

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6253577号
(P6253577)

(45) 発行日 平成29年12月27日 (2017.12.27)

(24) 登録日 平成29年12月8日 (2017.12.8)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 F 9/6518 (2006.01)	C O 7 F 9/6518
C O 8 J 3/24 (2006.01)	C O 8 J 3/24 C E R
C O 7 F 9/653 (2006.01)	C O 8 J 3/24 C E Z
H O 1 L 51/50 (2006.01)	C O 7 F 9/653
H O 5 B 33/10 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B
請求項の数 7 (全 33 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2014-517846 (P2014-517846)	(73) 特許権者	513284771
(86) (22) 出願日	平成24年7月9日 (2012.7.9)		サイノーラ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシ
(65) 公表番号	特表2014-529577 (P2014-529577A)		ュレンクテル・ハフツング
(43) 公表日	平成26年11月13日 (2014.11.13)		ドイツ連邦共和国、76646 ブルッフ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/063446		ザール、ヴェルナー・フォン・ジーメンス
(87) 国際公開番号	W02013/007709		ーストラーセ、2-6
(87) 国際公開日	平成25年1月17日 (2013.1.17)	(74) 代理人	100069556
審査請求日	平成27年6月12日 (2015.6.12)		弁理士 江崎 光史
(31) 優先権主張番号	11173374.7	(74) 代理人	100111486
(32) 優先日	平成23年7月8日 (2011.7.8)		弁理士 鍛冶澤 實
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100139527
(31) 優先権主張番号	11175122.8		弁理士 上西 克礼
(32) 優先日	平成23年7月22日 (2011.7.22)	(74) 代理人	100164781
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 虎山 一郎
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ネットワークにおける有機金属錯体の架橋及び安定化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機遷移金属錯体を多次元ネットワークに架橋するための方法であって、

- 有機遷移金属錯体の形態の第1反応体及び
- 多次元ネットワークの形成用の第2反応体

を含む第1反応を実施することを含み、

ここで、該遷移金属錯体は、該反応の間に、共有結合の形成により、形成しつつある多次元ネットワークに架橋し、

- 該遷移金属錯体は、該遷移金属錯体を多次元ネットワークに共有結合させるための第1アンカー基種の少なくとも2個のアンカー基を有し、

- 該第2反応体は、第2アンカー基種の少なくとも1個のアンカー基を有し、

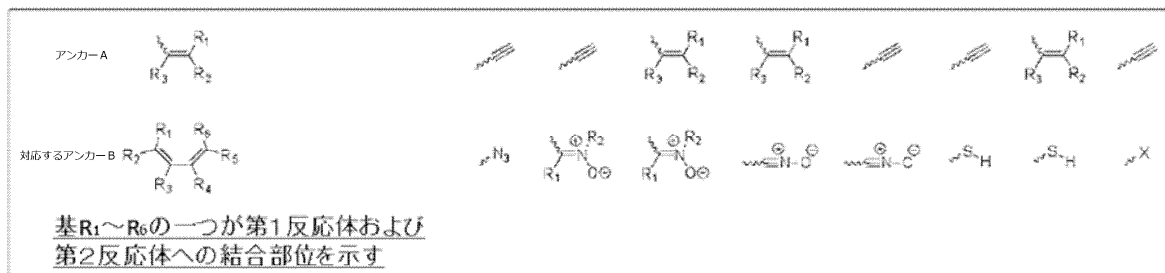
該遷移金属錯体の架橋は、該遷移金属錯体の少なくとも2個の第1アンカー基と第2反応体の1個の第2アンカー基とがそれぞれ反応することにより進行し、

- 該架橋は（共）重合ではなく、しかも

- 該第2反応体及び該第1反応体は同一ではなく、

前記第1及び第2アンカー基種が下記の化学式に示された対応対から選択され

【化 1】



(ここで、波線は第1反応体または第2反応体への結合部位を示し、

$R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン又は置換基であって、置換基としては、酸素を介して結合するもの($-OR^*$)、窒素を介して結合するもの($-NR^*_2$)又はケイ素原子を介して結合するもの($-SiR^*_3$)、又はアルキル(また分岐又は環状)、アリール、ヘテロアリール、アルケニル、アルキニル基、又は、ハロゲン若しくは重水素、アルキル基(また分岐又は環状)から選択される置換基を有する置換アルキル(また分岐又は環状)、アリール、ヘテロアリール又はアルケニル基、又は、さらには、アミン、カルボニル、カルボキシレート及びそれらのエステルから選択されるドナー及びアクセプター基、又は CF_3 基であり、さらに、 $R_1 \sim R_6$ は、環系となることもでき；

R^* = 水素、ハロゲン又は重水素、並びに、アルキル(また分岐又は環状)、アリール、ヘテロアリール、アルケニル、アルキニル基、又は、ハロゲン若しくは重水素、アルキル基(また分岐又は環状)から選択される置換基を有する置換アルキル(また分岐又は環状)、アリール、ヘテロアリール又はアルケニル基、並びに、さらに、アミン、カルボキシレート及びそれらのエステルから選択されるドナー及びアクセプター基、並びに CF_3 基よりなる群から選択される有機基であり；

X = ハロゲン、 OSO_2Me 、 OSO_2 トリル、 OSO_2CF_3 であり)

前記反応が該反応の触媒作用のための触媒の存在下で生じ、前記遷移金属錯体が該触媒を含む、前記方法。

【請求項 2】

架橋有機遷移金属錯体を有する前記形成された多次元ネットワークが不溶性である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記第 2 反応体がモノマー、オリゴマー及びポリマーよりなる群から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 1 反応体、前記第 2 反応体の他にはいかなる追加の反応体も前記反応に関与しない、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

架橋有機遷移金属錯体の層の生成方法であって、次の工程：

- 有機遷移金属錯体の形態の第 1 反応体と
- 多次元ネットワークの形成用の第 2 反応体と

の反応混合物を固体支持体上に塗布することを含み、

ここで、該遷移金属錯体は、該第 1 反応体と該第 2 反応体との反応の間に、共有結合の形成による多次元ネットワークの形成中に架橋し、

- 該遷移金属錯体は、該遷移金属錯体を該多次元ネットワークに共有結合させるための第 1 アンカー基種の少なくとも 2 個のアンカー基を有し、

- 該第 2 反応体は、第 2 アンカー基種の少なくとも 1 個のアンカー基を有し、

該遷移金属錯体の架橋は、該遷移金属錯体の少なくとも 2 個の第 1 アンカー基と該第 2 反応体の 1 個の第 2 アンカー基とがそれぞれ反応することにより生じ、

- 該架橋は(共)重合ではなく、しかも

10

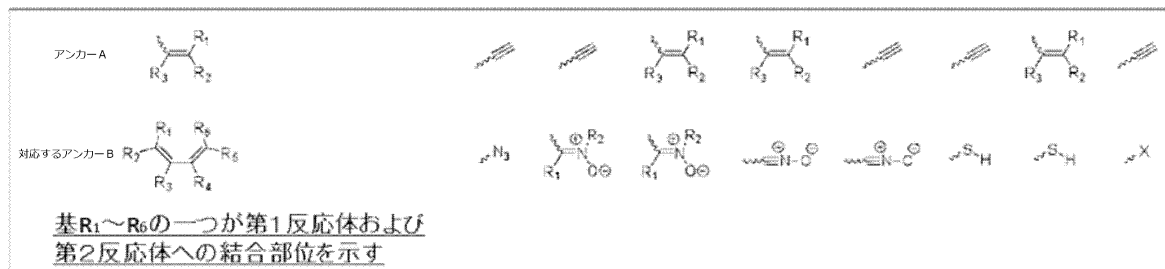
20

30

40

50

- 該第 2 反応体及び該第 1 反応体は同一ではなく、
前記第 1 及び第 2 アンカー基種が下記の化学式に示された対応対から選択され
【化 2】



10

(ここで、波線は第 1 反応体または第 2 反応体への結合部位を示し、
 $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン又は置換基であって、置換基としては、酸素を介して結合するもの ($-OR^*$)、窒素を介して結合するもの ($-NR^*_2$) 又はケイ素原子を介して結合するもの ($-SiR^*_3$)、又はアルキル (また分岐又は環状)、アリール、ヘテロアリール、アルケニル、アルキニル基、又は、ハロゲン若しくは重水素、アルキル基 (また分岐又は環状) から選択される置換基を有する置換アルキル (また分岐又は環状)、アリール、ヘテロアリール又はアルケニル基、又は、さらには、アミン、カルボニル、カルボキシレート及びそれらのエステルから選択されるドナー及びアクセプター基、又は CF_3 基であり、さらに、 $R_1 \sim R_6$ は、環系となることもでき、
 $R^* =$ 水素、ハロゲン又は重水素、並びに、アルキル (また分岐又は環状)、アリール、ヘテロアリール、アルケニル、アルキニル基、又は、ハロゲン若しくは重水素、アルキル基 (また分岐又は環状) から選択される置換基を有する置換アルキル (また分岐又は環状)、アリール、ヘテロアリール又はアルケニル基、並びに、さらに、アミン、カルボキシレート及びそれらのエステルから選択されるドナー及びアクセプター基、並びに CF_3 基よりなる群から選択される有機基であり、
 $X =$ ハロゲン、 OSO_2Me 、 OSO_2 トリル、 OSO_2CF_3 であり)
前記反応が該反応の触媒作用のための触媒の存在下で生じ、前記遷移金属錯体が該触媒を含む、前記方法。

20

【請求項 6】

30

少なくとも一つの金属中心と少なくとも 1 個の配位子とを有する有機遷移金属錯体の、該有機遷移金属錯体の形態の第 1 反応体を多次元ネットワークの形成用の第 2 反応体に架橋させるための使用であって、

ここで、該遷移金属錯体は、架橋のための第 2 アンカー基種の第 2 アンカー基との反応のための第 1 アンカー基種の 2 個の第 1 アンカー基を有し、前記第 2 反応体は第 2 アンカー基種の前記第 2 アンカー基を有し、

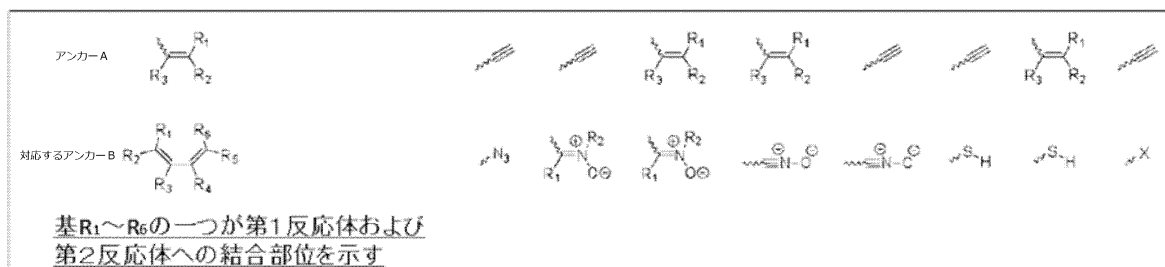
該遷移金属錯体のアンカー基は、架橋反応の間に、多次元ネットワークの形成用の第 2 反応体のアンカー基に共有結合を形成し、

該第 2 反応体及び該第 1 反応体は同一ではなく、該架橋は (共) 重合ではない、

前記第 1 及び第 2 アンカー基種が下記の化学式に示された対応対から選択され

40

【化 3】



(ここで、波線は第 1 反応体または第 2 反応体への結合部位を示し、

50

R 1 ~ R 6 は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン又は置換基であって、置換基としては、酸素を介して結合するもの (- O R ^{*})、窒素を介して結合するもの (- N R ^{*} ₂) 又はケイ素原子を介して結合するもの (- S i R ^{*} ₃)、又はアルキル (また分岐又は環状)、アリ - ル、ヘテロアリ - ル、アルケニル、アルキニル基、又は、ハロゲン若しくは重水素、アルキル基 (また分岐又は環状) から選択される置換基を有する置換アルキル (また分岐又は環状)、アリ - ル、ヘテロアリ - ル又はアルケニル基、又は、さらには、アミン、カルボニル、カルボキシレート及びそれらのエステルから選択されるドナー及びアクセプター基、又は C F ₃ 基であり、さらに、R 1 ~ R 6 は、環系となることもでき、

R * = 水素、ハロゲン又は重水素、並びに、アルキル（また分岐又は環状）、アリール、ヘテロアリール、アルケニル、アルキニル基、又は、ハロゲン若しくは重水素、アルキル基（また分岐又は環状）から選択される置換基を有する置換アルキル（また分岐又は環状）、アリール、ヘテロアリール又はアルケニル基、並びに、さらに、アミン、カルボキシレート及びそれらのエステルから選択されるドナー及びアクセプター基、並びにCF₃基よりなる群から選択される有機基であり；

X = ハロゲン、OSO₂Me、OSO₂トリル、OSO₂CF₃であり)

前記反応が該反応の触媒作用のための触媒の存在下で生じ、前記遷移金属錯体が該触媒を含む、前記使用。

【請求項 7】

有機遷移金属錯体を多次元ネットワークに架橋させるための方法であって、

- 有機遷移金属錯体の形態の第1反応体及び
- 多次元ネットワークの形成用の第2反応体

を含む第 1 反応を実施することを含み、

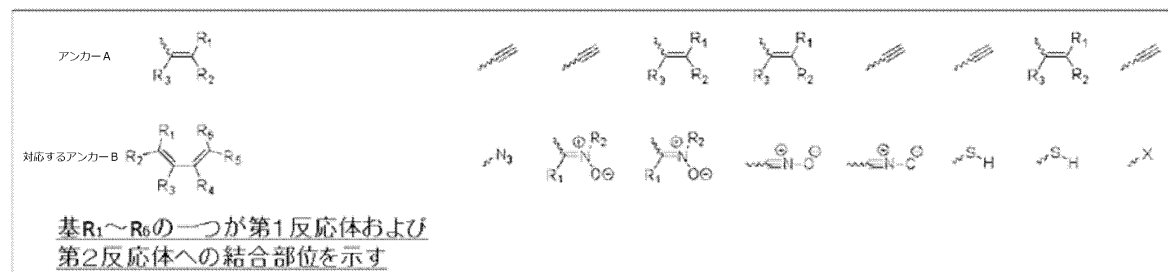
該遷移金属錯体は、該反応の間に、共有結合の形成により、形成しつつある多次元ネットワークに架橋し、

- 該金属錯体は、第 1 アンカー基種の少なくとも 2 個の第 1 アンカー基を有し、
- 該第 2 反応体は、第 1 アンカー基種の第 1 アンカー基を有し、

該金属錯体の架橋を、遷移金属錯体の第1アンカー基と第2アンカー基種の2個の第2アンカー基を有する第3反応体との反応及び第2反応体の第1アンカー基と該第3反応体の第2アンカー基との反応により実施し、ここで、該第3反応体のこれらのアンカー基のそれぞれは、1個の第1アンカー基とそれぞれ共有結合を形成し、

前記第 1 及び第 2 アンカー基種が下記の化学式に示された対応対から選択され

【化 4】



(ここで、波線は第 1 反応体または第 2 反応体への結合部位を示し、

R 1 ~ R 6 は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン又は置換基であって、置換基としては、酸素を介して結合するもの (- O R ^{*})、窒素を介して結合するもの (- N R ^{*} ₂) 又はケイ素原子を介して結合するもの (- S i R ^{*} ₃)、又はアルキル (また分岐又は環状)、アリ - ル、ヘテロアリ - ル、アルケニル、アルキニル基、又は、ハロゲン若しくは重水素、アルキル基 (また分岐又は環状) から選択される置換基を有する置換アルキル (また分岐又は環状)、アリ - ル、ヘテロアリ - ル又はアルケニル基、又は、さらには、アミン、カルボニル、カルボキシレート及びそれらのエステルから選択されるドナー及びアクセプター基、又は C F ₃ 基であり、さらに、R 1 ~ R 6 は、環系となることもでき、

R^{*} = 水素、ハロゲン又は重水素、並びに、アルキル（また分岐又は環状）、アリール、

ヘテロアリール、アルケニル、アルキニル基、又は、ハロゲン若しくは重水素、アルキル基（また分岐又は環状）から選択される置換基を有する置換アルキル（また分岐又は環状）、アリール、ヘテロアリール又はアルケニル基、並びに、さらに、アミン、カルボキシレート及びそれらのエステルから選択されるドナー及びアクセプター基、並びに CF_3 基よりなる群から選択される有機基であり；

$\text{X} = \text{ハロゲン}$ 、 OSO_2Me 、 OSO_2 トリル、 OSO_2CF_3 であり）、

第3反応体は前記アンカー基を有するアルキル鎖、アリアル、ヘテロアリアル、アルケニル、アルキニル、トリアルキルシリルまたはトリアリアルシリル基である、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、有機金属錯体及びそれらの多次元ネットワークへの架橋に関する。特に、本発明は、共有結合の形成により多次元ネットワークに架橋する有機遷移金属錯体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

概説

燐光性遷移金属錯体は、それらの特性のため、OLEDなどのオプトエレクトロニック部品における非常に効率的な発光体としてますます重要になっている。遷移金属原子（重金属原子）により誘導されるスピン軌道結合は、励起一重項状態から三重項状態へと系間交差速度を増大させるため、発光のために一重項の励起子のみならず三重項励起子を使用し、それによって理論上達成可能な100%内部量子効率を可能にする。

20

【0003】

これらの燐光性染料は、通常、好適なエネルギー的に調節されたホスト材料に導入される。この目的のためにポリマー構造が特に好適である。というのは、溶液からの液体処理によって処理するのが容易だからである。理想的には、これらは、望ましくない発光減少下での望ましくない濃度消光プロセス及び三重項-三重項消滅、電荷担体の注入及び輸送の増加並びに発光体分子上で直接的に組み換えが起こる可能性の増大を防ぐために染料分子の空間分離などの追加の機能を満たさなければならない。

【0004】

30

したがって、好適なポリマーホスト構造と統計学的にブレンドされた好適な発光体化合物及びさらには挿入された電荷輸送分子との組み合わせは、ポリマー発光ダイオード（PLED）の製造のために広く使用されている方法を代表する。この方法で製造されたOLED部品が大部分高い効率を有しているにしても、これらの混合系は、望ましくない層分離、凝集又は結晶化プロセスを受ける場合があるところ、これらは、部品の容量及び寿命に悪影響を及ぼす。したがって、電荷輸送及び発光などの様々な機能を満たすと同時に液体プロセスの利点を使用する、適した（コ）ポリマーを製造することに着実に興味が増している。

【0005】

遷移金属錯体が直接結合した燐光性ポリマーの合成のために、原則として2つの異なる経路が利用可能である：一方では、前に製造された、官能基を有するポリマーに金属錯体を結合させること（「ポリマーでの錯化」）及び他方では、金属錯体を保持する、対応するモノマーの重合（「錯体モノマーの重合」）。

40

【0006】

第1の戦略は、大量の様々な金属錯体をポリマーに基本的に結合させるモジュラー設計を可能にし、かつ、利点として、例えばGPC及びNMRなどの一般的なポリマー分析によって、前に合成された金属を有しないポリマーの広範囲にわたるより詳細な分析を有する。さらに、最終ポリマー中における金属錯体の量は、可能な配位部位を注意深く調節することによって変更できる。実際の重合反応に直交する官能化方法を使用することが、モジュラーポスト重合方法の成功にとって必要である。

50

【0007】

第2の経路の利点は、一般的な重合方法を使用することによって金属錯体の制御構造及び量的な官能化からなるが、これは、対応する金属錯体官能化モノマーに部分的に調節しなければならず、しかも、一般的な分析方法によるその正確なキャラクタリゼーションが、結合した金属錯体のため多くの場合可能ではない。

【0008】

両方の方法は、効率的な発光体錯体がポリマーホストシステムに結合するため、液体処理に適用できるという共通点を有する。それにもからかわらず、見込まれる多層配置という不利益を受ける：ポリマーの低コスト液体処理は、所定の薄層の単純な連続適用を可能にしない。これは、ポリマー材料の一般的な溶解度のためである。比較的多量の溶媒が所望の材料の厚みにとって必要であり、また、既に乾燥した層は、後の層の適用中に再度部分的に溶解し、それによって必要な層配置が再度破壊される。

【0009】

この問題に対する従前の解決策は、ネガティブフォトレジスト様の特性を有する架橋性材料を開発することであり、この材料は、光又は熱処理にさらされることにより溶液の沈着後に架橋するため、不溶性の層を形成する。Frechet及び共同研究者は、例えば、2個の架橋可能なビニルベンジルエーテル単位を有し、180 に加熱することにより完全に架橋できる、液体処理可能な燐光性OLEDに適用するための多数の架橋性ヘテロレプティックIr(III)錯体を報告した(Multifunctional Crosslinkable Iridium Complexes as Hole Transporting/Electron Blocking and Emitting Materials for Solution-Processed Multilayer Organic Light-Emitting Diodes, Biwu Ma, Bumjoon J. Kim, Daniel A. Poulsen, Stefan J. Pastine, Jean M. J. Frechet, Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 1024-1031)。架橋した薄膜は、高い耐溶媒性及びフィルム形成のために非常に良好な特性を示し、様々な層の連続液体処理により多層システムの原理的な製造を可能にする。しかし、このアプローチは、明確な金属錯体官能化ポリマーの確立を示さない。というのは、この重合は、熱的プロセスのみによって進行し、完全に非制御だからである。例えば、制御重合方法によりポリマーの分子量、鎖長及び多分散度を正確に調節して、標準化された液体処理の要件に従って再現可能に操作し、調節を行うことは可能ではない。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Biwu Ma, Bumjoon J. Kim, Daniel A. Poulsen, Stefan J. Pastine, Jean M. J. Frechet, Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 1024-1031

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0011】

説明

第1の態様では、本発明は、(好ましくは不溶性の)多次元ネットワークに架橋される有機遷移金属錯体の製造方法に関する。この方法は、有機金属錯体の形態の第1反応体と第2反応体(該第1反応体とは異なる)との反応を含む、第1反応を実施することからなる。この第2反応体は、多次元ネットワークの形成に役立つ。

【0012】

この第1反応の間に、金属錯体は、共有結合の形成により多次元ネットワークに架橋される、すなわち遷移金属錯体の配位子と、第2反応体から得られる多次元ネットワークとの少なくとも2個の結合が形成される。これは、最も単純な形状では、2つのネットワー

クストリングが少なくとも1個の遷移金属錯体によって結合し、少なくとも1個の配位子を介してストリングの一つと共にそれぞれ少なくとも一つの共有結合を形成するはしご型（二次元）構造であることができる。ここで、共有結合とは、非金属元素間での結合を意味する。さらに、第1反応の生成物として、可変数のネットワークストリングと架橋する金属錯体を含む複雑な三次元ネットワークが可能である。こうして、架橋した金属錯体は多次元ネットワーク中に固定化される。

【0013】

有機遷移金属錯体の、多次元ネットワークの形成に好適な第2反応体への共有結合については、異なる戦略が利用できる。通常、互いに共有化学結合を形成することのできる、対応する化学基の対を使用する。これらの化学基（ここでは、アンカー基ともいう）は、第1アンカー基種又は第2アンカー基種に属し、ここで、第1アンカー基種のアンカー基は、第2アンカー基種のアンカー基と共有結合を形成することができる。しかし、第1アンカー基種のアンカー基は、それら自身の間では共有結合を形成することができず、また、第2アンカー基種のアンカー基は、それら自体の間で共有結合を形成することができない。架橋は、数種のモノマーが互いに架橋する（共）重合ではない。

【0014】

有機遷移金属錯体を第2反応体に共有結合させる第1の好ましい戦略によれば、遷移金属錯体は、遷移金属錯体の少なくとも2個の配位子を多次元ネットワークと一緒に共有結合させる機能を果たす第1アンカー基種の少なくとも2個のアンカー基を有する。第2反応体は、第2反応体を遷移金属錯体の第1アンカー基に結合させるのに好適な第2アンカー基種の少なくとも1個のアンカー基を含む。遷移金属錯体の多次元ネットワークへの架橋は、遷移金属錯体の少なくとも2個のアンカー基と、第2反応体の1個の第2アンカー基とをそれぞれ反応させることによって実施される。

【0015】

有機遷移金属錯体の第2反応体への共有結合の第2戦略によれば、第3反応体（「スペーサー」分子ということもできる）は、第1反応に関与する。

【0016】

したがって、遷移金属錯体は、遷移金属錯体の少なくとも2個の配位子をマトリックスに第2アンカー基によって一緒に共有結合させるのに好適な第1アンカー基種の少なくとも2個のアンカー基を有する。第2反応体は、第2反応体を第2アンカー基に結合させるのに役立つ、第1アンカー基種のアンカー基を有するため、遷移金属錯体は、第2反応体には直接結合できない。金属錯体の少なくとも1個の配位子と第2反応体との共有結合の形成について、第3反応体を添加することができ、ここで、第3反応体のこれらのアンカー基のそれぞれは、1個の第1アンカー基のそれぞれと共有結合を形成することができる第2アンカー基種の2個のアンカー基を含む（すなわち遷移金属錯体及び第2反応体の）。すなわち、遷移金属錯体の多次元ネットワークへの架橋は、遷移金属錯体のアンカー基と第3反応体との反応及び第2反応体のアンカー基と同じ第3反応体との反応により生じる。

【0017】

第3反応体（「スペーサー」分子）は、例えば、互いに離れた2個の分子部分、例えば、互いに反対の末端で、遷移金属錯体又は第2反応体への結合を仲介する1個のアンカー基をそれぞれ有する所望の鎖長のアルキル鎖であることができる。アルキル鎖の他に、アリール、ヘテロアリール、アルケニル、アルキニル、トリアルキルシリル及びトリアリールシリル基並びに置換アルキル、アリール、ヘテロアリール及びアルケニル基であってハロゲン、低級アルキル基及び/又は電子供与性及び電子求引性基などの置換基を有するもの、並びにアリールアミン、カルバゾール、ベンズイミダゾール、オキサジアゾールなどのような一般的な電荷輸送単位も可能である。また、置換基は、環系になることもできる。

【0018】

好ましくは、金属錯体及び第2反応体は、一般的な有機溶媒（特にOLED部品の製造

10

20

30

40

50

用)に可溶である。アルコールの他に、一般的な有機溶媒としては、エーテル、アルカン並びにハロゲン化脂肪族及び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、キシレン及びテトラヒドロフランが挙げられる。本発明の好ましい実施形態では、有機金属錯体が架橋した形成された多次元ネットワークは不溶性であり、これは、特に、このような多次元ネットワークのいくつかの重複層の構造の形成を簡単な方法で可能にする。

【0019】

第1及び第2アンカー基は、特に、図2に示される化学基の群から選択できる。金属錯体が発光体の場合には、アンカー基は、好ましくは、錯体の発光に影響を及ぼさないために、発光体系には共役しない。

10

【0020】

原則として、配位子である第1アンカー基の少なくとも一つを有するが、ただし主族金属又は半金属を有しない任意の有機遷移金属錯体をこの方法で使用方法を使用することができる。特に、第1アンカー基の他に、金属錯体は、少なくとも一つの金属中心及び少なくとも1個の有機配位子を有する。金属錯体は、単核性又は多核性であることができ(二核性、三核性、四核性など)、かつ、1個又は数個の配位子を保持することができる。これらの配位子は、一座又は多座であることができる。単核性錯体が1個のみ配位子を保持する場合には、配位子は多座である。錯体が中性ではない場合には、好ましくは、ここで説明した第1反応には関与しない対応する対イオンを与えなければならない。

【0021】

20

生じる反応中に、金属中心での配位子は、他の配位子によっては交換又は置換されない。この生じる反応は、もっぱら、配位子で直接又は配位子領域内で生じ、金属錯体のその基礎構造は、変化しないままである。

【0022】

生じる反応は、得られた新規共有結合が好ましくは非金属元素間で形成される共有架橋を伴う。

【0023】

好ましい有機金属錯体は、例えば、OLEDなどのオプトエレクトロニクス部品に適用できる発光素子である。好ましい金属錯体の別の群は、半導体である。このような発光及び半導体金属錯体当該技術分野において知られている。

30

【0024】

金属錯体の少なくとも1個の配位子は、第1アンカー基を有する。まとめると、金属錯体は、好ましくは、1個の配位子で配置できる又は好ましくは金属錯体の2個の配位子に分配される1種のアンカー基種の2個のアンカー基を有する。したがって、金属錯体の数個の配位子が1個又は数個のアンカー基を有し、ここで、金属錯体及び第2配位子でのアンカー基の数が架橋度を決める。

【0025】

多次元ネットワークは二次元又は三次元ネットワークである。三次元ネットワークが好ましい。

【0026】

40

この方法で使用される第2反応体は、モノマー、オリゴマー及びポリマーよりなる群から選択できる。ここで、分子鎖又はネットワークに反応して非分岐又は分岐ポリマーになることができる低分子量の反応性分子をモノマーという。例は、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、テトラフルオロエチレン、アクリル酸メチルエステル、メタクリル酸メチルエステル、ビスフェノールA/ホスゲン、エチレングリコール、テレフタル酸及び有機クロロシランなどの一般的なモノマーである。ここでは、2~30個の構造的に同一又は類似の単位から構成される分子をオリゴマーという。オリゴマーの例は、オリゴエチレン、オリゴプロピレン、オリゴ塩化ビニル、オリゴテトラフルオロエチレン、オリゴアクリル酸メチルエステル、オリゴメタクリル酸メチルエステル、オリゴカーボネート、オリゴエチレングリコール、オリゴエチレンテレフタレート、オリゴ(オルガノ)シロ

50

キサンである。ポリマーは、30個を超える構造的に同一又は類似の単位から構成される分子である。ポリマーの例は、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリカーボネート、ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート、及びポリ(オルガノ)シロキサンである。

【0027】

したがって、ポリマーだけでなく、モノマーの2個以上のアンカー基を有する低分子オリゴマーも、さらなる官能性を錯体の周辺にもたらすことのできる手段によって結合できるところ、これは、有機半導体における電荷移動及び電荷担体の組み換えに関して新たな可能性を開くものである。モノマーという用語には、一実施形態では、例えばホスホアルカン、ホスファゼン、フェロセニルシラン及びフェロセニルホスフィンなどの低分子化合物が含まれる。

10

【0028】

ここで説明する金属錯体の架橋は、錯体が1個のポリマースtringにそれぞれ結合するため、結合した錯体の溶解度特性のみが変化するポリマーへの錯体の挿入とは区別されなければならない。さらに、今日まで、架橋は、金属錯体には結合しないポリマー間でのみ知られており、その際、ポリマーは、常に、架橋反応においてそれら自身と反応するため、ホモ架橋しかしない。これに対し、本発明によれば、架橋は、金属錯体への結合の形成によってのみ開始し、それによって対応するポリマーは金属錯体にヘテロ架橋する。

【0029】

20

言い換えれば、本発明は、一実施形態では、特別な構造のため、金属錯体、例えば高効率発光体金属錯体の、モノマー、オリゴマー又はポリマーなどの官能化第2反応体への共有結合と、その架橋との両方を確保し、それによってその不溶性に至る材料、特に液体処理可能なオプトエレクトロニック材料に関する。

【0030】

本発明の好ましい実施形態では、金属錯体、第2反応体及び随意に第3反応体の他に、第4反応体を方法の第1反応で使用し、ここで、第4反応体はホール又は電子伝導性化学基及び/又は電荷ブロッキング化学基であり、これらは、電荷輸送単位又は電荷ブロッキング単位としても架橋できる。ホール又は電子伝導性化学基の例は、N, N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N, N'-ビス(フェニル)ベンジジン、N, N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N, N'-ビス(フェニル)-2, 2'-ジメチルベンジジンなどのアリールアミン、4, 4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ビスフェニル、1, 3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼンなどのカルバゾール、1, 3, 5-トリス(1-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール-2-イル)ベンゼンなどのベンズイミダゾール、2-(4-ビスフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールなどのオキサジアゾール、3-(4-ビスフェニル)-4-フェニル-5-t-ブチルフェニル-1, 2, 4-トリアゾール、4-(ナフタレン-1-イル)-3, 5-ジフェニル-4H-1, 2, 4-トリアゾールなどのトリアゾールである。

30

【0031】

また、第4反応体は、金属錯体又は第2反応体に結合すべきかどうかに応じて、多次元ネットワークへの結合のための第1及び/又は第2アンカー基種の少なくとも1個のアンカー基も含む。

40

【0032】

本発明は、1個又は数個の金属及び1個の少なくとも二座又は数個の単座若しくは多座配位子からなる、モノマー、オリゴマー及びポリマーによる金属錯体の安定化及び架橋方法にある。本発明によれば、有機金属錯体及び第2反応体は、反応の進行中に可能な限り迅速かつ完全に互いに共有結合する、(第1又は第2)アンカー基種の相補的な化学アンカーを保持する。それによって、例えば、発光性又は半導性金属錯体を、対応部品の寿命及び長時間の安定性を増大させるように、例えば有機エレクトロニクスへの適用のために固定化できる。

50

【0033】

好ましいのは、特異的に進行しかつ単一の生成物をもたらす、当該技術分野において「クリック化学」と呼ばれるエネルギー的に有利な反応である（H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int.* 著, 2001, 40, 2004 - 2021）。したがって、「クリック化学」は、高収率で実施でき、広範囲の用途に適用でき、（立体）特異的に進行し、単純な反応条件を含み（好ましくは水及び酸素に反応しにくい）、容易に除去できる、可能な限り無毒性の副生成物及び試薬を含み（仮にあったとしても）、水などの環境に優しく及び／又は容易に除去できる溶媒中で若しくは溶媒なしで進行し、及び／又は単純な精製（抽出、層分離、蒸留又は結晶化、好ましくはクロマトグラフィーなし）を必要とし若しくは精製を全く必要としない反応を含む。

10

【0034】

「クリック」反応は、ほとんどの場合、しばしば 20 kcal mol^{-1} を超えて非常に熱力学的に望ましく、迅速な転化及び高い選択性を有する単一の生成物をもたらす。ほとんどの場合、炭素ヘテロ原子結合がクリック反応で形成される。

【0035】

本発明によれば、特定の求核置換反応、特に、エポキシド及びアジリジンなどの緊張的な求電子性複素環の開環、芳香族複素環やヒドラゾンの形成といった「非アルドール」型のカルボニル化学、エポキシド及びアジリジンの酸化的形成といった炭素 - 炭素二重結合への付加、ジヒドロキシル化及びマイケル付加並びに不飽和 C - C 結合への付加環化、特に 1, 3 - 二極性付加環化及びディールス・アルダー反応を適用できる。このような反応のさらなる例は、ウルマン反応、Sonogashira 反応及び Glaser カップリングといった C - C 結合の形成のためのクロスカップリング反応である。これらの反応の全ては当業者に知られている。

20

【0036】

本発明においては、特にこのような反応に関連があり、該反応は、別の反応体（すなわち第 1、第 2 及び適用されるならば第 3 及び適用されるならば第 4 反応体以外の反応体）の添加を必要としない。かかる反応の例は、上記 1, 3 - 二極性付加環化及びディールス・アルダー反応の他に、ニトロソ - アルキン反応、酸化ニトリル - アルキン反応、チオール - エン反応、チオール - イン反応、チオール - イソシアナイト反応、テトラゾール - アルケン反応及び化学文献においてクリック反応として知られている他の方法である。

30

【0037】

この方法の好ましい実施形態では、反応は、この反応の触媒作用のための触媒の存在下で生じる。この触媒は、遊離体 / 反応体であると同時に触媒である。好ましくは、金属錯体は、触媒を含む、すなわち有機金属錯体中に含まれる遷移金属中心は、触媒としても機能するため、自己触媒架橋が生じる。例として、第 1 アンカー基種の第 1 アンカー基としての末端又は活性化アルキンと、第 2 アンカー基種のアンカー基としてのアジドとの銅触媒クリック反応を図 3 に示している。

【0038】

例えば、そうでなければむしろ高温を必要とする従来の 1, 3 - 二極性付加環化（Huisgen 環化）は、非位置特異的に進行し、そのため一般的には「クリック」反応として適しておらず（V. V. Rostovtsev 外, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 2596 - 2599; C. W. Tornøe 外, *J. Org. Chem.* 2002, 67, 3057）、Cu(I) 触媒を使用して、従来の環化と比較して 10^7 倍まで早く、位置選択的に（1, 4 - 位置異性体のみが形成される）、また水中において室温で進行し、それによって、例えば、アルコール、酸及び酸誘導体、カルボニル化合物、ハロゲンといった他の大多数の官能基に対して反応しにくい。

40

【0039】

触媒は、例えば、Cu(II) 種からその場で生成できる。CuSO₄ を還元剤としてのアスコルビン酸ナトリウム又は Cu(0) と共に使用できるが、他の安定化 Cu(I)

50

塩及び錯体も可能である。好ましい実施形態では、金属錯体は、 $Cu(I)$ 又は $Cu(II)$ 錯体であるため、反応は、自己触媒的に生じる。他の可能な触媒は、 Pt 、 Pd 、 Ru 、 Au 及び Ag である。

【0040】

金属錯体と第2反応体との反応は、好ましくは、室温よりも高い温度で進行する。少なくとも50℃が好ましく、特に好ましくは80℃～120℃の温度である。特定の反応温度で要する反応時間は、当業者であれば容易に決定できる。通常、金属錯体が固定化し、それによって安定化しかつ不溶になるよう、1分～60分、好ましくは10分～30分の反応時間が予想される。また、熱活性化をマイクロ波への暴露によって実施することもでき、それによって反応時間を1分未満にかなり短縮できる。

10

【0041】

この方法の反応の熱活性化の他に、本発明の一実施形態では、光活性化が生じる。これは、大部分において、熱活性化と比較して、1分未満であることができる短縮された反応時間をもたらす。したがって、光化学活性化反応も触媒なしで実行できる。また、触媒の存在下での反応も可能である。

【0042】

アンカー基、例えばアルキンリンカーが金属錯体の有機配位子への結合において存在し、かつ、芳香族アジドを相補的なアンカー基として使用する場合には、金属イオンと配位子との間の電荷移動遷移に基づく、かかる発光性錯体の発光色が影響を受け得る。この文脈において、3個以上の配位子（例えば、4個、5個又は6個の配位子）を有する金属錯体が好ましい。というのは、それによって、3個以上の結合位置（例えば、4、5又は6個の結合位置）が存在するからである。したがって、錯体は、それによりポリマーに結合できるのみならず、ホール又は電子伝導体（第4反応体）にも結合できる。こうして、得られた物質の光学的、機械的及び電気的特性は、アジド混合物の特定の組成により影響を受け得る。

20

【0043】

ここで説明する方法により、例えば直交溶媒を使用する必要なしに固定化金属錯体の数個の積層を容易に配置させることが可能である。

【0044】

多層配置の生成について、上記第1反応後に第2反応を実施する。この第2反応は、有機金属錯体の形態の第5反応体及び好ましくは不溶性の多次元ネットワークの形成用の第6（好ましくは可溶性）反応体を含み、ここで、金属錯体は、第2反応の間に、共有結合の形成の形成により、形成しつつある多次元ネットワーク中で架橋する。第2反応の特別の実施形態に関して、第1反応について記載した態様がここでも同様に当てはまる。

30

【0045】

そのため、第2反応の第5反応体は、第1反応の第1反応体と同一でも異なってもよい。同様に、第2反応の第6反応体は、第1反応の第2反応体とは同一でも異なってもよい。

【0046】

本発明に従って生じる架橋は、任意の数の光活性層であってその溶解度を従来の系のように互いに正確に調節する必要のないものを迅速かつ簡単に配置することを可能にする。これにより、処理のかなりの単純化が得られる。というのは、個々の活性層の選択は、もはや、溶解度に関して互いに直交する必要がなく、互いにほとんど独立に組み合わせることができるからである。これにより、任意の数の異なる層を連続的に適用することが可能になり、それによって、効率及び耐久性の有意な増大がもたらされる。

40

【0047】

この方法の好ましい実施形態では、第1及び第2アンカー基種のアンカー基は、等モル量で存在するため、全てのアンカー基は、相補的なアンカー基と共有結合を形成することができる。

【0048】

50

第2の態様によれば、本発明は、ここで説明した方法により製造できる、多次元ネットワークに架橋した有機金属錯体に関する。

【0049】

特に、金属錯体がオプトエレクトロニック部品に適用できる及び適用すべき発光体金属錯体である場合には、本発明の利点は、架橋を介した固定化により発光体金属の形状の安定化させることである。

【0050】

基底状態から第1励起状態への励起による発光体錯体の形状の変化により、エネルギーポテンシャルのシフトが大きくなり、かつ、非放射緩和プロセスの可能性がさらに高まる。したがって、励起状態の形状は、基底状態の形状とは異なるべきではない。したがって、本発明の使用により達成される発光体の空間的／立体的安定化は、金属錯体としての発光体の効率の増加に至る。

10

【0051】

金属錯体、例えば発光体錯体の配位子の周辺に結合する、結合性クリック反応のためのアンカー基により、金属錯体の配位子が互いに移動する可能性が高度に制限される。したがって、錯体が固定化され、安定化する。非放射プロセスのための遷移の可能性は、「遊離」錯体とは対比的に回転及びねじれにより減少する：発光体の発光量子収量は増加する。同時に、固定化により、基底状態と第1励起状態との間のエネルギーギャップを最大限利用することになる。これによって、「遊離」、すなわち非架橋錯体と比較して、発光スペクトルの青色シフトが生じ得る。というのは、回転及び振動状態のポピュレーションの可能性が少なくなり、基底状態と第1励起状態とのエネルギー差（ポテンシャル曲線の直接的な垂直方向配置、フランク・コドン原理参照）が最大化されるからである。

20

【0052】

層の安定化と所定のホール及び電子伝導体の見込まれる統合との他に、本発明は、オプトエレクトロニック部品の効率も改善する：金属錯体の立体障害のため、発光のために使用されない状態間における重なり積分が減少し、回転及び振動状態のポピュレーションがおそらく少なくなる。錯体の安定性は、金属発光体系の配位子の自由運動による結合の破壊及び非放射緩和を防ぐため、増大する。固定化により、所定の遊離、すなわち非架橋発光性金属錯体の発光を青色スペクトル範囲の方向又はそれにシフトさせることが可能である。

30

【0053】

第3の態様によれば、本発明は、多次元ネットワークに架橋した有機金属錯体の、オプトエレクトロニック部品における発光体又は吸収体としての使用であって、該金属錯体が発光素子又は光吸収剤であるものに関する。

【0054】

したがって、第4の態様では、本発明は、ここで説明した架橋有機金属錯体を含むオプトエレクトロニック部品に関する。

【0055】

オプトエレクトロニック部品は、有機発光ダイオード（OLED）、発光電気化学的セル（LEEC又はLEC）、OLEDセンサー、光学温度センサー、有機太陽電池（OSC）、有機電界効果トランジスタ、有機ダイオード、有機フォトダイオード及び「ダウンコンバージョン」システムであることができる。このような部品は、当業者に知られている。

40

【0056】

第5の態様によれば、本発明は、多次元ネットワークに架橋した有機金属錯体の製造方法、特にオプトエレクトロニクス部品の製造のための、特に75nm～300nm、特に100nm～250nmの厚みを有する薄層に関する。

【0057】

この方法は、少なくとも次の工程を含む：まず、有機金属錯体の形態の第1反応体と第2反応体との混合物、すなわち金属錯体の固定化手段を固体担体に適用する。金属錯体は

50

、第1反応体と第2反応体との第1反応の実施中に共有結合の形成により、形成しつつある多次元ネットワークに架橋する。

【0058】

既に記載したように、架橋の形成は、好ましくは高温、好ましくは80 ~ 120 で実施される。

【0059】

固体担体への両方の反応体の混合物の適用は、技術水準において知られている全ての方法、特にインクジェット印刷、浸漬、スピンコーティング、スロットダイ被覆又はナイフ塗布により実施できる。

【0060】

第6の態様によれば、本発明は、架橋金属錯体の、オプトエレクトロニック部品のための発光材料、特にオプトエレクトロニックインクとしての使用に関する。

【0061】

第7の態様では、本発明は、少なくとも1個の遷移金属中心及び少なくとも1個の配位子を有する有機遷移金属錯体に関する。本発明によれば、金属錯体は、架橋のための第2アンカー基種のアンカー基との反応のための第1アンカー基種の2個のアンカー基を有し、ここで、金属錯体のアンカー基は、架橋反応の間に多次元ネットワークの形成に役立つ第2反応体のアンカー基と共有結合を形成することができる。

【0062】

第8の態様では、本発明は、このような金属錯体の、架橋及び金属錯体の第2アンカー基種のアンカー基を含む第2反応体への固定化のための使用に関する。

【0063】

第9の態様では、本発明は、2個のアンカー基で金属錯体を官能化するための方法に関し、該金属錯体の第1アンカー基種のアンカー基は、第2反応体の第2アンカー基種のアンカー基と反応し、そして共有結合を形成することができるため、それによって金属錯体が第2アンカー基を保持する第2反応体に結合し、そして固定化できる。

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図1】図1は、有機金属錯体（第1反応体）と、モノマー、オリゴマー又はポリマー（第2反応体）であって、それぞれが金属錯体の架橋を可能にする対応するアンカー基を保持するものとの結合に関する一般的なスキームである。ここでは、反応生成物を複合体という。

【図2】図2は、第1及び第2アンカー基種のアンカー基（それぞれ並べて配置されている）の選択例である。互いに反対に示されたアンカー基は、一方では金属錯体に結合し、他方では第2反応体に結合して、反応体間で共有結合を形成し、それによって金属錯体を架橋しかつ固定化させる。ここでは、第1及び第2アンカー基種をアンカーA及びアンカーBとして対処している。用途に応じて、ここで示されるアンカーAは、それぞれ、第1又は第2アンカー基種を表すことができ、アンカーBは、それぞれ第2又は第1アンカー基種を表すことができる。基の意味を次に示す：R1 ~ R6は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン又は置換基であって、酸素を介して結合するもの（-OR*）、窒素を介して結合するもの（-NR*₂）又はケイ素原子を介して結合するもの（-SiR*₃）並びにアルキル（また分岐又は環状）、アリール、ヘテロアリール、アルケニル、アルキニル基又はハロゲン若しくは重水素、アルキル基（また分岐又は環状）などの置換基を有する置換アルキル（また分岐又は環状）、アリール、ヘテロアリール及びアルケニル基並びにさらには、例えば、アミン、カルボニル、カルボキシレート及びそれらのエステルといった一般的に知られているドナー及びアクセプター基、並びにCF₃基であることができる。また、R1 ~ R6は、随意に環系となることもできる；R* = 水素、ハロゲン又は重水素、並びにアルキル（また分岐又は環状）、アリール、ヘテロアリール、アルケニル、アルキニル基又はハロゲン若しくは重水素、アルキル基（また分岐又は環状）などの置換基を有する置換アルキル（また分岐又は環状）、アリール、ヘテロアリール及びアルケニル基

10

20

30

40

50

、並びに、さらに、例えば、アミン、カルボキシレート及びそれらのエステルなどの一般的に知られているドナー及びアクセプター基、並びに CF_3 基よりなる群から選択される有機基； X = ハロゲン、 OSO_2Me 、 OSO_2 トリル、 OSO_2CF_3 。

【図3】図3は、アルキン置換銅錯体と第2反応体としてのポリマーアジドとの結合のための反応例である。示されるボールは、ポリスチレンを表すが、ただし、第2反応体として任意の他のポリマー、オリゴマー又はモノマーを表すこともできる。

【図4】図4は、キシレンによるすすぎ前後のAFM写真のヒストグラムである（例3参照）。高さを1に正規化し、X軸上のヒストグラムの位置は任意であるが、ただし、縮尺に合致する。良好な概観のために、これらのヒストグラムを互いに上部には配置しなかったが、並べて配置した。処理を40で実施した。下にある画像のスクリーンサイズは $1\mu\text{m}^2$ である。

【図5】図5は、化合物9.2A、9.2B及び9.2Cのフォトルミネッセンススペクトル（粉末測定、室温、標準大気下）である。

【発明を実施するための形態】

【実施例】

【0065】

実施例

例1

上記発明においては、金属錯体及び第2反応体の他に別の反応体を添加することを必要としない反応、すなわち、せいぜいさらなる使用を妨害しない触媒を必要とする反応が好ましい。このような反応の例は、1,3-二極性付加環化、ディールス・アルダー反応、ニトロソ-アルキン反応、酸化ニトリル-アルキン反応、チオール-エン反応、チオール-イン反応、チオール-イソシアネート反応、テトラゾール-アルケン反応及び化学文献においてクリック反応として知られている他の方法である。

【0066】

好ましいのは、自己触媒架橋に相当する、金属錯体に含まれる金属自体により触媒される反応である。一例は、末端又は活性化アルキンとアジドとの銅触媒クリック反応である。この反応は、位置選択的にかつ高い収率及び転化率で1,4-トリアゾールを与える（図2参照）。

【0067】

例1.1：末端アルキンとアジドとの間のCu錯体触媒クリック反応

フェニルアセチレン（103mg、1.0mmol、1.0当量）及びベンジルアジド（133mg、1.0mmol、1.0当量）を、隔壁を有する気密ロック可能小瓶において10mLの乾燥ジクロロメタンに溶解させた。以下に示すCu錯体（触媒量又は化学両論量）を添加し、小瓶を密封し、そして反応体を室温で2日間にわたり攪拌した。触媒錯体を除去するために、この反応混合物を50mLのメタノール中に置き、20分間攪拌した。この錯体をろ過により除去し、そして濾液を濃縮した。溶媒の除去及び高真空での生成物の乾燥により、淡黄色の固形物として化合物1-ベンジル-4-フェニル-1H-1,2,3-トリアゾールが95%の収率で得られた（245mg、0.95mmol）。生成物が同一であることを、NMR分光法、赤外分光法及び高分解能質量分光法によって確認した。

【0068】

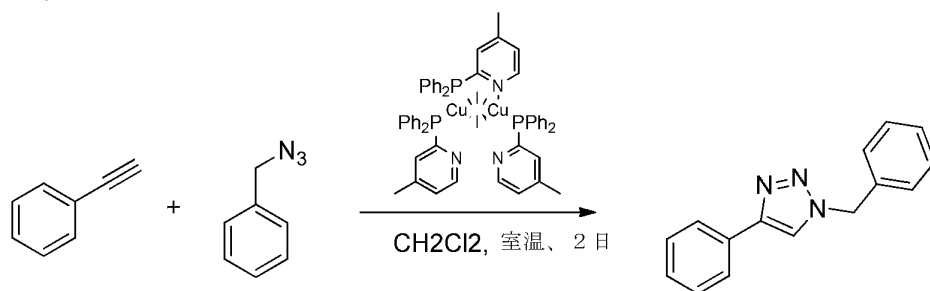
10

20

30

40

【化 1】



【 0 0 6 9 】

10

例 1 . 2 : C u アルキン錯体とアジドとの C u 錯体触媒クリック反応

第 1 反応体としての C u 錯体 (1 . 3 4 1 g、1 . 0 m m o l、1 . 0 当量) を、隔壁を有する気密ロック可能小瓶中において 1 0 m L の乾燥ジクロロメタンに溶解させ、そして第 2 反応体としてのベンジルアジド (4 6 6 m g、3 . 5 m m o l、3 . 5 当量) を添加した。反応体を室温で 1 2 時間にわたり攪拌し、シリンジフィルターでろ過し、そしてジエチルエーテルに滴下で添加することにより沈殿させた。ジエチルエーテルによる沈殿固形物のすすぎ及び高真空での生成物の乾燥により、明るい緑色の固形物として化合物トリス (4 - (2 - (1 - ベンジル - 1 H - 1 , 2 , 3 - トリアゾール - 4 - イル) エチル) - 2 - (ジフェニルホスフィノ) ピリジン) 二銅ニヨウ化物が 6 1 % の収率で得られた (1 . 0 5 2 g、0 . 6 1 m m o l)。生成物が同一であることを N M R 分光法、赤外分

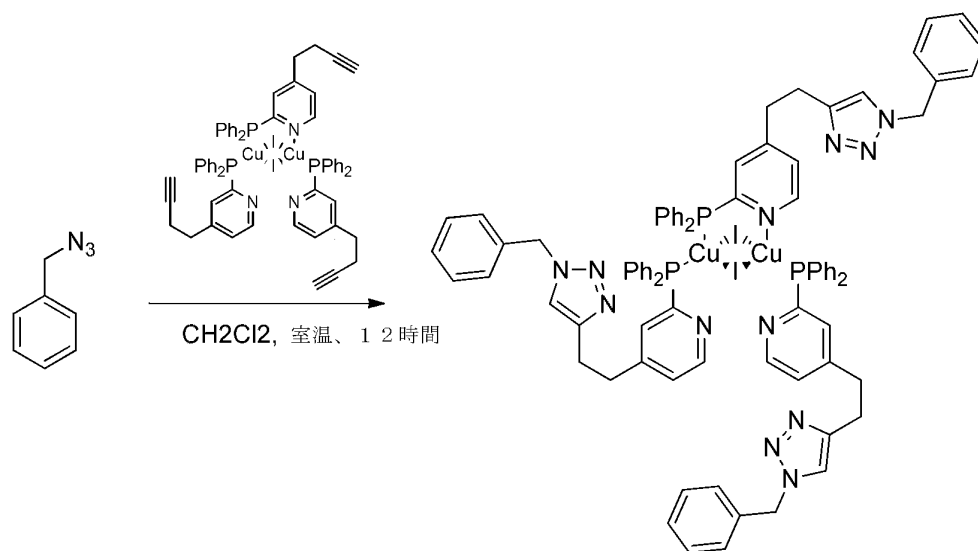
20

【 0 0 7 0 】

同様に、反応を第 2 反応体として表 1 に示されるさらなるアジドで同じ手順に従って行った。

【 0 0 7 1 】

【化 2】



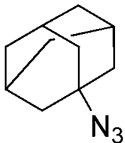
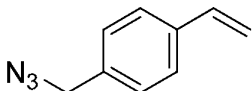
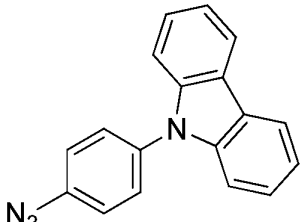

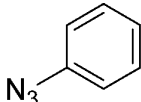
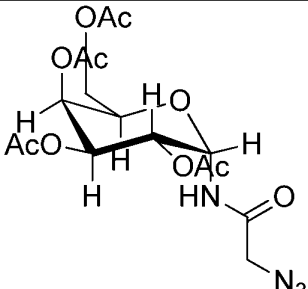
30

40

【 0 0 7 2 】

【表 1】

表 1. クリック反応により Cu 錯体に共有結合したアジド及びそれらの生成物の溶解度

構造	名称	生成物の好ましい溶解性
	アダマンチルアジド	酢酸エチル
<chem>N=[N+]=[N-]CCOCCOCCO</chem>	2-(2-(2-アジドエトキシ)エトキシ)エタノール	DCM:EtOH=1:1
	4-ビニルベンジルアジド	トルエン
	N-(4-アジドフェニル)カルバゾール	トルエン
	2-アジドグルコース	MeOH:DCM=1:1
	フェニルアジド	トルエン
	6-(2-アジドアセタミド)- -O-ペルアセチルガラクト ース	

【0073】

例 1. 3. Cu アルキン錯体と架橋のためのポリアジドとの間の Cu 錯体触媒クリック反応:

Cu 錯体 (440 mg、0.33 mmol、1.0 当量) を第 1 反応体として隔壁を有する気密ロック可能小瓶中において 10 mL の乾燥ジクロロメタンに溶解し、そして第 2 反応体としてポリ (ビニルベンジルアジド - alt - スチレン) で転化させた (370 mg、1.0 mmol、3.0 当量)。反応体を室温で 12 時間にわたり攪拌し、そして生成物を反応溶液から不溶性の緑がかった固形物として沈殿させた。この沈殿物を吸引により引き出し、20 mL のジクロロメタン、20 mL のジエチルエーテル及び 20 mL のメタノールで洗浄し、そして高真空で乾燥させた。生成物のポリ (4 - (2 - (1 - (4 - ビニルベンジル - 1H - 1, 2, 3 - トリアゾ - ル - 4 - イル) エチル) - 2 - (ジフェ

10

20

30

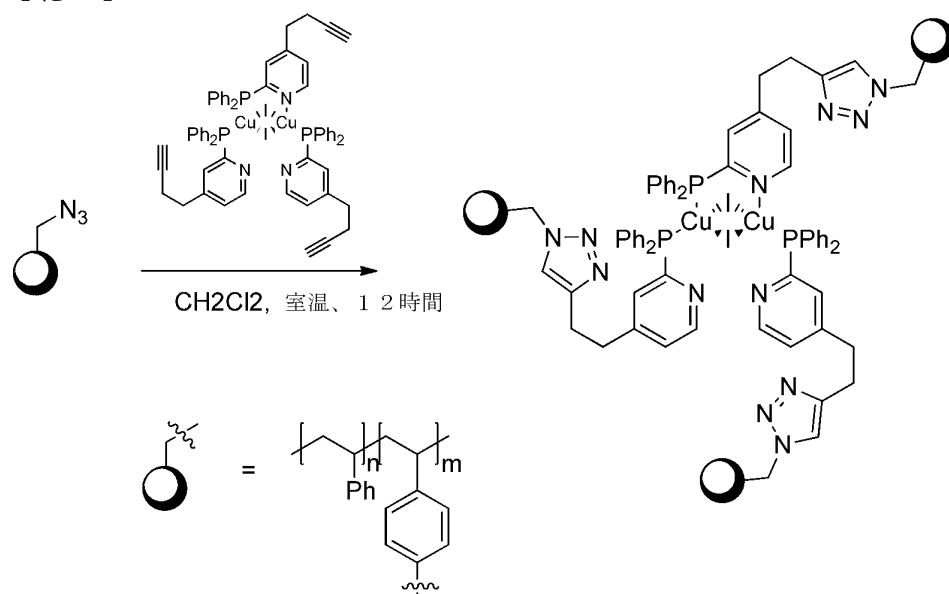
40

50

ニルホスフィノ)ピリジン)-alt-スチロール・Cu I は、66%の収率の明るい緑色の固形物であり(540mg、0.21mmol)、架橋金属錯体を示す。生成物が同一であることを赤外分光法、フォトルミネッセンス分光法及び元素分析により明確に確認した。

【0074】

【化3】



10

20

【0075】

このような反応により、不溶性の架橋金属錯体(複合材料)が得られることが示された。出発錯体25並びに生成物26(図2参照)は、黄色の発光を示し、そのスペクトルは、アンカー基が発光体系には結合した状態にないため、反応によってさらに影響を受けたり妨害されたりしない。

【0076】

ナイフ塗布器具(例えば、スピンコーティング、スロットダイ又はインクジェットなどの他の既知の全ての印刷又は被覆方法も可能である)を使用してガラススライド上に薄層で適用し、そして100℃にまで30分間にわたり加熱することにより硬化させた後、この層は安定化し、不溶性になった。この方法を使用して、そうでなければ実施のために直交溶媒又は光化学硬化工程を必要とする多層配置が容易に実現できる。さらに、この架橋は、金属錯体の幾何学構造の安定化及び固定化を与え、配位子の移動を防ぎ、それによって励起分子の構造の変化を防ぎ、非放射緩和経路のため効率の減少を効果的に抑制する。

30

【0077】

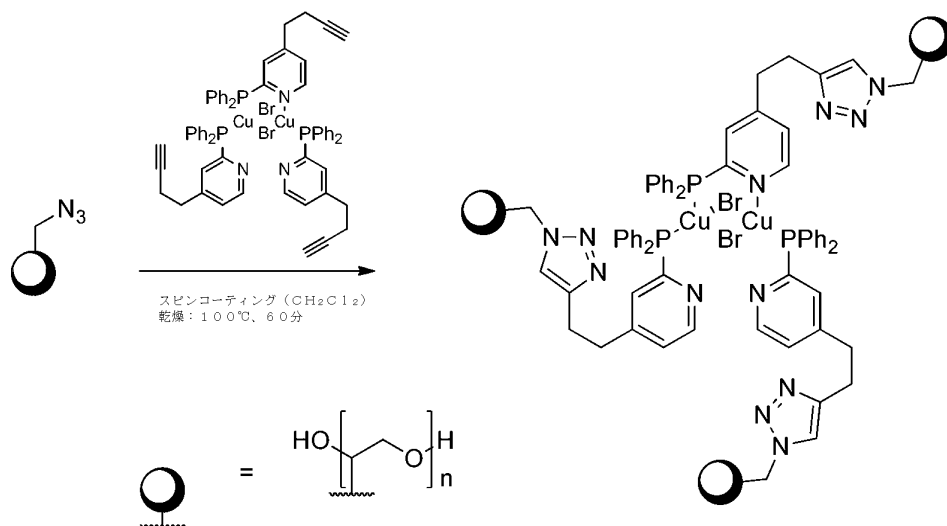
例1.4. Cuアルキン錯体と架橋のためのポリエチレングリコール骨格を有するポリアジドとのCu錯体触媒クリック反応:

以下に示すCu錯体(10mg、8.13μM、1.0当量)をポリグリシジルアジド「GAP」の乾燥ジクロロメタンへの標準溶液(2440mg/L溶液の1mL、3当量のアジド/当量錯体)で処理し、その後すぐ薄膜をスピンコーティングにより生成させた。この薄膜は、トルエンでのすすぎ又は浸漬に対して安定であった。

40

【0078】

【化 4】



10

【 0 0 7 9 】

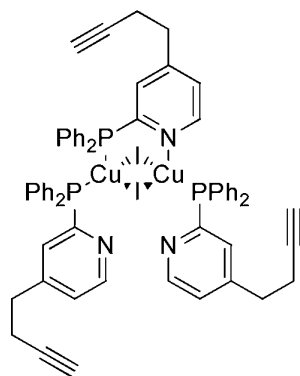
例 2

本発明は、好ましい実施形態では、オプトエレクトロニック部品としての有機発光ダイオード用の発光体材料としての新規オプトエレクトロニックインクの製造に関する。一実施形態では、このインクは、ジフェニルホスフィンピリジン、ジフェニルホスフィンキノリン及び関連する複素環を配位子として使用するエレクトロルミネッセンス銅 (I) 錯体を主成分とする。これらの二座配位子は、ヨウ化銅 (I) と 3 : 2 の配位子対金属ヨウ化物比で多核性錯体を形成する。

20

【 0 0 8 0 】

【化 5】



30

【 0 0 8 1 】

実験で示されるように、これらの配位子系は、4 - ブチンなどのアルキン鎖で置換でき、かつ、アジドとのクリック反応において銅錯体 (第 1 アンカー基を有する第 1 反応体) として結合できる。この反応により、低分子並びにポリマーアジドは、第 2 反応体として転化でき、それによって、例えば、金属錯体のエレクトロルミネッセント特性とポリマーの単純な液体処理の利点とを組み合わせ、そして 1 回の焼成工程後に強固で不溶性の層を生じさせる架橋銅含有ポリマーを合成することができる。

40

【 0 0 8 2 】

さらに、この反応は、他の配位子の部類でも実施できる。同時に、架橋の他に、このインクにさらなる材料機能を持たせることができる。したがって、クリック反応は、ホール輸送又は電子輸送特性を有する機能性半導体 (第 3 反応体として) を錯体に結合させるために使用できる。アンカー基、例えばアルキンリンカーが有機配位子に結合し、かつ、芳香族アジドを使用する場合には、金属イオンと配位子との間の電荷移動遷移に基づく錯体の発光色が影響を受け得る。ダイマー錯体は、それぞれ 3 個の配位子を含有し、それによって結合のための 3 つの部位を有するため、錯体は、この方法でポリマーに結合できるの

50

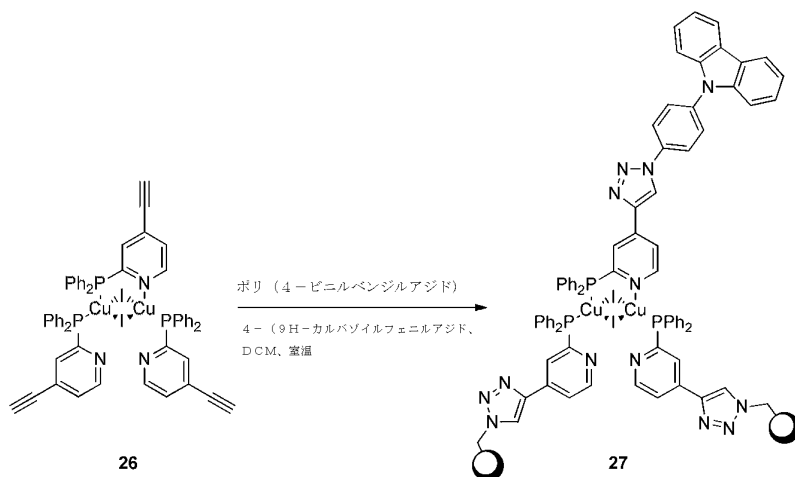
みならず、ホール及び電子伝導体にも結合できる。この方法で得られた物質の光学的、機械的及び電気的特性は、この理由のため、アジド混合物の各組成により影響を受け得る。インクのこれらのパラメーターは、ロボット支援高スループットスクリーニング方法により最適化できる。アルキンで置換された様々な金属錯体の使用により、様々な色の有機発光ダイオードが実現でき、そして対応する金属錯体の色の好適な混合物により白色光のOLEDが実現できる。

【0083】

したがって、発光体は、ホール伝導体、電子伝導体及びポリマーの理想的な混合物によりオプトエレクトロニックインクに結合できる。

【0084】

【化6】



【0085】

27で示されるボールは、ポリスチレンを表すが、ただし、第2反応体として任意の他のポリマー、オリゴマー又はモノマーを表すこともできる。

【0086】

この方法において、Py r P H O S 錯体 (ピリジルジフェニルホスフィン = P y r P H O S) 自体がクリック反応のための触媒として機能する。ポリスチレン又はポリエチレングリコール骨格を有するポリマーアジドを使用することによって、架橋が錯化により生じる。これは、次の処理により使用できる：アルキン錯体とアジドポリマーとの新たに生成された混合物をスピンコーティング又はナイフ塗布によりガラス基材に適用し、そしてこの基材を100で1時間にわたり焼き戻しする場合に、架橋した不溶性の層が形成される。

【0087】

これらの層上に、追加の電荷輸送層をさらなる処理工程で容易に適用できる。フォトルミネッセンス分光法により示されることができるとおり、銅 - P y r P H O S 錯体の黄色の発光色は、アルキル鎖の変化にもポリマーへの結合にも影響を受けない。P y r P H O S 系の発光極大値は、550 nmにある。複合材料とホール伝導体であるC B Pとを単一の層集合で混合させることにより、フォトルミネッセンスによって観察される発光色がOLEDでも再現できることが示された。

【0088】

例3

ナイフ塗布適用：

ナイフ塗布方法により、薄層をくさび型の塗布ナイフにより生成させることができる。この目的のために、物質を溶液の状態で基材上に塗布し、そして、一定のギャップ幅及び絞り速度で制御できるスライドにより均一に分布させる。こうして生成された薄膜を加熱及び窒素流により乾燥させ、それによって極めて滑らかな一定の層を生成させることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 9 】

薄層の生成について、キシレンに溶解されたポリマーを小瓶中でジクロロメタンに溶解された金属錯体と混合し、そして混合直後にインジウムスズ酸化物（ITO）及びPEDOT：PSSが被覆された基材に明るい曇った溶液として塗布した。等モル化学量論を選択した。

【 0 0 9 0 】

反応、被覆及び乾燥を様々な温度で実施した。全方法が非常に短時間後に完了したため、その後試料を加熱板上において100で1時間焼き戻ししてHuisgen反応の高収率を達成した。試料をUVランプ下のみならず、原子間力顕微鏡法でも試験した。さらに、薄膜を、反応を監視するために乾燥前後にキシレン中に浸漬させることによりすすいだ。架橋生成物が不溶性であるのに対し、反応体はこの溶媒に溶解するので、層の抵抗性により、架橋が成功したとの結論を導くことができる。

10

【 0 0 9 1 】

プロセス温度を上昇させることにより、すすぎに対する抵抗性が増大した。焼き戻し工程後に、試験した全ての層は、キシレンに対して抵抗性があった。様々な試料をAFM（原子間力顕微鏡）により測定してナノスケールレベルで層の形態を試験した。

【 0 0 9 2 】

架橋試料の特性がすすぎによっては変化し得なかったという光学的比較により得られた印象を原子間力顕微鏡法により確認した。さらに、粗さ R_q （高さ分布曲線の標準偏差）を決定した（E. P. Degarmo, J. T. Black, R. A. Kohser, Materials and Processes in Manufacturing, 2003, 第9版, Wiley, 223に従って）。このために、全スキャン領域又は不純物の場合にはその部分を選択した。結果を以下の表2にまとめる。

20

【 0 0 9 3 】

粗さは、測定した試料について、0.53～1.64 nmの値で非常に低いところ、これは、測定した試料が非常に優れた形態であることを示している。

表2：AFM試料の粗さ。ピンホールが第1の4つの試料において出現したため、全測定範囲については決定を実施しなかったが、ただし個々の結果を得るためにホールなし領域については決定を実施した。

【 0 0 9 4 】

30

【表2】

試料		粗さ R_q	次の面積に関連
80	11℃	0.66 nm	0.478 μm^2
80	11℃ すすぎ	0.99 nm	0.397 μm^2
81	25℃	0.53 nm	0.485 μm^2
81	25℃ すすぎ	0.70 nm	0.495 μm^2
82	40℃	1.64 nm	1.000 μm^2
82	40℃ すすぎ	0.91 nm	1.000 μm^2

40

【 0 0 9 5 】

比較のために図4にヒストグラムを示している。すなわち、非常に鋭い、ほぼガウス性の高さ分布が生じた。これらの分布曲線の標準偏差をこの表では R_q と特定している。

50

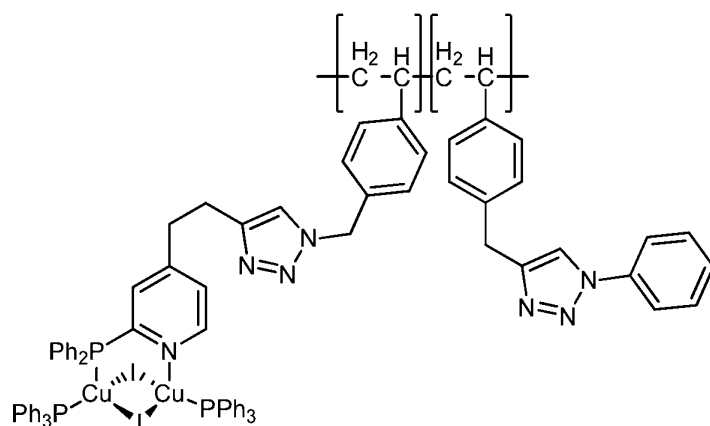
【 0 0 9 6 】

例 4

金属錯体並びにさらなるアルキンの同時結合

【 0 0 9 7 】

【 化 7 】



10

【 0 0 9 8 】

発光体としての銅錯体（第 1 反応体）並びに電荷輸送単位（第 3 反応体）をポリマー（第 2 反応体）に単純なモジュラー方法でもたらすために、金属錯体と、過剰のアジドと、フェニルアセチレンとを反応させた。両方のアルキンをポリマーに結合させた。さらに、生成物は予想通り発光したため、錯体はそのままの状態を保持した。

20

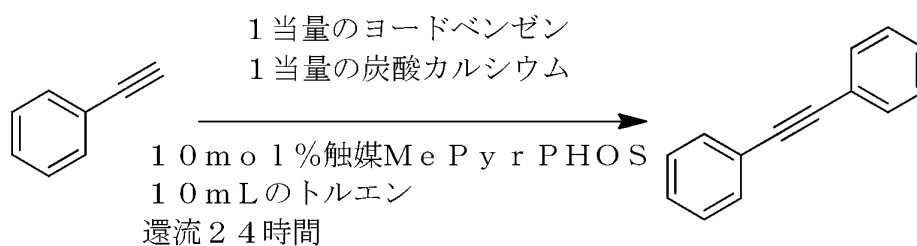
【 0 0 9 9 】

例 5

P y r P H O S 錯体による C u (I) - 触媒作用

【 0 1 0 0 】

【 化 8 】



30

【 0 1 0 1 】

一方、P y r P H O S 系の触媒ポテンシャルは、C u (I) - H u i s g e n 反応を越えて評価されることであった。したがって、不溶性の架橋 P y r P H O S ポリマーは、固定化された C u (I) を有する固相触媒を示すことができた。

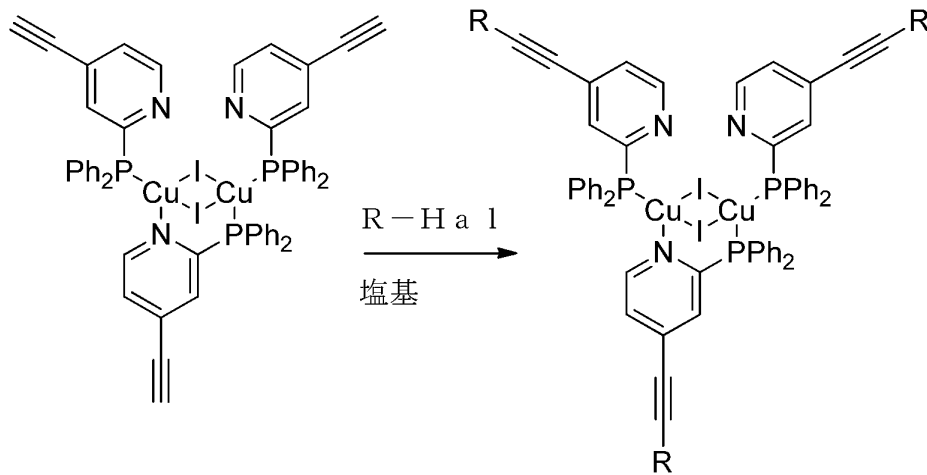
【 0 1 0 2 】

一方、金属錯体の特性は、例えば次のような反応により改変できる：

40

【 0 1 0 3 】

【化 9】



10

【0104】

上で示された反応は、完全な転化で進行した（IGC - MSで決定）。さらに、トルエンに不溶の触媒は、炭酸カルシウムと共にろ過することができ、かつ、そのままの状態を保持した（黄色のフォトルミネッセンスの保存）。

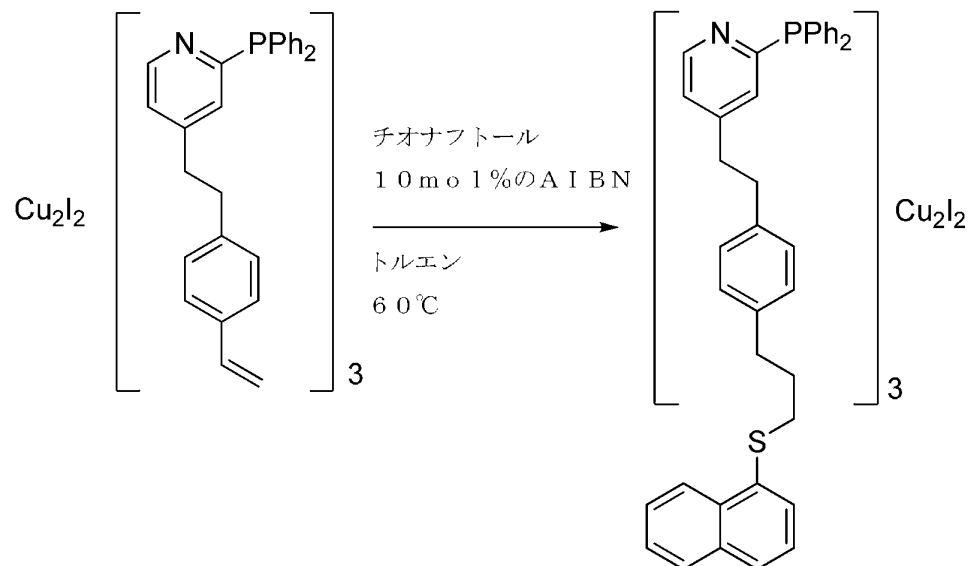
【0105】

例 6

チオール - エン反応

【0106】

【化 10】



30

【0107】

右側に示した生成物は、左側で示した反応体のように発光した。遊離チオールの典型的な臭気は、反応後にはなかった。

40

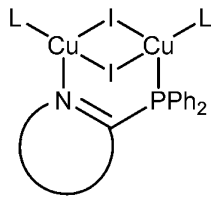
【0108】

例 7：電荷輸送基を有するヘテロレブティック錯体の反応

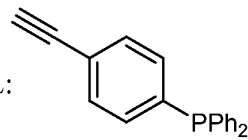
N - (4 - アジドフェニル) カルバゾールと反応した二核性 N ^ P - Cu I 錯体：

【0109】

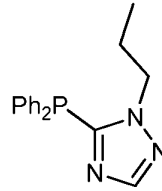
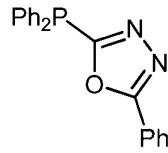
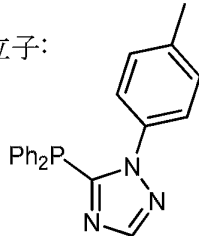
【化 1 1】



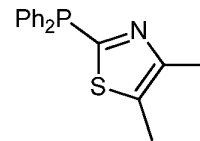
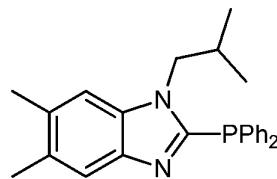
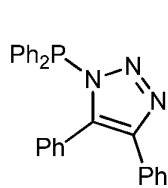
共配位子 L:



N ^ P 配位子:



10



20

【 0 1 1 0】

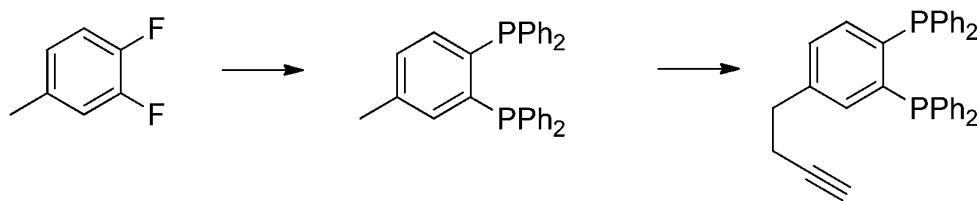
例 8 : H u i s g e n クリック反応により結合を可能にする銅錯体の合成用の配位子

【 0 1 1 1】

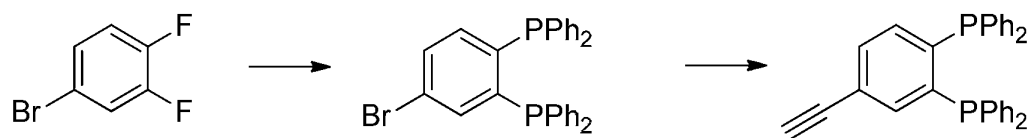
例 8 . 1 : アルキン変成ビスジフェニルホスフィノベンゼン誘導体への合成経路

【 0 1 1 2】

【化 1 2】



30



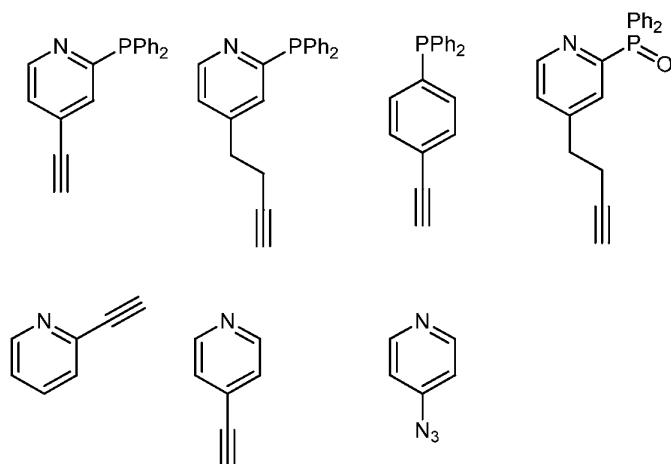
40

【 0 1 1 3】

例 8 . 2 : アルキン置換銅錯体の製造に好適な様々なアルキン置換配位子

【 0 1 1 4】

【化 1 3】



10

【0 1 1 5】

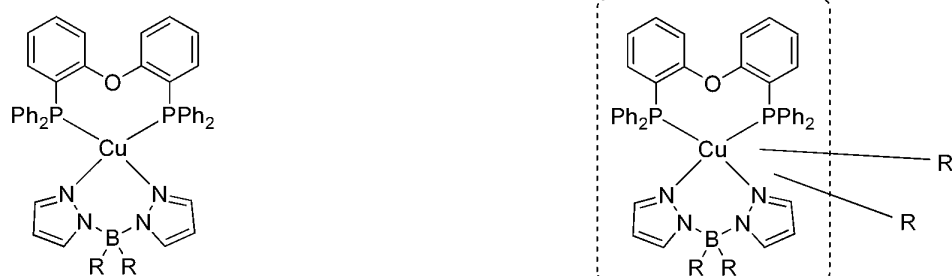
例 9：架橋を達成するための既知の錯体の改変

上記発明の手段により、既に知られている発光体錯体を、それらを架橋する可能性を実現するために改変できる。この目的のために、2 個以上の好適なアンカー基を錯体に導入する。このために、図 2 に示したアンカー基の全ての対が好適である。

【0 1 1 6】

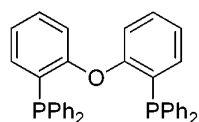
20

【化 1 4】



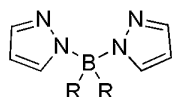
アンカー基なしの非改変構造 少なくとも 2 個のアンカー基を有する改変構造

30



配位子 A

アンカー基 R



配位子 B

40

【0 1 1 7】

この図における基本構造は既に知られている (Inorg. Chem. 2011, 50, 8293)。2 個以上のアンカー基での置換により、架橋可能な新規構造が形成される。全てのアンカー基 R は、配位子 A 又は B の一方に結合し、或いはアンカー基は、錯体単位当たり 2 個のアンカー基の定足数が達成される限りにおいて、両方の配位子に分配できる。

【0 1 1 8】

例 9. 1：既知の構造の改変

既に知られている錯体は、架橋が可能な方法でアンカー基を含めることにより改変できる。ヘテロレプティック及びホモレプティック錯体を使用できる。

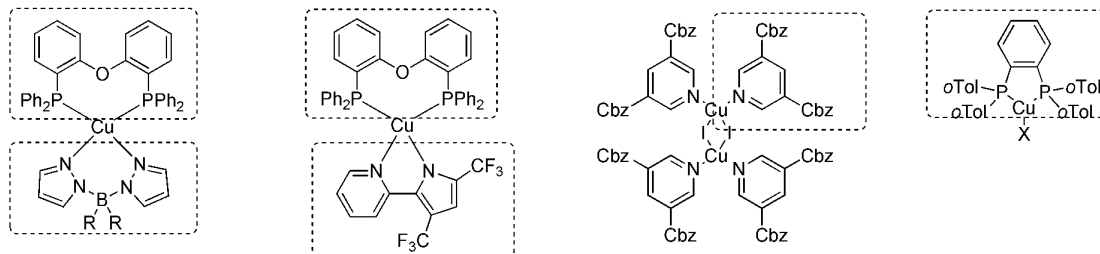
50

【 0 1 1 9 】

改変可能な既知の構造を図に列挙している。本発明に従う改変に好適な配位子をボックスで強調している。ハロゲン化物及び擬ハロゲン化物などのいくつかの配位子は、化学的な理由のため、このような改変には好適ではない。図における E . J . O r g . C h e m . からの例のような荷電錯体では、ルミネセントイオン（この場合、陽イオン）を結合させるべきである。

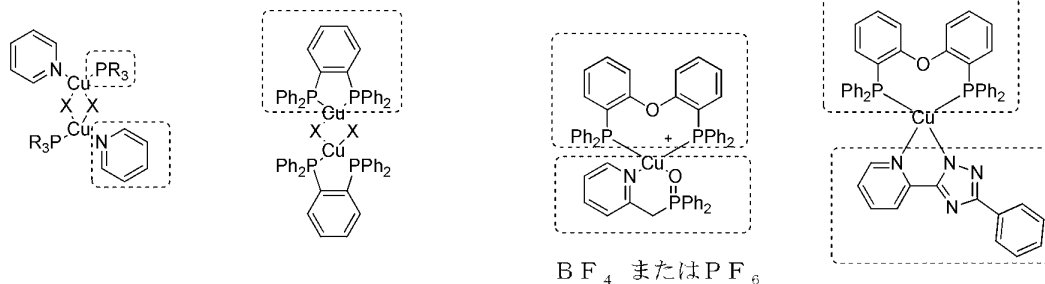
【 0 1 2 0 】

【 化 1 5 】



10

Inorg. Chem. 2011, 50, 8293. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 12085. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 3700. JACS 2011, 133, 10348.



20

Aust. J. Chem. 1989, 42, 913. Inorg. Chem. 2007, 46, 1992.

E. J. Org. Chem., 2010, 4009.

US20100252820

【 0 1 2 1 】

例 9 . 2 : いくつかの架橋性 Cu 錯体の合成及び分光学的特性

30

次の図では、ポリマーに結合するのに好適な 3 つの例を示している。

【 0 1 2 2 】

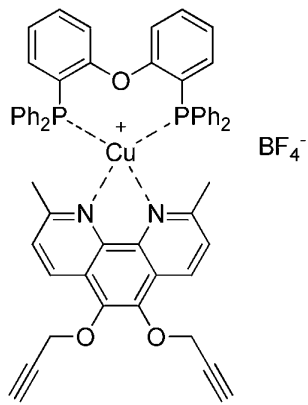
錯体 9 . 2 A 及び 9 . 2 B の合成 :

銅テトラキスアセトニトリルテトラフルオロボレート (1 m m o l 、 1 当量) に、対応するネオクプロイン誘導体 (1 m m o l 、 1 当量) 及びホスフィン (9 . 2 A については 1 m m o l 、 1 当量及び 9 . 2 B については 2 m m o l 、 2 当量) を、攪拌棒及び隔壁を有する小型ガラス瓶内において窒素下で与え、そして 1 0 m L の乾燥ジクロロメタンに溶解させた。この反応混合物を一晩攪拌し、容量を真空中で半分に減少させ、そして標的化合物を n - ヘキサンに滴下で加えることにより沈殿させた。化合物が同一であることを ^1H - NMR、 ^{31}P - NMR、元素分析及び質量分析で実証した。

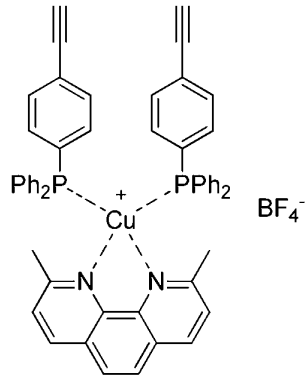
40

【 0 1 2 3 】

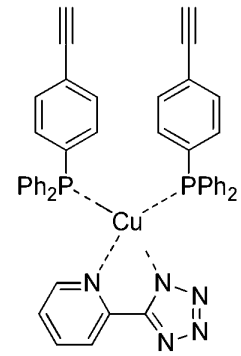
【化 1 6】



錯体 9. 2 A



錯体 9. 2 B



錯体 9. 2 C

10

【 0 1 2 4 】

化合物のフォトルミネッセンススペクトルを記録し（粉末測定、室温、標準大気下）、図 5 に示す。

【 0 1 2 5 】

例 1 0：非銅金属錯体への技術思想の適用

また、本発明は、非銅金属錯体に関するものでもある。そのため、アンカー基は、結合する金属錯体の化学的特性に調節しなければならない。いくつかの選択した金属について、このような可能性を次の例で示す。

20

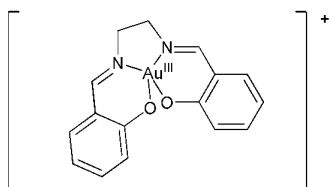
【 0 1 2 6 】

例 1 0 . 1：金錯体

【 0 1 2 7 】

【化 17】

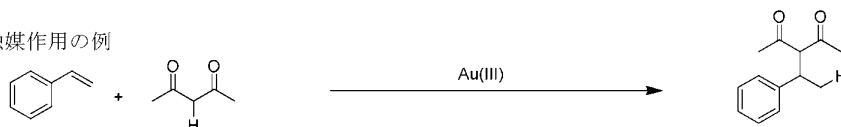
金発光体の例



非改変発光金錯体

橙色発光(570nm)、Coord. Chem. Rev. 2006, 250, 2126参照

金触媒作用の例

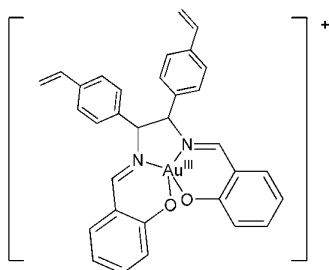


触媒例示反応、例えばAngew. Chem., 2005, 117, 7150

そこから誘導されるアンカー基



そこから誘導された改変錯体



【0128】

例 10.2 : ルテニウム錯体

ルテニウム錯体は、アルキンとアジドとの付加環化も触媒するが、1,4-トリアゾールを生じさせる銅触媒クリック反応とは対照的に、1,5-トリアゾールを生じさせる。

【0129】

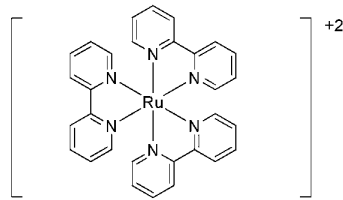
10

20

30

【化 18】

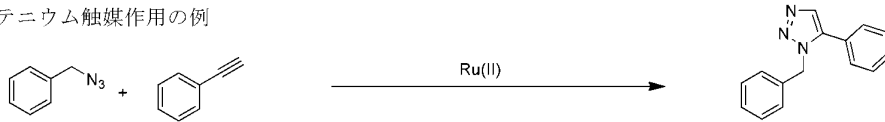
ルテニウム発光体の例



非改変発光金錯体

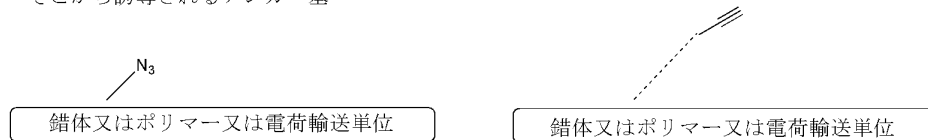
赤色発光(614 nm)、Coord. Chem. Rev. 2006, 250, 2126 参照

ルテニウム触媒作用の例

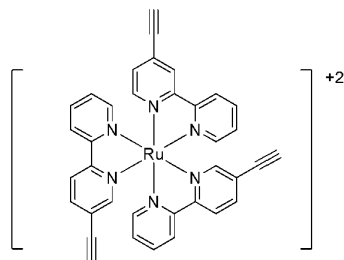


触媒例示反応、例えば J. Am. Soc., 2008, 130, 28, 8923-8930

そこから誘導されるアンカー基



そこから誘導された改変錯体



【0130】

例 10.3 : 亜鉛錯体

【0131】

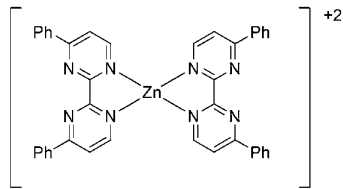
10

20

30

【化 19】

亜鉛発光体の例



非改変発光亜鉛錯体

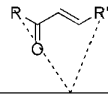
青色発光(415nm)、Coord. Chem. Rev. 2006, 250, 2126参照

亜鉛触媒作用の例



触媒例示反応、例えばCoord. Chem. Rev. 2000, 200-202, 717-772

そこから誘導されるアンカー基

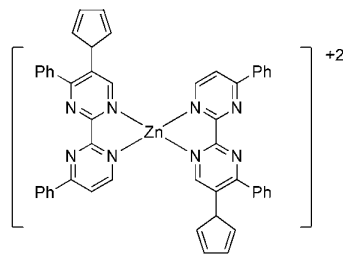


錯体又はポリマー又は電荷輸送単位



錯体又はポリマー又は電荷輸送単位

そこから誘導された改変錯体



【0132】

例10.4：白金錯体

【0133】

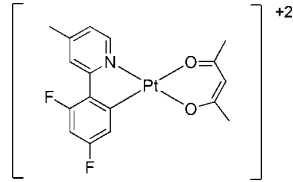
10

20

30

【化 20】

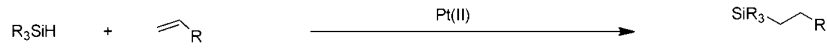
白金発光体の例



非改変発光白金錯体

J. Am. Soc. 2004, 126, 47, 15388-15389 参照

白金触媒の例



触媒例示反応、例えば J. Am. Soc. 196, 108, 23, 7228-7231 (シラン)
 L. Pavasi, R. Turan, 「Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications」, J. Wiley,
 2010, 165 頁 ff (ケイ素ナノ粒子)

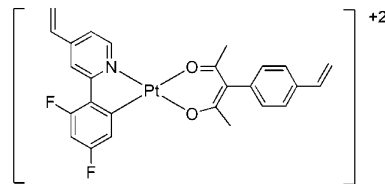
そこから誘導されるアンカー基

シラン又はSiナノ粒子

錯体又はポリマー又は電荷輸送単位

錯体又はポリマー又は電荷輸送単位

そこから誘導された改変錯体



【0134】

例 1.1

スペーサー分子を介した Cu(I) 錯体のポリマーへの架橋

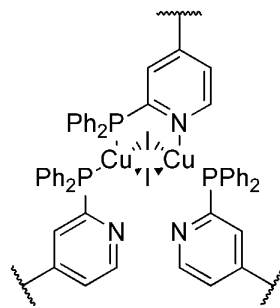
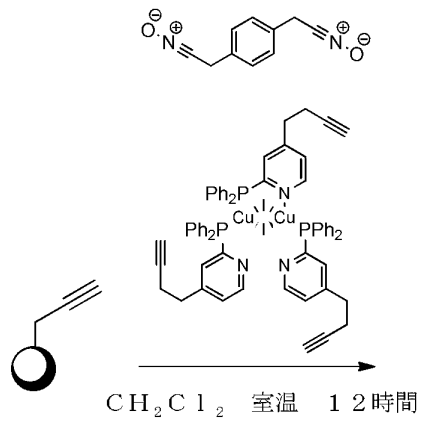
【0135】

10

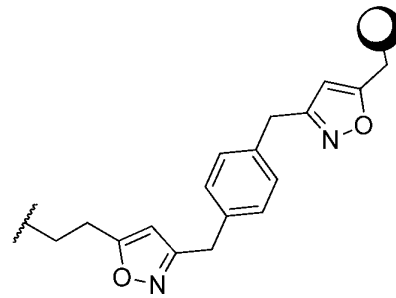
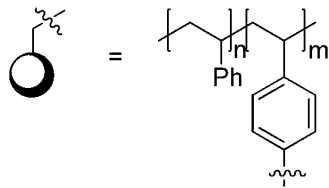
20

30

【化 2 1】

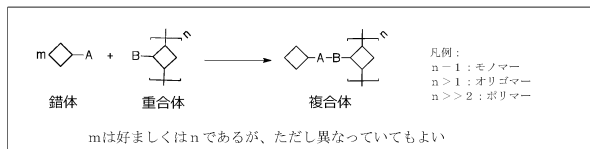


10

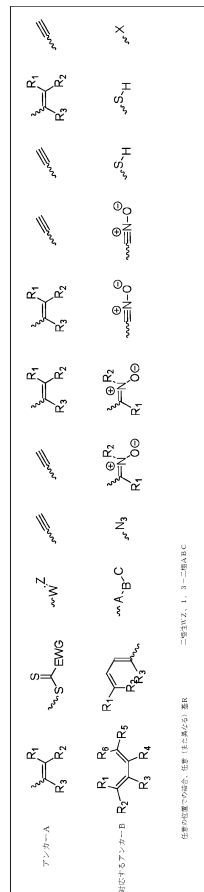


20

【図 1】

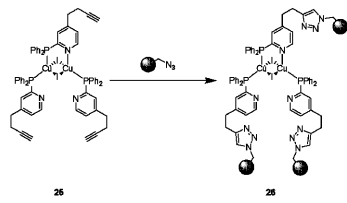


【図 2】

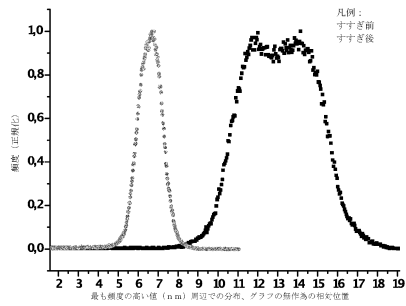


【図 3】

Figur 3

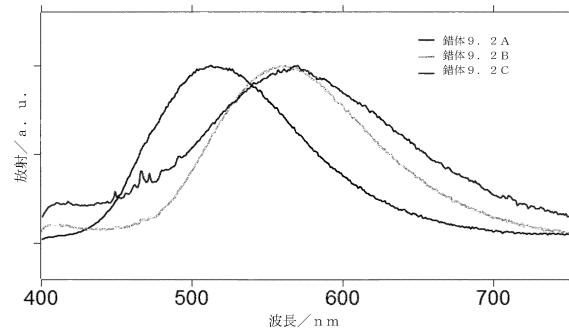


【図 4】



【図 5】

フォトルミネッセンススペクトル
錯体例 9. 2 A～C (粉末)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 7 F	9/50	(2006.01)	H 0 5 B	33/10	
C 0 7 F	9/58	(2006.01)	C 0 7 F	9/50	
C 0 7 F	1/08	(2006.01)	C 0 7 F	9/58	A
C 0 7 F	15/00	(2006.01)	C 0 7 F	1/08	Z
C 0 7 F	3/06	(2006.01)	C 0 7 F	15/00	A
C 0 7 F	1/12	(2006.01)	C 0 7 F	3/06	
			C 0 7 F	15/00	F
			C 0 7 F	1/12	

- (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 - ザクス - 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 1 3 3 カールスルーエ、アマーリエンストラーセ、1 4 アー
- (72)発明者 ベヒレ・ミヒャエル
ドイツ連邦共和国、7 6 1 3 3 カールスルーエ、ヴァルトストラーセ、3 5
- (72)発明者 フォルツ・ダーニエル
ドイツ連邦共和国、7 6 1 3 1 カールスルーエ、オステンドストラーセ、3

審査官 水島 英一郎

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2 0 0 9 / 0 0 6 9 5 4 8 (U S , A 1)
特表2 0 0 8 - 5 3 7 9 4 3 (J P , A)
特表平0 6 - 5 0 2 8 7 7 (J P , A)
特開昭6 1 - 1 8 3 2 9 5 (J P , A)
特開昭5 7 - 1 1 2 3 9 9 (J P , A)
特表2 0 1 4 - 5 0 6 7 2 5 (J P , A)
米国特許第0 8 2 3 6 2 8 4 (U S , B 1)
特開2 0 0 3 - 0 7 3 6 6 6 (J P , A)
特開2 0 0 4 - 3 4 6 3 1 2 (J P , A)
BIWU MA , MULTIFUNCTIONAL CROSSLINKABLE IRIIDIUM COMPLEXES AS HOLE TRANSPORTING/ELECTRON
以下備考, ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS , ドイツ , WILEY -VCH -VERLAG GMBH & CO , 2 0 0
9 年 4 月 9 日 , V19 N7 , P1024-1031 , BLOCKING AND EMITTING MATERIALS FOR SOLUTION-PRO
CESSED MULTILAYER ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 F

C 0 8 J