ア-

(72)発明者 フォルツ・ダーニエール

ドイツ連邦共和国、7 6 1 3 7 カールスルーエ、ローンストラーセ、7

(72)発明者 シインク・ダーニエール

ドイツ連邦共和国、7 6 6 4 6 ブルーフザール、レーゼルフェヴェーク、9

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 0 / 1 4 9 7 4 8 (WO , A 1)

特表2 0 1 4 - 5 2 7 0 3 0 (JP , A)

米国特許出願公開第2 0 0 6 / 0 0 7 3 3 6 0 (US , A 1)

米国特許出願公開第2 0 0 6 / 0 1 0 5 2 0 2 (US , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 7 F	9 / 0 0
C 0 9 K	1 1 / 0 0
H 0 1 L	5 1 / 0 0
H 0 5 B	3 3 / 0 0
C 0 7 F	1 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)	