

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 738**

51 Int. Cl.:

C07F 15/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07727697 .0**

96 Fecha de presentación: **03.04.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2007780**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.12.2008**

54

Título: **MATERIAL FOTOEMISOR.**

30

Prioridad:
07.04.2006 EP 06112376

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.12.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.12.2011

73

Titular/es:
**SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME)
RUE DU PRINCE ALBERT 33
1050 BRUXELLES, BE**

72

Inventor/es:
**NAZEERUDDIN, Mohammad Khaja;
KLEIN, Cédric y
GRAETZEL, Michael**

74

Agente: **de Justo Bailey, Mario**

ES 2 369 738 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material fotoemisor

5 Campo Técnico

Esta invención se refiere a un material fotoemisor, al uso de dicho material y a un dispositivo fotoemisor capaz de convertir energía eléctrica en luz.

10 Técnica Anterior

Actualmente, se encuentran en estudio y desarrollo activos diversos dispositivos de display, en particular los basados en electroluminiscencia (EL) de materiales orgánicos.

15 En contraste con la fotoluminiscencia, es decir la emisión de luz por un material activo como consecuencia de absorción óptica y relajación por decadencia radiativa desde un estado excitado, la electroluminiscencia (EL) es una generación de luz no térmica resultante de la aplicación de un campo eléctrico a un sustrato. En este último caso, la excitación se realiza por recombinación de portadores de carga de signos contrarios (electrones y huecos) inyectados en un semiconductor orgánico en presencia de un circuito externo.

20 Un prototipo simple de un diodo orgánico fotoemisor (OLED), es decir un OLED monocapa, se compone típicamente de una película delgada del material activo orgánico que está intercalada entre dos electrodos, uno de los cuales tiene que ser semitransparente a fin de observar la emisión de luz procedente de la capa orgánica; usualmente se utiliza como ánodo un sustrato de vidrio revestido de óxido de indio y estaño (ITO).

25 Si se aplica un voltaje externo a los dos electrodos, los portadores de carga, es decir los huecos, en el ánodo y los electrones en el cátodo se inyectan en la capa orgánica más allá de un voltaje umbral específico que depende del material orgánico aplicado. En presencia de un campo eléctrico, los portadores de carga se mueven a través de la capa activa y se descargan de modo no radiativo cuando alcanzan el electrodo de carga opuesta. No obstante, si un hueco y un electrón se encuentran uno con otro mientras se desplazan a través de la capa orgánica, se producen estados excitados singulete (anti-simétricos) y triplete (simétricos), denominados excitones. De este modo se genera luz en el material orgánico por la decadencia de los estados moleculares excitados (o excitones). Por cada tres excitones triplete que se forman por excitación eléctrica en un OLED, se crea un solo excitón de estado simétrico (singulete).

35 Muchos materiales orgánicos exhiben fluorescencia (es decir luminiscencia por un proceso tolerado por simetría) de excitones singulete: dado que este proceso ocurre entre estados de simetría igual, el mismo puede ser muy eficiente. Por el contrario, si la simetría de un excitón es diferente de la del estado fundamental, entonces la relajación radiativa del excitón no está tolerada y la luminiscencia será lenta e ineficiente. Dado que el estado fundamental es usualmente anti-simétrico, la decadencia de un triplete rompe la simetría: por tanto, el proceso no está tolerado y la eficiencia de EL es muy baja. Así pues, la energía contenida en los estados triplete se desaprovecha en su mayor parte.

40 La luminiscencia procedente de un proceso no tolerado por simetría se conoce como fosforescencia. Característicamente, la fosforescencia puede persistir durante hasta varios segundos después de la excitación, debido a la baja probabilidad de la transición, en contraste con la fluorescencia que se origina en la decadencia rápida.

45 Sin embargo, sólo han sido identificados un pequeño número de materiales orgánicos que exhiban fosforescencia eficiente a la temperatura ambiente por tripletes.

50 La utilización con éxito de materiales fosforescentes es muy prometedora para dispositivos orgánicos electroluminiscentes. Por ejemplo, una ventaja de la utilización de materiales fosforescentes es que todos los excitones (formados por combinación de huecos y electrones en un EL), que están (en parte) basados en tripletes en dispositivos fosforescentes, pueden participar en la transferencia de energía y la luminiscencia. Esto puede conseguirse, sea por emisión de fosforescencia propiamente dicha, o utilizando materiales fosforescentes para aumentar la eficiencia del proceso de fluorescencia como un hospedador fosforescente o un dopante en un huésped fluorescente, permitiendo la fosforescencia procedente de un estado triplete del hospedador la transferencia de energía de un estado triplete del hospedador a un estado singulete del huésped.

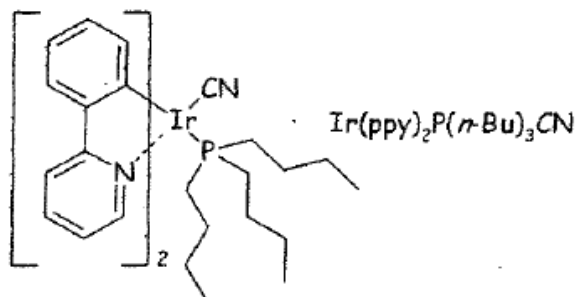
60 En todos los casos, es importante que el material fotoemisor proporcione emisión de electroluminiscencia en una banda relativamente estrecha centrada próxima a regiones espectrales seleccionadas, que corresponden a uno de los tres colores primarios, rojo, verde y azul, a fin de que los mismos puedan utilizarse como capa coloreada en un OLED

Como medio para mejorar las propiedades de los dispositivos fotoemisores, se ha consignado un dispositivo fotoemisor verde que utiliza la emisión procedente de un complejo de iridio orto-metalado.

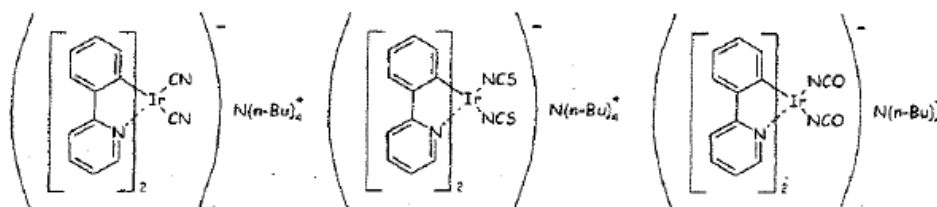
65 Referencia no de Patente 0001: .. (Ir(ppy)₃: complejo tris-orto-metalado de iridio(III) con 2-fenilpiridina (ppy). *Appl. phys. lett.*, 1999 vol. 75, p. 4. ISSN 0003-6951.

Así, la Referencia no de Patente 0002: **LEE, Chang-Lyoul**. Polymer-based blue electrophosphorescent light-emitting diodes using a bisorthometalated Ir(III) complex as triplet emitter. *Chemistry of Materials*, 2004 vol. 16, no. 23, p. 4642-4646,

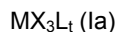
- 5 describe complejos de iridio bis-ortometalados que llevan como ligandos auxiliares una combinación de un anión ciano con un donante monodentado de fósforo, como particularmente el complejo $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{P}(n\text{-Bu})_3\text{CN}$ (ppy = 2-fenilpiridina), cuya estructura se representa a continuación



- 10 Referencia no de Patente 0003: **NAZEERUDDIN, Md. K.** Highly phosphorescent iridium complexes and their application in organic light-emitting devices. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003 vol. 125, no. 29, p. 8790-8797. ISSN 0002-7863, describe complejos aniónicos mixtos del ligando Iridio (+III) obtenidos por reacción de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{Cl})]_2$ (ppy = 2-fenilpiridina) con cianuro, tiocianato o cianato de tetraalquilamonio, cuyas estructuras se representan a continuación, que exhiben altos rendimientos cuánticos de fosforescencia:



- 15 Referencia de Patente 0001: US 6245988 B (ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE). 2001-06-12, describe complejos fotosensibilizadores útiles en pilas fotovoltaicas que cumplen con las fórmulas (Ia) y (Ib) siguientes:



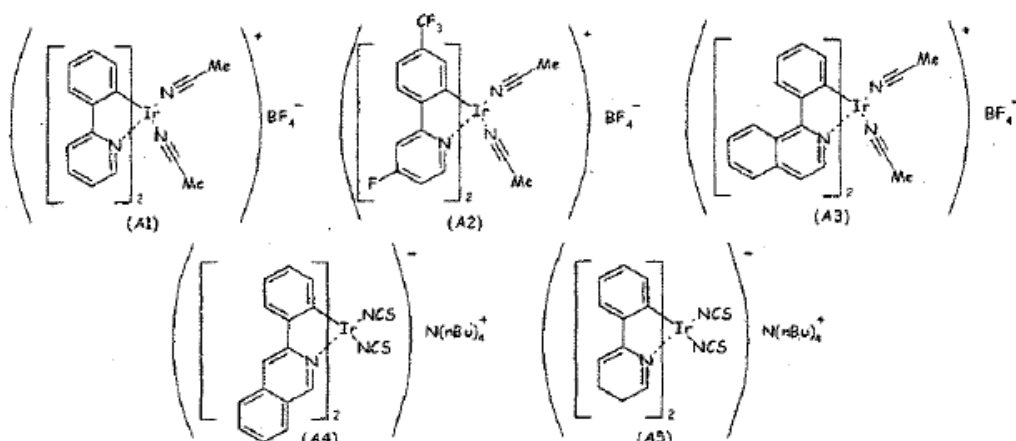
- 20 $\text{MX}_t\text{YL}_t \text{ (Ib)}$

en donde M es un metal de transición seleccionado entre Ru, Os, Fe, Re y Tc, X es un co-ligando seleccionado independientemente de NCS^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NCO^- , H_2O , NCH_2^- ; piridina insustituida o sustituida con al menos un grupo seleccionado de vinilo, amina primaria, secundaria o terciaria, OH y C_{1-30} alquilo, Y es un ligando bidentado N $\bar{\text{N}}$ seleccionado entre bipyridina u o-fenantrolina sustituida o insustituida, y L_t es un ligando tridentado N $\bar{\text{N}}$ N que comprende heterociclos tales como piridina y/o triazol.

- 30 La Referencia de Patente 0002: US 6670645 B (DUPONT DE NEMOURS). 2003-12-30, describe compuestos de Ir (III) electroluminiscentes que comprenden 2-fenilpiridinas, fenilpirimidinas, y fenilquinolinas sustituidas y, opcionalmente, ligandos auxiliares monodentados tales como aniones cloruro y nitrato, fosfinas, isonitrilos, monóxido de carbono, y mono-aminas.

- 35 La Referencia de Patente 0003: US 20050048312 A (DUPONT DE NEMOURS), 2005-05-03, describe complejos electroluminiscentes que comprenden, *inter alia*, ligandos adicionales tales como permutaciones de aminas, fosfinas, alcóxidos, haluros, hidruros o grupos arilo ortometalados.

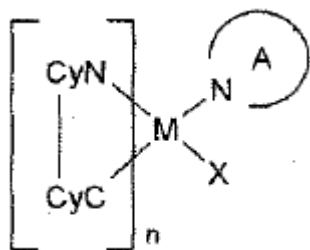
- 40 La Referencia de Patente 0004: WO 2006/01223 A (EASTMAN KODAK COMPANY), 2006-02-02, describe un proceso para formación de un complejo de iridio o rodio tris-ciclotometalado que comprende hacer reaccionar en presencia de un disolvente: a) un complejo bis-ciclotometalado (A) que comprende un metal Ir(III) o Rh(III), dos ligandos bidentados, dos ligandos monodentados y un ion de carga opuesta, y b) un compuesto heterocíclico capaz de formar un complejo organometálico ciclotometalado. Entre los complejos bis-ciclotometalados (A), se hace particularmente mención de complejos iónicos de Ir que llevan ligandos nitrilo (los complejos catiónicos A1 a A3 siguientes) o aniones tiocianato (ligandos aniónicos A4 y A5):



Sin embargo, dado que los materiales fotoemisores de la técnica anterior que anteceden no exhiben colores puros, es decir que sus bandas de emisión, limitadas generalmente al verde, no están centradas cerca de regiones espectrales seleccionadas que correspondan a uno de los tres colores primarios, rojo, verde y azul, el intervalo en el que pueden aplicarse como compuesto OLED activo es estrecho. Por ello, se ha hecho de desear el desarrollo de materiales fotoemisores capaces de emitir luz que tengan otros colores, especialmente en la región azul. El azul triplemente emisor se ha reconocido en la técnica como difícil de alcanzar debido a la alta energía del estado emisor.

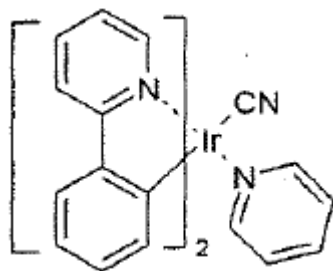
Los emisores de luz azul eficientes de larga vida con coordenadas de color satisfactorias constituyen un déficit actualmente reconocido en el campo de los dispositivos electroluminiscentes orgánicos.

La Referencia de Patente 0005: US 2005/0112406, 2005-05-26, describe complejos organometálicos utilizados adecuadamente para formación de una capa orgánica de un dispositivo de electroluminiscencia, que proporcionan emisión máxima en el intervalo de longitudes de onda de 400 a 650 nm, que cumplen con la fórmula siguiente:



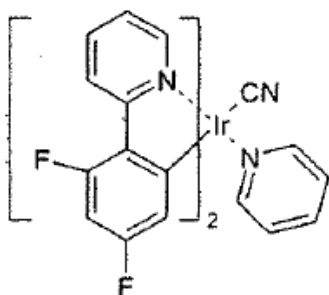
en donde M es un metal seleccionado entre, *inter alia*, Ir; CyN representa un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno unido a M; CyC es un grupo carbocíclico que contiene carbono unido a M; siendo CyN-CyC un ligando de ciclometalación unido a M; A es un ligando que contiene nitrógeno unido a M; X es un ligando monoaniónico monodentado seleccionado entre, *inter alia*, CN, SCN, OCN. Dicho documento describe, en particular, complejos que llevan dos ligandos fenilpiridina sustituidos, un ligando imidazoilo y un anión cianuro, tiocianato, o cianato.

La Referencia de Patente 0006: US 2001019782 (FUJI PHOTO FILM), 2001-09-06, describe complejos fotoemisores de iridio que llevan ligandos ortometalados. Entre los complejos adecuados, se hace mención particularmente de un compuesto que cumple con la fórmula siguiente:



que comprende dos ligandos fenilpiridina ortometalados, un ligando piridina y un anión cianuro.

La Referencia de Patente 0007: US 2002182441 (SÍNDICO DE LA UNIVERSIDAD DE PRINCETON), 2002-12-05, describe compuestos organometálicos emisores de fosforescencia que producen electroluminiscencia, particularmente en la zona azul del espectro visible. En particular, dicho documento describe un compuesto de fórmula:



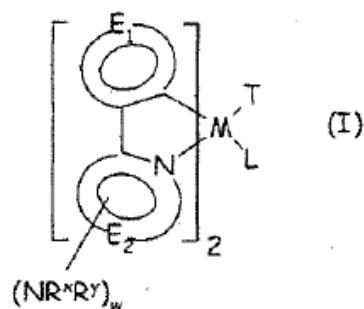
que comprende dos ligandos fenilpiridina sustituidos con flúor, un ligando piridina y un anión cianuro.

Descripción de la Invención

Por consiguiente, es un primer objeto de la invención proporcionar un material fotoemisor que comprende un complejo orto-metalado neutro que comprende ligandos auxiliares como se detalla a continuación.

Otro objeto adicional de la invención es el uso de dicho material fotoemisor y un dispositivo fotoemisor orgánico que comprende dicho material fotoemisor.

Un primer objeto de la invención es proporcionar un material fotoemisor que comprende un complejo neutro de fórmula (I):



en donde:

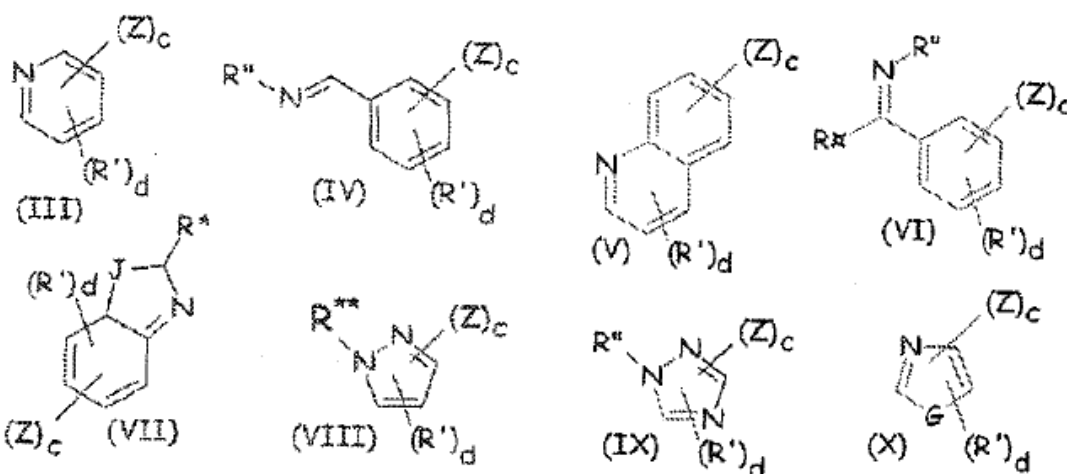
M representa un metal de transición con número atómico de al menos 40, preferiblemente de los grupos 8 a 12, más preferiblemente Ir o Pt, muy preferiblemente Ir;

E₁ representa un grupo de átomos no metálicos requerido para formar un anillo aromático o heteroaromático de 5 ó 6 miembros, condensado opcionalmente con restos aromáticos o anillos no aromáticos adicionales, teniendo opcionalmente dicho anillo uno o más sustituyentes, que forman opcionalmente una estructura condensada con el anillo que comprende E₂, estando coordinado dicho anillo al metal M por un carbono hibridado sp²;

E₂ representa un grupo de átomos no metálicos requerido para formar un anillo heteroaromático de 5 ó 6 miembros, condensado opcionalmente con restos aromáticos o anillos no aromáticos adicionales, teniendo opcionalmente dicho anillo uno o más sustituyentes, que forman opcionalmente una estructura condensada con el anillo que comprende E₁, estando coordinado dicho anillo al metal M por un nitrógeno hibridado sp²;

T es un ligando monodentado aniónico seleccionado entre cianuro (CN), tiocianato (NCS) y cianato (NCO); preferiblemente T es un cianuro (CN);

L es un ligando monodentado neutro, que está coordinado al metal M por un átomo de nitrógeno hibridado sp² o sp³, preferiblemente por un átomo de nitrógeno hibridado sp² y seleccionado de las estructuras representadas por las fórmulas (III) a (X) siguientes o tautómeros de las mismas:



en donde:

J es un grupo seleccionado entre el grupo constituido por $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CR}-$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{N}-\text{R}^1$, O , S o Se ;

G es un grupo seleccionado entre el grupo constituido por $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CH}-$, $-\text{CR}'=\text{CR}'-$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{N}-\text{R}^{1*}$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $\text{CR}'=\text{N}-$;

Z es un sustituyente seleccionado del grupo constituido por halógenos, tales como $-\text{Cl}$, $-\text{F}-$, $-\text{Br}$; $-\text{OR}_0$; $-\text{SR}_0$; $-\text{N}(\text{R}_0)_2$; $-\text{P}(\text{OR}_0)_2$ y $-\text{P}(\text{R}_0)_2$; en donde R_0 es un grupo C_1-C_6 alquilo, fluoro- o perfluoroalquilo, v.g. $-\text{CH}_3$, $-\text{nC}_4\text{H}_9$, $-\text{iC}_3\text{H}_7$, $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{C}_3\text{F}_7$ o un grupo C_1-C_6 alquilo, fluoro- o perfluoroalquilo que tiene uno o más grupos éter, v.g. $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$, $-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{C}_2\text{F}_5$, siendo n un número entero de 1 a 8;

R', **R***, **R^α**, iguales o diferentes unos de otros en cada caso, representan F , Cl , Br , NO_2 , CN , un grupo alquilo o alcoxi de cadena lineal o ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, en cada uno de los cuales uno o más grupos $-\text{CH}_2-$ no adyacentes pueden estar reemplazados por $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^1$, o $-\text{CONR}^2$, y en cada uno de los cuales uno o más átomos de hidrógeno pueden estar reemplazados por F ; o un grupo arilo o heteroarilo que tiene de 4 a 14 átomos de carbono que pueden estar sustituidos con uno o más radicales no aromáticos; y una pluralidad de sustituyentes R' , R^* , o R^α , en el mismo anillo o en los dos anillos diferentes, pueden formar juntos a su vez un sistema de anillos mono- o policíclico adicional, opcionalmente aromático;

R'', **R¹**, **R²**, iguales o diferentes en cada caso, son cada uno H o un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R^{1*} es H o un radical hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R^{}** es un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

d es un número entero de 0 a 3;

c es un número entero de 0 a 3;

R^x y **R^y**, iguales o diferentes en cada caso, se seleccionan independientemente entre grupos C_1-C_6 alquilo, fluoro- o perfluoroalquilo, v.g. $-\text{CH}_3$, $-\text{nC}_4\text{H}_9$, $-\text{iC}_3\text{H}_7$, $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{C}_3\text{F}_7$ o grupos C_1-C_6 alquilo, fluoro- o perfluoroalquilo que tienen uno o más grupos éter;

con preferencia, **R^x** y **R^y** se seleccionan independientemente entre grupos C_1-C_6 alquilo; más preferiblemente, **R^x** y **R^y** se seleccionan de grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, y n-butilo;

w es un número entero comprendido entre 1 y 4.

Los dos ligandos monoaniónicos formadores de quelatos unidos al metal como se ha especificado arriba en la fórmula (I), que comprenden restos E_1 y E_2 , se designan generalmente como ligandos ortometalados (en lo sucesivo ligandos $\text{C}^{\wedge}\text{N}$).

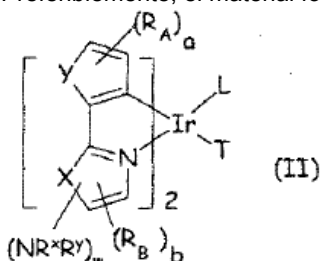
Sorprendentemente, se ha encontrado que cuando el metal tiene unido al mismo a la vez un anión seleccionado entre cianuro, tiocianato, y cianato, que poseen propiedades fuertes como donantes σ y aceptores π , y un ligando neutro monodentado L , como se define arriba, cuando están combinados con ligandos ortometalados $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ que comprenden al menos un grupo dialquilamino $-\text{NR}_x\text{R}_y$, dichos ligandos cooperan ventajosamente en el proceso de emisión, desplazan-

do significativamente la emisión hacia energías más altas (desplazamiento hacia el azul) y permitiendo una mejora apreciable de la eficiencia de emisión de los complejos $[C^*N]_2M(T)L$.

Además, por medio de la combinación apropiada de los ligandos ortometalados, del ligando neutro monodentado (L) y del ligando aniónico monodentado (T) como se ha especificado arriba, es ventajosamente posible obtener materiales fotoemisores que comprenden complejos $[C^*N]_2N(T)(L)$ de la fórmula (I) anterior, que tienen una emisión máxima entre 430 nm y 500 nm, correspondiendo por tanto a una emisión azul.

Los complejos neutros que cumplen con la fórmula (I) anterior se prefieren también a los complejos iónicos (catiónicos o aniónicos) dado que aquéllos son generalmente menos sensibles a la humedad y pueden sublimarse ventajosamente para purificación concienzuda.

Preferiblemente, el material fotoemisor de la invención comprende un complejo neutro de fórmula (II):



en donde:

R_x , R_y , w , L y T tienen el mismo significado que se ha definido anteriormente;

X es un grupo seleccionado entre el grupo constituido por $-CH=CH-$, $-CR=CH-$, $-CR=CR-$, $N-H$, $N-R^1$, O , S o Se ; preferiblemente, X es un grupo seleccionado entre $-CH=CH-$, $-CR=CH-$ o S ; muy preferiblemente, X es $-CH=CH-$;

Y es un grupo seleccionado entre el grupo constituido por $-CH=CH-$, $-CR=CH-$, $-CR=CR-$, $N-H$, $N-R^1$, O , S o Se ; preferiblemente, Y es un grupo seleccionado entre $-CH=CH-$, $-CR=CH-$ o S ; muy preferiblemente, Y es $-CH=CH-$;

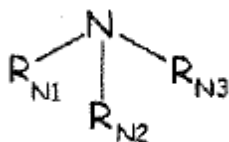
R^1 igual o diferente en cada caso, es independientemente un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R_A y R_B , iguales o diferentes uno a otro y en cada caso se seleccionan independientemente entre $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-NO_2$, $-CN$; un grupo alquilo o alcoxi de cadena lineal o ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, en cada uno de los cuales uno o más grupos $-CH_2-$ no adyacentes pueden estar reemplazados por $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, o $-CONR^2-$, y en cada uno de los cuales uno o más átomos de hidrógeno pueden estar reemplazados por F ; un grupo arilo o heteroarilo que tiene de 4 a 14 átomos de carbono que pueden estar sustituidos con uno o más radicales no aromáticos; y una pluralidad de sustituyentes R_A y/o R_B , en el mismo anillo o en los dos anillos diferentes, pueden formar juntos a su vez un sistema de anillos mono- o policíclico adicional, opcionalmente aromático; preferiblemente R_A y/o R_B son uno o más grupos flúor ($-F$) y/o uno o más grupos alcoxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;

a es un número entero de 0 a 4;

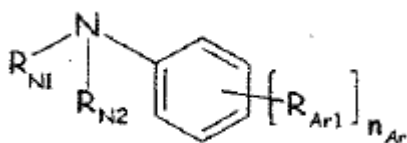
b es un número entero de 0 a 4.

Ejemplos no limitantes de ligandos neutros monodentados (L) que están coordinados al metal a través de un átomo de nitrógeno hibridado sp^3 son particularmente los abarcados por la fórmula siguiente:



en donde R_{N1} , R_{N2} , R_{N3} , iguales o diferentes unos de otros, se seleccionan independientemente entre un grupo hidrocarbonado C_{1-20} , v.g. alifático y/o aromático, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido.

Ligandos neutros monodentados (L) preferidos que están coordinados al metal a través de un átomo de nitrógeno hibridado sp^3 son aquéllos que cumplen con la fórmula siguiente:



en donde:

5 R_{N1} , R_{N2} tienen el mismo significado arriba definido, seleccionándose preferiblemente R_{N1} y R_{N2} entre un grupo alifático C_{1-20} , lineal o ramificado, opcionalmente sustituido.

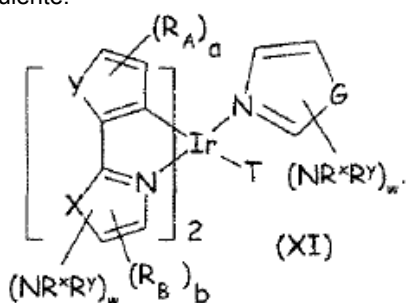
R_{Ar1} es un sustituyente que comprende opcionalmente heteroátomos, v.g. nitrógeno u oxígeno, como particularmente un grupo C_{1-6} alcoxi, un grupo C_{1-6} dialquilamino y análogos; siendo preferiblemente R_{Ar1} un grupo metoxi;

10 siendo n_{Ar} un número entero de 0 a 5, preferiblemente de 1 a 3, más preferiblemente 2.

Preferiblemente, el ligando neutro monodentado (L) está coordinado al metal a través de un átomo de nitrógeno hibridado sp^2 . El ligando neutro monodentado (L) que está coordinado al metal a través de un átomo de nitrógeno hibridado sp^2 comprende ventajosamente al menos un grupo imina.

15 Para el propósito de la invención, se entenderá que el término tautómero designa uno de dos o más isómeros estructurales que existen en equilibrio y se convierten fácilmente de una forma isómera a la otra, por ejemplo por desplazamiento simultáneo de electrones y/o de un átomo de hidrógeno.

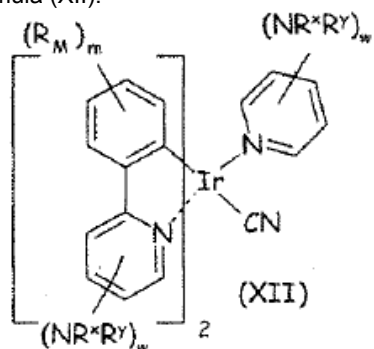
20 Materiales fotoemisores particularmente adecuados para la invención comprenden un complejo neutro de la fórmula (XI) siguiente:



en donde:

25 T , Y , X , G , R_A , R_B , R^x , R^y , a , b , y w tienen el mismo significado que se ha definido arriba, y w' es un número entero comprendido entre 0 y 3.

Materiales fotoemisores que han dado resultados satisfactorios son aquéllos que comprenden un complejo neutro de fórmula (XII):



30 en donde:

R^x , R^y , w y w' tienen el mismo significado que se ha definido arriba;

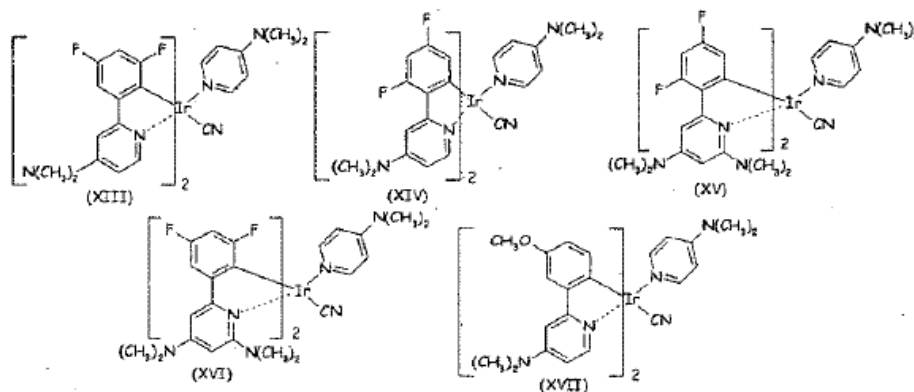
35 R_M , igual o diferente en cada caso, se selecciona independientemente de -F y grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

m es un número entero comprendido entre 1 y 4, preferiblemente entre 1 y 3.

Los complejos que cumplen con la fórmula (XII) anterior, gracias a la sustitución de uno o más átomos de hidrógeno con átomos de flúor o grupos alcoxi exhiben ventajosamente estabilidad química y térmica mejorada, lo que permite la manipulación y el tratamiento de los mismos en tecnologías de proceso adicionales sin riesgo alguno de descomposición ni degradación.

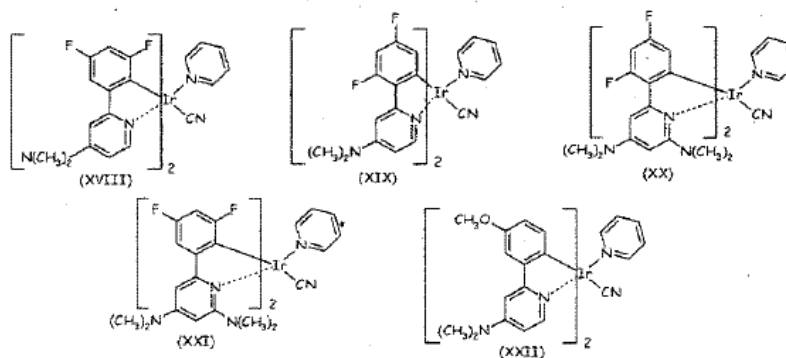
5

Se han obtenido resultados muy satisfactorios con materiales fotoemisores que comprenden un complejo neutro de las fórmulas (XIII) a (XVII):



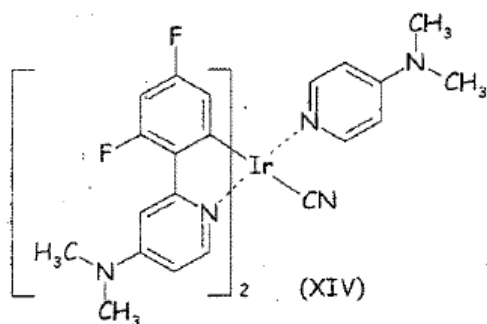
10

Asimismo, materiales fotoemisores que comprenden un complejo neutro de las fórmulas (XVIII) a (XXII) han dado resultados muy satisfactorios:



15

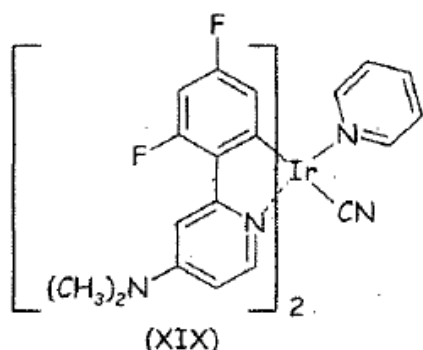
Un complejo que ha dado resultado excelente es el complejo siguiente:



El complejo neutro de la fórmula (XIV), que comprende ligandos orto-metalados sustituidos con dimetilamino y una piridina sustituida con dimetilamino y un anión ciano como ligandos auxiliares son particularmente ventajosos para los propósitos de la invención debido a su emisión en la región azul con alta pureza de color.

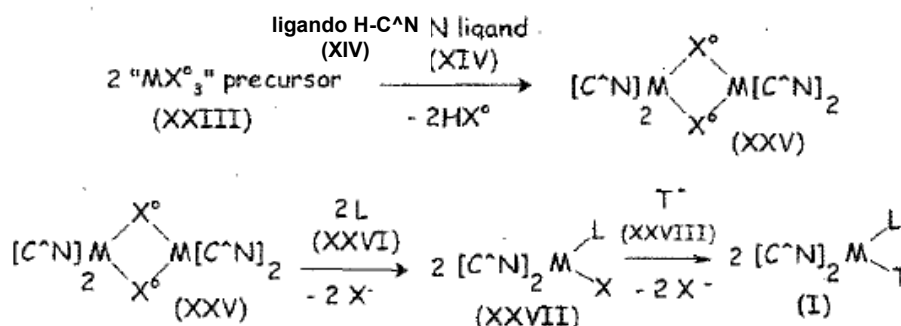
20

Otro complejo que ha dado resultados muy satisfactorios es el complejo de la fórmula (XIX) siguiente:



La síntesis de los complejos de la fórmula (I) anterior, es decir complejos metálicos que comprenden dos ligandos orto-metalados (ligandos C⁺N), un ligando aniónico monodentado (T) y un ligando neutro monodentado (L), como se ha especificado arriba, puede realizarse por cualquier método conocido. Detalles de métodos de síntesis adecuados para la preparación de complejos de la fórmula (I) anterior se describen particularmente en "Inorg. Chem.", No. 30, pág. 1685 (1991); "Inorg. Chem.", No. 27, pág. 3464 (1988); "Inorg. Chem.", No. 33, pág. 545 (1994); "Inorg. Chem. Acta", No. 181, pág. 245 (1991), "J. Organomet. Chem.", No. 35, pág. 293 (1987), "J. Am. Chem. Soc.", No. 107, pág. 1431 (1985).

Generalmente, los complejos que cumplen con la fórmula (I) anterior se pueden preparar de acuerdo con el esquema de reacción siguiente:



Las formas ácidas de los ligandos ortometalados (H-C⁺N) y de los ligandos auxiliares (L-H) pueden estar disponibles comercialmente o se pueden sintetizar fácilmente por mecanismos de reacción de síntesis orgánica bien conocidos, familiares para los expertos en la técnica.

En especial, los ligandos ortometalados (H-C⁺N) se pueden preparar particularmente con rendimiento satisfactorio a excelente, utilizando el acoplamiento de Suzuki o la 2-cloropiridina, 2-cloropirimidina, 2-cloroquinolina sustituida u otro compuesto N-heteroaromático con los ácidos arilborónicos correspondientes como se describe en la

Referencia no de Patente 0004: **LOHSE, Olivier**. The Palladium Catalyzed Suzuki Coupling of 2- and 4-chloropyridines. *Syn. Lett.*, 1999 no. 1, p. 15-18.

y en la

Referencia de Patente 0008: US 6670645 (DU PONT DE NEMOURS), 2003-12-30.

Métodos de síntesis particularmente adecuados para la preparación de ligandos fluorados ortometalados (H-C⁺N) se describen en la

Referencia de Patente 0009: JP 2003113164 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 2003-04-18, y en la

Referencia de Patente 0010: JP 2003113163 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 2003-04-18.

Si el metal de transición es iridio, pueden utilizarse compuestos de iridio(III) trihalogenados tales como IrCl₃·H₂O, compuestos de iridio(III) hexahalogenados tales como M⁰₃IrX⁰₆, en donde X⁰ es un halógeno, preferiblemente Cl y M⁰ es un metal alcalino, preferiblemente K, y compuestos de iridio(IV) hexahalogenados tales como M⁰₂IrX⁰₆, en donde X⁰ es un halógeno, preferiblemente Cl y M⁰ es un metal alcalino, preferiblemente K (precursores halogenados de Ir, en lo sucesivo) como materiales de partida para sintetizar los complejos de fórmula (I), como se ha descrito arriba.

De este modo se pueden preparar complejos $[C^*N]_2Ir(\mu-X^0)_2Ir[C^*N]_2$ (compuesto XXV, en donde $M = Ir$), siendo X^0 es un halógeno, preferiblemente Cl, a partir de dichos precursores halogenados de Ir y el ligando ortometalado apropiado por procedimientos de la bibliografía S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-6653; M.E. Thompson et al., Inorg. Chem., 2001, 40(7), 1704; M.E. Thompson et al., J. Am. Chem. Soc., 2001, 123(18), 4304-4312).

La reacción se lleva a cabo ventajosamente utilizando un exceso de la forma neutra del ligando ortometalado ($H-C^*N$); se prefieren disolventes con alta temperatura de ebullición.

Para el propósito de la invención, se entenderá que la expresión disolvente de alta temperatura de ebullición designa un disolvente que tiene punto de ebullición de al menos 80°C, preferiblemente al menos 85°C, más preferiblemente al menos 90°C. Disolventes adecuados son por ejemplo etoxietanol, glicerol, dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), y análogos; dichos disolventes pueden utilizarse como tales o en mezcla con agua.

La reacción puede llevarse a cabo opcionalmente en presencia de una base de Brønsted adecuada, tal como carbonatos metálicos, en particular carbonato de potasio (K_2CO_3), hidruros metálicos, en particular hidruro de sodio (NaH), etóxidos metálicos o metóxidos metálicos, en particular $NaOCH_3$, $NaOC_2H_5$, hidróxidos de alquilamonio, en particular hidróxido de tetrametilamonio, o hidróxidos de imidazolio.

Una primera sustitución nucleófila en el átomo metálico con un ligando adecuado L, como se ha definido arriba para formar el $[C^*N]_2Ir(L)X$ correspondiente (fórmula XXVII anterior) se lleva a cabo ventajosamente poniendo en contacto una cantidad aproximadamente estequiométrica de ligando L con el compuesto puenteado intermedio (XXV) en un disolvente adecuado.

Para esta reacción se prefieren generalmente disolventes polares apróticos; un disolvente que ha dado resultados particularmente satisfactorios es dicloruro de metileno (CH_2Cl_2).

Los complejos $[C^*N]_2M(T)(L)$ pueden obtenerse finalmente por reacción de dicho $[C^*N]_2Ir(L)X$ (fórmula XXVII) con una sal adecuada de ligando aniónico T. Sales preferidas del ligando aniónico T son particularmente sales de amonio de fórmula $(R_N^1R_N^2R_N^3R_N^4)N^+T^-$, en donde:

cada uno de R_N^1 , R_N^2 , R_N^3 , y R_N^4 , iguales o diferentes unos de otros, se selecciona independientemente entre hidrógeno y grupo C_{1-20} alquilo;

T es un ligando aniónico monodentado seleccionado entre cianuro (CN), tiocianato (NCS) y cianato (NCO); preferiblemente T es un cianuro (CN).

Más preferiblemente, la sal es una sal de tetraalquilamonio de fórmula:

$(R_P)_4N^+T^-$,

en donde R_P es un grupo C_{1-6} alquilo, preferiblemente un grupo n-butilo.

La reacción se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente polar aprótico. Un disolvente que ha dado resultados particularmente satisfactorios es dicloruro de metileno (CH_2Cl_2).

La presente invención está dirigida también al uso del material fotoemisor como se ha descrito arriba en la capa emisora de un dispositivo fotoemisor orgánico (OLED).

Adicionalmente, la presente invención está dirigida al uso del material fotoemisor como se ha descrito arriba como dopante en una capa hospedadora, que funciona como una capa emisora en un dispositivo fotoemisor orgánico.

Si el material fotoemisor se utiliza como dopante en una capa hospedadora, el mismo se emplea generalmente en una cantidad de al menos 1% en peso, preferiblemente al menos 3% en peso, más preferiblemente al menos 5% en peso con respecto al peso total del hospedador y el dopante, y generalmente de como máximo 25% en peso, preferiblemente como máximo 20% en peso, más preferiblemente como máximo 15% en peso.

La presente invención está dirigida también a un dispositivo fotoemisor orgánico (OLED) que comprende una capa emisora (EML), comprendiendo dicha capa emisora el material fotoemisor que se ha descrito arriba, opcionalmente con un material hospedador (en donde el material fotoemisor arriba descrito está presente preferiblemente como dopante), estando dicho material hospedador particularmente adaptado para emitir luminiscencia cuando se aplica un voltaje a través de la estructura del dispositivo.

El OLED comprende generalmente:

un sustrato de vidrio;

un ánodo, generalmente ánodo transparente, tal como un ánodo de óxido de indio-estaño (ITO);

una capa transportadora de huecos (HTL);

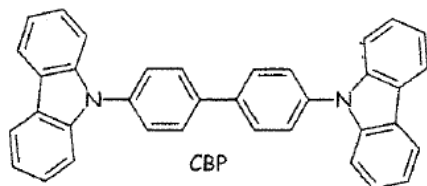
una capa emisora (EML);

una capa transportadora de electrones (ETL);

un cátodo, generalmente un cátodo metálico, tal como una capa de Al.

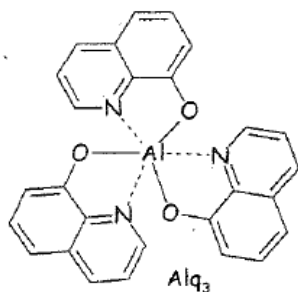
Para una capa emisora conductora de huecos, puede disponerse de una capa bloqueante de excitones, particularmente una capa bloqueante de huecos (HBL) entre la capa emisora y la capa transportadora de electrones. Para una capa emisora conductora de electrones, puede disponerse de una capa bloqueante de excitones, particularmente una capa bloqueante de electrones (EBL) entre la capa emisora y la capa transportadora de huecos. La capa emisora puede ser igual a la capa transportadora de huecos (en cuyo caso la capa bloqueante de excitones está próxima al ánodo o en el mismo) o a la capa transportadora de electrones (en cuyo caso la capa bloqueante de excitones está próxima al cátodo o en el mismo).

La capa emisora puede estar formada con un material hospedador en el cual el material fotoemisor como se ha descrito arriba reside como huésped o la capa emisora puede consistir esencialmente en el propio material fotoemisor como se ha descrito arriba. En el primer caso, el material hospedador puede ser un material transportador de huecos seleccionado del grupo de las tri-arilaminas sustituidas. Preferiblemente, la capa emisora está formada con un material hospedador en el cual el material fotoemisor reside como huésped. El material hospedador puede ser un material transportador de electrones seleccionado del grupo de los quinoxolatos metálicos (v.g. quinolato de aluminio (Alq_3), quinolato de litio (Liq), oxadiazoles y triazoles. Un ejemplo de un material hospedador es 4,4'-N,N'-dicarbazol-bifenilo ["CBP"], que tiene la fórmula:

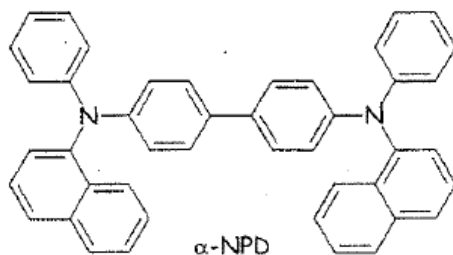


Opcionalmente, la capa emisora puede contener también una molécula de polarización, presente como un dopante en dicho material hospedador y que tiene un momento dipolar que afecta generalmente a la longitud de onda de la luz emitida cuando dicho material fotoemisor que se ha descrito arriba, utilizado como dopante, emite luminiscencia.

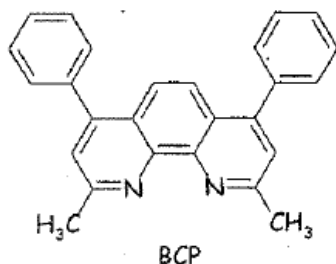
Una capa formada por un material transportador de electrones se utiliza ventajosamente para transportar electrones a la capa emisora que comprende el material fotoemisor y el material hospedador (opcional). El material transportador de electrones puede ser una matriz transportadora de electrones seleccionada del grupo de quinoxolatos metálicos (v.g. Alq_3 , Liq), oxadiazoles y triazoles. Un ejemplo de un material transportador de electrones es tris-(8-hidroxiquinolina)aluminio de fórmula [" Alq_3 "]:



Una capa formada por un material transportador de electrones se utiliza ventajosamente para transportar huecos a la capa emisora que comprende el material fotoemisor que se ha descrito arriba y el material hospedador (opcional). Un ejemplo de un material transportador de huecos es 4,4'-bis[N-(1-naftil)-N-fenilamino]bifenilo [" α -NPD"]:



El uso de una capa bloqueante de excitones ("capa de barrera") para confinar los excitones dentro de la capa luminiscente ("zona luminiscente") es muy preferido. Para un hospedador transportador de huecos, la capa bloqueante puede encontrarse entre la capa emisora y la capa transportadora de electrones. Un ejemplo de un material para una capa de barrera de este tipo es 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (denominada también batocuproína o "BCP"), que tiene la fórmula



El OLED tiene preferiblemente una estructura multicapa, como se representa en la Figura 1, en donde **1** es un sustrato de vidrio, **2** es una capa ITO, **3** es una capa HTL que comprende α -NPD, **4** es un EML que comprende CBP como material hospedador y el material fotoemisor como se ha definido arriba como dopante en una cantidad de aproximadamente 8% en peso con respecto al peso total de hospedador más dopante; **5** es un HBL que comprende BCP; **6** es un ETL que comprende Alq_3 ; y **7** es un cátodo formado por una capa de Al.

EJEMPLOS

Medidas UV-VIS: Los espectros UV-VIS se registraron en una cubeta de cuarzo de 1 cm de recorrido en un espectrofotómetro Cary 5. Los espectros de emisión se registraron en un Spex Fluorolog 112 utilizando una geometría óptica de 90°. La luz emitida se detectó con un fotomultiplicador Hamamatsu R2658 que operaba en un modo de conteo de fotones simples. Los espectros de emisión se corrigieron fotométricamente utilizando una lámpara de wolframio de 200 W calibrada por el NBS como fuente de referencia. Los espectros de absorción y emisión se obtuvieron por disolución de los sólidos en diclorometano como disolvente y las concentraciones estaban comprendidas en el intervalo de 5×10^{-6} a 1×10^{-5} M. Todos los espectros de emisión se obtuvieron por excitación a 380 nm y las concentraciones típicas eran 1×10^{-5} M.

Síntesis de 2-yodo-4-dimetilaminopiridina.

Se añadió gota a gota $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (8,4 g, 59 mmoles) a una solución de 4-dimetilaminopiridina (6 g, 49 mmoles) en THF seco (250 ml) a 0°C. La mezcla resultante se agitó durante una hora a 0°C bajo nitrógeno. La temperatura se redujo a -78°C y se añadió gota a gota BuLi (1,6 M en hexano, 46 ml, 74 mmoles). La mezcla resultante se agitó durante una hora a -78°C y se añadió gota a gota una solución de I_2 (18,7 g, 74 mmoles) en THF seco (50 ml). La mezcla resultante se agitó a -78°C durante 2 horas y se dejó calentar a la temperatura ambiente (2 horas). Se evaporó el THF y se añadió una solución saturada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. La suspensión resultante se extrajo con EtOAc (5 x 150 ml). Las fracciones orgánicas combinadas se lavaron sucesivamente con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ saturado (50 ml), salmuera (50 ml), se secaron sobre MgSO_4 , se filtraron y se evaporaron a sequedad. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (SiO_2 , EtOAc/éter de petróleo, 1/1) para proporcionar 7 g (57%) del compuesto descrito como aceite incoloro, que solidificó al dejarlo en reposo.

Los espectros ^1H y ^{13}C NMR estaban de acuerdo con los consignados en la bibliografía (Cuperly, D.; Gros, P.; Fort, Y. J. *Org. Chem.* **2002**, 67, 238-241).

Síntesis de 2-(2,4-difluorofenil)-4-dimetilaminopiridina.

Una mezcla de 2-yodo-4-dimetilaminopiridina (3 g, 12 mmoles), ácido 2,4-difluorofenilborónico (2,3 g, 14,5 mmoles) y K_2CO_3 (6 g, 43,5 mmoles) en tolueno (60 ml) y agua (10 ml) se desgasificó con nitrógeno durante 15 minutos. Se añadió $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (800 mg, 0,66 mmoles) y la mezcla resultante se calentó a 90°C durante 48 horas bajo nitrógeno. Después de enfriar a la temperatura ambiente, la fase acuosa se separó y se extrajo con EtOAc (3 x 100 ml). Las fracciones orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre MgSO_4 , se filtraron y se evaporaron. Para purificar

adicionalmente el compuesto, el aceite así obtenido se disolvió en Et₂O y se extrajo con solución de HCl al 10% (3 x 50 ml). Las fracciones acuosas combinadas se lavaron con Et₂O (2 x 100 ml) y se neutralizaron con solución acuosa concentrada de NaOH. La mixtura resultante se extrajo con EtOAc (4 x 100 ml), las fracciones orgánicas combinadas se lavaron con salmuera (50 ml), se secaron sobre MgSO₄, se filtraron y se evaporaron a sequedad. El compuesto bruto se purificó por cromatografía en columna (SiO₂, CHCl₃ y luego CHCl₃/MeOH, 97/3) para proporcionar 2,2 g (78%) del compuesto del título como aceite ligeramente amarillo que solidificó al dejarlo en reposo.

¹H-NMR (CDCl₃, 298K, 200 MHz, δ ppm) 3,05 (s, 6H), 6,49 (dd, *J* = 2,5 y 6 Hz, 1H); 6,92 (m, 3H), 7,94 (m, 1H), 8,33 (d, *J* = 6 Hz, 1H).

Síntesis de [(2-(2,4-difluorofenil)-4-dimetilaminopiridina)₂IrCl]₂.

Se calentaron IrCl₃·3H₂O y 2,5 equivalentes de 2-(2,4-difluorofenil)-4-dimetilaminopiridina a 110°C en una mixtura de 2-etoxietanol y agua (3/1, v/v) durante una noche bajo nitrógeno. Después de enfriar a la temperatura ambiente, el precipitado resultante se separó por filtración, se lavó sucesivamente con metanol y luego Et₂O, y se secó finalmente para proporcionar el dímero deseado. Debido a la baja solubilidad de este compuesto, su ¹H-NMR se registró en DMSO-d₆ como su derivado [C[^]N]₂Ir(Cl)(DMSO).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 298K, 200 MHz, δ ppm) 3,16 (s, 6H), 3,19 (s, 6H), 5,35 (dd, *J* = 2 y 8,7 Hz, 1H), 5,83 (dd, *J* = 2 y 8,7 Hz, 1H); 6,70-7,00 (m, 4H), 7,37 (m, 2H), 8,86 (d, *J* = 7 Hz, 1H), 9,21 (d, *J* = 7 Hz, 1H).

Síntesis de [(2-(2,4-difluorofenil)-4-dimetilaminopiridina)₂Ir(4-dimetilaminopiridina)-Cl].

Se calentaron a reflujo [(2-(2,4-difluorofenil)-4-dimetilaminopiridina)₂IrCl]₂ (195 mg, 0,139 mmoles) y 4-dimetilaminopiridina (44 mg, 0,36 mmoles) en CH₂Cl₂ (100 ml) durante 3 horas. Después de evaporación del disolvente, el sólido amarillo se disolvió en una cantidad mínima de CH₂Cl₂ y se vertió en Et₂O (150 ml). El precipitado amarillo se filtró, se lavó con Et₂O y se secó al aire para proporcionar 290 mg (81%) del complejo deseado como un sólido amarillo.

Síntesis de [(2-(2,4-difluorofenil)-4-dimetilaminopiridina)₂Ir(4-dimetilaminopiridina)CN] (complejo (XIV))

Se mantuvieron a reflujo [(2-(2,4-difluorofenil)-4-dimetilaminopiridina)₂Ir(4-dimetilaminopiridina)Cl] (100 mg, 0,122 mmoles) y cianuro de tetrabutilamonio (42 mg, 0,156 mmoles) en CH₂Cl₂ (100 ml) durante 3 horas. Después de evaporación del disolvente, el sólido amarillo se disolvió en la cantidad mínima de CH₂Cl₂ y se precipitó con metanol (15 ml). El precipitado amarillo se filtró, se lavó con Et₂O y se secó al aire para proporcionar 69 mg (70%) del complejo deseado como un sólido amarillo.

Se encontró que el complejo (XIV) tenía una emisión máxima a 468 nm, es decir en la región azul (430-500 nm).

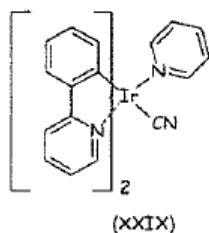
La Figura 2 representa los espectros de emisión registrados para una solución del complejo (XIV) en diclorometano a 273 K por excitación a 380 nm; las abscisas representan la longitud de onda en nm y las ordenadas representan la intensidad de emisión (cps).

La Figura 3 muestra los espectros de absorción registrados para una solución del complejo (XIV) en diclorometano a 273 K; las abscisas representan la longitud de onda en nm y las ordenadas representan la absorción (OD).

Síntesis de [(2-fenilpiridina)₂Ir(piridina)Cl]

Se mantuvieron a reflujo [(2-fenilpiridina)₂IrCl]₂ (100 mg, 0,093 mmoles) y piridina (16 mg, 0,202 mmoles) en CH₂Cl₂ (100 ml) durante 4 horas bajo argón. Se evaporó el CH₂Cl₂ utilizado como disolvente, y el sólido amarillo resultante se disolvió en 1 ml de CH₂Cl₂. Se añadieron a esta solución concentrada 15 ml de Et₂O. El precipitado amarillo se filtró, se lavó con Et₂O y se secó al aire para proporcionar 90 mg (rendimiento 78%) del complejo diana.

Síntesis de [(2-fenilpiridina)₂Ir(piridina)CN], (complejo comparativo XXIX)



Se mantuvieron a reflujo [(2-fenilpiridina)₂Ir(piridina)Cl] (90 mg, 0,143 mmoles) y cianuro de tetrabutilamonio (45 mg, 0,168 mmoles) en 100 ml de CH₂Cl₂ durante 3 horas. Después de evaporación del disolvente, el sólido amarillo se di-

solvió en la cantidad mínima de CH_2Cl_2 , y se precipitó con metanol (5 ml). El precipitado amarillo se filtró, se lavó con Et_2O y se secó al aire para proporcionar 54 mg (61%) del complejo deseado como un sólido amarillo pálido.

5 Se encontró que el complejo (XXIX) tenía dos picos de emisión cuando se excitaba a 380 nm, un primer pico a 490 nm y un segundo pico a 510 nm, con la mayoría de la intensidad de emisión fuera de la región azul (430-500 nm).

Síntesis de [(2-(2,4-difluorofenil)-4-dimetilaminopiridina) $_2$ Ir(piridina)Cl]

10 Se disolvió [(2-(2,4-difluorofenil)-4-dimetilaminopiridina) $_2$ IrCl] $_2$ (63 mg, 0,045 mmoles) en 80 ml de CH_2Cl_2 bajo agitación. Después de 15 minutos, se disolvió piridina (8 mg, 0,10 mmoles) en 1 ml de CH_2Cl_2 y se añadió a la solución del dímero. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 6 horas. Después de evaporación del disolvente, el sólido amarillo se disolvió en 1 ml de CH_2Cl_2 y se precipitó por adición de dietiléter (10 ml). El precipitado amarillo se filtró, se lavó con Et_2O y se secó al aire para proporcionar 50 mg (rendimiento, 71%).

15 **Síntesis de [(2-(2,4-difluorofenil)-4-dimetilaminopiridina) $_2$ Ir(piridina)CN], (complejo XIX).**

20 Se disolvió primeramente [(2-(2,4-difluorofenil)-4-dimetilaminopiridina) $_2$ Ir(piridina)Cl] (50 mg, 0,065 mmoles) en 80 ml de CH_2Cl_2 bajo argón. Se añadió a esta solución una solución de cianuro de tetrabutilamonio (20 mg, 0,074 mmoles) en 1 de CH_2Cl_2 . La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 3 horas. Después de evaporación del disolvente, se disolvió el sólido amarillo en una cantidad mínima de CH_2Cl_2 y se precipitó con metanol (5 ml). El precipitado amarillo se filtró, se lavó con Et_2O y se secó al aire para proporcionar 29 mg (rendimiento, 59%) del complejo deseado como un sólido gris-amarillo pálido.

25 Se encontró que el complejo (XIX) tenía un pico de emisión cuando se excitaba a 380 nm en la región azul, con una meseta a 457 nm y un pico principal centrado a 473 nm.

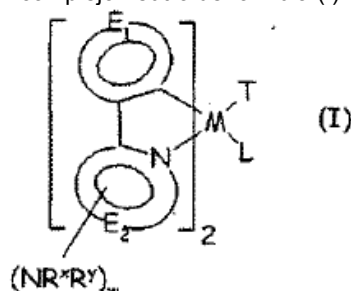
La Figura 4 representa los espectros de emisión registrados a partir de soluciones de complejo (XIV), complejo (XIX) y complejo comparativo (XXIX) en diclorometano a 273 K por excitación a 380 nm; las abscisas representan la longitud de onda en nm y las ordenadas representan la intensidad de emisión (cps).

30 De la comparación entre los complejos (XIV), (XIX) y (XXIX) se deduce que únicamente con la combinación de inventiva de los ligandos ortometalados sustituidos con dialquilamino, del ligando neutro monodentado (L) y del ligando aniónico monodentado (T) como se ha especificado arriba, es posible obtener ventajosamente materiales fotoemisores que comprenden complejos $[\text{C}^{\wedge}\text{N}]_2\text{M}(\text{T})(\text{L})$, que tienen máximos de emisión entre 430 nm y 500 nm, correspondiendo así a una emisión azul.

35

REIVINDICACIONES

1. Un material fotoemisor que comprende un complejo neutro de fórmula (I):



5 en donde:

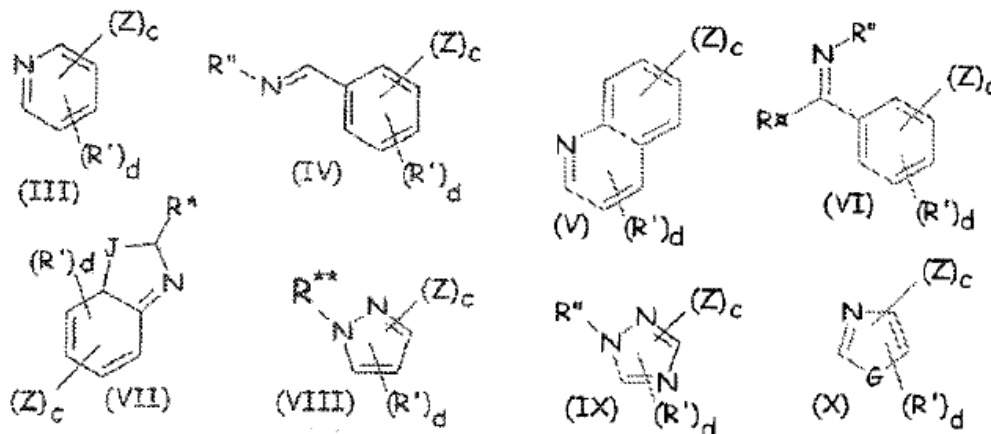
M representa un metal de transición con número atómico de al menos 40, preferiblemente de los grupos 8 a 12, más preferiblemente Ir o Pt, muy preferiblemente Ir;

10 **E₁** representa un grupo de átomos no metálicos requerido para formar un anillo aromático o heteroaromático de 5 ó 6 miembros, condensado opcionalmente con restos aromáticos adicionales o ciclos no aromáticos, teniendo opcionalmente dicho anillo uno o más sustituyentes, que forman opcionalmente una estructura condensada con el anillo que comprende **E₂**, estando coordinado dicho anillo al metal **M** por un carbono hibridado sp^2 ;

15 **E₂** representa un grupo de átomos no metálicos requerido para formar un anillo heteroaromático de 5 ó 6 miembros, condensado opcionalmente con restos aromáticos adicionales o ciclos no aromáticos, teniendo opcionalmente dicho anillo uno o más sustituyentes, que forman opcionalmente una estructura condensada con el anillo que comprende **E₁**, estando coordinado dicho anillo al metal **M** por un nitrógeno hibridado sp^2 ;

20 **T** es un ligando aniónico monodentado seleccionado entre cianuro (CN), tiocianato (NCS) y cianato (NCO); siendo **T** preferiblemente un cianuro (CN);

L es un ligando neutro monodentado, que está coordinado al metal **M** a través de un átomo de nitrógeno hibridado sp^2 o sp^3 , preferiblemente a través de un átomo de nitrógeno hibridado sp^2 y seleccionado de las estructuras representadas por las fórmulas (III) a (X) siguientes o tautómeros de las mismas:



en donde:

J es un grupo seleccionado entre el grupo constituido por -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R¹, O, S o Se;

G es un grupo seleccionado entre el grupo constituido por -CH=CH-, -CR=CH-, -CR'=CR', N-H, N-R^{1*}, CH=N-, CR'=N-;

Z es un sustituyente seleccionado del grupo constituido por halógenos, tales como -Cl, -F, -Br; -OR₀; -SR₀; -N(R₀)₂; -P(OR₀)₂ y -P(R₀)₂; en donde R₀ es un grupo C₁-C₆ alquilo, fluoro- o perfluoroalquilo, v.g. -CH₃, -nC₄H₉, -iC₃H₇, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇ o un grupo C₁-C₆ alquilo, fluoro- o perfluoroalquilo que tiene uno o más grupos éter, v.g. -CH₂-(CH₂-O-CH₂)_n-CH₃, -CH₂-[CH₂(CH₃)-O-CH₂]_n-CH₃, -(CF₂O)_n-C₂F₅, siendo n un número entero de 1 a 8;

R', **R***, **R_α**, iguales o diferentes unos de otros en cada caso, representan F, Cl, Br, NO₂, CN, un grupo alquilo o alcoxi de cadena lineal o ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, en cada uno de los cuales uno o más gru-

pos -CH₂- no adyacentes pueden estar reemplazados por -O-, -S-, -NR¹-, o -CONR²-, y en cada uno de los cuales uno o más átomos de hidrógeno pueden estar reemplazados por F; o un grupo arilo o heteroarilo que tiene de 4 a 14 átomos de carbono que pueden estar sustituidos con uno o más radicales no aromáticos; y una pluralidad de sustituyentes R¹, R², R³, en el mismo anillo o en los dos anillos diferentes, pueden formar juntos a su vez un sistema de anillos mono- o policíclico adicional, opcionalmente aromático;

R¹, R², R³, iguales o diferentes en cada caso, son todos ellos H o un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R^{1*} es H o un radical hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R^{**} es un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

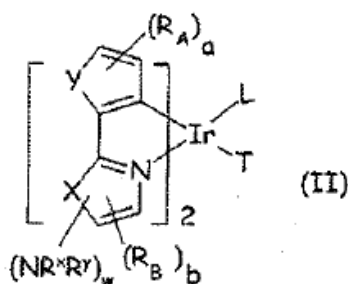
d es un número entero de 0 a 3;

c es un número entero de 0 a 3;

R^x y R^y, iguales o diferentes en cada caso, se seleccionan independientemente entre grupos C₁-C₆ alquilo, fluoro- o perfluoroalquilo, v.g. -CH₃, -nC₄H₉, -iC₃H₇, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇ o grupos C₁-C₆ alquilo, fluoro- o perfluoroalquilo que tienen uno o más grupos éter; con preferencia, R^x y R^y se seleccionan independientemente entre grupos C₁-C₆ alquilo; y más preferiblemente, R^x y R^y se seleccionan de grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, y n-butilo;

w es un número entero comprendido entre 1 y 4.

2. El material fotoemisor de la reivindicación 1, que comprende un complejo neutro de fórmula (II):



en donde:

R_x, R_y, w, L y T tienen el mismo significado que se ha definido arriba;

X es un grupo seleccionado entre el grupo constituido por -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R¹, O, S o Se; preferiblemente, X es un grupo seleccionado entre -CH=CH-, -CR=CH- o S; muy preferiblemente, X es -CH=CH-;

Y es un grupo seleccionado entre el grupo constituido por -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R¹, O, S o Se; preferiblemente Y es un grupo seleccionado entre -CH=CH-, -CR=CH- o S; muy preferiblemente, Y es -CH=CH-;

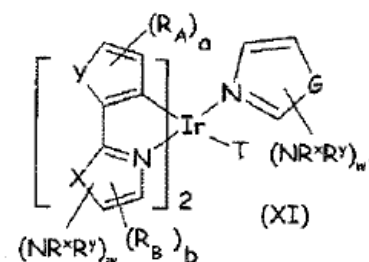
R₁ igual o diferente en cada caso, es independientemente un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R_A y R_B, iguales o diferentes uno de otro y en cada caso se seleccionan independientemente entre -F, -Cl, -Br, -NO₂, -CN; un grupo alquilo o alcoxi de cadena lineal o ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, en cada uno de los cuales uno o más grupos -CH₂- no adyacentes pueden estar reemplazados por -O-, -S-, -NR¹-, o -CONR²-, y en cada uno de los cuales uno o más átomos de hidrógeno pueden estar reemplazados por F; un grupo arilo o heteroarilo que tiene de 4 a 14 átomos de carbono que pueden estar sustituidos con uno o más radicales no aromáticos; y una pluralidad de sustituyentes R_A y/o R_B, en el mismo anillo o en los dos anillos diferentes, pueden formar juntos a su vez un sistema de anillos mono- o policíclico adicional, opcionalmente aromático; preferiblemente R_A y/o R_B son uno o más grupos flúor (-F) y/o uno o más grupos alcoxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;

a es un número entero de 0 a 4;

b es un número entero de 0 a 4.

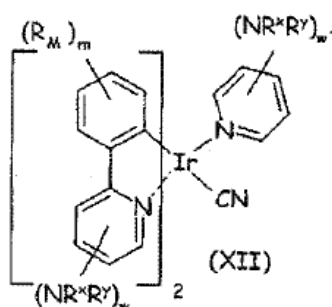
3. El material fotoemisor de acuerdo con la reivindicación 2 que comprende un complejo neutro de la fórmula (XI) siguiente:



en donde:

T, Y, X, G, R_A, R_B, R^x, R^y, a, b, y w tienen el mismo significado definido anteriormente, y **w'** es un número entero comprendido entre 0 y 3.

4. El material fotoemisor de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende un complejo neutro de fórmula (XII):



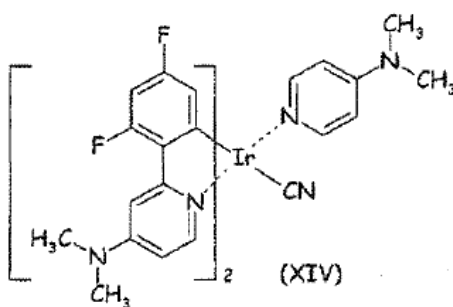
en donde:

R^x, R^y, w y w' tienen el mismo significado definido anteriormente;

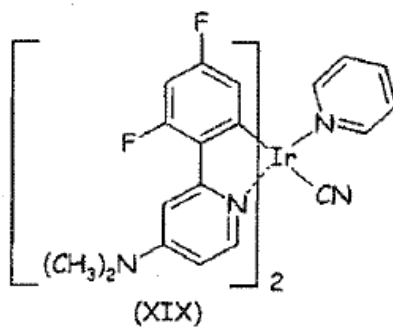
R_M, igual o diferente en cada caso, se selecciona independientemente de -F y grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

m es un número entero comprendido entre 1 y 4, preferiblemente entre 1 y 3.

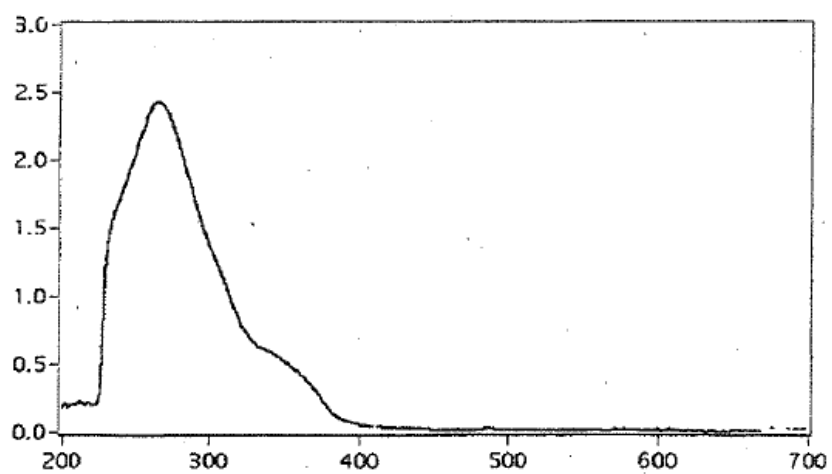
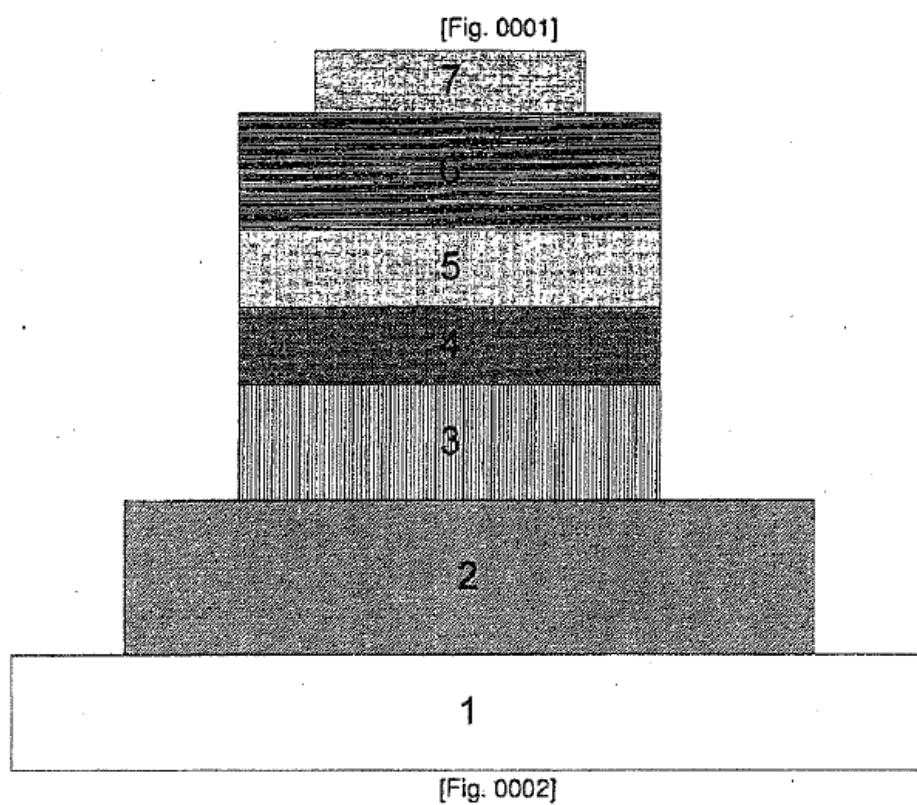
5. Un material fotoemisor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende un complejo neutro de fórmula (XIV):



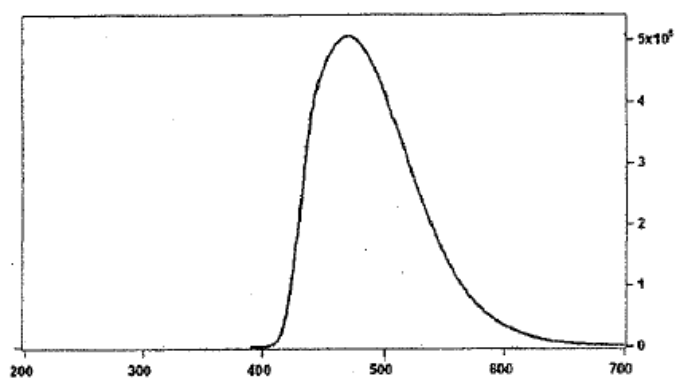
6. Un material fotoemisor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende un complejo neutro de la fórmula (XIX):



7. Uso del material fotoemisor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la capa emisora de un dispositivo fotoemisor orgánico.
- 5 8. Uso del material fotoemisor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como dopante en una capa hospedadora, que funciona como una capa emisora en un dispositivo fotoemisor orgánico.
9. Un dispositivo fotoemisor orgánico (OLED) que comprende una capa emisora (EML), comprendiendo dicha capa emisora el material fotoemisor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, opcionalmente con un material hospedador.
- 10



[Fig. 0003]



[Fig. 0004]

