

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 508**

51 Int. Cl.:

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2015 PCT/EP2015/058917**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15180901**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2015 E 15722096 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3114190**

54 Título: **Emisor fosforescente binuclear de metales del grupo principal**

30 Prioridad:

29.05.2014 US 201462004486 P

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

18.10.2018

73 Titular/es:

**SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Wittelsbacherplatz 2
80333 München, DE**

72 Inventor/es:

**KRESTEL, ANA-MARIA;
MALTENBERGER, ANNA;
PETRUKHINA, MARINA A. y
SCHMID, GÜNTER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

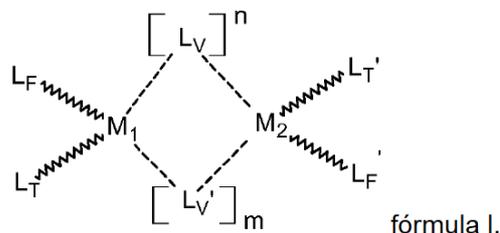
ES 2 686 508 T3

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

Emisor fosforescente binuclear de metales del grupo principal

La presente invención se refiere a un emisor fosforescente binuclear según la fórmula I



5 en donde el emisor comprende los átomos metálicos M_1 y M_2 , los ligandos emisores fluorescentes L_F , L_F' , los ligandos terminales L_T , L_T' , y los ligandos puente L_V , L_V' , en donde

M_1 y M_2 se escogen independientemente entre sí del grupo de metales pesados del grupo principal que comprende In, Tl, Sn, Pb, Sb y Bi;

10 L_F , L_F' se seleccionan independientemente entre sí del grupo que comprende compuestos aromáticos o heteroaromáticos C6-C70 sustituidos o no sustituidos;

L_V , L_V' se escogen independientemente entre sí del grupo que comprende heteroalquilo o heteroaromático C2-C30 bidentado fluorado o no fluorado;

L_T , L_T' se seleccionan independientemente entre sí del grupo que comprende, heteroalquilo o heteroaromáticos C2-C30 O, S, N-fluorados o no fluorados, mono-, bi- o tridentados; n, m son 1 o 2 independientemente el uno del otro.

15 Técnica anterior

Los sistemas emisores de luz en electrónica orgánica pueden clasificarse fundamentalmente en dos grupos diferentes. Por un lado, los sistemas más conocidos y comercialmente disponibles, que son capaces, utilizando propiedades de fluorescencia de complejos orgánicos u orgánicos/inorgánicos, de convertir energía eléctrica en luz. Por otro lado, los sistemas, cuyas propiedades de conversión se basan en transiciones electrónicas, que pueden asociarse con la fosforescencia. Estos últimos son al menos teóricamente capaces, en consideración de la estadística cuántica aplicable, de alcanzar una eficiencia cuántica interna del 100%. Esto está en contraste con los únicos emisores fluorescentes, que pueden tener un rendimiento cuántico interno máximo de solo el 25% debido a la estadística cuántica.

20 Una metodología seguida anteriormente consistía en usar como centros de emisión o absorción complejos metálicos que tuvieran metales del sexto período. La fosforescencia también ocurre junto con los elementos de los períodos cuarto y quinto del sistema periódico, pero los complejos de los metales del sexto período han demostrado su eficacia. Dependiendo de la ubicación de los elementos en este período, el origen de la fosforescencia se pondera de manera diferente dentro de la estructura orbital de los complejos en este caso.

30 En los lantánidos, tanto el HOMO (orbital molecular ocupado más alto) como también el LUMO (orbital molecular no ocupado más bajo) están predominantemente centrados en el metal, es decir, el componente de los orbitales de ligando está relativamente pronunciado de forma débil. Como resultado, la longitud de onda de emisión (color) de los emisores es establecida casi exclusivamente por la estructura de la banda del metal (ejemplos: europio = rojo, terbio = verde). Debido al fuerte blindaje de los electrones f de estos metales, los ligandos acoplados al metal son capaces de dividir las energías de la configuración f^n de los metales solo alrededor de aproximadamente 100 cm^{-1} , por lo que la espectroscopía, debido a su campo de ligandos, diferencia significativamente los iones d de los iones f. En los iones de los lantánidos, el color es el resultado de las transiciones de f hacia los orbitales s, p y d no ocupados.

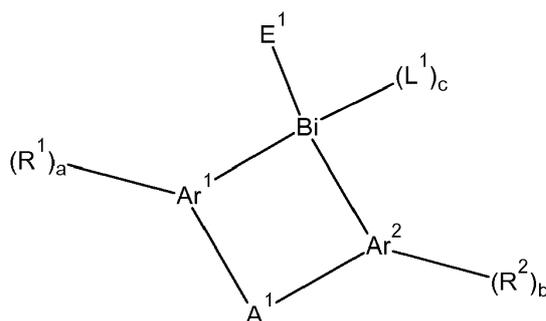
35 Si se desplaza a lo largo del período hasta los elementos osmio, iridio, platino y oro, los campos de ligando dividen así los orbitales metálicos en un factor de 10 a 100 veces más que en el caso de los lantánidos. Por lo tanto, por variación de los ligandos, puede representarse prácticamente todo el espectro de longitud de onda visible usando estos elementos. Debido al fuerte acoplamiento del momento angular orbital del átomo de metal al momento angular de giro de los electrones, se obtiene la fosforescencia en los emisores. El HOMO generalmente está centrado en el metal en este caso, mientras que el LUMO generalmente está centrado en el ligando. Por lo tanto, las transiciones radiantes se denominan transiciones de transferencia de carga de metal-ligando (MLCT).

40

Tanto los OLED (diodos emisores de luz orgánicos) como también los OLEEC (células electroquímicas emisoras de luz orgánicas) actualmente usan casi exclusivamente complejos de iridio como emisores fosforescentes. En el caso de los OLED, los complejos del emisor no están cargados; en el caso de los OLEEC, se usan complejos iónicos, es decir, emisores cargados. El uso de iridio en estos componentes tiene una desventaja severa, sin embargo. La producción anual de iridio es muy inferior a 10 toneladas (3 toneladas en 2000). Esto tiene como resultado que los costos de los materiales proporcionan una contribución significativa a los costos de producción de los componentes eléctricos orgánicos. Además, los emisores de iridio no son capaces de obtener imágenes de manera eficiente del espectro completo de la luz visible. Por lo tanto, los emisores de iridio azules estables son bastante raros, por ejemplo, lo que se opone a un uso flexible de estos materiales en aplicaciones OLED u OLEEC.

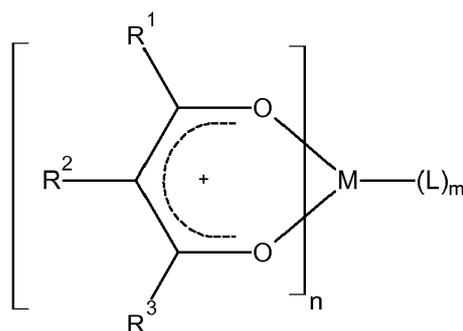
En la literatura más reciente, en contraste, hay algunos enfoques que proponen la "cosecha triple" también utilizando emisores que no están basados en iridio. Por lo tanto, por ejemplo, Omary et al. en "Enhancement of the Phosphorescence of Organic Luminophores upon Interaction with a Mercury Trifunctional Lewis Acid" (Mohammad A. Omary, Refaie M. Kassab, Mason R. Haneline, O. Elbjeirami, and Francois P. Gabbai, Inorg. Chem. 2003, 42, 2176-2178) se refieren a la posibilidad de lograr suficiente fosforescencia de emisores únicamente orgánicos mediante el uso de mercurio. Debido al fuerte efecto atómico del mercurio en una matriz hecha de ligandos orgánicos, se habilita una transición singlete-triplete/triplete-singlete de los electrones excitados de la matriz orgánica en la mecánica cuántica (ISC, cruce entre sistemas), que da como resultado una reducción significativa de la vida útil de los estados electrónicos (triplete) excitados y evita la saturación no deseada de la ocupación de dichos estados. La causa de este mecanismo es el acoplamiento rotación-órbita del átomo de mercurio pesado a los electrones excitados de la matriz orgánica. En contraste, es desventajoso que el uso de mercurio sea problemático, como resultado de aspectos tóxicos y ambientales-políticos.

El documento WO 2012/016074 A1, por el contrario, describe una capa delgada que comprende un compuesto de la fórmula



en donde Ar^1 y Ar^2 son cada uno independientemente un anillo aromático C3-30; R^1 y R^2 son un sustituyente; a y b son cada uno independientemente un número entero de 0 a 12, en donde, si a es 2 o más, cada residuo R^1 es opcionalmente diferente entre sí, y dos residuos R^1 están opcionalmente unidos entre sí para formar una estructura de anillo, y si b es 2 o más, cada residuo R^2 es opcionalmente diferente entre sí y dos residuos R^2 están opcionalmente unidos entre sí para formar una estructura de anillo; A^1 es cualquier tipo de enlace directo, $-O-$, $-S-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$, $-PR^3-$, $-NR^4-$ y $-C(R^5)_2$; R^3 es un átomo de hidrógeno o un sustituyente; R^4 es un átomo de hidrógeno o un sustituyente; R^5 es un átomo de hidrógeno o un sustituyente y dos residuos R^5 son opcionalmente diferentes entre sí; E^1 es un residuo monovalente que tiene 50 o menos átomos de carbono; L^1 es un ligando que tiene 50 o menos átomos de carbono; c es un número entero de 0 a 3, en donde, si c es 2 o más, cada residuo L^1 es opcionalmente diferente entre sí; y cada combinación de una combinación de E^1 y Ar^1 y una combinación de E^1 y Ar^2 forma opcionalmente un enlace; y, si c es de 1 a 3, cada combinación de una combinación de L^1 y E^1 , una combinación de L^1 y Ar^1 , una combinación de L^1 y Ar^2 , y una combinación de L^1 y L^1 forma opcionalmente un enlace. Por el contrario, es desventajoso que los compuestos descritos solo tengan un rendimiento cuántico inadecuado y no sean suficientemente estables en solución, por lo que se descomponen.

El documento DE 103 60 681 A1 describe los complejos de metal-dicetonato del grupo principal de acuerdo con la siguiente fórmula



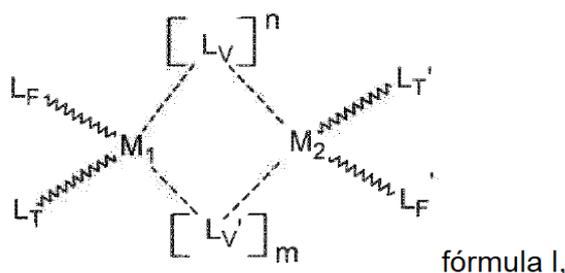
5 como moléculas emisoras fosforescentes en diodos emisores de luz orgánicos (OLED), en donde M puede ser Tl(I), Pb(II) y Bi(III). Además, se divulga el uso de estos complejos de metal-dicetonato del grupo principal como capas emisoras de luz en OLED, capas emisoras de luz que contienen al menos un complejo de metal-dicetonato de grupo principal, un OLED que contiene esta capa emisora de luz y dispositivos que contienen un OLED de acuerdo con la invención. Por el contrario, fue posible demostrar en experimentos que los compuestos mencionados anteriormente, que se sintetizan bajo estricta exclusión de agua, no muestran emisión basada en fosforescencia después de la excitación electrónica. Es muy probable que las emisiones fosforescentes descritas se originen a partir de agrupaciones oxo que no se pueden definir con mayor detalle y que se han formado de manera incontrolada, por ejemplo, mediante hidrólisis en el ámbito de la producción. Esta solución especial tiene la desventaja de que el sistema n de estos ligandos acetilacetonato, en particular las variantes completamente fluoradas descritas, es menos pronunciado y solo permite rendimientos bajos de fosforescencia como único emisor fosforescente.

10 Diversos complejos binucleares para elementos de electroluminiscencia orgánicos o elementos de conversión fotoeléctrica se describen, por ejemplo, en los documentos US 2008/015356 A1 y US 2013/324733 A1. Además, Junli Gao et al. describen otro complejo binuclear de Pb. Acta Crystallographica Section E Structure Reports, vol. 219, no. 8, 11 de julio de 2009 (2009-07-11), páginas 271 y m900.

15 Por lo tanto, es el objeto de la presente invención proporcionar novedosos emisores fosforescentes, que sean altamente eficaces, compatibles con el medio ambiente y que estén disponibles, y que sean adaptables en sus propiedades cromáticas. Además, es el objeto de la presente invención proporcionar un método, que utiliza las capas de dichos emisores fosforescentes que sean obtenibles, y también componentes que contienen estos emisores fosforescentes de acuerdo con la invención.

20 Este objetivo se consigue mediante las características de la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes se especifican realizaciones especiales de la invención.

De acuerdo con la invención, un emisor fosforescente binuclear según la fórmula I



25 se caracteriza porque el emisor comprende los átomos metálicos M₁ y M₂, los ligandos emisores fluorescentes L_F, L_F, los ligandos terminales L_T, L_T' y los ligandos puente L_V, L_V', en donde M₁ y M₂ se escogen independientemente entre sí del grupo de metales pesados del grupo principal que comprenden In, Tl, Sn, Sb y Bi; L_F, L_F' se seleccionan independientemente entre sí del grupo que comprende compuestos aromáticos o heteroaromáticos C₆-C₇₀ sustituidos o no sustituidos; L_V, L_V' se escogen independientemente entre sí del grupo que comprende heteroalquilo o heteroaromático C₂-C₃₀ bidentado fluorado o no fluorado; L_T, L_T' se seleccionan independientemente entre sí del grupo que comprende C₂-C₃₀ O-, S-, N-, heteroalquilo o heteroaromáticos fluorados o no fluorados, mono-, bi- o tridentados; n, m son 1 o 2 independientemente el uno del otro. Se ha demostrado que esta forma de emisor binuclear se puede producir de manera fácil y rentable y muestra un alto rendimiento cuántico. Por lo tanto, entre otras cosas, también se pueden obtener capas que muestran alta luminancia, comportamiento de respuesta rápida y buena estabilidad a largo plazo. En este caso, en particular, los emisores binucleares que tienen dos metales pesados del grupo principal parecen ser capaces de abrir los canales de fosforescencia de los ligandos emisores orgánicos de manera particularmente efectiva. Sin estar limitados por la teoría, esto podría ser debido a la construcción estérica especial de todo el emisor, que permite el acoplamiento rotación-órbita particularmente efectivo de los átomos de

metales pesados a los ligandos emisores. Además, no puede excluirse que exista una cierta interacción entre los dos centros metálicos, que tiene un efecto favorable sobre las propiedades de fosforescencia de todo el complejo, es decir, en particular los emisores orgánicos aquí. Además, es ventajosamente posible influir en las propiedades cromáticas de todo el complejo mediante la selección de los ligandos puente y terminal. Debido al hecho de que la fosforescencia solo es inducida por los emisores orgánicos, por medio de la modificación de los ligandos, en particular el sistema n de los mismos, la longitud de onda de emisión de los emisores puede sintonizarse adicionalmente. En particular, es posible sintetizar complejos heterolépticos o compuestos de acumulación, que permiten emisiones a través de los orbitales de ligandos/emisores contruidos de forma diferente. Esto aumenta adicionalmente la variedad para producir los emisores fosforescentes orgánicos de acuerdo con la invención. Debido al puenteo de los dos centros metálicos a través de al menos dos ligandos puenteados, además, pueden resultar complejos particularmente estables, que tienen poca tendencia hacia la cristalización adicional y, por lo tanto, pueden ser particularmente de larga duración. Esto puede contribuir a una mayor durabilidad de las capas que tienen estos emisores fosforescentes o componentes electrónicos que contienen estas capas.

Un emisor fosforescente binuclear en el sentido de la invención es un complejo de dos núcleos, en donde los dos núcleos están formados por metales pesados del grupo principal. Los dos núcleos están conectados en este caso por al menos dos o más ligandos, que están coordinados en los dos núcleos. Estos son los ligandos puente L_V . Puede existir una unión directa metal-metal entre estos dos núcleos, pero no es necesario. Además, el emisor también tiene ligandos que están coordinados cada uno solo en uno de los núcleos metálicos. Estos son los ligandos terminales L_T y los emisores fluorescentes L_F . El tipo de coordinación de los ligandos no está restringido en este caso a un enlace σ , sino que también puede resultar debido a enlaces n , o también en general por interacciones de Coulomb. Los ligandos individuales pueden proporcionarse ellos mismos como eléctricamente neutros o cargados en este caso. La emisión ocurre en este caso esencialmente debido a los ligandos orgánicos, los átomos de metal esencialmente no contribuyen a la fosforescencia, solo proporcionan su momento angular orbital. La proporción de la emisión fosforescente del complejo inducida por transiciones electrónicas entre ligandos e intraligandos bajo excitación únicamente electrónica puede ser mayor o igual al 25% y menor o igual al 100% en relación con la emisión total en este caso. La coordinación de los emisores fluorescentes en la esfera de coordinación del complejo binuclear puede abrir un "canal de fosforescencia" efectivo del emisor orgánico. Además de una emisión fluorescente, también se pueden obtener contribuciones adicionales en este caso mediante radiación fosforescente. Esto puede contribuir a un aumento significativo del rendimiento cuántico interno de la capa. La diferenciación sobre si un componente de radiación es de origen fluorescente o fosforescente se puede determinar en este caso sobre la base de mediciones de recuento de fotones individuales correlacionadas en el tiempo (TCSPC). Mediante TCSPC, se mide el tiempo de recorrido de cada fotón individual y se acumula la distribución de los tiempos de recorrido. Los componentes en una escala de tiempo de microsegundos pueden asociarse en este caso con transiciones fosforescentes y las transiciones más rápidas pueden asociarse con transiciones fluorescentes. En cada caso, la adaptación matemática a la curva de intensidad medida se observa en este caso. Este método es conocido por una persona experta en la técnica.

Los átomos metálicos M_1 y M_2 se escogen del grupo que comprende In, Tl, Sn, Sb y Bi. Estos metales se pueden usar preferentemente debido a su disponibilidad, su precio de compra y su capacidad de implementar un acoplamiento de rotación/órbita pronunciado. Dos metales diferentes del grupo mencionado anteriormente también pueden estar contenidos en el complejo de metal binuclear de acuerdo con la invención. Este grupo es particularmente adecuado ya que los elementos enumerados en él tienen un momento angular orbital particularmente alto, que permite transiciones efectivas de fosforescencia en los emisores orgánicos. Además, estos metales están disponibles en alta pureza a precios relativamente bajos.

En una variante de realización especial, el grupo puede comprender ventajosamente solo Sn y Bi. Estos metales tienen además la ventaja de que también pueden procesarse muy bien a partir de soluciones.

Los ligandos emisores fluorescentes L_F , L_F' son moléculas orgánicas que pueden tener, parcial o totalmente, carácter aromático con electrones n deslocalizados. Además, estas moléculas pueden tener heteroátomos tales como N, N-Z, O, S, Se, Si o metales tales como Li o Al, Ga o Zn. Z se refiere en este caso a un residuo alquilo o aromático. Estas moléculas muestran fluorescencia como un sólido o en solución después de la excitación electrónica, es decir, transiciones singlete-singlete electrónicas (S1-S0). Las transiciones fosforescentes (T-S) no son observables a temperatura ambiente en estos ligandos emisores fluorescentes debido a las reglas de exclusión de la mecánica cuántica (inversión de rotación). La duración de las transiciones fluorescentes en los emisores fluorescentes orgánicos utilizables de acuerdo con la invención puede estar en un intervalo por debajo de 100 ns sin acercarse al átomo de metal pesado.

Los emisores fluorescentes orgánicos L_F , L_F' pueden ser preferiblemente aromáticos o heteroaromáticos C6-C70; además, preferiblemente pueden ser aromáticos o heteroaromáticos C10-C50. En aplicaciones especiales, los heteroaromáticos que contienen oxígeno y nitrógeno han demostrado ser particularmente favorables. Además, los emisores fluorescentes orgánicos pueden usarse preferiblemente dentro del método de acuerdo con la invención, cuyo estado de triplete está a una distancia mayor que o igual a -5 eV y menor que o igual a 5 eV desde el estado S0. Usando estas condiciones de límite electrónico, estos emisores fluorescentes pueden dar como resultado rendimientos cuánticos particularmente altos en el alcance del complejo emisor de acuerdo con la invención. Sin estar limitados por la teoría, esto es probablemente debido a las propiedades estéricas del grupo seleccionado, lo que permite una coordinación/aproximación efectiva a los metales pesados del grupo principal.

Los ligandos terminales L_T , L_T' son capaces debido a su estructura electrónica de influir en las propiedades cromáticas, en particular aquí la longitud de onda de emisión/absorción del complejo. Estos ligandos difieren de los ligandos puente en que los ligandos terminales solo están coordinados en un átomo de metal. La coordinación de los ligandos terminales en uno de los átomos de metal puede ocurrir en este caso a través de un punto del ligando (monodentado), a través de dos puntos del ligando (bidentado), o mediante tres puntos del ligando (tridentado). Los puntos de coordinación son preferiblemente en este caso heteroátomos o enlaces insaturados en el ligando. También son posibles los sistemas de enlace n .

Los ligandos de puente L_V , L_V' se distinguen porque en cada caso un ligando interactúa con ambos núcleos del complejo binuclear. Es decir, entre un ligando puente, en cada caso existe un enlace σ , un enlace n o, en general, una interacción de Coulomb con ambos átomos metálicos.

La presente invención se describirá con mayor detalle a continuación junto con otros aspectos y realizaciones. Estos se pueden combinar como se desee entre sí, si lo contrario no resulta inequívocamente del contexto.

En una realización preferida del emisor, M_1 y M_2 se pueden elegir independientemente entre sí del grupo que comprende Sb y Bi y n , $m = 2$. Una estructura binuclear que tiene como núcleos átomos de antimonio o bismuto ha demostrado ser particularmente adecuada en combinación con un puente cuádruple de ambos núcleos a través de ligandos. En esta geometría, cada núcleo del complejo se coordina seis veces (cuatro ligandos puente, un ligando terminal y un emisor fluorescente por núcleo). Esta geometría parece ser particularmente estable y permite una interacción particularmente efectiva del emisor fluorescente con los metales del grupo principal mencionados anteriormente. Además, a través de este número de coordinación, se obtienen múltiples posibilidades para controlar las propiedades cromáticas de todo el complejo emisor por medio de la selección de los ligandos. Esto muy probablemente se debe a que los ligandos puente, como los ligandos terminales, también son capaces de proporcionar una contribución a la fosforescencia mediante interacciones con los ligandos emisores. El complejo binuclear puede tener en este caso dos átomos metálicos idénticos y también dos diferentes de este grupo como núcleos. Esta constelación aparece en este caso para permitir un acoplamiento rotación-órbita particularmente efectivo del átomo de metal con el emisor fluorescente. Sin estar ligados por la teoría, esto muy probablemente resulte debido a los momentos angulares orbitales similares de los átomos de metal mencionados anteriormente. Además, este grupo es particularmente preferido, dado que, debido a sus propiedades físicas, por ejemplo, la temperatura de vaporización o la solubilidad, pueden procesarse muy bien por medio de procesos de deposición en fase gaseosa o también en procesos húmedos. En una realización preferida adicional, el complejo binuclear también puede comprender solo átomos metálicos seleccionados del grupo Bi y Sb. Estos dos metales son particularmente preferidos debido a su capacidad de procesamiento y debido a su perfil toxicológico. En una realización preferida adicional, los núcleos del complejo pueden comprender átomos de metal seleccionados del grupo Bi y Sb y n , m se pueden seleccionar del grupo que comprende 1 o 2.

En una realización adicional de acuerdo con la invención del emisor, M_1 y M_2 son Sn y n , $m = 1$ o 2. Se ha demostrado que, en particular, un complejo binuclear que comprende plomo y estaño es capaz de abrir una fosforescencia efectiva canal para los emisores fluorescentes. Esta apertura efectiva del canal de fosforescencia resulta en este caso tanto debido al puenteo de los dos centros metálicos mediante 2, 3 o 4 ligandos puente alternativamente. Esta flexibilidad geométrica en la realización del complejo del emisor da como resultado una capacidad de ajuste cromático del complejo de amplio alcance. Esto se debe muy probablemente a que los ligandos puente también pueden participar con la emisión ahora fosforescente, debido a interacciones de amplio alcance con los emisores fluorescentes o también debido al control de la densidad de electrones de los centros metálicos, lo que puede tener efectos sobre la acidez de Lewis. El complejo de metal binuclear puede construirse como homonuclear o heteronuclear en este caso.

Además, en una característica de acuerdo con la invención, el emisor puede ser un emisor homonuclear con $M_1 = M_2 = Bi$. El bismuto ha demostrado ser particularmente adecuado debido a sus propiedades económicas y de procesamiento. Existe una variedad de compuestos complejos, que pueden procesarse de manera particularmente eficiente con emisores fluorescentes orgánicos en el alcance de procesos húmedos o procesos en fase gaseosa. Aunque el bismuto sigue directamente al plomo en el sistema periódico, tiene propiedades fisiológicas muy diferentes. Debido a que solo se puede absorber con dificultad a través del tracto gastrointestinal, el envenenamiento con bismuto es bastante raro. Por el contrario, las sales de bismuto se usan en medicina para tratar las dolencias estomacales o la sífilis. También se usó como un agente de contraste para exámenes de rayos X. Solo el isótopo del bismuto que tiene la masa 209 se encuentra en estado natural. Es un emisor α radioactivo con una vida media de 1.9×10^{19} años. A partir del tiempo de vida media larga, se produce una actividad de 0.0033 Bq por 1 kg. Esto es aproximadamente 10.000.000 veces menos que el potasio, que está presente en los organismos. Un kilogramo de potasio contiene de forma natural 0.012%, es decir, 0.12 g del isótopo radioactivo ^{40}K con un tiempo de vida media $t_{1/2}$ de 1.248×10^9 años y tiene una masa atómica de 39.96. El resultado es una radioactividad de 31825 Bq. Por lo tanto, la radioactividad del bismuto es insignificante para aplicaciones prácticas y ni siquiera sería detectable por un humano que tenga un contador Geiger. El bismuto tiene, a diferencia del iridio ($3/2$) y el europio ($5/2$), una rotación nuclear de ($9/2$). Esto es capaz de acoplarse con electrones desapareados, que se encuentran en los ligandos. Estas propiedades, y el hecho de que los depósitos de bismuto no están sujetos prácticamente a ninguna restricción en comparación con los depósitos de iridio, puede dar como resultado una situación de costos de ducto dramáticamente mejor.

Dentro de un aspecto adicional de la invención, las distancias entre al menos un átomo metálico y los ligandos L_V , L_V' , L_T , L_T' coordinados sobre el mismo pueden ser mayores que o iguales a 2.2 Å y menores que o iguales a 3.0 Å. Estas distancias entre un átomo de metal y los ligandos coordinados sobre ellas han demostrado ser eficaces para abrir un canal de fosforescencia efectivo del emisor fluorescente. Además, estas distancias permiten de manera similar la influencia efectiva de la emisión de fosforescencia por el terminal y los ligandos puente, que no son directamente capaces de emitir fosforescencia. Sin estar limitados por la teoría, esto puede ocurrir en el ámbito de estas distancias debido al acoplamiento efectivo de rotación del átomo de metal pesado. Además, se puede realizar una modificación adicional de la longitud de onda de emisión/absorción por las distancias del terminal y los ligandos puente. Esto se debe muy probablemente a una interacción electrónica adicional del terminal y ligandos puente, que no son capaces de emitir fluorescencia, con el ligando fluorescente. Esta interacción electrónica adicional está influenciada en este caso esencialmente por la distancia de los asociados de interacción individuales. Las distancias en este caso entre al menos un átomo de metal y los ligandos L_V , L_V' , L_T , L_T' coordinados sobre el mismo pueden ser preferiblemente mayores o iguales a 2.25 Å y menores o iguales a 2.95 Å, y además preferiblemente mayores que o igual a 2.3 Å y menor o igual a 2.9 Å. La distancia se define en este caso como la ruta más pequeña entre uno de los dos átomos de metal y el ligando relevante. Esta distancia puede obtenerse, por ejemplo, a través de un análisis de rayos X en monocristales del complejo observado.

De acuerdo con una realización adicional del emisor, al menos uno de L_F , L_F' se puede elegir del grupo que comprende N-heteroaromáticos de C6-C70 mono-, di- o tridentados sustituidos o no sustituidos. Este grupo de emisores fluorescentes orgánicos da como resultado la interacción con los complejos binucleares según la invención en una contribución de fosforescencia particularmente alta de los emisores, que de otro modo son únicamente fluorescentes a temperatura ambiente. Sin estar ligados a la teoría, en particular, el tamaño de los ligandos fluorescentes seleccionado anteriormente puede permitir una aproximación y una coordinación particularmente buenas para el complejo binuclear. En particular, también se ha demostrado que una coordinación monodentada o multidentada en uno de los metales pesados del grupo principal a través de un nitrógeno dé como resultado una interacción particularmente eficiente. Esto da como resultado una alta contribución de fosforescencia de los emisores fluorescentes y un complejo global muy estable químicamente. Los emisores fluorescentes pueden incorporarse en este caso como totalmente aromáticos y también parcialmente aromáticos. Además, los N-heteroaromáticos también pueden tener aún más heteroátomos, por ejemplo, O o S, además del al menos un nitrógeno.

En una realización preferida del emisor, al menos uno de L_F , L_F' se puede elegir del grupo que comprende 2,2'-bipiridinas C6-C70 sustituidas o no sustituidas. En particular, el grupo de 2,2'-bipiridinas parece ser adecuado para una interacción particularmente eficaz con un metal pesado del grupo principal debido a su estructura geométrica y eléctrica. Sin estar ligados por la teoría, esto muy probablemente resulte debido a la coordinación bidentada del emisor fluorescente en el metal del grupo principal. En este caso, tanto la distancia de los dos nitrógenos como también la incorporación de los mismos en un sistema aromático, parecen permitir particularmente la apertura del canal de fosforescencia por el momento angular orbital del átomo de metal pesado. Las 2,2'-bipiridinas utilizables pueden sustituirse en este caso en cualquier punto capaz de enlazamiento de su marco básico. Los posibles sustituyentes se pueden seleccionar del grupo que comprende heterociclos sustituidos y no sustituidos, por ejemplo, furano, tiofeno, pirrol, oxazol, tiazol, imidazol, isoxazol, isotiazol, pirazol, piridina, pirazina, pirimidina, 1,3,6-triazina, pirilinio, alfa-pirona, gama-pirona, benzofurano, benzotiofeno, indol, 2H-isoindol, benzotiazol, 2-benzotiofeno, 1H-bencimidazol, 1H-benzotriazol, 1,3-benzoxazol, 2-benzofurano, 7H-purina, quinolina, isoquinolina, quinazolina, quinoxalina, ftalazina, 1,2,4-benzotriazina, pirido[2,3-d]pirimidina, pirido[3,2-d] pirimidina, pteridina, acridina, fenazina, benzo[g]pteridina, 9H-carbazol y bipiridina y sus derivados. Los dos emisores fluorescentes se pueden seleccionar en este caso independientemente entre sí del grupo mencionado anteriormente y/o pueden consistir en casos individuales especiales del mismo compuesto químico. En este caso, $L_F=L_F'$. Los emisores fluorescentes también se pueden elegir preferiblemente del grupo de C10-C60 y, además, preferiblemente del grupo de 2,2'-bipiridinas de C15-C55.

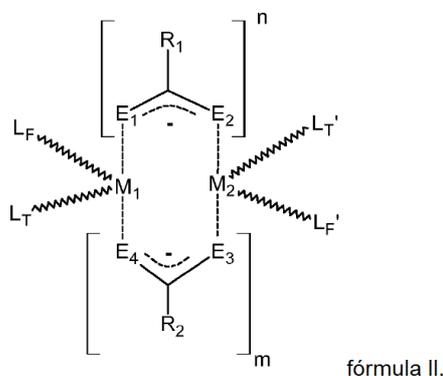
Dentro de un aspecto adicional según la invención, al menos uno de L_F , L_F' se puede elegir del grupo que comprende N-heteroaromáticos C6-C70 mono-, di- o tridentados sustituidos o no, que comprende al menos una unidad de carbazol. Se ha demostrado que el acoplamiento particularmente efectivo a los átomos de metales pesados se puede lograr mediante emisores fluorescentes que tienen nitrógenos como heteroátomos y adicionalmente tienen una unidad de carbazol. Estos emisores fluorescentes pueden tener un espectro de longitud de onda sintonizable adecuado en función del átomo de metal pesado, el marco básico seleccionado del emisor fluorescente y el emisor no fluorescente restante. La unidad de carbazol parece tener una estructura electrónica particularmente adecuada para este propósito. En una realización especial, esto puede relacionarse, por ejemplo, con 2,2'-bipiridinas bidentadas, que portan al menos una unidad de carbazol. Esto puede resultar en emisores particularmente efectivos y duraderos.

En una realización preferida adicional, al menos uno de L_F , L_F' se puede elegir del grupo que comprende 4,7-di(9H-carbazol-9-il)-1,10-fenantrolina, 2,6-bis(3-(9H-carbazol-9-il)fenil)piridina, y 3,5-bis(3-(9H-carbazol-9-il)fenil)piridina. Este grupo de emisores ha demostrado ser particularmente adecuado en el ámbito de producción por procesos de vacío o procesos húmedos. Los complejos binucleares que tienen emisores fluorescentes del grupo mencionado anteriormente pueden procesarse mediante métodos estándar y dar como resultado, en particular, capas estables de larga vida. Muy probablemente debido a la estructura electrónica de estos emisores fluorescentes, resulta una interacción particularmente buena con los átomos de metales pesados y los ligandos restantes, lo que resulta en un rendimiento cuántico particularmente alto. Sin estar sujetos a la teoría, esto probablemente se base en el tamaño molecular adecuado y las unidades de carbazol dentro de estas estructuras. Estos emisores fluorescentes pueden

estar sustituidos adicionalmente en cualquier punto capaz de enlazamiento de su marco básico por el grupo sustituyente mencionado anteriormente.

En un aspecto adicional de la invención, al menos uno de L_v , L_v' se puede elegir del grupo que comprende heteroalquilo, heterocicloalquilo o heteroaromáticos C2-C30 O, S, N-fluorados o no fluorados. Este tamaño de ligandos puede contribuir tanto al puenteo eficaz de los dos centros metálicos como a la interacción efectiva de los propios ligandos con los emisores fluorescentes. De esta manera, se obtienen complejos binucleares estables que son lo suficientemente estables como para poder ser procesados usando los métodos estándar muy variables de electrónica orgánica. Sin estar limitados por la teoría, resultan estos efectos ventajosos debido a las propiedades estéricas de los ligandos de enlace mencionados anteriormente. Los ligandos más grandes, es decir, los ligandos que tienen un mayor número de átomos de carbono, pueden ser desventajosos, ya que aquí no es posible un puenteo efectivo de los centros metálicos. En una realización especial de la invención, todos los ligandos puente pueden seleccionarse del grupo mencionado anteriormente. En una realización adicional según la invención, todos los ligandos puente pueden consistir adicionalmente en solo un compuesto del grupo mencionado anteriormente. De esta manera, en particular puede producirse un puenteo simétrico, que puede dar como resultado un entorno electrónico simétrico en función de la selección de los ligandos terminales y los emisores fluorescentes. En particular, los ligandos puente también pueden ser heteroalquilo, heterocicloalquilo o heteroaromáticos C2-C25 fluorados o no fluorados, además preferiblemente O-, S-, N-, C2-C20.

En una realización adicional de acuerdo con la invención, el emisor puede corresponder a la siguiente fórmula II,



20 en donde

R_1 , R_2 se escogen independientemente entre sí del grupo que comprende alquilo, cicloalquilo, arilo, heteroalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo C1-C30 fluorado o no fluorado; E_1 , E_2 , E_3 , E_4 se escogen independientemente entre sí del grupo que comprende O, S, NR, en donde $R = H, D$. El puenteo de los dos núcleos metálicos del complejo a través de los ligandos de enlace especificados anteriormente se produce ventajosamente en esta realización a través de O, S, NR heteroátomos o heterocompuestos, en donde los ligandos están provistos al menos formalmente de una sola carga negativa. Debido a este tipo de ligandos puente, se pueden obtener complejos binucleares muy estables, que permiten el acoplamiento efectivo del momento angular orbital de ambos átomos metálicos a los emisores fluorescentes. Sin estar limitados por la teoría, en particular los ligandos heteropuenteados bidentados pueden contribuir a una estructura electrónica particular del complejo global, lo que da como resultado una apertura particularmente eficaz del canal de fosforescencia en los emisores fluorescentes. De esta manera, se pueden conseguir rendimientos cuánticos particularmente altos del complejo. Como una función de los metales pesados del grupo principal pesado, en la fórmula II especificada anteriormente, para los elementos Pb y Sn, resulta $n, m = 1$ o 2 y para los elementos Sb, As y Bi, resulta $n, m = 2$. Los complejos de acuerdo con la fórmula II especificada anteriormente pueden dar como resultado emisores fosforescentes particularmente estables y eficientes.

35 De acuerdo con una realización adicional, al menos uno de los ligandos L_v , L_v' se puede elegir del grupo que comprende carboxilatos C2-C30 alifáticos o aromáticos fluorados o no fluorados. El puenteo de los dos centros metálicos del complejo binuclear a través de carboxilatos de cadena relativamente corta es muy probablemente capaz de asegurar una distancia adecuada entre los dos centros metálicos. Además, el puente a través de oxígenos parece proporcionar una contribución adecuada por los ligandos puente, lo que da como resultado interacciones particularmente favorables entre los centros metálicos y los emisores fluorescentes y entre los emisores fluorescentes y los ligandos puente. Por lo tanto, el comportamiento de emisión y absorción del complejo global también puede verse influido por medio de los ligandos puente. En una realización preferida adicional, todos los ligandos puente pueden seleccionarse del grupo mencionado anteriormente. Además, puede ser favorable si todos los ligandos puente corresponden a un compuesto del grupo especificado anteriormente. Esto puede dar como resultado complejos simétricos particularmente favorables, que permiten un alto rendimiento cuántico.

Además, un aspecto de la invención da como resultado que al menos uno de los ligandos L_V , L_V' se escoge del grupo que comprende acetato, fluoroacetato, fluorobenzoato, fluorometilbenzoato, fluorometilfluorobenzoato, di-fluorometilbenzoato, di-fluorometil-fluorobenzoato de C2-C30. Este grupo especial de ligandos de puente fluorados o no fluorados que contienen oxígeno puede contribuir a un puente particularmente efectivo de los dos centros metálicos.

5 Esto se debe muy probablemente a la estructura electrónica especial de los grupos carboxilato y la realización estérica de los ligandos. Estos ligandos también pueden interactuar en particular a través de los átomos de metal con los emisores fluorescentes y, por lo tanto, también determinar las propiedades de fosforescencia del complejo global. Además, la estructura electrónica del complejo global puede estar influenciada por el grado de fluoración de los marcos básicos individuales del ligando. El prefijo "fluoro" incluye en este caso tanto una sola fluoración como también la

10 perfluoración de los compuestos. En una realización adicional, todos los ligandos puente pueden seleccionarse también del grupo mencionado anteriormente. Además, también puede ser ventajoso si todos los ligandos puente corresponden al mismo compuesto del grupo mencionado anteriormente, es decir, todos los ligandos puente son químicamente idénticos.

Además, los siguientes se enumeran como ejemplos de ligandos de puente preferidos L_V , L_V' :

15 • benzoatos fluorados, por ejemplo, 2-(trifluorometil)benzoato; 3,5-difluorobenzoato; 3-hidroxi-2,4,6-triyodobenzoato; 3-fluoro-4-metilbenzoato; 3-(trifluorometoxi)benzoato; 4-(trifluorometoxi)benzoato; 4-cloro-2,5-difluorobenzoato; 2-cloro-4,5-difluorobenzoato; 2,4,5-trifluorobenzoato; 2-fluorobenzoato; 4-fluorobenzoato; 2,3,4-trifluorobenzoato; 2,3,5-trifluorobenzoato; 2,3-difluorobenzoato; 2,4-bis(trifluorometil)benzoato; 2,4-difluorobenzoato; 2,5-difluorobenzoato; 2,6-bis(trifluorometil)benzoato; 2,6-difluorobenzoato; 2-cloro-6-fluorobenzoato; 2-fluoro-4- (trifluorometil)benzoato; 2-

20 fluoro-5-(trifluorometil)benzoato; 2-fluoro-6-(trifluorometil)benzoato; 3,4,5-trifluorobenzoato; 3,4-difluorobenzoato; 3,5-bis(trifluorometil)benzoato; 3-(trifluorometil)benzoato; 3-cloro-4-fluorobenzoato; 3-fluoro-5-(trifluorometil)benzoato; 3-fluorobenzoato; 4-fluoro-2-(trifluorometil)benzoato; 4-fluoro-3- (trifluorometil)benzoato; 5-fluoro-2-metilbenzoato; 2-(trifluorometoxi)benzoato; 2,3,5-triclorobenzoato; 4- (trifluorometil)benzoato; pentafluorobenzoato; 2,3,4,5-tetrafluorobenzoato; 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)benzoato;

25 • acetatos de fenilo fluorados o no fluorados, por ejemplo, 2-fluoro-fenil acetato; 3-fluoro-fenil acetato; 4-fluoro-fenil acetato; 2,3-difluoro-fenil acetato; 2,4-difluoro-fenil acetato; 2,6-difluoro-fenil acetato; 3,4-difluoro-fenil acetato; 3,5-difluoro-fenil acetato; pentafluoro-fenil acetato; 2-cloro-6-fluoro-fenil acetato; 2-cloro-3,6-difluoro-fenil acetato; 3-cloro-2,6-difluoro-fenil acetato; 3-cloro-4-fluoro-fenil acetato; 5-cloro-2-fluoro-fenil acetato; 2,3,4-trifluoro-fenil acetato; 2,3,5-trifluoro-fenil acetato; 2,3,6-trifluoro-fenil acetato; 2,4,5-trifluoro-fenil acetato; 2,4,6-trifluoro-fenil acetato; 3,4,5-trifluoro-fenil acetato; 3-cloro-2-fluoro-fenil acetato; α -fluoro- fenil acetato; 4-cloro-2-fluoro-fenil acetato; 2-cloro-4-fluoro-fenil acetato; α , α -difluoro-fenil acetato; 2,2-difluoro-2-fenil acetato de etilo; y

30

35 • acetatos fluorados o no fluorados, por ejemplo, trifluoroacetato de metilo; alil-trifluoroacetato; trifluoroacetato de etilo; isopropil-trifluoroacetato; 2,2,2-trifluoroetil-trifluoroacetato; difluoroacetato; trifluoroacetato; metil-clorodifluoroacetato; etil-bromodifluoroacetato; clorodifluoroacetato; etil-clorofluoroacetato; etil-difluoroacetato; (3-clorofenil)-difluoroacetato; (3,5-difluorofenil)-difluoroacetato; (4-butilfenil)difluoroacetato; (4-tert-butilfenil)difluoroacetato; (3,4-dimetilfenil)-difluoroacetato; (3-cloro-4-fluorofenil)-difluoroacetato; (4-clorofenil)-difluoroacetato; 2-bifenil-3',5'-difluoroacetato; 3-bifenil-3',5'-difluoroacetato; 4-bifenil-3',5'-difluoroacetato; 2-bifenil-3',4'-difluoroacetato; 3-bifenil-3', 4'-difluoroacetato; 4-bifenil-3',4'-difluoroacetato y 2,2-difluoro-propionato

• o los homólogos superiores de los mismos, respectivamente.

40 Dentro de una realización preferida, al menos uno de los ligandos L_T , L_T' se puede elegir del grupo que comprende alcoholatos, carboxilatos, benzoatos o acetilacetatos C2-C30 alifáticos o aromáticos fluorados o no fluorados. Estos ligandos terminales particularmente preferidos están coordinados cada uno solo en uno de los átomos metálicos del complejo binuclear. Muy probablemente debido a los requisitos estéricos de estos ligandos terminales y la coordinación

45 en el centro metálico a través de un oxígeno, las interacciones particularmente ventajosas también resultan con los emisores fluorescentes, de modo que las propiedades emisoras y también absorbentes del complejo pueden ser influenciadas a través de los ligandos terminales. En particular, el oxígeno u oxígenos también parecen ser adecuados como puntos de coordinación para el átomo de metal. Establecen complejos binucleares estables, que logran un alto rendimiento cuántico y pueden dar como resultado capas estables y componentes orgánicos de larga duración. En una realización especial, todos los ligandos terminales también se pueden elegir del grupo mencionado anteriormente.

50 Además, puede ser ventajoso si los dos ligandos terminales corresponden a solo un compuesto del grupo mencionado anteriormente. Esto puede dar lugar a complejos metálicos binucleares particularmente simétricos.

En una característica adicional, al menos uno de los ligandos L_T , L_T' se puede elegir del grupo que comprende acetato, fluoroacetato, fluorobenzoato, fluorometilbenzoato, fluorometilfluorobenzoato, benzoato de di-fluorometilo, fluorobenzoato di-fluorometilo C2-C30. Los ligandos terminales bidentados pueden dar como resultado emisores

55 fosforescentes particularmente eficientes. Esto puede deberse a que la coordinación de un ligando terminal a través de dos átomos de oxígeno en un centro de metal da como resultado una situación electrónicamente favorable, en la que el ligando terminal también puede influir en las propiedades de fosforescencia del emisor fluorescente. En una realización adicional, ambos ligandos terminales se pueden elegir del grupo mencionado anteriormente. Además, en una realización especial, ambos ligandos terminales pueden corresponder al mismo compuesto del grupo mencionado

60 anteriormente. Esto puede dar como resultado propiedades eléctricas ventajosas del complejo global.

Además, los siguientes se enumeran como ejemplos de ligandos terminales preferidos L_T , L_T' :

- benzoatos fluorados, por ejemplo, 2-(trifluorometil)benzoato; 3,5-difluorobenzoato; 3-hidroxi-2,4,6-triyodobenzoato; 3-fluoro-4-metilbenzoato; 3-(trifluorometoxi)benzoato; 4-(trifluorometoxi)benzoato; 4-cloro-2,5-difluorobenzoato; 2-cloro-4,5-difluorobenzoato; 2,4,5-trifluorobenzoato; 2-fluorobenzoato; 4-fluorobenzoato; 2,3,4-trifluorobenzoato; 2,3,5-trifluorobenzoato; 2,3-difluorobenzoato; 2,4-bis(trifluorometil)benzoato; 2,4-difluorobenzoato; 2,5-difluorobenzoato; 2,6-bis(trifluorometil)benzoato; 2,6-difluorobenzoato; 2-cloro-6-fluorobenzoato; 2-fluoro-4-(trifluorometil)benzoato; 2-fluoro-5-(trifluorometil)benzoato; 2-fluoro-6-(trifluorometil)benzoato; 3,4,5-trifluorobenzoato; 3,4-difluorobenzoato; 3,5-bis(trifluorometil)benzoato; 3-(trifluorometil)benzoato; 3-cloro-4-fluorobenzoato; 3-fluoro-5-(trifluorometil)benzoato; 3-fluorobenzoato; 4-fluoro-2-(trifluorometil)benzoato; 4-fluoro-3-(trifluorometil)benzoato; 5-fluoro-2-metilbenzoato; 2-(trifluorometoxi)benzoato; 2,3,5-triclorobenzoato; 4-(trifluorometil)benzoato; pentafluorobenzoato; 2,3,4,5-tetrafluorobenzoato; 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)benzoato;
- acetatos de fenilo fluorados o no fluorados, por ejemplo, 2-fluoro-fenil acetato; 3-fluoro-fenil acetato; 4-fluoro-fenil acetato; 2,3-difluoro-fenil acetato; 2,4-difluoro-fenil acetato; 2,6-difluoro-fenil acetato; 3,4-difluoro-fenil acetato; 3,5-difluoro-fenil acetato; pentafluoro-fenil acetato; 2-cloro-6-fluoro-fenil acetato; 2-cloro-3,6-difluoro-fenil acetato; 3-cloro-2,6-difluoro-fenil acetato; 3-cloro-4-fluoro-fenil acetato; 5-cloro-2-fluoro-fenil acetato; 2,3,4-trifluoro-fenil acetato; 2,3,5-trifluoro-fenil acetato; 2,3,6-trifluoro-fenil acetato; 2,4,5-trifluoro-fenil acetato; 2,4,6-trifluoro-fenil acetato; 3,4,5-trifluoro-fenil acetato; 3-cloro-2-fluoro-fenil acetato; α -fluoro-fenil acetato; 4-cloro-2-fluoro-fenil acetato; 2-cloro-4-fluoro-fenil acetato; α,α -difluoro-fenil acetato; 2,2-difluoro-2-fenil acetato de etilo; y
- acetatos fluorados o no fluorados, por ejemplo, trifluoroacetato de metilo; alil-trifluoroacetato; trifluoroacetato de etilo; isopropil-trifluoroacetato; 2,2,2-trifluoroetil-trifluoroacetato; difluoroacetato; trifluoroacetato; metil-clorodifluoroacetato; etil-bromodifluoroacetato; clorodifluoroacetato; etil-clorofluoroacetato; etil-difluoroacetato; (3-clorofenil)-difluoroacetato; (3,5-difluorofenil)-difluoroacetato; (4-butilfenil)difluoroacetato; (4-tert-butilfenil)difluoroacetato; (3,4-dimetilfenil)-difluoroacetato; (3-cloro-4-fluorofenil)-difluoroacetato; (4-clorofenil)-difluoroacetato; 2-bifenil-3',5'-difluoroacetato; 3-bifenil-3',5'-difluoroacetato; 4-bifenil-3',5'-difluoroacetato; 2-bifenil-3',4'-difluoroacetato; 3-bifenil-3',4'-difluoroacetato; 4-bifenil-3',4'-difluoroacetato y 2,2-difluoro-propionato
- o los homólogos superiores de los mismos, respectivamente.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un emisor, en donde cada uno de los ligandos L_V , L_V' , L_T , L_T' se escoge del grupo que comprende acetato, fluoroacetato, fluorobenzoato, fluorometilbenzoato, fluorometilfluorobenzoato, di-fluorometilbenzoato, di-fluorometil-fluorobenzoato de C2-C30. Los complejos metálicos particularmente eficaces pueden dar como resultado que los ligandos puente y los ligandos terminales se elijan del grupo mencionado anteriormente, que se compone de compuestos de oxígeno bidentado. Estos compuestos pueden ser alifáticos y también parcialmente aromáticos en este caso. Parece en este caso que la unión de los ligandos a través de los oxígenos a los átomos metálicos es capaz de proporcionar un complejo estable en un alto grado. Además, parece que se puede obtener una interacción especial con los emisores fluorescentes a través de los oxígenos, lo que da como resultado que las propiedades de emisión y absorción de los emisores fluorescentes también se vean influenciadas por los ligandos. De esta manera, las propiedades cromáticas del complejo global pueden adaptarse. En una realización especial de la invención, tanto los ligandos puente como también los ligandos terminales pueden corresponder a un compuesto del grupo mencionado anteriormente. De este modo, se pueden obtener complejos metálicos coordinados altamente simétricos, que son capaces de proporcionar rendimientos cuánticos particularmente altos.

Además, de acuerdo con la invención, un método para producir capas eléctricas orgánicas que tienen emisores orgánicos que son fosforescentes a temperatura ambiente se caracteriza porque los emisores fosforescentes orgánicos de acuerdo con la invención se proporcionan dentro de una capa sobre un sustrato. Los emisores binucleares de acuerdo con la invención pueden ser adecuados en particular con el fin de proporcionarse dentro del alcance de las capas. Para este fin, los emisores binucleares pueden depositarse en su estructura de acuerdo con la invención ya que las capas o la estructura según la invención se pueden formar in situ en la superficie de un sustrato. Con este fin, es posible, por un lado, que el complejo completo que comprende los dos átomos metálicos, el terminal y los ligandos puente, y los emisores fluorescentes se deposite sobre una superficie como una capa. Además, también puede ser de acuerdo con la invención que solo se deposite un complejo de metal bimetálico que tenga ligandos terminales y de puente y posteriormente los emisores fluorescentes se coordinen en el complejo de dos núcleos en una etapa de reacción corriente abajo sobre la superficie del sustrato. Sin estar ligado a la teoría, en el método de acuerdo con la invención, el emisor orgánico se lleva a la proximidad del metal del grupo principal en este caso. La disposición de los ligandos del complejo metálico cambia posteriormente. Esto es causado por las interacciones de van-der-Waals, Coulomb, $n-\sigma$, o σ del emisor orgánico con el metal. Una interacción σ no es necesaria para implementar la fosforescencia, pero también se puede implementar. La esfera de coordinación del metal se puede expandir por las proximidades del emisor orgánico. Un único ligando o múltiples ligandos también pueden ser sustituidos por el emisor orgánico. Además, también es posible que el número de ligandos se reduzca por el cambio de la esfera de coordinación. Por ejemplo, esto se debe al desplazamiento de uno o más ligandos por la acomodación del emisor orgánico fluorescente. Como resultado, se obtiene un emisor orgánico fosforescente que tiene la estructura de acuerdo con la invención. Además, es adicionalmente posible seleccionar una variante de producción en la que el complejo de acuerdo con la invención se forma primero por reacción sobre la superficie del sustrato. En este caso, por

ejemplo, los complejos metálicos mononucleares pueden reaccionar con el terminal y los ligandos puente de acuerdo con la invención y los emisores fluorescentes sobre un sustrato, en donde surge en primer lugar un complejo binuclear que tiene la estructura según la invención. Es importante que, después de la reacción, sin dañar los compuestos/complejos usados, resulte un complejo binuclear que tenga la estructura expuesta de acuerdo con la invención.

El complejo metálico y el emisor fluorescente orgánico se pueden depositar preferiblemente sobre un sustrato portador como una capa amorfa por medio de coevaporación, recubrimiento por rotación, revestimiento de cortina, rasqueta o impresión. De manera particularmente preferible, la capa amorfa puede producirse por medio de deposición en fase gaseosa o procesos húmedos. Por medio de estos métodos, el complejo metálico y el emisor fluorescente orgánico se pueden depositar juntos y así formar la capa amorfa. Ambas sustancias se pueden sublimar en el alcance de un método de coevaporación en este caso de diferentes fuentes mientras se usa energía térmica. Por medio de estos métodos, se obtienen capas particularmente homogéneas y uniformes. Los procesos de disolvente se pueden llevar a cabo preferentemente de modo que los componentes se depositen desde un disolvente sobre un sustrato. Esto puede simplificar el control del proceso y permitir una producción más rentable. Además, otros materiales adicionales, por ejemplo, materiales de matriz, que no están coordinados en el átomo de metal, pueden disolverse en el disolvente y/o también pueden depositarse dentro de la capa. Estos materiales de matriz también pueden depositarse en forma de vapor a partir de fuentes adicionales.

Además del complejo de metal binuclear, en el alcance del método de acuerdo con la invención, aún más, pueden depositarse materiales de matriz no coordinadores dentro de la capa. Este material de matriz o estos materiales de matriz pueden influir en la conductividad electrónica de la capa o pueden tener influencia en general sobre la movilidad del emisor orgánico o el complejo de metal, por ejemplo. Los materiales de matriz adecuados se pueden seleccionar del grupo de 2,2', 7,7'-tetrakis(carbazol-9-il)-9,9-espirobifluoreno; 2,7-bis(carbazol-9-il)-9,9-ditolilfluoreno; 9,9-bis[4-(carbazol-9-il)-fenil] fluoreno; 2,7-bis(carbazol-9-il)-9,9-espirobifluoreno; 1,4-bis(trifenilsilil)benzeno; 1,3-bis(trifenilsilil)benzeno; bis(4-N,N-dietilamino-2-metilfenil)-4-metilfenilmetano; 2,7-bis(carbazol-9-il)-9,9-dioctilfluoreno; 4,4"-di(trifenilsilil)-p-terfenil; 4,4'-di (trifenilsilil)-bifenilo; 9-(4-tert-butilfenil)-3,6-bis(trifenilsilil)-9H-carbazol; 9-(4-tert-butilfenil)-3,6-ditritil-9H-carbazol; 9-(4-tert-butilfenil)-3,6-bis(9-(4-metoxifenil)-9H-fluoren-9-ilo)-9H-carbazol; 2,6-bis(3-(9H-carbazol-9-il)fenil)piridina; 3,5-bis(3-(9H-carbazol-9-il)fenil)piridina, trifenil(4-(9-fenil-9H-fluoren-9-il)fenil)silano; 9,9-dimetil-N,N-difenil-7-(4-(1-fenil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)fenil)-9H-fluoreno-2-amina; 3,5-bis(3-(9H-carbazol-9-il)fenil)piridina; 9,9-espirobifluoren-2-il-difenil-fosfina óxido; 9,9'-(5-(trifenilsilil)-1,3-fenileno)bis(9H-carbazol); 4,4,8,8,12,12-hexa-p-tolil-4H-8H-12H-12C-azadibenzo[cd,mn]pireno; 2,2'-bis(4-(carbazol-9-il)fenil)-bifenil; 2,8-bis(difenilfosforil)dibenzo[b,d]tiofeno; bis(2-metilfenil)difenilsilano; bis[3,5-di(9H-carbazol-9-il)fenil]difenilsilano; 3,6-bis(carbazol-9-il)-9-(2-etilhexil)-9H-carbazol; 3-(difenilfosforil)-9-(4-(difenilfosforil)fenil)-9H-carbazol; 3,6-bis[(3,5-difenil)fenil]-9-fenil-carbazol; 2,8-di(9H-carbazol-9-il)dibenzo[b,d]tiofeno; 10-(4'-(difenilamino)bifenil-4-il)acridin-9(10H)-ona; 2,7-bis(difenilfosforil)-9,9'-espirobifluoreno; 1,4-bis((9H-carbazol-9-il)metil)benzeno; óxido de bis-4-(N-carbazolil)fenilfenilfosfina; 2,7-bis(difenilfosforil)-9-(4-difenilamino)fenil-9-fenilfluoreno; di(4-(6H-indolo[3,2-b]quinoxalin-6-il)fenil)difenilsilano; di(4-(6H-indolo [3,2-b]quinoxalin-6-il)fenil)difenilmetano; bis[3,5-di(9H-carbazol-9-il)fenil]difenilsilano; 2,6,14-tris(carbazol-9-il)triptileno; 2,6,14-tris(difenilfosfina-óxido)triptileno; 2,6,14-tris(difenilamino)triptileno; 2,7-bis(difenilfosforil)-9-fenil-9H-carbazol; tris[4-(9-fenilfluoreno-9-il)fenil]aminabifenil-3-amina; 2,7-bis(difenilfosforil)espiro[fluoreno-7,11'-benzofluoreno].

Además, en el método de acuerdo con la invención, la deposición del complejo metálico y el emisor fluorescente orgánico puede realizarse por separado y por medio de un método de coevaporación, en donde la velocidad de deposición de la capa eléctrica orgánica puede ser mayor que o igual a 0.1 Å/s y menor que o igual a 200 Å/s. La apertura del canal de fosforescencia del emisor orgánico se acopla en el caso de la deposición separada al cambio de coordinación del metal pesado del grupo principal mediante el alojamiento o la formación de aducto con el emisor orgánico. La proximidad espacial del emisor al metal permite en este caso un acoplamiento rotación-órbita, que da como resultado una vida útil reducida de estados triplete excitados del emisor orgánico. Sorprendentemente, se ha descubierto que estas distancias entre el emisor y el metal también se pueden inducir por medio de la coevaporación. Esto es sorprendente debido a que la distancia más definida posible, por ejemplo, tal como se proporciona en monocristales o en estructuras cristalinas, se esperaría como un requisito para la existencia de altos rendimientos cuánticos. Sin embargo, esto no se puede esperar en el caso de una producción por medio de coevaporación, ya que las moléculas individuales se depositan desordenadas, amorfas, dentro de una capa. Las capas sin disolvente que tienen una vida útil más larga se pueden obtener con este método. La tasa de deposición preferida puede contribuir en este caso a una estructura de capa uniforme. Las tasas de deposición más bajas no están de acuerdo con la invención, ya que estas harían la producción significativamente más costosa como resultado del consumo de tiempo. Además, las velocidades más altas no están de acuerdo con la invención, ya que el rendimiento cuántico se puede reducir como resultado de una configuración de distancia inadecuada entre los emisores metálicos y orgánicos. La velocidad de deposición puede ser además preferiblemente mayor que o igual a 0.1 Å/s y menor que o igual a 150 Å/s y además preferiblemente mayor que o igual a 1.0 Å/s y menor que o igual a 100 Å/s.

Además, de acuerdo con la invención, hay una capa eléctrica orgánica que se produce de acuerdo con el método de acuerdo con la invención. Por medio del método de acuerdo con la invención, las capas pueden producirse en componentes eléctricos orgánicos que son capaces de emitir y convertir la luz. Las capas pueden tener un espesor de capa superior o igual a 0.5 nm y menor que o igual a 500 μm y se pueden aplicar por medio de los métodos descritos anteriormente. En el ámbito de los procesos de coevaporación, la capa se obtiene mediante la aplicación directa de

las sustancias de la fase gaseosa, mientras que en los procesos húmedos, la capa se obtiene después de la evaporación del solvente o solventes. Las capas de emisor obtenidas según la invención pueden ser de naturaleza neutra o iónica en este caso y, por lo tanto, pueden presentar un comportamiento de emisión típico para OLED u OLEEC.

5 Además, según la invención, el uso de la capa según la invención como capa activa en un componente eléctrico orgánico para convertir corriente eléctrica en luz o luz en corriente eléctrica o luz en luz de otra longitud de onda. La capa de acuerdo con la invención puede usarse en consecuencia para obtener corriente por absorción de ondas de luz y también para generar luz por medio de una corriente eléctrica. Además, la capa también se puede usar para convertir ondas de luz en ondas de luz de otra longitud de onda. Esto se realiza, por ejemplo, absorbiendo cuantos de luz y emitiendo cuantos de luz de otra longitud de onda.

10 Además, la invención es también un componente semiconductor orgánico seleccionado del grupo que comprende fotodiodos, células solares, diodos emisores de luz orgánicos, células electroquímicas emisoras de luz que contienen un emisor fosforescente de acuerdo con la invención. El método descrito y las capas producibles de ese modo se pueden usar en consecuencia para componentes absorbentes tales como fotodiodos o células solares. Además, las capas también se pueden usar para capas de fotoconversión en sistemas fotovoltaicos o sensores. El método es compatible con los pasos de producción estándar de estos componentes y se pueden obtener de esta manera componentes rentables, duraderos y eficientes.

15 Con respecto a las ventajas y características adicionales de los componentes semiconductores orgánicos descritos anteriormente, se hace referencia explícitamente a las explicaciones en conjunción con los emisores según la invención, la capa según la invención y el método de acuerdo con la invención. Las características y ventajas de acuerdo con la invención de los emisores de acuerdo con la invención también son aplicables y se consideran divulgadas para las capas de acuerdo con la invención, el método de acuerdo con la invención y los componentes orgánicos semiconductores de acuerdo con la invención y viceversa. Todas las combinaciones de al menos dos de las características descritas en la descripción y/o las reivindicaciones también entran dentro de la invención.

20 Las propiedades, características y ventajas descritas anteriormente de esta invención y la manera en que se logran serán más claras y más explícitamente comprensibles junto con la siguiente descripción de las realizaciones a modo de ejemplo, que se explican con mayor detalle en conjunto con los dibujos.

La estructura de los componentes que pueden contener emisores binucleares de acuerdo con el método según la invención se muestra en las siguientes figuras. En las figuras:

30 La figura 1 muestra una estructura de un emisor fosforescente binuclear de acuerdo con la invención que tiene la composición $\text{hexakis}-(\mu\text{-pentafluorobenzoato-k}2\text{O:O}')\text{bis}[(4,7\text{-di}(9\text{H-carbazol-9-il})\text{-1,10-fenantrolina-k}2\text{N:N}')\text{bismuto(III)}]$ mirando hacia los ligandos BUPH1 coordinados en un átomo de bismuto (complejo (1));

La figura 2 muestra una ilustración alterada de la estructura del complejo 1, ahora con una vista de la coordinación del terminal y los ligandos puente sobre los átomos de bismuto;

35 La figura 3 muestra una estructura de un emisor fosforescente binuclear de acuerdo con la invención que tiene la composición $\text{hexakis}-(\mu\text{-trifluoroacetato-k}2\text{O:O}')\text{bis}[(4,7\text{-di}(9\text{H-carbazol-9-il})\text{-1,10-fenantrolina-k}2\text{N:N}')\text{bismuto(III)}]$ (complejo (2)), y

La figura 4 muestra una ilustración alterada de la estructura del complejo 2, ahora con una vista de la coordinación del terminal y ligandos puente sobre los átomos de bismuto.

40 Ejemplos:

Ejemplo 1: $\text{hexakis}-(\mu\text{-pentafluorobenzoato-k}2\text{O:O}')\text{bis}[(4,7\text{-di}(9\text{H-carbazol-9-il})\text{-1,10-fenantrolina-k}2\text{N:N}')\text{bismuto(III)}]$ - complejo (1)

45 La figura 1 y la figura 2 muestran un ejemplo de un emisor fosforescente binuclear de acuerdo con la invención. La figura 1 muestra en este caso un complejo fosforescente binuclear según la invención, aquí $\text{hexakis}-(\mu\text{-pentafluorobenzoato-k}2\text{O:O}')\text{bis}[(4,7\text{-di}(9\text{H-carbazol-9-il})\text{-1,10-fenantrolina-k}2\text{N:N}')\text{bismuto(III)}]$, con ligandos terminales y puente, y también como ligandos emisores dos BUPH1. La figura 1 ilustra en este caso la vista de los ligandos BUPH1 coordinados en los átomos de bismuto. Los datos de estructura de cristal para el complejo (1) se reproducen en las tablas 1-3.

50 Una segunda figura (figura 2) permite la vista de la coordinación del terminal y ligandos puente sobre los átomos de bismuto.

Producción de complejo (1):

Cristalización:

En un tubo Schlenk, se disolvieron pentafluorobenzoato de bismuto(III) (24.8 mg; 0.0293 mmol) y BUPH1 (15 mg; 0.0293 mmol) en 10 ml de diclorometano (relación molar 1:1). La solución se agita durante aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente. Los cristales adecuados para el análisis de la estructura de rayos X se obtienen a partir de diclorometano/n-hexano a -18°C. Los cristales obtenidos muestran, tras la irradiación con luz ultravioleta, por ejemplo, de la longitud de onda de 365 nm, una fuerte fosforescencia amarillo-verde, que no se puede obtener en las mismas condiciones a partir de BUPH1 puro.

Producción de las capas de emisión:

Los complejos 1 emisores de acuerdo con la invención se depositan como una capa homogénea que tiene un espesor de 100 nm sobre un sustrato de vidrio por recubrimiento por centrifugación y luego se calienta durante 10 minutos a 100°C; la concentración del complejo en la solución de tolueno es de aproximadamente 20 mg/mL. La velocidad de rotación requerida depende del grado de dilución y del dispositivo de recubrimiento específico (100 nm a 1000 RPM). La capa muestra fosforescencia después de la excitación usando luz ultravioleta.

Otros experimentos han demostrado que los disolventes de alto punto de ebullición tales como anisol y fenetol son también adecuados para producir las capas homogéneas.

Ejemplo 2: hexakis-(μ-trifluoroacetato-k2O:O')bis[(4,7-di(9H-carbazol-9-il)-1,10-fenantrolina-k2N:N')bismuto(III)]- complejo (2)

La figura 3 y la figura 4 muestran un ejemplo adicional de un emisor fosforescente binuclear de acuerdo con la invención. La figura 3 muestra en este caso un complejo fosforescente binuclear según la invención, aquí hexakis-(μ-trifluoroacetato-k2O:O')bis[(4,7-di(9H-carbazol-9-il)-1,10-fenantrolina-k2N:N')bismuto(III)], que tiene ligandos terminales y puente, y también dos ligandos BUPH1 como ligandos emisores. La figura 4 muestra en este caso la vista de los ligandos BUPH1 coordinados en los átomos de bismuto. Los datos de la estructura cristalina para el complejo (2) se reproducen en las tablas 4-6.

Una segunda figura (Figura IIB) permite la vista de la coordinación del terminal y los ligandos puente sobre los átomos de bismuto.

Producción de complejo (2):

Cristalización:

En un tubo Schlenk, se suspenden trifluoroacetato de bismuto(III) (21.5 mg, 0.0392 mmol) y BUPH1 (20 mg, 0.0392 mmol) en 10 ml de tolueno (relación molar 1:1). La solución se agita durante aproximadamente 30 minutos a 100°C. Los cristales adecuados para el análisis estructural de rayos X se obtienen por evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente. Los cristales obtenidos se muestran tras la irradiación usando luz ultravioleta, por ejemplo, de la longitud de onda de 365 nm, una fuerte fosforescencia amarillo-naranja, que no se puede obtener bajo las mismas condiciones usando BUPH1 puro.

Producción de las capas de emisión:

Los complejos 2 emisores de acuerdo con la invención se depositan como una capa homogénea que tiene un espesor de 100 nm sobre un sustrato de vidrio por recubrimiento por centrifugación y luego se calienta durante 10 minutos a 100°C; la concentración de la solución de tolueno es de 25 mg/mL. La velocidad de rotación requerida depende del grado de dilución y del dispositivo de recubrimiento específico (100 nm a 1150 RPM). La capa muestra fosforescencia después de la excitación usando luz ultravioleta.

Tabla 1 (complejo (1)):

Fórmula empírica	C58 H24 Bi Cl2 F15 N4 O6	
Peso de la fórmula	1437.69	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	1.54178 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	

ES 2 686 508 T3

Fórmula empírica	C58 H24 Bi Cl2 F15 N4 O6	
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.5498(8) Å	$\alpha = 64.052(3)^\circ$
	b = 14.5308(9) Å	$\beta = 84.778(4)^\circ$
	c = 16.3157(10) Å	$\gamma = 72.409(4)^\circ$
Volumen	2547.3(3) Å ³	
Z	2	
Densidad (calc.)	1.874 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	8.793 mm ⁻¹	
F(000)	1400	
Tamaño de cristal	0.080 x 0.040 x 0.020 mm ³	
Rango Theta del registro de datos	3.521 to 79.065°.	
Rango de índice	-13<=h<=15, -18<=k<=18, -19<=l<=20	
Número de reflexiones	45220	
Reflexiones independientes	10444 [R(int) = 0.1061]	
Compleitud de theta = 67.679°	98.7%	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa en F ²	
Datos/restricciones/parámetros	10444/0/775	
Calidad de adaptación F ²	1.021	
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0742, wR2 = 0.1530	
Índices R (datos totales)	R1 = 0.0954, wR2 = 0.1655	
Coefficiente de extinción	n/a	
La mayor diferencia de pico y valle	3.671 y -2.204 e.Å ⁻³	

Tabla 2 (complejo (1)):

ES 2 686 508 T3

Tabla de las coordenadas del átomo y los parámetros de desplazamiento isótropo equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) se define como 1/3 del valor absoluto del recorrido del tensor U^{ij} .

	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	1003(1)	3860(1)	1144(1)	28(1)
O(11)	2818(6)	2725(5)	713(4)	34(2)
O(12)	1823(6)	1919(5)	1841(4)	36(2)
C(10)	2633(9)	1924(8)	1348(6)	36(2)
C(11)	3538(9)	854(7)	1588(7)	36(2)
C(12)	4224(9)	388(9)	2373(7)	43(3)
F(12)	4097(6)	921(6)	2887(4)	53(2)
C(13)	5011(10)	-594(10)	2633(8)	48(3)
F(13)	5658(6)	-996(7)	3399(5)	71(2)
C(14)	5174(11)	-1102(8)	2078(9)	51(3)
F(14)	5973(6)	-2048(5)	2307(6)	66(2)
C(15)	4539(10)	-643(9)	1263(9)	48(3)
F(15)	4737(7)	-1140(6)	721(6)	71(2)
C(16)	3730(10)	338(9)	1029(9)	48(3)
F(16)	3134(6)	752(6)	249(5)	63(2)
O(21)	1917(5)	5183(5)	105(4)	29(1)
O(22)	906(6)	6364(5)	-1194(4)	33(2)
C(20)	1645(9)	6043(7)	-591(7)	31(2)
C(21)	2254(8)	6855(7)	-697(6)	28(2)
C(22)	2748(8)	7349(7)	-1497(6)	30(2)
F(22)	2743(5)	7118(5)	-2207(3)	36(1)
C(23)	3271(8)	8096(8)	-1603(6)	31(2)
F(23)	3740(6)	8587(5)	-2377(4)	46(2)

ES 2 686 508 T3

Tabla de las coordenadas del átomo y los parámetros de desplazamiento isótropo equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) se define como 1/3 del valor absoluto del recorrido del tensor U^{ij} .				
	x	y	z	U(eq)
C(24)	3308(9)	8372(8)	-895(7)	38(2)
F(24)	3816(6)	9098(5)	-975(4)	49(2)
C(25)	2822(9)	7897(8)	-86(7)	36(2)
F(25)	2851(6)	8137(5)	615(4)	49(2)
C(26)	2322(8)	7123(8)	6(6)	29(2)
F(26)	1849(5)	6678(5)	801(3)	38(1)
O(31)	445(6)	5174(5)	1699(4)	34(2)
O(32)	-550(6)	6127(6)	389(5)	42(2)
C(30)	-256(8)	5986(8)	1149(6)	33(2)
C(31)	-784(8)	6830(8)	1477(6)	33(2)
C(32)	-912(9)	7915(8)	928(6)	33(2)
F(32)	-538(5)	8231(5)	81(4)	43(2)
C(33)	-1368(9)	8689(8)	1241(8)	40(2)
F(33)	-1433(6)	9713(5)	698(5)	52(2)
C(34)	-1734(9)	8384(9)	2123(8)	39(2)
F(34)	-2195(6)	9126(5)	2429(5)	50(2)
C(35)	-1621(9)	7324(9)	2675(7)	35(2)
F(35)	-1991(6)	7040(5)	3522(4)	47(2)
C(36)	-1144(9)	6563(8)	2366(7)	36(2)
F(36)	-1061(5)	5546(5)	2935(4)	41(1)
N(41)	2562(6)	3546(6)	2101(5)	26(2)
N(42)	591(7)	3129(6)	2798(5)	30(2)
C(41)	3472(8)	3805(7)	1760(6)	29(2)

ES 2 686 508 T3

Tabla de las coordenadas del átomo y los parámetros de desplazamiento isótropo equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) se define como 1/3 del valor absoluto del recorrido del tensor U^{ij} .

	x	y	z	U(eq)
C(42)	4353(8)	3663(8)	2301(6)	32(2)
C(43)	4292(8)	3210(8)	3232(6)	31(2)
C(44)	3332(8)	2914(7)	3623(6)	24(2)
C(45)	3181(8)	2472(8)	4591(6)	31(2)
C(46)	2195(8)	2291(7)	4921(6)	30(2)
C(47)	1284(8)	2534(7)	4335(6)	26(2)
C(48)	213(8)	2488(8)	4632(6)	30(2)
C(49)	-645(9)	2757(8)	4027(6)	35(2)
C(410)	-378(9)	3061(8)	3101(6)	33(2)
C(411)	1426(7)	2910(7)	3384(6)	24(2)
C(412)	2461(8)	3092(7)	3032(6)	27(2)
N(51)	5146(7)	3134(7)	3792(5)	35(2)
C(51)	5318(10)	4034(9)	3815(7)	40(2)
C(52)	4779(10)	5105(9)	3330(8)	43(3)
C(53)	5102(11)	5827(10)	3493(8)	52(3)
C(54)	5965(12)	5485(11)	4145(9)	56(3)
C(55)	6466(11)	4404(11)	4661(9)	55(3)
C(56)	6153(9)	3659(9)	4496(7)	40(2)
C(57)	6488(8)	2497(10)	4902(7)	40(3)
C(58)	7262(10)	1702(11)	5595(7)	52(3)
C(59)	7409(10)	649(11)	5795(7)	53(3)
C(510)	6794(9)	369(9)	5319(7)	43(3)
C(511)	6016(9)	1142(9)	4626(7)	37(2)

ES 2 686 508 T3

Tabla de las coordenadas del átomo y los parámetros de desplazamiento isótropo equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) se define como 1/3 del valor absoluto del recorrido del tensor U^{ij} .				
	x	y	z	U(eq)
C(512)	5871(8)	2205(8)	4434(6)	34(2)
N(61)	-19(7)	2207(6)	5580(5)	28(2)
C(61)	-568(8)	2939(8)	5918(6)	30(2)
C(62)	-821(8)	4044(8)	5508(7)	32(2)
C(63)	-1355(9)	4590(8)	6020(7)	38(2)
C(64)	-1600(9)	4063(9)	6912(7)	41(2)
C(65)	-1354(9)	2942(8)	7331(7)	36(2)
C(66)	-825(8)	2378(8)	6832(6)	33(2)
C(67)	-402(8)	1257(8)	7040(6)	32(2)
C(68)	-395(9)	314(8)	7816(7)	40(2)
C(69)	87(10)	-646(9)	7779(7)	45(3)
C(610)	566(11)	-701(8)	6993(8)	49(3)
C(611)	580(9)	211(8)	6212(7)	35(2)
C(612)	83(8)	1170(7)	6249(6)	32(2)
C(70)	4029(14)	3657(11)	8956(9)	69(4)
C1(71)	4697(3)	4228(3)	9420(2)	66(1)
C1(72)	2934(3)	4627(3)	8160(3)	71(1)

Tabla 3 (complejo (1)):

Transformación de simetría de longitudes [\AA] y ángulos [$^\circ$] de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
Bi(1)-O(31)	2.354(6)
Bi(1)-N(41)	2.422(7)
Bi(1)-O(12)	2.441(6)

ES 2 686 508 T3

Transformación de simetría de longitudes [Å] y ángulos [°] de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
Bi(1)-O(21)	2.453(6)
Bi(1)-N(42)	2.500(7)
Bi(1)-O(22)	2.502(7)
Bi(1)-O(32)	2.606(7)
Bi(1)-O(11)	2.618(7)
Bi(1)-C(10)	2.835(11)
O(11)-C(10)	1.243(11)
O(12)-C(10)	1.237(12)
C(10)-C(11)	1.530(14)
C(11)-C(16)	1.378(16)
C(11)-C(12)	1.390(15)
C(12)-F(12)	1.341(14)
C(12)-C(13)	1.374(16)
C(13)-F(13)	1.349(13)
C(13)-C(14)	1.367(18)
C(14)-F(14)	1.350(12)
C(14)-C(15)	1.393(18)
C(15)-F(15)	1.333(14)
C(15)-C(16)	1.388(16)
C(16)-F(16)	1.332(14)
O(21)-C(20)	1.240(11)
O(22)-C(20)	1.246(12)
O(22)-Bi(1)	2.502(7)
C(20)-C(21)	1.532(13)

ES 2 686 508 T3

Transformación de simetría de longitudes [Å] y ángulos [°]de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
C(21)-C(22)	1.379(12)
C(21)-C(26)	1.380(13)
C(22)-F(22)	1.340(11)
C(22)-C(23)	1.374(13)
C(23)-F(23)	1.334(10)
C(23)-C(24)	1.387(15)
C(24)-F(24)	1.345(11)
C(24)-C(25)	1.379(14)
C(25)-F(25)	1.340(12)
C(25)-C(26)	1.394(13)
C(26)-F(26)	1.346(10)
O(31)-C(30)	1.250(12)
O(32)-C(30)	1.238(12)
O(32)-Bi(1)	2.606(7)
C(30)-C(31)	1.499(15)
C(31)-C(32)	1.397(13)
C(31)-C(36)	1.397(13)
C(32)-F(32)	1.341(10)
C(32)-C(33)	1.383(15)
C(33)-F(33)	1.338(11)
C(33)-C(34)	1.387(15)
C(34)-F(34)	1.337(12)
C(34)-C(35)	1.371(15)
C(35)-F(35)	1.340(11)

ES 2 686 508 T3

Transformación de simetría de longitudes [Å] y ángulos [°] de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
C(35)-C(36)	1.367(14)
C(36)-F(36)	1.335(11)
N(41)-C(41)	1.310(12)
N(41)-C(412)	1.377(10)
N(42)-C(410)	1.285(13)
N(42)-C(411)	1.353(12)
C(41)-C(42)	1.387(14)
C(42)-C(43)	1.371(13)
C(43)-C(44)	1.406(13)
C(43)-N(51)	1.419(13)
C(44)-C(412)	1.413(13)
C(44)-C(45)	1.440(12)
C(45)-C(46)	1.357(13)
C(46)-C(47)	1.416(13)
C(47)-C(48)	1.397(13)
C(47)-C(411)	1.416(12)
C(48)-C(49)	1.374(14)
C(48)-N(61)	1.443(11)
C(49)-C(410)	1.415(13)
C(411)-C(412)	1.424(12)
O(31)-Bi(1)-N(41)	73.9(3)
O(31)-Bi(1)-O(12)	134.7(2)
N(41)-Bi(1)-O(12)	75.7(2)

ES 2 686 508 T3

Transformación de simetría de longitudes [Å] y ángulos [°] de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
O(31)-Bi(1)-O(21)	78.6(2)
N(41)-Bi(1)-O(21)	78.2(2)
O(12)-Bi(1)-O(21)	126.3(2)
O(31)-Bi(1)-N(42)	66.8(2)
N(41)-Bi(1)-N(42)	68.0(3)
O(12)-Bi(1)-N(42)	71.0(2)
O(21)-Bi(1)-N(42)	136.7(2)
O(31)-Bi(1)-O(22)	94.3(2)
N(41)-Bi(1)-O(22)	143.0(2)
O(12)-Bi(1)-O(22)	90.2(2)
O(21)-Bi(1)-O(22)	134.9(2)
N(42)-Bi(1)-O(22)	75.1(2)
O(31)-Bi(1)-O(32)	132.3(2)
N(41)-Bi(1)-O(32)	141.7(2)
O(12)-Bi(1)-O(32)	91.7(2)
O(21)-Bi(1)-O(32)	80.9(2)
N(42)-Bi(1)-O(32)	142.0(3)
O(22)-Bi(1)-O(32)	71.3(2)
O(31)-Bi(1)-O(11)	140.0(2)
N(41)-Bi(1)-O(11)	71.3(2)
O(12)-Bi(1)-O(11)	51.7(2)
O(21)-Bi(1)-O(11)	75.6(2)
N(42)-Bi(1)-O(11)	115.6(2)
O(22)-Bi(1)-O(11)	125.4(2)

ES 2 686 508 T3

Transformación de simetría de longitudes [Å] y ángulos [°]de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
O(32)-Bi(1)-O(11)	72.6(2)
O(31)-Bi(1)-C(10)	144.2(3)
N(41)-Bi(1)-C(10)	71.1(3)
O(12)-Bi(1)-C(10)	25.8(2)
O(21)-Bi(1)-C(10)	101.0(2)
N(42)-Bi(1)-C(10)	93.1(3)
O(22)-Bi(1)-C(10)	109.2(3)
O(32)-Bi(1)-C(10)	81.8(3)
O(11)-Bi(1)-C(10)	26.0(2)
C(10)-O(11)-Bi(1)	86.8(6)
C(10)-O(12)-Bi(1)	95.2(6)
O(12)-C(10)-O(11)	126.2(10)
O(12)-C(10)-C(11)	116.8(8)
O(11)-C(10)-C(11)	116.8(9)
O(12)-C(10)-Bi(1)	59.0(5)
O(11)-C(10)-Bi(1)	67.2(6)
C(11)-C(10)-Bi(1)	172.4(7)
C(16)-C(11)-C(12)	117.7(10)
C(16)-C(11)-C(10)	122.0(10)
C(12)-C(11)-C(10)	120.2(10)
F(12)-C(12)-C(13)	119.9(11)
F(12)-C(12)-C(11)	118.2(10)
C(13)-C(12)-C(11)	121.9(12)
F(13)-C(13)-C(14)	121.7(11)

ES 2 686 508 T3

Transformación de simetría de longitudes [Å] y ángulos [°]de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
F(13)-C(13)-C(12)	118.9(12)
C(14)-C(13)-C(12)	119.2(11)
F(14)-C(14)-C(13)	119.9(12)
F(14)-C(14)-C(15)	119.3(12)
C(13)-C(14)-C(15)	120.8(10)
F(15)-C(15)-C(16)	121.7(12)
F(15)-C(15)-C(14)	119.5(11)
C(16)-C(15)-C(14)	118.8(11)
F(16)-C(16)-C(11)	121.3(10)
F(16)-C(16)-C(15)	117.3(11)
C(11)-C(16)-C(15)	121.5(11)
C(20)-O(21)-Bi(1)	137.0(6)
C(20)-O(22)-Bi(1)	132.6(6)
O(21)-C(20)-O(22)	129.1(9)
O(21)-C(20)-C(21)	115.7(9)
O(22)-C(20)-C(21)	115.1(8)
C(22)-C(21)-C(26)	117.7(9)
C(22)-C(21)-C(20)	121.5(9)
C(26)-C(21)-C(20)	120.9(8)
F(22)-C(22)-C(23)	116.8(8)
F(22)-C(22)-C(21)	121.6(9)
C(23)-C(22)-C(21)	121.6(9)
F(23)-C(23)-C(22)	122.2(9)
F(23)-C(23)-C(24)	118.0(8)

ES 2 686 508 T3

Transformación de simetría de longitudes [Å] y ángulos [°] de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
C(22)-C(23)-C(24)	119.8(8)
F(24)-C(24)-C(25)	118.5(10)
F(24)-C(24)-C(23)	121.3(9)
C(25)-C(24)-C(23)	120.2(9)
F(25)-C(25)-C(24)	121.8(9)
F(25)-C(25)-C(26)	119.7(9)
C(24)-C(25)-C(26)	118.5(10)
F(26)-C(26)-C(21)	120.6(8)
F(26)-C(26)-C(25)	117.2(8)
C(21)-C(26)-C(25)	122.2(8)
C(30)-O(31)-Bi(1)	110.0(6)
C(30)-O(32)-Bi(1)	171.8(7)
O(32)-C(30)-O(31)	125.6(10)
O(32)-C(30)-C(31)	119.2(9)
O(31)-C(30)-C(31)	115.2(8)
C(32)-C(31)-C(36)	116.4(9)
C(32)-C(31)-C(30)	122.3(8)
C(36)-C(31)-C(30)	121.3(9)
F(32)-C(32)-C(33)	117.7(9)
F(32)-C(32)-C(31)	120.0(9)
C(33)-C(32)-C(31)	122.3(9)
F(33)-C(33)-C(32)	119.8(10)
F(33)-C(33)-C(34)	121.1(10)
C(32)-C(33)-C(34)	119.0(9)

ES 2 686 508 T3

Transformación de simetría de longitudes [Å] y ángulos [°] de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
F(34)-C(34)-C(35)	120.5(10)
F(34)-C(34)-C(33)	119.7(10)
C(35)-C(34)-C(33)	119.9(10)
F(35)-C(35)-C(36)	120.1(9)
F(35)-C(35)-C(34)	119.3(9)
C(36)-C(35)-C(34)	120.5(9)
F(36)-C(36)-C(35)	117.7(9)
F(36)-C(36)-C(31)	120.3(9)
C(35)-C(36)-C(31)	121.9(10)
C(41)-N(41)-C(412)	120.1(8)
C(41)-N(41)-Bi(1)	122.2(6)
C(412)-N(41)-Bi(1)	117.7(6)
C(410)-N(42)-C(411)	119.4(8)
C(410)-N(42)-Bi(1)	124.2(7)
C(411)-N(42)-Bi(1)	116.0(6)
N(41)-C(41)-C(42)	122.6(8)
C(43)-C(42)-C(41)	119.4(9)
C(42)-C(43)-C(44)	119.6(9)
C(42)-C(43)-N(51)	120.0(9)
C(44)-C(43)-N(51)	120.1(8)
C(43)-C(44)-C(412)	118.1(8)
C(43)-C(44)-C(45)	123.2(8)
C(412)-C(44)-C(45)	118.7(8)
C(46)-C(45)-C(44)	120.4(9)

ES 2 686 508 T3

Transformación de simetría de longitudes [Å] y ángulos [°] de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
C(45)-C(46)-C(47)	121.8(8)
C(48)-C(47)-C(411)	116.9(8)
C(48)-C(47)-C(46)	123.7(8)
C(411)-C(47)-C(46)	119.2(8)
C(49)-C(48)-C(47)	121.0(8)
C(49)-C(48)-N(61)	119.0(8)
C(47)-C(48)-N(61)	119.9(8)
C(48)-C(49)-C(410)	116.5(9)
N(42)-C(410)-C(49)	124.4(9)
N(42)-C(411)-C(47)	121.5(8)
N(42)-C(411)-C(412)	119.1(8)
C(47)-C(411)-C(412)	119.4(8)
N(41)-C(412)-C(44)	120.2(8)
N(41)-C(412)-C(411)	119.1(9)
C(44)-C(412)-C(411)	120.3(8)

Tabla 4 (complejo (2)):

Formula empírica	C40 H20 Bi2 F24 N4 O12	
Peso de la fórmula	1622.56	
Temperatura	100 (2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.3056(10) Å	$\alpha = 100.645(3)^\circ$
	b = 13.7641(11) Å	$\beta = 92.984(3)^\circ$

ES 2 686 508 T3

	c = 15.1209(13) Å	$\gamma = 92.233(3)^\circ$
Volumen	2510.5(4) Å ³	
Z	2	
Densidad (calc.)	2.146 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	7.152 mm ⁻¹	
F(000)	1532	
Tamaño de cristal	0.05 x 0.06 x 0.3 mm ³	
Rango Theta de la grabación de datos	3.015 to 29.051°.	
Rango de índice	-16<=h<=16, - 18<=k<=18, -20<=l<=20	
Cantidad de reflexiones	66726	
Reflexiones independientes	13189 [R(int) = 0.0729]	
Compleitud de theta = 67.679°	99.3%	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa en F ²	
Datos/restricciones/parámetros	13189 / 10 / 571	
Calidad de adaptación F ²	1.719	
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0757, wR2 = 0.2326	
Índices R (datos generales)	R1 = 0.0956, wR2 = 0.2391	
Coefficiente de extinción	n/a	
La mayor diferencia de pico y valle	9.579 y -2.126 e.Å ⁻³	

Tabla 5 (complejo (2)):

Tabla de las coordenadas del átomo y los parámetros de desplazamiento isótropo equivalentes (Å ² x 10 ³). U(eq) se define como 1/3 del valor absoluto del recorrido del tensor U ⁱ .				
	x	y	z	U (eq)
Bi(01)	6611(1)	563(1)	465(1)	15(1)
O(11)	8082(6)	-446(6)	69(5)	28(2)
O(12)	7940(6)	576(6)	-937(5)	26(2)

ES 2 686 508 T3

Tabla de las coordenadas del átomo y los parámetros de desplazamiento isótropo equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) se define como 1/3 del valor absoluto del recorrido del tensor U^{ij} .

	x	y	z	U (eq)
C(10)	8349(8)	-116(7)	-633(6)	18(2)
C(11)	9292(9)	-674(8)	-1135(7)	25(2)
F(111)	9862(6)	-56(6)	-1553(5)	44(2)
F(112)	9973(5)	-1025(5)	-581(5)	32(1)
F(113)	8891(6)	-1439(7)	-1749(5)	52(2)
O(21)	5649(6)	-649(6)	-933(5)	33(2)
O(22)	4300(6)	-1663(6)	-1627(5)	33(2)
C(20)	5248(9)	-1355(10)	-1481(9)	41(3)
C(21)	6122(18)	-2045(16)	-1968(15)	75(5)
F(211)	6854(9)	-2311(10)	-1375(10)	94(4)
F(212)	6711(8)	-1355(14)	-2470(7)	118(6)
F(213)	5794(12)	-2763(12)	-2545(11)	134(7)
O(31)	6033(6)	-860(6)	1111(5)	28(2)
O(32)	4425(6)	-1585(6)	539(5)	31(2)
C(30)	5158(8)	-1341(8)	1118(7)	24(2)
C(31)	4998(16)	-1640(20)	2045(14)	89(8)
F(311)	4111(10)	-2073(14)	2103(9)	128(7)
F(312)	4800(20)	-660(19)	2627(9)	187(10)
F(313)	5867(9)	-1892(11)	2425(8)	101(5)
N(41)	7725(6)	2077(6)	727(5)	19(2)
N(42)	7752(6)	758(6)	1859(5)	19(2)
C(41)	7720(8)	2715(8)	164(7)	22(2)
C(42)	8291(8)	3606(8)	350(7)	24(2)

ES 2 686 508 T3

Tabla de las coordenadas del átomo y los parámetros de desplazamiento isótropo equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) se define como 1/3 del valor absoluto del recorrido del tensor U^{ij} .				
	x	y	z	U (eq)
C(43)	8852(8)	3923(7)	1173(7)	23(2)
C(44)	8838(8)	3279(7)	1818(7)	20(2)
C(45)	9289(8)	3555(7)	2719(7)	23(2)
C(46)	9305(8)	2904(7)	3293(6)	23(2)
C(47)	8839(8)	1888(8)	2993(6)	20(2)
C(48)	8896(8)	1179(8)	3532(7)	25(2)
C(49)	8358(8)	253(8)	3215(7)	22(2)
C(410)	7793(7)	96(7)	2391(7)	20(2)
C(411)	8284(7)	1646(7)	2153(6)	18(2)
C(412)	8269(7)	2350(7)	1546(6)	18(2)
N(51)	9438(8)	4826(7)	1367(6)	28(2)
C(51)	9076(10)	5729(9)	1145(8)	33(2)
C(52)	8007(12)	5912(10)	803(10)	43(3)
C(53)	7893(14)	6862(10)	657(9)	48(4)
C(54)	8708(14)	7585(9)	811(9)	47(3)
C(55)	9723(13)	7404(9)	1168(9)	45(3)
C(56)	9908(11)	6441(8)	1343(7)	34(3)
C(57)	10868(10)	5985(8)	1668(7)	31(2)
C(58)	11921(10)	6333(10)	1961(8)	37(3)
C(59)	12630(11)	5701(11)	2190(10)	46(3)
C(510)	12372(10)	4694(10)	2127(9)	42(3)
C(511)	11307(9)	4331(9)	1862(8)	31(2)
C(512)	10573(9)	4997(8)	1655(7)	26(2)

ES 2 686 508 T3

Tabla de las coordenadas del átomo y los parámetros de desplazamiento isótropo equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) se define como 1/3 del valor absoluto del recorrido del tensor U^{ij} .				
	x	y	z	U (eq)
N(61)	9431(7)	1351(7)	4403(6)	27(2)
C(61)	8960(9)	1116(8)	5186(7)	27(2)
C(62)	7916(10)	755(10)	5268(8)	34(3)
C(63)	7660(11)	609(10)	6125(8)	39(3)
C(64)	8444(12)	834(10)	6857(8)	42(3)
C(65)	9483(11)	1159(9)	6744(8)	36(3)
C(66)	9728(10)	1321(8)	5908(7)	29(2)
C(67)	10719(9)	1690(8)	5569(7)	26(2)
C(68)	11728(10)	2018(9)	5996(8)	36(3)
C(69)	12553(10)	2300(10)	5429(9)	41(3)
C(610)	12314(9)	2221(9)	4542(9)	34(3)
C(611)	11315(9)	1942(8)	4128(8)	30(2)
C(612)	10524(8)	1666(7)	4630(7)	23(2)

Tabla 6 (complejo (2)):

Transformación de simetría de longitudes [\AA] y ángulos [$^\circ$] de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
Bi(01)-O(11)	2.360(7)
Bi(01)-N(41)	2.408(8)
Bi(01)-N(42)	2.437(8)
Bi(01)-O(31)	2.442(7)
Bi(01)-O(22)	2.447(7)
Bi(01)-O(32)	2.576(7)
Bi(01)-O(21)	2.634(7)

ES 2 686 508 T3

Transformación de simetría de longitudes [Å] y ángulos [°] de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
Bi(01)-O(12)	2.748(7)
Bi(01)-C(10)	2.857(9)
O(11)-C(10)	1.281(12)
O(12)-C(10)	1.245(12)
C(10)-C(11)	1.568(14)
C(11)-F(112)	1.321(12)
C(11)-F(113)	1.328(13)
C(11)-F(111)	1.347(13)
O(21)-C(20)	1.223(14)
O(22)-C(20)	1.220(14)
O(22)-Bi(01)	2.447(7)
C(20)-C(21)	1.58(2)
C(21)-F(213)	1.23(2)
C(21)-F(211)	1.35(2)
C(21)-F(212)	1.51(3)
O(31)-C(30)	1.243(12)
O(32)-Bi(01)	2.576(7)
C(30)-C(31)	1.55(2)
C(31)-F(311)	1.24(2)
C(31)-F(313)	1.28(2)
C(31)-F(312)	1.51(3)
N(41)-C(41)	1.331(13)
N(41)-C(412)	1.358(11)
N(42)-C(410)	1.323(12)

ES 2 686 508 T3

Transformación de simetría de longitudes [Å] y ángulos [°] de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
N(42)-C(411)	1.351(12)
C(41)-C(42)	1.363(15)
C(42)-C(43)	1.379(15)
C(43)-N(51)	1.387(13)
C(43)-C(44)	1.434(14)
C(44)-C(412)	1.415(13)
C(44)-C(45)	1.422(14)
C(45)-C(46)	1.358(14)
C(46)-C(47)	1.472(14)
C(47)-C(48)	1.383(14)
C(47)-C(411)	1.388(13)
C(48)-C(49)	1.404(15)
C(48)-N(61)	1.416(13)
C(49)-C(410)	1.372(13)
C(411)-C(412)	1.452(13)
O(11)-Bi(01)-N(41)	93.9(3)
O(11)-Bi(01)-N(42)	76.1(3)
N(41)-Bi(01)-N(42)	68.2(3)
O(11)-Bi(01)-O(31)	81.4(3)
N(41)-Bi(01)-O(31)	144.6(2)
N(42)-Bi(01)-O(31)	76.7(3)
O(11)-Bi(01)-O(22)	148.7(3)
N(41)-Bi(01)-O(22)	75.9(3)

ES 2 686 508 T3

Transformación de simetría de longitudes [Å] y ángulos [°] de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
N(42)-Bi(01)-O(22)	72.6(3)
O(31)-Bi(01)-O(22)	90.1(3)
O(11)-Bi(01)-O(32)	126.9(3)
N(41)-Bi(01)-O(32)	78.6(2)
N(42)-Bi(01)-O(32)	141.3(3)
O(31)-Bi(01)-O(32)	131.7(2)
O(22)-Bi(01)-O(32)	80.7(3)
O(11)-Bi(01)-O(21)	81.4(3)
N(41)-Bi(01)-O(21)	137.0(3)
N(42)-Bi(01)-O(21)	147.7(3)
O(31)-Bi(01)-O(21)	77.2(3)
O(22)-Bi(01)-O(21)	126.1(2)
O(32)-Bi(01)-O(21)	71.1(3)
O(11)-Bi(01)-O(12)	51.8(2)
N(41)-Bi(01)-O(12)	70.2(3)
N(42)-Bi(01)-O(12)	108.4(2)
O(31)-Bi(01)-O(12)	127.4(3)
O(22)-Bi(01)-O(12)	142.2(3)
O(32)-Bi(01)-O(12)	76.8(2)
O(21)-Bi(01)-O(12)	73.7(2)
O(11)-Bi(01)-C(10)	26.3(3)
N(41)-Bi(01)-C(10)	81.8(3)
N(42)-Bi(01)-C(10)	93.2(3)
O(31)-Bi(01)-C(10)	104.8(3)

ES 2 686 508 T3

Transformación de simetría de longitudes [Å] y ángulos [°] de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
O(22)-Bi(01)-C(10)	156.7(3)
O(32)-Bi(01)-C(10)	101.4(3)
O(21)-Bi(01)-C(10)	75.4(3)
O(12)-Bi(01)-C(10)	25.6(2)
C(10)-O(11)-Bi(01)	99.1(6)
C(10)-O(12)-Bi(01)	82.1(5)
O(12)-C(10)-O(11)	126.9(9)
O(12)-C(10)-C(11)	119.1(8)
O(11)-C(10)-C(11)	114.0(8)
O(12)-C(10)-Bi(01)	72.3(5)
O(11)-C(10)-Bi(01)	54.6(5)
C(11)-C(10)-Bi(01)	168.2(7)
F(112)-C(11)-F(113)	107.1(9)
F(112)-C(11)-F(111)	108.3(8)
F(113)-C(11)-F(111)	108.5(9)
F(112)-C(11)-C(10)	112.4(8)
F(113)-C(11)-C(10)	110.6(8)
F(111)-C(11)-C(10)	109.9(9)
C(20)-O(21)-Bi(01)	167.0(10)
C(20)-O(22)-Bi(01)	102.0(7)
O(22)-C(20)-O(21)	129.9(11)
O(22)-C(20)-C(21)	115.9(12)
O(21)-C(20)-C(21)	113.6(12)
F(213)-C(21)-F(211)	111.0(19)

ES 2 686 508 T3

Transformación de simetría de longitudes [Å] y ángulos [°] de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
F(213)-C(21)-F(212)	105.4(18)
F(211)-C(21)-F(212)	107.4(16)
F(213)-C(21)-C(20)	118.2(17)
F(211)-C(21)-C(20)	111.9(16)
F(212)-C(21)-C(20)	101.8(15)
C(30)-O(31)-Bi(01)	135.1(7)
C(30)-O(32)-Bi(01)	130.7(7)
O(32)-C(30)-O(31)	131.0(10)
O(32)-C(30)-C(31)	116.8(10)
O(31)-C(30)-C(31)	112.2(10)
F(311)-C(31)-F(313)	120.7(17)
F(311)-C(31)-F(312)	99(2)
F(313)-C(31)-F(312)	102.2(19)
F(311)-C(31)-C(30)	114.7(14)
F(313)-C(31)-C(30)	114.2(16)
F(312)-C(31)-C(30)	101.6(16)
C(41)-N(41)-C(412)	118.5(8)
C(41)-N(41)-Bi(01)	123.4(6)
C(412)-N(41)-Bi(01)	117.5(6)
C(410)-N(42)-C(411)	118.0(8)
C(410)-N(42)-Bi(01)	124.3(6)
C(411)-N(42)-Bi(01)	117.3(6)
N(41)-C(41)-C(42)	122.9(9)
C(41)-C(42)-C(43)	120.9(9)

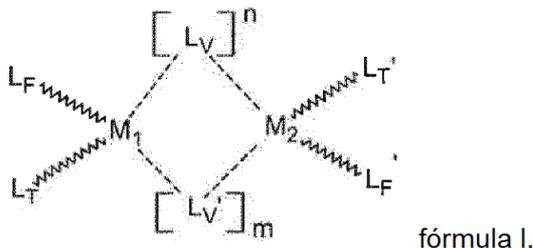
ES 2 686 508 T3

Transformación de simetría de longitudes [Å] y ángulos [°] de enlace para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y+1, -z	
C(42)-C(43)-N(51)	121.3(9)
C(42)-C(43)-C(44)	118.0(9)
N(51)-C(43)-C(44)	120.7(9)
C(412)-C(44)-C(45)	119.3(9)
C(412)-C(44)-C(43)	116.9(9)
C(45)-C(44)-C(43)	123.6(9)
C(46)-C(45)-C(44)	121.6(9)
C(45)-C(46)-C(47)	120.2(8)
C(48)-C(47)-C(411)	119.0(9)
C(48)-C(47)-C(46)	122.4(9)
C(411)-C(47)-C(46)	118.6(9)
C(47)-C(48)-C(49)	118.3(9)
C(47)-C(48)-N(61)	123.6(10)
C(49)-C(48)-N(61)	118.1(9)
C(410)-C(49)-C(48)	118.6(9)
N(42)-C(410)-C(49)	123.8(9)
N(42)-C(411)-C(47)	122.4(9)
N(42)-C(411)-C(412)	117.3(8)
C(47)-C(411)-C(412)	120.4(8)
N(41)-C(412)-C(44)	122.6(9)
N(41)-C(412)-C(411)	118.3(8)
C(44)-C(412)-C(411)	119.1(8)

Aunque la invención se ilustra con mayor detalle y se describe mediante la realización de ejemplo preferida, la invención no está restringida por los ejemplos divulgados y otras variaciones pueden ser derivadas de la misma por un experto en la materia, sin abandonar el alcance de protección de la invención.

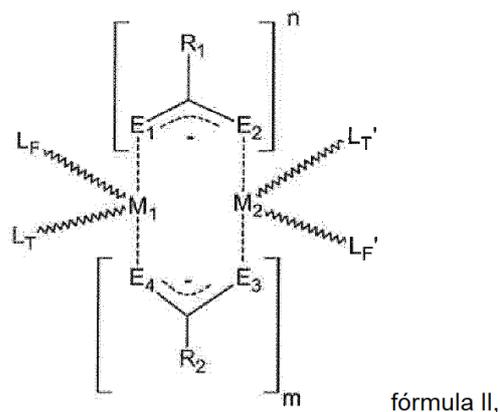
REIVINDICACIONES

1. Un emisor fosforescente binuclear según la fórmula I



caracterizado porque

- 5 el emisor comprende los átomos metálicos M_1 y M_2 , los ligandos emisores fluorescentes L_F , L_F' , los ligandos terminales L_T , L_T' , y los ligandos puente L_V , L_V' , en donde
- M_1 y M_2 se escogen independientemente entre sí del grupo de metales pesados del grupo principal que comprende In, Tl, Sn, Sb y Bi;
- 10 L_F , L_F' se seleccionan independientemente entre sí del grupo que comprende compuestos aromáticos o heteroaromáticos C6-C70 sustituidos o no sustituidos;
- L_V , L_V' se escogen independientemente entre sí del grupo que comprende heteroalquilo o heteroaromático C2-C30 bidentado fluorado o no fluorado;
- L_T , L_T' se seleccionan independientemente entre sí del grupo que comprende, heteroalquilo o heteroaromáticos C2-C30 O, S, N-fluorados o no fluorados, mono-, bi- o tridentados;
- 15 n, m son 1 o 2 independientemente el uno del otro.
2. El emisor como se reivindica en la reivindicación 1, en donde M_1 y M_2 se escogen independientemente entre sí del grupo que comprende Sb y Bi y n, m = 2.
3. El emisor como se reivindica en la reivindicación 1, en donde M_1 y M_2 son Sn y n, m = 1 o 2.
- 20 4. El emisor como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el emisor es un emisor homonuclear con $M_1 = M_2 = Bi$.
5. El emisor como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las distancias entre al menos un átomo de metal y los ligandos L_V , L_V' , L_T , L_T' coordinados sobre el mismo son mayores o iguales que 2.2 Å y menores que o iguales a 3.0 Å.
- 25 6. El emisor como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos uno de L_F , L_F' se escoge del grupo que comprende mono-, di- o tri-dentado C6-C70 N-heteroaromáticos sustituidos o no sustituidos.
7. El emisor como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos uno de L_F , L_F' se selecciona del grupo que comprende 2,2'-bipiridinas C6-C70 sustituidas o no sustituidas.
- 30 8. El emisor como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos uno de L_F , L_F' se escoge del grupo que comprende N- heteroaromáticos mono-, di- o tridentados C6-C70 sustituidos o no sustituidos. que comprenden al menos una unidad carbazol.
9. El emisor como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos uno de L_F , L_F' se escoge del grupo que comprende 4,7-di(9H-carbazol-9-il)-1,10-fenantrolina, 2,6-bis(3-(9H-carbazol-9-il)fenil)piridina, y 3,5-bis(3-(9H-carbazol-9-il)fenil)piridina.
- 35 10. El emisor como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos uno de L_V , L_V' se selecciona del grupo que comprende, heteroalquilo, heterocicloalquilo o heteroaromático C2-C30 O-, S-, N-fluorado o no fluorado.
11. El emisor como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el emisor corresponde a la siguiente fórmula II,



en donde

R₁, R₂ se escogen independientemente entre sí del grupo que comprende alquilo, cicloalquilo, arilo, heteroalquilo, heterocicloalquilo, heteroarilo C1-C30 fluorado o no fluorado;

5 E₁, E₂, E₃, E₄ se escogen independientemente entre sí del grupo que comprende O, S, NR, en donde R = H, D.

12. El emisor como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos uno de los ligandos L_V, L_{V'} se escoge del grupo que comprende carboxilatos C2-C30 alifáticos o aromáticos fluorados o no fluorados.

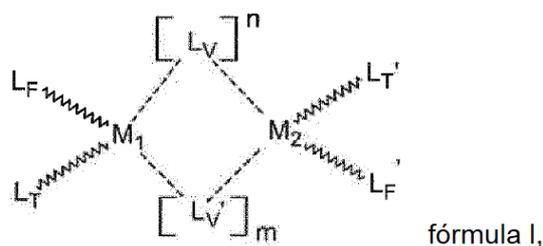
10 13. El emisor como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos uno de los ligandos L_V, L_{V'} se escoge entre el grupo que comprende acetato, fluoroacetato, fluorobenzoato, fluorometilbenzoato, fluorometilfluorobenzoato, di-fluorometilbenzoato, di-fluorometil-fluorobenzoato de C2-C30.

14. El emisor como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos uno de los ligandos L_T, L_{T'} se escoge del grupo que comprende alcoholatos, carboxilatos, benzoatos o acetilacetatos C2-C30 alifáticos o aromáticos fluorados o no fluorados.

15 15. El emisor como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos uno de los ligandos L_T, L_{T'} se escoge entre el grupo que comprende acetato, fluoroacetato, fluorobenzoato, fluorometilbenzoato, fluorometilfluorobenzoato, di-fluorometilbenzoato, di-fluorometil-fluorobenzoato de C2-C30.

20 16. El emisor como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde cada uno de los ligandos L_V, L_{V'}, L_T, L_{T'} se escoge del grupo que comprende acetato, fluoroacetato, fluorobenzoato, fluorometilbenzoato, fluorometilfluorobenzoato, di-fluorometilbenzoato, di-fluorometil-fluorobenzoato de C2-C30.

17. Un método para producir capas eléctricas orgánicas que tienen emisores orgánicos que son fosforescentes a temperatura ambiente, caracterizado porque dentro de una capa sobre un sustrato se proporciona un emisor fosforescente binuclear según la fórmula I



25 en donde el emisor comprende los átomos metálicos M₁ y M₂, los ligandos emisores fluorescentes L_F, L_{F'}, los ligandos terminales L_T, L_{T'}, y los ligandos puente L_V, L_{V'}, en donde

M₁ y M₂ se escogen independientemente entre sí del grupo de metales pesados del grupo principal que comprende In, Tl, Sn, Pb, Sb y Bi;

30 L_F, L_{F'} se seleccionan independientemente entre sí del grupo que comprende compuestos aromáticos o heteroaromáticos C6-C70 sustituidos o no sustituidos;

L_V , L_V' se escogen independientemente entre sí del grupo que comprende heteroalquilo o heteroaromático C2-C30 bidentado fluorado o no fluorado;

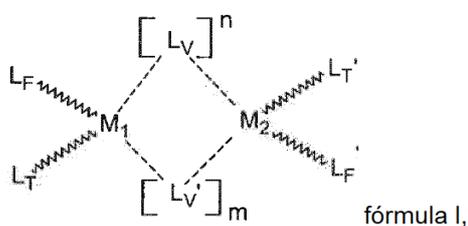
L_T , L_T' se seleccionan independientemente entre sí del grupo que comprende heteroalquilo o heteroaromáticos C2-C30 O, S, N-fluorados o no fluorados, mono-, bi- o tridentados;

5 n , m son 1 o 2 independientemente el uno del otro.

18. Una capa eléctrica orgánica producida de acuerdo con un método como se reivindica en la reivindicación 17.

19. El uso de una capa como se reivindica en la reivindicación 18 como una capa activa en un componente eléctrico orgánico para convertir corriente eléctrica en luz o luz en corriente eléctrica o luz en luz de otra longitud de onda.

10 20. Un componente semiconductor orgánico seleccionado del grupo que comprende fotodiodos, células solares, diodos emisores de luz orgánicos, células electroquímicas emisoras de luz, que contienen un emisor fosforescente binuclear según la fórmula I



en donde el emisor comprende los átomos metálicos M_1 y M_2 , los ligandos emisores fluorescentes L_F , L_F' , los ligandos terminales L_T , L_T' , y los ligandos puente L_V , L_V' , en donde

15 M_1 y M_2 se escogen independientemente entre sí del grupo de metales pesados del grupo principal que comprende In, Tl, Sn, Pb, Sb y Bi;

L_F , L_F' se seleccionan independientemente entre sí del grupo que comprende compuestos aromáticos o heteroaromáticos C6-C70 sustituidos o no sustituidos;

20 L_V , L_V' se escogen independientemente entre sí del grupo que comprende heteroalquilo o heteroaromático C2-C30 bidentado fluorado o no fluorado;

L_T , L_T' se seleccionan independientemente entre sí del grupo que comprende heteroalquilo o heteroaromático C2-C30 O, S, N-fluorados o no fluorados, mono-, bi- o tridentados;

n , m son 1 o 2 independientemente el uno del otro.

FIG 1

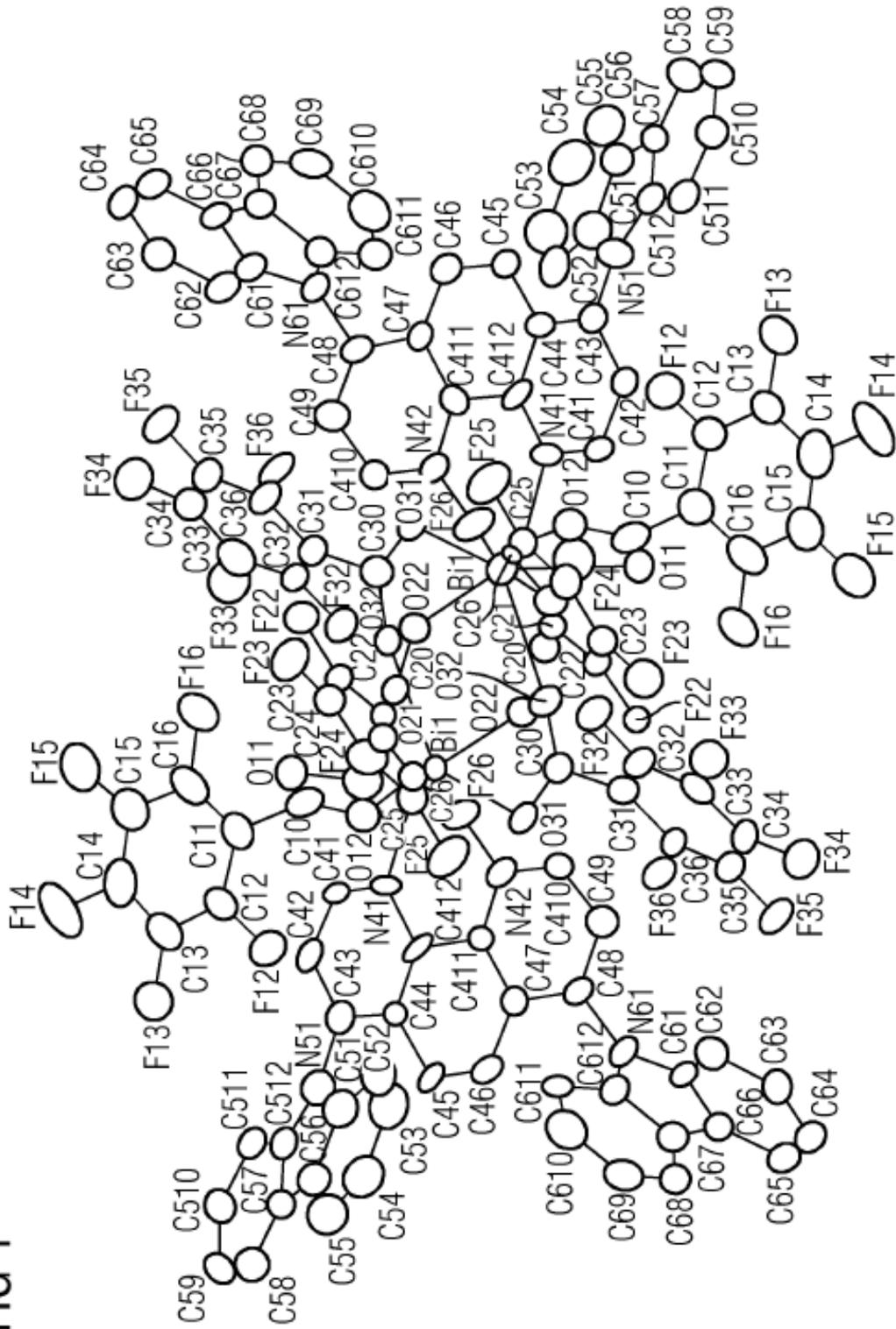


FIG 2

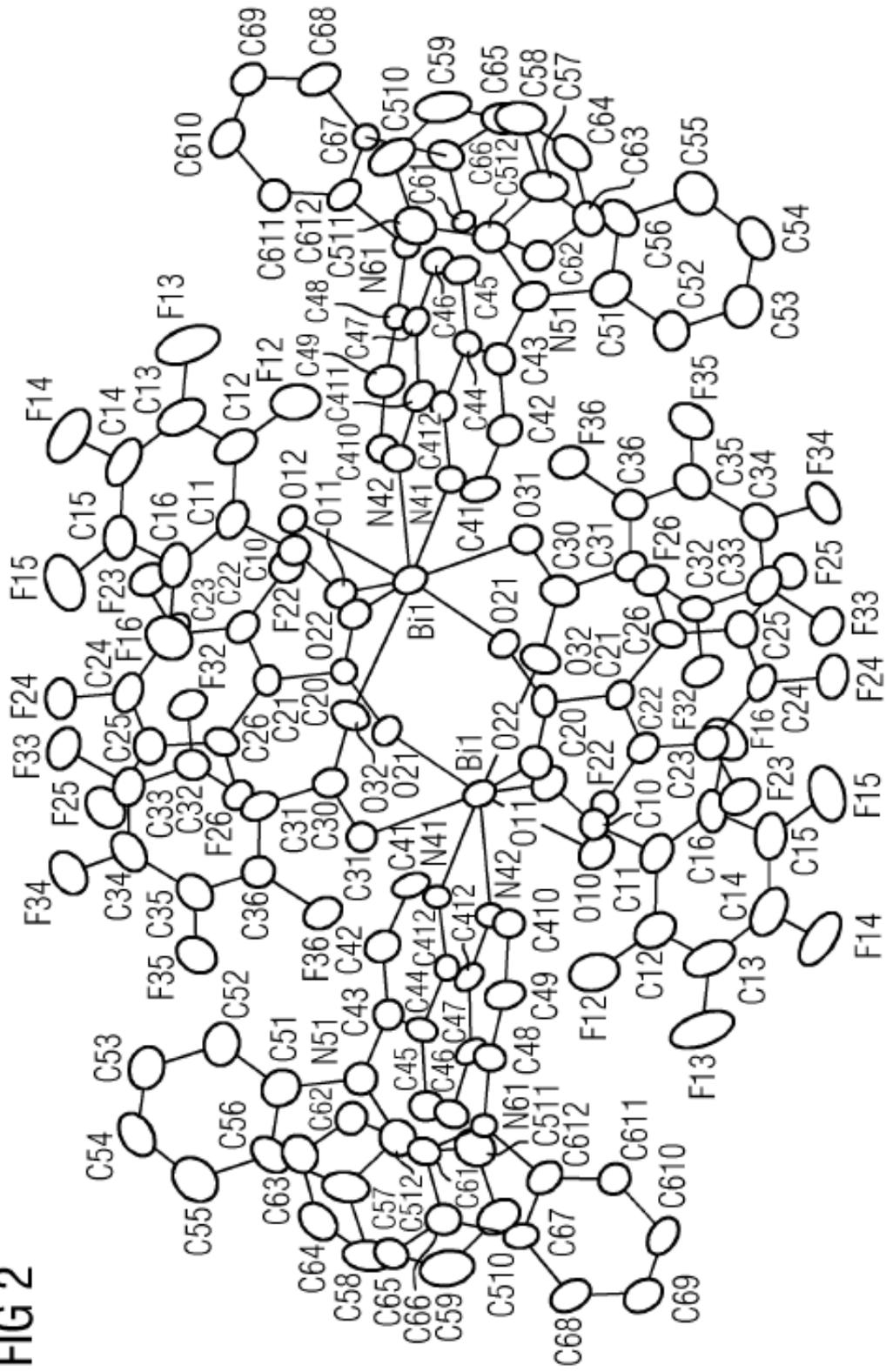


FIG 3

