



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108699086 B

(45) 授权公告日 2021.08.20

(21) 申请号 201680053084.2

C09K 11/00 (2006.01)

(22) 申请日 2016.09.09

H01L 51/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108699086 A

(56) 对比文件

CN 102695711 A, 2012.09.26

WO 2009113646 A1, 2009.09.17

(43) 申请公布日 2018.10.23

Alexander S. Romanov et al., "Highly photoluminescent copper carbene complexes based on prompt rather than delayed fluorescence".《Chem. Commun.》.2016,第52卷(第38期),第6379-6382页.

(30) 优先权数据

1516230.8 2015.09.14 GB

1609707.3 2016.06.03 GB

Xingbang Hu et al., "Air-Stable

(CAAC) CuCl and (CAAC) CuBH<sub>4</sub> Complexes as Catalysts for the Hydrolytic

Dehydrogenation of BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>".《Angew. Chem. Int. Ed.》.2015,第54卷(第20期),第6008-6011页.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2016/052797 2016.09.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/046572 EN 2017.03.23

Holger Braunschweig et al.,

"Organometallic Probe for the Electronics of Base-Stabilized Group 11 Metal Cations".《Chem. Eur. J.》.2015,第21卷(第35期),第12347-12356页.

(73) 专利权人 UEA企业有限公司

地址 英国诺维奇郡

专利权人 剑桥企业有限公司

Alexander S. Romanov et al., "Gold(I) and Gold(III) Complexes of Cyclic (Alkyl) (amino) carbenes".《Organometallics》.2015,第34卷(第11期),第2439-2454页.

(72) 发明人 曼弗雷德·博赫曼

亚历山大·谢尔盖耶维奇·罗曼诺夫

丹尼尔约翰尼古拉斯·克里丁顿

狄大卫 杨乐

Guido D. Frey et al., "Synthesis of a Room-Temperature-Stable Dimeric Copper(I) Hydride".《Chem. Asian J.》.2010,第6卷(第2期),第402-405页.

(74) 专利代理机构 北京君尚知识产权代理有限公司 11200

代理人 刘召民

审查员 何旭东

(51) Int. Cl.

C07F 1/08 (2006.01)

C07F 1/12 (2006.01)

权利要求书15页 说明书57页 附图30页

(54) 发明名称

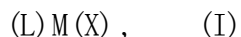
金属络合物

(57) 摘要

本发明提供了具有式(L)M(X)的络合物,其中M是选自铜、银和金的金属原子;L是卡宾配体;X则是单阴离子配体。该络合物可用作发光装置

如OLED的发射区中的光发射器。本发明还提供了呈现RASI光电发射的有机金属络合物,以及其在发光装置如OLED中的相同用途。

1. 一种具有下式I的络合物:



其中

A.

M是选自铜和银的金属原子;

L是具有饱和环状结构的环状烷基氨基卡宾CAAC配体,其中包括卡宾位点的环的原子由碳原子和一个氮原子组成;以及

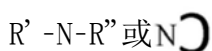
X是单阴离子配体;或

B.

M是金原子;

L是具有饱和环状结构的环状烷基氨基卡宾CAAC配体,其中包括卡宾位点的环的原子由碳原子和一个氮原子组成;以及

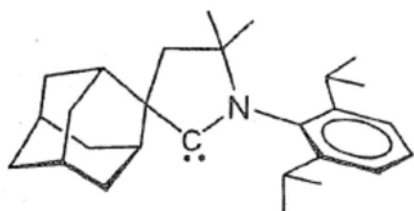
X是具有下式的单阴离子酰胺配体



其中R' 和R'' 选自氢和有机基团,当都是有机基团时可以相同或不同;

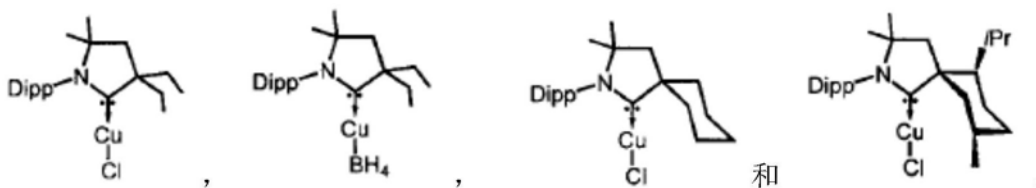
以及 $\bigcirc$ 表示可以含有一个或多个环的环状有机基团;

不包括化合物 $^{Ad}L-Au-NTf_2$ ,其中 $^{Ad}L$ 是



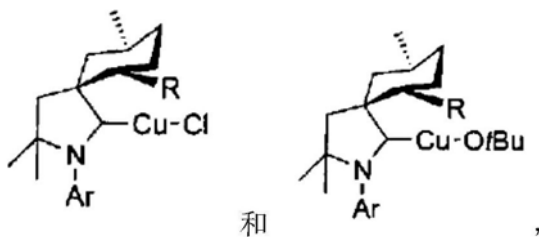
以及Tf是 $CF_3-SO_2^-$ ;且

不包括化合物



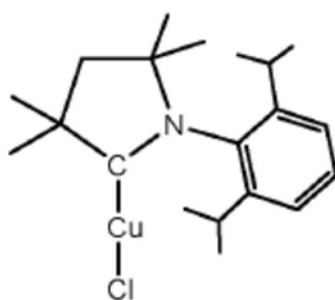
其中Dipp为2,6-二异丙基苯基;且

不包括如下化合物



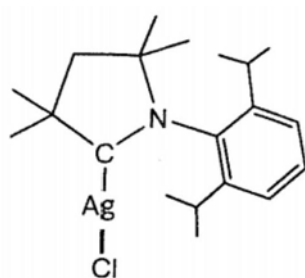
其中R为异丙基,Ar为2,6-二异丙基苯基;且

不包括化合物



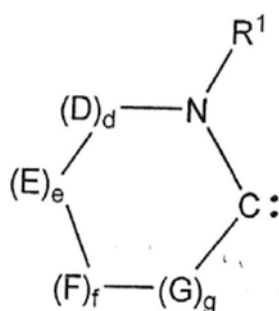
络合物 1Me

和



。

2. 根据权利要求1所述的络合物,其特征在于,所述络合物具有中性的总电荷。
3. 根据权利要求1所述的络合物,其特征在于,所述配体L为具有式III的化合物:



(III)

其中

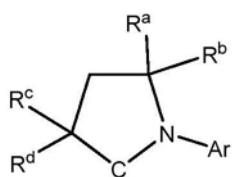
$R^1$ 选自任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的芳基和任意取代的杂芳基;

D、E、F和G独立地选自 $>CR'R''$ ,其中 $R'$ 和 $R''$ 彼此独立且它们作为不同基团D、E、F和G出现之间而独立,选自氢原子或任意取代的烷基,或 $R'$ 和 $R''$ 连接形成任意取代的饱和环状烃基,其可以任选地包含多于一个的环和/或一个或多个杂原子;以及

假如所述具有式III化合物是环状的,d、e、f和g彼此独立地选自0、1、2、3、4、5和6。

4. 根据权利要求1所述的络合物,其特征在于,所述CAAC配体L选自:

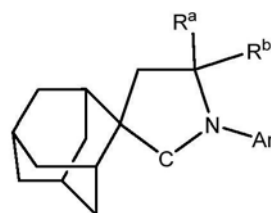
A. 具有式IIIa的化合物:



(IIIa)

其中 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 和 $R^d$ 是 $CH_3$ 基团,并且Ar表示取代的苯基;

B. 具有式IIIb的化合物:

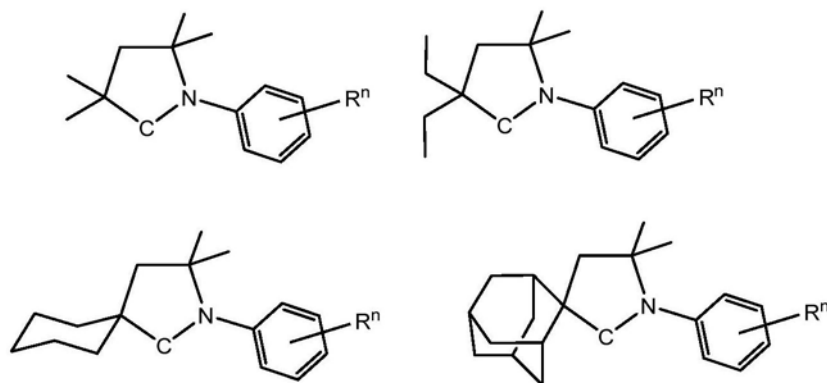


(IIIb)

其中 $R^a$ 和 $R^b$ 是 $CH_3$ 基团,Ar表示取代的苯基;

以及

C. 以下化合物组合:



其中 $R^n$ 表示可变数目 $n$ 为1-4的取代基,其中的每一个独立地选自包括氢原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、氨基、芳基和杂芳基的基团。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的络合物,其特征在于,

所述配体X选自卤化物、拟卤化物、任意取代的醇盐、任意取代的芳氧基、任意取代的酰胺、任意取代的羧酸盐、任意取代的酰苯胺、任意取代的咪唑衍生物、任意取代的二氢吡啶、任意取代的吡啶、任意取代的二苯并氮杂、任意取代的10,11-二氢二苯并氮杂、任意取代的吩噻、任意取代的恶噻、任意取代的吡啶酮、任意取代的吩恶噻、任意取代的吩噻噻、任意取代的吩噻噻5,5-二氧化物、任意取代的二氢吩噻、任意取代的硫醇盐、任意取代的苯硫酚盐、任意取代的硫代羧酸盐、任意取代的膦亚胺盐、任意取代的酮亚胺盐、任意取代的胍、任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的芳基、任意取代的杂芳基和任意取代的炔基;或

所述配体X是具有式IV的化合物

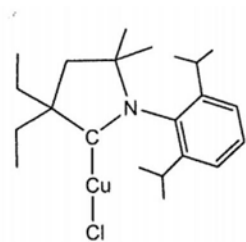


其中Ar是任意取代的芳基或任意取代的杂芳基,以及

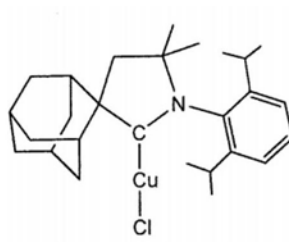
E-选自 $C(R^1)(R^2)-$ 、 $O-$ 、 $S-$ 、 $Se-$ 、 $Te-$ 、 $N(R)-$ 、 $P(R)-$ 、 $As(R)-$ 和 $Sb(R)-$ ,

其中 $R$ 、 $R^1$ 和 $R^2$ 独立地选自氢、任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的烯丙基、任意取代的芳基和任意取代的杂芳基;以及 $R$ 、 $R^1$ 和 $R^2$ 基团当存在时可以选择性地通过一个或多个连接基团以及经由所述C、N、P、As或Sb原子直接地与所述Ar基团连接。

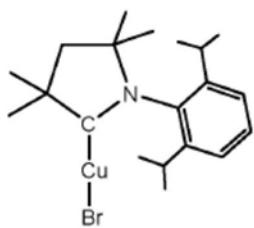
6. 根据权利要求1或2所述的络合物,其特征在于,所述络合物是选自以下的络合物:



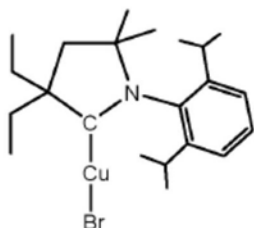
络合物 1Et



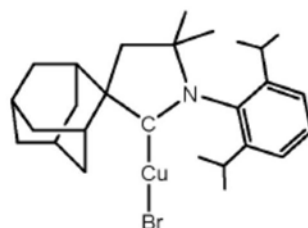
络合物 1Ad



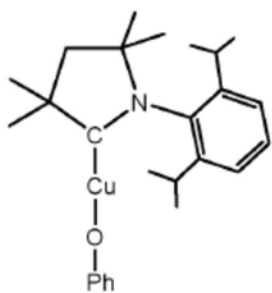
络合物 2Me



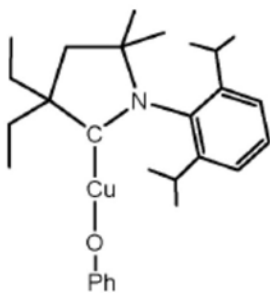
络合物 2Et



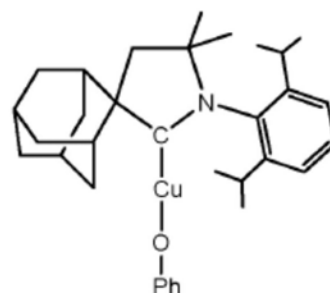
络合物 2Ad



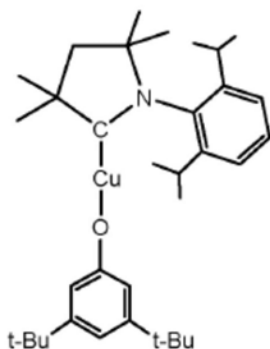
络合物 3Me



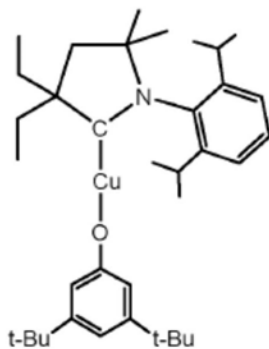
络合物 3Et



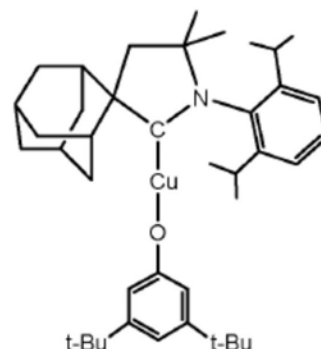
络合物 3Ad



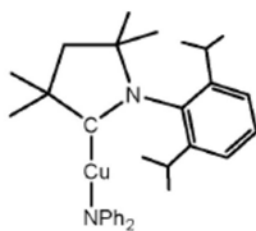
络合物 4Me



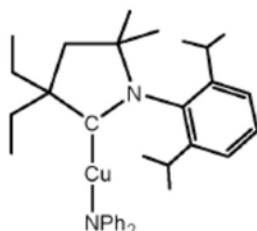
络合物 4Et



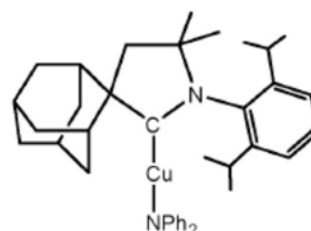
络合物 4Ad



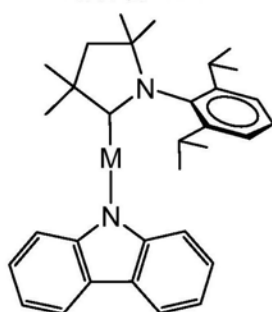
络合物 5Me



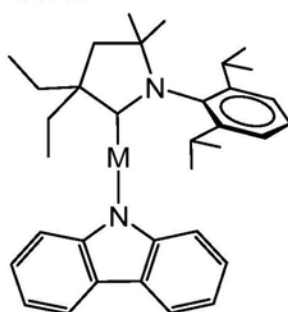
络合物 5Et



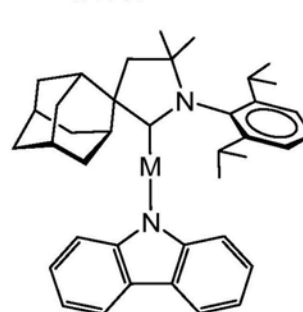
络合物 5Ad



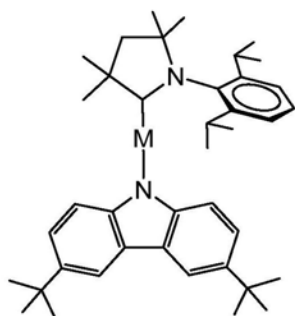
络合物 6Me(M=Au 或 Cu)



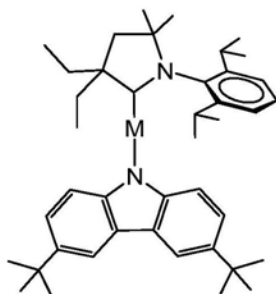
络合物 6Et(M=Au 或 Cu)



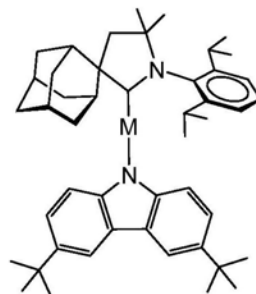
络合物 6Ad(M=Au 或 Cu)



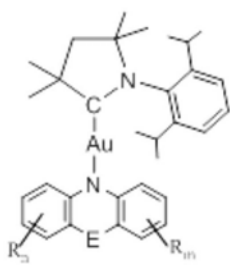
络合物 7Me(M=Au 或 Cu)



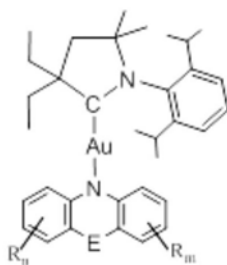
络合物 7Et(M=Au 或 Cu)



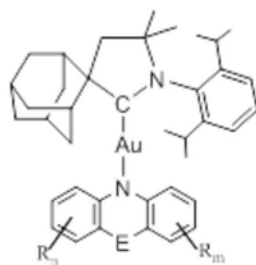
络合物 7Ad(M=Au 或 Cu)



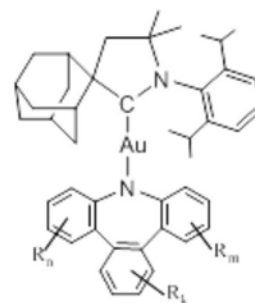
络合物 8A



络合物 8B



络合物 8C



络合物 8D

其中在络合物8A、8B、8C和8D中， $R_n$ 、 $R_m$ 和 $R_k$ 表示各自芳环的任意取代基，其中 $n$ 、 $m$ 和 $k$ 是从0到可用最大值的数值，并且在每一例中，在不同的芳香环部分之间时所述取代基的存在、数目、位置和/或特性可以是相同或不同的；并且在 $n$ 、 $m$ 或 $k$ 大于1的情况下，特定芳香环部分的所述取代基的每个 $R$ 基团在彼此之间的所述特性可以相同或不同；以及 $E$ 为键或为选自任意取代的烃基、 $O$ 、 $S$ 、 $NR'$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 和 $AsR'$ 的基团，其中 $R'$ 选自氢、任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的烯丙基、任意取代的芳基和任意取代的杂芳基。

7. 根据权利要求6所述的络合物，其特征在于，所述任意取代的烃基包括任意取代的 $>CH_2$ 、任意取代的 $-CH=CH-$ 、任意取代的 $-CH_2-CH_2-$ 、亚乙基和任意取代的芳基；所述任意取代的芳基包括任意取代的 $-C_6H_4-$ 和未取代的 $-C_6H_4-$ 。

8. 根据权利要求6所述的络合物，其特征在于，所述络合物是

络合物8A (a)，其中 $E$ 为 $N-CH_3$ ， $R_n$ 为H且 $R_m$ 为H；

络合物8A (b)，其中 $E$ 为键， $R_n$ 为H且 $R_m$ 为H；

络合物8A (c)，其中 $E$ 为 $-CH_2-CH_2-$ ， $R_n$ 为H且 $R_m$ 为H；

络合物8A (d)，其中 $E$ 为 $-O-$ ， $R_n$ 为H且 $R_m$ 为H；

络合物8A (e)，其中 $E$ 为 $-S-$ ， $R_n$ 和 $R_m$ 在吩噻嗪部分的每个3位和7位均为 $-NO_2$ ；

络合物8B (a)，其中 $E$ 为 $N-CH_3$ ， $R_n$ 为H且 $R_m$ 为H；

络合物8B (b)，其中 $E$ 为键， $R_n$ 为H且 $R_m$ 为H；

络合物8B (c)，其中 $E$ 为 $-CH_2-CH_2-$ ， $R_n$ 为H且 $R_m$ 为H；

络合物8B (d)，其中 $E$ 为 $-O-$ ， $R_n$ 为H且 $R_m$ 为H；

络合物8B (e)，其中 $E$ 为 $-S-$ ， $R_n$ 和 $R_m$ 在吩噻嗪部分的每个3位和7位均为 $-NO_2$ ；

络合物8C (a)，其中 $E$ 为 $N-CH_3$ ， $R_n$ 为H且 $R_m$ 为H；

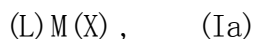
络合物8C (b)，其中 $E$ 为键， $R_n$ 为H且 $R_m$ 为H；

络合物8C (c), 其中E为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , Rn为H且Rm为H;  
络合物8C (d), 其中E为 $-\text{O}-$ , Rn为H且Rm为H;  
络合物8C (e), 其中E为 $-\text{S}-$ , Rn和Rm在吩噻嗪部分的每个3位和7位均为 $-\text{NO}_2$ ;  
络合物S1=络合物2Ad, 其中X=I, 为碘化物类似物;  
络合物S2=络合物2Ad, 其中X=SCN, 为硫氰酸盐类似物;  
络合物S3=络合物2Ad, 其中X=CN, 为氰基类似物;  
络合物S4=络合物2Ad, 其中X=苯乙炔, 为苯乙炔化物类似物;  
络合物S5=络合物3Ad, 其中X=SPh, 为苯硫酚类似物;  
络合物S6=络合物4Ad, 其中X=O- (2,6-二氟苯基), 为2,6-二氟苯酚类似物;  
络合物S7=络合物4Ad, 其中X=O- (2-叔丁基-5-甲基苯基), 为2-叔丁基-5-甲基苯酚类似物;  
络合物S9=络合物5Ad, 其中X=吡啶, 为吡啶酸盐类似物;  
络合物S10=络合物5Ad, 其中X=NHPh, 为苯胺类似物;  
络合物S11=络合物5Ad, 其中X= $\text{NH}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Ph}\}$ , 为3,5-双(三氟甲基)苯胺类似物;  
络合物S12=络合物6Me, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S13=络合物6Et, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S14=络合物6Ad, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S15=络合物7Me, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S16=络合物7Et, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S17=络合物7Ad, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S18=络合物8A, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S19=络合物8B, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S20=络合物8C, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S21=络合物8D, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S22至S36=分别是络合物8A (a) 至8C (e) 的每个的铜类似物;  
络合物S43=络合物3Me, 其中M=Au, 为金类似物;  
络合物S44=络合物3Et, 其中M=Au, 为金类似物;  
络合物S45=络合物3Ad, 其中M=Au, 为金类似物;  
络合物S46=络合物4Me, 其中M=Au, 为金类似物;  
络合物S47=络合物4Et, 其中M=Au, 为金类似物;  
络合物S48=络合物4Ad, 其中M=Au, 为金类似物;  
络合物S49=络合物5Me, 其中M=Au, 为金类似物;  
络合物S50=络合物5Et, 其中M=Au, 为金类似物;  
络合物S51=络合物5Ad, 其中M=Au, 为金类似物。

9. 一种发光装置, 其是:

A.

一种发光装置, 其依次包括阳极, 可选空穴传输区, 当电流在阴极与阳极之间流动时能够发光的发射区, 以及阴极, 其中所述能够发射光的发射区包括下式Ia的至少一种络合物:





其中

M是选自铜和银的金属原子；

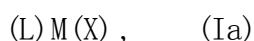
L是具有饱和环状结构的环状烷基氨基卡宾CAAC配体，其中包括卡宾位点的环的原子由碳原子和一个氮原子组成；以及

X是单阴离子配体；

或

B.

一种发光装置，其依次包括阳极，可选空穴传输区，当电流在阴极与阳极之间流动时能够发光的发射区，以及阴极，其中能够发光的发射区包括具有以下分子式Ia的至少一种络合物：



其中

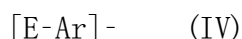
M是金原子；

L是具有饱和环状结构的环状烷基氨基卡宾 (CAAC) 配体，其中包括卡宾位点的环的原子由碳原子和一个氮原子组成；

以及

X是单阴离子配体，选自拟卤化物、任意取代的醇盐、任意取代的酚盐、任意取代的酰胺、任意取代的羧酸盐、任意取代的酰苯胺、任意取代的咪唑衍生物、任意取代的二氢吡啶、任意取代的吡啶、任意取代的二苯并氮杂、任意取代的10,11-二氢二苯并氮杂、任意取代的吩嗪、任意取代的噻吩、任意取代的吩噻嗪5,5-二氧化物、任意取代的二氢吩噻、任意取代的硫醇盐、任意取代的苯硫酚盐、任意取代的硫代羧酸盐、任意取代的膦亚胺盐、任意取代的酮亚胺盐、任意取代的胍、任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的芳基、任意取代的杂芳基；或

配体X是具有式IV的化合物



其中Ar是任意取代的芳基或任意取代的杂芳基，以及

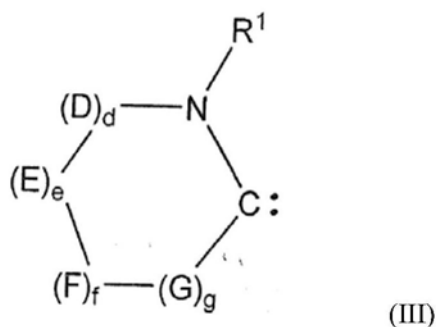
E-选自C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-、O<sup>-</sup>、S<sup>-</sup>、Se<sup>-</sup>、Te<sup>-</sup>、N(R)-、P(R)-、As(R)-和Sb(R)-，其中R、R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地选自氢、任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的烯丙基、任意取代的芳基和任意取代的杂芳基；R、R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>基团当存在时可以任选地通过一个或多个连接基团以及经由所述C、N、P、As或Sb原子直接地与Ar基连接；或

C.

一种发光装置，其包括响应引入的能量而能够发光的发射区，其中所述能够发光的发射区包括至少一种如权利要求1所定义的式I或上述式Ia的有机金属络合物。

10. 根据权利要求9所述的发光装置，其特征在于，所述络合物具有中性的总电荷。

11. 根据权利要求9所述的发光装置，其特征在于，所述配体L为具有式III的化合物：



其中

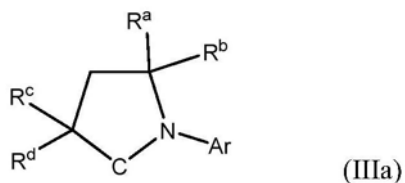
$R^1$ 选自任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的芳基和任意取代的杂芳基；

D、E、F和G独立地选自 $>CR'R''$ ，其中 $R'$ 和 $R''$ 彼此独立且它们作为不同基团D、E、F和G出现之间而独立，选自氢原子或任意取代的烷基，或 $R'$ 和 $R''$ 连接形成任意取代的饱和环状烃基，其可以任选地包含多于一个的环和/或一个或多个杂原子；以及

假如所述具有式III化合物是环状的，d、e、f和g彼此独立地选自0、1、2、3、4、5和6。

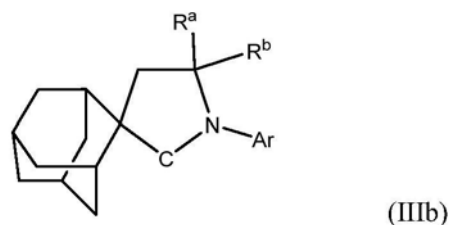
12. 根据权利要求9所述的发光装置，其特征在于，所述CAAC配体L选自：

A. 具有式IIIa的化合物：



其中 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 和 $R^d$ 是 $CH_3$ 基团，并且Ar表示取代的苯基；

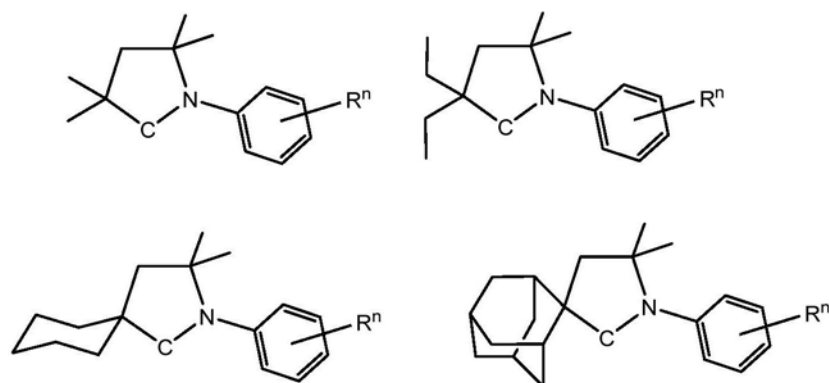
B. 具有式IIIb的化合物：



其中 $R^a$ 和 $R^b$ 是 $CH_3$ 基团，Ar表示取代的苯基；

以及

C. 以下化合物组合：



其中 $R^n$ 表示可变数目n为1-4的取代基，其中的每一个独立地选自包括氢原子、烷基、烯

基、炔基、烷氧基、氨基、芳基和杂芳基的基团。

13. 根据权利要求9-12任一项所述的发光装置,其特征在于,不包括权利要求9方案B所述的络合物;且

所述配体X选自卤化物、拟卤化物、任意取代的醇盐、任意取代的芳氧基、任意取代的酰胺、任意取代的羧酸盐、任意取代的酰苯胺、任意取代的咪唑衍生物、任意取代的二氢吡啶、任意取代的吡啶、任意取代的二苯并氮杂、任意取代的10,11-二氢二苯并氮杂、任意取代的吩嗪、任意取代的恶嗪、任意取代的吡啶酮、任意取代的吩恶嗪、任意取代的吩噻嗪、任意取代的吩噻嗪5,5-二氧化物、任意取代的二氢吩噻嗪、任意取代的硫醇盐、任意取代的苯硫酚盐、任意取代的硫代羧酸盐、任意取代的膦亚胺盐、任意取代的酮亚胺盐、任意取代的胍、任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的芳基、任意取代的杂芳基和任意取代的炔基;或

所述配体X是具有式IV的化合物

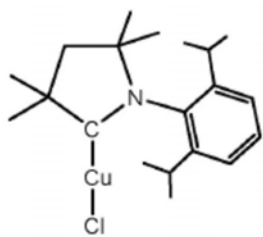


其中Ar是任意取代的芳基或任意取代的杂芳基,以及

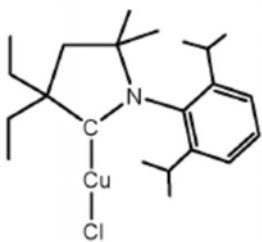
E-选自C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-、O-、S-、Se-、Te-、N(R)-、P(R)-、As(R)-和Sb(R)-,

其中R、R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地选自氢、任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的烯丙基、任意取代的芳基和任意取代的杂芳基;以及R、R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>基团当存在时可以选择性地通过一个或多个连接基团以及经由所述C、N、P、As或Sb原子直接地与所述Ar基团连接。

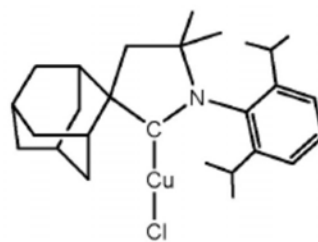
14. 根据权利要求9或10所述的发光装置,其特征在于,所述络合物是选自以下的络合物:



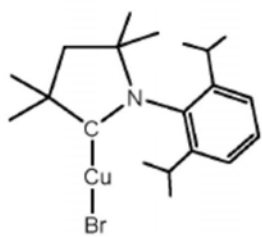
络合物 1Me



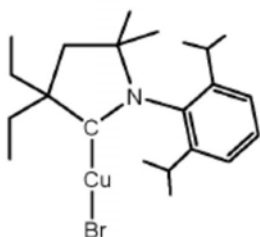
络合物 1Et



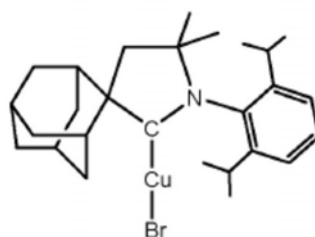
络合物 1Ad



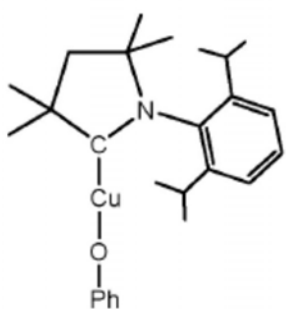
络合物 2Me



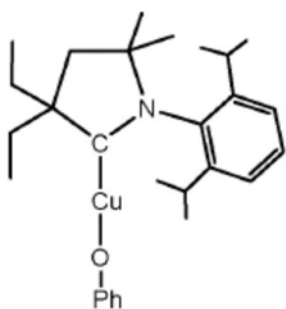
络合物 2Et



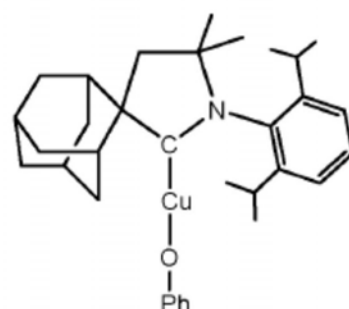
络合物 2Ad



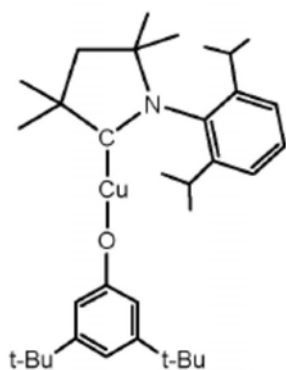
络合物 3Me



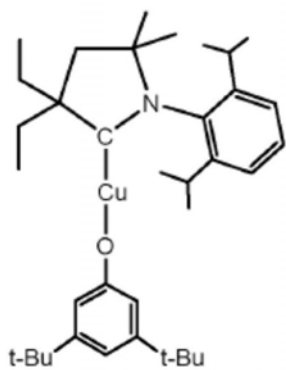
络合物 3Et



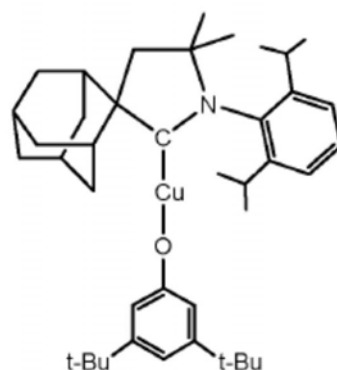
络合物 3Ad



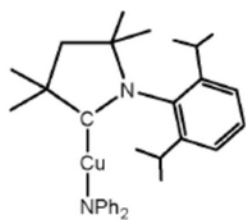
络合物 4Me



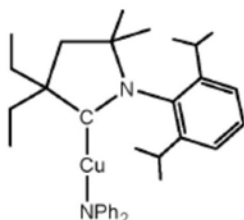
络合物 4Et



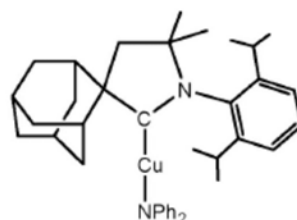
络合物 4Ad



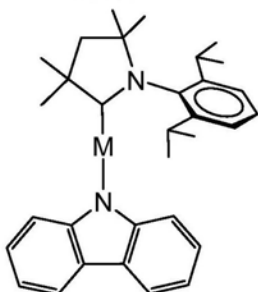
络合物 5Me



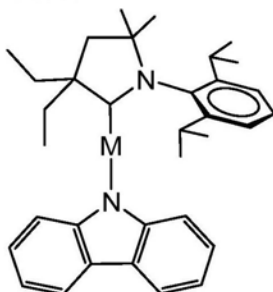
络合物 5Et



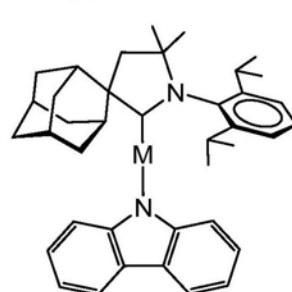
络合物 5Ad



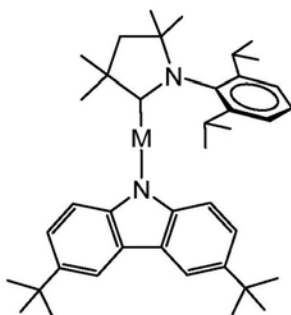
络合物 6Me(M=Au 或 Cu)



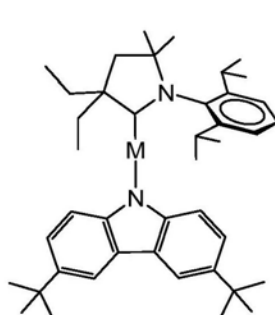
络合物 6Et(M=Au 或 Cu)



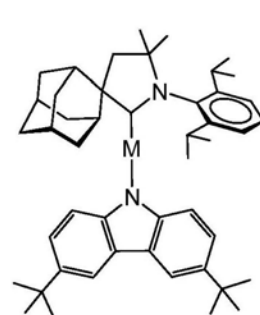
络合物 6Ad(M=Au 或 Cu)



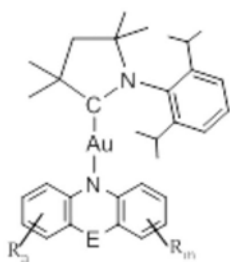
络合物 7Me(M=Au 或 Cu)



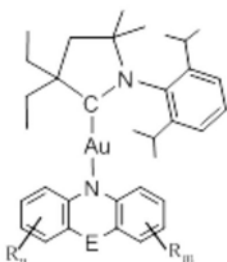
络合物 7Et(M=Au 或 Cu)



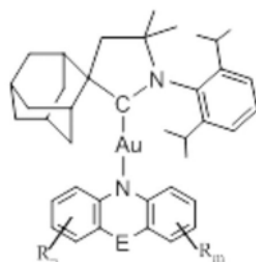
络合物 7Ad(M=Au 或 Cu)



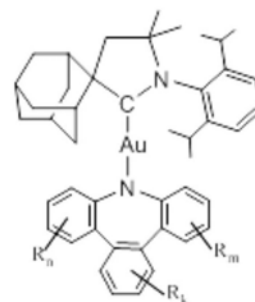
络合物 8A



络合物 8B



络合物 8C



络合物 8D

其中在络合物8A、8B、8C和8D中， $R_n$ 、 $R_m$ 和 $R_k$ 表示各自芳环的任意取代基，其中 $n$ 、 $m$ 和 $k$ 是从0到可用最大值的数值，并且在每一例中，在不同的芳香环部分之间时所述取代基的存在、数目、位置和/或特性可以是相同或不同的；并且在 $n$ 、 $m$ 或 $k$ 大于1的情况下，特定芳香环部分的所述取代基的每个 $R$ 基团在彼此之间的所述特性可以相同或不同；以及 $E$ 为键或为选自任意取代的烃基，包括任意取代的 $>CH_2$ 、任意取代的 $-CH=CH-$ 、任意取代的 $-CH_2-CH_2-$ 亚乙基、任意取代的芳基、 $O$ 、 $S$ 、 $NR'$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 和 $AsR'$ 的基团，其中 $R'$ 选自氢、任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的烯丙基、任意取代的芳基和任意取代的杂芳基。

15. 根据权利要求14所述的发光装置，其特征在于，所述络合物是

络合物8A (a), 其中E为N-CH<sub>3</sub>, R<sub>n</sub>为H且R<sub>m</sub>为H;  
络合物8A (b), 其中E为键, R<sub>n</sub>为H且R<sub>m</sub>为H;  
络合物8A (c), 其中E为-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, R<sub>n</sub>为H且R<sub>m</sub>为H;  
络合物8A (d), 其中E为-O-, R<sub>n</sub>为H且R<sub>m</sub>为H;  
络合物8A (e), 其中E为-S-, R<sub>n</sub>和R<sub>m</sub>在吩噻嗪部分的每个3位和7位均为-NO<sub>2</sub>;  
络合物8B (a), 其中E为N-CH<sub>3</sub>, R<sub>n</sub>为H且R<sub>m</sub>为H;  
络合物8B (b), 其中E为键, R<sub>n</sub>为H且R<sub>m</sub>为H;  
络合物8B (c), 其中E为-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, R<sub>n</sub>为H且R<sub>m</sub>为H;  
络合物8B (d), 其中E为-O-, R<sub>n</sub>为H且R<sub>m</sub>为H;  
络合物8B (e), 其中E为-S-, R<sub>n</sub>和R<sub>m</sub>在吩噻嗪部分的每个3位和7位均为-NO<sub>2</sub>;  
络合物8C (a), 其中E为N-CH<sub>3</sub>, R<sub>n</sub>为H且R<sub>m</sub>为H;  
络合物8C (b), 其中E为键, R<sub>n</sub>为H且R<sub>m</sub>为H;  
络合物8C (c), 其中E为-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, R<sub>n</sub>为H且R<sub>m</sub>为H;  
络合物8C (d), 其中E为-O-, R<sub>n</sub>为H且R<sub>m</sub>为H;  
络合物8C (e), 其中E为-S-, R<sub>n</sub>和R<sub>m</sub>在吩噻嗪部分的每个3位和7位均为-NO<sub>2</sub>;  
络合物S1=络合物2Ad, 其中X=I, 为碘化物类似物;  
络合物S2=络合物2Ad, 其中X=SCN, 为硫氰酸盐类似物;  
络合物S3=络合物2Ad, 其中X=CN, 为氰基类似物;  
络合物S4=络合物2Ad, 其中X=苯乙炔, 为苯乙炔化物类似物;  
络合物S5=络合物3Ad, 其中X=SPh, 为苯硫酚类似物;  
络合物S6=络合物4Ad, 其中X=O-(2,6-二氟苯基), 为2,6-二氟苯酚类似物;  
络合物S7=络合物4Ad, 其中X=O-(2-叔丁基-5-甲基苯基), 为2-叔丁基-5-甲基苯酚类似物;  
络合物S9=络合物5Ad, 其中X=唑啉, 为唑啉酸盐类似物;  
络合物S10=络合物5Ad, 其中X=NHPh, 为苯胺类似物;  
络合物S11=络合物5Ad, 其中X=NH{3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph}, 为3,5-双(三氟甲基)苯胺类似物;  
络合物S12=络合物6Me, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S13=络合物6Et, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S14=络合物6Ad, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S15=络合物7Me, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S16=络合物7Et, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S17=络合物7Ad, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S18=络合物8A, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S19=络合物8B, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S20=络合物8C, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S21=络合物8D, 其中M=Cu, 为铜类似物;  
络合物S22至S36=分别是络合物8A (a) 至8C (e) 的每个的铜类似物;  
络合物S43=络合物3Me, 其中M=Au, 为金类似物;  
络合物S44=络合物3Et, 其中M=Au, 为金类似物;

络合物S45=络合物3Ad,其中M=Au,为金类似物;

络合物S46=络合物4Me,其中M=Au,为金类似物;

络合物S47=络合物4Et,其中M=Au,为金类似物;

络合物S48=络合物4Ad,其中M=Au,为金类似物;

络合物S49=络合物5Me,其中M=Au,为金类似物;

络合物S50=络合物5Et,其中M=Au,为金类似物;

络合物S51=络合物5Ad,其中M=Au,为金类似物。

16.由权利要求1至8中任一项所定义的式I或权利要求9-15任一项所定义的Ia的至少一种有机金属络合物在一发光装置中用于产生光的用途。

17.根据权利要求16所述的用途,其特征在于,所述发光装置是权利要求9所定义的发光装置。

18.一种选自平板显示器、计算机监视器、电视机、广告牌、用于内部或外部照明和/或发信号的灯、平视显示器、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、手机、个人数字助理PDA、笔记本电脑、数码相机、便携式摄像机、取景器、微型显示器、车辆、大面积墙壁、剧院或体育场屏幕和标志的设备,其包括根据权利要求9所述的发光装置。

19.一种制备权利要求1至8中任一项所定义的具有式I的络合物或用于根据权利要求9-15任一项所述的发光装置中的具有Ia的络合物或用于根据权利要求18所述的设备中的络合物的方法,所述方法包括:

A.

使式II化合物:

M-X (II)

与所述CAAC化合物L在溶剂中接触;

并回收所述具有式I或Ia的络合物;

其中L、M和X如权利要求1-8中任一项中所述的式I或权利要求9-15中任一项中所述的Ia所定义;或者

B.

当M是铜且X是任意取代的芳基乙炔化物、任意取代的芳氧基或任意取代的芳基酰胺时,

使式Ib的CAAC化合物:

L-Cu-X' (Ib)

其中L如权利要求1-8中任一项中所述的式I或权利要求9-15中任一项中所述的Ia所定义,且

X' 为Cl、OH或O<sup>t</sup>Bu

与式V的化合物

X-H (V)

其中X是任意取代的芳基乙炔化物、任意取代的芳基或任意取代的芳基酰胺,在溶剂中接触,并回收具有式I或Ia的络合物;或者

C.

当M是金时,

使式Ic的CAAC化合物:

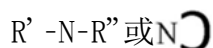


其中L如权利要求1-8中任一项所述的式I或权利要求9-15中任一项中所述的Ia所定义,且X' 为Cl或OH或O<sup>t</sup>Bu


与式Va的化合物



其中X是具有以下分子式的任意取代的芳基酰胺



其中R' 和R'' 选自氢和有机基团,当二者均是有机基团时可以相同或不同;假如R和R'' 中至少一个是芳基;

以及  表示可以含有一个或多个环的环状有机基团;

只要所述环状有机基团是使得所述式Va的化合物为任意取代的芳基酰胺;

在溶剂中接触,并回收具有式I或Ia的络合物。

20. 一种制备用于根据权利要求9所述的发光装置的组件的方法,其包括从其在溶剂中的溶液或从热蒸发沉积在衬底上沉积有机发射区组分,且在所述沉积之前,同时和/或之后,在所述衬底上任意提供一个或多个附加层,组件或其组合;

并在任何需要的时间除去所有溶剂以提供用于发光装置的组件。



## 金属络合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及过渡金属络合物及其在发光装置(例如有机发光二极管,OLEDs)中的用途。更具体地说,本发明涉及包含一个卡宾配体作为中性电子给体(L-型配体)和单齿阴离子配体(X-型配体)的双配位铜、银和金络合物,以及呈现旋转访问自旋态反转(RASI)光电发射的有机金属络合物,以及这些化合物作为光电发射材料的用途。本发明还涉及包含这种络合物的发光装置。

### 背景技术

[0002] 目前的技术发展大量针对新型显示屏,该显示屏灵活轻便并且能够覆盖大面积。这种显示装置具有为照明应用提供高亮度,以及抗漂白颜色和长装置寿命的潜力。特别地,这种显示装置因低工作电压而在其寿命期间提供廉价的生产成本和低能耗的优点。由于制造这些装置所需的许多组件是基于廉价的有机化合物和聚合物,可以降低生产成本。因此,OLEDs是满足显示技术下一个发展要求的极具吸引力的候选者。

[0003] 已经多次描述了OLEDs的功能[参见例如:J.Shinar(ed.):Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials.Wiley-VCH,Weinheim 2008;Z.H.Kafafi:Organic Electroluminescence.Taylor&Francis,Boca Raton 2005;X.H.Yang,D.C.Müller,D.Neher,K.Meerholz,Adv.Mater.2006,18,948;H.Yersin,Top.Curr.Chem.2004,241,1],例如也在美国专利4,539,507、美国专利5,151,629和W0 98/27136中。1987年报道了基于简单的配位化合物三(8-羟基喹啉)铝的显示出高效绿色电致发光的装置[C.W.Tang,S.A.van Slyke,Appl.Phys.Lett.1987,51,913and U.S.Pat.5,151,629],并且显示三层结构改善了装置效率。这些出版物的内容通过引用并入本文。

[0004] 众所周知,OLEDs通常依次包括阳极,可选空穴传输区,能够发射光的发射区和阴极。该布置可以适当地支撑在衬底上。在发射区与阴极之间可以存在电子传输区。OLEDs通常是多层结构,其中每个组成部分形成层或层的一部分。取决于装置的哪侧要发光,层可以单独地选择为透明,半透明或不透明。

[0005] 在附图的图1中示意性地显示了OLED的实施例,以说明典型的层顺序。在该实施例中,玻璃衬底被用作阳极的薄的光学透明的氧化铟锡(ITO)层覆盖。低功函数的金属或金属合金用作阴极。阴极和阳极被能够传导电荷的几层不同的有机分子隔离开,并提供空穴传输区和发射区。空穴从阳极注入有机层,电子从阴极注入。空穴和电子在有机分子层中以相反的方向迁移并结合形成激子。在所示实施例中,阳极注入空穴传输层(空穴传输区),其可以,例如,包含空穴传输材料,例如PEDOT:PSS[聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸盐聚合物混合物],而阴极注入电子注入层,其可以,例如,包含电子传输材料如金属氧化物、盐或有机电子传输化合物。空穴传输层和电子注入层都用来阻挡对号电荷载体(opposite-sign charge carrier)的逸出。在这些层之间是发射层,其是一层有机化合物,其中激子以自旋-0单线态和自旋-1三线态的混合物形成。

[0006] 例如图1所示的层装置通过在衬底上连续沉积层来构建。每层的沉积技术选自一

系列可用技术。例如,阴极通常通过在先前沉积的层的顶表面上蒸发金属蒸气而产生。

[0007] 形成发射层材料的常用方法是通常以1-10重量%的水平将发射分子嵌入较宽带隙有机基质中。基质的作用是允许激子和电荷迁移到发射分子。在使用该装置时,通过电荷或能量转移,这些发射分子跃迁到激发态,随着发光而弛豫。这种光可以是不同的颜色,并可以包括白光。

[0008] 发射分子可以具有各种类型,比如,例如,不具有金属原子的有机化合物,重过渡金属的有机金属络合物和金属配位络合物。重金属在络合物中的关键作用是增强自旋轨道耦合,从而允许从正常暗三线态激子态发光,显著增加可实现的光子量子产率。当发射器具有短寿命激发态时,装置效率得到提高,从而减少与非辐射衰减通道的竞争。

[0009] 用于光发射器并基于多齿配体框架的应用的宽范围的这种金属络合物在W02004/081017中有所描述,其内容通过引用并入本文。特别广泛用作发射器的是昂贵贵金属的络合物,尤其是高氧化态的铱、铂和金的那些络合物,其与多齿螯合芳族和杂芳族配体组合使用。基于这些金属的发射器化合物已经被广泛地申请专利,并且例如在W02006/070896、美国专利2009/0278453、W02014/023377、W02013/097920、W02014/094960、W02014/094961、W02014/094962和美国专利2011/0012093中有所描述,其内容通过引用并入本文。

[0010] 已知许多铜络合物在用紫外光激发时变得发光。这些络合物含有配位数为3的铜或,最常见地,配位数为4的扭曲四面体几何结构的铜并具有 $Cu_2X_2L_4$ 形式,其中L表示单齿或多齿膦配体的一部分。这种类型的铜和银络合物在例如W02014/102079中有所描述,并且基于双核卤化物桥连结构和四配位金属中心。与二齿氮供体配体配位以代替卤化物配体的二齿膦的类似铜和银络合物在W02014/108430中有描述。最近在许多综述中详细描述了铜络合物的光物理特性[N.Armadori,G.Accorsi,F.Cardinali,A.Listorti:“Photochemistry and photophysics of coordination compounds:Copper”,Topics in Current Chemistry 2007,280,69-115;M.Wallesch,D.Volz,D.M.Zink,U.Schepers,M.Nieger,T.Baumann,S.Braese:“Bright coppertunities:multinuclear complexes with N-P ligands and their applications”,Chemistry-a European Journal 2014,20,6578-6590;这些出版物的内容通过引用并入本文]。

[0011] 存在公认的基于廉价的、丰土(earth-abundant)金属的发射器的需要。基于丰土金属的材料一方面提供降低成本的优势,另一方面,可以减少稀有贵金属使用中可能固有的供应限制。

[0012] 使用重金属发射器(例如铱)的目的是为了实现快速的系统间交叉,从而可以以发射光的形式收集基于配体的三线激发态。然而,已知紧邻的三线激发态遭受三线态-三线态湮灭,从而降低了电致发光产量。另外,许多现有的有机金属发射器材料遭受强烈的浓度猝灭。因此,主体基质内的稀释对于实现有效的发光是必需的,并且发射分子的逐渐迁移和聚集导致装置失效。因此存在开发在固态下具有高量子效率,减少聚集的影响的发射器的需要。

[0013] 存在公认的对具有高外量子效率,优选超过15%的发射器,以及组合它们的装置,例如,OLEDs的需要。

[0014] 还存在开发易溶于常见有机溶剂中的络合物,以便能够通过廉价的溶液处理方法将这些络合物纳入电子装置中的需要。溶液处理在此上下文中意指化合物能够溶解,分散

或悬浮在液体介质中。此溶液,分散液或悬浮液应该适于通过从液相涂布或印刷,比如,例如旋涂、喷墨印刷或合适的替代技术来制备OLED装置中的层结构。

[0015] 此外,存在对简单廉价的合成,在处理期间将其预期组合物保存在溶液中和/或不经历配体重排反应的发射器材料的需要。

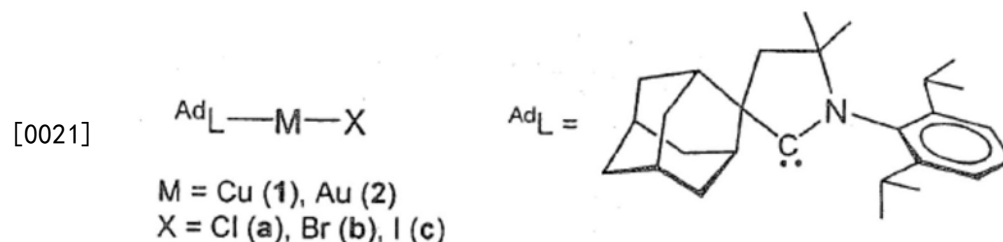
[0016] 可以使用基于溶液的处理技术,包括溶液处理和真空沉积技术的组合来降低电致发光装置的生产成本。随着生产成本的降低,将贵金属化合物作为发射器材料会变得具有经济上的吸引力。包含作为发射器材料,金处于氧化态+III并与多齿螯合芳族配体键合的化合物的电致发光装置的制造在例如化学A欧洲杂志 (Chemistry A European Journal) 2014,第20卷,第15233-15241页、高级材料 (Advanced Materials) 2014,第26卷,第2540-2546页、以及美国化学学会杂志 (Journal of the American Chemical Society) 2014,第136卷,第17861-17868页中有所描述,其内容通过引用并入本文。然而,这些装置的外量子效率低于10-15%。

[0017] 通过溶液加工方法制造基于处于氧化态+I的金的络合物的电致发光装置的尝试已经被报道,但是发现受到低量子产率的困扰。这已经在化学通讯 (Chem. Commun.), 2000, 53-54中报道的包含螯合膦配体的双核金(I)络合物的装置中显示出来,其内容通过引用并入本文,其给出仅0.1-0.2%的量子产率。四核金(I)三膦络合物的使用在无机化学 (Inorganic Chemistry) 2014,第53卷,第12720-12731页中有报道,其内容通过引用并入本文,以及组合物 $\{[\text{Au}(\text{卡宾})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]\}_n$ 的金属-金属键合金盐的纳米晶体作为发射器材料的用途在化学科学 (Chemical Science) 2014,第5卷,第1348-1353页中有所描述,其内容通过引用并入本文。这些装置的外量子效率不超过4%。

[0018] 因此,存在对不会受到浓度猝灭困扰,且能够给予可溶液处理的电致发光装置15%或更高的最大外量子效率的发射器材料的需要。

[0019] 令人惊讶的是,现在已经发现,如下面进一步详细描述,铜、银和处于氧化态+I的金的一些类型的卡宾络合物是强光电发射性的,其满足如上所述的发射器材料的性能要求和/或具有80%或更高的固态量子产率。与先前报道的光电发射铜络合物不同,这些化合物具有线性的双配位几何结构。该络合物显示出优异的热稳定性,并且可溶于所有常用的有机溶剂。这些特性使它们适合用于溶液加工和液体沉积技术以形成分层结构,例如OLEDs。根据其组合物,这些络合物也可以是挥发性的,因此可以适用于制造例如OLEDs的装置中的汽相或气相处理。

[0020] 在2016年4月12日公开的其内容通过引用并入本文的化学通讯 (Chem. Commun.), 2016, 52, 6379-6382中,描述了一组被定义为 $\text{Ad}^{\text{L}}\text{-MX}$ 并根据以下方案单独标记为1a、1b、1c、2a、2b和2c的线性双配位铜和金环状烷基氨基卡宾 (CAAC) 卤化物络合物的某些光物理性质:



[0022] (参见,例如,表1和2,图1至3)。

[0023] 在该出版物中报道了,铜化合物显示出具有高达96%的固态量子产率,光发射在 $T=4-300\text{K}$ 范围内与温度无关的光致发光。据报道光致发光通过瞬时而不是延迟荧光非常有效地发生,寿命在亚纳秒范围内。铜化合物的固态光致发光量子产率为:化合物1a 0.96 (96%);化合物1b 0.61 (61%);化合物1c 0.28 (28%)。金化合物的固态光致发光量子产率为:化合物2a 0.09 (9%);化合物2b 0.13 (13%);化合物2c 0.18 (18%)。

[0024] 上述出版物化学通讯 (Chem. Commun.), 2016, 52, 6379-6382是在本专利申请和本文要求保护的发明的申请日和第二优先权日之前少于六个月由本发明的至少一个发明人和/或由至少一个直接或间接从本发明的至少一个发明人获得所公开主题的其它人进行的公开。因此,基于在这些现有公开被排除在用于分析新颖性和创造性的现有技术之外的领土内的专利或类似保护的专利,在本专利申请中要求保护在上述公开中实施的本发明。

## 发明内容

[0025] 根据第一方面,本发明提供了具有以下分子式I的络合物:

[0026]  $(L)M(X)$ , (I)

[0027] 其中

[0028] A.

[0029] M是选自铜和银的金属原子;

[0030] L是具有饱和环状结构的环状烷基氨基卡宾 (CAAC) 配体,其中包括卡宾位点的环的原子由碳原子和一个氮原子组成;以及


[0031] X是单阴离子配体;或

[0032] B.


[0033] M是金原子;

[0034] L是具有饱和环状结构的环状烷基氨基卡宾 (CAAC) 配体,其中包括卡宾位点的环的原子由碳原子和一个氮原子组成;以及

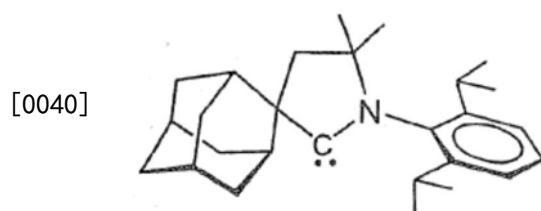
[0035] X是具有以下分子式的单阴离子有机酰胺配体

[0036]  $R'-N-R''$  或  $N$  

[0037] 其中 $R'$ 和 $R''$ 选自氢和有机基团,当二者均是有机基团时可以相同或不同;

[0038] 以及  表示可以含有一个或多个环的环状有机基团;

[0039] 不包括化合物 $^{Ad}L-Au-NTf_2$ , 其中 $^{Ad}L$ 是



[0041] 且 $Tf$ 是 $CF_3-SO_2^-$ 。

[0042] 络合物的配位数为2。其优选地为电中性的,也就是说金属M以氧化态(+I)存在,单阴离子配体X平衡该电荷。卡宾配体L优选地具有中性电荷,但可以选择性地带有一个阴离

子的(带负电的)取代基。

[0043] 配体L的卡宾位点向金属原子M提供强供电子效应(strong electron donating effect)。强供电子提高络合物中金属原子M上的d-轨道的能量。不希望以任何方式受理论束缚,假设金属的d-电子能量的这种增加促进了激发过程,例如促进了激发过程中金属对配体电荷转移。卡宾C原子具有可作为电子受体的空p-轨道。在铜络合物中, $S^1$ 单线激发态和 $T^1$ 三线激发态能量接近,并且存在在这两种状态之间建立热平衡的可能性。 $S^1$ 状态的总数能够使激发的络合物返回到 $S^0$ 基态而不改变电子自旋,这是量子理论所允许的,而来自三线态的弛豫是自旋禁阻的。除了通过允许来自 $S^1$ 状态的发射路径将铜络合物的量子产率增加至接近100%的值之外,该激发-弛豫机制还将激发态的寿命缩短至约20微秒或更短等级的值,这对于有效的OLED装置是至关重要的。现已发现,本发明的化合物可以显示出表明 $T^1$ 激发态比 $S^1$ 具有更高的能量,并且这两种状态通过部分分子的旋转而相关的特性。当这些化合物用作电致发光装置中的发射器材料时,该特性允许所有的激子能量被收集并且导致高达100%的高内量子产率。这种特性的另一个有利方面是激发态寿命非常短,纳秒到低微秒等级,使得具有高亮度的发射装置可被构建。另一方面,来自三线态的弛豫以磷光为代表,具有10至数百微秒等级,例如约100微秒或更多的激发态寿命。

[0044] 根据第二方面,本发明提供一种发光装置,其依次包括阳极,可选空穴传输区,当电流在阴极与阳极之间流动时能够发光的发射区,以及阴极,其中能够发光的发射区包括具有以下分子式Ia的至少一种络合物:

[0045]  $(L)M(X)$ , (Ia)

[0046] 其中

[0047] M是选自铜、银和金的金属原子;

[0048] L是具有饱和环状结构的环状烷基氨基卡宾(CAAC)配体,其中包括卡宾位点的环的原子由碳原子和一个氮原子组成;

[0049] 以及

[0050] X是单阴离子配体。

[0051] 在本发明的第二方面的发光装置的一个实施例中,存在空穴传输区。

[0052] 在本发明第二方面的发光装置的另一个实施例中,存在空穴传输区和电子传输区(也称为电子注入区),电子传输区设置在发射区与阴极之间。

[0053] 根据第三方面,本发明提供一种制备根据本发明第一方面的式I络合物或用于根据本发明第二方面的发光装置的式Ia络合物的方法,所述方法包括:

[0054] A.

[0055] 使式II化合物:

[0056]  $M-X$  (II)

[0057] 与CAAC化合物L在溶剂中接触;

[0058] 并回收式I或Ia络合物;

[0059] 其中L、M和X如本发明第一和第二方面所定义;或者

[0060] B.

[0061] 当M是铜且X是任意取代的芳基乙炔化物、任意取代的芳基氧化物或任意取代的芳基酰胺时,使式Ib的CAAC化合物:

[0062]  $L-Cu-X'$  (Ib)

[0063] 其中L如本发明第一和第二方面所定义,且 $X'$ 为Cl、OH或 $O^tBu$

[0064] 与式V的化合物

[0065]  $X-H$  (V)

[0066] 其中X是任意取代的芳基乙炔化物、任意取代的芳基氧化物或任意取代的芳基酰胺,在溶剂中接触,并回收式I或Ia络合物;或者

[0067] C.

[0068] 当M是金时,

[0069] 使式Ic的CAAC化合物:


[0070]  $L-Au-X'$  (Ic)

[0071] 其中L如本发明的第一和第二方面所定义,且 $X'$ 为Cl或OH或 $O^tBu$


[0072] 与式Va的化合物

[0073]  $X-H$  (Va)

[0074] 其中X是具有下式的任意取代的芳基酰胺

[0075]  $R'-N-R''$  或  $N$  

[0076] 其中 $R'$ 和 $R''$ 选自氢和有机基团,当二者均是有机基团时可以相同或不同;只要(provided that) $R$ 和 $R''$ 中至少一个是芳基;

[0077] 以及  表示可以含有一个或多个环的环状有机基团;

[0078] 只要环状有机基团使得式Va的化合物是任意取代的芳基酰胺;

[0079] 在溶剂中接触,并回收式I或Ia络合物。

[0080] 在根据本发明第三方面的方法中,式II化合物中的M和X各自具有与以下用于描述式I或Ia络合物的相同的示例和优选。因此,其中M选自铜、金和银的式II化合物中的X一种优选为卤化物。这样的式II化合物的合适示例是氯化铜(I)、溴化铜(I)、碘化铜(I)、氯化银、溴化银和碘化银。关于式II化合物中M和X的优选和示例的细节,请参见下面的描述,包括已经制备的具体络合物的以下实施例。

[0081] 发明人已经研究了根据本发明第一方面的式I络合物和本发明第二方面中定义的式Ia络合物的光电发射特性。

[0082] 我们已经发现,当发生以下特征组合时,本发明的某些络合物表现出光电发射,例如电致发光或光致发光的令人惊讶的高量子效率:

[0083] 1. 当在 $(L)M(X)$ 几何结构的所有络合物中,络合物是线性和双配位的;

[0084] 2. 单阴离子配体X包括从由 $(L)M(X)$ 几何结构定义的络合物的线性轴移位的原子A,由此定义配体X的平面P1,其包括M,与络合物的线性轴上的M离子键合的X原子,以及A;

[0085] 3. 由于配体X绕络合物的线性轴的旋转的结果,平面P1在络合物的固态下,相对于包括卡宾位点并由碳原子和一个氮原子组成的CAAC环的平面P2可旋转,平面P1与P2之间的相对角被称为二面角;

[0086] 4. 络合物的 $S^1$ 单线激发态与 $S^0$ 单线基态和 $T^1$ 三线激发态不同的二面角相关联;

[0087] 5. 络合物的 $T^1$ 三线激发态的能量比 $S^1$ 单线激发态更高;以及

[0088] 6. 相对于相同金属M与其它CAAC的CAAC络合物,在CAAC配体的最高占据分子轨道

(HOMO)与最低未占据分子轨道(LUMO)之间的能隙 $E_g$ 较小,例如小于或等于约5.0eV,更优选地小于或等于约3.5eV,例如小于或等于约3.0eV。

[0089] 我们已经发现,通过特征1至6的这种组合,可以获得光电发射材料和装置,特别是电致发光装置和OLEDs的非常高的外量子效率,超过约10%,优选地15%,例如超过20%,并且激发寿命短。OLEDs的短激发寿命是令人期望的,因为这允许快速光输出并因此允许明亮的OLEDs,并且当较高激发密度导致较低效率时避免饱和。这些光电发射材料的内量子效率被认为接近100%。

[0090] 不希望受理论束缚,相信非常高的量子产率通过我们称为“旋转访问自旋态反转”(rotationally accessed spin-state inversion)或RASI光电发射的机制产生。我们目前认为RASI光电发射通过以下方式产生:

[0091] 在 $S^0$ 基态中,CAAC和X配体之间具有第一二面角;在实施例29中给出的数据中,例如,第一二面角为约0-20°(几乎共面);

[0092] 在 $T^1$ 激发态中,CAAC和X配体之间具有第二二面角,其可以与第一二面角相同或不同;在实施例29中给出的数据中,例如,第二二面角为约0-20°(几乎共面),换句话说,与第一二面角大致相同;

[0093] 在 $S^1$ 激发态中,CAAC配体和X配体在其之间具有第三二面角,其可以与第一和/或第二二面角相同或不同;在实施例29中所示的数据中,例如,第三二面角几乎为90°,换句话说,几乎与第一和第三二面角正交;

[0094] 当分子在固态下被能量激发(例如晶体或在低温下冷冻,使得X配体不连续旋转)时,电子将跃迁到具有第一二面角且具有比 $T^1$ 和 $S^1$ 更高能量的 $S^1*$ 振动激发态;

[0095] 在不旋转下,振动激发分子可以选择弛豫,或直接到 $S^0$ 基态(荧光)或首先到 $T^1$ 状态,随后到 $S^0$ 基态(磷光);然而,从 $S^1*$ 到 $T^1$ 状态的弛豫需要在自旋中改变,这在原则上是量子力学上禁阻的,并且从 $T^1$ 状态到 $S^0$ 基态的弛豫需要进一步的自旋改变并且通常是一个缓慢的过程;

[0096] 在RASI光电发射中,通过平面P2旋转到第三二面角的分子的几何弛豫进入络合物的 $S^1$ 单线激发态;这可能是一个比前一段在没有旋转下发生的选择在能量上更有利的途径;

[0097] 荧光的光电发射产生于随后从 $S^1$ 状态到 $S^0$ 基态的弛豫;

[0098] 此外,随着二面角从第一变为第三,并且分子的能级从 $S^1*$ 变为 $S^1$ ,第一高于三线态 $T^1$ ,第二低于三线态 $T^1$ ,因此,在该过程的中间点处,分子的单线激发态与三线激发态的能级之间仅有非常小的差异,在实施例29中给出的数据中,例如,这在约30°的二面角下发生;彼时,系统间交叉(ISC)可以是非常快的,使得 $T^1$ 三线激发可以有效地转换为单线 $S^1$ ,反之亦然,在电致发光和短激发寿命中提供接近-100%的量子产率。从平常非发射三线态激子到单线态的此ISC被认为在铜和金络合物的情况下通过因激发态波函数占据Cu或Au位点而导致的自旋-轨道耦合加以辅助,导致不同的自旋状态比平常更有效地混合。

[0099] 如实施例29中更详细描述,证据支持这个理论解释。如果测试分子中的 $S^1$ 的能量低于 $T^1$ ,我们相信,随着温度升高到4K以上, $S^1$ 的总数会增加。这意味着越来越多的发射处于比来自 $T^1$ (红移或下转换)的更长的波长。这就是所观察到的。

[0100] 用于光电发射的RASI通路通常适用于具有上述1至6所讨论的所需特征组合的有

机金属络合物,并且构成了本发明更多方面的基础。

[0101] 根据第四方面,本发明提供一种发光装置,其包括响应引入的能量而能够发光的发射区,其中能够发光的发射区包括至少一种显示RASI光电发射的有机金属络合物。

[0102] 在一个实施例中,根据本发明的第四方面的发光装置可以是一OLED。我们将使用RASI光电发射的OLED称为ROLED或基于分子旋转的OLED。

[0103] 根据第五方面,本发明提供了一种产生光的方法,其包括:

[0104] 通过具体研究确定至少一种有机金属络合物显示出RASI光电发射;

[0105] 提供发光装置,所述发光装置包括响应引入的能量而能够发光的发射区,其中所述能够发光的发

[0106] 射区包括至少一种已经如此确定显示出RASI光电发射的有机金属络合物;以及

[0107] 将能量引入所述发光装置以产生光。

[0108] 根据第六方面,本发明提供了至少一种已通过具体研究确定显示出RASI光电发射的有机金属络合物在用于产生光的发光装置中的用途。

[0109] 在本发明的第四、第五和/或第六方面的一个实施例中,显示出RASI光电发射的有机金属络合物可具有至少以下特征的组合:

[0110] 1. 络合物是线性和双配位的,并且由卡宾配体 $L'$ ,卡宾配体 $L'$ 通过卡宾碳原子与其络合的过渡金属原子 $M'$ 和线性几何结构的单阴离子配体 $X'$ 组成;

[0111] 2. 单阴离子配体 $X'$ 包括从由线性 $(L')M'(X')$ 几何结构定义的络合物的线性轴线移位的原子 $A1$ ,由此定义配体 $X'$ 的平面 $P1$ ,其包括 $M'$ ,在络合物的线性轴上与 $M'$ 离子键合的 $X'$ 原子,以及 $A1$ ;

[0112] 3. 卡宾配体 $L'$ 包括从由线性 $(L')M'(X')$ 几何结构定义的络合物的线性轴线移位的原子 $A2$ ,由此定义卡宾配体 $L'$ 的平面 $P2$ ,其包括 $M'$ ,与络合物的线性轴上的 $M'$ 配位的 $L'$ 原子,以及 $A2$ ;

[0113] 4. 相对于平面 $P2$ ,平面 $P1$ 在络合物的固态下可旋转,平面 $P1$ 与 $P2$ 之间的相对角度被称为二面角;

[0114] 5. 已通过具体研究确定络合物的 $S^1$ 单线激发态与 $S^0$ 单线基态和 $T^1$ 三线激发态不同的二面角相关联;

[0115] 6. 已通过具体研究确定络合物的 $T^1$ 三线激发态在能量上高于 $S^1$ 单线激发态;以及

[0116] 7. 已通过具体研究确定卡宾配体 $L'$ 的最高占据分子轨道(HOMO)与最低未占据分子轨道(LUMO)之间的能隙 $E_g$ 小于或等于约5.0eV。

[0117] 更优选地,卡宾配体 $L'$ 的HOMO与LUMO之间的能隙 $E_g$ 小于或等于约3.5eV,例如小于或等于约3.0eV。

[0118] 在本发明的第四、第五和/或第六方面中使用的有机金属络合物可以是或包括任何有机金属络合物,只要其显示出RASI光电发射。

[0119] 在本发明的第四、第五和/或第六方面中使用的有机金属络合物中,卡宾配体 $L'$ 可以是提供所需RASI光电发射的任何卡宾配体。不受限制,卡宾配体 $L'$ 可以如关于本发明的式I或Ia络合物所定义的 $L$ 。

[0120] 在本发明的第四、第五和/或第六方面中使用的有机金属络合物中,金属原子 $M'$ 可以是提供所需RASI光电发射的任何过渡金属原子。不受限制,金属原子 $M'$ 可以如关于本发



明的式I或Ia络合物所定义的M。

[0121] 在本发明的第四、第五和/或第六方面中使用的有机金属络合物中,单阴离子配体X'可以是提供所需RASI光电发射的任何单阴离子配体。不受限制,单阴离子配体X'可以如关于本发明的式I或Ia络合物所定义的X。

[0122] 用于本发明第四、第五和/或第六方面的至少一种有机金属络合物可以是或者包含至少一种如本文所述的式I或Ia络合物。

[0123] 在本发明的第四、第五和/或第六方面的一个实施例中,显示出RASI光电发射的有机金属络合物已通过具体研究确定为其中当分子在固态下被能量激发时,电子将跃迁到具有比 $T^1$ 和 $S^1$ 更高的能量的 $S^1$ \*振动激发态的有机金属络合物。

[0124] 在本发明的第四、第五和/或第六方面的另一个实施例中,显示出RASI光电发射的有机金属络合物已通过具体研究确定为有机金属络合物,其中,该络合物的 $S^1$ 激发态通过平面P2旋转到第三二面角的分子的几何弛豫从 $S^1$ \*振动激发态进入,由此通过随后从 $S^1$ 状态弛豫到 $S^0$ 基态得到荧光的光电发射;

[0125] 在本发明的第四、第五和/或第六方面的又另一个实施例中,显示出RASI光电发射的有机金属络合物已通过具体研究确定为有机金属络合物,其中,随着二面角通过平面P2旋转变为第三二面角,并且分子的能级从 $S^1$ \*变为 $S^1$ ,第一个高于三线态 $T^1$ ,第二个低于三线态 $T^1$ ,在该过程的中间点处,分子的激发单线态和激发三线态的能级是相等的。

[0126] 在根据本发明的第四方面的发光装置中使用,在根据本发明的第五方面的方法中提供,或者在本发明的第六方面中使用的显示出RASI光电发射的至少一种有机金属络合物可以适当地是至少一种根据本发明的第一方面的络合物。

[0127] 根据本发明的第四方面,在根据本发明的第五方面的方法中提供或者在本发明的第六方面中使用的发光装置可以是光致发光装置或电致发光装置,例如ROLED。

[0128] 当根据本发明的第四方面,在根据本发明的第五方面的方法中提供或者在本发明的第六方面中使用的发光装置是电致发光装置时,其可以适当地依次包括阳极,可选空穴传输区,如本发明的第四方面中定义的发射区,以及阴极。在该装置的一个实施例中,在发射区与阴极之间提供电子传输区。

[0129] 此外,本发明和上述参考文献化学通讯 (Chem. Commun.), 2016, 52, 6379-6382已经显示,式I络合物以潜在的高量子产率表现出瞬时(寿命达到约0.3ns)的光致发光。这一发现是令人惊讶的并提供了本发明的更多方面。此外,在其中X=卤化物的络合物中观察到光致发光,即缺少平面P1。

[0130] 根据第七方面,本发明提供一种发光装置,其包括响应引入的能量而能够发光的发射区,其中能够发光的发射区包含至少一种如本发明的第一和第二方面所定义的式I或Ia的有机金属络合物。

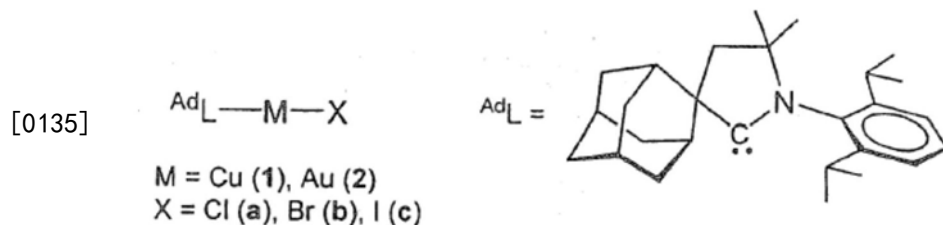
[0131] 根据第八方面,本发明提供了至少一种如本发明的第一和第二方面所定义的式I或Ia的有机金属络合物在用于产生光的发光装置中的用途。

[0132] 根据本发明的第七方面或者在本发明的第八方面中使用的发光装置可以是光致发光装置或电致发光装置,例如ROLED。

[0133] 当根据本发明的第七方面或在本发明的第八方面中使用的发光装置是电致发光装置时,其可以适当地依次包括阳极,可选空穴传输区,如本发明的第四方面所定义的发射

区和阴极。在该装置的一个实施例中,在发射区与阴极之间提供电子传输区。

[0134] 为不提供免除上述参考文献化学通讯 (Chem. Commun.), 2016, 52, 6379-6382 的现有技术效果的宽限期的地域的目的, 结合本发明的第七和第八方面所提及的发光装置可排除光致发光和任选的其它装置, 其中存在于装置中具有式 I 或 Ia 的唯一光电发射的有机金属络合物是选自具有式  $Ad_L-M-X$  且根据以下方案单独标记为 1a、1b、1c、2a、2b 和 2c 的络合物中的一种或多种:



[0136] 为了与前一段所述相同的地域目的, 结合本发明的第七和第八方面提及的发光装置可以排除光致发光和任选的其它装置, 其中存在于装置中的具有式 I 或 Ia 的任何光电发射的有机金属络合物是选自具有式  $Ad_L-M-X$  且单独标记为 1a、1b、1c、2a、2b 和 2c 的络合物中的一种或多种。

[0137] 在本发明的以下具体实施方式和权利要求中, 结合本发明的一个方面提供的所有实施例、示例、优选和细节应该被单独地并且以两个或更多个的任意组合理解为同样适用于本发明的任何其它方面或任何和所有其它方面, 以及如结合本发明的任何其它方面或任何和所有其它方面所述。

## 具体实施方式

[0138] 具有式 I 和 Ia 的络合物

[0139] 金属 (M)

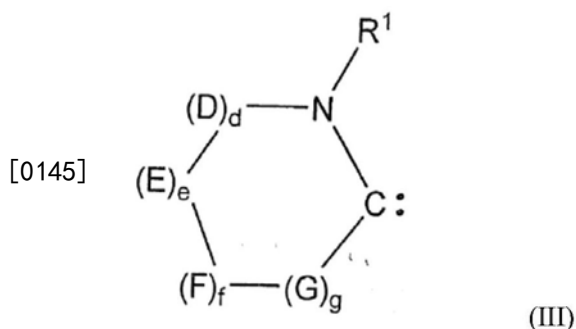
[0140] 在式 I 和 Ia 络合物中, 金属原子 M 可以选自铜、银和金。

[0141] 络合物中 M 的氧化态可以是 (+I)。络合物中的配位数为 2, 即金属和配体的线性构型。

[0142] CAAC 配体 (L)

[0143] 在配体 L 的定义中, 表述“具有饱和环状结构的环状烷基氨基卡宾 (CAAC) 配体, 其中包含卡宾位点的环的原子由碳原子和一个氮原子组成”不排除未饱和的环状或非环状结构可能与包含卡宾位点的环连接的可能性。这种另外的环状或非环状结构可以例如包括芳环。表述“包含卡宾位点的环的原子由碳原子和一个氮原子组成”是指实际上形成包含卡宾位点的环的原子, 并且不排除碳和氮以外的原子可能与那些成环原子中的一个或多个连接的可能性, 例如在取代基中。

[0144] CAAC 配体 L 优选地是具有式 III 的化合物:



[0146] 其中

[0147]  $R^1$ 选自任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的芳基和任意取代的杂芳基；

[0148] D、E、F和G独立地选自 $>CR'R''$ ，其中 $R'$ 和 $R''$ 彼此独立且在作为不同基团D、E、F和G的出现之间彼此独立，选自氢原子或任意取代的烷基（例如，具有1-20个碳原子的烷基），或 $R'$ 和 $R''$ 连接形成任意取代的饱和环状烃基，其可以选择性地包含多于一个的环和/或一个或多个杂原子；以及

[0149] d、e、f和g彼此独立地选自0、1、2、3、4、5和6；只要式III的化合物是环状的。

[0150] 当 $R'$ 和 $R''$ 连接形成任意取代的饱和环状烃基时，可以选择性地含有多于一个的环和/或一个或多个杂原子，产生螺环化合物L。

[0151] 当 $R^1$ 是任意取代的芳基或任意取代的杂芳基时，其可以例如是任意取代的苯基、呋唑、吡唑、苯并呋唑、苯并咪唑、二苯并咪唑、苯并噻吩、氮杂呋唑、氮杂苯并咪唑或氮杂二苯并噻吩基。当被取代时，芳基或杂芳基可以例如携带1至5个取代基，其可以彼此独立地选自任意取代的烷基，例如未取代的烷基；任意取代的烯基，例如未取代的烯基；任意取代的炔基，例如未取代的炔基；任意取代的烷氧基，例如未取代的烷氧基；任意取代的氨基，例如未取代的氨基；任意取代的芳基，例如未取代、单取代或二取代的芳基；或任意取代的杂芳基，例如未取代或N-取代的杂芳基。在2-和6-位携带两个取代基的二取代苯基的示例被特别提到。在那个示例中，两个取代基可以是相同的。这两个取代基可以适当地为烷基，例如选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基，其中两个烷基适当地彼此相同。当 $R^1$ 是取代的苯基时，其可以适当地在2-和6-位被两个异丙基取代。在杂芳基含有氮原子的情况下，氮可以适当地被烷基取代。在N原子上携带烷基取代基的取代呋唑基团（N-烷基呋唑）的示例被特别提到。

[0152] 在 $>CR'R''$ 基团（moiety）中，符号 $>$ 表示碳原子C的两个单键，一个单键与环系统的两个相邻原子中的每一个键合。

[0153] 当 $R'$ 和 $R''$ 连接形成可选择地含有一个或多个杂原子的任意取代的饱和环状烃基时，环状烃基可以例如包括一个或多个具有3-10元的环，最优选6元环，其中表述“元”（members）是指环骨架的碳原子和存在的任何杂原子。任意取代的饱和环状烃基可以例如是任意取代的 $C_{3-8}$ 环烷基；例如 $>CR'R''$ 可以表示亚环己基部分，也称为螺环己烷环。当 $>CR'R''$ 基团中存在多于一个环时，它们可以是稠环，如果需要可以提供笼结构；例如， $>CR'R''$ 可以表示亚金刚烷基部分，或者称为螺金刚烷环系统（spiroadamantane ring system）。

[0154] 在式III的一个实施例中，D、E、G、d、e、g和f如上所定义且F为 $>CR^fR^{ff}$ ，其中 $R^f$ 和 $R^{ff}$ 可相同或不同，选自任意取代的具有1-10个C原子的烷基，或 $R^f$ 、 $R^{ff}$ 和它们所连接的碳原子C形成任意取代的在环中选择地包含一个或多个杂原子的环状烃基。任意取代的饱和环状烃

基可以例如是任意取代的 $C_{3-8}$ 环烷基(例如, $>CR^fR^{ff}$ 可以表示亚环己基部分或螺环己烷环)。

[0155] 在另一个实施例中,D、E、G、d、e、g和f如上所定义且F为 $>CMe_2$ 。

[0156] 在另一个实施例中,D、E、G、d、e、g和f如上所定义且F为 $>CR^fR^{ff}$ ,其中 $R^f$ 和 $R^{ff}$ 与它们连接的碳原子C形成在至少一个环中任选地含有一个或多个杂原子的任意取代的稠合二环、三环或多环烷基,例如笼结构。在这个的一个实施例中,F是任意取代的亚环烷基(螺环烷烃环),优选地未取代的亚金刚烷基(螺金刚烷环系统)。

[0157] 在式III的一个优选实施例中, $d=e=f=1$ 且 $g=0$ 。

[0158] 在式III的一个实施例中,其中 $d=e=f=1$ 且 $g=0$ , $D=>CR^dR^d$ ,其中 $R^d$ =具有1-10个C原子的烷基,优选地甲基, $E=>CH_2$ ,并且F是 $>CR'R''$ 或 $>CR^fR^{ff}$ ,如上所定义。

[0159] 可能提及的式III的个别实施例是那些其中:

[0160]  $R^1$ 选自任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的芳基和任意取代的杂芳基(例如任意取代的苯基;例如在2-和6-位携带两个烷基取代基的二取代苯基,更优选地其中两个取代基是相同的,并且更优选地,其中苯基的2-和6-位上的两个取代基均为异丙基);

[0161]  $d=e=f=1$ 且 $g=0$ ;

[0162]  $D=>CR^dR^d$ ,其中 $R^d$ =具有1-10个C原子的烷基(例如甲基);

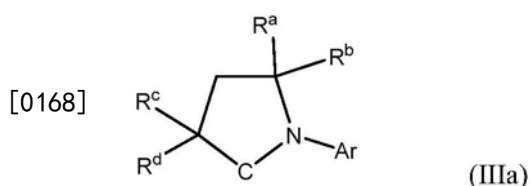
[0163]  $E=>CH_2$ ;以及

[0164] F是 $>CR^fR^{ff}$ ,其中

[0165]  $R^f$ 和 $R^{ff}$ 可以是相同或不同的,选自具有1-10个C原子的任意取代的烷基(例如未取代的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基,并且更优选地,其中 $R^f$ 和 $R^{ff}$ 是相同的);或

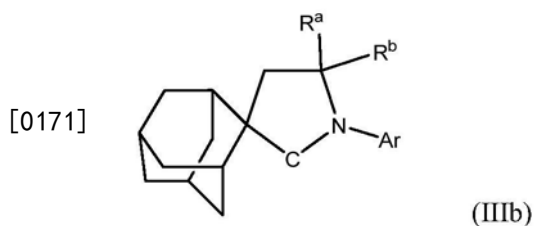
[0166]  $R^f$ , $R^{ff}$ 和它们连接的碳原子C形成在环中任选地包含一个或多个杂原子的任意取代的环状烷基(例如(i)取代或未取代的6-元环,例如取代或未取代的亚环己基(螺环己烷环),更优选未取代的亚环己基;或(ii)在至少一个环中选择性地包含一个或多个杂原子的任意取代的稠合二环,三环或多环烷基,例如笼结构,更优选任意取代的亚金刚烷基(螺金刚烷环系统),例如未取代的亚金刚烷基)。

[0167] CAAC配体L可以例如是具有式IIIa的化合物:



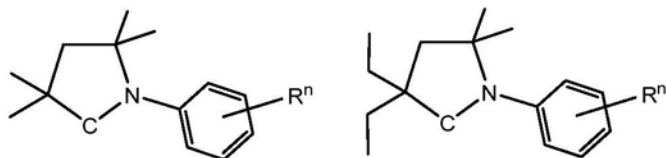
[0169] 其中 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 和 $R^d$ 为 $CH_3$ 基团,并且Ar表示取代的苯基,例如取代的苯基中一个或多个取代基独立地选自在以下术语“任意取代的”的讨论中给出的选项(更优选2,6-二烷基取代的苯基,最优选2,6-二异丙基苯基)。

[0170] 在另一个实施例中,CAAC配体L可以是具有式IIIb的螺金刚烷化合物:

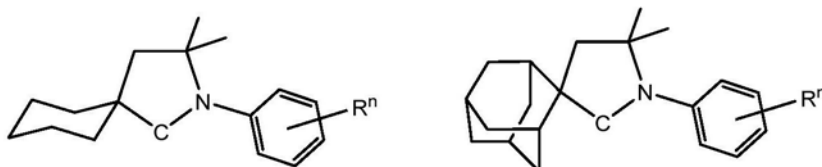


[0172] 其中 $R^a$ 和 $R^b$ 是 $CH_3$ 基团并且Ar表示取代的苯基,例如取代的苯基中一个或多个取代基独立地选自在下面术语“任意取代的”的讨论中给出的选项(更优选地2,6-二烷基取代的苯基,最优选地2,6-二异丙基苯基)。

[0173] 在进一步的实施例中,CAAC配体L可以选自以下一组化合物:

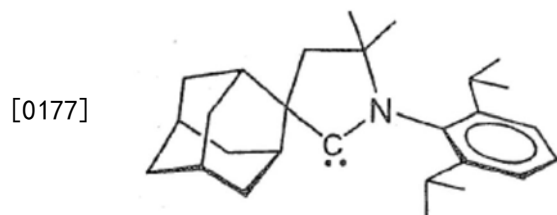


[0174]



[0175] 其中 $R^n$ 表示可变数目n为1-4个取代基,其各自独立地选自包括氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、氨基、芳基和杂芳基的组合。优选地,n=2并且N-结合的芳基环中的2-和6-位被取代基R占据,取代基R优选地是相同的。更优选地,2-和6-位上的取代基是异丙基。

[0176] 在下面涉及CAAC配体L<sup>Ad</sup>CAAC的实施例中,这是



[0178] 关于表述“任意取代的”、“烷基”、“烯基”、“炔基”、“芳基”、“杂芳基”、“烷氧基”和“烃基”的更详细的讨论,请参阅下面。

[0179] 当卡宾配体L包含一个或多个手性碳原子时,手性形式的所有单独的立体异构体和立体异构体混合物(例如对映体和外消旋混合物)均在本发明的范围内。配体L的互变异构体也包括在本文定义的范围。

[0180] 单阴离子配体(X)

[0181] 在本发明式I定义的A部分的络合物中,以及在式Ia的定义中,X是单阴离子配体。可以使用任何无机或有机单阴离子,只要得到所需的式I的2-配位络合物。

[0182] 配体X可以例如选自卤化物、拟卤化物、任意取代的醇盐(例如未取代的醇盐)、任意取代的酚盐(例如未取代的酚盐)、任意取代的芳基乙炔化物(例如未取代的苯乙炔化物)、任意取代的酰胺(例如未取代的酰胺)、任意取代的羧酸盐(例如未取代的羧酸盐)、任意取代的酰苯胺(例如,未取代的酰苯胺)、任意取代的咪唑衍生物、任意取代的二氢吡啶、任意取代的吡啶、任意取代的二苯并氮杂、任意取代的10,11-二氢二苯并氮杂、任意取代的吩噻、任意取代的噻、任意取代的吩噻噻5,5-二氧化物、任意取代的二氢吩噻、任意取代的硫醇盐(例如未取代的硫醇盐)、任意取代的苯硫酚盐(例如未取代的苯硫酚盐)、任意取代的硫代羧酸盐(例如,未取代的硫代羧酸盐)、任意取代的膦亚胺盐(phosphinimate)(例如未取代的膦亚胺盐(phosphinimate))、任意取代的酮亚胺盐(ketiminate)(例如,

未取代的酮亚胺盐 (ketiminate))、任意取代的胍 (例如, 未取代的胍)、任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的芳基、任意取代的杂芳基 (例如, 吡咯盐、咪唑盐、吡啶盐等) 和任意取代的炔基。

[0183] 配体X可以是具有式IV的化合物

[0184]  $[E-Ar]^-$  (IV)

[0185] 其中Ar是任意取代的芳基或任意取代的杂芳基, 以及

[0186] E-选自  $C(R^1)(R^2)-$ 、 $O-$ 、 $S-$ 、 $Se-$ 、 $Te-$ 、 $N(R)-$ 、 $P(R)-$ 、 $As(R)-$  和  $Sb(R)-$ , 其中R、 $R^1$  和  $R^2$  独立地选自氢、任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的烯丙基、任意取代的芳基和任意取代的杂芳基。 $R$ 、 $R^1$  和  $R^2$  基团当存在时可以任选地通过一个或多个连接基团 (linker species) 以及经由所述C、N、P、As或Sb原子直接地与Ar基连接。所述连接基团可以适当地选自任意取代的烃基 (例如任意取代的  $>CH_2$ 、任意取代的  $-CH=CH-$ 、任意取代的  $-CH_2-CH_2-$  亚乙基)、任意取代的芳基 (例如, 任意取代的  $-C_6H_4-$ , 例如未取代的  $-C_6H_4-$ )、 $O$ 、 $S$ 、 $NR'$ 、 $SO$ 、 $SO_2$  和  $AsR'$ , 其中  $R'$  选自氢、任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的烯丙基、任意取代的芳基和任意取代的杂芳基。

[0187] 卤化物可适当地选自氯化物、溴化物和碘化物。

[0188] 拟卤化物的实施例是氰化物、硫氰酸盐 (SCN)、氰酸盐 (OCN)、异氰酸酯 (NCO) 和异硫氰酸盐 (NCS)、异硒氰酸盐 (NCSe)。

[0189]  $[N(R)-Ar]^-$  配体X的实施例包括其中Ph=苯基、NH(3,5-双(三氟甲基)苯基)和咪唑酸盐的NHPh和NPh<sub>2</sub>。 $[O-Ar]^-$  配体X的实施例包括其中Ph=苯基、O-(2,6-二氟苯基)、O-(2-叔丁基-5-甲基苯基)和O-(3,5-二-叔丁基苯基)的OPh。合适的  $[S-Ar]^-$  配体X的实施例是SPh, 其中Ph=苯基。

[0190] 在下面的实施例中,Cz是指咪唑酸盐,DTBCz是指3,6-二叔丁基咪唑酸盐。

[0191] 用作配体X的醇盐的实施例包括但不限于具有1至20个碳原子的直链或支链醇盐。

[0192] 用作配体X的酚盐的实施例包括但不限于苯酚盐、2-甲基苯酚盐、2-叔丁基-5-甲基苯酚盐、2,6-二甲基苯酚盐、3,5-二甲基苯酚盐、3,5-二叔丁基苯酚盐、3,5-二(三氟甲基)苯酚盐、2-氯苯酚盐、2,6-二氯苯酚盐、2,6-二氟苯酚盐、2,6-二溴苯酚盐、2,6-二碘苯酚盐、4-氟苯酚盐、4-三氟甲基苯酚盐、1-萘酚盐、2-萘酚盐等。此外,酚盐配体可以被咪唑基、(N-烷基)咪唑基或(N-芳基)咪唑基取代基中的一个或多个取代,其中每个咪唑基可以携带一个或多个伯、仲或叔烷基取代基或其任何组合。

[0193] 用作配体X的硫醇盐的实施例包括但不限于具有1至20个碳原子的直链或支链硫醇盐。用作配体X的苯硫酚盐的实施例包括但不限于苯硫酚盐、2-甲基苯硫酚盐、2-叔丁基-5-甲基苯硫酚盐、2,6-二甲基苯硫酚盐、3,5-二甲基苯硫酚盐、3,5-叔丁基苯硫酚盐、3,5-二(三氟甲基)苯硫酚盐、2-氯苯硫酚盐、2,6-二氯苯硫酚盐、2,6-二氟苯硫酚盐、2,6-二溴苯硫酚盐、2,6-二碘苯硫酚盐、4-氟苯硫酚盐、4-三氟甲基苯硫酚盐、1-萘硫酚盐、2-萘硫酚盐等。此外,苯硫酚盐配体可以被咪唑基、(N-烷基)咪唑基或(N-芳基)咪唑基取代基中的一个或多个取代,其中每个咪唑基团可以携带一个或多个伯、仲或叔烷基取代基或其任何组合。

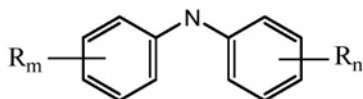
[0194] 当X是由  $RCOO^-$  表示的羧酸酯基或由  $RCSO^-$  表示的硫代羧酸酯基时,那些表示中的基团R可以例如选自烷基、烯基、芳基和杂芳基。

[0195] 当X是由 $R^{1'}$   $R^{2'}$   $R^{3'}$   $PN^-$ 表示的膦亚胺盐时,在该表示中的 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 可独立地选自烷基、烯基、芳基和杂芳基取代基,例如 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$  = 烷基或具有1-20个C原子的支链烷基,并且优选地 $R^{1'} = R^{2'} = R^{3'} =$ 叔丁基。

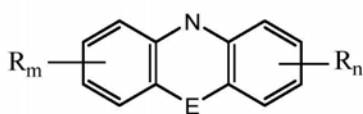
[0196] 在本发明的另一个实施例中,X可以是由 $R^{1''}$   $R^{2''}$   $CN^-$ 表示的酮亚胺盐,其中 $R^{1''}$ 和 $R^{2''}$ 可以独立地选自一个或多个烷基、烯基、芳基和杂芳基。

[0197] 在另一个实施例中,X可以是由 $[(R^{1'''} R^{2'''} N) C (NR^{3'''})(NR^{4'''})]$ -表示的胍,其中 $R^{1'''}$ 、 $R^{2'''}$ 、 $R^{3'''}$ 和 $R^{4'''}$ 独立地选自一个或多个烷基、烯基、芳基和杂芳基。

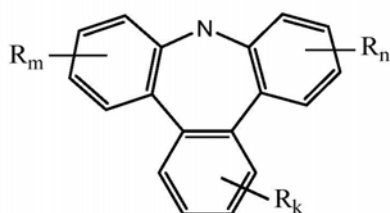
[0198] 在本发明的另一个优选实施例中,配体X是具有以下通式的任意取代的酰胺基,其中氮原子N是酰胺阴离子氮:



或

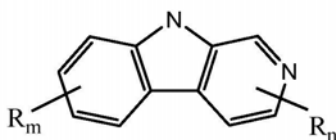


或

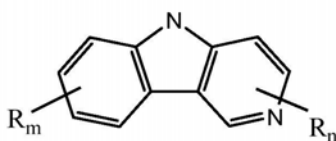


或

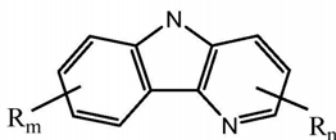
[0199]



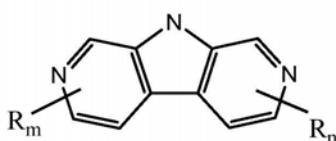
或



或



或



[0200] 其中 $R_n$ 、 $R_m$ 和 $R_k$ 表示相应芳环的任意取代基,其中n、m和k是从0到可用最大值的数

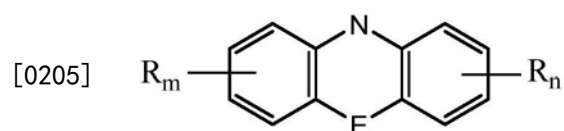
值,并且在每例中(in each case),所述取代基的存在、数目、位置和/或特性可以在不同的芳香环基团(moieties)之间是相同或不同的;并且在n、m或k大于1的情况下,特定芳香环基团的取代基的每个R基团的特性可以彼此相同或不同;以及

[0201] E为键(bond)或为选自任意取代的烃基[例如任意取代的 $>\text{CH}_2$ 、任意取代的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、任意取代的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 亚乙基、任意取代的芳基(例如,任意取代的 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,例如未取代的 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ) ]、O、S、NR'、SO、SO<sub>2</sub>和AsR',其中R'选自氢、任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的烯丙基、任意取代的芳基和任意取代的杂芳基。

[0202] 在这种任意取代的酰胺基团的实施例,配体X可以是二芳基酰胺或咪唑酸盐阴离子。二芳基酰胺阴离子中的芳基或咪唑酸盐阴离子中的芳环可以各自被任意地取代。二芳基酰胺阴离子可以是例如二苯基酰胺阴离子( $\text{NPh}_2^-$ ),其中苯基各自任选地被一个或多个取代基取代,在两个苯基之间其存在、数量、位置和/或特性可以是相同或不同的。当存在时,取代基适当地选自以下在表述“任意取代的”的讨论中给出的组合。优选的二芳基酰胺配体X的示例是二苯基酰胺阴离子。例如,所述咪唑酸盐阴离子可以例如是其中芳环各自任意地被一个或多个取代基取代的咪唑酸盐阴离子,在两个芳环之间其存在、数量、位置和/或特性可以是相同或不同的。当存在时,取代基适当地选自以下在表述“任意取代的”的讨论中给出的组合。优选的咪唑酸盐配体X的示例是咪唑酸盐阴离子和3,6-二叔丁基-咪唑酸盐阴离子。

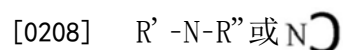
[0203] R<sub>n</sub>、R<sub>m</sub>和R<sub>k</sub>的定义内的取代基以及上述二芳基酰胺和咪唑酸盐阴离子的取代基可以例如选自烷基、芳基、烯基、炔基,其中的每一个可任意被取代(该被取代的形式包括例如:卤代烷基(例如,含有一个或多个氟原子的氟代烷基,例如全氟烷基)、卤代烯基(例如,含有一个或多个氟原子的氟代烯基,例如全氟烯基)、卤代芳基(例如,含有一个或多个氟原子的氟代芳基,例如全氟芳基))、NMe<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H和COOH的组合。

[0204] 根据上述优选实施例的配体X的一个具体实施例是具有以下通式的被取代的酰胺基团:




[0206] 其中n和m各自为1至4的数值,例如n=m,并且R<sub>n</sub>和R<sub>m</sub>独立地选自氟代烷基、氟代烯基和氟代芳基,例如R<sub>n</sub>与R<sub>m</sub>相同。在一个示例中,R<sub>n</sub>和R<sub>m</sub>彼此相同并且是全氟烷基。

[0207] 在本发明式I定义的B部分的络合物中,X是具有下式的单阴离子有机酰胺配体:



[0209] 其中R' 和R" 选自氢和有机基团,当二者均是有机基团时可以是相同或不同的;

[0210] 以及  表示可以含有一个或多个环的环状有机基团。

[0211] 可以存在根据该定义的任何单阴离子有机酰胺配体X,例如上述与本发明式I定义的A部分有关的那些单阴离子有机酰胺配体。

[0212] 用于本发明第二方面的式Ia络合物的示例包括其中X是具有下式的单阴离子有机酰胺配体的那些:



[0213]  $R' - N - R''$  或  $N$

[0214] 其中 $R'$ 和 $R''$ 选自氢和有机基团,当二者均是有机基团时可以是相同或不同的;

[0215] 以及表示可以含有一个或多个环的环状有机基团;

[0216] 更优选地其中M为铜或金并且X为具有下式的单阴离子有机酰胺配体的那些:

[0217]  $R' - N - R''$  或  $N$

[0218] 其中 $R'$ 和 $R''$ 选自氢和有机基团,当二者均是有机基团时可以是相同或不同的;

[0219] 以及表示可以含有一个或多个环的环状有机基团。

[0220] 文中使用的表述“有机基团”是指至少含有与其它原子共价键合的碳的基团。当式I或Ia络合物中的X是具有下式的单阴离子有机酰胺配体时:

[0221]  $R' - N - R''$  或  $N$

[0222] 其中 $R'$ 和 $R''$ 选自氢和有机基团,当二者均是有机基团时可以是相同或不同的;

[0223] 以及表示可以含有一个或多个环的环状有机基团;

[0224] 有机基团可以优选地为至少包含碳和氢的有机基团。该有机基团可以任选地含有一个或多个例如选自B、N、O、P和S的杂原子和/或一个或多个例如选自Cl、F和I的卤素原子。

[0225] 在用于本发明第二方面的式Ia络合物的一个实施例中,M为铜;

[0226] L是具有饱和环状结构的环状烷基氨基卡宾(CAAC)配体,其中包含卡宾位点的环的原子由碳原子和一个氮原子组成;

[0227] 以及

[0228] X是具有下式的单阴离子有机酰胺配体:

[0229]  $R' - N - R''$  或  $N$

[0230] 其中 $R'$ 和 $R''$ 选自氢和有机基团,当二者均是有机基团时可以是相同或不同的;

[0231] 以及表示可以含有一个或多个环的环状有机基团。

[0232] 在用于本发明第二方面的式Ia络合物的另一个实施例中,M为金;

[0233] L是具有饱和环状结构的环状烷基氨基卡宾(CAAC)配体,其中包含卡宾位点的环的原子由碳原子和一个氮原子组成;

[0234] 以及

[0235] X是具有下式的单阴离子有机酰胺配体:

[0236]  $R' - N - R''$  或  $N$

[0237] 其中 $R'$ 和 $R''$ 选自氢和有机基团,当二者均是有机基团时可以是相同或不同的;

[0238] 以及表示可以含有一个或多个环的环状有机基团。

[0239] 关于表述“任意取代的”、“醇盐”、“酚盐”、“酰胺”、“硫醇盐”、“膦亚胺盐”、“酮亚胺盐”、“胍”、“烷基”、“烯基”、“芳基”、“杂芳基”和“炔基”的更详细的讨论,请参阅下面。

[0240] 烷基

[0241] “烷基”意指脂肪族烃基。烷基可以是直链或支链的。“支链”意指基团中存在至少

一个碳分支点。

[0242] 烷基可以适当地含有1-20个碳原子,例如,2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子。

[0243] 示例性的烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、仲丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、正己基、2-己基、3-己基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、2-甲基-丁-1-基、2-甲基-丁-3-基、2-甲基-戊-1-基、2-甲基戊-3-基。

[0244] 烷基可以被任意地取代,例如,如下所示例。

[0245] 衍生术语例如“烷氧基”、“醇盐”和“亚烷基”应相应地理解。

[0246] 环烷基

[0247] “环烷基”意指环状非芳族烃基。环烷基可以包括非芳族不饱和度。环烷基可以是单环或多环的,并且多环环烷基可以是稠环、螺环、笼或其组合。

[0248] 环烷基优选地具有3至20个碳原子,例如,3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子。

[0249] 示例性的环烷基包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环戊烯基、环己烯基、降冰片基、金刚烷基。

[0250] 环烷基可以被任意地取代,如下面所定义,例如,如下所示例。

[0251] 衍生术语例如“亚环烷基”应相应地理解。

[0252] 烯基

[0253] “烯基”意指含有一个或多个双键的不饱和脂族烃基。烯基可以是直链或支链的。“支链”意指基团中存在至少一个碳分支点。

[0254] 独立于该基团中的任何其它双键,任何双键可以为(E)或(Z)构型。

[0255] 烯基优选地为具有2至20个碳原子的直链或支链烯基,例如,2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子的烷基。

[0256] 示例性的烯基包括乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、丁-1-烯-1-基、丁-2-烯-1-基、丁-3-烯-1-基、戊-1-烯-1-基、戊-2-烯-1-基、戊-3-烯-1-基、戊-4-烯-1-基、戊-1-烯-2-基、戊-2-烯-2-基、戊-3-烯-2-基、戊-4-烯-2-基、戊-1-烯-3-基、戊-2-烯-3-基、戊二烯-1-基、戊二烯-2-基、戊二烯-3-基。在可能的替代(E)和(Z)形式的情况下,每种都被认为是单独被确定的。

[0257] 烯基可以被任意地取代,例如,如下所示例。

[0258] 炔基

[0259] “炔基”意指含有一个或多个三键的不饱和脂肪族烃基。炔基可以是直链或支链的。“支链”意指基团中存在至少一个碳分支点。

[0260] 炔基优选地为具有2至20个碳原子的直链或支链的炔基,例如,2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子。

[0261] 示例性的炔基包括乙炔基、1-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基。

[0262] 炔基可以被任意地取代,例如,如下所示例。

[0263] 芳基

[0264] “芳基”意指任何芳族基团,优选地具有至多约20个碳原子,例如,6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子。芳基可以包含一个、两个或更多个环。当存在两

个或更多个环时,如果需要,可以是稠合的。

[0265] 芳基优选地包含一个或多个苯环。

[0266] 示例性的芳基包括苯基、萘基、联苯。

[0267] 芳基可以被任意地取代,例如,如下所示例。

[0268] 杂芳基

[0269] “杂芳基”意指包含碳原子和一个或多个环杂原子,例如1、2、3、4、5或6个杂原子的任何芳族单环、二环或三环,所述杂原子优选地独立地选自由氮、氧、磷、硅和硫组成的组合。杂芳基优选地具有含有5至20个环原子的环系,例如,5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个环原子。当存在两个或更多个环时,如果需要,可以是稠合的。

[0270] 示例性的杂芳基包括吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、恶唑、噻唑、吡唑、咪唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、四唑、吡啶、嘌呤、呋喃、苯并呋喃、二苯并呋喃、苯并噻吩、氮杂呋喃、氮杂苯并呋喃、氮杂二苯并噻吩。

[0271] 杂芳基可以被任意地取代,例如,如下所示例。

[0272] 烃基

[0273] “烃基”意指仅由碳和氢原子组成的任何基团,只要如果如此指定,其可以任意地包含一个或多个杂原子和/或被任意地取代,如下所述。烃基可以是环状的、直链的或支链的,并且可以是饱和的、不饱和的或芳香族的。环状烃基可以是单环或多环的,多环烃基可以是稠环、螺环、笼或其组合。

[0274] 烃基可以任意地含有一个或多个杂原子,例如1、2、3、4、5或6个独立地选自由氮、氧和硫组成的组合的杂原子。

[0275] 烃基可以是任意地被取代,例如,如下所示例。

[0276] 芳氧基(Aryloxy)

[0277] 术语“芳氧基”意指O-连接的芳基或相应的芳基-OH化合物的阴离子形式。

[0278] 芳氧基化合物的实施例包括但不限于苯酚盐、2-甲基苯酚盐、2-叔丁基-5-甲基苯酚盐、2,6-二甲基苯酚盐、3,5-二甲基苯酚盐、3,5-二叔丁基苯酚盐、3,5-二(三氟甲基)苯酚盐、2-氯苯酚盐、2,6-二氯苯酚盐、2,6-二氟苯酚盐、2,6-二溴苯酚盐、2,6-二碘苯酚盐、4-氟苯酚盐、4-三氟甲基苯酚盐、1-萘酚盐、2-萘酚盐。

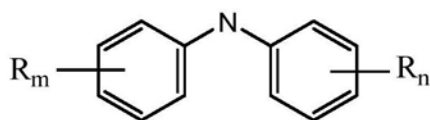
[0279] 酰胺(Amide)

[0280] 术语“酰胺”是指例如[NRR']-阴离子,其中R和R'独立地可以是上述的氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、芳烷基、环烷基、卤代烷基或杂环烷基。基团R和R'可以,例如,彼此连接。

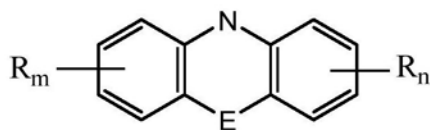
[0281] 酰胺基团可以被任意地取代,例如,如下所示例。

[0282] 术语“酰胺”包括,例如,具有以下通式的任意取代的酰胺基,其中氮原子N是酰胺阴离子氮:

或

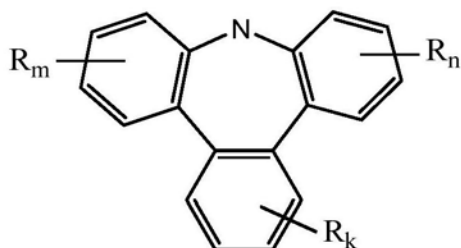


或

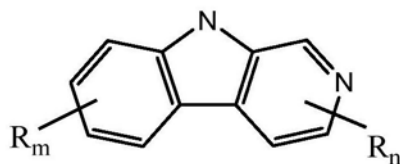


[0283]

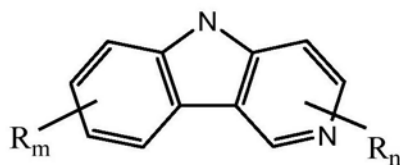
或



或

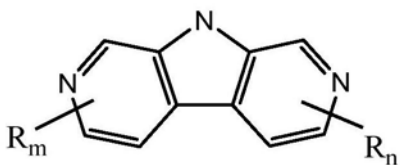
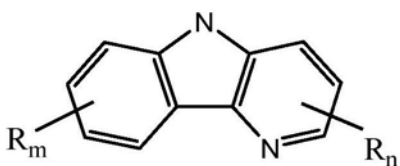


或



[0284]

或



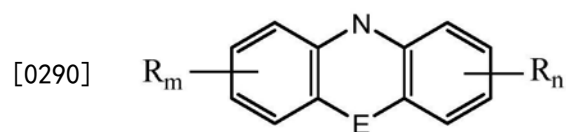
[0285] 其中R<sub>n</sub>、R<sub>m</sub>和R<sub>k</sub>表示相应芳环的任意取代基,其中n、m和k是从0到可用最大值的数值,并且在每例中,所述取代基的存在、数目、位置和/或特性在不同的芳香环基团之间可以是相同或不同的;并且在n、m或k大于1的情况下,特定芳香环基团的取代基的每个R基团的特性可以彼此相同或不同;以及

[0286] E为键或为选自任意取代的烃基[例如任意取代的 $>\text{CH}_2$ -、任意取代的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、任意取代的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 亚乙基、任意取代的芳基(例如,任意取代的 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,例如未取代的 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ )]、O、S、NR'、SO、SO<sub>2</sub>和AsR'的基团,其中R'选自氢、任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的烯丙基、任意取代的芳基和任意取代的杂芳基。

[0287] 在这种任意取代的酰胺基团的实施例中,配体X可以是二芳基酰胺或吡唑酸盐阴离子。二芳基酰胺阴离子中的芳基或吡唑酸盐阴离子中的芳环可以各自被任意地取代。二芳基酰胺阴离子可以是例如二苯基酰胺阴离子( $\text{NPh}_2^-$ ),其中苯基各自任选地被一个或多个取代基取代,在两个苯基之间其存在、数量、位置和/或特性可以是相同或不同的。当存在时,取代基适当地选自以下在表述“任意取代的”的讨论中给出的组合。优选的二芳基酰胺配体X的实施例是二苯基酰胺阴离子。例如,所述吡唑酸盐阴离子可以例如是其中芳环各自任选地被一个或多个取代基取代的吡唑酸盐阴离子,在两个芳环之间其存在、数量、位置和/或特性可以是相同或不同的。当存在时,取代基适当地选自以下在表述“任意取代的”的讨论中给出的组合。优选的吡唑酸盐配体X的示例是吡唑酸盐阴离子和3,6-二叔丁基-吡唑酸盐阴离子。

[0288] R<sub>n</sub>、R<sub>m</sub>和R<sub>k</sub>的定义内的取代基以及上述二芳基酰胺和吡唑酸盐阴离子的取代基可以例如选自烷基、芳基、烯基、炔基,其中的每一个可以被任意地取代(该被取代形式包括,例如:卤代烷基(例如,含有一个或多个氟原子的氟代烷基,例如全氟烷基)、卤代烯基(例如,含有一个或多个氟原子的氟代烯基,例如全氟烯基)、卤代芳基(例如,含有一个或多个氟原子的氟代芳基,例如全氟芳基))、NMe<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H和COOH的组合。

[0289] 上述酰胺基团的一个具体示例是具有以下通式的取代的酰胺基团:



[0291] 其中n和m独立地为1至4的数值,例如n=m,并且R<sub>n</sub>和R<sub>m</sub>独立地选自氟代烷基、氟代烯基和氟代芳基,例如R<sub>n</sub>与R<sub>m</sub>相同。在一个实施例中,R<sub>n</sub>和R<sub>m</sub>彼此相同并且是全氟烷基。

[0292] 苯硫酚盐

[0293] 术语“苯硫酚盐”是指芳基硫醇盐。

[0294] 苯硫酚盐基团的芳基部分可以被任意地取代,例如,如下所示例。

[0295] 苯硫酚盐化合物的示例包括但不限于苯硫酚盐、2-甲基苯硫酚盐、2-叔丁基-5-甲基苯硫酚盐、2,6-二甲基苯硫酚盐、3,5-二甲基苯硫酚盐、3,5-二叔丁基苯硫酚盐、3,5-二(三氟甲基)苯硫酚盐、2-氯苯硫酚盐、2,6-二氯苯硫酚盐、2,6-二氟苯硫酚盐、2,6-二溴苯硫酚盐、2,6-二碘苯硫酚盐、4-氟苯硫酚盐、4-三氟甲基苯硫酚盐、1-萘硫酚盐、2-萘硫酚盐。

[0296] 膦亚胺盐(phosphinimines)

[0297] 术语“膦亚胺盐”是指含有 $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{PN}]^-$ 基的化合物的阴离子形式,其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>独立地选自选择性含有杂原子的有机基团,所述杂原子优选地选自Si、P、O、S或N。有机基团可适当地选自烷基、烯基、芳基或杂芳基。

[0298] 膦亚胺盐基团可以被任意地取代,例如,如下所示例。

[0299] 酮亚胺盐(ketiminates)

[0300] 术语“酮亚胺盐”是指含有 $[R^1R^2C=N]^-$ 基的化合物的阴离子形式,其中 $R^1$ 和 $R^2$ 独立地选自选择性地含有杂原子的有机基团,所述杂原子优选地选自Si、P、O、S或N。有机基团可适当地选自烷基、烯基、芳基或杂芳基。

[0301] 酮亚胺盐基团可以被任意地取代,例如,如下所示例。

[0302] 胍

[0303] 术语“胍”是指式 $(R^1R^2N)C(NR^3)(NR^4)$ 的化合物的阴离子形式,即 $[(R^1R^2N)C(NR^3)(NR^4)]^-$ ,其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 独立地选自选择性地含有杂原子的有机基团,所述杂原子优选地选自Si、P、O、S或N。有机基团可适当地选自烷基、烯基、芳基或杂芳基。

[0304] 胍基可以被任意地取代,例如,如下所示例。

[0305] 任意取代的

[0306] 应用于任何基团的“任意取代的”意指如果需要,所述基团可以被一个或多个可以相同或不同的取代基,优选地一个或多个单独地具有相对于被取代的母基团较小的尺寸的取代基(例如,小于最大分子尺寸的约20%)取代。

[0307] 一个基团不能成为其自身类型的取代基,如果它会形成一个这样的基团,这个基团就会落在化合物的定义范围之外(例如烷基不能成为另一个烷基的取代基,从而产生具有过多碳原子的烷基)。合适的取代基的示例包括卤素(例如氟、氯、溴或碘)、 $C_{1-20}$ 烷基、 $C_{2-20}$ 烯基、 $C_{2-20}$ 炔基、 $C_{2-20}$ 环烷基、羟基、巯基、 $C_{1-20}$ 烷氧基、 $C_{2-20}$ 烯氧基、 $C_{2-20}$ 炔氧基、氨基、硝基、 $C_{1-20}$ 烷氨基、 $C_{2-20}$ 烯基氨基、二- $C_{1-20}$ 烷氨基、 $C_{1-20}$ 酰氨基、二- $C_{1-20}$ 酰氨基、 $C_{6-20}$ 芳基、 $C_{6-20}$ 杂芳基、 $C_{6-20}$ 芳基氨基、二- $C_{6-20}$ 芳基氨基、 $C_{6-20}$ 芳酰基氨基、二- $C_{6-20}$ 芳酰基氨基、 $C_{6-20}$ 芳基酰氨基、羧基、 $C_{1-20}$ 烷氧基羰基或( $C_{6-20}$ 芳基)( $C_{1-20}$ 烷氧基)羰基、氨基甲酰基、磺酰氧基(例如亚磺、磺、磺酰基、磺基)或其中烃基基团本身被卤素、羟基、氨基、硝基、氨基甲酰基或羧基取代的任何上述基团。合适的取代基的示例包括卤素(例如氟、氯、溴或碘)、 $C_{1-20}$ 烷基、 $C_{2-20}$ 烯基、 $C_{2-20}$ 炔基、 $C_{2-20}$ 环烷基、羟基、巯基、 $C_{1-20}$ 烷氧基、 $C_{2-20}$ 烯氧基、 $C_{2-20}$ 炔氧基、氨基、硝基、 $C_{1-20}$ 烷氨基、 $C_{2-20}$ 烯基氨基、二- $C_{1-20}$ 烷氨基、 $C_{1-20}$ 酰氨基、二- $C_{1-20}$ 酰氨基、 $C_{6-20}$ 芳基、 $C_{6-20}$ 杂芳基、 $C_{6-20}$ 芳基氨基、二- $C_{6-20}$ 芳基氨基、 $C_{6-20}$ 芳酰基氨基、二- $C_{6-20}$ 芳酰基氨基、 $C_{6-20}$ 芳基酰氨基、羧基、 $C_{1-20}$ 烷氧基羰基或( $C_{6-20}$ 芳基)( $C_{1-20}$ 烷氧基)羰基、氨基甲酰基或其中烃基基团本身被卤素、羟基、氨基、硝基、氨基甲酰基或羧基取代的任何上述基团。

[0308] “酰基”意指其中烷基如下所定义的H-CO-或 $C_{1-20}$ 烷基-CO-基团。优选的酰基含有烷基。示例性的酰基包括甲酰基、乙酰基、丙酰基、2-甲基丙酰基和丁酰基。

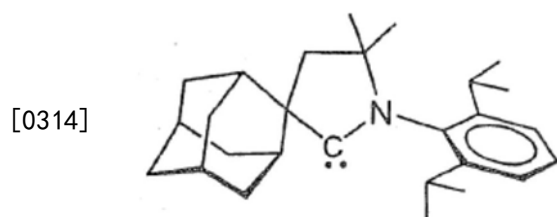
[0309] 示例性的取代的烷基包括单或多芳基取代的烷基,例如苯基甲基、萘基甲基、二苯基甲基、苯基乙基、萘基乙基、二苯基乙基、苯基丙基、萘基丙基、二苯基丙基。

[0310] 示例性的取代的环烷基包括单或多烷基取代的环烷基,例如1-甲基环丙基、1-甲基环丁基、1-甲基环戊基、1-甲基环己基、2-甲基环丙基、2-甲基环丁基、2-甲基环戊基、2-甲基环己基。

[0311] 示例性的取代的芳基包括,在任何取代位置或位置组合处, $C_{1-20}$ 烷氧基苯基,例如甲氧基苯基、羟基苯基、( $C_{1-20}$ 烷氧基)(羟基)苯基,例如甲氧基-羟基苯基、 $C_{1-20}$ 烷基苯基,例如甲基苯基、( $C_{1-20}$ 烷基)(羟基)苯基,例如甲基-羟基苯基、单卤代苯基,例如单氟苯基或一氯苯基、二卤代苯基,例如二氯苯基或氯氟苯基、羧基苯基、 $C_{1-20}$ 烷氧基羰基苯基,例如甲氧基羰基苯基。

[0312] 式Ia络合物

[0313] 在分子式定义的差别之内,式Ia络合物具有与式I络合物相同的实施例,示例和优选,除了其中的<sup>Ad</sup>L是

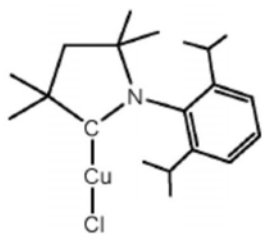


[0315] 并且Tf是 $\text{CF}_3\text{-SO}_2\text{-}$ 的化合物<sup>Ad</sup>L-Au-NTf<sub>2</sub>被排除在式Ia络合物之外。

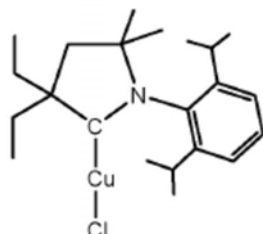
[0316] 络合物的实施例

[0317] 在分子式定义的差别之内,本文中针对本发明的式I定义的A部分的络合物的CAAC和单阴离子有机酰胺配体X所表述的示例和优选同样适用于本发明的式I定义的B部分的络合物,除非另外特别说明。

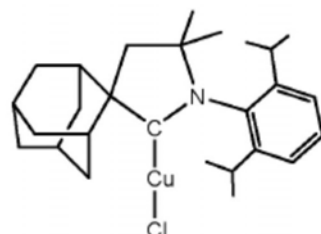
[0318] 根据本发明的式I或式Ia络合物的示例是:



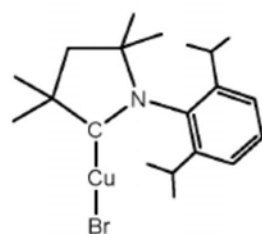
络合物 1Me



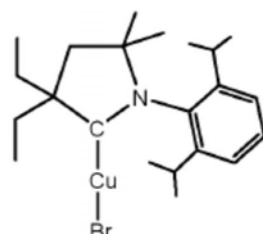
络合物 1Et



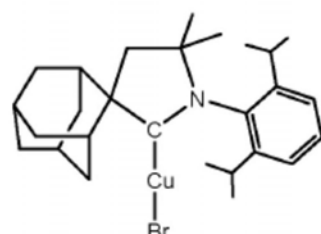
络合物 1Ad



络合物 2Me

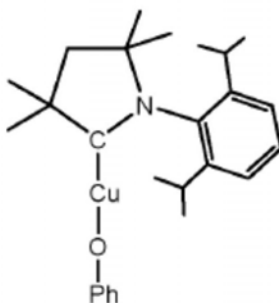


络合物 2Et

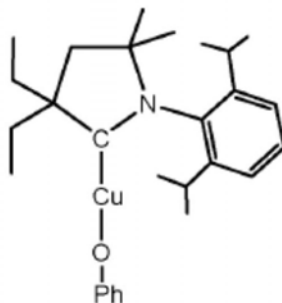


络合物 2Ad

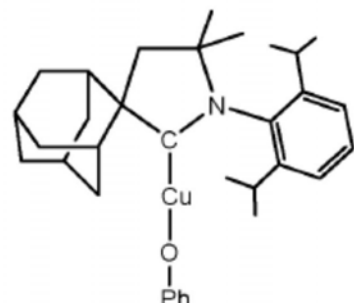
[0319]



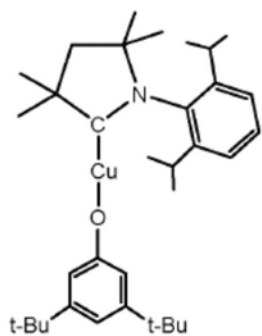
络合物 3Me



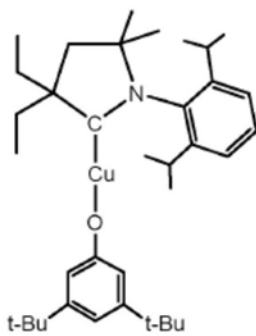
络合物 3Et



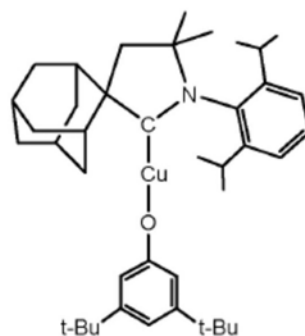
络合物 3Ad



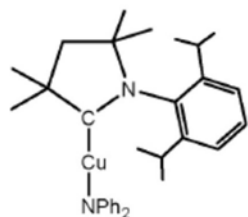
络合物 4Me



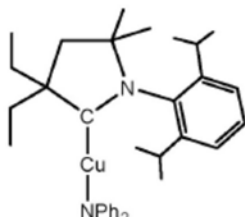
络合物 4Et



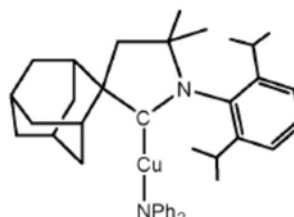
络合物 4Ad



络合物 5Me

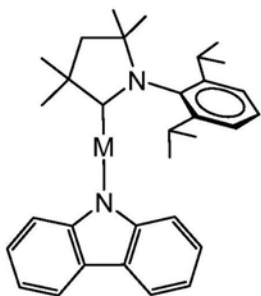


络合物 5Et

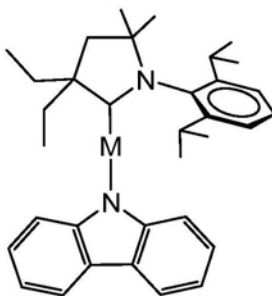


络合物 5Ad

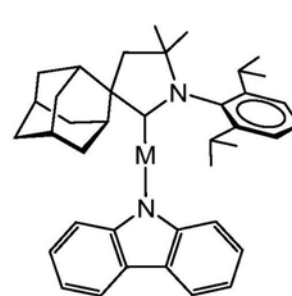
[0320]



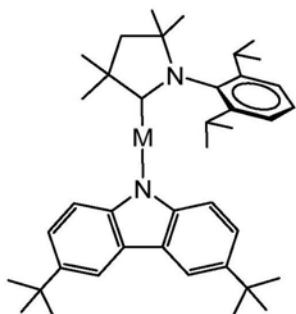
络合物 6Me(M=Au 或 Cu)



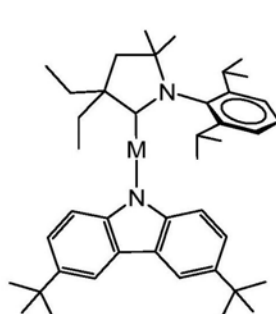
络合物 6Et(M=Au 或 Cu)



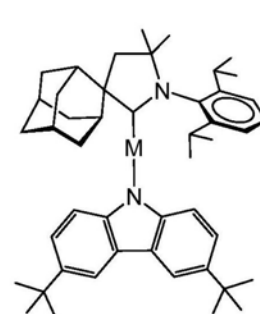
络合物 6Ad(M=Au 或 Cu)



络合物 7Me(M=Au 或 Cu)

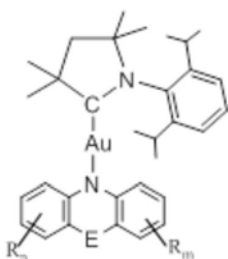


络合物 7Et(M=Au 或 Cu)

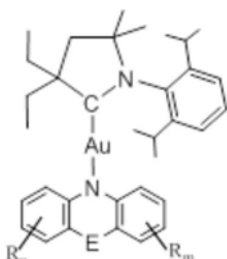


络合物 7Ad(M=Au 或 Cu)

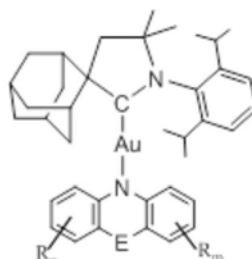
[0321]



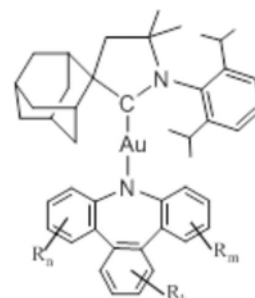
络合物 8A



络合物 8B



络合物 8C



络合物 8D



[0322] 在络合物8A、8B、8C和8D中,  $R_n$ 、 $R_m$ 和 $R_k$ 表示相应芳环的任意取代基, 其中 $n$ 、 $m$ 和 $k$ 是从0到可用最大值的数值, 并且在每例中, 所述取代基的存在、数目、位置和/或特性在不同的芳香环基团之间可以是相同或不同的; 并且在 $n$ 、 $m$ 或 $k$ 大于1的情况下, 特定芳香环基团的取代基的每个 $R$ 基团的特性可以彼此相同或不同; 以及 $E$ 为键或为选自任意取代的烃基[例如任意取代的 $>CH_2$ 、任意取代的 $-CH=CH-$ 、任意取代的 $-CH_2-CH_2-$ 亚乙基、任意取代的芳基(例如, 任意取代的 $-C_6H_4-$ , 例如未取代的 $-C_6H_4-$ )]、 $O$ 、 $S$ 、 $NR'$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 和 $AsR'$ 的基团, 其中 $R'$ 选自氢、任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的烯丙基、任意取代的芳基和任意取代的杂芳基。

[0323] 可能被提及的络合物8A、8B和8C的具体示例包括:

[0324] 络合物8A (a), 络合物8A的实施例, 其中 $E$ 是 $N-CH_3$ ,  $R_n$ 是 $H$ 且 $R_m$ 是 $H$ ;

[0325] 络合物8A (b) ( $=6Me$  ( $M=Au$ )), 络合物8A的实施例, 其中 $E$ 为键,  $R_n$ 为 $H$ 且 $R_m$ 为 $H$ ;

[0326] 络合物8A (c), 络合物8A的实施例, 其中 $E$ 是 $-CH_2-CH_2-$ ,  $R_n$ 是 $H$ 且 $R_m$ 是 $H$ ;

[0327] 络合物8A (d), 络合物8A的实施例, 其中 $E$ 是 $-O-$ ,  $R_n$ 是 $H$ 且 $R_m$ 是 $H$ ;

[0328] 络合物8A (e), 络合物8A的实施例, 其中 $E$ 是 $-S-$ ,  $R_n$ 和 $R_m$ 在吩噻嗪部分的3位和7位的每一位处是 $-NO_2$ ;

[0329] 络合物8B (a), 络合物8B的实施例, 其中 $E$ 是 $N-CH_3$ ,  $R_n$ 是 $H$ 且 $R_m$ 是 $H$ ;

[0330] 络合物8B (b) ( $=6Et$  ( $M=Au$ )), 络合物8B的实施例, 其中 $E$ 为键,  $R_n$ 为 $H$ 且 $R_m$ 为 $H$ ;

[0331] 络合物8B (c), 络合物8B的实施例, 其中 $E$ 为 $-CH_2-CH_2-$ ,  $R_n$ 为 $H$ 且 $R_m$ 为 $H$ ;

[0332] 络合物8B (d), 络合物8B的实施例, 其中 $E$ 是 $-O-$ ,  $R_n$ 是 $H$ 且 $R_m$ 是 $H$ ;

[0333] 络合物8B (e), 络合物8B的实施例, 其中 $E$ 是 $-S-$ ,  $R_n$ 和 $R_m$ 在吩噻嗪部分的3位和7位的每一位处是 $-NO_2$ ;

[0334] 络合物8C (a), 络合物8C的实施例, 其中 $E$ 是 $N-CH_3$ ,  $R_n$ 是 $H$ 且 $R_m$ 是 $H$ ;

[0335] 络合物8C (b) ( $=6Ad$  ( $M=Au$ )), 络合物8C的实施例, 其中 $E$ 是键,  $R_n$ 是 $H$ 且 $R_m$ 是 $H$ ;

[0336] 络合物8C (c), 络合物8C的实施例, 其中 $E$ 是 $-CH_2-CH_2-$ ,  $R_n$ 是 $H$ 且 $R_m$ 是 $H$ ;

[0337] 络合物8C (d), 络合物8C的实施例, 其中 $E$ 是 $-O-$ ,  $R_n$ 是 $H$ 且 $R_m$ 是 $H$ ;

[0338] 络合物8C (e), 络合物8C的实施例, 其中 $E$ 是 $-S-$ ,  $R_n$ 和 $R_m$ 在吩噻嗪部分的3位和7位的每一位处是 $-NO_2$ 。

[0339] 根据本发明的式I或Ia络合物的其它示例包括:

[0340] 络合物S1=络合物2Ad, 碘化物类似物(即 $X=I$ );

[0341] 络合物S2=络合物2Ad, 硫氰酸盐类似物(即 $X=SCN$ );

[0342] 络合物S3=络合物2Ad, 氰基类似物(即 $X=CN$ );

[0343] 络合物S4=络合物2Ad, 苯乙炔化物类似物(即 $X=$ 苯乙炔);

[0344] 络合物S5=络合物3Ad, 苯硫酚类似物(即 $X=SPh$ );

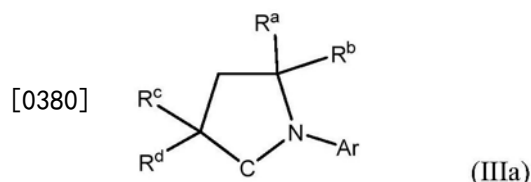
[0345] 络合物S6=络合物4Ad, 2,6-二氟苯酚类似物(即 $X=O-(2,6-二氟苯基)$ );

[0346] 络合物S7=络合物4Ad, 2-叔丁基-5-甲基苯酚类似物(即 $X=O-(2-叔丁基-5-甲基苯基)$ );

[0347] 络合物S8=络合物4Ad, 3,5-二(叔丁基)苯酚类似物(即 $X=O-(3,5-二(叔丁基)苯基)$ );

[0348] 络合物S9=络合物5Ad, 咪唑酸盐类似物(即 $X=$ 咪唑);

- [0349] 络合物S10=络合物5Ad,苯胺类似物(即X=NHPh);
- [0350] 络合物S11=络合物5Ad,3,5-双(三氟甲基)苯胺类似物(即X=NH{3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph});
- [0351] 络合物S12=络合物6Me铜类似物(即M=Cu);
- [0352] 络合物S13=络合物6Et铜类似物(即M=Cu);
- [0353] 络合物S14=络合物6Ad铜类似物(即M=Cu);
- [0354] 络合物S15=络合物7Me铜类似物(即M=Cu);
- [0355] 络合物S16=络合物7Et铜类似物(即M=Cu);
- [0356] 络合物S17=络合物7Ad铜类似物(即M=Cu);
- [0357] 络合物S18=络合物8A铜类似物(即M=Cu);
- [0358] 络合物S19=络合物8B铜类似物(即M=Cu);
- [0359] 络合物S20=络合物8C铜类似物(即M=Cu);
- [0360] 络合物S21=络合物8D铜类似物(即M=Cu);
- [0361] 络合物S22至S36=分别是络合物8A(a)至8C(e)中的每一种的铜类似物;
- [0362] 络合物S37=络合物1Me,金类似物(即M=Au);
- [0363] 络合物S38=络合物1Et,金类似物(即M=Au);
- [0364] 络合物S39=络合物1Ad,金类似物(即M=Au);
- [0365] 络合物S40=络合物2Me,金类似物(即M=Au);
- [0366] 络合物S41=络合物2Et,金类似物(即M=Au);
- [0367] 络合物S42=络合物2Ad,金类似物(即M=Au);
- [0368] 络合物S43=络合物3Me,金类似物(即M=Au);
- [0369] 络合物S44=络合物3Et,金类似物(即M=Au);
- [0370] 络合物S45=络合物3Ad,金类似物(即M=Au);
- [0371] 络合物S46=络合物4Me,金类似物(即M=Au);
- [0372] 络合物S47=络合物4Et,金类似物(即M=Au);
- [0373] 络合物S48=络合物4Ad,金类似物(即M=Au);
- [0374] 络合物S49=络合物5Me,金类似物(即M=Au);
- [0375] 络合物S50=络合物5Et,金类似物(即M=Au);
- [0376] 络合物S51=络合物5Ad,金类似物(即M=Au)。
- [0377] 式I和Ia络合物的示例是如下那些,其中:
- [0378] M选自铜、银和金,更优选铜和金;
- [0379] L选自具有式IIIa的化合物:

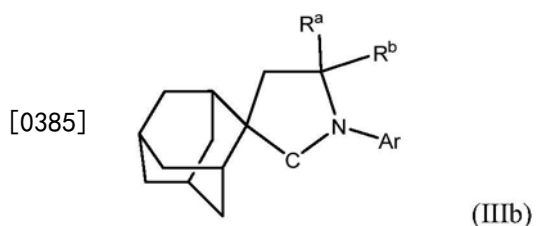


- [0381] 其中R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>和R<sup>d</sup>为CH<sub>3</sub>基团,Ar表示取代的苯基,例如2,6-二烷基取代的苯基,例如2,6-二异丙基苯基;
- [0382] 或者R<sup>a</sup>和R<sup>b</sup>是甲基且R<sup>c</sup>和R<sup>d</sup>是乙基,以及Ar表示取代的苯基,例如2,6-二烷基取代

的苯基,例如2,6-二异丙基苯基;

[0383] 或 $R^a$ 和 $R^b$ 是甲基, $R^c$ 和 $R^d$ 一起形成任意取代的亚环烷基(螺环烷基),例如亚环己基(螺环己基),Ar表示取代的苯基,例如2,6-二烷基取代的苯基,例如2,6-二异丙基苯基;

[0384] 或L是具有式IIIb的螺金刚烷化合物:



[0386] 其中 $R^a$ 和 $R^b$ 是 $CH_3$ 基团,Ar表示取代的苯基,例如2,6-二烷基取代的苯基,例如2,6-二异丙基苯基;

[0387] 以及

[0388] X是具有下式的单阴离子有机酰胺配体:

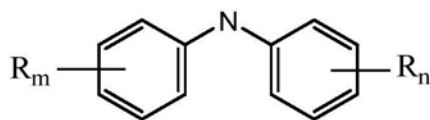
[0389]  $R' - N - R''$  或  $N$

[0390] 其中 $R'$  和 $R''$  选自氢和有机基团,当两个均是有机基团时可以是相同或不同的;

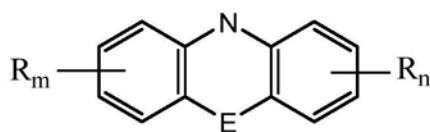
[0391] 以及  $N$  表示可以含有一个或多个环的环状有机基团;

[0392] 优选地具有以下通式,其中氮原子N是酰胺阴离子氮:

或

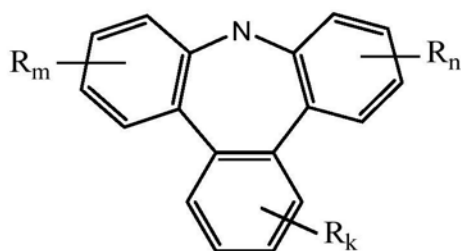


或

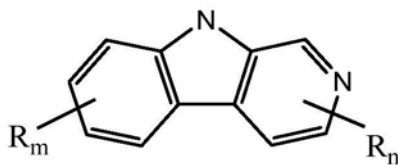


[0393]

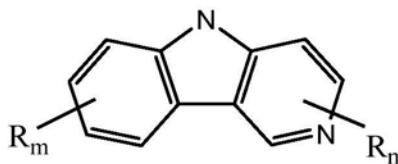
或



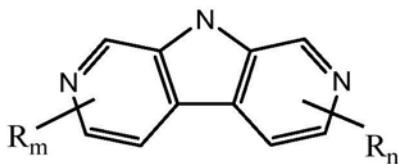
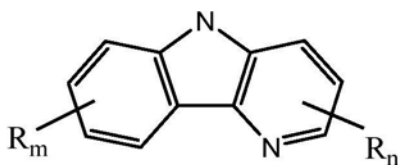
或



或



[0394] 或



[0395] 其中 $R_n$ 、 $R_m$ 和 $R_k$ 表示相应芳环的任意取代基,其中 $n$ 、 $m$ 和 $k$ 是从0到可用最大值的数值,并且在每一例中,所述取代基的存在、数目、位置和/或特性在不同的芳香环基团之间可以是相同或不同的;并且在 $n$ 、 $m$ 或 $k$ 大于1的情况下,特定芳香环基团的取代基的每个 $R$ 基团的特性可以彼此相同或不同;以及

[0396] E为键或为选自任意取代的烃基[例如任意取代的 $>\text{CH}_2$ -、任意取代的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、任意取代的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 亚乙基、任意取代的芳基(例如,任意取代的 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,例如未取代的 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ )]、O、S、NR'、SO、SO<sub>2</sub>和AsR'的基团,其中R'选自氢、任意取代的烷基、任意取代的烯基、任意取代的烯丙基、任意取代的芳基和任意取代的杂芳基;

[0397] 以及优选地,X是二芳基酰胺或咪唑酸盐阴离子,其中二芳基酰胺阴离子中的芳基或咪唑酸盐阴离子中的芳环可以各自被任意地取代,例如未取代的二苯基酰胺阴离子( $\text{NPh}_2^-$ )或二苯基酰胺阴离子,其中苯基各自被一个或多个取代基取代;例如未取代的二苯基酰胺阴离子;或未取代的咪唑酸盐阴离子或其中芳环各自被一个或多个取代基取代的咪唑酸盐,例如未取代的咪唑酸盐阴离子或3,6-二叔丁基-咪唑酸盐阴离子。

#### [0398] 发光装置

[0399] 本发明提供了一种发光装置,其依次包括阳极,可选空穴传输区,当电流在阴极与阳极之间流动时能够发光的发射区,以及阴极。能够发光的发射区包含至少一种式I或式Ia络合物。

[0400] 根据本领域已知的技术,发光装置优选地被构造为多层。上述基本层布置可以以本领域已知的各种方式进行修饰,例如通过结合一个或多个附加层或子层,以及通过提供电导体和用于在所需的位置和方向容纳和支撑装置的手段。

[0401] 本发明还提供一种发光装置,其包括响应引入的能量而能够发光的发射区,其中能够发光的发射区包括显示RASI光电发射的至少一种有机金属络合物。

[0402] 因此,在另一个方面中,本发明提供了一种制备用于根据本发明的发光装置的组件的方法,该方法包括在衬底上从在溶剂中的其溶液沉积有机发射区组件层,在所述沉积之前,同时,和/或之后,在衬底上选择性地提供一个或多个附加层,组件或其组合;并在任何需要的时间除去任何溶剂以提供用于发光装置的组件。

[0403] 在该方法的一个实施例中,用于发光装置的组件至少包括发光装置的空穴传输区和发射区。优选地,用于发光装置的组件可以包括阳极,空穴传输区,发射区和阴极的层或部分,选择性地还包括电子注入层。

[0404] 在一个优选实施例中,沉积是同时的,顺序的,或者一些层同时沉积而一些顺序沉积。

[0405] 根据本发明的装置的层可以通过任何合适的方法沉积。对于有机层,优选的方法包括热蒸发、喷墨沉积(例如,如美国专利号6,013,982和6,087,196中所述,其内容通过引用并入本文)、有机气相沉积(OVPD)(例如,如美国专利号6,337,102中所述,其内容通过引用并入本文)或通过有机蒸汽喷射印刷(OVJP)进行沉积。其它合适的沉积方法包括旋涂和其它基于溶液的方法。基于溶液的方法优选地在氮气或惰性气体气氛中进行。对于其它层,优选的方法包括热蒸发。优选的图案化方法包括通过掩模沉积,如美国专利号6,294,398和6,468,819(其内容通过引用并入本文)中所述的冷焊,以及与一些沉积方法例如喷墨和OVJD相关的图案化。也可以使用其它方法。

[0406] 可以选择要沉积的材料以使它们与特定的沉积方法兼容。例如,可以在小分子中使用取代基,例如烷基和芳基,支链或非支链,并且优选地含有至少3个碳,以增强其进行溶液加工的能力。可以使用具有20个或更多个碳原子的取代基,并且3-20个碳是优选的范围。具不对称结构的材料可比具对称结构的材料具有更好的溶液加工性,因为不对称材料可能

具有较低的再结晶趋势。树枝状分子取代基可用于增强小分子经受溶液加工的能力。

[0407] 其中本发明的络合物可以溶解或悬浮其中以用于在制造发光装置中沉积的溶剂的示例包括但不限于卤代烷烃(例如氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷或三氯乙烷);芳香族溶剂(例如,苯、甲苯、氯苯、氟苯、二氟苯或二氯苯);醚(例如,二乙醚、四氢呋喃或甲基化四氢呋喃);酮(例如,丙酮或甲基乙基酮);醇(例如,甲醇或高级醇);乙腈;硝基甲烷;硝基苯;酯(例如,乙酸乙酯);或其一个或多个的任何组合。

[0408] 根据本发明的发光装置的示例包括有机发光二极管(OLED)、有机光电晶体管、有机光伏电池和有机光电检测器。例如,OLED是平板显示器、照明和背光所感兴趣的。在美国专利号5,844,363、6,303,238和5,707,745中给出了OLED的构造和结构的示例,其内容通过引用并入本文。

[0409] 根据本发明的发光装置可以并入各种各样的消费产品中,包括但不限于平板显示器、计算机监视器、电视机、广告牌、用于内部或外部照明和/或信号发送的灯、平视显示器、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、手机、个人数字助理(PDA)、笔记本电脑、数码相机、便携式摄像机、取景器、微型显示器、车辆、大面积墙壁、剧院或体育场屏幕或标志。像素控制系统和技术可以用已知方式与本发明的装置一起使用,以控制呈现给观看者的图像。这种像素控制系统包括但不限于无源矩阵和有源矩阵技术。

[0410] 络合物的制备

[0411] 例如,本发明的络合物可以通过溶液加工来制备。

[0412] 本发明提供了一种制备络合物的方法,该方法包括使式II化合物:

[0413]  $M-X$  (II)

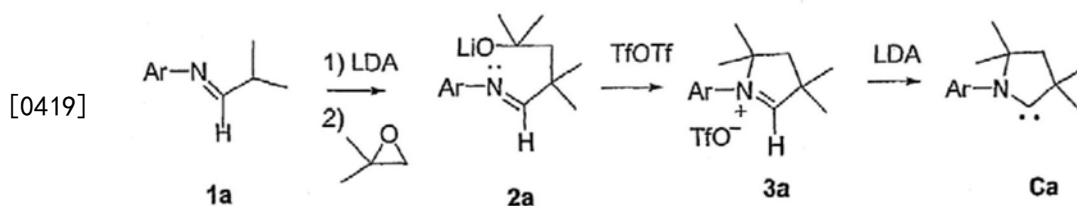
[0414] 与CAAC化合物L在溶剂中接触,并回收式I或Ia络合物。

[0415] 式II化合物中的M和X各自具有与本文针对式I或Ia络合物所述相同的示例和优选。因此,式II化合物中X的一个优选是卤化物。式II化合物的适当示例为氯化铜(I)、溴化铜(I)、碘化铜(I)、氯化银、溴化银和碘化银。关于式II化合物中M和X的优选和示例的细节,请参见上下文描述,包括下面关于已制备的具体络合物的示例。

[0416] 试剂的接触适宜在无水条件下进行,优选地在惰性气氛(例如氮气或氩气)下进行。络合溶剂可以适当地选自卤代烷烃(例如,氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷或三氯乙烷);芳香族溶剂(例如,苯、甲苯、氯苯、氟苯、二氟苯或二氯苯);醚(例如,二乙醚、四氢呋喃或甲基化四氢呋喃);酮(例如,丙酮或甲基乙基酮);醇(例如,甲醇或高级醇);乙腈;硝基甲烷;硝基苯;酯(例如,乙酸乙酯);以及其一个或多个的任何组合。

[0417] 从溶剂中回收络合物可适当地通过蒸发溶剂或通过使用合适的反相溶剂例如烷烃(例如己烷或轻质石油醚)来实现。回收的络合物可以被干燥,适宜在真空下,以回收干物质。

[0418] CAAC起始原料L可以通过本领域已知的方法容易地制备。例如,在WO-A-2006/138166中描述了以下通用合成路线及其变型,其内容通过引用并入文中:



[0420] (Ar=芳基;LDA=二异丙基氨基锂;Tf OTf=三氟甲磺酸酐)。

[0421] 在美国专利申请公开号US 2010/0113791中已公开了一种替代合成路线,其内容通过引用并入本文。用于本发明的配体L可以通过从胺 $R^1-NH_2$ 起始的这种替代路线来制备,其中 $R^1$ 如L所定义。

[0422] 有关CAAC制备方法的更多信息可参见M.Soleilhavoup和G.Bertrand:“环状(烷基)(氨基)卡宾(CAAC):稳定的卡宾崛起(Cyclic (Alkyl) (Amino) Carbenes (CAACs):Stable Carbenes on the Rise)”,Accounts of Chemical Research 2015,48,256-266;以及O.Back,M.Henry-Ellinger,C.D.Martin,D.Martin,和G.Bertrand:“卡宾-亚膦加合物的 $^{31}P$  NMR化学位移作为卡宾 $\pi$ -受体性质的指标( $^{31}P$  NMR Chemical Shifts of Carbene-Phosphinidene Adducts as an Indicator of the $\pi$ -Accepting Properties of Carbenes)”,Angew.Chem.Int.Ed.2013,52,2939-2943。这些出版物的内容通过引用并入本文。

[0423] 应用公开的路线以获得用于本发明的CAAC完全在读者的技术范围内。卡宾的进一步结构和性质例如由D.J.Nelson和S.P.Nolan在化学学会综述(Chemical Society Reviews) 2013,第42卷,第6723-6753页中所述,其内容通过引用并入本文。

[0424] 当M为铜且X为任意取代的芳基乙炔化物、任意取代的芳氧基或任意取代的芳基酰胺时,式I或Ia化合物可通过一种方法制备,该方法包括使具有式Ib的CAAC化合物:

[0425]  $L-Cu-X'$  (Ib)

[0426] 其中L如式I所定义且 $X'$ 为Cl、OH或 $O^tBu$

[0427] 与式V化合物

[0428]  $X-H$  (V)

[0429] 其中X是任意取代的芳基乙炔化物、任意取代的芳氧基或任意取代的芳基酰胺,

[0430] 在溶剂中接触,并回收式I或Ia络合物。

[0431] 当M为金时,本发明提供了另一种制备络合物的方法,该方法包括使具有式Ic的CAAC化合物:

[0432]  $L-Au-X'$  (Ic)

[0433] 其中L如式I或Ia所定义且 $X'$ 为Cl或OH或 $O^tBu$


[0434] 与式Va化合物

[0435]  $X-H$  (Va)

[0436] 其中X是具有下式的任意取代的芳基酰胺

[0437]  $R'-N-R''$  或

[0438] 其中 $R'$ 和 $R''$ 选自氢和有机基团,当两个均是有机基团时可以相同或不同的;只要 $R'$ 和 $R''$ 中的至少一个是芳基;

[0439] 以及表示可以含有一个或多个环的环状有机基团；只要环状有机基团使得式Va化合物是任意取代的芳基酰胺；

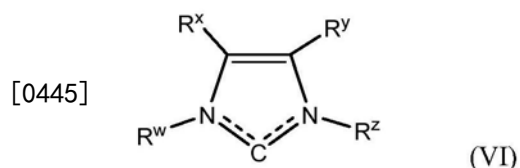
[0440] 在溶剂中接触，并回收式I或Ia的络合物。

[0441] 使式Ib或Ic化合物与式V或Va的化合物接触的方法可以，例如，在惰性气氛下，例如在氩气气氛下，在选择性地含有叔丁醇钠的无水四氢呋喃中进行。混合物可以，例如，可被离心并分离含有产物的溶液。

[0442] 讨论

[0443] 与已知NHCs的对比

[0444] 仅为了比较，下式VI显示了基于咪唑或咪唑烷环的最常见类型的现有技术N-杂环卡宾(NHC)化合物，其在不饱和环系中含有两个氮原子：



[0446] 其中R<sup>w</sup>、R<sup>x</sup>、R<sup>y</sup>和R<sup>z</sup>是这些分子中现有技术已知的可变基团。

[0447] 已知的NHCs(例如上述式VI的那些)形成金属络合物的重要的一大类配体。尽管通常被认为是强供电子，但不同类型的卡宾配体在其电子性质上显著不同。卡宾的结构，电子和空间特性以及它们与金属中心的配位已在几篇文献综述中总结，例如参见：F.E.Hahn, M.C.Jahnke:“杂环卡宾-合成和配位化学(Heterocyclic Carbenes-Synthesis and Coordination Chemistry)”,Angewandte Chemie International Edition 2008,47, 3122-3172;M.N.Hopkinson,C.Richter,M.Schedler,F.Glorius:“N-杂环卡宾综述(An Overview of N-Heterocyclic Carbenes)”,Nature 2014,510,485-496;G.Ciancaleoni等人:“当Tolman电子参数失效时:[(L)Ni(CO)<sub>3</sub>]<sup>0/-</sup>和[(L)Au(CO)<sub>3</sub>]<sup>0/-</sup>的比较DFT电荷位移研究,(When the Tolman Electronic Parameter fails:a comparative DFT charge displacement study of[(L)Ni(CO)<sub>3</sub>]<sup>0/-</sup>and[(L)Au(CO)<sub>3</sub>]<sup>0/-</sup>)”,Inorganic Chemistry 2014,53,9907-9916;以及D.J.Nelson,S.P.Nolan:“量化和理解N-杂环卡宾的电子性质(Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes)”,Chemical Society Reviews 2013,42,6723-6753。这些出版物的内容通过引用并入本文。

[0448] 通过进一步示例，二阳离子双核铜络合物，其中每个金属中心与使金属中心紧密接近的两个连接的咪唑型NHC配体配位，已被报道显示光致发光行为，具有适度的量子产率[K.Matsumoto et al.,Dalton Transactions 2009,6795-6801,其通过引用并入本文]。然而，为了构建OLED，带电络合物是不需要的，并且被连接的双(卡宾)配体涉及合成复杂性的非期望水平。涉及每个金属中心一个NHC配体的三配位铜络合物也已知是光电发射的并且已经在例如美国专利2014/125221中详细描述，其全部内容通过引用并入本文。

[0449] 本发明中的络合物与这些现有已知的NHC-铜络合物的不同之处在于它们具有2的配位数，卡宾基团仅含有一个环氮原子，并且仅存在一种卡宾基团。

[0450] 此外，如上所述，本发明的络合物具有通过RASI光电发射发光的潜力，提供具有高量子效率的发光装置的可能性。



[0451] 本发明的络合物

[0452] 式I和Ia络合物提供某些意想不到的特性。

[0453] 式VI卡宾类型的卤化铜络合物不显示光致发光行为,除非产生式VI卡宾配体的咪唑盐本身是发射性的或携带发光取代基。相比之下,式IIIa和IIIb的卡宾亚胺盐前体是不发射的。式IIIa和IIIb卡宾的特征在于强供电子[对于这些卡宾配体的键合特征的讨论参见M.Soleilhavoup和G.Bertrand:“环状(烷基)(氨基)卡宾(CAAC):稳定的卡宾崛起(Cyclic (Alkyl) (Amino) Carbenes (CAACs): Stable Carbenes on the Rise)”,Accounts of Chemical Research 2015,48,256-266,以及O.Back,M.Henry-Ellinger,C.D.Martin,D.Martin,和G.Bertrand:“卡宾-亚膦加合物的<sup>31</sup>P NMR化学位移作为卡宾 $\pi$ -受体性质的指标(<sup>31</sup>P NMR Chemical Shifts of Carbene-Phosphinidene Adducts as an Indicator of the  $\pi$ -Accepting Properties of Carbenes)”,Angew.Chem.Int.Ed.2013,52,2939-2943]。这同样适用于具有较大环的式III卡宾。

[0454] 另外,与卡宾中心相邻的CAAC环碳原子上的取代基(例如式III中的碳中心G,假定g为1)提供空间位阻。通过使用庞大的N-取代基R<sup>1</sup>使空间位阻进一步增加。这特别适用于式IIIb卡宾和其同类物。如本文所述,更多的取代基,如果需要,可被引入以使位阻效应甚至更显著。

[0455] 强供电子提高了金属原子M(例如铜)上的d-轨道的能量。不希望以任何方式受理论束缚,假设金属的d-电子的能量的这种增加促进了激发过程中金属与配体的电荷转移。卡宾C原子具有可作为电子受体的空p-轨道。例如,如W0 2014/108430中所述,其内容以引用的方式并入本文中,在铜络合物中,S<sup>1</sup>单线激发态和T<sup>1</sup>三线激发态的能量接近,并且存在在这两种状态之间建立热平衡的可能。S<sup>1</sup>状态的数量使激发的络合物能够返回到S<sup>0</sup>基态而不改变电子自旋,这是量子理论所允许的,而来自三线态的弛豫是自旋禁阻的。除了通过允许来自S<sup>1</sup>状态的发射路径将铜络合物的量子产率增加至接近100%的值之外,该激发-弛豫机制还将激发态的寿命缩短至20微秒或更短等级的值,这对于有效的OLED装置是至关重要的。另一方面,来自三线态的弛豫以磷光为代表,激发态寿命为100微秒或更多的等级。

[0456] 例如,来自S<sup>1</sup>或T<sup>1</sup>状态的发射路径可以包括本文所述的RASI光电发射路径。

[0457] 与现有技术的Cu(I)膦卤化物不同,在本发明的络合物中,不存在形成二聚或低聚组件(assembly)的卤化物桥。由于这个原因,根据本发明的络合物在有机溶剂中提供良好的溶解度。例如,在构建印刷的OLED装置期间使用有机溶剂,并且发射络合物的足够的溶解度对于它们的掺入是重要的。

[0458] 本发明的络合物使得潜在地具有非常高的内量子效率的材料成为可能,例如等于或大于约75%,例如等于或大于约80%,等于或大于约85%,等于或大于约90%,等于或大于约95%,等于或大于约96%,等于或大于约97%或等于或大于约98%。

## 附图说明

[0459] 附图和以下实施例被提供以进一步说明本发明而不进行限制:

[0460] 图1.OLED装置结构的示意图。额外的电子传输和限制层可以根据需要添加。

[0461] 图2. (<sup>Ad</sup>CAAC)CuCl/(<sup>Ad</sup>CAAC)CuBr的独立分子的晶体结构。椭圆体被显示为50%的水平。为了清楚起见省略了氢原子。所选择的键长[Å]和键角[°]:Cu1A-C1A 1.883(2)/

1.893 (4), Cu1A-Ha11A 2.1099 (5) / 2.2176 (6), C1A-C2A 1.530 (2) / 1.523 (5), C1A-N1A 1.305 (2) / 1.301 (5), C1A-Cu1A-Ha11A 175.33 (5) / 177.59 (11)。

[0462] 图3. (a) 卡宾络合物 (<sup>Ad</sup>CAAC) CuX (X = Cl、Br、I) 的四氢呋喃 (THF) 溶液的紫外可见光谱 (左)。(b) 固态的 (<sup>Ad</sup>CAAC) CuX (X = Cl、Br、I) 的发射光谱 (在  $\lambda_{\text{ex}} = 365\text{nm}$  下激发) (右)。

[0463] 图4. (<sup>Ad</sup>CAAC) CuCl 在固态下 (在 365nm 下激发) 以及在 THF、乙腈和 1,4-二氧六环溶液中的发射光谱的比较。

[0464] 图5. (<sup>Ad</sup>CAAC) CuCl 在固态下 (在 365nm 下激发) 以及在乙醇、吡啶和丙酮溶液中的发射光谱的比较。

[0465] 图6. (<sup>Ad</sup>CAAC) CuNCS 的晶体结构。椭圆体被显示为 50% 的水平。为了清楚起见省略了氢原子。所选择的键长 [Å] 和键角 [°]: Cu1-C1 1.8817 (14), Cu1-N2 1.8297 (13), C1-C2 1.5262 (18), C1-N1 1.3011 (17), N2-C28 1.161 (2), C28-S1 1.6195 (15), C1-Cu1-N2 174.96 (6), N2-C28-S1 178.96 (14), Cu1-N2-C28 171.50 (13)。

[0466] 图7. 左: (a) (<sup>Ad</sup>CAAC) CuNCS 在 THF 溶液中的紫外可见光谱。右: (b) (<sup>Ad</sup>CAAC) CuNCS 在固态下 (在  $\lambda_{\text{ex}} = 351\text{nm}$  下激发) 的发射光谱。

[0467] 图8. (<sup>Ad</sup>CAAC) CuCCPh 的晶体结构。椭圆体被显示为 50% 的水平。为了清楚起见省略了氢原子。所选择的键长 [Å] 和键角 [°]: Cu1-C1 1.9005 (16), Cu1-C28 1.9044 (17), C1-C2 1.526 (2), C1-N1 1.308 (2), C28-C29 1.172 (3), C29-C30 1.144 (3), C1-Cu1-C28 175.44 (7), Cu1-C28-C29 172.75 (17)。

[0468] 图9. (<sup>Ad</sup>CAAC) CuCCPh 的 THF 溶液的紫外可见光谱 (左); (AdCAAC) CuCCPh 在固态下的发射光谱 (右) (在  $\lambda_{\text{ex}} = 374\text{nm}$  下激发)。

[0469] 图10. (a) (<sup>Ad</sup>CAAC) CuO<sup>t</sup>Ph 的 THF 溶液的紫外可见光谱。(b) (<sup>Ad</sup>CAAC) CuO<sup>t</sup>Ph 在固态下的发射光谱 (在  $\lambda_{\text{ex}} = 352\text{nm}$  下激发)。

[0470] 图11. 左: (<sup>Ad</sup>CAAC) CuO (2-<sup>t</sup>Bu-5-MeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) 的 THF 溶液的紫外可见光谱。右: (<sup>Ad</sup>CAAC) CuO (2-<sup>t</sup>Bu-5-MeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) 在固态下的发射光谱 (在  $\lambda_{\text{ex}} = 381\text{nm}$  下激发)。

[0471] 图12. (<sup>Ad</sup>CAAC) CuCz (CMA2) 的 X 射线结构。椭圆体被显示为 50% 的水平。为了清楚起见省略了氢原子。所选择的键长 [Å] 和键角 [°]: Cu-C1 1.8846 (15), Cu-N2 1.8626 (14), C1-C2 1.527 (2), C1-N1 1.305 (2), C1-Cu-N2 174.34 (6); 最佳平面 C1-C2-C3-C4-N1 与 C28-N2-C39-C33-C34 之间的二面角 = 2.8°。

[0472] 图13. 几种 (<sup>Ad</sup>CAAC) Cu 酰基苯胺在固态下的叠加发射光谱。

[0473] 图14. (<sup>Ad</sup>CAAC) AuCz (CMA1) 的 X 射线结构。椭圆体被显示为 50% 的水平。为了清楚起见省略了氢原子。所选择的键长 [Å] 和键角 [°]: Au1-C1 1.991 (3), Au1-N2 2.026 (2), C1-C2 1.528 (4), C1-N1 1.299 (4), N2-C28 1.379 (4), N2-C39 1.381 (4), C1-Au1-N2 178.78 (11); 最佳平面 C1-C2-C3-C4-N1 (CAAC) 与 C28-N2-C39-C33-C34 (咔唑) 之间的二面角 = 16.5°。

[0474] 图15. 左: (<sup>Ad</sup>CAAC) Au (NPh<sub>2</sub>) (CMA<sub>3</sub>) 在 THF 溶液中的紫外可见光谱。右: 在 467nm 下激发的固态 (AdCAAC) Au (NPh<sub>2</sub>) 的发射光谱。

[0475] 图16. 通过时间相关单个光子计数 (TCSPC) 测量的 (<sup>Ad</sup>CAAC) Au (咔唑酸盐) (CMA1) 的光致发光衰减数据。(a) 室温光致发光 (PL) 衰减动力学 (插图: 0-5ns 数据)。(b) 三种不同温度下的 PL 衰减曲线 (插图: 0-5ns 数据)。请注意, 低温下慢发射的贡献是通过激发脉冲的

2.5MHz重复率人为地增强。

[0476] 图17.通过电门控强化电荷耦合装置(CCD)测量的(<sup>Ad</sup>CAAC)Au(咔唑酸盐)(CMA1)的温度相关光致发光衰减数据。

[0477] 图18.a根据实施例28制备的包括(<sup>Ad</sup>CAAC)金属酰胺络合物的多层OLED的外量子效率(EQE)。插图:(<sup>Ad</sup>CAAC)M-酰胺OLED的电致发光光谱。(<sup>Ad</sup>CAAC)Au(DTBCz)(CMA4);(<sup>Ad</sup>CAAC)AuCz(CMA1);□(<sup>Ad</sup>CAAC)AuNPh<sub>2</sub>(CMA3);Δ(<sup>Ad</sup>CAAC)CuCz(CMA2)。

[0478] 图19.与实施例29相关的机理,化学结构和密度泛函理论(DFT)计算。a,使用供电子部分与电子接受部分之间具有旋转自由度的分子描述的旋转访问自旋态反转机理。当供体和受体共面时,其遵循 $E(S_1) \geq E(T_1)$ ,一种常规的激发态能量布置。在旋转几何结构中, $E(S_1)$ 可以被充分地降低,从而可以实现自旋态能量的反向( $E(T_1) > E(S_1)$ )。b,(<sup>Ad</sup>CAAC)AuCz(CMA1)及其类似物。c,CMA1的基态( $S_0$ ),单线激发态( $S_1$ )和三线激发态( $T_1$ )的优化分子几何结构。d,由DFT和时间相关密度泛函理论(TD-DFT)计算获得的CMA1的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)。

[0479] 图20.CMA2-4的DFT和TD-DFT计算。a, $S_0$ 、 $S_1$ 和 $T_1$ 的优化分子几何结构。b,HOMO和LUMO。

[0480] 图21.CMA1的光物理表征和温度相关发射动力学。a,300K下的吸收。b,在300K下PL光谱的演变。c,温度相关光致发光(PL)动力学。d,通过积分时间相关衰减计算的温度相关总和慢PL强度。e,在300K和4K下记录的快( $t < 2\text{ns}$ )和慢( $t = 2\mu\text{s}$ )PL光谱。f,温度相关衰减速率 $kT$ ,显示了超过100K的45meV的活化能。

[0481] 图22.CMA2-4的温度相关PL衰减动力学和活化能。

[0482] 图23.装置性能和电致发光(EL)测量。a,工作装置的结构和照片。b,用于生产原型装置的材料能量水平。以CMA1为例。c,外量子效率(EQE)曲线和EL光谱(插图)。d,基于CMA4从135个装置测量的最大EQE的直方图。e,快,慢PL和稳态EL(对于PVK宿主中20重量%的CMA1)的比较。f,在各种稳态电流密度下,在保持基于CMA1的装置后测量的瞬态-EL曲线。

[0483] 图24.实施例29的额外装置性能数据。a,亮度相对于电压,b,电流密度相对于电压,c,表示装置的角度发射分布,与由红线拟合的朗伯发射特性一致。d,e,CIE坐标作为由CMA1和CMA4制造的ROLED的EQE的函数。

[0484] 图25.a.(CAAC)AuNPh<sub>2</sub>(CMA3)和b.(CAAC)AuDTBCz(CMA4)的晶体结构。椭圆体被显示为50%的水平。为了清楚起见省略了氢原子。所选择的键长[Å]和键角[°]:CMA3:Au1-C1 1.985(2),Au1-N2 2.040(2),C1-C2 1.532(3),C1-N1 1.304(3),N2-C28 1.393(3),N2-C34 1.401(3),C1-Au1-N2 177.27(9);最佳平面C1-C2-C3-C4-N1(CAAC)与C28-N2-C34之间的二面角=14.9°。CMA4:Au1-C1 1.997(3),Au1-N2 2.020(2),C1-C2 1.536(4),C1-N1 1.307(4),N2-C28 1.395(4),N2-C39 1.384(4),C1-Au1-N2 178.25(11);最佳平面C1-C2-C3-C4-N1(CAAC)与C28-N2-C39-C33-C34(咔唑)之间的二面角=14.7°。

[0485] 图26.循环伏安图。a,CMA1。b,CMA2。使用玻碳电极在MeCN溶液中以[n-Bu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub>作为支持电解质以0.1V s<sup>-1</sup>的扫描速率记录数据。

[0486] 图27.NPh<sub>2</sub>和环酰胺配体(固态,298K)的代表性的金络合物的光致发光光谱,显示了这些化合物提供的发射颜色范围。

[0487] 实施例

[0488] 实施例1. (<sup>Ad</sup>CAAC) CuCl的合成

[0489] 在干燥的氮气气氛下,将0.42g (4.2mmol) CuCl加入Schlenk烧瓶中的<sup>Ad</sup>CAAC (1.58g, 4.2mmol) 中。将该混合物溶于20mL无水THF中并搅拌过夜。除去溶剂,将残余物溶于CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中并通过薄硅垫(short pad of silica) (1cm) 过滤。浓缩滤液并加入己烷以沉淀铜络合物。倾析溶剂并将残余物真空干燥。产量:1.86g (3.9mmol, 93%)。

[0490] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ7.46 (t, J=7.2Hz, 1H, 芳族CH), 7.30 (d, J=7.2Hz, 2H, 芳族CH) 3.52 (d, J=11.4Hz, 2H, CH<sub>2</sub>) 2.81 (sept, J=6.6Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 2.23-1.78 (m, 14H, 金刚烷基CH和CH<sub>2</sub>), 1.33 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 1.30 (d, J=6.6Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 1.29 (d, J=6.6Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ253.0 (C卡宾), 145.4 (o-C), 135.8 (ipso-C), 129.9 (p-CH), 125.1 (m-CH), 78.9 (Cq), 64.9 (Cq), 48.1 (CH<sub>2</sub>), 38.9 (CH<sub>2</sub>), 37.5 (CH), 36.2 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (CH<sub>2</sub>), 29.54 (CH), 29.40, 28.4, 27.6, 27.0, 22.6 (CH<sub>3</sub>)。 C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>NCuCl (476.60) 的分析计算值:C, 68.04; H, 8.25; N, 2.94。实测值:C, 67.91; H, 8.35; N, 3.07。

[0491] 实施例2. (<sup>Ad</sup>CAAC) CuBr的合成

[0492] 如实施例1中所述由217mg (0.58mmol) <sup>Ad</sup>CAAC和82.5mg (0.58mmol) CuBr制备,呈白色固体。产量:0.193g (0.37mmol, 64%)。

[0493] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ7.40 (t, J=7.2Hz, 1H, 芳族CH), 7.25 (d, J=7.2Hz, 2H, 芳族CH), 3.57 (d, J=12.6Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.79 (sept, J=6.6Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.22-1.77 (m, 14H, 金刚烷基CH, CH<sub>2</sub>), 1.34 (s, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 (d, J=6.6Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29 (d, J=6.6Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ253.3 (C卡宾), 144.9 (o-C), 135.2 (ipso-C), 129.8 (p-CH), 124.9 (m-CH), 78.5 (Cq), 64.8 (Cq), 48.1 (CH<sub>2</sub>), 38.7 (CH<sub>2</sub>), 37.3 (CH), 36.0 (CH<sub>2</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH), 29.2, 27.8, 27.23, 27.20, 22.7 (CH<sub>3</sub>)。 C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>NCuBr (521.05) 的分析计算值:C, 62.24; H, 7.54; N, 2.69。实测值:C, 62.15; H, 7.68; N, 2.75。

[0494] 实施例3. (<sup>Ad</sup>CAAC) CuI的合成

[0495] 如实施例1中所述由199mg (0.53mmol) <sup>Ad</sup>CAAC:和100mg (0.53mmol) CuI制备,呈白色固体。产量:0.170g (0.30mmol, 56%)。

[0496] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ7.41 (t, J=7.5Hz, 1H, 芳族CH), 7.26 (d, J=7.5Hz, 2H, 芳族CH), 3.59 (d, J=12.6Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.79 (sept, J=6.6Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.23-1.79 (m, 14H, 金刚烷基CH, CH<sub>2</sub>), 1.36 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 (d, J=6.6Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29 (d, J=6.6Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ254.1 (C卡宾), 145.0 (o-C), 135.2 (ipso-C), 129.8 (p-CH), 124.9 (m-CH), 78.6 (Cq), 65.0 (Cq), 48.2 (CH<sub>2</sub>), 38.8 (CH<sub>2</sub>), 37.4 (CH), 36.0 (CH<sub>2</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH), 29.2, 27.9, 27.4, 27.2, 22.9 (CH<sub>3</sub>)。 C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>NCuI (568.05) 的分析计算值:C, 57.09; H, 6.92; N, 2.47。实测值:C, 57.50; H, 7.09; N, 2.68。

[0497] 有关实施例1至3的产物的更多数据。

[0498] (<sup>Ad</sup>CAAC) CuCl和(<sup>Ad</sup>CAAC) CuBr的晶体结构如图2所示。

[0499] 图3显示了固态下(<sup>Ad</sup>CAAC) CuX (X=Cl、Br、I) 的紫外/可见和发射光谱。

[0500] 图4和5显示了(<sup>Ad</sup>CAAC) CuCl在不同溶剂(四氢呋喃(THF)、乙腈、1,4-二氧六环、乙醇、吡啶和丙酮)中的发射光谱。

[0501] 实施例4. (<sup>Ad</sup>CAAC) CuCN的合成

[0502] 络合物如实施例1所述由<sup>Ad</sup>CAAC (0.32g, 0.86mmol) 和CuCN (77mg, 0.86mmol) 制备,

呈白色粉末。产量:0.34g (0.73mmol, 86%)。

[0503]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ 7.48 (t,  $J=7.5\text{Hz}$ , 1H, 芳族CH), 7.31 (d,  $J=7.5\text{Hz}$ , 2H, 芳族CH), 3.24 (d,  $J=12.9\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.77 (sept,  $J=6.8\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.22-1.79 (m, 14H, 金刚烷基CH,  $\text{CH}_2$ ), 1.34 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.31 (d,  $J=6.8\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.26 (d,  $J=6.8\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ 254.1 (C卡宾), 145.3 (o-C), 135.4 (ipso-C), 130.2 (p-CH), 125.2 (m-CH), 79.6 (Cq), 65.4 (Cq), 48.1 ( $\text{CH}_2$ ), 38.9 ( $\text{CH}_2$ ), 37.6 (CH), 36.6 ( $\text{CH}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5, 29.4, 28.5, 27.5, 27.0, 22.6 ( $\text{CH}_3$ )。 IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2969, 2901, 2129 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1519, 1449, 1372, 1097, 934, 807, 778, 730, 432。 $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{Cu}$  (467.17) 的分析计算值: C, 71.99; H, 8.41; N, 6.00。实测值: C, 69.22; H, 9.19; N, 5.99。

[0504] 实施例5. ( $^{\text{Ad}}$ CAAC) CuNCS的合成

[0505] 络合物如实施例1所述由 $^{\text{Ad}}$ CAAC: (0.30g, 0.80mmol) 和CuSCN (96mg, 0.80mmol) 制备, 呈白色粉末。产量:0.34g (0.68mmol, 86%)。晶体结构如图6所示。

[0506]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ 7.48 (t,  $J=7.5\text{Hz}$ , 1H, 芳族CH), 7.32 (d,  $J=7.5$ , 2H, 芳族CH), 3.29 (d,  $J=13.2\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.76 (sept,  $J=6.9\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.23-1.79 (m, 14H, 金刚烷基CH,  $\text{CH}_2$ ), 1.33 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.31 (d,  $J=6.9\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.26 (d,  $J=6.9\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ 252.4 (C卡宾), 145.2 (o-C), 135.7 (C,  $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ), 135.5 (ipso-C), 130.3 (p-CH), 125.2 (m-CH), 79.4 (Cq), 65.0 (Cq), 48.1 ( $\text{CH}_2$ ), 38.9 ( $\text{CH}_2$ ), 37.5 (CH), 36.5 ( $\text{CH}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5, 29.4, 28.4, 27.5, 26.9, 22.6 ( $\text{CH}_3$ )。 IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2973, 2891, 2081 (Cu-N=C), 1524, 1458, 1367, 1095, 937, 820 (S=C), 807, 777, 432。 $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{CuS}$  (499.23) 的分析计算值: C, 67.36; H, 7.87; N, 5.61。实测值: C, 67.22; H, 7.99; N, 5.70。( $^{\text{Ad}}$ CAAC) CuNCS的紫外/可见以及发射光谱如图7所示。

[0507] 实施例6. ( $^{\text{Ad}}$ CAAC) Cu (苯乙炔化物) 的合成

[0508] (a) ( $^{\text{Ad}}$ CAAC) CuOH

[0509] 在氩气下, 陆续将过量的KOH (0.35g, 6.3mmol), 15mL无水THF和三滴 $t\text{BuOH}$ 加入Schlenk烧瓶中的 $^{\text{Ad}}$ CAACCuCl (0.3g, 0.63mmol) 中。将该混合物搅拌36小时, 并在氩气气氛下通过硅藻土过滤。用8mL THF洗涤硅藻土垫后, 将滤液真空浓缩并加入蒸馏水 (10mL), 得到黄色沉淀。所有挥发物在真空中除去。将产物溶于无水甲苯中, 通过硅藻土过滤, 浓缩, 并用轻质石油醚沉淀, 得到黄色粉末。产量:0.25g (0.55mmol, 88%)。

[0510]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ):  $\delta$ 7.55 (t,  $J=8.1\text{Hz}$ , 2H, 芳族CH), 7.43 (d,  $J=8.1\text{Hz}$ , 2H, 芳族CH), 4.21 (d,  $J=12.2\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.07 (sept,  $J=6.0\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.17-1.89 (m, 14H金刚烷基CH和 $\text{CH}_2$ ) 1.71 (d,  $J=6.0\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.51 (d,  $J=6.0\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.35 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.15 (s, 1H, OH)。  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ )  $\delta$ 254.4 (C卡宾), 145.0 (o-C), 135.8 (ipso-C), 129.6 (与残余溶剂信号重叠的p-C), 124.7 (m-C), 77.3 (Cq), 64.3 (Cq), 48.0 ( $\text{CH}_2$ ), 39.0 ( $\text{CH}_2$ ), 37.2 (CH), 35.5 ( $\text{CH}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_2$ ), 29.1, 29.0, 28.0, 27.5, 27.0, 22.8 ( $\text{CH}_3$ )。 $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{NCuO}$ : (470.17) 的分析计算值: C, 71.53; H, 8.57; N, 2.98。实测值: C, 71.43; H, 8.72; N, 2.96。

[0511] (b) ( $^{\text{Ad}}$ CAAC) Cu ( $\text{C}\equiv\text{CPh}$ )

[0512] 将苯乙炔 (20 $\mu\text{L}$ , 0.18mmol) 加入 $^{\text{Ad}}$ CAACCuOH (60mg, 0.13mmol) 的无水THF溶液中。将混合物搅拌过夜并蒸发, 得到淡黄色固体, 将其用轻质石油醚洗涤并真空干燥。产量:60mg

(0.11mmol, 85%)。

[0513]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  7.48 (t,  $J=7.2\text{Hz}$ , 1H 芳族CH), 7.33 (d,  $J=7.2\text{Hz}$ , 2H 芳族CH), 7.20 (br d,  $J=7.4\text{Hz}$ , 2H, 芳族o-CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.12 (br t,  $J=7.4\text{Hz}$ , 2H, 芳族m-CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.12 (br t,  $J=7.4\text{Hz}$ , 1H, 芳族p-CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.57 (d,  $J=12.6\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.83 (sept,  $J=6.6\text{Hz}$ , 2H CH ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 2.21-1.79 (m, 14H, 金刚烷基CH和 $\text{CH}_2$ ), 1.36 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H CH ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.32 (s, 6H, C ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.31 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H, CH ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>)。  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  256.0 (C卡宾), 145.4 (o-C), 135.5 (ipso-C), 131.7 (o-C,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.7 (p-CH), 128.0 (m-C,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.9 (Cu-Cq, 乙炔化物), 125.5 (p-CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 124.9 (m-CH), 121.7 (ipso-C,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 107.3 (Cq, 乙炔化物), 78.9 (Cq), 65.6 (Cq), 48.1 ( $\text{CH}_2$ ), 39.0 ( $\text{CH}_2$ ), 37.6 (CH), 36.4 ( $\text{CH}_2$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.47 (CH), 29.42, 28.6, 27.6, 27.1, 22.5 ( $\text{CH}_3$ )。 IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2970, 2897, 2087 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1595, 1505, 1463, 1365, 1096, 808, 755, 692, 528。 $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{NCu}$  (542.28) 的分析计算值: C, 72.52; H, 8.18; N, 2.58。实测值: C, 72.56; H, 8.33; N, 2.68。

[0514] 图8显示了络合物的晶体结构。

[0515] 图9显示了( $^{\text{Ad}}$ CAAC)Cu(CCPH)的紫外/可见和发射光谱。

[0516] 实施例7. ( $^{\text{Ad}}$ CAAC)CuOPh的合成

[0517] 在氩气下, 将 $^{\text{Ad}}$ CAACCuCl (0.20g, 0.42mmol),  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  (40mg, 0.42mmol) 和苯酚 (39mg, 0.42mmol) 的混合物置于Schlenk烧瓶中。加入无水THF (10mL) 并将混合物搅拌过夜。所有挥发物在真空中除去。将残余物溶于无水甲苯中, 离心并倾析。将淡黄色溶液蒸发, 得到白色固体。产量: 0.20g (0.38mmol, 91%)。

[0518]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  7.54 (t,  $J=7.8\text{Hz}$ , 1H, CH芳族), 7.37 (d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 2H, CH芳族), 6.76 (br t,  $J=6.0\text{Hz}$ , 2H, m- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.30 (t,  $J=6.0\text{Hz}$ , 1H, p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.79 (d,  $J=6.0\text{Hz}$ , 2H, o- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.57 (d,  $J=12.3\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.87 (sept,  $J=6.6\text{Hz}$ , 2H, CH ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 2.27-1.80 (m, 14H, 金刚烷基CH和 $\text{CH}_2$ ), 1.37 (s, 6H, C ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.32 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H, CH ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.26 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H, CH ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>)。  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  253.5 (卡宾C), 167.8 (ipso-C<sub>苯酚</sub>), 145.7 (o-C), 136.4 (ipso-C), 129.9 (对-CH), 128.9 (间-CH<sub>苯酚</sub>), 125.4 (m-CH), 119.6 (邻-C<sub>苯酚</sub>), 113.8 (对-C<sub>苯酚</sub>), 78.7 (Cq), 64.8 (Cq), 48.4 ( $\text{CH}_2$ ), 39.0 ( $\text{CH}_2$ ), 37.6 (CH), 36.3 ( $\text{CH}_2$ ), 34.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 (CH), 29.5, 28.4, 27.6, 26.6, 22.8 ( $\text{CH}_3$ )。 $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{NCuO}$  (534.25) 的分析计算值: C, 74.19; H, 8.30; N, 2.62。实测值: C, 74.33; H, 8.41; N, 2.57。

[0519] 图10显示了( $^{\text{Ad}}$ CAAC)CuOPh的紫外/可见和发射光谱。

[0520] 实施例8. ( $^{\text{Ad}}$ CAAC)Cu-2-叔丁基-5-甲基酚盐的合成

[0521] 按照实施例7中所述的步骤, 化合物由( $^{\text{Ad}}$ CAAC)CuCl (0.2g, 0.42mmol)、 $\text{NaO}^t\text{Bu}$  (40mg, 0.42mmol) 和2-叔丁基-5-甲基苯酚 (71 $\mu\text{L}$ , 69mg, 0.42mmol) 制得, 呈白色粉末。产量: 0.25g (0.41mmol, 96%)。

[0522]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.47 (t, 1H,  $J=7.2\text{Hz}$ , 芳族CH), 7.32 (d,  $J=7.2\text{Hz}$ , 2H, 芳族CH), 6.78 (s, 1H, 间-CH苯酚), 6.07 (s, 1H, 对-CH苯酚), 5.61 (s, 1H, 邻-CH苯酚), 3.70 (d,  $J=11.4\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.86 (sept,  $J=6.6\text{Hz}$ , 2H, CH ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 2.26-1.80 (m, 17H, 与 $\text{CH}_3$ 苯酚重叠的金刚烷基CH和 $\text{CH}_2$ ), 1.36 (s, 6H, C ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.31 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H, CH ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.29 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H, CH ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.20 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ 苯酚)。  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  253.9 (C卡宾), 166.6 (ipso-OC<sub>苯酚</sub>), 145.5 (o-C), 136.3 (ipso-C), 135.9 (ipso-C<sub>苯酚</sub>), 135.0 (ipso-C<sub>苯酚</sub>), 129.8

(对-CH), 125.3 (间-CH苯酚), 125.1 (间-CH), 122.8 (邻-CH苯酚), 113.9 (对-CH苯酚), 78.4 (Cq), 64.6 (Cq), 48.3 (CH<sub>2</sub>), 39.0 (CH<sub>2</sub>), 37.6 (CH), 35.9 (CH<sub>2</sub>), 34.63 (CH<sub>2</sub>), 34.60 (C<sup>t</sup>Bu), 29.57, 29.52, 29.46, 28.5, 27.6, 26.7, 22.8 (CH<sub>3</sub>), 20.9 (CH<sub>3</sub>)。C<sub>38</sub>H<sub>54</sub>NCuO (604.39) 的分析计算值: C, 75.52; H, 9.01; N, 2.32。实测值: C, 75.38; H, 8.86; N, 2.21。

[0523] 图11显示了该络合物的紫外/可见和发射光谱。

[0524] 实施例9. (<sup>Ad</sup>CAAC) CuNHPPh的合成

[0525] 在氩气氛下, 将(<sup>Ad</sup>CAAC) CuCl (0.2g, 0.42mmol)、NaO<sup>t</sup>Bu (40mg, 0.42mmol) 和苯胺 (38μL, 39mg, 0.42mmol) 在无水THF中的混合物搅拌过夜。将所有挥发物蒸发。将残余物溶于甲苯中并在氩气下离心。倾析出上清液并真空蒸发, 得到亮橙色固体。产量: 0.21g (0.40mmol, 94%)。

[0526] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ7.53 (t, J=7.8Hz, 1H, 芳族CH), 7.35 (d, J=7.8Hz, 2H, 芳族CH), 6.57 (t, J=8.1Hz, 2H, 间-CH苯胺), 5.96 (t, J=8.1Hz, 1H, 对-CH苯胺), 5.54 (d, J=8.1Hz, 2H, 邻-CH苯胺), 3.61 (d, J=12.1Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.20 (s, 1H, NH), 2.87 (sept, J=6.6Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)), 2.25-1.80 (m, 14H, 金刚烷基), 1.37 (s, 6H C(CH<sub>3</sub>)), 1.32 (d, J=6.6Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)), 1.28 (d, J=6.6Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>))。 <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ254.6 (卡宾C), 159.9 (ipso-C<sub>苯胺</sub>), 145.9 (o-C), 136.4 (ipso-C), 129.5 (p-CH), 128.6 (间-C<sub>苯胺</sub>), 125.2 (m-CH), 115.8 (邻-C<sub>苯胺</sub>), 109.9 (对-C<sub>苯胺</sub>), 78.2 (Cq), 64.9 (Cq), 48.4 (CH<sub>2</sub>), 39.0 (CH<sub>2</sub>), 37.5 (CH), 36.3 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (CH<sub>2</sub>), 29.5, 29.4, 28.5, 27.7, 26.3, 22.9 (CH<sub>3</sub>)。C<sub>33</sub>H<sub>45</sub>N<sub>2</sub>Cu (533.27) 的分析计算值: C, 74.33; H, 8.51; N, 5.25。实测值: C, 74.20; H, 8.61; N, 5.11。

[0527] 实施例10. (<sup>Ad</sup>CAAC) CuNPh<sub>2</sub>的合成

[0528] 按照实施例9所述的步骤, 络合物由作为石灰粉末的(<sup>Ad</sup>CAAC) CuCl (0.2g, 0.42mmol), NaO<sup>t</sup>Bu (40mg, 0.42mmol) 和二苯胺 (71mg, 0.42mmol) 制备。产量: 0.25g (0.41mmol, 98%)。

[0529] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ7.59 (t, J=7.8Hz, 1H, 芳族CH), 7.39 (d, J=7.8Hz, 2H, 芳族CH), 6.83 (t, J=8.1Hz, 4H, 间-CH苯胺), 6.42 (t, J=8.1Hz, 2H, 对-CH苯胺), 6.26 (d, J=8.1Hz, 4H, 邻-CH苯胺), 3.38 (d, J=12.3Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.87 (sept, J=6.9Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)), 2.22-1.68 (m, 14H, 金刚烷基CH和CH<sub>2</sub>), 1.35 (s, 6H C(CH<sub>3</sub>)), 1.32 (d, J=6.9Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)), 1.26 (d, J=6.9Hz, 6H CH(CH<sub>3</sub>))。 <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ253.9 (卡宾C), 156.5 (ipso-C<sub>苯胺</sub>), 145.7 (o-C), 136.3 (ipso-C), 129.8 (p-CH), 128.8 (间-C<sub>苯胺</sub>), 125.5 (m-CH), 121.4 (邻-C<sub>苯胺</sub>), 116.1 (对-C<sub>苯胺</sub>), 78.4 (Cq), 65.1 (Cq), 48.4 (CH<sub>2</sub>), 38.9 (CH<sub>2</sub>), 37.5 (CH), 35.8 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (CH<sub>2</sub>), 29.59, 29.53, 28.2, 27.5, 26.2, 22.9 (CH<sub>3</sub>)。C<sub>39</sub>H<sub>49</sub>N<sub>2</sub>Cu (609.3) 的分析计算值: C, 76.87; H, 8.10; N, 4.60。实测值: C, 76.77; H, 8.23; N, 4.59。

[0530] 实施例11. (<sup>Ad</sup>CAAC) Cu(吡啶酸盐) (CMA2) 的合成

[0531] 按照实施例9所述的步骤, 络合物由(<sup>Ad</sup>CAAC) CuCl (0.2g, 0.42mmol), NaO<sup>t</sup>Bu (40mg, 0.42mmol) 和吡啶 (70mg, 0.42mmol) 制备, 呈黄色粉末。产量: 0.22g (0.36mmol, 86%)。

[0532] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ7.90 (d, J=7.4Hz, 2H, 吡啶CH<sub>4</sub>), 7.72 (t, J=7.8Hz, 1H, 芳族CH), 7.49 (d, J=7.8Hz, 2H, 芳族CH), 7.04 (t, J=7.4Hz, 2H, 吡啶CH<sub>2</sub>), 6.89 (t, J=7.4Hz, 2H, 吡啶CH<sub>3</sub>), 6.33 (d, J=7.4Hz, 2H, 吡啶CH<sub>1</sub>), 3.89 (d, J=12.3Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.97 (sept, J=6.6Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)), 2.33-1.88 (m, 14H, 金刚烷基CH和CH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)),

1.35 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H, CH(CH<sub>3</sub>)), 1.18 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H, CH(CH<sub>3</sub>)). <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  254.1 (C卡宾), 150.3 (ipso-CN唑), 146.1 (o-C), 136.4 (ipso-C), 129.9 (p-CH), 125.6 (m-CH), 124.4 (ipso-C唑), 123.4 (唑CH<sub>2</sub>), 119.2 (唑CH<sub>4</sub>), 115.5 (唑CH<sup>3</sup>), 114.8 (唑CH<sup>1</sup>), 79.1 (Cq), 65.4 (Cq), 48.4 (CH<sub>2</sub>), 38.9 (CH<sub>2</sub>), 37.7 (CH), 36.5 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (CH<sub>2</sub>), 29.64, 29.62, 28.7, 27.5, 26.5, 22.7 (CH<sub>3</sub>). C<sub>39</sub>H<sub>47</sub>N<sub>2</sub>Cu (607.35) 的分析计算值: C, 77.13; H, 7.80; N, 4.61。实测值: C, 77.07; H, 7.89; N, 4.70。

[0533] 图12显示了该络合物的X射线结构(数据在上图12的概述中给出)。

[0534] 实施例12. (<sup>Ad</sup>CAAC) CuNH{3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}的合成

[0535] 按照实施例9所述的步骤, 络合物由(<sup>Ad</sup>CAAC) CuCl (0.2g, 0.42mmol), NaO<sup>t</sup>Bu (40mg, 0.42mmol) 和3,5-双(三氟甲基)苯胺(96mg, 0.42mmol) 制备, 呈黄绿色粉末。产量: 0.25g (0.37mmol, 90%)。

[0536] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  7.49 (t,  $J=7.8\text{Hz}$ , 1H, 芳族CH), 7.32 (d,  $J=7.8$ , 2H, 芳族CH), 6.41 (br s, 1H, p-CH苯胺), 6.18 (br s, 2H, o-CH), 3.63 (s, 1H, NH), 3.53 (d,  $J=12.3\text{Hz}$ , 2H, CH<sub>2</sub>), 2.85 (sept,  $J=6.9\text{Hz}$ , 2H, CH(CH<sub>3</sub>)), 2.25-1.80 (m, 14H, 金刚烷基CH和CH<sub>2</sub>), 1.35 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)), 1.31 (d,  $J=6.9\text{Hz}$ , 6H, CH(CH<sub>3</sub>)), 1.27 (d,  $J=6.9\text{Hz}$ , 6H, CH(CH<sub>3</sub>)). <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  254.1 (卡宾C), 160.6 (ipso-C<sub>苯胺</sub>), 145.4 (ipso-C), 135.8 (对-C), 131.5 (quart, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>=29.2Hz, 间-C<sub>苯胺</sub>), 130.2 (间-C), 125.1 (邻-C), 124.7 (quart, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>=270Hz, CF<sub>3</sub><sub>3苯胺</sub>), 114.8 (邻-C<sub>苯胺</sub>), 102.2 (对-C<sub>苯胺</sub>), 78.60 (Cq), 65.0 (Cq), 48.3 (CH<sub>2</sub>), 38.9 (CH<sub>2</sub>), 37.5 (CH), 36.3 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (CH<sub>2</sub>), 29.5, 29.4, 28.4, 27.6, 26.5, 22.7 (CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F NMR (282MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  -63.19。C<sub>35</sub>H<sub>43</sub>N<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub> (669.26) 的分析计算值: C, 62.81; H, 6.48; N, 4.19。实测值: C, 62.98; H, 6.53; N, 4.31。

[0537] 图13显示酰苯胺络合物(<sup>Ad</sup>CAAC) CuX (其中X=NHPh、NPh<sub>2</sub>、唑酸盐和NH(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>))的发射光谱的比较。

[0538] 实施例13. 络合物的光物理数据

[0539] 根据本发明的络合物提供用于OLED装置的几个优点, 例如在几纳秒至几十微秒范围内的短激发寿命。测定表示性实施例的光物理性质并显示在下表1中。应该指出的是, 一些量子产量是在空气中测量的, 这在一些情况下解释了令人惊讶的低产量。

[0540] 表1



[0541]

络合物	在 THF 中的吸收 /nm( $10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	固态发射		
		$\lambda_{em}(\lambda_{ex})(\text{nm})$	$\tau^a$	$\Phi^b$
$(^{\text{Ad}}\text{CAAC})\text{CuCl}$	290(2.2),365(0.2)	453(300–420)	2.9 ns 22.9 $\mu\text{s}$	0.93
$(^{\text{Ad}}\text{CAAC})\text{CuBr}$	291(7.8),357(0.4)	454(300–420)	3.0ns 20.3 $\mu\text{s}$	0.61
$(^{\text{Ad}}\text{CAAC})\text{CuI}$	298(5.8),352(0.4)	460(300–420)	2.3 ns 10.1 $\mu\text{s}$	0.28
$(^{\text{Ad}}\text{CAAC})\text{CuNCS}$	297(11.7),354(0.4)	429(290–410)	2.7 ns 10.4 $\mu\text{s}$	0.31
$(^{\text{Ad}}\text{CAAC})\text{CuNHPh}$	240(15.6),291(6.5),342 (2.2), 408(sh,1.0)	500(300–470)	10.1 ns 2.0 $\mu\text{s}$	0.11
$(^{\text{Ad}}\text{CAAC})\text{CuNPh}_2$	286(13.9),332(1.5),413 (0.4)	502(300–470)	3.6 ns 5.4 $\mu\text{s}$	0.20
$(^{\text{Ad}}\text{CAAC})\text{Cu}(\text{咔唑})$	235(26.2),273(18),308 (5.2),352(3.9), 372(5.1),390(3.2)	469(300–440)	18.8 ns 1.4 $\mu\text{s}$	0.09
$(^{\text{Ad}}\text{CAAC})\text{CuOPh}$	244(7.5),295(3.1),352 (2.2)	467(300–450)	2.3 ns 9.4 $\mu\text{s}$	0.57
$(^{\text{Ad}}\text{CAAC})\text{CuSPh}$	248(7.3),277(6.9),363 (3.2)	484(300–425)	12.6 ns 5.4 $\mu\text{s}$	0.62
$(^{\text{Ad}}\text{CAAC})\text{CuO}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)$	238(10.6),281(4.4),326 (2.2), 370(sh,0.5)	385(281)	9.3ns 2.4 $\mu\text{s}$	0.22
		460(381)		
$(^{\text{Ad}}\text{CAAC})\text{CuO}(2\text{-}^t\text{Bu-5-MeC}_6\text{H}_3)$	250(12.1),285(6.4),362 (3.8)	465(300–450)	2.1 ns 10.4 $\mu\text{s}$	0.38
$(^{\text{Ad}}\text{CAAC})\text{CuO}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(^t\text{Bu})_2)$	247(7.3),279(4.1),290(3. 8),362(1.6)	466(300–450)	2.4ns 10.7 $\mu\text{s}$	0.57

[0542] <sup>a</sup>在298K下,在 $\lambda_{\text{max}}$ 下测量。<sup>b</sup>固态量子产量。[0543] 实施例14. ( $^{\text{Ad}}\text{CAAC}$ ) Au (咔唑酸盐) (CMA1) 的合成

[0544] 在氩气气氛下,将(CAAC) AuCl (0.2g, 0.33mmol),  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  (33mg, 0.34mmol) 和咔唑 (57mg, 0.33mmol) 在无水THF (20mL) 中的混合物搅拌6小时。将混合物离心并倾析产物的溶液。将所有挥发物真空蒸发,得到灰白色粉末。产量:0.23g (0.31mmol, 94%)。产物通常含有THF作为溶剂化物,并因此在80℃下真空保持2小时以除去溶剂化物分子。

[0545]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ 7.92 (d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 2H, 咔唑 $\text{CH}^4$ ), 7.69 (t,  $J=7.8\text{Hz}$ , 1H, 芳基), 7.46 (d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 2H, 芳基), 7.08 (t,  $J=7.8\text{Hz}$ , 2H, 咔唑 $\text{CH}^2$ ), 6.90 (t,  $J=7.8\text{Hz}$ , 2H, 咔唑 $\text{CH}^3$ ), 6.65 (d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 2H, 咔唑 $\text{CH}^1$ ), 4.34 (d,  $J=13.5\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.92 (sept,  $J=6.6\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.44–1.82 (m, 14H, 金刚烷基CH和 $\text{CH}_2$ ), 1.44 (s, 6H, C( $\text{CH}_3$ )), 1.34 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 12H,  $\text{CHMe}_2$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ 244.6 (C卡宾), 150.0 (ipso-CN咔唑), 146.2 (o-C), 136.7 (ipso-C), 129.9 (p-CH), 125.7 (m-CH), 124.4 (ipso-C咔唑), 123.7 (咔唑 $\text{CH}^2$ ), 119.4 (咔唑 $\text{CH}^4$ ), 116.2 (咔唑 $\text{CH}^3$ ), 114.2 (咔唑 $\text{CH}^1$ ), 77.4 (Cq), 64.5 (Cq), 49.2 ( $\text{CH}_2$ ), 39.4 ( $\text{CH}_2$ ), 37.7 (CH), 35.8 ( $\text{CH}_2$ ), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5, 28.6, 27.8, 26.5, 23.4 ( $\text{CH}_3$ )。  $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{Au}$  (740.76) 的分析计算值:C, 63.23;H, 6.39;N, 3.78。实测值:C, 63.34;H, 6.43;N, 3.71。

[0546] 图14显示了这个络合物的X射线结构(数据在上图14的概述中给出)。

[0547] 实施例15. (<sup>Ad</sup>CAAC) Au (3,6-二-叔丁基咪唑酸盐) (CMA4) 的合成

[0548] 按照实施例14中所述的步骤,络合物由(CAAC) AuCl (0.2g, 0.33mmol), NaO<sup>t</sup>Bu (33mg, 0.34mmol) 和3,6-二叔丁基咪唑(92mg, 0.33mmol) 制备,呈黄色粉末。产量:0.255g (0.33mmol, 91%)。

[0549] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ7.93 (d, J=2.1Hz, 2H, 咪唑CH<sub>4</sub>), 7.69 (t, J=8.0Hz, 1H, 芳族CH), 7.46 (d, J=8.0Hz, 2H, 芳基), 7.15 (dd, J=8.8和2.1Hz, 2H, 咪唑CH<sup>2</sup>), 6.58 (d, J=8.8Hz, 2H, 咪唑CH<sup>1</sup>), 4.34 (d, J=11.8Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.90 (sept, J=7.2Hz, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 2.34-1.87 (m, 14H, 金刚烷基CH和CH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, CMe<sub>2</sub>), 1.39 (s, 18H, <sup>t</sup>Bu), 1.35 (d, J=7.2Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>) 与1.34 (d, J=7.2Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>) 重叠。<sup>13</sup>C NMR (75MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ244.6 (C卡宾), 148.4 (ipso-CN咪唑), 146.1 (o-C), 146.0 (ipso-C), 138.7 (ipso-C<sup>3</sup>咪唑<sup>t</sup>Bu), 136.6 (ipso-C), 129.8 (p-CH), 125.5 (m-CH), 124.0 (ipso-C咪唑), 121.4 (咪唑CH<sup>2</sup>), 115.3 (咪唑CH<sup>4</sup>), 113.3 (咪唑CH<sup>1</sup>), 77.2 (Cq), 64.4 (Cq), 49.1 (CH<sub>2</sub>), 39.3 (CH<sub>2</sub>), 37.5 (CH), 35.7 (CH<sub>2</sub>), 34.7 (C, <sup>t</sup>Bu), 34.6 (CH<sub>2</sub>), 29.49, 28.5, 27.7, 26.4, 23.3 (CH<sub>3</sub>)。C<sub>47</sub>H<sub>63</sub>N<sub>2</sub>Au (852.98) 的分析计算值: C, 66.18; H, 7.44; N, 3.28。实测值: C, 66.27; H, 7.56; N, 3.22。

[0550] 图25b显示了这个络合物的X射线结构(数据在上图25b的概述中给出)。

[0551] 实施例16. (<sup>Ad</sup>CAAC) AuNPh<sub>2</sub> (CMA3) 的合成

[0552] 按照实施例14中所述的步骤,络合物由(CAAC) AuCl (0.2g, 0.33mmol), NaO<sup>t</sup>Bu (33mg, 0.33mmol) 和二苯胺(56mg, 0.33mmol) 制备,呈黄色粉末。产量:0.24g (0.32mmol, 98%)。

[0553] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ7.58 (t, J=7.8Hz, 1H, 芳基), 7.34 (d, J=7.8Hz, 2H, 芳基), 6.87 (t, J=7.2Hz, 4H, m-CH苯胺), 6.60 (d, J=7.2Hz, 4H, o-CH苯胺), 6.46 (t, J=8.1Hz, 2H, p-CH苯胺), 4.05 (d, J=13.8Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.81 (sept, J=6.6Hz, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 2.35-1.74 (m, 14H, 金刚烷基CH和CH<sub>2</sub>), 1.36 (s, 6H CMe<sub>2</sub>), 1.31 (d, J=6.6Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>), 1.30 (d, J=6.6Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>)。<sup>13</sup>C NMR (75MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ242.6 (卡宾C), 155.5 (i-C<sub>酰胺</sub>), 145.7 (o-C), 136.5 (i-C), 129.7 (p-CH), 128.6 (m-C<sub>酰胺</sub>), 125.5 (m-CH), 120.9 (o-C<sub>酰胺</sub>), 116.9 (p-C<sub>酰胺</sub>), 76.8 (Cq), 64.3 (Cq), 49.2 (CH<sub>2</sub>), 39.4 (CH<sub>2</sub>), 37.4 (CH), 35.2 (CH<sub>2</sub>), 34.8 (CH<sub>2</sub>), 29.4, 28.3, 27.7, 26.2, 23.4 (CH<sub>3</sub>)。C<sub>39</sub>H<sub>49</sub>N<sub>2</sub>Au (742.78) 的分析计算值: C, 63.06; H, 6.65; N, 3.77。实测值: C, 63.19; H, 6.71; N, 3.72。

[0554] 图15显示了该络合物的紫外/可视和发射光谱,图25a显示了该络合物的X射线结构(数据在上图25a的概述中给出)。

[0555] 实施例17. (<sup>Ad</sup>CAAC) AuNPh<sub>2</sub>的合成

[0556] 在氩气气氛下,将(<sup>Ad</sup>CAAC) AuCl (0.2g, 0.33mmol), NaO<sup>t</sup>Bu (33mg, 0.33mmol) 和苯胺(30μL, 31mg, 0.33mmol) 在无水THF中的混合物搅拌过夜。将所有挥发物蒸发。将残余物溶于甲苯中并在氩气下离心。倾析上清液并真空蒸发,得到黄色固体。根据<sup>1</sup>H NMR,该络合物以甲苯溶剂化物C<sub>33</sub>H<sub>45</sub>N<sub>2</sub>Au • 0.5C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>获得。为了除去甲苯,将固体溶于2mL无水CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中并用8mL戊烷沉淀。真空除去溶剂混合物,得到纯黄色络合物。产量:0.21g (0.31mmol, 94%)。在形成油状产物的情况下,需要加入戊烷(4mL);然后超声处理悬浮液并在真空中除去挥发物。

[0557]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ 7.53 (t,  $J=7.8\text{Hz}$ , 1H, 芳基), 7.33 (d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 2H, 芳基), 6.65 (t,  $J=8.4\text{Hz}$ , 2H, m-CH苯胺), 6.06 (t,  $J=8.4\text{Hz}$ , 1H, p-CH苯胺), 5.80 (d,  $J=8.4\text{Hz}$ , 2H, o-CH苯胺), 4.04 (d,  $J=11.1\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.63 (s, 1H, NH), 2.84 (sept,  $J=6.6\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.35-1.80 (m, 14H, 金刚烷基), 1.39 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.35 (s, 6H  $\text{CMe}_2$ ), 1.31 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ 244.8 (卡宾C), 159.0 (i- $\text{C}_{\text{苯胺}}$ ), 146.0 (o-C), 136.4 (i-C), 129.4 (p-CH), 128.4 (m- $\text{C}_{\text{苯胺}}$ ), 125.3 (m-CH), 115.4 (o- $\text{C}_{\text{苯胺}}$ ), 111.4 (p- $\text{C}_{\text{苯胺}}$ ), 76.5 (Cq), 64.3 (Cq), 49.1 ( $\text{CH}_2$ ), 39.3 ( $\text{CH}_2$ ), 37.3 (CH), 35.5 ( $\text{CH}_2$ ), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.38, 29.35, 28.3, 27.7, 26.2, 23.3 ( $\text{CH}_3$ )。  $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{Au}$  (666.68) 的分析计算值: C, 59.45; H, 6.80; N, 4.20。实测值: C, 59.63; H, 6.91; N, 4.16。

[0558] 实施例18. ( $^{\text{Ad}}$ CAAC) Au-2,6-二甲基酚盐的合成

[0559] 按照实施例14中所述的步骤, 化合物由  $^{\text{Ad}}$ CAACAuCl (0.182g, 0.30mmol),  $\text{NaO}^{\text{t}}\text{Bu}$  (31mg, 0.32mmol) 和 2,6-二甲基苯酚 (37mg, 0.3mmol) 制备, 呈白色粉末。产量: 0.195g (0.28mmol, 93%)。

[0560]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ 7.47 (t,  $J=7.8\text{Hz}$ , 1H, CH芳族), 7.27 (d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 2H, CH芳族), 6.72 (d,  $J=7.2\text{Hz}$ , 2H, m-CH苯酚), 6.30 (t, 1H, p-CH苯酚), 4.01 (d,  $J=12.6\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.74 (sept,  $J=6.8\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.33-1.72 (m, 14H, 金刚烷基CH和 $\text{CH}_2$ ) 与 1.94 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ 苯酚) 重叠, 1.32 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.30 (d,  $J=6.8\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.28 (d,  $J=6.8\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ 235.3 (卡宾C), 165.5 (ipso- $\text{OC}_{\text{苯酚}}$ ), 145.4 (o-C), 136.4 (ipso-C), 129.9 (对-CH), 127.7 (o- $\text{C}_{\text{苯酚}}$ ), 127.5 (m- $\text{CH}_{\text{苯酚}}$ ), 125.4 (m-CH), 115.6 (p- $\text{CH}_{\text{苯酚}}$ ), 76.7 (Cq), 63.9 (Cq), 48.9 ( $\text{CH}_2$ ), 39.4 ( $\text{CH}_2$ ), 37.4 (CH), 35.3 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 (CH), 29.4, 28.3, 27.7, 26.5, 23.2 ( $\text{CH}_3$ ), 17.3 ( $\text{CH}_3$ 苯酚)。  $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{NAuO}$  (695.72) 的分析计算值: C, 60.42; H, 6.95; N, 2.01。实测值: C, 60.59; H, 7.03; N, 2.08。

[0561] 实施例19. ( $^{\text{Ad}}$ CAAC) Au (3,7-二硝基吩噻嗪) 的合成

[0562] 根据针对 ( $^{\text{Ad}}$ CAAC) Au (唑啉酸盐) (实施例14) 所述的步骤, 络合物由 ( $^{\text{Ad}}$ CAAC) AuCl (0.2g, 0.33mmol),  $\text{NaO}^{\text{t}}\text{Bu}$  (33mg, 0.33mmol) 和 10-H-3,7-二硝基吩噻嗪 (95.2mg, 0.33mmol) 制得, 呈暗红色粉末。产量: 0.275g (0.32mmol, 97%)。

[0563]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ 7.67 (t,  $J=7.9\text{Hz}$ , 1H, 芳基), 7.47 (d,  $J=2.1\text{Hz}$ , 2H, 吩噻嗪 $\text{CH}_4$ ), 7.43 (dd,  $J=9.0$ 和 $2.1\text{Hz}$ , 2H, 吩噻嗪 $\text{CH}_2$ ) 与 7.40 (d,  $J=7.9\text{Hz}$ , 2H, 芳基) 重叠, 6.15 (d,  $J=9.0\text{Hz}$ , 2H, 吩噻嗪 $\text{CH}_1$ ), 3.85 (d,  $J=12.8\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.82 (sept,  $J=6.6\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.42-1.81 (m, 14H, 金刚烷基CH和 $\text{CH}_2$ ), 1.41 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.33 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 12H,  $\text{CHMe}_2$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ 240.1 (C卡宾), 156.6 (ipso-CN吩噻嗪), 145.7 (o-C), 141.6 (ipso- $\text{C}^3\text{-NO}_2$ 吩噻嗪), 136.1 (ipso-C), 130.3 (p-CH), 125.9 (m-CH), 124.1 (吩噻嗪 $\text{CH}^2$ ), 121.9 (吩噻嗪 $\text{CH}^4$ ), 120.7 (ipso-CS吩噻嗪), 118.8 (吩噻嗪 $\text{CH}^1$ ), 78.0 (Cq), 64.4 (Cq), 48.7 ( $\text{CH}_2$ ), 39.1 ( $\text{CH}_2$ ), 37.4 (CH), 35.3 ( $\text{CH}_2$ ), 34.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5, 29.4, 28.1, 27.4, 26.4, 23.3 ( $\text{CH}_3$ )。  $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{AuSO}_4$  (862.82) 的分析计算值: C, 54.29; H, 5.26; N, 6.49。实测值: C, 54.43; H, 5.34; N, 6.52。

[0564] 实施例20. ( $^{\text{Ad}}$ CAAC) Au (N-甲基吩噻嗪) 的合成

[0565] 根据针对 ( $^{\text{Ad}}$ CAAC) Au (唑啉酸盐) (实施例14) 所述的步骤, 络合物由 ( $^{\text{Ad}}$ CAAC) AuCl (0.2g, 0.33mmol),  $\text{NaO}^{\text{t}}\text{Bu}$  (33mg, 0.33mmol) 和 10-H-N-甲基吩噻嗪 (65mg, 0.33mmol) 制备, 呈

深紫色粉末。产量:0.222g (0.29mmol, 87%)。

[0566]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$ 7.52 (t,  $J=7.6\text{Hz}$ , 1H, 芳基), 7.35 (d,  $J=7.6\text{Hz}$ , 2H, 芳基), 6.01-5.90 (m, 吩噻 $\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_2$ ), 5.77 (dd,  $J=7.3$ 和 $1.4\text{Hz}$ , 2H, 吩噻 $\text{CH}_4$ ), 5.58 (dd,  $J=7.3$ 和 $1.4\text{Hz}$ , 2H, 吩噻 $\text{CH}_1$ ), 4.09 (d,  $J=12.3\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.88 (sept,  $J=6.6\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.60 (s, 3H, NMe), 2.44-1.79 (m, 14H, 金刚烷基CH和 $\text{CH}_2$ ), 1.38 (s, 6H, C( $\text{CH}_3$ )), 1.36 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.30 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$ 242.9 (C卡宾), 147.5 (ipso-CN吩噻), 146.0 (o-C), 140.0 (ipso-CNMe吩噻), 136.6 (ipso-C), 130.0 (p-CH), 125.8 (m-CH), 120.6 (吩噻CH), 117.9 (吩噻CH), 114.9 (吩噻 $\text{CH}^1$ ), 109.5 (吩噻 $\text{CH}^4$ ), 77.2 (Cq), 64.6 (Cq), 49.0 ( $\text{CH}_2$ ), 39.8 ( $\text{CH}_2$ ), 37.8 (CH), 35.4 ( $\text{CH}_2$ ), 35.1 ( $\text{CH}_2$ ), 31.3 (NMe), 29.7, 29.1, 28.7, 28.3, 26.3, 23.4 ( $\text{CH}_3$ )。  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_3\text{Au}$  (769.81) 的分析计算值: C, 62.41; H, 6.55; N, 5.46。实测值: C, 62.61; H, 6.70; N, 5.56。

[0567] 实施例21. ( $^{Ad}\text{CAAC}$ ) Au (恶噻) 的合成

[0568] 根据针对 ( $^{Ad}\text{CAAC}$ ) Au (唑啉酸盐) (实施例14) 所述的步骤, 络合物由 ( $^{Ad}\text{CAAC}$ ) AuCl (0.2g, 0.33mmol),  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  (33mg, 0.33mmol) 和恶噻 (61.5mg, 0.33mmol) 制备, 呈红色粉末。产量: 0.229g (0.30mmol, 91%)。

[0569]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ 7.55 (t,  $J=7.9\text{Hz}$ , 1H, 芳基), 7.34 (d,  $J=7.9\text{Hz}$ , 2H, 芳基), 6.24 (t,  $J=7.6\text{Hz}$ , 2H, 恶噻 $\text{CH}^2$ ), 6.19-6.11 (m, 4H, 恶噻 $\text{CH}^3$ 和 $\text{CH}^4$ ), 5.71 (d,  $J=7.6\text{Hz}$ , 2H, 恶噻 $\text{CH}_1$ ), 4.01 (d,  $J=12.8\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.82 (sept,  $J=6.6\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.37-1.81 (m, 14H, 金刚烷基CH和 $\text{CH}_2$ ), 1.36 (s, 6H, C( $\text{CH}_3$ )) 与 1.35 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ ) 重叠, 1.31 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ 242.3 (C卡宾), 146.1 (ipso-CN恶噻), 145.7 (o-C), 142.8 (ipso-CO恶噻), 136.1 (ipso-C), 129.7 (p-CH), 125.5 (m-CH), 122.9 (恶噻 $\text{CH}^2$ ), 117.4 (恶噻 $\text{CH}^1$ ), 116.6 (恶噻CH), 114.0 (恶噻CH), 77.2 (Cq), 64.4 (Cq), 49.0 ( $\text{CH}_2$ ), 39.3 ( $\text{CH}_2$ ), 37.5 (CH), 35.2 ( $\text{CH}_2$ ), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.46, 29.43, 28.2, 27.6, 26.3, 23.3 ( $\text{CH}_3$ )。  $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{AuO}$  (756.76) 的分析计算值: C, 61.90; H, 6.26; N, 3.70。实测值: C, 62.08; H, 6.35; N, 3.76。

[0570] 实施例22. ( $^{Ad}\text{CAAC}$ ) Cu (恶噻) 的合成

[0571] 根据针对 ( $^{Ad}\text{CAAC}$ ) Au (唑啉酸盐) (实施例14) 所述的步骤, 络合物由 ( $^{Ad}\text{CAAC}$ ) CuCl (0.2g, 0.42mmol),  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  (40mg, 0.42mmol) 和二苯胺 (77mg, 0.42mmol) 制备, 呈橙色粉末。产量: 0.248g (0.40mmol, 95%)。

[0572]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ 7.54 (t,  $J=7.9\text{Hz}$ , 1H, 芳基), 7.35 (d,  $J=7.9\text{Hz}$ , 2H, 芳基), 6.20 (t,  $J=7.6\text{Hz}$ , 2H, 恶噻 $\text{CH}^2$ ), 6.15-6.06 (m, 4H, 恶噻 $\text{CH}^3$ 和 $\text{CH}^4$ ), 5.23 (d,  $J=7.6\text{Hz}$ , 2H, 恶噻 $\text{CH}_1$ ), 3.46 (d,  $J=12.8\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.86 (sept,  $J=6.6\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.26-1.80 (m, 14H, 金刚烷基CH和 $\text{CH}_2$ ), 1.35 (s, 6H, C( $\text{CH}_3$ )), 1.31 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.22 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ 252.8 (C卡宾), 146.1 (ipso-CN恶噻), 145.2 (o-C), 143.8 (ipso-CO恶噻), 135.6 (ipso-C), 129.6 (p-CH), 125.1 (m-CH), 123.0 (恶噻 $\text{CH}^2$ ), 117.0 (恶噻 $\text{CH}^1$ ), 116.3 (恶噻CH), 113.4 (恶噻CH), 78.4 (Cq), 65.0 (Cq), 48.0 ( $\text{CH}_2$ ), 38.5 ( $\text{CH}_2$ ), 37.2 (CH), 35.5 ( $\text{CH}_2$ ), 34.1 ( $\text{CH}_2$ ), 29.1, 27.9, 27.1, 26.1, 22.4 ( $\text{CH}_3$ )。  $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{CuO}$  (623.34) 的分析计算值: C, 75.15; H, 7.60; N, 4.49。实测值: C, 75.23; H, 7.65; N, 4.45。

[0573] 实施例23. ( $^{Ad}\text{CAAC}$ ) Au (吡啶酮) 的合成

[0574] 根据针对 (<sup>Ad</sup>CAAC) Au (咔唑酸盐) (实施例14) 所述的步骤, 络合物由 (<sup>Ad</sup>CAAC) AuCl (0.2g, 0.33mmol), NaO<sup>t</sup>Bu (33mg, 0.33mmol) 和吡啶酮 (64.3mg, 0.33mmol) 制备, 呈黄色粉末。产量: 0.235g (0.31mmol, 94%)。

[0575] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8.33 (d, J=7.3Hz, 2H, 吡啶酮CH<sup>4</sup>), 7.72 (t, J=7.7Hz, 1H, 芳基), 7.46 (d, J=7.7Hz, 2H, 芳基), 7.27 (t, J=7.3Hz, 2H, 吡啶酮CH<sup>2</sup>), 7.15 (d, J=7.3Hz, 2H, 吡啶酮CH<sup>1</sup>), 7.00 (t, J=7.3Hz, 2H, 吡啶酮CH<sup>3</sup>), 4.19 (d, J=12.2Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.87 (sept, J=6.6Hz, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 2.13-1.86 (m, 14H, 金刚烷基CH和CH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)), 1.33 (d, J=6.6Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>), 1.29 (d, J=6.6Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 241.2 (C卡宾), 177.6 (C=O), 150.5 (ipso-CN吡啶酮), 145.7 (o-C), 135.9 (ipso-C), 131.0 (吡啶酮CH<sup>2</sup>), 130.3 (p-CH), 126.3 (吡啶酮CH<sup>4</sup>), 125.8 (m-CH), 123.5 (吡啶酮CH<sup>1</sup>), 123.3 (吡啶酮ipso-C), 119.2 (吡啶酮CH<sup>3</sup>), 77.9 (Cq), 64.7 (Cq), 48.9 (CH<sub>2</sub>), 39.3 (CH<sub>2</sub>), 37.5 (CH), 35.1 (CH<sub>2</sub>), 34.7 (CH<sub>2</sub>), 29.55, 29.50, 28.3, 27.5, 26.3, 23.3 (CH<sub>3</sub>)。 C<sub>40</sub>H<sub>47</sub>N<sub>2</sub>AuO (768.77) 的分析计算值: C, 62.49; H, 6.16; N, 3.64。实测值: C, 62.58; H, 6.23; N, 3.69。

[0576] 实施例24. (<sup>Ad</sup>CAAC) Cu (吡啶酮) 的合成

[0577] 根据针对 (<sup>Ad</sup>CAAC) Au (咔唑酸盐) (实施例14) 所述的步骤, 络合物由 (<sup>Ad</sup>CAAC) CuCl (0.2g, 0.42mmol), NaO<sup>t</sup>Bu (40mg, 0.42mmol) 和吡啶酮 (82mg, 0.42mmol) 制备, 呈黄色粉末。产量: 0.248g (0.39mmol, 93%)。

[0578] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8.30 (d, J=8.5Hz, 2H, 吡啶酮CH<sup>4</sup>), 7.69 (t, J=7.7Hz, 1H, 芳基), 7.47 (d, J=7.7Hz, 2H, 芳基), 7.21 (t, J=7.3Hz, 2H, 吡啶酮CH<sup>2</sup>), 6.96 (d, J=7.3Hz, 2H, 吡啶酮CH<sup>1</sup>), 6.68 (t, J=7.3Hz, 2H, 吡啶酮CH<sup>3</sup>), 3.61 (d, J=12.2Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.94 (sept, J=6.6Hz, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 2.23-1.81 (m, 14H, 金刚烷基CH和CH<sub>2</sub>), 1.41 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)), 1.34 (d, J=6.6Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>), 1.16 (d, J=6.6Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 252.5 (C卡宾), 177.6 (C=O), 151.0 (ipso-CN吡啶酮), 145.6 (o-C), 135.9 (ipso-C), 131.1 (吡啶酮CH<sup>2</sup>), 130.7 (p-CH), 126.4 (吡啶酮CH<sup>4</sup>), 125.8 (m-CH), 124.4 (吡啶酮CH<sup>1</sup>), 123.0 (吡啶酮ipso-C), 118.9 (吡啶酮CH<sup>3</sup>), 79.6 (Cq), 65.9 (Cq), 48.3 (CH<sub>2</sub>), 39.8 (CH<sub>2</sub>), 37.6 (CH), 36.0 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (CH<sub>2</sub>), 29.6, 29.5, 28.3, 27.3, 26.6, 22.8 (CH<sub>3</sub>)。 C<sub>40</sub>H<sub>47</sub>N<sub>2</sub>CuO (635.35) 的分析计算值: C, 75.62; H, 7.46; N, 4.41。实测值: C, 75.79; H, 7.54; N, 4.48。

[0579] 实施例25. (<sup>Ad</sup>CAAC) Au (10, 11-二氢二苯并[b, f]氮杂) 的合成

[0580] 根据针对 (<sup>Ad</sup>CAAC) Au (咔唑酸盐) (实施例14) 所述的步骤, 络合物由 (<sup>Ad</sup>CAAC) AuCl (0.2g, 0.33mmol), NaO<sup>t</sup>Bu (33mg, 0.33mmol) 和10, 11-二氢-5H-二苯并[b, f]氮杂 (64.3mg, 0.33mmol) 制备, 呈橙色粉末。产量: 0.230g (0.30mmol, 91%)。

[0581] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.53 (t, J=7.6Hz, 1H, 芳基), 7.30 (d, J=7.6Hz, 2H, 芳基), 6.75 (d, J=7.4Hz, 2H, 氮杂CH<sup>4</sup>), 6.69 (d, J=7.4Hz, 2H, 氮杂CH<sup>1</sup>), 6.62 (t, J=7.4Hz, 2H, 氮杂CH<sup>3</sup>), 6.43 (t, J=7.4Hz, 2H, 氮杂CH<sup>2</sup>), 3.95 (d, J=13.2Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.89 (s, 4H, CH<sub>2</sub>氮杂), 2.83 (sept, J=6.6Hz, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 2.14-1.69 (m, 14H, 金刚烷基CH和CH<sub>2</sub>), 1.36 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)), 1.34 (d, J=6.6Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>), 1.30 (d, J=6.6Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 242.3 (C卡宾), 153.9 (ipso-CN氮杂), 145.4 (o-C), 136.4 (ipso-C), 129.8 (p-CH), 129.5 (氮杂CH<sup>4</sup>), 127.0 (氮杂ipso-C), 125.7 (氮杂CH<sup>3</sup>), 125.4 (m-CH), 124.5 (氮杂CH<sup>1</sup>), 116.7 (氮杂CH<sup>2</sup>), 76.6 (Cq), 64.1 (Cq), 48.8 (CH<sub>2</sub>), 39.3 (CH<sub>2</sub>), 37.2 (CH), 36.4 (CH<sub>2</sub>), 35.0

(CH<sub>2</sub>), 34.8 (氮杂CH<sub>2</sub>), 29.3, 28.0, 27.6, 26.0, 23.4 (CH<sub>3</sub>)。C<sub>41</sub>H<sub>51</sub>N<sub>2</sub>Au (768.82) 的分析计算值: C, 64.05; H, 6.69; N, 3.64。实测值: C, 64.27; H, 6.83; N, 3.51。

[0582] 实施例26. (<sup>Ad</sup>CAAC) Cu (10,11-二氢二苯并[b,f]氮杂)的合成

[0583] 根据针对(<sup>Ad</sup>CAAC) Au (咔唑酸盐) (实施例14)所述的步骤,络合物由(<sup>Ad</sup>CAAC) CuCl (0.2g, 0.42mmol), NaO<sup>t</sup>Bu (40mg, 0.42mmol) 和10,11-二氢-5H-二苯并[b,f]氮杂 (82mg, 0.42mmol) 制备,呈橙色粉末。产量: 0.240g (0.38mmol, 90%)。

[0584] <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.45 (t, J=7.6Hz, 1H, 芳基), 7.29 (d, J=7.6Hz, 2H, 芳基), 7.07-7.01 (m, 4H, 氮杂), 6.77-6.72 (m, 4H, 氮杂), 3.57 (d, J=13.2Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.05 (s, 4H, CH<sub>2</sub>氮杂), 2.80 (sept, J=6.6Hz, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 2.22-1.77 (m, 14H, 金刚烷基CH和CH<sub>2</sub>), 1.32 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)), 1.29 (d, J=6.6Hz, 12H, CHMe<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 252.9 (C卡宾), 145.0 (o-C), 142.5 (ipso-CN氮杂), 135.4 (ipso-C), 130.5 (氮杂CH), 129.4 (p-CH), 128.6 (氮杂ipso-C), 126.7 (m-CH), 124.7 (氮杂CH), 119.2 (氮杂CH), 117.8 (氮杂CH), 78.4 (Cq), 64.5 (Cq), 47.8 (CH<sub>2</sub>), 38.6 (CH<sub>2</sub>), 37.1 (CH), 35.7 (CH<sub>2</sub>), 34.9 (CH<sub>2</sub>), 34.1 (氮杂CH<sub>2</sub>), 29.1, 29.0, 28.0, 27.2, 26.6, 22.2 (CH<sub>3</sub>)。C<sub>41</sub>H<sub>51</sub>N<sub>2</sub>Cu (635.40) 的分析计算值: C, 77.50; H, 8.09; N, 4.41。实测值: C, 77.62; H, 8.16; N, 4.50。

[0585] 实施例27. 光致发光光谱

[0586] 测量实施例19、20、21、23和25的化合物的光致发光光谱(固态, 298K), 并且由这些化合物提供的发射颜色的范围显示在图27中。

[0587] 实施例28. OLEDs的性能和相关的光物理数据

[0588] 图18、23和24中显示了基于CMA1-4的OLED装置的性能。在该实施例中, 使用了玻璃/ITO/PEDOT:PSS/TFB/PVK:CMA/BPhen/LiF/Al的多层装置结构。这些层的功能可参照图1所示的OLED结构来描述。PVK和CMA共混物形成发射区。PEDOT:PSS和TFB层形成空穴传输层。电子注入层由BPhen和LiF组成。Al是阴极材料。

[0589] ITO=氧化铟锡

[0590] PEDOT:PSS=聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(Clevios P VP Al 4083)

[0591] TFB=聚(9,9-二辛基-芴-共-N-4-丁基苯基-二苯胺)(Cambridge Display Technology)

[0592] PVK=聚(9-N-乙基基咔唑)(PVK)(Sigma-Aldrich)

[0593] “CMA”=CAAC金属酰胺(CMA命名为CMA1、CMA2、CMA3和CMA4, 其结构显示在图19b中)

[0594] BPhen=红菲绕啉(97%, Sigma-Aldrich)

[0595] LiF=氟化锂(99.99%, Sigma-Aldrich)

[0596] Al=铝。

[0597] 图16显示了通过时间相关单个光子计数(TCSPC)测量的(AdCAAC) Au (咔唑酸盐)(CMA1)的光致发光(PL)衰减数据。(a) 室温光致发光(PL)衰减动力学(插图: 0-5ns数据)。(b) 三种不同温度下的PL衰减曲线(插图: 0-5ns数据)。请注意, 低温下慢发射的贡献是通过激发脉冲的2.5MHz重复率人为地增强。

[0598] 图17显示了通过电门控强化电荷耦合装置(CCD)测量的(AdCAAC) Au (咔唑酸盐)

(CMA1)的温度相关光致发光衰减数据。

[0599] 图18a显示包括(AdCAAC)金属咔唑酸盐CMA络合物的OLED中的外量子效率作为电流密度的函数。

[0600] 实施例29.进一步的研究

[0601] 在该实施例中提到的称为8至25和S1至S14的参考文献列于实施例的最后。

[0602] 有关OLED发展的背景信息,请参阅例如参考文献1至7。分子旋转已引起了因其应用于生物和分子纳米机器而引起大量关注<sup>8</sup>,并且可以通过引入化学<sup>9</sup>,热<sup>10, 11</sup>,光<sup>10, 12</sup>和电<sup>12</sup>能量来控制。在这个实施例中,我们显示了旋转灵活性也可以通过允许每个自旋态通过不同的交换相互作用弛豫到不同的旋转几何中,用来打破OLED中单线和三线激发的几何等效。几乎所有的有机材料都响应于带电激发和中性激发而进行某些几何重组,从而导致熟知的极化电荷载体行为和大幅度的斯托克斯发射位移。在旋转柔性络合物中,这种弛豫可以是极端的,使得几何弛豫单线态的能量低于弛豫三线态。这种自旋态能量的正常排序的反转导致从三线态激子向较低位单线态的有效下转换,其可以随后发射。我们将这过程称为“旋转访问自旋态反转”(RASI, rotationally accessed spin-state inversion)。图19a显示了RASI过程的示意图。

[0603] 我们设计并合成了基于CAAC-M-酰胺(CMA)的2-配位环状(烷基)(氨基)-卡宾(CAAC)化合物,其中M为Cu或Au。(CAAC)AuCz(CMA1)及其结构类似物,(CAAC)CuCz(CMA2),(CAAC)AuNPh<sub>2</sub>(CMA3)和(CAAC)AuDTBCz(CMA4)显示在图19b中(Cz=咔唑阴离子,DTBCz=3,6-二叔丁基咔唑阴离子)。实施例11、14、15和16中描述了合成步骤。图26显示了CMA1和CMA2的循环伏安图。络合物CMA1至CMA4可溶于一系列有机溶剂中,在溶液中不发生配体重排反应,并且对>270℃是热稳定的,如表2所示:

[0604] 表2:通过热重分析(TGA)分析CMA1-4的分解温度。

	化合物	T <sub>d</sub> (°C)
	CMA1	334
	CMA2	303
[0606]	CMA3	271
	CMA4	336

[0607] 利用密度泛函理论(DFT)和时间相关密度泛函理论(TD-DFT),对分子几何结构进行优化,计算CMA1-4的激发态能量。对于CMA1(图19c和19d),基态S<sub>0</sub>和弛豫三线态T<sub>1</sub>对应于卡宾和咔唑配体共平面的几何结构,而弛豫单线态S<sub>1</sub>对应于咔唑配体旋转90°的几何结构。T<sub>1</sub>弛豫态(2.44eV)的能量高于S<sub>1</sub>弛豫态(2.11eV),导致 $\Delta E_{ST} = -0.33\text{eV}$ 的S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>能隙。激发单线态受到共平面几何结构的限制,我们称为S<sub>1</sub>\*,位于2.63eV,遵循常规激发自旋态能量布置,正如Hund规则所预期的那样。表3中显示了CMA2-4的类似计算结果:

[0608] 表3:对于CMA1-4,激发态能量和振子强度相对于S<sub>0</sub>的TD-DFT计算。振子强度以CMA1的S<sub>1</sub>\*归一化。

	化合物	$S_1$ (弛豫) (eV)	$T_1$ (弛豫) (eV)	$S_1-T_1$ (eV)	$S_1^*$ (共平面) (eV)	振子强度( $S_1$ )	振子强度( $S_1^*$ )
[0609]	<b>CMA1</b>	2.11	2.44	-0.33	2.63	0.001	1.000
	<b>CMA2</b>	2.05	2.39	-0.34	2.49	0.006	0.629
	<b>CMA3</b>	1.81	2.05	-0.24	2.47	0.003	0.967
	<b>CMA4</b>	1.99	2.29	-0.30	2.53	0.001	1.191

[0610] 以及在图20中。将此与3配位Cu(I)化合物对比,其中旋转自由度不会导致自旋态反转<sup>13</sup>。CMA1中 $S_0 \rightarrow S_1^*$ 跃迁的计算振子强度比完全弛豫几何结构中 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁的振子强度高出三个数量级。因此,最低的强光学吸收主要来自 $S_0$ 到 $S_1^*$ ,而发射发生于 $S_1^*$ 和 $S_1$ 。

[0611] 如卡宾金属卤化物化合物中观察到的,CMA1-4的固体膜是光致发光的<sup>14</sup>。CMA1的旋涂膜的吸收光谱在约450nm处开始(图21a),与DFT计算非常一致。为了解这类化合物的发射机理,我们研究了脉冲激光激发下旋涂薄膜的PL光谱和动力学。如下面进一步讨论的,所有化合物对于PL衰减表现出快速分量,其寿命为约1ns(见图16)且其寿命与温度强烈相关的慢速分量。

[0612] CMA1在300K下在ns- $\mu$ s时间尺度上的时间分辨PL光谱(图21b)显示PL峰位置从早期时间(0-2ns)的约500nm红移到2 $\mu$ s的约540nm。因此,早期时间的发射物质与晚期时间的发射物质在光谱上不同,与热激活延迟荧光(TADF)化合物的行为相反<sup>5</sup>。

[0613] 红移慢速分量的寿命从4K处的约5 $\mu$ s减少到300K处的约350ns(图21c),同时其强度增加,导致总PL强度随温度增加(图21d)。这与磷光化合物如Ir(ppy)<sub>3</sub><sup>15</sup>相反,对于该磷光化合物,PL强度对温度不敏感并且没有观察到快速发射。

[0614] 遵循平面几何结构中的Kasha规则,我们将快速发射分配给从 $S_1^*$ 到 $S_0$ 的转换。激发可以在稍后时间探索低能量几何结构。我们将慢发射分配给 $S_1$ 到 $S_0$ 转换。通过比较4K处的快速发射能量(约2.6eV)和300K处的慢发射能量(约2.3eV)(图21e),我们估计 $S_1^*-S_1$ 偏移的下限为 $\sim 0.3$ eV,与TD-DFT预测值(0.5eV)相当一致。

[0615] 通过金属-酰胺键的旋转降低激子能量与分子的旋转刚度相反。对于咔唑基团的完整旋转,使用DFT作为 $S_0$ 基态,CMA1计算为143meV,相当于可自由旋转的碳-碳单键<sup>16</sup>。根据图21c所示的PL数据,我们计算出固体膜中慢发射的活化能( $E_A$ )要低得多。图21f显示了CMA1的阿雷尼厄斯曲线,给出了室温下可达到的45meV的 $E_A$ 。CMA2-4的计算活化能非常相似,如图22所示。

[0616] 我们注意到,我们在这些材料中看不到强烈的磷光。我们认为这是因为最低三线态位于旋转几何结构的单线态能量之上。对于CMA1,计算的三线态位于2.44eV,在2.6eV的平面几何结构单线态与2.3eV的旋转几何结构之间,这由PL测量值估计。在非常低的温度下,慢发射寿命饱和并且其峰值波长位于室温快速与慢速光谱之间(图21e),因此我们将该发射分配给残余的弱磷光。

[0617] 基于分子旋转的OLED(ROLED)的性能如图23a所示。所用材料的能级如图23b所示。表4中显示了CMA1-4的HOMO/LUMO能量:

[0618] 表4:化合物的表观电极电位。表观电极电位(不可逆的 $E_{1/2}$ 和可逆过程(\*)的 $E'$ 相对于FeCp<sub>2</sub>),起始电位( $E$ 相对于FeCp<sub>2</sub>),在MeCN溶液(0.14mM)中所研究络合物所显示的氧化



还原变化的 $E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}$  (eV) 和带隙值 ( $E_g$ , eV), 在  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  下测量的支持电解质  $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  ( $0.13 \text{ mol dm}^{-3}$ )。  $E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{onset ox Fc/Fc}^+} + 5.39) \text{ eV}$ , 基于第一氧化电位以及  $E_{\text{LUMO}} = - (E_{\text{onset red Fc/Fc}^+} + 5.39) \text{ eV}$ , 基于第一还原电位。

化合物	还原(V)		$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	氧化(V)			$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_g$ (eV)
	$E_{\text{M(1)/M(0)}}$	$E_{\text{onset red}}$		$E_{\text{第一}}$	$E_{\text{onset ox}}$	$E_{\text{第二}}$		
[0619] CMA1	-2.68*	-2.60	-2.79	+0.26	+0.22	+0.77	-5.61	2.82
CMA2	-2.84*	-2.73	-2.66	+0.12	+0.07	+0.71	-5.46	2.80
CMA3	-2.78*	-2.69	-2.70	-0.13	-0.17	+0.49	-5.22	2.52
CMA4	-2.86*	-2.78	-2.61	+0.13	+0.08	+0.65	-5.47	2.86

[0620] 如实施例28中所述, 将TFB<sup>17</sup>沉积在PEDOT:PSS上以形成空穴传输层, 而分散在宽带隙聚合物基质PVK<sup>4,18</sup>中的CMA1-4用作发射层, 然后是BPhen/LiF电子注入层。

[0621] 最佳ROLED的电致发光 (EL) 光谱和外量子效率 (EQE) 显示在图18、23c、24a和24b以及表5中:

[0622] 表5: ROLED性能总结 (最佳装置)。显示了不同亮度 ( $100 \text{ cd m}^{-2}$  和  $1000 \text{ cd m}^{-2}$ ) 下的效率值。

发射器	接通电压 (V)	EQE(%)	电流效率 ( $\text{cd A}^{-1}$ )	功率效率 ( $\text{lm W}^{-1}$ )	最大亮度 ( $\text{cd m}^{-2}$ )
		Max/100/1000 $\text{cd m}^{-2}$	Max/100/1000 $\text{cd m}^{-2}$	Max/100/1000 $\text{cd m}^{-2}$	
[0623] CMA1	2.6	26.3/26.1/25.2	76.3/75.8/73.0	62.7/50.0/37.0	44700
CMA2	3.4	9.7/8.9/9.2	30.4/28.0/29.0	11.8/11.7/9.3	7790
CMA3	3.0	17.9/17.3/15.5	45.2/43.7/39.1	33.6/25.0/17.0	39540
CMA4	2.6	27.5/26.6/24.5	87.1/84.5/77.9	75.1/50.2/35.5	64700

[0624] 装置的角度发射曲线显示朗伯发射 (图24c), 如同对于没有微腔输出耦合的OLED为典型的情况<sup>19</sup>, 并且允许从轴上辐照精确估计EQE。与此相一致, 该装置的国际照明委员会 (CIE) 色坐标显示与EQE没有可观察的变化 (图24d和24e)。图23d显示了使用CMA4的135个ROLEDs的最大EQE直方图, 该CMA4产生最高效的装置。性能度量汇总在上表2中。在实际亮度 ( $100$  和  $1000 \text{ cd m}^{-2}$ ) 下, 最佳装置的EQE高于25%, 高于最佳溶液处理的LED<sup>7,20</sup>而没有增强光学输出耦合, 而我们最佳装置的峰值EQE达到了27.5%。

[0625] 这些LEDs不包含增强输出耦合效率超出了平面OLED<sup>5,7,19</sup>预期的20-30%范围的特性, 为最佳ROLEDs (基于CMA1和4) 提供了接近于1 (80-100%) 的内量子效率。时间分辨EL测量结果证实, 100%的发射通过亚微秒慢发射通道发生 (图23e和23f)。没有快速 (ns) 分量, 其通常会区分成双单线态和三线态<sup>21,22</sup>。EL光谱通常对应于最低能量激发态, 因为重组将优先在这些位点发生。稳态EL光谱与最低能量PL非常一致 (图23e)。总之, 这些意味着所有的激子, 不管初始自旋如何, 都有助于这些材料的发光, 并且这种发射主要通过最低能量旋转单线态 (300K) 发生, 这与在该几何结构中将 $T_1$ 能量提高的计算一致。电致发光的寿命随着

电流密度的增加而降低,这可能表示有害的双分子相互作用<sup>23</sup>。鉴于高电流下的效率下降相对较慢,这也可能是焦耳加热增加排放速率的效应。目前,难以分开这些效应,但很明显在高电流密度下性能有改善的余地。

[0626] 我们认为,这种高效装置性能所需的快速系统间跨越 (ISC) 是在交换能量接近于零的旋转配置下实现的。这允许自旋轨道耦合,这对于激发态波函数占据Cu或Au位的这些系统而言相对较强,以有效地混合两个自旋态。因此,我们测量的活化能可能对应于分子的部分旋转,足以允许自旋状态之间的快速转换。但是,我们不能排除激子迁移的贡献。

[0627] 总之,我们表明了,利用一类新材料来收集通常非发射三线态激子能量的高性能 OLEDs。分子旋转所允许的激发单线态和三线态的通常顺序的反转提供了一种驱动激发到最低能量单线态的机制,在那里它们可以有效地发射。自旋态反转为有机光电子学的设计开辟了新的途径。例如,对于实现电泵有机激光而言,非常希望从三线态到单线态的自发下转换。利用热能和电磁能调节发射分子的旋转运动的可能性可以允许本发明用于光电子纳米机器的开发。

[0628] 实施例29中使用的方法:

[0629] 时间相关单个光子计数 (TCSPC) 测量

[0630] 将用于TCSPC研究的固态样品从无水四氢呋喃溶液 (10mg/mL) 旋涂到预先清洁的石英衬底上。将样品置于高真空下15分钟以除去溶剂。使用脉冲宽度<200ps的407nm脉冲激光以2.5MHz的重复频率对样品进行光激发。光致发光由Si基单个光子雪崩光电二极管检测。仪器响应函数的寿命为约200ps。使用420nm长通滤波器来筛选光路中的任何散射激光信号。

[0631] 低温时间分辨光致发光测量

[0632] 固态样品的制备与TCSPC测量相同。时间分辨的PL光谱使用连接到校准光栅光谱仪 (Andor SR303i) 的电门控增强CCD (ICCD) 照相机 (Andor iStar DH740CCI-010) 记录。由Ti:蓝宝石激光系统 (Spectra Physics Solstice) 的基本输出 (脉冲能量=1.55eV, 脉冲宽度=80fs) 通过BBO晶体中的二次谐波产生 (SHG) 产生的飞秒激光脉冲提供光激发。来自激光脉冲的光子具有400nm的波长。使用420nm长通滤波器防止散射激光信号进入照相机。通过相对于激发脉冲步进ICCD门延迟来获得PL发射的时间演变。ICCD的最小栅极宽度为约2.5ns。样品的冷却由液氮提供,并且样品的温度使用温度控制的低温恒温器来调节。

[0633] 为了计算活化能,我们假设缓慢的PL过程具有如下形式的一般衰减速率:

$$[0634] \quad k_{\text{slow}} = k_0 + k_T$$

[0635] 其中 $k_0$ 是与温度无关的速率常数, $k_T$ 是温度相关速率,由下式给出

$$[0636] \quad k_T = \beta e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$$

[0637] 其中 $E_A$ 是热活化能, $k_B$ 是玻尔兹曼常数,T是开尔文温度, $\beta$ 是常数。其遵循:

$$[0638] \quad PL_{\text{slow}} = PL_{\text{slow}0} e^{-(k_0 + k_T)t}$$

[0639] 其中 $PL_{\text{slow}}$ 和 $PL_{\text{slow}0}$ 是慢速PL分量的强度和初始 ( $t=0$ ) 强度。因此我们获得:

$$[0640] \quad \ln(k_T) = -\left(\frac{E_A}{k_B}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + C$$

[0641] 其中C是常数。我们在下面概述了 $k_T$ 的物理模型(用于解释活化能的速率方程)。

[0642] OLED性能表征

[0643] 使用PL测量中使用的校准的ICCD-光谱仪设置记录装置的EL光谱。光谱数据的准确性相对于Labsphere CDS-610光谱仪以及Minolta CS-1000亮度计交叉检查。使用Minolta CS-200亮度计和Keithley 2400光源测量仪测量电流密度-电压-亮度(J-V-L)特性。装置的EQE基于测量的朗伯发射分布计算。此外,使用具有已知光谱响应函数的校准硅光电二极管,Minolta CS-1000亮度计以及积分球来检查装置子集的EQE测量精度。

[0644] 瞬态电致发光测量

[0645] 装置由函数发生器对于导通周期(正向偏置)使用脉冲宽度0.5ms的1kHz方波电压(电流)脉冲进行电激发。装置操作的关闭周期由-4V的反向偏置提供,以消除电荷累积效应。函数发生器的仪器响应时间为约10ns。通过PL测量中使用的相同ICCD光谱仪记录样品的瞬态-EL。

[0646] 卡宾金属酰胺的合成与表征

[0647] 除非另有说明,否则所有反应均在空气中进行。根据需要将溶剂蒸馏并干燥。叔丁醇钠,HNPh<sub>2</sub>,唑啉和3,6-二-叔丁基唑啉购自Sigma-Aldrich并按原样使用。如<sup>24,S1</sup>所述获得络合物(CAAC)MCl(M=Cu和Au)。使用Bruker Avance DPX-300MHz NMR光谱仪记录<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}的光谱。<sup>1</sup>H NMR(300.13MHz)和<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}(75.47MHz)参考 $\delta$ 5.32(<sup>13</sup>C, $\delta$ 53.84)处CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,使用Perkin-Elmer Lambda 35紫外可见光谱仪在1cm石英杯中记录紫外可见吸收光谱。在适当的情况下,在具有固体安装附件的Perkin Elmer LS55荧光光谱仪上记录光致发光测量。所有电化学实验均使用Autolab PGSTAT 302N计算机控制的恒电位仪进行。使用三电极配置进行循环伏安法(CV),所述三电极配置由与Pt线对电极(99.99%;GoodFellow, Cambridge,UK)和银线伪参考电极(99.99%;GoodFellow, Cambridge,UK)组合的玻璃碳宏盘工作电极(GCE)(直径3mm;BASi, Indiana,USA)组成。在使用氧化铝浆料(0.3 $\mu$ m)的实验之间对GCE进行抛光,在蒸馏水中冲洗并且进行短暂超声波处理以去除任何粘附的氧化铝微粒。然后将金属电极在100℃的烘箱中干燥以除去任何痕量的水,将GCE空气干燥并在真空下除去残留的痕量水。根据IUPAC建议<sup>S2</sup>,在每次运行结束时,将银线伪参考电极相对于MeCN中的二茂铁/二茂铁对校准,以允许任何电势漂移。所有的电化学测量都是在环境温度下,在惰性Ar气氛下,在所研究的含MeCN的络合物(0.14mM)和支持电解质[n-Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>](0.13mM)中进行。用Autolab NOVA软件(v.1.11)记录数据。元素分析由伦敦都市大学完成。

[0648] X射线晶体学

[0649] 通过在-20℃下将CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液与己烷分层来获得适用于X射线研究的CMA2和CMA4的晶体。通过缓慢蒸发苯溶液使金络合物(CMA1和CMA3)结晶。将晶体装在玻璃纤维上的油中并固定在衍射仪上的冷氮气流中。X射线衍射实验通过Oxford Diffraction Xcalibur-3/Sapphire3-CCD衍射仪,在140K下,使用石墨单色化Mo K $\alpha$ 辐射( $\lambda$ =0.71073 Å)进行。使用CrystAlisPro-CCD和-RED软件处理数据<sup>S3</sup>。

[0650] 主晶体学数据CMA1:C<sub>39</sub>H<sub>47</sub>AuN<sub>2</sub>,正交,空间群P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, $a$ =9.4256(1)Å,  $b$ =15.6507(2)Å,  $c$ =21.8140(2)Å,  $V$ =3217.94(6)Å<sup>3</sup>, $Z$ =4, $d_{calc}$ =1.529g cm<sup>-3</sup>, $\mu$ =4.601mm<sup>-1</sup>,黄/棱镜,晶体大小0.45×0.42×0.31mm, $F(000)$ =1496, $T_{min}/T_{max}$ 为0.3296/0.2313, $R_1$ =0.0156(来自6203个独特的反射,其中 $I>2\sigma(I)$ )以及 $wR_2$ =0.0379(来自所有6307个独特的反射), $GOF$ =

1.046,  $\Delta \rho_{\min} / \Delta \rho_{\max} = 0.706 / -0.310$ 。CMA2:  $C_{39}H_{47}AuN_2 \cdot CH_2Cl_2$ , 单斜, 空间群  $P2_1/n$ ,  $a=10.8520(2)\text{\AA}$ ,  $b=18.8311(3)\text{\AA}$ ,  $c=18.3279(4)\text{\AA}$ ,  $\beta=106.337(2)^\circ$ ,  $V=3594.17(12)\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $d_{\text{calc}}=1.279\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu=0.786\text{ mm}^{-1}$ , 无色/棱镜, 晶体尺寸  $0.49 \times 0.41 \times 0.23\text{ mm}$ ,  $F(000)=1464$ ,  $T_{\min}/T_{\max}=0.8398/0.6993$ ,  $R_1=0.0361$  (来自7150个独特的反射, 其中  $I>2\sigma(I)$ ) 以及  $wR_2=0.0989$  (来自所有8668个独特的反射),  $GOF=1.063$ ,  $\Delta \rho_{\min} / \Delta \rho_{\max} = 0.738 / -0.697$ 。CMA3:  $C_{39}H_{49}AuN_2 \cdot C_6H_6$ , 单斜, 空间群  $P2_1/c$ ,  $a=12.3977(2)$ ,  $b=20.1046(3)\text{\AA}$ ,  $c=15.7158(2)\text{\AA}$ ,  $\beta=107.794(2)^\circ$ ,  $V=3729.78(9)\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $d_{\text{calc}}=1.462\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu=3.978\text{ mm}^{-1}$ , 黄/板, 晶体大小  $0.26 \times 0.23 \times 0.15\text{ mm}$ ,  $F(000)=1672$ ,  $T_{\min}/T_{\max}=0.5868/0.4244$ ,  $R_1=0.0226$  (来自7931个独特反射, 其中  $I>2\sigma(I)$ ) 以及  $wR_2=0.0529$  (来自所有9002个独特的反射),  $GOF=1.045$ ,  $\Delta \rho_{\min} / \Delta \rho_{\max} = 1.357 / -0.998$ 。CMA4:  $C_{47}H_{63}AuN_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ , 单斜, 空间群  $P2_1/c$ ,  $a=12.7613(4)\text{\AA}$ ,  $b=15.3884(3)\text{\AA}$ ,  $c=24.1466(5)\text{\AA}$ ,  $\beta=95.427(2)^\circ$ ,  $V=4720.6(2)\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $d_{\text{calc}}=1.439\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu=3.377\text{ mm}^{-1}$ , 无色/板, 晶体大小  $0.26 \times 0.17 \times 0.09\text{ mm}$ ,  $F(000)=2088$ ,  $T_{\min}/T_{\max}=0.7509/0.4738$ ,  $R_1=0.0360$  (来自11579个独特反射, 其中  $I>2\sigma(I)$ ) 以及  $wR_2=0.0798$  (来自所有14388个独特反射),  $GOF=1.077$ ,  $\Delta \rho_{\min} / \Delta \rho_{\max} = 1.836 / -1.205$ 。警报B起源于SHEL声明对最终细化步骤施加的数据分辨范围的限制。其中一个叔丁基基团被无序划分到CMA4占有率相等的两个位置中。DFIX声明被用于对无序原子组采用四面体几何结构。通过直接方法求解结构, 并通过  $F^2$  的全矩阵最小二乘法在各向异性 (对于非氢原子) 近似中进行精化。所有氢原子位置在各向同性近似中在  $U_{\text{iso}}(H)$  参数等于  $1.2U_{\text{eq}}(C_i)$  的“座骑”(riding) 模型中进行精化, 对于甲基, 等于  $1.5U_{\text{eq}}(C_{ii})$ , 其中  $U(C_i)$  和  $U(C_{ii})$  各自是相应H原子连接的碳原子的等效热参数。所有计算均使用SHELXTL软件进行<sup>S4</sup>。

#### [0651] DFT和时间相关的DFT计算

[0652] 通过混合密度泛函PBE0方法<sup>S5, S6</sup>与Ahlich和同事<sup>S7, S8</sup>的def2-TZVP基本组合, 完全优化基态。使用60个电子的相对论有效核电位来描述Au<sup>S9, S10</sup>的核电子。使用TD-DFT<sup>S11</sup>计算了弛豫状态和基态几何结构的激发态。这些方法和基本组合以前已经成功用于发光Cu和Au络合物的研究中<sup>S12, S13</sup>。所有计算均通过Gaussian 09<sup>S14</sup>进行。

#### [0653] 用于解释活化能的速率等式

[0654] 我们考虑到在单线态与三线态之间具有系统间交叉的一般有机发射器的激发态动力学。我们专注于缓慢 (温度激活) 发射, 因为约ns快速发射的动力学是由竞争的几何结构, 自旋和辐射弛豫过程决定的, 对此我们还没有足够充分分辨的光谱信息。通过与其中ISC可以超快的3配位Cu和Au络合物进行比较, 我们假设在该模型中, 在  $S_1^*$  的初始快速衰减后, 激发态群体主要包含处于  $T_1$  状态的三线态。因此, 慢速PL分量的动力学主要由三线态群体的时间演变控制, 并且  $S_1^*$  完全减少。

[0655] 单线态衰减过程的特征是  $k_r^S$  (单线态的辐射衰减) 和  $k_{nr}^S$  (单线态的非辐射衰减)。

类似地, 在这个模型中, 假设  $k_r^T$  (三线态的辐射衰减) 和  $k_{nr}^T$  (三线态的非辐射衰减) 在三线态衰减通道中是可能的。

[0656] 从单线态到三线态的转换的特征是系统间交叉 (ISC) 速率  $k_{\text{ISC}}$ , 而反向过程 (RISC) 由  $k_{\text{ISC}}$  给出。单线态和三线态群体的动力学可以用下面的等式来描述:

$$[0657] \quad \frac{d[S]}{dt} = (-k_r^S - k_{nr}^S - k_{ISC})[S] + k_{RISC}[T] \quad (S1)$$

$$[0658] \quad \frac{d[T]}{dt} = (-k_r^T - k_{nr}^T - k_{RISC})[T] + k_{ISC}[S] \quad (S2)$$

[0659] 其中[S]和[T]分别是单线态和三线态。在缓慢的PL过程中( $t \gg 1\text{ns}$ ),单线态群体很小,变化速度远远小于 $(k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC})$ 。因此,可以假定关系 $\frac{d[S]}{dt} \approx 0$ 。设置等式S1为零,产生:

$$[0660] \quad (-k_r^S - k_{nr}^S - k_{ISC})[S] + k_{RISC}[T] = 0 \quad (S3)$$

[0661] 可以重新排列为:

$$[0662] \quad [S] = \frac{k_{RISC}}{k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC}}[T] \quad (S4)$$

[0663] 替代等式S4进入等式S2,我们获得:

$$[0664] \quad \frac{d[T]}{dt} = (-k_r^T - k_{nr}^T - k_{RISC})[T] + \frac{k_{ISC}k_{RISC}}{k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC}}[T] \quad (S5)$$

[0665] 因此,在这些假设下,慢发射的衰减速率常数 $k_{\text{slow}}$ 由下式给出

$$[0666] \quad k_{\text{slow}} = k_r^T + k_{nr}^T + k_{RISC} \left(1 - \frac{k_{ISC}}{k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC}}\right) \quad (S6)$$

[0667] 原则上, $k_{ISC}$ 和 $k_{RISC}$ 都可以被热激活,例如,通过促进分子旋转。我们在下面检测哪些是主导的。为了简单起见,我们假设其它衰减过程的速率保持不变。

[0668] 等式S6可以重写为:

$$[0669] \quad k_{\text{slow}} = k_r^T + k_{nr}^T + k_{RISC} - \frac{k_{RISC}}{\frac{k_r^S + k_{nr}^S}{k_{ISC}} + 1} \quad (S7)$$

[0670] 根据等式S7,如果 $k_{ISC}$ 是主导的激活过程,温度升高将导致较低的 $k_{\text{slow}}$ ,这对应于慢速PL的较长寿命。相反,如果 $k_{RISC}$ 是主导的激活过程,则随着温度升高,等式S6预测更高的 $k_{\text{slow}}$ 。后者与实验一致(图2c),所以我们得出结论 $k_{RISC}$ 是主导的激活过程。

[0671] 我们定义与温度无关的三线态衰减速率常数

$$[0672] \quad k_0 = k_r^T + k_{nr}^T \quad (S8)$$

[0673] 和与温度无关的系数

$$[0674] \quad \alpha = 1 - \frac{k_{ISC}}{k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC}} \quad (S9)$$

[0675] 通过检查等式S9,显然 $\alpha$ 是介于0与1之间的常数。

[0676] 等式S6的温度相关部分则可以写成

$$[0677] \quad k_T = \alpha k_{RISC} \quad (S10)$$

[0678] 这对应于正文中描述的与温度相关的发射率。

[0679] 然后等式S6可以简化为

$$[0680] \quad k_{\text{slow}} = k_0 + k_T \quad (\text{S11})$$

[0681] 因此,描述慢速PL过程的函数可写为

$$[0682] \quad PL_{\text{slow}} = PL_{\text{slow}0} e^{-(k_0 + k_T)t} \quad (\text{S12})$$

[0683] 其中 $PL_{\text{slow}}$ 和 $PL_{\text{slow}0}$ 分别是慢速PL分量的强度和初始( $t=0$ )强度。

[0684] 假设温度相关速率常数具有以下形式

$$[0685] \quad k_T = \beta e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (\text{S13})$$

[0686] 其中 $E_A$ 是热活化能, $k_B$ 是玻尔兹曼常数, $T$ 是开尔文温度, $\beta$ 是常数。

[0687] 因此,我们有:

$$[0688] \quad \ln(k_T) = -\left(\frac{E_A}{k_B}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + C \quad (\text{S14}).$$

[0689] 参考文献:

[0690] 1. Tang, C. W. & VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. Appl. Phys. Lett. 51, 913-915 (1987).

[0691] 2. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L. & Holmes, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. Nature 347, 539-541 (1990).

[0692] 3. Baldo, M. A., O'Brien, D. F., You, Y., Shoustikov, A., Sibley, S., Thomson, M. E. & Forrest, S. R. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. Nature 395, 151-154 (1998).

[0693] 4. Ma, Y., Zhang, H., Shen, J. & Che, C. Electroluminescence from triplet metal-ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes. Synthetic Metals 94, 245-248 (1998).

[0694] 5. Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H. & Adachi, C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. Nature 492, 234-238 (2012).

[0695] 6. Reineke, S. et al. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. Nature 459, 234-238 (2009).

[0696] 7. Dai, X. et al. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots. Nature 515, 86-89 (2014).

[0697] 8. Browne, W. R. & Feringa, B. L. Making molecular machines work. Nature Nanotechnol. 1, 25-35 (2006).

[0698] 9. Fletcher, S. P., Dumur, F., Pollard, M. M. & Feringa, B. L. A reversible, unidirectional molecular rotary motor driven by chemical energy. Science 310, 80-82 (2005).

[0699] 10. Koumura, N., Zijlstra, R. W. J., van Delden R. A., Harada, N. & Feringa,

B.L.Light-driven molecular rotor.Nature 401,152-155(1999) .

[0700] 11.Leigh,D.A.,Wong,J.K.Y.,Dehez,F.&Zerbetto,F.Unidirectional rotation in a mechanically interlocked molecular rotor.Nature 424,174-179(2003) .

[0701] 12.Hawthorne,M.F.et al.Electrical or photocontrol of the rotary motion of a metallocarborane.Science 303,1849-1851(2004) .

[0702] 13.Leitl,M.J.,Krylova,V.A.,Djurovich,P.I.,Thompson,M.E.&Yersin,H.Phosphorescence versus thermally activated delayed fluorescence.Controlling singlet-triplet splitting in brightly emitting and sublimable Cu(I) compounds.J.Am.Chem.Soc.45,16032-16038(2014) .

[0703] 14.Romanov,A.S.et al.Highly photoluminescent copper carbene complexes based on prompt rather than delayed fluorescence.Chem.Commun.(2016) .DOI: 10.1039/c6cc02349e

[0704] 15.Goushi,K.,Kawamura,Y.,Sasabe,H.&Adachi,C.Unusual Phosphorescence Characteristics of Ir(ppy)<sub>3</sub> in a Solid Matrix at Low Temperatures.Jpn.J.Appl.Phys.43,L937-L939(2004) .

[0705] 16.Zheng,J.,Kwak,K.,Xie,J.&Fayer,M.D.Ultrafast carbon-carbon single-bond rotational isomerization in room-temperature solution.Science 313,1951-1955(2006) .

[0706] 17.Png,R.-Q.et al.High-performance polymer semiconducting heterostructure devices by nitrene-mediated photocrosslinking of alkyl side chains.Nat.Mater.9,152-158(2010) .

[0707] 18.Lee,C.-L.,Lee,K.B.&Kim,J.-J.Polymer phosphorescent light emitting devices doped with tris(2-phenylpyridine)iridium as a triplet emitter.Appl.Phys.Lett.77,2280-2282(2000) .

[0708] 19.Greenham,N.C.,Friend,R.H.&Bradley,D.D.C.Angular-dependence of the emission from a conjugated polymer light-emitting diode:implications for efficiency calculations.Adv.Mater.6,491-494(1994) .

[0709] 20.Aizawa,N.,et al.Solution-processed multilayer small-molecule light-emitting devices with high-efficiency white-light emission.Nat.Commun.5,5756(2014) .

[0710] 21.Kondakov,D.Y.Characterization of triplet-triplet annihilation in organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives.J.Appl.Phys.102,114504(2007) .

[0711] 22.Wallikewitz B.H.,Kabra D.,Gélinas S.,Friend R.H.Triplet dynamics in fluorescent polymer light-emitting diodes.Phys.Rev.B 85,045209(2012) .

[0712] 23.Giebink,N.C.&Forrest,S.R.Quantum efficiency roll-off at high brightness in fluorescent and phosphorescent organic light emitting diodes.Phys.Rev.B 77,235215(2008) .

[0713] 24.Romanov,A.S.&Bochmann,M.Gold(I) and Gold(III) Complexes of Cyclic

- (Alkyl) (amino) carbenes. *Organometallics* 34,2439-2454 (2015) .
- [0714] S1. Romanov, A. S. & Bochmann, M. Gold (I) and Gold (III) Complexes of Cyclic (Alkyl) (amino) carbenes. *Organometallics* 34,2439-2454 (2015) .
- [0715] S2. Gritzner, G. & Kuta, J. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents. *Electrochimica Acta* 29,869-873 (1984) .
- [0716] S3. Programs CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK (2010) .
- [0717] S4. Sheldrick, G. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. A* 64,112-122 (2008) .
- [0718] S5. Perdew, J. P. , Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77,3865-3868 (1996) .
- [0719] S6. Adamo, C. & Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. *J. Chem. Phys.* 110,6158-6165 (1999) .
- [0720] S7. Weigend, F. , Häser, M. , Patzelt, H. & Ahlrichs, R. RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency. *Chem. Phys. Lett.* 294,143-152 (1998) .
- [0721] S8. Weigend, F. & Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7,3297-3312 (2005) .
- [0722] S9. Peterson, K. A. et al. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16-18 elements. *J. Chem. Phys.* 119, 11113-11123 (2003) .
- [0723] S10. Andrae, D. , Haeussermann, U. , Dolg, M. , Stoll, H. & Preuss, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the 2nd and 3rd row transition elements. *Theor. Chim. Acta* 77,123-141 (1990) .
- [0724] S11. Furche, F. & Rappoport, D. Density functional methods for excited states: equilibrium structure and electronic spectra in Computational Photochemistry (ed. Olivucci, M.) 93-128 (Elsevier, 2005) .
- [0725] S12. Koshevoy, I. et al. Intensely Luminescent Alkynyl-Phosphine Gold (I) - Copper (I) Complexes: Synthesis, Characterization, Photophysical, and Computational Studies. *Inorganic Chemistry* 48,2094-2102 (2009) .
- [0726] S13. Koshevoy, I. et al. Luminescent Gold (I) Alkynyl Clusters Stabilized by Flexible Diphosphine Ligands. *Organometallics* 33,2363-2371 (2014) .
- [0727] S14. Frisch, M. J. , Trucks, G. W. , Schlegel, H. B. , Scuseria, G. E. , Robb, M. A. , Cheeseman, J. R. , Scalmani, G. , Barone, V. , Mennucci, B. , Petersson, G. A. , Nakatsuji, H. , Caricato, M. , Li, X. , Hratchian, H. P. , Izmaylov, A. F. , Bloino, J. , Zheng, G. , Sonnenberg, J. L. , Hada, M. , Ehara, M. , Toyota, K. , Fukuda, R. , Hasegawa, J. , Ishida, M. , Nakajima, T. , Honda, Y. , Kitao, O. , Nakai, H. , Veven, T. , Montgomery, J. A. , Jr. , Peralta, J. E. , Ogliaro, F. , Bearpark, M. , Heyd, J. J. , Brothers, E. , Kudin, K. N. , Staroverov, V. N. ,



Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J. & Fox, D.J. Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010.

[0728] 以上广泛描述了本发明而不进行限制。对于本领域技术人员而言显而易见的变化和修改旨在包括在本专利申请和其上授予的任何专利的范围内。



图1

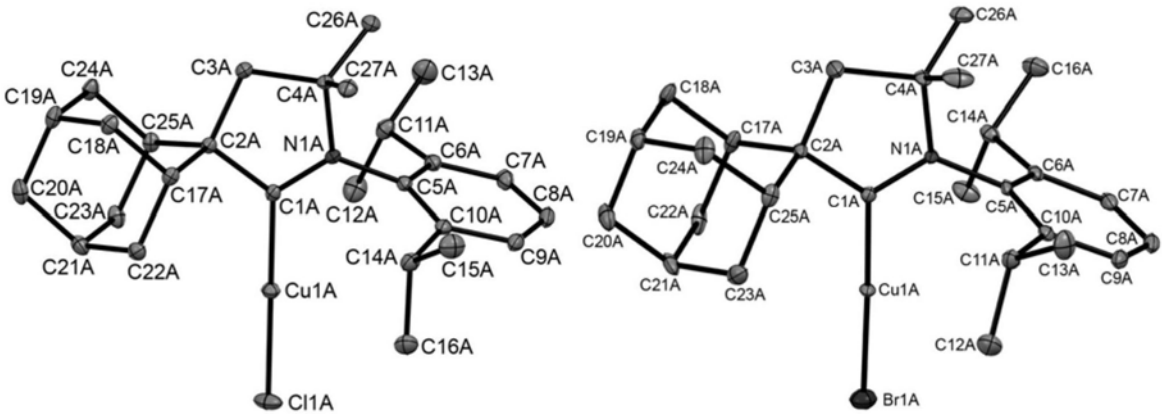


图2

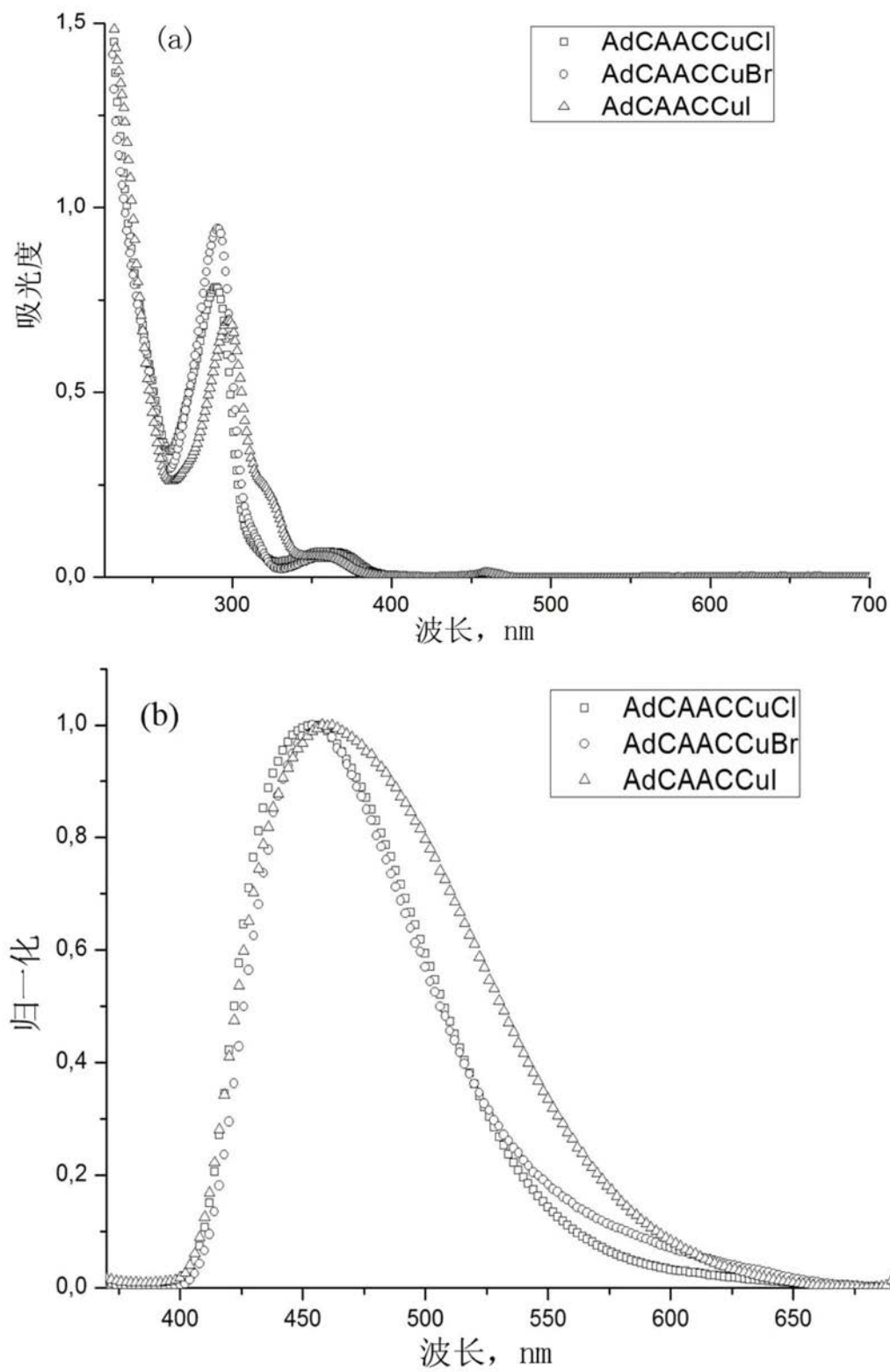


图3

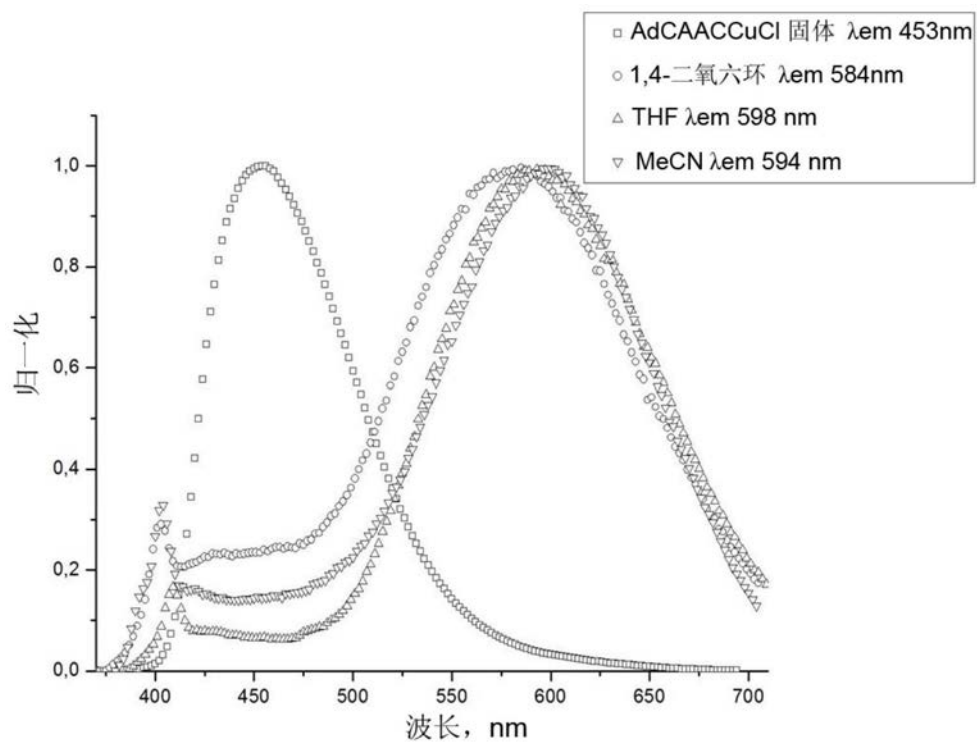


图4

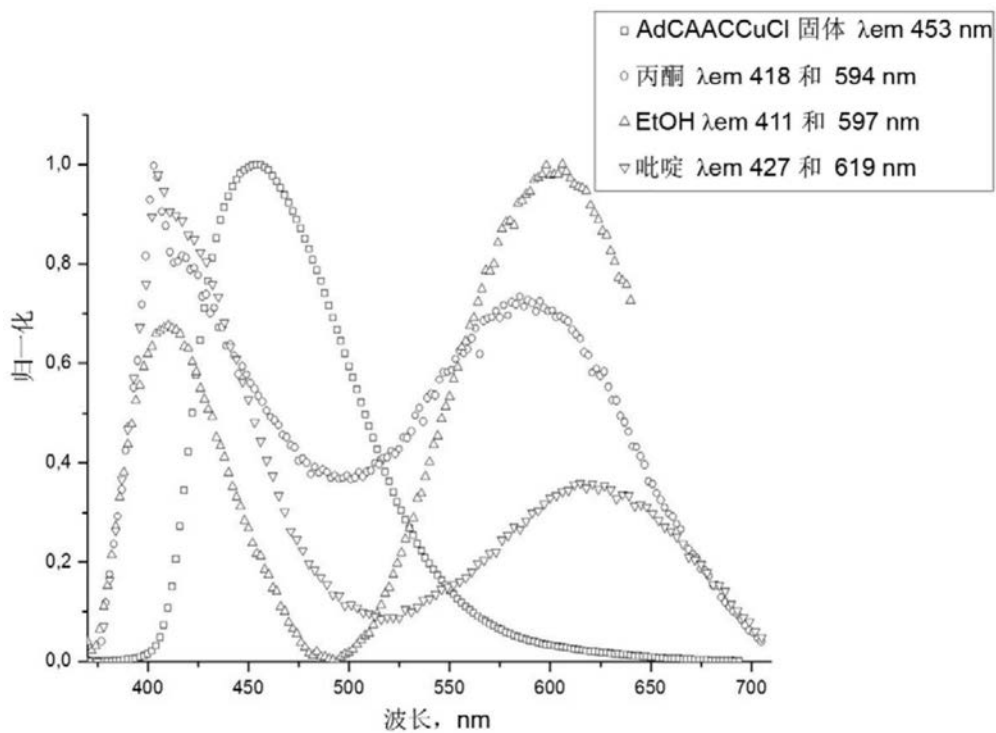


图5

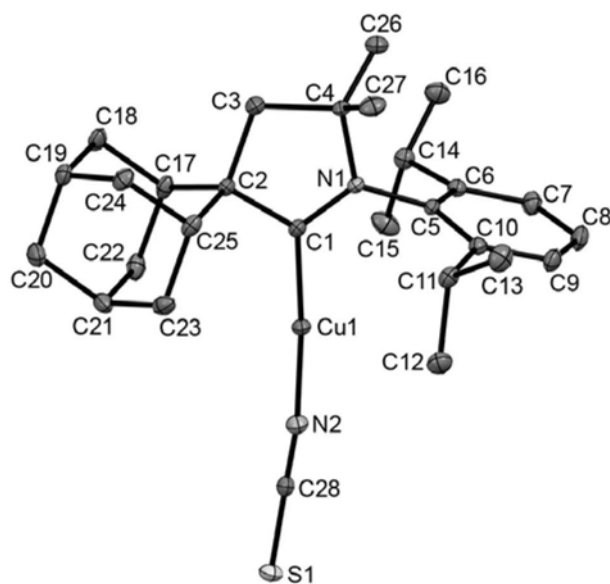


图6

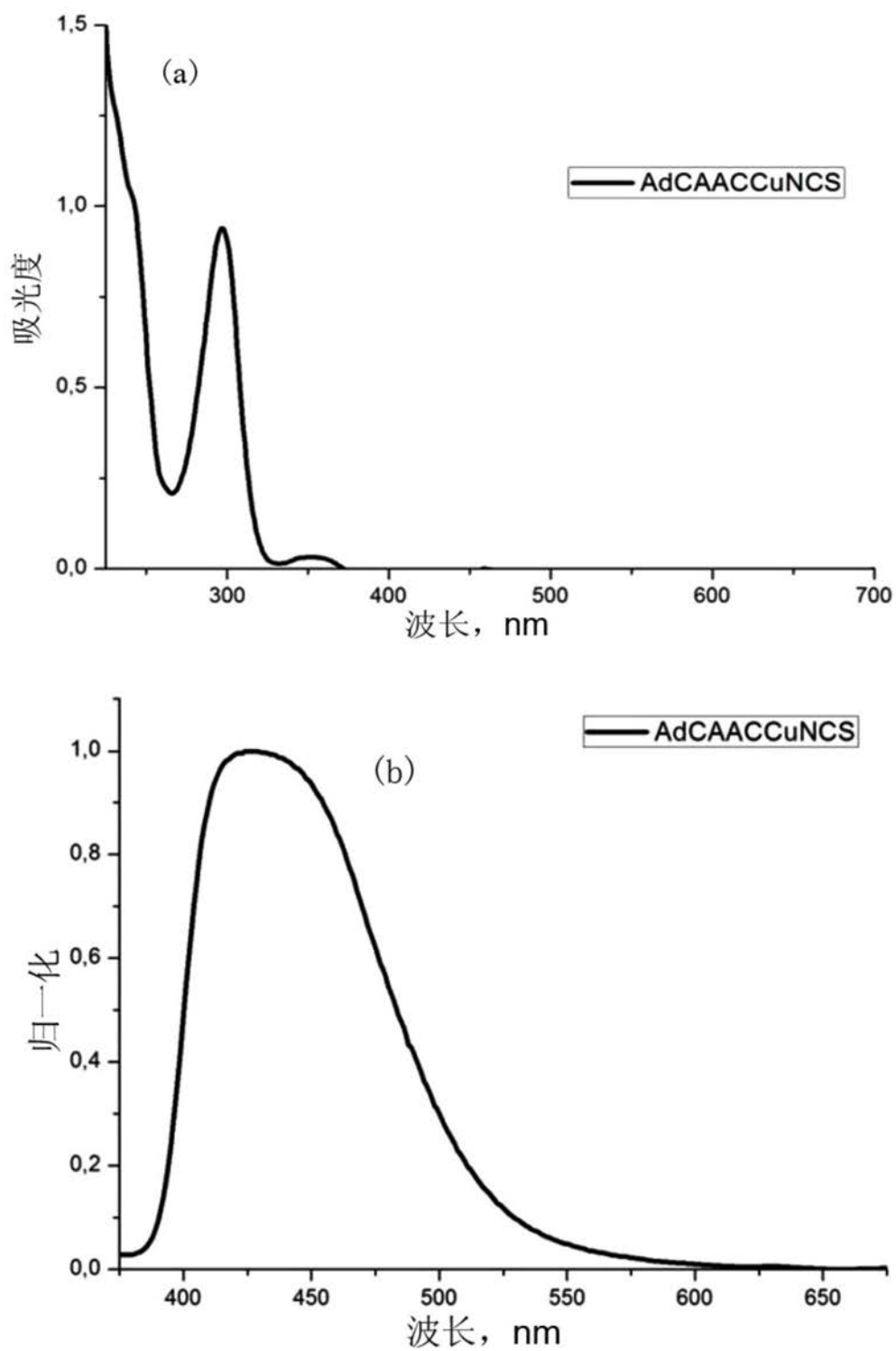


图7

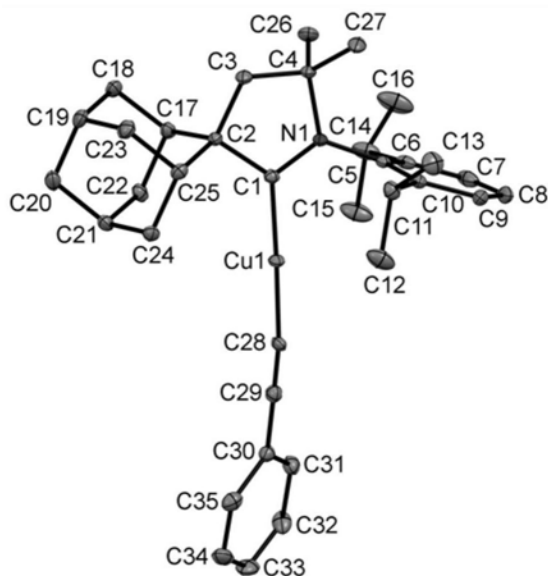


图8

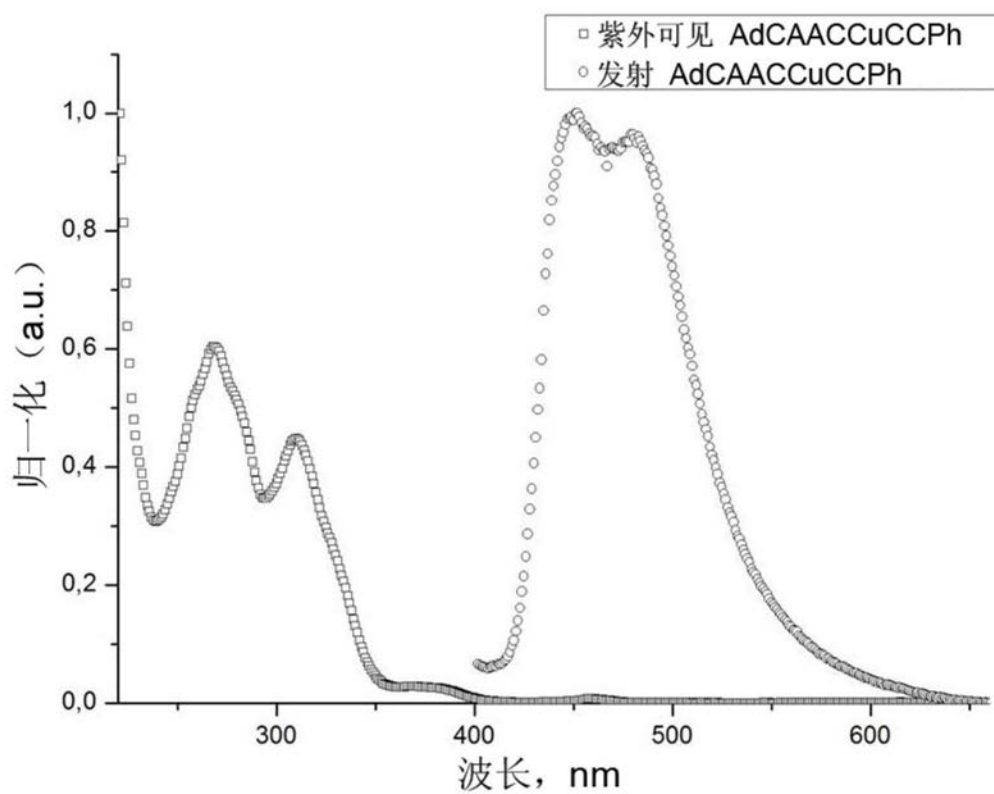


图9

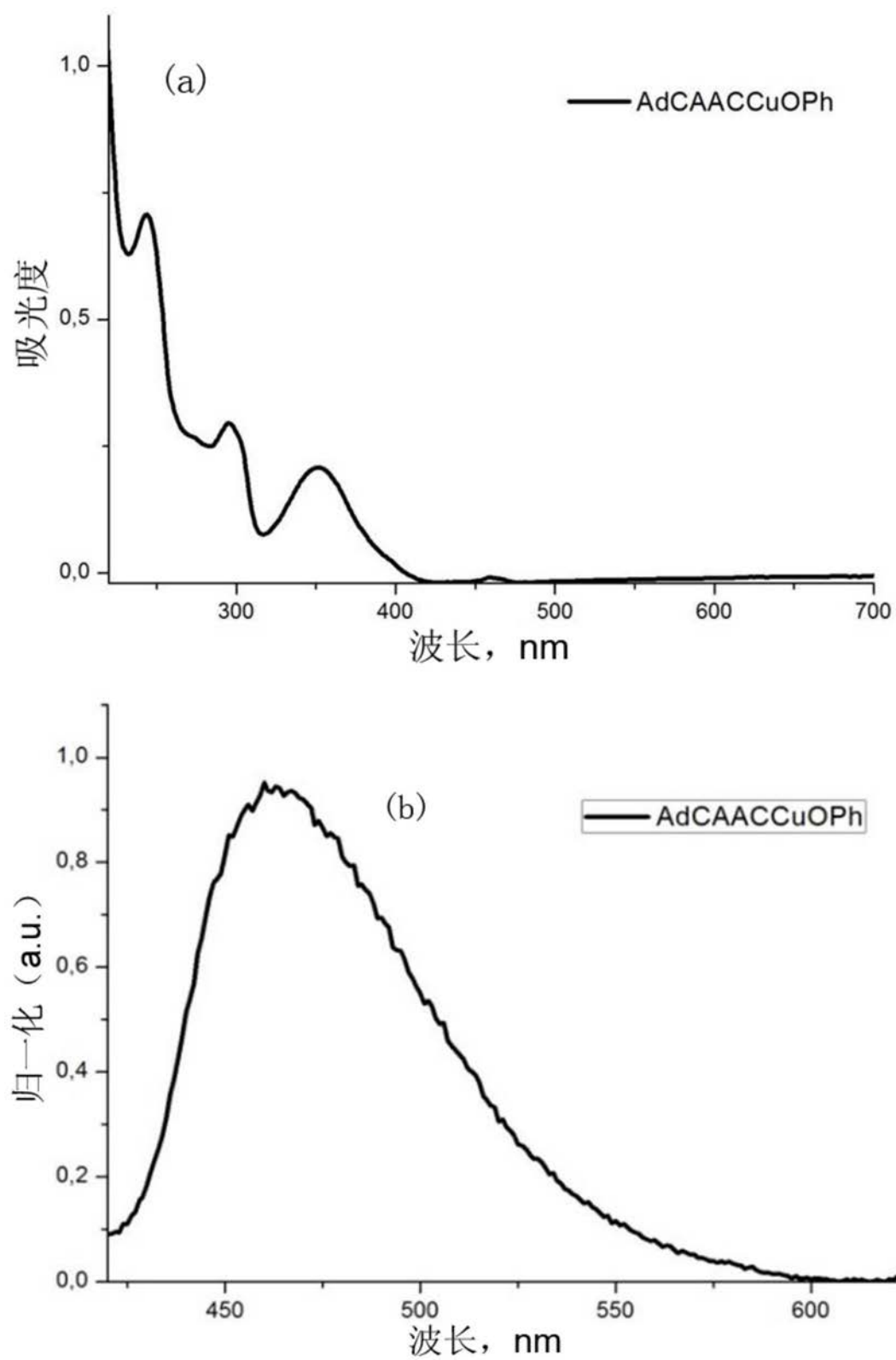


图10



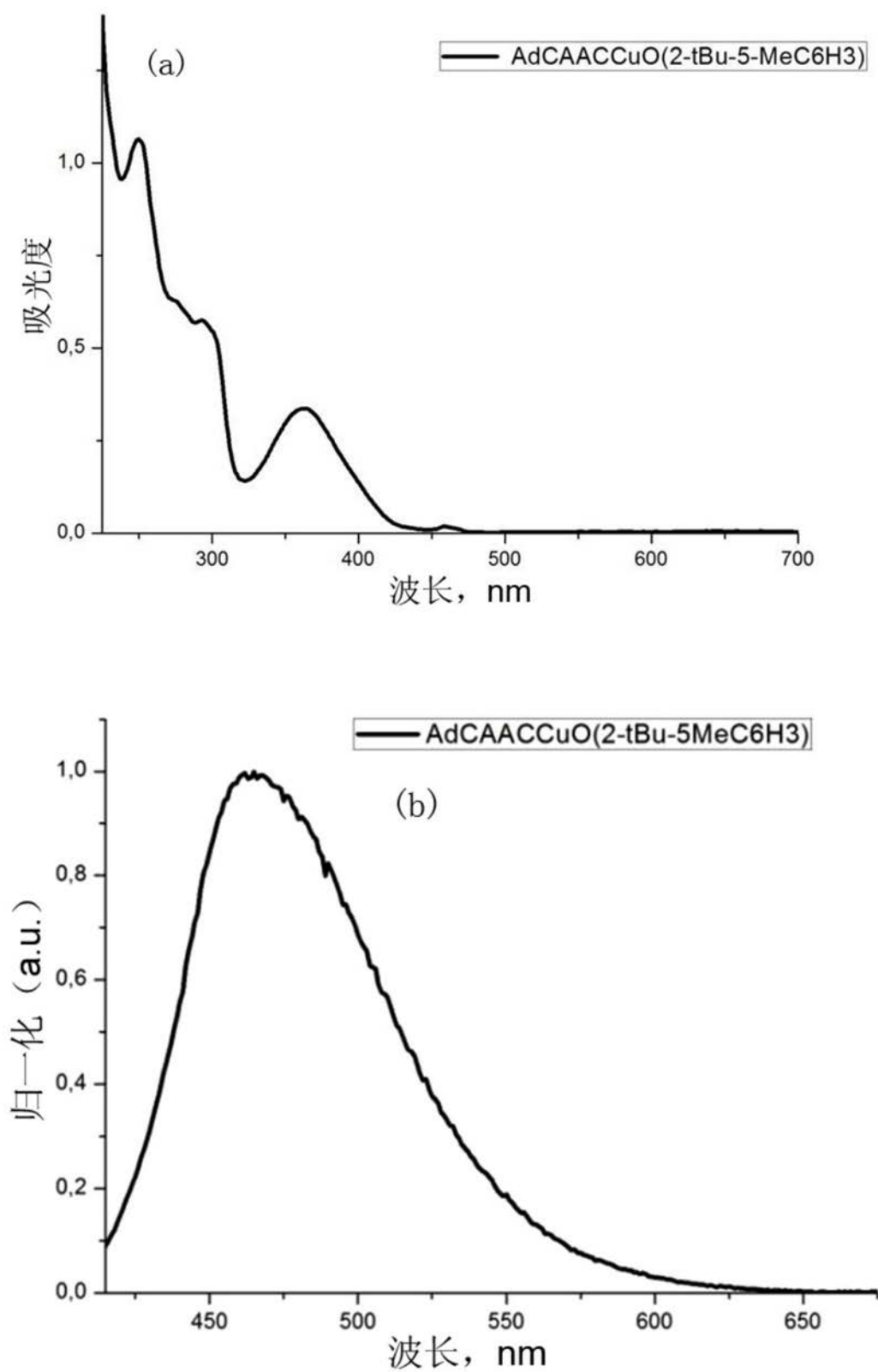


图11

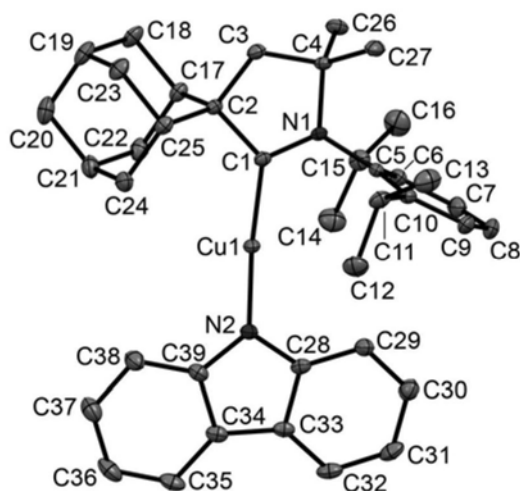


图12

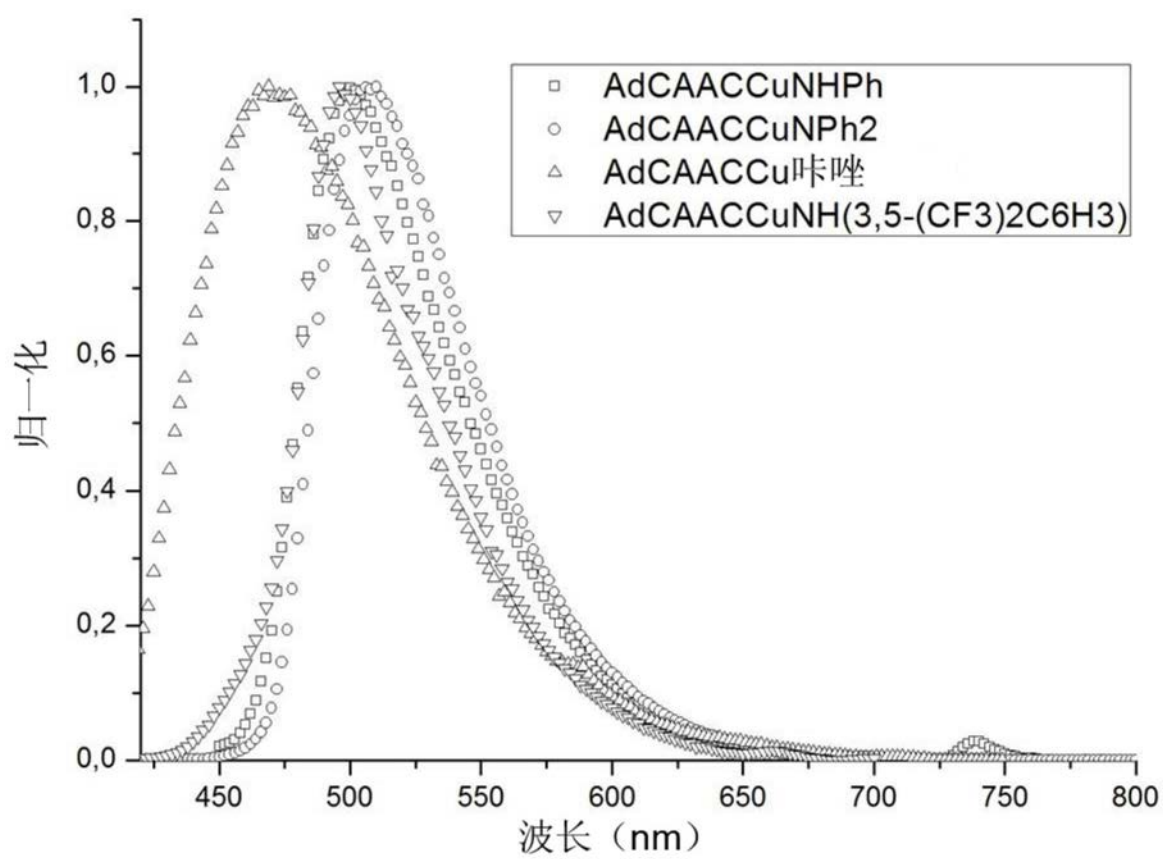


图13

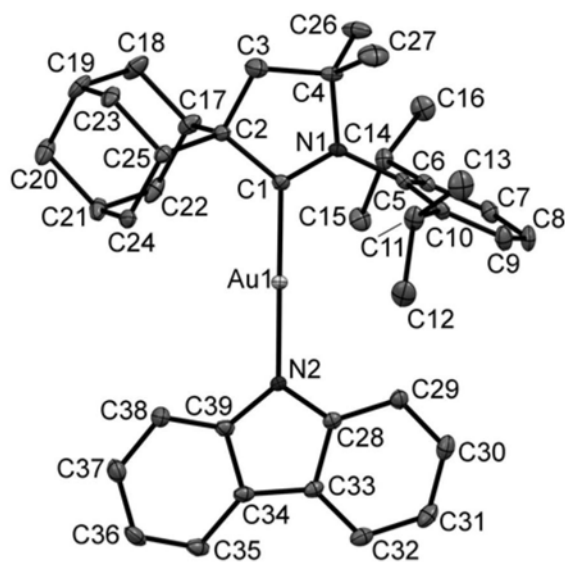


图14

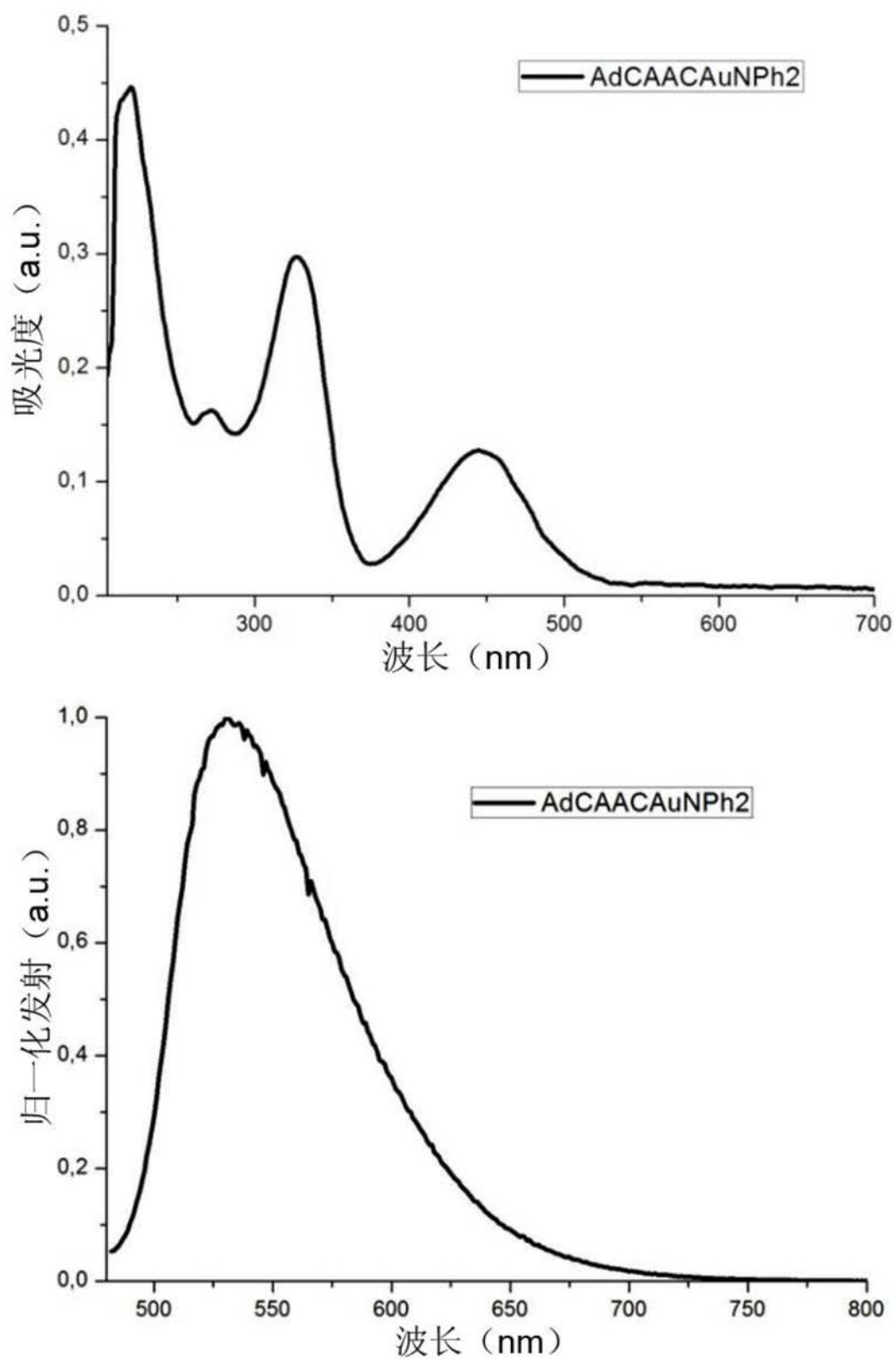


图15

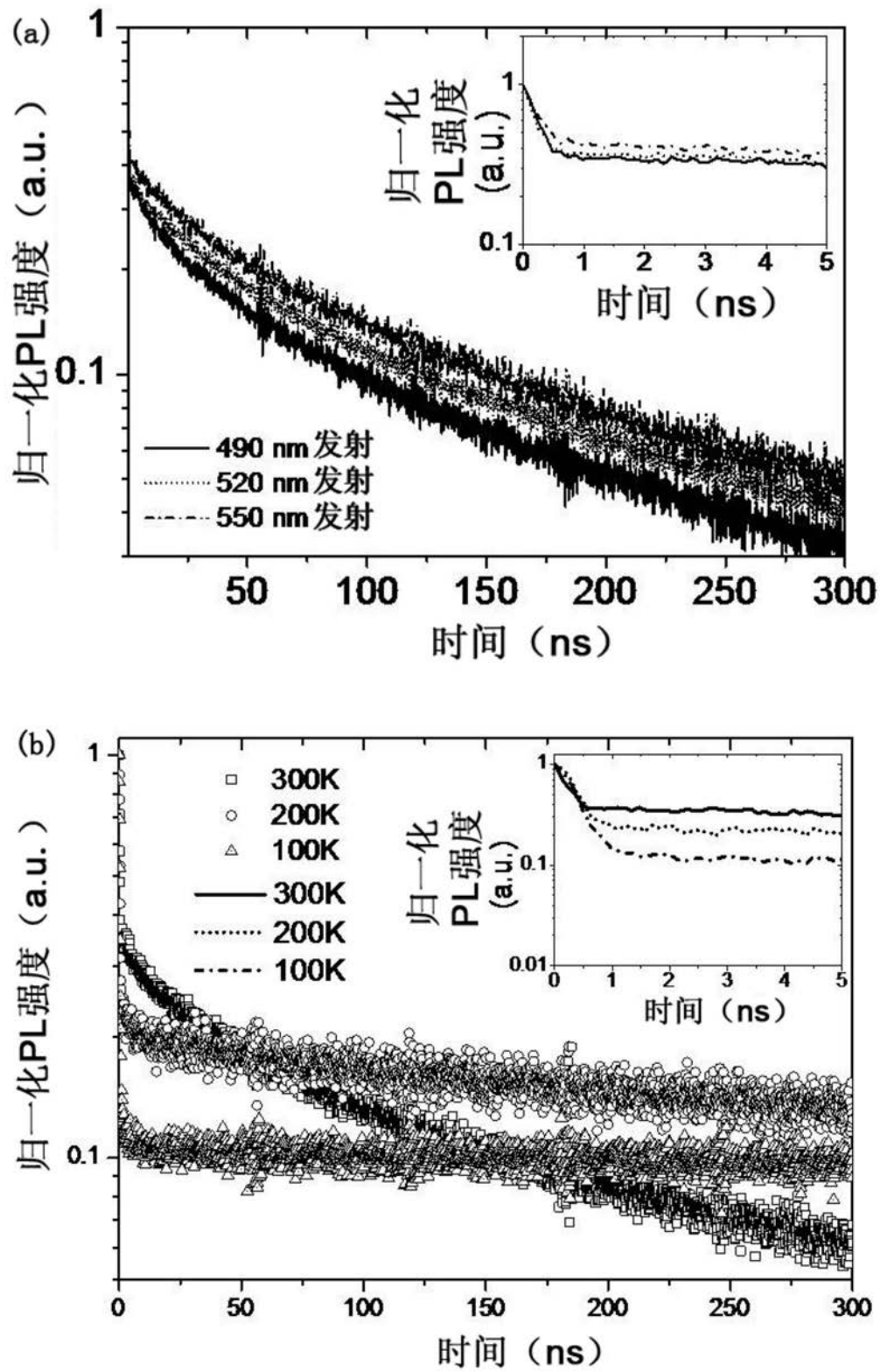


图16

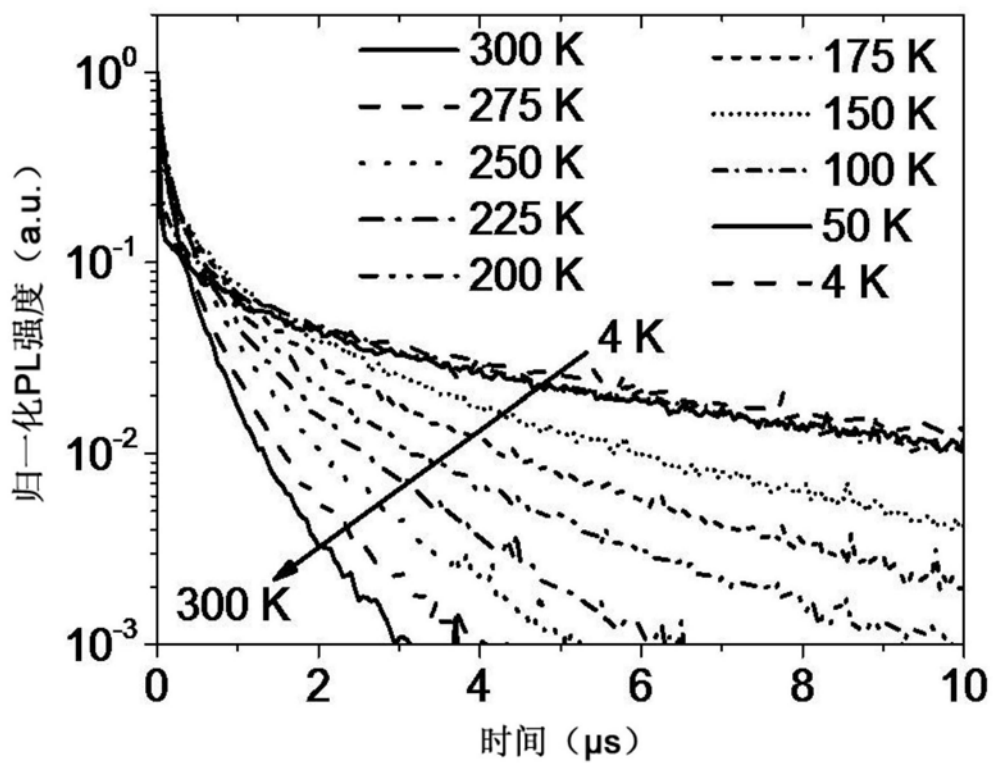


图17

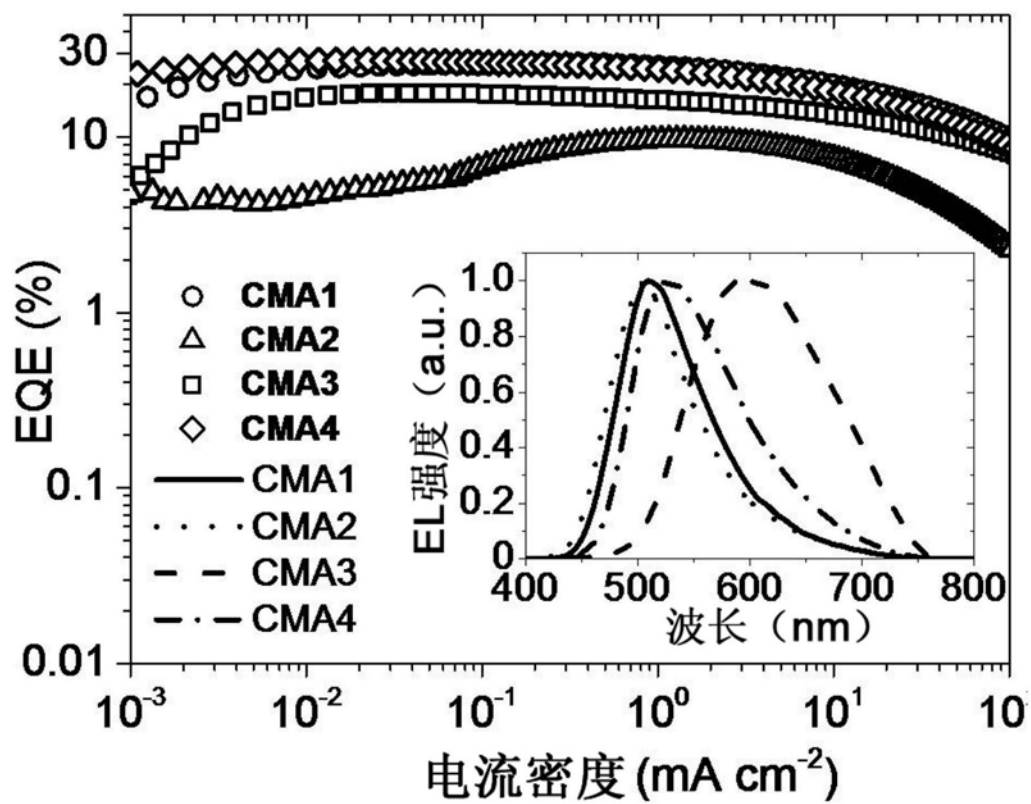


图18

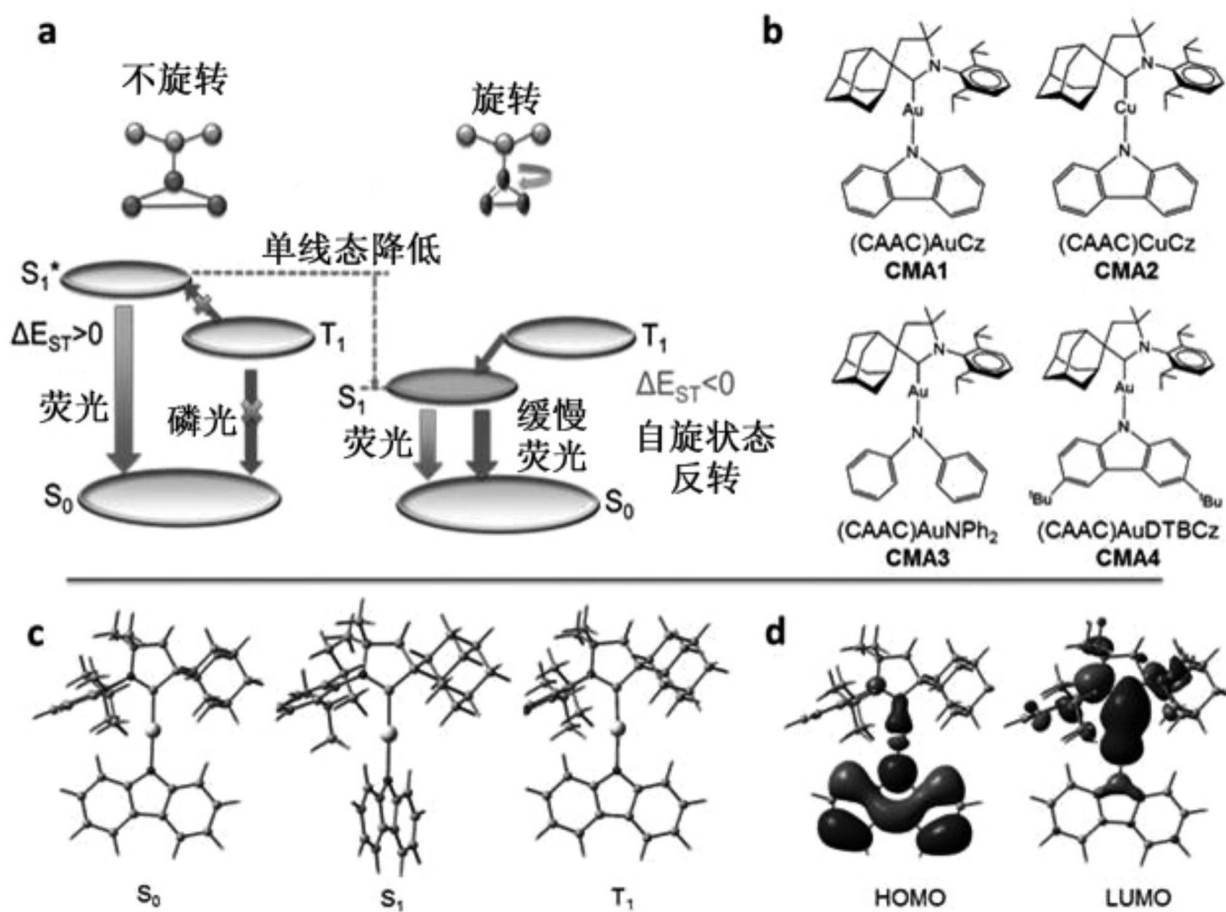


图19

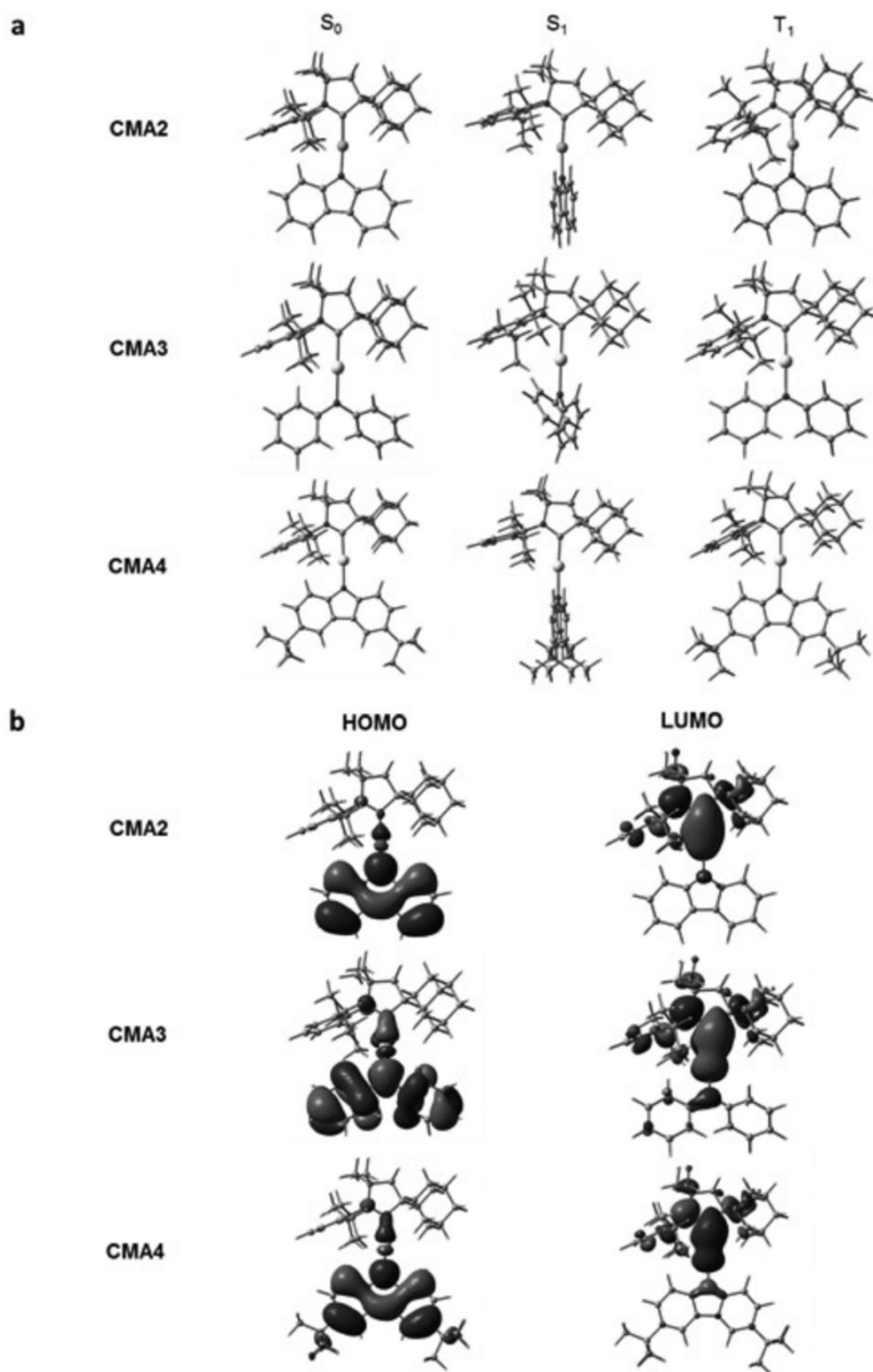
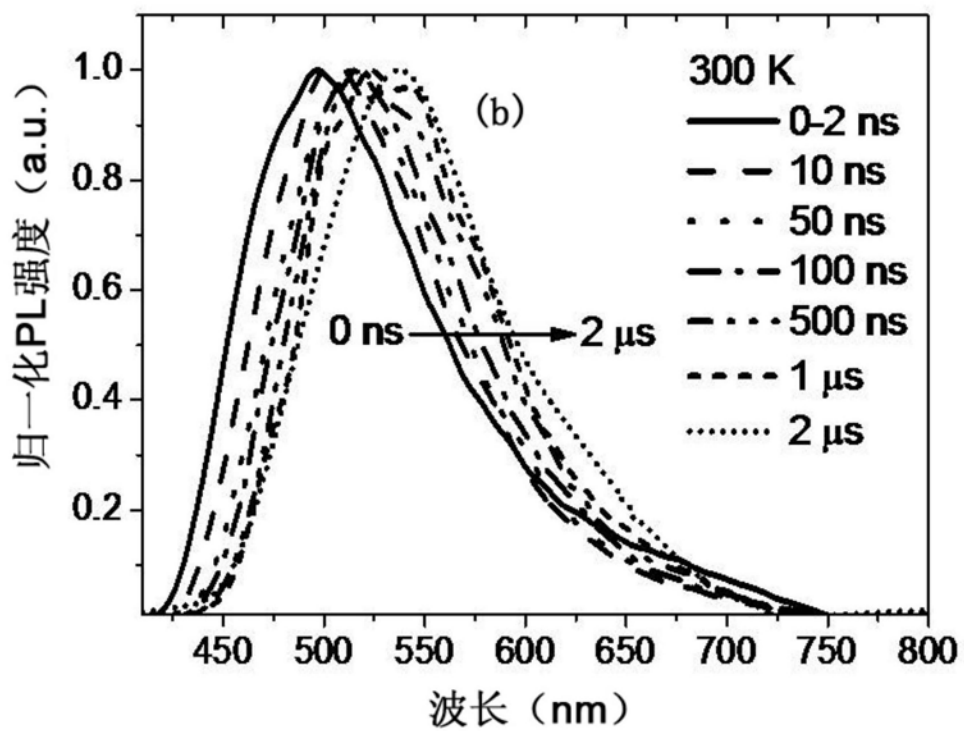
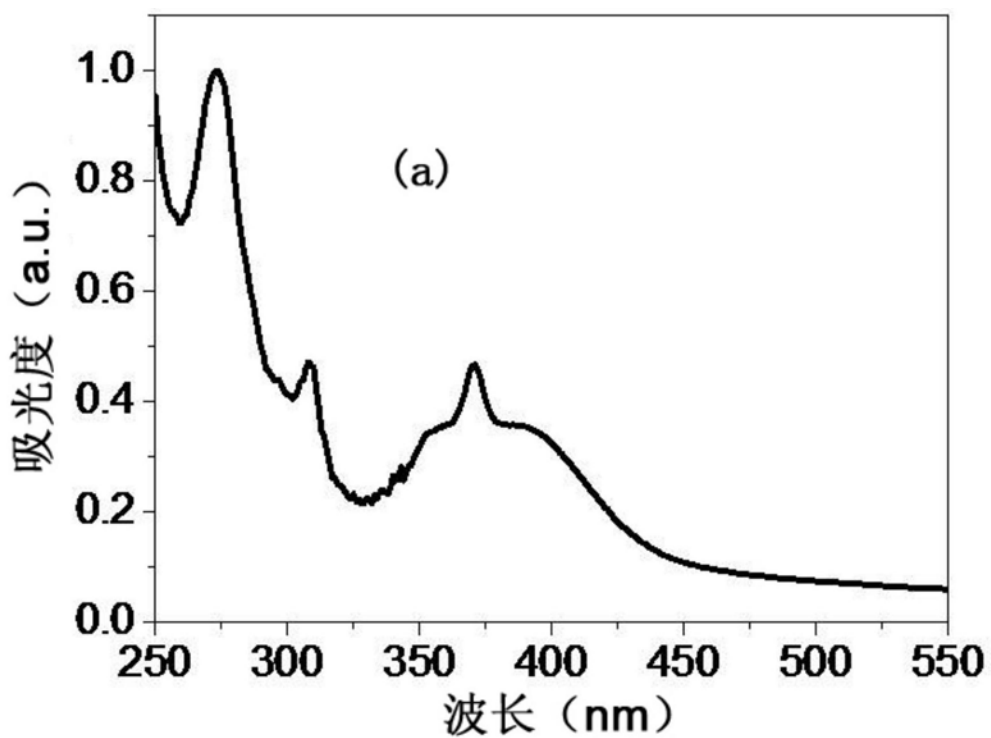
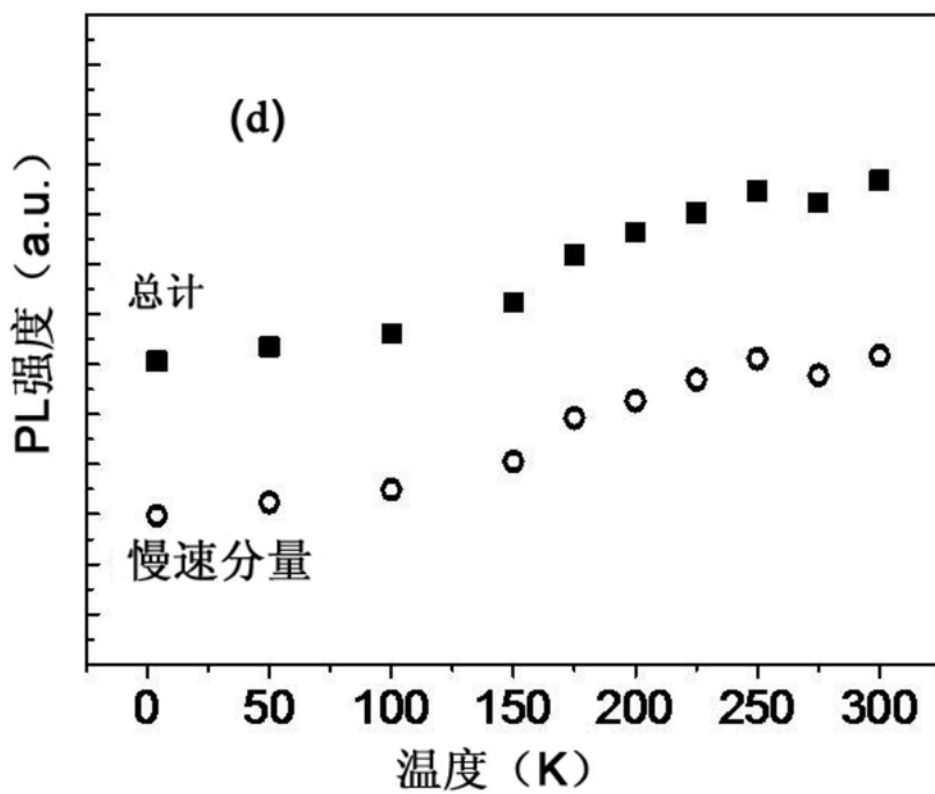
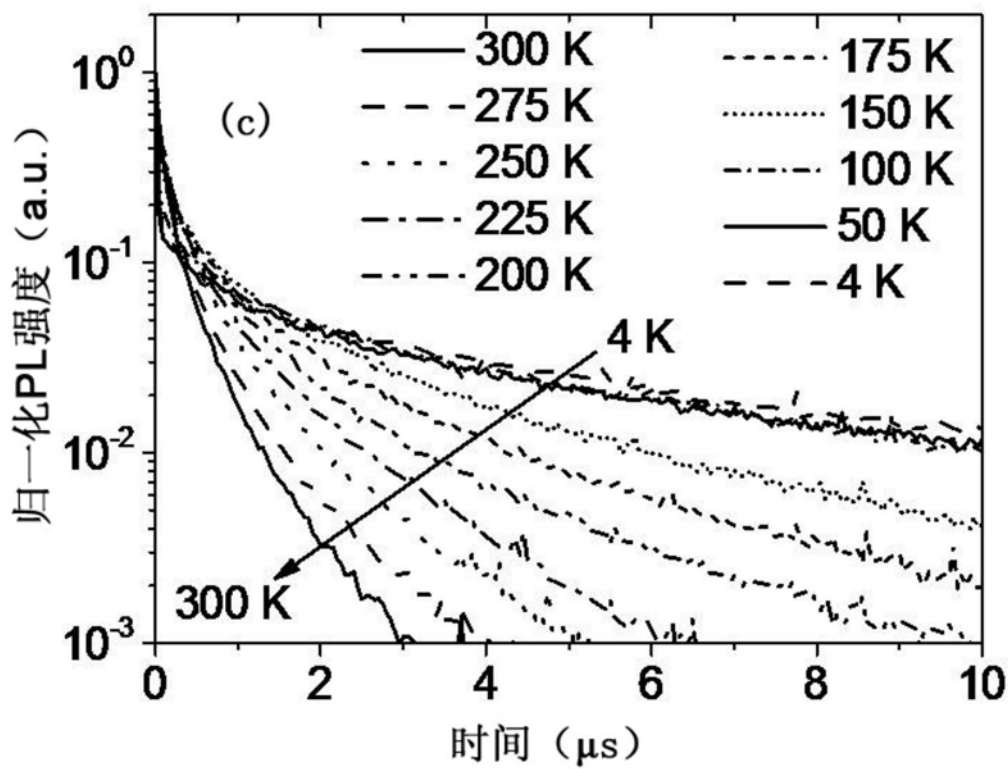


图20







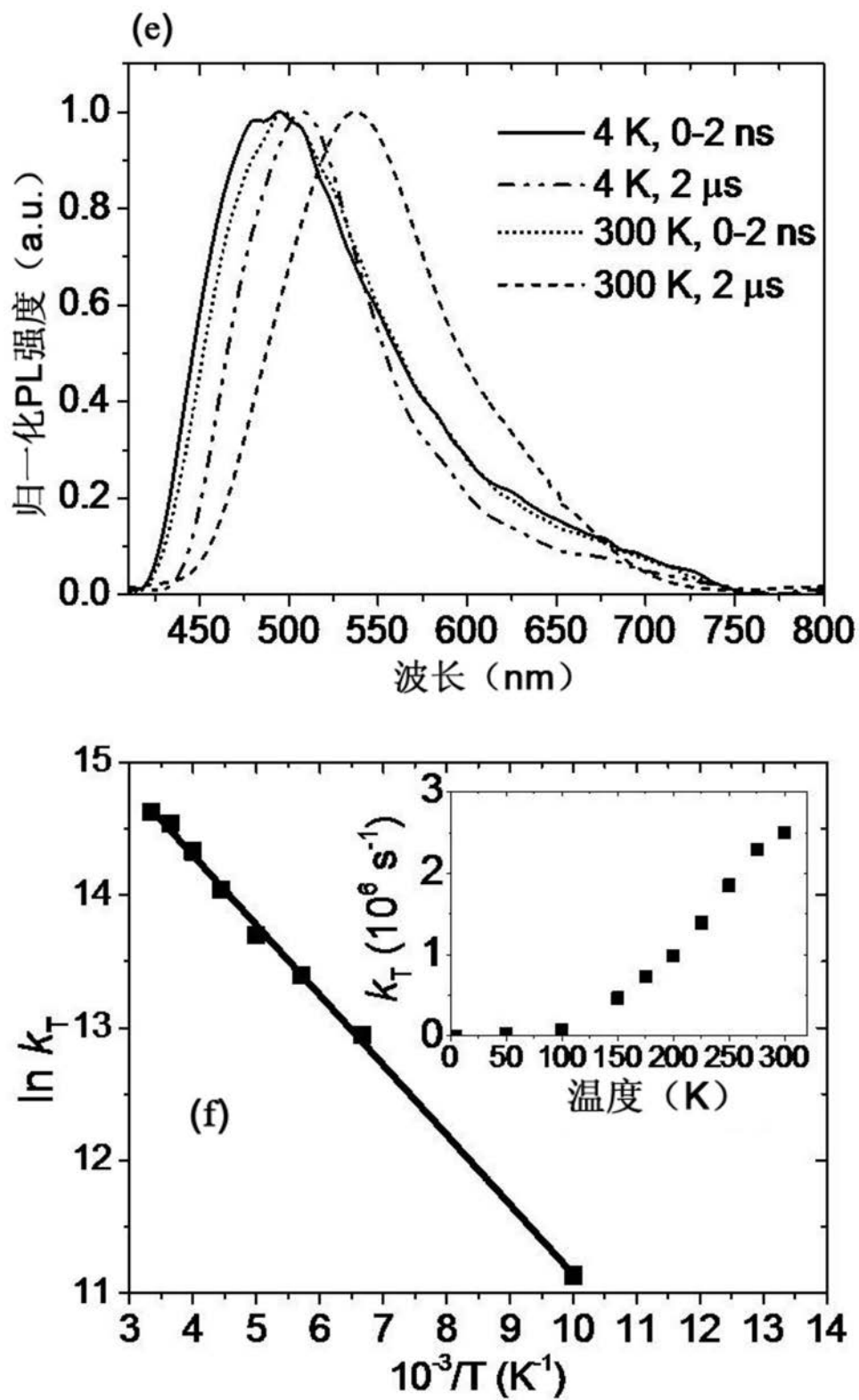
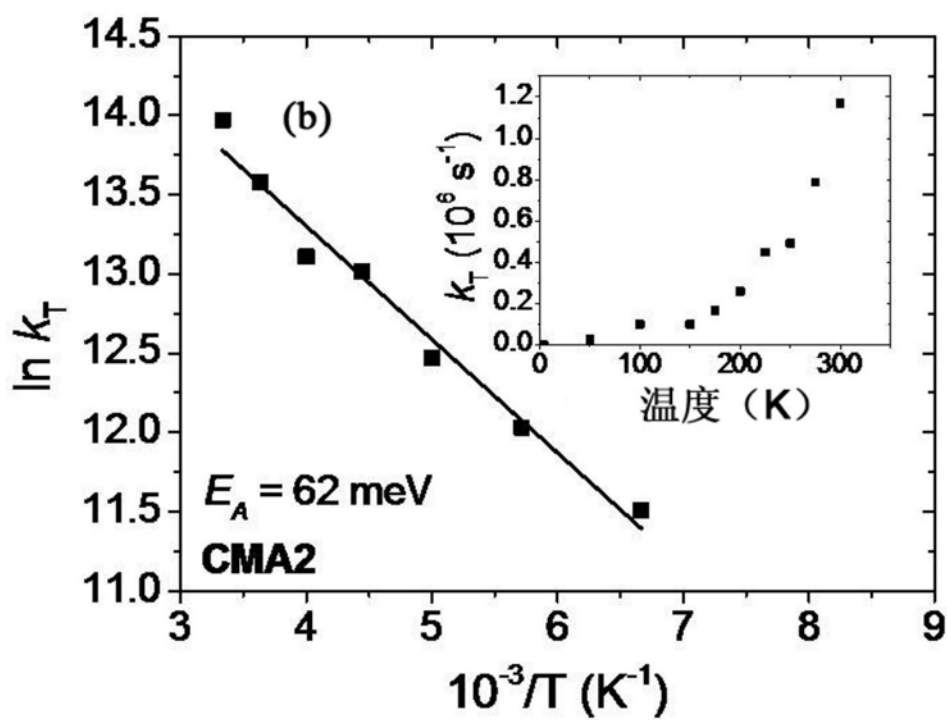
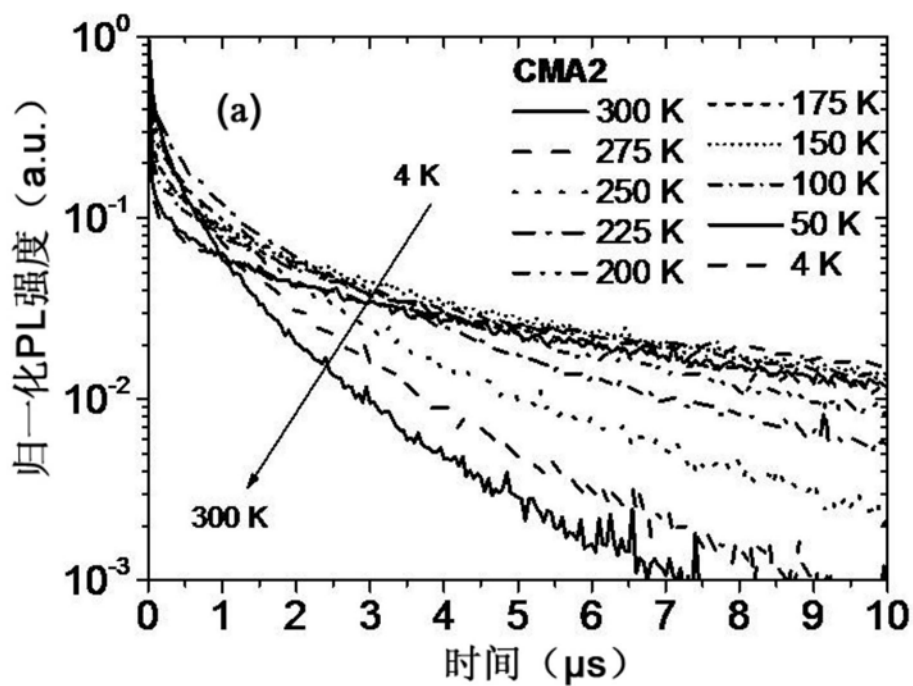
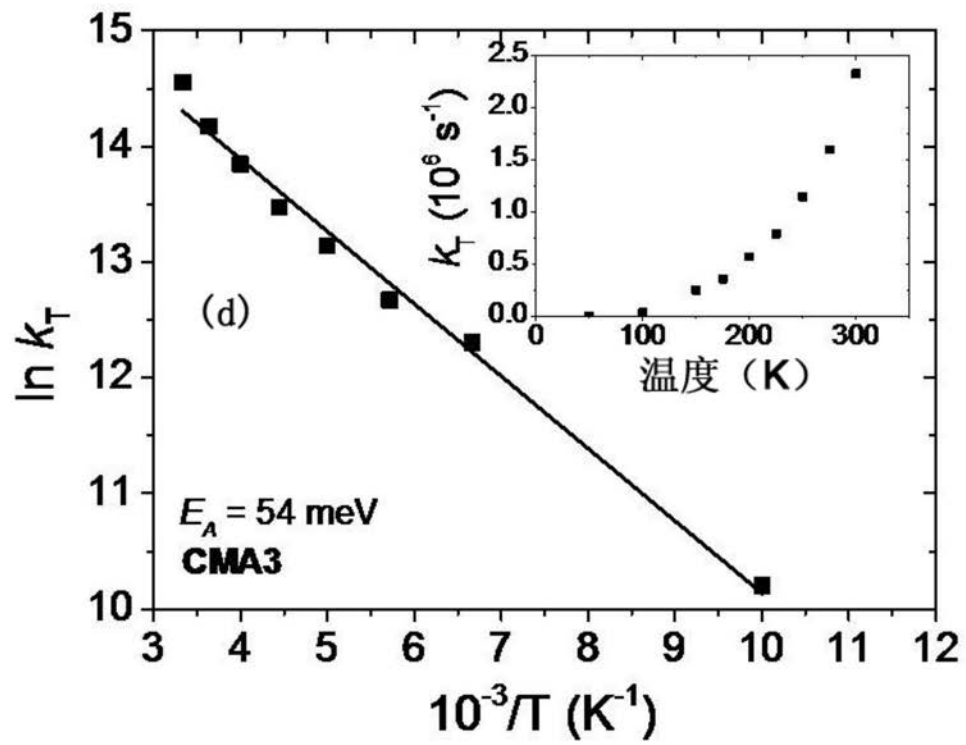
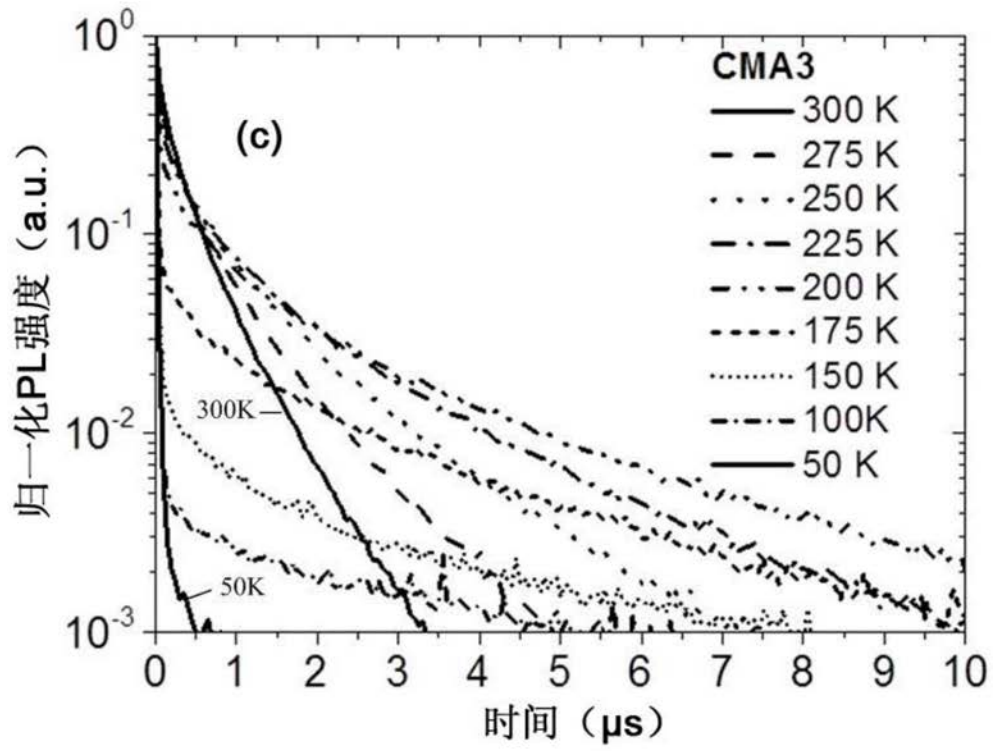


图21





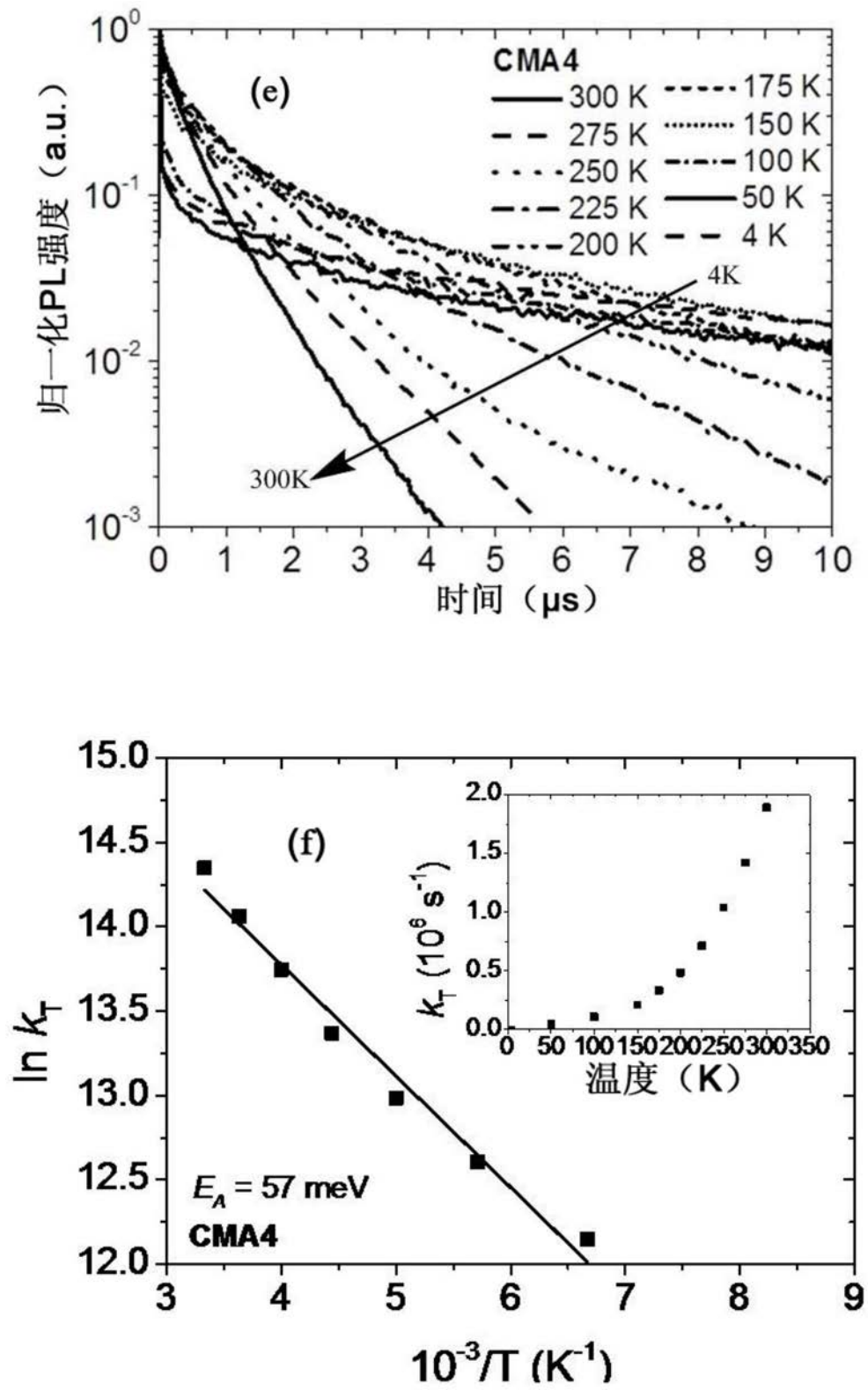
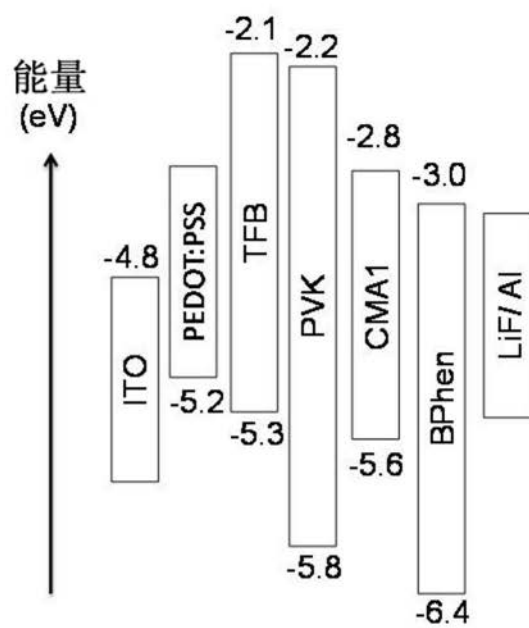


图22

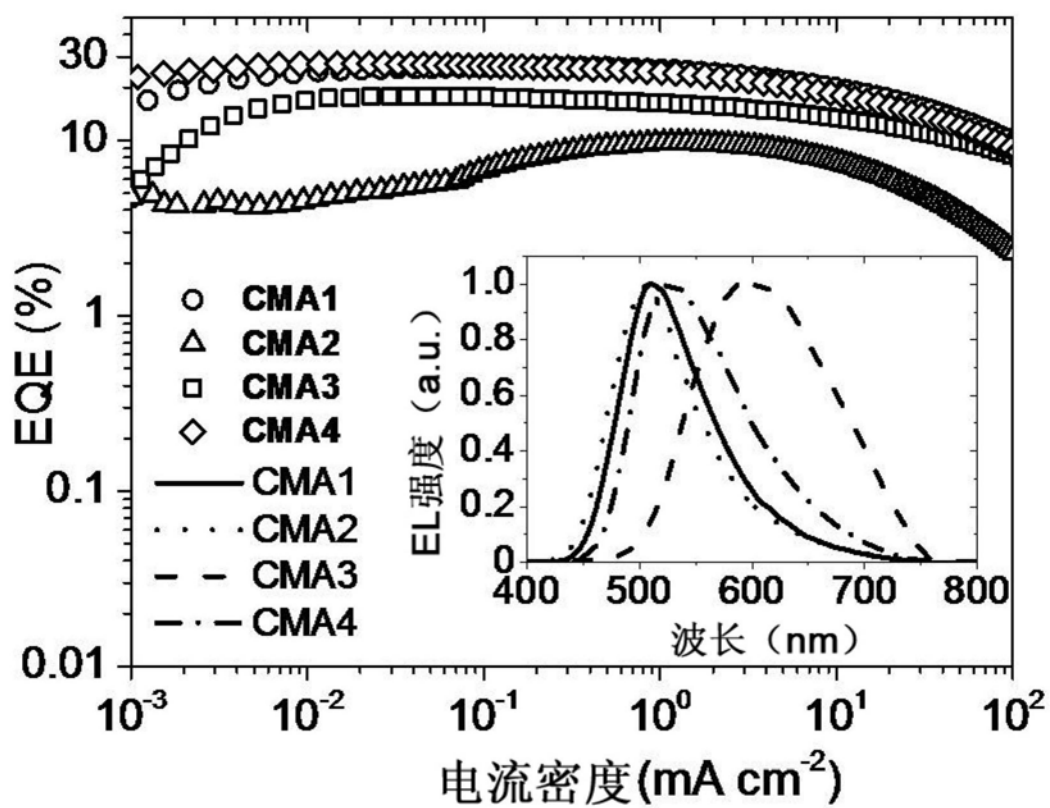
(a)



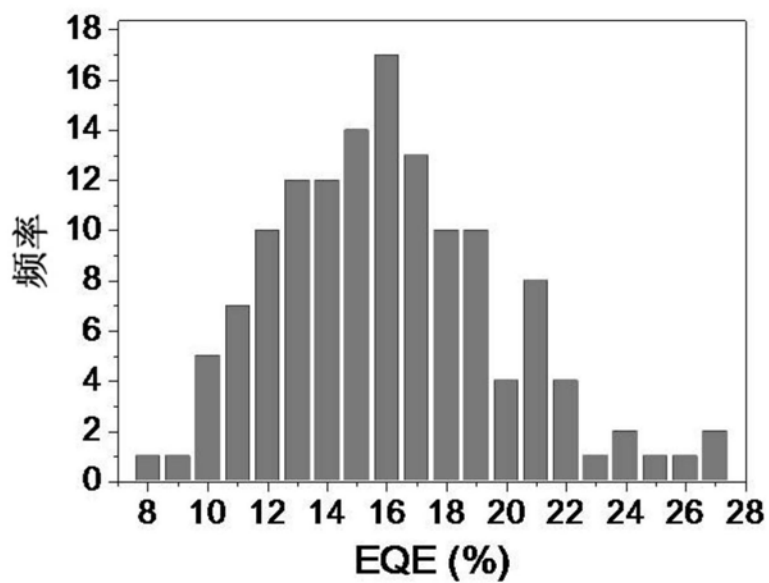
(b)



(c)



(d)





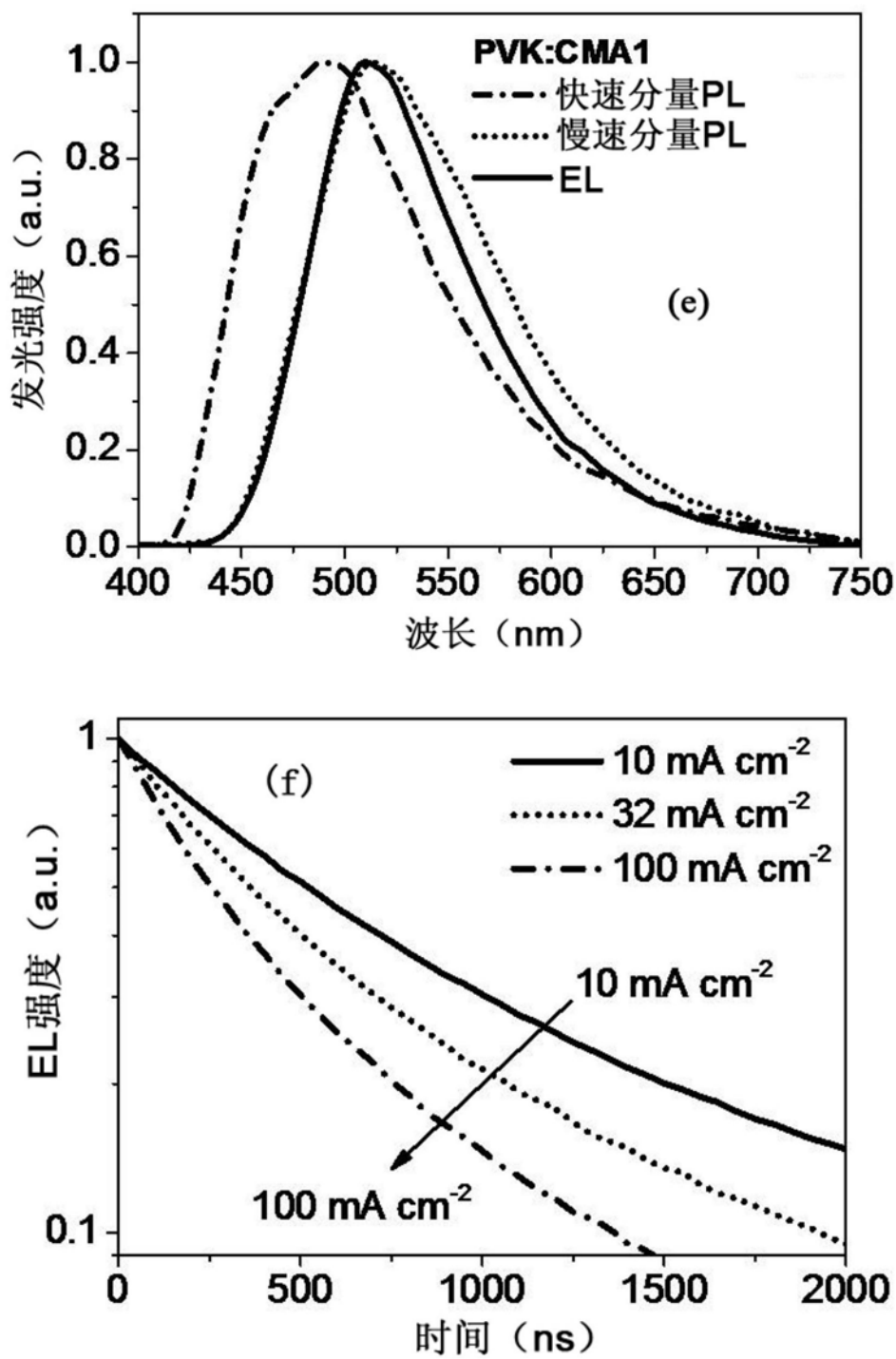
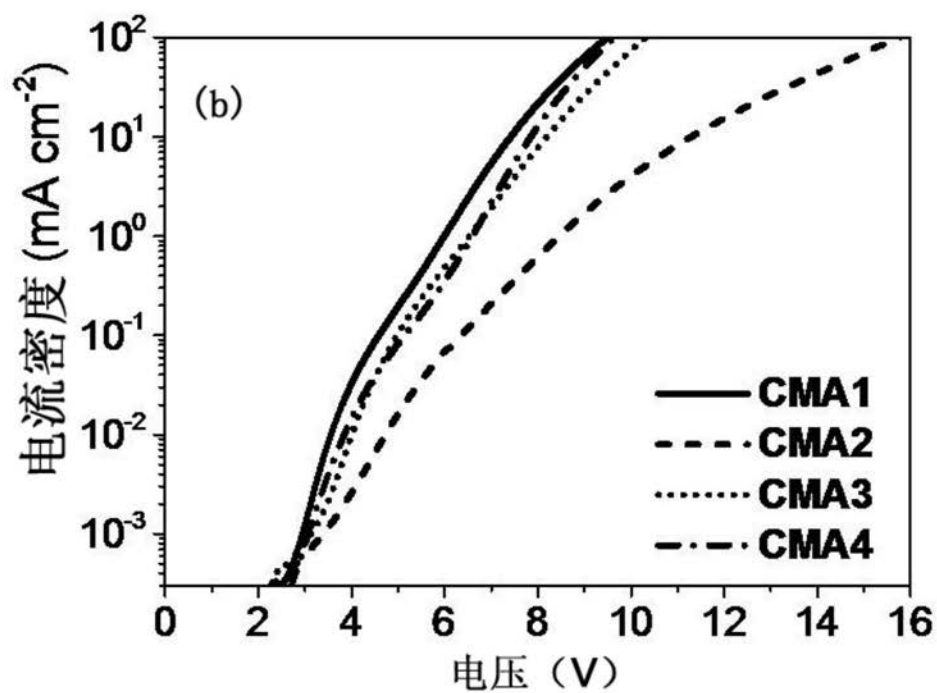
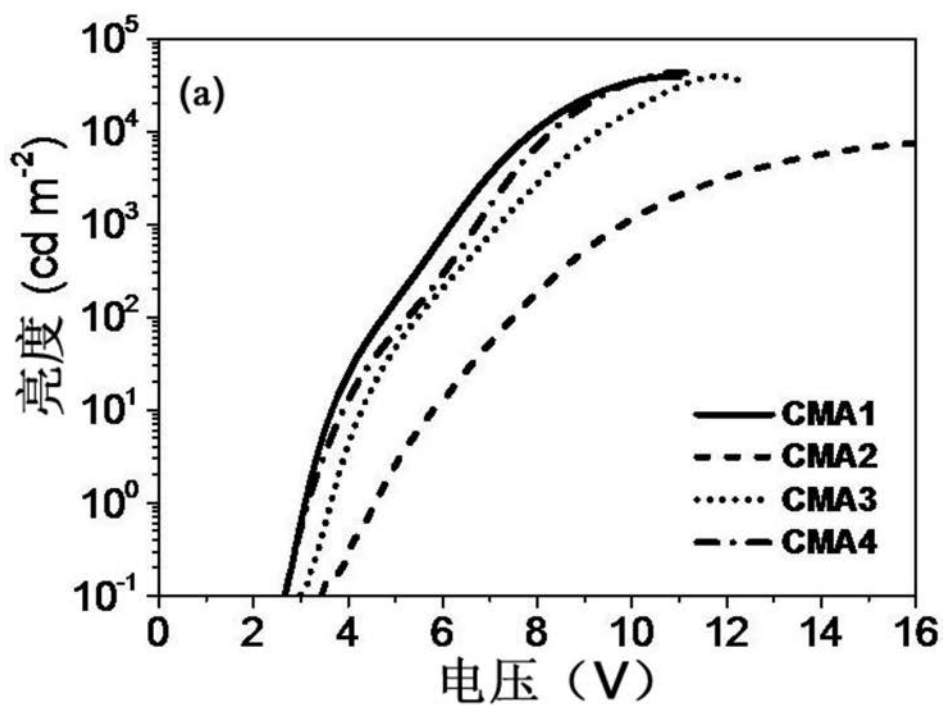
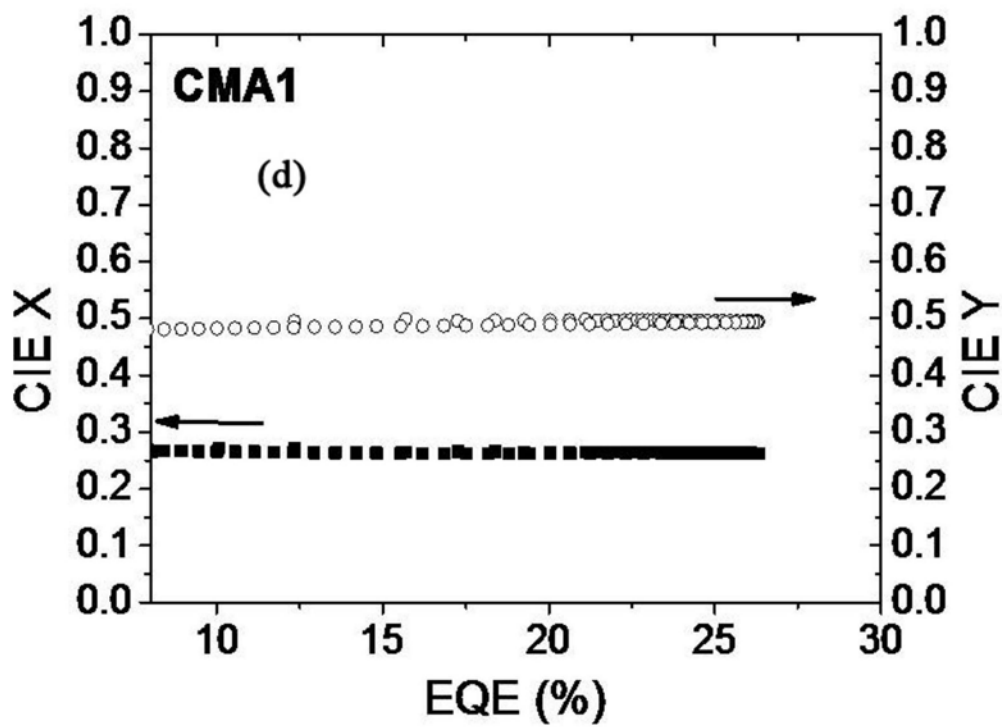
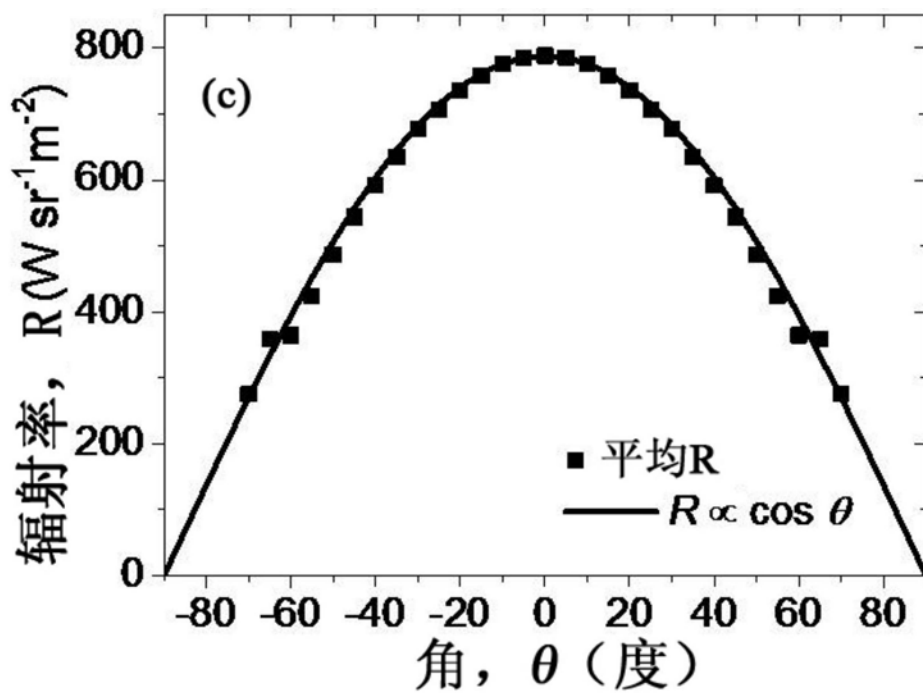


图23





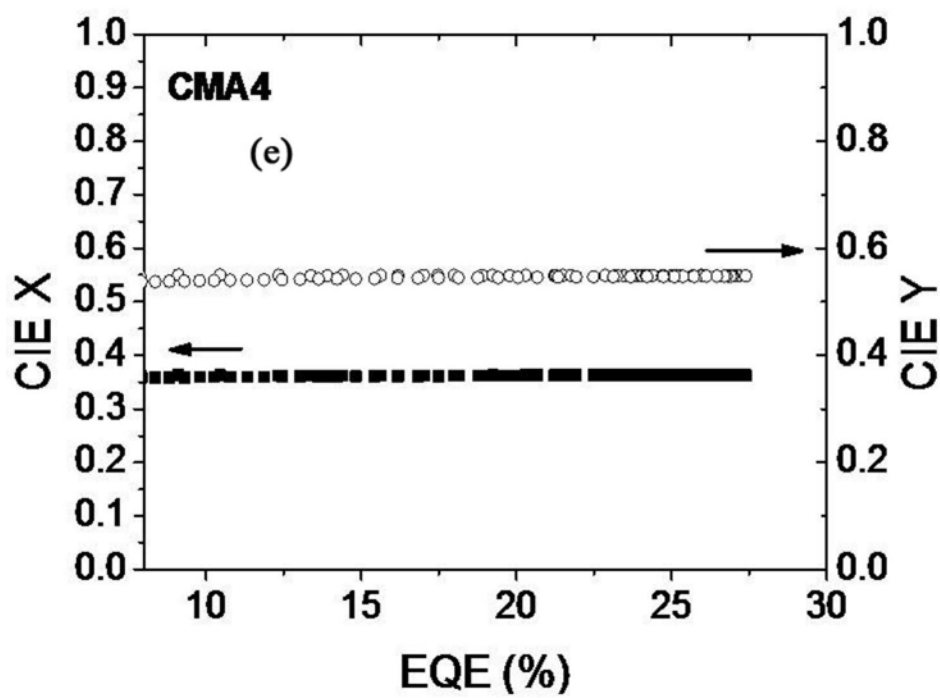
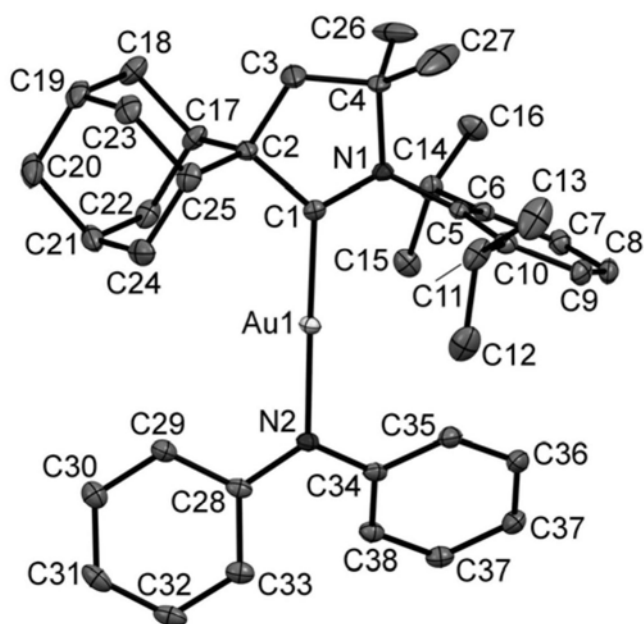


图24

a.



b.

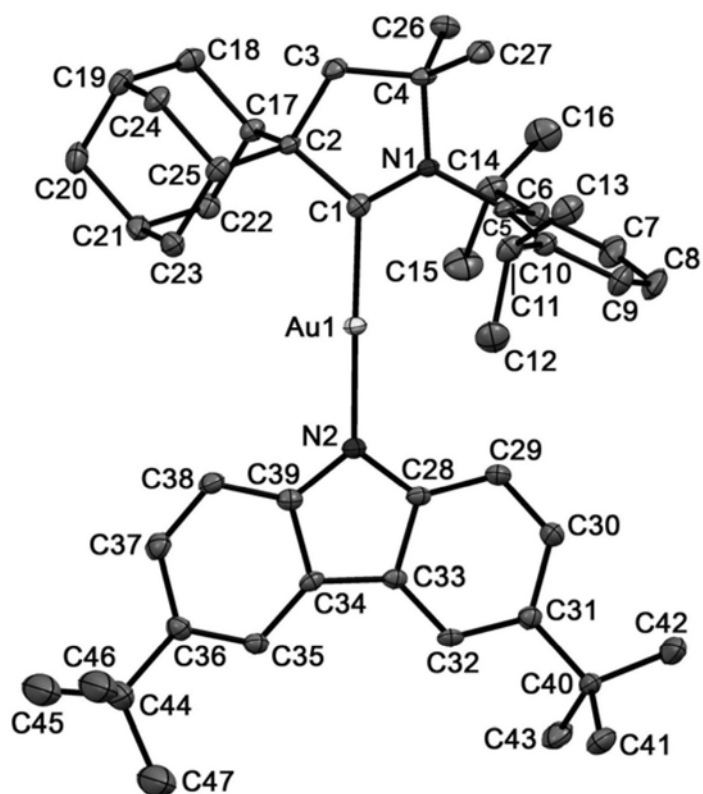


图25

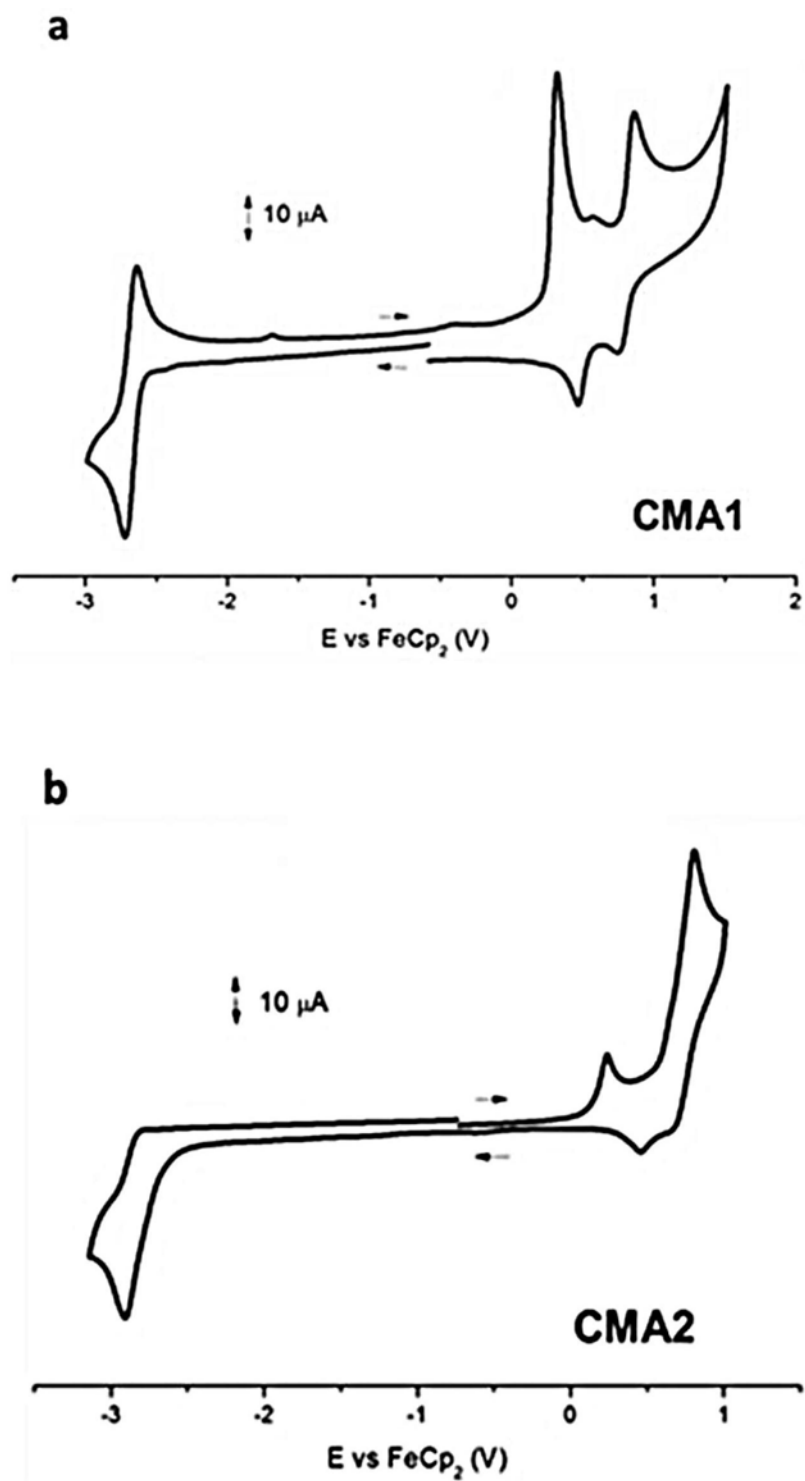


图26

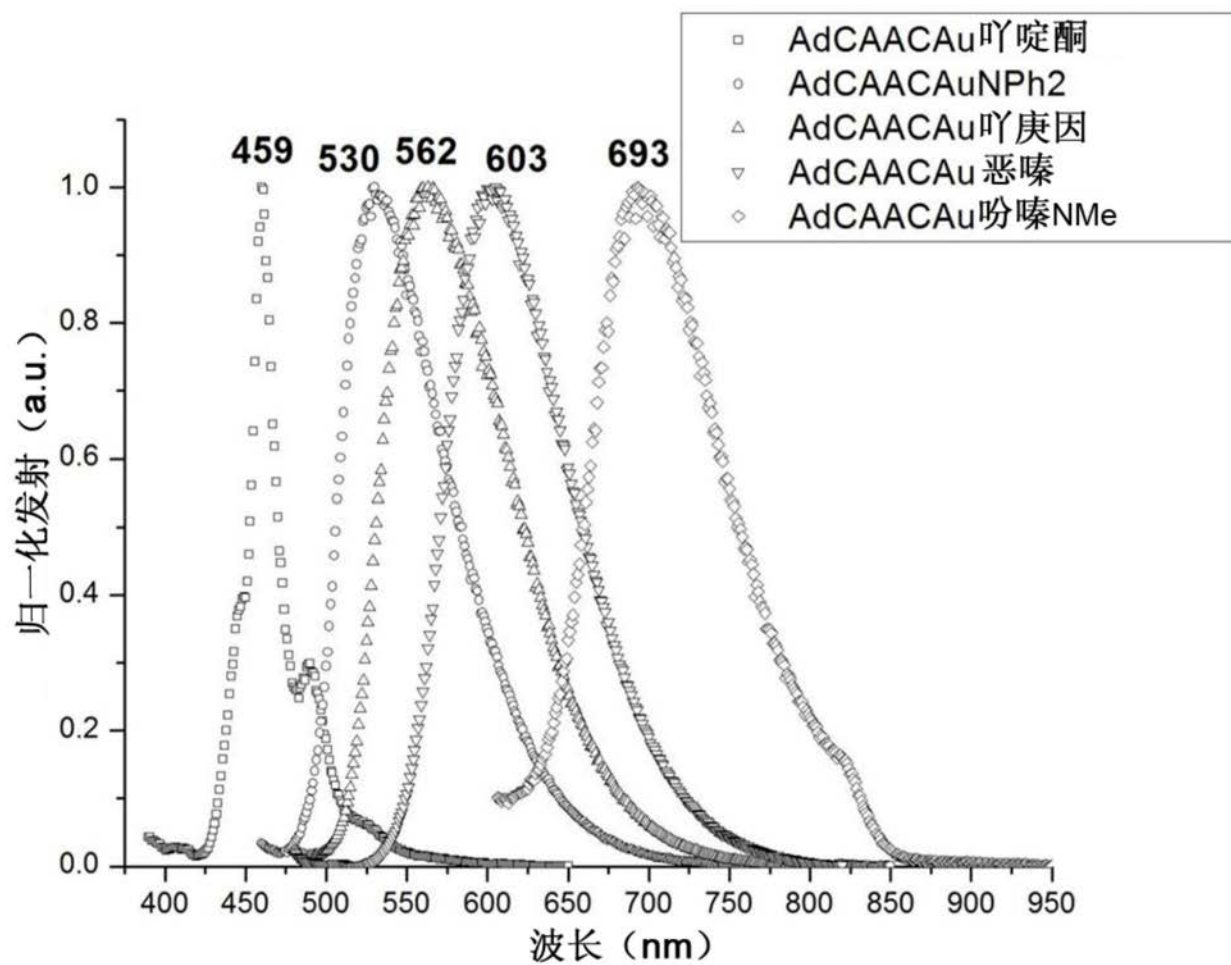


图27