

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 757**

51 Int. Cl.:

C07F 15/00 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010 E 10790441 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014 EP 2513125**

54 Título: **Complejos metálicos que contienen ligandos de diazabencimidazolcarbeno y su uso en OLED**

30 Prioridad:

14.12.2009 US 286046 P

14.04.2010 US 323885 P

11.10.2010 EP 10187176

11.10.2010 US 391712 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.12.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**FUCHS, EVELYN;
LANGER, NICOLLE;
MOLT, OLIVER;
DORMANN, KORINNA;
SCHILDKNECHT, CHRISTIAN;
WATANABE, SOICHI;
WAGENBLAST, GERHARD;
LENNARTZ, CHRISTIAN;
SCHÄFER, THOMAS;
WOLLEB, HEINZ;
FIGUEIRA DUARTE, TERESA MARINA;
METZ, STEFAN y
MURER, PETER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 525 757 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 metálicos que contienen ligandos de diazabencimidazolcarbeno y su uso en OLED

La presente invención se refiere a complejos de metal-carbeno que comprenden un átomo central seleccionado de iridio y platino, y ligandos de diazabencimidazolcarbeno, OLED (Organic Light Emitting Diode, diodo orgánico emisor de luz, OLED), que contienen tales complejos, capas que emiten luz, que contienen al menos un complejo de metal-carbeno de este tipo, un dispositivo seleccionado del grupo constituido por elementos de iluminación, monitores de visualización estacionarios y monitores de visualización portátiles que contienen un OLED de este tipo, el uso de un complejo de metal-carbeno de este tipo en OLED, por ejemplo como emisor, material de matriz, material de transporte de carga y/o bloqueador de carga o de excitones.

En diodos de luz orgánicos (Organic Light Emitting Diode, OLED) se aprovecha la propiedad de los materiales de emitir luz si se excitan con corriente eléctrica. Los OLED son particularmente interesantes como alternativa a los tubos de rayos catódicos y monitores de cristal líquido para la producción de monitores de visualización planos. Debido a la estructura muy compacta y al bajo consumo de corriente intrínseco los dispositivos que contienen OLED son adecuados de forma particular para aplicaciones móviles, por ejemplo, aplicaciones en teléfonos móviles, ordenadores portátiles y similares. Adicionalmente los OLED blancos ofrecen grandes ventajas frente a las tecnologías de iluminación conocidas hasta ahora de forma particular una eficiencia especialmente alta.

Se proponen en el estado de la técnica numerosos materiales que emiten luz con excitación mediante corriente eléctrica.

El documento WO 2005/019373 da a conocer complejos de metales de transición con ligandos de carbeno como emisores para diodos orgánicos de emisión de luz (OLED). Los ligandos de estos complejos de metal de transición están preferiblemente unidos por un enlace de metal-carbeno así como por un enlace entre el átomo de metal y un resto aromático. Se dan a conocer numerosos heterociclos que están unidos por un enlace de carbeno al átomo de metal, no se dan a conocer sin embargo complejos que presenten ligandos de diazabencimidazolcarbeno.

El documento WO 2006/056418 A2 da a conocer el uso de complejos de metal de transición-carbeno en diodos orgánicos de emisión luz. En los complejos de metal de transición correspondientes se une un átomo de metal por al menos un enlace de metal-carbeno así como por un enlace entre el átomo de metal y un resto aromático a los ligandos. La unión de metal-carbeno se realiza preferiblemente por un anillo de imidazol, al que pueden estar condensados según el documento citado también ciclos aromáticos. No se dan a conocer sin embargo complejos que presenten ligandos de diazabencimidazolcarbeno.

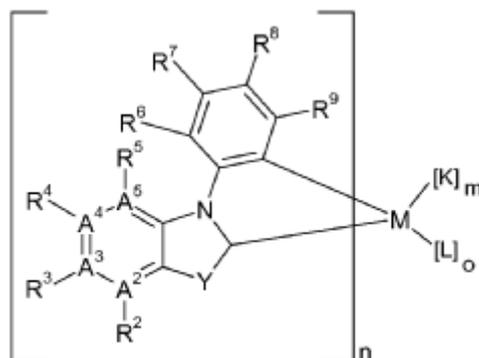
Los documentos WO 2007/088093 A1 y WO 2007/185981 A1 dan a conocer complejos de metales de transición que contienen ligandos que están unidos por enlaces de metal-carbeno. Como ligando de carbeno preferido se citan ligandos de imidazol. Estos pueden presentar también anillos de seis miembros aromáticos condensados, pudiendo estar reemplazados de 1 a 4 de los átomos de carbono presentes en el anillo de seis miembros aromático por nitrógeno. Los documentos citados no dan a conocer las posiciones de los nitrógenos en el anillo de seis miembros aromático.

El documento WO 2007/115970 A1 da a conocer igualmente complejos de metal de transición-carbeno, prefiriéndose unidades de imidazol como ligando de carbeno. En estas unidades de imidazol puede estar condensado igualmente un anillo de seis miembros aromático, pudiendo estar reemplazado en este de 1 a 4 átomos de carbono por átomos de nitrógeno. Tampoco este documento contiene referencia alguna a la posición de los átomos de nitrógeno.

Si bien ya se conocen compuestos que muestran en el espectro visible, en particular en la región azul del espectro electromagnético, electroluminiscencia, es deseable proporcionar compuestos que muestren prolongada duración de vida de diodos. En el marco de la presente invención se entiende por electroluminiscencia tanto electrofluorescencia como también electrofosforescencia.

Por tanto es objetivo de la presente invención proporcionar complejos de iridio y platino alternativos que sean adecuados para la electroluminiscencia en la región visible, en particular en la región azul del espectro electromagnético, con los que sea posible la producción de monitores a todo color y OLED blancos. Adicionalmente es objetivo de la presente invención proporcionar complejos correspondientes que se puedan usar como mezcla con un compuesto hospedador (material de matriz) como capa de emisión de luz en OLED. Adicionalmente es un objetivo proporcionar complejos correspondientes que presenten un alto rendimiento cuantitativo así como una gran estabilidad en diodos. Los complejos se deben poder usar como emisores, material de matriz, material de transporte de carga, de forma particular material de transporte de huecos, o bloqueantes de carga en OLED.

Estos objetivos se consiguen de acuerdo con la invención mediante complejos de metal-carbeno de fórmula general (I)



(I)

en la que M, n, Y, A², A³, A⁴, A⁵, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, K, L, m y o presentan los siguientes significados:

M es Ir o Pt,

5 n es número entero seleccionado de 1, 2 ó 3,

Y es NR¹, O, S o C(R¹⁰)₂,

A², A³, A⁴, A⁵ independientemente unos de otros son N o C, en donde 2 A = átomos de N y está presente en el anillo entre dos átomos de N al menos un átomo de C,

10 R¹ es un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido,

15 R², R³, R⁴, R⁵ son, en el caso de que A², A³, A⁴ y/o A⁵ signifiquen N, un par de electrones libres o, en el caso de que A², A³, A⁴ y/o A⁵ signifiquen C, independientemente unos de otros hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido, grupo con efecto donador o aceptor

o

20 R³ y R⁴ forman junto con A³ y A⁴ un anillo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos, interrumpido dado el caso por al menos otro heteroátomo, insaturado, dado el caso sustituido,

25 R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ independientemente unos de otros son hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto cicloheteroalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido, grupo con efecto donador o aceptor,

o

30 R⁶ y R⁷, R⁷ y R⁸ o R⁸ y R⁹ forman, junto con los átomos de C a los que están unidos, un anillo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, saturado, insaturado o aromático, dado el caso sustituido,

y/o

35 en el caso de que A⁵ signifique C, R⁵ y R⁶ forman juntos un puente saturado o insaturado, lineal o ramificado, que contiene dado el caso heteroátomos, una unidad aromática, unidad heteroaromática y/o grupos funcionales, con un total de 1 a 30 átomos de carbono y/o heteroátomos, al que se encuentra condensado dado el caso un anillo sustituido o no sustituido, de cinco a ocho miembros, que contiene átomos de carbono y/o heteroátomos,

R¹⁰ independientemente uno de otro es un resto alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo

funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido,

K es un ligando mono- o bidentado neutro,

5 L es un ligando mono- o dianiónico, preferiblemente ligando monoaniónico, que puede ser mono- o bidentado,

m es 0, 1 ó 2, y cuando m es igual a 2, los ligandos K pueden ser iguales o distintos,

o es 0, 1 ó 2, y cuando o igual a 2, los ligandos L pueden ser iguales o distintos.

10 Si m y o significan respectivamente 0, entonces los complejos de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I) son homolépticos. Si significan al menos uno de m y o 1 ó 2, entonces los complejos de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I) son heterolépticos.

En el sentido de la presente invención los términos resto, unidad o grupo arilo, resto unidad o grupo heteroarilo, resto, unidad o grupo alquilo y resto, unidad o grupo cicloalquilo presentan los siguientes significados –en tanto no se indiquen otros significados–:

15 Por un resto, unidad o grupo arilo se entiende un resto con un esqueleto base de 6 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 18 átomos de carbono, que está constituido por un anillo aromático o varios anillos aromáticos condensados, Esqueletos base adecuados son, por ejemplo, fenilo, naftilo, antraceno o fenantreno. Este esqueleto base puede estar no sustituido, es decir, que todos los átomos de carbono que son sustituibles portan átomos de hidrógeno, o estar sustituidos en una o varias o todas las posiciones
20 sustituibles del esqueleto base.

Sustituyentes adecuados son, por ejemplo, restos alquilo, preferiblemente restos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, con especial preferencia metilo, etilo, i-propilo, t-butilo, neopentilo, restos arilo, preferiblemente restos arilo C₆, que a su vez pueden estar sustituidos o no sustituidos, restos heteroarilo, preferiblemente restos heteroarilo, que contienen al menos un átomo de nitrógeno, con especial preferencia restos piridilo, restos alqueno, preferiblemente
25 restos alqueno, que portan un enlace doble, con especial preferencia restos alqueno con un enlace doble y 1 a 8 átomos de carbono, o grupos con efecto donador o aceptor. Por grupos con efecto donador se entiende grupos que presentan un efecto +I y/o +M, y por grupos con efecto aceptor se entiende grupos que presentan un efecto -I y/o -M. Grupos adecuados con efecto donador o aceptor son restos halógeno, preferiblemente F, Cl, Br, con especial preferencia F, restos alquilo, restos sililo, restos siloxi, restos alcoxi, restos ariloxi, restos carbonilo, restos éster,
30 restos amina, restos amida, grupos CH₂F, grupos CHF₂, grupos CF₃, grupos CN, grupos tio o grupos SCN. Con muy especial preferencia los restos arilo portan sustituyentes seleccionados del grupo constituido por metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, neopentilo, CF₃, ariloxi, amina, grupos tio y alcoxi, o los restos arilo están no sustituidos. Preferiblemente el resto arilo o el grupo arilo es un resto arilo C₆, que dado el caso está sustituido con al menos uno de los sustituyentes citados previamente. Con especial preferencial el resto arilo C₆
35 presenta ninguno, uno, dos o tres de los sustituyentes citados previamente.

Por un resto heteroarilo o una unidad o un grupo heteroarilo se entiende restos con 5 a 30 átomos de carbono y/o heteroátomos que se diferencia de los restos de arilo previamente citados en que en el esqueleto base de los restos arilo está reemplazado al menos un átomo de carbono por un heteroátomo. Heteroátomos preferidos son N, O y S. Con muy especial preferencia están reemplazados uno o dos átomos de carbono del esqueleto base de los restos arilo por heteroátomos. Se prefiere de forma particular el esqueleto base seleccionado de sistemas pobres en
40 electrones como piridilo, pirimidilo, pirazilo y tirazolilo, y compuestos heteroaromáticos de cinco miembros como pirrol, furano, tiofeno, imidazol, pirazol, triazol, oxazol y tiazol. El esqueleto base pueden estar sustituido en uno, varias o todas las posiciones sustituibles del esqueleto base. Sustituyentes adecuados son los mismos que ya se citaron en relación a los grupos arilo.

45 Por un resto alquilo o un grupo alquilo se entiende un resto con 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, con especial preferencia de 1 a 8 átomos de carbono. Este resto alquilo pueden estar ramificado o no ramificado y dado el caso estar interrumpido con uno o varios heteroátomos, preferiblemente N, O o S. Además este resto alquilo puede estar sustituido con uno o varios de los sustituyentes citados en relación a los grupos arilo. Es igualmente posible que el resto alquilo porte uno o varios grupos arilo. A este respecto son adecuados todos los grupos arilo citados previamente. Son especialmente preferidos los restos alquilo seleccionados del grupo constituido por metilo, etilo, i-propilo, n-propilo, i-butilo, n-butilo, t-butilo, sec-butilo, i-pentilo, n-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, n-hexilo, i-hexilo y sec-hexilo. Son muy especialmente preferidos metilo, i-propilo, terc-butilo y neopentilo.

55 Por un resto cicloalquilo o un grupo cicloalquilo se entiende un resto cíclico con 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, con especial preferencia de 3 a 8 átomos de carbono. Este resto cicloalquilo puede estar interrumpido dado el caso con uno o varios heteroátomos, preferiblemente N, O o S. Adicionalmente este resto cicloalquilo puede estar no sustituido o sustituido, es decir, estar sustituido con uno o

varios de los sustituyentes citados en referencia a los grupos arilo. Es igualmente posible que el resto cicloalquilo porte uno o varios grupos arilo. A este respecto son adecuados todos los grupos arilo indicados anteriormente.

Lo que se refiere a lo citado en restos arilo, heteroarilo, alquilo y cicloalquilo es aplicable de acuerdo con la invención a los restos citados en la presente solicitud, independientemente unos de otros, el que R^2 , R^3 , R^4 y R^5 para el caso de que A^2 , A^3 , A^4 y/o A^5 sean igual a N, signifiquen un par de electrones libres, es decir, que en estos átomos de nitrógeno del anillo no se presenta sustituyente alguno seleccionado del grupo citado anteriormente. Para el caso de que A^2 , A^3 , A^4 y/o A^5 sea igual a C, R^2 , R^3 , R^4 y R^5 se presentan independientemente unos de otros como hidrógeno y/o los sustituyentes citados.

K significa en la fórmula general (I) un ligando neutro mono- o bidentado, y L significa en la fórmula general (I) un ligando mono- o dianiónico, preferiblemente un ligando monoaniónico, que puede ser mono- o bidentado.

Por un ligando bidentado se entiende un ligando que está coordinado en dos posiciones con el átomo de metal de transición M. En el sentido de la presente solicitud se usa el término "de dos dientes" como sinónimo del término "bidentado". Por un ligando monodentado se entiende un ligando que está coordinado en una posición del ligando con el átomo de metal de transición M.

Ligandos L mono- o dianiónicos adecuados, preferiblemente ligados L monoaniónicos, que pueden ser mono- o bidentados, son los ligados usados normalmente como ligados mono- o dianiónicos, mono- o bidentados.

Ligandos monoaniónicos monodentados adecuados son, por ejemplo, halogenuros, de forma particular Cl^- y Br^- , pseudohalogenuros, de forma particular CN^- , ciclopentadienilo (Cp^-), hidruro, restos alquilo, que están puenteados con el metal de transición M por un enlace sigma, por ejemplo CH_3 , restos alquilarilo, que están puenteados con el metal de transición M por un enlace sigma, por ejemplo bencilo.

Ligandos monoaniónicos bidentados adecuados son, por ejemplo, acetato de acetilo y sus derivados, picolinato, bases de Schiff, aminoácidos, arilpiridinas por ejemplo, fenilpiridina así como los demás ligados bidentados monoaniónicos citados en el documento WO 02/15645, ligados de carbeno como se citan en el documento WO 2006056418 y en el documento EP 1658343, arilazoles, por ejemplo, 2-arilimidazoles, siendo preferidos 2-arilimidazoles y ligados de carbeno.

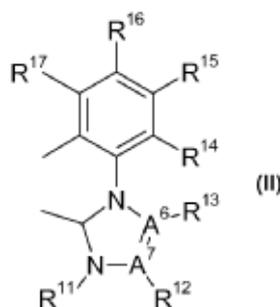
Ligandos dianiónicos bidentados adecuados son, por ejemplo, dialcoholatos, dicarbonatos, dicarboxilatos, diamidas, diimidas, ditiolatos, bisciclopentadienilos, bisfosfonatos, bissulfonatos y 3-fenilpirazol.

Ligandos K neutros mono- o bidentados adecuados se seleccionan preferiblemente del grupo constituido por fosfinas, tanto mono- como también bisfosfinas; fosfonatos, tanto mono- como también bisfosfonatos, y derivados de los mismos, arseniatos, tanto mono- como también bisarseniatos, y derivados de los mismos; fosfitos, tanto mono- como también bisfosfitos; CO; piridinas, tanto mono- como también bispiridinas; nitrilos, dinitrilos, alilo, diiminas, dienos no conjugados y dienos conjugados que formen un complejo π con M^1 . Ligandos K neutros mono- o bidentados especialmente preferidos se seleccionan del grupo constituido por fosfinas, tanto mono- como también bisfosfinas, preferiblemente triaril-, triaril- o alquilarilfosfinas, con especial preferencia PAR_3 , en donde Ar es un resto arilo sustituido o no sustituido y los tres restos arilo en PAR_3 pueden ser iguales o distintos, con especial preferencia PPh_3 , PEt_3 , $PnBu_3$, PEt_2Ph , PMe_2Ph , $PnBu_2Ph$; fosfonatos y derivados de los mismos, arseniatos y derivados de los mismos, fosfitos, CO; piridinas, tanto mono- como también bispiridinas, pudiendo estar sustituidas las piridinas con grupos alquilo o arilo; nitrilos y dienos que formen un complejo π con M^1 , preferiblemente η^4 -difencil-1,3-butadieno, η^4 -1,3-pentadieno, η^4 -1-fenil-1,3-pentadieno, η^4 -1,4-dibencil-1,3-butadieno, η^4 -2,4-hexadieno, η^4 -3-metil-1,3-pentadieno, η^4 -1,4-ditolil-1,3-butadieno, η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno y η^2 - o η^4 -ciclooctadieno (cualquiera, 1,3 y 1,5), con especial preferencia 1,4-difencil-1,3-butadieno, 1-fenil-1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, η^2 -cicloocteno, η^4 -1,3-ciclooctadieno η^4 -1,5-ciclooctadieno. Con muy especial preferencia ligados monodentados neutros se seleccionan del grupo constituido por PPh_3 , $P(OPh)_3$, $AsPh_3$, CO, piridina, nitrilos y sus derivados. Ligandos mono- o bidentados neutros adecuados son preferiblemente 1,4-difencil-1,3-butadieno, 1-fenil-1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, η^4 -ciclooctadieno y η^2 -ciclooctadieno (cualquiera, 1,3 y 1,5).

El número o de los ligados L monoaniónicos es en el caso citado previamente 0, 1, 2. Si $o > 1$ los ligados L pueden ser iguales o diferentes, preferiblemente son iguales.

cífrale número m de los ligados K neutros depende de si se alcanzó ya el índice de coordinación 6 del Ir(III) o 4 del Pt(II) mediante los ligados de carbeno y los ligados L. Si —en el caso de que se use Ir(III)— n es tres y se usan tres ligados de carbeno monoaniónicos bidentados, entonces m es en el caso previamente citado 0. Si —en el caso de que se use Pt(II)— n es dos y se usan dos ligados de carbeno monoaniónicos bidentados, entonces m es en este caso igual a 0.

En una forma de realización preferida adicional la presente invención se refiere a un complejo de metal-carbeno de acuerdo con la invención en el que en la fórmula general (I) L significa un ligando de carbeno de fórmula general (II)



con

A^6, A^7 independientemente uno de otro son C o N

5 R^{11} es un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto cicloheteroalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido,

10 R^{12}, R^{13} son independientemente uno de otro, cuando A es igual a N, un par de electrones libres, o cuando A es igual a C, hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto cicloheteroalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido, grupo con efecto donador o aceptor,

15 $R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}$ son independientemente unos de otros hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto cicloheteroalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido, grupo con efecto donador o aceptor,

20

o

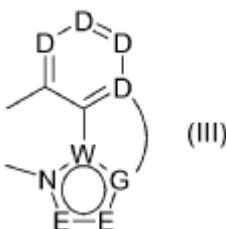
R^{12} y R^{13} , R^{14} y R^{15} , R^{15} y R^{16} o R^{16} y R^{17} forman junto con A o los átomos de C a los que están unidos, un anillo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, insaturado o aromático, dado el caso sustituido,

25 y/o

en el caso de que A^6 signifique C, R^{13} y R^{14} forman juntos un puente con un total de 1 a 30 átomos de carbono y/o heteroátomos, saturado o insaturado, lineal o ramificado, que contiene dado el caso heteroátomos, unidades aromáticas, unidades heteroaromáticas y/o grupos funcionales, con un total de 1 a 30 átomos de carbono y/o heteroátomos, al que se encuentra condensado dado el caso un anillo de cinco a ocho miembros, sustituido o no sustituido, que contiene átomos de carbono y/o heteroátomos.

30

En una forma de realización preferida adicional la presente invención se refiere a un complejo de metal-carbeno de acuerdo con la invención en el que en la fórmula general (I) L significa un ligando distinto de carbeno heterocíclico de fórmula general (III)



35 en la que los símbolos en el ligando de fórmula general IV presentan los siguientes significados:

D es independientemente uno de otro CR^{18} o N, preferiblemente CR^{18} ,

W es C, N, preferiblemente C;

E son independientemente uno de otro CR¹⁹, N, NR²⁰, preferiblemente CR¹⁹ o N;

G es CR²¹, N, NR²², S, O, preferiblemente NR²¹

5 R¹⁸, R¹⁹, R²¹ son independientemente unos de otros hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto cicloheteroalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido, grupo con efecto donador o aceptor,

10 o respectivamente 2 restos R¹⁸, R¹⁹ u R²¹ forman junto con los átomos de C a los que están unidos, un anillo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, saturado, insaturado o aromático, dado el caso sustituido,

15 R²⁰, R²² independientemente uno de otro son un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto cicloheteroalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido, grupo con efecto donador o aceptor; preferiblemente resto arilo o,o'-dialquilado

20 en la que la línea de trazo continuo curvada significa un puente opcional entre uno de los grupos D y el grupo G, pudiendo presentar el puente los siguientes significados:

alquileno, arileno, heteroarileno, alquinileno, alquenileno, NR²³, O, S, SiR²⁴R²⁵, y (CR²⁶R²⁷)_d, pudiendo estar reemplazados uno o varios grupos (CR²⁶R²⁷) no adyacentes por NR²³, O, S, SiR²⁴R²⁵, en donde

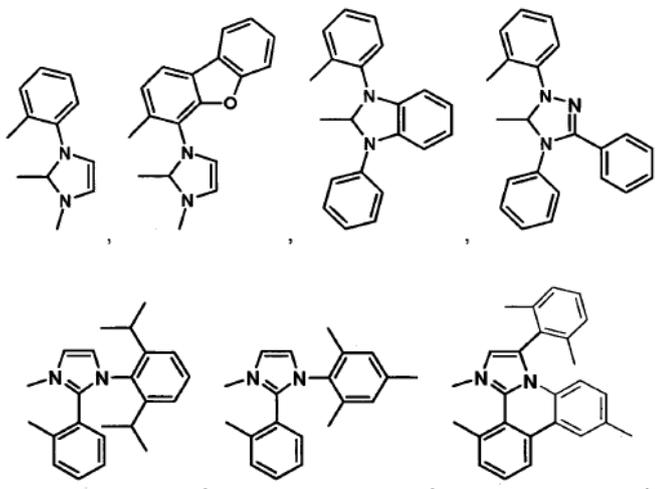
d es 2 a 10;

y

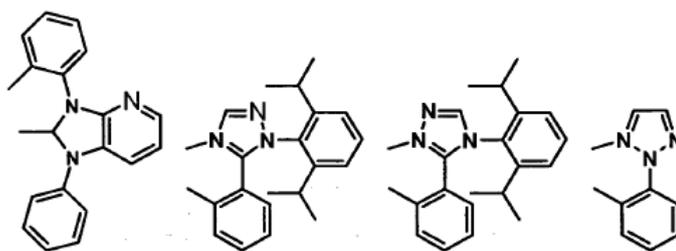
25 R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ son H, alquilo, arilo, heteroarilo, alquenilo, alquinilo.

30 Para la forma de realización de acuerdo con la invención en la que respectivamente 2 restos R¹⁸, R¹⁹ y R²¹ junto con los átomos de C a los que están unidos forman un anillo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, saturado, insaturado o aromático, dado el caso sustituido, es válido que por ejemplo dos restos R¹⁸, dos restos R¹⁹ o un resto R¹⁹ y un resto R²¹ formen un anillo correspondiente.

De acuerdo con la invención ligandos L muy especialmente preferidos se ilustran a continuación:



35 Otros ligandos L preferidos:



En una forma de realización preferida en la fórmula general (I) M, n, Y, A², A³, A⁴, A⁵, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, K, L, n y o presentan los siguientes significados:

5 M significa de acuerdo con la invención Ir o Pt, preferiblemente Ir. Ir se presenta en los complejos de acuerdo con la invención en el estado de oxidación +3. Pt se presenta en los complejos de acuerdo con la invención en el estado de oxidación +2.

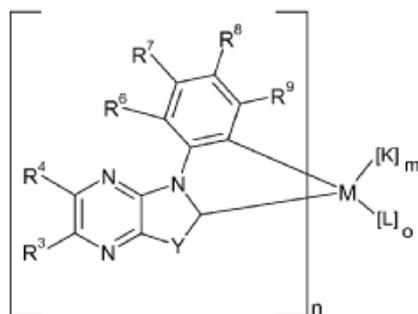
n significa en general 1, 2 ó 3. En caso de que M sea Ir, n es preferiblemente igual a 3. En caso de que M sea Pt, n es preferiblemente igual a 1.

Y significa de acuerdo con la invención NR¹, O, S o C(R²⁵)₂, preferiblemente NR¹.

10 A², A³, A⁴ y A⁵ significan de acuerdo con la invención independientemente unos de otros C o N, siendo 2 A = átomo de N y en el anillo entre dos átomos de N está presente al menos un átomo de C. En general se encuentran entre dos átomos de N uno o dos átomos de C.

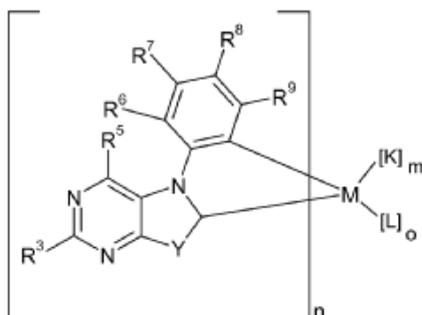
De acuerdo con la invención se prefieren las siguientes formas de realización:

15 1. A² y A⁵ son N, y A³ y A⁴ son C, es decir, los complejos de metal-carbeno de acuerdo con la invención contienen en esta forma de realización preferida al menos una unidad de pirazinoimidazol unida por un enlace metal-carbeno de fórmula general (Ia)



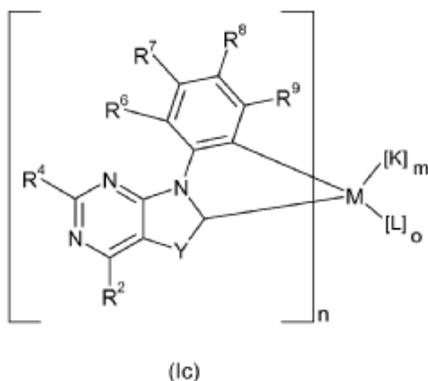
(Ia)

20 2. A² y A⁴ son N, A³ y A⁵ son C, es decir, los complejos de metal-carbeno de acuerdo con la invención contienen en esta forma de realización preferida al menos una unidad de piridinoimidazol unida por un enlace metal-carbeno de fórmula general (Ib)



(Ib)

3. A³ y A⁵ son N, A² y A⁴ son C, es decir, los complejos de metal-carbeno de acuerdo con la invención contienen en esta forma de realización preferida al menos una unidad de pirimidinoimidazol unida por un enlace metal-carbeno de fórmula general (Ic)



5 En las fórmulas generales (Ia), (Ib) y (Ic) son válidos los mismos significados que en la fórmula general (I).

Para el caso preferido de que Y signifique NR¹, R¹ significa en una forma de realización preferida un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido.

10 Con especial preferencia R¹ significa resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, lineal o ramificado, resto fenilo sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 ó 6 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido.

Con muy especial preferencia R¹ se selecciona de fenilo, toluilo, mesitilo, tiofenilo, furanilo, piridilo, metilo, iso-propilo o neopentilo.

15 La presente invención se refiere por tanto de forma particular a un complejo de metal-carbeno de acuerdo con la invención en el que Y significa NR¹, en donde R¹ se selecciona del grupo constituido por fenilo, toluilo, mesitilo, tiofenilo, furanilo, piridilo, metilo, iso-propilo o neopentilo.

20 R², R³, R⁴, R⁵ significan en una forma de realización preferida independientemente unos de otros hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, un resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, un resto heteroarilo con 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido o resto sililo.

25 R², R³, R⁴, R⁵ significan en una forma de realización preferida, en caso de que A², A³, A⁴ y/o A⁵ signifiquen N, par de electrones libres, o en caso de que A², A³, A⁴ y/o A⁵ signifiquen C, independientemente unos de otros hidrógeno, resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido o resto sililo,

o

R³ y R⁴ forman junto con A³ y A⁴ un anillo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos, interrumpido dado el caso por al menos otro heteroátomo, insaturado, dado el caso sustituido, .

30 De acuerdo con la invención por un anillo insaturado se entiende un anillo insaturado una, dos o mas veces, preferiblemente insaturado una vez. Un anillo aromático no se encuentra de acuerdo con la invención en esta definición. De forma particular R³ y R⁴ no forman junto con A³ y A⁴ anillo de fenilo alguno.

Con especial preferencia R² significa par de electrones libres, en caso de que A² signifique N, o hidrógeno, en caso de que A² signifique C.

35 Con especial preferencia R³ significa par de electrones libres, en caso de que A³ signifique N, o hidrógeno o resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado o anillo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos saturado, insaturado o aromático, dado el caso sustituido, con especial preferencia resto alquilo ramificado o anillo de fenilo o, o'-dialquilado, en caso de que A³ signifique C.

40 Con especial preferencia R⁴ significa par de electrones libres, en caso de que A⁴ signifique N, o hidrógeno o resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado o anillo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos saturado, insaturado o aromático, dado el caso sustituido, con especial preferencia resto alquilo ramificado o anillo de fenilo o, o'-dialquilado, en caso de que A⁴ signifique C.

Con muy especial preferencia R^3 y R^4 forman junto con A^3 y A^4 , en caso de que A^3 y A^4 sean igual a C, un anillo con un total de 5 a 18 átomos de carbono dado el caso sustituido, insaturado, donde el caso de que A^2 y A^5 signifiquen N y R^3 y R^4 junto con A^3 y A^4 formen un anillo de fenilo, queda excluido de acuerdo con la invención.

5 Con especial preferencia R^5 significa par de electrones libres, en caso de que A^5 signifique N, o hidrógeno, en caso de que A^5 signifique C.

En una forma de realización preferida adicional R^6 , R^7 , R^8 , R^9 significan independientemente unos de otros hidrógeno o resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado o restos fenilo o,o'-dialquilados, con especial preferencia hidrógeno.

10 En una forma de realización preferida adicional R^6 y R^7 o R^7 y R^8 o R^8 y R^9 forman junto con el anillo de fenilo, es decir con los átomos de C a los que están unidos los restos, un anillo con un total de 5, 6 ó 7 átomos de carbono y/o heteroátomos interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, insaturado o aromático, dado el caso sustituido. Los dos restos respectivos forman con especial preferencia junto con el anillo de fenilo los siguientes heterociclos: dibenzofurano, dibenzotiofeno, fluoreno, acridano, xanteno, tioxanteno, fenazina o fenoxazina.

15 De forma alternativa o adicionalmente R^5 y R^6 juntos forman un puente con un total de 1 a 30 átomos de carbono y/o heteroátomos, saturado o insaturado, lineal o ramificado, que contiene dado el caso heteroátomos, unidades aromáticas, unidades heteroaromáticas y/o grupos funcionales, al que se encuentra condensado dado el caso un anillo sustituido o no sustituido, de cinco a ocho miembros, preferiblemente de seis miembros, que contiene átomos de carbono y/o heteroátomos.

20 R^{25} significa, en caso de que se encuentre presente, de acuerdo con la invención preferiblemente independientemente uno de otro, un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, un resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, un resto heteroarilo con 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido, con especial preferencia un resto alquilo lineal o un resto fenilo sustituido o no sustituido.

25 En una forma de realización especialmente preferida la presente invención se refiere a un complejo de metal-carbeno de acuerdo con la invención en el que M, n, Y, A^2 , A^3 , A^4 , A^5 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , L, m y o presentan los siguientes significados:

M es Ir,

n es 1, 2 ó 3,

Y es NR^1 ,

30 A^2 , A^3 , A^4 , A^5 independientemente unos de otros son N o C, en donde $2A$ = átomos de N y está presente en el anillo entre dos átomos de N al menos un átomo de C,

R^1 es un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido,

35 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 son, en el caso de que A^2 , A^3 , A^4 y/o A^5 signifiquen N, un par de electrones libres o, en el caso de que A^2 , A^3 , A^4 y/o A^5 signifiquen C, independientemente unos de otros hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido,

o

40 R^3 y R^4 forman junto con A^3 y A^4 un anillo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo adicional, dado el caso sustituido, insaturado

45 R^6 , R^7 , R^8 , R^9 independientemente unos de otros son hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido,

L es un ligando monoaniónico bidentado,

m es 0,

o es 0, 1 ó 2.

Con especial preferencia la presente invención se refiere a un complejo de metal-carbeno de acuerdo con la invención en el que M, n, Y, A², A³, A⁴, A⁵, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, L, m y o presentan los siguientes significados:

M es Ir,

5 n es 1, 2 ó 3,

Y es NR¹,

A², A³, A⁴, A⁵, A² y A⁵ son N, y A³ y A⁴ son C,

o

A² y A⁴ son N y A³ y A⁵ son C

10 o

A³ y A⁵ son N y A² y A⁴ son C,

R¹ es un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, resto fenilo sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 6 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido,

15 R², R³, R⁴, R⁵ son, en el caso de que A², A³, A⁴ y/o A⁵ signifiquen N, un par de electrones libres o, en el caso de que A², A³, A⁴ y/o A⁵ signifiquen C, independientemente unos de otros hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, un resto fenilo sustituido, de forma particular o,o'-dialquilado, o no sustituido,

o

20 R³ y R⁴ forman junto con A³ y A⁴ un anillo con un total de 5 a 7 átomos de carbono dado el caso sustituido, insaturado una vez,

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ independientemente unos de otros son hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono o,o'-dialquilado,

L es un ligando monoaniónico bidentado,

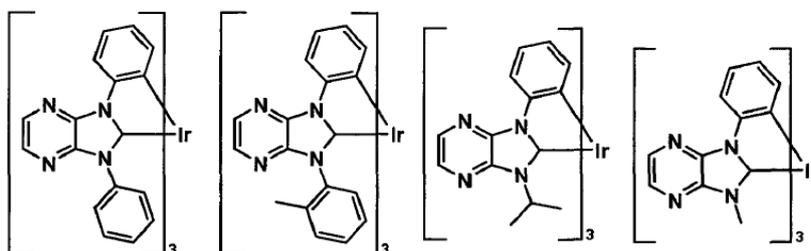
m es 0,

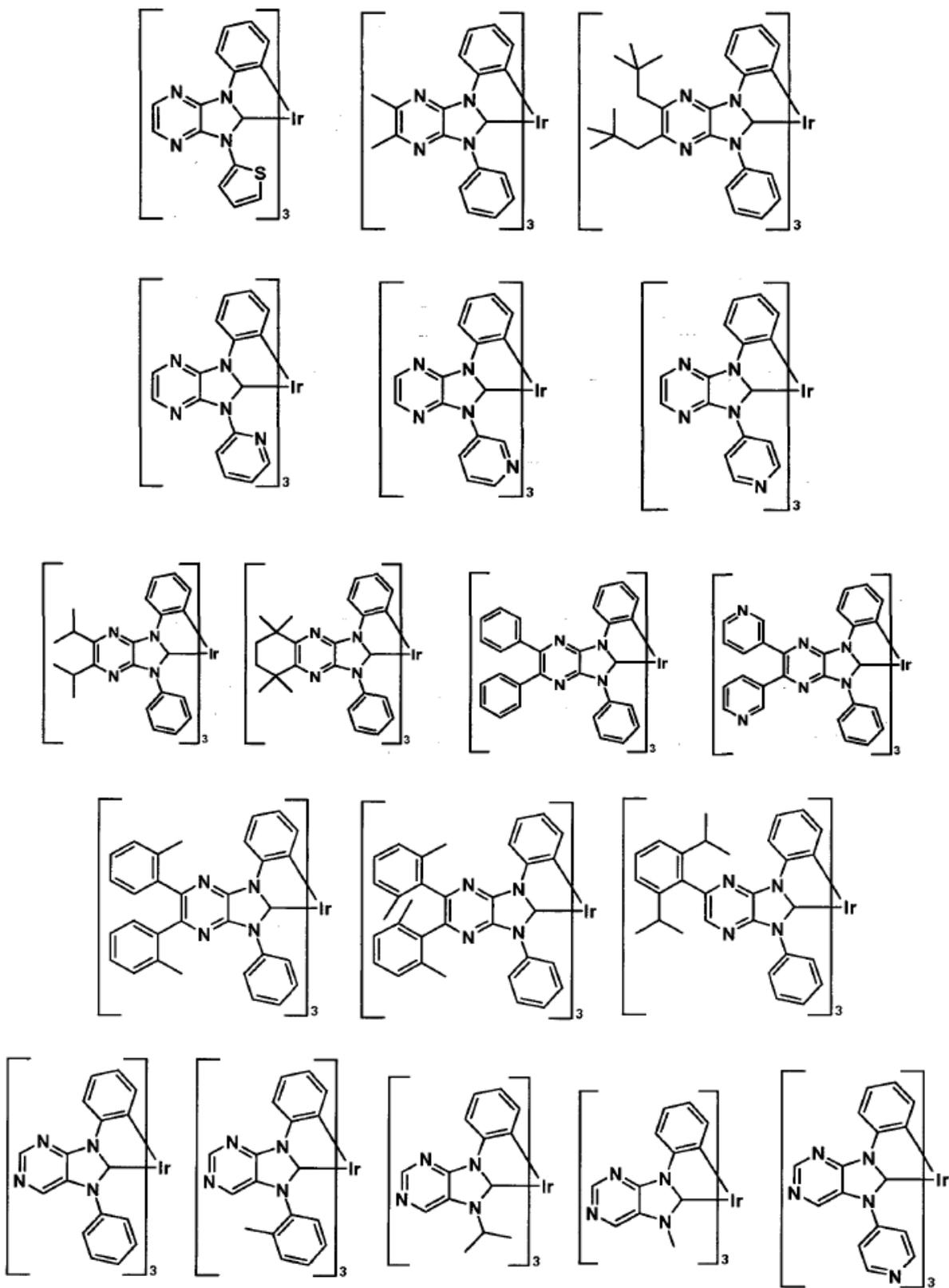
25 o es 0, 1 ó 2.

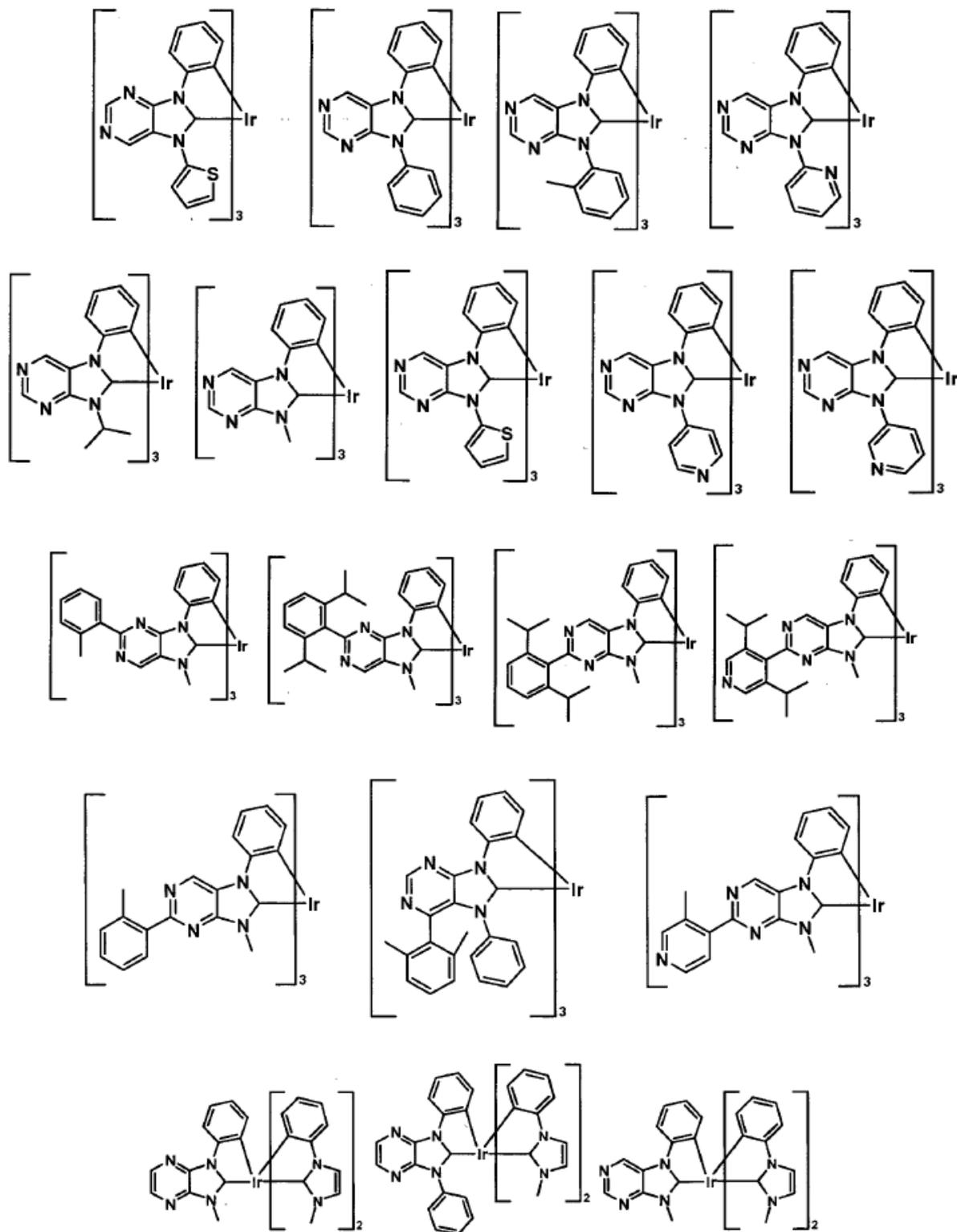
Las demás formas de realización preferidas y especialmente preferidas citadas anteriormente son válidas correspondientemente.

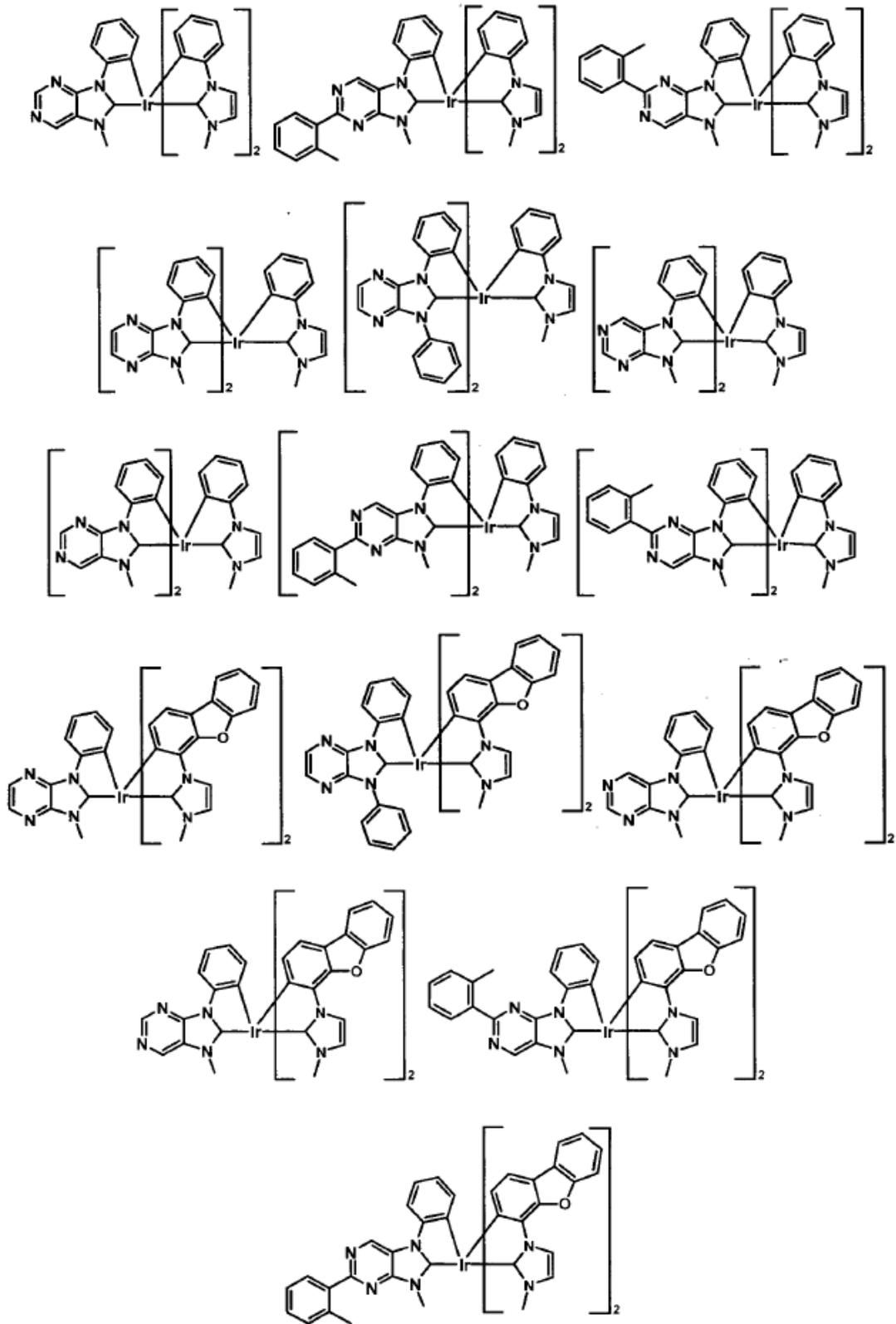
Se representan a continuación complejos de metal-carbeno de fórmula general (I) de acuerdo con la invención muy especialmente preferidos.

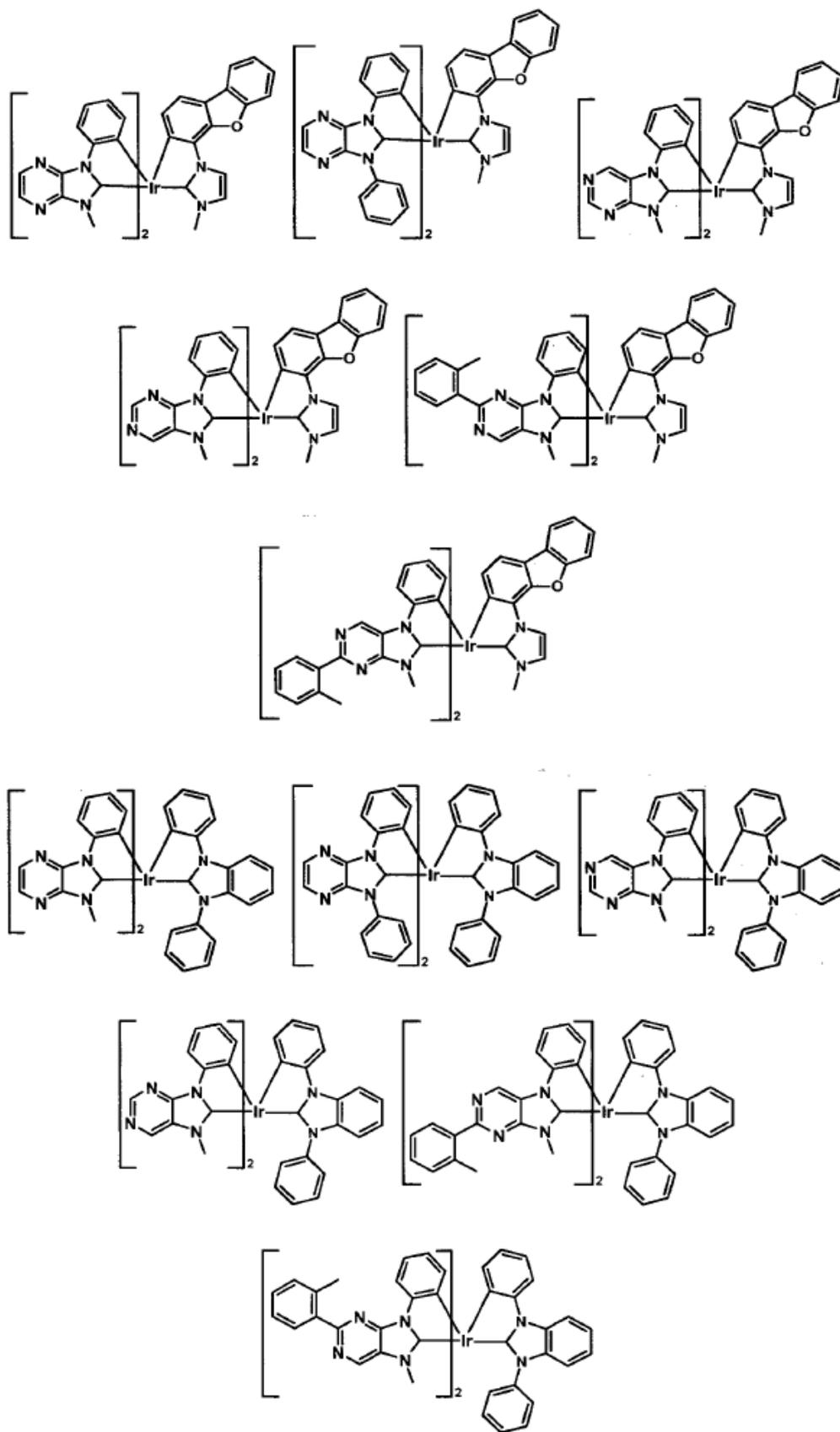
30

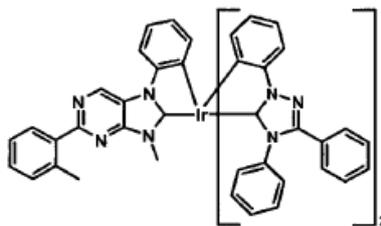
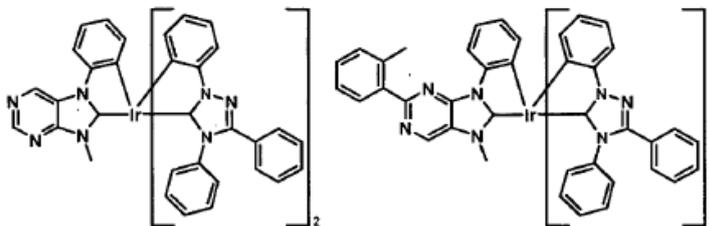
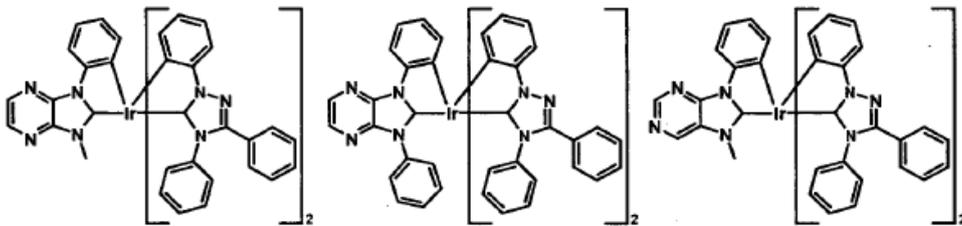
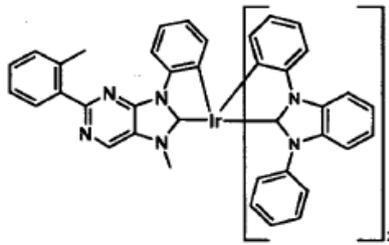
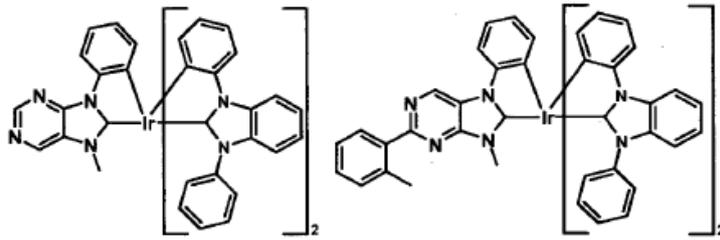
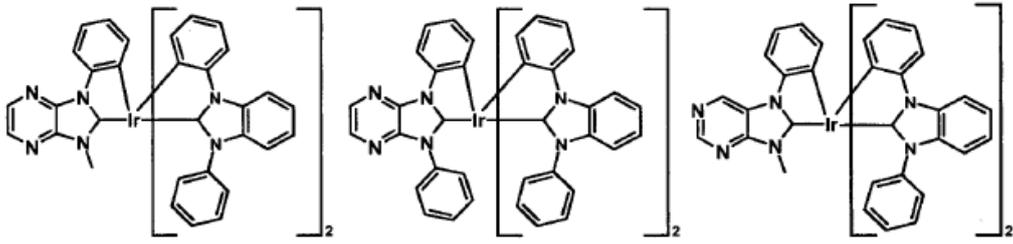


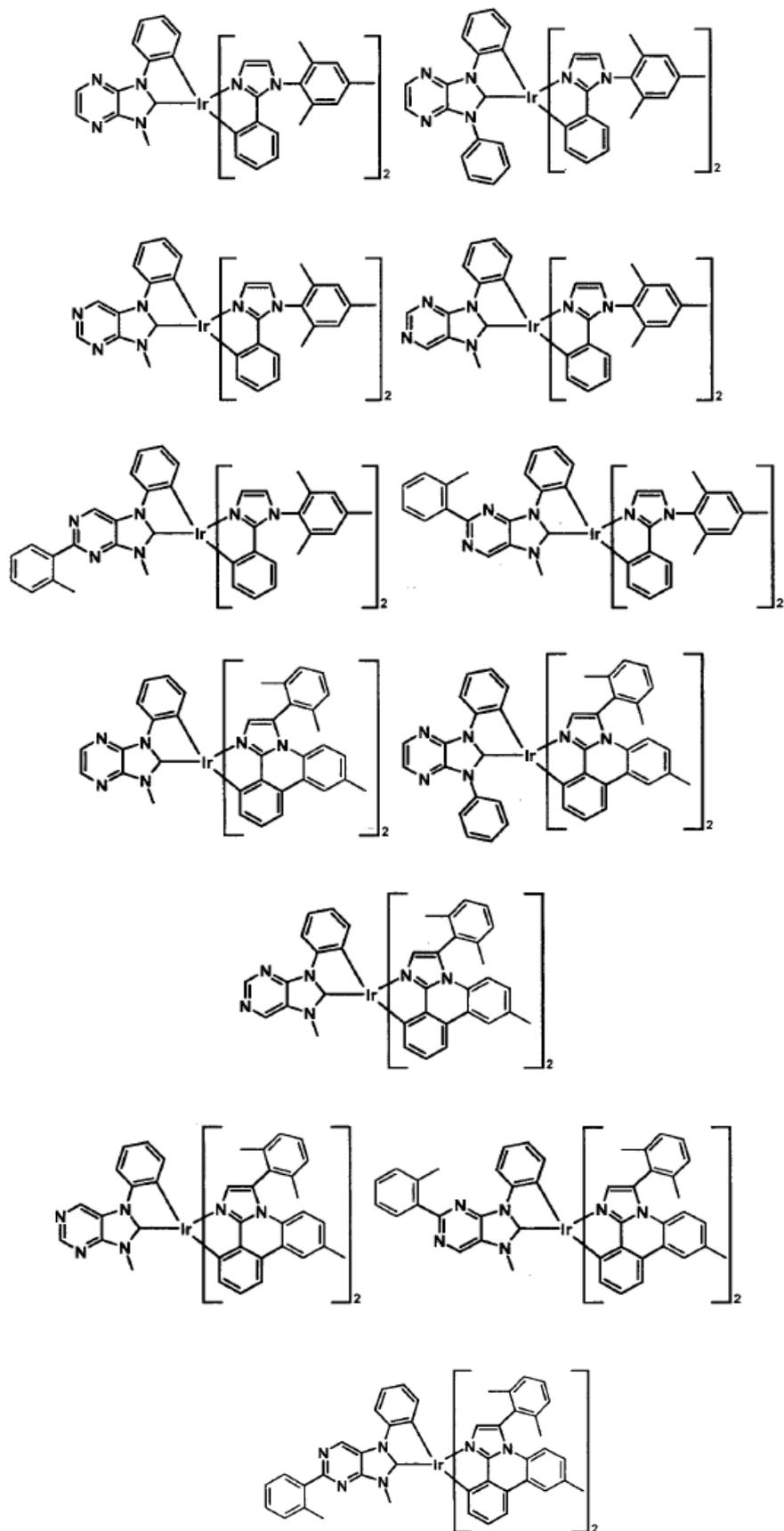












Los complejos de metal-carbeno homolépticos de acuerdo con la invención pueden presentarse como isómeros faciales o meridionales, prefiriéndose los isómeros faciales.

Los complejos de metal-carbeno heterolépticos pueden presentar cuatro isómeros distintos, prefiriéndose los isómeros pseudo-faciales.

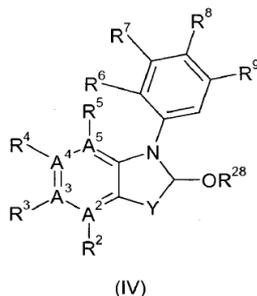
5 La presente invención se refiere adicionalmente también a un procedimiento para la preparación de los complejos de metal-carbeno de acuerdo con la invención poniendo en contacto compuestos que contienen M adecuados con los ligandos o precursores de ligandos correspondientes.

10 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se pone en contacto un compuesto adecuado que contiene el metal correspondiente M, es decir, iridio o platino, preferiblemente iridio, y ligandos de carbeno correspondientes, preferiblemente en forma desprotonada como carbeno libre o en forma de un carbeno protegido, por ejemplo, como complejo de plata-carbeno. Compuestos precursores adecuados contienen los sustituyentes correspondientes R^1 a R^9 y R^{25} que deben presentarse en los complejos de fórmula general (I).

Por tanto la presente invención se refiere de forma particular al procedimiento de acuerdo con la invención en el que como precursor de ligando se usa un complejo de Ag-carbeno correspondiente.

15 En una forma de realización preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la invención se usan como compuestos orgánicos precursores de ligando que se hacen reaccionar con compuestos que contienen M adecuados. A este respecto se puede realizar la liberación del carbeno mediante separación de sustancias volátiles, por ejemplo, alcoholes inferiores como metanol, etanol, por ejemplo a temperatura elevada y/o presión baja y/o uso de tamices moleculares, que se unen a las moléculas de alcohol escindidas, a partir de compuestos precursores de los ligandos de carbeno. Este procedimiento se lleva a cabo de forma particular con uso de compuestos de fórmula general (XII). Son conocidos por el especialista en la técnica procedimientos correspondientes.

20 Por tanto la presente invención se refiere también al procedimiento de acuerdo con la invención en el que como precursor de ligando se usa un compuesto de fórmula general (IV)



en la que Y, A^2 , A^3 , A^4 , A^5 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 presentan los mismos significados que en los compuestos de fórmula general (I) que se hizo referencia anteriormente, y R^{28} presenta el siguiente significado:

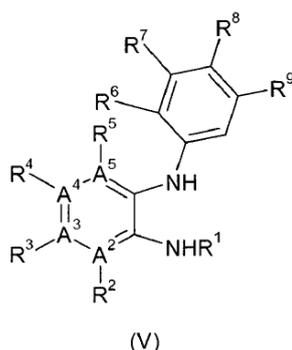
25 R^{28} es independientemente uno de otro $\text{SiR}^{29}\text{R}^{30}\text{R}^{31}$, arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo, R^{29} , R^{30} , R^{31} son independientemente unos de otros arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo.

Las definiciones de arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo se han citado anteriormente.

30 En una forma de realización especialmente preferida R^{28} significa alquilo, de forma particular alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, con especial preferencia alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, por ejemplo, metilo, etilo, propilo como n-propilo, iso-propilo, butilo como n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo.

Con muy especial preferencia R^{28} significa en el compuesto de fórmula general (IV) metilo o etilo.

35 Compuestos de fórmula general (IV) se pueden obtener en general según procedimientos conocidos por el especialista en la técnica. Para el caso especialmente preferido de acuerdo con la invención de que Y signifique NR^1 , se pueden obtener compuestos correspondientes de fórmula general (IV) mediante reacción de compuestos de fórmula general (V)



con compuestos de fórmula general (VI)



- 5 en las que A^2 , A^3 , A^4 , A^5 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{28} presentan los mismos significados que lo definido anteriormente en relación a los compuestos de fórmula general (I) o (IV).

Esta preparación de los compuestos de fórmula general (IV) puede realizarse en presencia o en ausencia de un disolvente. Disolventes adecuados se citan a continuación. En una forma de realización preferida se preparan los compuestos de fórmula general (IV) en sustancia, o el compuesto de fórmula general (VI) se añade en un exceso, de modo que funcione como disolvente.

- 10 Se pueden obtener comercialmente compuestos de fórmulas generales (V) y (VI) y/o obtenerse mediante procedimientos conocidos por el especialista en la técnica, por ejemplo se pueden obtener compuestos de fórmula general (V) mediante reacción de cloruros correspondientes con las aminas correspondientes.

La preparación de los compuestos de fórmula general (IV) se realiza por lo general a una temperatura de 10 a 150° C, preferiblemente de 40 a 120° C, con especial preferencia de 60 a 110° C.

- 15 La duración de reacción es por lo general de 2 a 48 horas, preferiblemente de 6 a 24 horas, con especial preferencia de 8 a 16 horas.

Una vez realizada la reacción se puede aislar o purificar el producto deseado según procedimientos habituales conocidos por el especialista en la técnica, por ejemplo, filtración, recristalización, cromatografía en columna, etc.

- 20 Compuestos correspondientes, de forma particular complejos que contienen el metal M correspondiente, preferiblemente iridio, son conocidos por el especialista en la técnica. Compuestos especialmente adecuados que contienen platino o iridio contienen por ejemplo ligandos como halogenuros, preferiblemente cloruro, 1,5-ciclooctadieno (COD), cicloocteno (COE), fosfinas, cianuros, alcoholatos, pseudohalogenuros y/o alquilo.

- 25 Complejos especialmente preferidos que contienen el metal correspondiente, de forma particular, iridio, se seleccionan del grupo constituido por $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$, $\text{IrCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, $\text{Ir}(\text{COD})_2\text{BF}_4$, $\text{Ir}(\text{COD})_2\text{BARF}$ (BARF = tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato), $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{acac})_2$, $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{Cl}_2]_2$, K_2PtCl_6 y mezclas de los mismos.

- 30 La desprotonación de precursores de ligandos de carbeno, preferiblemente antes de la reacción, se realiza por ejemplo mediante compuestos básicos conocidos por el especialista en la técnica, por ejemplo, metalatos básicos, acetatos, acetilacetatos o alcoxilatos de metal básicos o bases como KO^tBu , NaO^tBu , LiO^tBu , NaH , sililamidas, Ag_2O así como bases de fosfaceno. Se prefiere especialmente desprotonar con Ag_2O y se obtiene el carbeno de Ag correspondiente, que se hace reaccionar con el compuesto que contiene M dando los complejos de acuerdo con la invención.

- 35 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de complejos de fórmula general (I) con uso de compuestos de fórmula general (IV) presenta la ventaja de que los compuestos de fórmula general (IV) representan intermedios estables, que se pueden manipular o bien aislar en condiciones de laboratorio. Adicionalmente los compuestos de fórmula general (IV) son solubles en disolventes orgánicos habituales de modo que la preparación de complejos de acuerdo con la invención de fórmula general (I) es posible en solución homogénea, de modo que es posible más fácilmente un procesamiento del producto deseado, es decir, de complejos de fórmula general (I), por ejemplo para el aislamiento y/o purificación.

- 40 La puesta en contacto se realiza preferiblemente en un disolvente. Disolventes adecuados son conocidos por el especialista en la técnica y son seleccionados preferiblemente del grupo constituido por disolventes aromáticos o alifáticos, por ejemplo benceno, tolueno, xileno o mesitileno, éteres cíclicos o acíclicos, por ejemplo, dioxano o THF,

alcoholes, ésteres, amidas, cetonas, nitrilos, compuestos halogenados y mezclas de los mismos. Son disolventes especialmente preferidos tolueno, xilenos, mesitileno y dioxano.

La relación molar de complejo de metal-carbeno usado respecto a precursor de carbeno-ligando es por lo general de 1 a 10 hasta 10 a 1, preferiblemente 1 a 1 hasta 1 a 6, con especial preferencia 1 a 2 hasta 1 a 5.

- 5 La puesta en contacto se realiza por lo general a una temperatura de 20 a 200° C, preferiblemente de 50 a 150° C, con especial preferencia de 60 a 130° C.

La duración de reacción depende del complejo de carbeno deseado y es por lo general de 0,02 a 50 horas, preferiblemente de 0,1 a 24 horas, con especial preferencia de 1 a 12 horas.

- 10 Los complejos obtenidos según la reacción de fórmula general (I) se pueden purificar dado el caso según procedimientos conocidos por el especialista en la técnica, por ejemplo lavado, cristalización o cromatografía y dado el caso se isomerizan en condiciones conocidas igualmente por el especialista en la técnica, por ejemplo, en medio ácido, térmicamente o fotoquímicamente.

- 15 Los complejos de metal-carbeno citados previamente y mezclas de los mismos son adecuados sobre todo como moléculas emisoras en diodos orgánicos de emisión de luz (OLED). Mediante variaciones de los ligandos es posible proporcionar complejos correspondientes que muestran electroluminiscencia en la región del rojo, verde así como particularmente azul del espectro electromagnético. Los complejos de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I) son adecuados por tanto sobre todo como sustancias emisoras ya que presentan una emisión (electroluminiscencia) en el intervalo visible del espectro electromagnético, por ejemplo de 400 a 800 nm, preferiblemente de 400 a 600 nm. Con los complejos de acuerdo con la invención es posible proporcionar
- 20 compuestos que presenten la electroluminiscencia en el intervalo de rojo, verde así como en azul del espectro electromagnético. Por tanto es posible proporcionar con ayuda de complejos de acuerdo con la invención como sustancias emisoras OLED de utilidad técnica.

- 25 Adicionalmente se pueden usar los complejos de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I) como material de matriz, material de transporte de carga, de forma particular material de transporte de carga y/o bloqueante de carga.

Se prefiere usar complejos de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I) como emisor y/o material de transporte de carga, con especial preferencia como emisor.

Propiedades especiales de complejos de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I) son las eficiencias especialmente buenas y la prolongada vida útil en el uso en OLED.

- 30 Un objeto adicional de la presente solicitud es por tanto un OLED, que contiene al menos un complejo de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I). El complejo de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I) se usa en el OLED preferiblemente como emisor, material de matriz, material de transporte de carga, de forma particular material de transporte de huecos, y/o bloqueante de carga, con especial preferencia como emisor y/o material de transporte de carga, con muy especial preferencia como emisor.

- 35 Un objeto adicional de la presente solicitud es también el uso de complejos de metal-carbeno de fórmula general (I) en OLED, preferiblemente como emisor, material de matriz, material de transporte de carga, de forma particular material de transporte de huecos y/o bloqueantes de carga, con especial preferencia como emisor y/o material de transporte de huecos, con muy especial preferencia como emisor.

Los diodos de iluminación orgánicos están constituidos básicamente por varias capas, por ejemplo:

- 40 - ánodo (1)
 - capa de transporte de huecos (2)
 - capa de emisión de luz (3)
 - capa de transporte de electrones (4)
 - cátodo (5)

- 45 Sin embargo también es posible que el OLED no presente todas las capas citadas, por ejemplo un OLED es igualmente adecuado con las capas (1) (ánodo), (3) (capa de emisión de luz) y (5) (cátodo), asumiendo las funciones de las capas (2) (capa de transporte de huecos) y (4) (capa de transporte de electrones) las capas limitantes. Son igualmente adecuados OLED que presentan las capas (1), (2), (3) y (5) o bien las capas (1), (3), (4) y (5).

- 50 Los complejos de metal-carbeno de fórmula general (I) se usan preferiblemente en la capa de emisión de luz (3) como moléculas de emisión y/o materiales de matriz. Los complejos de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I) se pueden usar –adicionalmente al uso como moléculas emisoras y/o materiales de matriz en

la capa de emisión de luz (3) o en lugar del uso en la capa de emisión de luz— como material de transporte de carga en la capa de transporte de huecos (2) o en la capa de transporte de electrones (4) y/o como bloqueantes de carga, prefiriéndose el uso como material de transporte de carga en la capa de transporte de huecos (2) (material de transporte de huecos).

- 5 Un objeto adicional de la presente solicitud es por tanto una capa de emisión de luz que contiene al menos uno de los complejos de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I), preferiblemente como molécula emisora. Ya se citaron previamente complejos de metal-carbeno de fórmula general (I) preferidos.

Los complejos de metal-carbeno usados de acuerdo con la invención de fórmula general (I) pueden presentarse en masa, es decir, sin otros aditivos, en la capa de emisión de luz. Sin embargo también es posible que además de los complejos de metal-carbeno usados de acuerdo con la invención de fórmula general (I) se presenten otros compuestos en la capa de emisión de luz. Por ejemplo puede estar presente un colorante fluorescente para cambiar el color de emisión del complejo de metal-carbeno usado como molécula emisora. Además se puede usar un material de dilución (material de matriz). Este material de dilución puede ser un polímero, por ejemplo, poli(N-vinilcarbazol) o polisilano. El material de dilución puede ser sin embargo igualmente una molécula pequeña, por ejemplo, 4,4'-N,N'-dicarbazolbifenilo (CDP) o aminas aromáticas terciarias. Si se usa un material de dilución la proporción de los complejos de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I) en la capa de emisión de luz es por lo general menor de 40% en peso, preferiblemente de 3 a 30% en peso. Se prefieren usar los complejos de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I) en una matriz. Por tanto la capa de emisión de luz contiene preferiblemente al menos un complejo de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I) y al menos un material de matriz.

Como materiales de matriz son adecuados —además de los materiales de dilución citados previamente— principalmente los siguientes materiales citados como materiales de transporte de huecos y de electrones así como complejos de carbeno, por ejemplo, los complejos de carbeno de fórmula (I) o los complejos de carbeno citados en el documento WO 2005/019373. Son especialmente adecuados derivados de carbazol, por ejemplo, 4,4'-bis(carbazol-9-il)-2,2'-dimetil-bifenilo (CDBP), 4,4'-bis(carbazol-9-il)-bifenilo (CBP), 1,3-bis(N-carbazolil)benzeno (mCP), así como los materiales de matriz citados en las siguientes solicitudes: WO2008/034758, WO2009/003919.

Adicionalmente son adecuados dibenzofuranos como materiales de matriz, por ejemplo, los dibenzofuranos que se dan a conocer en el documento US 2007/0224446 A1, por ejemplo, aquellos dibenzofuranos en los que al menos uno de los restos R1 a R8 representa un grupo heterocíclico, por ejemplo, compuesto A-15, así como los dibenzofuranos que se dan a conocer en los documentos WO 2009/069442 A1, WO 2010/090077 A1 y JP 2006/321750 A.

En las siguientes publicaciones se citan otros materiales de matriz adecuados, pudiendo tratarse de moléculas pequeñas o de (co)polímeros de las moléculas pequeñas citadas:

WO2007108459 (H-1 a H-37), preferiblemente H-20 a H-22 y H-32 a H-37, con muy especial preferencia H-20, H-32, H-36, H-37, WO2008035571 A1 (Host 1 a Host 6), JP2010135467 (compuestos 1 a 46 y Host-1 a Host-39 y Host-43), WO2009008100 compuestos n°1 a n°67, preferiblemente n°3, n°4, n°7 a n°12, n°55, n°59, n°63 a n°67, con especial preferencia n°4, n°8 a n°12, n°55, n°59, n°64, n°65, y n°67, WO2009008099 compuestos n°1 a n°110, WO2008140114 compuestos 1-1 a 1-50, WO2008090912 compuestos OC-7 a OC-36 y los polímeros de Mo-42 a Mo-51, JP2008084913 H-1 a H-70, WO2007077810 compuestos 1 a 44, preferiblemente 1, 2, 4-6, 8, 19-22, 26, 28-30, 32, 36, 39-44, WO201001830 los polímeros de monómeros 1-1 a 1-9, preferiblemente de 1-3, 1-7, y 1-9, WO2008029729 los (polímeros de) compuestos 1-1 a 1-36, WO20100443342 HS-1 a HS-101 y BH-1 a BH-17, preferiblemente BH-1 a BH-17, JP2009182298 los (co)polímeros basados en los monómeros 1 a 75, JP2009170764, JP2009135183 los (co)polímeros basados en los monómeros 1-14, WO2009063757 preferiblemente los (co)polímeros basados en los monómeros 1-1 a 1-26, WO2008146838 los compuestos a-1 a a-43 y 1-1 a 1-46, JP2008207520 los (co)polímeros basados en los monómeros 1-1 a 1-26, JP2008066569 los (co)polímeros basados en los monómeros 1-1 a 1-16, WO2008029652 los (co)polímeros basados en los monómeros 1-1 a 1-52, WO20071 14244 los (co)polímeros basados en los monómeros 1-1 a 1-18, JP2010040830 los compuestos HA-1 a HA-20, HB-1 a HB-16, HC-1 a HC-23 y los (co)polímeros basados en los monómeros HD-1 a HD-12, JP2009021336, WO2010090077 los compuestos 1 a 55, WO2010079678 los compuestos H1 a H42, WO2010067746, WO2010044342 los compuestos HS-1 a HS-101 y poli-1 a poli-4, JP20101 14180 los compuestos PH-1 a PH-36, US2009284138 los compuestos 1 a 111 y H1 a H71, WO2008072596 los compuestos 1 a 45, JP2010021336 los compuestos H-1 a H-38, preferiblemente H-1, WO2010004877 los compuestos H-1 a H-60, JP2009267255 los compuestos 1-1 a 1-105, WO2009104488 los compuestos 1-1 a 1-38, WO2009086028, US2009153034, US2009134784, WO2009084413 los compuestos 2-1 a 2-56, JP2009114369 los compuestos 2-1 a 2-40, JP2009114370 los compuestos 1 a 67, WO2009060742 los compuestos 2-1 a 2-56, WO2009060757 los compuestos 1-1 a 1-76, WO2009060780 los compuestos 1-1 a 1-70, WO2009060779 los compuestos 1-1 a 1-42, WO2008156105 los compuestos 1 a 54, JP2009059767 los compuestos 1 a 20, JP2008074939 los compuestos 1 a 256, JP2008021687 los compuestos 1 a 50, WO20071 19816 los compuestos 1 a 37,

WO2010087222 los compuestos H-1 a H-31, WO2010095564 los compuestos HOST-1 a HOST-61, WO2007108362, WO2009003898, WO2009003919, WO2010040777, US2007224446 y WO06128800.

5 En una forma de realización especialmente preferida se usan uno o varios compuestos de fórmula general (X) citados a continuación como material de matriz. Se citan igualmente a continuación formas de realización preferidas de compuestos de fórmula general (X).

10 Las particularidades de las capas citadas previamente de los OLED pueden estar constituidas por dos o varias capas. A modo de ejemplo la capa de transporte de huecos puede estar constituida por una capa en la que se inyectan desde los electrodos huecos y una capa, que transporta los huecos desde la capa de inyección de huecos a la capa de emisión de luz. La capa de transporte de electrones puede estar compuesta igualmente por varias capas, por ejemplo una capa en la que se inyectan electrones por los electrodos, y una capa que obtiene electrones desde la capa de inyección de electrones y los transporta a la capa de emisión de luz. Estas capas citadas se seleccionan respectivamente según factores como nivel de energía, resistencia de temperatura y movilidad de portadores de carga así como diferencia de energía de capas citadas con las capas orgánicas o los electrodos de metal. El especialista en la técnica puede seleccionar la estructura del OLED de modo que se ajuste de forma óptima a los complejos heterolépticos usados como sustancias emisoras de acuerdo con la invención según la presente invención.

15 Para obtener OLED especialmente eficientes, se debería armonizar el HOMO (orbital molecular mas superior ocupado) de la capa de transporte de huecos con la función de trabajo del ánodo y se debería armonizar el LUMO (orbital molecular mas inferior no ocupado) de la capa de transporte de electrones con la función de trabajo del cátodo.

20 Un objeto adicional de la presente solicitud es un OLED que contiene al menos una capa de emisión de luz de acuerdo con la invención. Las otras capas en el OLED pueden estar constituidas por un material discrecional que se use normalmente en tales capas y sea conocido por el especialista en la técnica.

25 Materiales adecuados para las capas citadas previamente (ánodo, cátodo, materiales de inyección de huecos y de electrones, materiales de transporte de huecos y de electrones y materiales de bloqueo de huecos y de electrones, materiales de matriz, emisor de fluorescencia y de fosforescencia) son conocidos por el especialista en la técnica y se citan, por ejemplo, en H. Meng, N. Herron, Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Devices in Organic Light-Emitting Materials and Devices, Ed.: Z. Li, H. Meng, Taylor & Francis, 2007, capítulo 3, páginas 295 a 411.

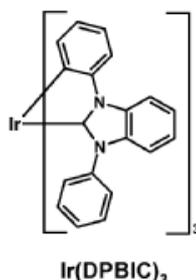
30 El ánodo es un electrodo que proporciona portadores de carga positivos. Este puede estar constituido, por ejemplo, de materiales que comprende un metal, una mezcla de distintos metales, una aleación de metal, un óxido de metal o una mezcla de distintos óxidos de metal. De forma alternativa el ánodo puede ser un polímero conductor. Metales adecuados comprenden los metales de los grupos 11, 4, 5 y 6 del sistema periódico de los elementos así como los metales de transición de los grupos 8 a 10. Si el ánodo debe ser permeable a la luz se usan por lo general óxidos de metal mixtos de los grupos 12, 13 y 14 del sistema periódico de los elementos, por ejemplo, óxido de indio-estaño (ITO). Es igualmente posible que el ánodo (1) contenga un material orgánico, por ejemplo, polianilina como se describe, por ejemplo, en Nature, vol. 357, páginas 477 a 479 (11 de Junio de 1992). Al menos bien el ánodo o bien el cátodo deberían ser al menos parcialmente transparentes para poder desacoplar la luz formada.

35 Materiales de transporte de huecos adecuados para la capa (2) del OLED de acuerdo con la invención se dan a conocer, por ejemplo, en Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, vol. 18, páginas 837 a 860, 1996. Tanto moléculas de transporte de huecos como también polímeros se pueden usar como material de transporte de huecos. Normalmente moléculas de transporte de huecos usadas se seleccionan del grupo constituido por 4,4'-bis[N-(1-naftil)-N-fenil-amino]bifenilo (α -NPD), N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina (TPD), 1,1-bis[(di-4-tolilamino)fenil]ciclohexano (TAPC), N,N'-bis(4-metilfenil)-N,N'-bis(4-etilfenil)-[1,1'-(3,3'-dimetil)bifenil]-4,4'-diamina (ETPD), tetraquis-(3-metilfenil)-N,N,N',N'-2,5-fenilendiamina (PDA), α -fenil-4-N,N'-difetilamino-estireno (TPS), p-(dietilamino)-benzalhidodifenilhidrazona (DEH), trifenilamina (TPA), bis[4-(N,N'-dietilamino)-2-metilfenil](4-metil-fenil)metano (MPMP), 1-fenil-3-[p-(dietilamino)estiril]-5-[p-(dietilamino)fenil]pirazolina (PPR o DEASP), 1,2-trans-bis(9H-carbazol-9-il)ciclobutano (DCZB), N,N,N',N'-tetraquis(4-metilfenil)-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina (TTB), compuestos de fluoreno como 2,2',7,7'-tetra(N,N-di-tolil)amino-9,9-espiro-bifluoreno (espiro-TTB), N,N'-bis(naftalen-1-il)-N,N'-bis(fenil)-9,9-espirobifluoreno (espiro-NPB) y 9,9-bis(4-(N,N-bis-bifenil-4-il-amino)fenil-9H-fluoreno, compuestos de bencidina como N,N'-bis(naftalen-1-il)-N,N'-bis(fenil)-bencidina y compuestos de porfirina como ftalocianinas de cobre. Normalmente los polímeros de transporte de huecos usados se seleccionan del grupo constituido por polivinilcarbazoles, (fenilmetil)polisilanos y polianilinas. Es igualmente posible obtener polímeros de transporte de huecos mediante dopado de moléculas de transporte de huecos en polímeros como poliestireno y policarbonato. Moléculas de transporte de huecos adecuadas son las moléculas ya citadas previamente.

Adicionalmente se pueden usar –en una forma de realización– complejos de carbeno como materiales conductores de huecos, en donde los vacíos energéticos del al menos un material conductor de huecos es por lo general mayor que los vacíos energéticos del material emisor usado. A este respecto por vacíos energéticos se entiende en el

sentido de la presente solicitud la energía de tripletes. Complejos de carbeno adecuados son, por ejemplo, los complejos de carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I), complejos de carbeno como los que se describen en los documentos WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/1 13704, WO 2007/1 15970, WO 2007/1 15981 y WO 2008/000727. Un ejemplo de un complejo de carbeno adecuado es Ir(DPBIC)₃ con la fórmula:

5



La capa de transporte de huecos puede ser dopada también electrónicamente para mejorar las propiedades de transporte de los materiales usados, para conformar por su parte los espesores de capa en su justa medida (evitando *pinholes*/irregularidades) y para minimizar por otra parte la tensión de funcionamiento del dispositivo. El dopado electrónico es conocido por el especialista en la técnica y se da a conocer, por ejemplo, en W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., vol. 94, nº 1, 1 de Julio de 2003 (capas orgánicas p-dopadas); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett, vol. 82, nº 25, 23 de Junio de 2003 y Pfeiffer y col., Organic Electronics 2003, 4, 89 - 103 y K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Chem. Soc. Rev. 2007, 107, 1233. A modo de ejemplo es posible usar mezclas en la capa de transporte de huecos, en especial mezclas, que conducen a un p-dopado eléctrico de la capa de transporte de huecos. Un p-dopado se consigue mediante la incorporación de materiales oxidantes. Estas mezclas pueden ser, por ejemplo, las siguientes mezclas: mezclas de los materiales de transporte de huecos citados anteriormente con al menos un óxido de metal, por ejemplo, MoO₂, MoO₃, WO_x, ReO₃ y/o V₂O₅, preferiblemente MoO₃ y/o ReO₃, con especial preferencia ReO₃ o mezclas que comprenden los materiales de transporte de huecos citados previamente y uno o varios compuestos seleccionados de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ), 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetraciano-quinodimetano (F₄-TCNQ), 2,5-bis(2-hidroxi-etoxi)-7,7,8,8-tetracianoquino-dimetano, bis(tetra-n-butil-amonio)tetracianodifeno-quinodimetano, 2,5-dimetil-7,7,8,8-tetracianoquinodimetano, tetracianoetileno, 11,11,12,12-tetraciano-nafto-2,6-quinodimetano, 2-fluoro-7,7,8,8-tetracianoquino-dimetano, 2,5-difluoro-7,7,8,8-tetracianoquinodimetano, dicianometilen-1,3,4,5,7,8-hexafluoro-6H-naftalen-2-iliden)-malononitrilo (F₆-TNAP), Mo(tfd)₃ (de Kahn y col., J. Am. Chem. Soc. 2009, 131 (35), 12530-12531), compuestos como los que se describen en los documentos EP1988587 y EP2180029 y compuestos de quinona como se citan en el documento EP 09153776.1.

10

15

20

25

Materiales de transporte de electrones adecuados para la capa (4) de OLED de acuerdo con la invención comprenden metales quelatados con compuestos oxinoides como tris(8-hidroxiquinolato)aluminio (Alq₃), compuestos basados en fenantrolina como 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (DDPA = BCP), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Bphen), 2,4,7,9-tetrafenil-1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (DPA) o derivados de fenantrolina que se dan a conocer en los documentos EP1786050, EP1970371, o en EP1097981, y compuestos de azol como 2-(4-bifenilil)-5-(4-t-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol (PBD) y 3-(4-bifenilil)-4-fenil-5-(4-t-butilfenil)-1,2,4-triazol (TAZ). Adicionalmente son adecuados como materiales de transporte de electrones dibenzofuranos, por ejemplo los dibenzofuranos que se dan a conocer en el documento US 2007/0224446 A1, por ejemplo aquellos dibenzofuranos en los que al menos uno de los restos R1 a R8 representa un grupo heterocíclico, por ejemplo, compuesto A-15, así como los dibenzofuranos que se dan a conocer en los documentos WO 2009/069442 A1, WO 2010/090077 A1 y JP 2006/321750 A. A este respecto la capa (4) puede servir tanto para facilitar el transporte de electrones como también como capa de amortiguamiento o como capa de bloqueo, para evitar una desactivación del excitón en la superficie límite de la capa del OLED. Preferiblemente la capa (4) mejora la movilidad de electrones y reduce una desactivación del excitón.

30

35

40

Es igualmente posible usar mezclas de al menos dos materiales en la capa de transporte de electrones, en las que al menos un material es conductor de electrones. Se prefiere usar en tales capas de transporte de electrones mixtas al menos un compuesto de fenantrolina, preferiblemente BCP, o al menos un compuesto de piridina según la fórmula (VIII) citada a continuación, preferiblemente un compuesto de fórmula (VIIIa) citada previamente. Con especial preferencia se usan en capas de transporte de electrones mixtas además de al menos un compuesto de fenantrolina adicionalmente complejos de hidroxiquinolato de metal alcalinotérreo o de metal alcalino como, por ejemplo, Liq. Complejos de hidroxiquinolato de metal alcalinotérreo o de metal alcalino adecuados se citan a continuación (fórmula VII).

45

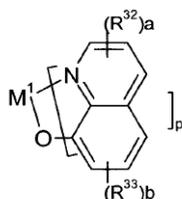
La capa de transporte de electrones puede estar dopada también electrónicamente, para mejorar las propiedades de transporte de los materiales usados, para configurar por una parte los espesores de capa en su justa medida (evitar *pinholes*/irregularidades) y para minimizar la tensión de funcionamiento del dispositivo. El dopado electrónico es conocido por el especialista en la técnica y se da a conocer, por ejemplo, en W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., vol.

50

94, nº 1, 1 de Julio de 2003 (p-dotierte organische Schichten); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., vol. 82, nº. 25, 23 de Junio de 2003 y Pfeiffer y col., Organic Electronics 2003, 4, 89 - 103 y K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Chem. Soc. Rev. 2007, 107, 1233. Por ejemplo se pueden usar mezclas que conducen a un n-dopado eléctrico de la capa de transporte de electrones. Un n-dopado se consigue mediante la incorporación de materiales reductores. Estas mezclas pueden ser, por ejemplo, mezclas de los materiales de transporte de electrones citadas anteriormente con metales alcalino(térreos) o sales de metales alcalino(térreos) como, por ejemplo, Li, Cs, Ca, Sr, Cs₂CO₃, con complejos de metales alcalinos como, por ejemplo, 8-hidroxiquinolato de litio (Liq), así como con Y, Ce, Sm, Gd, Tb, Er, Tm, Yb, Li₃N, Rb₂CO₃, ftalato de dipotasio, W(hpp)₄ del documento EP 1786050 o con compuestos como los que se describen en el documento EP1837926 B1.

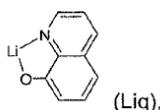
- 5
- 10 La presente invención se refiere por tanto también a un OLED de acuerdo con la invención, que contiene una capa de transporte de electrones, que comprende al menos dos materiales distintos, de los que al menos un material es conductor de electrones.

En una forma de realización preferida la capa de transporte de electrones contiene al menos un compuesto de fórmula general (VII)



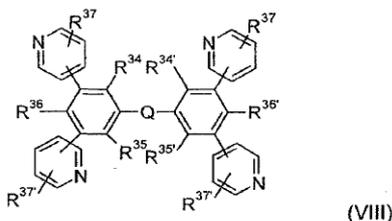
- 15 en la que
- R^{32} y R^{33} independientemente uno de otro significan F, alquilo C₁-C₈, o arilo C₆-C₁₄, que dado el caso está sustituido con uno o varios grupos alquilo C₁-C₈, o
- 20 dos sustituyentes R^{32} y/o R^{33} forman juntos un anillo de benceno condensado, que dado el caso está sustituido con uno o varios grupos alquilo C₁-C₈;
- a y b independientemente uno de otro significan 0, ó 1, 2 ó 3,
- M^1 significa átomo de metal alcalino o átomo de metal alcalinotérreo,
- p significa 1 si M^1 es un átomo de metal alcalino, p significa 2 si M^1 es un átomo de metal alcalinotérreo.

- 25 Un compuesto muy especialmente preferido de fórmula (VII) es



que puede presentarse como especie individual, o en otra forma como Li_gQ_g, en la que g es un número entero, por ejemplo Li_gQ₆. Q es un ligando de 8-hidroxiquinolato o un derivado de 8-hidroxiquinolato.

- 30 En una forma de realización preferida adicional la capa de transporte de electrones contiene al menos un compuesto de fórmula (VIII),



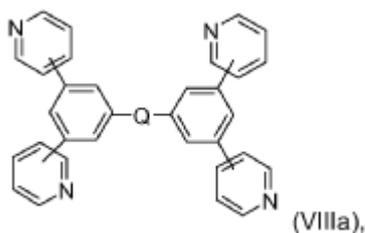
- en la que
- R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37} , $R^{34'}$, $R^{35'}$, $R^{36'}$ y $R^{37'}$ independientemente unos de otros significan H, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o está interrumpido

- por D, arilo C₆-C₂₄, arilo C₆-C₂₄ que está sustituido con G, heteroarilo C₂-C₂₀, o heteroarilo C₂-C₂₀ que está sustituido con G,
- 5 Q significa un grupo arileno o heteroarilo que están sustituidos respectivamente dado el caso con G;
- D significa -CO-; -COO-; -S-; -SO-; -SO₂-; -O-; -NR⁴⁰-; -SiR⁴⁵R⁴⁶-; -POR⁴⁷-; -CR³⁸=CR³⁹-; o -C≡C-; y
- E significa -OR⁴⁴-; -SR⁴⁴-; -NR⁴⁰R⁴¹-; -COR⁴³-; -COOR⁴²-; -CONR⁴⁰R⁴¹-; -CN-; o F;
- 10 G significa E, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ que está interrumpido por D, perfluoroalquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, o alcoxi C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o está interrumpido por D,

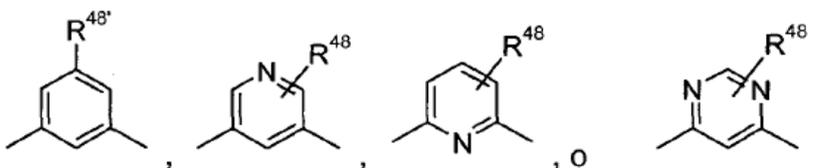
en las que

- 15 R³⁸ y R³⁹ independientemente uno de otro significan H, arilo C₆-C₁₈; arilo C₆-C₁₈ que está sustituido con alquilo C₁-C₁₈ o alcoxi C₁-C₁₈; alquilo C₁-C₁₈; o alquilo C₁-C₁₈ que está interrumpido con -O-;
- R⁴⁰ y R⁴¹ independientemente uno de otro significan arilo C₆-C₁₈; arilo C₆-C₁₈ que está sustituido con alquilo C₁-C₁₈ o alcoxi C₁-C₁₈; alquilo C₁-C₁₈; o alquilo C₁-C₁₈, que está interrumpido con -O-; o
- R⁴⁰ y R⁴¹ forman juntos un anillo de 6 miembros;
- 20 R⁴² y R⁴³ independientemente uno de otro significan arilo C₆-C₁₈; arilo C₆-C₁₈ que está sustituido con alquilo C₁-C₁₈ o alcoxi C₁-C₁₈; alquilo C₁-C₁₈; o alquilo C₁-C₁₈, que está interrumpido con -O-;
- R⁴⁴ significa arilo C₆-C₁₈; arilo C₆-C₁₈ que está sustituido con alquilo C₁-C₁₈ o alcoxi C₁-C₁₈; alquilo C₁-C₁₈; o alquilo C₁-C₁₈ que está interrumpido con -O-;
- R⁴⁵ y R⁴⁶ independientemente uno de otro significan alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ o arilo C₆-C₁₈, que está sustituido con alquilo C₁-C₁₈,
- 25 R⁴⁷ significa alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ o arilo C₆-C₁₈, que está sustituido con alquilo C₁-C₁₈.

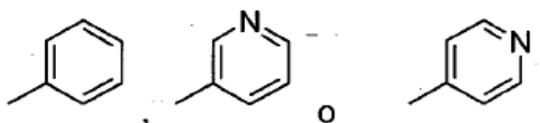
Compuestos preferidos de fórmula (VIII) son compuestos de fórmula (VIIIa)



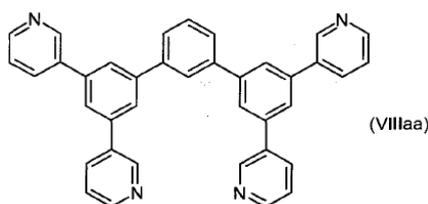
en la que Q significa:



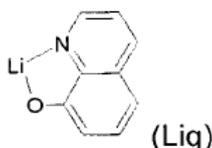
- 30 R⁴⁸ significa H, o alquilo C₁-C₁₈ y R^{48'} significa H, alquilo C₁-C₁₈ o



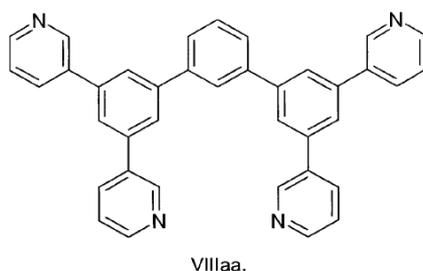
Se prefiere especialmente un compuesto de fórmula (VIIIaa)



En una forma de realización adicional muy especialmente preferida la capa de transporte de electrones contiene un compuesto de fórmula



5 y un compuesto de fórmula



10 La capa de transporte de electrones contiene en una forma de realización preferida el compuesto de fórmula (VII) en una cantidad de 99 a 1% en peso, preferiblemente de 75 a 25% en peso, con especial preferencia aproximadamente 50% en peso, resultando la cantidad de compuestos de fórmula (VII) y la cantidad de compuestos de fórmula (VIII) en total 100% en peso.

La preparación de compuestos de fórmula (VIII) se describe en J. Kido y col., Chem. Commun. (2008) 5821-5823, J. Kido y col., Chem. Mater. 20 (2008) 5951-5953 y en el documento JP2008-127326, o se pueden preparar los compuestos de forma análoga a los procedimientos dados a conocer en los documentos citados previamente.

15 La preparación de los compuestos de fórmula (VII) se describe, por ejemplo, en Christoph Schmitz y col. Chem. Mater. 12 (2000) 3012-3019 y en el documento WO00/32717, o se pueden preparar los compuestos de forma análoga a los procedimientos dados a conocer en los documentos citados previamente.

En una forma de realización preferida la presente invención se refiere a un OLED de acuerdo con la invención en el que la capa de transporte de electrones contiene al menos un derivado de fenantrolina y/o derivado de piridina.

20 En una forma de realización preferida adicional la invención se refiere a un OLED de acuerdo con la invención en el que la capa de transporte de electrones contiene al menos un derivado de fenantrolina y/o derivado de piridina y al menos un complejo de hidroxiquinolato de metal alcalino.

En una forma de realización preferida adicional la invención se refiere a un OLED de acuerdo con la invención en el que la capa de transporte de electrones contiene al menos un derivado de fenantrolina y/o derivado de piridina y 8-hidroxiquinolato de litio.

25 Los materiales citados previamente como materiales de transporte de huecos y de transporte de electrones pueden cumplir algunas funciones más. Por ejemplo, algunos de los materiales de transporte de electrones son al mismo tiempo materiales de bloqueo de huecos si presentan un HOMO que se encuentra a profundidad.

30 El cátodo (5) es un electrodo que sirve para la incorporación de electrones o portadores de carga negativos. El cátodo pueden ser cualquier metal o no metal que presente una función de trabajo menor que el ánodo. Materiales adecuados para el cátodo se seleccionan del grupo constituido por metales alcalinos del grupo 1, por ejemplo, Li, Cs, metales alcalinotérreos del grupo 2, metales del grupo 12 del sistema periódico de elementos, que comprende los metales de tierras raras y los lantánidos y actínicos. Adicionalmente se pueden usar metales como aluminio, indio, calcio, bario, samario y magnesio así como combinaciones de estos. Adicionalmente se pueden aplicar compuestos organometálicos que contienen litio como 8-hidroxiquinolato de litio (Liq), CsF, NaF, KF, Cs₂CO₃ o LiF

entre la capa orgánica y el cátodo como capa de inyección de electrones, para minimizar la tensión de funcionamiento (voltaje de operación).

El OLED según la presente invención puede contener adicionalmente otras capas que son conocidas por el especialista en la técnica. A modo de ejemplo se puede aplicar entre la capa (2) y la capa de emisión de luz (3) una capa que facilite el transporte de carga positiva y/o ajuste los vacíos energéticos de las capas entre sí. De forma alternativa estas otras capas pueden servir como capa protectora. De forma análoga pueden estar presentes capas adicionales entre la capa de emisión de luz (3) y la capa (4) para facilitar el transporte de carga negativa y/o para ajustar los vacíos energéticos entre las capas. De forma alternativa esta capa puede servir como capa protectora.

En una forma de realización preferida el OLED de acuerdo con la invención contiene adicionalmente a las capas (1) a (5) al menos una de las capas adicionales citadas a continuación:

- una capa de inyección de huecos entre el ánodo (1) y la capa de transporte de huecos (2);
- una capa de bloqueo para electrones entre la capa de transporte de huecos (2) y la capa de emisión de luz (3);
- una capa de bloqueo para huecos entre la capa de emisión de luz (3) y la capa de transporte de electrones (4);
- una capa de inyección de electrones entre la capa de transporte de electrones (4) y el cátodo (5).

Como ya se citó previamente es sin embargo posible que el OLED no presente todas las capas (1) a (5) citadas, por ejemplo, un OLED es igualmente adecuado con las capas (1) (ánodo), (3) (capa de emisión de luz) y (5) (cátodo), asumiendo las funciones de las capas (2) (capa de transporte de huecos) y (4) (capa de transporte de electrones) las capas limitantes. Son igualmente adecuados los OLED que presentan las capas (1), (2), (3) y (5).

El especialista en la técnica conoce cómo se deben seleccionar (por ejemplo, en base a estudios electroquímicos) materiales adecuados. Materiales adecuados para las capas individuales son conocidos por el especialista en la técnica y se dan a conocer, por ejemplo, en el documento WO 00/70655.

Adicionalmente es posible que algunas o todas las capas (1), (2), (3), (4) y (5) estén tratadas en superficie para aumentar la eficiencia del transporte de portadores de carga. La elección de los materiales para cada capa citada se determina preferiblemente de modo que se obtenga un OLED con alta eficiencia.

La preparación de OLED de acuerdo con la invención puede realizarse según procedimientos conocidos por el especialista en la técnica. En general se prepara el OLED mediante deposición en fase vapor (*vapor deposition*) consecutivamente de las capas individuales sobre un sustrato adecuado. Sustratos adecuados son, por ejemplo, vidrio, materiales inorgánicos como ITO o IZO o películas de polímero. Para la deposición en fase vapor se pueden usar técnicas habituales como evaporación térmica, deposición química en fase vapor (CVD), deposición física en fase vapor (PVD) y otros.

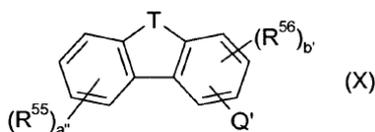
En un procedimiento alternativo se pueden recubrir las capas orgánicas desde soluciones o dispersiones en disolventes adecuados, aplicándose técnicas de recubrimiento conocidas por el especialista en la técnica. Técnicas de recubrimiento adecuadas son, por ejemplo, el centrifugado, procedimiento de estereotipia, el procedimiento de Langmuir-Blodgett ("LB"), el procedimiento de impresión por chorro de tinta, revestimiento por inmersión, impresión tipográfica, impresión en pantalla, impresión doctor-blade, revestimiento por ranura, impresión por rodillo, impresión por rodillo inverso, impresión litográfica offset, impresión flexográfica, impresión de papel continuo, recubrimiento por pulverización, recubrimiento con un pincel o impresión con tampón y similares. Entre los procedimientos citados son preferidos –además de la deposición en fase vapor previamente citada– el recubrimiento por centrifugación, el procedimiento de impresión por chorro de tinta y el procedimiento de estereotipia, ya que se llevan a cabo de forma especialmente sencilla y económica. Para el caso de que se generen capas de OLED mediante el procedimiento de recubrimiento por centrifugación, el procedimiento de estereotipia o el procedimiento de impresión por chorro de tinta, el recubrimiento se puede preparar con uso de una solución mediante disolución de la composición a una concentración de 0,0001 a 90% en peso en un disolvente orgánico adecuado como benceno, tolueno, xileno, tetrahidrofurano, metiltetrahidrofurano, N,N-dimetilformamida, acetona, acetonitrilo, anisol, diclorometano, dimetilsulfóxido, agua y mezclas de los mismos.

Es posible preparar todas las capas del OLED con los mismos procedimientos de recubrimiento. Adicionalmente es igualmente posible que para la preparación de las capas del OLED se lleven a cabo dos o más procedimientos de recubrimiento distintos.

Por lo general las distintas capas presentan los siguientes espesores: ánodo (2) de 500 a 5000 Å (Angstrom), preferiblemente de 1000 a 2000 Å; capa de transporte de huecos (3) de 50 a 1000 Å, preferiblemente de 200 a 800 Å, capa de emisión de luz (4) de 10 a 1000 Å, preferiblemente de 100 a 800 Å, capa de transporte de electrones (5) de 50 a 1000 Å, preferiblemente de 200 a 800 Å, cátodo (6) de 200 a 10.000 Å, preferiblemente de 300 a 5000 Å. Adicionalmente es igualmente posible unificar varias capas mediante mezcla. Por ejemplo se puede mezclar el material de transporte de huecos con los materiales de la capa de emisión de luz y luego se pueden aplicar conjuntamente. La posición de la zona de recombinación de huecos y electrones en el OLED de acuerdo con la

5 invención y por tanto el espectro de emisión del OLED se puede ver influenciada por el espesor relativo y relaciones de concentración de cada capa. Esto significa que el espesor de la capa de transporte de electrones debería seleccionarse preferiblemente de modo que la zona de recombinación de electrones/huecos se encuentra en la capa de emisión de luz. La relación de espesores de capa de las capas individuales en el OLED depende de los materiales usados. Los espesores de capa de capas adicionales dado el caso usadas son conocidos por el especialista en la técnica.

En una forma de realización preferida la presente invención se refiere a un OLED que contiene al menos un complejo de metal-carbeno de acuerdo con la invención, así como al menos un compuesto de fórmula general (X)

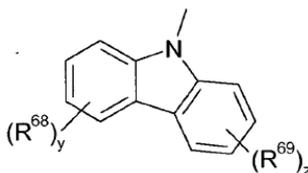


10 en la que

T significa NR⁵⁷, S, O o PR⁵⁷, preferiblemente S u O, con especial preferencia O;

R⁵⁷ significa arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo;

Q' significa -NR⁵⁸R⁵⁹, -P(O)R⁶⁰R⁶¹, -PR⁶²R⁶³, -S(O)₂R⁶⁴, -S(O)R⁶⁵, -SR⁶⁶ o -OR⁶⁷, preferiblemente -NR⁵⁸R⁵⁹, con especial preferencia



15

en la que

R⁶⁸, R⁶⁹ independientemente uno de otro significan alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o heteroarilo; preferiblemente metilo, carbazolilo, dibenzofurilo o dibenzotienilo;

20 y, z independientemente uno de otro significan 0, 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente 0 ó 1;

R⁵⁵, R⁵⁶ independientemente uno de otro significan alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo, SiR⁷⁰R⁷¹R⁷², un grupo Q' o un grupo con efecto donador o aceptor;

a" significa 0, 1, 2, 3 ó 4;

25 b' significa 0, 1, 2 ó 3;

30 R⁵⁸, R⁵⁹ forman junto con el átomo de N un resto cíclico con 3 a 10 átomos de anillo, que puede estar no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados de alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y un grupo con efecto donador o aceptor y/o pueden estar condensados con uno o varios restos cíclicos adicionales con 3 a 10 átomos de anillo, pudiendo estar los restos condensados no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados de alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo, y un grupo con efecto donador o aceptor;

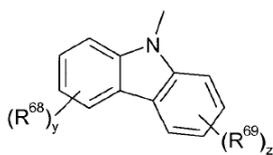
R⁷⁰, R⁷¹, R⁷², R⁶⁰, R⁶¹, R⁶², R⁶³, R⁶⁴, R⁶⁵, R⁶⁶, R⁶⁷ independientemente unos de otros significan arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo,

35 o

dos unidades de fórmula general (X) están puenteadas por un puente lineal o ramificado, saturado o insaturado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, por un enlace o por O entre sí.

Se prefieren compuestos de fórmula (X), en la que:

T significa S u O, preferiblemente O, y



Q' significa

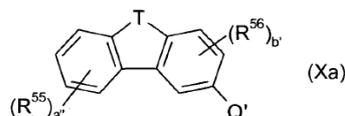
en la que

R^{68} , R^{69}

independientemente uno de otro significan alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o heteroarilo; preferiblemente metilo, carbazolilo, dibenzofurilo o dibenzotienilo;

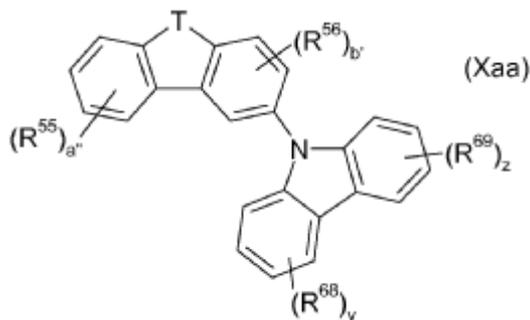
5 y, z independientemente uno de otro significan 0, 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente 0 ó 1.

Compuestos especialmente preferidos de fórmula (X) presentan la siguiente fórmula (Xa):



en la que los símbolos e índices Q', T, R^{55} , R^{56} , a'' y b' presentan los significados citados previamente.

Compuestos muy especialmente preferidos de fórmula (X) presentan la fórmula (Xaa):



10

en la que los símbolos e índices R^{68} , R^{69} , y, z, T, R^{55} , R^{56} , a'' y b' presentan los significados citados previamente.

En una forma de realización muy especialmente preferida en la fórmula (Xaa):

T significa O o S, preferiblemente O;

a'' significa 1;

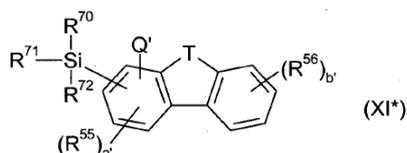
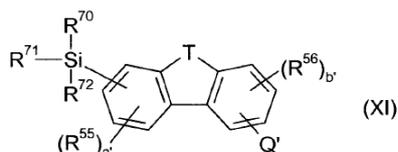
15 b' significa 0;

y, z independientemente uno de otro significan 0 ó 1; y

R^{68} , R^{69} independientemente uno de otro significan metilo, carbazolilo, dibenzofurilo o dibenzotienilo

R^{55} significa fenilo sustituido, carbazolilo, dibenzofurilo o dibenzotienilo.

En una forma de realización preferida adicional los compuestos de fórmula (X) presentan la fórmula (XI) o (XI*):



en las que

T significa NR^{57} , S, O o PR^{57} ;

R^{57} significa arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo;

5 Q' significa $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$, $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$, $-\text{PR}^{62}\text{R}^{63}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{64}$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{65}$, $-\text{SR}^{66}$ o $-\text{OR}^{67}$;

R^{70} , R^{71} , R^{72} independientemente unos de otros significan arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, en donde al menos uno de los restos R^{70} , R^{71} , R^{72} contiene al menos dos átomos de carbono o OR^{73} ,

10 R^{55} , R^{56} independientemente uno de otro significan alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo, un grupo Q o un grupo con efecto donador o aceptor;

a' , b' para el compuesto de fórmula (XI): significan independientemente uno de otro 0, 1, 2, 3; para el compuesto de fórmula (XI*) significan a' 0, 1, 2 y b' 0, 1, 2, 3, 4;

15 R^{58} , R^{59} forman junto con el átomo de N un resto cíclico con 3 a 10 átomos de anillo, que puede estar no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados de alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y un grupo con efecto donador o aceptor y/o pueden estar condensados con uno o varios restos cíclicos adicionales con 3 a 10 átomos de anillo, pudiendo estar los restos condensados no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados de alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo, y un grupo con efecto donador o aceptor;

20 R^{73} independientemente uno de otro significa $\text{SiR}^{74}\text{R}^{75}\text{R}^{76}$, arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo, dado el caso sustituido con un grupo OR^{77}

R^{77} independientemente uno de otro significa $\text{SiR}^{74}\text{R}^{75}\text{R}^{76}$, arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo,

25 R^{60} , R^{61} , R^{62} , R^{63} , R^{64} , R^{65} , R^{66} , R^{67} , R^{74} , R^{75} , R^{76} independientemente unos de otros arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo,

o

dos unidades de fórmulas generales (XI) y/o (XI*) están puenteadas por un puente lineal o ramificado, saturado o insaturado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo o por O entre sí, estando unido este puente en las fórmulas generales (XI) y/o (XI*) respectivamente en lugar de R^{71} , en los átomos de Si.

30 Los compuestos de fórmula general (X) se pueden usar como matriz (material de dilución), bloqueante de huecos/excitones, bloqueantes de electrones/excitones, material de transporte de electrones o material de transporte de huecos en combinación con los complejos reivindicados, que sirven como emisores. Los OLED de acuerdo con la invención que contienen tanto al menos un compuesto de fórmula (X) como también un compuesto de fórmula (I), muestran especialmente buenas eficiencias y duración de vida útil. Según en qué función se use el compuesto de fórmula (X), este se encuentra puro o en distintas relaciones de mezcla. En una forma de realización especialmente preferida se usan uno o varios compuestos de fórmula (X) como material de matriz en la capa de emisión de luz.

35

Para los compuestos de fórmula general (X), de forma particular para los restos R^{55} a R^{77} es válido:

Los términos resto arilo o grupo arilo, resto heteroarilo o grupo heteroarilo, resto alquilo o grupo alquilo, resto cicloalquilo o grupo cicloalquilo, resto heterocicloalquilo o grupo heterocicloalquilo, resto alquenoilo o

grupo alquenilo, resto alquinilo o grupo alquinilo, y grupos con efecto donador y/o aceptor presentan los siguientes significados:

- 5 Por un resto arilo (o grupo arilo) se entiende un resto con un esqueleto base de 6 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 18 átomos de carbono, que está constituido por un anillo aromático o varios anillos aromáticos condensados. Esqueletos base adecuados son, por ejemplo, fenilo, naftilo, antraceno o fenantreno, indenilo o fluorenilo. Este esqueleto base puede estar no sustituido (es decir, que todos los átomos de carbono que son sustituibles portan átomos de hidrógeno), o están sustituidos en una, varias o todas las posiciones sustituibles del esqueleto base.
- 10 Sustituyentes adecuados son, por ejemplo, deuterio, restos alcoxi, restos ariloxi, grupos alquilamino, grupos arilamino, grupos carbazolo, grupos sililo, $\text{SiR}^{78}\text{R}^{79}\text{R}^{80}$, citándose a continuación grupos sililo adecuados $\text{SiR}^{78}\text{R}^{79}\text{R}^{80}$, restos alquilo, preferiblemente restos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, con especial preferencia metilo, etilo o i-propilo, resto arilo, preferiblemente restos arilo C_6 , que a su vez pueden estar sustituidos o no sustituidos, restos heteroarilo, preferiblemente restos heteroarilo que contienen al menos un átomo de nitrógeno, con especial preferencia restos piridilo y restos carbazolilo, restos alquenilo, preferiblemente restos alquenilo que portan un enlace doble, con especial preferencia restos alquenilo con un enlace doble y 1 a 8 átomos de carbono, restos alquinilo, preferiblemente restos alquinilo con un enlace triple, con especial preferencia restos alquinilo con un enlace triple y 1 a 8 átomos de carbono o grupos con efecto donador o aceptor. Se citan a continuación grupos adecuados con efecto donador o aceptor. Con muy especial preferencia los restos arilo sustituidos portan sustituyentes seleccionados del grupo constituido por metilo, etilo, isopropilo, alcoxi, heteroarilo, halógeno, pseudohalógeno y amino, preferiblemente arilamino. Preferiblemente el resto arilo o el grupo arilo es un resto arilo $\text{C}_6\text{-C}_{18}$, con especial preferencia un resto arilo C_6 , que dado el caso está sustituido con al menos uno o varios de los sustituyentes citados previamente. Con especial preferencia el resto arilo $\text{C}_6\text{-C}_{18}$, preferiblemente resto arilo C_6 , presenta ninguno, uno, dos, tres o cuatro, con muy especial preferencia ninguno, uno o dos de los sustituyentes previamente citados.
- 15 Por un resto heteroarilo o un grupo heteroarilo se entiende restos que se diferencian de los restos arilo citados previamente en que en el esqueleto base del resto arilo está reemplazado al menos un átomo de carbono por un heteroátomo, así como porque el esqueleto base de los restos heteroarilo presenta preferiblemente de 5 a 18 átomos de anillo. Son heteroátomos preferidos N, O y S. Restos heteroarilo especialmente preferidos adecuados son restos heteroarilo que contienen nitrógeno. Con muy especial preferencia están sustituidos uno o dos átomos de carbono del esqueleto base por heteroátomos, preferiblemente nitrógeno. Con particular preferencia se selecciona el esqueleto base de sistemas como piridina, pirimidina y compuestos heteroaromáticos de cinco miembros como pirrol, furano, pirazol, imidazol, tiofeno, oxazol, tiazol, triazol. Adicionalmente pueden tratarse los restos heteroarilo de sistemas de anillo condensados, por ejemplo, de restos benzofurilo, benzotienilo, benzopirrolilo, dibenzofurilo, dibenzotienilo, fenantrolinilo, carbazolilo, azacarbazolilo o diazcarbazolilo. El esqueleto puede estar sustituido en una, varios o todas las posiciones sustituibles del esqueleto base. Sustituyentes adecuados son los mismos que se citaron ya en relación a los grupos arilo.
- 20 Por un resto alquilo o un grupo alquilo se entiende un resto con 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, con especial preferencia 1 a 8, con muy especial preferencia 1 a 4 átomos de carbono. Este resto alquilo puede estar ramificado o no ramificado y dado el caso puede estar interrumpido con uno o varios heteroátomos, preferiblemente Si, N, O o S, con especial preferencia N, O o S. Adicionalmente este resto alquilo puede estar sustituido con uno o varios de los sustituyentes citados en relación a grupos arilo. Adicionalmente los restos alquilo presentes de acuerdo con la invención presentan al menos un átomo de halógeno, por ejemplo, F, Cl, Br o I, de forma particular F. En una forma de realización adicional los restos alquilo presentes de acuerdo con la invención pueden estar completamente fluorados. Es igualmente posible que el resto alquilo porte uno o varios grupos (hetero)arilo. En el sentido de la presente solicitud, por ejemplo, restos bencilo representan por tanto restos alquilo sustituidos. A este respecto todos los grupos (hetero)arilo citados previamente son adecuados. Son especialmente preferidos los restos alquilo seleccionados del grupo constituido por metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo y terc-butilo, son muy especialmente preferidos metilo y etilo.
- 25 Por un resto cicloalquilo o un grupo cicloalquilo se entiende un resto con 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 10 átomos de carbono, con especial preferencia de 3 a 8 átomos de carbono. Este esqueleto base puede estar no sustituido (es decir, que todos los átomos de carbono que son sustituibles portan átomos de hidrógeno), o está sustituido en una, varias o todas las posiciones sustituibles del esqueleto base. Son sustituyentes adecuados los grupos ya citados previamente en relación al resto arilo. Es igualmente posible que el resto cicloalquilo porte uno o varios grupos (hetero)arilo. Ejemplos de restos cicloalquilo adecuados son ciclopropilo, ciclopentilo y ciclohexilo.
- 30 Por un resto heterocicloalquilo o un grupo heterocicloalquilo se entiende restos que se diferencian de los restos cicloalquilo citados previamente en que en el esqueleto base de los restos cicloalquilo está reemplazado al menos un átomo de carbono por un heteroátomo. Heteroátomos preferidos son N, O y S. Con muy especial preferencia están reemplazados uno o dos átomos de carbono del esqueleto base de restos cicloalquilo por heteroátomos. Ejemplos de restos heterocicloalquilo adecuados son restos derivados de pirrolidina, piperidina, piperazina, tetrahidrofurano, dioxano.

Por un resto alqueno o un grupo alqueno se entiende un resto que corresponde a los restos alquilo citados previamente con al menos dos átomos de carbono, con la diferencia de que al menos un enlace simple C-C del resto alquilo está reemplazado por un enlace doble C-C. Preferiblemente el resto alqueno presenta uno o dos enlaces dobles.

- 5 Por un resto alquino o un grupo alquino se entiende un resto que corresponde a los restos alquilo citados previamente con al menos dos átomos de carbono, con la diferencia de que al menos un enlace simple C-C del resto alquilo está reemplazado por un enlace triple C-C. Preferiblemente el resto alquino presenta uno o dos enlaces triples.

Por un grupo $\text{SiR}^{78}\text{R}^{79}\text{R}^{80}$ se entiende un resto sililo en el que

- 10 R^{78} , R^{79} y R^{80} independientemente unos de otros significan alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo o OR^{73} .

Por un grupo $\text{SiR}^{74}\text{R}^{75}\text{R}^{76}$ se entiende un resto sililo en el que

R^{74} , R^{75} y R^{76} independientemente unos de otros significan alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo o OR^{73} .

- 15 Por un grupo o un sustituyente con efecto donador o aceptor se entiende en el sentido de la presente solicitud los siguientes grupos:

Por grupos con efecto donador se entiende grupos, que presentan un efecto +I y/o +M, y por grupos con efecto aceptor se entiende grupos, que presentan un efecto -I y/o -M. Grupos adecuados preferidos se seleccionan de alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, ariloxi $\text{C}_6\text{-C}_{30}$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -tio, aril $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -tio, $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$, OR^{73} , resto halógeno, restos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ halogenados, carbonilo ($-\text{CO}(\text{R}^{81})$), carboniltio ($-\text{C}=\text{O}(\text{SR}^{81})$), carboniloxi ($-\text{C}=\text{O}(\text{OR}^{81})$), oxicarbonilo ($-\text{OC}=\text{O}(\text{R}^{81})$), tiocarbonilo ($-\text{SC}=\text{O}(\text{R}^{81})$), amino ($-\text{NR}^{81}\text{R}^{82}$), restos pseudohalógeno, amido ($-\text{C}=\text{O}(\text{NR}^{81})$), $-\text{NR}^{81}\text{C}=\text{O}(\text{R}^{83})$, fosfonato ($-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{81})_2$), fosfato ($-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^{81})_2$), fosfina ($-\text{PR}^{81}\text{R}^{82}$), óxido de fosfina ($-\text{P}(\text{O})\text{R}^{81}_2$), sulfato ($-\text{OS}(\text{O})_2\text{OR}^{81}$), sulfóxido ($-\text{S}(\text{O})\text{R}^{81}$), sulfonato ($-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^{81}$), sulfonilo ($-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{81}$), sulfonamida ($-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^{81}\text{R}^{82}$), NO_2 , ésteres de ácido borónico ($-\text{OB}(\text{OR}^{81})_2$), imino ($-\text{C}=\text{NR}^{81}\text{R}^{82}$), restos de borano, restos de estano, restos de hidracina, restos de hidrazona, restos de oxima, grupos nitroso, grupos diazo, grupos vinilo, sulfoximas, alanos, germanos, boroximas y borazinas.

- 25 de hidrazona, restos de oxima, grupos nitroso, grupos diazo, grupos vinilo, sulfoximas, alanos, germanos, boroximas y borazinas.

Los restos citados en los grupos citados previamente con efecto donador o aceptor R^{81} , R^{82} y R^{83} significan independientemente unos de otros:

- 30 alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ sustituido o no sustituido o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ sustituido o no sustituido, o OR^{76} habiéndose citado previamente restos alquilo y arilo adecuados y preferidos. Con especial preferencia los restos R^{81} , R^{82} y R^{83} significan alquilo significan alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, por ejemplo, metilo, etilo o i-propilo o fenilo. En una forma de realización preferida –en el caso de $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$ – R^{81} , R^{82} y R^{83} independientemente unos de otros significan preferiblemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ sustituido o no sustituido o arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente fenilo.

Sustituyentes preferidos con efecto donador o aceptor se seleccionan del grupo constituido por:

- 35 alcoxi C_1 a C_{20} , preferiblemente alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$, con especial preferencia etoxi o metoxi; ariloxi $\text{C}_6\text{-C}_{30}$, preferiblemente ariloxi $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, con especial preferencia feniloxi; $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$, en donde R^{81} , R^{82} y R^{83} independientemente unos de otros significan preferiblemente alquilo sustituido o no sustituido o arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente fenilo; con especial preferencia al menos uno de los restos R^{81} , R^{82} o R^{83} es fenilo sustituido o no sustituido, habiéndose citado previamente sustituyentes adecuados; restos halógeno, preferiblemente F, Cl, con especial preferencia F, restos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ halogenados, preferiblemente restos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ halogenados, con muy especial preferencia restos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ fluorados, por ejemplo, CF_3 , CH_2F , CHF_2 o C_2F_5 ; amino, preferiblemente dimetilamino, dietilamino o diarilamino, con especial preferencia diarilamino; restos pseudohalógenos, preferiblemente CN, $-\text{C}(\text{O})\text{O}$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, preferiblemente $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$, $\text{P}(\text{O})\text{R}_2$, preferiblemente $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$.

- 45 Sustituyentes muy especialmente preferidos con efecto donador o aceptor se seleccionan del grupo constituido por metoxi, feniloxi, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ halogenado, preferiblemente CF_3 , CH_2F , CHF_2 , C_2F_5 , halógeno, preferiblemente F, CN, $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$, habiéndose citado ya restos R^{81} , R^{82} y R^{83} adecuados, diarilamino ($\text{NR}^{84}\text{R}^{85}$, en la que R^{84} , R^{85} significan respectivamente arilo $\text{C}_6\text{-C}_{30}$), $-\text{C}(\text{O})\text{O}$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, preferiblemente $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$, $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$.

Por grupos halógeno se entiende preferiblemente F, Cl y Br, con especial preferencia F y Cl, con muy especial preferencia F.

- 50 Por grupos pseudohalógeno se entiende preferiblemente CN, SCN y OCN, con especial preferencia CN.

Los grupos citados previamente con efecto donador o aceptor no excluyen que presenten otros de los restos y sustituyentes citados en la presente solicitud, que no citándose en la lista precedente de grupos con efecto donador o aceptor, presenten un efecto donador o aceptor.

Los restos arilo o grupos arilo, restos heteroarilo o grupos heteroarilo, restos alquilo o grupos alquilo, restos cicloalquilo o grupos cicloalquilo, restos heterocicloalquilo o grupos heterocicloalquilo, restos alquenilo o grupos alquenilo y grupos con efecto donador y/o aceptor pueden –como se cita previamente– estar sustituidos o no sustituidos. Por un grupo no sustituido en el sentido de la presente solicitud se entiende un grupo en el que los átomos sustituibles del grupo portan átomos de hidrógeno. Por un grupo sustituido en el sentido de la presente solicitud se entiende un grupo en el que uno o varios de (los) átomo(s) sustituible(s) portan al menos en una posición en lugar de un átomo de hidrógeno un sustituyente. Sustituyentes adecuados son los sustituyentes citados previamente en relación a los restos arilo o grupos arilo.

Si se encuentran presentes restos con las mismas numeraciones varias veces en los compuestos según la presente solicitud, entonces estos restos pueden presentar respectivamente independientemente unos de otros los significados citados.

El resto T en los compuestos de fórmula (X) significa NR^{57} , S, O o PR^{57} , preferiblemente NR^{57} , S o O, con especial preferencia O o S, con muy especial preferencia O.

El resto R^{57} significa arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo, preferiblemente arilo, heteroarilo o alquilo, con especial preferencia arilo, pudiendo estar los restos previamente citados no sustituidos o sustituidos. Se citan previamente sustituyentes adecuados. Con especial preferencia R^{65} significa fenilo, que puede estar sustituido o no sustituido con los sustituyentes previamente citados. Con muy especial preferencia R^{57} significa fenilo no sustituido.

El grupo Q' en los compuestos de fórmula (X) significa $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$, $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$, $-\text{PR}^{62}\text{R}^{63}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{64}$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{65}$, $-\text{SR}^{66}$ o $-\text{OR}^{67}$; preferiblemente $\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$, $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$ o $-\text{OR}^{67}$, con especial preferencia $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$.

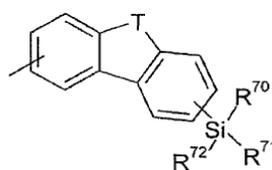
Los restos R^{58} a R^{67} y R^{74} a R^{76} presentan a este respecto los siguientes significados:

R^{58} , R^{59}

forman junto con el átomo de N un resto cíclico con 3 a 10 átomos de anillo, que puede estar no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados de alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y un grupo con efecto donador o aceptor y/o pueden estar condensados con uno o varios restos cíclicos adicionales con 3 a 10 átomos de anillo, pudiendo estar los restos condensados no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados de alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo, y un grupo con efecto donador o aceptor;

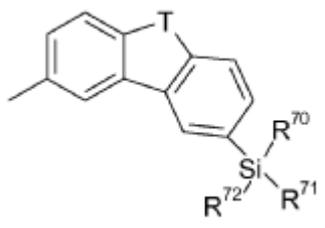
R^{60} , R^{61} , R^{62} , R^{63} , R^{64} , R^{65} , R^{66} , R^{67} , R^{74} , R^{75} , R^{76}

independientemente unos de otros significan arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo, preferiblemente arilo o heteroarilo, pudiendo estar los restos no sustituidos o sustituidos con uno o varios restos seleccionados de alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y un grupo con efecto donador o aceptor, con especial preferencia fenilo no sustituido o sustituido, habiéndose citado previamente sustituyentes adecuados, por ejemplo, toliilo o un grupo de fórmula



en la que el grupo T y los restos R^{70} , R^{71} y R^{72} independientemente unos de otros presentan en lo referente a los compuestos de fórmula (XI) o (XI*) los significados citados.

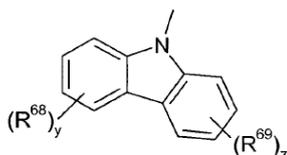
Con muy especial preferencia R^{60} , R^{61} , R^{62} , R^{63} , R^{64} , R^{65} , R^{66} y R^{67} independientemente unos de otros significan fenilo, toliilo o un grupo de fórmula



en la que T significa NPh, S u O.

5 Ejemplos de grupos $-NR^{58}R^{59}$ adecuados preferidos se seleccionan del grupo constituido por pirrolilo, 2,5-dihidro-1-pirrolidino, indolilo, indolinilo, isoindolinilo, carbazolilo, azacarbazolilo, diazacarbazolilo, imidazolilo, imidazolinilo, bencimidazolilo, pirazolilo, indazolilo, 1,2,3-triazolilo, benzotriazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo, 1,3-oxazolilo, 1,3-tiazolilo, piperidilo, morfolinilo, 9,10-dihidroacridinilo y 1,4-oxazinilo, pudiendo estar los grupos citados previamente no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados de alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y un grupo con efecto donador o aceptor, preferiblemente el grupo $-NR^6R^7$ se selecciona de carbazolilo, pirrolilo, indolilo, imidazolilo, bencimidazolilo, azacarbazolilo y diazacarbazolilo, pudiendo estar los grupos citados previamente no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados de alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y un grupo con efecto donador o aceptor, con especial preferencia el grupo $-NR^{58}R^{59}$ significa carbazolilo, que puede estar no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados de alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y un grupo con efecto donador o aceptor.

15 Grupos $-NR^{58}R^{59}$ especialmente preferidos son:

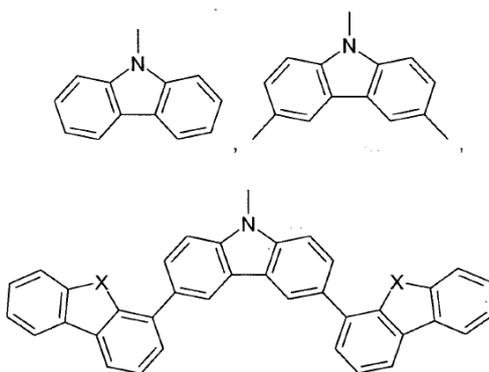


en la que

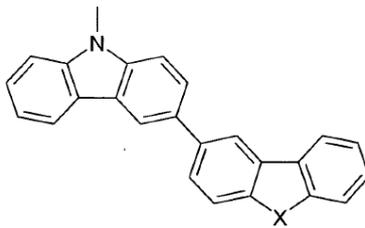
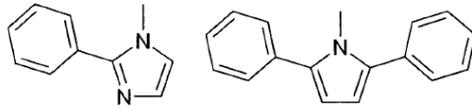
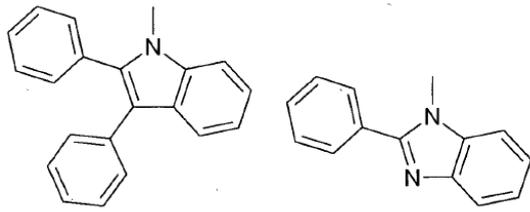
R^{68}, R^{69} independientemente unos de otros significan alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o heteroarilo; preferiblemente metilo, carbazolilo, dibenzofurilo o dibenzotienilo;

20 y, z independientemente uno de otro significan 0, 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente 0 ó 1;

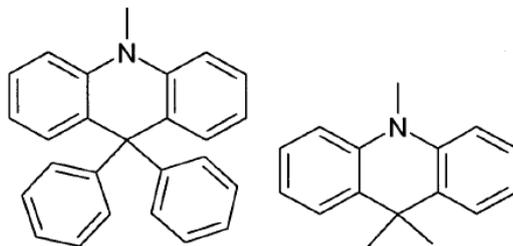
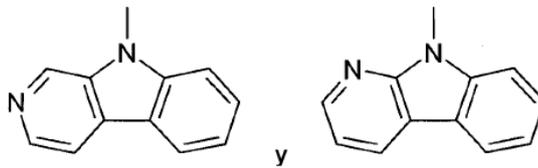
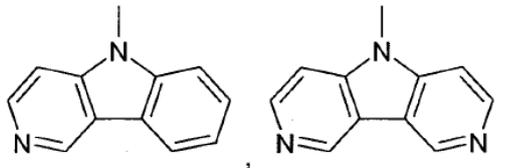
por ejemplo:



en la que X significa NPh, S u O;

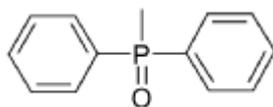


en la que X significa NPh, S u O,

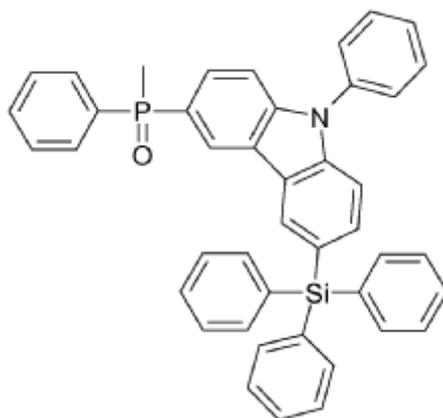


5

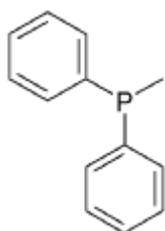
Grupos $-P(O)R^{60}R^{61}$ especialmente preferidos son:



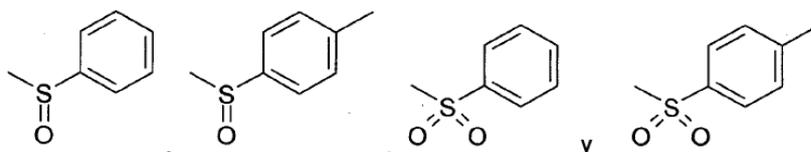
y



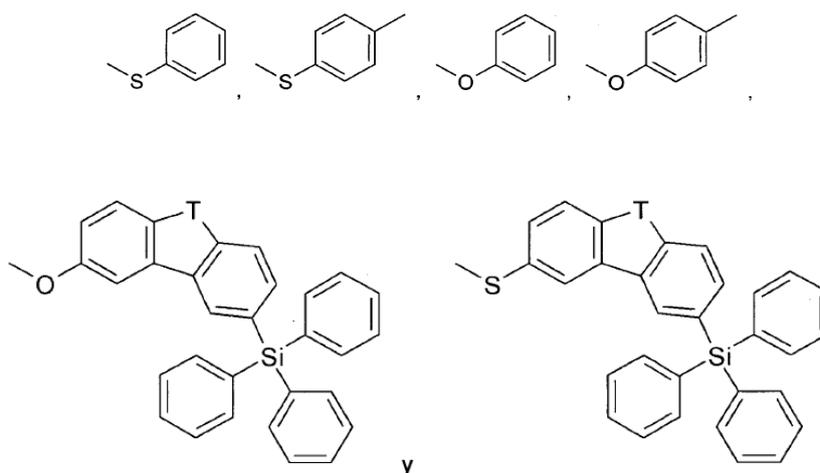
Un grupo $PR^{62}R^{63}$ especialmente preferido es:



5 Grupos $-S(O)_2R^{64}$ y $-S(O)R^{65}$ especialmente preferidos son:

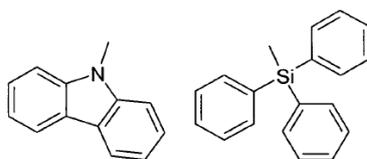


Grupos $-SR^{66}$ y $-OR^{67}$ especialmente preferidos son:

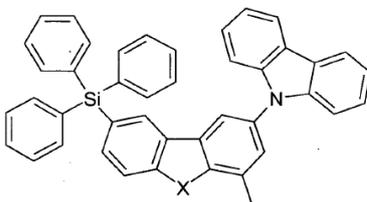
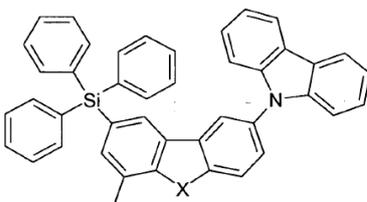


10 en las que T significa respectivamente NPh, S u O.

R^{55} , R^{56} en los compuestos de fórmula (X) significan independientemente uno de otro alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo, un grupo A adicional o un grupo con efecto donador o aceptor; preferiblemente independientemente uno de otro alquilo, arilo, heteroarilo o un grupo con efecto donador o aceptor. A modo de ejemplo R^{55} o R^{56} independientemente uno de otro pueden significar:

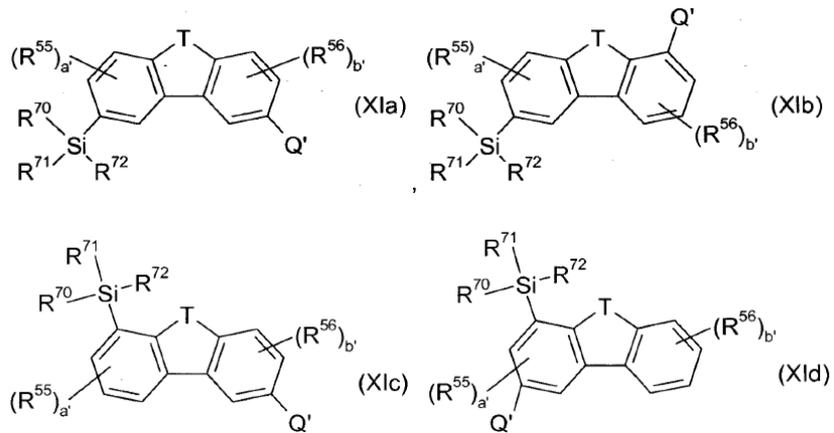


o

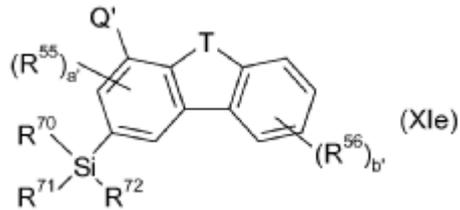


en las que X significa NPh, S u O.

- 5 A este respecto en los compuestos de fórmula (X) están presentes a" grupos R^{55} y/o b' grupos R^{56} , significando a" y b':
- a" 0, 1, 2, 3 ó 4; preferiblemente independientemente unos de otros 0, 1 ó 2;
- b' 0, 1, 2, ó 3; preferiblemente independientemente unos de otros 0, 1 ó 2.
- 10 Con muy especial preferencia al menos a" o b' es 0, de forma particular con muy especial preferencia a" y b' son 0 o a" significa 1 y b' significa 0.
- R^{73} significa en los compuestos de fórmula general (XI) en general independientemente uno de otro $SiR^{74}R^{75}R^{76}$, arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo, dado el caso sustituido con un grupo OR^{77} .
- R^{77} significa en compuestos de fórmula general (XI) en general independientemente uno de otro arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo.
- 15 El sustituyente OR^{77} dado el caso presente puede presentarse en los restos citados en general en todas las posiciones que se demuestren adecuadas para el especialista en la técnica.
- En una forma de realización adicional dos unidades de fórmula general (XI) y/o (XI*) están puenteadas entre sí por un puente lineal o ramificado, saturado o insaturado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo o por O, estando unido este puente en la fórmula general (XI) y/o (XI*) respectivamente en lugar de R^{71} , en el átomo de Si.
- 20 Preferiblemente se selecciona este puente del grupo constituido por $-CH_2-$, $-C_2H_4-$, $-C_3H_6-$, $-C_4H_8-$, $-C_6H_{12}-$, $-C_8H_{16}-$, $-C_9H_{18}-$, $-CH(C_8H_{17})CH_2-$, $-C_2H_4(CF_2)_8$, C_2H_4- , $-C\equiv C-$, $-1,4-(CH_2)_2$ -fenil- $(CH_2)_2-$, $1,3-(CH_2)_2$ -fenil- $(CH_2)_2-$, $-1,4$ -fenil-, $-1,3$ -fenil-, $-O-$, $-O-Si(CH_3)_2-O-$, $-O-Si(CH_3)_2-O-$, $-Si(CH_3)_2-O-$, $-O-$.
- 25 En una forma de realización preferida de la presente solicitud los compuestos de fórmula general (X) presentan la fórmula general (XIa), (XIb), (XIc), (XI d) o (XIe), es decir, son formas de realización preferidas de los compuestos de fórmula general (XI) o (XI*):

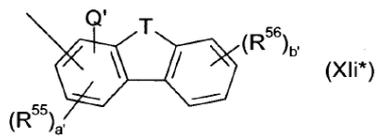
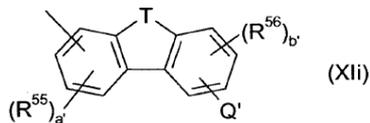


o



- 5 en las que los restos y grupos Q', T, R⁷⁰, R⁷¹, R⁷², R⁵⁵, R⁵⁶ así como a' y b' presentan los significados citados previamente.

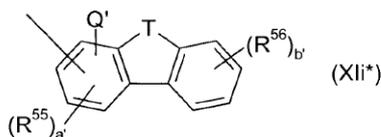
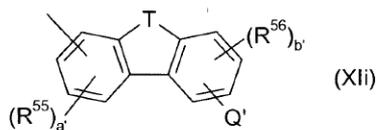
En una forma de realización preferida de acuerdo con la invención adicional en los compuestos de fórmula general (XI) o (XI*) R⁷⁰, R⁷¹ o R⁷² significan unidades aromáticas de fórmula general (Xli) y/o (Xli*)



10

en las que R⁵⁵, R⁵⁶, Q', T, a' y b' tienen los mismos significados que se indican anteriormente.

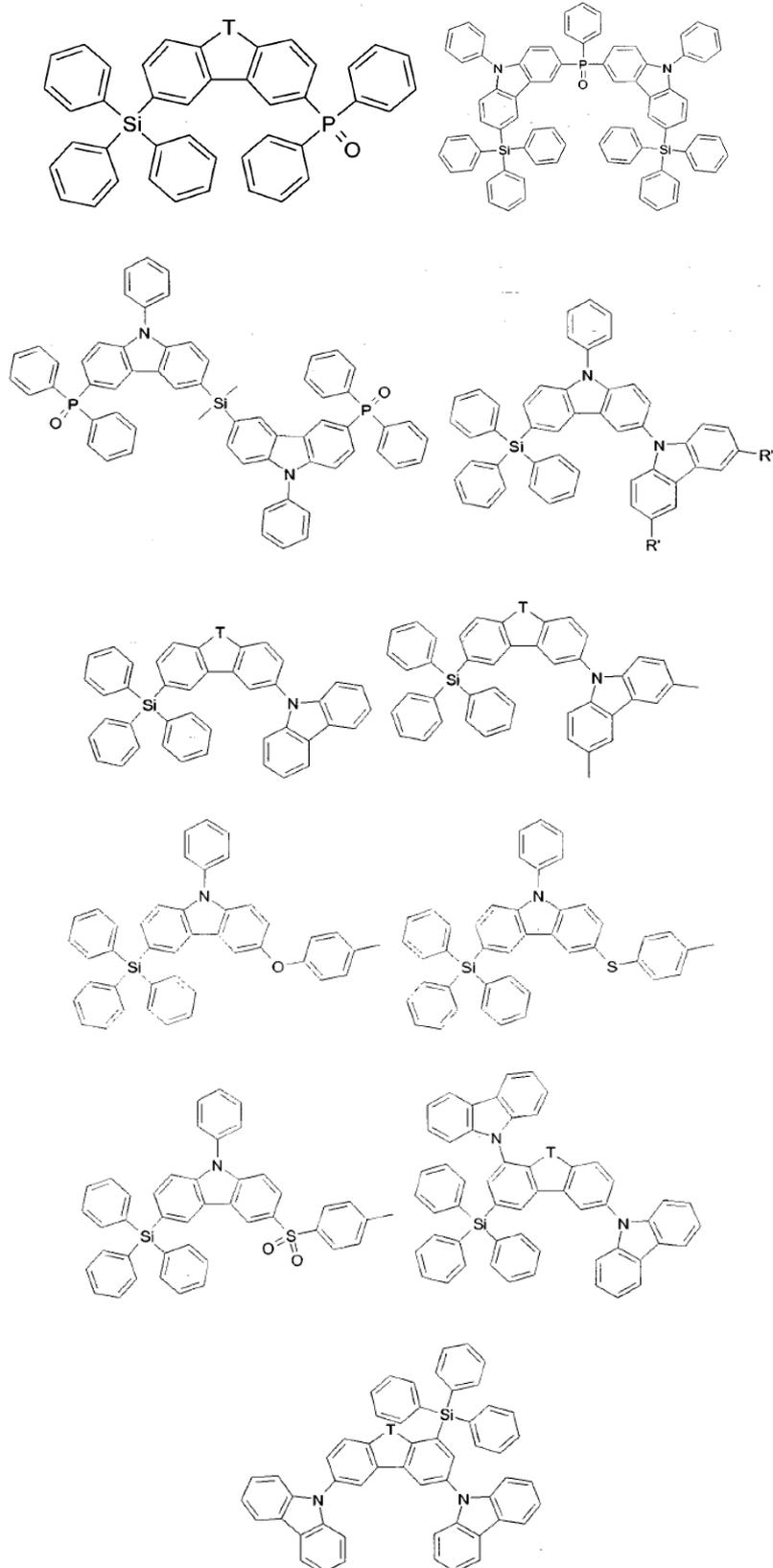
Por tanto la presente invención se refiere en una forma de realización a un OLED de acuerdo con la invención en el que en los compuestos de fórmula general (XI) o (XI*) R⁷⁰, R⁷¹ o R⁷² significan unidades aromáticas de fórmula general (Xli) y/o (Xli*)

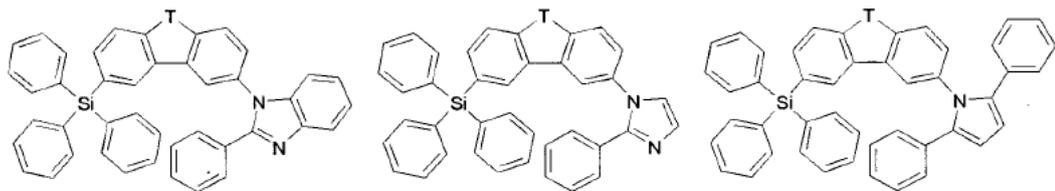
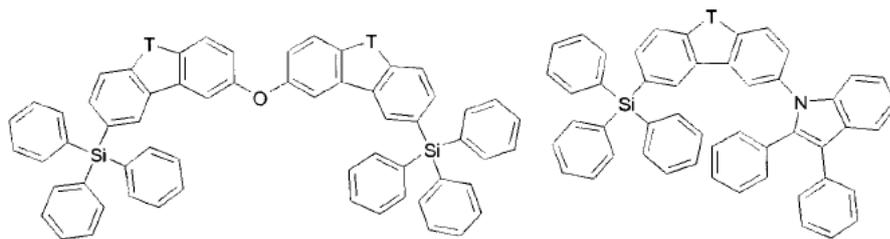
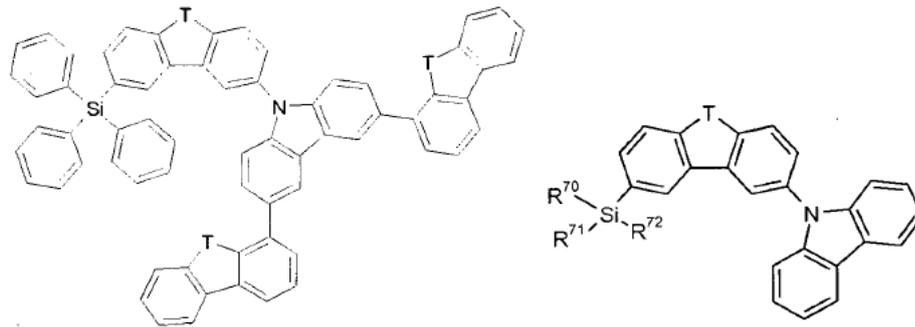
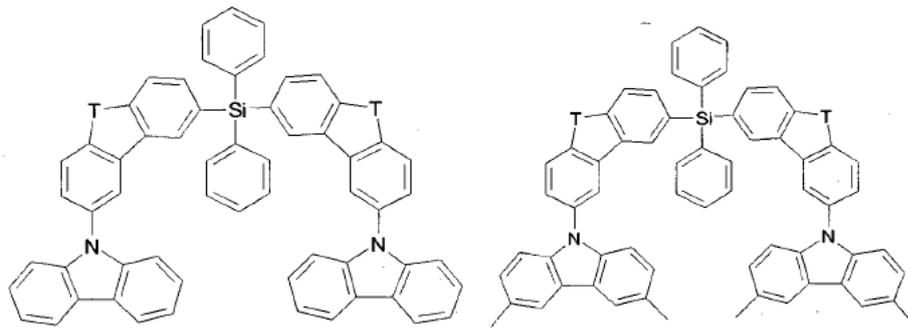
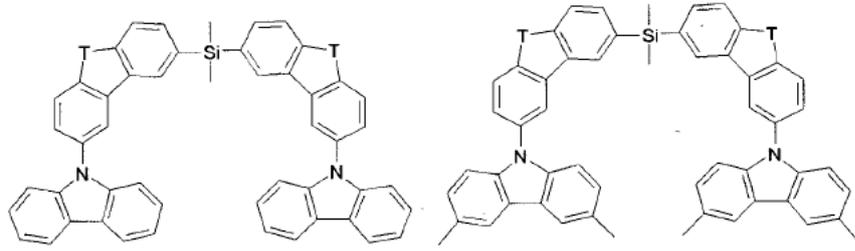


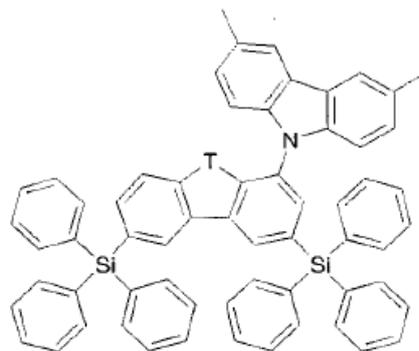
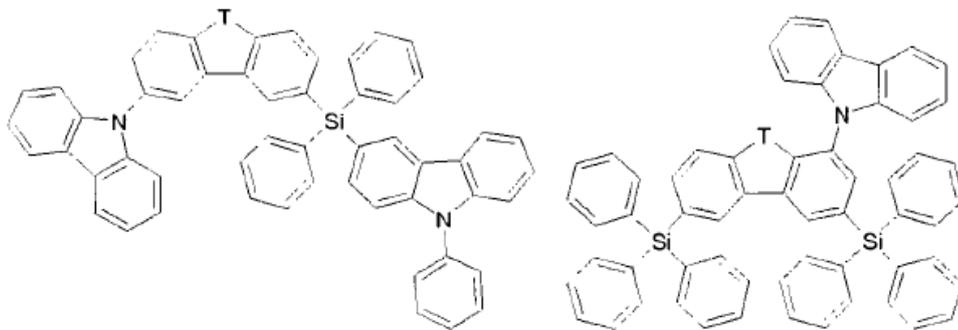
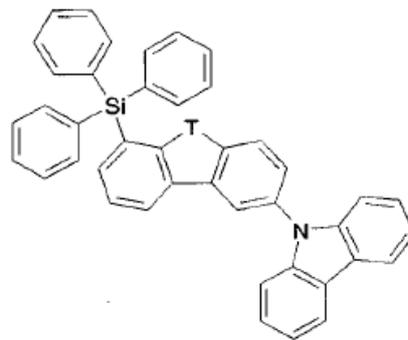
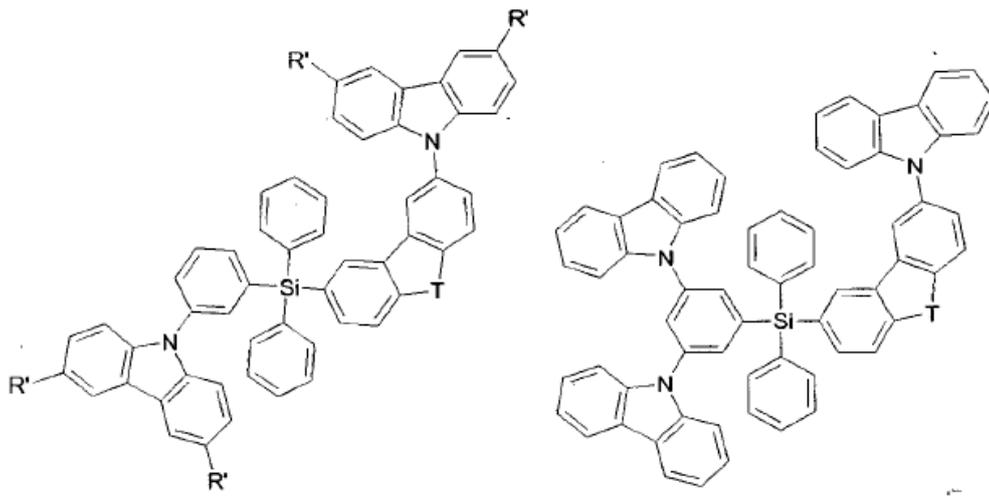
15

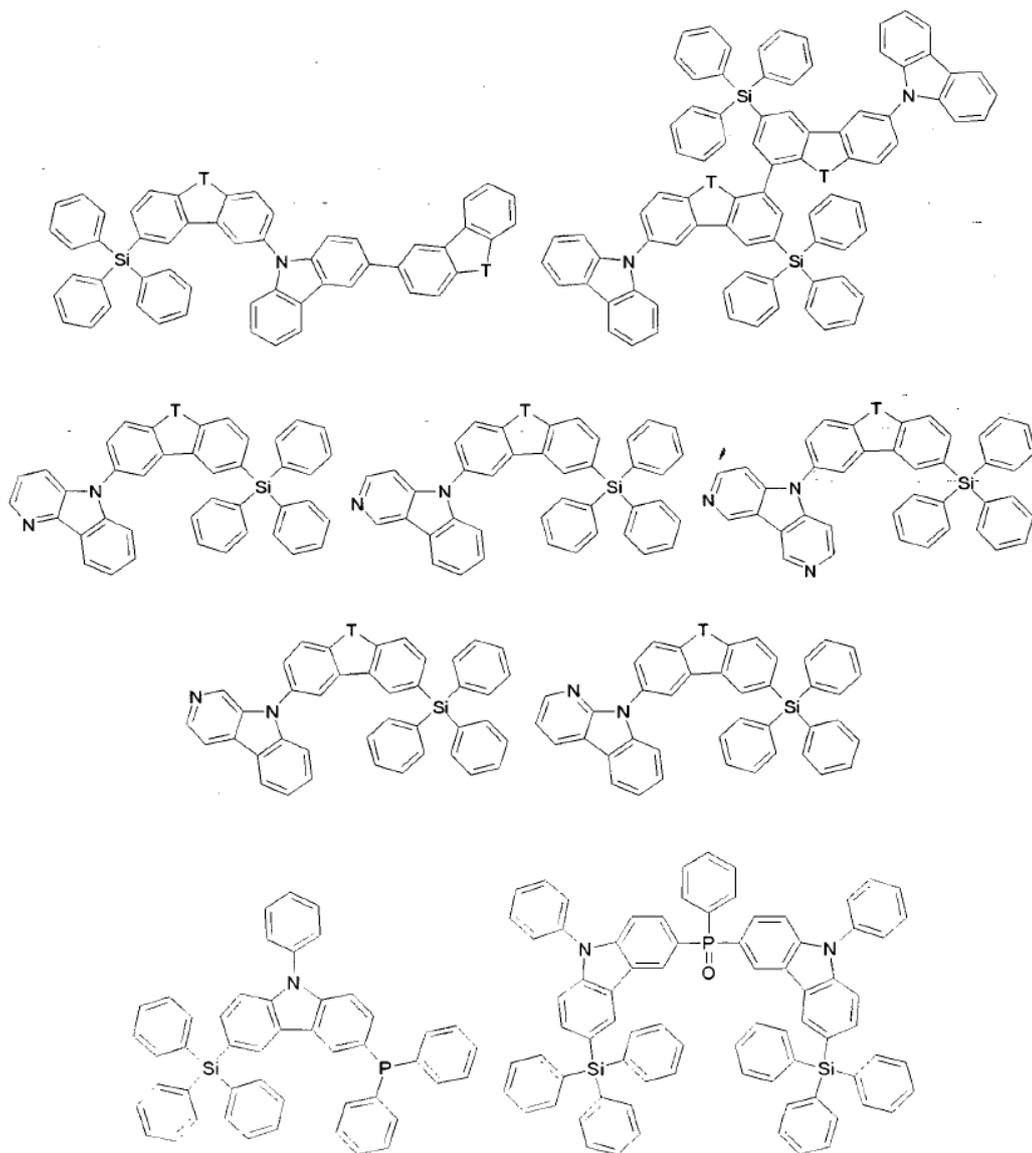
en las que R^{55} , R^{56} , Q', T, a' y b' tienen los mismos significados que se indicaron anteriormente.

En una forma de realización preferida la presente invención se refiere a un OLED en el que el compuesto de fórmula general (XI) o (XI*) se ha seleccionado del siguiente grupo:









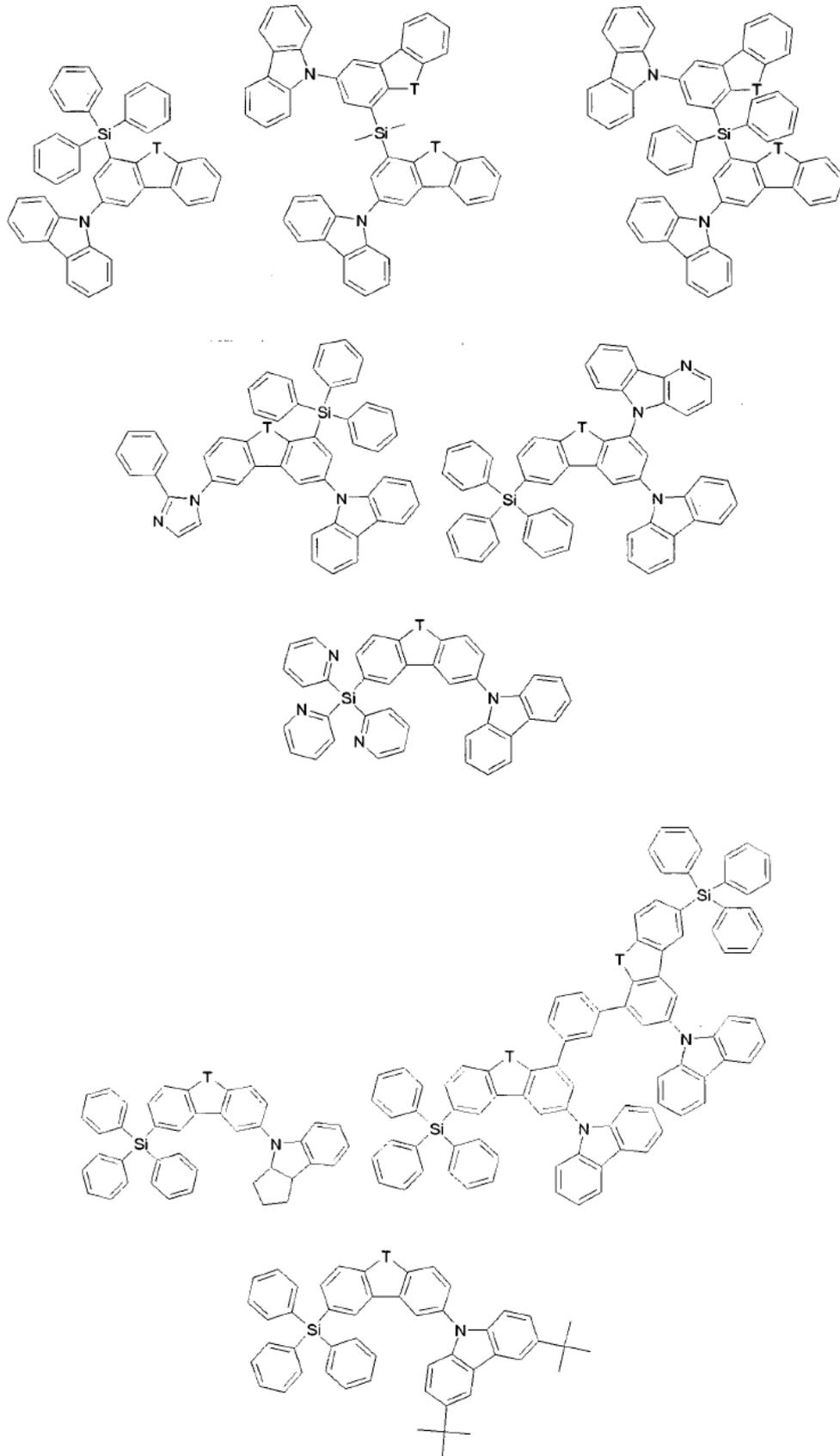
En estos compuestos especialmente preferidos de fórmula general (XI) o (XI*):

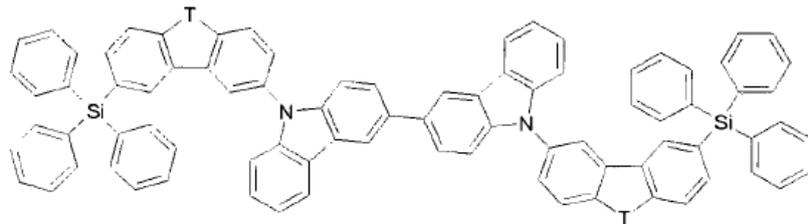
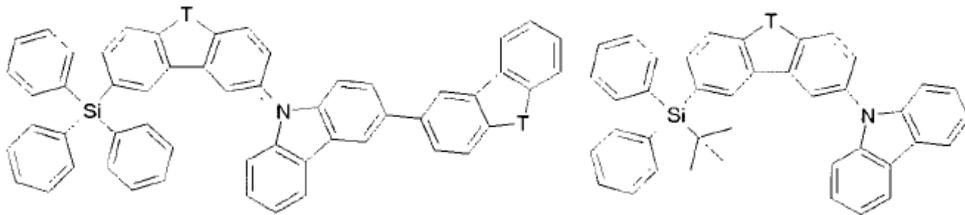
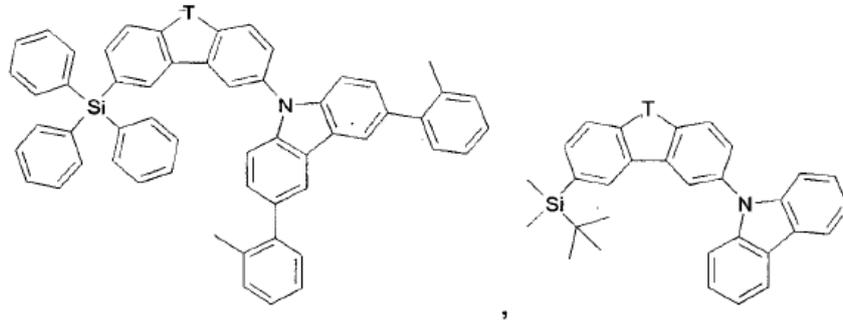
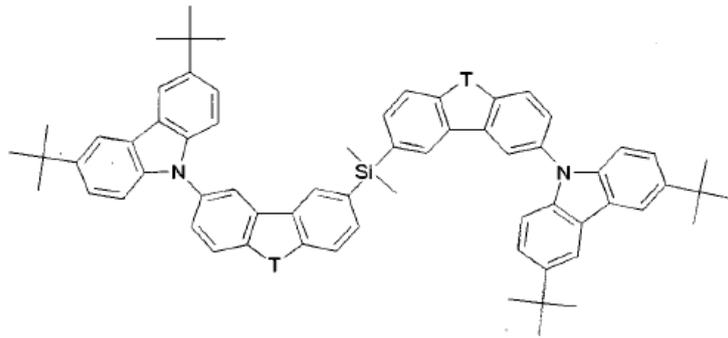
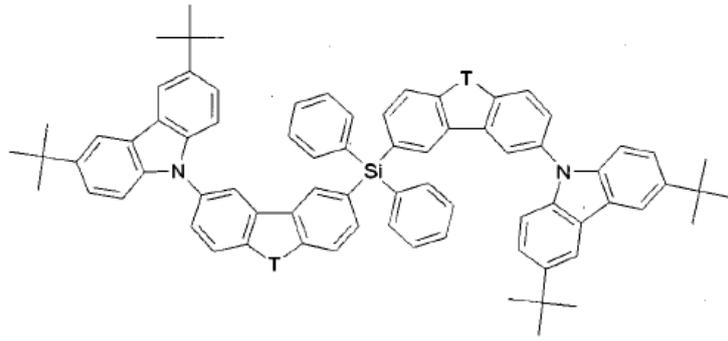
T significa S u O, y

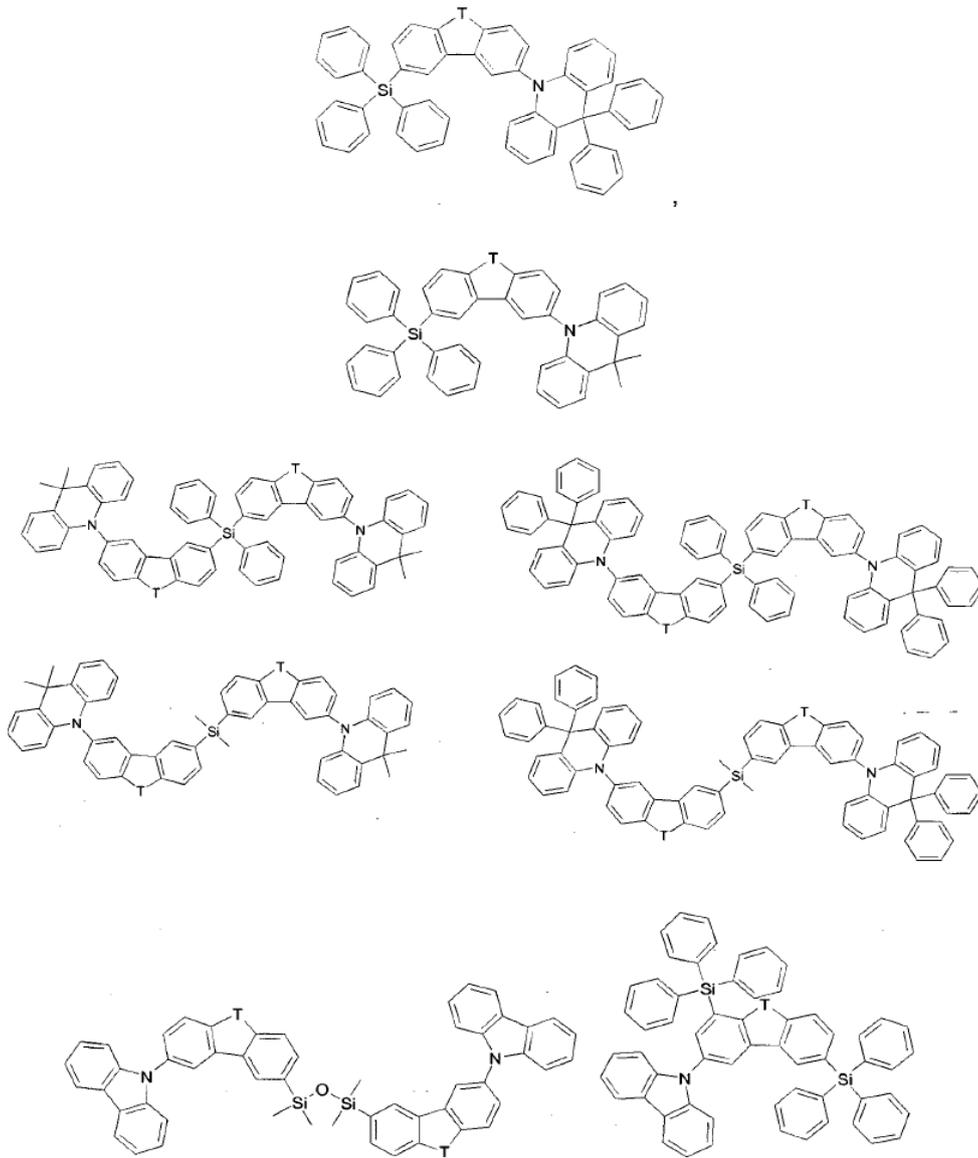
R' significa H o CH₃; y

5 R⁷⁰, R⁷¹, R⁷² significan fenilo, carbazolilo, dibenzofurano o dibenzotiofeno.

Otros compuestos especialmente adecuados de fórmula general (XI) o (XI*) son:

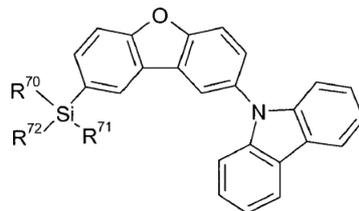






También en estos compuestos especialmente preferidos de fórmula general (XI) o (XI*) T significa O o S, preferiblemente O.

5 Otros compuestos de acuerdo con la invención de fórmula general (XI) o (XI*) corresponden a la fórmula (XII) siguiente



(XII).

En la fórmula general (XII) R⁷⁰, R⁷¹, R⁷² presentan los siguientes significados:

Nº	R ⁷⁰	R ⁷¹	R ⁷²
1	Metilo	Metilo	Etilo
2	Metilo	Metilo	i-Propilo

(continuación)

3	Metilo	Metilo	n-Propilo
4	Metilo	Metilo	n-Butilo
5	Metilo	Metilo	i-Butilo
6	Metilo	Metilo	t-Butilo
7	Metilo	Metilo	n-Pentilo
8	Metilo	Metilo	n-Hexilo
9	Metilo	Metilo	-CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃
10	Metilo	Metilo	n-C ₈ H ₁₇
11	Metilo	Metilo	i-C ₈ H ₁₇
12	Metilo	Metilo	n-C ₁₀ H ₂₁
13	Metilo	Metilo	n-C ₁₂ H ₂₅
16	Metilo	Metilo	n-C ₁₈ H ₃₇
17	Metilo	Metilo	n-C ₃₀ H ₆₁
19	Metilo	Metilo	Ciclohexilo
20	Metilo	Metilo	C(CH ₃) ₂ Ph
21	Metilo	Metilo	-C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂
22	Metilo	Metilo	-CCH ₂ CH(CH ₃)(C ₂ H ₅)
23	Metilo	Metilo	-CH ₂ CH(C ₁₀ H ₂₁) ₂
24	Metilo	Metilo	-CH ₂ CH(C ₁₂ H ₂₅) ₂
25	Metilo	Metilo	-CH ₂ CH ₂ (C ₃ F ₆)CF ₃
26	Metilo	Metilo	-CH ₂ CH ₂ (C ₇ F ₁₀)CF ₃
27	Metilo	Metilo	-CH ₂ CH ₂ (C ₅ F ₁₀)CF ₃
29	Metilo	Metilo	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
30	Metilo	Metilo	Fenilo
31	Metilo	Metilo	2-Bifenilo
32	Metilo	Metilo	p-Tolilo
33	Metilo	Metilo	C ₆ F ₅
34	Metilo	Metilo	3,5-(CF ₃) ₂ Fenilo
35	Metilo	Metilo	-CH ₂ C(CH ₃) ₂ Fenilo
36	Metilo	Metilo	9-Fluorenilo

(continuación)

37	Metilo	Metilo	3,6-Di(terc-butil)-9-fluorenilo
15	Metilo	Metilo	R ⁸⁶
38	Metilo	Metilo	-OMe
39	Metilo	Metilo	-OEt
40	Metilo	Metilo	2,4,6-t-Butilfenoxi
41	Metilo	Metilo	-O-tBu(terc-butoxi)
42	Metilo	Metilo	-OSiEt ₃
43	Metilo	Etilo	Etilo
44	Metilo	Etilo	Fenilo
45	Metilo	Etilo	R ⁸⁶
46	Metilo	n-Propilo	n-Propilo
47	Metilo	n-Propilo	Fenilo
48	Metilo	n-Propilo	R ⁸⁶
49	Metilo	i-Propilo	i-Propilo
50	Metilo	i-Propilo	Fenilo
51	Metilo	i-Propilo	R ⁸⁶
52	Metilo	n-Butilo	n-Butilo
53	Metilo	n-Butilo	Fenilo
54	Metilo	n-Butilo	R ⁸⁶
55	Metilo	i-Butilo	i-Butilo
56	Metilo	i-Butilo	Fenilo
57	Metilo	i-Butilo	R ⁸⁶
58	Metilo	t-Butilo	t-Butilo
59	Metilo	t-Butilo	Fenilo
60	Metilo	t-Butilo	R ⁸⁶
61	Metilo	n-Pentilo	n-Pentilo
62	Metilo	n-Pentilo	n-Hexilo
63	Metilo	n-Pentilo	Fenilo
64	Metilo	n-Pentilo	R ⁸⁶
65	Metilo	n-Hexilo	Hexilo
66	Metilo	n-Hexilo	Fenilo
67	Metilo	n-Hexilo	R ⁸⁶
68	Metilo	n-Heptilo	R ⁸⁶

(continuación)

69	Metilo	n-Octilo	R ⁸⁶
70	Metilo	n-Decilo	R ⁸⁶
71	Metilo	n-C ₁₂ H ₂₅	R ⁸⁶
72	Metilo	n-C ₁₈ H ₃₇	R ⁸⁶
73	Metilo	n-C ₂₂ H ₄₅	R ⁸⁶
74	Metilo	n-C ₃₀ H ₆₁	R ⁸⁶
75	Metilo	Ciclopentilo	Ciclopentilo
76	Metilo	Ciclopentilo	Fenilo
77	Metilo	Ciclopentilo	R ⁸⁶
78	Metilo	Ciclohexilo	Ciclohexilo
79	Metilo	Ciclohexilo	Fenilo
80	Metilo	Ciclohexilo	R ⁸⁶
81	Metilo	-CF ₂ CHF ₂	R ⁸⁶
82	Metilo	-CH ₂ CH ₂ CF ₃	R ⁸⁶
83	Metilo	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	R ⁸⁶
84	Metilo	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	R ⁸⁶
85	Metilo	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃	R ⁸⁶
86	Metilo	Fenilo	Fenilo
87	Metilo	Fenilo	p-Tolilo
89	Metilo	Fenilo	Mesitilo
90	Metilo	Fenilo	R ⁸⁶
91	Metilo	p-Tolilo	p-Tolilo
92	Metilo	p-Tolilo	R ⁸⁶
93	Metilo	Mesitilo	Mesitilo
94	Metilo	Mesitilo	R5
95	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
96	Metilo	Metoxi	Metoxi
97	Metilo	Etoxi	Etoxi
98	Metilo	-OSiEt ₃	-OSiEt ₃
99	Metilo	-O-SiMe ₂ -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₄ CF ₃	-O-SiMe ₂ -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₄ CF ₃
100	Etilo	Etilo	Etilo
101	Etilo	Etilo	n-Propilo
102	Etilo	Etilo	i-Propilo

ES 2 525 757 T3

(continuación)

103	Etilo	Etilo	n-Butilo
104	Etilo	Etilo	i-Butilo
105	Etilo	Etilo	t-Butilo
106	Etilo	Etilo	Fenilo
107	Etilo	Etilo	R5
108	Etilo	Fenilo	Fenilo
109	Etilo	Fenilo	R ⁸⁶
110	Etilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
111	Etilo	Etoxi	Etoxi
112	n-Propilo	n-Propilo	n-Propilo
113	n-Propilo	n-Propilo	Fenilo
114	n-Propilo	n-Propilo	R ⁸⁶
115	n-Propilo	Fenilo	Fenilo
116	n-Propilo	Fenilo	R ⁸⁶
117	n-Propilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
118	i-Propilo	i-Propilo	i-Propilo
119	i-Propilo	i-Propilo	Fenilo
120	i-Propilo	i-Propilo	R ⁸⁶
121	i-Propilo	i-Propilo	2-Bifenilo
122	i-Propilo	i-Propilo	Etoxi
123	i-Propilo	Fenilo	Fenilo
124	i-Propilo	Fenilo	R ⁸⁶
125	i-Propilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
126	n-Butilo	n-Butilo	n-Butilo
127	n-Butilo	n-Butilo	Fenilo
128	n-Butilo	n-Butilo	R ⁸⁶
129	n-Butilo	n-Hexilo	R ⁸⁶
130	n-Butilo	Fenilo	Fenilo
131	n-Butilo	Fenilo	R ⁸⁶
132	n-Butilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
133	sec-Butilo	sec-Butilo	sec-Butilo
134	sec-Butilo	sec-Butilo	Fenilo
135	sec-Butilo	sec-Butilo	R ⁸⁶

(continuación)

136	sec-Butilo	Fenilo	Fenilo
137	sec-Butilo	Fenilo	R ⁸⁶
138	sec-Butilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
139	i-Butilo	i-Butilo	i-Butilo
140	i-Butilo	i-Butilo	n-C ₈ H ₁₇
141	i-Butilo	i-Butilo	n-C ₈ H ₁₇
142	i-Butilo	i-Butilo	Fenilo
143	i-Butilo	i-Butilo	R ⁸⁶
144	i-Butilo	Fenilo	Fenilo
145	i-Butilo	Fenilo	R ⁸⁶
146	i-Butilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
147	t-Butilo	t-Butilo	t-Butilo
148	t-Butilo	t-Butilo	n-C ₈ H ₁₇
149	t-Butilo	t-Butilo	Fenilo
150	t-Butilo	t-Butilo	R ⁸⁶
151	t-Butilo	Fenilo	Fenilo
152	t-Butilo	Fenilo	R5
153	t-Butilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
154	n-Pentilo	n-Pentilo	n-Pentilo
155	n-Pentilo	n-Pentilo	Fenilo
156	n-Pentilo	n-Pentilo	R ⁸⁶
157	n-Pentilo	Fenilo	Fenilo
158	n-Pentilo	Fenilo	R ⁸⁶
159	n-Pentilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
160	Ciclopentilo	Ciclopentilo	Ciclopentilo
161	Ciclopentilo	Ciclopentilo	Fenilo
162	Ciclopentilo	Ciclopentilo	R ⁸⁶
163	Ciclopentilo	Fenilo	Fenilo
164	Ciclopentilo	Fenilo	R ⁸⁶
165	Ciclopentilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
166	n-Hexilo	n-Hexilo	n-Hexilo
167	n-Hexilo	n-Hexilo	Fenilo
168	n-Hexilo	n-Hexilo	R ⁸⁶

(continuación)

169	n-Hexilo	Fenilo	Fenilo
170	n-Hexilo	Fenilo	R ⁸⁶
171	n-Hexilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
172	-CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	-CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	-CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃
173	-CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	-CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	R ⁸⁶
174	-CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	R ⁸⁶	R ⁸⁶
175	t-Hexilo	t-Hexilo	t-Hexilo
176	t-Hexilo	t-Hexilo	R ⁸⁶
177	t-Hexilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
178	n-Heptilo	n-Heptilo	n-Heptilo
179	n-Heptilo	n-Heptilo	R ⁸⁶
180	n-Heptilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
181	n-Octilo	n-Octilo	n-Octilo
182	n-Octilo	n-Octilo	R ⁸⁶
183	n-Octilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
184	i-Octilo	i-Octilo	i-Octilo
185	i-Octilo	i-Octilo	R ⁸⁶
186	i-Octilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
187	n-Nonilo	n-Nonilo	n-Nonilo
188	n-Nonilo	n-Nonilo	R ⁸⁶
189	n-Nonilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
190	Ciclohexilo	Ciclohexilo	Ciclohexilo
191	Ciclohexilo	Ciclohexilo	R ⁸⁶
192	Ciclohexilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
193	Ciclooctilo	Ciclooctilo	Ciclooctilo
194	Ciclooctilo	Ciclooctilo	R ⁸⁶
195	Ciclooctilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
196	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁
197	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁	R ⁸⁶
198	n-C ₁₀ H ₂₁	R ⁸⁶	R ⁸⁶
199	n-C ₁₁ H ₂₃	n-C ₁₁ H ₂₃	n-C ₁₁ H ₂₃
200	n-C ₁₁ H ₂₃	n-C ₁₁ H ₂₃	R ⁸⁶
201	n-C ₁₁ H ₂₃	R ⁸⁶	R ⁸⁶

(continuación)

202	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅
203	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	R ⁸⁶
204	n-C ₁₂ H ₂₅	R ⁸⁶	R ⁸⁶
205	n-C ₁₄ H ₂₉	n-C ₁₄ H ₂₉	n-C ₁₄ H ₂₉
206	n-C ₁₄ H ₂₉	n-C ₁₄ H ₂₉	R ⁸⁶
207	n-C ₁₄ H ₂₉	R ⁸⁶	R ⁸⁶
208	n-C ₁₆ H ₃₃	n-C ₁₆ H ₃₃	n-C ₁₆ H ₃₃
209	n-C ₁₆ H ₃₃	n-C ₁₆ H ₃₃	R ⁸⁶
210	n-C ₁₆ H ₃₃	R ⁸⁶	R ⁸⁶
211	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	R ⁸⁶
212	n-C ₁₈ H ₃₇	R ⁸⁶	R ⁸⁶
213	n-C ₁₈ H ₃₇	OEt	OEt
214	n-C ₁₈ H ₃₇	R ⁸⁶	OMe
215	n-C ₂₀ H ₄₁	n-C ₂₀ H ₄₁	n-C ₂₀ H ₄₁
216	n-C ₂₀ H ₄₁	n-C ₂₀ H ₄₁	R ⁸⁶
217	n-C ₂₀ H ₄₁	R ⁸⁶	R ⁸⁶
218	n-C ₂₂ H ₄₅	n-C ₂₂ H ₄₅	n-C ₂₂ H ₄₅
219	n-C ₂₂ H ₄₅	n-C ₂₂ H ₄₅	R ⁸⁶
220	n-C ₂₂ H ₄₅	R ⁸⁶	R ⁸⁶
221	n-C ₂₆ H ₅₃	n-C ₂₆ H ₅₃	n-C ₂₆ H ₅₃
222	n-C ₂₆ H ₅₃	n-C ₂₆ H ₅₃	R ⁸⁶
223	n-C ₂₆ H ₅₃	R ⁸⁶	R ⁸⁶
224	n-C ₃₀ H ₆₁	n-C ₃₀ H ₆₁	n-C ₃₀ H ₆₁
225	n-C ₃₀ H ₆₁	n-C ₃₀ H ₆₁	R ⁸⁶
226	n-C ₃₀ H ₆₁	R ⁸⁶	R ⁸⁶
227	-CH ₂ -ciclohexilo	-CH ₂ -ciclohexilo	R ⁸⁶
228	-CH ₂ CH ₂ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
229	-CH ₂ CH ₂ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ CF ₃	R ⁸⁶
230	-CH ₂ CH ₂ CF ₃	R ⁸⁶	R ⁸⁶
231	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃
232	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	R ⁸⁶
233	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	R ⁸⁶	R ⁸⁶
234	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃

(continuación)

235	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃	R ⁸⁶
236	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃	R ⁸⁶	R ⁸⁶
237	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃
238	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃	R ⁸⁶
239	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃	R ⁸⁶	R ⁸⁶
240	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₉ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₉ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₉ CF ₃
241	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₉ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₉ CF ₃	R ⁸⁶
242	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₉ CF ₃	R ⁸⁶	R ⁸⁶
243	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₁₁ CF ₃	-CF ₂ CH ₂ (CF ₂) ₁₁ CF ₃	-CF ₂ CH ₂ (CF ₂) ₁₁ CF ₃
244	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₁₁ CF ₃	-CF ₂ CH ₂ (CF ₂) ₁₁ CF ₃	R ⁸⁶
245	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₁₁ CF ₃	R ⁸⁶	R ⁸⁶
246	-CF ₂ CHF ₂	-CF ₂ CHF ₂	-CF ₂ CHF ₂
247	-CF ₂ CHF ₂	-CF ₂ CHF ₂	R ⁸⁶
248	-CF ₂ CHF ₂	R ⁸⁶	R ⁸⁶
249	-(CF ₂) ₃ CHF ₂	-(CF ₂) ₃ CHF ₂	-(CF ₂) ₃ CHF ₂
250	-(CF ₂) ₃ CHF ₂	-(CF ₂) ₃ CHF ₂	R ⁸⁶
251	-(CF ₂) ₃ CHF ₂	R ⁸⁶	R ⁸⁶
14	Fenilo	Fenilo	Fenilo
252	Fenilo	Fenilo	p-Tolilo
253	Fenilo	Fenilo	m-Tolilo
254	Fenilo	Fenilo	o-Tolilo
255	Fenilo	Fenilo	2-Xililo
256	Fenilo	Fenilo	5-Xililo
257	Fenilo	Fenilo	Mesitilo
258	Fenilo	Fenilo	9-Fluorenilo
18	Fenilo	Fenilo	R ⁸⁶
259	Fenilo	Fenilo	-O-tBu (terc-butoxi)
260	Fenilo	p-Tolilo	p-Tolilo
261	Fenilo	m-Tolilo	m-Tolilo
262	Fenilo	o-Tolilo	o-Tolilo
263	Fenilo	2-Xililo	2-Xililo
264	Fenilo	5-Xililo	5-Xililo
265	Fenilo	Mesitilo	Mesitilo

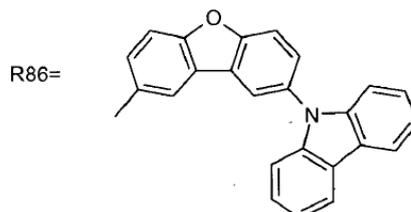
(continuación)

266	Fenilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
267	Fenilo	Etoxi	Etoxi
268	p-Tolilo	p-Tolilo	p-Tolilo
269	p-Tolilo	p-Tolilo	R ⁸⁶
270	p-Tolilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶
271	m-Tolilo	m-Tolilo	m-Tolilo
272	m-Tolilo	m-Tolilo	R ⁸⁶
273	o-Tolilo	o-Tolilo	o-Tolilo
274	o-Tolilo	o-Tolilo	R ⁸⁶
275	2-Xililo	2-Xililo	2-Xililo
276	2-Xililo	2-Xililo	R ⁸⁶
277	5-Xililo	5-Xililo	5-Xililo
278	5-Xililo	5-Xililo	R ⁸⁶
279	Mesitilo	Mesitilo	Mesitilo
280	Mesitilo	Mesitilo	R ⁸⁶
281	C ₆ F ₅	C ₆ F ₅	C ₆ F ₅
282	C ₆ F ₅	C ₆ F ₅	R ⁸⁶
283	C ₆ F ₅	R ⁸⁶	R ⁸⁶
284	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶
285	R ⁸⁶	Etoxi	Etoxi
286	R ⁸⁶	n-Butoxi	n-Butoxi
287	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metoxi
288	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Etoxi
289	R ⁸⁶	R ⁸⁶	OSiM ₃
290	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-(CH ₂) ₁₁ O-(CH ₂) ₂ OCH ₃
291	Metoxi	Metoxi	Metoxi
292	Etoxi	Etoxi	Etoxi
293	i-Propoxi	i-Propoxi	i-Propoxi
294	t-Butoxi	t-Butoxi	t-Butoxi
295	OSiM ₃	OSiM ₃	OSiM ₃
296		Ciclobutilo	Metilo
297		Ciclobutilo	R ⁸⁶
298		Ciclobutilo	p-Metoxifenilo

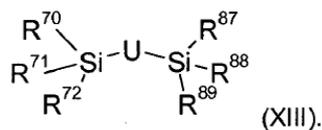
(continuación)

299	Ciclopentilo	Metilo
300	Ciclopentilo	R ⁸⁶
301	Ciclohexilo	Metilo
302	Ciclohexilo	R ⁸⁶

En esta tabla R⁸⁶ es



- 5 Compuestos especialmente preferidos en los que dos unidades de fórmula general (XI) y/o (XI*) están puenteados entre sí por un puente lineal o ramificado, saturado o insaturado interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo o puenteados entre sí por O, estando unido este puente en las fórmulas generales (XI) y/o (XI*) respectivamente en lugar de R⁷¹ a los átomos de Si, corresponden a la fórmula general (XIII)



- 10 En la fórmula (XIII) U, R⁷⁰, R⁷¹, R⁷², R⁸⁷, R⁸⁸ y R⁸⁹ presentan los siguientes significados:

Nº	R70	R71	R72	R87	R88	R89	U
303	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R5	R ⁸⁶	-CH ₂ -
304	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-CH ₂ -
305	R ⁸⁶	-CH ₂ -					
306	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R5	R ⁸⁶	-C ₂ H ₄ -
307	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-C ₂ H ₄ -
308	R ⁸⁶	-C ₂ H ₄ -					
309	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-C ₃ H ₆ -
310	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-C ₃ H ₆ -
311	R ⁸⁶	-C ₃ H ₆ -					
312	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-C ₄ H ₈ -
313	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-C ₄ H ₈ -

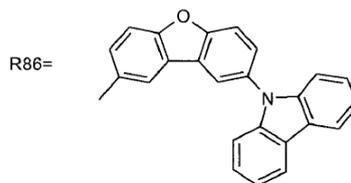
(continuación)

314	R ⁸⁶	-C ₄ H ₈ -					
315	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-C ₆ H ₁₂ -
316	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-C ₆ H ₁₂ -
317	R ⁸⁶	-C ₆ H ₁₂ -					
318	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-C ₈ H ₁₆ -
319	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-C ₈ H ₁₆ -
320	R ⁸⁶	-C ₈ H ₁₆ -					
321	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-C ₉ H ₁₈ -
322	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-C ₉ H ₁₈ -
323	R ⁸⁶	-C ₉ H ₁₈ -					
324	R ⁸⁶	-CH(C ₈ H ₁₇)CH ₂ -					
325	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-C ₂ H ₄ (CF ₂) ₈ C ₂ H ₄ -
326	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-C ₂ H ₄ (CF ₂) ₈ C ₂ H ₄ -
327	R ⁸⁶	-C ₂ H ₄ (CF ₂) ₈ C ₂ H ₄ -					
328	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-C≡C-
329	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-C≡C-
330	R ⁸⁶	-C≡C-					
331	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-1,4-(CH ₂) ₂ -fenil-(CH ₂) ₂ -
332	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-1,4-(CH ₂) ₂ -fenil-(CH ₂) ₂ -
333	R ⁸⁶	-1,4-(CH ₂) ₂ -fenil-(CH ₂) ₂ -					
334	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-1,4-(CH ₂) ₂ -fenil-(CH ₂) ₂ -
335	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-1,4-(CH ₂) ₂ -fenil-(CH ₂) ₂ -
336	R ⁸⁶	-1,4-(CH ₂) ₂ -fenil-(CH ₂) ₂ -					
337	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-1,4-(CH ₂) ₃ -fenil-(CH ₂) ₃ -
338	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-1,4-(CH ₂) ₃ -fenil-(CH ₂) ₃ -
339	R ⁸⁶	-1,4-(CH ₂) ₃ -fenil-(CH ₂) ₃ -					
340	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-1,4-(CH ₂) ₃ -fenil-(CH ₂) ₃ -
341	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-1,4-(CH ₂) ₃ -fenil-(CH ₂) ₃ -
342	R ⁸⁶	-1,4-(CH ₂) ₃ -fenil-(CH ₂) ₃ -					
343	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-1,4-fenil-
344	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-1,4-fenil-
345	R ⁸⁶	-1,4-fenil-					
346	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-1,3-fenil-

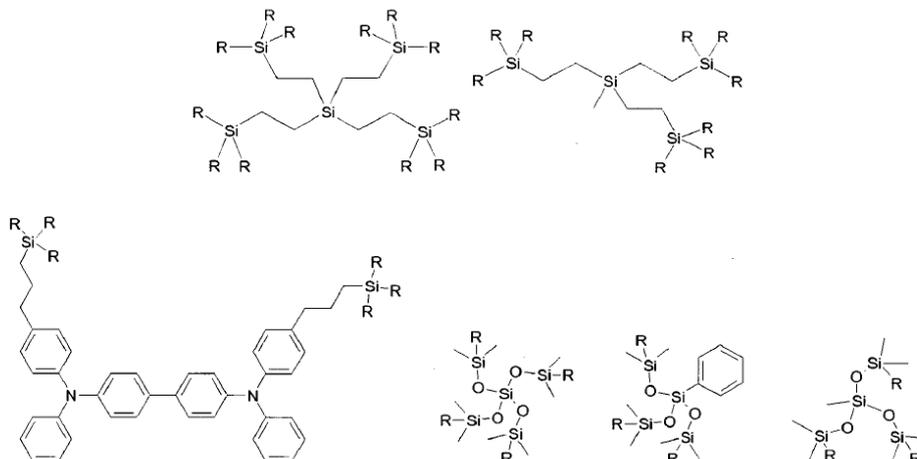
(continuación)

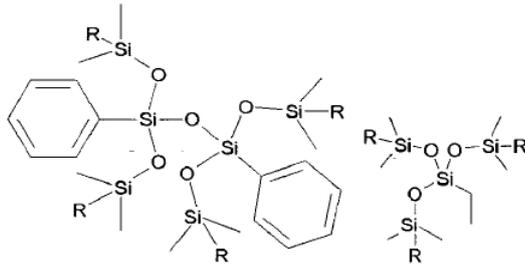
347	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-1,3-fenil-
348	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-1,3-fenil-
28	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-O-
349	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-O-
350	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-O-Si(CH ₃) ₂ -O-
351	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-O-Si(CH ₃)(Ph)-O-
352	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-O-Si(CH ₃) ₂ -O-Si(CH ₃) ₂ -O-
353	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	Metilo	Metilo	R ⁸⁶	-O-Si(CH ₃) ₂ -O-Si(CH ₃) ₂ -O-Si(CH ₃) ₂ -O-
354	Metilo	-OSiMe ₃	R ⁸⁶	Metilo	-OSiMe ₃	R ⁸⁶	-O-
355	Metilo	Fenilo	R ⁸⁶	Metilo	Fenilo	R ⁸⁶	-O-
356	i-Propilo	i-Propilo	R ⁸⁶	i-Propilo	i-Propilo	R ⁸⁶	-O-
357	Ciclopentilo	Ciclopentilo	R ⁸⁶	Ciclopentilo	Ciclopentilo	R ⁸⁶	-O-
358	Metilo	Fenilo	R ⁸⁶	Fenilo	Fenilo	R ⁸⁶	-O-
359	Metilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	Fenilo	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-O-
360	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-O-

En esta tabla

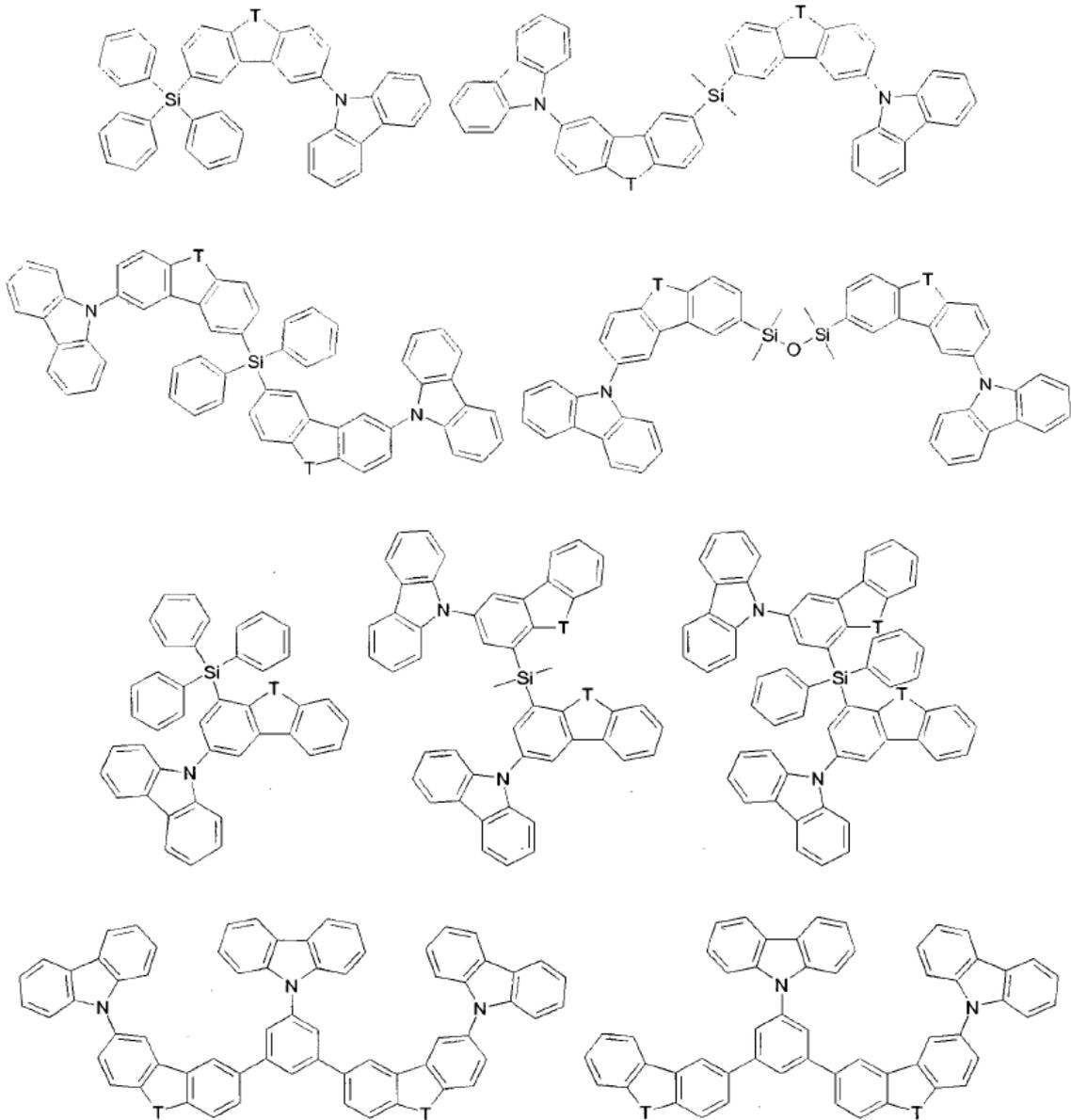


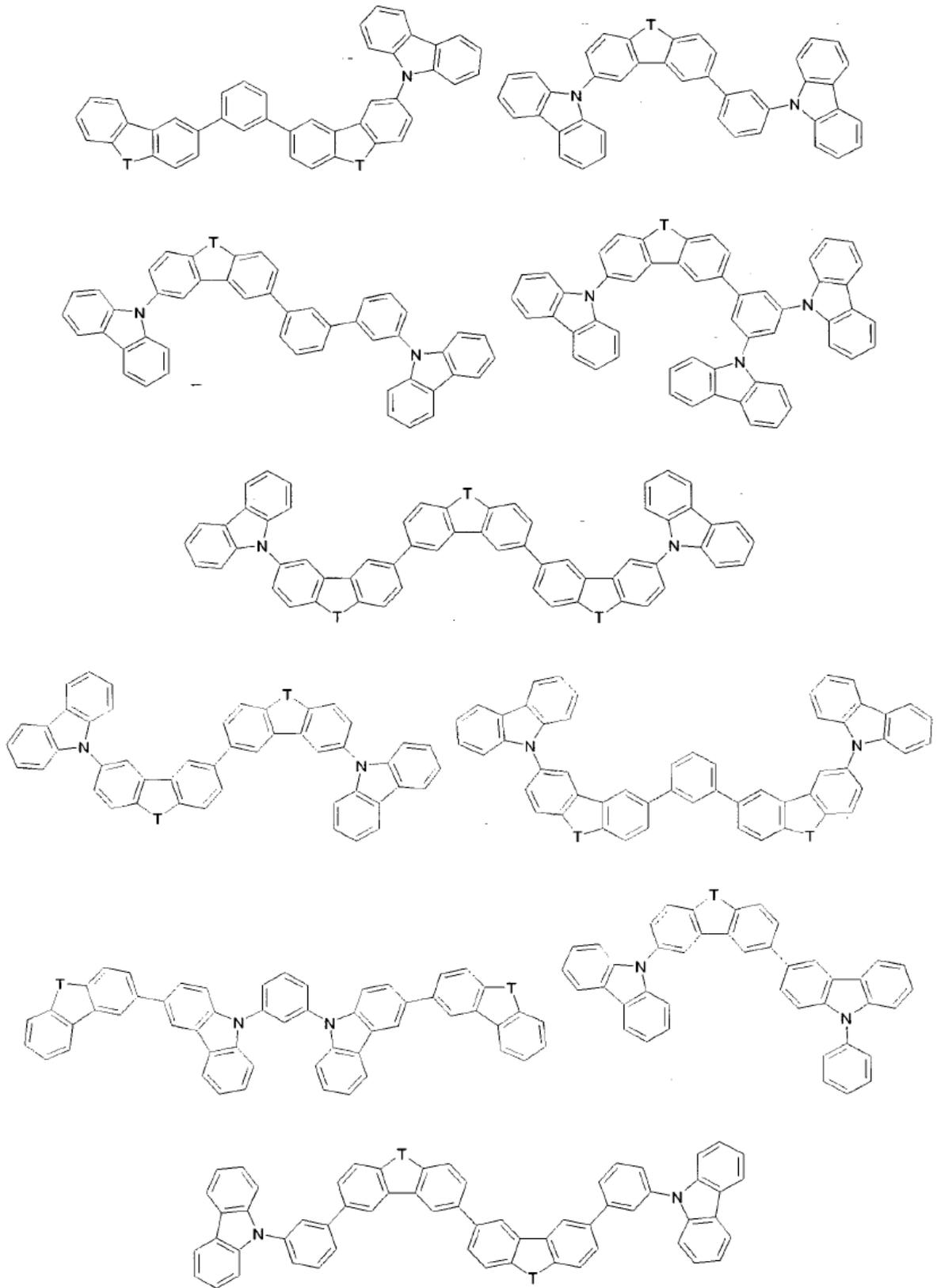
- 5 Se citan a continuación otros compuestos adecuados de fórmulas (XI) y/o (XI*). En estas R significada respectivamente independientemente unos de otros Me, fenilo o R⁸⁶, siendo al menos un resto R R⁸⁶.

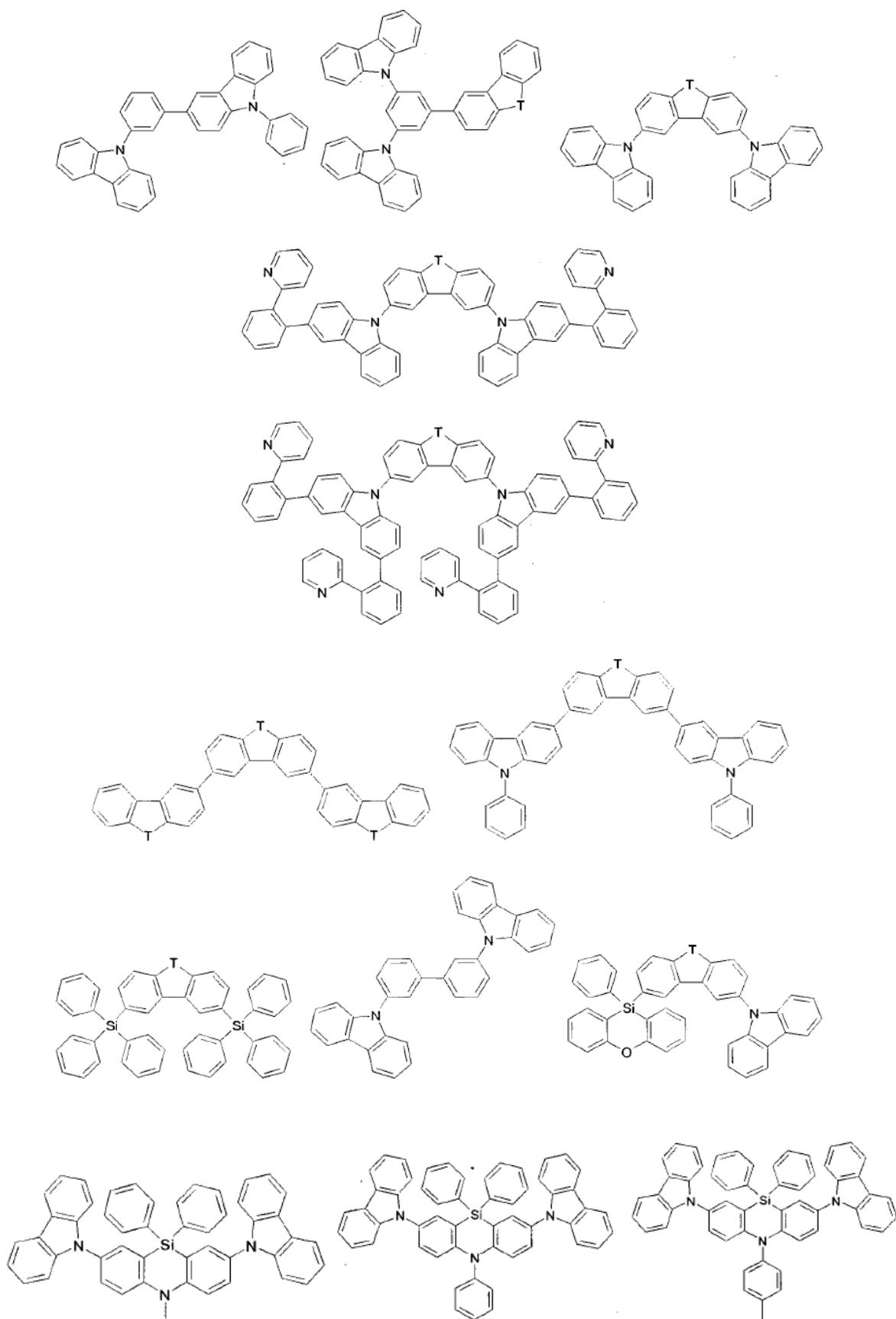




5 En una forma de realización muy especialmente preferida la presente invención se refiere a un OLED que contiene además de al menos un complejo de metal-carbeno de fórmula general (I) al menos un compuesto de fórmula general (X), tratándose el compuesto de fórmula (X) con muy especial preferencia de al menos uno de los compuestos que se citan a continuación:







En los compuestos citados previamente T significa O o S, preferiblemente O. Si aparece más de un T en la molécula, todos los grupos T presentan el mismo significado.

Además de los compuestos de fórmula (X) se pueden usar según la presente invención también materiales reticulados o poliméricos que comprendan unidades de repetición que se basan en la fórmula general (X) en forma reticulada o polimerizada junto con al menos un complejo de metal-carbeno de fórmula general (I). Estos se usan – como los compuestos de fórmula general (X) – preferiblemente como materiales de matriz.

5 Los materiales reticulados o poliméricos presentan una solubilidad sobresaliente en disolventes orgánicos, notables propiedades de formación de película y temperaturas de transición vítrea relativamente altas. Adicionalmente se pueden observar altas movilidades de portador de carga, altas estabilidades de emisión de color y prolongados tiempos de operación de los correspondientes componentes, si se usan materiales reticulados o poliméricos según la presente invención en diodos orgánicos de emisión de luz (OLED).

10 Los materiales reticulados o polimerizados son adecuados especialmente como recubrimientos o en películas finas, ya que son térmica y mecánicamente estables y se encuentran relativamente ausentes de defectos.

Los materiales reticulados o polimerizados que comprenden unidades de repetición que se basan en la fórmula general (X) se pueden preparar mediante un procedimiento que comprende las etapas (a) y (b):

15 (a) preparación de un compuesto reticulable o polimerizable de fórmula general (X) en la que al menos uno de los a'' restos R^{55} o al menos uno de los b' restos R^{56} signifique un grupo reticulable o polimerizable unido por un espaciador, y

(b) reticulación o polimerización del compuesto obtenido de la etapa (a) de fórmula general (X).

20 Los materiales reticulados o polimerizados pueden tratarse de homopolímeros, es decir, presentan exclusivamente unidades de fórmula general (X) en forma reticulada o polimerizada. Se puede tratar también de copolímeros, es decir, además de las unidades de fórmula general (X) se encuentran otros monómeros, por ejemplo, monómeros con propiedades conductoras de huecos y/o conductoras de electrones, en forma reticulada o polimerizada.

25 En una forma de realización preferida adicional del OLED de acuerdo con la invención, este contiene una capa de emisión que comprende al menos un complejo de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I), al menos un material de matriz según la fórmula (X), y dado el caso al menos otro material de matriz de transporte de huecos.

30 Los OLED de acuerdo con la invención se pueden usar en todos los dispositivos en los que es de utilidad la electroluminiscencia. Dispositivos adecuados se seleccionan preferiblemente de monitores de visualización portátiles y medios de iluminación. La presente invención se refiere por tanto también a un dispositivo seleccionado del grupo constituido por monitores de visualización estacionarios y monitores de visualización móviles y medios de iluminación que contienen un OLED de acuerdo con la invención.

35 Monitores de visualización estacionarios son, por ejemplo, monitores de visualización de ordenadores, televisiones, monitores de visualización en impresoras, aparatos de cocina así como en paneles publicitarios, iluminación y paneles indicadores. Monitores de visualización portátiles son, por ejemplo, monitores de visualización en teléfonos móviles, ordenadores portátiles, cámaras digitales, equipos mp-3, smartphones, vehículos así como en indicaciones en autobuses y trenes.

Adicionalmente se pueden usar los complejos de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I) en OLED con estructura inversa. Se prefiere usar los complejos de acuerdo con la invención en estos OLED inversos de nuevo en la capa de emisión de luz. La estructura de OLED inversos y los materiales usados normalmente en estos son conocidos por el especialista en la técnica.

40 Un objeto adicional de la presente invención es un OLED blanco que contiene al menos un complejo de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula general (I). En una forma de realización preferida se usa el complejo de metal-carbeno de fórmula general (I) en el OLED blanco como material emisor. Se han citado previamente formas de realización preferidas del complejo de metal-carbeno de fórmula general (I). Además del al menos un complejo de metal-carbeno de fórmula general (I) el OLED blanco puede

45 (i) contener al menos un compuesto de fórmula (X). El compuesto de fórmula (X) se usa preferiblemente como material de matriz. Se citaron previamente compuestos preferidos de fórmula (X); y/o

(ii) contener al menos un compuesto de fórmula (VII) y/o (IX). Los compuestos de fórmula (VII) y/o (IX) se usan preferiblemente como material de transporte de electrones. Se citaron previamente compuestos preferidos de fórmulas (VII) y (IX).

50 Para producir luz blanca debe producirse la luz OLED que cubra todo el intervalo visible del espectro. Normalmente los emisores orgánicos emiten sin embargo solo en una parte limitada del espectro visible –son por tanto cromáticos. La luz blanca puede generarse mediante la combinación de distintos emisores. Normalmente se combinan emisores rojos, verdes y azules. En el estado de la técnica se conocen sin embargo también otros procedimientos para la

configuración de OLED blancos, por ejemplo, el enfoque Triplett-Harvesting. Son conocidos por el especialista en la técnica estructuras adecuadas para OLED blancos, o bien procedimientos para la configuración de OLED blancos.

5 En una forma de realización de un OLED blanco se disponen en capas unos sobre otros varios colorantes en la capa de emisión de luz de un OLED y se combinan (dispositivo en capas). Esto puede conseguirse mediante mezclado de todos los colores o mediante una conexión en serie de distintas capas coloreadas. La expresión "OLED en capas" y formas de realización adecuadas son conocidas por el especialista en la técnica.

10 Por lo general las distintas capas presentan los siguientes espesores: ánodo (2) de 500 a 5000 Å (Angstrom), preferiblemente de 1000 a 2000 Å; capa de transporte de huecos (3) de 50 a 1000 Å, preferiblemente de 200 a 800 Å, o bien una capa de emisión de luz que contiene una mezcla de distintos emisores (4): de 10 a 1000 Å, preferiblemente de 100 a 800 Å, o varias capas de emisión de luz unas tras otras, en donde cada uno contiene individualmente otro emisor (4a,b,c,...): respectivamente de 10 a 1000 Å, preferiblemente respectivamente de 50 a 600 Å, capa de transporte de electrones (5) de 50 a 1000 Å, preferiblemente de 200 a 800 Å, cátodo (6) de 200 a 10.000 Å, preferiblemente de 300 a 5000 Å.

15 En una forma de realización adicional de un OLED blanco se aplican varios OLED de colores diferentes unos sobre otros (dispositivo apilado). Para las pilas de dos OLED se usa una denominada capa de carga-generación (capa CG). Esta capa CG puede estar constituida, por ejemplo, por una capa de transporte n-dopada eléctricamente y por una capa de transporte p-dopada eléctricamente. La expresión "OLED apilado" y formas de realización adecuadas son conocidas por el especialista en la técnica.

20 Por lo general las distintas capas presentan los siguientes espesores: ánodo (2) de 500 a 5000 Å (Angstrom), preferiblemente de 1000 a 2000 Å; primera capa de transporte de huecos (3) de 50 a 1000 Å, preferiblemente de 200 a 800 Å, primera capa de emisión de luz (4) de 10 a 1000 Å, preferiblemente de 50 a 600 Å, primera capa de transporte de electrones (5) de 50 a 1000 Å, preferiblemente de 200 a 800 Å, capa n-dopada eléctricamente de 50 a 1000 Å, preferiblemente de 100 a 800 Å, capa p-dopada eléctricamente de 50 a 1000 Å, preferiblemente de 100 a 800 Å, segunda capa de transporte de huecos (3) de 50 a 1000 Å, preferiblemente de 200 a 800 Å, segunda capa de emisión de luz (4) de 10 a 1000 Å, preferiblemente de 50 a 600 Å, segunda capa de transporte de electrones (5) de 50 a 1000 Å, preferiblemente de 200 a 800 Å, capa n-dopada eléctricamente de 50 a 1000 Å, preferiblemente de 100 a 800 Å, capa p-dopada eléctricamente de 50 a 1000 Å, preferiblemente de 100 a 800 Å, tercera capa de transporte de huecos (3) de 50 a 1000 Å, preferiblemente de 200 a 800 Å, tercera capa de emisión de luz (4) de 10 a 1000 Å, preferiblemente de 50 a 600 Å, tercera capa de transporte de electrones (5) de 50 a 1000 Å, preferiblemente de 200 a 800 Å, cátodo (6) de 200 a 10.000 Å, preferiblemente de 300 a 5000 Å.

En realizaciones adicionales de este "concepto de dispositivo apilado" se pueden apilar también solo dos OLED o se pueden apilar más de tres OLED.

35 En una realización adicional de OLED blanco se pueden combinar también los dos conceptos citados para la generación de luz blanca. Por ejemplo, se puede apilar un OLED monocolor (por ejemplo, azul) con un OLED recubierto de varios colores (por ejemplo rojo-verde). Se pueden plantear otras combinaciones de ambos conceptos y son conocidos por el especialista en la técnica.

40 El complejo de metal-carbeno de acuerdo con la invención de fórmula (I) se puede usar a este respecto en cualquiera de las capas citadas previamente en OLED blanco. En una forma de realización preferida se usa este en una o varias o todas la(s) capa(s) de emisión de luz del OLED, variando la estructura del complejo de metal-carbeno de acuerdo con la invención en función del uso del complejo. Previamente se han citado igualmente componentes adecuados y preferidos para las demás capas de OLED blanco o materiales adecuados como material de matriz en la o en las capa(s) de emisión de luz y materiales de matriz preferidos.

45 La presente invención se refiere adicionalmente a un componente electrónico orgánico, preferiblemente un diodo orgánico de emisión de luz (OLED), célula fotovoltaica orgánica (OPV), transistor de efecto de campo orgánico (OFET) o célula electroquímica de emisión de luz (LEEC), que contiene al menos un complejo de metal-carbeno de fórmula general (I) de acuerdo con la invención.

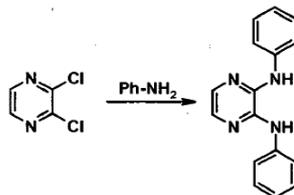
Ejemplos

50 Los siguientes ejemplos, de forma particular los procedimientos, materiales, condiciones, parámetros de proceso, equipos y similares indicados en los ejemplos deben soportar la presente invención, pero sin limitar la extensión de la presente invención.

Todos los ensayos se realizan en atmósfera protectora.

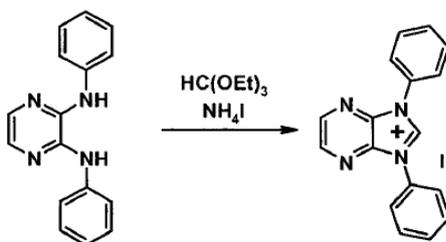
Los datos de % y relaciones citados en los siguientes ejemplos son –en tanto no se indique otro cosa, % en peso y relaciones en peso.

Ejemplo 1:

2,3-Bis(N-fenilamino)pirazina

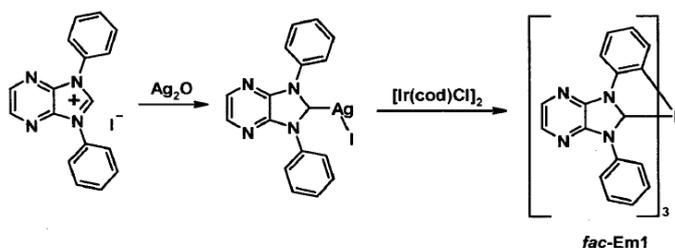
5 Se agita durante la noche una mezcla de 2,3-dicloropirazina (10,0 g, 67 mmol) en anilina (35,3 ml, 376 mmol) a 105° C. Tras enfriamiento a 80° C se añade agua (100 ml). Se ajusta con sosa cáustica al 50% a pH 11 y se extrae con diclorometano y acetato de etilo. Se concentran las fases orgánicas reunidas hasta sequedad y se purifica el producto bruto por cromatografía en columna (gel de sílice, n-hexano/acetato de etilo 4:1). Rendimiento: 16,2 g (92%).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 6,27 (s a, 2H), 7,00 (m_c, 2H), 7,26-7,30 (m, 8H), 7,72 (s, 2H).

Yoduro de 1,3-difenilpirazinoimidazolio

10 Se adiciona a una mezcla de 2,3-bis(N-fenilamino)pirazina (15,5 g, 59 mmol) en ortoformiato de trietilo (100 ml) yoduro de amonio (17,1 g, 118 mmol) y se agita durante la noche a 80° C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se separa el sólido por filtración con succión, se lava con éter de petróleo y se seca en estufa de vacío a 70° C. Rendimiento: 19,5 g (82%).

15 RMN ¹H (d₆-DMSO, 500 MHz): δ = 7,77 (m_c, 2H), 7,84 (m_c, 4H), 8,03-8,08 (m, 4H), 9,08 (s, 2H), 11,20 (s, 1H).

Complejo fac-Em1:

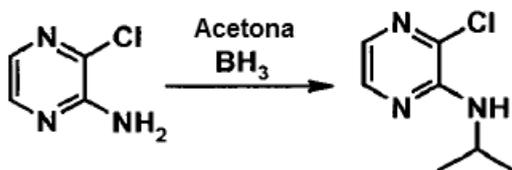
20 Se adiciona a una suspensión de yoduro de 1,3-difenilpirazinoimidazolio (1,6 g, 4,0 mmol) en dioxano (95 ml) tamiz molecular (14 g) y óxido de plata (I) (742 mg, 3,2 mmol) y se agita durante la noche a temperatura ambiente. A continuación se incorpora una solución de dímero de cloro-(1,5-ciclooctadien)-iridio (I) (269 mg, 0,4 mmol) en o-xileno (130 ml). Se agitó la mezcla durante la noche a reflujo. Tras enfriamiento a 80° C se separa el residuo por filtración con succión y se lava con o-xileno. Se concentran los filtrados reunidos hasta sequedad y se disuelve el residuo a 75° C en tolueno (40 ml). Se concentra la solución y se deja reposar durante la noche a temperatura ambiente. Se separa el residuo por filtración, se lava con ciclohexano y se seca en estufa de vacío a 65° C. Rendimiento: 0,8 g (95%).

25 RMN ¹H (d₆-DMSO, 500 MHz, 100°C): δ = 6,51 -6,59 (m, 9H), 6,70 (m_c, 3H), 6,81 (m_c, 3H), 6,90 (m a, 6H), 7,09 (m_c, 3H), 8,16 (d, 3H), 8,42 (d, 3H), 8,66 (dd, 3H).

Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

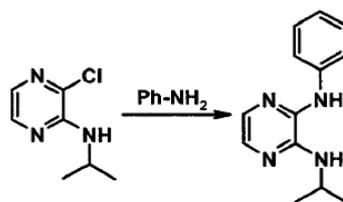
λ_{max} = 474 nm, CIE: (0,16; 0,24), QA = 93%

30 **Ejemplo 2:**

2-N-Isopropilamino-3-cloropirazina

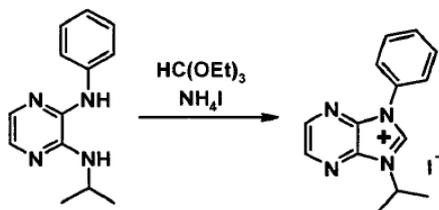
Se adiciona a una solución de 2-amino-3-cloropirazina (2,7 g, 20,8 mmol) en diclorometano (54 ml) y ácido acético (27 ml) a 1° C acetona (4,1 ml, 56,3 mmol) y complejo de borano-dimetilsulfuro (2,2 ml, 22,9 mmol) y se agita durante la noche a temperatura ambiente. Se incorpora una segunda porción de complejo de borano-dimetilsulfuro (0,8 ml) a 1° C y se agita la mezcla de nuevo durante la noche a temperatura ambiente. A continuación se incorpora una tercera porción de complejo de borano-dimetilsulfuro (0,6 ml) y acetona (1,0 ml) a 1° C y se agita la mezcla de nuevo durante la noche a temperatura ambiente. Se ajusta la solución a < 10° C con agua amoniacal (38 ml) a pH 9. Se separa la fase orgánica y se lava con agua. Tras secado en sulfato de sodio se concentra la solución y se deja reposar durante la noche. Se separa el precipitado que se genera por filtración y se lava con un poco de diclorometano. Se concentran los filtrados reunidos hasta sequedad y se seca en estufa de vacío a 40° C. Rendimiento: 2,3 g (64%).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1,22 (d, 6H), 4,16 (sept, 1H), 5,00 (s a, 1H), 7,46 (d, 1H), 7,88 (d, 1H).

2-N-Fenilamino-3-N-isopropilaminopirazina

Se agita una mezcla de 2-isopropilamino-3-cloropirazina (5,1 g, 30 mmol) en anilina (9 ml, 99 mmol) a 125° C durante la noche. Tras enfriamiento a 90° C se incorpora agua. Se incorpora diclorometano a temperatura ambiente y se ajusta la solución con agua amoniacal a pH 9. Se separa la fase orgánica, se lava con agua, se seca en sulfato de sodio y se concentra hasta sequedad. Se purifica el producto bruto por cromatografía en columna (gel de sílice, tolueno/acetato de etilo 8:1). Rendimiento: 4,6 g (68%).

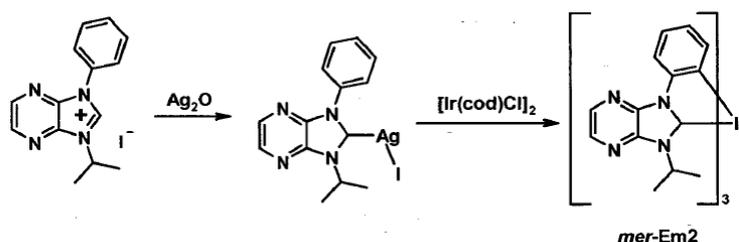
RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1,23 (d, 6H), 4,15 (s a, 1H), 4,18 (sept, 1H), 5,95 (s a, 1H), 6,96-7,02 (m, 1H), 7,23-7,32 (m, 4H), 7,45 (d, 1H), 7,64 (d, 1H).

Yoduro de 1-fenil-3-isopropil pirazinaimidazolio

Se adiciona a una mezcla de 2-N-fenilamino-3-N-isopropilaminopirazina (1,2 g, 5,2 mmol) en ortoformiato de trietilo (6 ml) yoduro de amonio (0,8 g, 5,7 mmol) y se agita durante la noche a 80° C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se separa el sólido por filtración con succión, se lava con un poco de etanol y éter de petróleo y se seca en estufa de vacío a 50° C. Rendimiento: 1,1 g (60%).

RMN ¹H (d₆-DMSO, 500 MHz): δ = 1,76 (d, 6H), 5,23 (sept, 1H), 7,67-7,84 (m, 3H), 7,91 -8,02 (m, 2H), 8,98 (d, 1H), 9,02 (d, 1H), 10,72 (s, 1H).

Complejo mer-Em2:



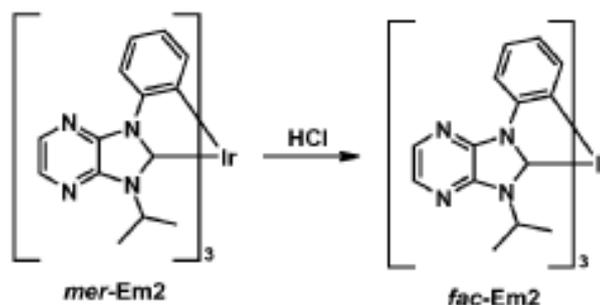
Se adiciona a una suspensión de yoduro de 1-fenil-3-isopropilpirazinoimidazolio (166 mg, 0,48 mmol) en dioxano (8 ml) tamiz molecular (1 g) y óxido de plata (I) (89 mg, 0,38 mmol) y se agita durante la noche a temperatura ambiente. Se añade cloro-(1,5-ciclooctadien)-iridio (I) dimérico (30 mg, 0,05 mmol) y se agita la mezcla durante la noche a reflujo. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se separa el residuo por filtración con succión y se lava con diclorometano. Se concentran los filtrados reunidos hasta sequedad y se purifica el residuo mediante cromatografía en columna (gel de sílice, tolueno/acetato de etilo 4:1). Rendimiento: 65 mg (80%).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 0,72 (d, 3H), 0,77 (d, 3H), 0,87 (d, 3H), 1,36 (d, 3H), 1,45 (d, 3H), 1,77 (d, 3H), 4,37-4,53 (m, 2H), 4,65 (sept, 1H), 6,57 (dd, 1H), 6,65-6,74 (m, 3H), 6,94-7,24 (m, 5H), 8,17 (d, 1H), 8,22 (d, 1H), 8,23 (d, 1H), 8,28 (d, 1H), 8,30 (d, 1H), 8,33 (d, 1H), 8,60 (dd, 1H), 8,63 (dd, 1H), 8,67 (dd, 1H).

Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{max} = 516 nm, CIE: (0,29; 0,51), QA = 66%

Complejo fac-Em2:



Se adiciona a una solución de *mer-Em2* (720 mg, 0,80 mmol) en butanona (70 ml) ácido clorhídrico (1 N, 10 ml) y se agita a reflujo durante la noche. Se concentra la solución, se diluye con diclorometano y se lava con agua. Se seca la fase orgánica en sulfato de sodio y se concentra hasta sequedad. Se purifica el residuo por cromatografía en columna (gel de sílice, tolueno/acetato de etilo 10:1). Rendimiento: 327 mg (45%).

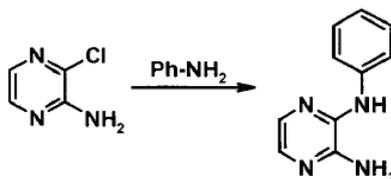
RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 100°C): δ = 0,86 (d, 9H), 1,70 (d, 9H), 4,54 (sept, 3H), 6,36 (d, 3H), 6,64 (dd, 3H), 7,02 (dd, 3H), 8,17 (d, 3H), 8,28 (d, 3H), 8,60 (d, 3H).

Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{max} = 474 nm, CIE: (0,16; 0,27), QA = 90%

Ejemplo 3:

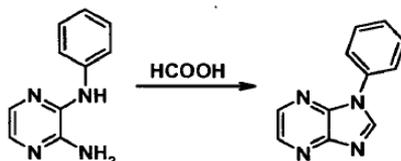
2-N-fenilamino-3-aminopirazina



Se agita una mezcla de 2-amino-3-cloropirazina (5,0 g, 39 mmol) en anilina (12 ml, 131 mmol) a 100°C dos veces durante la noche. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se diluye la mezcla con diclorometano (80 ml), se agita durante la noche y se filtra. Se disuelve el sólido en diclorometano (200 ml) y se lava con solución de hidrogenocarbonato de sodio acuosa saturada. Se concentra la fase orgánica hasta sequedad y se seca el residuo en la estufa a vacío a 70°C . Rendimiento: 5,3 g (74%).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 4,43 (s a, 2H), 6,23 (s a, 1H), 7,03 (dd, 1H), 7,32 (dd, 2H), 7,40 (d, 2H), 7,59 (d, 1H), 7,62 (d, 1H).

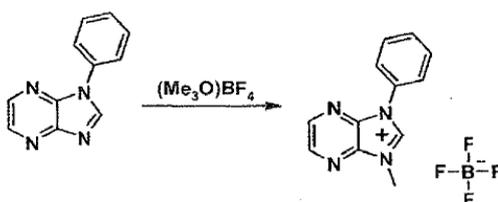
1-Fenilpirazinoimidazol



- 5 Se agita una solución de 2-N-fenilamino-3-aminopirazina (5,3 g, 29 mmol) en ácido fórmico (160 ml) durante la noche a reflujo y a continuación se concentra hasta la sequedad. Se recoge el residuo en diclorometano (100 ml) y se lava con solución de hidrogenocarbonato de sodio acuosa saturada. Se extrae la fase acuosa con diclorometano (2×50 ml) y se concentran las fases orgánicas reunidas hasta sequedad. Rendimiento: 5,6 g (98%)

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 7,49 (dd, 1H), 7,60 (dd, 2H), 7,76 (d, 2H), 8,39 (d, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,63 (s, 1H).

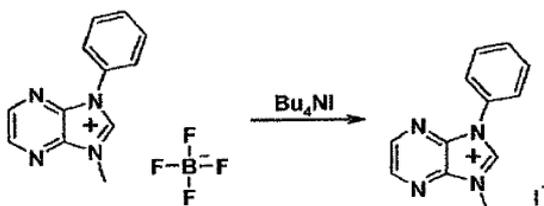
10 Tetrafluoroborato de 1-fenil-3-metilpirazinoimidazol



Se adiciona a una solución de 1-fenilpirazinoimidazol (5,5 g, 28 mmol) en diclorometano (400 ml) tetrafluoroborato de trimetiloxonio (4,2 g, 28 mmol) y se agita durante la noche a reflujo. Se separa el residuo por filtración y se seca. Se obtiene el producto en una pureza de aprox. 75%. Rendimiento: 7,3 g (87%).

- 15 RMN ^1H (d_6 -DMSO, 500 MHz): δ = 4,19 (s, 3H), 7,71 (dd, 1H), 7,78 (dd, 2H), 7,91 (d, 2H), 8,99 (d, 1H), 9,04 (d, 1H), 10,70 (s, 1H).

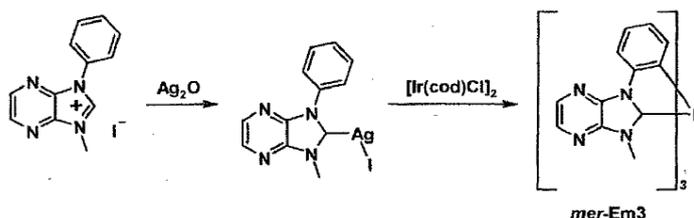
Yoduro de 1-fenil-3-metilpirazinoimidazol



- 20 Se adiciona a una solución de tetrafluoroborato de 1-fenil-3-metilpirazinoimidazol (7,3 g, 25 mmol, pureza: 75%) en acetonitrilo (70 ml) una solución de yoduro de tetrabutilamonio (27,2 g, 74 mmol) en acetonitrilo (67 ml) y se agita durante la noche a temperatura ambiente. Se separa el precipitado por filtración con succión y se lava con éter de petróleo. Se obtiene el producto en una pureza de aprox. 75%. Rendimiento: 6,0 g (72%).

RMN ^1H (d_6 -DMSO, 500 MHz): δ = 4,19 (s, 3H), 7,71 (dd, 1H), 7,78 (dd, 2H), 7,92 (d, 2H), 8,99 (d, 1H), 9,04 (d, 1H), 10,72 (s, 1H).

25 Complejo *mer*-Em3:



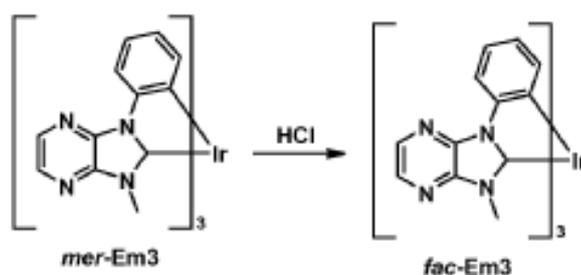
Se adiciona a una suspensión de yoduro de 1-fenil-3-metilpirazinoimidazolio (1,0 g, 2,3 mmol) en dioxano (60 ml) tamiz molecular (8,4 g) y óxido de plata (I) (0,4 g, 1,8 mmol) y se agita durante la noche a temperatura ambiente. Se añade una solución de cloro-(1,5-ciclooctadien)-iridio (I) dimérico (153 mg, 0,2 mmol) en o-xileno (83 ml) y se agita la mezcla durante la noche a reflujo. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se separa el residuo por filtración con succión y se lava con acetona. Se concentran los filtrados reunidos hasta sequedad y se purifica el residuo por cromatografía en columna (gel de sílice, diclorometano). Rendimiento: 44 mg (13%).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 3,22 (s, 3H), 3,36 (s, 3H), 3,37 (s, 3H), 6,60 (dd, 1H), 6,70-6,78 (m, 3H), 6,87 (dd, 1H), 6,92 (dd, 1H), 7,01 -7,10 (m, 3H), 8,22 (d, 1H), 8,27 (d, 1H), 8,28 (d, 1H), 8,32 (d, 1H), 8,35 (d, 1H), 8,36 (d, 1H), 8,60 (dd, 1H), 8,67 (dd, 1H), 8,68 (dd, 1H).

10 Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{max} = 515 nm, CIE: (0,29; 0,50), QA = 74%

Complejo *fac*-Em3:

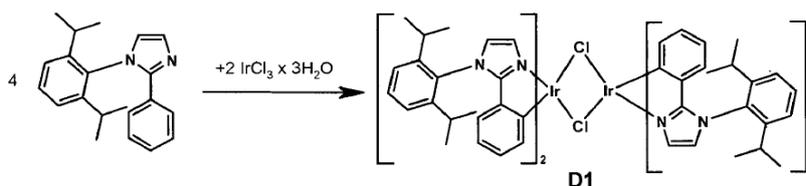


15 Se adiciona a una solución de *mer*-Em3 en butanona ácido clorhídrico y se agita a reflujo durante la noche. Se concentra la solución, se diluye con diclorometano y se lava con agua. Se seca la fase orgánica en sulfato de sodio y se concentra hasta sequedad. Se purifica el residuo por cromatografía en columna.

Ejemplo 4

μ-Diclorodímero D1:

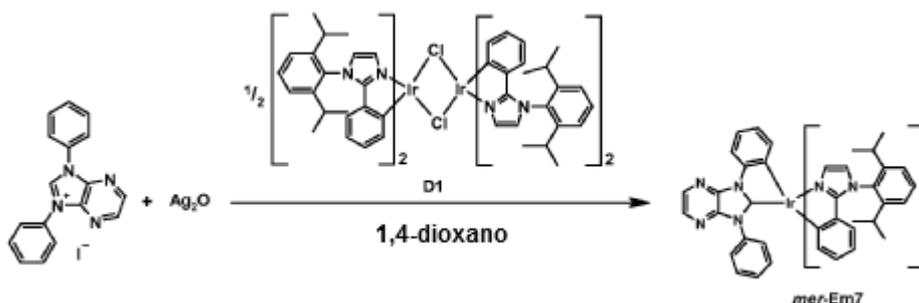
20 Se sintetiza N-(2,6-diisopropilfenil)-2-fenilimidazol de forma análoga al ejemplo 14 en el documento WO2006/121811.



25 Se disponen 3,50 g (11,5 mmol) 1-(2,6-diisopropil-fenil)-2-fenil-1H-imidazol en 200 ml de 2-etoxietanol/agua (relación 3/1) y se adicionan 1,84 g (5,2 mmol) de cloruro de iridio (III) trihidratado. Se calienta la mezcla de reacción durante 18 h a reflujo. Tras el enfriamiento se añaden 50 ml de agua destilada. Se separa el residuo por filtración, se lava con agua destilada y se seca. Se obtienen 3,50 g (80%) de μ-diclorodímero D1 como polvo amarillo.

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ= 0,95 (d, 12H), 1,18 (d, 12H), 1,27 (d, 12H), 1,34 (d, 12H), 2,80-2,91 (m, 8H), 6,08 (d, 4H), 6,24 (d, 4H), 6,39 (pt, 4H), 6,53 (pt, 4H), 6,97 (d, 4H), 7,39-7,45 (m, 8H), 7,59 (t, 4H), 7,67 (d, 4H).

Complejo *mer*-Em7:



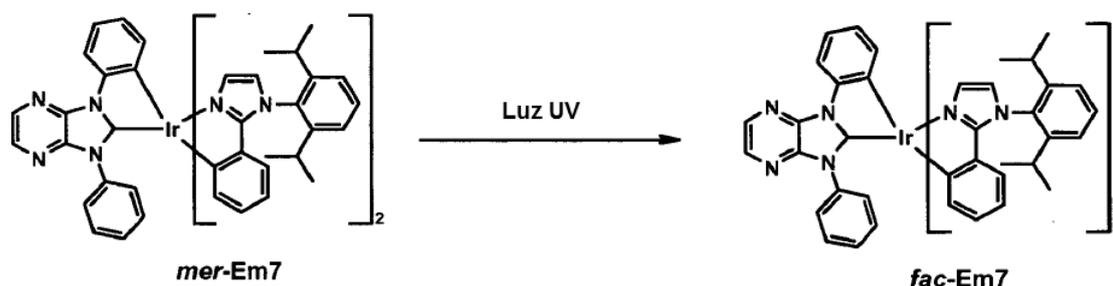
Se adiciona a una suspensión de yoduro de 1,3-difenilpirazinoimidazolío (0,5 g, 1,25 mmol) en dioxano anhidro (100 ml) tamiz molecular (10 g) y óxido de plata (I) (0,19 g, 0,81 mmol) y se agita durante la noche a temperatura ambiente. A continuación se añade por goteo una solución de clorodímero D1 (0,52 g, 0,31 mmol) en dioxano (74 ml). Luego se agita durante una hora a reflujo. Se enfría la mezcla de reacción y se filtra. El filtrado se libera a vacío del disolvente, se lava con metanol y a continuación se purifica mediante cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente ciclohexano/acetona = 1/0,25). Se obtienen 0,40 g de *mer-Em7* como polvo de color naranja (63%).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 0,89 (d, 3H), 0,90 (d, 6H), 0,92 (d, 3H), 1,09 (d, 3H), 1,16 (d, 3H), 1,21 (d, 3H), 1,24 (d, 3H), 2,13 (sept, 1H), 2,66 (m, 2H), 2,73 (sept, 1H), 6,08-6,23 (m, 5H), 6,45-6,48 (m, 3H), 6,66 (d, 1H), 6,70-6,76 (m, 3H), 6,85-6,92 (m, 2H), 6,98 (m, 4H), 7,08-7,13 (m, 2H), 7,31 (t, 2H), 7,35 (d, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,50 (t, 1H), 7,55 (t, 1H), 8,21 (d, 1H), 8,41 (d, 1H), 8,80 (d, 1H).

Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{max} = 565 nm, CIE: (0,44; 0,49)

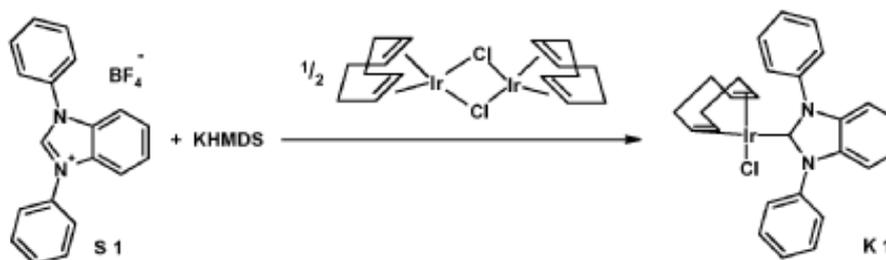
Complejo *fac-Em7*:



- 15 El complejo *fac-Em7* (isómero para *mer-Em7*) se obtiene mediante irradiación de una solución de *mer-Em7* en 3-metoxipropionitrilo con una lámpara azul de luz negra (Osram, L18W/73, λ_{max} = 370-380 nm) y a continuación purificación por cromatografía en columna.

Ejemplo 5:

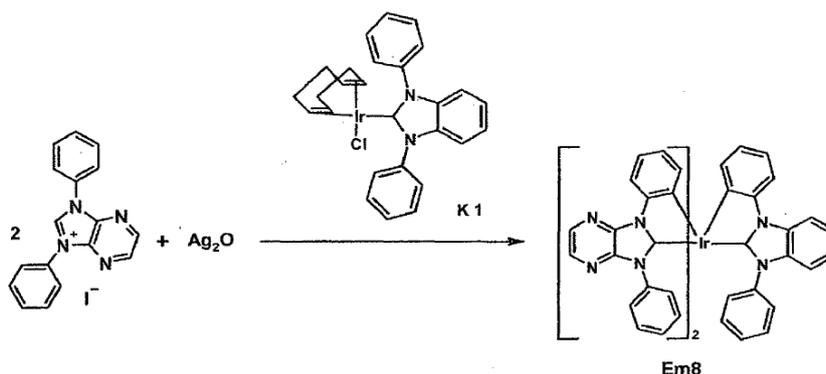
Complejo K1:



Se suspenden 5,00 g (14,0 mmol) de sal de bencimidazolío S1 en 80 ml de tolueno anhidro y se enfría a -8°C . Luego se añaden 28 ml de amida de bis(trimetilsilil)potasio (KHMDS, 0,5 M en tolueno, 14,0 mmol) en el periodo de 10 min. Se agita la mezcla durante una hora a temperatura ambiente y luego se añade por goteo en el periodo de 15 min a 78°C a una solución de 4,70 g (7,0 mmol) $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$ en 120 ml de tolueno. Se agita la mezcla de reacción durante 1,5 h a temperatura ambiente y a continuación se calienta durante 19 h a reflujo. Tras el enfriamiento se separa el precipitado por filtración y se lava con tolueno. Se concentran las fases de tolueno reunidas hasta sequedad y se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente cloruro de metileno). Se obtienen 5,8 g (68%) de polvo amarillo K1.

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1,17 (m, 2H), 1,34 (m, 4H), 1,61 (m, 2H), 2,43 (m, 2H), 4,31 (m, 2H), 7,18 (m, 2H), 7,25 (m, 2H), 7,51 (m, 6H), 7,96 (m, 4H).

Complejo *Em8*:



Se adiciona a una suspensión de yoduro de 1,3-difenilpirazinoimidazolio (3,17 g, 7,92 mmol) en 1,4-dioxano anhidro (140 ml) tamiz molecular (15 g) y óxido de plata (I) (1,48 g, 6,34 mmol) y se agita durante la noche a temperatura ambiente. A continuación se añade gota a gota una solución de complejo K1 (1,60 g, 2,64 mmol) en *o*-xileno anhidro (200 ml). Luego se agita durante 24 horas a reflujo. Se enfría la mezcla de reacción y se filtra. El filtrado se libera a vacío del disolvente y se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente acetato de etilo/ciclohexano = 1/2). Se obtienen 0,80 g de **Em8** (30%).

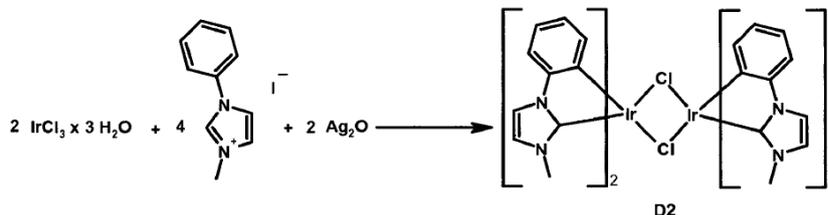
RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 6,20-7,40 (señal ancha muy plana, 8H), 6,26 (d, 1H), 6,36-6,42 (m, 3H), 6,59 (d, 1H), 6,66 (t, 2H), 6,76-6,85 (m, 6H), 7,06-7,17 (m, 4H), 7,29 (t, 1H), 7,33 (t, 1H), 8,01 (m, 2H), 8,04 (d, 1H), 8,18 (d, 1H), 8,27 (d, 1H), 8,31 (d, 1H), 8,70 (d, 1H), 8,77 (d, 1H).

Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{max} = 480 nm, CIE: (0,17; 0,31)

Ejemplo 6:

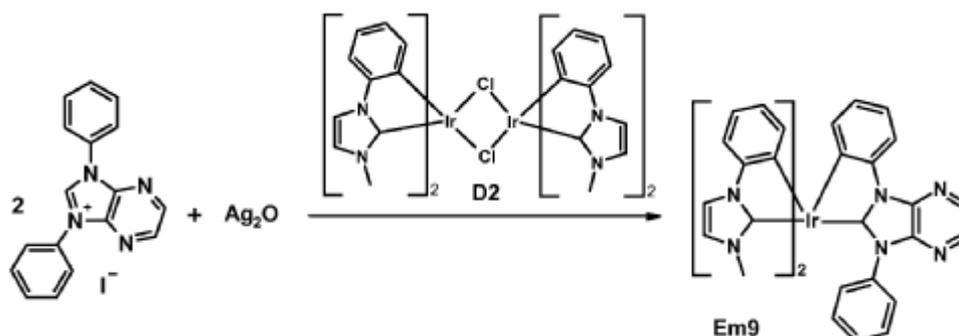
Complejo D2:



Se suspenden 4,29 g (18,5 mmol) de óxido de plata, 9,47g (33,1 mmol) de yoduro de imidazolio y 3,56 g (10,1 mmol) de tricloruro de iridio trihidratado en 350 ml de 2-etoxietanol y se agita durante 15 h a 120° C en oscuridad. Luego se separa el disolvente a vacío y se extrae el residuo con cloruro de metileno. Se concentra el extracto hasta aproximadamente un cuarto de su volumen y se adiciona metanol. Se separa el precipitado obtenido por filtración y se seca. Se obtienen 1,7 g de complejo D2 (31%).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 7,59 (d, 4H), 7,17 (d, 4H), 6,99 (d, 4H), 6,73 (pt, 4H), 6,45 (pt, 4H), 6,09 (d, 4H), 3,91 (s, 12H).

Complejo Em9:



5 Se adiciona a una suspensión de yoduro de 1,3-difenilpirazinoimidazolio (0,59 g, 1,48 mmol) en 1,4-dioxano anhidro (35 ml) tamiz molecular (5 g) y óxido de plata (I) (0,28 g, 1,18 mmol) y se agita durante la noche a temperatura ambiente. A continuación se añade una suspensión del complejo D2 (0,40 g, 0,37 mmol) en o-xileno anhidro (50 ml). Luego se agita durante 3,5 horas a reflujo. Se enfría la mezcla de reacción y se filtra. El filtrado se libera a vacío del disolvente y se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente diclorometano).

Se obtiene una fracción 1 de 0,11 g (20%, polvo de color naranja, valor $R_F = 0,39$, mezcla de isómeros 20/80) y una fracción 2 de 0,23 g (40%, polvo amarillo, valor $R_F = 0,31$, mezcla de isómeros 40/60) como mezclas de respectivamente dos isómeros distintos de Em9.

Fracción 1:

10 EM (Maldi):

$m/e = 779 (M+H^+)$

Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

$\lambda_{max} = 547 \text{ nm}$, CIE: (0,40; 0,54)

Fracción 2:

15 EM (Maldi):

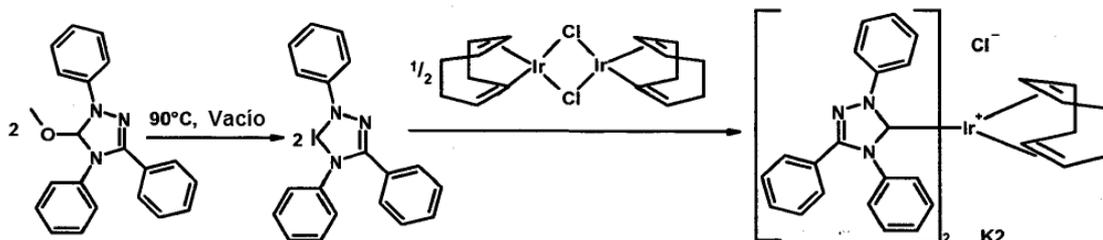
$m/e = 779 (M+H^+)$

Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

$\lambda_{max} = 526 \text{ nm}$, CIE: (0,33; 0,55)

Ejemplo 7:

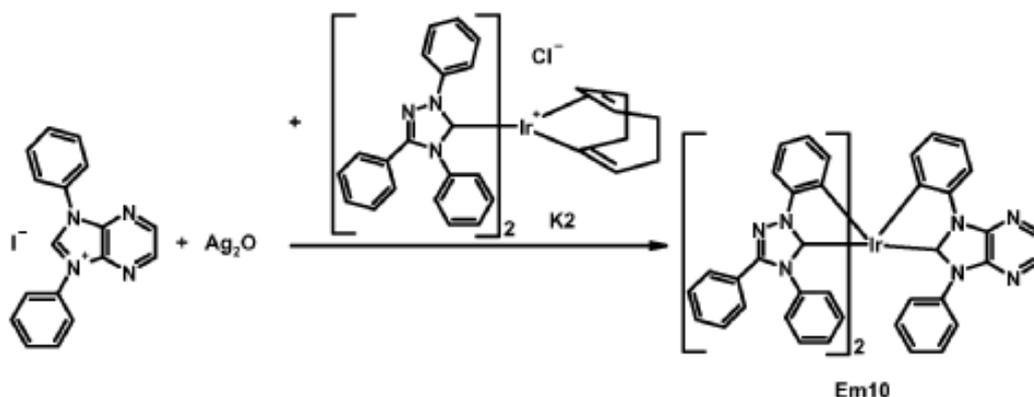
20 Complejo K2:



25 Se calientan 3,10 g (9,41 mmol) de 5-metoxi-1,3,4-trifenil-4,5-dihidro-1H-[1,2,4]-triazol durante 16 h a 90° C a vacío (10^{-3} hPa). Tras el enfriamiento se recoge el residuo en 120 ml de tolueno anhidro y se añade a una solución de 1,38 g (2,03 mmol) de μ -cloro-(1,5-ciclooctadien)iridio (I) dimérico en 120 ml de tolueno anhidro. Se calienta la mezcla de reacción lentamente a 50° C y se agita durante 1 h a esta temperatura. Tras el enfriamiento se separa el precipitado rojo anaranjado por filtración, se lava con tolueno y se seca. Se obtienen 2,68 g de K2 (70%).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 1,19$ (m, 2H), 1,29 (m, 2H), 2,14 (m, 2H), 2,26 (m, 2H), 2,77 (m, 2H), 4,95 (m, 2H), 7,25-7,44 (m, 26H), 7,82 (d, 4H).

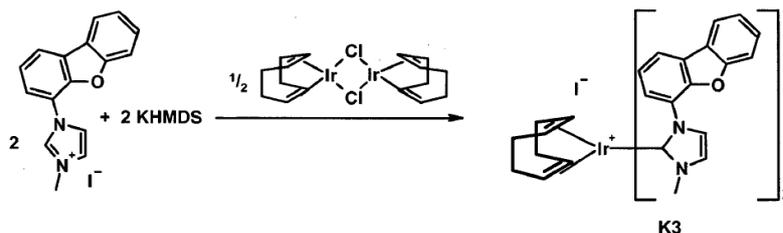
Complejo Em10:



5 Se adiciona a una suspensión de 0,5 g (1,25 mmol) de yoduro de 1,3-difenilpirazinoimidazolio en dioxano seco (40 ml) 10 g de tamiz molecular y 0,22 g (0,95 mmol) de óxido de plata (I) y se agita durante la noche a temperatura ambiente. A continuación se añaden en porciones 0,94 g (1,01 mmol) de complejo K2. Se calienta la mezcla de reacción durante la noche a reflujo. Tras el enfriamiento se separa el precipitado por filtración. Se concentra el filtrado hasta sequedad, se purifica mediante cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente: ciclohexano/acetona) y se lava con aglio de metanol. Se obtienen 0,21 g de emisor Em10 (20%).

Ejemplo 8:

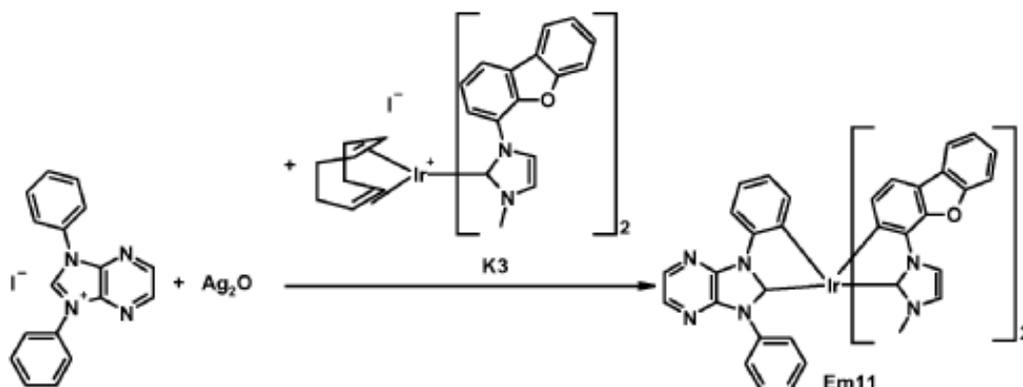
Complejo K3:



10 Se adicionan lentamente a 10,4 g (27,6 mmol) de yoduro de 3-dibenzofuran-4-il-1-metil-3H-imidazol-1-io en 230 ml de tolueno anhidro a temperatura ambiente 55,3 ml de solución de amida de bis-(trimetilsilil)-potasio (KHMDs, 0,5 M en tolueno, 27,6 mmol) y se agita durante una hora. A continuación se añade por goteo una solución de 4,68 g (6,9 mmol) de μ -cloro-(1,5-ciclooctadien)iridio (I) dimérico en 230 ml de tolueno anhidro. Se calienta la mezcla de reacción durante la noche a reflujo. Tras el enfriamiento se separa el precipitado por filtración, se lava con un poco de agua y se extrae con etanol. Tras secado del extracto se obtienen 6,8 g de **K3** (53%) como polvo rojo anaranjado.

15 RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1,49 (m, 2H), 1,84 (m, 2H), 2,02 (m, 2H), 2,16 (m, 2H), 3,29 (m, 2H), 4,85 (m, 2H), 6,53 (s, 2H), 6,93 (s, 2H), 7,37 (d, 2H), 7,47-7,62 (m, 8H), 8,14 (d, 2H), 8,25 (d, 2H).

Complejo Em11:



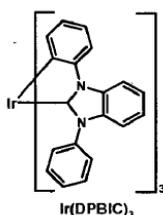
20 La síntesis de **Em11** se realiza de forma análoga a la síntesis de **Em10**.

Ejemplo 9:

Producción de un OLED – comparación de distintos emisores

5 El sustrato de ITO usado como ánodo se limpia en primer lugar con agentes de limpieza comerciales para la producción de LCD (Deconex® 20NS y agente de neutralización 25ORGAN-ACID®) y a continuación en una mezcla de acetona/isopropanol en baño de ultrasonidos. Para la eliminación de posibles residuos orgánicos se expone el sustrato en un ozonificador otros 25 minutos a un flujo de ozono continuo. Este tratamiento mejora también las propiedades de inyección de huecos del ITO. A continuación se extiende la capa de inyección de huecos AJ20-1000 de la compañía Plexcore en solución.

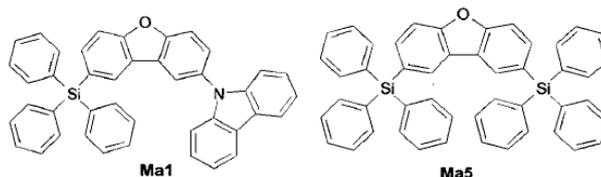
10 Después se vaporizan los materiales orgánicos citados a continuación con una velocidad de aprox. 0,5-5 nm/min a aproximadamente 10^{-7} - 10^{-9} hPa sobre el sustrato limpio. Como conductor de huecos y bloqueante de excitones se aplica Ir(DPBIC)₃ con un espesor de 45 nm sobre el sustrato, de los que los primeros 35 nm están dopados para la mejora de la conductividad con MoO_x (10% para diodo con **CEm** y **fac-Em2**, 50% para diodo con **fac-Em1**).



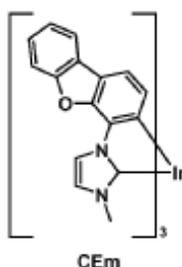
(para la preparación de Ir(DPBIC)₃ véase complejo de Ir (7) en la solicitud PCT/EP/04/ 09269).

15 A continuación se vaporiza una mezcla de emisor (10% para **CEm**, 20% para **fac-Em1** y **fac-Em2**) y el compuesto **Ma1** (90% y 80%, resp.), con un espesor de 40 nm, funcionando el último compuesto como material de matriz. A continuación se vaporiza el material Ma1 (para **fac-Em1**) con un espesor de 5 nm o Ma5 (5 nm para **Em1**, 10 nm para **fac-Em2**) como bloqueante de excitones y de huecos.

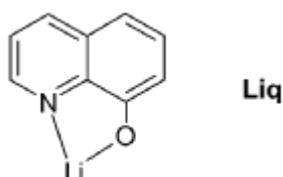
La síntesis de Ma1 se describe en el documento WO2010079051, la de Ma5 en el documento WO2009003898.



20 Como emisor comparativo del estado de la técnica se usa **CEm**:



25 A continuación se vaporiza como transportador de electrones una mezcla de Liq y BCP (2,9- dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina) (50:50 para **fac-Em1**, 0:100 para **CEm** y **fac-Em2**) en un espesor de 40 nm para **fac-Em1**, 30 nm para **CEm** y **fac-Em2**, una capa de Liq de 1,0 nm de espesor para **fac-Em1**, una capa de LiF de 0,7 nm para **CEm** y **fac-Em2** y a continuación un electrodo de Al de 100 nm de espesor. Todos los componentes se pegan en una atmósfera de nitrógeno inerte con una cubierta de vidrio.



Para la caracterización del OLED se recogen espectros de electroluminiscencia a distintas intensidades y tensiones. Adicionalmente se mide la curva característica de intensidad-tensión en combinación con la potencia lumínica irradiada. La potencia lumínica se puede calcular mediante calibración con un luminómetro en magnitudes fotométricas. El vida útil $t_{1/2}$ del diodo se define con el tiempo que transcurre hasta la luminancia se reduce al 50% de su valor inicial. La medida de la vida útil se lleva a cabo en una corriente constante.

5

Para los distintos emisores con la estructura OLED anteriormente descrita, resultan los siguientes datos electroópticos:

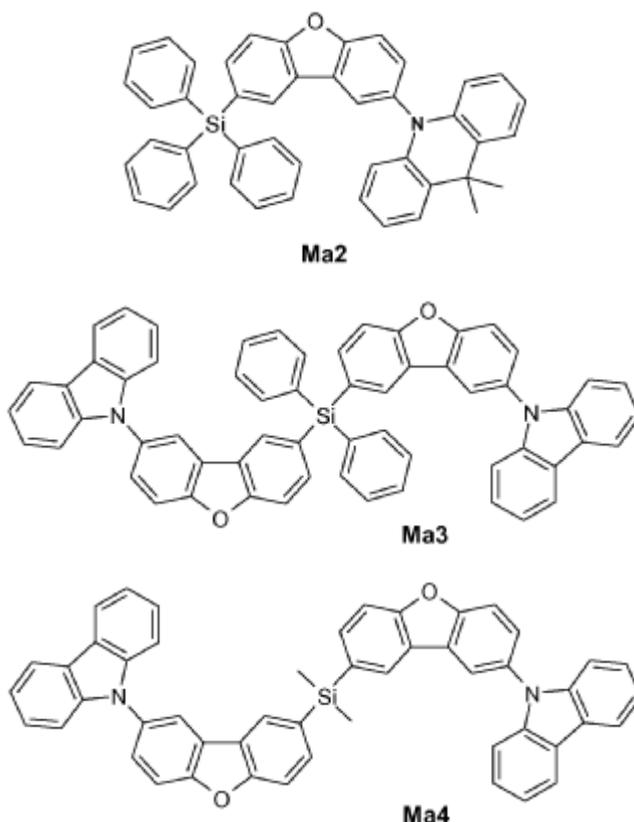
Emisor	CIE	Lm/w @ 300nits	$t_{1/2}$ a 300 nits (normalizado al valor de CEm)
CEm	0,15, 0,15	6,5	100%
fac-Em2	0,17, 0,30	6,4	714%
fac-Em1	0,17, 0,28	4,5	5300%

Ejemplo 10:

10 Influencia del material de matriz (parte 1)

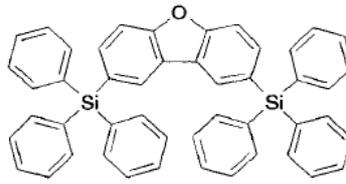
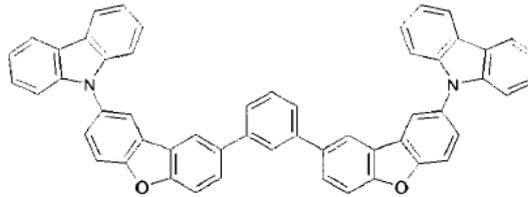
Se modifica la capa de emisión de la estructura descrita en el ejemplo 9. El grado de dopado de MoO_x es 50%. Se vaporiza una mezcla del emisor **fac-Em1** (20%) y distintos materiales de matriz (80%) con un espesor de 20 nm. Como bloqueante de huecos/excitones (5 nm) se usa respectivamente el material de matriz. Como conductor de electrones se usa una mezcla de BCP y Liq (50:50) en un espesor de 40 nm. Como inyector de electrones se usa Liq (1 nm). Además de Mal se usan los siguientes materiales:

15

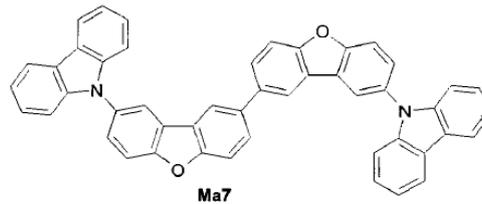


Las síntesis de Ma2, Ma3 y Ma4 se describen en el documento WO2010079051.

20

**Ma5****Ma6**

5 Se puede preparar **Ma6** según un procedimiento conocido por el especialista en la técnica. Se hace reaccionar 9-(8-bromo-dibenzofuran-2-il)-9H-carbazol (véase el documento WO2010079051) con n-BuLi en THF y 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano dando 9-[8-(4,4,5,5-tetrametil-[1,3,2]dioxaborolan-2-il)-dibenzofuran-2-il]-9H-carbazol (de forma análoga a la etapa 1 el ejemplo 18), que se hace reaccionar entonces en un acoplamiento de Suzuki conocido por el especialista en la técnica con 1,3-diiodobenceno dando **Ma6**.

**Ma7**

La síntesis de **Ma7** se describe en el ejemplo 19.

10 Para los distintos materiales de matriz con la estructura OLED anteriormente descrita, resultan los siguientes datos electroópticos (normalizados al valor de **Ma5**):

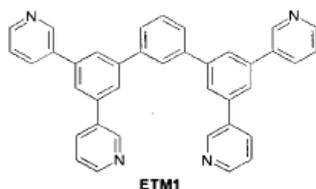
Matriz	CIE	EQE a 300 nits	lm/w a 300nits	Tensión a 300nits
Ma2 ^{a,b,c,d,e}	0,17, 0,28	98%	120%	95%
Ma3	0,17, 0,28	106%	160%	77%
Ma1	0,17, 0,26	119%	164%	80%
Ma4 ^{f,g}	0,17, 0,28	109%	176%	72%
Ma5	0,17, 0,23	100%	100%	100%
Ma6 ^a	0,17, 0,29	120%	171%	83%

(continuación)

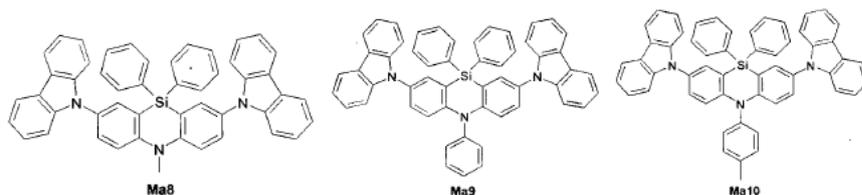
Ma7 ^{a,i,h}	0,17, 0,31	133%	275%	60%
^a dopado con 10% de MoO _x ^b Capa de emisión de 40 nm ^c Ma1 como bloqueante de huecos/excitones 10 nm ^d Inyector de electrones: LiF (0,7 nm) ^e Inyector de electrones: LiF (0,7 nm) ^f Grado de dopado 30% de emisor en 70% de matriz ^g Capa conductora de electrones 35 nm ^h Bloqueante de huecos/excitones 10 nm, conductor de electrones 20 nm, inyector de electrones CsF				

Ejemplo 10a:

- 5 Se modifica la capa de emisión de la estructura descrita en el ejemplo 10. Como capa de emisión se usa una mezcla de **fac-Em1** (30%) y matriz (véase tabla siguiente, 70%). Como conductor de huecos se usa una capa de 40 nm de Ir(DPBIC)₃, de los que los primeros 35 nm se doparon con ReO₃ (5%). Como bloqueante de huecos/excitones se usa una capa de Ma7 de 5 nm. Como conductor de electrones se usa una mezcla de Liq y ETM1 (50:50, 40 nm). Como inyector de electrones se usa KF en un espesor de 4 nm.



- 10 **ETM1** se puede adquirir comercialmente.



Las síntesis de **Ma8**, **Ma9**, y **Ma10** se describen en el documento JP2006083167.

Para los distintos materiales de matriz con la estructura OLED anteriormente descrita, resultan los siguientes datos electroópticos (normalizados al valor de **Ma8**):

Matriz	CIE	EQE a 300nits
Ma8	0,18, 0,31	100%
Ma9	0,17, 0,30	145%

(continuación)

Ma10	0,17, 0,31	128%
Ma7*	0,16, 0,26	154%
* Grado de dopado emisor 10%		

Ejemplo 10b

5 Se estructura un diodo con el emisor **Em8** de forma análoga al ejemplo 10. La capa conductora de huecos es de 40 nm de espesor. **Em8** se dopa con 30% en **Ma4**. Como capa conductora de electrones se usa **ETM1** en un espesor de 40 nm. Como inyector de electrones se usa KF (2 nm).

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,19, 0,37. Con 300 cd/m² la tensión es de 3,5 V y la eficiencia luminosa es de 11 lm/W

Ejemplo 10c

10 Se estructura un diodo de forma análoga al ejemplo 10a para **Ma7**. Como emisor se usa **Em8** en lugar de *fac-Em1*.

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,17, 0,31.

Ejemplo 10d

15 Se estructura un diodo de forma análoga al ejemplo 10a para **Ma7**. Como emisor se usa **Em8** en lugar de *fac-Em1*. La matriz se varía. Para los distintos materiales de matriz con la estructura OLED anteriormente descrita, resultan los siguientes datos electroópticos (normalizados al valor de **Ma10**):

Matriz	CIE	EQE a 300 nits	lm/w a 300nits	Tensión a 300nits
Ma10	0,17, 0,32	100%	100%	100%
Ma8	0,17, 0,30	128%	133%	94%
Ma9	0,17, 0,30	149%	156%	92%

Ejemplo 10e

20 Se estructura un diodo de forma análoga al ejemplo 10a. Como emisor se usa *fac-Em12* en lugar de *fac-Em1* en una concentración de dopado de 20% en la matriz **Ma4** (80%). El bloqueante de huecos/excitones se aplica en 10 nm de espesor.

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,19, 0,36. Con 300 cd/m² la tensión es de 4,0 V y la eficiencia cuántica externa de 13%.

Ejemplo 10f

25 Se estructura un diodo de forma análoga al ejemplo 10a. Como emisor se usa *fac-Em14* en lugar de *fac-Em1* en una concentración de dopado de 20% en la matriz **Ma4** (80%). El bloqueante de huecos/excitones se aplica en 10 nm de espesor.

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,20, 0,27.

Ejemplo 10g

30 Se estructura un diodo de forma análoga al ejemplo 10a. Como conductor de huecos y bloqueante de excitones se aplica Ir(DPBIC)₃ con un espesor de 45 nm sobre el sustrato, de los que los primeros 35 nm están dopados para la mejora de la conductividad con MoO_x (10%). El bloqueante de huecos/excitones se aplica en 10 nm de espesor. Como emisor se usa *fac-Em13* en lugar de *fac-Em1* en una concentración de dopado de 20% en la matriz **Ma4** (80%).

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,14, 0,22. Con 300 cd/m² la tensión es de 3,7 V.

Ejemplo10h

Se estructura un diodo de forma análoga al ejemplo 10g. Como emisor se usa *fac-Em13* en una concentración de dopado de 20% en la matriz **Ma7** (80%).

5 El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,14, 0,22. Con 300 cd/m² la tensión es de 3,6 V y la eficiencia cuántica externa de 16%.

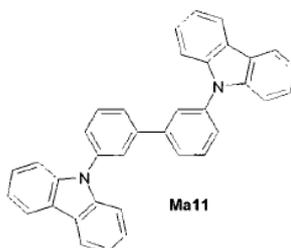
Ejemplo 11:

Influencia del material de matriz (parte 2)

10 Se varía la capa de emisión de la estructura descrita en el ejemplo 10. Se vaporiza una mezcla del emisor *fac-Em1* (20%) y uno o dos materiales de matriz con un espesor de 20 nm. Si se usan dos materiales de matriz se usan ambos materiales de matriz en las mismas relaciones. Como bloqueante de huecos/excitones se usa respectivamente **Ma1**.

Resultan los siguientes datos electroópticos:

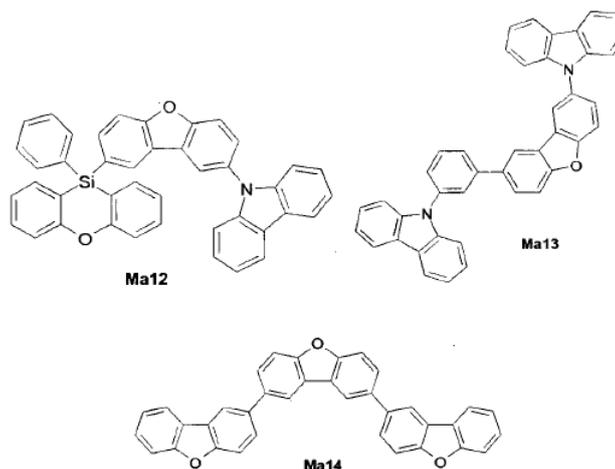
Matriz	CIE	Tensión a 300 nits (normalizado al valor de Ma1)
Ma1	0,17, 0,26	100%
Ir(DPBIC)₃	0,16, 0,24	83%
Ma1 + Ir(DPBIC)₃	0,16, 0,23	77%
Ma11	0,17, 0,29	93%
Ma11 + Ir(DPBIC)₃	0,16, 0,25	73%



Ma11 se puede adquirir comercialmente.

15 **Ejemplo 11a:**

Estructura como en el ejemplo 10a. Como capa de emisión se usa una mezcla de Ir(DPBIC)₃ (35%), *fac-Em1* (30%) y matriz (35%, véase la tabla siguiente). Como bloqueante de huecos/excitones se usa respectivamente el material de matriz.



La síntesis de **Ma13** se describe en el documento WO2009008100.

La síntesis de **Ma12** se describe en el ejemplo 20 y la síntesis de **Ma14** se describe en el ejemplo 18.

Para los distintos materiales de matriz con la estructura OLED anteriormente descrita, resultan los siguientes datos electroópticos (normalizados al valor de **Ma9**):

Matriz	CIE	EQE a 300 nits	lm/w a 300nits	Tensión a 300nits
Ma9*	0,18, 0,32	100%	100%	100%
Ma7	0,18, 0,33	105%	112%	97%
Ma4	0,17, 0,32	102%	107%	94%
Ma12^a	0,17, 0,30	117%	124%	91%
Ma13	0,17, 0,31	116%	107%	106%
Ma14	0,17, 0,31	104%	121%	86%
* Como bloqueante de huecos/excitones se usa Ma7				
^a Capa de inyección de electrones de 2 nm				

5

Ejemplo 11b

Estructura como en el ejemplo 10a. Como capa de emisión se usa una mezcla de Ir(DPBIC)₃ (45%), **Em8** (10%) y matriz (45%, véase tabla siguiente). Para los distintos materiales de matriz con la estructura OLED anteriormente descrita, resultan los siguientes datos electroópticos (normalizados al valor de **Ma9**):

Matriz	CIE	EQE a 300 nits	lm/w a 300nits	Tensión a 300nits
Ma9*	0,17, 0,31	100%	100%	100%
Ma4	0,17, 0,34	107%	131%	87%
Ma7	0,17, 0,35	106%	129%	87%
Ma13^a	0,17, 0,32	93%	118%	79%
* Como bloqueante de huecos/excitones se usa Ma7				
^a Como inyector de electrones se usa CsF (4 nm)				

10

Ejemplo 11c

Estructura como en el ejemplo 11a. Como conductor de huecos y bloqueante de excitones se aplica Ir(DPBIC)₃ con un espesor de 40 nm sobre el sustrato, de los que los primeros 35 nm están dopados para la mejora de la conductividad con MoO_x (50%). Como capa de emisión se usa una mezcla de Ir(DPBIC)₃ (40%), **fac-Em12** (20%), y **Ma4** (40%). Como capa conductora de electrones se usa una mezcla de **ETM1:Liq** (75:25) en un espesor de 40 nm. Como inyector de electrones se usa KF (2 nm).

15

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,20, 0,40. Con 300 cd/m² la tensión es de 3,0 V y la eficiencia cuántica externa de 13%.

Ejemplo 11d

Estructura como en el ejemplo 11b. Como capa de emisión se usa una mezcla de Ir(DPBIC)₃ (45%), **fac-Em14** (10%) y **Ma4** (45%).

20

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,26, 0,39. Con 300 cd/m² la tensión es de 3,0 V.

Ejemplo 11e

Se estructura un diodo de forma análoga al ejemplo 11a. Como conductor de huecos y bloqueante de excitones se aplica Ir(DPBIC)₃ con un espesor de 45 nm sobre el sustrato, de los que los primeros 35 nm están dopados para la mejora de la conductividad con MoO_x (10%). Como bloqueante de huecos/excitones se usa **Ma7** (5 nm). Como capa de emisión se usa una mezcla de Ir(DPBIC)₃ (40%), **fac-Em13** (30%) y **Ma4** (30%).

- 5 El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,15, 0,26. Con 300 cd/m² la tensión es de 3,4 V.

Ejemplo 11f

Se aplica un diodo de forma análoga al ejemplo 11a. Como conductor de huecos y bloqueante de excitones se aplica Ir(DPBIC)₃ con un espesor de 45 nm sobre el sustrato, de los que los primeros 35 nm están dopados para la mejora de la conductividad con MoO_x (10%). El bloqueante de huecos/excitones se aplica en 10 nm de espesor. Como capa de emisión se usa una mezcla de Ir(DPBIC)₃ (40%), **fac-Em13** (30%) y Ma7 (30%).

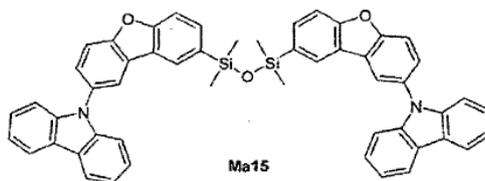
- 10

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,14, 0,25. Con 300 cd/m² la eficiencia cuántica externa es de 15%.

Ejemplo 11g

Se aplica un diodo de forma análoga al ejemplo 11 g. Como capa de emisión se usa una mezcla de Ir(DPBIC)₃ (40%), **fac-Em13** (30%) y **Ma15** (30%).

- 15 El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,14, 0,23. Con 300 cd/m² la eficiencia cuántica externa es de 17%.

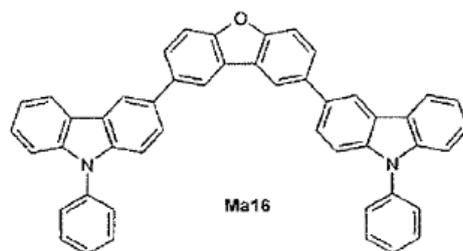


La síntesis de Ma15 se describe en el documento WO2010079051.

Ejemplo 11h

- 20 Se aplica un diodo de forma análoga al ejemplo 11a para **Ma12**. En lugar de **Ma12** se usa **Ma16** (véase la síntesis en el documento JP2009267255).

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,18, 0,34 y una tensión de 3,3 V a 300 cd/m².



Ejemplo 11i:

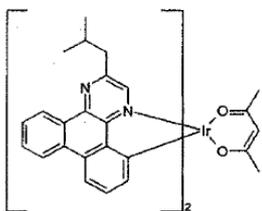
Diodos blancos

- 25 El sustrato ITO usado como ánodo se limpia en primer lugar con agentes de limpieza comerciales para la producción de LCD (Deconex[®] 20NS y agente de neutralización 25ORGAN-ACID[®]) y a continuación en una mezcla de acetona/isopropanol en baño de ultrasonidos. Para la eliminación de posibles residuos orgánicos se expone el sustrato en un ozonificador otros 25 minutos a un flujo de ozono continuo. Este tratamiento mejora también las propiedades de inyección de huecos del ITO. A continuación se extiende la capa de inyección de huecos AJ20-1000 de la compañía Plexcore en solución.
- 30

Blanco en capas (ejemplo 11 ia):

- Tras la capa de inyección de huecos se vaporizan los materiales orgánicos citados a continuación con una velocidad de aprox. 0,5-5 nm/min a aproximadamente 10⁻⁷-10⁻⁹ hPa sobre el sustrato limpio. Como conductor de huecos y bloqueante de excitones se aplica Ir(DPBIC)₃ con un espesor de 20 nm sobre el sustrato, de los que los primeros 10 nm están dopados para la mejora de la conductividad con 10% de MoO_x.
- 35

A continuación se vaporiza una mezcla de 10% de emisor **Rot1** y 90% del compuesto **Ma7** con un espesor de 6 nm, funcionando el último compuesto como material de matriz. En una realización adicional 11ib se reemplaza la mezcla citada previamente mediante una mezcla de 10% de emisor **Rot1**, 60% de matriz **Ma7** y 30% de matriz Ir(DPBIC)₃:



5 **Rot1** (síntesis, véase el ejemplo 21)

A continuación se vaporiza una mezcla de los materiales **fac-Em1**, **Ma7** y Ir(DPBIC)₃ con un espesor de capa de 30 nm. La relación de mezcla es de 40% de emisor **fac-Em1**, 30% de matriz **Ma7** y 30% de la segunda matriz Ir(DPBIC)₃. A continuación se aplica el material **Ma7** con un espesor de capa de 10 nm como bloqueante de huecos y excitones. Como capa conductora de electrones siguiente sirve una capa BCP dopada con Cs₂CO₃ con un espesor de capa de 30 nm. Un cátodo de aluminio de 100 nm de espesor remata el diodo.

Todos los componentes se pegan en una atmósfera de nitrógeno inerte con una cubierta de vidrio.

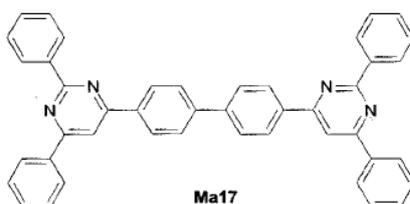
Blanco apilado (ejemplo 11ic):

Tras la capa de inyección de huecos se vaporizan los materiales orgánicos citados a continuación con una velocidad de aprox. 0,5-5 nm/min a aproximadamente 10⁻⁷-10⁻⁹ hPa sobre el sustrato limpio. Como conductor de huecos y bloqueante de excitones se aplica Ir(DPBIC)₃ con un espesor de 20 nm sobre el sustrato, de los que los primeros 10 nm están dopados para la mejora de la conductividad con 10% de MoO_x.

A continuación se vaporiza una mezcla de los materiales **fac-Em1**, **Ma1** y Ir(DPBIC)₃ con un espesor de 20 nm. La relación de mezcla es de 30% de emisor **fac-Em1**, 40% de matriz **Ma1** y 30% de matriz Ir(DPBIC)₃. A continuación se aplica una capa limpia de 10 nm de **Ma1** como bloqueantes de excitones y huecos.

20 La combinación siguiente de 20 nm de BCP dopado con Cs₂CO₃ y 60 nm de Ir(DPBIC)₃ (en una realización adicional 11 id con 90 nm de Ir(DPBIC)₃) dopado con 10% de MoO_x sirve como capa generadora de carga.

A continuación se aplica Ir(DPBIC)₃ como conductor de huecos y bloqueantes de excitones con un espesor de 10 nm sobre el sustrato. Sobre esto se aplica a continuación una mezcla de los materiales **Rot1**, NPD y **Ma17** con un espesor de 20 nm. La relación de mezcla es de 10% de emisor **Rot1**, 40% de matriz NPD y 50% de la segunda matriz **Ma17**.



(compuesto E2 del documento WO04039786)

A continuación se aplica una capa limpia de 10 nm de BA1q como bloqueante de excitones y huecos.

30 Como capa conductora de electrones siguiente sirve una capa de BCP dopada con Cs₂CO₃ con un espesor de capa de 50 nm. Un cátodo de aluminio de 100 nm de espesor remata el diodo.

Todos los componentes se pegan en una atmósfera de nitrógeno inerte con una cubierta de vidrio.

Para la caracterización del OLED se registran espectros de electroluminiscencia a distintas corrientes o tensiones. Adicionalmente se mide la curva característica de intensidad-tensión en combinación con la potencia lumínica irradiada. La potencia lumínica se puede calcular mediante calibración con un luminómetro en magnitudes fotométricas.

Para los dos ejemplos de realización de un OLED blanco resultan los siguientes datos electroópticos:

Matriz	CIE	lm/W a 1000nits	EQE* a 1000nits
11ia	0,33, 0,36	14,8 lm/w	13,8%
11ib	0,29, 0,36	16,4 lm/w	12,9%
11ic	0,3, 0,3	18,5 lm/w	30,0%
11id	0,35, 0,37	21,5 lm/w	29,3%

*EQE – eficiencia cuántica externa. Medida en dirección hacia delante con el supuesto de una distribución de intensidad luminosa de Lambert

Ejemplo 11j: capa de emisión procesada en líquido

5 El sustrato ITO usado como ánodo se limpia en primer lugar con agentes de limpieza comerciales para la producción de LCD (Deconex[®] 20NS y agente de neutralización 25ORGAN-ACID[®]) y a continuación en una mezcla de acetona/isopropanol en baño de ultrasonidos. Para la eliminación de posibles residuos orgánicos se expone el sustrato en un ozonificador otros 25 minutos a un flujo de ozono continuo. Este tratamiento mejora también las propiedades de inyección de huecos del ITO. A continuación se extiende la capa de inyección de huecos AJ20-1000 de la compañía Plexcore en solución.

10 Luego se aplica al conductor de huecos y bloqueante de excitones Ir(DPBIC)₃ desde la fase líquida. A tal efecto se proyecta una solución de Ir(DPBIC)₃ en THF con una concentración de 10 mg/ml a una velocidad de 5000 revoluciones por minuto (rev/min) (Spin-coating).

15 A continuación se aplica la capa de emisión constituida por el emisor **fac-Em1** y el huésped **Ma7** igualmente desde la fase líquida. A tal efecto se proyecta una solución de **fac-Em1** y **Ma7** en cloruro de metileno con una concentración de 10 mg/ml a una velocidad de 5000 revoluciones/min. La relación en peso de sólidos entre emisor y huésped es de 30:70.

Luego se vaporizan los materiales orgánicos citados a continuación con una velocidad de aprox. 0,5-5 nm/min a aproximadamente 10⁻⁷-10⁻⁹ hPa sobre las capas ya presentes a vacío.

En primer lugar se vaporizan 10 nm de Ma7 puro como bloqueante de excitones. A continuación se vaporiza el conductor de electrones ETM1:Liq (50:50) con un espesor de capa de 20 nm.

20 Como inyector de electrones sigue luego 1 nm de CsF y como cátodo se vaporizan 100 nm de aluminio. El componente se pega en una atmósfera de nitrógeno inerte con una cubierta de cristal y muestra las coordenadas de color CIE x= 0,20, y=0,35.

Ejemplo 12:

Influencia de una capa conductora de electrones mixta

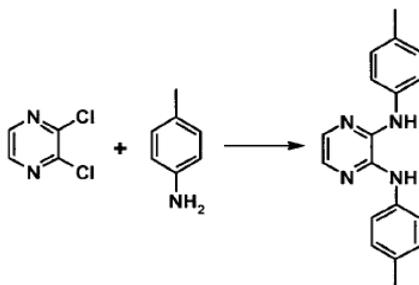
25 Se varía la capa de transporta de electrones de estructura descrita en el ejemplo 9 para **fac-Em1**. Resultan los siguientes datos electroópticos:

Conductor de electrones	CIE	lm/w a 300nits	t _{1/2} a 300 nits (normalizado al valor de BCP)
BCP	0,16, 0,22	3,2	100%
BCP:Liq 50%	0,17, 0,26	9,0	2780%

Ejemplo 13:

Emisor Em12:

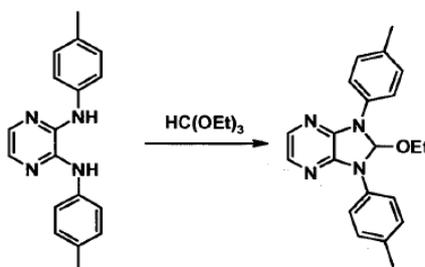
30 2,3-Bis-(N-4'-metilfenilamino)pirazina



5 Se agita una mezcla de 2,3-dicloropirazina (13,4 g, 90 mmol) en p-toluidina (21,2 g, 198 mmol) a 110° C durante la noche. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se recoge la mezcla en diclorometano (200 ml) y se extrae con sosa cáustica al 25%. Las fases orgánicas reunidas se secan en sulfato de sodio y se concentra hasta sequedad. Se agita el residuo con éter de petróleo, se succiona y se lava con ciclohexano. Rendimiento: 15,7 g (60%).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 2,30 (s, 6H), 6,24 (s a, 2H), 7,10 (d, 4H), 7,18 (d, 4H), 7,67 (s, 2H).

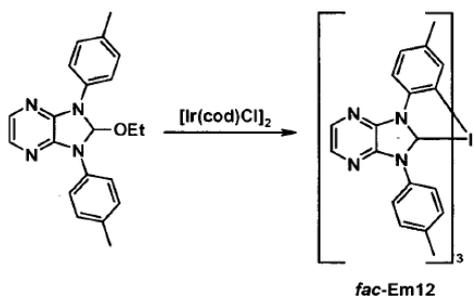
2-Etoxi-1,3-bis-(4'-metilfenil)pirazinoimidazolina



10 Se agita una mezcla de 2,3-bis(N-4'-metilfenilamino)pirazina (4,0 g, 14 mmol) en ortoformiato de trietilo (65 ml) a 75°C durante la noche. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se filtra la mezcla y se concentra el filtrado hasta sequedad. El residuo se recristaliza en metil-terc-butiléter. Rendimiento: 3,3 g (70%).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0,99 (t, 3H), 2,32 (s, 6H), 3,24 (c, 2H), 7,16 (s, 1H), 7,21 (d, 4H), 7,42 (s, 2H), 7,85 (d, 4H).

Complejo *fac*-Em12:

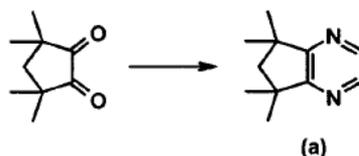


15 A una solución de 2-etoxi-1,3-bis-(4'-metilfenil)pirazinoimidazolina (3,5 g, 10 mmol) en o-xileno (60 ml) se adiciona tamiz molecular de 3Å (6 g) y cloro-(1,5-ciclooctadiene)-iridio (I) dimérico (672 mg, 1,0 mmol). La mezcla se agita durante la noche a 115° C. Tras enfriamiento a 80° C se separa el residuo por filtración con succión y se lava con diclorometano. Se concentran los filtrados reunidos hasta sequedad y se lava el residuo con isopropanol caliente. El producto bruto se purifica mediante cromatografía en columna (gel de sílice, tolueno → diclorometano). Rendimiento: 0,8 g (37%).

20 RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1,85 (s, 9H), 2,06 (s, 9H), 6,44 (s, 3H), 6,91 (d, 3H), 7,97 (d, 3H), 8,27 (d, 3H), 8,56 (d, 3H). Los 12 protones del anillo de toluilo no ciclometalizado son reconocibles a temperatura ambiente debido a la rotación del compuesto aromático solo como protuberancia muy ancha en la región aromática.

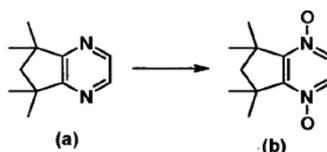
25 Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{\max} = 485 nm, CIE: (0,18; 0,36), QA = 85%

Ejemplo 14:**Emisor Em13:**Compuesto de pirazina (a)

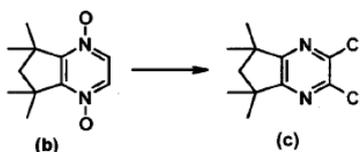
- 5 Se agita una mezcla de 3,3,5,5-tetrametilciclopentan-1,2-diona (véase la síntesis en: T. Laitalainen, Finn. Chem. Lett. 1982, 10) (30,5 g, 188 mmol) y etilendiamina (15,9 ml, 235 mmol) en etanol (1,45 l) durante la noche a reflujo. Tras enfriamiento a 45°C se añade óxido de manganeso (IV) (36,0 g, 414 mmol) e hidróxido de potasio (11,6 g, 207 mmol) y se agita durante 5 h a reflujo. Tras enfriamiento a 70° C se filtra la mezcla y el filtrado se neutraliza a temperatura ambiente con ácido clorhídrico al 10%. Se filtra la suspensión y se concentra el filtrado hasta sequedad.
- 10 Se filtra en columna el residuo con diclorometano en gel de sílice. Rendimiento: 22,7 g (69%).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1,33 (s, 12H), 1,98 (s, 2H), 8,30 (s, 2H).

Compuesto de pirazina (b)

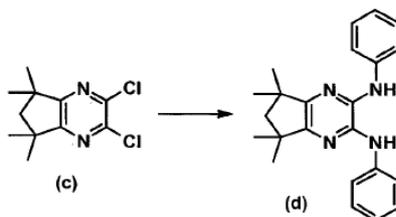
- 15 Se adiciona a una mezcla de compuesto de pirazina (a) (18,1 g, 98 mmol) y agua (750 ml) peroxomonosulfato de potasio (oxona, 144 g, 234 mmol) y se agita a 50° C durante la noche. Se extrae la fase acuosa con diclorometano, se lava dos veces con agua, se seca en sulfato de sodio y se concentra hasta sequedad. Rendimiento: 17,0 g (84%).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1,51 (s, 12H), 1,97 (s, 2H), 7,78 (s, 2H).

Compuesto de pirazina (c)

- 20 Se agita una mezcla de compuesto de pirazina (b) (18,3 g, 83 mmol) en cloruro de fosforilo (325 ml) durante la noche a reflujo. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se añade por goteo la solución cuidadosamente en una mezcla de agua enfriada con hielo (5 l) y diclorometano (1,5 l). Tras neutralización con sosa cáustica concentrada se separa la fase orgánica, se lava tres veces con agua, se seca en sulfato de sodio y se concentra hasta sequedad. Se obtiene una mezcla de producto (aprox. 80%) y producto secundario mono-clorado (aprox. 20%), que se usa sin más purificación.
- 25 Se puede obtener producto puro mediante agitación en éter de petróleo. Rendimiento total: 19,2 g (94%).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1,29 (s, 12H), 1,99 (s, 2H).

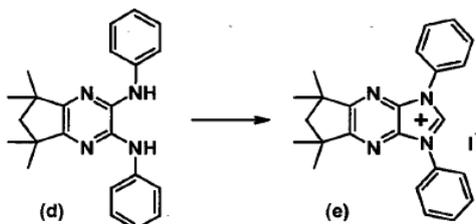
Compuesto de pirazina (d)

- 30 Se agita una mezcla de compuesto de pirazina (c) (5,5 g, 22 mmol) y anilina (24,6 ml, 270 mmol) en o-xileno (65 ml) durante la noche a 150° C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se separa el residuo por filtración con succión

y se lava con tolueno. Se concentran los filtrados reunidos en presencia de gel de sílice hasta la sequedad. El residuo se filtra con una mezcla de ciclohexano y ácido acético en gel de sílice y se concentra el filtrado hasta sequedad. Rendimiento: 6,6 g (81 %).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1,28 (s, 12H), 1,95 (s, 2H), 6,25 (s a, 2H), 6,90-6,95 (m, 2H), 7,21 -7,27 (m, 8H).

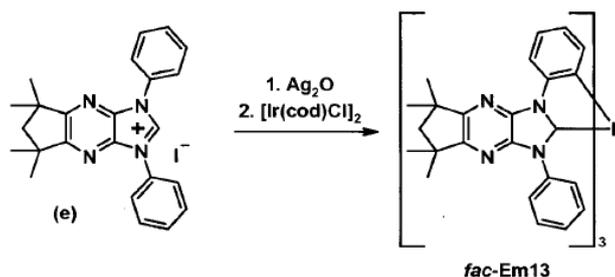
5 Compuesto de pirazina (e)



A una mezcla de compuesto de pirazina (d) (0,50 g, 0,7 mmol) en ortoformiato de trietilo (3,5 ml) se adiciona yoduro de amonio (0,31 g, 2,1 mmol) y se agita durante 2 h a 85° C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se separa el sólido por filtración con succión, se lava con ortoformiato de trietilo, etanol frío y n-heptano y se seca en estufa de vacío a 65° C. Rendimiento: 0,16 g (46%).

RMN ^1H (d_6 -DMSO, 500 MHz): δ = 1,41 (s, 12H), 2,19 (s, 2H), 7,74 (dd, 2H), 7,82 (dd, 4H), 8,01 (d, 4H), 10,98 (s, 1H).

Complejo fac-Em13:



A una suspensión de compuesto de pirazina (e) (1,1 g, 2,1 mmol) en dioxano (60 ml) se adiciona tamiz molecular de 4Å (11 g) y óxido de plata (I) (0,5 g, 2,1 mmol) y se agita durante la noche a temperatura ambiente. A continuación se añade una solución de cloro-(1,5-ciclooctadiene)-iridio (I) dimérico (142 mg, 0,2 mmol) en o-xileno (75 ml). Se agitó la mezcla durante la noche a reflujo. Tras enfriamiento a 80° C se separa el residuo por filtración con succión. Se concentra el filtrado en el evaporador rotativo hasta un volumen de aprox. 60 ml y se deja reposar durante la noche. Se separa el residuo por filtración, se lava con tolueno y n-hexano y se seca en estufa de vacío a 85°C. Rendimiento: 0,3 g (57%).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1,15 (s, 9H), 1,35 (s, 9H), 1,46 (s, 9H), 1,59 (s, 9H), 2,11 (mc, 6H), 6,67 (d, 3H), 6,73 (dd, 3H), 6,79 (dd, 3H), 7,14 (dd, 3H), 8,86 (d, 3H). 12 de los 15 protones del anillo de fenilo no ciclometalizados son reconocibles a temperatura ambiente debido a la rotación del compuesto aromático solo como protuberancia muy ancha en la región aromática.

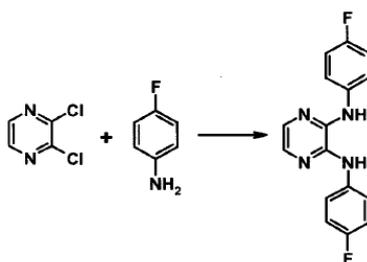
Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{max} = 474 nm, CIE: (0,14; 0,24), QA = 91%

Ejemplo 15:

Emisor Em14:

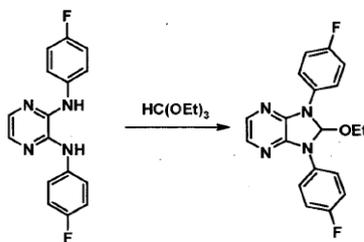
30 2,3-Bis(N-4'-fluorofenilamino)pirazina



Se agita una mezcla de 2,3-dicloropirazina (8,6 g, 58 mmol) y 4-fluoroanilina (66,3 g, 148 mmol) en *o*-xileno (100 ml) durante la noche a 130° C y durante 4 h a 140° C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se concentra la mezcla hasta sequedad y se recoge el residuo en diclorometano (300 ml), agua (100 ml) y amoníaco (25% en agua, 100 ml).
5 Se separa la fase orgánica, se lava dos veces con agua, se seca en sulfato de sodio y se concentra hasta sequedad. Se agita el residuo con éter de petróleo, se succiona y se lava con metil-terc-butiléter. Rendimiento: 12,7 g (73%).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 6,30 (s a, 2H), 7,03 (dd, 4H), 7,31 (dd, 4H), 7,72 (s, 2H).

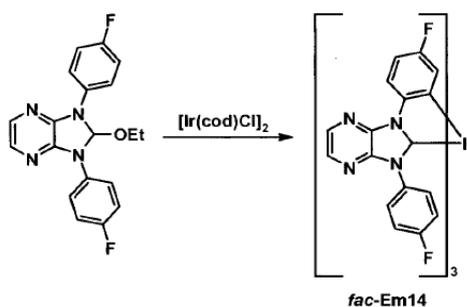
2-Etoxi-1,3-bis-(4'-fluorofenil)pirazinoimidazolina



10 A una mezcla de 2,3-bis-(N-4'-fluorofenilamino)pirazina (1,2 g, 4 mmol) en ortoformiato de trietilo (36 ml) se adiciona sulfato de sodio (4,7 g) y tamiz molecular de 5Å (4,7 g) y se agita 24 h a 100° C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se filtra la mezcla sobre sulfato de sodio y agua y se lava con metil-terc-butiléter. Se concentran los filtrados reunidos hasta sequedad. Se agita el residuo con *n*-pentano y se separa por filtración con succión. Rendimiento: 0,6 g (42%).

15 RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1,01 (t, 3H), 3,26 (c, 2H), 7,08-7,16 (m, 5H), 7,46 (s, 2H), 7,98 (dd, 4H).

Complejo *fac*-Em14:

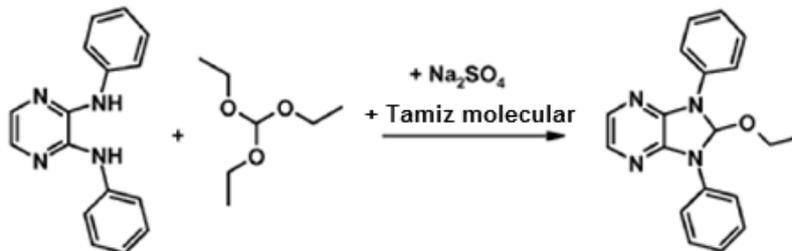


A una solución de 2-etoxi-1,3-bis-(4'-fluorofenil)pirazinoimidazolina (560 mg, 1,60 mmol) en *o*-xileno (60 ml) se adiciona sulfato de sodio (4,7 g), tamiz molecular de 5Å (4,7 g) y cloro-(1,5-ciclooctadiene)-iridio (I) dimérico (107 mg, 0,16 mmol). Se agita la mezcla durante la noche a 110°C. Tras nueva adición de cloro-(1,5-ciclooctadien)-iridio (I) dimérico (107 mg, 0,16 mmol) se agita durante 5 h a 110° C. Tras enfriamiento a 80° C se separa el residuo por filtración con succión y se lava con diclorometano. Se concentran los filtrados reunidos hasta sequedad y se purifica el residuo por cromatografía en columna (gel de sílice, cloroformo → tolueno). Rendimiento: 133 mg (19%).
20

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 6,30 (dd, 3H), 6,84 (ddd, 3H), 8,09 (d, 3H), 8,36 (d, 3H), 8,71 (dd, 3H). Los 12 protones del anillo de 4-fluorofenilo no ciclotometalizados son reconocibles a temperatura ambiente debido a la rotación del compuesto aromático solo como protuberancia muy ancha en la región aromática.
25

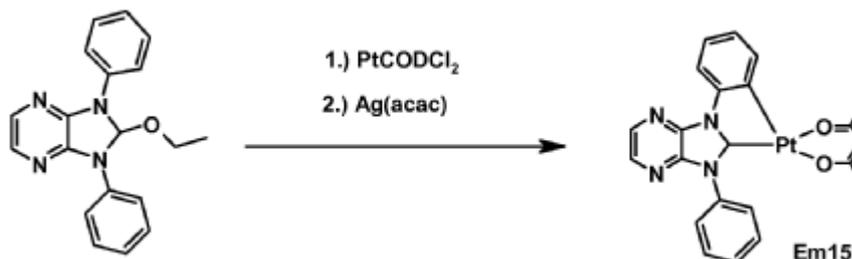
Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{max} = 458 nm, CIE: (0,17; 0,17), QA = 58%

Ejemplo16:**Emisor Em15**2-Etoxi-1,3-difenil-2,3-dihidro-1-H-imidazol[4,5-b]pirazina

- 5 Se calientan 15,30 g (58,3 mmol) de 2,3-bis(N-fenilamino)pirazina, 68,00 g de sulfato de sodio y 68,00 g de tamiz molecular (4A) en 270 ml de ortoformiato de trietilo durante 45 h a 90° C. Tras el enfriamiento se separa por filtración y se lava con metil-terc-butil-éter. El filtrado se libera a vacío del disolvente. Se agita el aceite pardo rojizo obtenido varias veces con algo de n-heptano y de nuevo se seca a vacío. El residuo se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente: ciclohexano/acetona = 4/1). Se obtienen 11,39 g (61 %) de 2-etoxi-1,3-difenil-2,3-dihidro-1-H-imidazol[4,5-b]pirazina.

10 RMN ¹H (DMSO-D₆, 500 MHz): δ = 0,88 (t, 3H), 3,17 (c, 2H), 7,16-7,20 (m, 2H), 7,45-7,48 (m, 4H), 7,52 (s, 2H), 7,76 (s, 1H), 8,04-8,06 (m, 4H).

Complejo Em15

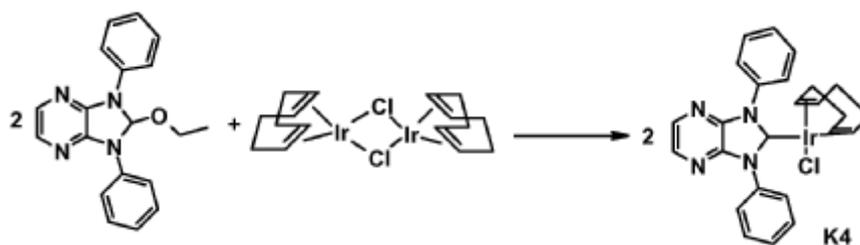
- 15 Se añaden 1,85 g (4,90 mmol) de dicloro(1,5-ciclooctadien)platino (II) a temperatura ambiente a una solución de 1,85 g (5,82 mmol) de 2-etoxi-1,3-difenil-2,3-dihidro-1-H-imidazol[4,5-b]pirazina en 60 ml de butanona. La suspensión se calienta durante 4 h a reflujo. Luego se añaden a temperatura ambiente 1,64 g (7,84 mmol) de acetilacetato de plata (I). A continuación se calienta la mezcla durante la noche a reflujo. Tras el enfriamiento se filtra la suspensión. El filtrado se libera a vacío del disolvente y se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente: cloruro de metileno). Se obtienen 0,24 g de Em15 (9%).

20 RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1,36 (s, 3H), 2,02 (s, 3H), 5,36 (s, 1H), 7,07 (dt, 1H), 7,17 (dt, 1H), 7,57-7,65 (m, 5H), 7,81 (dd, 1H), 8,20 (dd, 1H), 8,30 (d, 1H), 8,43 (d, 1H).

Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

$\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$, CIE: (0,22; 0,34)

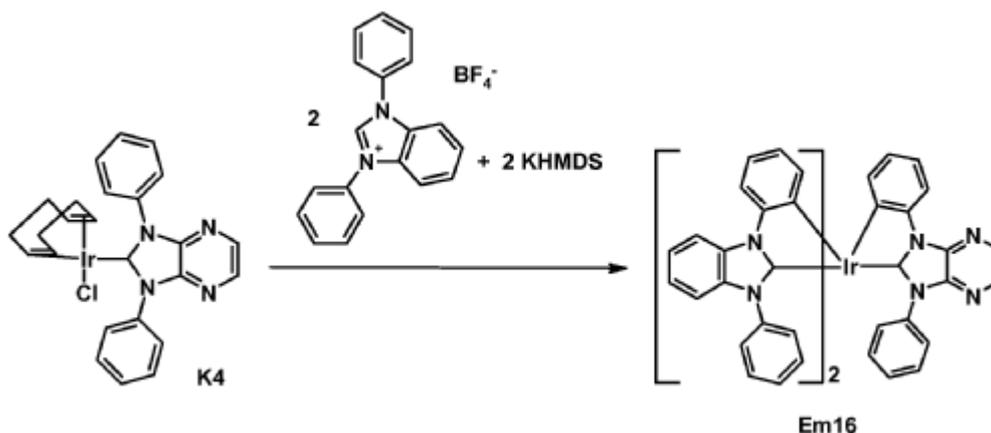
Ejemplo 17:**Emisor Em16**Complejo K4



5 Se añade por goteo a una solución de 0,63 g (0,94 mmol) de cloruro de bis(1,5-ciclooctadien)diiridio I en 50 ml de tolueno anhidro a temperatura ambiente a una solución de 0,60 g (1,88 mmol) de 2-etoxi-1,3-difenil-2,3-dihidro-1-H-imidazol[4,5-b]pirazina en 30 ml de tolueno anhidro. Se agita durante 30 min a 60° C y durante 24 h a 90° C. Tras el enfriamiento se separa el disolvente a vacío y se purifica el residuo por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente: cloruro de metileno/metanol = 100/1). Se obtienen 0,85 g (75%) de K4.

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1,32-1,38 (m, 2H), 1,44-1,52 (m, 2H), 1,53-1,59 (m, 2H), 1,73-1,81 (m, 2H), 2,55-2,59 (m, 2H), 4,60-4,62 (m, 2H), 7,58-7,65 (m, 6H), 8,13-8,15 (m, 4H), 8,29 (s, 2H).

Complejo Em16:



10

15 Se adicionan a 0,75 g (2,09 mmol) de tetrafluoroborato de N,N'-difenilbencimidazolio (síntesis análoga al documento WO2005/019373) en 30 ml de tolueno anhidro a 0° C 4,20 ml (2,10 mmol) de una solución de hexametildisililamida potásica (KHMDs) en tolueno 0,5 molar. Se deja descongelar a temperatura ambiente y se agita durante una hora. Luego se añade por goteo una solución de 0,61 g (0,99 mmol) de K4 en 150 ml de tolueno anhidro y se agita otros 30 min. A continuación se calienta una hora a reflujo. Tras el enfriamiento se filtra la mezcla de reacción. El filtrado se libera a vacío del disolvente y se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente: ciclohexano/acetona = 4/1). Se obtienen 0,30 g de Em16 (30% de rendimiento).

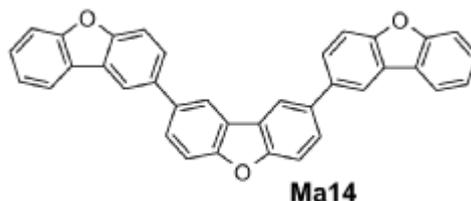
20 RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 6,10-7,20 (señal ancha, muy plana, 4H), 6,19 (d a, 1H), 6,22-6,25 (m, 2H), 6,37-6,50 (m, 5H), 6,61 (d a, 2H), 6,67 (d a, 1H), 6,72-6,81 (m, 6H), 7,02-7,17 (m, 5H), 7,27-7,34 (m, 4H), 7,95 (d, 1H), 8,00-8,02 (m, 2H), 8,14 (d, 1H), 8,18 (d, 1H), 8,26 (d, 1H), 8,71 (d, 1H).

Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{\max} = 489 nm, CIE: (0,19; 0,38), 98% QA

Ejemplo 18:

Preparación de 2,8-di(dibenzofuran-2-il)dibenzofurano, Ma14



25

Etapa 1:

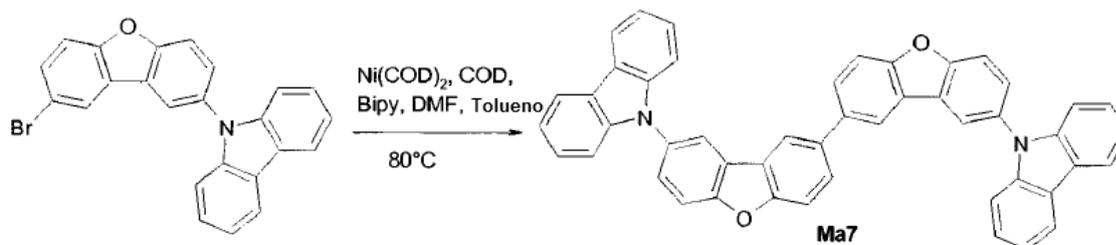
Se pesan 10,4 g (42,09 mmol) de 2-bromodibenzofurano (preparado según J. Med. Chem 52(7),1799-1802, 2009) en un matraz redondo de tres bocas de 1 l, provisto de agitador magnético, termómetro, septo y conducción de nitrógeno. Se añaden 300 ml de THF (absoluto sobre sodio) y se enfría la solución transparente, incolora con agitación y atmósfera de argón hasta -78° C. En el periodo de 30 minutos se añaden por goteo 17,1 ml (46,3 mmol) de una solución 2,7 M de butillitio en hexano, manteniéndose la temperatura interna < 78° C. A continuación se agita durante 30 minutos a esta temperatura. Luego se añaden por goteo en el periodo de 40 minutos 8,61 g (46,3 mmol) de 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano a la suspensión amarilla, manteniéndose la temperatura interior <73° C. Después se agita durante 60 minutos a esta temperatura. La mezcla de reacción se calienta hasta RT y se vierte la solución transparente amarilla sobre 200 ml de tampón pH = 7 y se adicionan 23 ml HCl 2N. El disolvente se evapora en un rotavapor y se extrae la fase acuosa tres veces con 250 ml de EtOAc. Las fases orgánicas reunidas se lavan una vez con 100 ml de solución de NaCl saturada, se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se evapora. Se obtienen 12,95 g de un sólido blanco, al que se adicionan 50 ml de MeOH y se calienta a reflujo. Se enfría la solución transparente que se forma con agitación hasta temperatura ambiente y a continuación se enfría a 0° C. La suspensión que se forma se filtra y se lava el residuo dos veces con 10 ml de MeOH enfriado con hielo y se seca durante la noche en estufa de secado a vacío a 50° C/120T. Se obtienen 8,97 g (71,6% del valor teórico) de 2-dibenzofuran-2-il-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano con una pureza del 98,3%. Los datos de RMN y EM coinciden con la estructura propuesta.

Etapa 2:

Se disponen 4,09 g (9,73 mmol) de 2,8-diyododibenzofurano (preparado según J. Amer. Chem. Soc. 124(40), 1 1900-1 1907, 2002), 6,30 g (21,04 mmol) de 2-dibenzofuran-2-il-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano, 6,86 g (49,67 mmol) de carbonato de potasio, 180 ml de tolueno, 79 ml de EtOH y 37 ml de H₂O₂ en un matraz redondo de tres bocas de 500 ml, provisto de agitador magnético, termómetro, refrigerante de reflujo y conducción de nitrógeno, se concentra a vacío cuatro veces y se ventila con argón. A continuación se añaden 1,58 g (1,36 mmol) de tetraquis-trifenilfosfina-paladio, se concentra a vacío cuatro veces y se ventila con argón. A continuación se calienta la mezcla de reacción con fuerte agitación durante cuatro horas a reflujo, luego se diluye con 200 ml de tolueno y se enfría a temperatura ambiente. Se separan las fases y se lava la fase orgánica dos veces con 150 ml de agua, se seca en sulfato de magnesio, se filtra y se evapora. Se obtienen 5,72 g de un sólido pardo. Una purificación mediante cromatografía ultrarrápida con hexano/tolueno = 5:2 como eluyente da 1,20 g de 2,8-di(dibenzofuran-2-il)dibenzofurano como sólido blanco con una pureza de 99,3%. Los datos de RMN y EM coinciden con la estructura propuesta.

Ejemplo 19

Preparación de Ma7



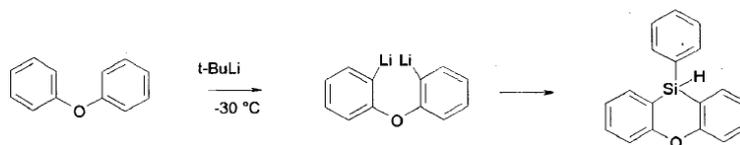
Se disuelven Ni(COD)₂ (9,03 g, 32,8 mmol), 1,5-ciclooctadieno (3,55 g, 32,8 mmol), y 2,2'-bipiridina (5,12 g, 32,8 mmol) en un matraz Schlenk (Glovebox) en DMF seco (140 ml). La mezcla se agita durante 30 min. a 80° C. Se añade lentamente una solución de 9-(8-bromo-dibenzofuran-2-il)-9H-carbazol (11,75 g, 11,8 mmol) en tolueno seco (380 ml). Después de 24 h de agitación a 80° C en argón, se enfría la mezcla a temperatura ambiente y se añade a MeOH/HCl (1:1, 2000 ml) y se agita durante 1 h. Se extrae la fase orgánica con tolueno, se seca con Na₂SO₄ y se concentra. FC (SiO₂; ciclohexano/CH₂Cl₂; 4/1) da Ma7 (9,14 g, 87%).

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): 8,25 (2H, d, J = 2Hz), 8,19 (2H, d, J = 2Hz), 8,15 (4H, d, J = 8Hz), 7,88 (1 H, d, J = 2Hz), 7,83 (1 H, d, J = 2Hz), 7,77 (4H, AB, J = 8Hz), 7,65 (1 H, d, J = 2Hz), 7,62 (1 H, d, J = 2Hz), 7,43-7,38 (8H, m), 7,31-7,24 (4H, m).

Ejemplo 20

Preparación de Ma12

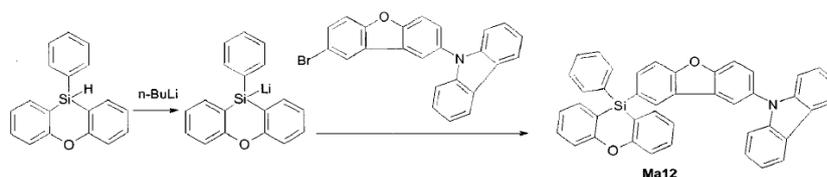
Etapa 1:



- 5 Se añade por goteo t-BuLi (1,7 M en pentano) (46,8 ml, 79,4 mmol) a una solución de difeniléter (6 ml, 37,8 mmol) en THF seco (82 ml) a -30° C en argón. La mezcla se agita 5,5 h a -30° C y luego se añade fenilsilano (4,64 g, 41,6 mmol). La mezcla se agita 1 h más a -30° C y luego se calienta durante la noche a temperatura ambiente. Se añade hielo acidificado (H₂SO₄) y se extrae la fase orgánica con CH₂Cl₂, se seca en Na₂SO₄, se filtra y se concentra. La recristalización de MeOH da 10-fenilfenoxasilina (49%).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 400 MHz): 7,57 (2H, dd, J = 8,0 Hz, J = 1,6 Hz), 7,48-7,35 (7H, 7,23 (2H, d, J = 8,4 Hz), 7,11 (2H, AB, J = 7,2 Hz, J = 0,8 Hz), 5,50 (1 H, s).

Etapas 2:

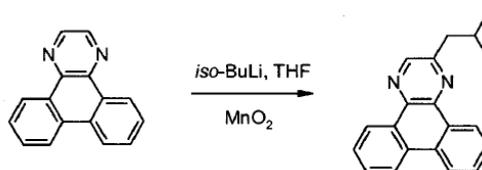


- 10 Se añade lentamente n-BuLi (1,6M en hexano) (2,44 ml, 3,9 mmol) a una solución de 9-(8-bromo-dibenzofuran-2-yl)-9H-carbazol (1,24 g, 3 mmol) en dietiléter (60 ml) a 0° C en Ar. Después de 20 min de agitación a 0° C se añade una solución de 10-fenilfenoxasilina (0,99 g, 3,6 mmol) en dietiléter (10 ml) a 0° C. La mezcla se calienta durante la noche con agitación a temperatura ambiente. Se añade solución de NH₄Cl saturada, se extrae la fase orgánica con dietiléter, se seca en Na₂SO₄, se filtra y se concentra. La recristalización en ciclohexano/CH₂Cl₂ da 9-(8-(10-fenil-10H-dibenzo[b,e][1,4]oxasilin-10-il)dibenzo[b,d]furan-2-il)-9H-carbazol (0,92 g) en 51% de rendimiento.

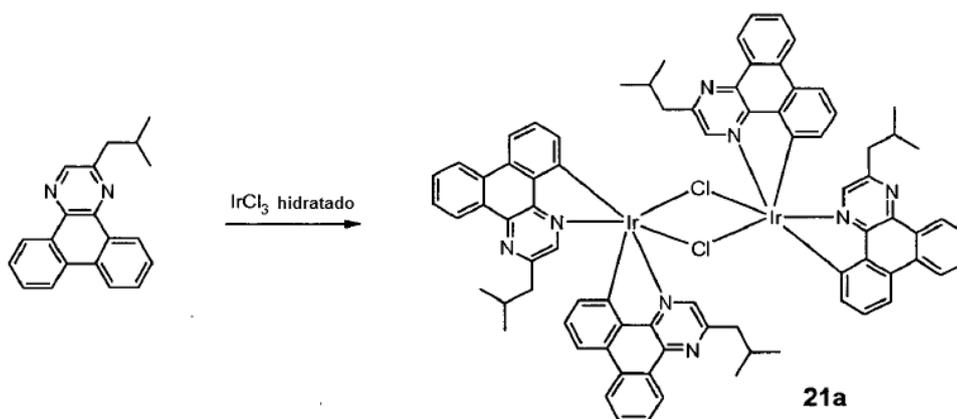
- 15 RMN ¹H (CD₂Cl₂, 400 MHz): 8,16 (1H, s), 8,14 (2H, d, J = 8,0 Hz), 8,03 (1 H, d, J = 2,0 Hz), 7,78 (1 H, d, J = 8,4 Hz), 7,72 (1 H, d, J = 8,0 Hz), 7,65 (1 H, d, J = 8,4 Hz), 7,62-7,58 (5H, m), 7,46 (2H, t, J = 7,4 Hz, J = 2,0 Hz), 7,40-7,33 (7H, m), 7,33-7,24 (4H, m), 7,13 (2H, t, J = 7,2 Hz). RMN ¹³C (CD₂Cl₂, 125 MHz): 110,0, 112,3, 113,3, 116,4, 118,6, 120,3, 120,5, 120,6, 123,4, 123,6, 124,4, 125,7, 126,4, 127,3, 128,6, 128,8, 129,3, 130,5, 132,2, 133,3, 134,3, 135,7, 136,2, 141,2, 155,6, 158,8, 160,8.

Ejemplo 21

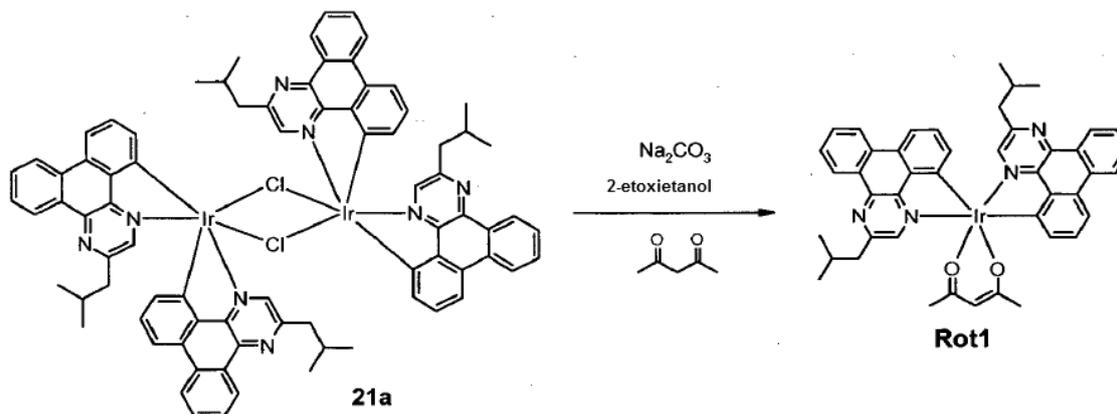
Síntesis de Rot1



- 25 a) Se prepara 3-isobutilfenantro[9,10-b]pirazina según el ejemplo 9c de la solicitud de patente WO2009/100991, partiendo de 32,2 g (0,14 mol) de dibenzo[f,h]quinoxalina, con 90 ml (0,15 mol) de una solución 1,7 M de isobutilitio en heptano, y 50 g de óxido de manganeso (IV). Se filtra el producto bruto en caliente a través de gel de sílice y se concentra el filtrado a vacío. Se agita el sólido resultante en etanol durante 18 h durante la noche. La filtración y lavado posterior con etanol da el producto como sólido ligeramente beige (rendimiento: 8,7 g, 31 %).



- b) se disponen 8,0 g (28 mmol) de 3-isobutilfenantro[9,10-b]pirazina y 4,82 g (13,2 mmol) de cloruro de iridio (III) hidratado (53,01% de contenido en iridio) a temperatura ambiente en 100 ml de 2-etoxietanol. Se agita la suspensión negra verdosa durante 24 h a 123° C. Se filtra la suspensión roja resultante, se lava el sólido con etanol y luego se seca a vacío. Se obtiene el producto 21a como polvo rojo (rendimiento: 10,1 g, 95%).

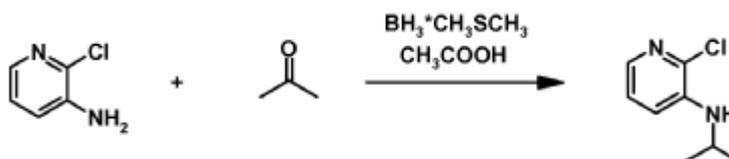


- c) Se disponen 4,95 g (3,1 mmol) de producto 21a y 3,3 g (3,1 mmol) de carbonato de sodio en 40 ml de 2-etoxietanol y 20 ml de N,N-dimetilformamida. Se adicionan a la suspensión roja 2,5 g (24,8 mmol) de acetilacetona y luego se agita durante 70 min. a 121° C. Se filtra la suspensión roja oscura resultante y se agita después el sólido una vez con etanol, luego dos veces con agua, y se lava posteriormente con hexano. Se obtiene el producto como polvo rojo (rendimiento: 4,3 g, 81 %). RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,15 (t, 12H), 1,86 (s, 6H), 2,40-2,50 (m, 2H), 3,10-3,15 (m, 4H), 5,35 (s, 1H), 6,45 (d, 2H), 7,04 (6, 2H), 7,73-7,82 (m, 4H), 7,93 (d, 2H), 8,56 (d, 2H), 8,67 (s, 2H), 9,33 (d, 2H).

Ejemplo 22:

- 15 Emisor Em17

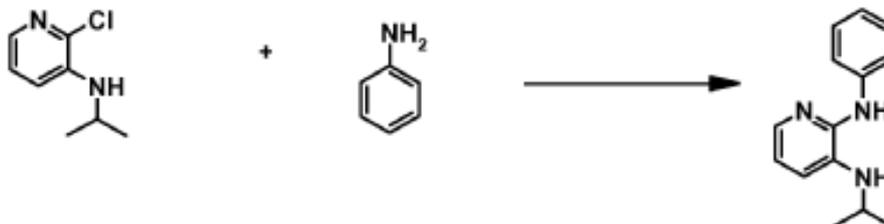
(2-Cloro-piridin-3-il)-isopropilamina:



- Se añaden 12,5 ml (9,7g, 167,0 mmol) de acetona y 75 ml de ácido acético a una solución de 8,0 g (62,2 mmol) de 3-amino-2-cloropiridina en 150 ml de diclorometano anhidro. Se añaden a 0° C 6,5 ml (5,2 g, 68,4 mmol) de complejo de dimetilsulfuro de borano. Tras finalizar el desprendimiento gaseoso se descongela a temperatura ambiente y se agita durante la noche. Luego se ajusta el valor del pH mediante adición de solución de amoniaco al 25% hasta 8. Se añaden 50 ml de agua. Se extrae la fase acuosa tres veces con 50 ml de diclorometano cada vez. Se secan las fases orgánicas reunidas en sulfato de sodio y se liberan del disolvente. Se obtienen 10,5 g (99%) de aceite amarillo.

RMN ^1H (DMSO- D_6 , 500 MHz): δ = 1,18 (d, 6H), 3,64 (sept, 1H), 4,96 (d, 1H), 7,07 (d, 1H), 7,17 (dd, 1H), 7,57 (dd, 1H).

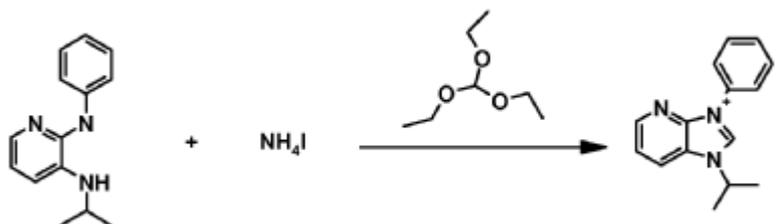
2-N-fenilamino-3-N-isopropilaminopiridina:



- 5 Se adicionan a 10,5 g (61,5 mmol) de (2-cloro-piridin-3-il)-isopropilamina 5,84 g (62,5 mmol) de anilina y se agita durante 16 h a 184° C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se incorporan 50 ml de agua. Se agita la mezcla durante 1 h y se ajusta con solución de NaOH acuosa a pH = 11. Se extrae tres veces con 50 ml de diclorometano cada vez. Se secan las fases orgánicas reunidas en sulfato de sodio y se libera del disolvente a vacío. Se purifica el residuo por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente: ciclohexano/acetato de etilo = 5/1). Se obtienen 7,5 g (53%) de sólido pardo claro.

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1,21 (d, 6H), 3,23 (s a, 1H), 3,57 (sept, 1H), 6,26 (s a, 1H), 6,83 (dd, 1H), 6,92-6,99 (m, 2H), 7,25-7,29 (m, 4H), 7,70 (dd, 1H).

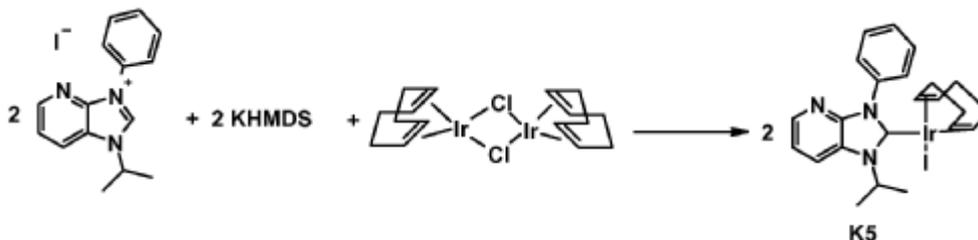
Yoduro de 1-fenil-3-isopropil-piridino-imidazolio:



- 15 Se disuelven 7,3 g (32,1 mmol) de 2-N-fenilamino-3-N-isopropilaminopiridina en 30 ml de ortoformiato de trietilo y se adicionan 4,8 g (33,1 mmol) de yoduro de amonio. Se agita la mezcla de reacción durante la noche a 82° C. Tras el enfriamiento se separa el sólido amarillo claro que se genera por filtración, se lava con 3x15 ml de éter de petróleo y 3x30 ml de diclorometano y se seca. Se obtienen 10,2 g (86%) de sal de imidazolio.

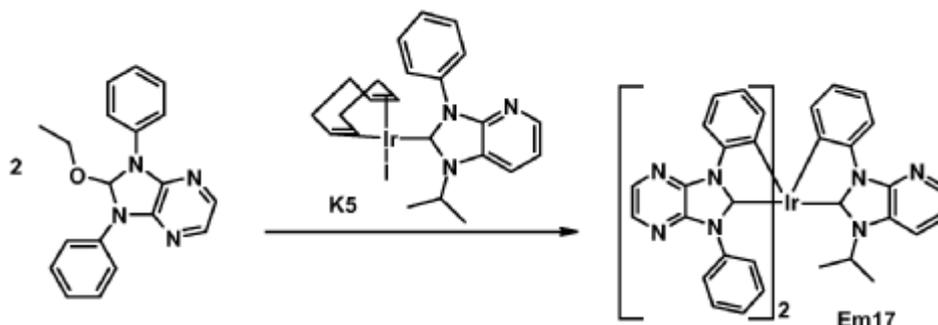
RMN ^1H (DMSO- D_6 , 500 MHz): δ = 1,72 (d, 6H), 5,19 (sept, 1H), 7,67-7,70 (m, 1H), 7,73-7,76 (m, 2H), 7,86-7,88 (m, 1H), 7,95-7,97 (m, 2H), 8,81-8,82 (m, 2H), 10,43 (s, 1H).

Complejo K5



- 25 Se suspenden 3,00 g (8,21 mmol) de yoduro de 1-fenil-3-isopropil-piridino-imidazolio en 45 ml de tolueno anhidro. Se añaden a -8° C 16,42 ml de una solución de KHMDS 0,5 molar en tolueno (8,21 mmol). Se descongela a temperatura ambiente y se agita durante una hora. Luego se añade la suspensión roja a -78° C a una solución de 2,76 g (4,11 mmol) de cloruro de bis(1,5-ciclooctadien)diiridio-1 en 75 ml de tolueno anhidro. A continuación se calienta durante 1,5 horas a temperatura ambiente y se calienta durante una hora a reflujo. Tras el enfriamiento se filtra la mezcla de reacción. El filtrado se libera a vacío del disolvente y se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente: cloruro de metileno). Se obtienen 3,70 g (68%) de complejo K5 como polvo amarillo.

30 RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1,02-1,08 (m, 1H), 1,16-1,21 (m, 1H), 1,37-1,42 (m, 1H), 1,59-1,72 (m, 3H), 1,76 (dd, 6H), 2,07-2,18 (m, 2H), 2,51-2,55 (m, 1H), 3,15-3,18 (m, 1H), 4,65-4,69 (m, 1H), 4,87-4,91 (m, 1H), 6,06 (sept, 1H), 7,23 (dd, 1H), 7,49-7,56 (m, 3H), 7,85 (dd, 1H), 8,04-8,06 (m, 2H), 8,22 (dd, 1H).

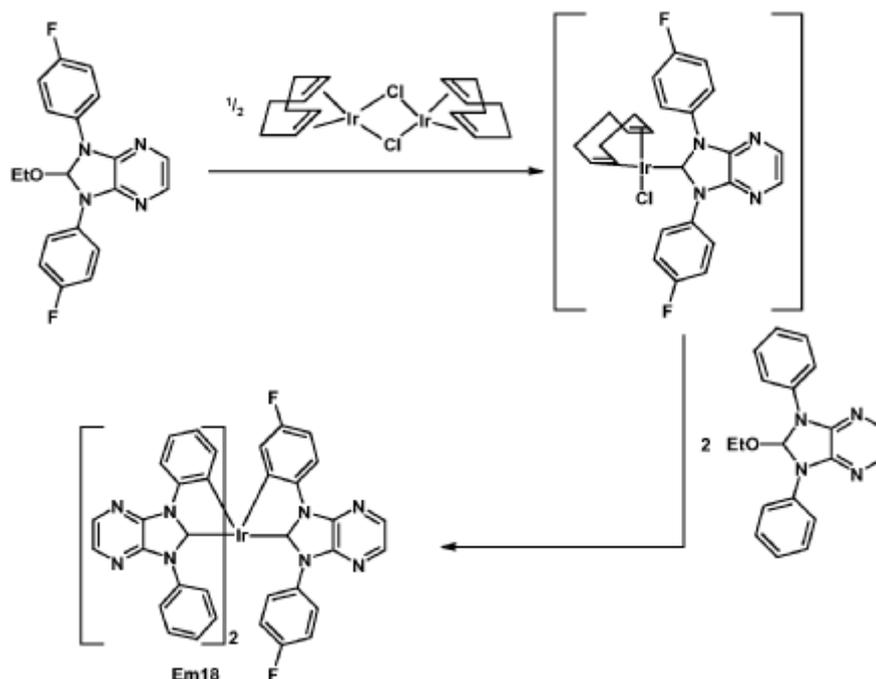
Complejo Em17:

Se adicionan a una solución de 0,90 g (2,83 mmol) de 2-etoxi-1,3-difenil-2,3-dihidro-1-H-imidazol[4,5-b]pirazina en 50 ml de *o*-xileno anhidro sucesivamente a temperatura ambiente 10 g de tamiz molecular y una solución de 0,86 g (1,29 mmol) de **K5** en 75 ml de *o*-xileno anhidro. Se agita durante 22 horas a 115° C. Tras el enfriamiento se filtra. El filtrado se libera a vacío del disolvente y se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente: ciclohexano/acetona = 4/1). Se obtienen 0,53 g (42%) de Em17 como polvo amarillo.

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0,62 (d, 3H), 1,06 (d, 3H), 4,28 (sept, 1H), 6,35-7,53 (señal ancha, muy plana, 8H, orto- y meta-H de los dos anillos de fenilo no ciclometalizados), 6,52 (dd, 1H), 6,59 (dd, 1H), 6,64 (dd, 1H), 6,72-6,77 (m, 3H), 6,81 (dt, 1H), 6,97-7,01 (m, 1H), 7,05-7,08 (m, 2H), 7,14 (dt, 1H), 7,19 (dt, 1H), 7,41 (dd, 1H), 8,07 (d, 1H), 8,12 (d, 1H), 8,34 (dd, 2H), 8,37 (dd, 1H), 8,69 (dd, 1H), 8,80 (dd, 1H), 8,95 (dd, 1H).

Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{max} = 484 nm, CIE: (0,17; 0,34), 95% QA

Ejemplo 23:**Complejo Em18:**

Se añaden 1,06 g (2,98 mmol) de 2-etoxi-1,3-bis(4-fluorofenil)-2,3-dihidro-1-H-imidazol[4,5-b]pirazina (2-etoxi-1,3-bis-(4'-fluorofenilpirazinoimidazolina) a una solución de 1,00 g (1,49 mmol) de [(μ-Cl)Ir(η⁴-1,5-COD)]₂ en 100 ml de *o*-xileno. Se agita la solución resultante a continuación durante 20 h a 65° C. Tras adición de 1,80 g (5,66 mmol) de 2-etoxi-1,3-difenil-2,3-dihidro-1-H-imidazol[4,5-b]pirazina se agita la mezcla de reacción otras 48 h a 95° C. Tras el enfriamiento se separa el precipitado por filtración y se lava con *o*-xileno y ciclohexano. Se concentran las fases orgánicas reunidas hasta sequedad y se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente acetato de etilo/ciclohexano = 1/4). Se obtienen 0,30 g (20 %) de Em18 como polvo amarillo.

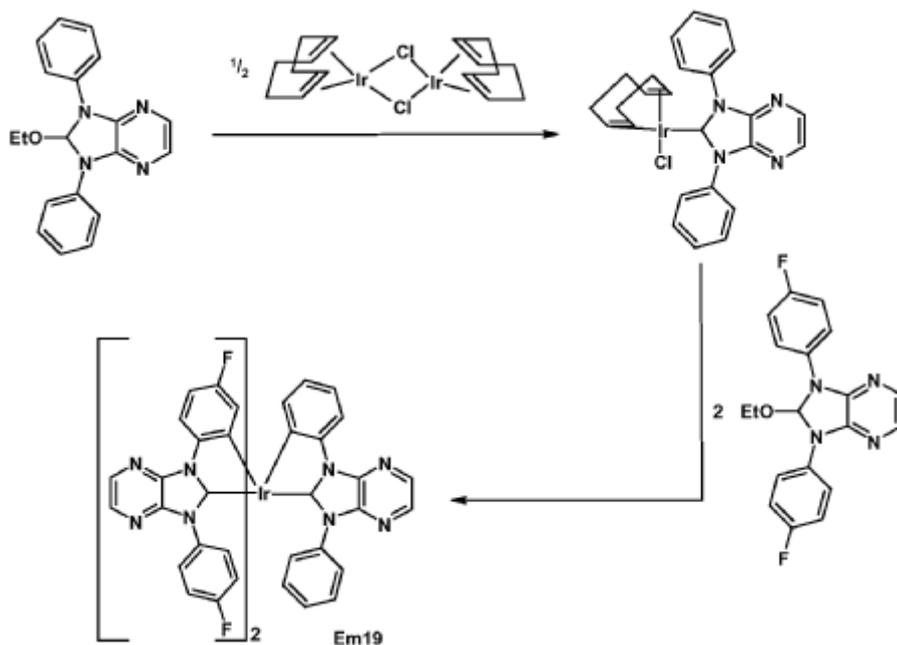
RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 6,20-6,90 (señal ancha muy plana, 8H), 6,28 (dd, 1H), 6,65 (ddd, 3H), 6,59 (d, 1H), 6,80-6,86 (m, 6H), 7,14-7,19 (m, 2H), 8,05 (d, 1H), 8,07 (dd, 2H), 8,32 (d, 1H), 8,35 (t, 2H), 8,72 (dd, 1H), 8,76 (dd, 2H).

Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

5 λ_{max} = 466 nm, CIE: (0,15; 0,19); QA = 95%

Ejemplo 24:

Complejo Em19:



10 Se añaden 0,47 g (1,49 mmol) de 2-etoxi-1,3-difenil-2,3-dihidro-1-H-imidazol[4,5-b]pirazina a una solución de 0,50 g (0,74 mmol) de $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$ en 50 ml de o-xileno. La solución resultante se agita a continuación durante 22 h a 60° C. Tras adición de 1,04 g (2,94 mmol) de 2-etoxi-1,3-bis(4-fluorfenil)-2,3-dihidro-1-H-imidazol[4,5-b]pirazina se agita la mezcla de reacción otras 48 h a 95° C. Tras el enfriamiento se concentra la mezcla de reacción hasta sequedad. Se disuelve el residuo sólido en diclorometina/ciclohexano y se filtra en Celite. Se concentra el filtrado de nuevo hasta sequedad y se purifica el residuo por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente acetato de etilo/ciclohexano = 1/4). Se obtienen 0,17 g (11%) de Em19 como polvo amarillo.

15 RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 6,20-6,90 (señal ancha muy plana, 8H), 6,31 (ddd, 3H), 6,68 (dd, 2H), 6,83-6,88 (m, 4H), 7,21 (dt, 1H), 8,10 (dd, 2H), 8,12 (d, 1H), 8,37 (t, 2H), 8,40 (d, 1H), 8,71 -8,75 (m, 2H), 8,79 (dd, 1H).

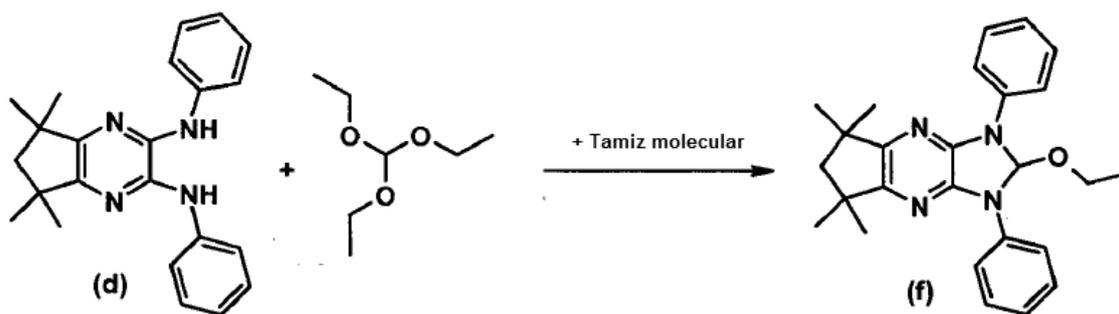
Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{max} = 461 nm, CIE: (0,15; 0,16); QA = 90%

20 Ejemplo 25:

Emisor Em20

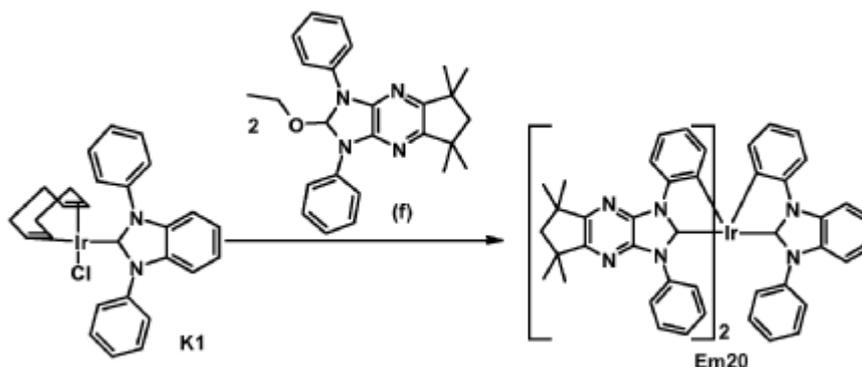
Compuesto de pirazina (f)



Se calientan 10,5 g (29,3 mmol) de compuesto de pirazina (d) y 15,0 g de tamiz molecular (5A) en 230 ml de ortoformiato de trietilo 48 h a 120° C. Tras el enfriamiento se separa por filtración y el filtrado se libera del disolvente a vacío. Se purifica el aceite pardo obtenido por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente: ciclohexano/acetato de etilo = 9/1). Las fracciones de producto se reúnen y se recrystaliza en metil-terc-butiléter. Se obtienen 4,63 g (38%) de compuesto de pirazina (f).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1,06 (t, 3H), 1,33 (s, 6H), 1,34 (s, 6H), 1,98 (s, 2H), 3,32 (c, 2H), 7,12-7,16 (m, 2H), 7,21 (s, 1H), 7,40-7,47 (m, 4H), 8,11-8,16 (m, 4H).

Complejo Em20:



Se dispone una solución de 1,9 g (1,8 mmol) de compuesto de pirazina (f) en 200 ml de o-xileno (anhidro) con 20 g de tamiz molecular y se añade a una solución de 1,26 g (0,8 mmol) de complejo K1 en 150 ml de o-xileno (anhidro). Se agita la mezcla de reacción a continuación durante 18 h a 115° C. Tras el enfriamiento se filtra la mezcla de reacción. Se concentra el filtrado hasta sequedad, se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente ciclohexano/acetona = 4/1) y luego se recrystaliza en cloruro de metileno/metanol. Luego se purifica de nuevo por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente ciclohexano/acetona = 10/1). Se obtienen 0,75 g (30 %) de Em20 como polvo amarillo claro.

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1,13 (d, 6H), 1,36 (d, 6H), 1,45 (d, 6H), 1,58 (d, 6H), 2,03-2,16 (m, 4H), 6,18-6,43 (m, 5H), 6,44-6,97 (m, ancho, 15H), 6,98-7,22 (m, 6H), 7,32 (t, 1H), 7,99 (d, 1H), 8,17 (d, 1H), 8,78 (d, 1H), 8,90 (d, 1H).

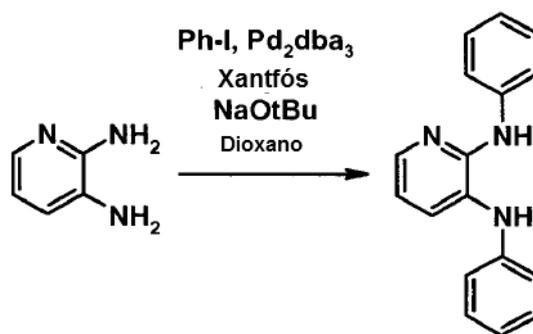
Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{max} = 479 nm, CIE: (0,14; 0,29), 95% QA

Ejemplo 26:

Emisor Em21

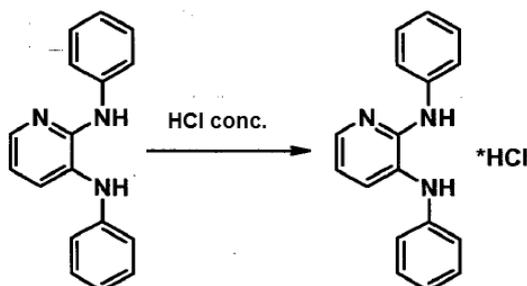
25 2,3-Di-(N-fenilamino)piridina:



5 Se adiciona a una suspensión de 2,3-diaminopiridina (8,9 g, 9 mmol) y yodobenceno (17,8 ml, 18 mmol) en dioxano (270 ml), tris(dibencilidenacetona)dipaladio (838 mg, 0,1 mmol), 9,9-dimetil-4,5-bis-(difenilfosfina)xanteno (1,4 g, 0,3 mmol), terc-butolato de sodio (15,4 g, 18 mmol) y agua (2,3 g). La mezcla se agita durante la noche a reflujo. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se separa el residuo por filtración con succión y se lava con diclorometano. Se concentra el filtrado reunido hasta sequedad y se disuelve el residuo en diclorometano (125 ml) y ciclohexano (150 ml) y se filtra en columna. Se concentran las fracciones de producto y se separa por filtración el producto precipitado. Rendimiento: 14,2 g (67%).

10 RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 0698403439): δ = 5,19 (s a, 1H), 6,71-6,76 (m, 3H), 6,84 (dd, 1H), 6,89-6,96 (m, 2H), 7,19 (dd, 2H), 7,23 (dd, 2H), 7,39 (d, 1H), 7,51 (d, 2H), 8,02 (d, 1H).

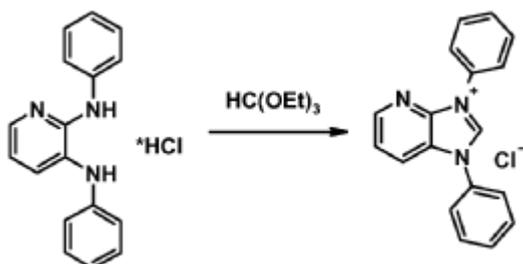
Clorhidrato de 2,3-di-(N-fenilamino)piridina:



Se agita una suspensión de 2,3-di-(N-fenilamino)piridina (14,2 g, 54 mmol) en ácido clorhídrico (200 ml) durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla se concentra hasta sequedad. Rendimiento: 14,0 g (87%).

15 RMN ^1H (d_6 -DMSO, 500 MHz, 0698403873): δ = 6,94-7,00 (m, 2H), 7,17 (d, 2H), 7,30 (m, 3H), 7,40-7,51 (m, 5H), 7,74 (dd, 1H). Los protones NH no son detectables.

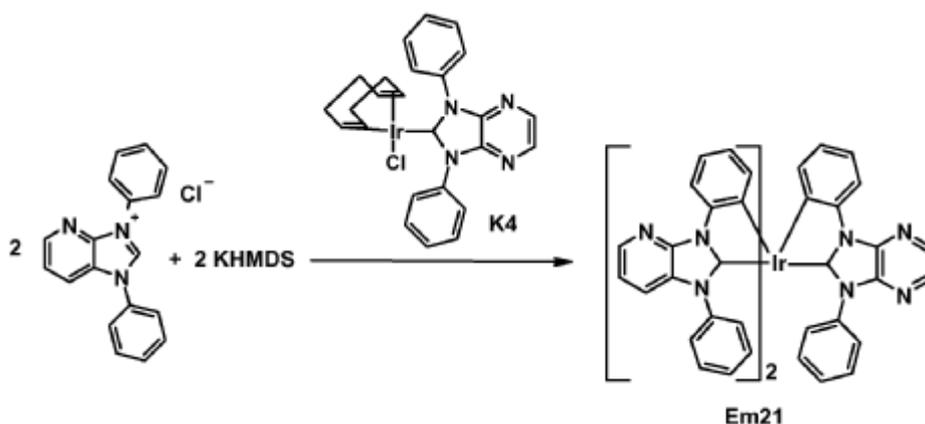
Cloruro de 1,3-difenil-4-azabenzimidazolio:



20 Se agita una mezcla de clorhidrato de 2,3-di-(N-fenilamino)piridina (14,0 g, 47 mmol) en ortoformiato de trietilo (160 ml) durante la noche a 105° C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se separa el sólido por filtración con succión y se lava con ortoformiato de trietilo. Rendimiento: 10,3 g (71%).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 7,55-7,73 (m, 7H), 8,08 (dd, 2H), 8,19 (dd, 1H), 8,33 (dd, 2H), 8,80 (dd, 1H), 12,24 (s, 1H).

Complejo Em21



Se suspenden 0,65 g de cloruro de 1,3-difenil-4-azabenzimidazolio (2,1 mmol) en 100 ml de tolueno anhidro y se enfría a 0° C. Luego se añaden lentamente 4,2 ml de amida de bis(trimetilsilil)potasio (KHMS, 0,5 M en tolueno, 2,1 mmol). Se agita la mezcla durante 1 h a temperatura ambiente y a continuación se adiciona una solución de 0,61 g de K4 (1,0 mmol) en 100 ml de tolueno anhidro. Se agita durante 1 h a temperatura ambiente y se calienta luego durante 18 h a reflujo. Tras el enfriamiento se concentra hasta sequedad. Se purifica el residuo por cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente: ciclohexano/acetona = 4/1). Se obtienen 0,13 g (13%) de Em21 como polvo amarillo claro.

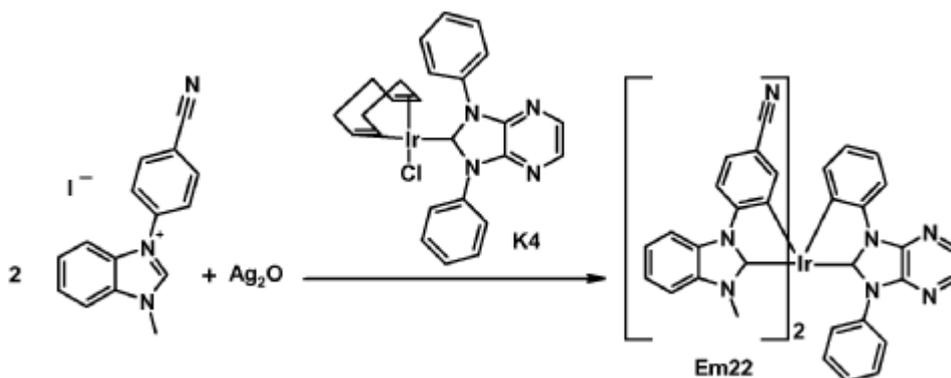
RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 6,23-6,32 (m, 3H), 6,38 (t, 1H), 6,40-6,85 (m, 17H), 7,00-7,05 (m, 2H), 7,10-7,16 (m, 3H), 7,32 (t, 2H), 8,01 (d, 1H), 8,28 (d, 1H), 8,39 (dt, 2H), 8,72 (d, 1H), 8,94 (d, 1H), 8,98 (d, 1H).

Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{max} = 480 nm, CIE: (0,17; 0,30), 95% QA

Ejemplo 27:

Emisor **Em22**



A una solución de 2,30 g (6,4 mmol) de yoduro de 1-(4-cianofenil)-3-metil-benzimidazolio (véase la preparación en el documento WO2006/056418) en 200 ml de 1,4-dioxano (anhidro, ultraseco) se adicionan 1,11 g (4,8 mmol) de óxido de plata (I) y 20 g de tamiz molecular y se agita durante la noche a temperatura ambiente. Luego se añade una solución de 1,29 g (2,1 mmol) de complejo K4 en 200 ml de o-xileno anhidro y se agita 22 h a 110° C. Tras el enfriamiento se filtra la mezcla de reacción. El filtrado se libera a vacío del disolvente y a continuación se separa mediante cromatografía en columna (gel de sílice, eluyente: ciclohexano/acetona = 2/1). Se obtienen 0,61 g (31 %) de isómero 1 de Em22 (RF = 0,31), 0,45 g (23%) de isómero 2 de Em22 (RF = 0,25) y 0,25 g (13%) de isómero 3 de Em22 (RF = 0,20), que se recristalizan respectivamente de nuevo en cloruro de metileno/metanol.

Isómero 1 de Em22:

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 2,78 (s, 3H), 3,15 (s, 3H), 6,31 (d, muy ancho, 2H), 6,53 (d, 1H), 6,68 (t, 1H), 6,77 (t, 1H), 6,92 (d, 1H), 7,11-7,16 (m, 2H), 7,23-7,52 (m, 10H), 7,88 (d, 1H), 7,91 (d, 1H), 7,99 (d, 1H), 8,11 (d, 1H), 8,18 (d, 1H), 8,41 (d, 1H), 8,76 (d, 1H).

Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{\max} = 484 nm, CIE: (0,19; 0,33), 87% QA

Isómero 2 de Em22:

5 RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 3,20 (s, 3H), 3,37 (s, 3H), 5,67-6,92 (señal ancha muy plana, 2H), 6,51 (d, 1H), 6,70-6,77 (m, 2H), 6,97-7,00 (m, 1H), 7,06-7,12 (m, 3H), 7,20-7,47 (m, 10 H), 7,90 (d, 1H), 8,06 (t, 2H), 8,24 (d, 1H), 8,45 (d, 1H), 8,80 (d, 1H).

Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{\max} = 494 nm, CIE: (0,22; 0,41), 87% QA

Isómero 3 de Em22:

10 RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 2,75 (s, 3H), 3,56 (s, 3H), 6,02-7,26 (señal ancha muy plana, 4H), 6,48 (dd, 1H), 6,68 (d, 1H), 6,69-6,73 (m, 1H), 6,78 (dt, 1H), 6,86 (d, 1H), 6,90 (d, ancho, 1H), 7,14 (dt, 1H), 7,24 (dt, 1H), 7,30-7,39 (m, 5H), 7,49 (dd, 1H), 7,87 (d, 1H), 7,94 (d, 1H), 8,03 (d, 1H), 8,08 (d, 1H), 8,17 (d, 1H), 8,41 (d, 1H), 8,79 (dd, 1H).

Fotoluminiscencia (2% en la película de PMMA):

λ_{\max} = 468 nm, CIE: (0,16; 0,21), 90% QA

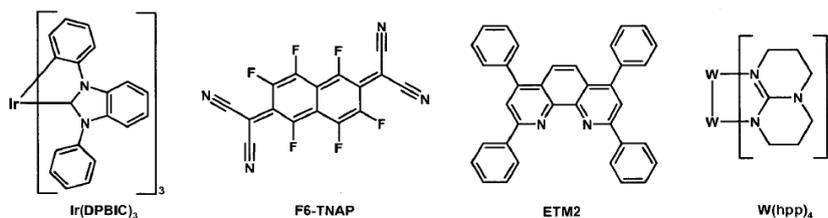
Ejemplo 28

15 Preparación de OLED dopado

El sustrato ITO usado como ánodo se limpia en primer lugar con agentes de limpieza comerciales para la producción de LCD (Deconex[®] 20NS y agente de neutralización 25ORGAN-ACID[®]) y a continuación en una mezcla de acetona/isopropanol en baño de ultrasonidos. Para la eliminación de posibles residuos orgánicos se expone el sustrato en un ozonificador otros 25 minutos a un flujo de ozono continuo. Este tratamiento mejora también las propiedades de inyección de huecos del ITO. A continuación se extiende la capa de inyección de huecos AJ20-1000 de la compañía Plexcore en solución.

Ejemplo 28a:

25 Tras la capa de inyección de huecos se vaporizan los materiales orgánicos citados a continuación con una velocidad de aprox. 0,5-5 nm/min a aproximadamente 10^{-7} - 10^{-9} hPa sobre el sustrato limpio. Como conductor de huecos se vaporizan 20 nm de la mezcla de Ir(DPBIC)₃ con 4% de la sustancia de p-dopado F6-TNAP. Como bloqueante de excitones se aplica Ir(DPBIC)₃ con un espesor de 10 nm sobre el sustrato.



(para la preparación de Ir(DPBIC)₃ véase complejo de Ir(7) en la solicitud WO 2005/019373 A2).

30 A continuación se vaporiza una mezcla de 30% de emisor **fac-Em1**, 60% de compuesto **Ma7** y 10% del compuesto Ir(DPBIC)₃ con un espesor de 30 nm como capa emisiva, funcionando los últimos dos compuestos como material de matriz.

Como capa conductora de electrones siguiente sirve una capa de **ETM2** dopada con **W(hpp)₄** al 8% (véase el documento EP1786050) (véase el compuesto n° 28 en el documento EP1097981) con un espesor de capa de 25 nm.

35 Un cátodo de aluminio de 100 nm de espesor remata el diodo.

Todos los componentes se encapsulan en una atmósfera de nitrógeno inerte con una cubierta de vidrio.

Ejemplo 28b:

Se estructura el OLED del ejemplo 28b de igual forma que el OLED del ejemplo 18a, con la diferencia de que la capa emisiva se compone de 30% de **Em8** y de 70% de material de matriz **Ma7**.

Para la caracterización del OLED se registran espectros de electroluminiscencia a distintas intensidades o tensiones. Adicionalmente se miden la curva característica de intensidad-tensión en combinación con la potencia lumínica irradiada. La potencia lumínica se puede calcular mediante calibración con un luminómetro en magnitudes fotométricas.

- 5 Para los dos ejemplos de realización de un OLED dopado resultan los siguientes datos electroópticos:

Ej.	Emisor	Tensión [V] a 300 nits	EQE [%] a 300 nits
28a	fac-m1	2,75 V	10,9%
28b	Em8	3,38 V	10,8%

Ejemplo 29

Diodos con distintos emisores

- 10 El sustrato ITO usado como ánodo se limpia en primer lugar con agentes de limpieza comerciales para la producción de LCD (Deconex[®] 20NS y agente de neutralización 25ORGAN-ACID[®]) y a continuación en una mezcla de acetona/isopropanol en baño de ultrasonidos. Para la eliminación de posibles residuos orgánicos se expone el sustrato en un ozonificador otros 25 minutos a un flujo de ozono continuo. Este tratamiento mejora también las propiedades de inyección de huecos del ITO. A continuación se extiende la capa de inyección de huecos AJ20-1000 de 40 nm de espesor de la compañía Plexcore en solución.

- 15 Luego se vaporizan los materiales orgánicos citados a continuación con una velocidad de aprox. 0,5-5 nm/min a aproximadamente 10^{-7} - 10^{-9} hPa sobre el sustrato limpio:

- 20 Como conductor de huecos y bloqueante de excitones se aplica **Ir(DPBIC)₃** en un espesor de 20 nm, de los que los primeros 15 nm están dopados con 5% de ReO₃. Luego se vaporiza una capa de emisión de 20 nm de espesor constituida por un emisor y dos materiales de matriz. Sigue una capa de 5 nm de espesor de bloqueante de excitones y huecos. A continuación se aplica una mezcla de 50% de Liq y 50% de **ETM1** como capa de transporte de electrones en un espesor de 40 nm. A continuación se vaporizan una capa de 4 nm de espesor de KF así como un electrodo Al de 100 nm de espesor.

Ejemplo 29a

- 25 Se estructura el diodo como se describe anteriormente con una capa de emisión compuesta por 10% del emisor **Em16** y respectivamente 45% de los materiales de matriz **Ir(DPBIC)₃** y **Ma13**. Como bloqueante de excitones y huecos sirve **Ma13**.

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,20, 0,43. Con 300 cd/m² la tensión es de 3,6 V y la eficiencia cuántica externa de 17,7%.

Ejemplo 29b

- 30 Se estructura el diodo como se describe anteriormente con una capa de emisión compuesta por 10% del emisor **Em16** y respectivamente 45% de los materiales de matriz **Ir(DPBIC)₃** y **Ma7**. Como bloqueante de excitones y huecos sirve **Ma7**.

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,19, 0,43. Con 300 cd/m² la tensión es de 3,6 V y la eficiencia cuántica externa de 14,7%.

- 35 **Ejemplo 29c**

Se estructura el diodo como se describe anteriormente con una capa de emisión compuesta por 10% del emisor **Em17** y respectivamente 45% de los materiales de matriz **Ir(DPBIC)₃** y **Ma13**. Como bloqueante de excitones y huecos sirve **Ma13**.

- 40 El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,20, 0,44. Con 300 cd/m² la eficiencia luminosa es de 45,5 lm/W y la eficiencia cuántica externa de 19,6%.

Ejemplo 29d

Se estructura el diodo como se describe anteriormente con una capa de emisión compuesta por 10% del emisor **Em17** y respectivamente 45% de los materiales de matriz **Ir(DPBIC)₃** y **Ma7**. Como bloqueante de excitones y huecos sirve **Ma7**.

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,18, 0,39. Con 300 cd/m² la tensión es de 3,8 V y la eficiencia luminosa es de 40,4 lm/W.

Ejemplo 29e

- 5 Se estructura el diodo como se describe anteriormente con una capa de emisión compuesta por 10% del emisor **Em20** y respectivamente 45% de los materiales de matriz **Ir(DPBIC)₃** y **Ma7**. Como bloqueante de excitones y huecos sirve **Ma7**.

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,15, 0,29. Con 300 cd/m² la tensión es de 3,6 V y la eficiencia cuántica externa de 19,9%.

Ejemplo 29f

- 10 Se estructura el diodo como se describe anteriormente con una capa de emisión compuesta por 10% del emisor **Em20** y respectivamente 45% de los materiales de matriz **Ir(DPBIC)₃** y **Ma13**. Como bloqueante de excitones y huecos sirve **Ma13**.

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,15, 0,29. Con 300 cd/m² la tensión es de 3,3 V y la eficiencia cuántica externa de 19,0%.

- 15 **Ejemplo 30**

Homojuncción OLED

Ejemplo 30a

- 20 El sustrato ITO usado como ánodo se limpia en primer lugar con agentes de limpieza comerciales para la producción de LCD (Deconex[®] 20NS y agente de neutralización 25ORGAN-ACID[®]) y a continuación en una mezcla de acetona/isopropanol en baño de ultrasonidos. Para la eliminación de posibles residuos orgánicos se expone el sustrato en un ozonificador otros 25 minutos a un flujo de ozono continuo. Este tratamiento mejora también las propiedades de inyección de huecos del ITO. A continuación se extiende la capa de inyección de huecos AJ20-1000 de la compañía Plexcore de 40 nm de espesor en solución.

- 25 Luego se vaporizan los materiales orgánicos citados a continuación con una velocidad de aprox. 0,5-5 nm/min a aproximadamente 10⁻⁷-10⁻⁹ hPa sobre el sustrato limpio:

- 30 Como conductor de huecos y bloqueante de excitones se aplica **Ma4** en un espesor de 20 nm, de los que los primeros 15 nm están dopados con 5% de ReO₃. Luego se vaporiza una capa de emisión de 20 nm de espesor constituida por 10% **fac-Em1**, 35% de **Ir(DPBIC)₃** y 55% de **Ma4**. Sigue una capa de 5 nm de espesor de **Ma4** como bloqueante de excitones y huecos. A continuación se aplica una mezcla de 50% de **Liq** y 50% de **Ma4** como capa de transporte de electrones en un espesor de 40 nm. A continuación se vaporizan una capa de 4 nm de espesor de KF así como un electrodo Al de 100 nm de espesor.

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,15, 0,25. Con 300 cd/m² la eficiencia cuántica externa es de 18,7%.

Ejemplo 30b

- 35 El diodo se estructura de forma análoga al ejemplo 30a con la diferencia de que la capa de emisión se compone de 30% de **fac-Em1**, 35% de **Ir(DPBIC)₃** y 35% de **Ma4**.

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,16, 0,31. Con 300 cd/m² la eficiencia cuántica externa es de 16,2%.

Ejemplo 30c

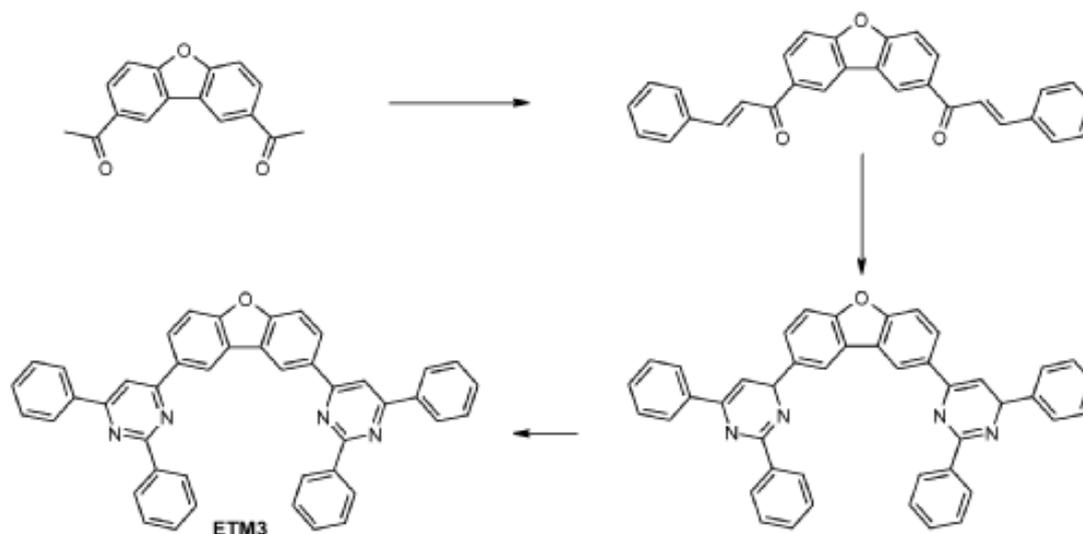
- 40 El diodo se estructura de forma análoga al ejemplo 30a con la diferencia de que en las respectivas capas **Ma4** se reemplaza por **Ma7** y la capa de emisión se compone de 10% de **fac-Em1**, 45% de **Ir(DPBIC)₃** y 45% de **Ma7**.

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,16, 0,28. Con 300 cd/m² la eficiencia cuántica externa es de 11,9%.

Ejemplo 30d

- 45 El diodo se estructura de forma análoga al ejemplo 30a con la diferencia de que en las respectivas capas **Ma4** se reemplaza por **Ma7** y la capa de emisión se compone de 30% de **fac-Em1**, 35% de **Ir(DPBIC)₃** y 35% de **Ma7**.

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,18, 0,34. Con 300 cd/m² la eficiencia cuántica externa es de 16,3%.

Ejemplo 31**Síntesis de ETM3****Etapa 1**

- 5 En un matraz redondo de tres bocas de 250 ml, provisto de agitador magnético, termómetro, embudo de goteo, refrigerante de reflujo y conducción de nitrógeno, se disponen 150 ml de metanol y se añaden 3,8 g de hidróxido de potasio ($\geq 85\%$). Se agita la mezcla a temperatura ambiente, hasta que se forma una solución incolora transparente. A continuación se enfría con un baño de hielo a 0°C y se añaden 14,3 g (56,7 mmol) de 1-(8-acetil-dibenzofuran-2-il)-etanona (preparado según M. J. Bruce, Perkin Transactions I, 1789 (1995)). Se agita la suspensión durante 1 h a 0°C y luego se añaden por goteo 17,3 ml (170 mmol) de benzaldehído en el periodo de 3 min. La mezcla de reacción se calienta a continuación a temperatura ambiente y se agita durante 14 horas. Se filtra la suspensión fina, beige-amarilla y se lava el residuo con 50 ml de etanol. El producto bruto se suspende en 150 ml de etanol y se agita durante 30 min a reflujo. Luego se enfría a temperatura ambiente y luego a 0°C , se filtra, se lava dos veces con 10 ml de etanol enfriado con hielo y se seca el residuo durante la noche a $50^\circ\text{C}/150\text{ hPa}$. Se obtienen 21,6 g (88,9% del valor teórico) de 3-fenil-1-[8-(3-fenil-acriloil)]-dibenzofuran-2-il)-propenona como cristales beige claros.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 8,67 (s, 2H), 8,25 (d, $J=7\text{Hz}$, 2H), 7,89 (s, $J=12\text{Hz}$, 2H), 7,8-7,65 (m, 8H), 7,55-7,4 (m, 6H).

Etapa 2

- 20 En un matraz redondo de tres bocas de 100 ml, provisto de agitador magnético, termómetro, refrigerante de reflujo y conducción de nitrógeno, se disponen 60 ml de metanol y se enfría con agitación con un baño de hielo a 0°C . A continuación se añaden en porciones en el periodo de 10 min 15,7 g (240 mmol) de terc-butóxido de potasio. En un matraz redondo de tres bocas de 500 ml, provisto de agitador magnético, termómetro, embudo de goteo, refrigerante de reflujo y conducción de nitrógeno, se disponen 90 ml de metanol y luego con agitación se añaden 8,6 g (20 mmol) de 3-fenil-1-[8-(3-fenil-acriloil)]-dibenzofuran-2-il)-propenona y 41,8 g (80 mmol) de clorhidrato de benzamidina (30% en metanol). Se calienta la suspensión beige a reflujo y después se añade por goteo la solución de terc-butóxido de potasio previamente preparada en el periodo de 20 minutos. Se agita la suspensión parda beige durante la noche a reflujo. A continuación se enfría a temperatura ambiente y luego se añaden por goteo 150 ml de agua y se agita la mezcla durante 4 h. Se forma una suspensión que se filtra. Se suspende el residuo en 200 ml de agua y se calienta durante 2 h a reflujo. A continuación se enfría a temperatura ambiente, se filtra y se lava el residuo con 50 ml de agua y a continuación durante la noche $60^\circ\text{C}/150\text{ hPa}$. Se obtienen 10,9 g de 2,8-bis-(2,4-difenil-1,4-dihidro-pirimidin)-dibenzofurano (85,8% del valor teórico) como cristales amarillos. El producto bruto se reutiliza sin purificación.

Etapa 3

- 35 En un matraz redondo de tres bocas de 500 ml, provisto de agitador magnético, termómetro, refrigerante de reflujo y conducción de nitrógeno, se disponen 10,9 g (17 mmol) de 2,8-bis-(2,4-difenil-1,4-dihidro-pirimidin)-dibenzofurano bruto en 100 ml de o-diclorobenceno y se calienta con agitación a 60°C . Luego se añaden 19,1 g (78 mmol) de cloranilo y se calienta la mezcla de reacción oscura durante 14 h a reflujo. A continuación se añaden 160 ml de MeOH y se agita durante 15 min. a reflujo. Luego se enfría con un baño de hielo a 0°C , se filtra la suspensión parda oscura y se lava el residuo tres veces con 50 ml de MeOH cada vez y dos veces con 50 ml de agua cada vez. Tras

- 5 secado durante la noche a 60° C/125 hPa se obtienen 18,0 g de cristales pardos. El producto bruto se suspende en 100 ml de MeOH durante 1 h a reflujo, a continuación se enfría a 0° C, se lava dos veces con 20 ml de MeOH cada vez y se seca a 60° C/125 hPa. Se obtienen 16,4 g de cristales pardos. 5,7 g de este material se suspende en 50 ml de EtOH durante 30 min. a reflujo, a continuación se enfría a 0° C, se lava dos veces con 20 ml de EtOH cada vez y se seca a 60° C/125 hPa. Se obtienen 5,0 g de cristales pardos. Se recoge este producto bruto en 190 ml de tolueno y se agita durante 30 min. a reflujo. Luego se enfría con un baño de hielo a 0° C, se filtra la suspensión y se lava el residuo tres veces con 20 ml de tolueno cada vez. Tras secado durante la noche a 60° C/125 hPa se obtienen 3,0 g (81 % del valor teórico) del producto deseado como cristales beige claros.

HPLC-EM: pureza 99,5%, [M+1] = 629,5 m/z.

- 10 RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 8,97 (s, 2H), 8,73 (d, J=9Hz, 4H), 8,43 (d, J=10Hz, 2H), 8,42-8,28 (m, 4H), 8,1 1 (s, 2H), 7,73 (d, J=9Hz, 2H) 7,60-7,35 (m, 12H)

Ejemplo 32

En primer lugar se trata el sustrato ITO usado como ánodo como en el ejemplo 30a y se provee como se describen anteriormente de una capa de inyección de huecos de 40 nm de espesor de AJ20-1000 de la compañía Plexcore.

- 15 Luego se vaporizan los materiales orgánicos citados a continuación con una velocidad de aprox. 0,5 a 5 nm/min a aproximadamente 10⁻⁷-10⁻⁹ hPa sobre el sustrato purificado.

Ejemplo 32a

- 20 Como conductor de huecos y bloqueante de excitones se aplica Ir(DPBIC)₃ en un espesor de 20 nm, de los que se dopan los primeros 15 nm con ReO₃ al 5%. Después se vaporiza una capa de emisión de 20 nm de espesor constituida por 10% de **fac-Em1**, 45% de Ir(DPBIC)₃ y 45% de **Ma13**. Prosigue una capa de 5 nm de espesor como bloqueante de excitones y huecos. Consiguientemente se aplica una mezcla de 50% de Liq y 50% de ETM3 como capa de transporte de electrones en un espesor de 40 nm. A continuación se vaporizan una capa de KF de 4 nm de espesor así como un electrodo de Al de 100 nm de espesor.

- 25 El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,16, 0,27. Con 300 cd/m² alcanza la eficiencia cuántica externa el 13,7%.

Ejemplo 32b

El diodo se estructura como en el ejemplo 32a descrito con la diferencia de que la capa de transporte de electrones se compone de **ETM3** puro.

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,16, 0,27. Con 300 cd/m² alcanza la tensión de 3,4V.

- 30 **Ejemplo 32c**

El diodo se estructura como en el ejemplo 32a descrito con la diferencia de que la capa de transporte de electrones se compone de 30% de **fac-Em1**, 35% de Ir(DPBIC)₃ y 35% de **Ma13**.

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,16, 0,27. Con 300 cd/m² alcanza la tensión de 3,4V.

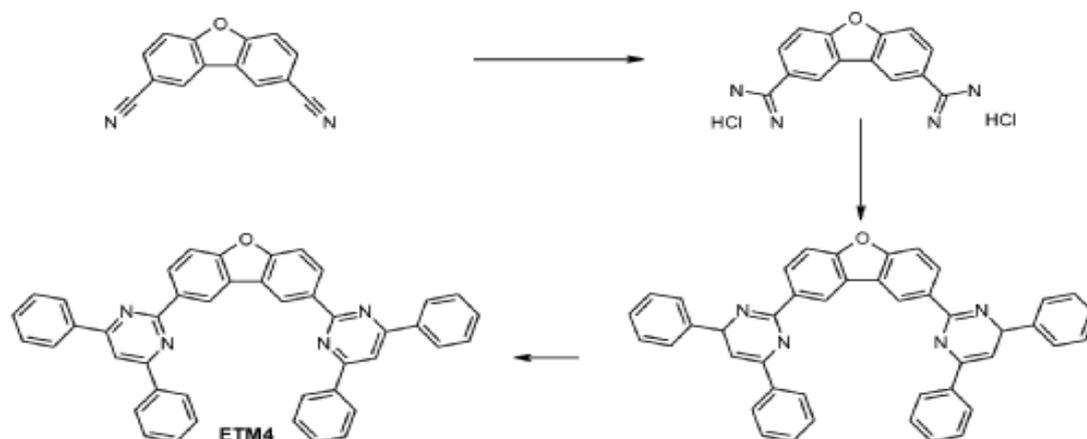
Ejemplo 32d

- 35 El diodo se estructura como en el ejemplo 32c descrito con la diferencia de que la capa de transporte de electrones se compone de **ETM3** puro.

El diodo muestra las coordenadas de color CIE 0,17, 0,31. Con 300 cd/m² alcanza la eficiencia cuántica externa el 14,2%.

Ejemplo 33

- 40 Síntesis de **ETM4**



Etapa 1

En un matraz redondo de tres bocas de 100 ml, agitador magnético, termómetro, refrigerante de reflujo, conducto de entrada de gas, conducción de nitrógeno y botella de lavado de gas se disponen 1,09 g (5,0 mmol) de dibenzofuran-2,3-dicarbonitrilo (preparado según S. Wang, Eur. J. Med. Chem. 34, 215 (1999)) en una mezcla de 1,8 ml de etanol y 50 ml de 1,4-dioxano y se enfría con un baño de EtOH/CO₂ a 0° C y luego se introdujo gas HCl hasta la saturación. Después se cierra el matraz, se calienta la suspensión blanca hasta RT y se agita durante 48 horas. A continuación se burbujea N₂ seco en la suspensión, hasta que ya no se pueda detectar más HCl en el gas residual. Se añaden 25 ml de t-butilmetiléter y se filtra la suspensión amarillenta. El residuo se lava dos veces con 25 ml de t-butilmetiléter cada vez, a continuación se suspende en 40 ml de NH₃ 2M en etanol y se agita durante 18 h a 60° C. A continuación se agita la suspensión y se burbujea N₂ en la suspensión, hasta que ya no se detecta más NH₃ en el gas residual. Luego se enfría con un baño de hielo y se introduce de nuevo gas HCl hasta la saturación. Luego se burbujea de nuevo con N₂ seco, se filtra la suspensión beige y se lava en porciones con un total de 25 ml de EtOH enfriado con hielo. Se seca el residuo durante la noche a 50° C/125 hPa. Se obtienen 1,71 g (99,2% del valor teórico) de clorhidrato de dibenzofuran-2,8-bisimidina como cristales beige.

RMN ¹H (DMSO, 300 MHz): 8,90-8,75 (m, 2H), 8,25-8,00 (m, 4H)

Etapa 2

En un matraz redondo de tres bocas de 100 ml, provisto de agitador magnético, termómetro, refrigerante de reflujo y conducción de nitrógeno, se disponen 40 ml de metanol y se enfría con agitación con un baño de hielo a 0° C. A continuación se añaden en porciones en el periodo de 10 min 2,85 g (25,4 mmol) de terc-butóxido de potasio. En un matraz redondo de tres bocas de 250 ml, provisto de agitador magnético, termómetro, embudo de goteo, refrigerante de reflujo y conducción de nitrógeno, se disponen 60 ml de metanol y luego con agitación se añaden 1,7 g de clorhidrato de dibenzofuran-2,8-bisimidina y 4,08 g (19 mmol) de bencilidenacetofenona. Se calienta la suspensión beige a reflujo y después se añade por goteo la solución de terc-butóxido de potasio previamente preparada en el periodo de 5 minutos. Se agita la suspensión beige durante la noche a reflujo. A continuación se enfría a 0° C, se filtra y se lava el residuo con 15 ml de MeOH enfriado con hielo y tres veces con 60 ml de agua y se seca durante la noche a 60° C/150 hPa. Se obtienen 1,59 g de dibenzofuran-2,8-bis-(4,6-difenil-1,4-dihidro)-pirimidina (39,6% del valor teórico) como cristales amarillos. El producto bruto se utiliza posteriormente sin purificación.

Etapa 3

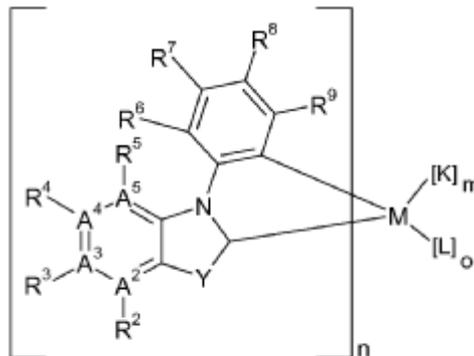
En un matraz redondo de tres bocas de 100 ml, provisto de agitador magnético, termómetro, refrigerante de reflujo y conducción de nitrógeno, se disponen 1,59 g (2,45 mmol) de dibenzofuran-2,8-di-il-(4,6-difenil-1,4-dihidro-pirimidina) en 15 ml de o-diclorobenceno. La mezcla se calienta con agitación a 50° C de temperatura interna y luego se añaden 2,41 g (9,80 mmol) de cloranilo. Se calienta la suspensión parda beige durante 4 h a reflujo, luego se añade por goteo 30 ml de MeOH y a continuación 1 g de NaOH disuelto en 5 ml de agua. Se agita la suspensión parda oscura durante 30 min. a reflujo, a continuación se enfría con un baño de hielo a 0° C y se filtra. Se lava el residuo tres veces con 20 ml de MeOH y cinco veces con 20 ml de agua caliente. Se suspende el sólido beige en 50 ml de tolueno, y se somete a reflujo con agitación durante 30 min. Luego se enfría a una temperatura interior de 60° C, se filtra, se lava el residuo dos veces con 10 ml de tolueno y se seca durante la noche a 60° C/125 hPa. Se obtienen 0,85 g (55,2% del valor teórico) del producto deseado como cristales blancos.

HPLC-EM: pureza 99,3%, [M+1] = 629,5 m/z.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 9,41 (s, 2H), 8,89 (d, J=9Hz, 2H), 8,35-8,20 (m, 8H), 7,98 (s, 2H), 7,68 (d, J=9Hz, 2H), 7,70-7,45 (m, 12H)

REIVINDICACIONES

1. Complejo de metal-carbeno de formula general (I)



(I)

5 en la que M, n, Y, A², A³, A⁴, A⁵, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, K, L, m y o presentan los siguientes significados:

M es Ir o Pt,

n es número entero seleccionado de 1, 2 ó 3,

Y es NR¹, O, S o C(R¹⁰)₂,

10 A², A³, A⁴, A⁵ independientemente unos de otros son N o C, en donde 2 A = átomos de N y está presente en el anillo entre dos átomos de N al menos un átomo de C,

R¹ es un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido,

15 R², R³, R⁴, R⁵ son, en el caso de que A², A³, A⁴ y/o A⁵ signifiquen N, un par de electrones libres o, en el caso de que A², A³, A⁴ y/o A⁵ signifiquen C, independientemente unos de otros hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido, grupo con efecto donador o aceptor

o

R³ y R⁴ forman junto con A³ y A⁴ un anillo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos, interrumpido dado el caso por al menos otro heteroátomo, insaturado, dado el caso sustituido,

25 R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ independientemente unos de otros son hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto cicloheteroalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido, con un esqueleto base seleccionado de piridilo, pirimidilo, pirazilo, triazolilo, pirrol, furano, tiofeno, pirazol, triazol, oxazol y tiazol, grupo con efecto donador o aceptor, seleccionado de restos de halógeno, restos sililo, restos siloxi, restos alcoxi, restos ariloxi, restos carbonilo, restos éster, grupos CH₂F, grupos CHF₂, grupos CF₃, grupos CN, grupos tio y grupos SCN

o

35 R⁶ y R⁷, R⁷ y R⁸ o R⁸ y R⁹ forman, junto con los átomos de C a los que están unidos, un anillo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, saturado, insaturado o aromático, dado el caso sustituido,

y/o

- en el caso de que A^5 signifique C, R^5 y R^6 forman juntos un puente saturado o insaturado, lineal o ramificado, que contiene dado el caso heteroátomos, una unidad aromática, unidad heteroaromática y/o grupos funcionales, con un total de 1 a 30 átomos de carbono y/o heteroátomos, al que se encuentra condensado dado el caso un anillo sustituido o no sustituido, de cinco a ocho miembros, que contiene átomos de carbono y/o heteroátomos,
- 5 R^{10} es independientemente unos de otros un resto alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido,
- 10 K es un ligando mono- o bidentado neutro,
- L es un ligando mono- o dianiónico, preferiblemente ligando monoaniónico, que puede ser mono- o bidentado,
- m es 0, 1 ó 2, y cuando m es igual a 2, los ligandos K pueden ser iguales o distintos,
- o es 0, 1 ó 2, y cuando o es igual a 2 los ligandos L pueden ser iguales o distintos.
- 15 2. Complejo metal-carbeno según la reivindicación 1, caracterizado porque M, n, Y, A^2 , A^3 , A^4 , A^5 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , L, m y o presentan los siguientes significados:
- M es Ir,
- n es 1, 2 ó 3,
- Y es NR^1 ,
- 20 A^2 , A^3 , A^4 , A^5 independientemente unos de otros son N o C, en donde 2 A = átomos de N y está presente en el anillo entre dos átomos de N al menos un átomo de C,
- R^1 es un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido,
- 25 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 son, en el caso de que A^2 , A^3 , A^4 y/o A^5 signifiquen N, un par de electrones libres o, en el caso de que A^2 , A^3 , A^4 y/o A^5 signifiquen C, independientemente unos de otros hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido,
- o
- 30 R^3 y R^4 forman junto con A^3 y A^4 un anillo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo adicional, insaturado, dado el caso sustituido,
- R^6 , R^7 , R^8 , R^9 independientemente unos de otros son hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido, con un esqueleto base seleccionado de piridilo, pirimidilo, pirazilo, triazolilo, pirrol, furano, tiofeno, pirazol, triazol, oxazol y tiazol,
- 35 L es un ligando monoaniónico bidentado,
- m es 0,
- 40 o es 0, 1 ó 2.
3. Complejo metal-carbeno según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque M, n, Y, A^2 , A^3 , A^4 , A^5 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , L, m y o presentan los siguientes significados:
- M es Ir,
- n es 2 ó 3,
- 45 Y es NR^1 ,
- A^2 , A^3 , A^4 , A^5 , A^2 y A^5 son N, y A^3 y A^4 son C,

o

A² y A⁴ son N y A³ y A⁵ son C

o

A³ y A⁵ son N y A² y A⁴ son C,

5 R¹ es un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, resto fenilo sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 6 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido,

10 R², R³, R⁴, R⁵ son, en el caso de que A², A³, A⁴ y/o A⁵ signifiquen N, un par de electrones libres o, en el caso de que A², A³, A⁴ y/o A⁵ signifiquen C, independientemente unos de otros hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, un resto fenilo sustituido, de forma particular o,o'-dialquilado, o no sustituido,

o

R³ y R⁴ forman junto con A³ y A⁴ un anillo con un total de 5 a 7 átomos de carbono monoinsaturado dado el caso sustituido ,

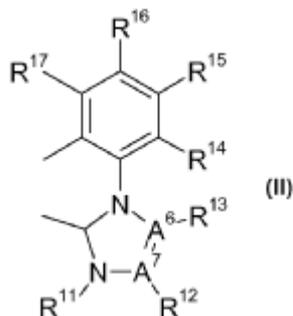
15 R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ independientemente unos de otros son hidrógeno, resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono o,o'-dialquilado,

L es un ligando monoaniónico bidentado,

m es 0,

o es 0 ó 1.

20 4. Complejo de metal-carbeno según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la fórmula general (I) L significa el ligando de carbeno de fórmula general (II)



con

A⁶, A⁷ independientemente uno de otro son C o N

25 R¹¹ es un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto cicloheteroalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido,

30 R¹², R¹³ independientemente uno de otro son, cuando A es igual a N, un par de electrones libres, o cuando A es igual a C, hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto cicloheteroalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido, grupo con efecto donador o aceptor,

35 R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ independientemente unos de otros son hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto cicloheteroalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido, grupo con efecto donador o aceptor,

40

o

R^{12} y R^{13} , R^{14} y R^{15} , R^{15} y R^{16} o R^{16} y R^{17} forman, junto con A o los átomos de C a los que están unidos, un anillo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, insaturado o aromático, dado el caso sustituido,

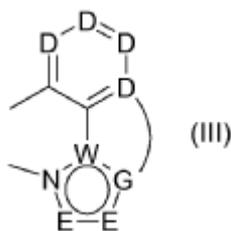
5 y/o

en el caso de que A^6 signifique C, R^{13} y R^{14} forman juntos un puente con un total de 1 a 30 átomos de carbono y/o heteroátomos, saturado o insaturado, lineal o ramificado, que contiene dado el caso heteroátomos, unidades aromáticas, unidades heteroaromáticas y/o grupos funcionales, con un total de 1 a 30 átomos de carbono y/o heteroátomos, al que se encuentra condensado dado el caso un anillo de cinco a ocho miembros, sustituido o no sustituido, que contiene átomos de carbono y/o heteroátomos.

10

5. Complejo de metal-carbeno según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la fórmula general (I)

L significa ligando distinto de carbeno heterocíclico de fórmula general (III)



15 en la que los símbolos en el ligando de fórmula general III presentan los siguientes significados:

D es independientemente uno de otro CR^{18} o N, preferiblemente CR^{18} ;

W es C, N, preferiblemente C;

E son independientemente uno de otro CR^{19} , N, NR^{20} , preferiblemente CR^{19} o N;

G es CR^{21} , N, NR^{22} , S, O, preferiblemente NR^{21}

20 R^{18} , R^{19} , R^{21} son independientemente unos de otros hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto cicloheteroalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido, grupo con efecto donador o
25 aceptor,

o respectivamente 2 restos R^{18} , R^{19} u R^{21} forman, junto con los átomos de C a los que están unidos, un anillo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, saturado, insaturado o aromático, dado el caso sustituido,

30 R^{20} , R^{22} independientemente uno de otro son un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido dado el caso por al menos un heteroátomo, que porta dado el caso al menos un grupo funcional, resto cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto cicloheteroalquilo con 3 a 20 átomos de carbono, resto arilo con 6 a 30 átomos de carbono sustituido o no sustituido, resto heteroarilo con un total de 5 a 18 átomos de carbono y/o heteroátomos sustituido o no sustituido, grupo con efecto donador o aceptor; preferiblemente resto arilo o, o'-dialquilado

35 en la que la línea de trazo continuo curvada significa un puente opcional entre uno de los grupos D y el grupo G, pudiendo presentar el puente los siguientes significados:

alquileno, arileno, heteroarileno, alquinileno, alquenileno, NR^{23} , O, S, $SiR^{24}R^{25}$, y $(CR^{26}R^{27})_d$, pudiendo estar reemplazados uno o varios grupos $(CR^{26}R^{27})$ no adyacentes por NR^{23} , O, S, $SiR^{24}R^{25}$, en donde

d es 2 a 10;

40 y

R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} son H, alquilo, arilo, heteroarilo, alquenilo, alquinilo.

6. Procedimiento para la preparación de los complejos de metal-carbeno según una de las reivindicaciones 1 a 5 poniendo en contacto compuestos que contienen M adecuados con los ligandos o precursores de ligandos correspondientes.

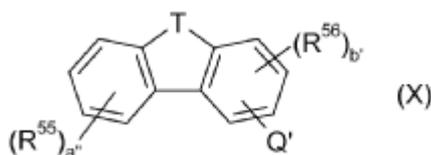
5 7. Componente electrónico orgánico, que contiene al menos un complejo de metal-carbeno según una de las reivindicaciones 1 a 5.

8. Componente electrónico orgánico según la reivindicación 7, caracterizado porque es un diodo orgánico de emisión de luz (OLED), células fotovoltaicas orgánicas (OPV), transistor de efecto de campo orgánico (OFET) o célula electroquímica de emisión de luz (LEEC).

10 9. Capa que emite luz, que contiene al menos un complejo de metal-carbeno según una de las reivindicaciones 1 a 5.

10. OLED que contiene una capa que emite luz según la reivindicación 9.

11. OLED que contiene al menos un complejo de metal-carbeno según una de las reivindicaciones 1 a 5, así como al menos un compuesto de fórmula (X)

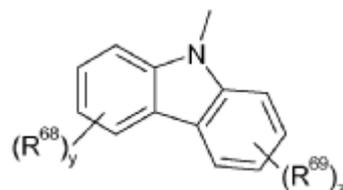


15 en la que

T es NR^{57} , S, O o PR^{57} , preferiblemente S o O, con especial preferencia O;

R^{57} es arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo;

Q' es $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$, $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$, $-\text{PR}^{62}\text{R}^{63}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{64}$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{65}$, $-\text{SR}^{66}$ o $-\text{OR}^{67}$ preferiblemente $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$; con especial preferencia



20

en la que

R^{68} , R^{69} independientemente uno de otro significan alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o heteroarilo; preferiblemente metilo, carbazolilo, dibenzofurilo o dibenzotienilo;

y, z independientemente uno de otro significan 0, 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente 0 ó 1;

25 R^{55} , R^{56} independientemente uno de otro significan alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo, $\text{SiR}^{70}\text{R}^{71}\text{R}^{72}$, un grupo Q' o un grupo con efecto donador o aceptor;

a'' significa 0, 1, 2, 3 ó 4;

b' significa 0, 1, 2 ó 3;

30 R^{58} , R^{59} forman junto con el átomo de N un resto cíclico con 3 a 10 átomos de anillo, que puede estar no sustituido o sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados de alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y un grupo con efecto donador o aceptor y/o puede estar condensado con uno o varios restos cíclicos con 3 a 10 átomos de anillo, pudiendo estar los restos condensados no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados de alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y un grupo con efecto donador o aceptor;

35 R^{70} , R^{71} , R^{72} , R^{60} , R^{61} , R^{62} , R^{63} , R^{64} , R^{65} , R^{66} , R^{67} independientemente unos de otros significan arilo, heteroarilo, alquilo, cicloalquilo o heterocicloalquilo,

o

dos unidades de fórmula general (X) están puenteadas entre sí mediante un puente lineal o ramificado, saturado o insaturado, dado el caso interrumpido por al menos un heteroátomo, mediante un enlace o mediante O.

- 5 12. OLED según la reivindicación 11, caracterizado por una capa de emisión que contiene al menos un complejo de metal-carbeno según una de las reivindicaciones 1 a 5, al menos un material de matriz según la fórmula (A) como se define en la reivindicación 11 o según la fórmula (X) como se define en la reivindicación 11, y al menos un material de matriz adicional, preferiblemente de transporte de huecos.
13. OLED según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado porque contiene una capa que transporta electrones que comprende al menos dos materiales distintos, de los cuales al menos un material es conductor de electrones.
- 10 14. Dispositivo seleccionado del grupo constituido por monitores de visualización estacionarios, monitores de visualización portátiles y medios de iluminación, que contienen al menos un OLED según una de las reivindicaciones 10 a 13.
15. Uso de un complejo de metal-carbeno según una de las reivindicaciones 1 a 5 en OLED.