

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 728**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/02** (2006.01)

**C07F 1/08** (2006.01)

**H01L 51/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2010 E 10744540 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012 EP 2408787**

54 Título: **Complejos de cobre para aplicaciones optoelectrónicas**

30 Prioridad:

**24.06.2009 DE 102009030475**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**03.04.2013**

73 Titular/es:

**CYNORA GMBH (100.0%)  
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1  
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MONKOWIUS, UWE;  
FISCHER, TOBIAS;  
HOFBECK, THOMAS;  
BAUMANN, THOMAS;  
GRAB, TOBIAS y  
YERSIN, HARTMUT**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 399 728 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

Complejos de cobre para aplicaciones optoelectrónicas.

- 5 La invención se refiere a complejos de cobre (I) de fórmula general A, especialmente para su utilización en componentes optoelectrónicos.

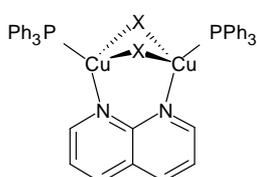
## Introducción

- 10 Actualmente, se vislumbra en el horizonte un cambio drástico en el sector de la tecnología de pantallas de visualización e iluminación. Se hará posible fabricar pantallas planas o superficies iluminadas con un grosor inferior a 0,5 mm. Éstas son notables por muchas propiedades fascinantes. Por ejemplo, será posible lograr superficies iluminadas en forma de papel para tapizar paredes con muy bajo consumo de energía. Además, podrán producirse pantallas de visualización en color con una fidelidad de color, brillo e independencia del ángulo de visión inalcanzables hasta la fecha con bajo peso y muy bajo consumo de energía. Las pantallas de visualización podrán configurarse como micropantallas o pantallas de visualización grandes de varios m<sup>2</sup> de área, en forma rígida o flexible, o de lo contrario como pantallas de transmisión o reflexión. Además, será posible utilizar procedimientos de producción sencillos y económicos tales como serigrafado o impresión de chorro de tinta o sublimación a vacío. Esto permitirá una fabricación muy económica en comparación con las pantallas de visualización planas convencionales. Esta nueva tecnología se basa en el principio de OLED, diodos emisores de luz orgánicos, que se muestra esquemáticamente y en forma simplificada en la figura 1.

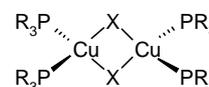
- 25 Tales componentes consisten predominantemente en capas orgánicas, tal como se muestra esquemáticamente y en forma simplificada en la figura 1. A un voltaje de, por ejemplo, 5 V a 10 V, los electrones negativos pasan desde una capa de metal conductora, por ejemplo desde un cátodo de aluminio, a una capa de conducción de electrones delgada y migran en la dirección del ánodo positivo. Éste consiste, por ejemplo, en una capa de óxido de estaño e indio delgada transparente pero eléctricamente conductora, desde la que portadores de cargas positivas, denominados lagunas, migran a una capa de conducción de lagunas orgánica. Estas lagunas se mueven en la dirección opuesta en comparación con los electrones, específicamente hacia el cátodo negativo. En una capa media, la capa de emisor, que asimismo consiste en un material orgánico, hay adicionalmente moléculas de emisor especiales en las que, o próximas a las que, los dos portadores de cargas se recombinan y conducen a estados no cargados pero energéticamente excitados de las moléculas de emisor. Los estados excitados liberan entonces su energía como emisión brillante de luz, por ejemplo en un color azul, verde o rojo. También puede lograrse emisión de luz blanca. En algunos casos, también es posible prescindir de la capa de emisor cuando las moléculas de emisor están presentes en la capa de conducción de electrones o lagunas.

- 40 Los componentes de OLED nuevos pueden configurarse con un área grande como cuerpos de iluminación, o de lo contrario en una forma excepcionalmente pequeña como píxeles para pantallas. Un factor crucial para la construcción de OLED altamente eficaces son los materiales luminosos utilizados (moléculas de emisor). Estos pueden implementarse de varias maneras, utilizando moléculas estrictamente orgánicas u organometálicas, y complejos. Puede demostrarse que el rendimiento de luz de los OLED puede ser mucho mayor con sustancias organometálicas, denominadas emisores triplete, que con materiales estrictamente orgánicos. Debido a esta propiedad, el desarrollo adicional de los materiales organometálicos es de gran importancia. La función de los OLED se ha descrito muy frecuentemente.<sup>[i-vi]</sup> Utilizando complejos organometálicos con un rendimiento cuántico de emisión alto (transiciones que incluyen de los estados triplete más bajos a los estados singlete fundamentales), es posible lograr una eficacia particularmente alta del dispositivo. Estos materiales se denominan frecuentemente emisores triplete o emisores fosforescentes. Esto se ha sabido desde hace algún tiempo.<sup>[i-v]</sup> Para emisores triplete, ya se han solicitado y concedido muchos derechos de propiedad.<sup>[vii-xix]</sup>

- 50 Ya se conocen complejos de cobre de la forma  $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}'_2$  y  $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_2\text{L}'$  (L = ligando de imina, amina, fosfina; L' = ligando de amina, imina, fosfina bidentado, véase a continuación) de la técnica anterior. Presentan una luminiscencia intensa al excitarse con luz UV. La luminiscencia puede originarse a partir de un estado MLCT, CC (agrupamiento centrado, "cluster center") o XLCT (transferencia de carga de halógeno a ligando), o una combinación de los mismos. Pueden encontrarse detalles adicionales de sistemas de Cu(I) similares en la bibliografía.<sup>[xx]</sup> En el caso del complejo  $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{PF}_3)_2\text{nap}]$  relacionado (nap = 1,8-naftiridina, X = Br, I), se trata una transición entre el orbital molecular de la unidad  $\{\text{Cu}_2\text{X}_2\}$  (orbitales d de Cu y p de halógeno) y los orbitales  $\pi^*$  del grupo nap.<sup>[xxi]</sup>



Ejemplo de una estructura de los complejos de la forma  $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_2\text{L}'$  (L =  $\text{PPh}_3$ , L' = 1,8-naftiridina, X = Br, I)



Ejemplos de complejos de la forma  $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_4$  (L =  $\text{PR}_3$ , X = Cl, Br o I)

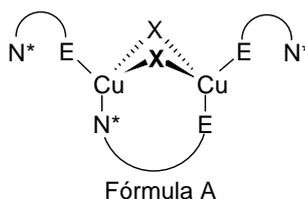
Los emisores triplete presentan un gran potencial para la generación de luz en pantallas (como píxeles) y en superficies iluminadas (por ejemplo como papel para tapizar paredes luminoso). Ya se han patentado muchos materiales de emisores triplete, y están utilizándose también en la actualidad tecnológicamente en los primeros dispositivos. Las soluciones actuales presentan desventajas y problemas, específicamente en las siguientes áreas:

- estabilidad a largo plazo de los emisores en los dispositivos OLED,
- estabilidad térmica,
- estabilidad química al agua y oxígeno,
- disponibilidad de colores de emisión importantes,
- reproducibilidad de la fabricación,
- capacidad de lograr alta eficacia a densidades de corriente altas,
- capacidad de lograr luminancias muy altas,
- alto coste de los materiales de emisor,
- los materiales de emisor son tóxicos y
- las síntesis son complejas.

Frente a estos antecedentes, un objetivo de la presente invención consiste en superar al menos algunas de las desventajas mencionadas anteriormente.

### Descripción de la invención

El problema que subyace a la invención se resuelve mediante la provisión de complejos de cobre (I) de la forma  $\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{E}\wedge\text{N}^*)_3$ , que presentan una estructura de fórmula A:



en la que:

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  y/o  $\text{I}$  (es decir, independientemente, de manera que el complejo puede presentar dos átomos  $\text{X}$  idénticos o dos diferentes),

$\text{E} = \text{R}_2\text{As}$  y/o  $\text{R}_2\text{P}$ ,

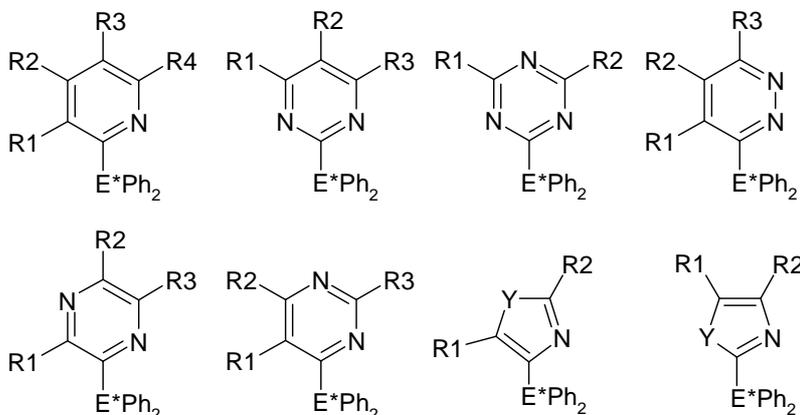
$\text{N}^*\wedge\text{E}$  = ligandos bidentados en los que  $\text{E}$  = radical fosfinito/arsenilo de la forma  $\text{R}_2\text{E}$  ( $\text{R}$  = alquilo, arilo, alcoxilo, fenoxilo, amida);  $\text{N}^*$  = función imina. " $\wedge$ " es un átomo de carbono. Más particularmente,  $\text{E}$  es un grupo  $\text{Ph}_2\text{P}$  ( $\text{Ph}$  = fenilo); la función imina es parte de un grupo aromático (por ejemplo piridilo, pirimidilo, piridazinilo, triazinilo, oxazolilo, tiazolilo, imidazolilo, etc.). " $\wedge$ " es asimismo parte de este grupo aromático. El átomo de carbono es directamente adyacente tanto al átomo de nitrógeno de imina como al átomo  $\text{E}$ .  $\text{N}^*\wedge\text{E}$  puede estar opcionalmente sustituido, especialmente con grupos que aumentan la solubilidad del complejo de cobre (I) en los disolventes orgánicos convencionales para la producción de componentes de OLED. Los disolventes orgánicos convencionales incluyen así como alcoholes, éteres, alcanos e hidrocarburos aromáticos y alifáticos halogenados e hidrocarburos aromáticos alquilados, especialmente tolueno, clorobenceno, diclorobenceno, mesitileno, xileno, tetrahidrofurano.

Un complejo de cobre (I) de la invención consiste preferiblemente en tres ligandos idénticos  $\text{N}^*\wedge\text{E}$ , que reducen la complejidad de la síntesis y por tanto los costes de preparación. La gran ventaja en el caso de la utilización de cobre como metal central es el bajo coste del mismo, en particular en comparación con metales tales como  $\text{Re}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Ir}$  y  $\text{Pt}$  que son por lo demás habituales en emisores OLED. Además, la baja toxicidad del cobre también respalda la utilización del mismo.

Con respecto a la utilización del mismo en componentes optoelectrónicos, los complejos de cobre (I) de la invención son notables por una amplia gama de colores de emisión que pueden lograrse. Además, el rendimiento cuántico de emisión es alto, especialmente superior al 50%. Para complejos de emisor con un ion central de  $\text{Cu}$ , los tiempos de extinción de la emisión son asombrosamente cortos.

Además, los complejos de cobre (I) de la invención pueden utilizarse en concentraciones de emisor relativamente altas sin efectos de extinción notables. Esto significa que pueden utilizarse concentraciones de emisor del 5% al 100% en la capa de emisor.

Preferiblemente, el ligando N\*∩E comprende los siguientes ligandos:



5 en los que

Y = O, S o NR5

10 E\* = As o P

15 R1-R5 puede ser cada uno independientemente hidrógeno, halógeno o sustituyentes unidos mediante oxígeno o nitrógeno, o de lo contrario grupos alquilo, arilo, heteroarilo, alqueno, alquino, trialkilsililo y triarylsililo, o grupos alquilo, arilo, heteroarilo y alqueno sustituidos con sustituyentes tales como halógenos, grupos alquilo inferiores. Los grupos R1-R5 también pueden conducir a sistemas de anillos condensados (por ejemplo ligando 3 mostrado a continuación).

20 La invención también se refiere a un procedimiento para preparar un complejo de cobre (I) de la invención. Este procedimiento según la invención presenta la etapa de realización de una reacción de N\*∩E con Cu(I)X, en la que

X = (independientemente) Cl, Br o I

25 N\*∩E = un ligando bidentado en el que

E = radical fosfinilo/arsenilo de la forma R<sub>2</sub>E (en la que R = alquilo, arilo, alcoxilo, fenoxilo o amida);

30 N\* = función imina que es parte de un grupo aromático seleccionado de piridilo, pirimidilo, piridazinilo, triazinilo, oxazolilo, tiazolilo e imidazolilo,

“∩” = al menos un átomo de carbono que es asimismo parte del grupo aromático, siendo el átomo de carbono directamente adyacente tanto al átomo de nitrógeno de imina como al átomo de fósforo o arsénico.

35 A continuación se describe dicho por lo menos un sustituyente opcionalmente presente en el ligando de N\*∩E para aumentar la solubilidad del complejo en disolventes orgánicos.

40 La reacción se realiza preferiblemente en diclorometano (DCM). La adición de dietil éter al producto disuelto permite que se obtenga un sólido. Esto último puede llevarse a cabo mediante precipitación o difusión hacia el interior o en un baño de ultrasonidos.

45 La reacción de ligandos P∩N\* bidentados (P∩N\* = ligando de fosfina, para una definición véase a continuación) con Cu(I)X (X = Cl, Br, I), preferiblemente en diclorometano (DCM), preferiblemente a temperatura ambiente, forma sorprendentemente (incluso en el caso de una razón no estequiométrica) el complejo 2:3 bicíclico Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(P∩N\*)<sub>3</sub> en el que los átomos de cobre forman un puente mediante un ligando de fosfina y los dos aniones de haluro (ec. 1).

50 La estructura de fórmula A se refiere a complejos conocidos de la forma Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>L<sub>2</sub>L' o Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>L<sub>4</sub>. A diferencia del caso de Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>L<sub>2</sub>L', el complejo, sin embargo, puede obtenerse en sólo una etapa mediante reacción de Cu(I)X con el ligando P∩N\* bidentado. El complejo puede aislarse mediante precipitación con Et<sub>2</sub>O como un polvo microcristalino de color amarillo o rojo. Pueden obtenerse cristales individuales mediante difusión lenta de Et<sub>2</sub>O en la disolución de reacción. Tan pronto como los complejos están presentes como polvos o cristales, son de escasamente solubles a



La presente invención también se refiere a la utilización de un complejo de cobre (I) de la invención, especialmente en un componente optoelectrónico, para la conversión de radiación UV o de luz azul en luz visible, especialmente en luz verde (490-575 nm), amarilla (575-585 nm), naranja (585-650 nm) o roja (650-750 nm) (conversión descendente).

Puesto que algunos de los complejos de cobre (I) de la invención con ligandos  $N^* \cap E$  no sustituidos son escasamente solubles en algunos disolventes orgánicos, pueden no ser directamente procesables a partir de la disolución. En el caso de disolventes que son por sí mismos buenos ligandos (acetonitrilo, piridina), existe una cierta solubilidad, pero no puede descartarse un cambio en la estructura de los complejos o desplazamiento de los ligandos de fosfina o arsina en estas condiciones. Por tanto, no está claro si las sustancias, en el caso de deposición sobre el sustrato, cristalizarán como  $Cu_2X_2(E \cap N^*)_3$  o estarán presentes molecularmente en esta forma en la matriz. Por este motivo, las sustancias deberán producirse en un tamaño adecuado para su utilización en componentes optoelectrónicos o triturarse hasta los mismos (de  $< 20$  nm a 30 nm, nanopartículas), o hacerse solubles por medio de sustituyentes adecuados.

Los complejos de cobre (I) de la invención se procesan preferiblemente a partir de una solución, puesto que el alto peso molecular complica la deposición a partir de vacío mediante sublimación. Por tanto, las capas fotoactivas se producen preferiblemente a partir de una disolución mediante procedimientos de recubrimiento giratorio o colada por ranura, o mediante cualquier procedimiento de impresión tal como serigrafiado, impresión flexográfica, impresión offset o impresión de chorro de tinta.

Sin embargo, los complejos de cobre (I) no sustituidos 4a, 4b, 4c, 5a, 5b, 5c, 6a, 6b y 6c descritos en la presente memoria (definidos a continuación, véanse los ejemplos) son escasamente soluble en los disolventes orgánicos convencionales, excepto en diclorometano, que no debe utilizarse para la producción de componentes de OLED en una caja de guantes. La aplicación como suspensión coloidal es viable en muchos casos (véase a continuación), pero el procesamiento industrial de los materiales de emisor en forma disuelta es habitualmente más sencillo en términos técnicos. Por tanto, es un objetivo adicional de esta invención alterar químicamente los emisores de manera que sean solubles. Los disolventes adecuados para la producción de componentes de OLED son, así como alcoholes, éteres, alcanos e hidrocarburos aromáticos y alifáticos halogenados e hidrocarburos aromáticos alquilados, especialmente tolueno, clorobenceno, diclorobenceno, mesitileno, xileno, tetrahidrofurano.

Con el fin de mejorar la solubilidad de los complejos de cobre (I) de la invención en disolventes orgánicos, al menos una de las estructuras  $N^* \cap E$  se sustituye preferiblemente con al menos un sustituyente. El sustituyente puede seleccionarse del grupo que consiste en:

- cadenas de alquilo ramificadas o no ramificadas o cíclicas, de cadena larga con una longitud de C1 a C30, preferiblemente con una longitud de C3 a C20, más preferiblemente con una longitud de C5 a C15,
- cadenas de alcoxilo ramificadas o no ramificadas o cíclicas, de cadena larga con una longitud de C1 a C30, preferiblemente con una longitud de C3 a C20, más preferiblemente con una longitud de C5 a C15,
- cadenas de perfluoroalquilo ramificadas o no ramificadas o cíclicas con una longitud de C1 a C30, preferiblemente con una longitud de C3 a C20, más preferiblemente con una longitud de C5 a C15, y
- poliéteres de cadena corta, por ejemplo polímeros de la forma  $(-OCH_2CH_2O-)_n$  en la que  $n < 500$ . Los ejemplos de los mismos son polietilenglicoles (PEG), que pueden utilizarse como polímeros químicamente inertes, solubles en agua, no tóxicos con una longitud de cadena de 3-50 unidades de repetición.

En una forma de realización preferida de la invención, las cadenas de alquilo o cadenas de alcoxilo o cadenas de perfluoroalquilo se han modificado con grupos polares, por ejemplo con alcoholes, aldehídos, acetales, aminas, amidinas, ácidos carboxílicos, ésteres carboxílicos, carboxamidas, imidas, haluros de carbonilo, anhídridos carboxílicos, éteres, halógenos, ácidos hidroxámicos, hidrazinas, hidrazonas, hidroxilaminas, lactonas, lactamas, nitrilos, isocianuros, isocianatos, isotiocianatos, oximas, nitrosoarilos, nitroalquilos, nitroarilos, fenoles, ésteres fosfóricos y/o ácidos fosfónicos, tioles, tioéteres, tioaldehídos, tiocetonas, tioacetales, ácidos tiocarboxílicos, tioésteres, ditioácidos, ditioésteres, sulfóxidos, sulfonas, ácidos sulfónicos, ésteres sulfónicos, ácidos sulfínicos, ésteres sulfínicos, ácidos sulfénicos, ésteres sulfénicos, ácidos tiosulfínicos, ésteres tiosulfínicos, ácidos tiosulfónicos, ésteres tiosulfónicos, sulfonamidas, tiosulfonamidas, sulfinamidas, sulfenamidas, sulfatos, tiosulfatos, sultonas, sultamas, grupos trialkilsililo y triarilsililo, y además grupos trialkoxisililo que dan como resultado un aumento adicional en la solubilidad.

Los sustituyentes de las estructuras  $N^* \cap E$  de los complejos de cobre (I) pueden disponerse en cualquier sitio en la estructura. Más particularmente, es posible una posición del sustituyente en la posición orto, meta y/o para con respecto al heteroátomo que forma la coordinación con el ion cobre. Resulta preferida una sustitución en la posición meta y/o para.

Se logra un aumento muy marcado en la solubilidad a partir de al menos una unidad C4, ramificada o no ramificada

o cíclica. Una sustitución, por ejemplo, con una cadena C7 lineal en 14 (véase a continuación) conduce a una solubilidad muy buena en, por ejemplo, diclorobenceno y una solubilidad buena en clorobenceno y tolueno.

5 Un aspecto adicional de la invención se refiere a la alteración de los colores de emisión de los complejos de cobre (I) por medio de sustituyentes secuestrantes o donadores de electrones, o por medio de grupos N-heteroaromáticos condensados. Los términos "donadores de electrones" y "secuestrantes electrones" los conocen los expertos en la materia.

10 Los ejemplos de sustituyentes donadores de electrones son especialmente:

-alquilo, -fenilo, -CO<sub>2</sub>(-), -O(-), -NH-grupo alquilo, -N-(grupo alquilo)<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -OH, -O-grupo alquilo, -NH(CO)-grupo alquilo, -O(CO)-grupo alquilo, -O(CO)-grupo arilo, -O(CO)-grupo fenilo, -(CH)=C-(grupo alquilo)<sub>2</sub>, -S-grupo alquilo.

15 Los ejemplos de sustituyentes secuestrantes de electrones son especialmente:

halógeno, -(CO)H, -(CO)-grupo alquilo, -(CO)O-grupo alquilo, -(CO)OH, -(CO)haluro, -CF<sub>3</sub>, -CN, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>3</sub>(+), -N(grupo alquilo)<sub>3</sub>(+), -NO<sub>2</sub>.

20 Ventajosamente, los sustituyentes secuestrantes y donadores de electrones están tan alejados como sea posible del sitio de coordinación del ligando, y están especialmente en la posición meta o para.

Los sustituyentes donadores de electrones conducen, mediante un aumento de LUMO, a un cambio en el color de emisión de los complejos de cobre (I) en la dirección de la región espectral azul (ejemplo: 20 (véase a continuación), sustitución por medio de una unidad NMe<sub>2</sub>).

25 Los sustituyentes secuestrantes de electrones conducen, mediante una disminución de LUMO, a un cambio en el color de emisión de los complejos de cobre (I) en la dirección de la región espectral roja-amarilla (ejemplo: 30 (véase a continuación), la introducción de un átomo de flúor en la posición 5 de la piridina).

30 Por tanto, es posible, a través de una selección adecuada de la sustitución dentro de la estructura base de un ligando de piridina, establecer un intervalo de color de emisión muy amplio.

35 El cambio en los colores de emisión de los complejos de cobre (I) descritos en la presente memoria también puede efectuarse mediante heteroátomos adicionales tales como N, O, S, y por medio de grupos heteroaromáticos de N, O y S condensados.

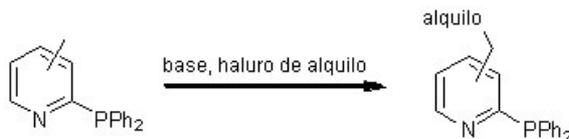
40 La utilización de grupos N-heteroaromáticos condensados (por ejemplo isoquinolina 6, benzotiazol 28, quinoxalina 34, véanse las explicaciones adicionales a continuación) permite desplazamientos de color, por ejemplo en el dominio espectral de amarillo a rojo intenso. La solubilidad de complejos de cobre (I) con grupos N-heteroaromáticos condensados puede aumentarse asimismo mediante sustitución/sustituciones con los sustituyentes descritos anteriormente, cadenas de alquilo largas (ramificadas o no ramificadas o cíclicas) de C1 a C30 de longitud, preferiblemente con una longitud de C3 a C20, más preferiblemente con una longitud de C5 a C15, cadenas de alcoxilo largas (ramificadas o no ramificadas o cíclicas) de C1 a C30 de longitud, preferiblemente con una longitud de C3 a C20, más preferiblemente con una longitud de C5 a C15, cadenas de perfluoroalquilo largas (ramificadas o no ramificadas o cíclicas) de C1 a C30 de longitud, preferiblemente con una longitud de C3 a C20, más preferiblemente con una longitud de C5 a C15, y poliéteres de cadena corta (longitud de cadena: 3-50 unidades de repetición).

50 En una forma de realización preferida, el complejo de cobre (I) de la invención presenta al menos un sustituyente para aumentar la solubilidad en un disolvente orgánico y/o al menos un sustituyente donador de electrones y/o al menos un sustituyente secuestrante de electrones. También es posible que un sustituyente que mejora la solubilidad sea simultáneamente un sustituyente o bien secuestrante o bien donador de electrones. Un ejemplo de un sustituyente de este tipo es una amina dialquilada con acción de donación de electrones mediante el átomo de nitrógeno y acción de aumento de la solubilidad a través de los grupos alquilo de cadena larga.

55 Por medio de una estrategia de síntesis modular en la que las unidades individuales para la preparación de estos ligandos se combinan entre sí en una matriz, es posible la introducción de cadenas de alquilo, cadenas de alcoxilo o cadenas de perfluoroalquilo lineales y ramificadas y cíclicas de diferente longitud en diferentes posiciones en las moléculas. Resultan preferidas las sustituciones que están alejadas del sitio de coordinación del ligando N\*∩E.

60 Partiendo de una unidad de síntesis adecuada A, en reacciones análogas, se unen diferentes reactantes B, C y D en condiciones de reacción análogas para proporcionar moléculas objetivo químicamente diversas AB, AC y AD. Por tanto, es posible, por ejemplo, acoplar cadenas de alquilo de diferente longitud a un ligando de piridina adecuado de manera modular mediante la utilización de reacciones de sustitución nucleófilas (ejemplos de las mismas son los ligandos de los complejos 8, 10, 14, véase a continuación, en los que una unidad central se ha sustituido con diferentes sustituyentes en las mismas condiciones de reacción en cada caso).

65



5 Para la producción de las nanopartículas mencionadas anteriormente menores de 30 nm, es posible emplear varias técnicas.<sup>[xxii]</sup>

Procedimientos ascendentes para la síntesis de nanopartículas:

- 10 • Inyección rápida de la disolución de reacción en un gran exceso de un precipitante adecuado (por ejemplo pentano, dietil éter).<sup>[xxiii]</sup>
- Atomización fina de la disolución de reacción en una cámara de vacío, posiblemente a temperatura elevada (secado por pulverización). Esto vaporiza el disolvente, dejando el complejo en una forma finamente distribuida.
- 15 • En un procedimiento de secado por congelación, las gotitas de la disolución de reacción se dispersan en un refrigerante (por ejemplo nitrógeno líquido), que congela el material. Posteriormente, se seca en el estado sólido.
- 20 • Deposición conjunta de los complejos y del material de matriz sobre el sustrato directamente a partir de la disolución de reacción.
- Síntesis en un baño de ultrasonidos.

25 Procedimientos descendentes para la trituration de las sustancias:

- Trituración por medio de molinos de bolas de alta energía.<sup>[xxiv]</sup>
- Trituración por medio de ultrasonido de alta intensidad.

30 El aislamiento del tamaño de partícula requerido puede lograrse mediante filtración con filtros adecuados o mediante centrifugación.

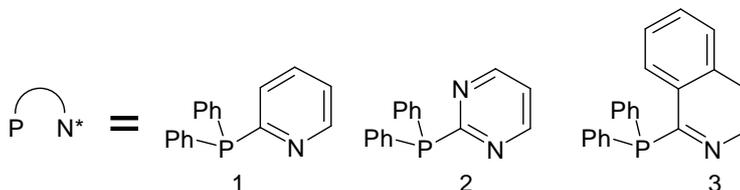
35 Con el fin de lograr una distribución homogénea de las nanopartículas en la matriz (por ejemplo del material de matriz utilizado en la capa de emisor), se prepara una suspensión en un disolvente en el que se disuelve el material de matriz. Pueden utilizarse los procedimientos habituales (por ejemplo recubrimiento giratorio, impresión de chorro de tinta, etc.) para aplicar el material de matriz y las nanopartículas a un sustrato con esta suspensión. Con el fin de evitar la agregación de las nanopartículas, puede ser necesaria la estabilización de las partículas por medio de sustancias tensioactivas en algunas circunstancias. Sin embargo, éstas deberán seleccionarse de manera que los complejos no se disuelvan. También puede lograrse una distribución homogénea mediante la deposición conjunta mencionada anteriormente de los complejos junto con el material de matriz directamente a partir de la disolución de reacción.

45 Puesto que las sustancias descritas muestran un rendimiento cuántico de emisión alto incluso como sólidos, también pueden depositarse directamente sobre el sustrato como una capa delgada (el 100% de capa de emisor) partiendo de la disolución de reacción.

### Ejemplos

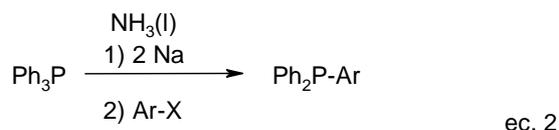
50 En los ejemplos dados a conocer en la presente memoria, el ligando E∩N\* de fórmula general A es un ligando P∩N\* (en la que E = Ph<sub>2</sub>P).

Para la preparación de los complejos de cobre, se utilizaron los ligandos de fosfina bidentados 1 - 3:



55

Aunque la 2-difenilfosfinilpiridina está disponible comercialmente, se prepararon 2-difenilfosfinilpirimidina y 1-difenilfosfinilisoquinolina según la ec. 2.



5 en la que

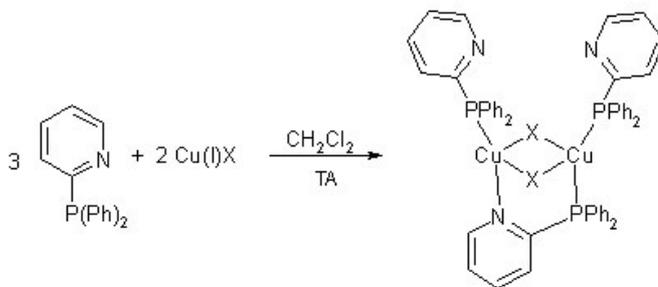
Ar = py (2); iqn (3)  
X = Cl

10 Se demostraron inequívocamente las identidades de los compuestos 2 y 3 mediante espectroscopia de RMN, espectroscopia de masas, análisis elementales y estructuras cristalinas (véanse las figuras 2 y 3).

15 **Ejemplos de complejos de la forma  $\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{P}\cap\text{N}^*)_3$**

I.  $\text{P}\cap\text{N}^* = \text{Ph}_2\text{Ppy}$ , 1:  $\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{Ph}_2\text{Ppy})_3$ , X = Cl (4a), Br (4b), I (4c)

Los compuestos 4a - 4c son sólidos de color amarillo, finamente cristalinos.



ec. 3

20 Caracterización:

Análisis elementales

hallado: C 62,48; H 4,40; N 3,90 est.: C 62,01; H 4,29; N 4,25	4a
hallado: C 56,89; H 3,93; N 3,90 est.: C 57,04; H 3,92; N 3,78	4b
hallado: C 52,96; H 3,94; N 3,50 est.: C 52,32; H 3,62; N 3,59.	4c

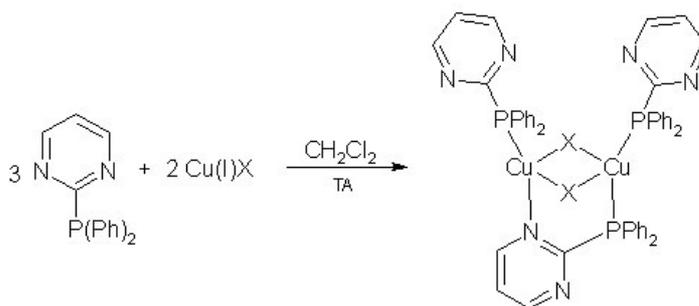
25 Se muestran las estructuras cristalinas en la figura 4 (4a) y en la figura 5 (4c).

Se muestran los espectros de emisión de 4a - 4c en la figura 6.

30 Puesto que se utiliza exclusivamente un ligando bidentado idéntico en una razón de  $\text{Cu}:(\text{N}^*\cap\text{E}) = 2:3$  (E = As, P) en los compuestos 4a a 34, se obtienen complejos de fórmula A con una luminiscencia extremadamente intensa con altos rendimientos en una única etapa. Esto reduce la complejidad de la síntesis.

35 II.  $\text{P}\cap\text{N}^* = \text{Ph}_2\text{Ppym}$ , 2:  $\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{Ph}_2\text{Ppym})_3$ , X = Cl (5a), Br (5b), I (5c)

5a - 5c son sólidos de color amarillo, finamente cristalinos.



ec. 4

Caracterización:

5 Análisis elementales

hallado: C 58,45; H 4,12; N 8,43 est.: C 58,19; H 3,97; N 8,48.	5a
hallado: C 53,24; H 3,53; N 7,76 est.: C 53,40; H 3,64; N 7,78.	5b
hallado: C 47,73; H 3,44; N 6,75 est.: C 49,12; H 3,35; N 7,16	5c

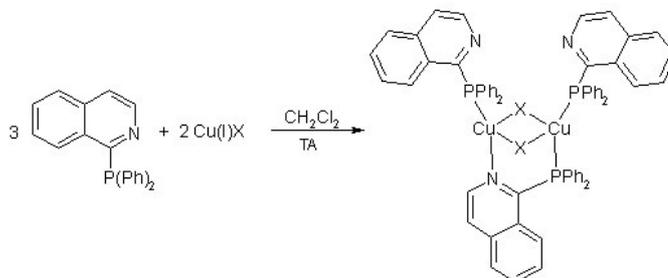
Se muestra la estructura cristalina en la figura 7 (5c).

10 Se muestran los espectros de emisión de 5a - 5c en la figura 8.

III.  $P\text{-}N^* = Ph_2Piqn$ , 3:  $Cu_2X_2(Ph_2Piqn)_3$ , X = Br (6b), I (6c)

6b y 6c son sólidos de color rojo, finamente cristalinos.

15



ec. 5

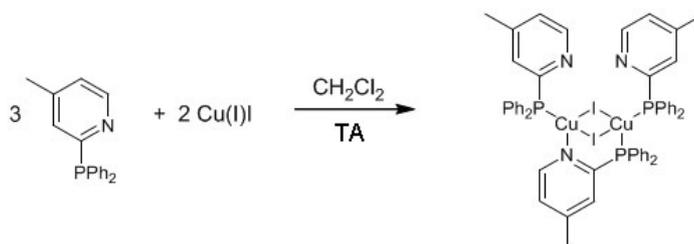
Caracterización:

20 Análisis elementales

hallado: C 60,29; H 4,08; N 3,23 (con una molécula de DCM) est.: C 59,14; H 2,95; N 3,23	6b
hallado: C 53,99; H 3,21; N 2,91 (con una molécula de DCM) est.: C 55,15; H 2,75; N 3,01	6c

Se reproduce la estructura cristalina en la figura 9 (6c).

25 Se muestra el espectro de emisión de 6c en la figura 10. La figura 11 reproduce el comportamiento de extinción de la emisión.

IV.  $P\Omega N^* = Ph_2Ppic$ , 7:  $Cu_2I_2(Ph_2Ppic)_3$ , 8

5 El compuesto 8 es un sólido de color amarillo, finamente cristalino.

Caracterización:

Análisis elemental:

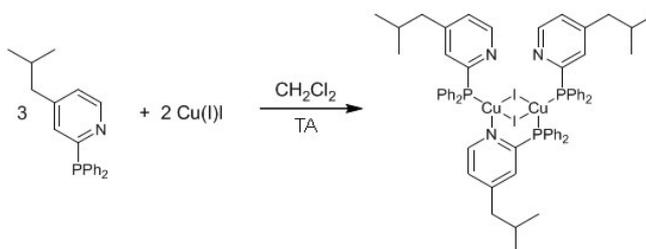
10

hallado: C 53,09; H 3,95; N 3,39  
est.: C 53,48; H 3,99; N 3,46

Se muestra la estructura cristalina en la figura 14A (8).

15

Se muestra el espectro de emisión de 8 en la figura 14B.

V.  $P\Omega N^* = Ph_2P(iBupy)$ , 9:  $Cu_2I_2(Ph_2P(iBupy))_3$ , 10

20

El compuesto 10 es un sólido de color amarillo, finamente cristalino. Como resultado de la introducción de la unidad de isobutilo como sustituyente del ligando  $E\Omega N^*$ , la solubilidad es de 20-30 mg de complejo por ml de diclorobenceno, que es suficiente para la producción de componentes de OLED (apenas soluble en diclorobenceno sin un sustituyente).

25

Caracterización:

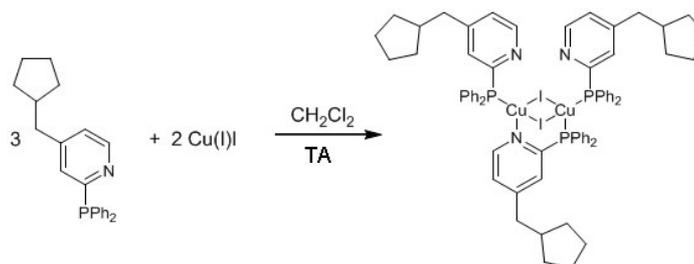
Análisis elemental:

30

hallado: C 56,72; H 4,96; N 3,10  
est.: C 56,51; H 4,97; N 3,14

Espectro de emisión: véase la figura 15.

35

VI.  $P\Omega N^* = Ph_2P(cyPentMepy)$ , 11:  $Cu_2I_2(Ph_2P(cyPentMepy))_3$ , 12

40 El compuesto 12 es un sólido de color amarillo, finamente cristalino. Como resultado de la introducción de la unidad de ciclopentilmetilo como sustituyente del ligando  $E\Omega N^*$ , la solubilidad es de 30-40 mg de complejo por ml de

diclorobenceno, que es suficiente para la producción de componentes de OLED (apenas soluble en diclorobenceno sin un sustituyente).

Caracterización:

5

Análisis elemental:

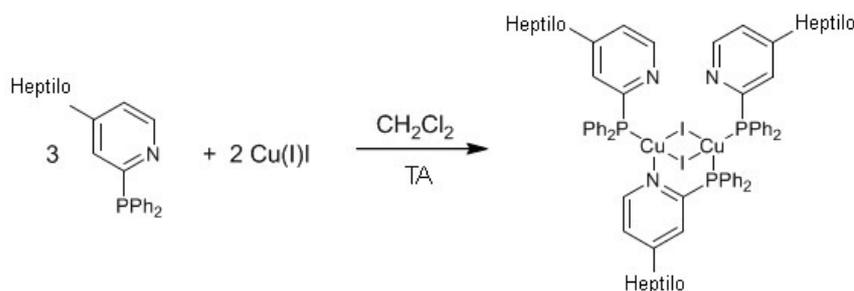
hallado: C 58,05; H 5,04; N 2,93

est.: C 58,48; H 5,12; N 2,97

10

Espectro de emisión: véase la figura 16

VII.  $P\Omega N^* = Ph_2P(\text{heptpy})$ , 13:  $Cu_2I_2(Ph_2P(\text{heptpy}))_3$ , 14



15

El compuesto 14 es un sólido de color amarillo, finamente cristalino. Como resultado de la introducción de la unidad de heptilo como sustituyente del ligando de  $E\Omega N^*$ , la solubilidad es de 35-45 mg de complejo por ml de diclorobenceno, que es suficiente para la producción de componentes de OLED (apenas soluble en diclorobenceno sin un sustituyente).

20

Caracterización:

Análisis elemental:

25

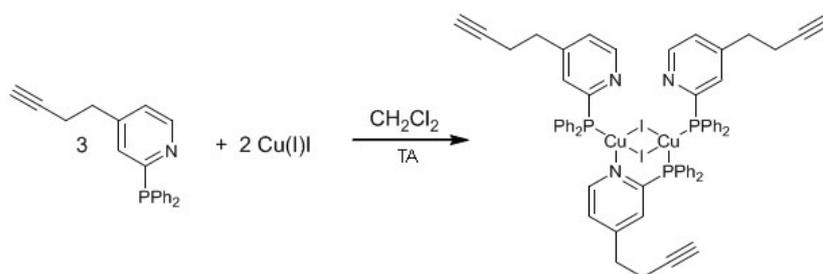
hallado: C 58,91; H 5,64; N 2,85

est.: C 59,02; H 5,78; N 2,87

Espectro de emisión: véase la figura 17

30

VIII.  $P\Omega N^* = Ph_2P(\text{butinpy})$ , 15:  $Cu_2I_2(Ph_2P(\text{butinpy}))_3$ , 16



35 El compuesto 16 es un sólido de color amarillo, finamente cristalino.

Caracterización:

Análisis elemental:

40

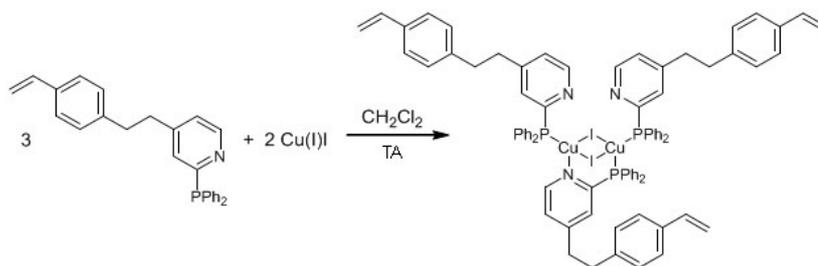
hallado: C 55,40; H 4,05; N 2,95  
(con una molécula de  $CH_2Cl_2$ )

est.: C 57,02; H 4,10; N 3,17

45

Espectro de emisión: véase la figura 18

IX.  $P\Omega N^* = Ph_2P(4vinilphenpy)$ , 17:  $Cu_2I_2(Ph_2P(4vinilphenpy))_3$ , 18



5 El compuesto 18 es un sólido de color amarillo, finamente cristalino.

Caracterización:

Análisis elemental:

10

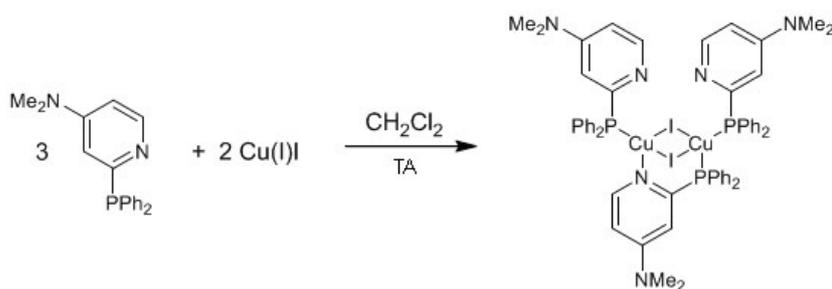
hallado: C 60,24; H 4,59; N 2,61  
(con una molécula de  $CH_2Cl_2$ )

est.: C 62,31; H 4,65; N 2,69

15

Espectro de emisión: véase la figura 19

X.  $P\Omega N^* = Ph_2P(dmap)$ , 19:  $Cu_2I_2(Ph_2P(dmap))_3$ , 20



20

El compuesto 20 es un sólido de color blanco, finamente cristalino.

Caracterización:

25

Análisis elemental:

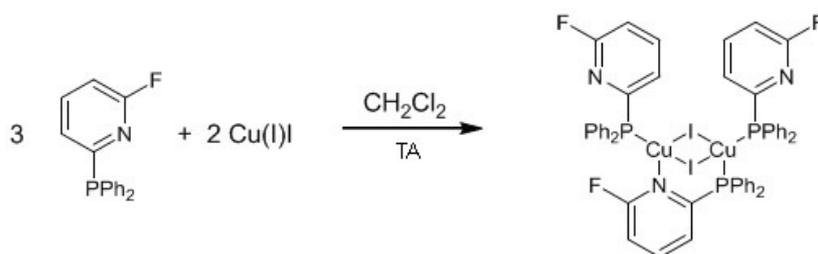
hallado: C 52,39; H 4,44; N 6,38  
est.: C 52,67; H 4,42; N 6,47

30

Estructura cristalina: véase la figura 20A

Espectro de emisión: véase la figura 20B

35 XI.  $P\Omega N^* = Ph_2P(6Fpy)$ , 21:  $Cu_2I_2(Ph_2P(6Fpy))_3$ , 22



El compuesto 22 es un sólido de color amarillo, finamente cristalino.

Caracterización:

Análisis elemental:

5

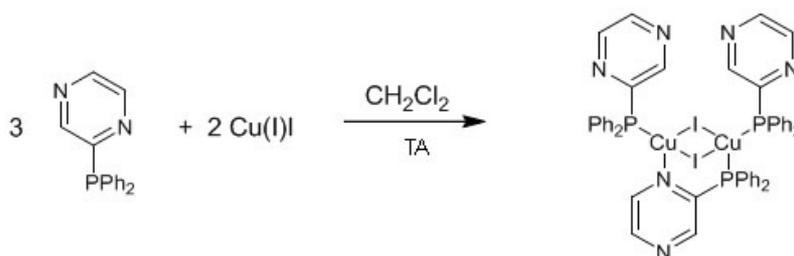
hallado: C 50,17; H 3,29; N 3,42  
est.: C 50,02; H 3,21; N 3,43

Estructura cristalina: véase la figura 21A

10

Espectro de emisión: véase la figura 21B

XII. P $\Pi$ N\* = Ph<sub>2</sub>P(pirazina), 23: Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>P(pirazina))<sub>3</sub>, 24

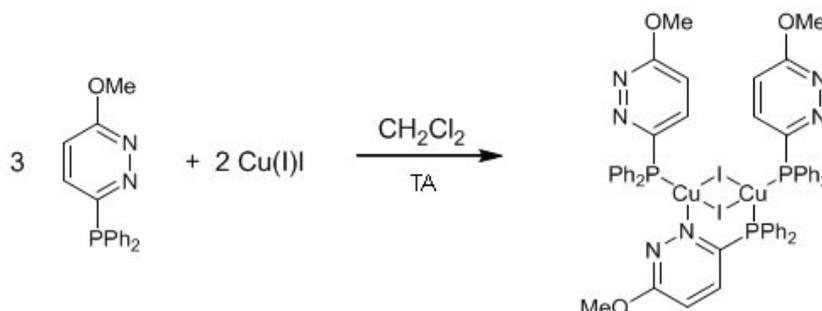


15

El compuesto 24 es un sólido de color intensamente amarillo, finamente cristalino.

XIII. P $\Pi$ N\* = Ph<sub>2</sub>P(6OMepiridazina), 25: Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>P(6OMepiridazina))<sub>3</sub>, 26

20



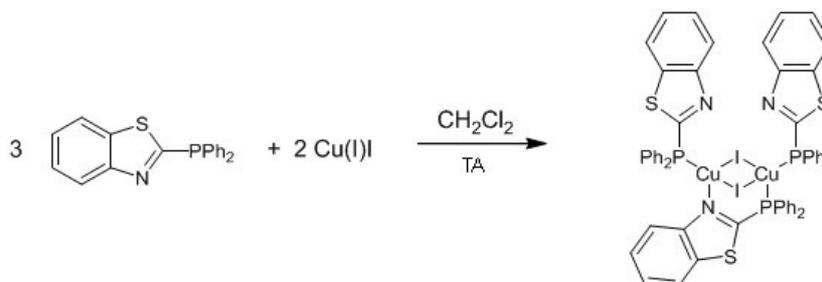
El compuesto 26 es un sólido de color amarillo/naranja, finamente cristalino.

25 Caracterización:

Análisis elemental:

30 hallado: C 47,61; H 3,56; N 6,53  
est.: C 48,47; H 3,59; N 6,65

XIV. P $\Pi$ N\* = Ph<sub>2</sub>P(bnztia), 27: Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>P(bnztia))<sub>3</sub>, 28



35

El compuesto 28 es un sólido de color amarillo, finamente cristalino.

Caracterización:

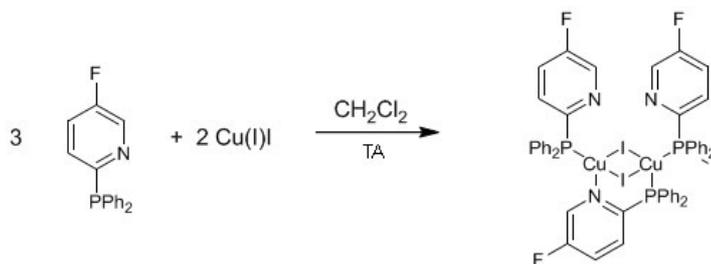
Análisis elemental:

5 hallado: C 51,19; H 3,34; N 3,05  
est.: C 51,13; H 3,16; N 3,14

Estructura cristalina: véase la figura 22A

10 Espectro de emisión: véase la figura 22B

XV. P $\cap$ N\* = Ph<sub>2</sub>P(5Fpy), 29: Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>P(5Fpy))<sub>3</sub>, 30



15 El compuesto 30 es un sólido de color amarillo, finamente cristalino.

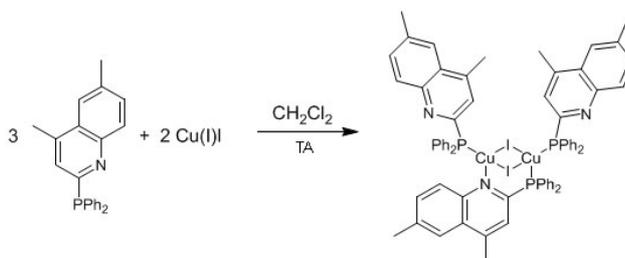
Caracterización:

20 Análisis elemental:

hallado: C 49,37; H 3,18; N 1,76  
est.: C 50,02; H 3,21; N 3,43

25 Espectro de emisión: véase la figura 23

XVI. P $\cap$ N\* = Ph<sub>2</sub>P(Me<sub>2</sub>qn), 31: Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>P(Me<sub>2</sub>qn))<sub>3</sub>, 32



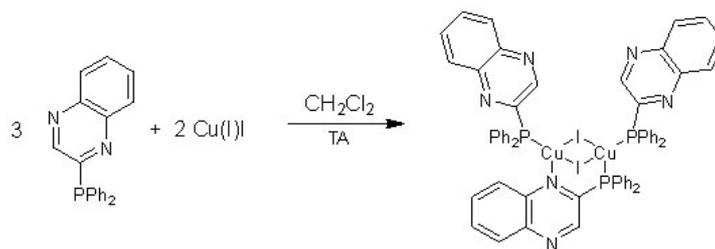
30 El compuesto 32 es un sólido de color ocre, finamente cristalino.

Caracterización:

35 Análisis elemental:

hallado: C 59,52; H 4,78; N 2,73  
est.: C 58,98; H 4,30; N 2,99

40 Espectro de emisión: véase la figura 24

XVII.  $P\Omega N^* = Ph_2P(\text{quinox})$ , 33:  $Cu_2I_2(Ph_2P(\text{quinox}))_3$ , 34

5 El compuesto 34 es un sólido de color naranja, finamente cristalino.

Caracterización:

Análisis elemental:

10

hallado: C 51,78; H 3,42; N 5,84  
(con una molécula de diclorometano)

est.: C 54,43; H 3,43; N 6,35

15

Espectro de emisión: véase la figura 25

#### Cálculos de mecánica cuántica

20 Partiendo de la estructura de cristal de 4c, se llevaron a cabo cálculos de teoría de funcionales de la densidad (DFT) al nivel de B3LYP/6-31G(d,p). De manera análoga a la situación en el caso de  $[Cu_2X_2(Ph_3)_2hap]$ , en el estado fundamental, los orbitales ocupados en la región del HOMO consisten principalmente en orbitales de Cu y Br, mientras que los orbitales no ocupados van a encontrarse en el sistema  $\pi$ , en particular del ligando puente (figura 12). Basándose en estos resultados, se supone que el origen de la emisión es por tanto un estado de transferencia de carga  $\{Cu_2X_2\} \rightarrow \pi^*$  (ligando).

25

#### Figuras:

Las figuras muestran:

30

Figura 1: Diagrama esquemático y simplificado del modo de función de un OLED (las capas aplicadas son, por ejemplo, de sólo aproximadamente 300 nm de grosor);

35

Figura 2: estructura en estado sólido de 2;

Figura 3: estructura en estado sólido de 3;

Figura 4: estructura en estado sólido de 4a;

40

Figura 5: estructura en estado sólido de 4c;

Figura 6: espectros de emisión de muestras cristalinas sólidas de 4a - 4c (excitación a 380 nm);

45

Figura 7: componente de la estructura en estado sólido de 5c;

Figura 8: espectros de emisión de muestras cristalinas sólidas de 5a - 5c (excitación a 380 nm);

Figura 9: componente de la estructura en estado sólido de 6c;

50

Figura 10: espectro de emisión de una muestra cristalina sólida de 6c (excitación a 420 nm);

Figura 11: curva de extinción de la emisión de 6c a 300 K, excitación 420 nm;

55

Figura 12: orbitales de frontera calculados del estado de base de 4c; y

Figura 13: ejemplo de un dispositivo de OLED con capa de emisor de la invención, que debe aplicarse por medios químicos en húmedo. Las cifras de grosor de capa deben considerarse como valores ejemplificativos.

Figura 14:

A: La estructura cristalina de 8.

5 B: El espectro de emisión de 8. Espectro de emisión de una muestra sólida de 8 (halógeno = I) como película sobre sustrato de vidrio a 300 K, excitación a 355 nm. Máximo de emisión a 551 nm.

Figura 15: Espectro de emisión de una muestra sólida de 10 (halógeno = I) como película sobre sustrato de vidrio a 300 K, excitación a 355 nm. Máximo de emisión a 551 nm.

10 Figura 16: Espectro de emisión de una muestra sólida de 12 (halógeno = I) como película sobre sustrato de vidrio a 300 K, excitación a 355 nm. Máximo de emisión a 551 nm.

15 Figura 17: Espectro de emisión de una muestra sólida de 14 (halógeno = I) como película sobre sustrato de vidrio a 300 K, excitación a 355 nm. Máximo de emisión a 551 nm.

Figura 18: Espectro de emisión de una muestra sólida de 16 (halógeno = I) como película sobre sustrato de vidrio a 300 K, excitación a 355 nm. Máximo de emisión a 550 nm.

20 Figura 19: Espectro de emisión de una muestra sólida de 18 (halógeno = I) como película sobre sustrato de vidrio a 300 K, excitación a 355 nm. Máximo de emisión a 552 nm.

Figura 20:

25 A: Estructura cristalina de 20.

B: Espectro de emisión de una muestra sólida de 20 (halógeno = I) como película sobre sustrato de vidrio a 300 K, excitación a 355 nm. Máximo de emisión a 521 nm.

30 Figura 21:

A: Estructura cristalina de 22.

35 B: Espectro de emisión de una muestra sólida de 22 (halógeno = I) como película sobre sustrato de vidrio a 300 K, excitación a 355 nm. Máximo de emisión a 561 nm.

Figura 22:

40 A: Estructura cristalina de 28.

B: Espectro de emisión de una muestra sólida de 28 (halógeno = I) como película sobre sustrato de vidrio a 300 K, excitación a 355 nm. Máximo de emisión a 574 nm.

45 Figura 23: Espectro de emisión de una muestra sólida de 30 (halógeno = I) como película sobre sustrato de vidrio a 300 K, excitación a 355 nm. Máximo de emisión a 572 nm.

Figura 24: Espectro de emisión de una muestra sólida de 32 (halógeno = I) como película sobre sustrato de vidrio a 300 K, excitación a 355 nm. Máximo de emisión a 597 nm.

50 Figura 25: Espectro de emisión de una muestra sólida de 34 (halógeno = I) como película sobre sustrato de vidrio a 300 K, excitación a 355 nm. Máximo de emisión a 679 nm.

La figura 13 muestra un ejemplo de un dispositivo de OLED para la capa de emisor de la invención, que comprende un complejo de cobre (I) de la invención. Por ejemplo, en una estructura de capas de OLED típica que consiste en un ánodo de ITO, un conductor de lagunas compuesto por PEDOT/PSS, la capa de emisor de la invención, opcionalmente una capa de bloqueo de lagunas, una capa de conductor de electrones, una capa intermedia de LiF o CsF delgada para mejorar la inyección de electrones y un electrodo de metal (cátodo), pueden lograrse buenas eficiencias de energía. Estas diferentes capas con un grosor total de unos pocos cientos de nm pueden aplicarse, por ejemplo, a un sustrato de vidrio u otro material portador. Las capas dadas a conocer se explican brevemente a continuación en la presente memoria:

1. El material portador utilizado puede ser vidrio o cualquier otro material transparente flexible o sólido adecuado.
2. ITO = óxido de estaño e indio

3. PEDOT/PSS (= polietilendioxitiofeno/poli(ácido estirenosulfónico)): Éste es un material conductor de lagunas soluble en agua (HTL = capa de transporte de lagunas).
- 5 4. Capa de emisor, frecuentemente abreviada a EML, que comprende una sustancia de emisor de la invención. El material de matriz de la capa de emisor consiste en materiales convencionales y conocidos adecuados para este fin, por ejemplo PVK (polivinilcarbazol) o CBP (4,4'-bis(9-carbazolil)bifenilo). La sustancia de emisor se aplica como suspensión con un tamaño de partícula pequeño (inferior a de 20 a 30 nm), por ejemplo mediante recubrimiento giratorio.
- 10 5. ETL = material de transporte de electrones (ETL = capa de transporte de electrones). Por ejemplo, puede utilizarse Alq<sub>3</sub> que puede depositarse con vapor. Grosor, por ejemplo, de 40 nm.
- 15 6. La capa intermedia muy delgada de, por ejemplo, CsF o LiF reduce la barrera de inyección de electrones y protege la capa de ETL. Esta capa generalmente se aplica mediante deposición de vapor. Para una estructura de OLED simplificada adicionalmente, puede prescindirse opcionalmente de las capas de ETL y CsF.
- 20 7. La capa de cátodo conductora se aplica mediante deposición de vapor. Al representa un ejemplo. También es posible utilizar Mg:Ag (10:1) u otros metales.

El voltaje que atraviesa el dispositivo de OLED es, por ejemplo, de 3 a 15 V.

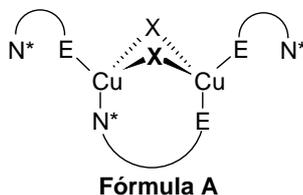
#### Bibliografía

- 25 [i] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, R. C. Kwong, Appl. Phys. Lett. 2001, 78, 1622.
- [ii] X. H. Yang, D. C. Müller, D. Neher, K. Meerholz, Adv. Mater. 2006, 18, 948; X. H. Yang, D. Neher, Appl. Phys. Lett. 2004, 84, 2476.
- 30 [iii] J. Shinar (ed.), Organic light-emitting devices - A survey, AIP-Press, Springer, Nueva York, 2004.
- [iv] H. Yersin, Top. Curr. Chem. 2004, 241, 1.
- 35 [v] H. Yersin, Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials, Wiley-VCH, Weinheim 2008.
- [vi] Z. H. Kafafi, Organic Electroluminescence, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.
- 40 [vii] M. E. Thompson, P. I. Djurovich, J. Li (University of Southern California, Los Angeles, CA), documento WO 2004/017043 A2, 2004.
- [viii] M. E. Thompson, P. I. Djurovich, R. Kwong (University of Southern California, Los Angeles, CA, Universal Display Corp, Ewing, NY), documento WO 2004/016711 A1, 2004.
- 45 [ix] A. Tsuboyama, S. Okada, T. Takiguchi, K. Ueno, S. Igawa, J. Kamatani, M. Furugori, H. Iwawaki (Canon KK, Tokio), documento WO 03/095587 A1, 2003.
- [x] C.-M. Che, documento US 2003/0205707 A1, 2003.
- 50 [xi] C.-M. Che, W. Lu, M. C.-W. Chan, documento US 2002/0179885 A1, 2002.
- [xii] J. Kamatani, S. Okada, A. Tsuboyama, T. Takiguchi, S. Igawa, documento US 2003/186080 A1, 2003.
- [xiii] P. Stößel, I. Bach, A. Büsing (Covion Organic Semiconductors GmbH), documento DE 10350606 A1, 2005.
- 55 [xiv] M. Bold, C. Lennartz, M. Egen, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat, M. Bäte, C. Neuber, W. Kowalsky, C. Schildknecht (BASF AG), documento DE 10338550 A1, 2005.
- [xv] C. Lennartz, A. Vogler, V. Pawlowski (BASF AG), documento DE 10358665 A1, 2005.
- 60 [xvi] B. Hsieh, T. P. S. Thoms, J. P. Chen (Canon KK, Tokio), documento US 2006/989273 B2, 2006.
- [xvii] N. Schulte, S. Heun, I. Bach, P. Stoessel, K. Treacher (Covion Organic Semiconductors), documento WO 2006/003000 A1, 2006.
- 65 [xviii] A. Vogler, V. Pawlowski, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat (BASF AG), documento WO 2006/032449 A1, 2006.

- [xix] T. K. Hatwar, J. P. Spindler, R. H. Young (Eastman Kodak Co), documento WO 2006/028546 A1, 2006.
- [xx] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, Chem. Rev. 1999, 99, 3625.
- 5 [xxi] H. Araki, K. Tsuge, Y. Sasaki, S. Ishizaka, N. Kitamura, Inorg. Chem. 2007, 46, 10032.
- [xxii] A. Rössler, G. Skillas, S. E. Pratsinis, Chemie in unserer Zeit 2001, 35, 32.
- 10 [xxiii] Y. Sun, K. Ye, H. Zhang, J. Zhang, L. Zhao, B. Li, G. Yang, B. Yang, Y. Wang, S.-W. Lai, C.-M. Che, Angew. Chem. 2006, 118, 5738.
- [xxiv] Y. Chen, J. F. Gerald, L. T. Chadderton, L. Chaffron, Appl. Phys. Lett. 1999, 74, 2782.

REIVINDICACIONES

1. Complejo de cobre (I) de fórmula A



en la que

X = Cl, Br y/o I

N\*∩E = un ligando bidentado en el que

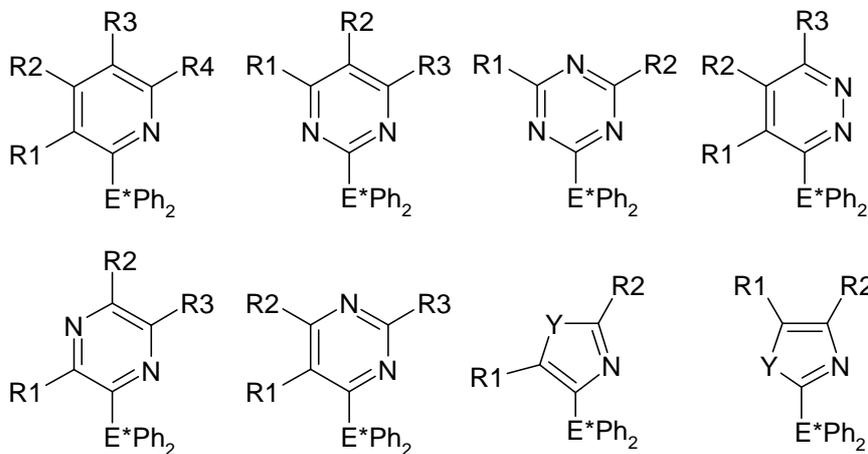
E = radical fosfinilo/arsenilo de la forma R<sub>2</sub>E (en la que R = alquilo, arilo, alcoxilo, fenoxilo o amida);

N\* = función imina que es parte de un grupo aromático seleccionado de entre piridilo, pirimidilo, piridazinilo, triazinilo, oxazolilo, tiazolilo e imidazolilo,

“∩” = por lo menos un átomo de carbono que es asimismo parte del grupo aromático, en el que el átomo de carbono es directamente adyacente tanto al átomo de nitrógeno de imina como al átomo de fósforo o de arsénico,

en la que N\*∩E comprende opcionalmente por lo menos un sustituyente para aumentar la solubilidad del complejo de cobre (I) en un disolvente orgánico.

2. Complejo de cobre (I) según la reivindicación 1, en el que N\*∩E se selecciona de entre el grupo que consiste en



en los que

Y = O, S o NR<sub>5</sub>

E\* = As o P

R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> = cada uno independientemente hidrógeno, halógeno o sustituyentes unidos mediante oxígeno o nitrógeno, o grupos alquilo, arilo, heteroarilo, alqueno, alquino, trialquilsililo y triarilsililo o grupos alquilo, arilo, heteroarilo y alqueno sustituidos con halógenos y/o grupos alquilo inferior tales como grupos metilo, butilo o propilo,

en los que los grupos R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> conducen opcionalmente a sistemas de anillos condensados.

3. Complejo de cobre (I) según la reivindicación 1 o 2, en el que el sustituyente para aumentar la solubilidad se selecciona de entre el grupo que consiste en:

- unas cadenas de alquilo largas ramificadas o no ramificadas o cíclicas de C1 a C30 de longitud,
- unas cadenas de alcoxilo largas ramificadas o no ramificadas o cíclicas de C1 a C30 de longitud,
- unas cadenas de perfluoroalquilo largas ramificadas o no ramificadas o cíclicas de C1 a C30 de longitud, y
- unos poliéteres de cadena corta con una longitud de cadena de 3-50 unidades de repetición.

5 4. Procedimiento para preparar un complejo de cobre (I) según las reivindicaciones 1 a 3, que comprende la etapa siguiente:

llevar a cabo una reacción de  $N^*\text{-}\text{E}$  con  $\text{Cu(I)X}$ ,

10 en el que

X = (independientemente) Cl, Br o I

15  $N^*\text{-}\text{E}$  = un ligando bidentado en el que

E = radical fosfinilo/arsenilo de la forma  $\text{R}_2\text{E}$  (en la que R = alquilo, arilo, alcoxilo, fenoxilo o amida);

20  $N^*$  = función imina que es parte de un grupo aromático seleccionado de entre piridilo, pirimidilo, piridazinilo, triazinilo, oxazolilo, tiazolilo e imidazolilo,

“ $\text{-}$ ” = por lo menos un átomo de carbono que es asimismo parte del grupo aromático, en el que el átomo de carbono es directamente adyacente tanto al átomo de nitrógeno de imina como al átomo de fósforo o de arsénico.

25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la reacción se lleva a cabo en diclorometano.

6. Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, que comprende además la etapa de adición de dietil éter o pentano para obtener el complejo de cobre (I) en forma de un sólido.

30 7. Procedimiento según las reivindicaciones 4 a 6, que comprende además la etapa de sustitución de por lo menos un ligando  $N^*\text{-}\text{E}$  mediante por lo menos un sustituyente que puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en:

- cadenas de alquilo ramificadas o no ramificadas o cíclicas, de cadena larga de C1 a C30 de longitud,
- cadenas de alcoxilo ramificadas o no ramificadas o cíclicas, de cadena larga de C1 a C30 de longitud,
- cadenas de perfluoroalquilo ramificadas o no ramificadas o cíclicas de C1 a C30 de longitud, y
- poliéteres de cadena corta.

40 8. Utilización de un complejo de cobre (I) según las reivindicaciones 1 a 3 como emisor o absorbedor en un componente optoelectrónico.

9. Utilización según la reivindicación 8, en la que el componente optoelectrónico se selecciona de entre el grupo que consiste en:

- diodos emisores de luz orgánicos (OLED),
- células electroquímicas emisoras de luz,
- sensores OLED, especialmente en sensores de gas y de vapor sin protección hermética en el exterior,
- células solares orgánicas,
- transistores de efecto de campo orgánicos,
- láseres orgánicos y
- elementos de conversión descendente.

55 10. Utilización según la reivindicación 8 ó 9, caracterizada porque la concentración del complejo de cobre (I) como emisor en componentes emisores de luz ópticos, especialmente en OLED, es de entre 1% y 10%.

11. Componente optoelectrónico que comprende un complejo de cobre (I) según las reivindicaciones 1 a 3.

60 12. Componente optoelectrónico según la reivindicación 11, en forma de un componente seleccionado de entre el grupo que consiste en componente emisor de luz orgánico, diodo orgánico, célula solar orgánica, transistor orgánico, diodo emisor de luz orgánico, célula electroquímica emisora de luz, transistor de efecto de campo orgánico y láser orgánico.

13. Procedimiento para producir un componente optoelectrónico, en el que se utiliza un complejo de cobre (I) según las reivindicaciones 1 a 3.

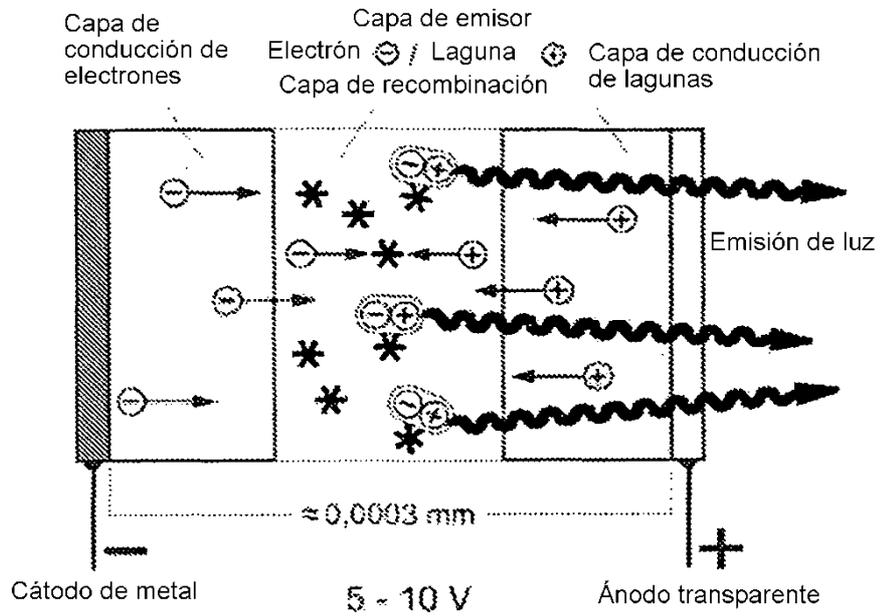
65 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque se aplica un complejo de cobre (I) según las

reivindicaciones 1 a 3 sobre un portador, en el que la aplicación se efectúa por medios químicos en húmedo, por medio de suspensión coloidal o por medio de sublimación.

5 15. Procedimiento para alterar las propiedades de emisión y/o absorción de un componente electrónico, caracterizado porque se introduce un complejo de cobre (I) según las reivindicaciones 1 a 3 en un material de matriz para la conducción de electrones o lagunas en un componente optoelectrónico.

10 16. Utilización de un complejo de cobre (I) según las reivindicaciones 1 a 3, especialmente en un componente optoelectrónico, para la conversión de radiación UV o de luz azul en luz visible, especialmente en luz verde, amarilla o roja (conversión descendente).

**Fig. 1**



**Fig. 2**

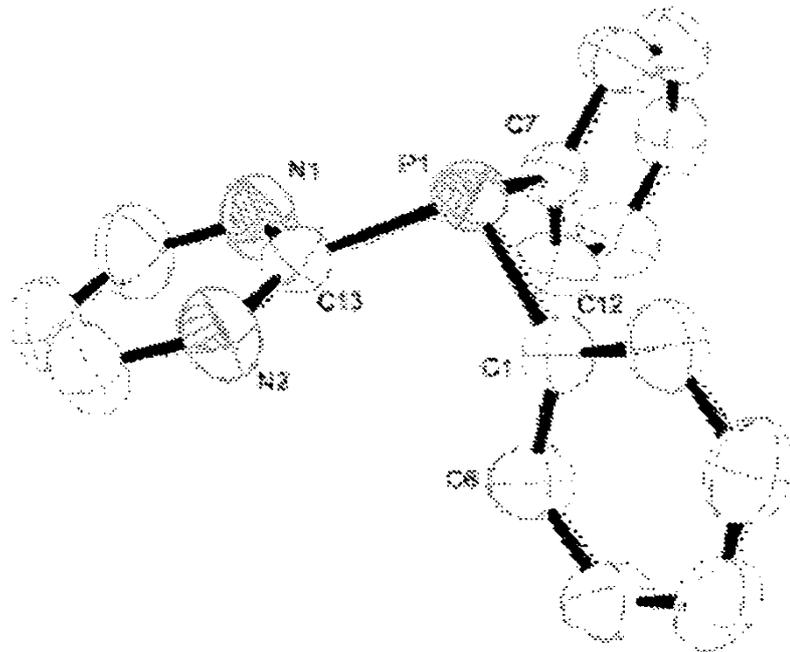


Fig. 3

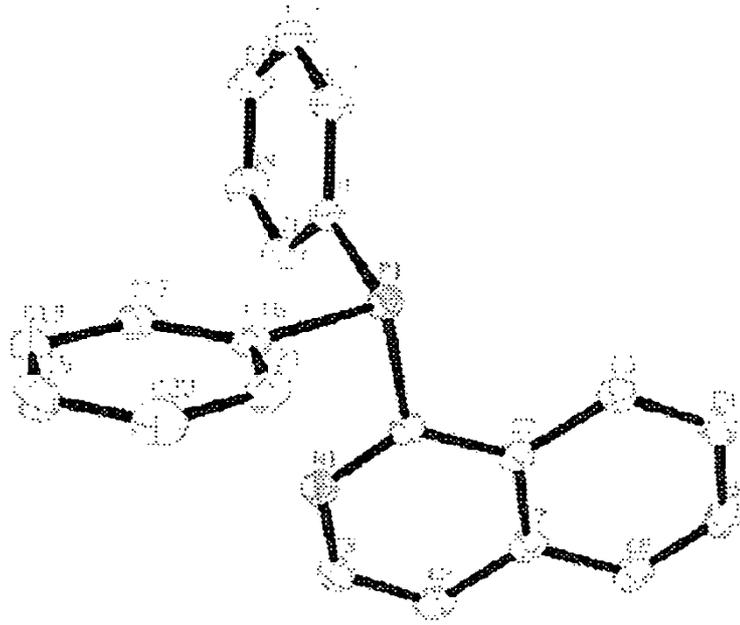


Fig. 4

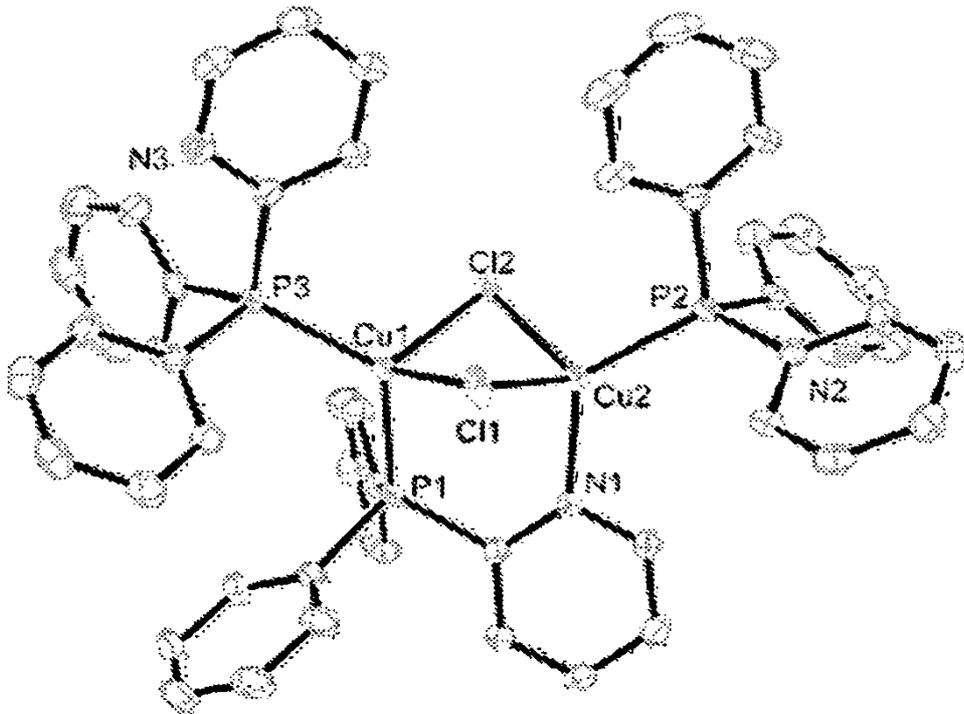


Fig. 5

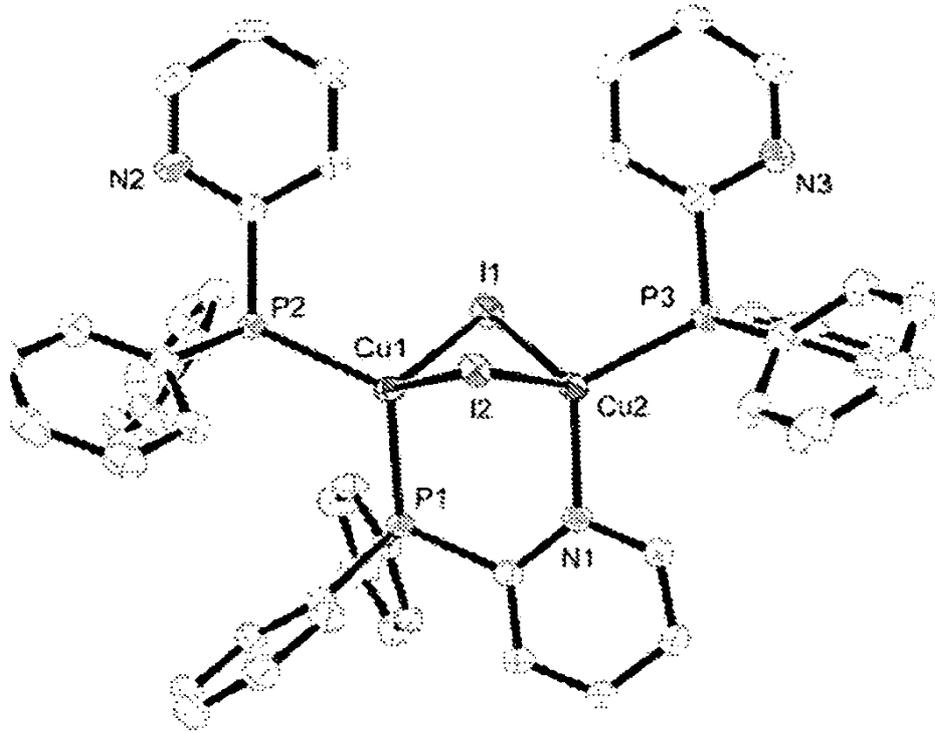


Fig. 6

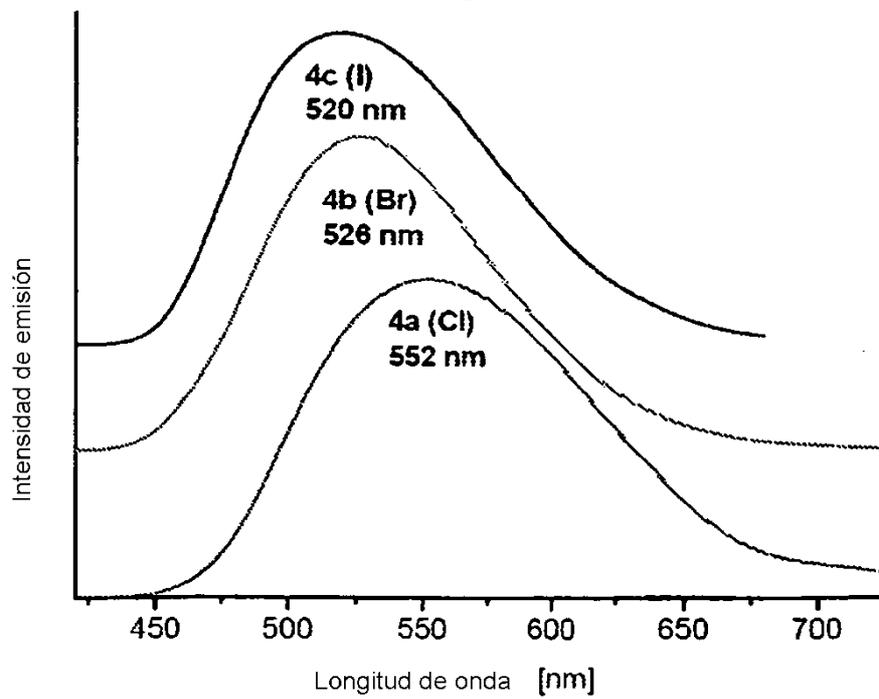


Fig. 7

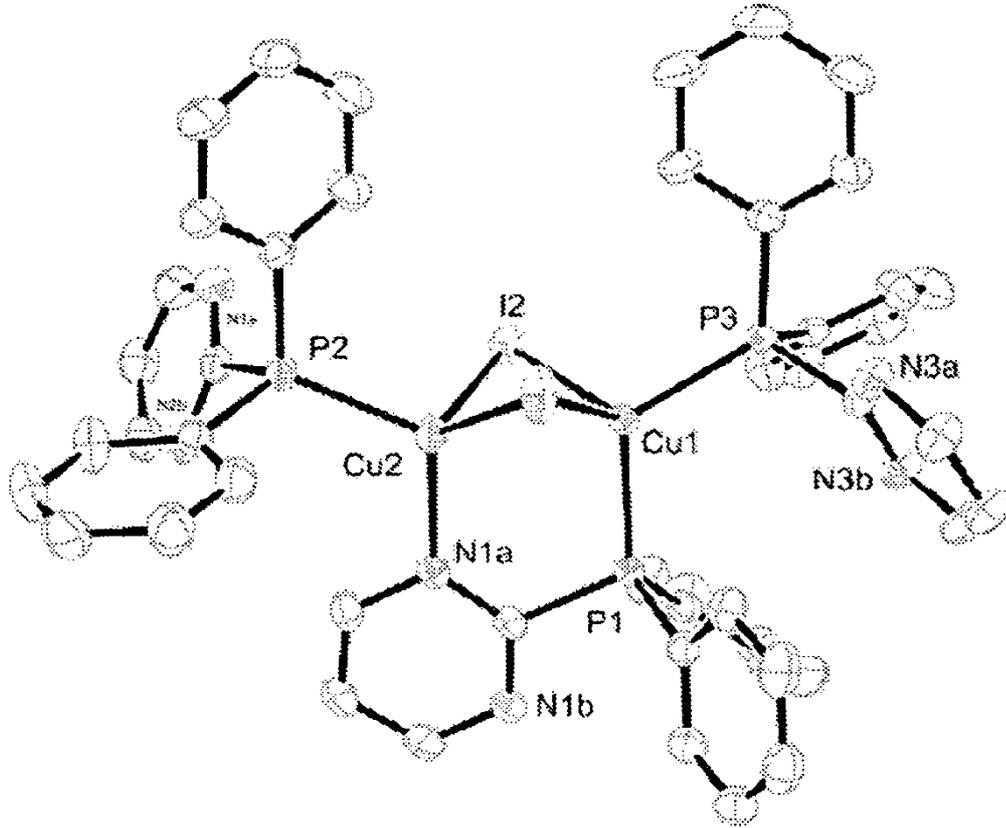


Fig. 8

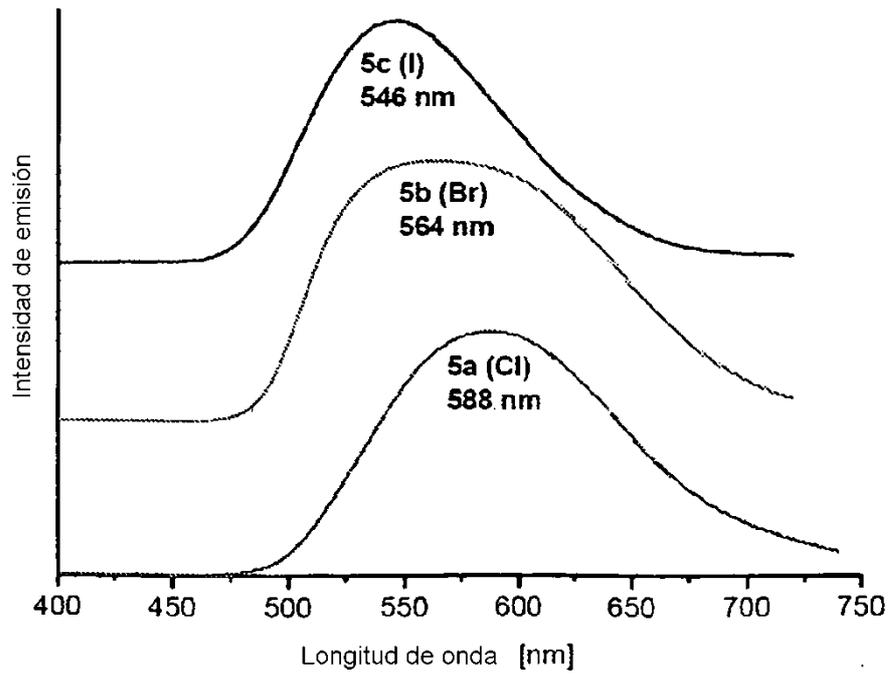


Fig. 9

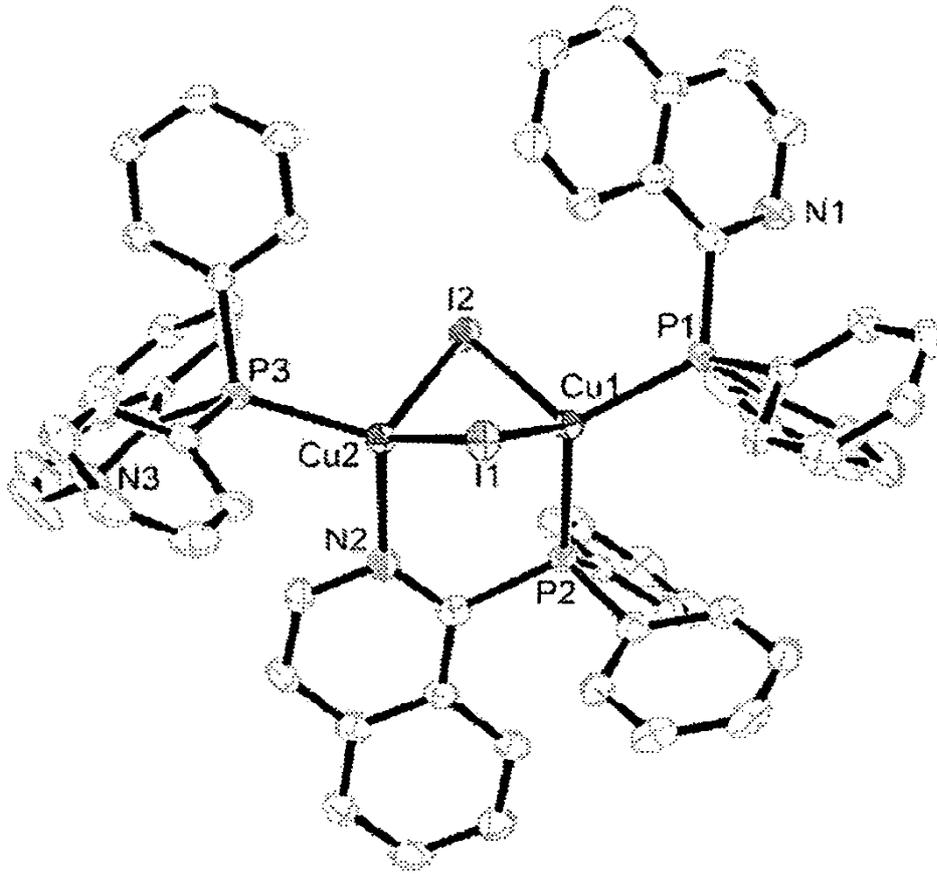


Fig. 10

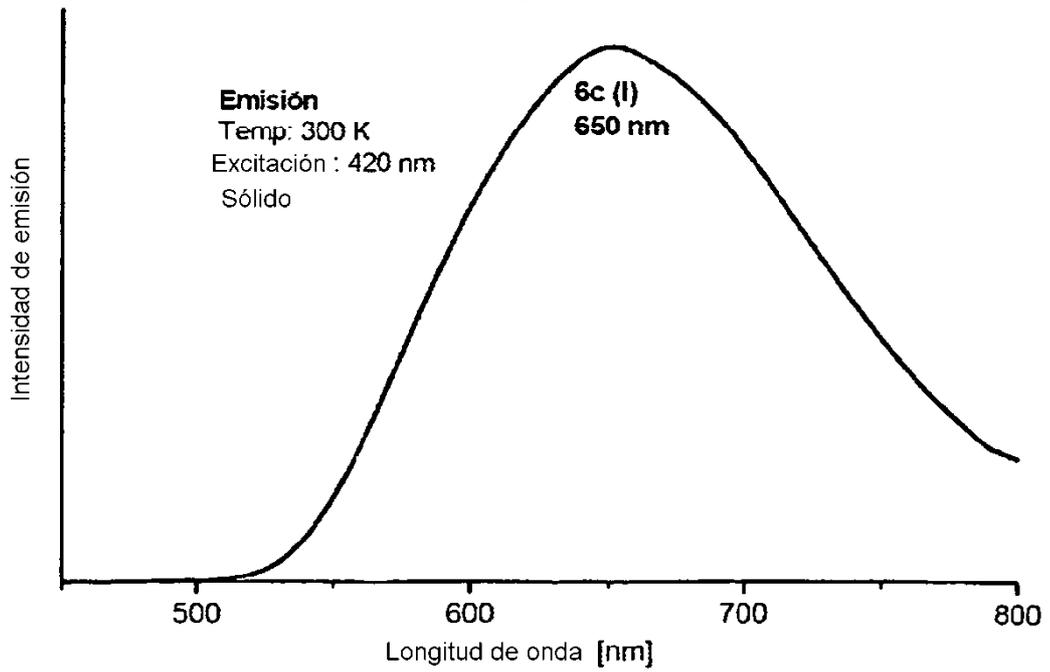


Fig. 11

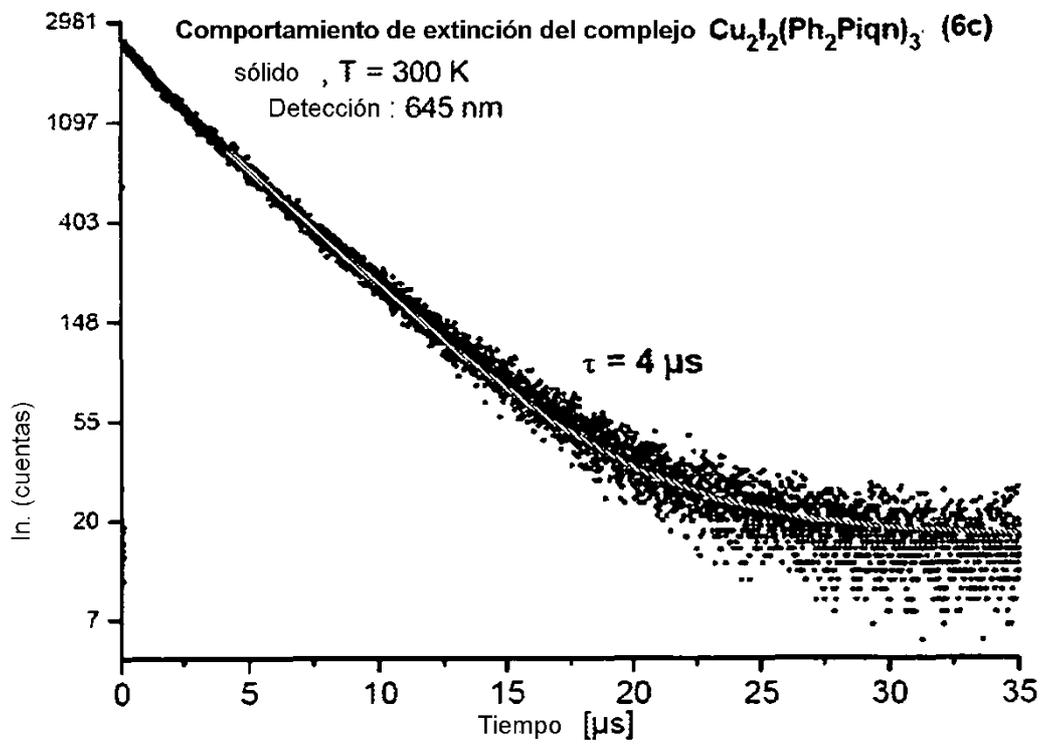
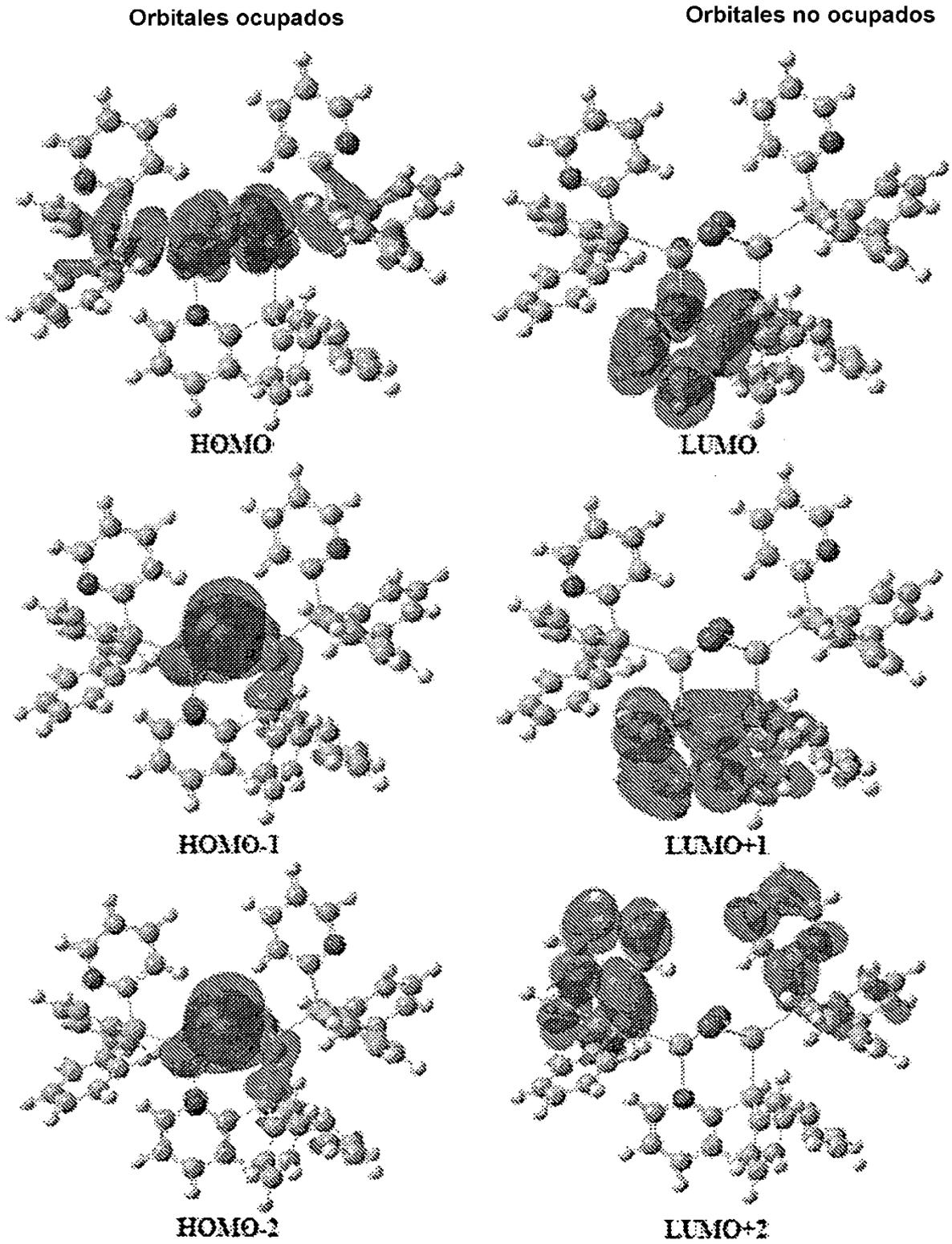


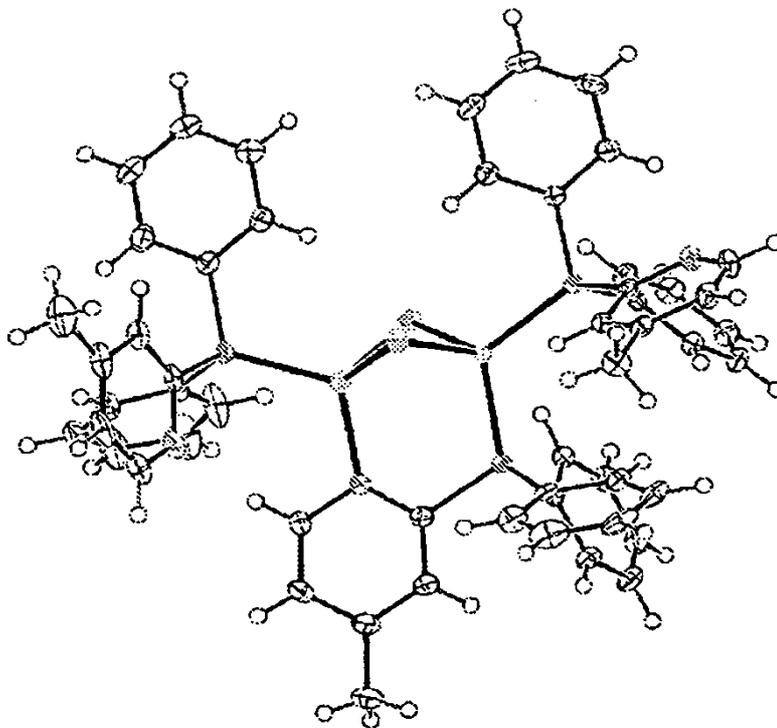
Fig. 12



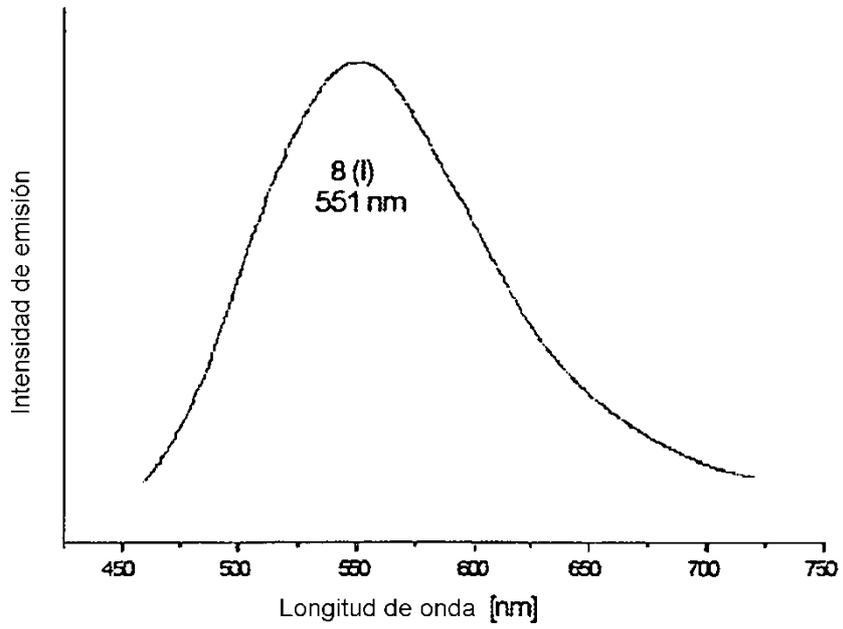
**Fig. 13**

7	Cátodo, Al: 60 nm
6	Capa intermedia ; CsF: 0.8 nm
5	ETL, Alq <sub>3</sub> : 40 nm
4	Capa de emisor: de 50 a 150 nm
3	HTL, PEDOT, PSS: 50 nm
2	Ánodo, ITO: 40 nm
1	Material portador, vidrio

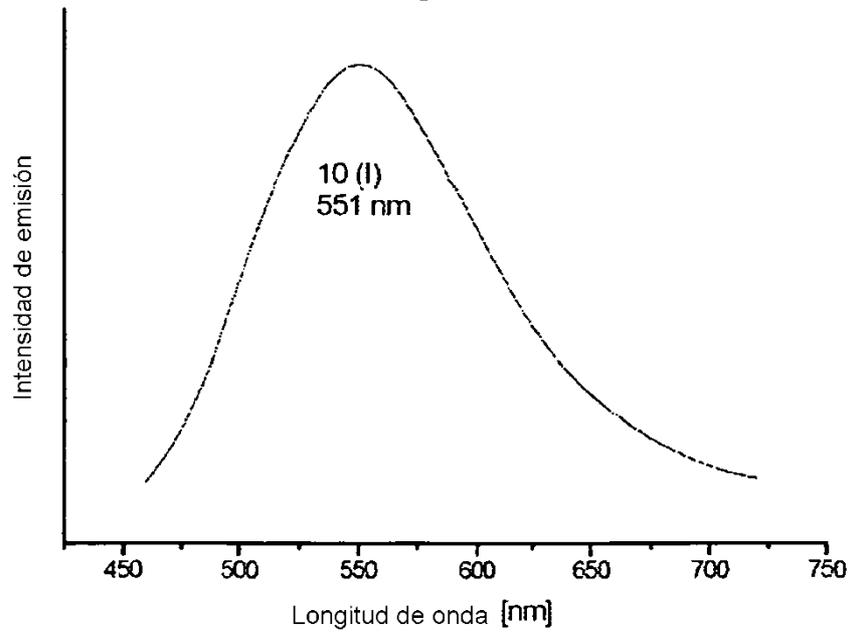
**Fig. 14 A**



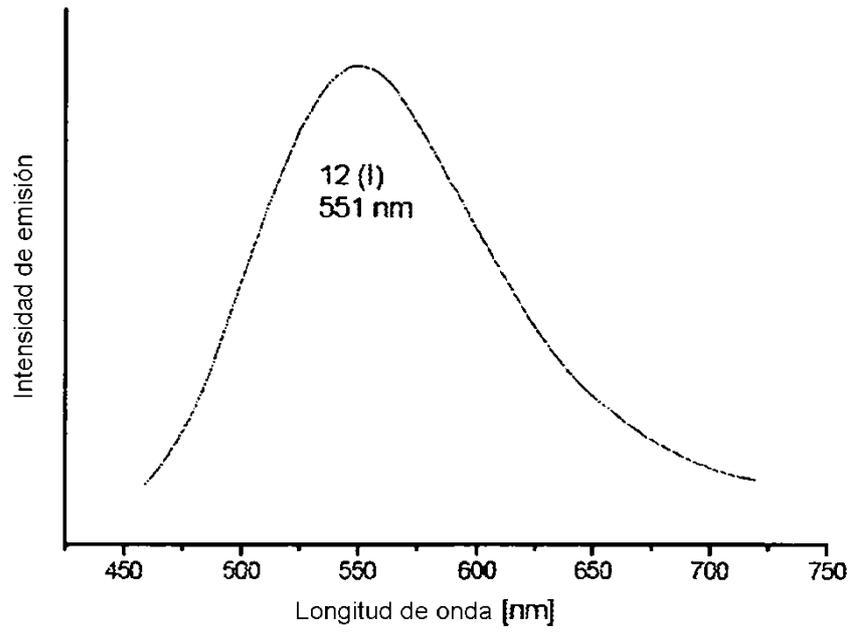
**Fig. 14 B**



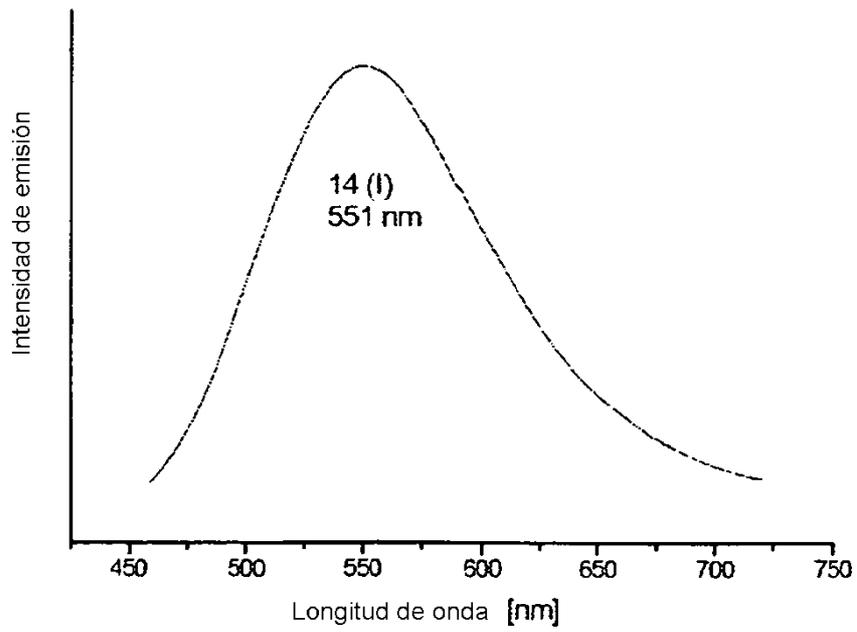
**Fig. 15**



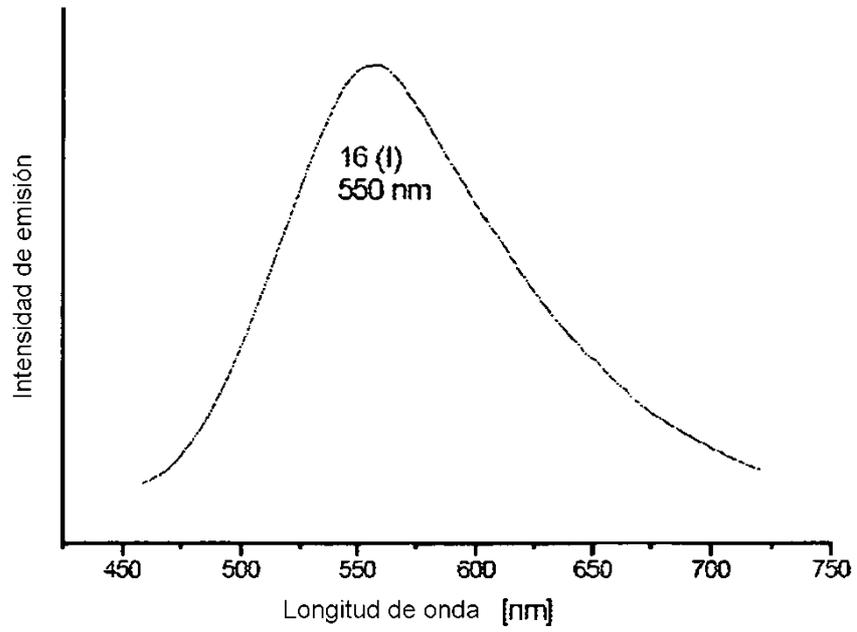
**Fig. 16**



**Fig. 17**



**Fig. 18**



**Fig. 19**

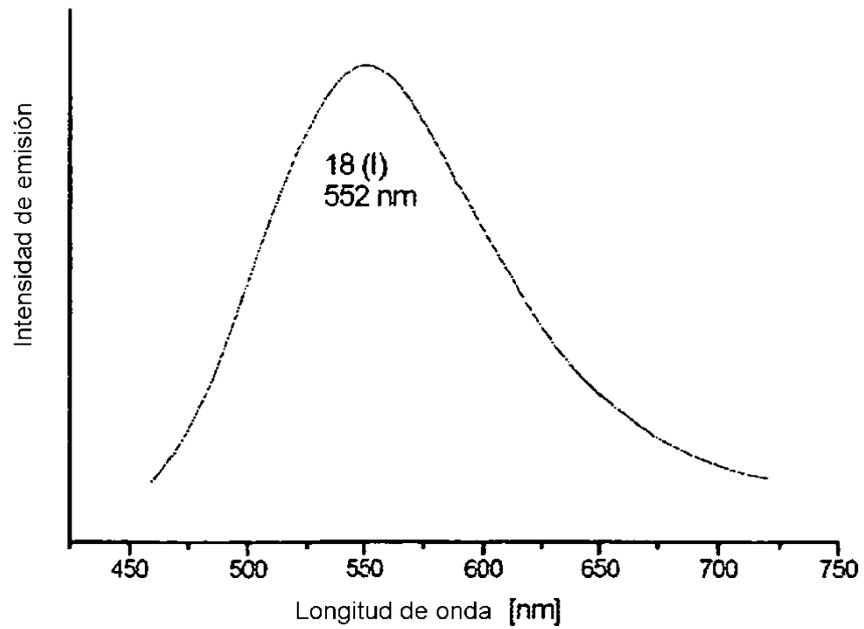


Fig. 20 A

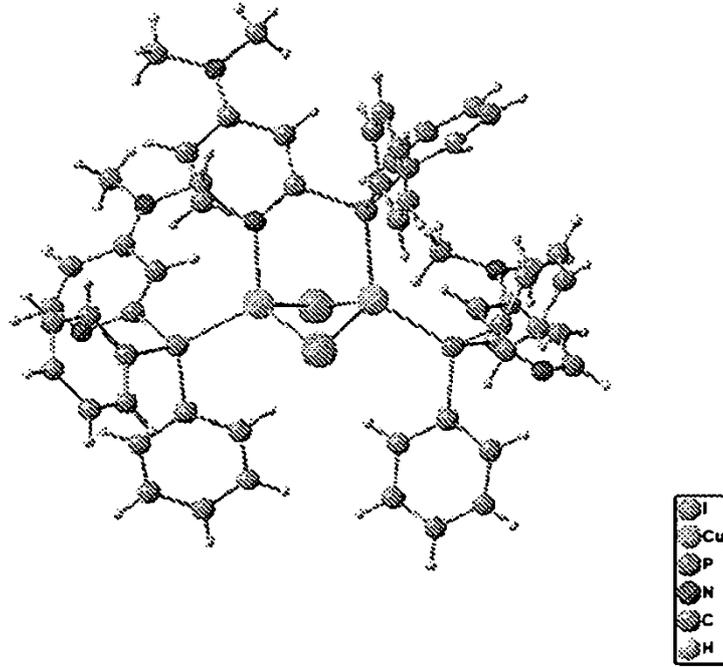


Fig. 20 B

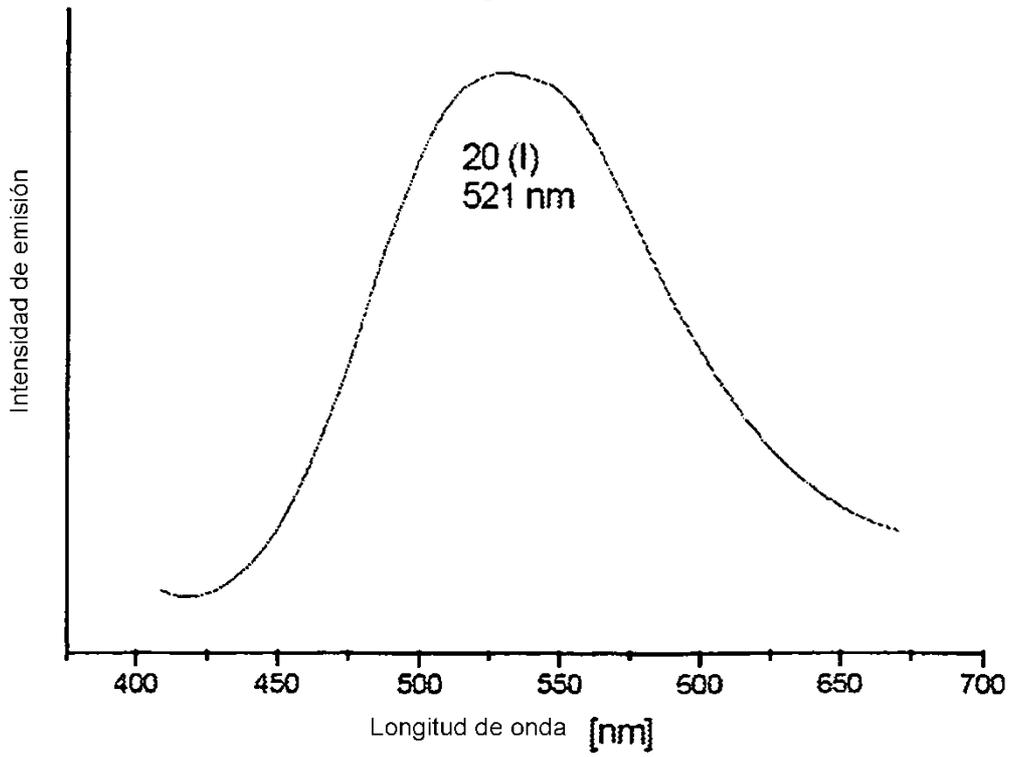


Fig. 21 A

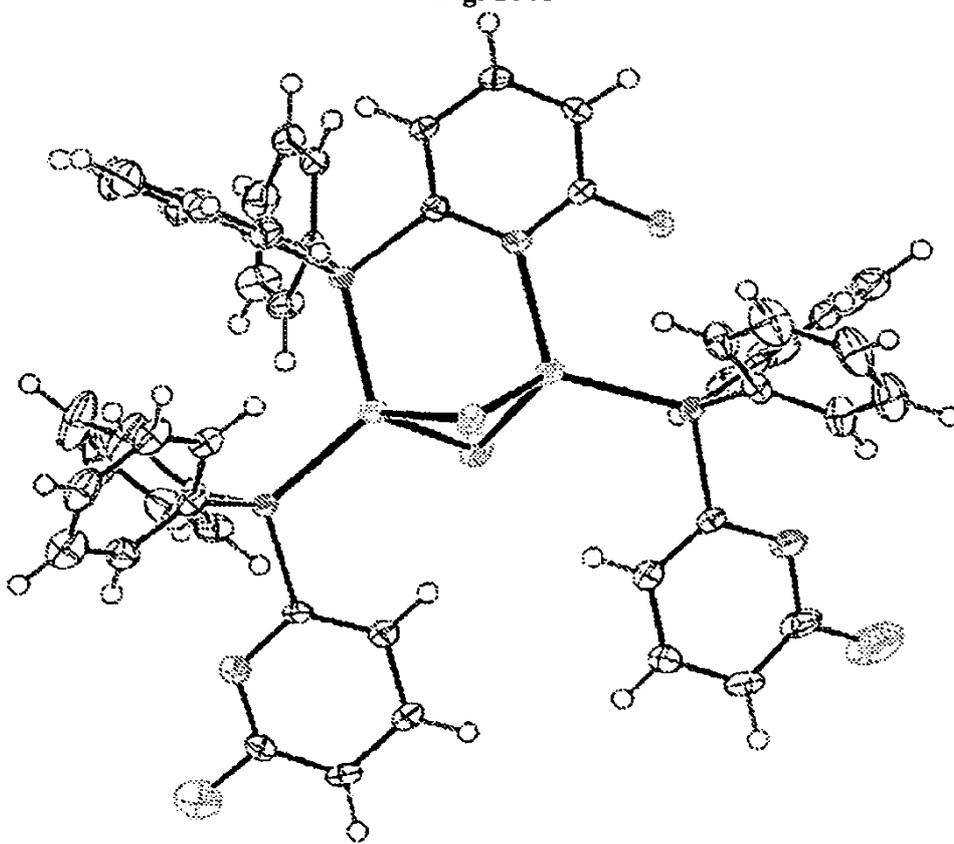


Fig. 21 B

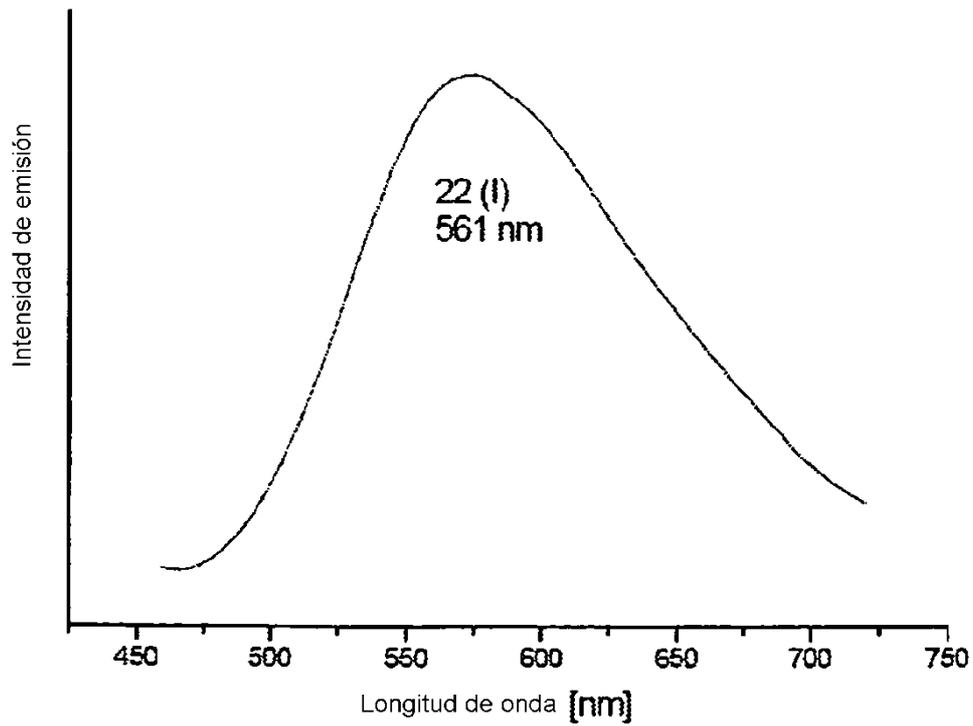


Fig. 22 A

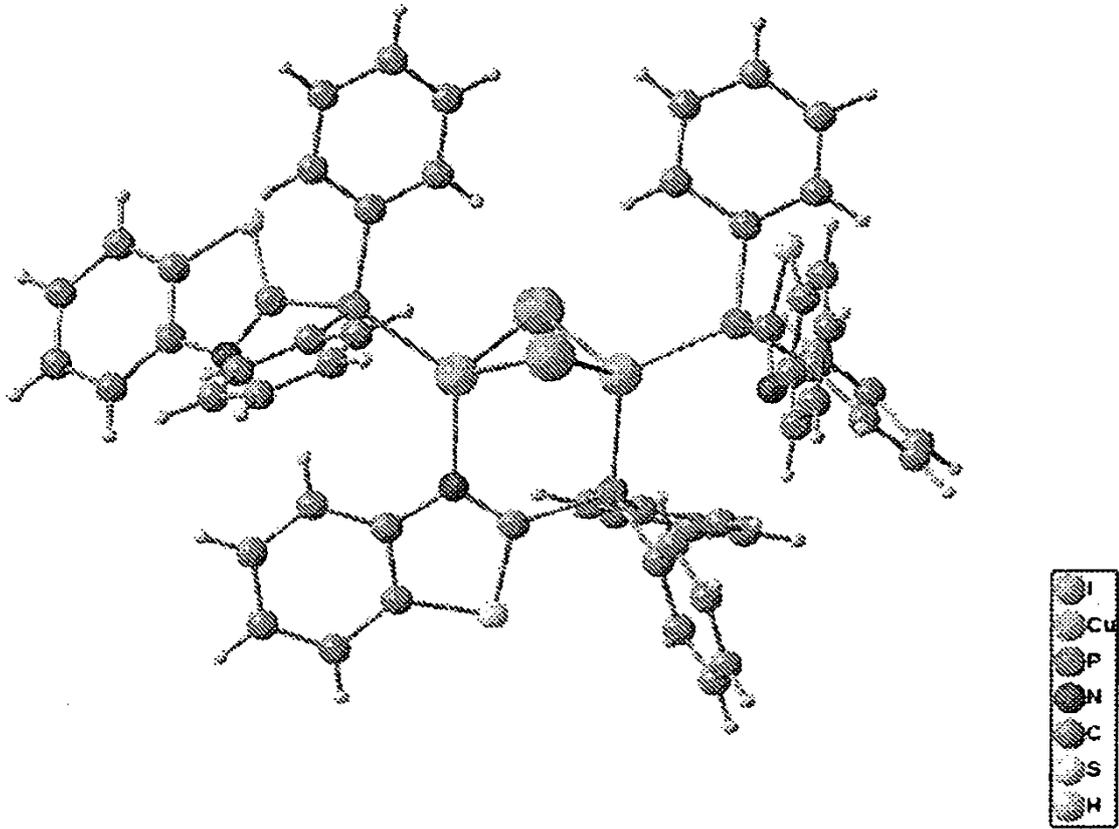
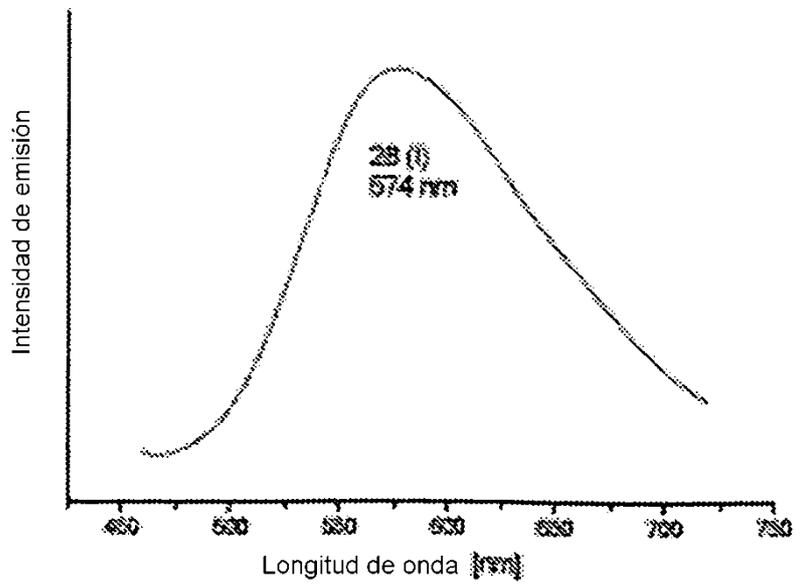
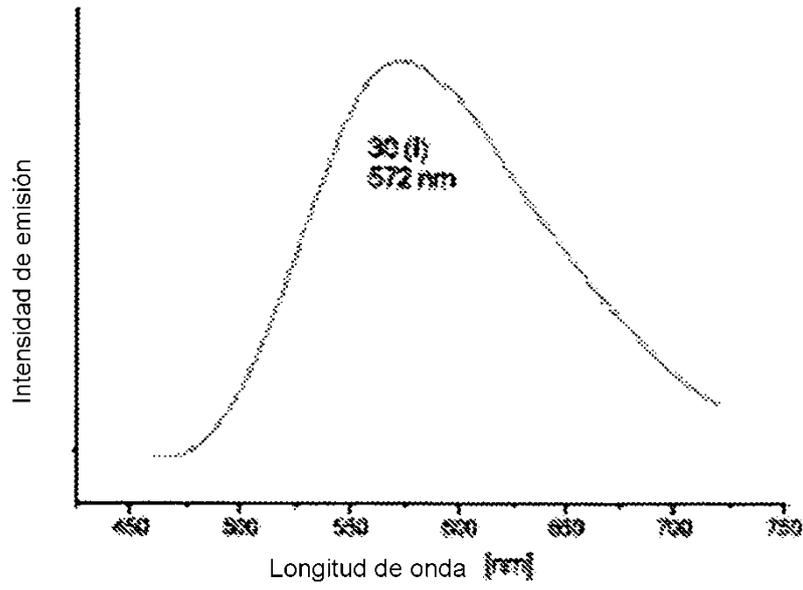


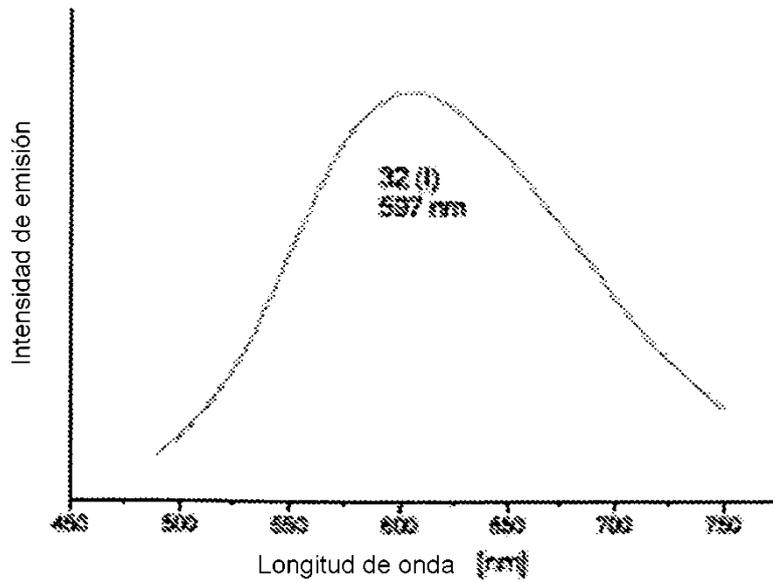
Fig. 22B



**Fig 23**



**Fig. 24**



**Fig. 25**

