(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117720560 A
(43)申请公布日 2024.03.19

(21)申请号 202311179013.5
(22)申请日 2023.09.13
(30)优先权数据
63/407263 2022.09.16 US
(71)申请人 港大科桥有限公司
地址 中国香港
申请人 香港量子人工智能实验室有限公司
(72)发明人 支志明 蔡思源 林子龙 程刚
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 童春媛 彭昶
(51)Int.Cl.
C07F 5/02(2006.01)
C07F 15/00(2006.01)
C09K 11/06(2006.01)
H10K 85/30(2023.01)
H10K 85/60(2023.01)
H10K 50/11(2023.01)

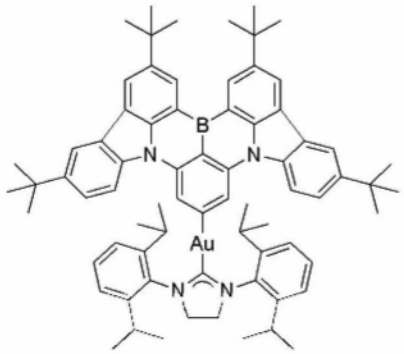
权利要求书26页 说明书102页 附图17页

(54)发明名称

用于OLED应用的金属辅助多共振热激活延迟荧光发射体

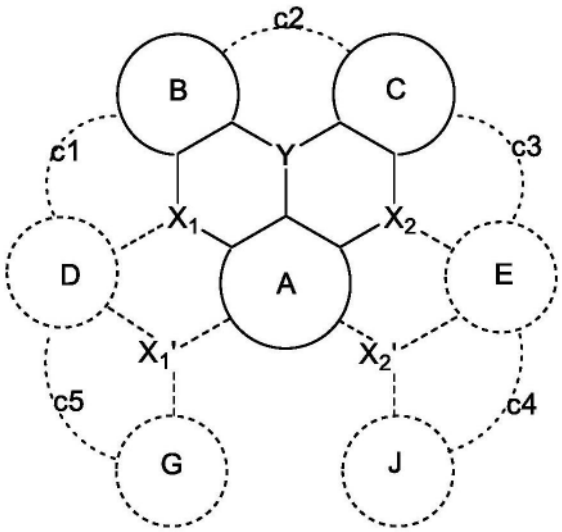
(57)摘要

描述了含有以下的多共振热激活延迟荧光化合物:(i)多环芳族/杂芳族配体,其中多个芳族/杂芳族环由硼和氮原子连接,和(ii)N-杂环卡宾配体,两者配体均与具有高自旋轨道耦合的金属原子/离子配位。金属和/或金属离子的高自旋轨道耦合的使用促进MR-TADF发射体的系统间交叉和/或反向系统间交叉过程,从而大大地加速TADF的速率并显著地缩短有害三重态激子的寿命。MR-TADF发射体可用于制造发射蓝色至绿色的OLED。



CN 117720560 A

1.一种具有以下结构的化合物：



式I

其中：

所述化合物具有总体中性、负或正电荷，

式I中的线性虚线表示键的存在或不存在，

X_1、Y和X_2分别为：氮、硼和氮；氧、硼和氧；氧、硼和氮；硫、硼和氮；硒、硼和氮；硼、氮和硼；硫、硼和硫；硒、硼和硒；硒、硼和氧；或硫、硼和氧，

A、B和C独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的多芳基、未取代的多芳基、取代的多杂芳基、未取代的多杂芳基或其稠合的组合，

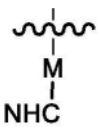
D、E、G和J独立地为不存在、取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的多芳基、未取代的多芳基、取代的多杂芳基、未取代的多杂芳基或其稠合的组合；取代的烷基或未取代的烷基，

优选地，式I中取代的意指用未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺，比如$(Me)_2N$-；二芳基胺，比如$(4\text{-甲基苯基})_2N$-)、或未取代的胺取代，

X_1'和X_2'独立地为不存在、氮、氧、硫、硒、取代的C_1-C_5烷基(比如$-C(Me)_2-$)或未取代的C_1-C_5烷基，

c1、c2、c3、c4和c5独立地为不存在、单键、-O-、-S-、-Se-、取代的C_1-C_5烷基(比如$-C(Me)_2-$)、未取代的C_1-C_5烷基、取代的胺、未取代的胺、取代的羰基或未取代的羰基，和

A、B、C、D、E、G和J中的至少一个与具有以下结构的部分配位键合：

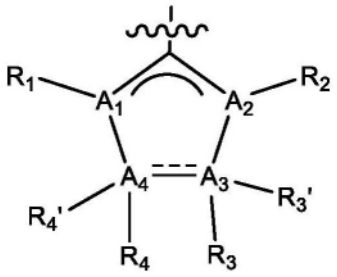


式II

其中：

配位键包括M，

NHC具有以下结构：



式 IIa

M为具有高自旋轨道耦合的金属或金属离子，比如3d、4d和5d过渡金属的金属或金属离子，优选地为金、铜、银、铱、钌、铂等，

A_1、A_2、A_3和A_4独立地为碳或氮，优选地其中A_1、A_2、A_3和A_4中的至少一个为氮和A_1、A_2、A_3和A_4的其余部分中至少一个为碳，并且A_1、A_2、A_3和A_4根据化合价与无、一或两个氢原子键合，

R_1、R_2、R_3、R_3'、R_4和R_4'独立地为氢、取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的多芳基、未取代的多芳基、取代的多杂芳基、未取代的多杂芳基、取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)、取代的C_1-C_{20}杂环基、未取代的C_1-C_{20}杂环基或其稠合的组合；取代的烷基或未取代的烷基(比如未取代的C_1-C_5烷基)；或者A_2和R_2一起形成取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)、取代的C_1-C_{20}杂环基或未取代的C_1-C_{20}杂环基；或者A_3、R_3、R_3'、A_4、R_4和R_4'一起形成取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)、取代的C_1-C_{20}杂环基、未取代的C_1-C_{20}杂环基或其稠合的组合，优选地，式IIa中取代的意指用未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基等)、取代的芳基(1,1'-联苯-2-基、1,1'-联苯-3-基、1,1'-联苯-4-基、2,6-二甲基苯基)、未取代的芳基(苯基)取代，和

当A_3和A_4之间的虚线为单键时，R_3'和R_4'为不存在。

2.权利要求1的化合物，其中M为金、银或铜的金属或金属离子。

3.权利要求1或2的化合物，其中A_1、A_2、A_3和A_4中的至少一个为氮和A_1、A_2、A_3和A_4的其余部分中至少一个为碳。

4.权利要求1-3中任何一项的化合物，其中R_1、R_2、R_3、R_3'、R_4和R_4'独立地为氢、取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)或其稠合的组合；取代的烷基或未取代的烷基(比如未取代的C_1-C_5烷基)。

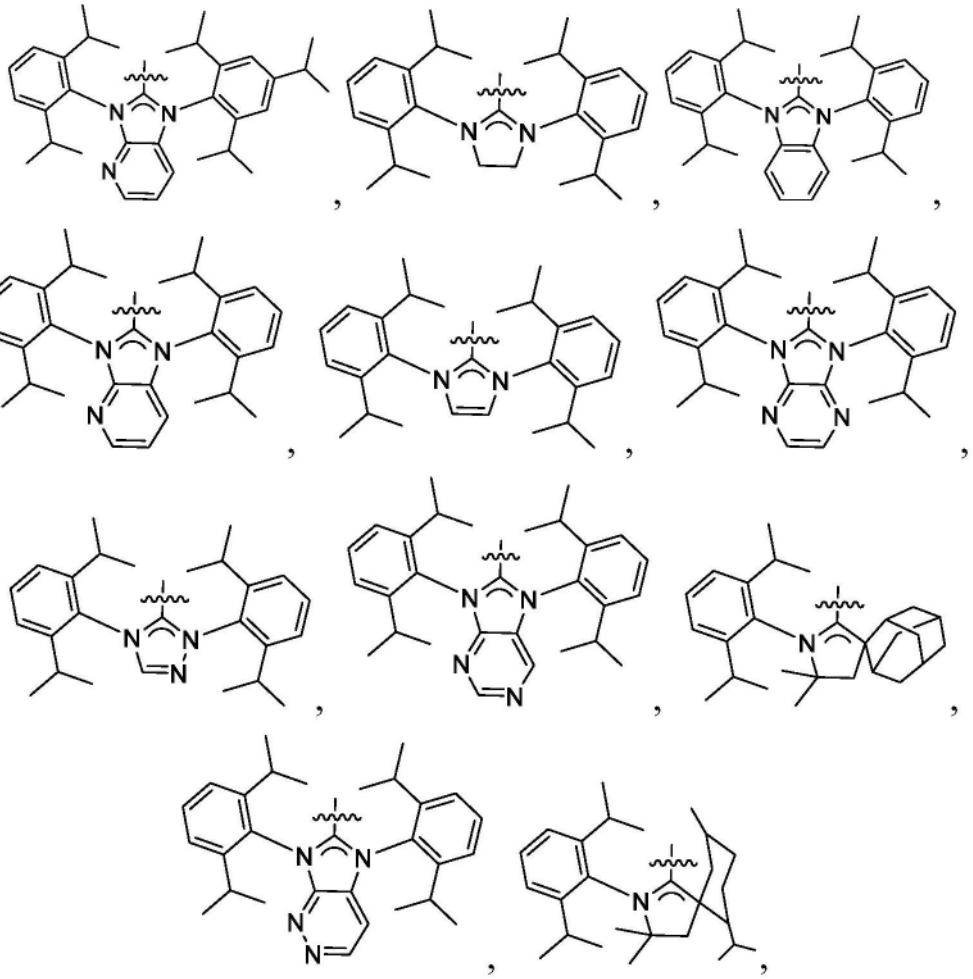
5.权利要求1-3中任何一项的化合物，其中A_2和R_2一起形成取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)或未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)。

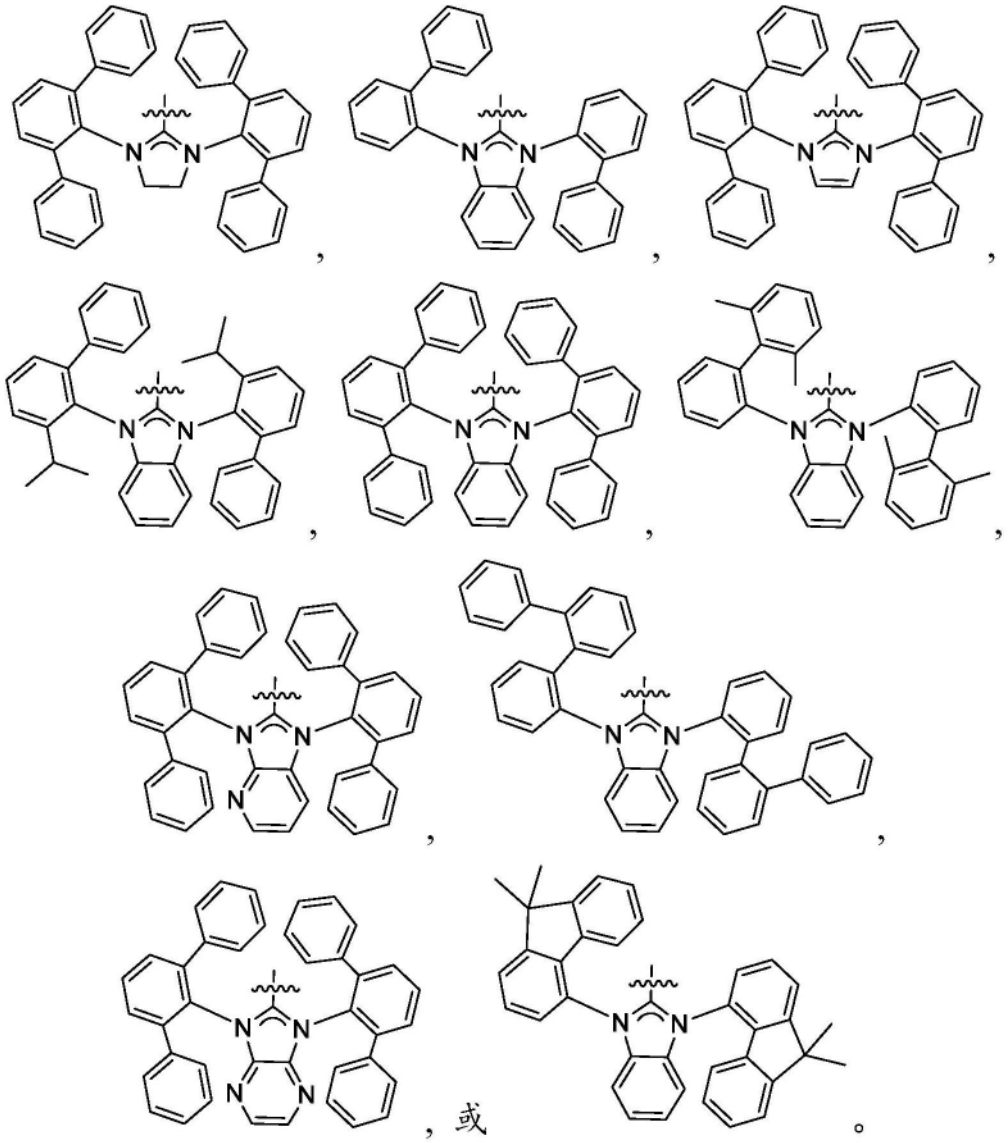
6.权利要求1-3中任何一项的化合物，其中A_3、R_3、R_3'、A_4、R_4和R_4'一起形成取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)、取代的C_1-C_{20}杂环基、未取代的C_1-C_{20}杂环基或其稠合的组合。

7.权利要求1-3或6中任何一项的化合物，其中A_3、R_3、R_3'、A_4、R_4和R_4'一起形成取代的芳

基、未取代的芳基、取代的杂芳基或未取代的杂芳基。

8.权利要求1-7中任何一项的化合物,其中式IIa选自:





9.权利要求1-8中任何一项的化合物,其中X_1、Y和X_2分别为:氮、硼和氮;氧、硼和氧;氧、硼和氮;硫、硼和氮;硒、硼和氮;或硼、氮和硼。

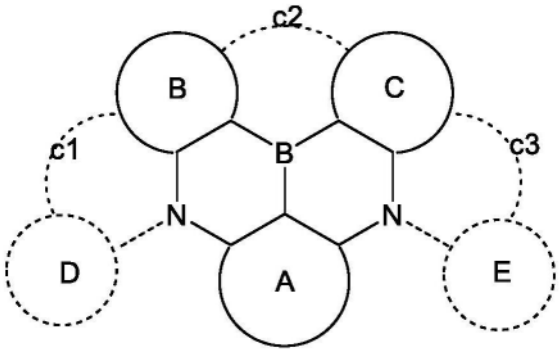
10.权利要求1-9中任何一项的化合物,其中A、B和C独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合。

11.权利要求1-10中任何一项的化合物,其中D、E、G和J独立地为不存在、取代的芳基、或未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合。

12.权利要求1-11中任何一项的化合物,其中X_1'和X_2'独立地为不存在或氮。

13.权利要求1-12中任何一项的化合物,其中c1、c2、c3、c4和c5独立地为不存在、单键、-O-、-S-、-Se-、取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)或未取代C_1-C_5烷基。

14.权利要求1-13中任何一项的化合物,其中式I为:

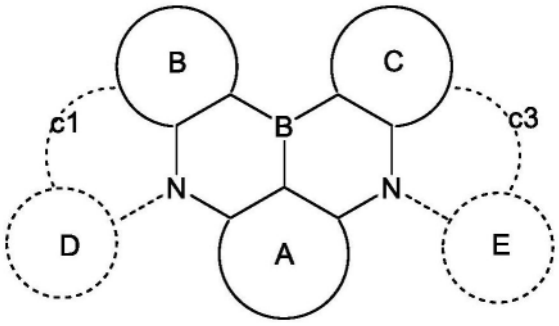


式 III

其中：

D和E独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合；取代的烷基或未取代的烷基。

15.权利要求1-14中任何一项的化合物，其中式I为：

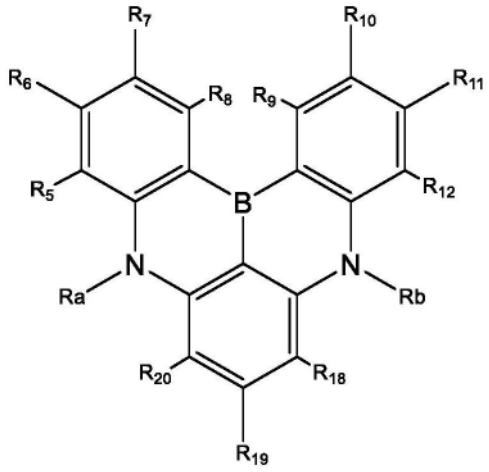


式 IV

其中：

c1和c3的对为：两者单键；单键和不存在；单键和取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)；单键和未取代的C_1-C_5烷基；单键和-O-；单键和-S-；单键和-Se-；不存在和-S-；不存在和-Se-；两者取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)；取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-O-；取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-S-；取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-Se-；不存在和取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)；不存在和-O-；-O-和-O-；-O-和-S-；-O-和-Se-；-Se-和-Se-；-S-和-S-；或两者不存在。

16.权利要求1-15中任何一项的化合物，其具有以下结构：



式 V

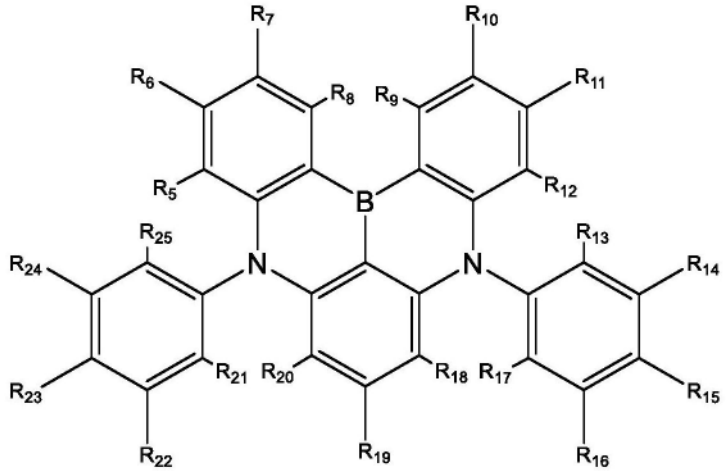
其中：

R_a和R_b独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合；取代的烷基或未取代的烷基，

R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺，比如$(Me)_2N$-；二芳基胺，比如$(4\text{-甲基苯基})_2N$-)、未取代的胺，或者式II，其中R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}中的至少一个为式II，

任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合，其中R_x和R_y中的x和y为5-12和18-20的连续整数对。

17.权利要求1-16中任何一项的化合物，其具有以下结构：



式 VI

其中：

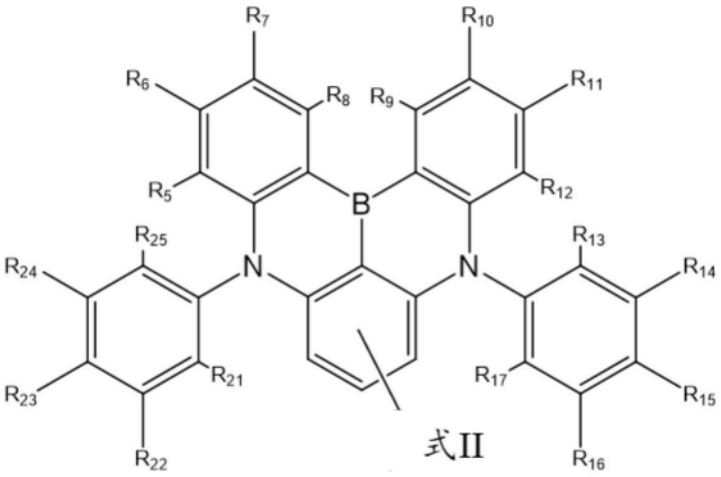
R_5-R_{25}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺，比如$(Me)_2N$-；二

芳基胺,比如(4-甲基苯基)$_2$N-)、未取代的胺,或者式II,其中R_5-R_{25}中的至少一个为式II,

任选地R_5和R_{25}结合以形成c1并且R_{12}和R_{13}结合以形成c3,

任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合,其中R_x和R_y中的x和y为5-25的连续整数对。

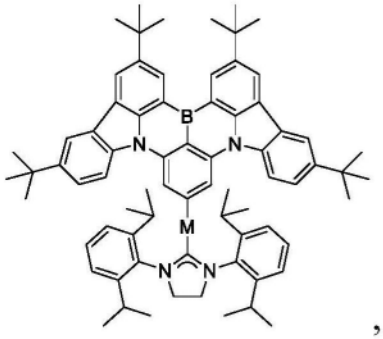
18.权利要求16或17的化合物,其具有以下结构:



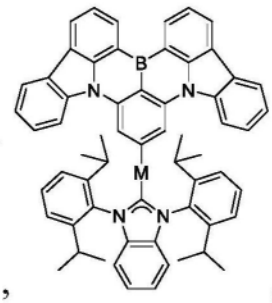
式II

式 VII

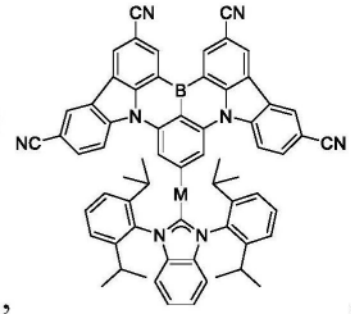
19.权利要求1-18中任何一项的化合物,其具有以下结构:



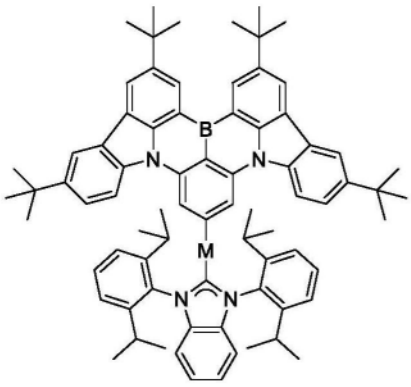
,



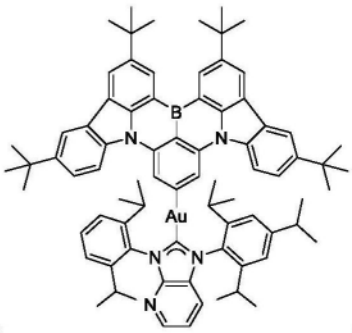
,



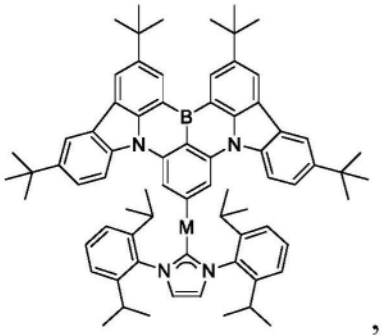
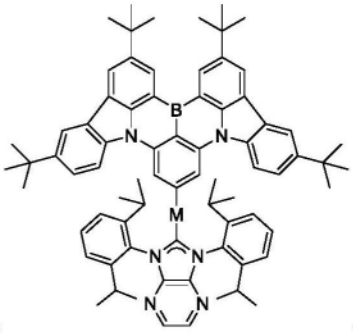
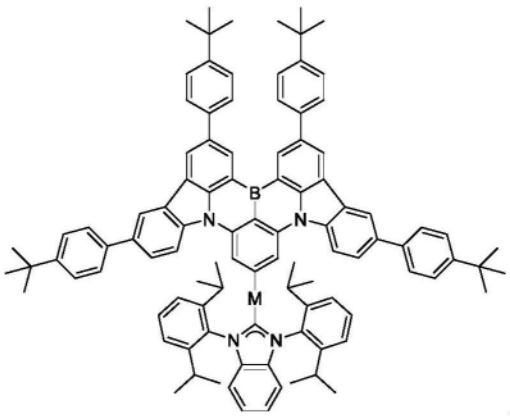
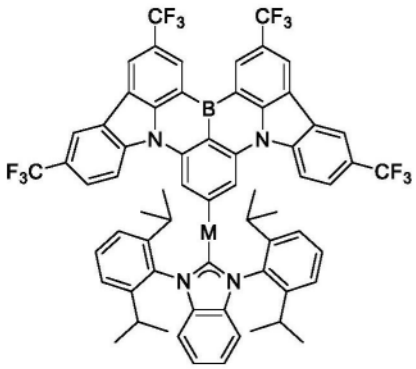
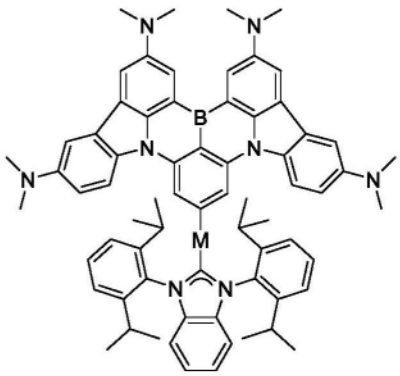
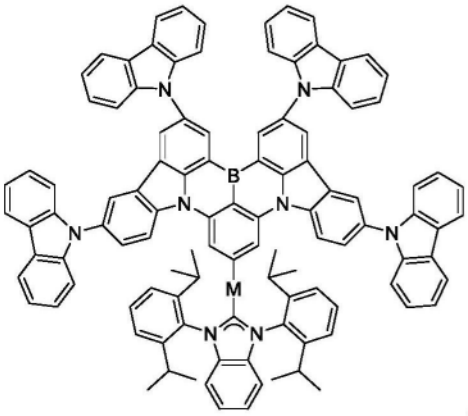
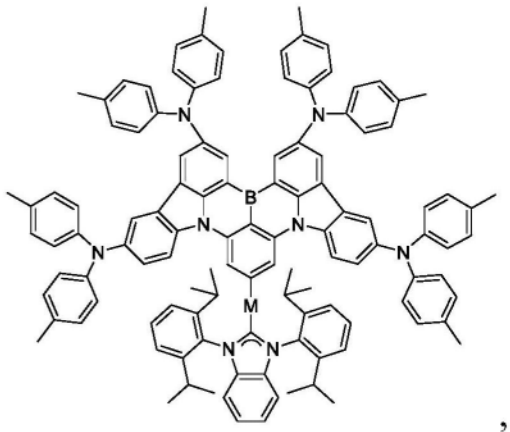
,

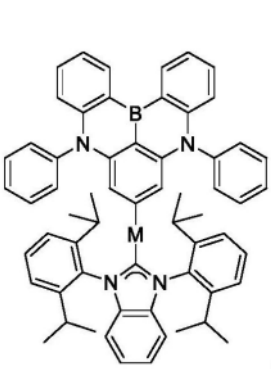
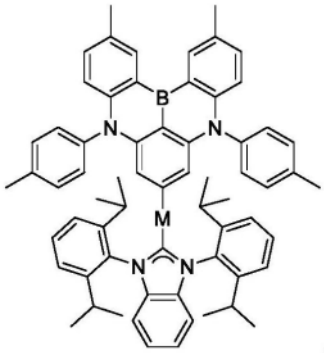
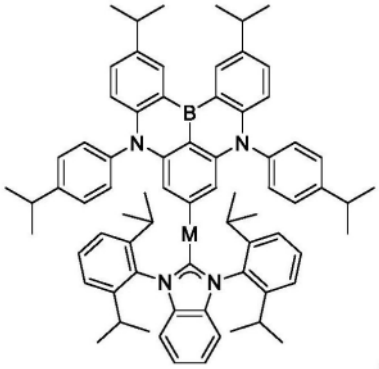
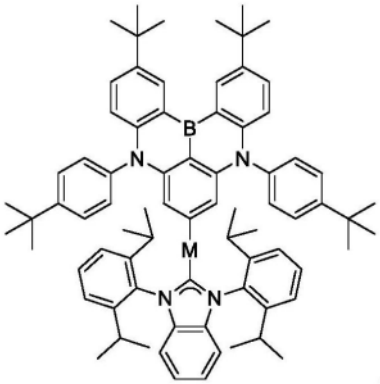
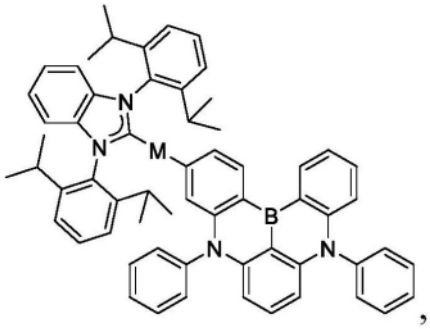
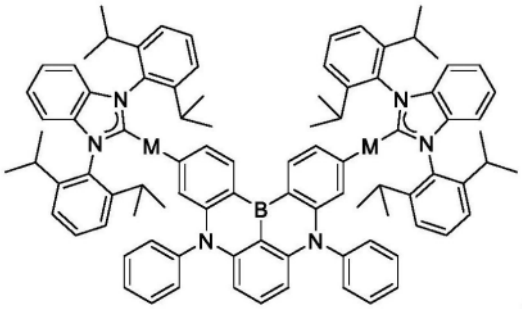
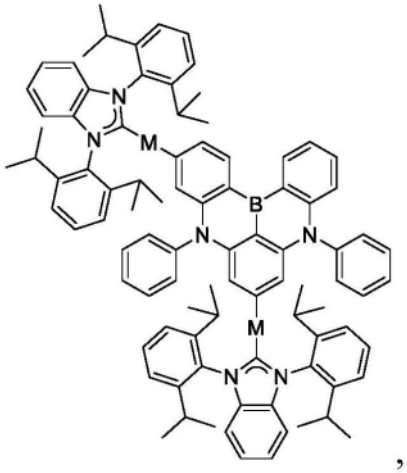
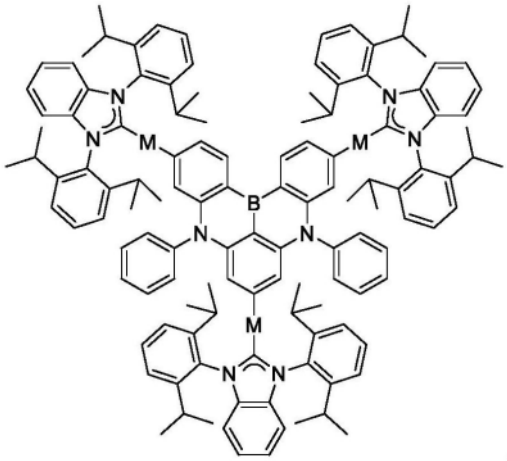
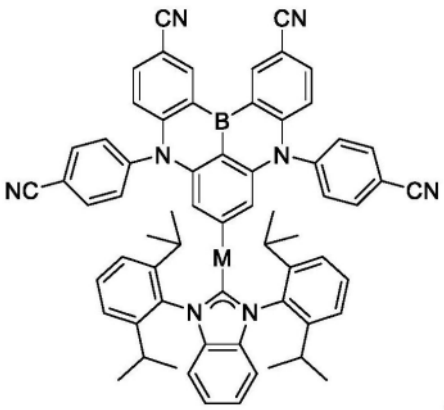


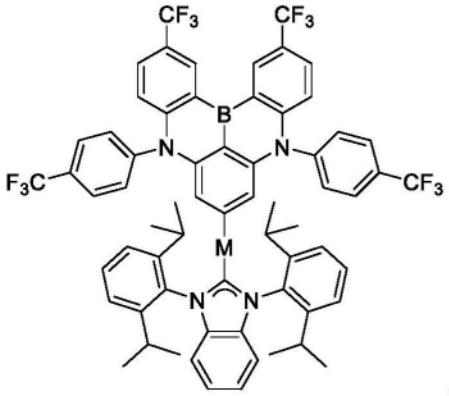
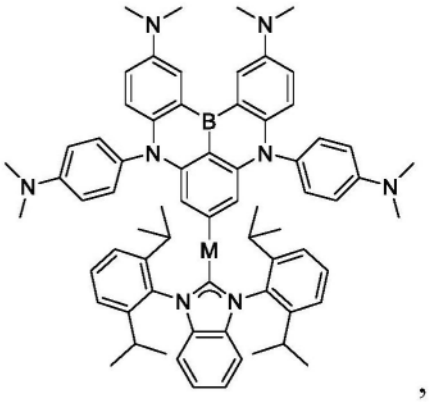
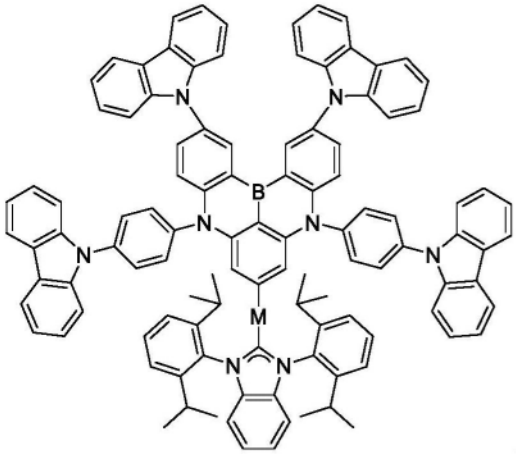
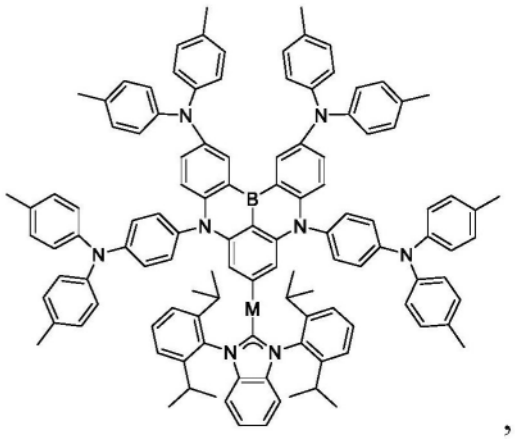
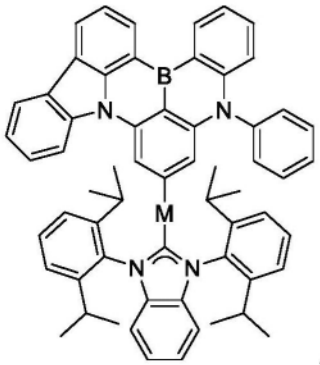
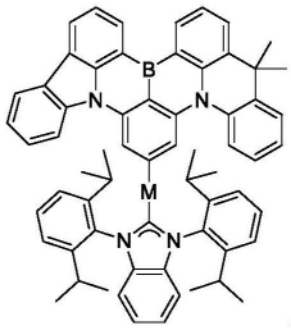
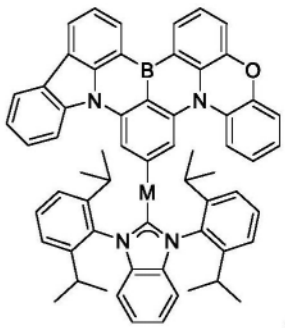
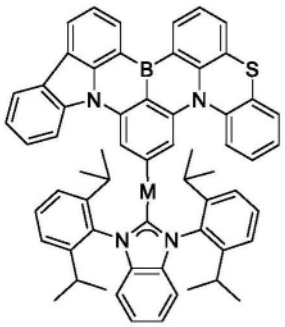
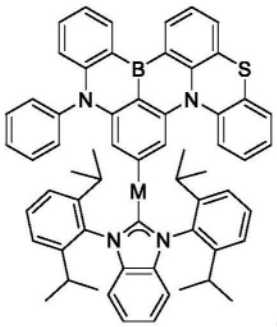
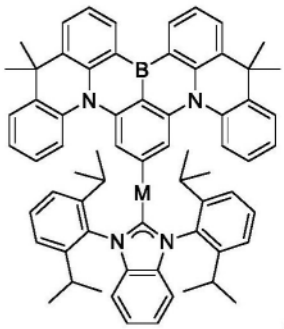
,

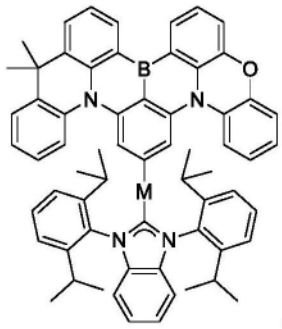
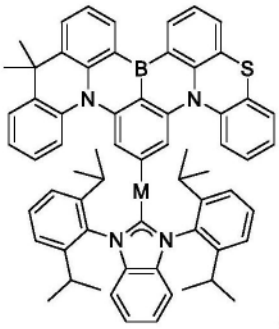
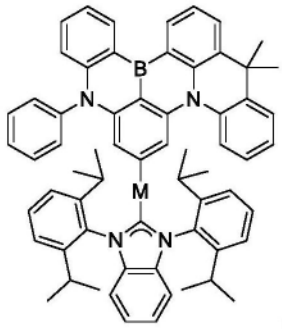
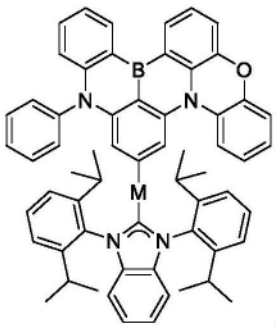
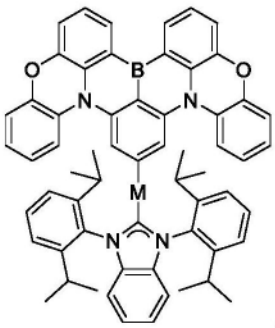
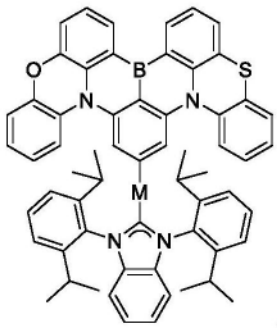
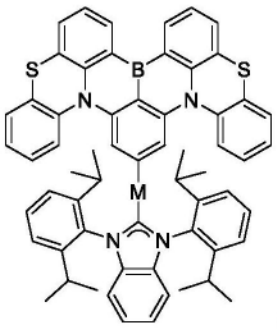


,

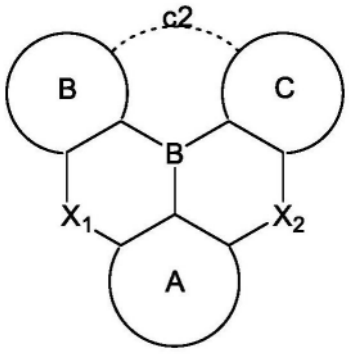

,

,

,

,

,

,

,


,

,

,

,

,

,

,

,

,


,

,

,

,

,

,或

。

20.权利要求1-13中任何一项的化合物,其中式I为:

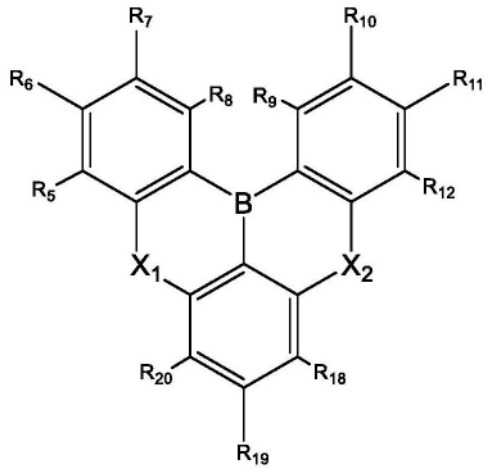


式 VIII

其中:

X_1和X_2的对为:两者氧;硫和氧;硒和氧;硒和硒;或硫和硫,优选地为两者氧,优选地c2为不存在。

21.权利要求1-13或20中任何一项的化合物,其具有以下结构:



式 IX

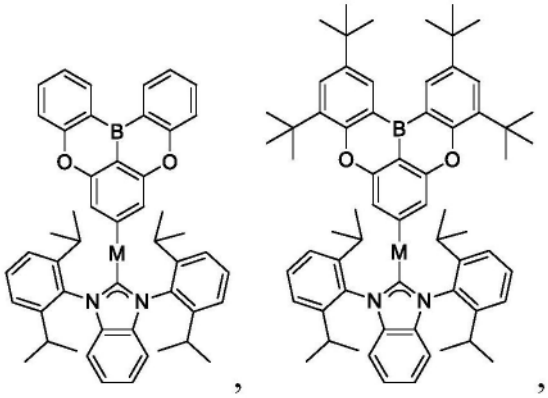
其中:

X_1和X_2的对为:两者氧;硫和氧;硒和氧;硒和硒;或硫和硫,优选地为两者氧,

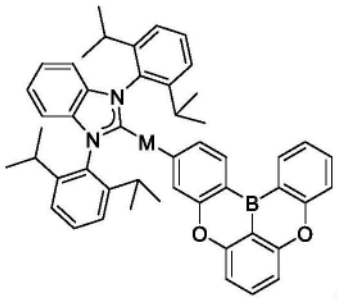
R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如$(Me)_2N$-;二芳基胺,比如$(4\text{-甲基苯基})_2N$-)、未取代的胺,或者式II,其中R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}中的至少一个为式II,

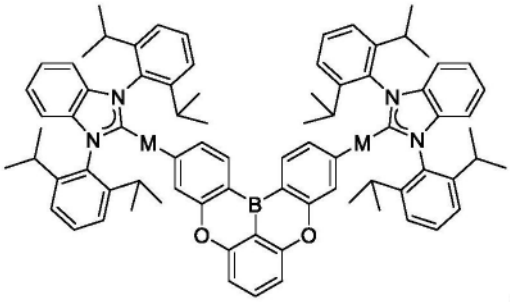
任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合,其中R_x和R_y中的x和y为5-12和18-20的连续整数对。

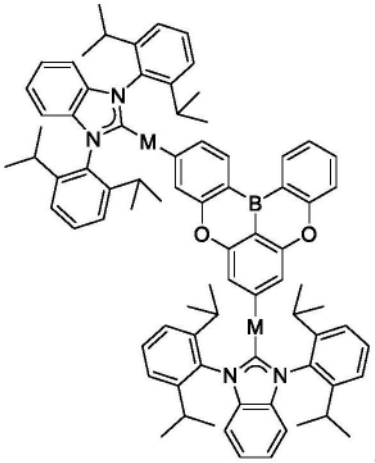
22.权利要求1-13、20或21中任何一项的化合物,其具有以下结构:

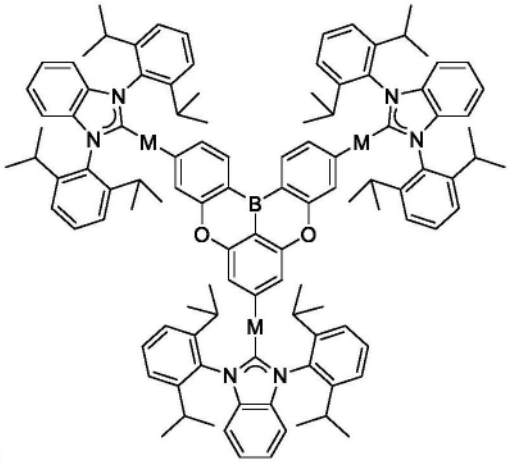

，

，

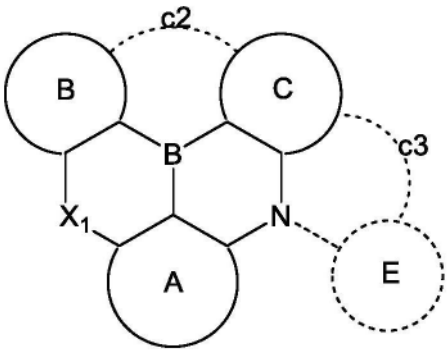

，


，


，或


。

23.权利要求1-13中任何一项的化合物,其中式I为：



式 X

其中：

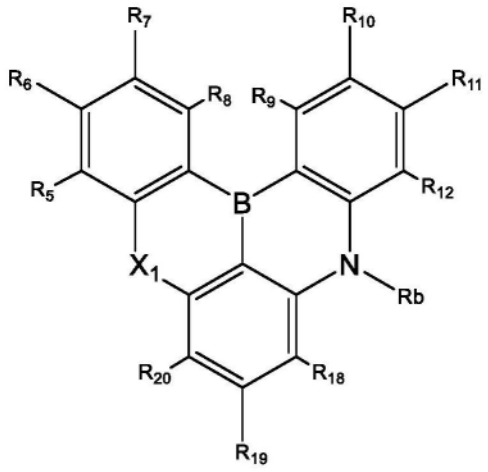
X_1为氧、硫或硒，

c2优选地为不存在，

c3为不存在、单键、-O-、-S-、-Se-、取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)或未取代的C_1-C_5烷基,和

E为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基。

24.权利要求1-13或23中任何一项的化合物,其具有以下结构:



式 XI

其中:

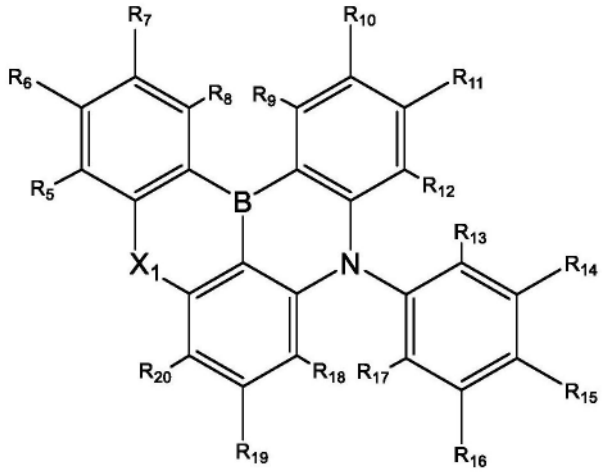
X_1为氧、硫或硒,

Rb为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基,

R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如(Me)$_2$N-;二芳基胺,比如(4-甲基苯基)$_2$N-、未取代的胺,或者式II,其中R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}中的至少一个为式II,

任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合,其中R_x和R_y中的x和y为5-12和18-20的连续整数对。

25.权利要求1-13、23或24中任何一项的化合物,其具有以下结构:



式 XII

其中：

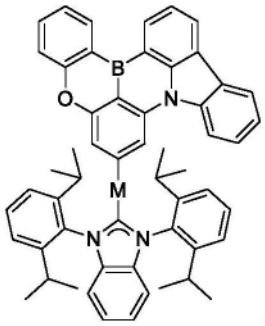
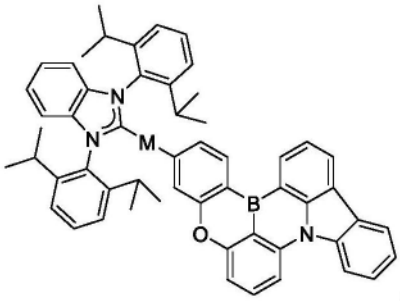
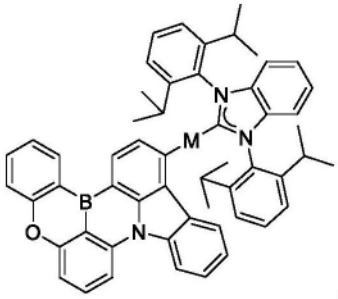
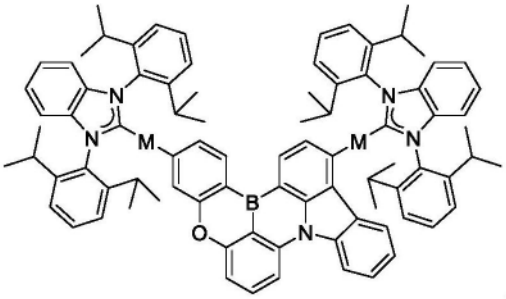
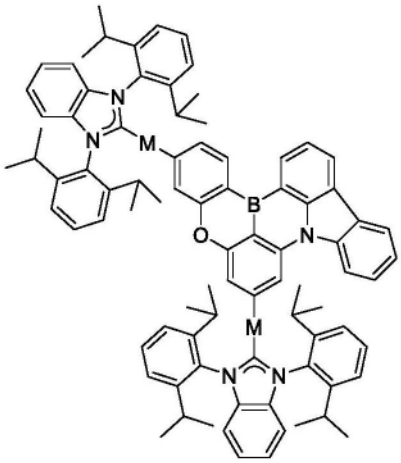
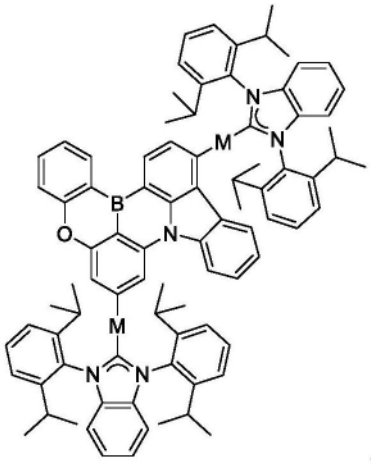
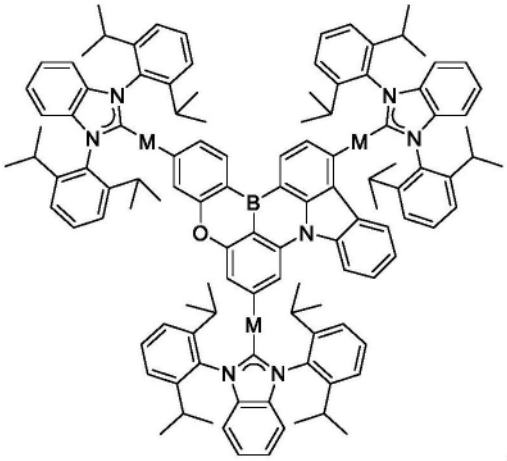
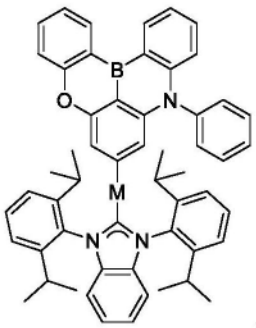
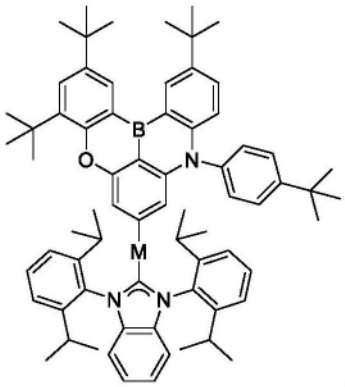
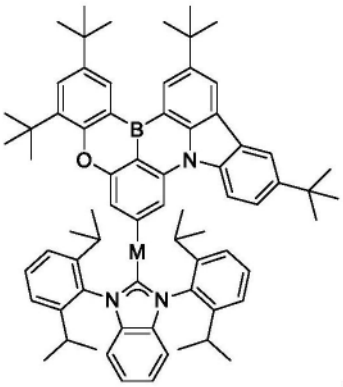
X_1为氧、硫或硒，

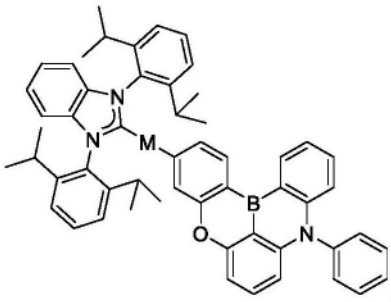
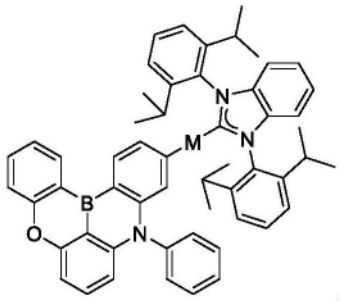
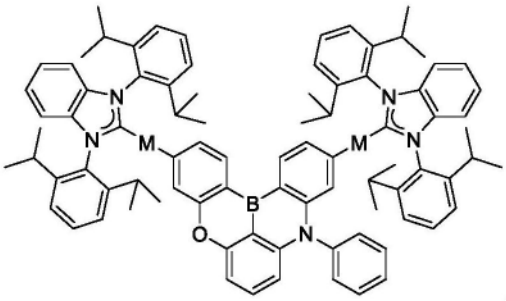
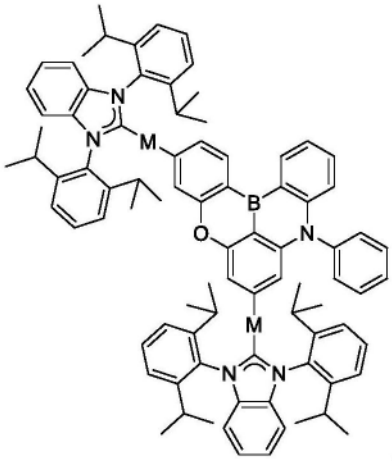
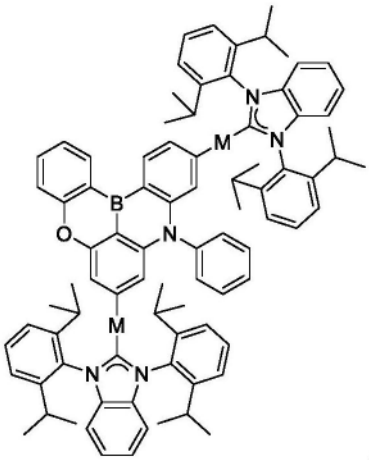
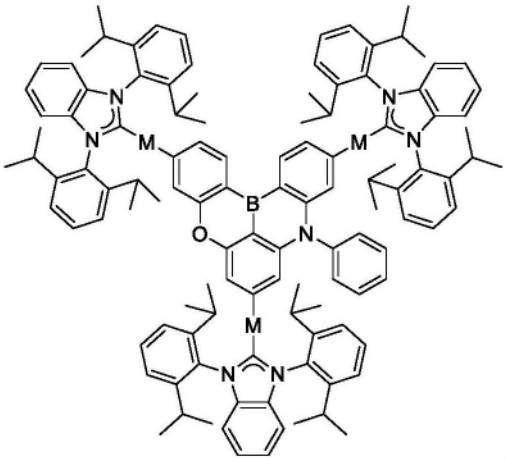
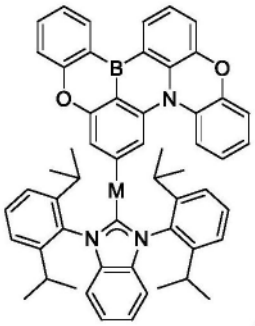
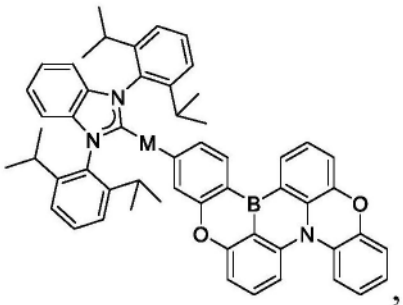
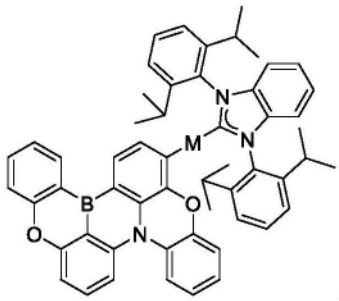
R_5-R_{20}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺，比如$(Me)_2N$-；二芳基胺，比如$(4\text{-甲基苯基})_2N$-)、未取代的胺，或者式II，其中R_5-R_{20}中的至少一个为式II，

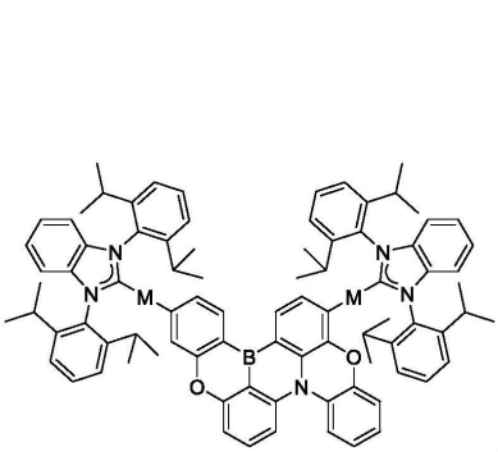
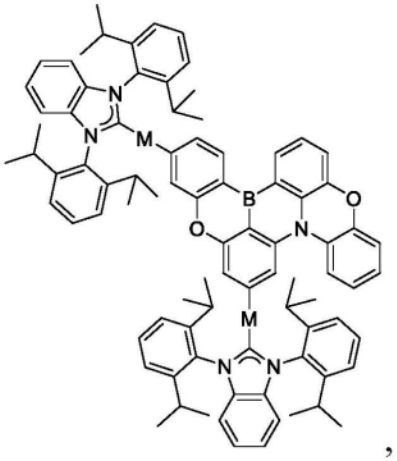
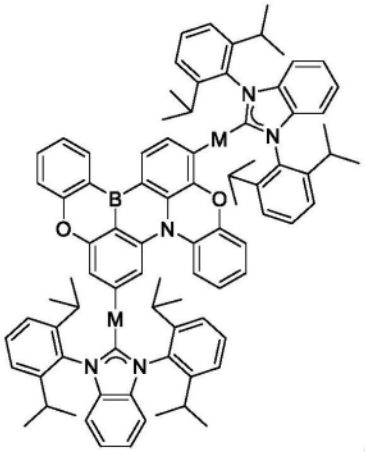
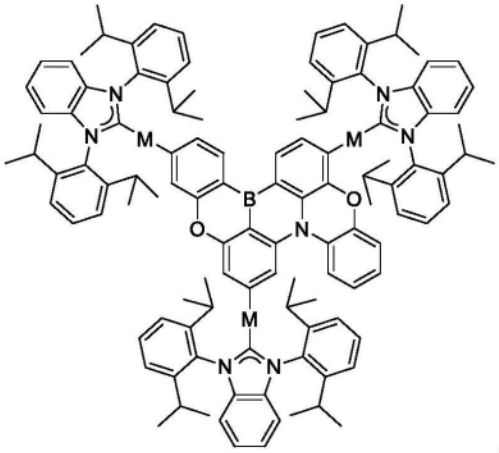
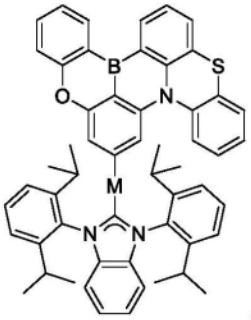
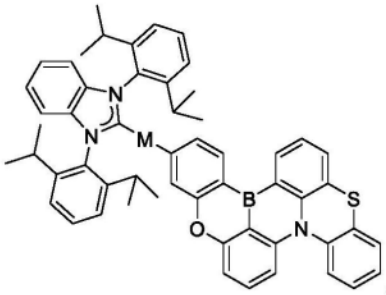
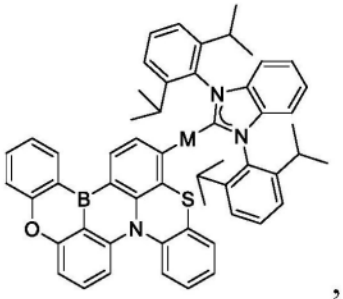
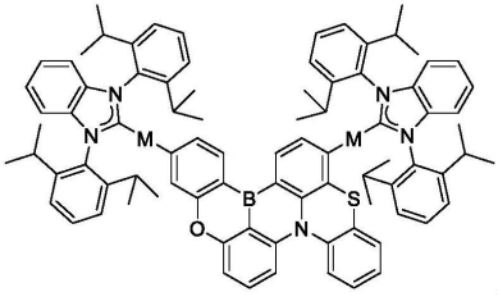
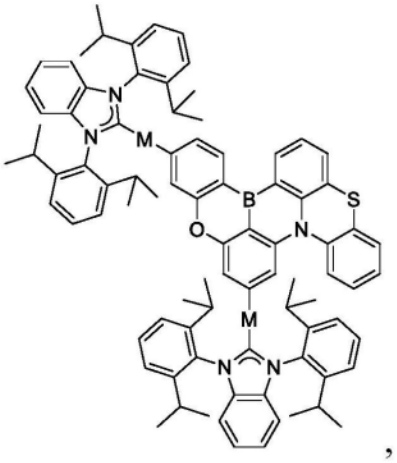
任选地R_{12}和R_{13}结合以形成c3，

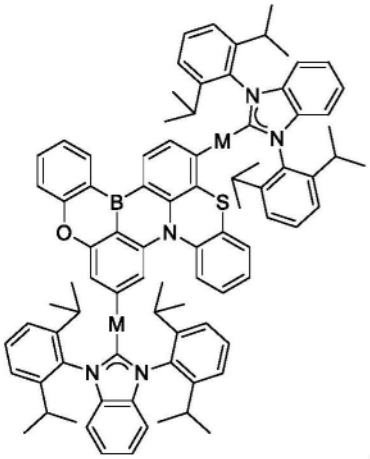
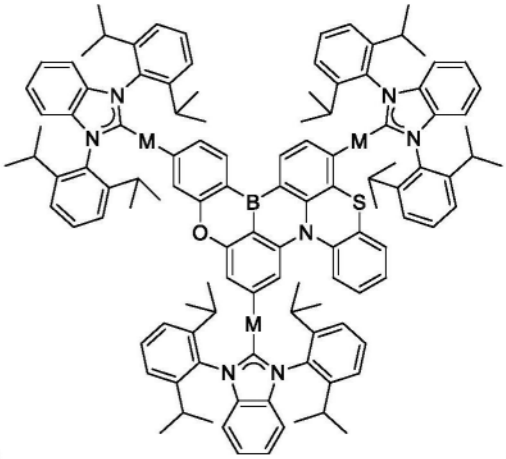
任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合，其中R_x和R_y中的x和y为5-20的连续整数对。

26.权利要求1-13或23-25中任何一项的化合物，其具有以下结构：


,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

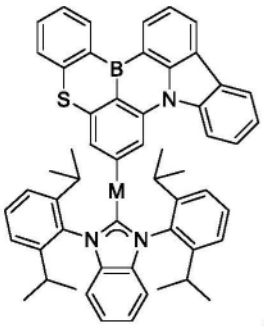
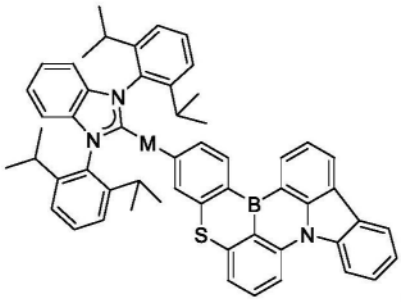
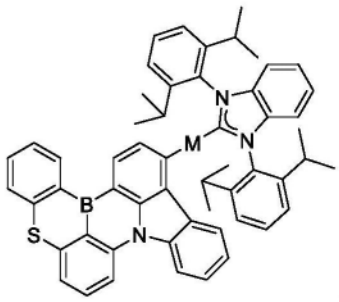
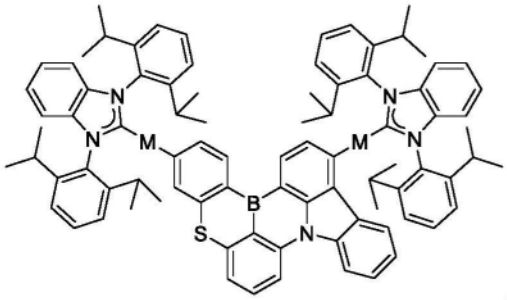
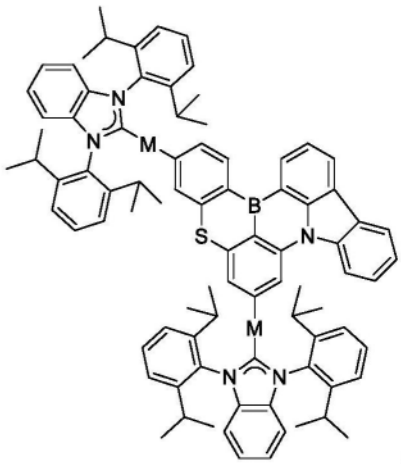

,

,

,

,

,

,

,

,

,

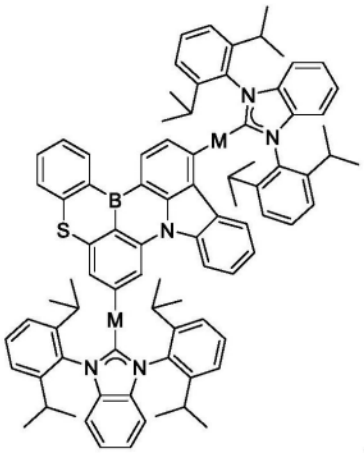
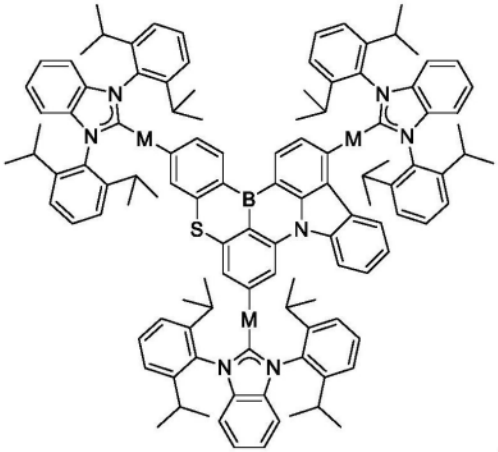
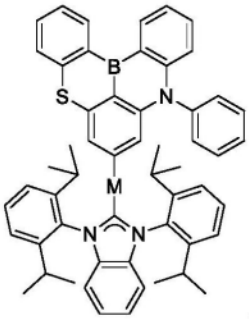
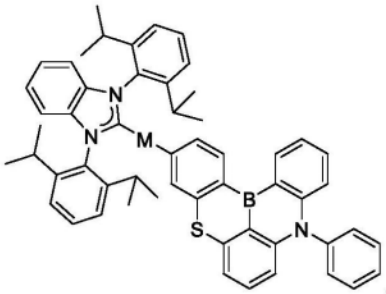
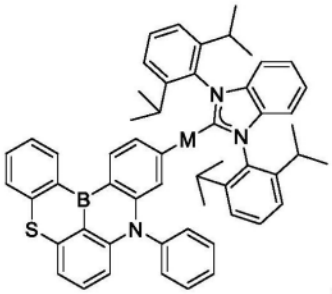
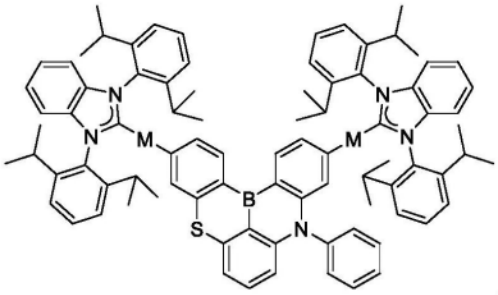
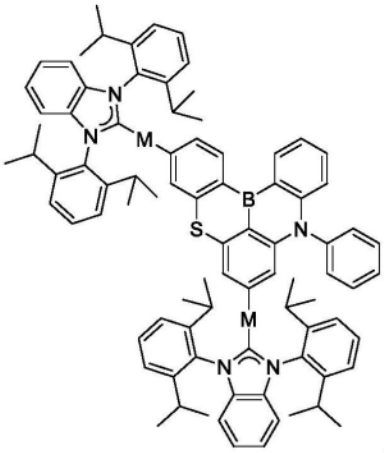
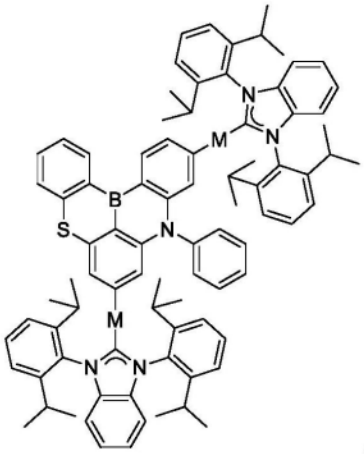
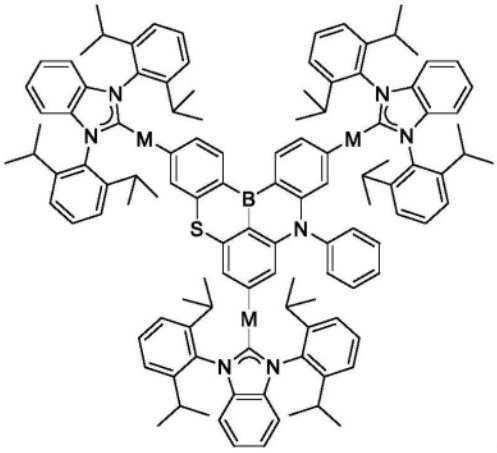

,

,

,

,

,

,

,

,

,

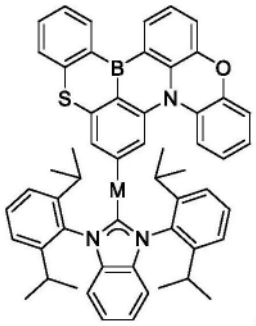
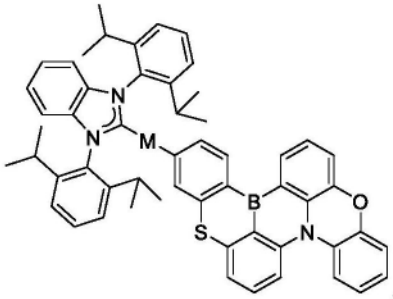
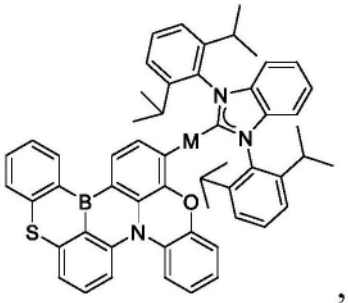
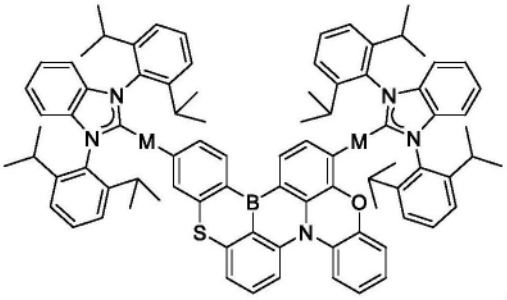
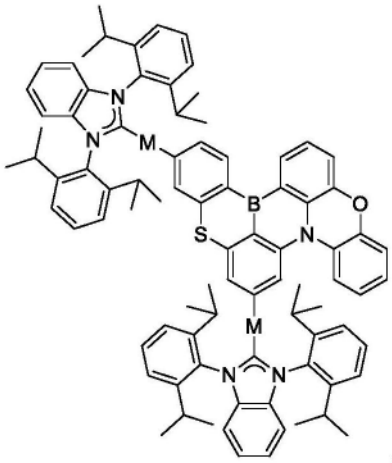
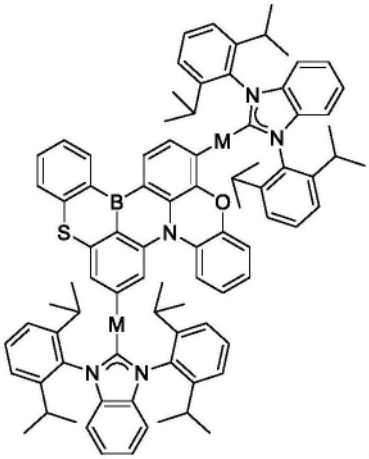
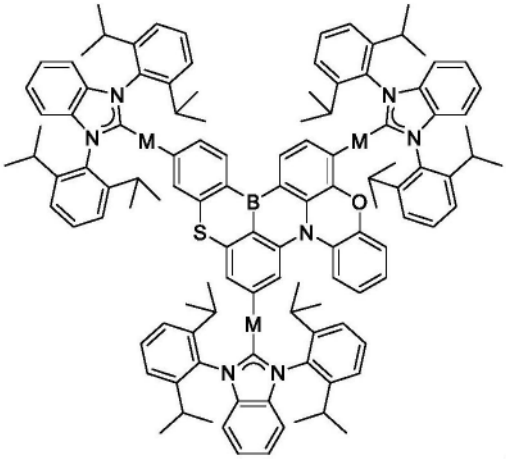
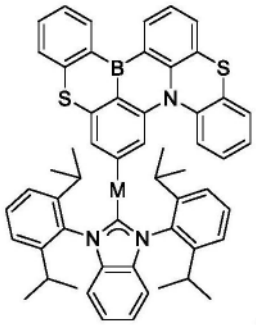
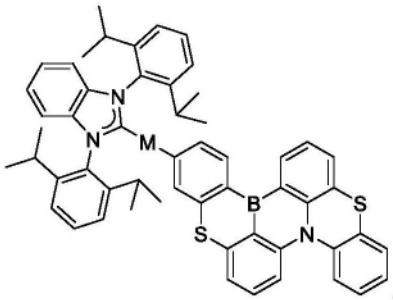
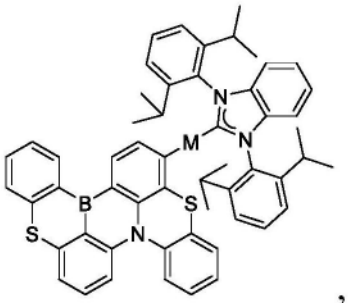



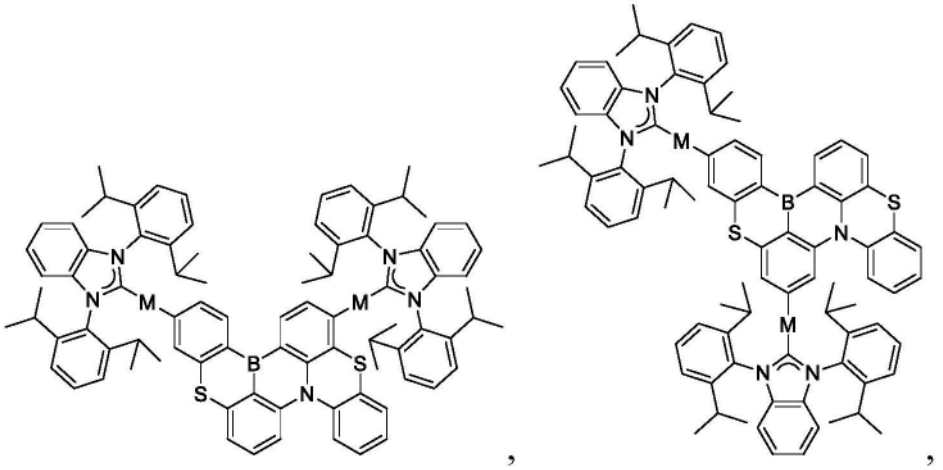
，或 。

27.权利要求1-13或23-25中任何一项的化合物,其具有以下结构：

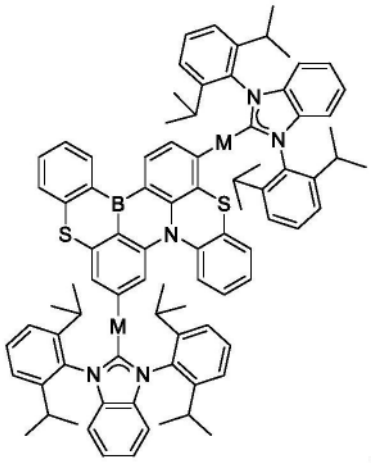

，

，

，

，

，

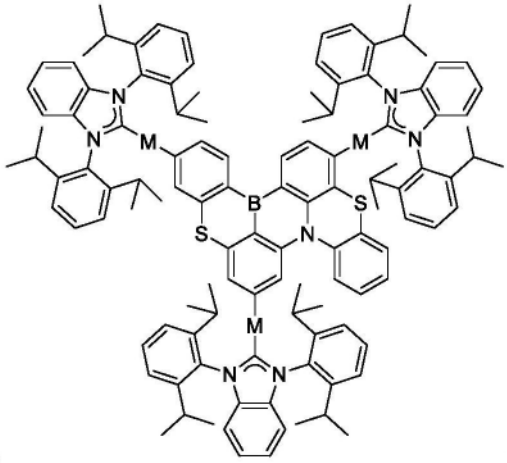

,

,

,

,

,

,

,

,

,


,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

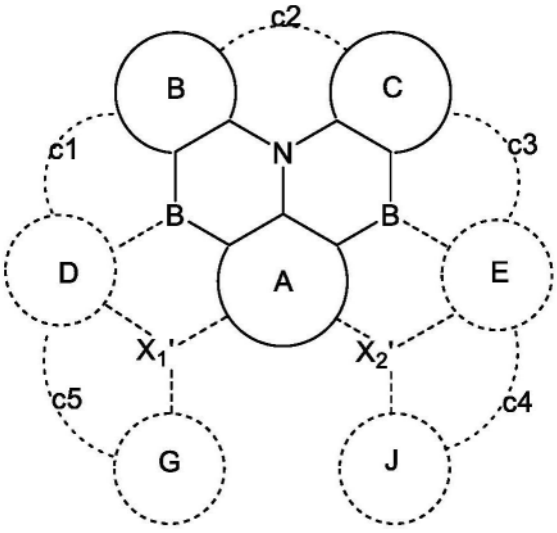

，

，




，或 。

28.权利要求1-13中任何一项的化合物,其中式I为:



式 XIII

其中:

c2为不存在、单键、-O-、-S-、-Se-、取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)或未取代的C_1-C_5烷基,

c1和c3的对以及c4和c5的对独立地为:两者不存在,两者单键;单键和不存在;单键和取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-);单键和未取代的C_1-C_5烷基;单键和-O-;单键和-S-;单键

和-Se-;不存在和-S-;不存在和-Se-;两者取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-);取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-O-;取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-S-;取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-Se-;不存在和取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-);不存在和-O-;-O-和-O-;-O-和-S-;-O-和-Se-;-Se-和-Se-;或-S-和-S-,

D、E、G和J独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基,

式II与B、C、D、E、G和J,优选地与B、C、D和E,最优选地D、E中的至少一个或两者配位键合,和

优选地,式XIII中取代的意指用未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如(Me)$_2$N-;二芳基胺,比如(4-甲基苯基)$_2$N-)、或未取代的胺取代。

29.权利要求1-13或28中任何一项的化合物,其中X_1'和X_2'为氮。

30.权利要求1-13、28或29中任何一项的化合物,其中:

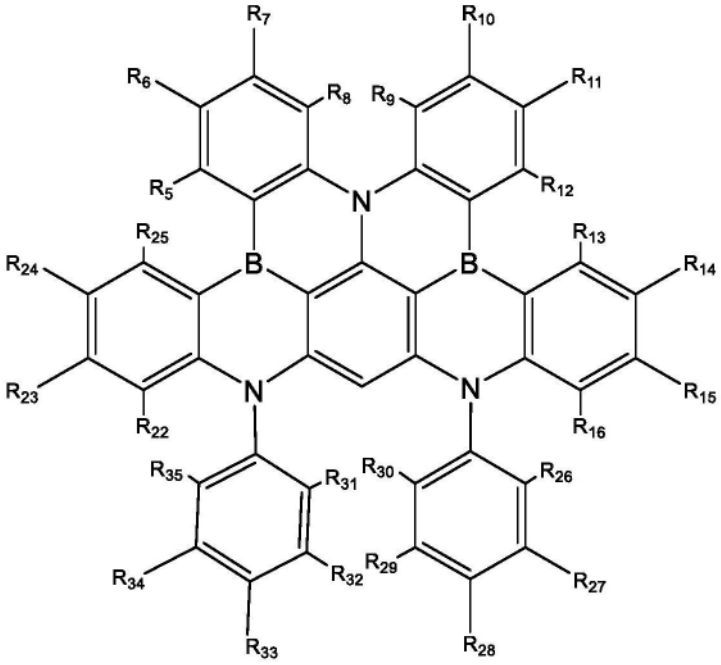
c2为不存在或单键,

c1和c3的对为两者不存在,和

c4和c5的对为:两者不存在;或两者单键。

31.权利要求1-13或28-30中任何一项的化合物,其中D、E、G和J独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合。

32.权利要求1-13或28-31中任何一项的化合物,其具有以下结构:



式 XIV

R_5-R_{16}、R_{22}-R_{25}和R_{26}-R_{35}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,

比如(Me)$_2$N-;二芳基胺,比如(4-甲基苯基)$_2$N-)、未取代的胺,或者式II,其中R_5-R_{16}、R_{22}-R_{25}和R_{26}-R_{35}中的至少一个为式II,优选地R_5-R_{16}和R_{22}-R_{25}中的至少一个为式II,最优选地R_{13}-R_{16}和R_{22}-R_{25}中的至少一个为式II,

任选地R_{25}和R_5结合以形成c1,

任选地R_8和R_9结合以形成c2,

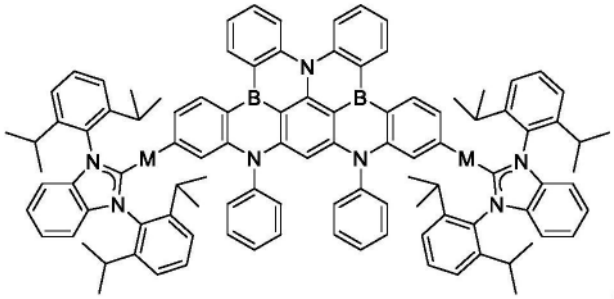
任选地R_{12}和R_{13}结合以形成c3,

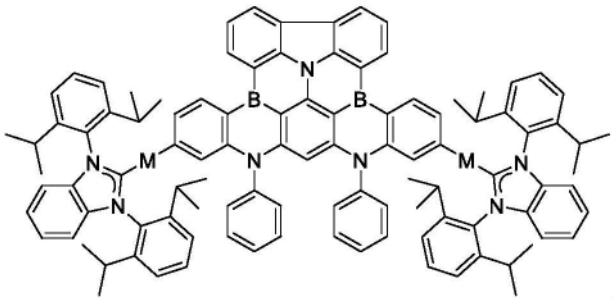
任选地R_{16}和R_{26}结合以形成c4,

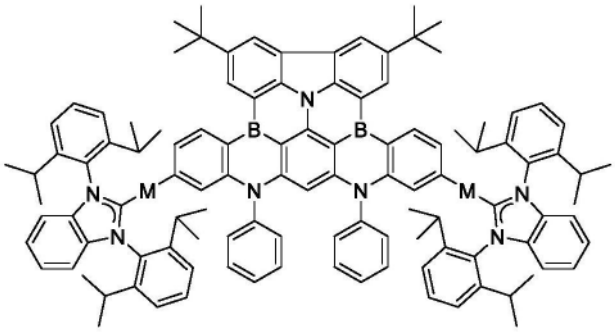
任选地R_{35}和R_{22}结合以形成c5,或

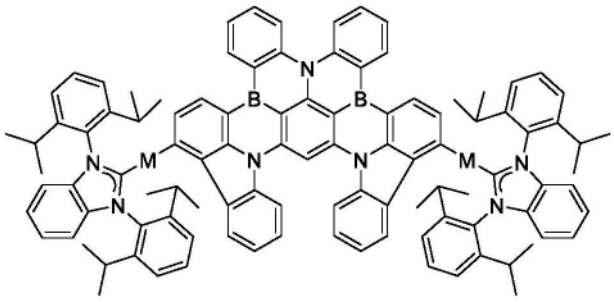
任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合,其中R_x和R_y中的x和y为5-16和22-25的连续整数对。

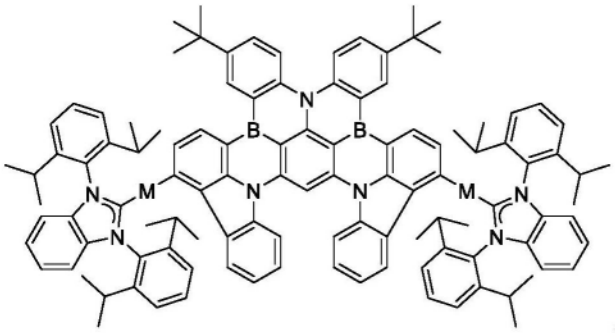
33.权利要求1-13或28-32中任何一项的化合物,其具有以下结构:


,

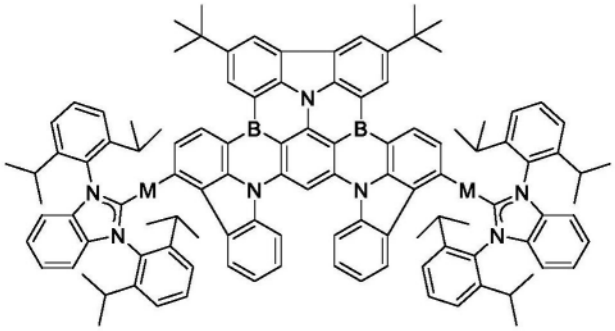

,


,


,



，或



。

34.一种包含权利要求1-33中任何一项的化合物的有机电子元件。

35.权利要求34的有机电子元件,其中所述有机电子元件为有机发光二极管(OLED)或发光电化学池(LEEC)。

36.权利要求34或35的有机电子元件,其中所述化合物处于发光层中。

37.权利要求34-36中任何一项的有机电子元件,其进一步含有阳极、阴极、空穴传输区和电子传输区,

其中所述空穴传输区含有空穴注入层和/或空穴传输层以及任选地电子阻挡层,

其中所述电子传输区含有电子传输层和/或电子注入层以及任选地空穴阻挡层,

其中所述发光层位于阳极和阴极之间,

其中所述空穴传输区位于阳极和发光层之间,和其中所述电子传输区位于阴极和发光层之间。

38.权利要求36或37的有机电子元件,其中所述发光层通过真空沉积、旋涂或油墨印刷(比如喷墨印刷或卷对卷印刷)制造。

39.一种包含权利要求1-33中任何一项的化合物的发光层。

40.一种OLED,其包含权利要求39的发光层。

41.一种包含权利要求40的OLED的设备,其中所述设备选自固定视觉显示单元、移动视觉显示单元、照明单元、键盘、服装、饰品、服装辅料、可穿戴设备、医疗监测设备、壁纸、平板电脑、笔记本电脑、广告牌、面板显示单元、家庭用具或办公用具。

用于OLED应用的金属辅助多共振热激活延迟荧光发射体

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2022年9月16日递交的U.S.S.N.63/407,263的权益和优先权,其通过引用以其全部结合至本文中。

技术领域

[0003] 所公开的发明总体上处于发射体配合物的领域,特别是含有以下的配合物:(i)多环芳族/杂芳族配体,其中多个芳族/杂芳族环由硼和氮原子连接,和(ii)N-杂环卡宾配体,两者配体均与具有高自旋轨道耦合的金属原子/离子配位,比如3d-、4d-或5d-过渡金属原子/离子。

背景技术

[0004] 嵌有硼和氮/氧原子组合的纯的有机多共振热激活延迟荧光(MR-TADF)发光原,由于其超高的颜色纯度、非凡的外量子效率和良好的颜色可调性,已成为OLED应用中最有前途的TADF发射体之一。然而,这类发射体必然具有较小的自旋轨道耦合(SOC)并经受适度的系统间交叉和缓慢的反向系统间交叉,这是回收长寿命的三重态激子用于光发射所需要的。小的SOC导致主要的瞬时荧光贡献,而缓慢的反向系统间交叉使得在高亮度下保持高效率和/或实现延长器件寿命成为一个巨大挑战。

[0005] 因此,仍然需要开发改进的TADF,比如用于OLED应用的改进的MR-TADF发光原/发射体。

[0006] 因此,本发明的一个目的为提供新的和/或改进的TADF发射体配合物。

[0007] 本发明的另一个目的为提供含有以下的新的和/或改进的TADF发射体配合物:(i)多环芳族/杂芳族配体,其中多个芳族/杂芳族环由硼和氮原子连接,和(ii)N-杂环卡宾配体,两者配体均与金属原子/离子配位,比如具有高自旋轨道耦合的金属原子/离子。

[0008] 本发明的还一个目的为提供新的和/或改进的MR-TADF发射体配合物。

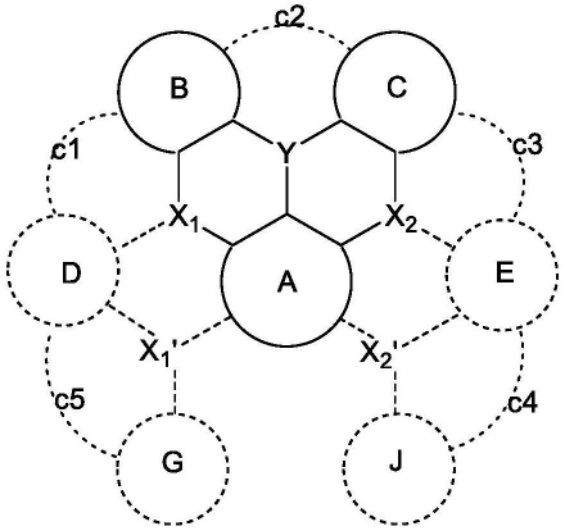
[0009] 本发明的另一目的为提供含有以下的新的和/或改进的MR-TADF发射体配合物:(i)多环芳族/杂芳族配体,其中多个芳族/杂芳族环由硼和氮原子连接,和(ii)N-杂环卡宾配体,两者配体均与金属原子/离子配位,比如具有高自旋轨道耦合的金属原子/离子。

发明内容

[0010] 描述了含有以下的MR-TADF配合物/化合物:(i)多环芳族/杂芳族配体,其中多个芳族/杂芳族环由硼和氮原子连接,和(ii)N-杂环卡宾配体,两者配体均与金属原子/离子配位。金属原子或金属离子具有高自旋轨道耦合,包括3d-、4d-或5d-过渡金属原子/离子,比如金、银或铜。不希望受到理论的束缚,据信金属和/或金属离子的高自旋轨道耦合的使用促进MR-TADF发射体的系统间交叉和/或反向系统间交叉过程,从而大大地加速TADF的速率并显著地缩短有害三重态激子的寿命。与没有高自旋轨道耦合金属和N-杂环配体的纯的有机或硼基有机MR-TADF化合物相比较,所公开的MR-TADF配合物的辐射寿命显著降低可导

致(i)效率下降的显著延迟和/或(ii)实际的器件寿命。

[0011] 所公开的化合物具有以下结构：

[0012] 

式 I

[0013] 其中：

[0014] 化合物具有总体中性、负或正电荷，

[0015] 式I中的线性虚线表示键的存在或不存在，

[0016] 优选地，X_1、Y和X_2分别为：氮、硼和氮；氧、硼和氧；氧、硼和氮；硫、硼和氮；硒、硼和氮；硼、氮和硼；

[0017] 优选地，A、B和C独立地为取代的芳基、未取代的芳基，

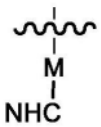
[0018] 优选地，D、E、G和J独立地为不存在、取代的芳基、未取代的芳基，

[0019] 优选地，式I中取代的意指用未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺，比如$(Me)_2N$-；二芳基胺，比如$(4\text{-甲基苯基})_2N$-)、或未取代的胺取代，

[0020] 优选地，X_1'和X_2'独立地为不存在或氮，

[0021] 优选地，c1、c2、c3、c4和c5独立地为不存在、单键、-O-、-S-、-Se-、取代的C_1-C_5烷基(比如$-C(Me)_2-$)或未取代的C_1-C_5烷基，和

[0022] 优选地，A、B、C、D和E中的至少一个与具有以下结构的部分配位键合：

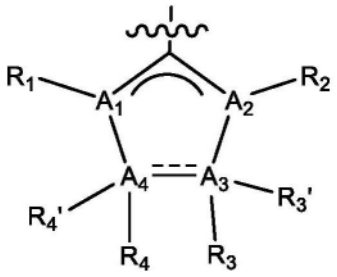
[0023] 

式 II

[0024] 其中：

[0025] 配位键包括M，

[0026] NHC具有以下结构：

[0027] 

式 IIa

[0028] 优选地,M为金、铜或银,

[0029] 优选地,A_1、A_2、A_3和A_4独立地为碳或氮,优选地其中A_1、A_2、A_3和A_4中的至少一个为氮和A_1、A_2、A_3和A_4的其余部分中至少一个为碳,并且A_1、A_2、A_3和A_4根据化合价与无、一或两个氢原子键合,

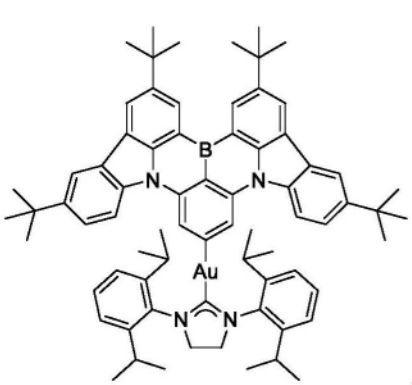
[0030] 优选地,R_1、R_2、R_3、R_3'、R_4和R_4'独立地为氢、取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基(比如未取代的C_1-C_5烷基);或者A_2和R_2一起形成取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)、取代的C_1-C_{20}杂环基或未取代的C_1-C_{20}杂环基;或者A_3、R_3、R_3'、A_4、R_4和R_4'一起形成取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合;优选地,式IIa中取代的意指用未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基等)、取代的芳基(1,1'-联苯-2-基、1,1'-联苯-3-基、1,1'-联苯-4-基、2,6-二甲基苯基)、未取代的芳基(苯基)取代,和

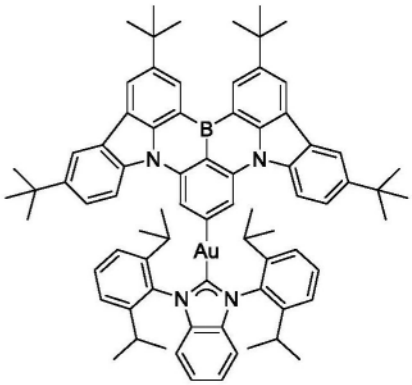
[0031] 当A_3和A_4之间的虚线为单键时,R_3'和R_4'为不存在。

[0032] 优选地,所描述的MR-TADF化合物为光致发光和/或电致发光的,并且优选地为光稳定的、热稳定的和/或在室温、低温或其组合下为发射的。所描述的MR-TADF化合物可响应于(i)电流的通过或(ii)电场而发光,并且可独立于浓度而发光。可通过取代基的选择来调节所描述的MR-TADF化合物的发射性质。所描述的MR-TADF化合物可仅或主要地在可见光谱的蓝色至绿色波长范围内发射。

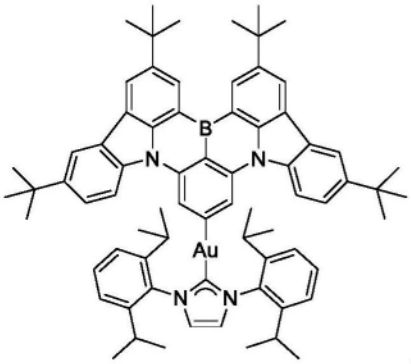
[0033] MR-TADF化合物可掺入到有机电子元件中,包括但不限于OLED或发光电化学池(LEEC)。这种OLED可用于商业应用,比如智能手机、电视、监视器、数码相机、平板电脑(tablet computers)、通常在室温下操作的照明器材、固定视觉显示单元、移动视觉显示单元、照明单元、键盘、服装、饰品、服装辅料、可穿戴设备、医疗监测设备、壁纸、平板电脑(tablet PC)、笔记本电脑、广告牌、面板显示单元、家庭用具和办公用具。

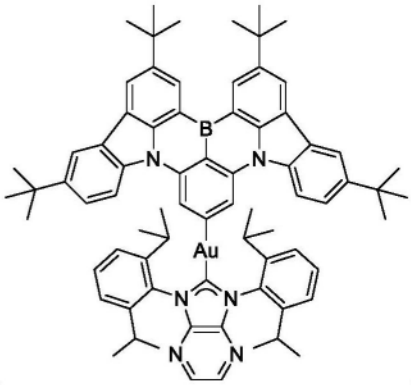
[0034] 示例性的化合物包括:

[0035] 

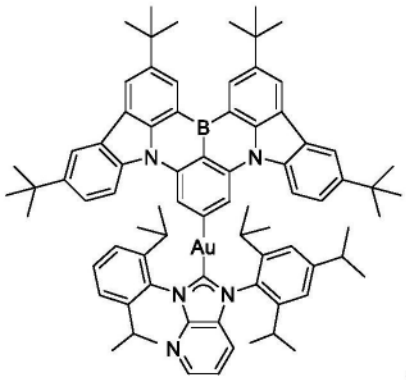
, 

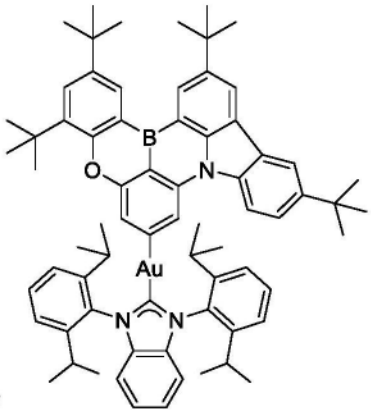
,



, 

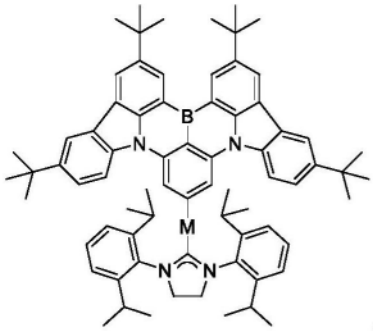
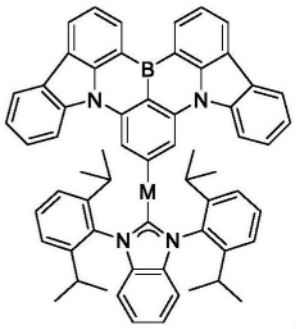
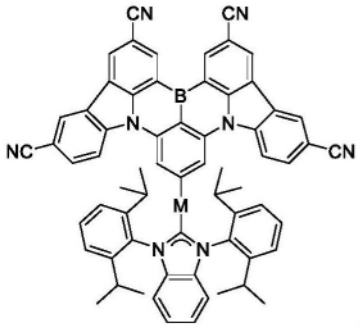
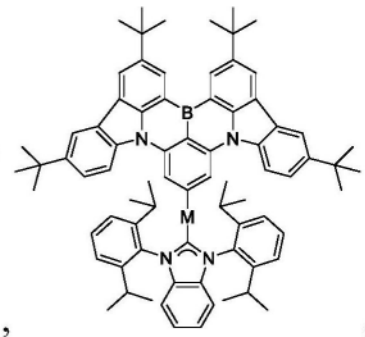
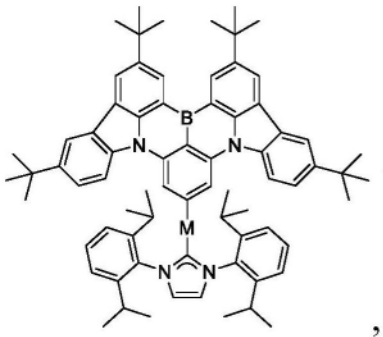
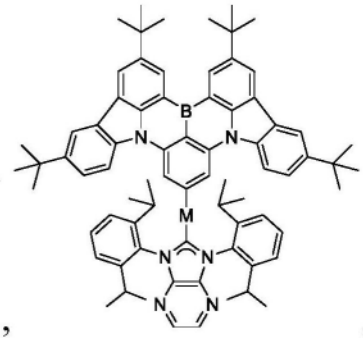
,

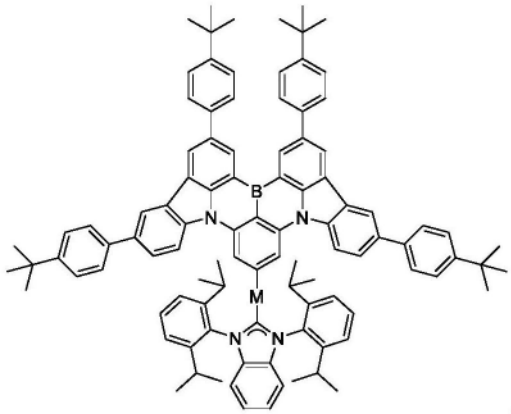
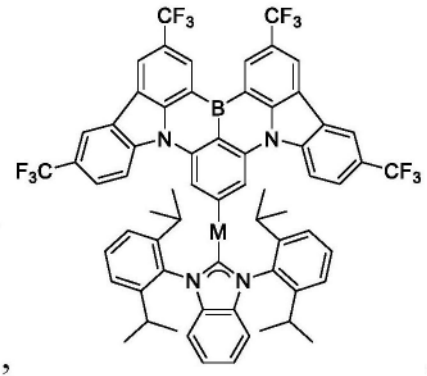
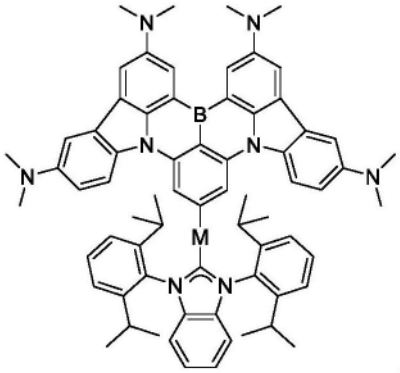
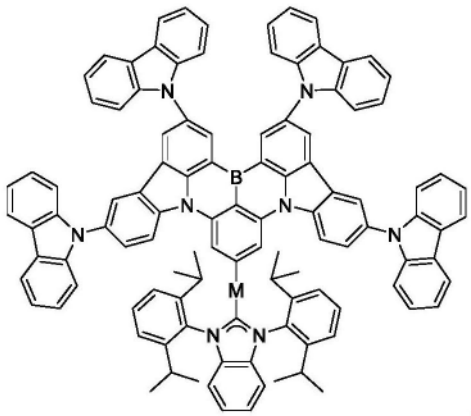
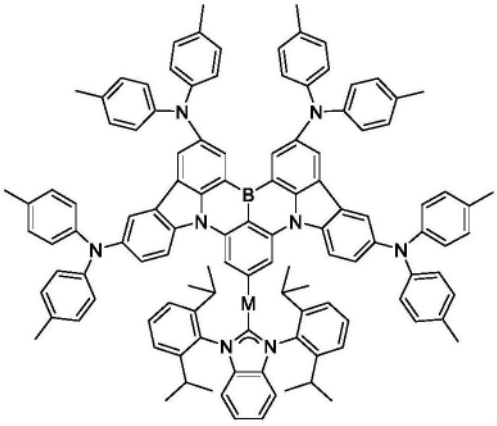
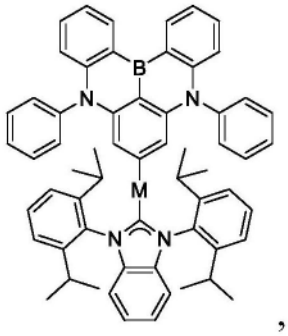
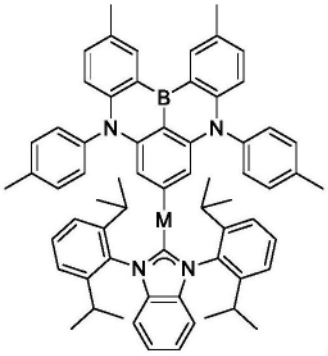
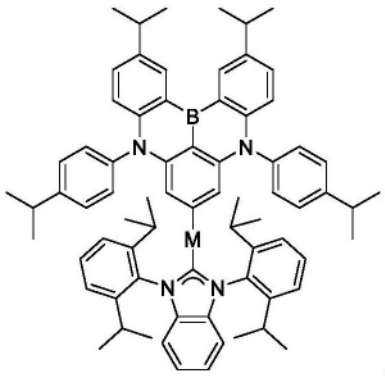
[0036] 

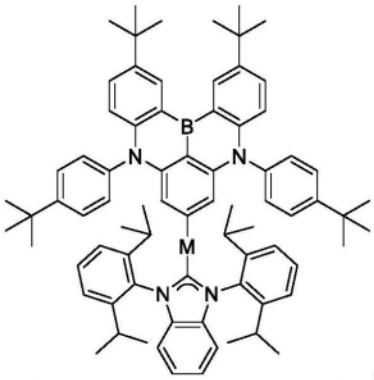
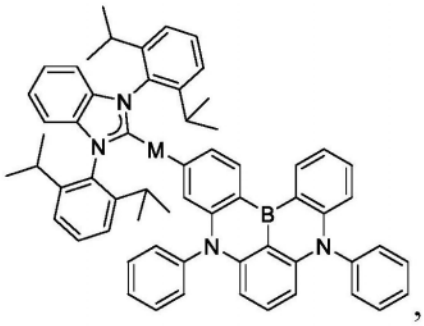
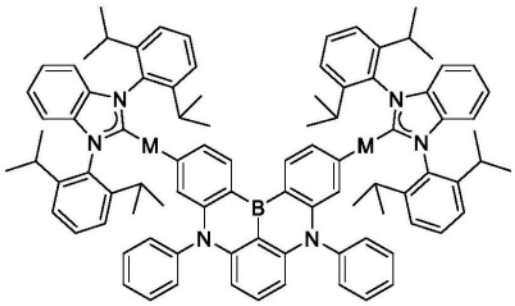
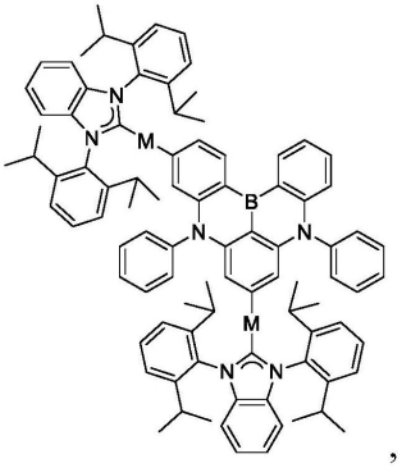
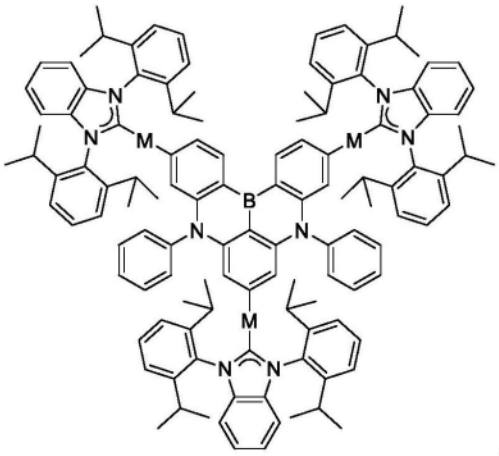
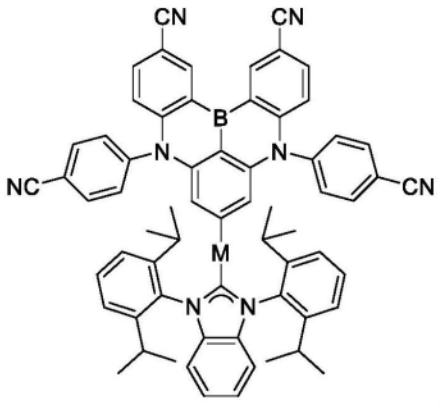
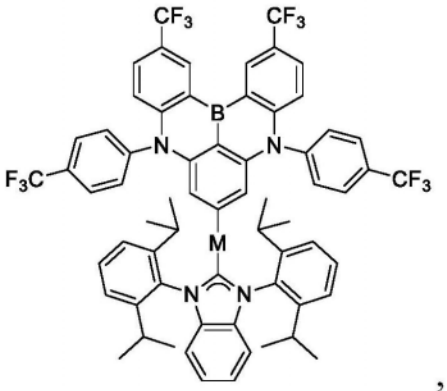
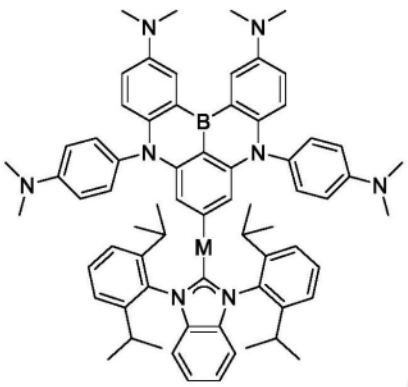
, 和 

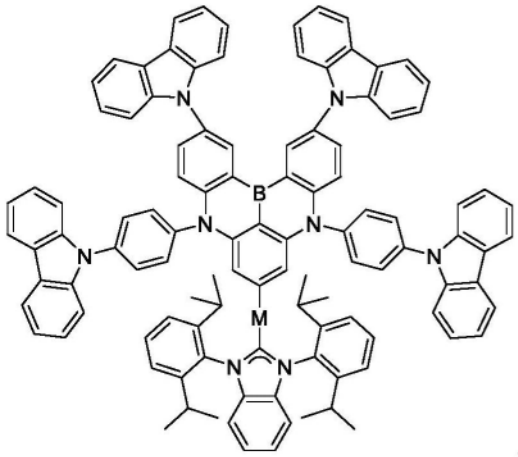
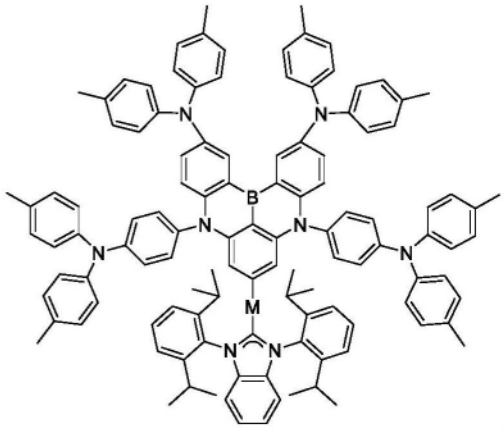
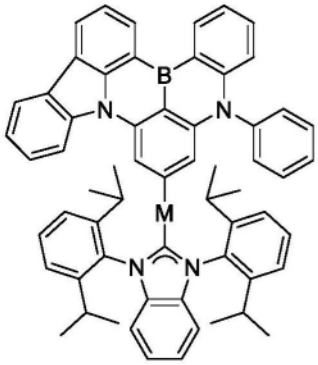
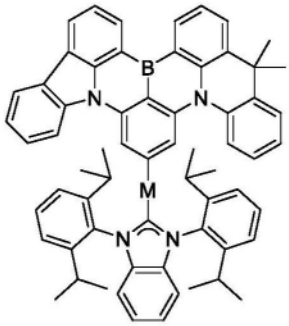
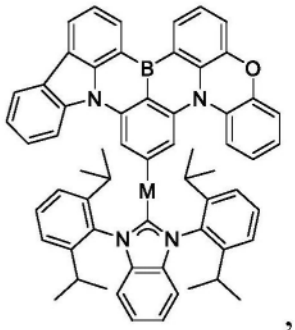
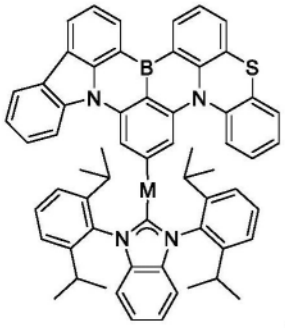
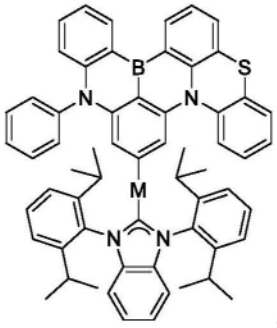
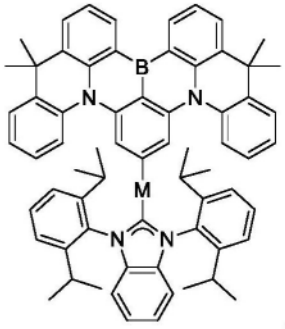
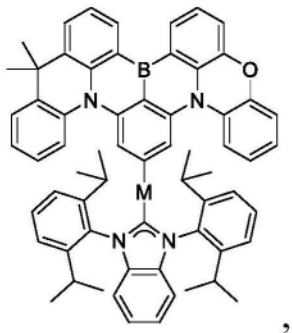
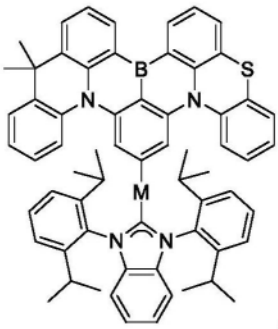
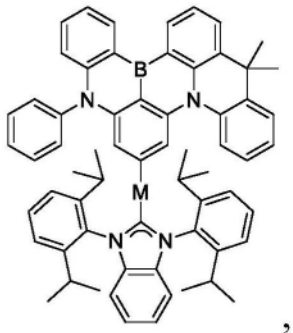
。

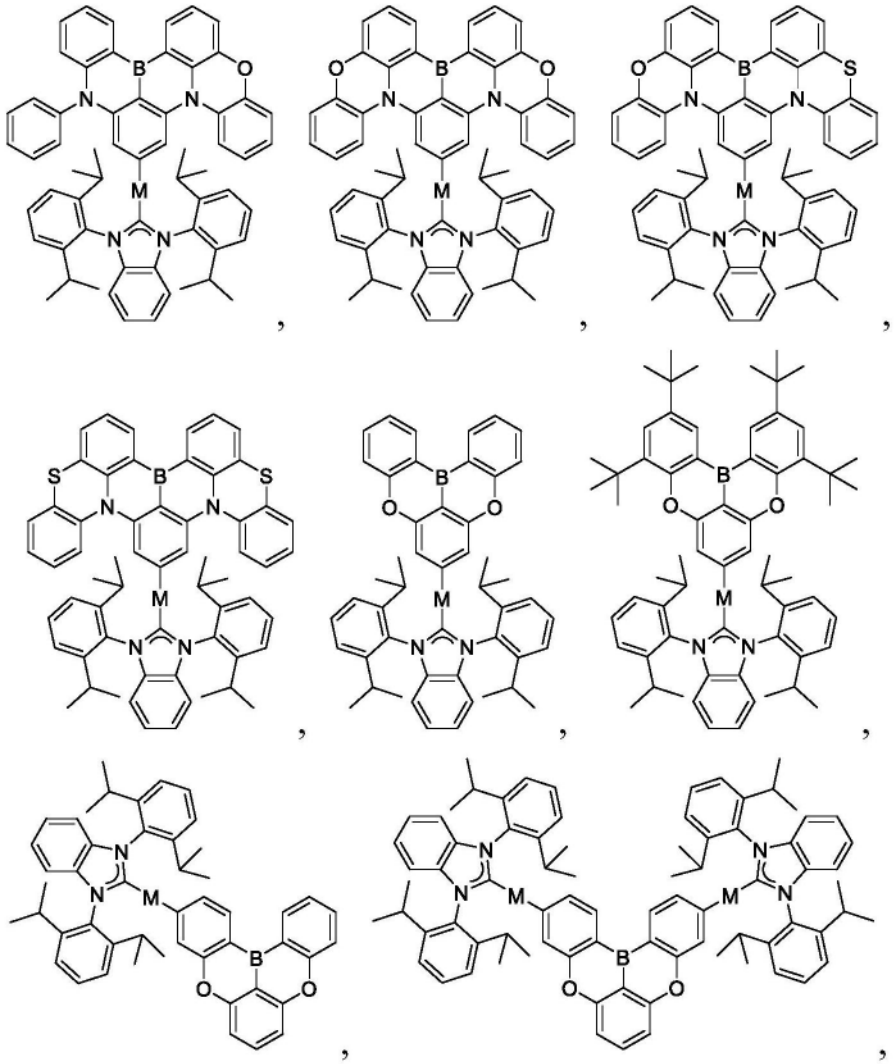
[0037] 另外的示例性化合物包括：

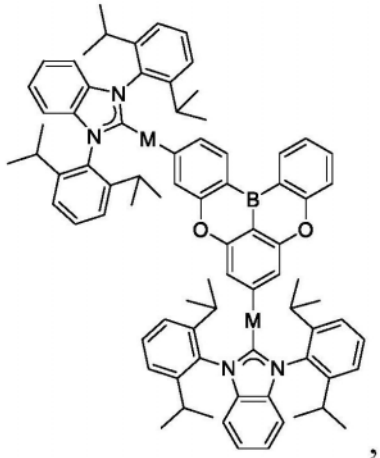
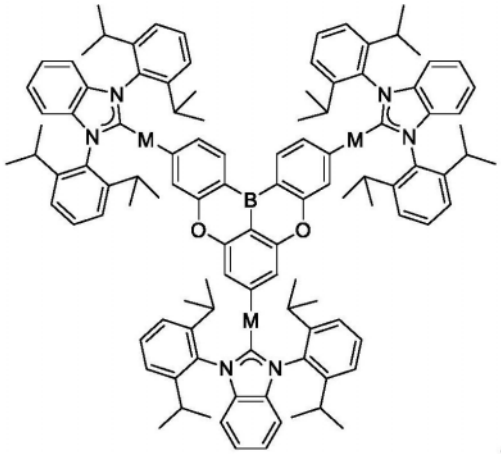
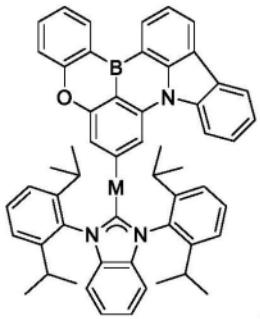
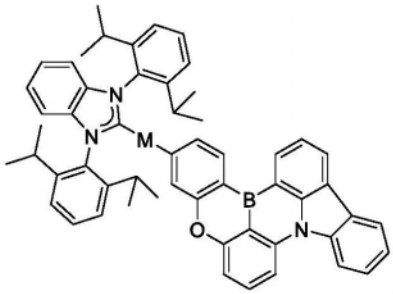
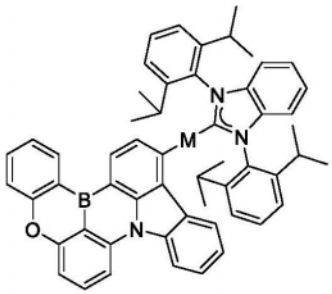
[0038]  ,  ,  ,  ,  ,  ,

[0039]  ,  ,  ,  ,  ,  ,  , 

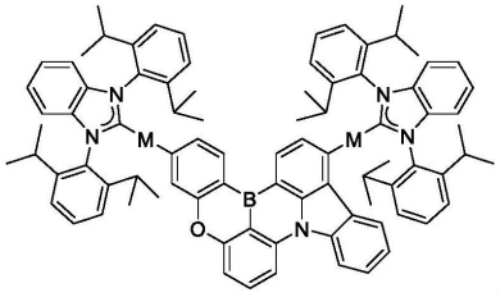
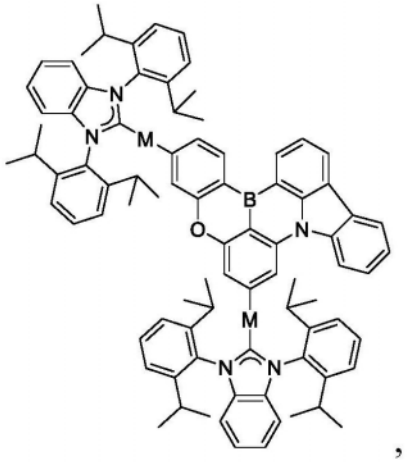
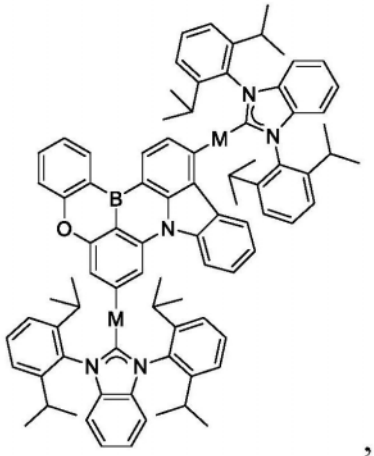
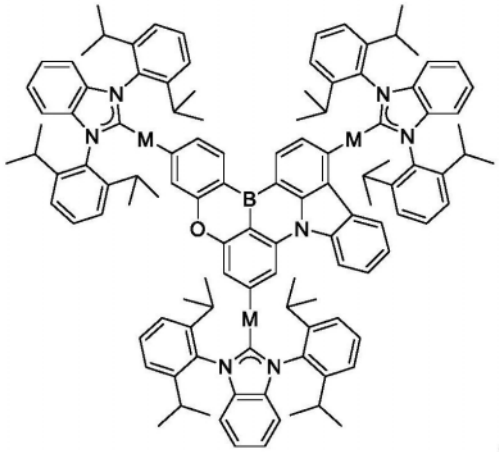
[0040]  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,

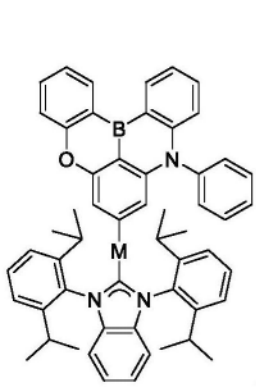
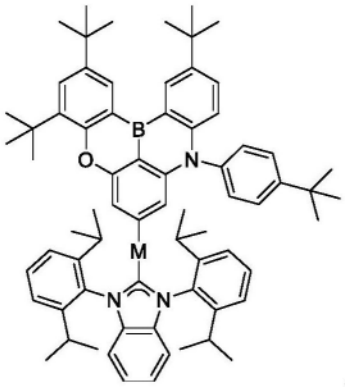
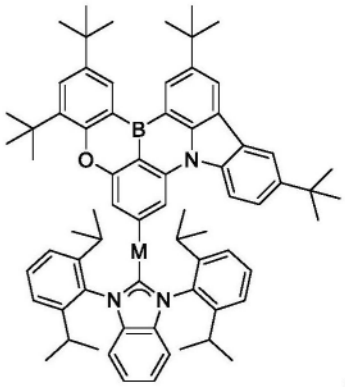
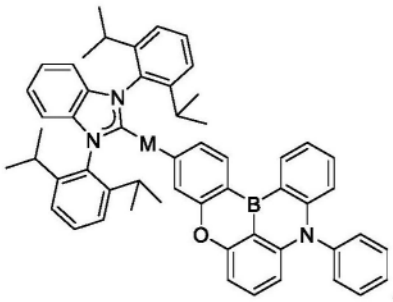
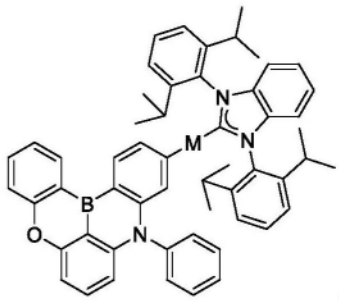
[0041]  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  , 

[0042] 

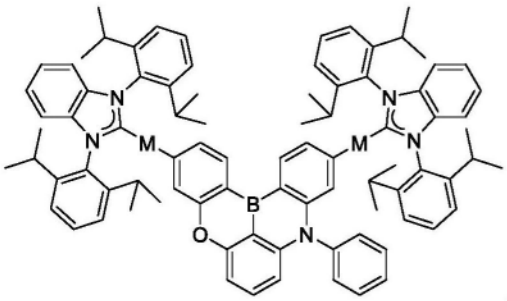
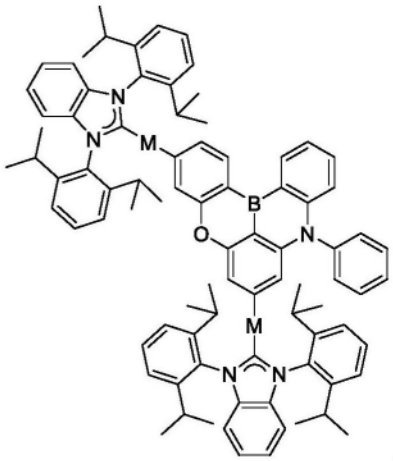
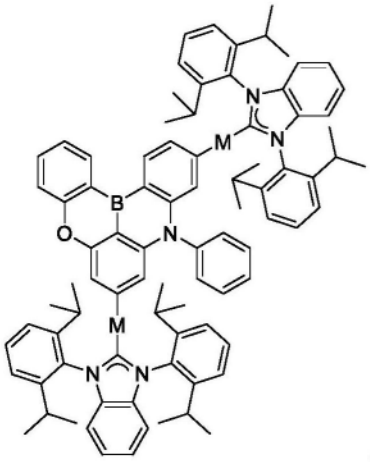
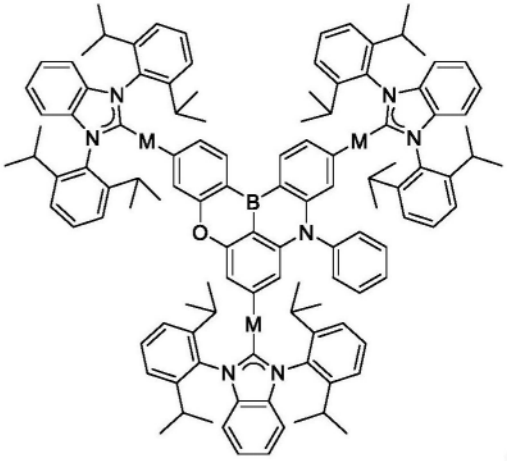

,

,

,

,

,

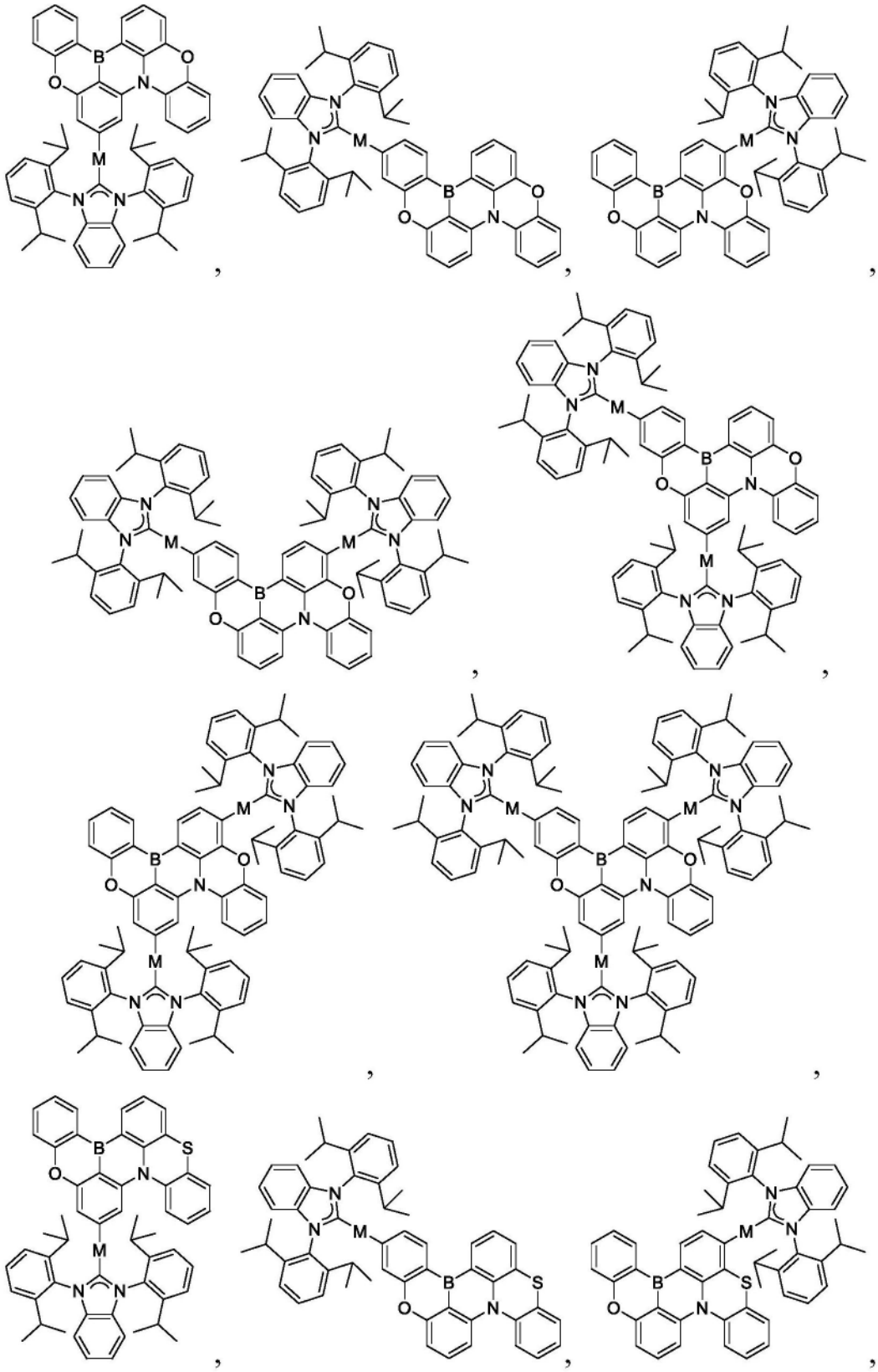
[0043]

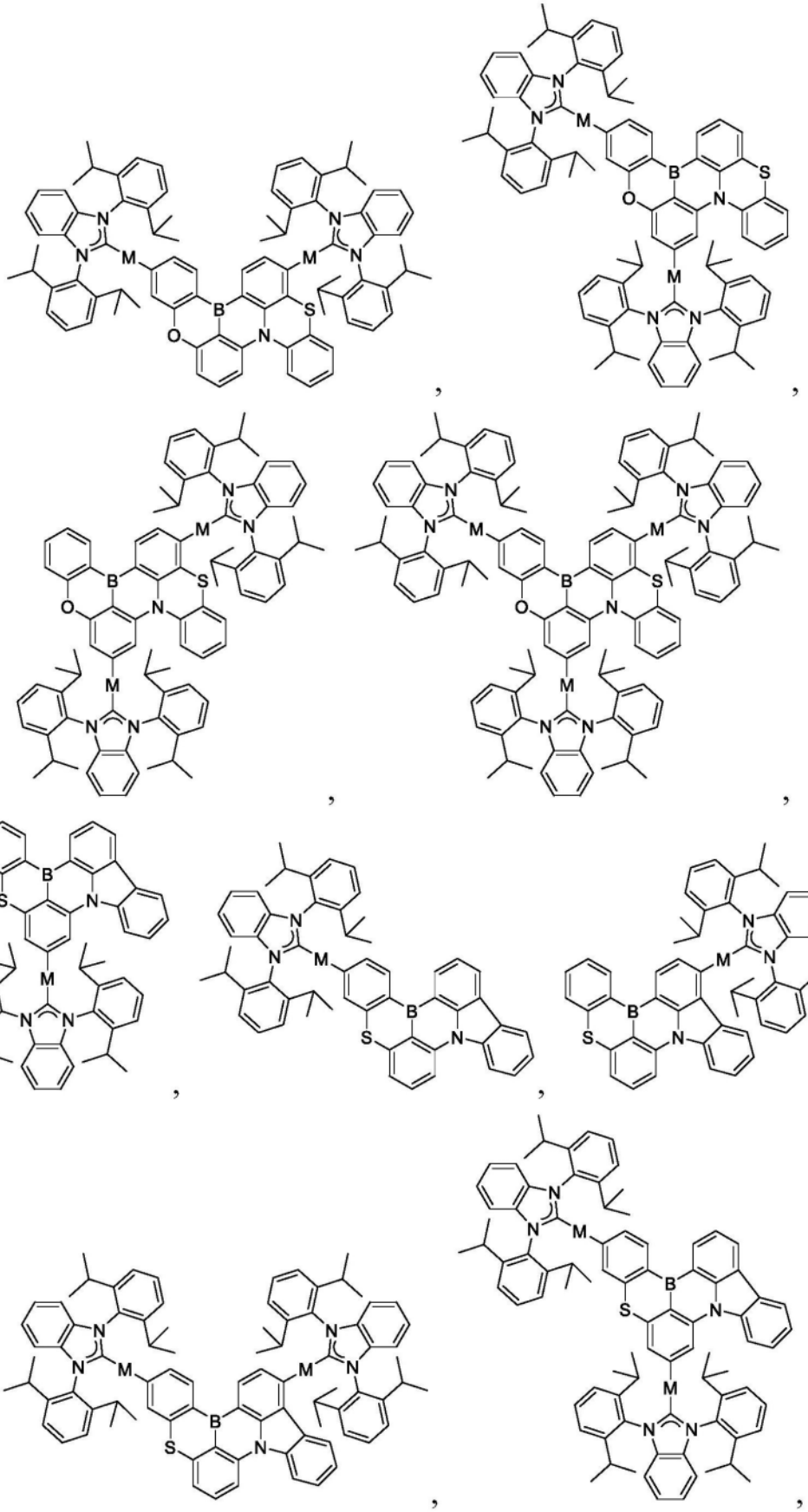

,

,

,

,

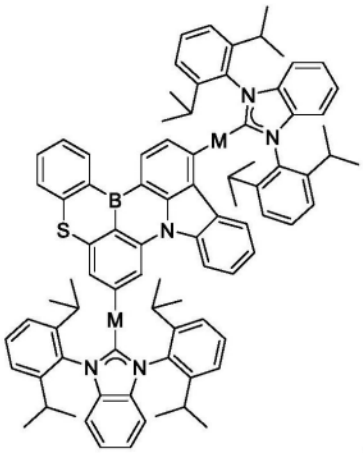
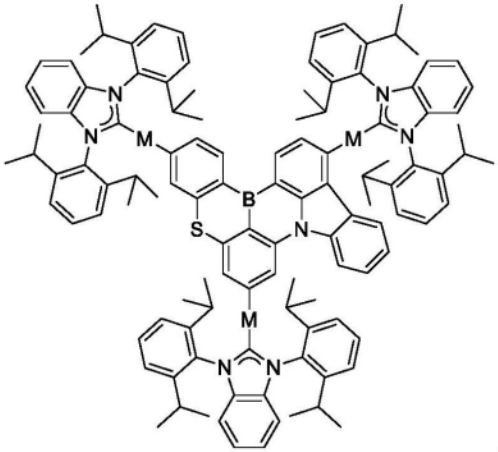
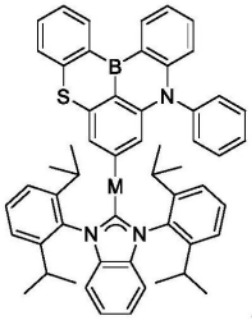
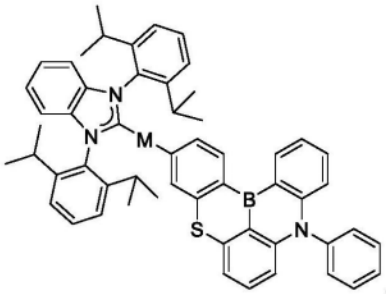
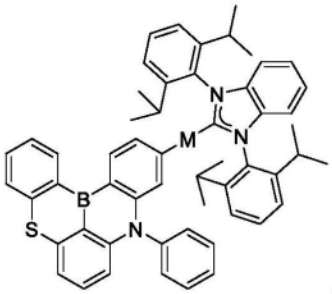

,

,

,

,

,

[0044]

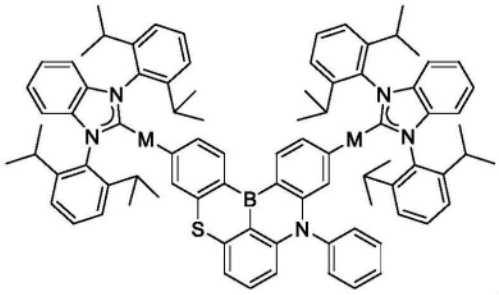
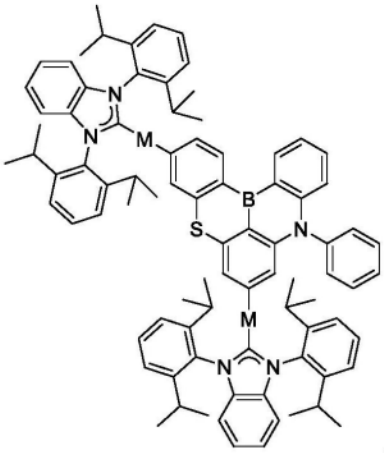
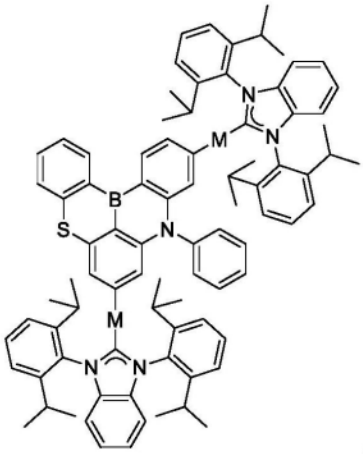
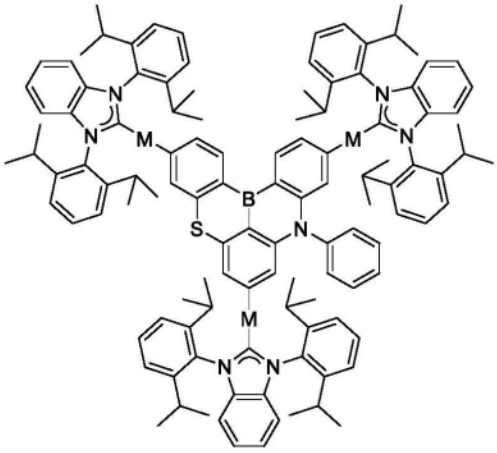

,

,

,

,

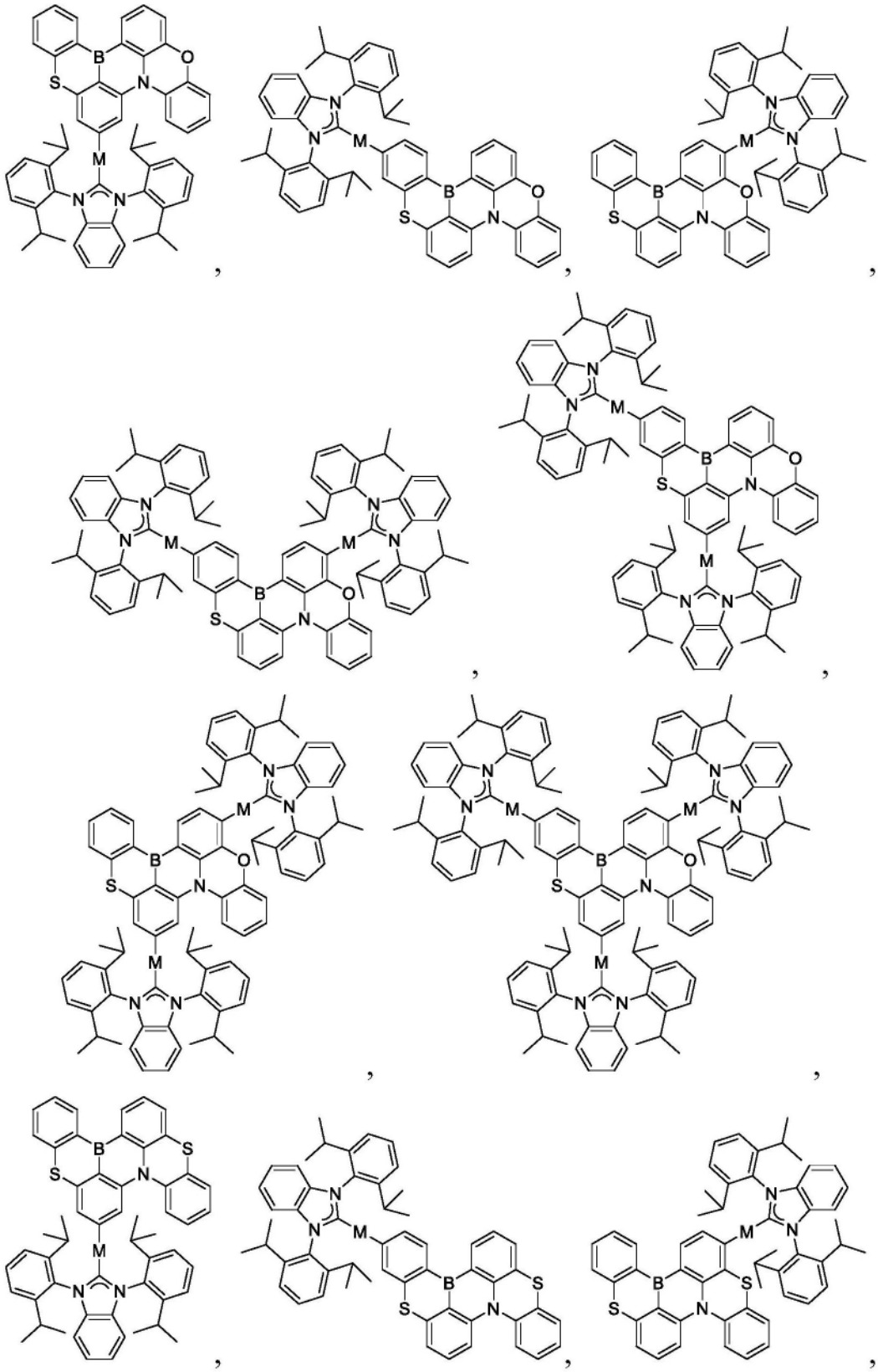
[0045] 

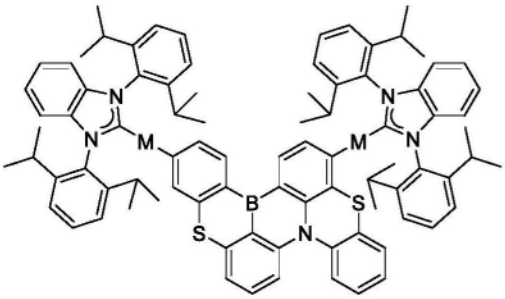
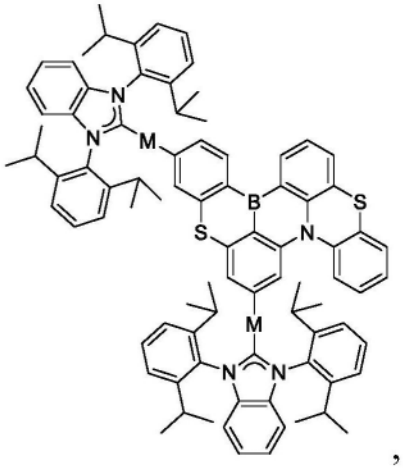
[0046] 

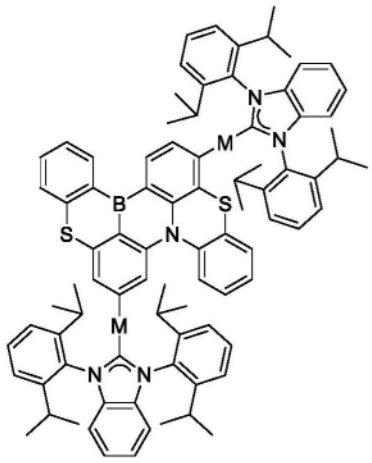
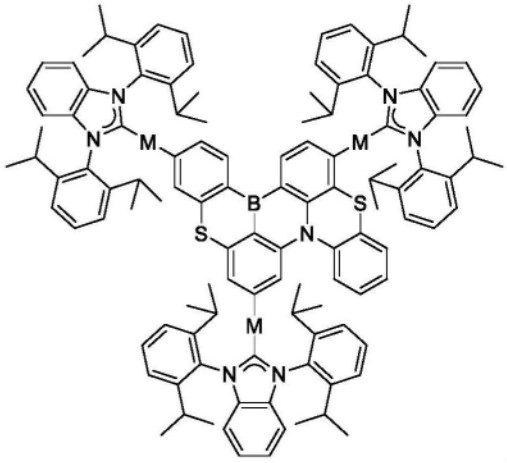
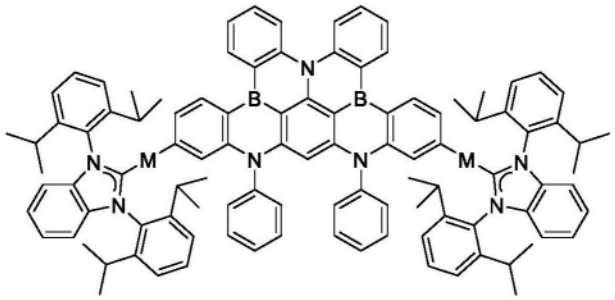
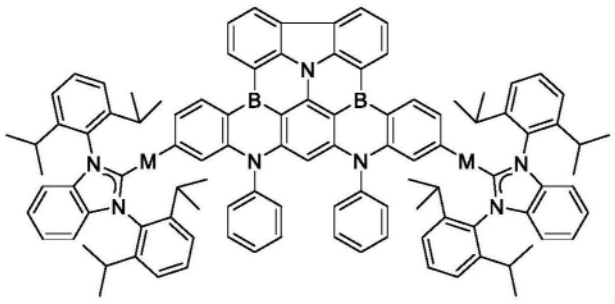

,

,

,

,

,

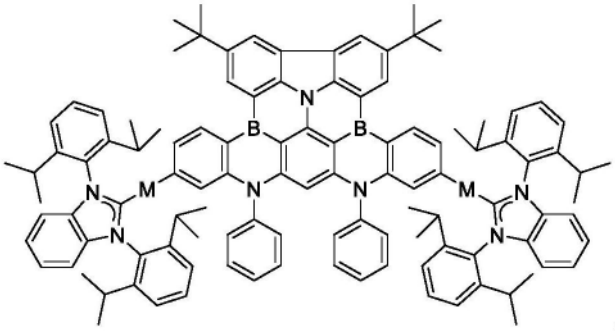
[0047]


,

,

,

,

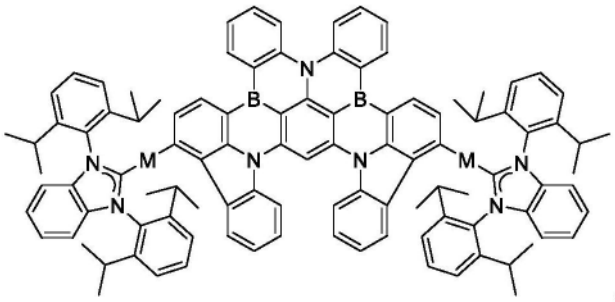
[0048] 


,

,

[0049]

,

,

,

,

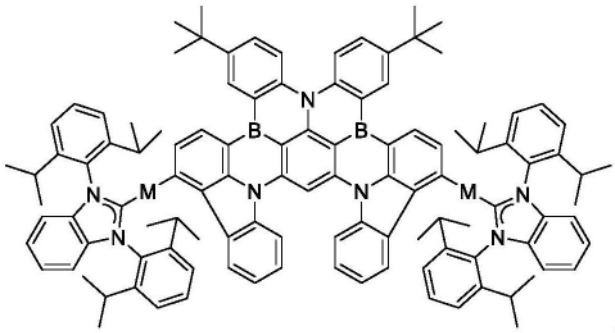


，

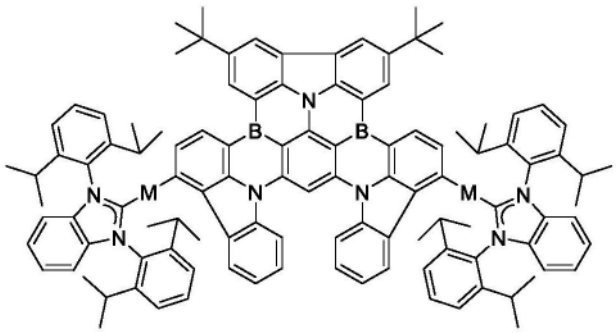


，

[0050]



，或



。

[0051] 其中M为金、银或铜。

[0052] 在一些形式中,M为金。在一些形式中,M为银。在一些形式中,M为铜。

附图说明

[0053] 图1A为表示为BN的硼基有机MR-TADF发射体的化学表示。图1B为表示为AuBN-1的新的MR-TADF发射体的化学表示。图1C为表示为AuBN-2的新的MR-TADF发射体的化学表示。

[0054] 图2A为BN、AuBN-1和AuBN-2在脱气THF中(浓度＝2×10^{5} M)的归一化发射光谱的曲线图。图2B为BN在1wt％PMMA薄膜中的归一化发射光谱的曲线图。图2C为AuBN-1和AuBN-2在2wt％PMMA薄膜中的归一化发射光谱的曲线图。

[0055] 图3A为表示为AuBN-3的新的MR-TADF发射体的化学表示。图3B为表示为AuBN-4的

新的MR-TADF发射体的化学表示。图3C为表示为BN(O)的硼基有机MR-TADF发射体的化学表示。图3D为表示为AuBN-5的新的MR-TADF发射体的化学表示。

[0056] 图4A-4C为显示掺杂有0.5、1和2wt％BN的真空沉积OLED的归一化电致发光(EL)光谱(图4A)、外量子效率(EQE)-亮度特性(图4B)和电流密度-电压-亮度(J-V-L)特性(图4C)的曲线图。器件结构:ITO/HAT-CN(10nm)/FSFA(120nm)/FSF4A(5nm)/发射体:DMIC-Cz:DMIC-Trz(2wt％,30nm)/ANT-BIZ(5nm)/ANT-BIZ:Liq(1:1,25nm)/Liq(2nm)/Al(100nm)。

[0057] 图5A-5C为显示掺杂有0.5、1和2wt％AuBN-1的真空沉积OLED的归一化EL光谱(图5A)、EQE-亮度特性(图5B)和电流密度-电压-亮度(J-V-L)特性(图5C)的曲线图。器件结构:ITO/HAT-CN(10nm)/FSFA(120nm)/FSF4A(5nm)/AuBN-1(0.5-2wt％):DMIC-Cz:DMIC-Trz(2wt％,30nm)/ANT-BIZ(5nm)/ANT-BIZ:Liq(1:1,25nm)/Liq(2nm)/Al(100nm)。

[0058] 图6A-6C为显示掺杂有0.5、1和2wt％AuBN-2的真空沉积OLED的归一化EL光谱(图6A)、EQE-亮度特性(图6B)和电流密度-电压-亮度(J-V-L)特性(图6C)的曲线图。器件结构:ITO/HAT-CN(10nm)/FSFA(120nm)/FSF4A(5nm)/AuBN-2(0.5-2wt％):DMIC-Cz:DMIC-Trz(2wt％,30nm)/ANT-BIZ(5nm)/ANT-BIZ:Liq(1:1,25nm)/Liq(2nm)/Al(100nm)。

[0059] 图7A-7C为显示掺杂有0.5、1和2wt％AuBN-3的真空沉积OLED的归一化EL光谱(图7A)、EQE-亮度特性(图7B)和电流密度-电压-亮度(J-V-L)特性(图7C)的曲线图。器件结构:ITO/HAT-CN(10nm)/FSFA(120nm)/FSF4A(5nm)/AuBN-3(0.5-2wt％):DMIC-Cz:DMIC-Trz(2wt％,30nm)/ANT-BIZ(5nm)/ANT-BIZ:Liq(1:1,25nm)/Liq(2nm)/Al(100nm)。

[0060] 图8A-8C为显示掺杂有1、2和4wt％AuBN-4的真空沉积OLED的归一化EL光谱(图8A)、EQE-亮度特性(图8B)和电流密度-电压-亮度(J-V-L)特性(图8C)的曲线图。器件结构:ITO/HAT-CN(10nm)/FSFA(120nm)/FSF4A(5nm)/AuBN-4(1-4wt％):DMIC-Cz:DMIC-Trz(2wt％,30nm)/ANT-BIZ(5nm)/ANT-BIZ:Liq(1:1,25nm)/Liq(2nm)/Al(100nm)。

[0061] 图9显示具有多层结构的有机发光二极管器件100的非限制性实例。器件含有(i)包括第一层120和第二层130的阴极110;(ii)电子传输层140;(iii)任选的载流子限制层150;(iv)发光层160;(v)空穴传输层170;以及(vi)阳极180。

[0062] 图10A-10D为显示掺杂有1、2和4wt％AuBN-6的真空沉积OLED的归一化电致发光(EL)光谱(图10A)、外量子效率(EQE)-亮度特性(图10B)、电流密度-电压-亮度(J-V-L)特性(图10C)和亮度(图10D)的曲线图。器件结构:ITO/HAT-CN(10nm)/FSFA(120nm)/FSF4A(5nm)/AuBN-6(1-4wt％):DMIC-Cz:DMIC-Trz(2wt％,30nm)/ANT-BIZ(5nm)/ANT-BIZ:Liq(1:1,25nm)/Liq(2nm)/Al(100nm)。

[0063] 图11A和11B为BN和(BzIPr)AuBN(AuBN-2)(图11A)和BNO和(BzIPr)AuBNO(AuBN-5)(图11B)在THF(2×10^{-5}M)中的UV/Vis吸收和发射光谱的曲线图。插图显示(BzIPr)AuBN(AuBN-2)(绿色)和(BzIPr)AuBNO(AuBN-5)(蓝色)的脱气THF溶液的PL图像。

[0064] 图12A-12F为显示MeCN中(BzIPr)AuBN的早期(图12A)和晚期(图12B)fs-TA光谱及其fs-TRF光谱(图12C)的时间演变的曲线图。MeCN中BN的相应早期(图12D)和晚期(图12E)fs-TA光谱(由于过程缓慢所致,不能完全捕获晚期光谱演变)。图12F显示MeCN中(BzIPr)AuBN(AuBN-2)的瞬时荧光强度衰减时间特性曲线。箭头表示光谱演变的方向。

[0065] 图13A和13B为显示BNO(1wt％)、(BzIPr)AuBNO(2wt％)(AuBN-5)、BN(1wt％)和(BzIPr)AuBN(AuBN-2)(2wt％)在PMMA膜中的发射光谱的曲线图。b)(BzIPr)AuBNO(AuBN-5)

(蓝色)和(BzIPr)AuBN(AuBN-2)(红色)的阿伦尼乌斯曲线图(157-297K)。

[0066] 图14A-14C为显示具有BN、(SIPr)AuBN(AuBN-1)、(IPr)AuBN(AuBN-3)、(BzIPr)AuBN(AuBN-2)、(PzIPr)AuBN(AuBN-4)和(PyIPr)AuBN(AuBN-6)的OLED的归一化EL光谱(图14A)、EQE-亮度特性(图14B)和EQE-电流密度特性(图14C)的曲线图。

具体实施方式

[0067] I.定义

[0068] 如本文使用的“取代的”是指本文所述化合物或官能团的所有允许的取代基。在最广泛意义上,允许的取代基包括有机化合物的非环状和环状、分支的和未分支、碳环和杂环、芳族和非芳族取代基。说明性的取代基包括但不限于卤素、羟基或含有任何数量的碳原子,优选地1-14个碳原子的任何其他有机分组,并且任选地包括一个或多个杂原子,比如氧、硫或氮,以线性、分支或环状结构形式分组。代表性的取代基包括取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的芳烷基、卤素、羟基、烷氧基、苯氧基、芳氧基、甲硅烷基、硫醇、烷硫基、取代的烷硫基、苯硫基、芳硫基、氰基、异氰基、硝基、取代或未取代的羰基、羧基、氨基、酰氨基、氧代、亚磺酰基、磺酰基、磺酸、鏻、磷烷基、磷酰基、膦酰基、氨基酸。这种取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的芳烷基、卤素、羟基、烷氧基、苯氧基、芳氧基、甲硅烷基、硫醇、烷硫基、取代的烷硫基、苯硫基、芳硫基、氰基、异氰基、硝基、取代或未取代的羰基、羧基、氨基、酰氨基、氧代、亚磺酰基、磺酰基、磺酸、鏻、磷烷基、磷酰基、膦酰基和氨基酸可进一步取代。

[0069] 杂原子比如氮可具有氢取代基和/或满足杂原子化合价的本文所述有机化合物的任何允许的取代基。应当理解,“取代”或“取代的”包括隐含的前提条件,即这种取代依照所取代原子和取代基允许的化合价,并且取代导致稳定的化合物,即不会自发地经历转化比如重排、环化、消除等的化合物。

[0070] 如本文使用的“烷基”是指饱和脂肪族基团的基团,包括直链烷基、分支烷基和环烷基(脂环族的)。在一些形式中,直链或支链烷基在其骨架中具有30或更少个碳原子(例如对于直链为C_1-C_{30},对于支链为C_3-C_{30})、20或更少个、15或更少个或者10或更少个。烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基等。同样地,环烷基为由至少三个碳原子组成的非芳族碳基环,比如在其环结构中含有3-30个碳原子、3-20个碳原子或3-10个碳原子的非芳族单环或非芳族多环,并且在环结构中具有5、6或7个碳。含有多环体系的环烷基可具有两个或更多个非芳族环,其中两个或更多个碳为两个邻接环共同的(即“稠合的环烷基环”)。环烷基的实例包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等。

[0071] “取代的烷基”是指具有一个或多个替代烃骨架的一个或多个碳上的氢的取代基的烷基部分。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素(比如氟、氯、溴或碘)、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫

代甲酸酯)、芳基、烷氧基、芳烷基、鏻、磷烷基、膦酰基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、氧代、巯基、硫醇、烷硫基、甲硅烷基、亚磺酰基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、芳族或杂芳族部分。-NRR',其中R和R'独立地为氢、烷基或芳基,并且其中氮原子任选地季铵化;-SR,其中R为膦酰基、亚磺酰基、甲硅烷基、氢、烷基或芳基;-CN;-NO_2;-COOH;羧酸盐;-COR、-COOR或-$CON(R)_2$,其中R为氢、烷基或芳基;亚氨基、甲硅烷基、醚、卤代烷基(比如-CF_3、-CH_2-CF_3、-CCl_3);-CN;-$NCOCOCH_2CH_2$;-NCOCOCHCH;和-NCS;及其组合。

[0072] 本领域的技术人员将理解,如果适当的话,在烃链上取代的部分本身可以被取代。例如,取代烷基的取代基可包括卤素、羟基、硝基、硫醇、氨基、芳烷基、叠氮基、亚氨基、酰氨基、鏻、磷烷基、磷酰基(包括膦酸盐和次膦酸盐)、氧代、磺酰基(包括硫酸盐、磺酰氨基、氨磺酰基和磺酸盐)和甲硅烷基以及醚、烷硫基、羰基(包括酮、醛、羧酸盐和酯)、卤代烷基、-CN等。环烷基可以相同方式被取代。

[0073] 除非碳的数量另外规定,否则如本文使用的"低级烷基"意指如上定义,但在其骨架结构中具有1-10个碳,更优选地1-6个碳原子的烷基。同样地,"低级烯基"和"低级炔基"具有相似的链长。

[0074] 如本文使用的"杂烷基"是指在碳骨架上含有至少一个杂原子的直链或支链或者环状含碳烷基或其组合。合适的杂原子包括但不限于O、N、Si、P和S,其中氮、磷和硫原子任选地氧化,并且氮杂原子任选地季铵化。例如,术语"杂环烷基"为如上定义的环烷基,其中环的至少一个碳原子由比如但不限于氮、氧、硫或磷的杂原子取代。

[0075] 如本文使用的术语"烯基"为2-24个碳原子和含有至少一个碳碳双键的结构式的烃基。烯基包括直链烯基、支链烯基和环烯基。环烯基为由至少三个碳原子和至少一个碳碳双键组成的非芳族碳基环,比如在其环结构中含有3-30个碳原子和至少一个碳碳双键、3-20个碳原子和至少一个碳-碳双键或3-10个碳原子和至少一个碳-碳双键的非芳族单环或非芳族多环,并且在环结构中具有5、6或7个碳和至少一个碳碳双键。含有多环体系的环烯基可具有两个或更多个非芳族环,其中两个或更多个碳为两个邻接环共同的(即"稠合的环烯基环"),并且含有至少一个碳-碳双键。不对称结构比如(AB)C=C(C'D)旨在包括E和Z异构体两者。这可在本文的结构式中推定,其中存在不对称链烯烃,或者其可由键符号C明确地表示。如在整个说明书、实施例和权利要求中使用的术语"烯基"旨在包括"未取代的烯基"和"取代的烯基"两者,其后者是指具有一个或多个替代烃骨架一个或多个碳上的氢的取代基的烯基部分。术语"烯基"也包括"杂烯基"。

[0076] 术语"取代的烯基"是指具有一个或多个替代烃骨架一个或多个碳上的一个或多个氢原子的取代基的烯基部分。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、鏻、磷烷基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、氧代、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基、多芳基、多杂芳基及其组合。

[0077] 如本文使用的"杂烯基"是指含有至少一个杂原子的直链或支链或者环状含碳烯基或其组合。合适的杂原子包括但不限于O、N、Si、P和S,其中氮、磷和硫原子任选地氧化,并

且氮杂原子任选地季铵化。例如,术语“杂环烯基”为其中环的至少一个碳原子由比如但不限于氮、氧、硫或磷的杂原子取代的环烯基。

[0078] 如本文使用的术语“炔基”为2-24个碳原子和含有至少一个碳碳叁键的结构式的烃基。炔基包括直链炔基、支链炔基和环炔基。环炔基为由至少三个碳原子和至少一个碳碳叁键组成的非芳族碳基环,比如在其环结构中含有3-30个碳原子和至少一个碳碳叁键、3-20个碳原子和至少一个碳-碳叁键或3-10个碳原子和至少一个碳-碳叁键的非芳族单环或非芳族多环,并且在环结构中具有5、6或7个碳和至少一个碳碳叁键。含有多环体系的环炔基可具有两个或更多个非芳族环,其中两个或更多个碳为两个邻接环共同的(即“稠合的环炔基环”),并且含有至少一个碳-碳叁键。不对称结构比如(AB)C≡C(C”D)旨在包括E和Z异构体两者。这可在本文的结构式中推定,其中存在不对称炔烃,或者其可由键符号C明确地表示。如在整个说明书、实施例和权利要求中使用的术语“炔基”旨在包括“未取代的炔基”和“取代的炔基”两者,其后者是指具有一个或多个替代烃骨架一个或多个碳上的氢的取代基的炔基部分。术语“炔基”也包括“杂炔基”。

[0079] 术语“取代的炔基”是指具有一个或多个替代烃骨架一个或多个碳上的一个或多个氢原子的取代基的炔基部分。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、鏻、磷烷基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基、多芳基、多杂芳基及其组合。

[0080] 如本文使用的“杂炔基”是指含有至少一个杂原子的直链或支链或者环状含碳炔基或其组合。合适的杂原子包括但不限于O、N、Si、P和S,其中氮、磷和硫原子任选地氧化,并且氮杂原子任选地季铵化。例如,术语“杂环炔基”为其中环的至少一个碳原子由比如但不限于氮、氧、硫或磷的杂原子取代的环炔基。

[0081] 如本文使用的“芳基”是指C_5-C_{26}元芳族或稠合芳环体系。芳基的实例为苯、萘、蒽、菲、䓛、芘、心环烯、晕苯等。

[0082] 术语“取代的芳基”是指其中一个或多个芳环上的一个或多个氢原子由一个或多个包括但不限于以下的取代基取代的芳基:卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、烷氧基、羰基(比如酮、醛、羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(或季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、亚氨基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、亚砜、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基(比如CF_3、CH_2-CF_3、-CCl_3)、-CN、芳基、杂芳基及其组合。

[0083] “杂环”和“杂环基”可互换使用,并且是指经含有3-30个环原子、3-20个环原子、3-10个环原子或5-6个环原子的非芳族单环或多环的环碳或氮原子连接的环状基团,其中每个环含有碳和1-4个杂原子,每个杂原子选自非过氧化物氧、硫和N(Y),其中Y为不存在或者为H、O、C_1-C_{10}烷基、苯基或苄基,并且任选地含有1-3个双键和任选地由一个或多个取代基取代。杂环基与杂芳基根据定义区别开来。杂环可为杂环烷基、杂环烯基、杂环炔基等,比如哌嗪基、哌啶基、哌啶酮基、4-哌啶酮基、二氢呋喃并[2,3-b]四氢呋喃、吗啉基、哌嗪基、哌

啶基、哌啶酮基、4-哌啶酮基、胡椒基、吡喃基、2H-吡咯基、4H-喹嗪基、奎宁环基、四氢呋喃基、6H-1,2,5-噻二嗪基。杂环基可任选地由一个或多个如上对烷基和芳基定义的取代基取代。

[0084] 术语“杂芳基”是指C_5-C_{26}元芳族或稠合芳环体系,其中一个或多个芳环结构上的一个或多个碳原子已由杂原子取代。合适的杂原子包括但不限于氧、硫和氮。杂芳基的实例为吡咯、呋喃、噻吩(thiophene)、咪唑、噁唑、噻唑、三唑、四唑、吡唑、吡啶、吡嗪、哒嗪和嘧啶等。杂芳基环的实例包括但不限于苯并咪唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基(benzothiofuranyl)、苯并苯硫基(benzothiophenyl)、苯并噁唑基、苯并噁唑啉基、苯并噻唑基、苯并三唑基、苯并四唑基、苯并异噁唑基、苯并异噻唑基、苯并咪唑啉基、咔唑基、4aH-咔唑基、咔啉基、苯并二氢吡喃基(chromanyl)、苯并吡喃基(chromenyl)、噌啉基(cinnolinyl)、十氢喹啉基、2H,6H-1,5,2-二噻嗪基、呋喃基、呋哌基、咪唑烷基、咪唑啉基、咪唑基、1H-吲唑基、吲哚烯基(indolenyl)、吲哚啉基(indolinyl)、吲嗪基(indolizinyl)、吲哚基、3H-吲哚基、靛红酰基(isatinoyl)、异苯并呋喃基、异苯并二氢吡喃基(isochromanyl)、异吲唑基、异吲哚啉基(isoindolinyl)、异吲哚基、异喹啉基、异噻唑基、异噁唑基、亚甲二氧基苯基、萘啶基、八氢异喹啉基、1,2,3-噁二唑基、1,2,4-噁二唑基、1,2,5-噁二唑基、1,3,4-噁二唑基、噁唑烷基、噁唑基、羟吲哚基

[0085] (oxindolyl)、嘧啶基、菲啶基(phenanthridinyl)、菲咯啉基(phenanthrolinyl)、吩嗪基、吩噻嗪基、吩噁噻基(phenoxathinyl)、吩噁嗪基(phenoxazinyl)、酞嗪基、喋啶基、噁吟基、吡嗪基、吡唑烷基、吡唑啉基、吡唑基、哒嗪基、吡啶并噁唑、吡啶并咪唑、吡啶并噻唑、吡啶基(pyridinyl)、吡啶基(pyridyl)、嘧啶基、吡咯烷基、吡咯啉基、吡咯基、喹唑啉基、喹啉基、喹喔啉基、四氢异喹啉基、四氢喹啉基、四唑基、1,2,3-噻二唑基、1,2,4-噻二唑基、1,2,5-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基、噻蒽基(thianthrenyl)、噻唑基、噻吩基(thienyl)、噻吩并噻唑基、噻吩并噁唑基、噻吩并咪唑基、苯硫基(thiophenyl)和呫吨基(xanthenyl)。环中的一个或多个可如下对“取代的杂芳基”定义的那样取代。

[0086] 术语“取代的杂芳基”是指其中一个或多个杂芳族环上的一个或多个氢原子由一个或多个包括但不限于以下的取代基取代的杂芳基:卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、烷氧基、羰基(比如酮、醛、羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(或季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、亚氨基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、亚砜、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基(比如CF_3、CH_2-CF_3、-CCl_3)、-CN、芳基、杂芳基及其组合。

[0087] 术语“多芳基”是指包括两个或更多个稠合芳基的化学部分。当涉及两个或更多个稠合杂芳基时,化学部分可称为“多杂芳基”。

[0088] 术语“取代的多芳基”是指其中一个或多个芳基由一个或多个包括但不限于以下的取代基取代的多芳基:卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、烷氧基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(或季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、亚砜、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基及其组合。当涉及多杂芳

基时,该化学部分可称为“取代的多杂芳基”。

[0089] 术语“环状环(cyclic ring)”或“环状基团(cyclic group)”是指取代或未取代的单环或者取代或未取代的多环(比如由单一或稠环体系形成的那些),比如取代或未取代的环烷基、取代或未取代的环烯基、取代或未取代的环炔基或者取代或未取代的杂环基,当几何约束允许时,其具有3-30个碳原子。取代的环烷基、环烯基、环炔基和杂环基分别如上对烷基、烯基、炔基和杂环基定义的那样取代。

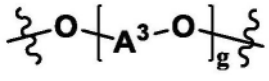
[0090] 如本文使用的术语“芳烷基”为具有连接于芳族基团的如上定义的烷基、炔基或烯基的芳基或杂芳基,比如芳基、杂芳基、多芳基或多杂芳基。芳烷基的实例为苄基。

[0091] 术语“烷氧基(alkoxyl)”或“烷氧基(alkoxy)”、“芳氧基(aroxy)”或“芳氧基(aryloxy)”通常描述由式-OR^v表示的化合物,其中R^v包括但不限于取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的环烯基、取代或未取代的杂环烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的芳基烷基、取代或未取代的杂烷基、取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的烷基杂芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的羰基、鏻、磷烷基、膦酰基、亚磺酰基、甲硅烷基、硫醇、酰氨基和氨基。示例性的烷氧基包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、叔丁氧基等。“低级烷氧基”基团为含有1-6个碳原子的烷氧基。“醚”为如下定义的由一个氧共价连接的两个官能团。因此,使烷基成为醚的烷基的取代基为或类似于烷氧基,比如可由-O-烷基、-O-烯基、-O-炔基、-O-芳烷基、-O-芳基、-O-杂芳基、-O-多芳基、-O-多杂芳基、-O-杂环基等中的一个表示。

[0092] 术语“取代的烷氧基”是指具有一个或多个替代烷氧基骨架一个或多个碳上的一个或多个氢原子的取代基的烷氧基。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、鏻、磷烷基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、氧代、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基及其组合。

[0093] 如本文使用的术语“醚”由式A^2OA^1表示,其中A^2和A^1可独立地为以上描述的取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、鏻、磷烷基、膦酰基、亚磺酰基、甲硅烷基、硫醇、取代或未取代的羰基、烷氧基、酰氨基或氨基。

[0094] 如本文使用的术语“聚醚”由下式表示:

[0095] 

[0096] 其中A^3可独立地为以上描述的取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、鏻、磷烷基、取代或未取代的羰基、烷氧基、酰氨基或氨基;g可为1-30的正整数。

[0097] 术语“苯氧基”为领域公认的,并且是指式-OR^v的化合物,其中R^v为C_6H_5(即-O-

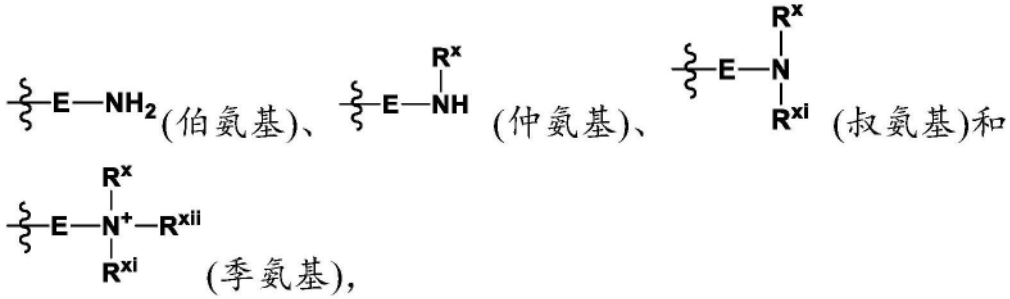
C_6H_5)。本领域的技术人员认识到苯氧基为芳氧基属中的一种。

[0098] 术语“取代的苯氧基”是指如上定义的具有一个或多个替代苯环一个或多个碳上的一个或多个氢原子的取代基的苯氧基。这种取代基包括但不限于卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、鏻、磷烷基、磷烷基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基及其组合。

[0099] 如本文中可互换使用的术语“芳氧基(aroxy)”和“芳氧基(aryloxy)”由-O-芳基或-O-杂芳基表示,其中芳基和杂芳基如本文定义。

[0100] 如本文中可互换使用的术语“取代的芳氧基(substituted aroxy)”和“取代的芳氧氧基(substituted aryloxy)”表示-O-芳基或-O-杂芳基,其具有如本文定义的一个或多个替代芳基和杂芳基一个或多个环原子上的一个或多个氢原子的取代基。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、鏻、磷烷基、磷烷基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基、多芳基、多杂芳基及其组合。

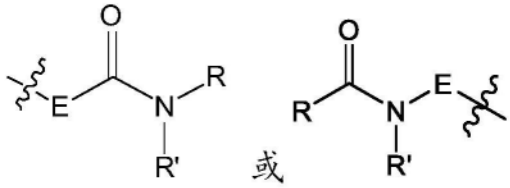
[0101] 如本文使用的术语“氨基”包括以下基团:

[0102] 

[0103] 其中E为不存在,或者E为取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的杂环基,其中独立于E,R^x、R^{xi}和R^{xii}各自独立地表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基)、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的杂环基、羟基、烷氧基、鏻、磷烷基、膦酰基、亚磺酰基、甲硅烷基、硫醇、酰氨基、氨基或-$(CH_2)_m$-R”';R”'表示羟基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的环烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、烷氧基、鏻、磷烷基、酰氨基或氨基;并且m为0或1-8范围内的整数。术语“季氨基”也包括其中氮、R^x、R^{xi}和R^{xii}与它们连接的N^+一起完成在环结构

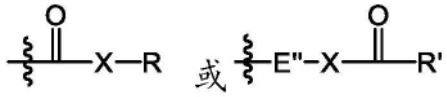
中具有3-14个原子的杂环基或杂芳基的基团。本领域的普通技术人员应当理解,以上列出的E基团为二价的(例如亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烯-1,2-二基、1,4-亚苯基、环已烷-1,2-二基)。

[0104] 术语“酰胺”或“酰氨基”可互换使用,是指“未取代的酰氨基”和“取代的酰氨基”两者,并由以下通式表示:

[0105] 

[0106] 其中,E为不存在,或者E为取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基或者取代或未取代的杂环基,其中独立于E,R和R’各自独立地表示氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基)、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的杂环基、羟基、烷氧基、鏻、磷烷基、膦酰基、亚磺酰基、甲硅烷基、硫醇、酰氨基、氨基或-$(CH_2)_m$-R”’,或者R和R’与它们连接的N原子一起完成在环结构中具有3-14个原子的杂环;R”’表示羟基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的环烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、烷氧基、鏻、磷烷基、酰氨基或氨基;并且m为0或1-8范围内的整数。在一些形式中,当E为氧时,形成氨基甲酸酯。本领域的普通技术人员应当理解,以上列出的E基团为二价的(例如亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烯-1,2-二基、1,4-亚苯基、环已烷-1,2-二基)。

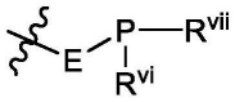
[0107] 如本文使用的“羰基”为领域公认的,并且包括如可由以下通式表示的这种部分:

[0108] 

[0109] 其中X为键,或者表示氧或硫,并且R表示氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基)、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的杂环基、羟基、烷氧基、鏻、磷烷基、酰氨基、氨基或-$(CH_2)_m$-R”或药学上可接受的盐;E”为不存在,或者E”为取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的杂环基;R’表示氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基)、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未

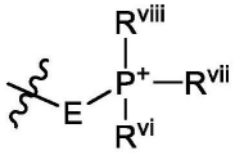
取代的杂环基、羟基、烷氧基、鏻、磷烷基、酰氨基、氨基或-$(CH_2)_m$-R";R"表示羟基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的环烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、烷氧基、鏻、磷烷基、酰氨基或氨基;并且m为0或1-8范围内的整数。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、鏻、磷烷基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基及其组合。本领域的普通技术人员应当理解,以上列出的E"基团为二价的(例如亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烯-1,2-二基、1,4-亚苯基、环已烷-1,2-二基)。当X为氧和R如上定义时,该部分也称为羧基。当X为氧和R为氢时,该式表示"羧酸"。当X为氧和R' 为氢时,该式表示"甲酸酯"。当X为氧和R或R' 不为氢时,该式表示"酯"。通常,当上式的氧原子由硫原子替代时,该式表示"硫代羰基"基团。当X为硫和R或R' 不为氢时,该式表示"硫代酯"。当X为硫和R为氢时,该式表示"硫代羧酸"。当X为硫和R' 为氢时,该式表示"硫代甲酸酯"。当X为键和R不为氢时,上式表示"酮"。当X为键和R为氢时,上式表示"醛"。

[0110] 术语"磷烷基"由下式表示

[0111] 

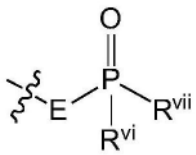
[0112] 其中,E为不存在,或者E为取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的杂环基,其中独立于E,R^{vi}和R^{vii}各自独立地表示氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基等)、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的杂环基、羟基、烷氧基、鏻、磷烷基、膦酰基、亚磺酰基、甲硅烷基、硫醇、酰氨基、氨基或-$(CH_2)_m$-R"',或者R^{vi}和R^{vii}与它们连接的P原子一起完成在环结构中具有3-14个原子的杂环;R"' 表示羟基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的环烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、烷氧基、鏻、磷烷基、酰氨基或氨基;并且m为0或1-8范围内的整数。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基、多芳基、多杂芳基及其组合。本领域的普通技术人员应当理解,以上列出的E基团为二价的(例如亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烯-1,2-二基、1,4-亚苯基、环已烷-1,2-二基)。

[0113] 术语“鏻”由下式表示

[0114] 

[0115] 其中,E为不存在,或者E为取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的杂环基,其中独立于E,R^{vi}、R^{vii}和R^{viii}各自独立地表示氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基等)、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的杂环基、羟基、烷氧基、鏻、磷烷基、膦酰基、亚磺酰基、甲硅烷基、硫醇、酰氨基、氨基或-$(CH_2)_m$-R”’,或者R^{vi}、R^{vii}和R^{viii}与它们连接的P^+原子一起完成在环结构中具有3-14个原子的杂环;R”’表示羟基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的环烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、烷氧基、鏻、磷烷基、酰氨基或氨基;并且m为0或1-8范围内的整数。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基、多芳基、多杂芳基及其组合。本领域的普通技术人员应当理解,以上列出的E基团为二价的(例如亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烯-1,2-二基、1,4-亚苯基、环己烷-1,2-二基)。

[0116] 术语“膦酰基”由下式表示

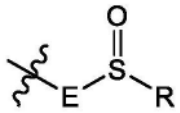
[0117] 

[0118] 其中E为不存在,或者E为取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基等)、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的杂环基、氧、烷氧基、芳氧基或者取代的烷氧基或取代的芳氧基,其中独立于E,R^{vi}和R^{vii}独立地为氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基等)、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的杂环基、羟基、烷氧基、鏻、磷烷基、膦酰基、亚磺酰基、甲硅烷基、硫醇、酰氨基、氨基或-$(CH_2)_m$-R”’,或者R^{vi}和R^{vii}与它们连接的P原子一起完成在环结构中具有3-14个原子的杂环;R”’表

示羟基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的环烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、烷氧基、鏻、磷烷基、酰氨基或氨基;并且m为0或1-8范围内的整数。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基、多芳基、多杂芳基及其组合。本领域的普通技术人员应当理解,以上列出的E基团为二价的(例如亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烯-1,2-二基、1,4-亚苯基、环己烷-1,2-二基)。

[0119] 术语“磷酰基”定义一种膦酰基,其中E为不存在、如上定义的氧、烷氧基、芳氧基、取代的烷氧基或取代的芳氧基,并且独立于E,R^{vi}和R^{vii}独立地为如上定义的羟基、烷氧基、芳氧基、取代的烷氧基或取代的芳氧基。如本领域普通技术人员理解的,当E为氧时,磷酰基不能连接于另一个化学种类,比如以形成氧-氧键或其他不稳定键。当E、R^{vi}和R^{vii}被取代时,取代基包括但不限于卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基、多芳基、多杂芳基及其组合。本领域的普通技术人员应当理解,以上列出的E基团为二价的(例如亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烯-1,2-二基、1,4-亚苯基、环己烷-1,2-二基)。

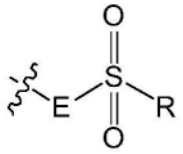
[0120] 术语“亚磺酰基”由下式表示

[0121] 

[0122] 其中E为不存在,或者E为取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基等)、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基,其中独立于E,R表示氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基)、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的杂环基、羟基、烷氧基、鏻、磷烷基、膦酰基、甲硅烷基、硫醇、酰氨基、氨基或-$(CH_2)_m$-R”’,或者E和R与它们连接的S原子一起完成在环结构中具有3-14个原子的杂环;R”’表示羟基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的环烯基、取代或未取代的杂环基,取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、烷氧基、鏻、磷烷基、酰氨基或氨基;并且m为0或1-8范围内的整数。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、

甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基、多芳基、多杂芳基及其组合。本领域的普通技术人员应当理解,以上列出的E基团为二价的(例如亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烯-1,2-二基、1,4-亚苯基、环已烷-1,2-二基)。

[0123] 术语“磺酰基”由下式表示

[0124] 

[0125] 其中E为不存在,或者E为取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基等)、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基,其中独立于E,R表示氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基)、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的杂环基、羟基、烷氧基、鏻、磷烷基、酰氨基、氨基或-$(CH_2)_m$-R”’,或者E和R与它们连接的S原子一起完成在环结构中具有3-14个原子的杂环;R”’表示羟基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的环烯基、取代或未取代的杂环基,取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、烷氧基、鏻、磷烷基、酰氨基或氨基;并且m为0或1-8范围内的整数。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基、多芳基、多杂芳基及其组合。本领域的普通技术人员应当理解,以上列出的E基团为二价的(例如亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烯-1,2-二基、1,4-亚苯基、环已烷-1,2-二基)。

[0126] 术语“磺酸”是指如上定义的磺酰基,其中R为羟基,并且E为不存在,或者E为取代或未取代的环烷基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基或者取代或未取代的杂芳基。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基、多芳基、多杂芳基及其组合。本领域的普通技术人员应当理解,以上列出的E基团为二价

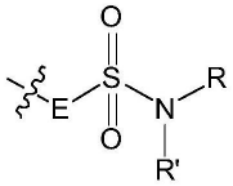
的(例如亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烯-1,2-二基、1,4-亚苯基、环己烷-1,2-二基)。

[0127] 术语“硫酸盐”是指如上定义的磺酰基,其中E为不存在,如上定义的氧、烷氧基、芳氧基、取代的烷氧基或取代的芳氧基,并且R独立地为如上定义的羟基、烷氧基、芳氧基、取代的烷氧基或取代的芳氧基。如本领域普通技术人员理解的,当E为氧时,硫酸盐不能连接于另一个化学种类,比如以形成氧-氧键或其他不稳定键。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基、多芳基、多杂芳基及其组合。本领域的普通技术人员应当理解,以上列出的E基团为二价的(例如亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烯-1,2-二基、1,4-亚苯基、环己烷-1,2-二基)。

[0128] 术语“磺酸盐”是指如上定义的磺酰基,其中E为氧、如上定义的烷氧基、芳氧基、取代的烷氧基或取代的芳氧基,并且R独立地为氢、如上定义的取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、

[0129] $-(CH_2)_m-R''',R'''$表示羟基、取代或未取代的羰基、芳基、环烷基环、环烯基环、杂环、酰氨基、氨基或多环;并且m为0或1-8范围内的整数。如本领域普通技术人员理解的,当E为氧时,磺酸盐不能连接于另一个化学种类,比如以形成氧-氧键或其他不稳定键。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基、多芳基、多杂芳基及其组合。本领域的普通技术人员应当理解,以上列出的E基团为二价的(例如亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烯-1,2-二基、1,4-亚苯基、环己烷-1,2-二基)。

[0130] 术语“氨磺酰基”是指磺酰胺或由下式表示的磺酰胺

[0131] 

[0132] 其中E为不存在,或者E为取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的环烷基等)、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的杂环基,其中独立于E,R和R’各自独立地表示氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基

烷基等)、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的杂环基、羟基、烷氧基、鏻、磷烷基、酰氨基、氨基或-$(CH_2)_m$-R"',或者R和R'与它们连接的N原子一起完成在环结构中具有3-14个原子的杂环;R"'表示羟基、取代或未取代的羰基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的环烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、烷氧基、鏻、磷烷基、酰氨基或氨基;并且m为0或1-8范围内的整数。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基、多芳基、多杂芳基及其组合。本领域的普通技术人员应当理解,以上列出的E基团为二价的(例如亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烯-1,2-二基、1,4-亚苯基、环已烷-1,2-二基)。

[0133] 如本文使用的术语"甲硅烷基"由式-SiRR'R"表示,其中R、R'和R"可独立地为以上描述的氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基等)、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的羰基、鏻、磷烷基、膦酰基、亚磺酰基、硫醇、酰氨基、氨基、烷氧基或氧代。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基、多芳基、多杂芳基及其组合。

[0134] 术语"硫醇"可互换使用并且由-SR表示,其中R可为氢、以上描述的取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的芳烷基(例如取代或未取代的烷基芳基、取代或未取代的芳基烷基等)、取代或未取代的多芳基、取代或未取代的多杂芳基、取代或未取代的羰基、鏻、磷烷基、酰氨基、氨基、烷氧基、氧代、膦酰基、亚磺酰基或甲硅烷基。这种取代基可为以上描述的任何取代基,例如卤素、叠氮化物、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基、羟基、羰基(比如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、甲硅烷基、醚、酯、硫代羰基(比如硫代酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐、氨基(例如季铵化氨基)、酰氨基、脒、亚胺、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸盐、磺酸盐、氨磺酰基、磺酰氨基、磺酰基、杂环基、烷基芳基、卤代烷基、-CN、芳基、杂芳基、多芳基、多杂芳基及其组合。

[0135] 所公开的化合物和取代基可独立地具有以上列出的两个或更多个基团。例如,如果化合物或取代基为直链烷基,则烷基的其中一个氢原子可由羟基、烷氧基等取代。根据选择的基团,第一基团可结合在第二基团内,或者,第一基团可悬垂(即连接)于第二基团。例

如,对于短语“包含酯基的烷基”,酯基可结合在烷基的骨架内。或者,酯可连接于烷基的骨架。选择的基团的性质将决定第一基团是嵌入还是连接于第二基团。

[0136] 化合物和取代基可独立地由以上在“取代的”定义中描述的取代基取代。

[0137] 数字范围单独地公开这种范围可合理地包含的每个可能数字,以及其中包含的任何子范围及子范围的组合。例如,在给定的C_3-C_9的碳范围内,该范围还公开了C_3、C_4、C_5、C_6、C_7、C_8和C_9,以及这些数字之间的任何子范围(例如C_4-C_6),以及这些数值之间可能范围的任何可能组合。在仍然另一个实例中,给定的温度范围可为约25℃-30℃,其中该范围还公开了可独立地选自约25、26、27、28、29和30℃的温度,以及这些数字之间的任何范围(例如26-28℃),以及这些数值之间范围的任何可能组合。

[0138] 术语“约”的使用旨在描述高于或低于规定数值的数值,术语“约”将其修改为在约+/-10%的范围内。当术语“约”在一定范围数字(即约1-5)之前或在一系列数字(即约1、2、3、4等)之前使用时,除非另外规定,否则旨在修改数字范围的两端和/或整个系列中列举的每个数字。

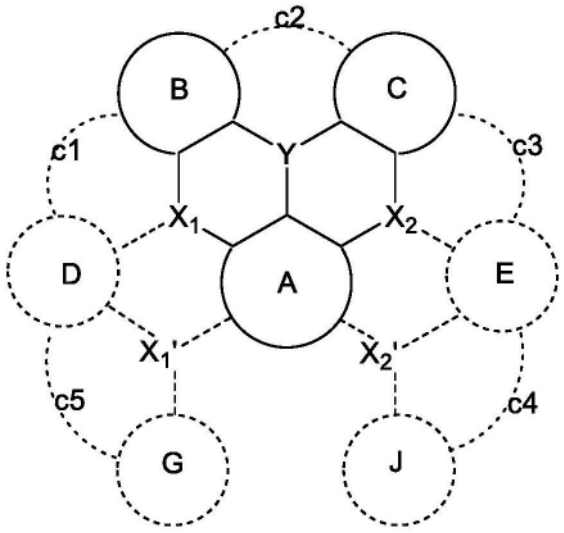
[0139] 所公开的化合物和取代基可独立地具有以上列出的两个或更多个基团。例如,如果化合物或取代基为直链烷基,则烷基的其中一个氢原子可由羟基、烷氧基等取代。根据选择的基团,第一基团可结合在第二基团内,或者,第一基团可悬垂(即连接)于第二基团。例如,对于短语“包含酯基的烷基”,酯基可结合在烷基的骨架内。或者,酯可连接于烷基的骨架。选择的基团的性质将决定第一基团是嵌入还是连接于第二基团。

[0140] 化合物和取代基可独立地由以上在“取代的”定义中描述的取代基取代。

[0141] II.组成

[0142] 描述了一类含有以下的MR-TADF配合物/化合物:(i)多环芳族/杂芳族配体,其中多个芳族/杂芳族环由硼和氮原子连接,和(ii)N-杂环卡宾配体,两者配体均与具有高自旋轨道耦合的金属原子/离子配位,比如3d-、4d-或5d-过渡金属原子/离子。不希望受到理论的束缚,据信金属和/或金属离子的高自旋轨道耦合的使用促进MR-TADF发射体的系统间交叉和/或反向系统间交叉过程,从而大大地加速TADF的速率并显著地缩短有害三重态激子的寿命。MR-TADF的辐射寿命可减少多于20倍,这转化成(i)效率下降的显著延迟和/或(ii)实际的器件寿命。

[0143] 所公开的化合物具有以下结构:

[0144] 

[0145] 式 I

[0146] 其中：

化合物具有总体中性、负或正电荷，

[0147] 式I中的线性虚线表示键的存在或不存在，

[0148] X_1、Y和X_2分别为:氮、硼和氮;氧、硼和氧;氧、硼和氮;硫、硼和氮;硒、硼和氮;硼、氮和硼;硫、硼和硫;硒、硼和硒;硒、硼和氧;或硫、硼和氧，

[0149] A、B和C独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的多芳基、未取代的多芳基、取代的多杂芳基、未取代的多杂芳基或其稠合的组合，

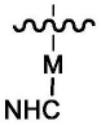
[0150] D、E、G和J独立地为不存在、取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的多芳基、未取代的多芳基、取代的多杂芳基、未取代的多杂芳基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基，

[0151] 优选地,式I中取代的意指用未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如$(Me)_2N$-;二芳基胺,比如$(4\text{-甲基苯基})_2N$-)、或未取代的胺取代，

[0152] X_1'和X_2'独立地为不存在、氮、氧、硫、硒、取代的C_1-C_5烷基(比如-$C(Me)_2$-)或未取代的C_1-C_5烷基，

[0153] c1、c2、c3、c4和c5独立地为不存在、单键、-O-、-S-、-Se-、取代的C_1-C_5烷基(比如-$C(Me)_2$-)、未取代的C_1-C_5烷基、取代的胺、未取代的胺、取代的羰基或未取代的羰基,和

[0154] A、B、C、D、E、G和J中的至少一个与具有以下结构的部分配位键合：

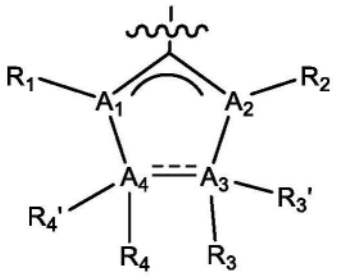
[0155] 

式 II

[0156] 其中：

[0157] 配位键包括M，

[0158] NHC具有以下结构：

[0159] 

式 IIa

[0160] M为具有高自旋轨道耦合的金属或金属离子,比如3d、4d和5d过渡金属的金属或金属离子,优选地为金、铜、银、铱、钌、铂等,

[0161] A_1、A_2、A_3和A_4独立地为碳或氮,优选地其中A_1、A_2、A_3和A_4中的至少一个为氮和A_1、A_2、A_3和A_4的其余部分中至少一个为碳,并且A_1、A_2、A_3和A_4根据化合价与无、一或两个氢原子键合,

[0162] R_1、R_2、R_3、R_3'、R_4和R_4'独立地为氢、取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的多芳基、未取代的多芳基、取代的多杂芳基、未取代的多杂芳基、取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)、取代的C_1-C_{20}杂环基、未取代的C_1-C_{20}杂环基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基(比如未取代的C_1-C_5烷基);或者A_2和R_2一起形成取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)、取代的C_1-C_{20}杂环基或未取代的C_1-C_{20}杂环基;或者A_3、R_3、R_3'、A_4、R_4和R_4'一起形成取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)、取代的C_1-C_{20}杂环基、未取代的C_1-C_{20}杂环基或其稠合的组合,优选地,式IIa中取代的意指用未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基等)、取代的芳基(1,1'-联苯-2-基、1,1'-联苯-3-基、1,1'-联苯-4-基、2,6-二甲基苯基)、未取代的芳基(苯基)取代,和

[0163] 当A_3和A_4之间的虚线为单键时,R_3'和R_4'为不存在。

[0164] 在一些形式中,化合物如上所述,除了M为金、银或铜的金属或金属离子。

[0165] 在一些形式中,化合物如上所述,除了A_1、A_2、A_3和A_4中的至少一个为氮和A_1、A_2、A_3和A_4的其余部分中至少一个为碳,在一些形式中,A_1、A_2、A_3和A_4中的一个为氮,和A_1、A_2、A_3和A_4的其他三个为碳。在一些形式中,A_1、A_2、A_3和A_4中的两个为氮,和A_1、A_2、A_3和A_4中的其他两个为碳。

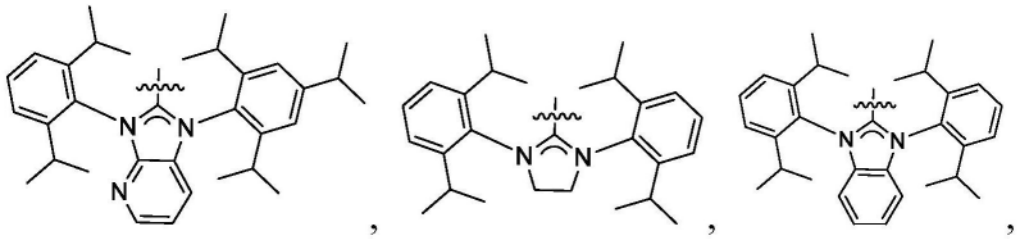
[0166] 在一些形式中,化合物如上所述,除了对于式IIa,R_1、R_2、R_3、R_3'、R_4和R_4'独立地为氢、取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基(比如未取代的C_1-C_5烷基)。

[0167] 在一些形式中,化合物如上所述,除了对于式IIa,A_2和R_2一起形成取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)或未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)。

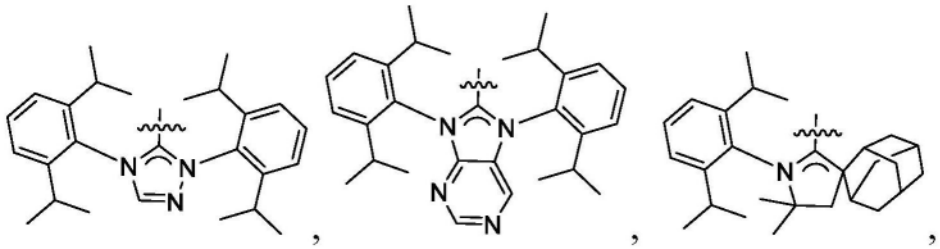
[0168] 在一些形式中,化合物如上所述,除了对于式IIa,A_3、R_3、R_3'、A_4、R_4和R_4'一起形成取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)、取代的C_1-C_{20}杂环

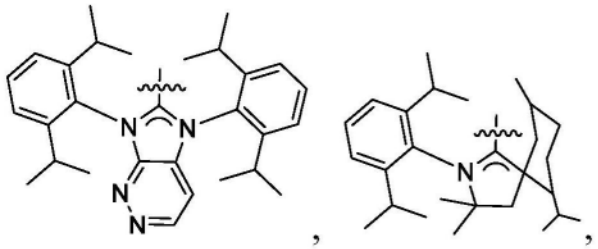
基、未取代的C_1-C_{20}杂环基或其稠合的组合。在一些形式中，A_3、R_3、R_3'、A_4、R_4和R_4'一起形成取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基或未取代的杂芳基。

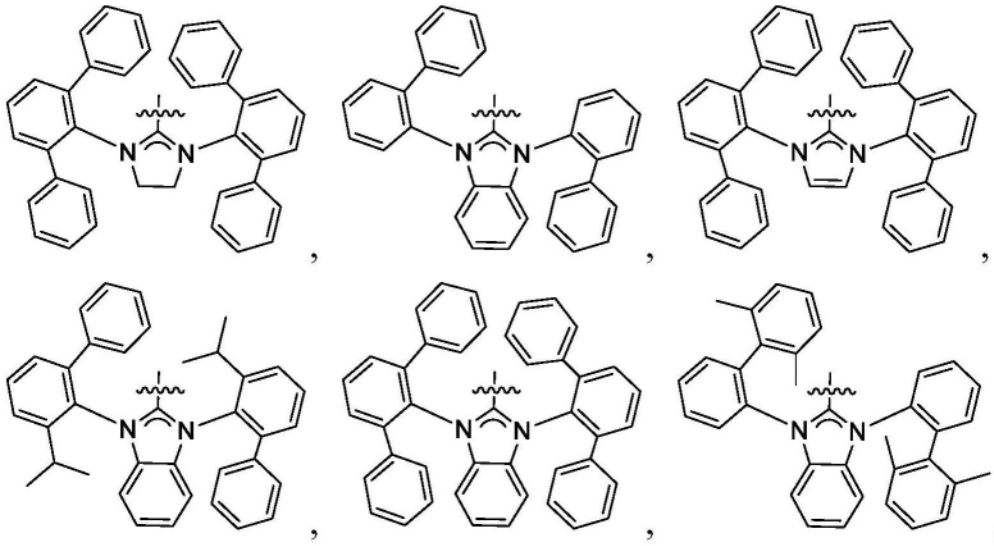
[0169] 在一些形式中，化合物如上所述，除了式IIa选自：



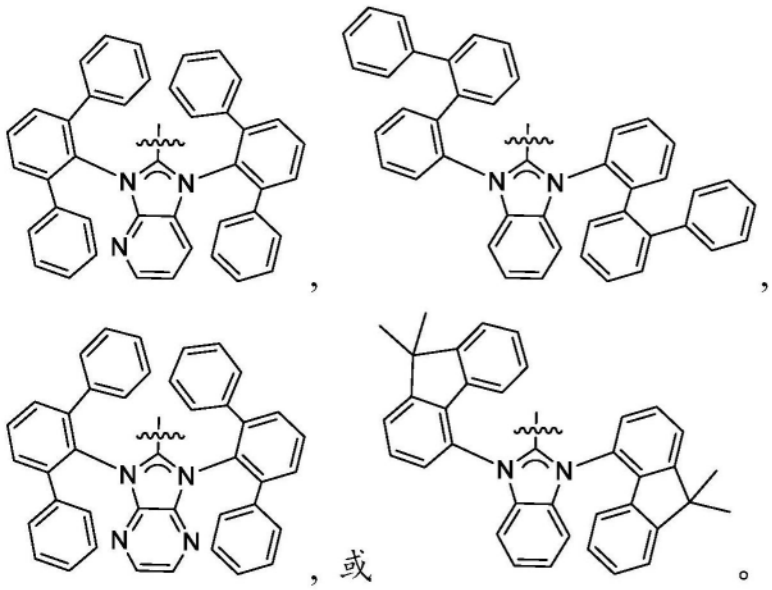
[0170]







[0171]



[0172] 在一些形式中,化合物如上所述,除了对于式I,X_1、Y和X_2分别为:氮、硼和氮;氧、硼和氧;氧、硼和氮;硫、硼和氮;硒、硼和氮;或硼、氮和硼。

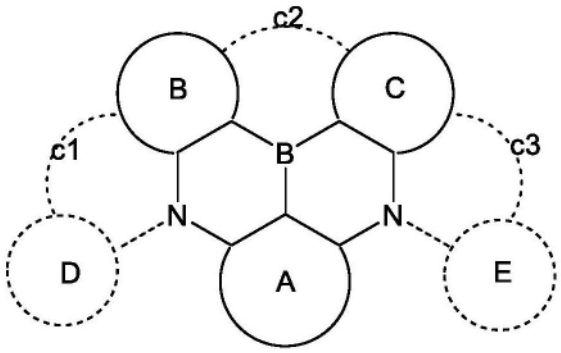
[0173] 在一些形式中,化合物如上所述,除了对于式I,A、B和C独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合。

[0174] 在一些形式中,化合物如上所述,除了对于式I,D、E、G和J独立地为不存在、取代的芳基、或未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合。

[0175] 在一些形式中,化合物如上所述,除了对于式I,X_1'和X_2'独立地为不存在或氮。在一些形式中,X_1'和X_2'两者为不存在。在一些形式中,X_1'和X_2'两者为氮。

[0176] 在一些形式中,化合物如上所述,除了对于式I,c1、c2、c3、c4和c5独立地为不存在、单键、-O-、-S-、-Se-、取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)或未取代C_1-C_5烷基。

[0177] 在一些形式中,化合物如上所述,除了式I为:

[0178] 

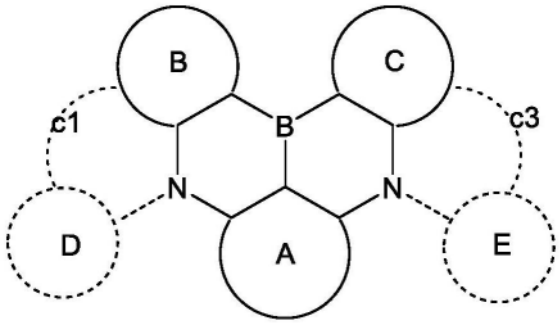
式 III

[0179] 其中：

[0180] c2为不存在或存在，

[0181] D和E独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合；取代的烷基或未取代的烷基。在一些形式中，c2为不存在。在一些形式中，c2为存在。

[0182] 在一些形式中，化合物如上所述，除了式I为：

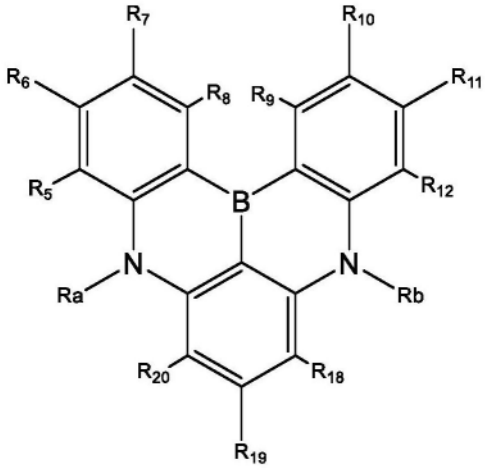
[0183] 

式 IV

[0184] 其中：

[0185] c1和c3的对为：两者单键；单键和不存在；单键和取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)；单键和未取代的C_1-C_5烷基；单键和-O-；单键和-S-；单键和-Se-；不存在和-S-；不存在和-Se-；两者取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)；取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-O-；取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-S-；取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-Se-；不存在和取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)；不存在和-O-；-O-和-O-；-O-和-S-；-O-和-Se-；-S-和-S-；-Se-和-Se-；或两者不存在。

[0186] 在一些形式中，化合物如上所述，除了化合物具有以下结构：

[0187] 

式 V

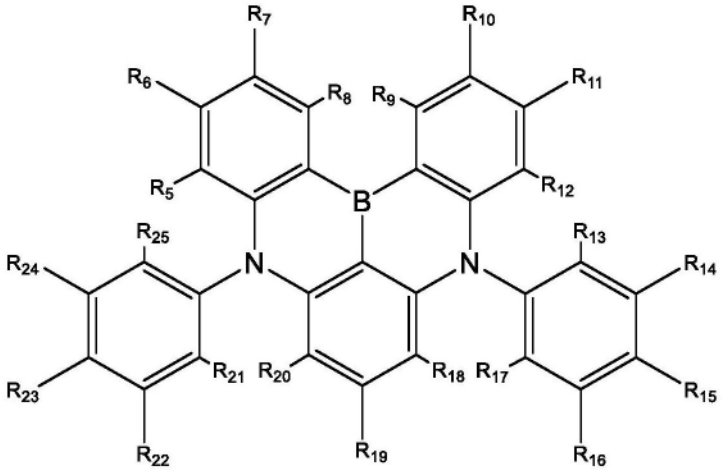
[0188] 其中：

[0189] R_a和R_b独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基，

[0190] R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如$(Me)_2N$-;二芳基胺,比如$(4\text{-甲基苯基})_2N$-)、未取代的胺,或者式II,其中R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}中的至少一个为式II，

[0191] 任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合,其中R_x和R_y中的x和y为5-12和18-20的连续整数对。

[0192] 在一些形式中,化合物如上所述,除了化合物具有以下结构：

[0193] 

式 VI

[0194] 其中：

[0195] R_5-R_{25}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如(Me)

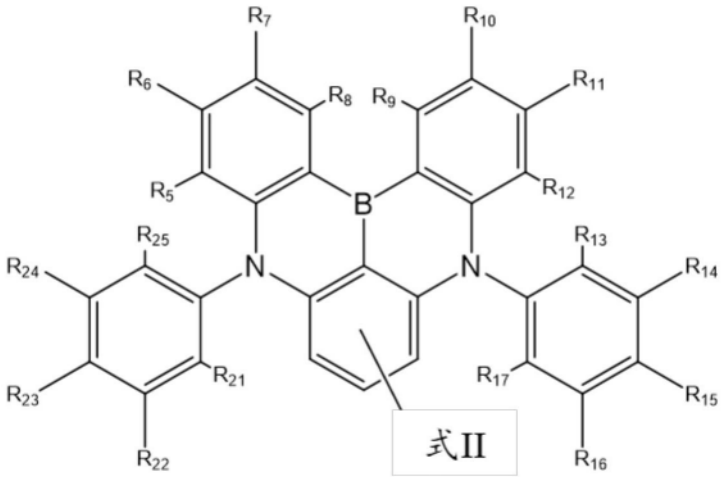
$_2$N-;二芳基胺,比如(4-甲基苯基)$_2$N-)、未取代的胺,或者式II,其中R_5-R_{25}中的至少一个为式II,

[0196] 任选地R_5和R_{25}结合以形成c1并且R_{12}和R_{13}结合以形成c3,

[0197] 任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合,其中R_x和R_y中的x和y为5-25的连续整数对。

[0198] 在一些形式中,化合物如上所述,除了化合物具有以下结构:

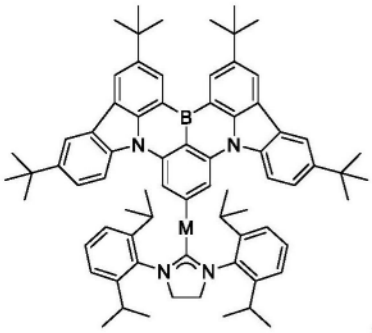
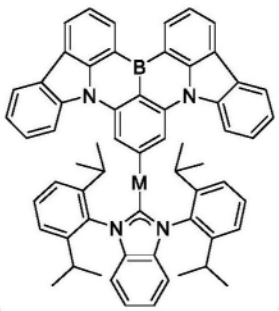
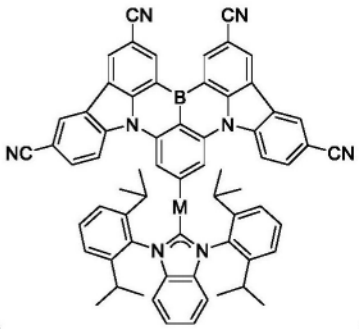
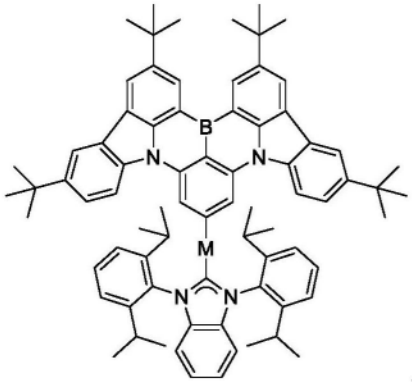
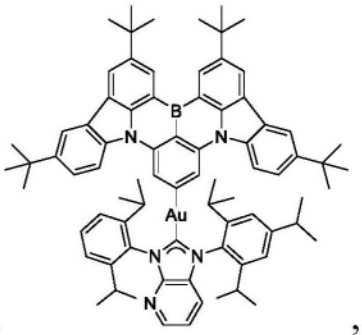
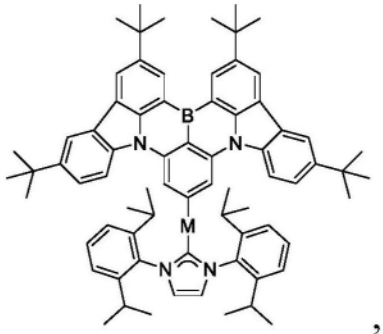
[0199]

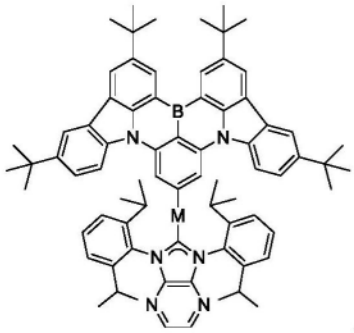
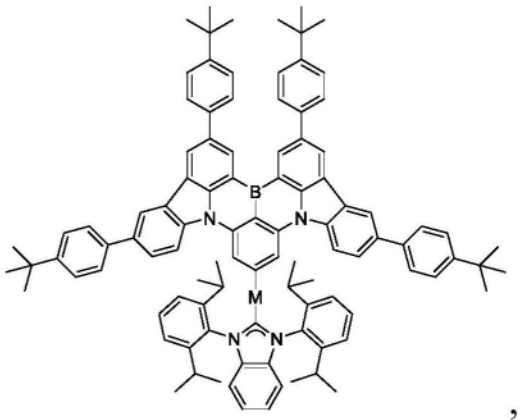
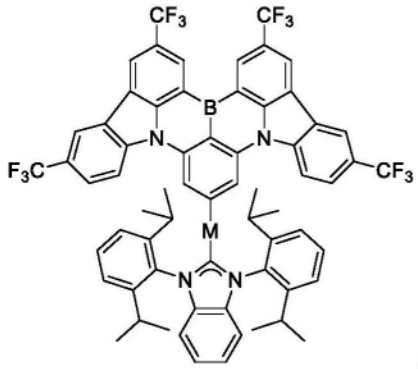
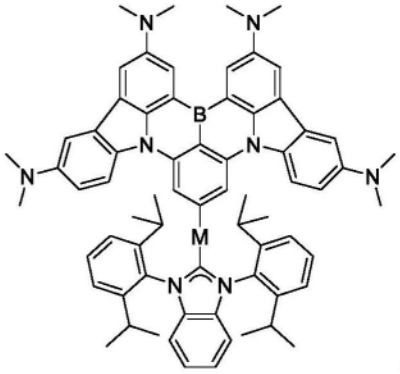


式 VII

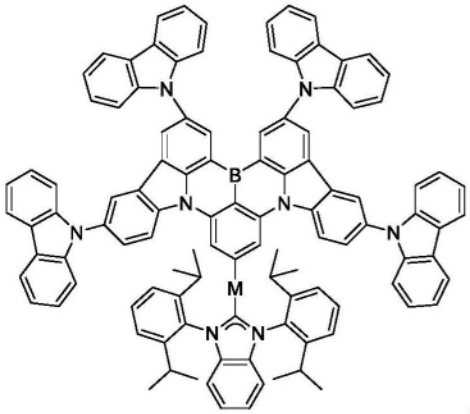
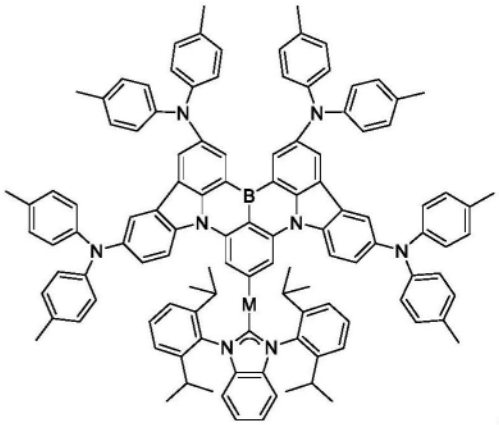
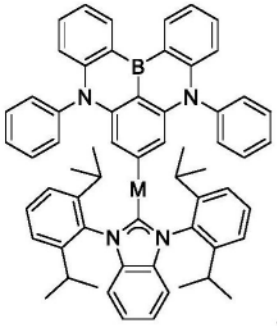
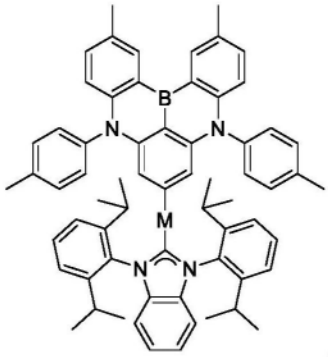
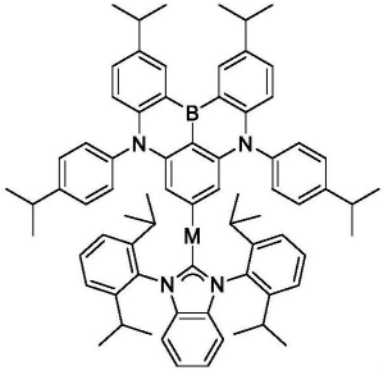
[0200] 在一些形式中,化合物具有选自以下的结构:

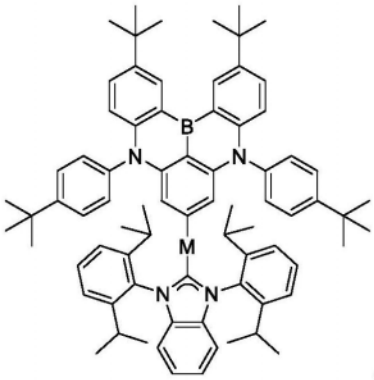
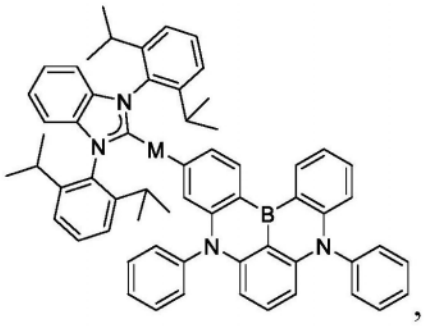
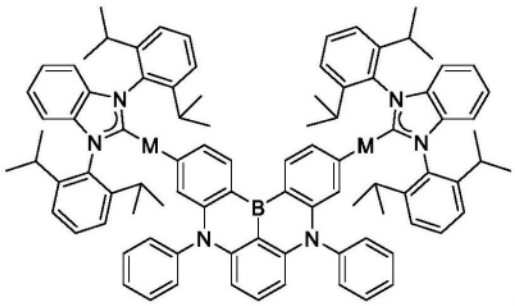
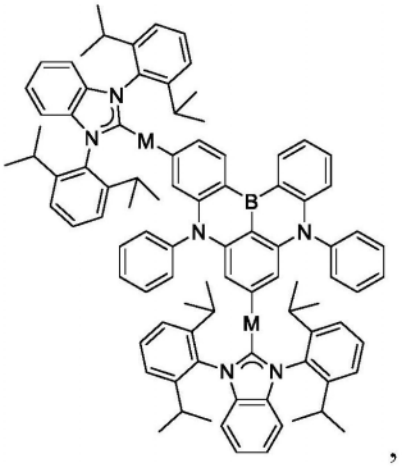
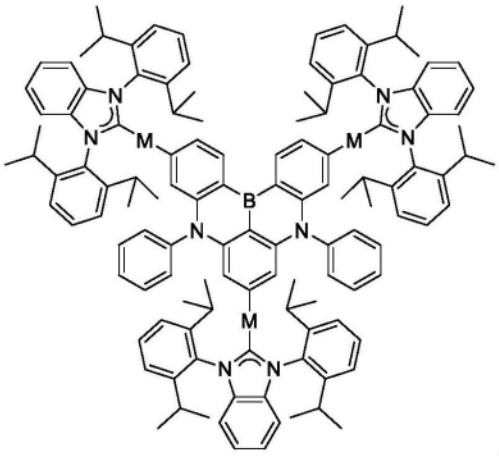
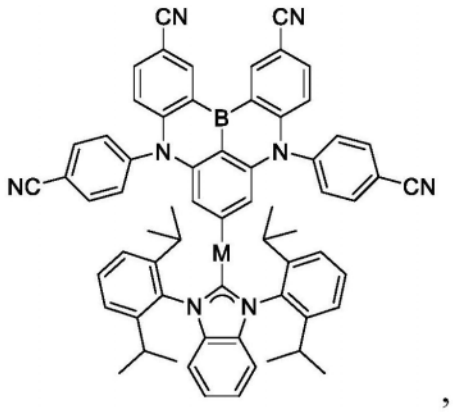
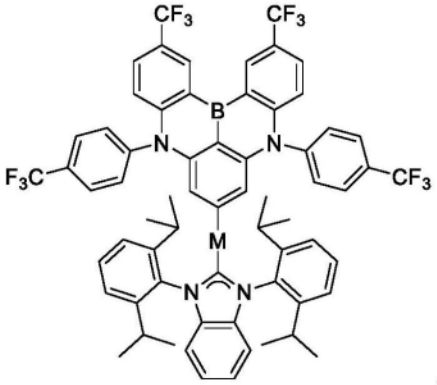
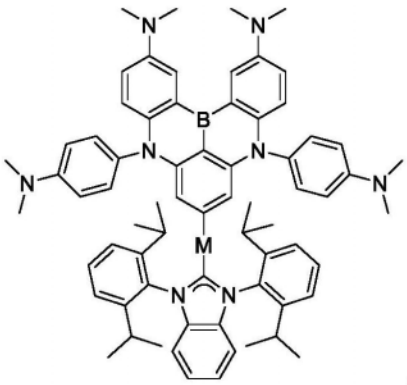
[0201]

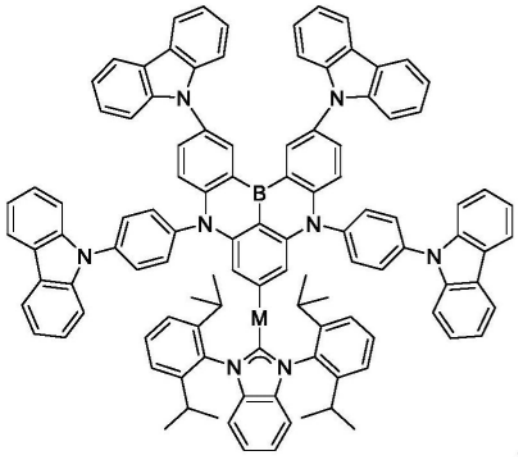
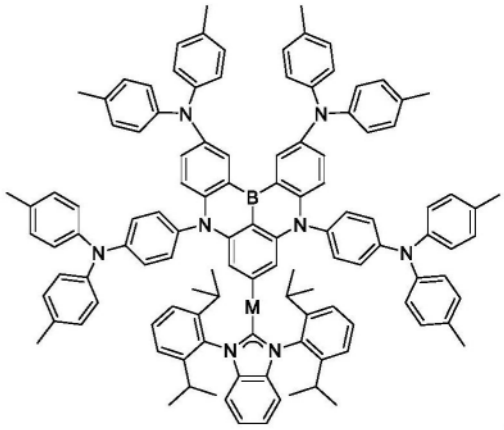
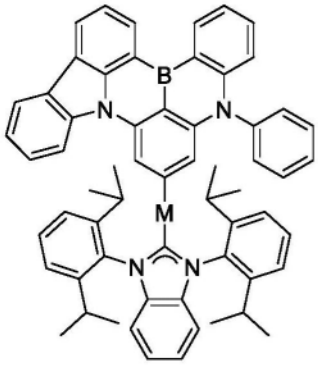
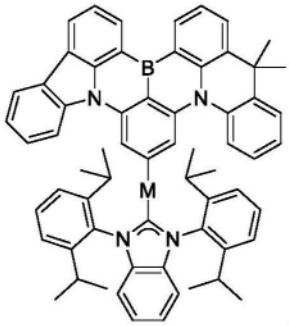
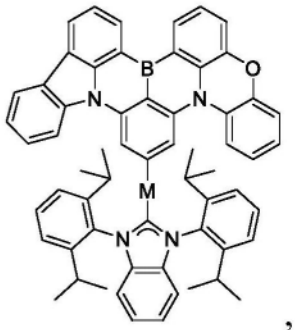
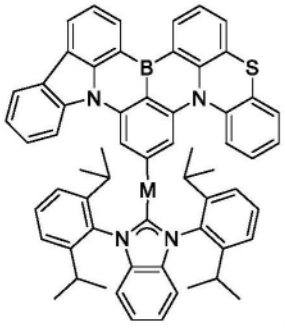
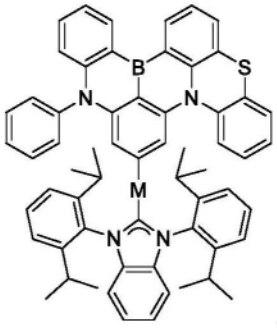
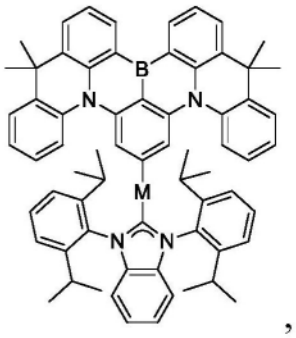
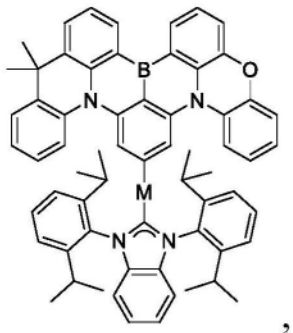
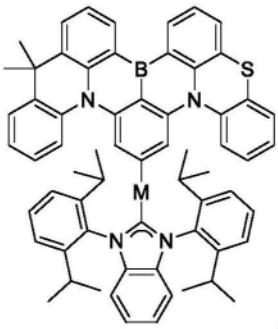
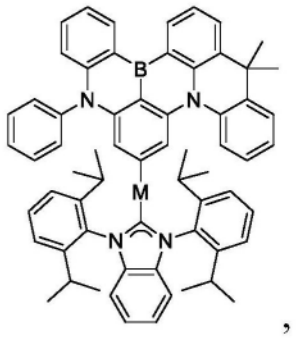

,

,

,

,

,

,

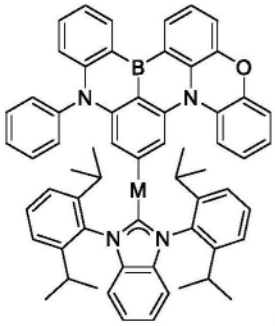

,

,

,

,

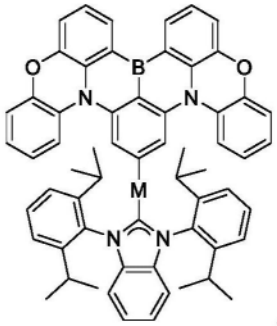
[0202]

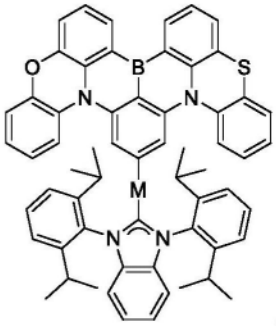

,

,

,

,

,

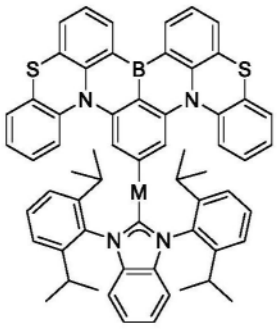
[0203]  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,

[0204]  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  , 

[0205] 

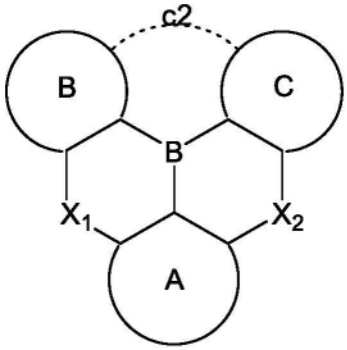
， 

， 

，或 

。

[0206] 在一些形式中,化合物如上所述,除了式I为:

[0207] 

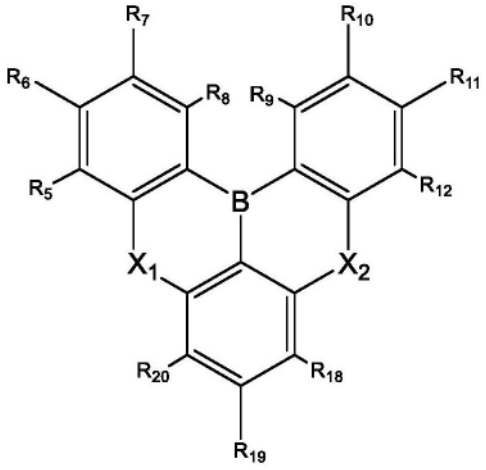
式 VIII

[0208] 其中:

[0209] X_1和X_2的对为:两者氧;硫和氧;硒和氧;硒和硒;或硫和硫,优选地为两者氧,

[0210] 优选地c2为不存在。

[0211] 在一些形式中,化合物如上所述,除了化合物具有以下结构:

[0212] 

式 IX

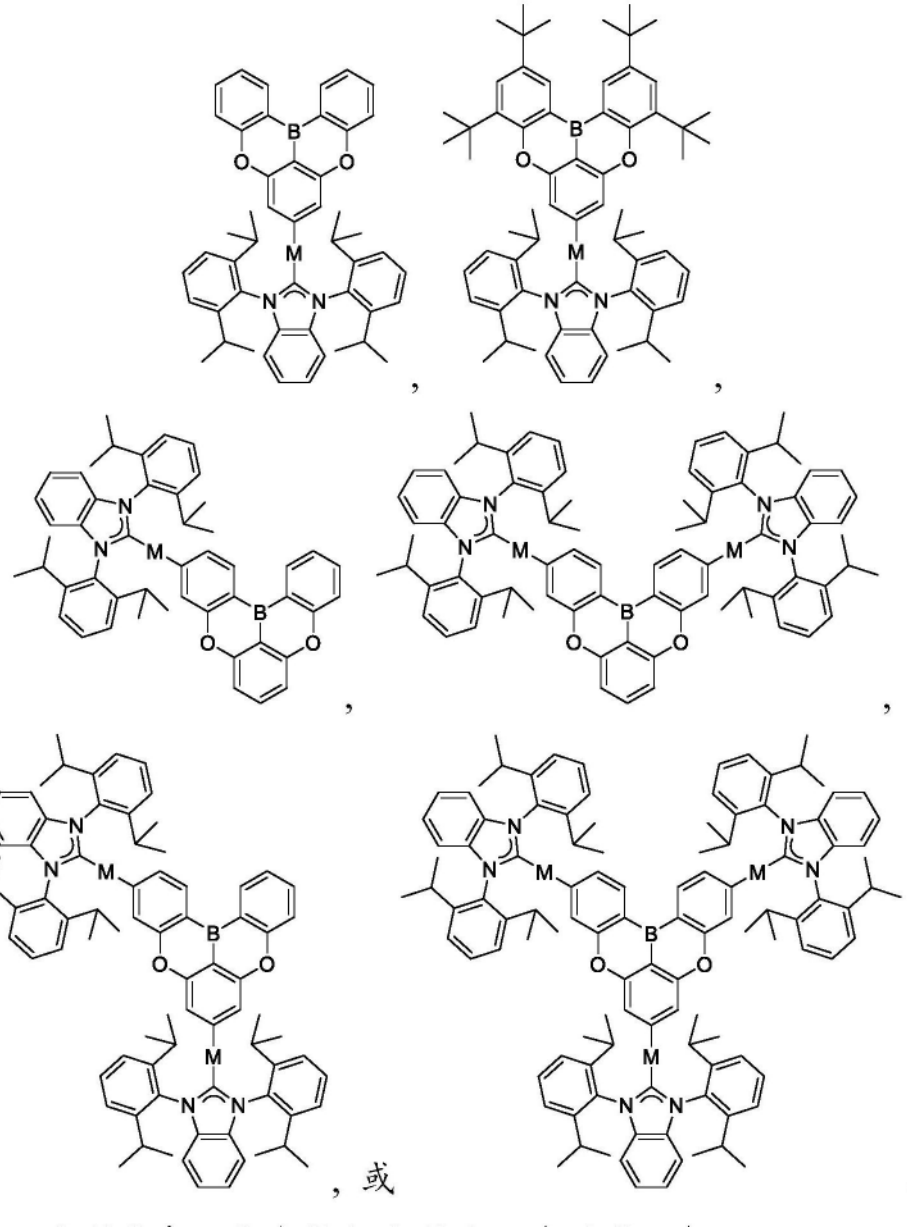
[0213] 其中：

[0214] X_1和X_2的对为:两者氧;硫和氧;硒和氧;硒和硒;或硫和硫,优选地为两者氧,

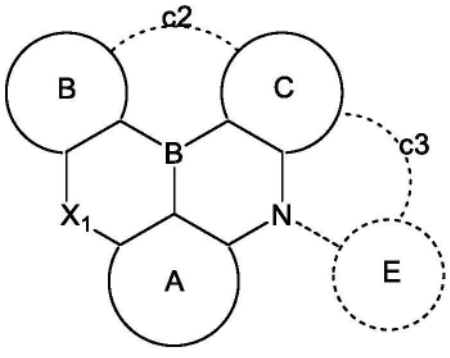
[0215] R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如$(Me)_2N$-;二芳基胺,比如$(4\text{-甲基苯基})_2N$-)、未取代的胺,或者式II,其中R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}中的至少一个为式II,

[0216] 任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合,其中R_x和R_y中的x和y为5-12和18-20的连续整数对。

[0217] 在一些形式中,化合物具有选自以下的结构：

[0218] 

[0219] 在一些形式中,化合物如上所述,除了式I为:

[0220] 

式X

[0221] 其中:

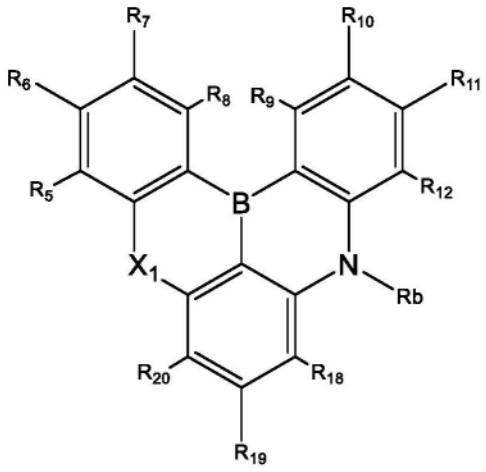
[0222] X_1为氧、硫或硒,

[0223] c2优选地为不存在,

[0224] c3为不存在、单键、-O-、-S-、-Se-、取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)或未取代的C_1-C_5烷基,和

[0225] E为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基。

[0226] 在一些形式中,化合物如上所述,除了化合物具有以下结构:

[0227] 

式 XI

[0228] 其中:

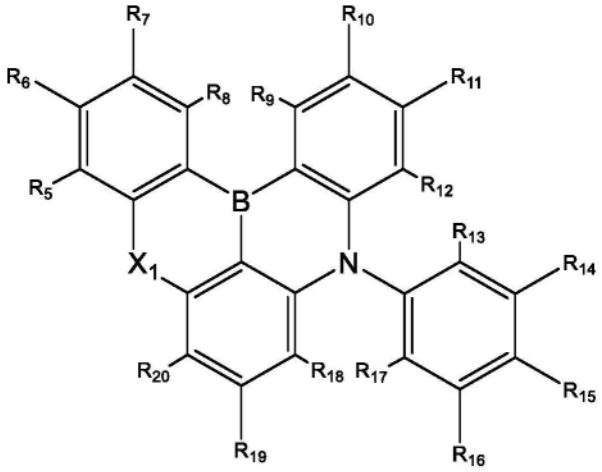
[0229] X_1为氧、硫或硒,

[0230] Rb为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基,

[0231] R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如(Me)$_2$N-;二芳基胺,比如(4-甲基苯基)$_2$N-)、未取代的胺,或者式II,其中R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}中的至少一个为式II,

[0232] 任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合,其中R_x和R_y中的x和y为5-12和18-20的连续整数对。

[0233] 在一些形式中,化合物如上所述,除了化合物具有以下结构:

[0234] 

式 XII

[0235] 其中：

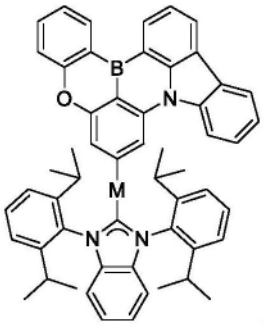
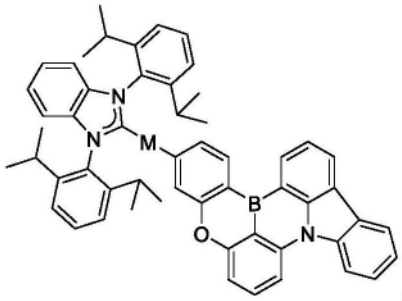
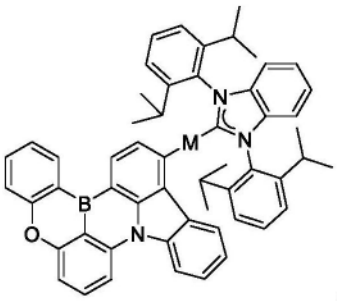
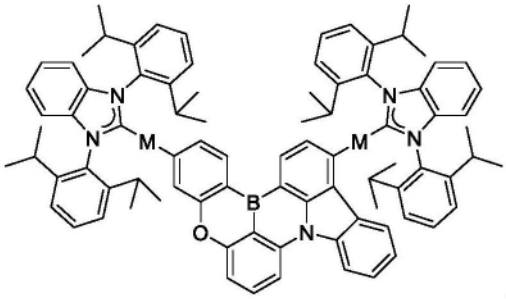
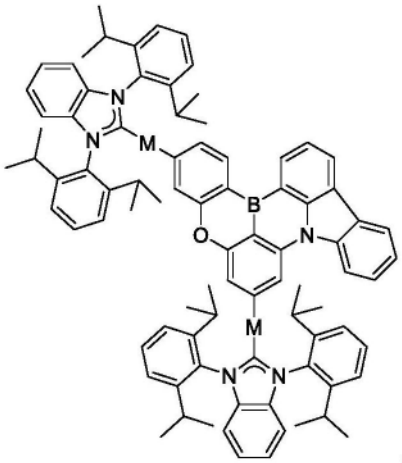
[0236] X_1为氧、硫或硒，

[0237] R_5-R_{20}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺，比如$(Me)_2N$-；二芳基胺，比如$(4\text{-甲基苯基})_2N$-)、未取代的胺，或者式II，其中R_5-R_{20}中的至少一个为式II，

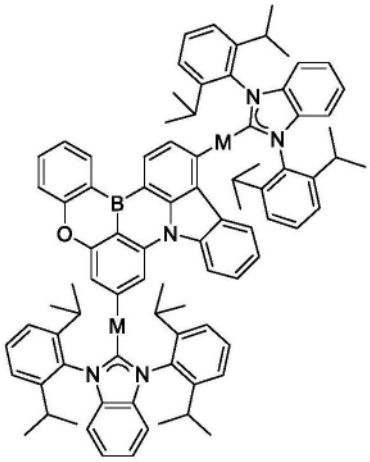
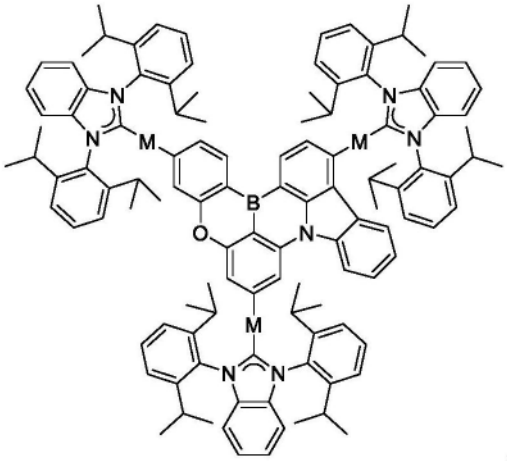
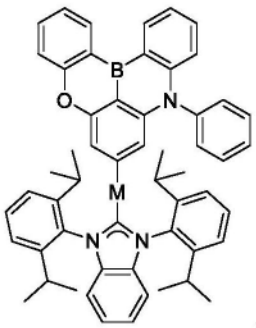
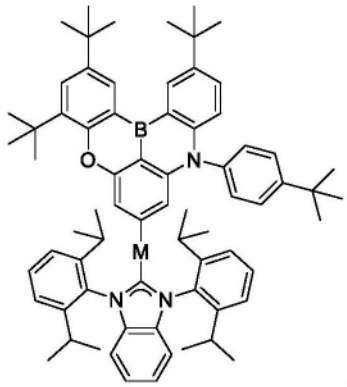
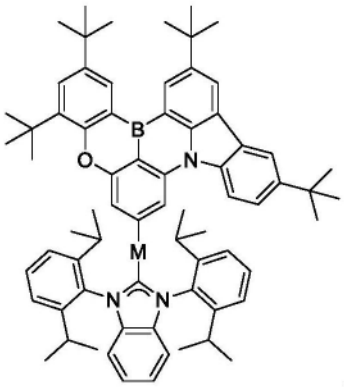
[0238] 任选地R_{12}和R_{13}结合以形成c3，

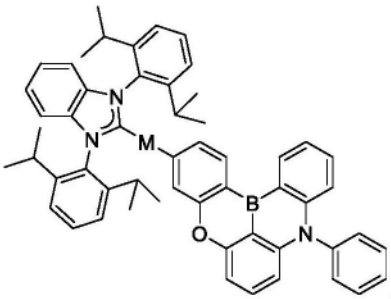
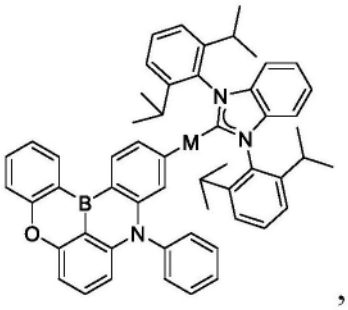
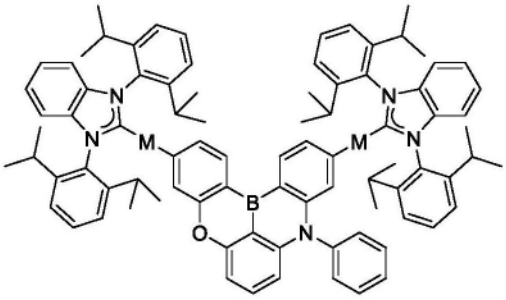
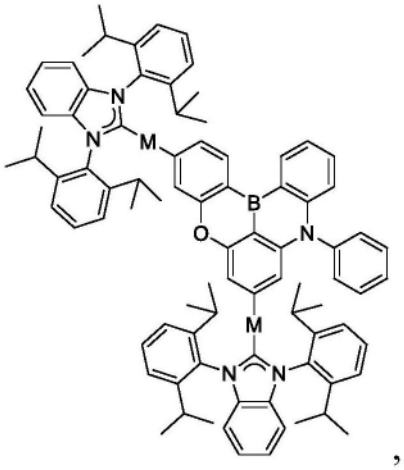
[0239] 任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合，其中R_x和R_y中的x和y为5-20的连续整数对。

[0240] 在一些形式中，化合物具有选自以下的结构：

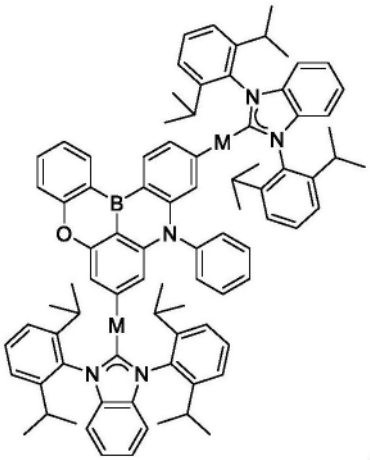
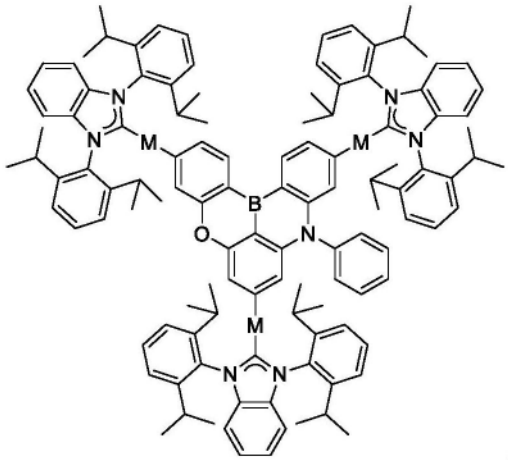
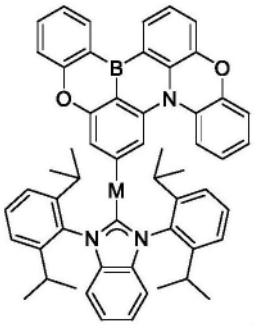
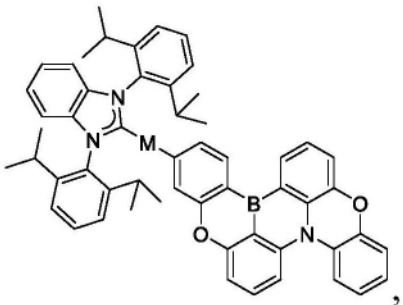
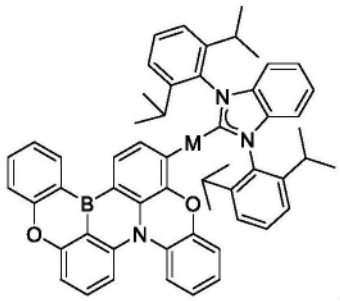

,

,

,

,

,

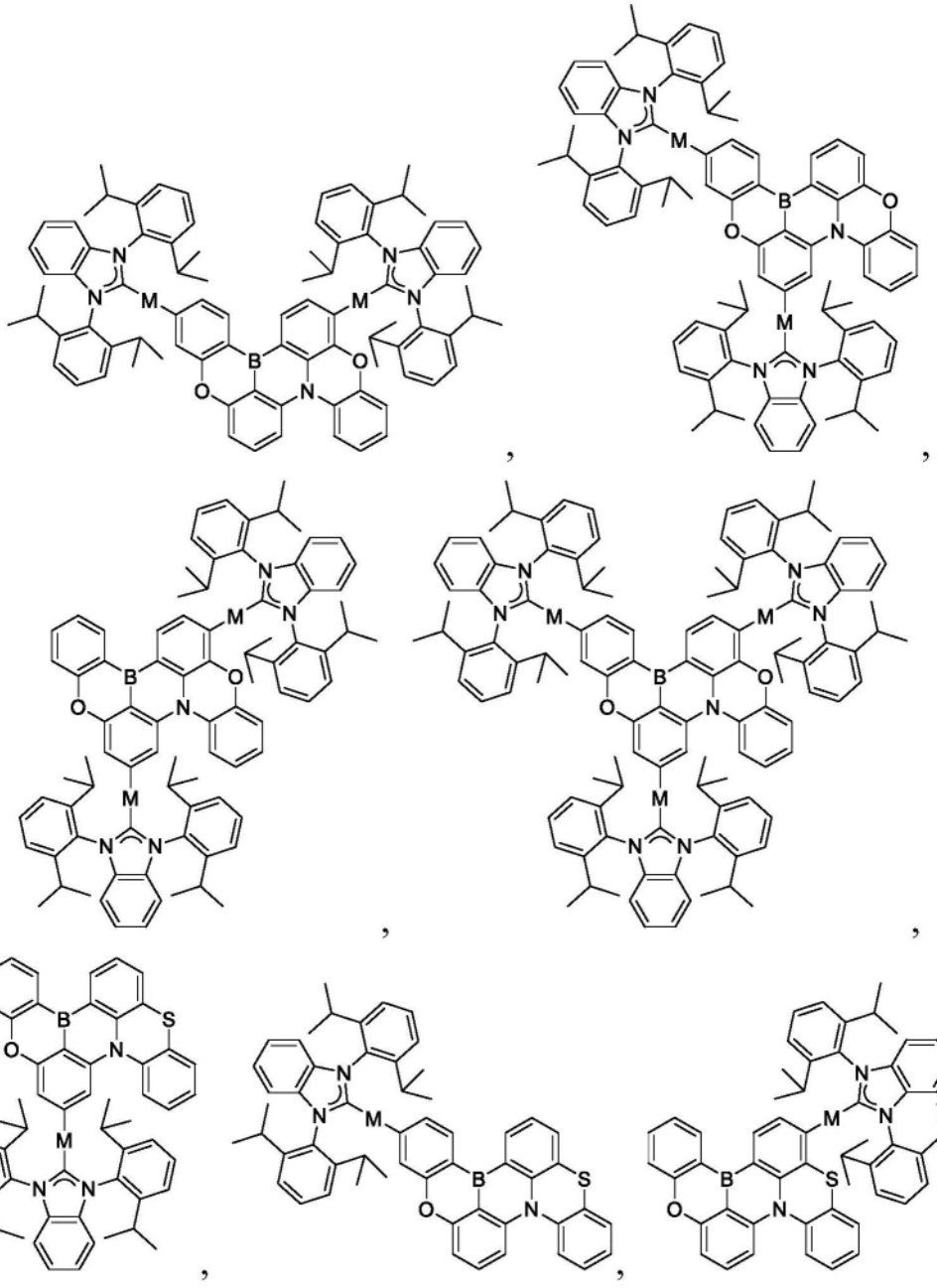
[0241]

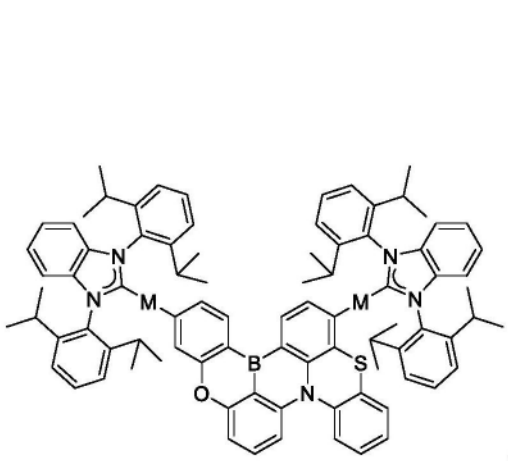
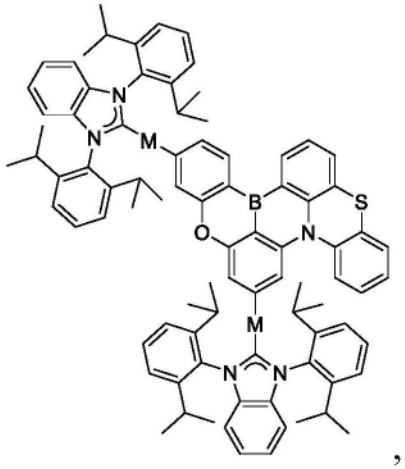
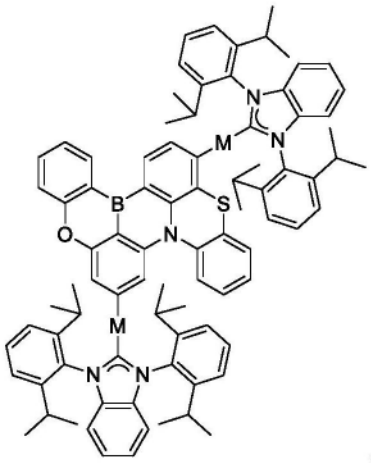
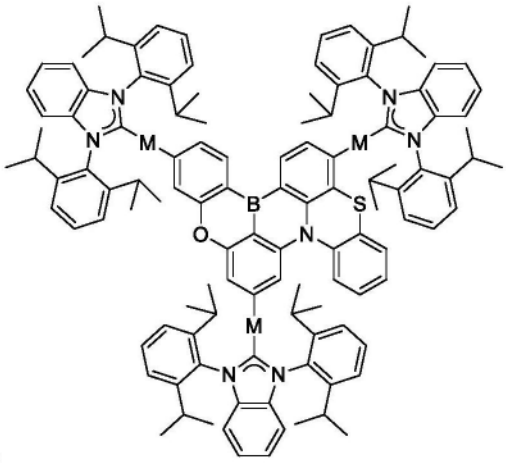

,

,

,

,

,


,

,

,

,

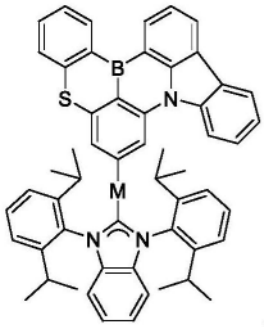
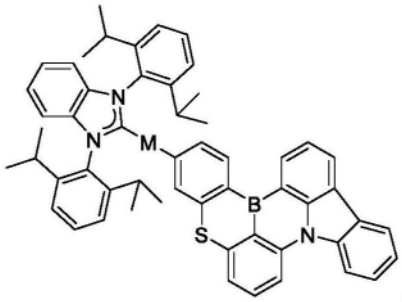
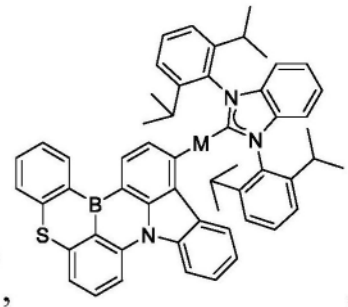
[0242]

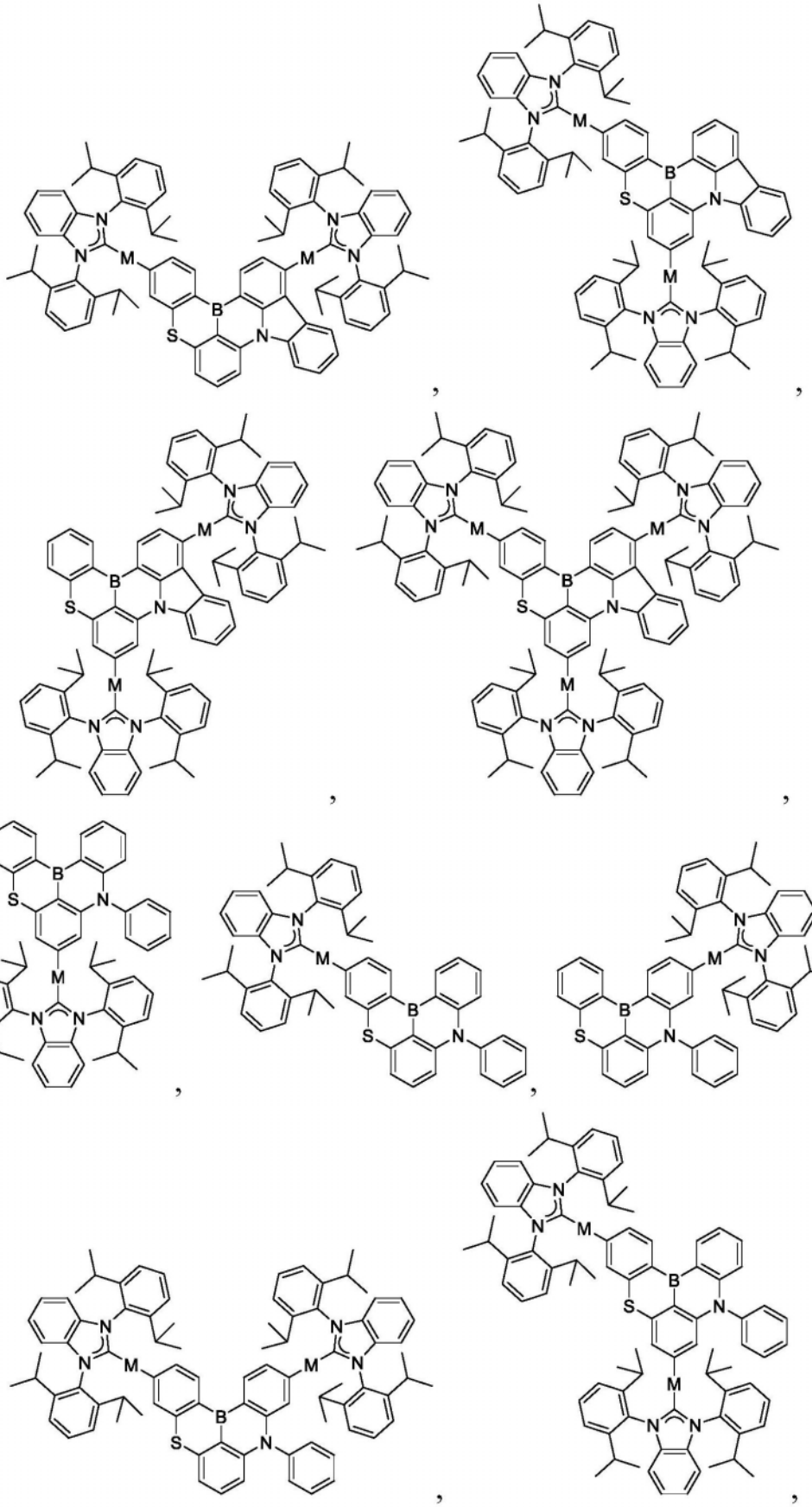

,

,

,

,

,

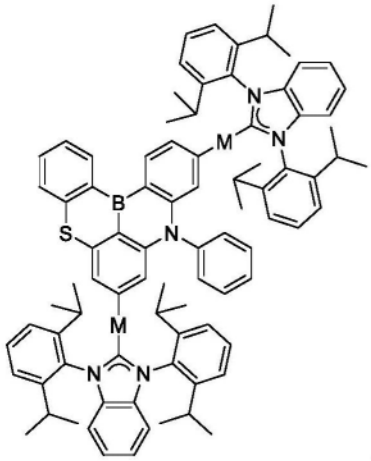
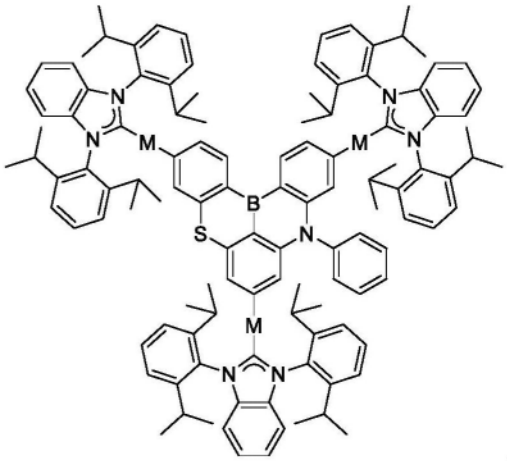
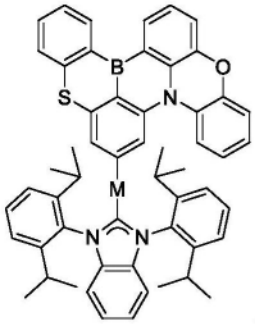
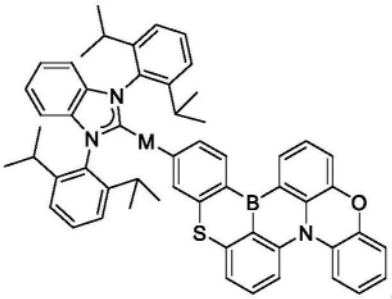
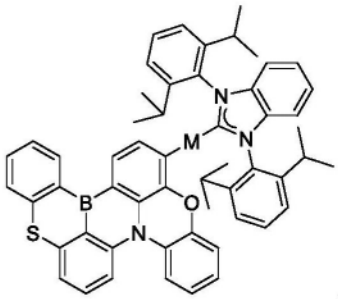
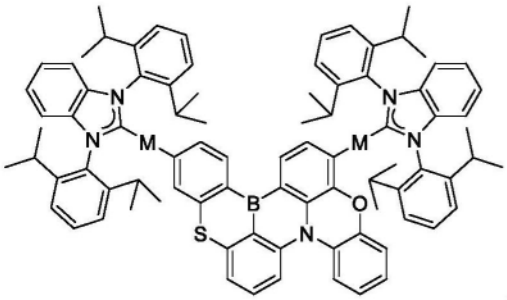
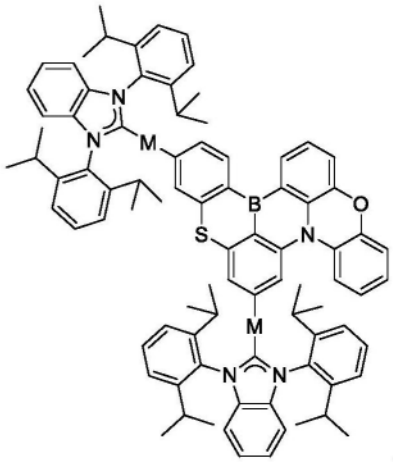
[0243] 

[0244]  ，  ，  ，或  。

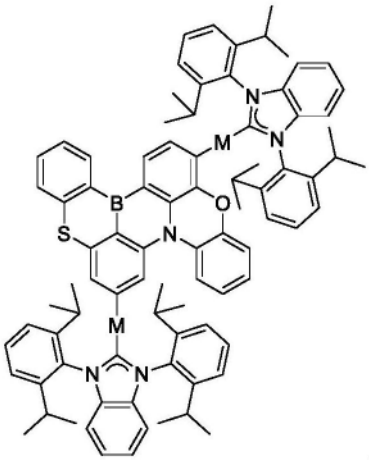
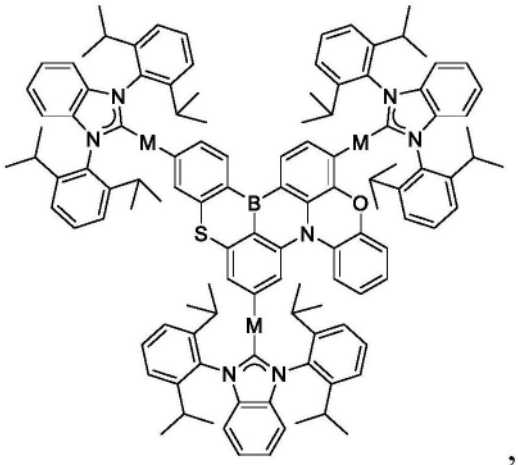
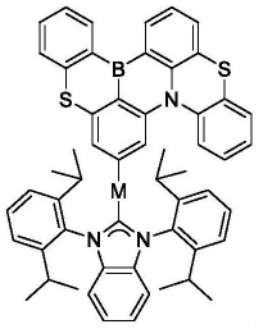
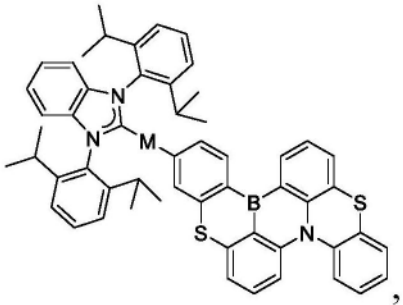
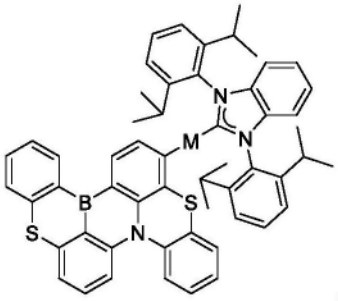
[0245] 在一些形式中,化合物具有选自以下的结构：

[0246]  ，  ，  ，

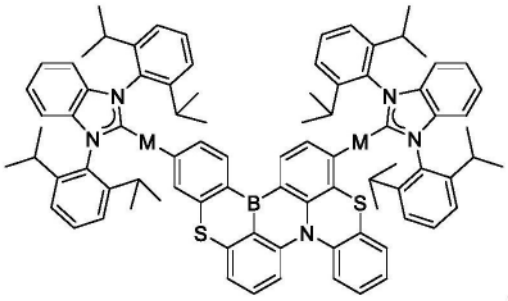
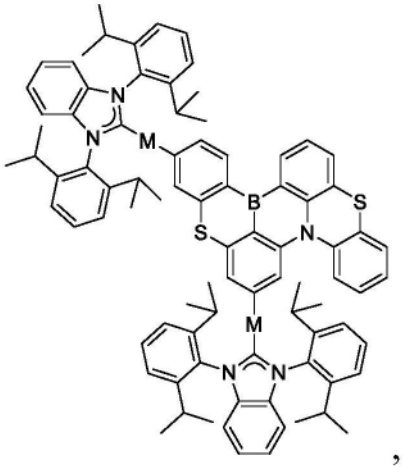
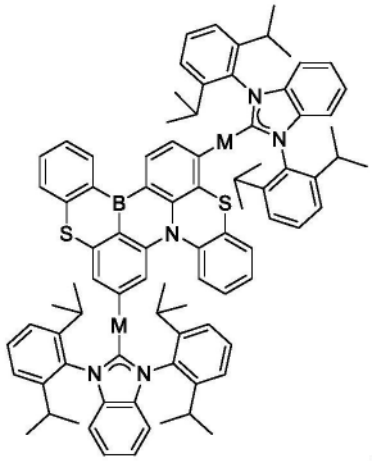
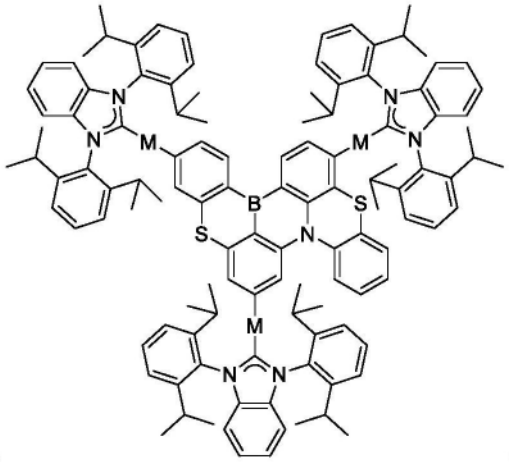
[0247] 

[0248]  ,  ,  ,  ,  ,  ,  .

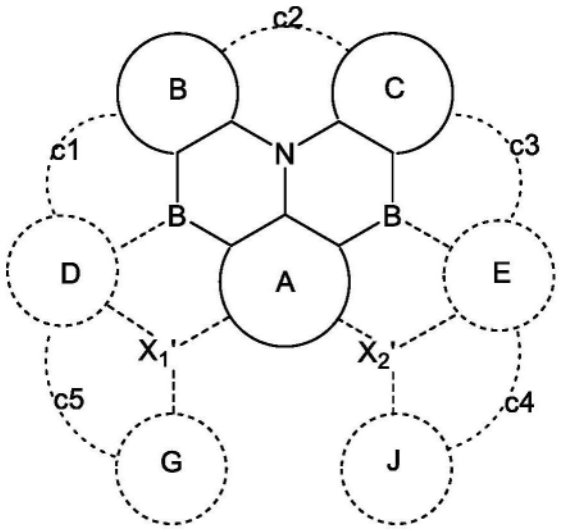
[0249]


,

,

,

,

,

[0250]


,

,

,或

。

[0251] 在一些形式中,化合物如上所述,除了式I为:

[0252] 

式 XIII

[0253] 其中:

[0254] c2为不存在、单键、-O-、-S-、-Se-、取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)或未取代的C_1-C_5烷基,

[0255] c1和c3的对以及c4和c5的对独立地为:两者不存在,两者单键;单键和不存在;单键和取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-);单键和未取代的C_1-C_5烷基;单键和-O-;单键和-S-;单键和-Se-;不存在和-S-;不存在和-Se-;两者取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-);取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-O-;取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-S-;取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-Se-;不存在和取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-);不存在和-O-;-O-和-O-;-O-和-S-;-O-和-Se-;-Se-和-Se-或-S-和-S-,

[0256] D、E、G和J独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基,

[0257] 以上描述的式II,与B、C、D、E、G和J,优选地与B、C、D和E,最优选地与D、E中的至少一个或两者配位键合,和

[0258] 优选地,式XIII中取代的意指用未取代C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如(Me)$_2$N-;二芳基胺,比如(4-甲基苯基)$_2$N-)、或未取代的胺取代。

[0259] 在一些形式中,化合物如上所述,除了X_1'和X_2'为氮。

[0260] 在一些形式中,化合物如上所述,除了:

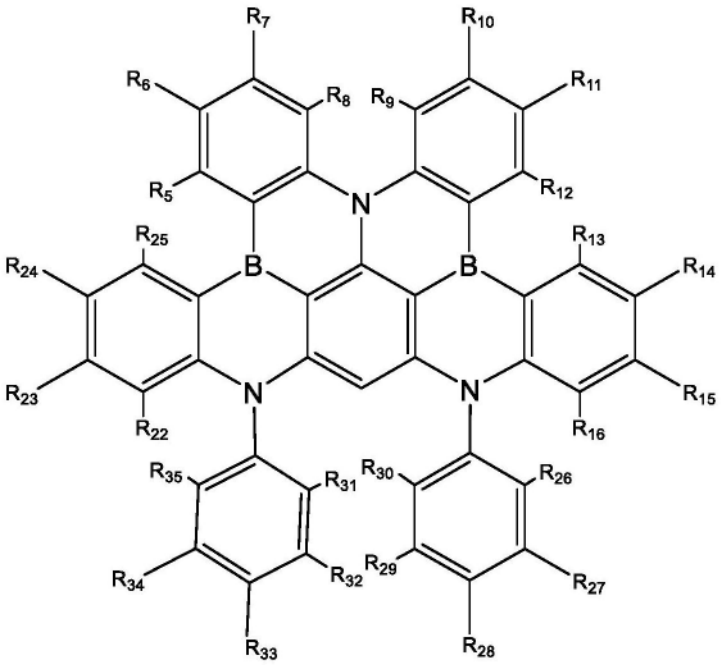
[0261] c2为不存在或单键,

[0262] c1和c3的对为两者不存在,和

[0263] c4和c5的对为:两者不存在;或两者单键。

[0264] 在一些形式中,化合物如上所述,除了D、E、G和J独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合。

[0265] 在一些形式中,化合物如上所述,除了化合物具有以下结构:

[0266] 

式 XIV

[0267] R_5-R_{16}、R_{22}-R_{25}和R_{26}-R_{35}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如$(Me)_2N$-;二芳基胺,比如$(4\text{-甲基苯基})_2N$-)、未取代的胺,或者式II,其中R_5-R_{16}、R_{22}-R_{25}和R_{26}-R_{35}中的至少一个为式II,优选地R_5-R_{16}和R_{22}-R_{25}中的至少一个为式II,最优选地R_{13}-R_{16}和R_{22}-R_{25}中的至少一个为式II,

[0268] 任选地R_{25}和R_5结合以形成c1,

[0269] 任选地R_8和R_9结合以形成c2,

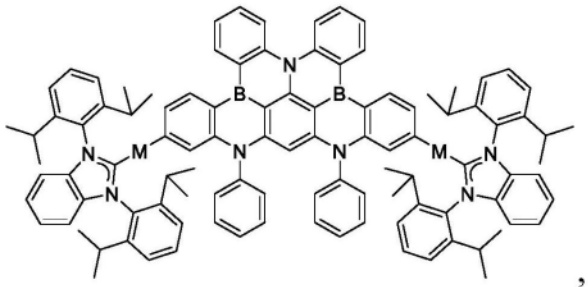
[0270] 任选地R_{12}和R_{13}结合以形成c3,

[0271] 任选地R_{16}和R_{26}结合以形成c4,

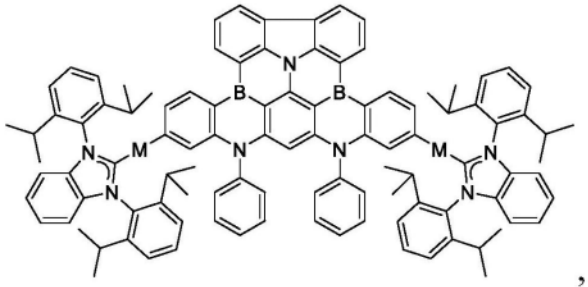
[0272] 任选地R_{35}和R_{22}结合以形成c5,或

[0273] 任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合,其中R_x和R_y中的x和y为5-16和22-35的连续整数对。

[0274] 在一些形式中,化合物如上所述,除了化合物选自:

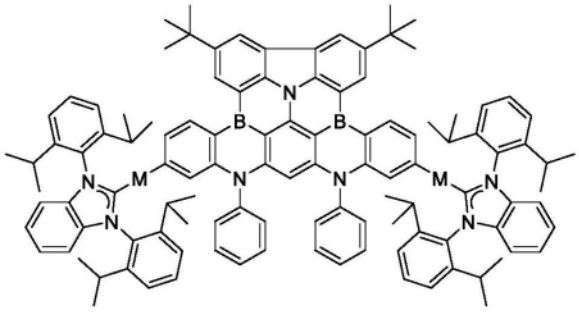


,

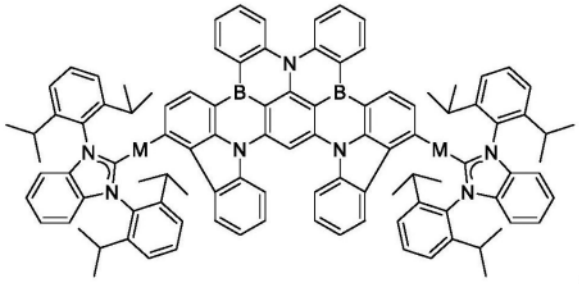


,

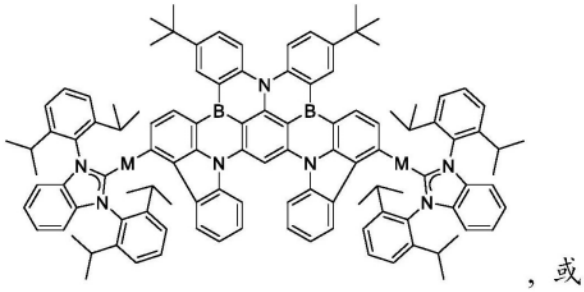
[0275]



,

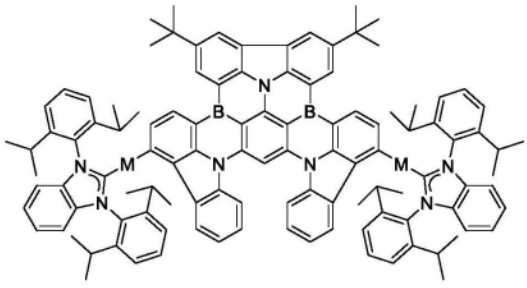


,



，或

[0276]



。

[0277] 含硼配体由Hatakeyama等人在美国专利申请公开2019/00581254和Hatakeyama等人在美国专利申请公开2018/0301629中描述,其内容通过引用以其全部结合至本文中。

[0278] III.制备方法及为此的试剂

[0279] 还描述了制备本文所述MR-TADF化合物的方法。在以下实施例中讨论了配体和MR-TADF的示例性和非限制性合成。

[0280] 还描述了制备含有本文所述的一种或多种MR-TADF化合物的有机发光器件(比如OLED)的方法。制备含有一种或多种如上所述MR-TADF化合物的OLED的方法为有机电子学领域众所周知的。制造含有本文所述MR-TADF的OLED所需的合适材料(阳极、阴极、空穴传输层、电子传输层等)和制造参数(比如沉积条件或溶剂选择)的选择为本领域已知的。在一些形式中,OLED的制备可经真空沉积或溶液处理技术,比如旋涂和油墨印刷(比如喷墨印刷或卷对卷印刷)。在实施例中公开了制备包括本文所述MR-TADF化合物的OLED的示例性和非限制性方法。

[0281] IV.使用方法

[0282] 本文所述的MR-TADF化合物在可见光谱的蓝色至绿色波长区域中发射,其颜色坐标为(0.16-0.18,0.67-0.70)。优选地,本文所述的MR-TADF化合物为光稳定的、热稳定的和/或在室温、低温或其组合下为发射的。所描述的MR-TADF化合物为光致发光和/或电致发光的。所描述的MR-TADF化合物可为固态、液态、玻璃状、膜或溶液状态。所描述的MR-TADF化合物可响应于(i)电流的通过或(ii)电场而发光。在一些形式中,所描述的MR-TADF化合物可独立于浓度而发光。可通过选择取代基来调节所描述的MR-TADF化合物的发射性质。例如,通过修饰发射体的化学结构,化合物也可扩展到在可见光谱的黄色至红色区域中发射。所描述的MR-TADF化合物可仅或主要地在可见光谱的蓝色至绿色波长范围内发射,并且可在其中含有一或两个发射最大值。

[0283] 因此,所描述的MR-TADF化合物可掺入到有机电子元件中,包括但不限于OLED或发光电化学池(LEEC)。这种OLED可用于商业应用,比如智能手机、电视、监视器、数码相机、平板电脑(tablet computers)、通常在室温下操作的照明器材、固定视觉显示单元、移动视觉显示单元、照明单元、键盘、服装、饰品、服装辅料、可穿戴设备、医疗监测设备、壁纸、平板电脑(tablet PC)、笔记本电脑、广告牌、面板显示单元、家庭用具和办公用具。

[0284] 在有机电子元件的一些形式中,化合物处于发光层中。在一些形式中,有机电子元件含有阳极、阴极、空穴传输区和电子传输区。在一些形式中,空穴传输区含有空穴注入层和/或空穴传输层以及任选地电子阻挡层。在一些形式中,电子传输区含有电子传输层和/或电子注入层以及任选地空穴阻挡层。在一些形式中,发光层位于阳极和阴极之间。在一些形式中,空穴传输区位于阳极和发光层之间。在一些形式中,电子传输区位于阴极和发光层之间。

[0285] 在一个非限制性实例中,有机发光器件可具有至少含有阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极的有序结构,其中发光层含有如上所述的MR-TADF化合物。参考图9,有机发光器件OLED 100可包括(i)优选地包括铝层120和锂层130的阴极110;(ii)任选地电子传输层140;(iii)任选地载流子限制层150;(iv)含有本文所述的MR-TADF化合物的发光层160;(v)任选地空穴传输层170;和(vi)阳极180,比如氧化铟锡涂覆玻璃。除玻璃以外,比如塑料上的柔性基板也为本领域已知的。以上为可制造的OLED器件的非限制性说明。可以理解,各种其他OLED结构也是可能的。

[0286] 可通过将MR-TADF化合物作为掺杂剂掺杂到主体化合物中形成发光层,并且发光化合物具有在发光层的约0.5wt/wt%-约20wt/wt%之间、约0.5wt%-约15wt%之间、约0.5wt%-约10wt%之间或约0.50wt%-约5wt%之间,比如约0.5wt%、约1wt%、约2wt%、约3wt%、约4wt%或约5wt%的百分比组成。在一些形式中,发光层的厚度在约5nm-约120nm之间,在约5nm-约60nm之间,比如在约10nm-约60nm之间。

[0287] 在一些形式中,发光层含有主体化合物。在一些形式中,主体化合物具有在发光层的约1wt/wt%-约30wt/wt%之间、约1wt%-约25wt%之间、约1wt/wt%-约20wt%之间、约1wt%-约15wt%之间、约1wt/wt%-约10wt%之间,比如约5wt%的百分比组成。

[0288] 在一些形式中,主体化合物选自但不限于1,3-双(N-咔唑基)苯

[0289] (mCP)、4,4'-双(咔唑-9-基)联苯(CBP),4,4',4"-三(咔唑-9-基)-三苯胺(TCTA)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-叔丁基苯基-1,2,丁基苯基-1,2,4-三唑(TAZ)、对-双(三苯基甲硅烷基)苯(UGH2)、9-(4-叔丁基苯基)-3,6-双(三苯基甲硅烷基)-9H-咔唑(CzSi)、双-4-(N-咔唑基)苯基)苯基膦氧化物(BCPO)、二苯基-4-三苯基甲硅烷基苯基-膦氧化物(TSPO1)、2,8-双(二苯基磷酰基)二苯并[b,d]呋喃(PPF)、双[2-(二苯基膦基)苯基]醚氧化物(DPEPO)、3,3'-二(9H-咔唑-9-基)-1,1'-联苯(mCBP)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚苯乙烯(PS)及其合适的组合。例如,可以合适的相对比率以一些形式使用两种主体,比如CzSi:TSPO1、BCPO:TSPO1和BCPO:CzSi。两种相应主体的示例性相对摩尔比可在约0.5:1-2:1之间的范围内。

[0290] 在一些形式中,空穴传输层含有可为但不限于以下的有机化合物:4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)、4,4'-双[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]联苯(TPD)、4,4',4"-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯胺(MTDATA)和二-[4-(N,N-二甲苯基-氨基)苯基]环己烷(TAPC)。另外,可使用聚合物空穴传输材料,包括聚(N-乙烯基咔唑)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺和包括PEDOT:PSS在内的共聚物。在一些形式中,空穴传输层具有约10nm-70nm之间(比如40nm)的厚度。

[0291] 在一些形式中,电子传输层含有可为但不限于以下的有机化合物:1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑基)-苯(TPBI)、1,3,5-三[(3-吡啶基)-苯-3-基]苯(TmPyPB)、浴铜灵(BCP)、红菲咯啉(BPhen)和双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-(苯基酚)-铝(BAlq)、1,3,5-三[(3-吡啶基)-苯-3-基]苯(TmPyPB)、1,3-双[3,5-二(吡啶-3-基)-苯基]苯(BmPyPhB)和1,3,5-三(6-(3-(吡啶-3-基)苯基)吡啶-2-基)苯(Tm3PyP26PyB)。在一些形式中,电子传输层具有约10nm-60nm之间(比如40nm)的厚度。

[0292] 在一些形式中,发光器件可含有插入在空穴传输层和发光层之间、或者在发光层和电子传输层之间的载流子限制层。优选地,载流子限制层提高发光器件的性能。在一些形式中,载流子限制层含有可为但不限于以下的有机化合物:CBP、TCTA、3TPYMB、BmPyPhB和Tm3PyP26PyB。在一些形式中,载流子限制层具有约5nm-约50nm之间,比如约10nm-约50nm之间的厚度。

[0293] 优选地,发光器件的阳极含有氧化铟锡涂覆玻璃。优选地,发光器件的阴极可含有氟化锂、铝或其组合。在一些形式中,氟化锂形成厚度在约0.05nm-5nm之间(比如1nm)的层。在一些形式中,铝形成厚度在约50nm-约250nm之间、约50nm-约200nm之间(比如150nm)的层。

[0294] 用本文所述的MR-TADF发射体/化合物制造的OLED可表现出高达35cd/A的最大电

流效率(CE)。在一些形式中,CE可包括但不限于约5cd/A、7.5cd/A、10cd/A、15cd/A、20cd/A、25cd/A、30cd/A或35cd/A的值。在1000cd/m^2亮度下的CE值可以高达30cd/A。在一些形式中,在1000cd/m^2亮度下的CE可包括但不限于约2cd/A、2.5cd/A、5cd/A、10cd/A、15cd/A、20cd/A、25cd/A或30cd/A的值。

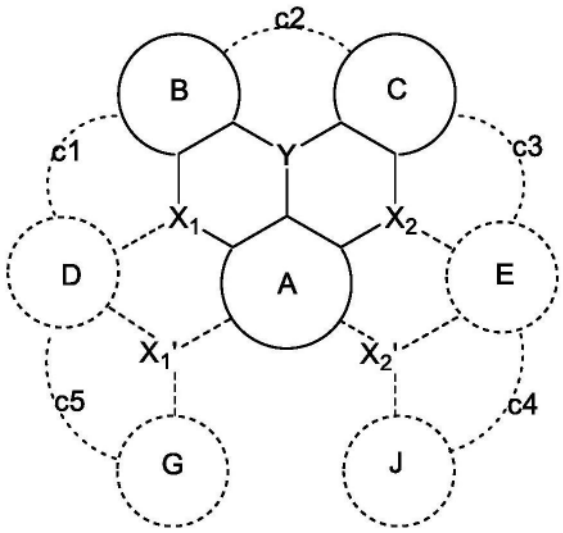
[0295] 用本文所述的MR-TADF发射体/化合物制造的OLED可表现出高达每瓦30流明的最大功率效率(PE)。在一些形式中,PE可包括但不限于约5lm/W、10lm/W、15lm/W、20lm/W、25lm/W或30lm/W的值。在1000cd/m^2亮度下的PE值可高达25lm/W。在一些形式中,在1000cd/m^2亮度下的PE可包括但不限于约5lm/W、5.5lm/W、6lm/W、6.5lm/W、10lm/W、15lm/W、20lm/W、25lm/W的值。

[0296] 用本文所述的MR-TADF发射体/化合物制造的OLED可表现出高达约30%的最大外量子效率(EQE)。在一些形式中,EQE可包括但不限于约10%-约30%的值。在1000cd/m^2亮度下的EQE值可高达约20%、约25%、约26%、约27%、约28%、约29%或约30%。在一些形式中,在1000cd/m^2亮度下的EQE可包括但不限于约1%-约20%、约1%-约15%、约1%-约10%或约1%-约5%的值。

[0297] 所公开的组合物和方法可通过以下编号段落进一步理解。

[0298] 1.一种具有以下结构的化合物:

[0299]



式I

[0300] 其中:

[0301] 化合物具有总体中性、负或正电荷,

[0302] 式I中的线性虚线表示键的存在或不存在,

[0303] X_1、Y和X_2分别为:氮、硼和氮;氧、硼和氧;氧、硼和氮;硫、硼和氮;硒、硼和氮;硼、氮和硼;硫、硼和硫;硒、硼和硒;硒、硼和氧;或硫、硼和氧,

[0304] A、B和C独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的多芳基、未取代的多芳基、取代的多杂芳基、未取代的多杂芳基或其稠合的组合,

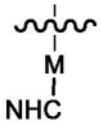
[0305] D、E、G和J独立地为不存在、取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的多芳基、未取代的多芳基、取代的多杂芳基、未取代的多杂芳基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基,

[0306] 优选地,式I中取代的意指用未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如$(Me)_2N$-;二芳基胺,比如$(4\text{-甲基苯基})_2N$-)、或未取代的胺取代,

[0307] X_1'和X_2'独立地为不存在、氮、氧、硫、硒、取代的C_1-C_5烷基(比如-$C(Me)_2$-)或未取代的C_1-C_5烷基,

[0308] c1、c2、c3、c4和c5独立地为不存在、单键、-O-、-S-、-Se-、取代的C_1-C_5烷基(比如-$C(Me)_2$-)、未取代的C_1-C_5烷基、取代的胺、未取代的胺、取代的羰基或未取代的羰基,和

[0309] A、B、C、D、E、G和J中的至少一个与具有以下结构的部分配位键合:

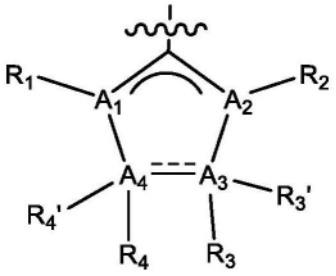
[0310] 

式 II

[0311] 其中:

[0312] 配位键包括M,

[0313] NHC具有以下结构:

[0314] 

式 IIa

[0315] M为具有高自旋轨道耦合的金属或金属离子,比如3d、4d和5d过渡金属的金属或金属离子,优选地为金、铜、银、铱、钌、铂等,

[0316] A_1、A_2、A_3和A_4独立地为碳或氮,优选地其中A_1、A_2、A_3和A_4中的至少一个为氮和A_1、A_2、A_3和A_4的其余部分中至少一个为碳,并且A_1、A_2、A_3和A_4根据化合价与无、一或两个氢原子键合,

[0317] R_1、R_2、R_3、R_3'、R_4和R_4'独立地为氢、取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的多芳基、未取代的多芳基、取代的多杂芳基、未取代的多杂芳基、取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)、取代的C_1-C_{20}杂环基、未取代的C_1-C_{20}杂环基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基(比如未取代的C_1-C_5烷基);或者A_2和R_2一起形成取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)、取代的C_1-C_{20}杂环基或未取代的C_1-C_{20}杂环基;或者A_3、R_3、R_3'、A_4、R_4和R_4'一起形成取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)、取代的C_1-C_{20}杂环基、未取代的C_1-C_{20}杂环基或其稠合的组合,优选地,式IIa中取代的意指用未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、

取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基等)、取代的芳基(1,1'-联苯-2-基、1,1'-联苯-3-基、1,1'-联苯-4-基、2,6-二甲基苯基)、未取代的芳基(苯基)取代,和

[0318] 当A_3和A_4之间的虚线为单键时,R_3'和R_4'为不存在。

[0319] 2.段落1的化合物,其中M为金、银或铜的金属或金属离子。

[0320] 3.段落1或2的化合物,其中A_1、A_2、A_3和A_4中的至少一个为氮和A_1、A_2、A_3和A_4的其余部分中至少一个为碳。

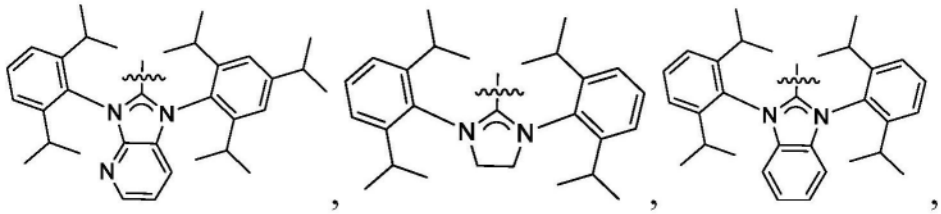
[0321] 4.段落1-3中任何一个的化合物,其中R_1、R_2、R_3、R_3'、R_4和R_4'独立地为氢、取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基(比如未取代的C_1-C_5烷基)。

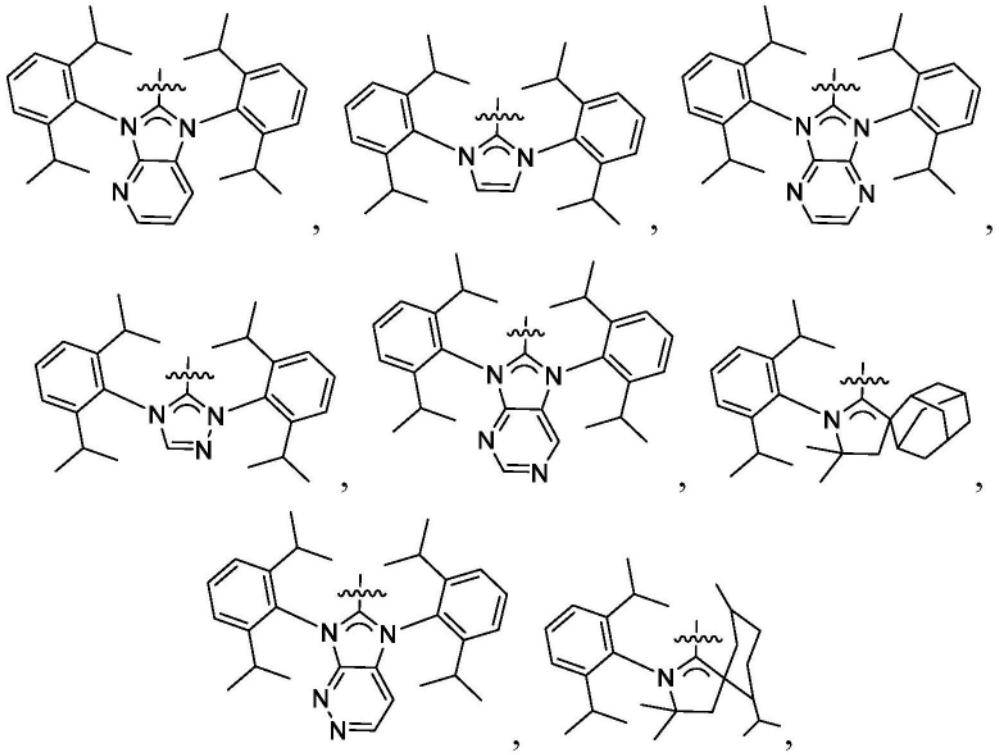
[0322] 5.段落1-3中任何一个的化合物,其中A_2和R_2一起形成取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)或未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)。

[0323] 6.段落1-3中任何一个的化合物,其中A_3、R_3、R_3'、A_4、R_4和R_4'一起形成取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的C_3-C_{20}环烷基(比如取代的C_3-C_{10}环烷基)、未取代的C_3-C_{20}环烷基(比如未取代的C_3-C_{10}环烷基)、取代的C_1-C_{20}杂环基、未取代的C_1-C_{20}杂环基或其稠合的组合。

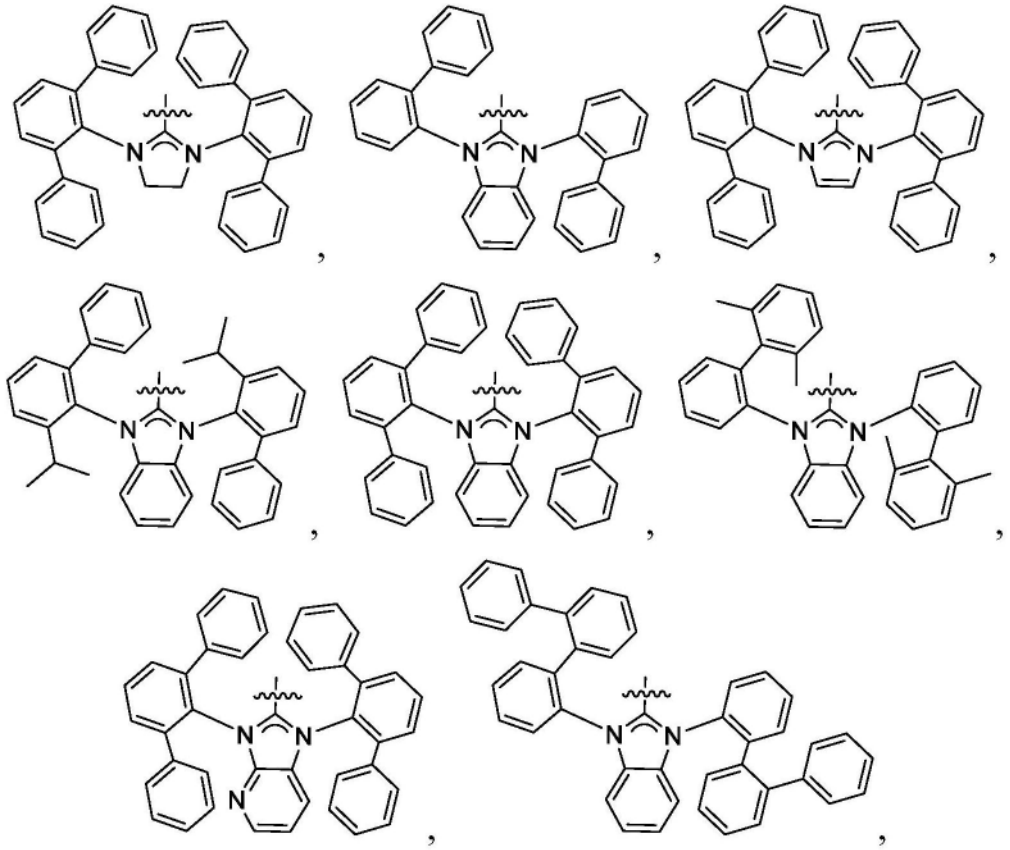
[0324] 7.段落1-3或6中任何一个的化合物,其中A_3、R_3、R_3'、A_4、R_4和R_4'一起形成取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基或未取代的杂芳基。

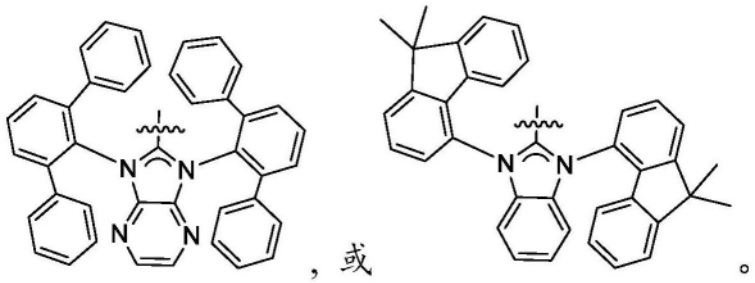
[0325] 8.段落1-7中任何一个的化合物,其中式IIa选自:

[0326] 



[0327]



[0328] 

[0329] 9.段落1-8中任何一个的化合物,其中X_1、Y和X_2分别为:氮、硼和氮;氧、硼和氧;氧、硼和氮;硫、硼和氮;硒、硼和氮;或硼、氮和硼。

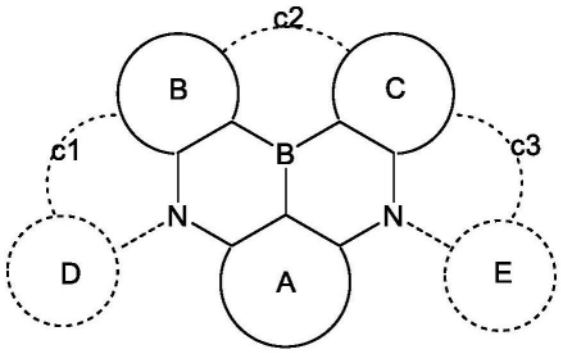
[0330] 10.段落1-9中任何一个的化合物,其中A、B和C独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合。

[0331] 11.段落1-10中任何一个的化合物,其中D、E、G和J独立地为不存在、取代的芳基、或未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合。

[0332] 12.段落1-11中任何一个的化合物,其中X_1'和X_2'独立地为不存在或氮。

[0333] 13.段落1-12中任何一个的化合物,其中c1、c2、c3、c4和c5独立地为不存在、单键、-O-、-S-、-Se-、取代的C_1-C_5烷基(比如-$C(Me)_2$-)或未取代C_1-C_5烷基。

[0334] 14.段落1-13中任何一个的化合物,其中式I为:

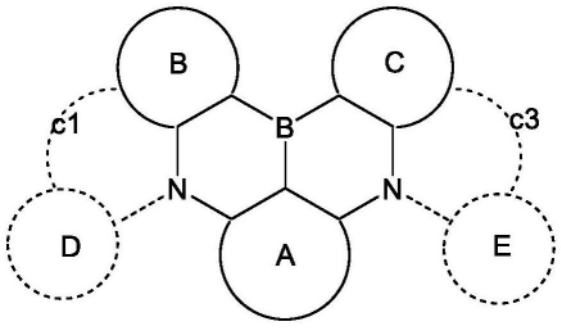
[0335] 

式 III

[0336] 其中:

[0337] D和E独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基。

[0338] 15.段落1-14中任何一个的化合物,其中式I为:

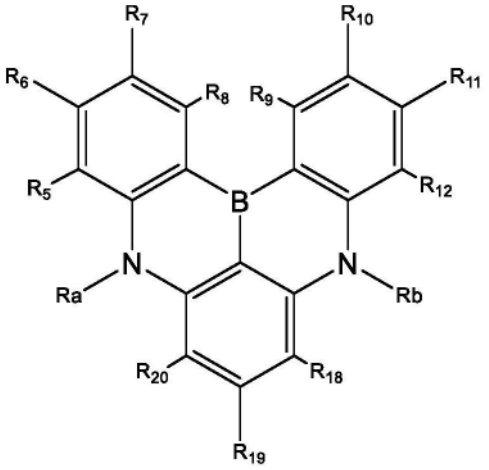
[0339] 

式 IV

[0340] 其中:

[0341] c1和c3的对为:两者单键;单键和不存在;单键和取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-);单键和未取代的C_1-C_5烷基;单键和-O-;单键和-S-;单键和-Se-;不存在和-S-;不存在和-Se-;两者取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-);取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-O-;取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-S-;取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-Se-;不存在和取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-);不存在和-O-;-O-和-O-;-O-和-S-;-O-和-Se-;-Se-和-Se-;-S-和-S-;或两者不存在。

[0342] 16.段落1-15中任何一个的化合物,其具有以下结构:

[0343] 

式 V

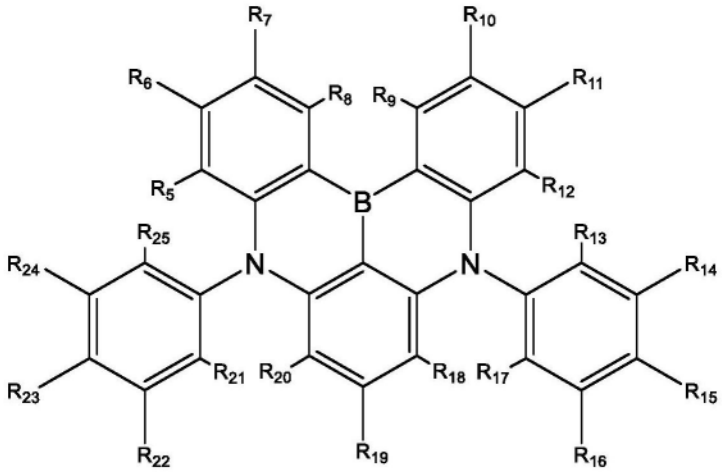
[0344] 其中:

[0345] R_a和R_b独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基,

[0346] R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如(Me)$_2$N-;二芳基胺,比如(4-甲基苯基)$_2$N-)、未取代的胺,或者式II,其中R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}中的至少一个为式II,

[0347] 任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合,其中R_x和R_y中的x和y为5-12和18-20的连续整数对。

[0348] 17.段落1-16中任何一个的化合物,其具有以下结构:

[0349] 

式 VI

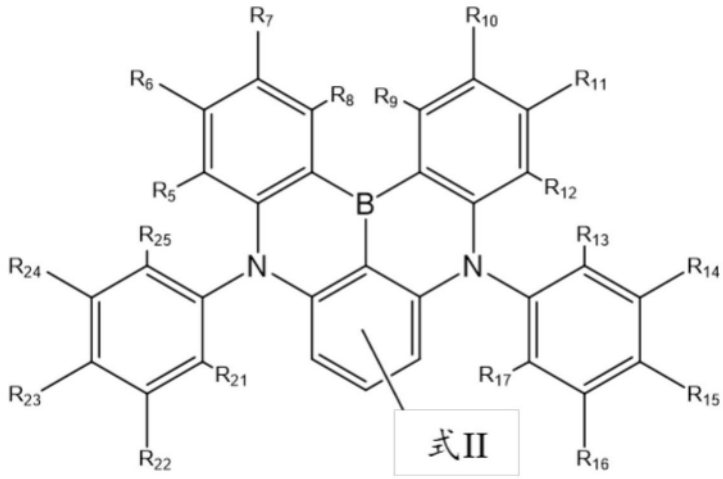
[0350] 其中：

[0351] R_5-R_{25}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如$(Me)_2N$-;二芳基胺,比如$(4\text{-甲基苯基})_2N$-)、未取代的胺,或者式II,其中R_5-R_{25}中的至少一个为式II,

[0352] 任选地R_5和R_{25}结合以形成c1并且R_{12}和R_{13}结合以形成c3,

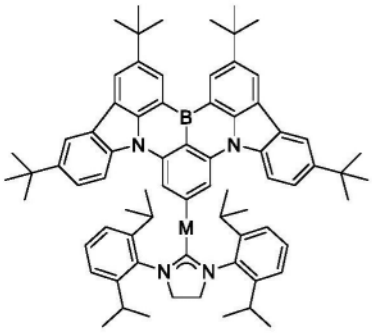
[0353] 任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合,其中R_x和R_y中的x和y为5-25的连续整数对。

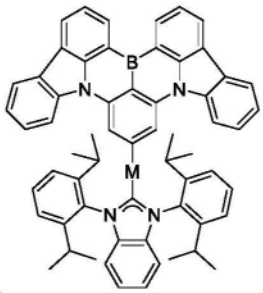
[0354] 18.段落16或17的化合物,其具有以下结构：

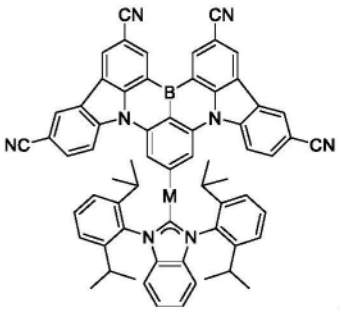
[0355] 

式 VII

[0356] 19.段落1-18中任何一个的化合物,其具有以下结构：

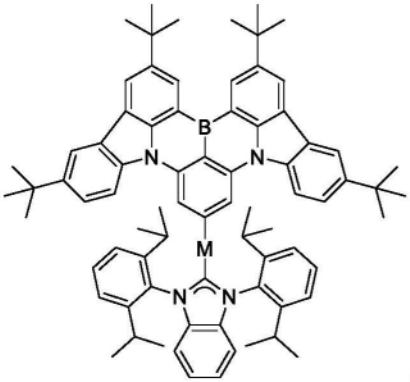


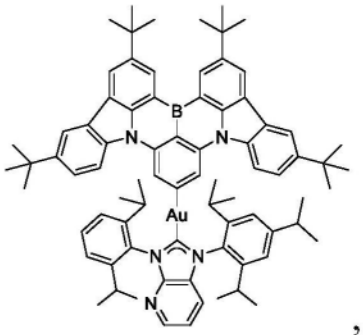
，


，


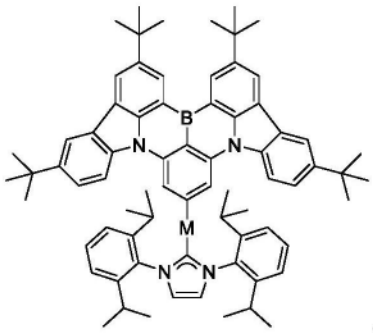
，

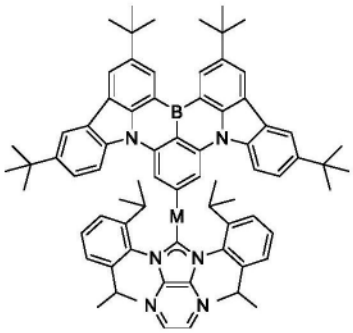
[0357]

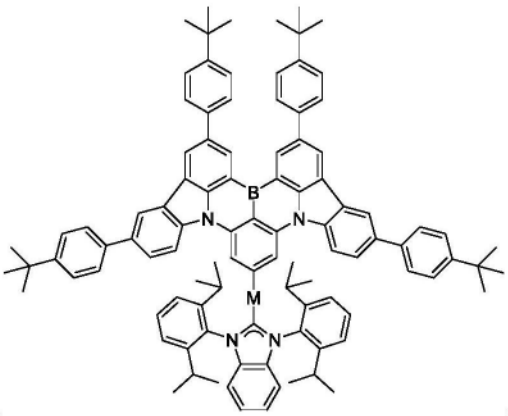


，


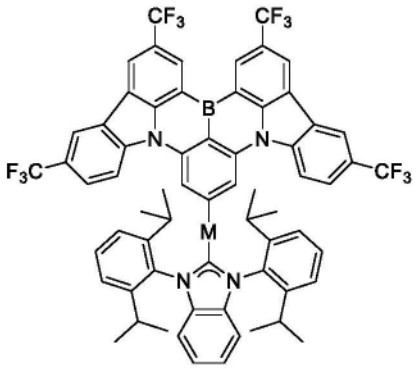
，

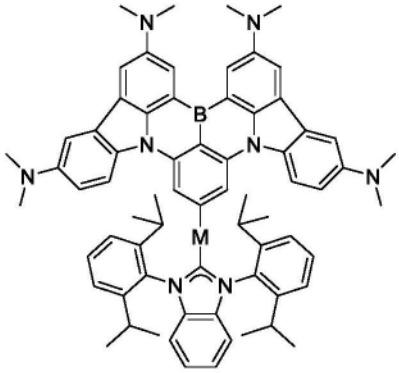

,

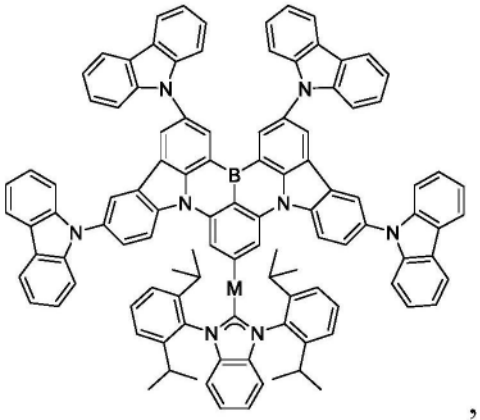

,

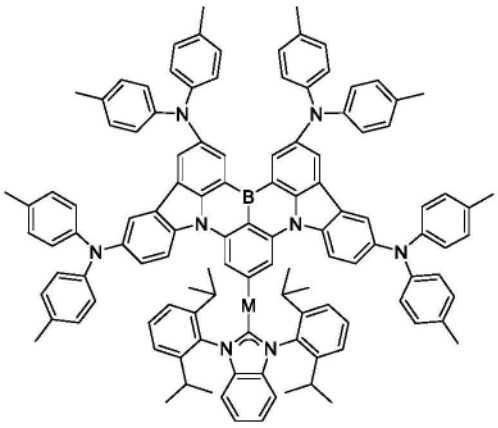

,

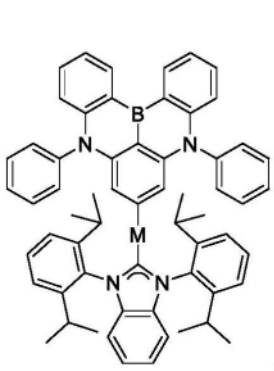
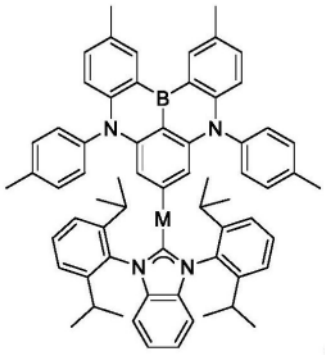
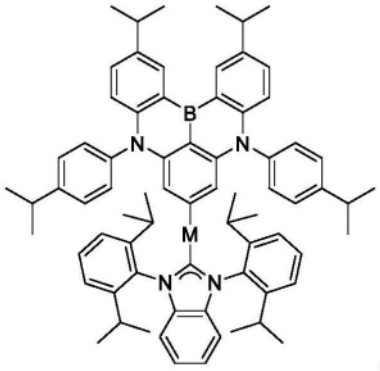
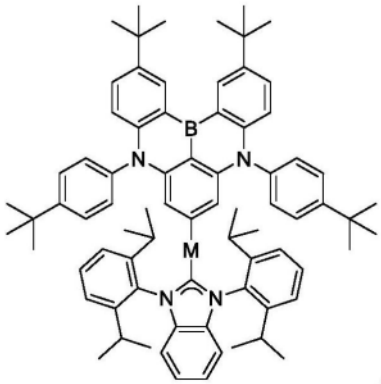
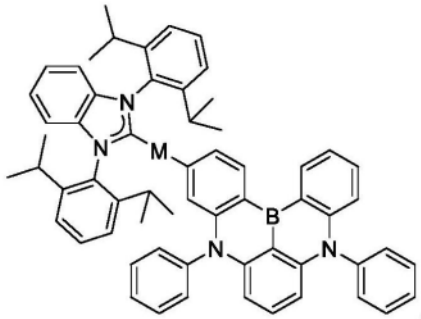
[0358]


,

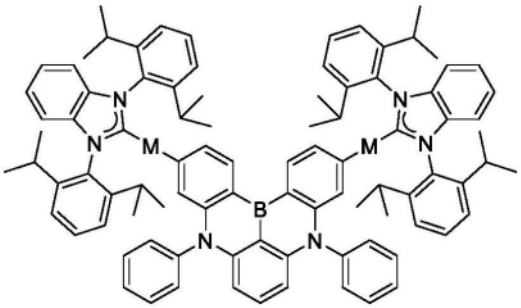
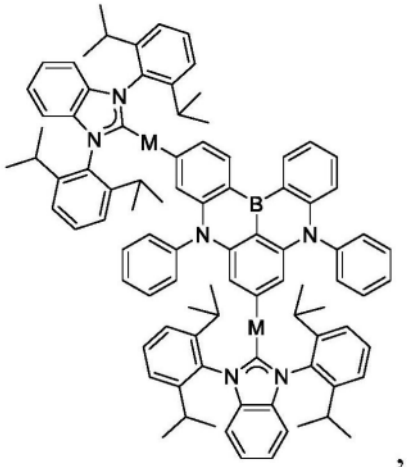
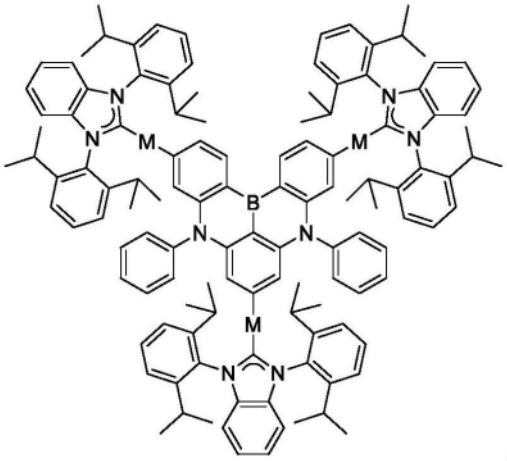
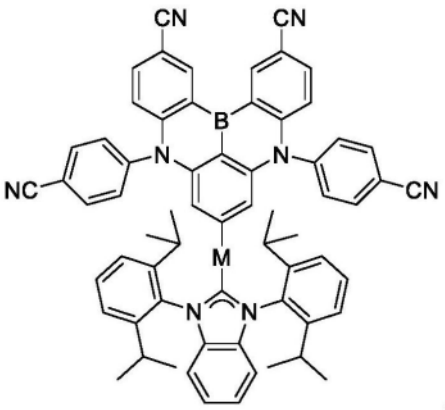

,


,

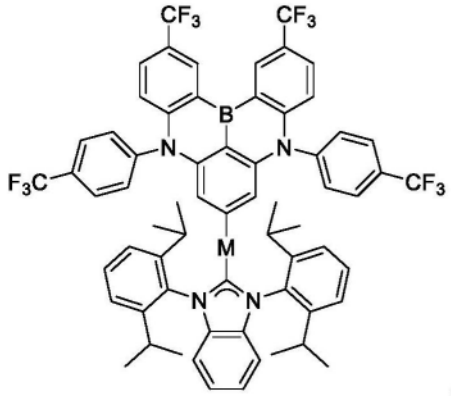
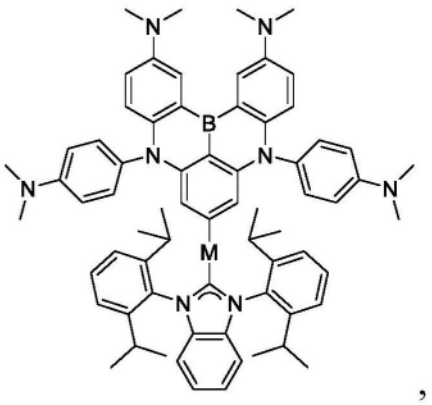
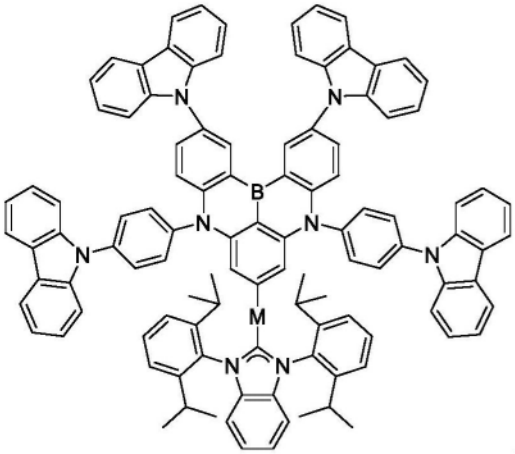
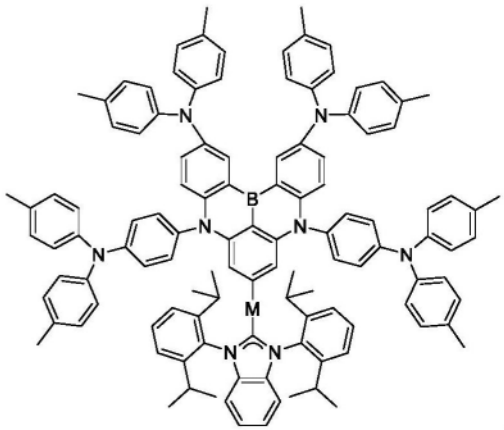
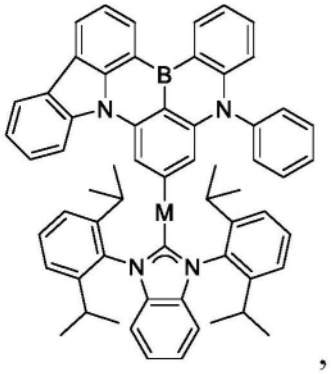
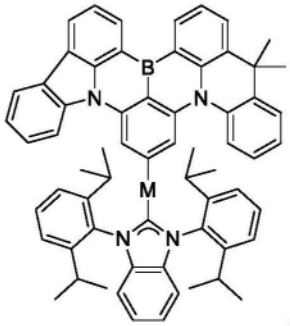
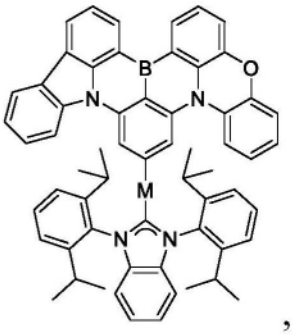
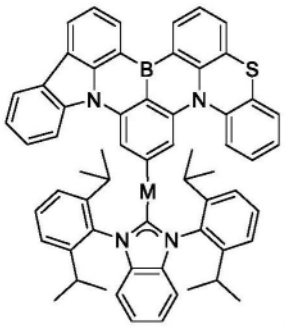
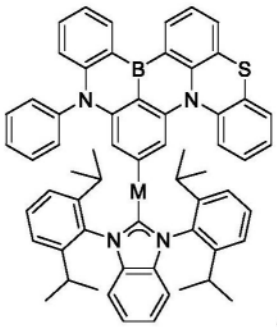
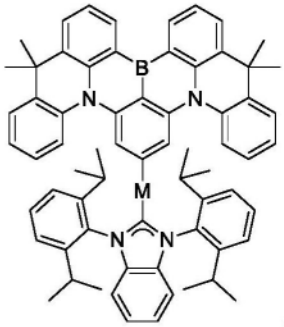

,

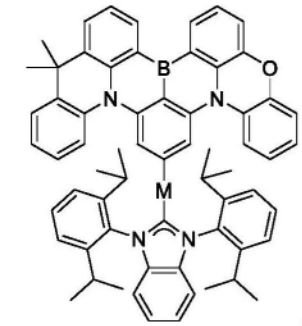
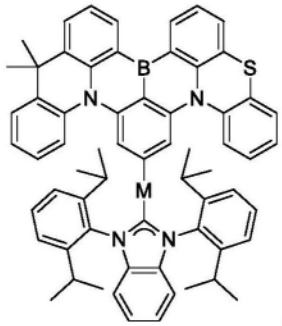
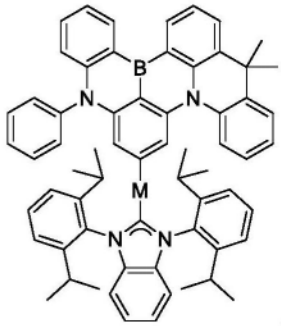

,

,

,

,

,

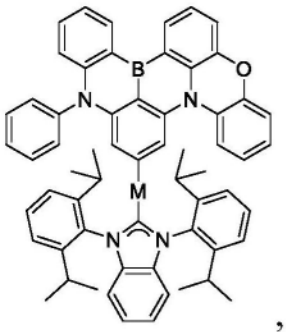
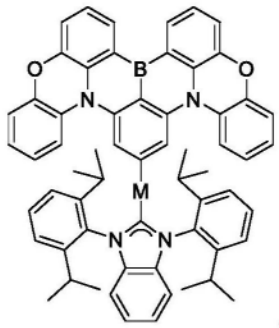
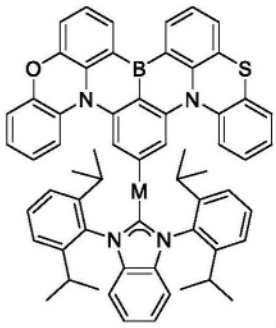
[0359]

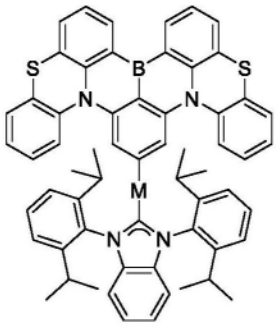

,

,

,

,

[0360]

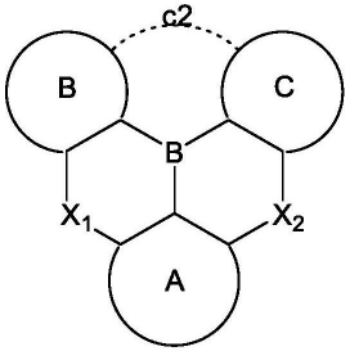

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

[0361]  ,  ,  ,

 ,  ,  , 或

 。

[0362] 20.段落1-13中任何一个的化合物,其中式I为:

[0363] 

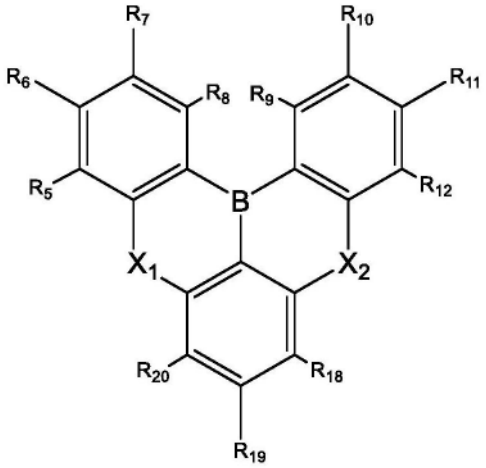
式 VIII

[0364] 其中:

[0365] X_1和X_2的对为:两者氧;硫和氧;硒和氧;硒和硒;或硫和硫,优选地为两者氧,

[0366] 优选地c2为不存在。

[0367] 21.段落1-13或20中任何一个的化合物,其具有以下结构:

[0368] 

式 IX

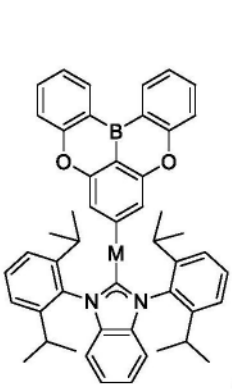
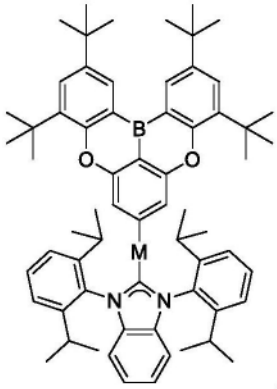
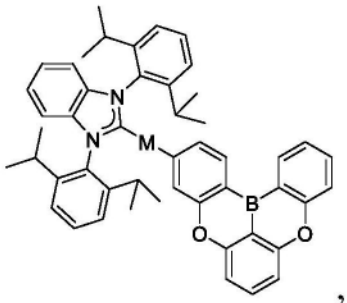
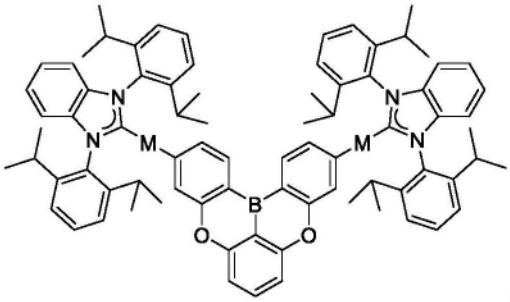
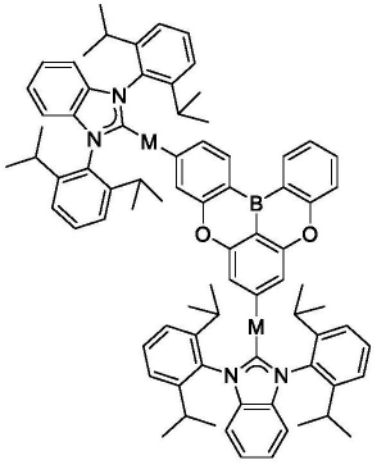
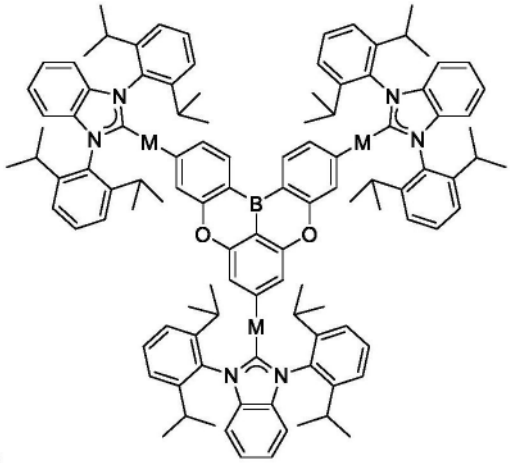
[0369] 其中：

[0370] X_1和X_2的对为：两者氧；硫和氧；硒和氧；硒和硒；或硫和硫，优选地为两者氧，

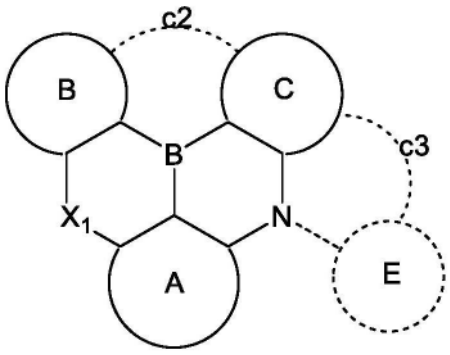
[0371] R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺，比如$(Me)_2N$-；二芳基胺，比如$(4\text{-甲基苯基})_2N$-)、未取代的胺，或者式II，其中R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}中的至少一个为式II，

[0372] 任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合，其中R_x和R_y中的x和y为5-12和18-20的连续整数对。

[0373] 22.段落1-13、20或21中任何一个的化合物，其具有以下结构：

[0374] 23.段落1-13中任何一个的化合物,其中式I为:

[0375] 

式X

[0376] 其中:

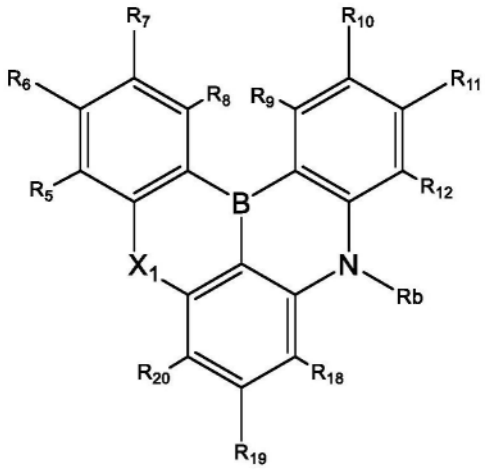
[0377] X_1为氧、硫、硒,

[0378] c2优选地为不存在,

[0379] c3为不存在、单键、-O-、-S-、-Se-、取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)或未取代的C_1-C_5烷基,和

[0380] E为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基。

[0381] 24.段落1-13或23中任何一个的化合物,其具有以下结构:

[0382] 

式 XI

[0383] 其中:

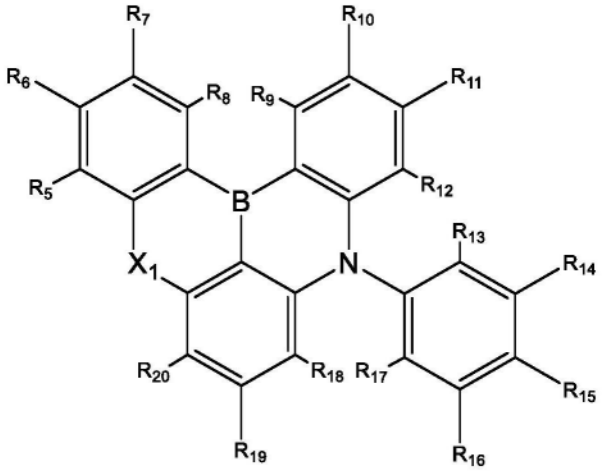
[0384] X_1为氧、硫、硒,

[0385] Rb为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基,

[0386] R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如(Me)$_2$N-;二芳基胺,比如(4-甲基苯基)$_2$N-)、未取代的胺,或者式II,其中R_5-R_{12}和R_{18}-R_{20}中的至少一个为式II,

[0387] 任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合,其中R_x和R_y中的x和y为5-12和18-20的连续整数对。

[0388] 25.段落1-13、23或24中任何一个的化合物,其具有以下结构:

[0389] 

式 XII

[0390] 其中：

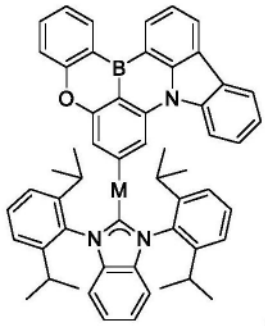
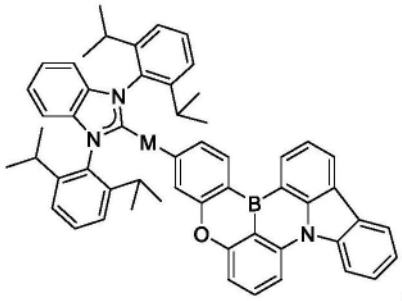
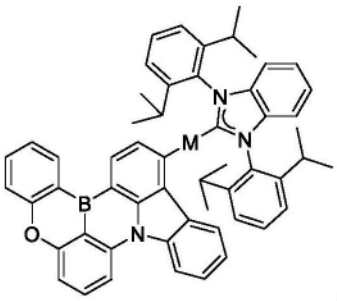
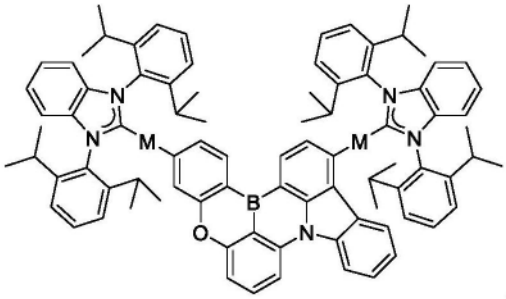
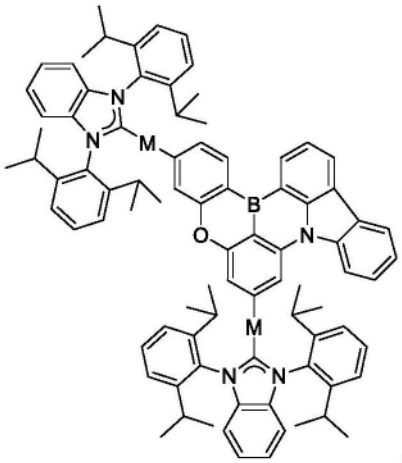
[0391] X_1为氧、硫或硒，

[0392] R_5-R_{20}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺，比如$(Me)_2N$-；二芳基胺，比如$(4\text{-甲基苯基})_2N$-)、未取代的胺，或者式II，其中R_5-R_{20}中的至少一个为式II，

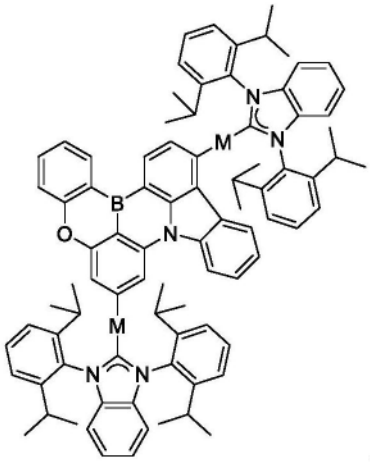
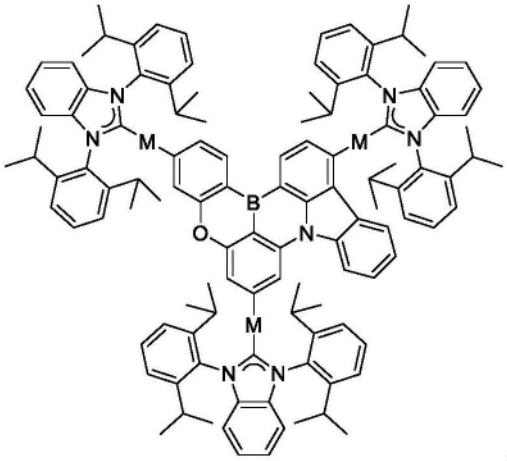
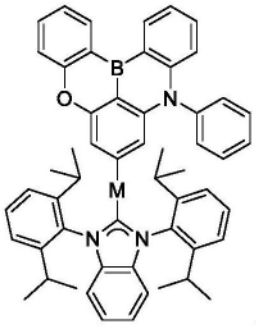
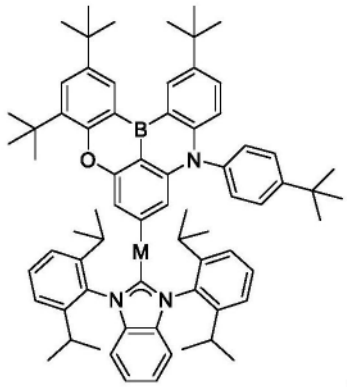
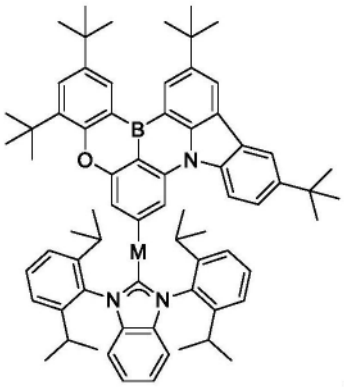
[0393] 任选地R_{12}和R_{13}结合以形成c3，

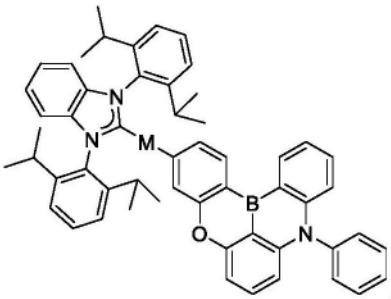
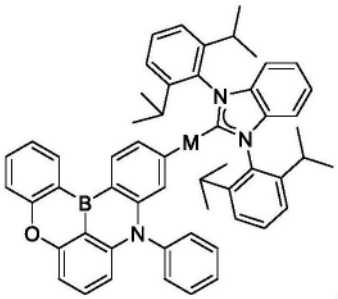
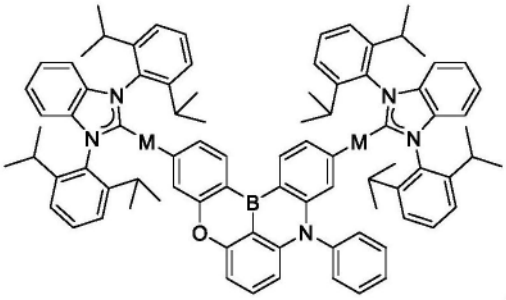
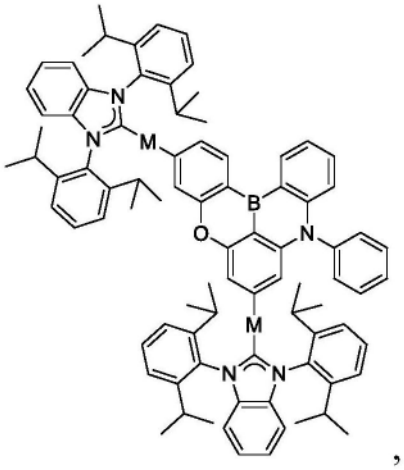
[0394] 任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合，其中R_x和R_y中的x和y为5-20的连续整数对。

[0395] 26.段落1-13或23-25中任何一个的化合物，其具有以下结构：

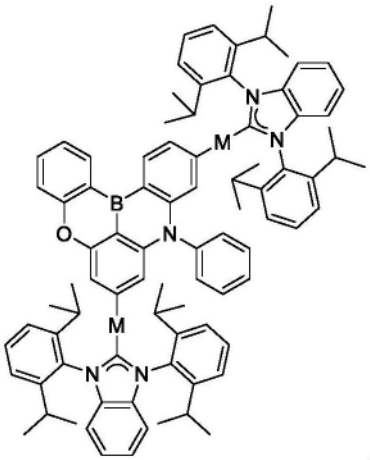
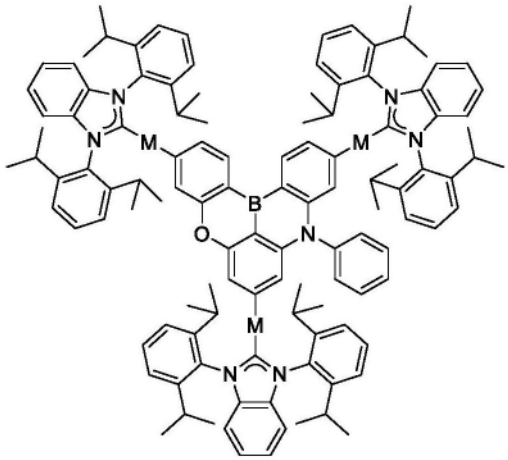
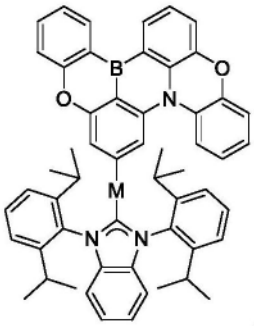
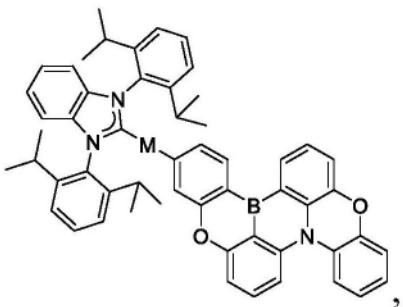
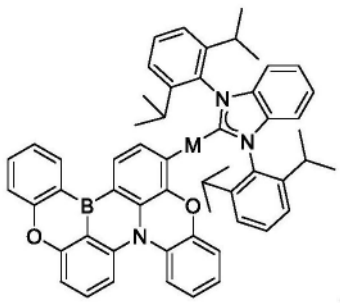

,

,

,

,

,

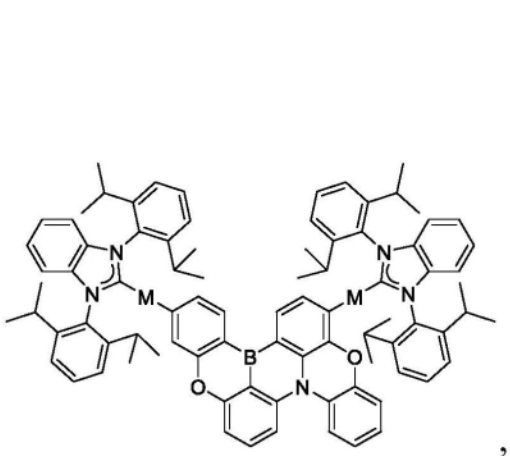
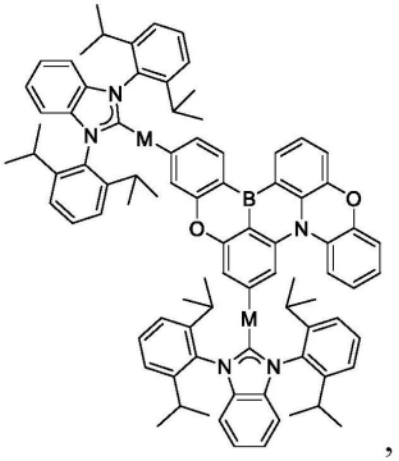
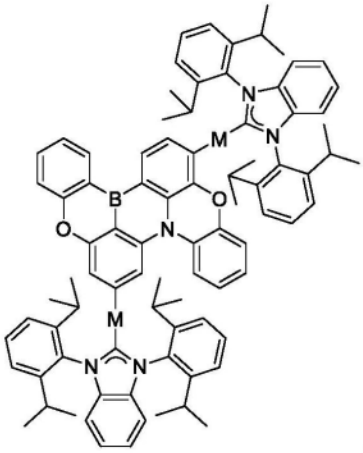
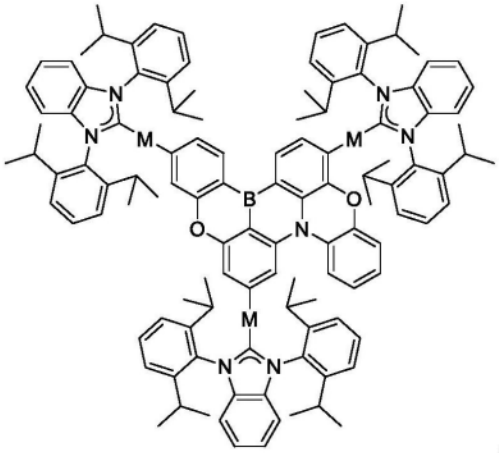
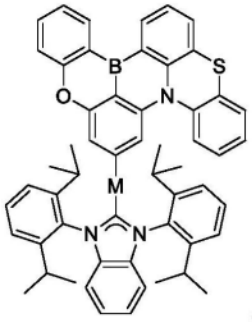
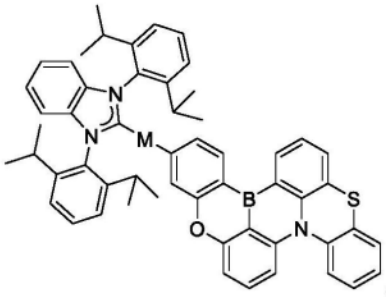
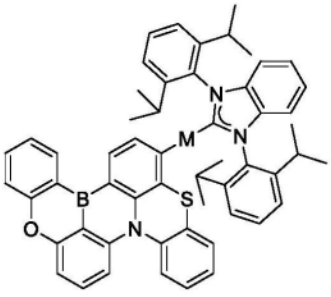
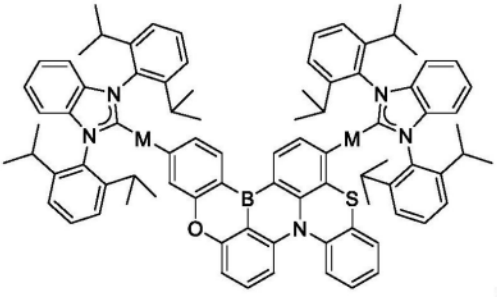
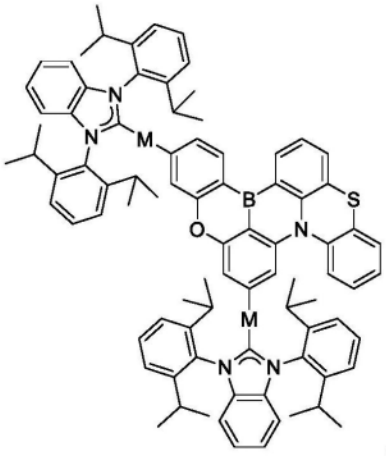
[0396]

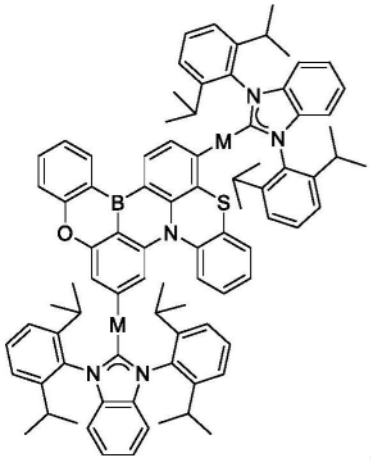
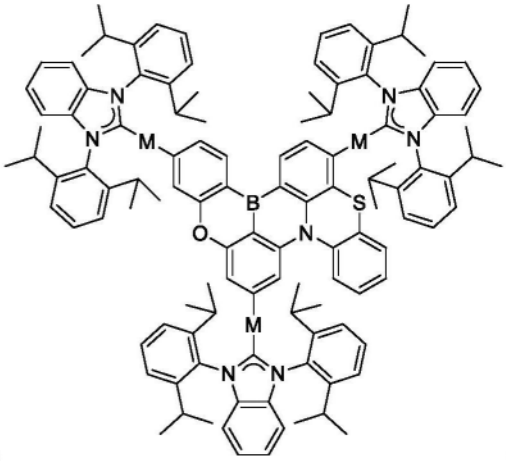

,

,

,

,

,


,

,

,

,

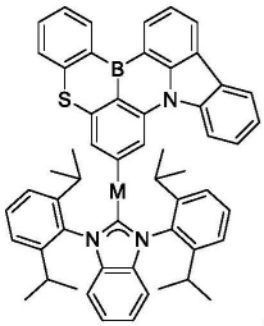
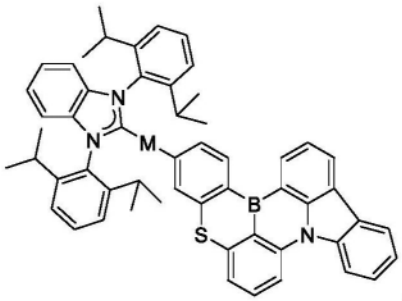
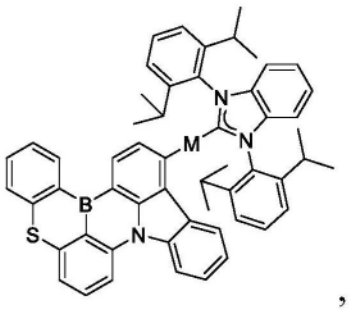
[0397]

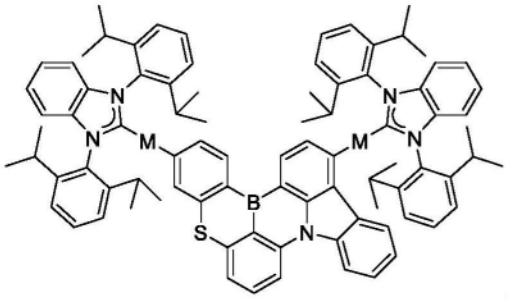
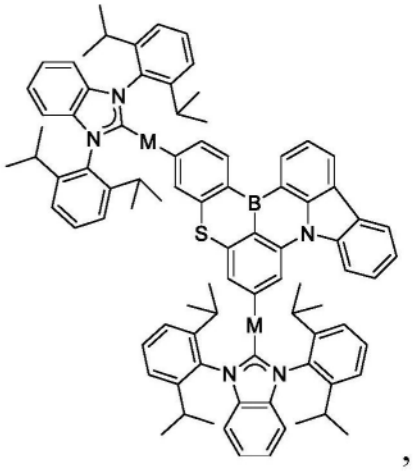

,

,

,

,

,

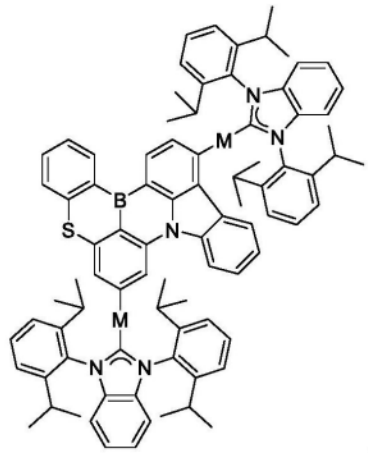
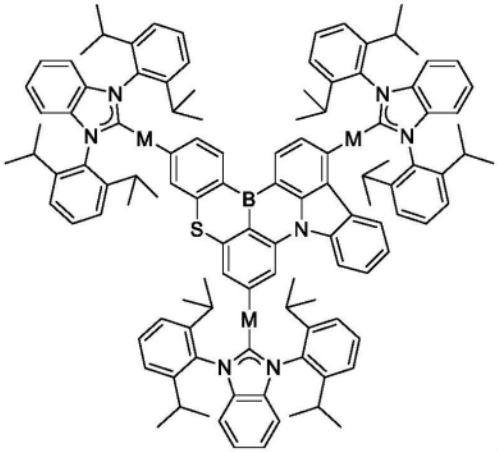
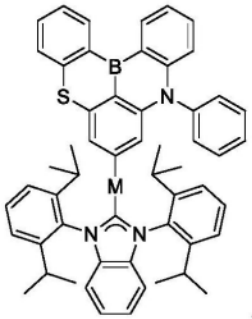
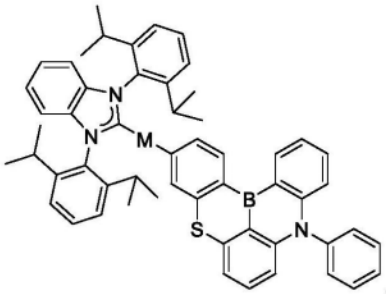
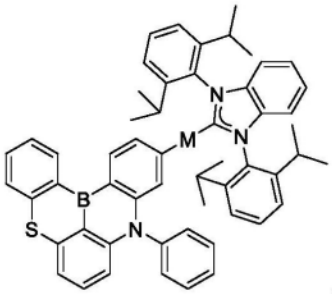
[0398]  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,

[0399]  ，或  。

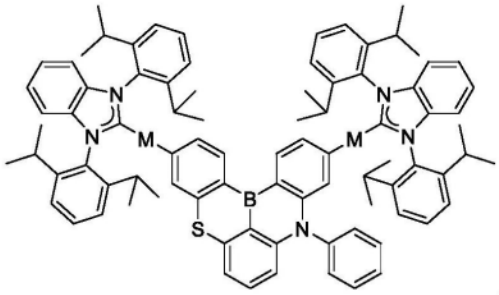
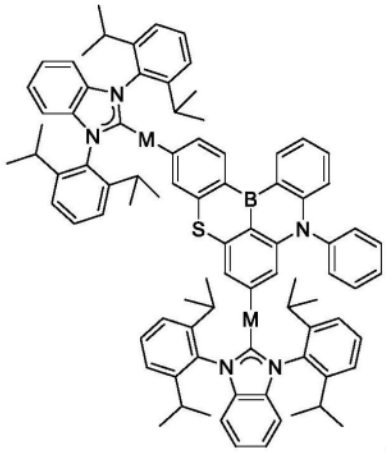
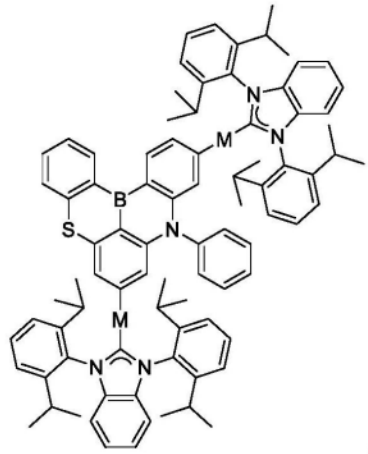
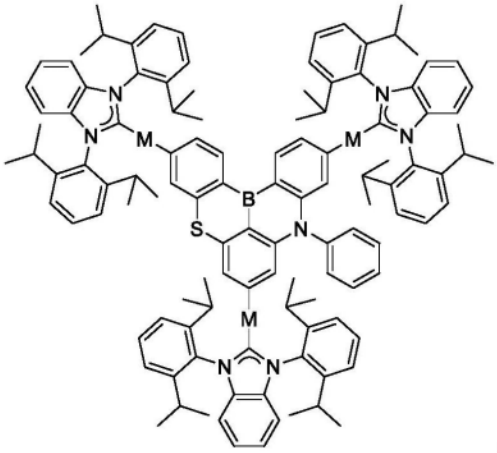
[0400] 27.段落1-13或23-25中任何一个的化合物,其具有以下结构:

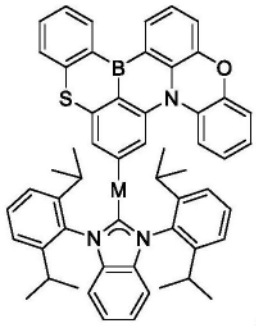
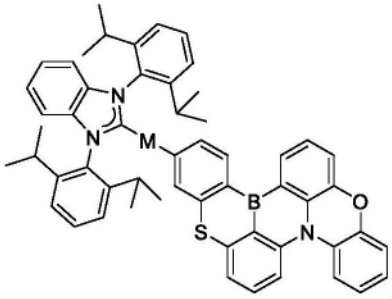
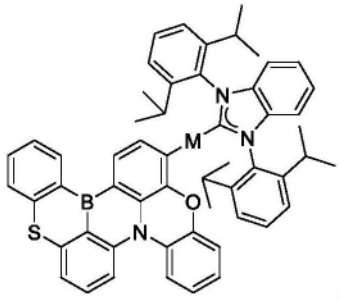
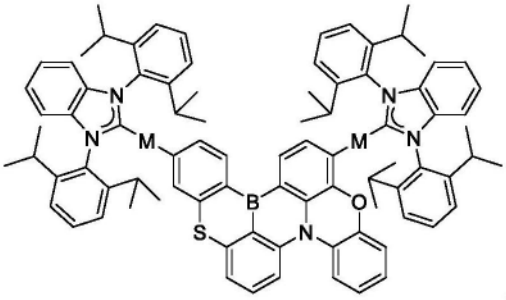
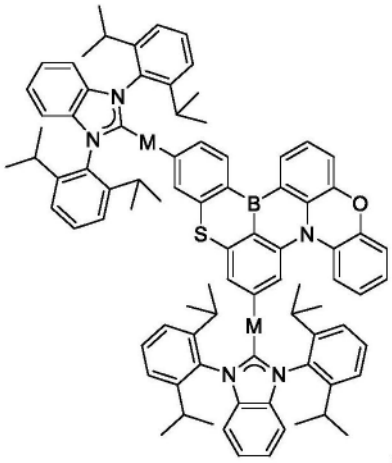
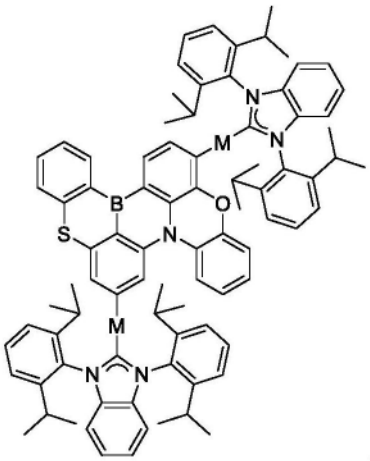
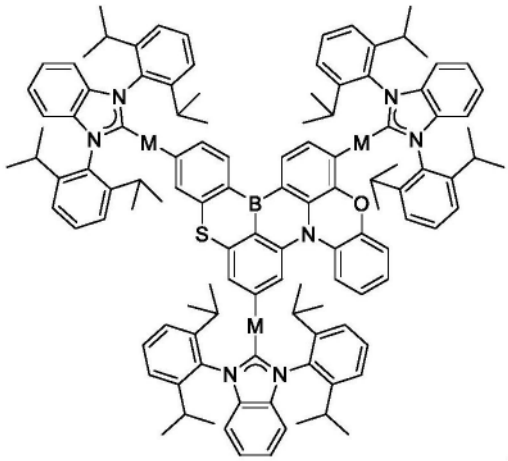
 ，  ，  ，

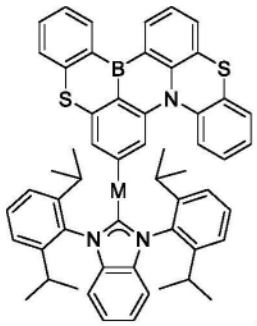
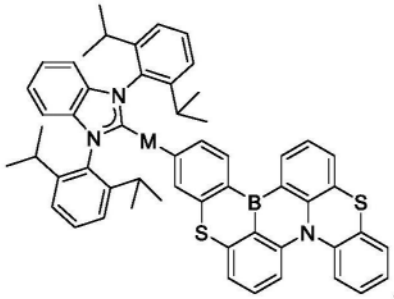
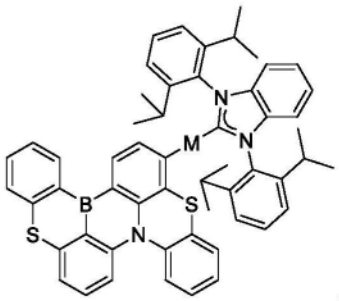
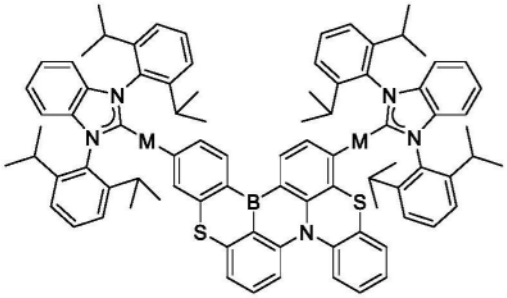
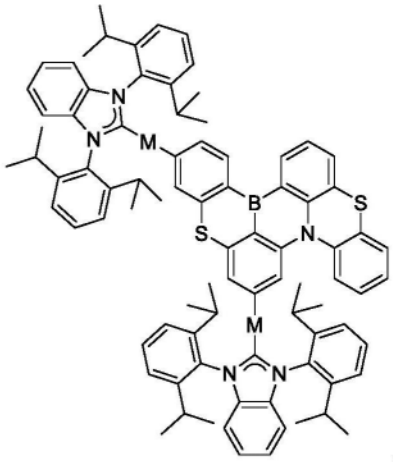
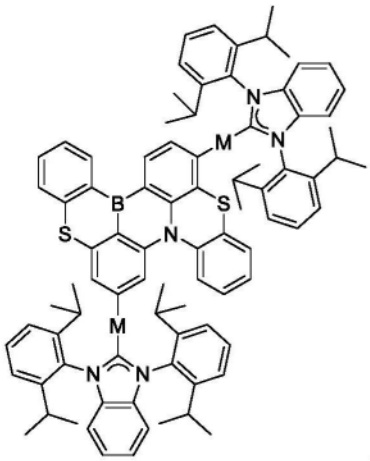
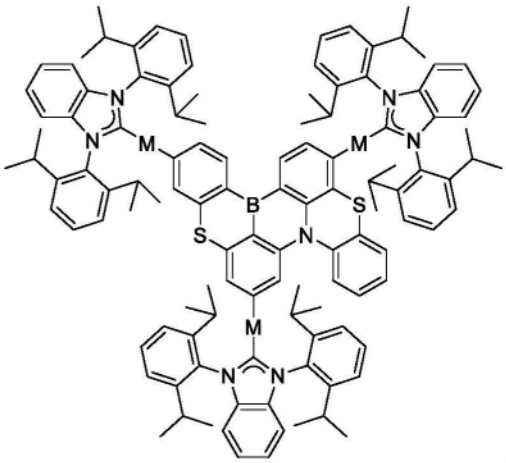
[0401]  ，  ，


,

,

,

,

,

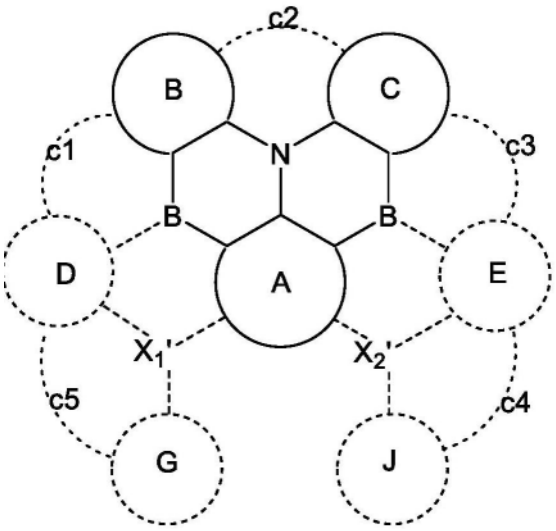
[0402]


,

,

,

,

[0403]  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,

[0404]  ，  ，  ，  ，  ，  ，  ，或。

[0405] 28.段落1-13中任何一个的化合物,其中式I为:

[0406] 

式 XIII

[0407] 其中：

[0408] c2为不存在、单键、-O-、-S-、-Se-、取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)或未取代的C_1-C_5烷基，

[0409] c1和c3的对以及c4和c5的对独立地为:两者不存在,两者单键;单键和不存在;单键和取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-);单键和未取代的C_1-C_5烷基;单键和-O-;单键和-S-;单键和-Se-;不存在和-S-;不存在和-Se-;两者取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-);取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-O-;取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-S-;取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-)和-Se-;不存在和取代的C_1-C_5烷基(比如-C(Me)$_2$-);不存在和-O-;-O-和-O-;-O-和-S-;-O-和-Se-;或-S-和-S-，

[0410] D、E、G和J独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合;取代的烷基或未取代的烷基，

[0411] 式II与B、C、D、E、G和J,优选地与B、C、D和E,最优选地D、E中的至少一个或两者配位键合,和

[0412] 优选地,式XIII中取代的意指用未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如(Me)$_2$N-;二芳基胺,比如(4-甲基苯基)$_2$N-)、或未取代的胺取代。

[0413] 29.段落1-13或28中任何一个的化合物,其中X_1'和X_2'为氮。

[0414] 30.段落1-13、28或29中任何一个的化合物,其中:

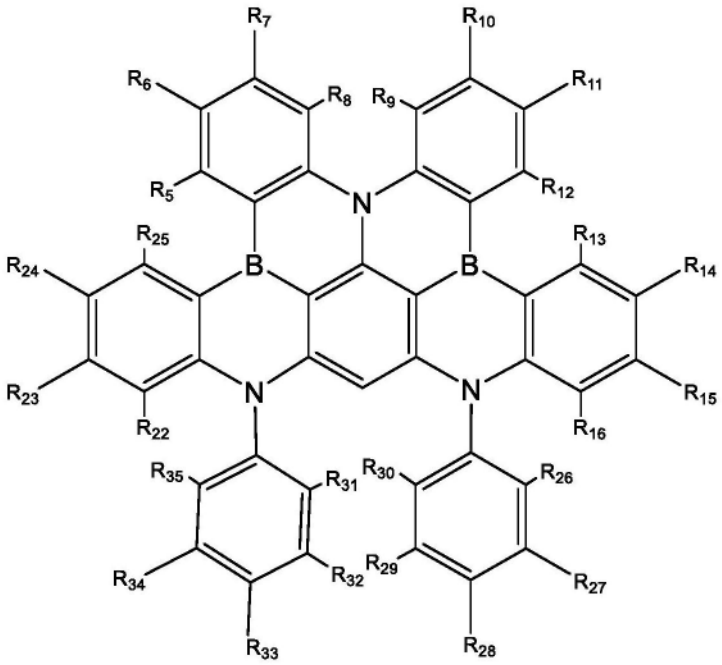
[0415] c2为不存在或单键，

[0416] c1和c3的对为两者不存在,和

[0417] c4和c5的对为:两者不存在;或两者单键。

[0418] 31.段落1-13或28-30中任何一个的化合物,其中D、E、G和J独立地为取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基或其稠合的组合。

[0419] 32.段落1-13或28-31中任何一个的化合物,其具有以下结构:

[0420] 

式 XIV

[0421] R_5-R_{16}、R_{22}-R_{25}和R_{26}-R_{35}优选独立地为氢、未取代的C_1-C_5烷基(比如甲基、乙基、正丙基等)、取代的C_1-C_5烷基(比如异丙基、异丁基、叔丁基、三氟甲基等)、未取代的芳基(苯基)、取代的芳基、未取代的杂芳基(N-咔唑基)、取代的杂芳基、CN-、取代的胺(比如C_1-C_5二烷基胺,比如$(Me)_2N$-;二芳基胺,比如$(4\text{-甲基苯基})_2N$-)、未取代的胺,或者式II,其中R_5-R_{16}、R_{22}-R_{25}和R_{26}-R_{35}中的至少一个为式II,优选地R_5-R_{16}和R_{22}-R_{25}中的至少一个为式II,最优选地R_{13}-R_{16}和R_{22}-R_{25}中的至少一个为式II,

[0422] 任选地R_{25}和R_5结合以形成c1,

[0423] 任选地R_8和R_9结合以形成c2,

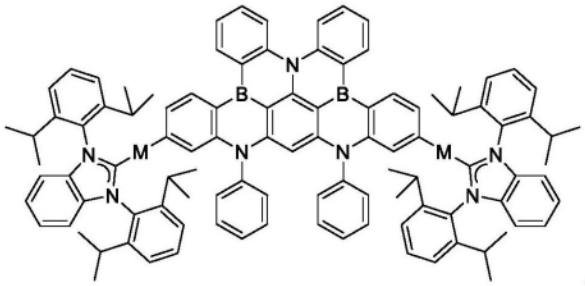
[0424] 任选地R_{12}和R_{13}结合以形成c3,

[0425] 任选地R_{16}和R_{26}结合以形成c4,

[0426] 任选地R_{35}和R_{22}结合以形成c5,或

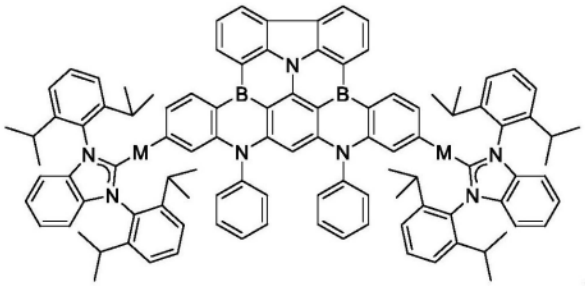
[0427] 任选相邻的R_x和R_y基团与它们键合的碳原子一起形成五-或六元取代的芳基、未取代的芳基、取代的杂芳基、未取代的杂芳基、取代的环烷基、未取代的环烷基、取代的杂环基、未取代的杂环基或其稠合的组合,其中R_x和R_y中的x和y为5-16和22-25的连续整数对。

[0428] 33.段落1-13或28-32中任何一个的化合物,其具有以下结构:

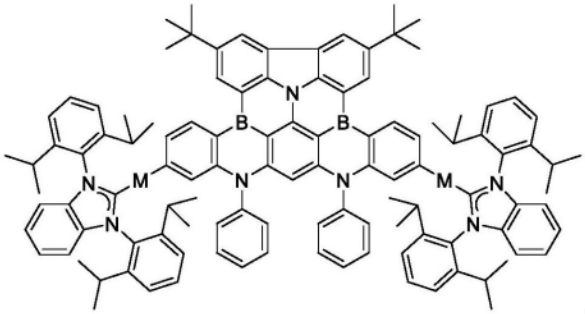


,

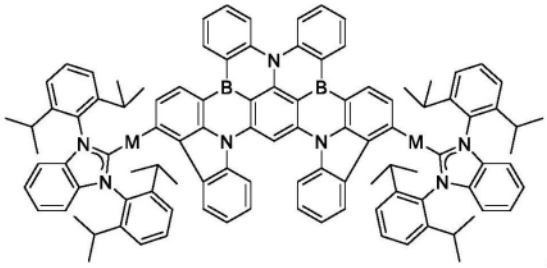
[0429]



,

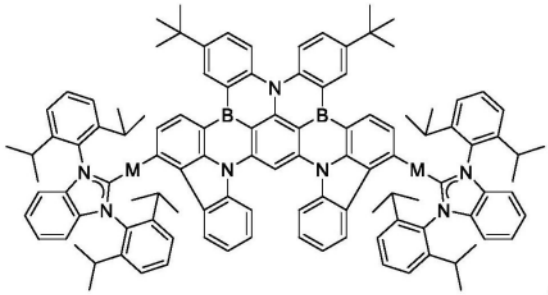


,

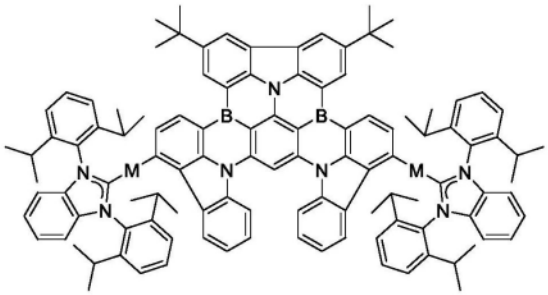


,

[0430]



, 或



。

[0431] 34.一种含有段落1-33中任何一个的化合物的有机电子元件。

[0432] 35.段落34的有机电子元件,其中有机电子元件为有机发光二极管(OLED)或发光电化学池(LEEC)。

[0433] 36.段落34或35的有机电子元件,其中化合物处于发光层中。

[0434] 37.段落34-36中任何一个的有机电子元件,其进一步含有阳极、阴极、空穴传输区和电子传输区,

[0435] 其中空穴传输区含有空穴注入层和/或空穴传输层以及任选地电子阻挡层,

[0436] 其中电子传输区含有电子传输层和/或电子注入层以及任选地空穴阻挡层,

[0437] 其中发光层位于阳极和阴极之间,

[0438] 其中空穴传输区位于阳极和发光层之间,和其中电子传输区位于阴极和发光层之间。

[0439] 38.段落36或37的有机电子元件,其中发光层通过真空沉积、旋涂或油墨印刷(比如喷墨印刷或卷对卷印刷)制造。

[0440] 39.一种含有段落1-33中任何一个的化合物的发光层。

[0441] 40.一种OLED,其含有段落39的发光层。

[0442] 41.一种含有段落40的OLED的设备,其中设备选自固定视觉显示单元、移动视觉显示单元、照明单元、键盘、服装、饰品、服装辅料、可穿戴设备、医疗监测设备、壁纸、平板电脑、笔记本电脑、广告牌、面板显示单元、家庭用具或办公用具。

[0443] 实施例

[0444] 单重态-三重态系统间交叉(ISC)的加速助于增强多共振热激活延迟荧光(MR-TADF)发射体的三重态激子捕获。非限制性实例描述一种金(I)配位策略,以增强绿色和蓝色BN(O)基MR-TADF发射体的自旋轨道耦合,这导致光谱观察到的ISC过程的速率常数显著增加到$3\times10^{9}s^{-1}$,具有接近统一的ISC量子产率。因此,在THF/PMMA膜中,所得的热稳定Au^{I}发射体获得高达$1.3\times10^{5}/1.7\times10^{5}s^{-1}$的大值延迟荧光辐射速率常数,同时保持窄带发射(FWHM=30-37nm)和高发射量子产率(约0.9)。用这些Au^{I}发射体制造的气相沉积超纯绿色OLED递送高达$2.53\times10^{5}cd\ m^{-2}$的高亮度以及在$1000cd\ m^{-2}$下高达30.3%的外量子效率,其中下降低至0.8%和长器件寿命(LT_{60})为1210h。

[0445] 基于刚性B-和N-(O-)掺杂多芳族烃的多共振热激活延迟荧光(MR-TADF)化合物自其2015年首次亮相以来,已迅速成为一类具有实用性的重要有机发光二极管(OLED)发射体[1]。除高热稳定性、接近统一发射量子产率和高水平跃迁偶极比之外,这类发射体的特征为发射带极窄,半峰全宽(FWHM)仅为15-40nm,这是由于最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)的互补共振效应以及N-供体原子(HOMO)和B-受体原子(LUMO)周围的非键合特性,其使激发态结构重组最小化[2]。随着简单颜色调节策略[3]的进步,已实现高性能超纯蓝色,以及最近的-绿色和-红色MR TADF基OLED,外量子效率为30-40%[4]。

[0446] 与大多数MR-TADF发射体相关的一个主要基本挑战为其激发态动力学中速率限制性吸能的反向系统间交叉(RISC)步骤,其中0.1-0.2eV的适度单重态-三重态间隙(ΔE_{ST})大小可阻碍TADF的效率[2]。例如,据报道,蓝色MR-TADF发射体DABNA-1[1b]和DtBuCzB[5]的延迟荧光寿命(τ_{DF})分别长达94和102μs。三重态激子在MR-TADF发射体中的这种长停留时间通常导致即使在$100cd\ m^{-2}$的亮度下,器件效率也会明显下降超过20%,并且操作稳定性差。在这

方面,一种称为“高荧光”的增敏方法已通常用于促进MR-TADF发射体的三重态激子捕获。这通过在高发射磷光/TADF增敏剂和作为末端发射体的MR-TADF分子之间进行有效的Förster共振能量转移来实现,以提高激子回收率。一种更直接的方法为减小MR-TADF发射体的ΔE_{ST}间隙。最近的研究表明,随着B/N杂原子掺杂的增加,扩展MR-TADF化合物的π-骨架可在不影响S1振子强度的情况下缩小ΔE_{ST}间隙,导致蓝色发射体ν-DABNA中的τ_{DF}短至4.1μs[6]。然而,这些π-扩展的多环稠环支架的合成为不平凡的,并且以这种努力进行进一步颜色调节可能会受到阻碍。

[0447] 除减小ΔE_{ST}间隙之外,原则上,增加单重态和三重态之间的自旋轨道耦合(SOC)强度也可加快ISC/RISC过程,从而提高TADF效率。Park和Yasuda等人最近通过在多环BN支架中掺杂较重的硫或硒原子来代替氧,证明了这种方法的可行性[7]。尽管通过增强的SOC实现了大大加速的ISC/RISC速率,但非π-扩展的单S-和Se掺杂的MR-TADF发射体的τ_{DF}尽管显著降低,但仍然不利地长(14-30μs)。

[0448] 在本研究中,假设MR-TADF发射体与Au^{I}的集成将实现快速ISC/RISC速率,以便可能进一步缩短τ_{DF}以实现高效TADF:(i)Au^{I}的d^{10}电子构型确保所得配合物免受由配体-场激发态引起的主要发射淬灭,和(ii)Au^{I}的质量SOC常数为5100cm^{-1}[8],远大于其铸币金属同系物Cu^{I}(860cm^{-1})和Ag^{I}(1760cm^{-1})。先前,已经表明芳基乙炔化物与Au^{I}-膦部分的配位可有效地开启前者的有机磷光[9]。

[0449] 在该非限制性实例中,提供一组高效,空气和热稳定的绿色和蓝色Au^{I} MR-TADF发射体,其特征为BN(O)基发光原经Au-C_{aryl}键与Au-NHC基序共价连接。该研究中选择光学透明(>350nm)和空间大体积的NHC辅助配体,以使对MR-TADF发射的扰动最小化并提高Au发射体的热和电化学稳定性[10]。使用Au^{I}认为具有超过Ag^{I}和Cu^{I}同系物的明显稳定性优势:Ag^{I}-C_{aryl}键在还原分解为游离金属方面不如Ag^{I}-C_{aryl}键稳定,并且据报道(NHC)Cu(Ar)配合物即使在固态下也对空气和水分高度敏感[11]。由金配位策略带来的放大的SOC表现为新近开发的Au^{I} MR-TADF发射体的ISC速率急剧增加,ISC量子产率接近统一,从而导致显著的TADF速率常数高达$1.7\times10^{5}s^{-1}$,保持了高热稳定性,高发射量子产率(约0.9)和出色的颜色纯度。更重要的是,所制造的超纯绿色Au^{I}OLED获得高达0.70的高CIE_{y}坐标和出色的电致发光(EL)性能,在1000cd m^{-2}的实际亮度下最大EQE达到30.3%,和极小的下降降至0.8%,并且长操作寿命(LT_{60})高达1210h。

[0450] 实施例1:金属辅助多共振热激活延迟荧光(MR-TADF)发射体

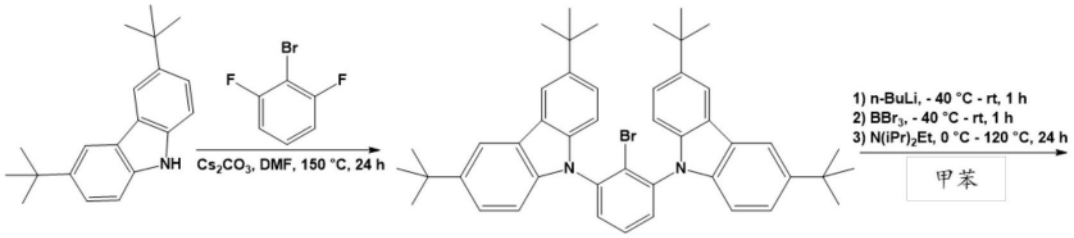
[0451] 材料和方法

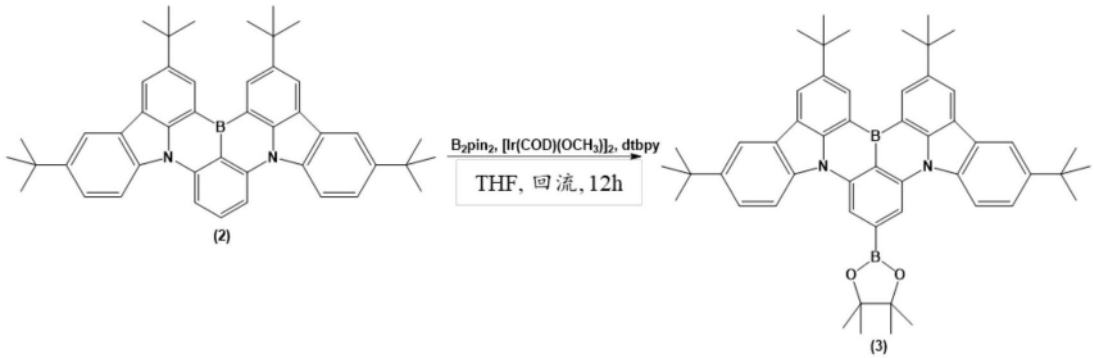
[0452] 除非另外指明,否则所有试剂无需进一步纯化而按供应使用。所有试剂购自J&K Scientific Ltd.Co、Tokyo Chemical Industry(TCI)、Energy Ltd.Co.或Bide pharmatech Ltd。

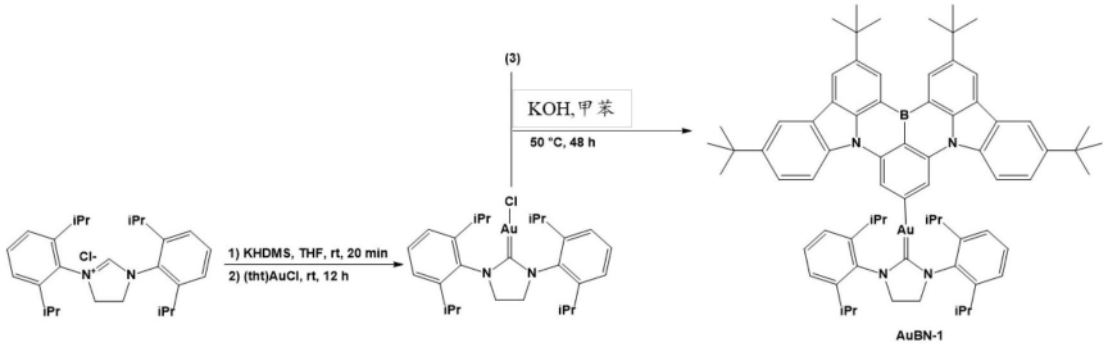
[0453] (i)合成和表征

[0454] 所有反应均严格地在N_2气氛下用Schlenk技术进行。

[0455] 方案1显示AuBN-1的合成。

[0456] 



[0457] 

[0458] (a)9,9'-(2-溴-1,3-亚苯基)双(3,6-二叔丁基-9H-咔唑)(1)的合成:

[0459] 向烘干的配备有回流冷凝器的250mL两颈圆底烧瓶,加入3,6-二叔丁基-9H-咔唑(12.29g,44mmol)、碳酸铯(39.10g,60mmol)和50mL干燥二甲基甲酰胺(DMF)。在室温下搅拌10min之后,注入2-溴-1,3-二氟苯(3.84g,20mmol)。使混合物回流24小时并然后冷却下来,形成大量的白色固体。混合物在超声仪中用150mL水洗涤,并使用真空过滤器过滤。通过在二氯甲烷/甲醇中重结晶纯化粗品产物,得到白色固体(14.04g,98.6%)。^{1}H NMR(500MHz,$CDCl_3$)δ/ppm:8.17(t,J=1.6Hz,4H),7.71-7.66(m,1H),7.62(d,J=7.7Hz,2H),7.52(dt,J=8.6,1.7Hz,4H),7.13(d,J=8.5Hz,4H),1.48(d,J=1.3Hz,36H)。

[0460] b)DtBuCzB(2)的合成(Yang,et al.,J.Am.Chem.Soc.2020,142,19468-19472;Xu,et al.,Adv.Mater.2021,33,2100652):

[0461] 在-40℃下向1(7.12g,10mmol)于100mL新鲜蒸馏的干燥甲苯中的溶液滴加n-BuLi(2.4M在已烷中,5mL,12mmol)。在室温下搅拌1小时之后,将混合物再次冷却至-40℃,并缓慢加入BBr_3(2M在二氯甲烷中,6mL,12mmol)。在混合物于室温下搅拌1小时之后,在0℃下加入N,N-二异丙基乙胺(N(iPr)$_2$Et)(2.58g,20mmol)。然后将有机混合物加热至回流持续24小时。将得到的黄色混合物冷却至室温,通过加入水小心淬灭,并用乙酸乙酯提取三次。合并的有机层通过无水硫酸钠(Na_2SO_4)干燥,真空浓缩,并通过硅胶上的柱色谱法(洗脱剂:二氯甲烷/已烷)纯化,得到黄色固体(2.56g,40%)。^{1}H NMR(500MHz,$CDCl_3$)δ/ppm:9.13(d,J=1.8Hz,2H),8.47(d,J=1.5Hz,2H),8.39(dd,J=9.0,3.3Hz,2H),8.32(d,J=8.5Hz,2H),

8.26(d,J＝1.5Hz,2H),8.00(t,J＝8.7Hz,1H),7.65(dd,J＝8.8,1.6Hz,2H),1.67(d,J＝1.3Hz,18H),1.53(d,J＝1.3Hz,18H)。

[0462] (c)DtBuCzB-Bpin(3)的合成(Xu,et al.,Adv.Mater.2021,33,2100652):

[0463] 烘干的50mL两颈圆底烧瓶载荷有2(0.42g,0.65mmol)、联硼酸频那醇酯(B_2pin_2)(0.168g,0.66mmol)和10mL新鲜蒸馏的干燥四氢呋喃(THF)。向烧瓶中加入4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶(dtbpy)(34.9mg,0.13mmol)和(1,5-环辛二烯)(甲氧基)铱(I)二聚体([Ir(COD)(OCH_3)]2)(43.1mg,0.065mmol)。使得到的黑色混合物回流12小时。在冷却至室温之后,真空浓缩反应混合物并通过硅胶上的柱色谱法(洗脱剂:乙酸乙酯/已烷＝1/5-1/2)纯化,得到黄色固体(0.40g,80％)。^{1}H NMR(500MHz,$CDCl_3$)δ/ppm:9.14(s,2H),8.79(s,2H),8.54(d,J＝8.8Hz,2H),8.48(d,J＝1.8Hz,2H),8.27(t,J＝1.6Hz,2H),7.74(dt,J＝8.8,1.7Hz,2H),1.68(s,18H),1.55(s,18H),1.50(s,12H)。

[0464] (d)(1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑烷-2-亚基)金(I)氯化物(4)的合成:

[0465] 烘干的50mL两颈圆底烧瓶载荷有1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑鎓氯化物(0.43g,1mmol)和10mL新鲜蒸馏的干燥THF。在0℃下滴加双(三甲基甲硅烷基)酰胺钾(KHMDS)(1M在THF中,1.2mL,1.2mmol)。将混合物温热至室温并搅拌20分钟。然后向烧瓶中加入(四氢噻吩)氯化金(I)(0.384g,1.2mmol)并将混合物在室温下搅拌12小时。直接真空浓缩混合物并然后将残余物溶解于二氯甲烷中。过滤混合物以去除黑色颗粒,然后在二氯甲烷/甲醇中重结晶,得到白色固体(0.23g,37％).^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$)δ/ppm:7.41(t,J＝7.7Hz,2H),7.23(d,J＝7.7Hz,4H),4.04(s,4H),3.05(p,J＝6.9Hz,4H),1.42(d,J＝6.8Hz,12H),1.34(d,J＝6.9Hz,12H)。

[0466] (e)AuBN-1的合成:

[0467] 将3(76.7mg,0.1mmol)、4(74.8mg,0.12mmol)和氢氧化钾(KOH)(8.4mg,0.15mmol)在烘干的20mL Schlenk管中溶解于5mL新鲜蒸馏的干燥甲苯中。将混合物在50℃下搅拌48小时。得到黄色混合物,并通过硅藻土垫直接过滤且用二氯甲烷洗涤。真空浓缩合并的有机滤液。在二氯甲烷/已烷中重结晶,得到作为产物的黄色固体(76mg,62％)。^{1}H NMR(500MHz,$CDCl_3$)δ/ppm:9.03(d,J＝2.0Hz,2H),8.37(d,J＝1.9Hz,2H),8.20(d,J＝2.1Hz,2H),8.15(d,J＝8.8Hz,2H),8.09(s,2H),7.51(d,J＝8.9Hz,2H),7.47(t,J＝7.7Hz,2H),7.34(d,J＝7.8Hz,4H),4.13(s,4H),3.29(p,J＝6.8Hz,4H),1.67(d,J＝6.6Hz,12H),1.62(s,18H),1.55(s,18H),1.44(d,J＝7.0Hz,12H)。^{13}C NMR(101MHz,$CDCl_3$)δ215.79,177.74,146.99,144.05,143.53,142.25,141.67,138.68,134.82,129.79,129.61,126.86,124.57,123.52,123.29,120.33,119.93,116.93,114.49,54.01,35.18,34.81,32.36,32.08,29.25,25.46,24.26。$C_{73}H_{86}AuBN_4[M+H]^+$的HRMS(ESI):计算值1227.6684,实测值1227.6680。

[0468] (f)光物理测量

[0469] 基于用于AuBN-1的方法合成AuBN-2至AuBN-6。

[0470] AuBN-2:^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)δ9.06(d,J＝1.9Hz,2H),8.39

[0471] (d,J＝1.8Hz,2H),8.26-8.16(m,6H),7.64(t,J＝7.8Hz,2H),7.54(dd,J＝8.8,2.1Hz,2H),7.48(d,J＝7.8Hz,4H),7.45(dd,J＝6.1,3.1Hz,2H),7.19(dd,J＝6.0,3.1Hz,2H),2.63(hept,J＝6.8Hz,4H),1.64(s,18H),1.58(d,J＝8.0Hz,12H),1.56(s,18H),1.21(d,J＝6.9Hz,12H)。^{13}C NMR(101MHz,$CDCl_3$)δ/ppm:202.29,177.41,146.86,144.11,

143.60,142.37,141.70,138.71,135.31,131.92,130.85,129.65,126.91,125.07,124.62,123.55,123.32,120.37,119.98,116.98,114.50,111.93,35.20,34.82,32.37,32.07,29.21,25.01,24.07。$C_{77}H_{86}AuBN_4$[M+H]$^+$的HRMS(ESI):计算值1275.6684,实测值1275.6684。

[0472] AuBN-3:^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)δ9.06(d,J=1.9Hz,2H),8.40

[0473] (d,J=1.8Hz,2H),8.26-8.16(m,6H),7.60-7.49(m,4H),7.40(d,J=7.8Hz,4H),2.81(hept,J=6.9Hz,4H),1.65(s,18H),1.61(d,J=6.8Hz,12H),1.57(s,18H),1.34(d,J=6.9Hz,12H)。^{13}C NMR(101MHz,$CDCl_3$)δ196.05,177.49,146.01,144.07,143.57,142.35,141.70,138.72,134.70,130.52,129.63,126.89,124.25,123.54,123.31,123.12,120.43,119.94,116.95,114.50,35.19,34.82,32.37,32.08,29.07,24.90,24.13。$C_{73}H_{84}AuBN_4$[M+H]$^+$的HRMS(ESI):计算值1225.6528,实测值1225.6532。

[0474] AuBN-4:^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)δ9.07(d,J=1.9Hz,2H),

[0475] 8.59(s,2H),8.41(d,J=1.8Hz,2H),8.24(d,J=2.1Hz,2H),8.22(s,2H),8.17(s,2H),7.72(t,J=7.8Hz,2H),7.59-7.51(m,6H),2.58(hept,J=6.9Hz,4H),1.65(s,18H),1.58-1.60(m,30H),1.24(d,J=6.9Hz,12H)。^{13}C NMR(101MHz,$CDCl_3$)δ208.94,175.97,146.58,144.24,143.73,142.42,141.70,141.06,140.64,138.67,131.48,130.54,129.70,126.97,124.72,123.56,123.36,120.18,120.08,117.05,114.43,35.21,34.83,32.37,32.07,29.75,24.78,23.95。$C_{75}H_{84}AuBN_6$[M+H]$^+$的HRMS(ESI):计算值1277.6589,实测值1277.6611。

[0476] AuBN-5:^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)δ/ppm:8.92(d,J=1.9Hz,

[0477] 1H),8.71(d,J=2.4Hz,1H),8.38(d,J=1.8Hz,1H),8.21(d,J=2.1Hz,1H),8.13(d,J=8.8Hz,1H),8.01(s,1H),7.69(d,J=2.4Hz,1H),7.63(t,J=7.8Hz,2H),7.58(dd,J=8.8,2.1Hz,1H),7.46(d,J=7.8Hz,4H),7.43(dd,J=6.1,3.1Hz,2H),7.22-7.10(m,3H),2.60(hept,J=6.8Hz,4H),1.62(s,9H),1.60(s,9H),1.57(s,9H),1.52(d,J=6.8Hz,12H),1.50(s,9H),1.18(d,J=6.9Hz,12H)。^{13}C NMR(101MHz,$CDCl_3$)δ/ppm:202.07,178.73,157.14,156.32,146.69,143.90,143.38,142.80,142.12,140.23,138.38,137.24,135.19,131.82,130.71,129.37,128.43,127.56,126.50,124.90,124.49,123.53,123.46,120.15,119.90,119.11,116.69,114.14,111.80,35.33,35.04,34.71,34.64,32.21,31.97,31.72,30.40,29.06,24.82,23.92。$C_{71}H_{83}AuBN_3O$[M+H]$^+$的HRMS(ESI):计算值1202.6367,实测值1202.6388。

[0478] AuBN-6:^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)δ/ppm 9.06(d,J=1.9Hz,

[0479] 2H),8.59(dd,J=4.8,1.4Hz,1H),8.40(d,J=1.8Hz,2H),8.25-8.16(m,6H),7.70(t,J=7.8Hz,1H),7.60(dd,J=8.1,1.4Hz,1H),7.58-

[0480] 7.51(m,4H),7.43(dd,J=8.1,4.8Hz,1H),7.32(s,2H),3.06(hept,J=7.0Hz,1H),2.60(dp,J=10.3,6.8Hz,4H),1.64(s,18H),1.57(d,J=2.3Hz,30H),1.37(d,J=6.9Hz,6H),1.22(t,J=7.4Hz,12H)。^{13}C NMR(101MHz,$CDCl_3$)δ/ppm 205.15,176.97,151.67,147.29,146.69,146.52,146.31,144.15,143.65,142.39,141.70,138.71,131.20,131.05,129.66,129.12,128.01,126.93,124.53,123.61,123.35,122.66,120.31,120.00,116.98,114.46,35.20,34.83,34.66,32.37,32.07,29.85,29.59,29.37,25.09,24.81,24.21,24.16,23.90。HRMS-ESI:m/z计算值1318.7106

[0481] $[M+H]^+$;实测值1318.7127。

[0482] (g)光物理测量

[0483] 所有用于光物理测量的溶剂均属于HPLC级。在室温下,在Hewlett-Packard 8453二极管阵列分光光度计上记录吸收光谱。在Horiba Fluorolog-3分光光度计上获得发射光谱。用Hamamatsu C11347Quantaurus-QY绝对PL量子产率测量系统测量溶液和薄膜中的发射量子产率(Φ)。对于吸收和发射测量,溶液浓度为2×10^{-5}mol dm^{-3}。通过在双室池中使用高真空管线以5次冷冻-泵-解冻循环使得用于光物理测量的溶液脱气。通过由含有5wt%Au(I)配合物的氯苯溶液滴铸制备薄膜样品,其中mCP或PPF作为主体。

[0484] (h)OLED制造

[0485] (i)材料

[0486] HAT-CN、FSFA、FSF4A、DMIC Cz、DMIC-TRz、ANT-BIZ和Liq购自Luminescence Technology Corp,铝粒料(Aluminum Pellets)购自Kurt J.Lesker。所有这些材料均按收到的使用。

[0487] (ii)器件制造和表征

[0488] 在Kurt J.Lesker SPECTROS真空沉积系统中制造OLED,基压为10^{-8}mbar。在真空室中,以≈0.1nm s^{-1}的速率依次热沉积有机材料。通过共沉积技术实现发射层中的掺杂过程。之后,分别以0.03和0.2nm s^{-1}的速率热沉积Liq(2nm)和Al(100nm)。使用校准的振荡石英晶体传感器原位测定膜厚度。

[0489] 使用Keithley 2400源计量仪和绝对外量子效率测量系统(C9920-12,Hamamatsu Photonics)测量EL光谱、亮度、CIE坐标、EQE和CE。在通过Kurt J.Lesker SPECTROS ALD系统中的原子层沉积(ALD)沉积的200nm厚Al_2O_3薄膜中包封之后于室温下表征所有器件。

[0490] 结果

[0491] 表征了BN配体和Au(I)MR-TADF发射体在溶液和膜中的光物理性质。这些化合物在室温下显示出窄发射带宽,半峰全宽(FWHM)为22-41nm。与BN配体相比较,AuBN-1和AuBN-2显示出更短的发射寿命,这归因于金属离子的配位加速单重态和三重态激发态之间的系统间交叉和反向系统间交叉过程。

[0492] MR-TADF发射体的光物理表征

[0493] 表1.BN的光物理数据概述.

[0494]

介质 ($T^{a)}$ [K])	λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm^3 mol^{-1} cm^{-1}])	λ_{em} [nm] (τ_{PF}[ns]/τ_{DF}[μs])	FWHM [nm]	Φ
THF (298)	264 (81.9), 278 (51.2), 324 (18.5), 375 (3.2), 466 (62.4)	490 (5.5/152.1)	26	0.86
1 wt%在PMMA中(298)		505 (13.8/114.0)	45	0.93

[0495] 表2.AuBN-1和AuBN-2的光物理数据概述.

[0496]

发射体	介质(T[K])	λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm^3 mol^{-1} cm^{-1}])	λ_{em} [nm] (τ_o[μs])	FWHM [nm]	Φ
AuBN-1 (SIPr)AuBN	THF (298)	288 (47.7), 316 (25.2), 359 (4.3), 378 (2.4), 483 (48.2)	511 (7.9)	30	0.88
	2 wt%在 PMMA 中 (298)		515 (5.5)	37	0.92
AuBN-2 (BzIPr)AuBN	THF (298)	289 (47.1), 319 (26.6), 359 (4.7), 378 (2.6), 486 (45.6)	511 (6.9)	30	0.86
	2 wt%在 PMMA 中 (298)		513 (5.5)	37	0.91

[0497] 表3.AuBN-3、AuBN-4、AuBN-5和AuBN-6的光物理数据概述.

[0498]

发射体	介质 (T[K])	λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm^3 mol^{-1} cm^{-1}])	λ_{em} [nm] (τ_o[μs])	FWHM [nm]	Φ
AuBN-3(IPr)AuBN	THF (298)	290 (53.5), 317 (28.3), 360 (4.3), 378 (2.4), 484 (38.7)	511 (7.2)	31	0.83
	2 wt%在 PMMA 中 (298)		514 (5.8)	37	0.90
AuBN-4(PzIPr)AuBN	THF (298)	290 (47.5), 321 (48.4), 362 (9.72), 379 (5.8), 486 (46.7)	510 (6.5)	30	0.78
	2 wt%在 PMMA 中 (298)		514 (5.6)	37	0.87
AuBN-5(BzIPr)AuBNO	THF (298)	288 (58.1), 316 (38.1), 333 (16.1), 346 (5.6), 448 (27.3)	471 (27)	31	0.89
	2 wt%在 PMMA 中 (298)		473 (22.8)	37	0.84
AuBN-6 (PyIPr)AuBN	THF (298)	298 (52.1), 319 (35.4), 360 (4.81), 378 (2.3), 486 (44.1)	511 (7.3)	30	0.93
	2 wt%在 PMMA 中 (298)		514 (5.9)	37	0.88

[0499] 表4.基于BN、AuBN-1、AuBN-2、AuBN-3、AuBN-4和AuBN-6的OLED性能概述.

[0500]

发射体	λ_{EL}[a)] [nm]	FWHM[b)] [nm]	CIE[c)] [(x, y)]	L_{max}[e)] [cd m^{-2}]	CE[f)] [cd A^{-1}]	PE[g)] [lm W^{-1}]	EQE[h)] [%]	EQE 下降[i)] [%]
0.5 wt% **BN**	488	30	(0.12, 0.43)	34500	24.4/15.3 /7.51	30.6/10.7 /2.21	11.9/7.43 /3.65	37.6/69.3
1 wt% **BN**	489	30	(0.12, 0.45)	24500	28.5/16.2 /6.89	35.8/11.3 /1.95	13.6/7.75 /3.28	43.0/75.9

[0501]

2 wt% **BN**	490	31	(0.11, 0.46)	13800	9.79/6.81/3.53	12.3/3.56/0.88	4.59/3.19/1.66	30.5/63.8
BN (1 wt%)[i)]	488[i)]	29[i)]	(0.10, 0.42)[i)]	6930[i)]	43.2/-/-[i)]		21.6/5.3/-[i)]	75.4/-[i)]
0.5 wt% **AuBN-1**	511	40	(0.20, 0.69)	253000	86.1/84.4/69.7	118.2/94.6/49.8	24.8/24.3/20.1	2.0/18.9
1 wt% **AuBN-1**	514	40	(0.21, 0.69)	251000	83.3/81.4/69.1	109.2/92.5/49.3	23.6/23.0/19.5	2.5/17.4
2 wt% **AuBN-1**	517	41	(0.22, 0.69)	231000	80.1/77.6/67.3	103.2/81.2/41.6	21.9/21.2/18.4	3.2/15.9
0.5 wt% **AuBN-2**	506	32	(0.16, 0.69)	157000	71.9/61.1/41.1	-	24.7/21.0/14.1	14.9/42.9
1 wt% **AuBN-2**	508	34	(0.18, 0.70)	172000	85.2/76.2/52.9	-	28.3/25.2/17.6	10.9/37.8
2 wt% **AuBN-2**	510	34	(0.18, 0.70)	216000	97.1/89.9/70.4	-	30.3/28.1/22.2	7.3/26.7
4 wt% **AuBN-2**	513	34	(0.18, 0.70)	207000	82.7/82.0/72.3	-	24.8/24.6/21.7	0.8/12.5
0.5 wt% **AuBN-3**	509	35	(0.16, 0.66)	117000	74.0/62.0/42.1	-	24.0/20.2/13.6	15.8/43.3
1 wt% **AuBN-3**	509	35	(0.16, 0.67)	126000	73.8/69.1/46.2	-	23.3/21.9/14.6	6.0/37.3
2 wt% **AuBN-3**	511	35	(0.17, 0.69)	180000	72.2/67.2/56.2	-	21.8/20.4/17.0	6.4/22.0
1 wt% **AuBN-4**	511	38	(0.20, 0.65)	166000	75.8/71.3/49.8	-	23.5/22.2/15.4	5.5/34.5
2 wt% **AuBN-4**	513	38	(0.21, 0.67)	170000	79.3/74.3/54.1	-	23.8/22.2/16.2	6.7/31.9
4 wt% **AuBN-4**	515	39	(0.22, 0.67)	192000	82.8/79.7/59.8	-	24.0/23.1/17.2	3.8/28.3
1 wt% **AuBN-6**	512	37	(0.18, 0.69)	151000	93.5/69.3/56.7	-	27.6/20.5/16.6	25.7/36.2
2 wt% **AuBN-6**	516	38	(0.19, 0.70)	184000	96.1/83.9/69.4	-	27.3/23.8/19.7	12.8/27.8
4 wt% **AuBN-6**	517	39	(0.20, 0.70)	173000	94.5/83.0/71.2	-	26.2/23.9/19.7	8.7/24.8

[0502] [a)]EL波长;[b)]半峰全宽;[c)]国际照明委员会(CIE)坐标;[d)]最大亮度;[e)]在1000cd m^{-2}/在10000cd m^{-2}下的电流效率最大值;[f)]在1000cd m^{-2}/在10000cd m^{-2}下的功率效率最大值;[g)]在1000cd m^{-2}/在10000cd m^{-2}下的外量子效率最大值;[h)]在1000cd m^{-2}/在10000cd m^{-2}下的EQE下降;[i)]摘自参考文献5。

[0503] 基于AuBN-1和AuBN-2的器件比基于BN配体的那些显示出更好的性能,具有更好的亮度和效率。器件稳定性也显著增强,LT_{95}在100cd m^{-2}下扩展多于5倍。

[0504] 表5.掺杂有1wt％BN、AuBN-1、AuBN-2的OLED操作寿命比较.

[0505]

发射体	L_0[a)] [cd m^{-2}]	LT_{95}[b)] [小时]			LT_{70}[b)] [小时]			LT_{60}[b)] [小时]		
		在 L_0 下	在 1000 cd m^{-2} 下	在 100 cd m^{-2} 下	在 L_0 下	在 1000 cd m^{-2} 下	在 100 cd m^{-2} 下	在 L_0 下	在 1000 cd m^{-2} 下	在 100 cd m^{-2} 下
BN	1400	10.5	17.6	595	201	336	11400			
AuBN-1	18500	0.248	47.4	2990	2.94	561	35400	5.17	987	62300
AuBN-2	29000	0.117	50.2	3170	1.52	652	41100	2.82	1210	76300

[0506] a)初始亮度。b)通过使用公式$LT(L_1)=LT(L_0)\times(L_0/L_1)^n$估计亮度为1000cd m^{-2}和100cd m^{-2}下的$LT_{95}/LT_{70}/LT_{60}$,其中L_0是指初始亮度和L_1是指期望的亮度;通过LT_{60}相对于不同L_0的拟合得到n,其中BN、AuBN-1和AuBN-2的n分别=1.53、1.80和1.80。

[0507] 正如该非限制性系列的发射体所示,在保持高发射量子产率和颜色纯度的同时,Au(I)-NHC部分与BN的配位,如AuBN-1和AuBN-2中,由于系统间交叉和反向系统间交叉过程的显著加速所致,导致TADF在室温下的辐射寿命显著降低高达20倍,其中瞬时荧光消失或显著减弱。对于相同器件结构,基于AuBN-1或AuBN-2的气相沉积OLED在1000cd m^{-2}下的EQE、亮度和效率下降方面显示出更好的器件性能,分别获得高/低达26.1％、240,000cd m^{-2}和0.4％的值,即EQE和亮度分别高达26.1％和240,000cd m^{-2},而效率下降低达0.4％,比如含有AuBN-2的OLED。如上所述,基于AuBN-1和AuBN2的两者OLED均显示出更好的器件性能。更重要的是,在初步测试中,与BN相比较,这些金属辅助MR-TADF发射体的器件寿命延长多于5倍。

[0508] 化合物BN先前已有报道[5],而BNO为在本研究中新近制备。五种具有N-取代2,6-二异丙基苯基(DIPP)和/或2,4,6-三异丙基苯基(TIPP)的大体积NHC配体,即SIPr;IPr;BzIPr;PyIPr和PzIPr,在本研究中用作Au^I的辅助配体以分别生成AuBN-1;AuBN-3;AuBN-2和AuBN-5;AuBN-6;和AuBN-4。通过频那醇酯活化的BN(O)前体[12]与(NHC)AuCl配合物之间的偶联反应合成(NHC)AuBN(O)配合物并以高产率(81-87％)得到为淡黄色或黄色固体。所有这些新的Au^I MR-TADF配合物通过^1H NMR、^{13}C NMR、高分辨质谱、元素分析和单晶X射线衍射进行表征[13]。

[0509] 所有的(NHC)AuBN配合物(AuBN-1、AuBN-3、AuBN-2、AuBN-6和AuBN-4)和(BzIPr)AuBNO(AuBN-5)在$CDCl_3$中于176.0-178.7ppm下(相对于BN和BNO的133.2-134.0ppm)显示出特征性的去屏蔽^{13}C(Au-CBN(O))NMR信号,揭示出金(I)离子的强电子诱导效应。根据NHC配体的电子性质,^{13}C(Au-C_{NHC})的共振位于196.1-215.8ppm处。对于DMF中的循环伏安法(CV),配合物显示出对于(NHC)AuBN同系物E_{pc}或$E_{1/2}$从1.72-1.41V(相对于SCE)和对于(BzIPr)AuBNO(AuBN-5)为1.80V的不可逆/准可逆降低。对于所有配合物,观察到不可逆氧化波,其中E_{pa}为0.85-0.95V。通常,NHC配体的结构变化(除PzIPr之外,在AuBN-4配合物中)仅略微改变还原和氧化电位。由于Au^I配合物的氧化还原特性曲线类似于它们的有机对应物BN和BNO,氧化和还原两者均初步归因于以BN(O)为中心。总体而言,金(NHC)配位使BN(O)基HOMO

和LUMO能级稳定0.1-0.2eV。所有Au配合物显示出基本上线性几何形状,CBN(O)Au-C_{NHC}角度为173.40(9)°-177.70(8)°。C_{NHC}-Au和$C_{BN(O)}$-Au的距离相似,为2.015(5)Å-2.042(4) Å。NHC和BN(O)配体在(BzIPr)AuBN(AuBN-2)和(BzIPr)AuBNO(AuBN-5)中分别以59.3(4)°和53.6(1)°的二面角彼此扭曲。有趣的是,这种二面角可由卡宾配体调节。(PyIPr)AuBN(AuBN-6)显示出40.9(3)°的最小角度,而(SIPr)AuBN(AuBN-1)和(IPr)AuBN(AuBN-3)在正交配体排列的情况下显示出90°的最大角度。在热重分析中,所有配合物均显示出334-399℃的高分解温度(T_d,5%重量减轻),与BN(404℃)和BNO(341℃)母体的分解温度相当。

[0510] 如图11A和11B所示,在THF溶液(2×10^{-5}M)中测量了(BzIPr)AuBN和(BzIPr)AuBNO以及母体分子BN和BNO的紫外-可见(UV/Vis)吸收光谱和光致发光(PL)光谱。这些Au^I配合物在270-350nm处显示出摩尔吸收率(ε)为$1.6-5.8\times10^4M^{-1}cm^{-1}$的的强烈吸收,其源于位于BN(O)和NHC配体中的配体内π-π*跃迁(图11A和11B)。在400nm之外观察到一种特征性、强允许的($\varepsilon=2.7-4.7\times10^4M^{-1}$)结构吸收,这可归因于作为典型MR-TADF化合物的BN(O)核内HOMO→LUMO短程电荷转移跃迁(SRCT)[1-4]。由于SRCT激发仅涉及BN(O)框架内电子密度的重组,因此在不同极性的溶剂中,吸收带仅经历轻微的(负)溶剂致变色位移($\Delta\lambda_{abs}=7$nm)。与BN和BNO相比较,(BzIPr)AuBN和(BzIPr)AuBNO的^{1}SRCT带分别红移20nm和16nm,吸收率共降低25-30%,这表明Au^I配位后CT跃迁的振子强度降低。在S-和Se-掺杂的MR-TADF发射体也报道了类似的观察结果[7]。(BzIPr)AuBN(AuBN-2)和(BzIPr)AuBNO(AuBN-5)在脱气THF中的光致激发提供亮绿色($\lambda_{max}=511$nm)和蓝色($\lambda_{max}=471$nm)发射(图11A和11B),其特征为FWHM分别为30和31nm的窄非结构带和高绝对光致发光量子产率(PLQY)分别为0.86和0.89。其他(NHC)AuBN发射体的发射光谱与(BzIPr)AuBN(AuBN-2)接近相同。另一方面,BN和BNO在490和454nm处显示出蓝移发射,由(主要)瞬时和(次要)延迟荧光贡献的总PLQY分别为0.86和0.83。由于这些Au^I发射体的发射能量对于NHC身份几乎不变,并且其光谱特性曲线类似于它们的有机对应物BN和BNO,因此Au^I发射体的发射激发态为主要地以BN(O)为中心的^{1}SRCT。此外,在(BzIPr)AuBN(AuBN-2)和(BzIPr)AuBNO(AuBN-5)的发射和相应^{1}SRCT吸收带之间存在相当大的光谱重叠,导致23-25nm的小Stokes位移。这表明AuI-MR-TADF发射体的发射激发态中的结构重组为适度的。(BzIPr)AuBN(AuBN-2)和(BzIPr)AuBNO(AuBN-5)的稳态发射仅来自^{1}SRCT→S_0辐射跃迁,其单指数衰减,寿命分别为6.9和27.0μs。在纳秒时间分辨发射中无法检测到其他长寿命发射元件(即磷光)的痕迹。相比之下,BN(152.1μs)和BNO(257.8μs)的延迟荧光寿命明显延长了10-28倍。因此,很明显,Au(NHC)连接显著加速BN(O)发光原的延迟荧光,这给出$1.1-1.3\times10^5s^{-1}$的大TADF速率常数(k_{TADF}),同时保留MR-TADF发射体的高颜色纯度和PLQY的有利发射特性。

[0511] 为检查金配位对激发态动力学的影响,对选择的Au^I配合物,即(BzIPr)AuBN(AuBN-2)及其有机对应物BN在MeCN中进行飞秒瞬态吸收(fs-TA)和时间分辨荧光(fs-TRF)光谱学(图12A-12F)。以(BzIPr)AuBN为代表性实例,267nm处的脉冲激发产生初始fs-TA光谱(~1.3ps;图12A),其由于激发态吸收(ESA)所致而在450nm和700nm附近给出宽的正TA,在480nm处归因于^{1}SRCT带的基态漂白(GSB)的显著负特征,以及在500nm附近由于$S_1\rightarrow S_0$受激发射(SE)所致的负肩带[14]。(BzIPr)AuBN的光谱演变主要地发生在两个阶段:一个在前35ps(图12A)和另一个在其余3000ps内(图12B)。早期涉及模糊的ESA发展,这应该与从S_{1hot}到S_1激发态的振动冷却过程有关。在BN(图12D)和结构相似的t-DABNA分子[14]中类似地观察

到该过程,并初步归因于S1状态下BN部分的结构弛豫。对于(BzIPr)AuBN,在后期观察到550-750nm处的适度ESA生长(图12B),并且SE在500nm处的负TA坍塌,动力学与TRF衰减(τ=317ps;图12C和12F)一致。因此,观察到的第二阶段TA演变归因于S1群通过ISC向三重态流形的转移。类似的过程在BN中发生得缓慢得多(τ>3ns;图12E)。应当注意的是,(BzIPr)AuBN的GSB带的强度在ISC过程中仍然显著,而BN和BNO的GSB和SE两者在3ns时间窗口内均显著地降低。这表明(i)对于BN和BNO,由于ISC期间竞争性的S_1辐射和非辐射衰减所致而存在显著的基态恢复,以及(ii)Au^I发射体具有高得多的ISC效率。为定量评价Au配合物的ISC速率常数(k_{ISC})和量子产率(Φ_{ISC}),需要从其PF量子产率导出k_{S1}(S_1态k_r和k_{nr}的总和)。

[0512] (IPr)AuBN、(BzIPr)AuBN、(PyIPr)AuBN和(BzIPr)AuBNO,分别为AuBN-3、AuBN-2、AuBN-6和AuBN-5在MeCN中的PF量子产率确定为低至0.023-0.033,因为S_1激发态主要地被快速ISC耗尽,而BN和BNO的那些由于缓慢的ISC所致而在0.60-0.64之间的范围内。因此,如表6所概述,(NHC)AuBN配合物和(BzIPr)AuBNO的k_{ISC}估计为$3.0\text{-}3.2\times109s^{-1}$,是其有机对应物BN和BNO的约70-80倍高,$\Phi_{ISC}$接近统一(0.95-0.97)。这种$k_{ISC}$和$\Phi_{ISC}$值在所有报道的MR-TADF发射体中均为最高的。同时,(NHC)AuBN配合物和(BzIPr)AuBNO的k_{RISC}值与BN和BNO的那些相比较,大大地增加了约30-170倍,分别为$3.2\text{-}5.0\times10^6s^{-1}$和$1.1\times10^6s^{-1}$。

[0513] 表6.BN(0)和选择的Au^I发射体在MeCN中的激发态动力学参数.

[0514]

发射体	τ_{PF}[ps]	k_{S1}[a,b] [$\times10^7$ s^{-1}]	k_{ISC}[c] [$\times10^7$ s^{-1}]	Φ_{ISC}[d]	k_{RISC}[a,e] [$\times10^4$ s^{-1}]
BN	5600[f]	14	4.3	0.24	2.9
BNO	6300[f]	12	4.1	0.26	3.7
(IPr)AuBN	324[g]	11	300	0.96	330
(BzIPr)AuBN	317[g]	9.7[f]	310	0.97	500
(PyIPr)AuBN	303[g]	17[f]	310	0.95	320
(BzIPr)AuBNO	298[g]	15[f]	320	0.96	110

[0515] [a]Φ_{em}(总)$=\Phi_{PF}+\Phi_{DF}$;$k_{r(S1)}=\Phi_{PF}/\tau_{PF}$;$\Phi_{em}$(总)$=k_{r(S1)}/[k_{r(S1)}+k_{IC(S1)}]$。[b]$k_{S1}=k_{r(S1)}+k_{IC(S1)}$。[c]$k_{ISC}=1/\tau_{PF}-k_{S1}$。[d]$\Phi_{ISC}=k_{ISC}\tau_{PF}$。[e]$k_{RISC}=\Phi_{DF}/(k_{ISC}\tau_{PF}\tau_{DF}\Phi_{PF})$。[f]通过TCSPC测量。[g]通过fs-TRF测量。

[0516] 在RT下掺杂的PMMA薄膜(2wt%)中,(NHC)AuBN发射体和(BzIPr)AuBNO的发射分别从THF中的那些略微红移到513-515nm和473nm(表2-4)。通常,(NHC)AuBN配合物在PMMA膜中表现出更高的PLQY(0.87-0.92)和更短的发射寿命(5.5-5.9μs),而(BzIPr)AuBNO在PMMA中显示出略微降低的PLQY(0.84),发射寿命更短,为22.8μs。冷却至77K后,发射红移18-21nm,寿命显著延长至1400-3050μs;这种发射初步归因于来自^{3}SRCT态的磷光。基于RT和77K下的发射光谱,(NHC)AuBN发射体的^{1,3}SRCT态的ΔE_{ST}估计为0.08-0.09eV和(BzIPr)AuBNO为0.11eV,这与其相应母体BN(0.10eV)和BNO(0.16eV)的值相当或更小。测量了PMMA薄膜中Au^I发射体发射寿命的温度依赖性。由于Au发射体的系统间交叉速率比其S_1辐射和非辐射衰减速率快得多(即$k_{ISC}>>k_{S1}$;表2),并且三重态辐射寿命更长得多(如上所述,低温寿命应接

近辐射寿命),通过调用稳态近似,Au发射体的温度依赖性TADF速率常数可由方程(1)表示[15],其中b为与温度无关的常数和kB为玻尔兹曼常数,并且ΔE_{ST}可由阿伦尼乌斯曲线图的斜率($\ln(k_{TADF})$相对于1/T)确定。

[0517] $\ln(k_{TADF}) = \ln(b) - (\Delta E_{ST}/k_B) * 1/T$ (方程1)

[0518] 阿伦尼乌斯曲线图的线性拟合给出(NHC)AuBN配合物的ΔE_{ST}为0.15-0.16eV,和(BzIPr)AuBNO为0.19eV(图13A和13B)。这些值明显地大于(0.06-0.08eV)从如上所述的TADF(RT)和磷光(77K)光谱获得的那些。ΔE_{ST}的差异可能表明在介导^{1,3}SRCT相互转化以产生TADF中存在更高位中间T_2态。这种$S_1 \leftrightarrow T_2 \leftrightarrow T_1$ ISC/RISC通道的操作,经自旋振动机制,已被提出并在其他TADF和MR-TADF发射体中观察到[6,16-18]。

[0519] 已经选择(BzIPr)AuBN(AuBN-2)作为与BN进行比较的代表性实例。由于kISC和kRISC与S_1和T_1激发态之间的SOC矩阵元素成比例($k_{ISC}, k_{RISC} \propto \langle S_1|H_{SOC}|T_1\rangle^2$),因此两种分子的$S_1$和$T_1$激发态的几何形状均得到优化。根据TDDFT计算,(BzIPr)AuBN(AuBN-2)的S_1和T_1激发态与BN的相应激发态具有相同性质,两者激发态主要地源于HOMO→LUMO跃迁(>97%);HOMO和LUMO位于氮杂硼配体上,但是金(I)配合物在HOMO(1%)和LUMO(5%)中具有非常微小的Au贡献。已在相应优化的S_1和T_1激发态下计算了S_1和T_1激发态之间的SOC矩阵元素($S_1|H_{SOC}|T_1$)。对于(BzIPr)AuBN(AuBN-2),$\langle S_1|H_{SOC}|T_1\rangle = 1.67cm^{-1}$(在优化的$S_1$几何形状下)和$1.62cm^{-1}$(在优化的$T_1$几何形状下);对于BN,$\langle S_1|H_{SOC}|T_1\rangle$仅为$0.051cm^{-1}$,其小于(BzIPr)AuBN的1/30。正如也已表明的那样,经典MR-TADF发射体DABNA-1的ISC途径经逐步跃迁$S_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$而发生[16],还对BN计算了$S_1$和$T_2$激发态之间的SOC矩阵元素。发现$\langle S_1|H_{SOC}|T_2\rangle = 0.229cm^{-1}$,其仍然小于(BzIPr)AuBN的$\langle S_1|H_{SOC}|T_1\rangle$的1/7。这突出了$Au^I$参与MR-TADF发射体的重要性,该发射体通过增强SOC大大地加速k_{ISC}和k_{RISC}。

[0520] 为评价(NHC)AuBN发射体的EL性质,制造具有以下优化结构的多层OLED:ITO/HAT-CN(10nm)/FSFA(120nm)/FSF4A(5nm)/(NHC)AuBN:DMIC-Cz:DMIC-TRz(30nm)/ANT-BIZ(5nm)/ANT-BIZ:Liq(1:1,25nm)/Liq(2nm)/Al(100nm)。在本文中,1,4,5,8,9,11-六氮杂三亚苯基六腈(HAT-CN)用作空穴注入层;N-([1,1'-联苯]-2-基)-N-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-9,9'-螺双[芴]-2-胺(FSFA)用作空穴传输层;N-([1,1'-联苯]-2-基)-N-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-9,9'-螺双[芴]-4-胺(FSF4A)用作电子阻挡层;7,7-二甲基-5-苯基-2-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)-5,7-二氢茚并[2,1-b]咔唑(DMIC-Cz)和1,3-二氢-1,1-二甲基-3-(3-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-苯基)茚并[2,1-b]咔唑(DMIC-TRz)的混合物用作发射层(EML)中的共主体,重量比为1:1;重量比为1:1的纯的1-(4-(10-([1,1'-联苯]-4-基)蒽-9-基)苯基)-2-乙基-1H-苯并[d]咪唑(ANT-BIZ)和Liq的5nm厚的层用作EML和电子传输层(ETL)之间的缓冲层;在ETL和Al阴极之间插入2nm厚的Liq层以促进电子注入。DMIC-TRz和DMIC-Cz由于其均衡的电荷传输能力、与Au发射体的HOMO/LUMO能级匹配良好以及三重态上转换的高效率而选择作为主体[19]。

[0521] 为更好地评估(NHC)AuBN发射体的EL性能,还以相同的器件结构制造具有BN的OLED。关键器件性能数据如表4所概述。所有(NHC)AuBN基器件均显示出超纯绿色EL,峰值最大值在508-517nm,并且FWHM较小,为34-40nm(图14A),保留MR-TADF基器件的典型高颜色纯度特征。在这些器件中,1wt%(SIPr)AuBN掺杂(AuBN-1掺杂)OLED的CIE坐标为(0.21,0.69)和4wt%(BzIPr)AuBN掺杂

[0522] (AuBN-2掺杂)OLED为(0.18,0.70),接近美国国家电视制式委员会(National Television System Council)(NTSC)标准绿色发光的CIE坐标(0.21,0.71)。值得注意的是,这些Au基器件均显示出超过20%的高EQE(图14B和14C),并且(BzIPr)AuBN基(AuBN-2掺杂)器件(2wt%)的最大EQE达到30.3%,结合最大电流效率(CE)为97.1cd A^{-1}。此外,这些Au基器件显示出超过1×10^5cd m^{-2}极高的亮度,其中(SIPr)AuBN基器件(0.5wt%)在2.53×10^5cd m^{-2}达到顶峰。为了比较,BN基器件的最大CE和亮度(0.5-2wt%)要低得多,分别为13.6%,28.5cd A^{-1}和3.45×10^4cd m^{-2}。

[0523] 得益于(NHC)AuBN发射体缩短的三重态激子寿命(5-8μs)和合适的器件配置,Au基OLED表现出减小的效率下降;基于0.5wt%

[0524] (SIPr)AuBN(AuBN-1)、1wt%(IPr)AuBN(AuBN-3)、4wt%

[0525] (BzIPr)AuBN(AuBN-2)和4wt%(PzIPr)AuBN(AuBN-4)的OLED在1000cd m^{-2}下表现出效率下降分别为2.0%、6.0%、0.8%和3.8%,可能是由于抑制三重态-三重态湮灭和/或三重态极化子淬灭所致。据我们所知,在1000cd m^{-2}下的这些下降数据为所有报道的发射绿色MR-TADF器件中最低的。此外,对于掺杂有4wt%(BzIPr)AuBN的OLED,在10000cd m^{-2}下可保持21.7%的高EQE,这相当于12.5%的效率下降。另一方面,对于本研究中制造的BN基器件在1000cd m^{-2}下的效率下降为显著的(30.5-37.6%)。总体而言,当与文献[5]中报道的优化的BN基器件(表4)和本研究中制造的BN器件的性能相比较时,对于(NHC)AuBN器件在1000cd m^{-2}下的电流密度、EQE和效率下降数据一致地好得多。使用实验确定的加速因子为1.80,1wt%掺杂(SIPr)AuBN和(BzIPr)AuBN器件的操作器件寿命(LT_{60})在初始亮度为1000cd m^{-2}的情况下估计分别为987h和1210h。总体而言,对于Au^I MR-TADF基器件在实际亮度为1000cd m^{-2}下的出色器件性能数据和延长的操作寿命通过(NHC)AuBN发射体的ISC和RISC速率常数大大加速来加强,这是由于通过掺入Au^I离子带来的增强SOC所致。

[0526] 总而言之,已经开发出一类新的高效Au^I基MR-TADF发射体,其表现出高发射量子产率(约90%)和窄带发射(FWHM=30-37nm)。与母体有机对应物相比较,Au^I发射体获得大约两个数量级的更快ISC和RISC速率,这通过增强SOC来实现。这种对禁止自旋翻转过程的促进大大地提高TADF效率,并在所报道的MR-TADF发射体中给出创纪录的高的$1-2\times10^5s^{-1}$的k_{TADF}值和缩短的5-8μs的三重态激子寿命。值得注意的是,掺杂有(BzIPr)AuBN的超纯绿色OLED在1000cd m^{-2}的实际亮度下表现出高达30.3%的最大EQE和FWHM为34nm的窄带电致发光,以及0.8%的极低效率下降和1210h的长操作器件寿命(LT_{60})。我们认为,这种简单易行的金属配位策略促进三重态激子的捕获可扩展到MR-TADF发射体之外的各种TADF化合物,为开发实用的TADF OLED开辟一个新的维度。

[0527] 参考文献

[0528] [1]a)H.Hirai,K.Nakajima,S.Nakatsuka,K.Shiren,J.Ni,S.Nomura,T.Ikuta,T.Hatakeyama,Angew.Chem.Int.Ed.2015,54,13581-13585;

[0529] Angew.Chem.2015,127,13785-13789;b)T.Hatakeyama,K.Shiren,K.Nakajima,S.Nomura,S.Nakatsuka,K.Kinoshita,J.Ni,Y.Ono,T.Ikuta,Adv.Mater.2016,28,2777-2781.

[0530] [2]S.Madayanad Suresh,D.Hall,D.Beljonne,Y.Olivier,E.

[0531] Zysman-Colman,Adv.Funct.Mater.2020,30,1908677.

[0532] [3]a)M.Yang,I.S.Park,T.Yasuda,J.Am.Chem.Soc.2020,142,19468-19472;b)M.Yang,S.Shikita,H.Min,I.S.Park,H.Shibata,N.Amanokura,T.Yasuda,Angew.Chem.Int.Ed.2021,60,23142-23147;Angew.Chem.2021,133,23326-23331.

[0533] [4]a)H.Tanaka,S.Oda,G.Ricci,H.Gotoh,K.Tabata,R.Kawasumi,D.Beljonne,Y.Olivier,T.Hatakeyama,Angew.Chem.Int.Ed.2021,60,17910-17914;Angew.Chem.2021,133,18054-18058;b)X.Cai,J.Xue,C.Li,B.Liang,A.Ying,Y.Tan,S.Gong,Y.Wang,Angew.Chem.Int.Ed.2022,61,e202200337;Angew.Chem.2022,134,e202200337;c)Y.Zou,J.Hu,M.Yu,J.Miao,Z.Xie,Y.Qiu,X.Cao,C.Yang,Adv.Mater.2022,34,2201442.

[0534] [5]Y.Xu,Z.Cheng,Z.Li,B.Liang,J.Wang,J.Wei,Z.Zhang,Y.Wang,Adv.Opt.Mater.2020,8,1902142.

[0535] [6]Y.Kondo,K.Yoshiura,S.Kitera,H.Nishi,S.Oda,H.Gotoh,Y.Sasada,M.Yanai,T.Hatakeyama,Nat.Photonics 2019,13,678-682.

[0536] [7]a)I.S.Park,M.Yang,H.Shibata,N.Amanokura,T.Yasuda,Adv.Mater.2022,34,2107951;b)I.S.Park,H.Min,T.Yasuda,Angew.Chem.Int.Ed.2022,61,e202205684;Angew.Chem.2022,134,e202205684.

[0537] [8]M.Montalti,A.Credi,L.Prodi,M.T.Gandolfi,Handbook ofPhotochemistry,3rd ed.;CRC,Boca Raton,2006.

[0538] [9]a)H.-Y.Chao,W.Lu,Y.Li,M.C.W.Chan,C.-M.Che,K.-K.Cheung,N.Zhu,J.Am.Chem.Soc.2002,124,14696-14706;b)W.Lu,W.-M.Kwok,C.Ma,C.T.-L.Chan,M.-X.Zhu,C.-M.Che,J.Am.Chem.Soc.2011,133,14120-14135;c)C.Ma,C.T.-L.Chan,W.-M.Kwok,C.-M.Che,Chem.Sci.2012,3,1883-1892.

[0539] [10]R.Tang,S.Xu,T.-L.Lam,G.Cheng,L.Du,Q.Wan,J.Yang,F.-F.Hung,K.-H.Low,D.-L.Phillips,C.-M.Che,Angew.Chem.Int.Ed.2022,61,e202203982;Angew.Chem.2022,134,e202203982.

[0540] [11]L.Kuehn,A.F.Eichhorn,D.Schmidt,T.B.Marder,U.Radius,J.Organomet.Chem.2020,919,121249.

[0541] [12]D.Song,Y.Yu,L.Yue,D.Zhong,Y.Zhang,X.Yang,Y.Sun,G.Zhou,Z.Wu,J.Mater.Chem.C 2019,7,11953-11963.

[0542] [13]Y.Gao,Y.Wang,Z.Guo,Y.Wan,C.Li,B.Yang,W.Yang,X.Ma,J.Phys.Chem.B 2022,126,2729-2739.

[0543] [14]Deposition Numbers 2201832(for BNO),2201830(for(SIPr)AuBN),2201827(for(IPr)AuBNm),2201826(for(BzIPr)AuBN),2201828(for(PyIPr)AuBN),2201829(for(PzIPr)AuBN),and 2201831(for(BzIPr)AuBNO))contain the supplementary crystallographic data.Thesedata are provided free of charge by the joint Cambridge CrystallographicData Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structuresservice.

[0544] [15]Y.Tsuchiya,S.Diesing,F.Bencheikh,Y.Wada,P.L.dos Santos,H.Kaji,E.Zysman-Colman,I.D.W.Samuel,C.Adachi,J.Phys.Chem.A2021,125,8074-8089.

[0545] [16]K.Shizu,H.Kaji,Commun.Chem.2022,5,53.

[0546] [17]M.K.Etherington,J.Gibson,H.F.Higginbotham,T.J.Penfold,A.P.Monkman,Nat.Commun.2016,7,13680.

[0547] [18]N.Aizawa,Y.Harabuchi,S.Maeda,Y.-J.Pu,Nat.Commun.2022,11,3909.

[0548] [19]D.Fang,Y.Sun,Y.Chen,T.Fu,M.U.Ali,Y.He,J.Miao,C.Yan,H.Meng,Dyes Pigm.2020,173,107990.

[0549] 除非另外定义,否则本文中使用的所有技术和科学术语具有与公开的发明所属领域的技术人员通常理解的相同含义。本文中引用的出版物及其引用的材料具体地讲通过引用结合。进一步地,除非另外指明,否则使用表达“wt%”是指“wt/wt%”。

[0550] 本领域技术人员将认识到,或者能够使用不多于常规实验来确定本文所述发明的具体实施方案的许多等价物。这种等价物旨在由随附权利要求所涵盖。

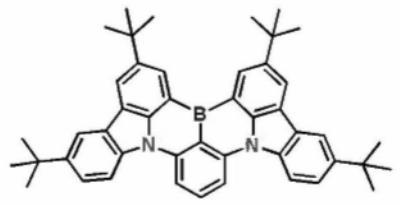


图1A

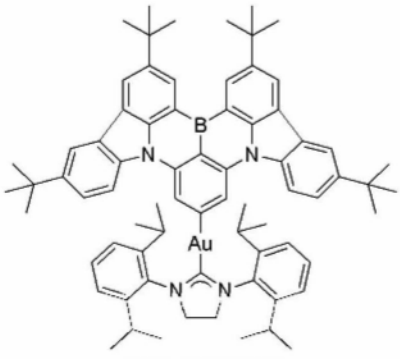


图1B

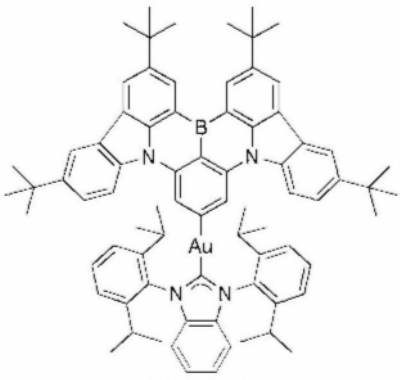


图1C

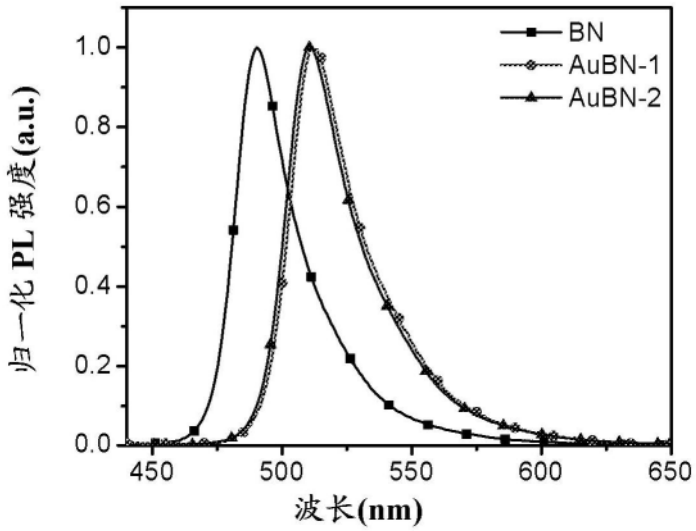

BN
AuBN-1
AuBN-2
归一化 PL 强度(a.u.)
波长(nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
450
500
550
600
650

图2A

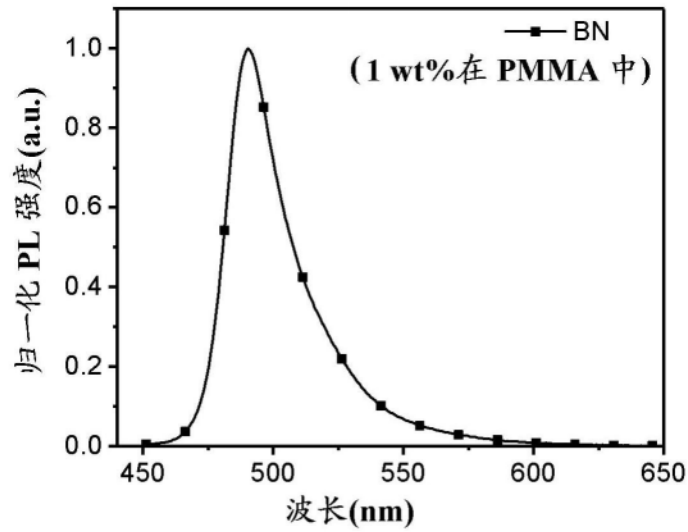

BN
(1 wt%在 PMMA 中)
归一化 PL 强度(a.u.)
波长(nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
450
500
550
600
650

图2B

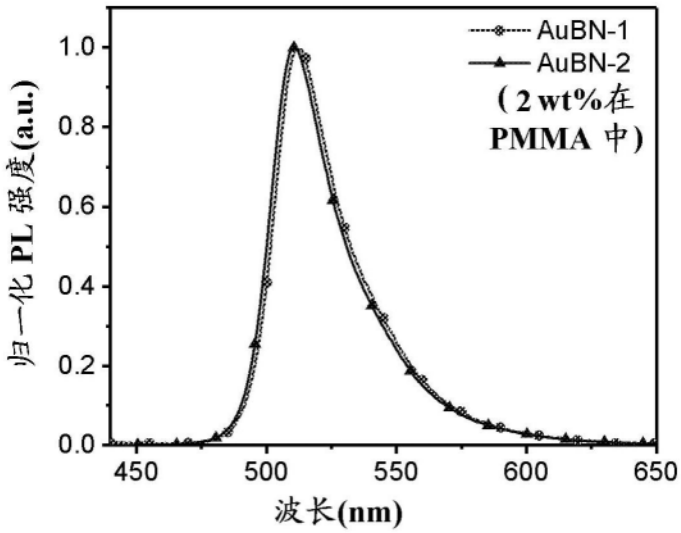

AuBN-1
AuBN-2
(2 wt%在
PMMA 中)
归一化 PL 强度(a.u.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
450
500
550
600
650
波长(nm)

图2C

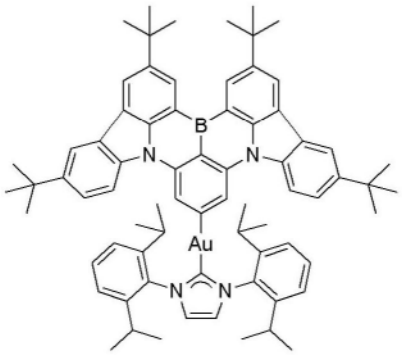

B
N
N
Au
N
N

图3A

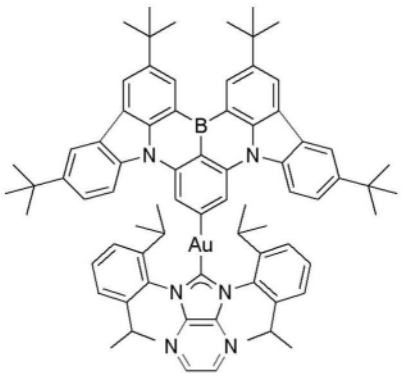

B
N
N
Au
N
N
N
N

图3B

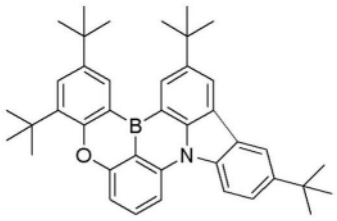

B
O
N

图3C

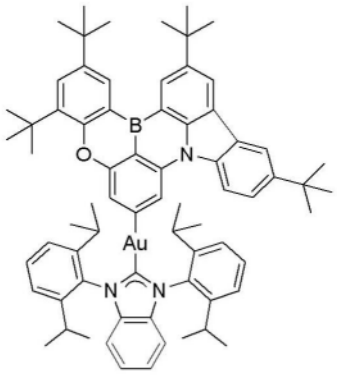

B
O
N
Au
N
N

图3D

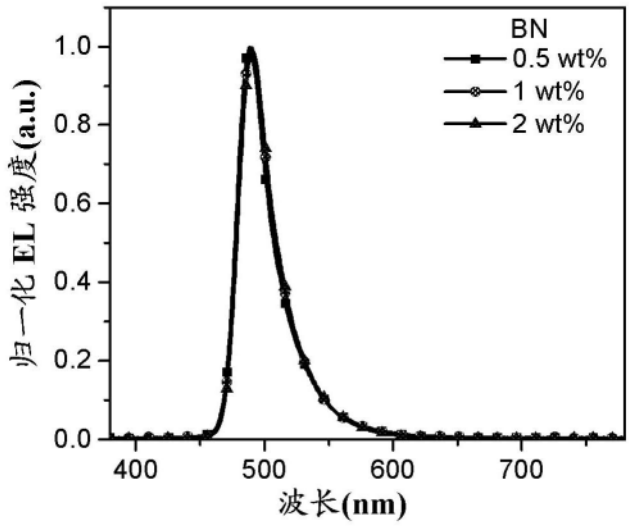

BN
0.5 wt%
1 wt%
2 wt%
归一化 EL 强度(a.u.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
700
波长(nm)

图4A

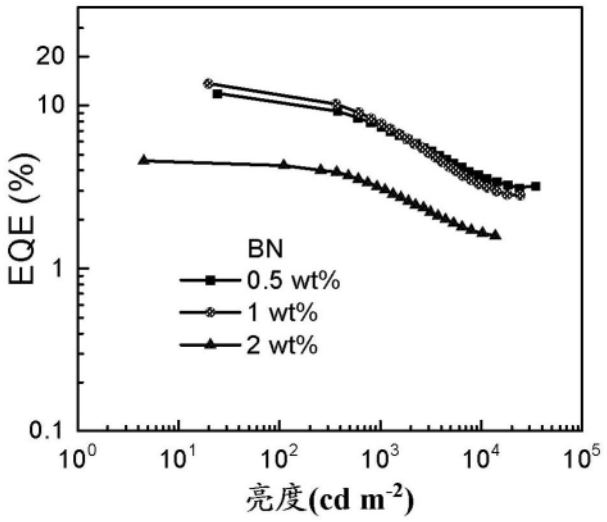

EQE (%)
20
10
1
0.1
BN
0.5 wt%
1 wt%
2 wt%
10^0 10^1 10^2 10^3 10^4 10^5
亮度(cd m^{-2})

图4B

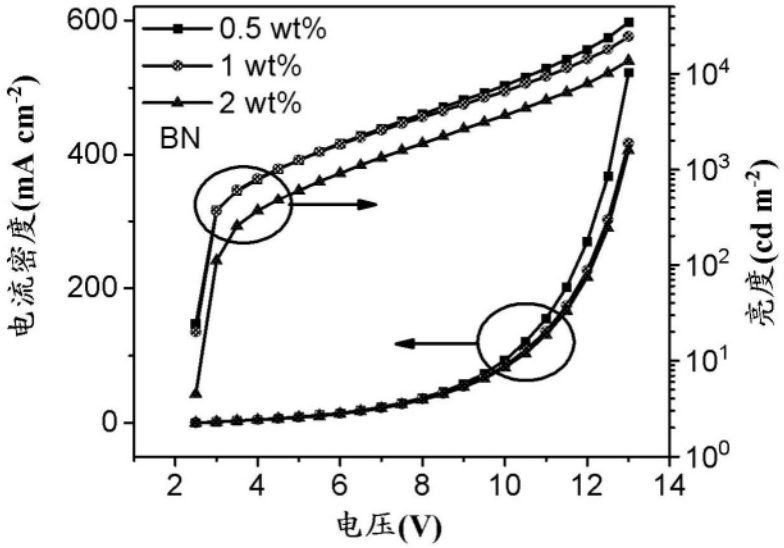

600
400
200
0
0.5 wt%
1 wt%
2 wt%
BN
电流密度(mA cm^{-2})
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
亮度(cd m^{-2})
2 4 6 8 10 12 14
电压(V)

图4C

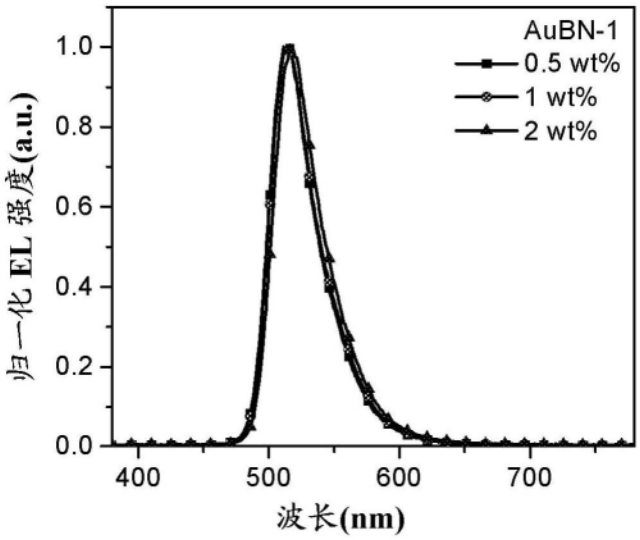

AuBN-1
0.5 wt%
1 wt%
2 wt%
归一化 EL 强度(a.u.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
700
波长(nm)

图5A

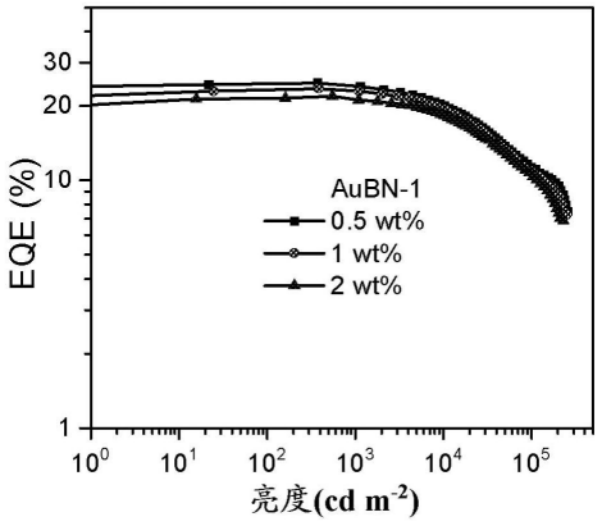

AuBN-1
0.5 wt%
1 wt%
2 wt%
EQE (%)
30
20
10
1
10^0
10^1
10^2
10^3
10^4
10^5
亮度(cd m^{-2})

图5B

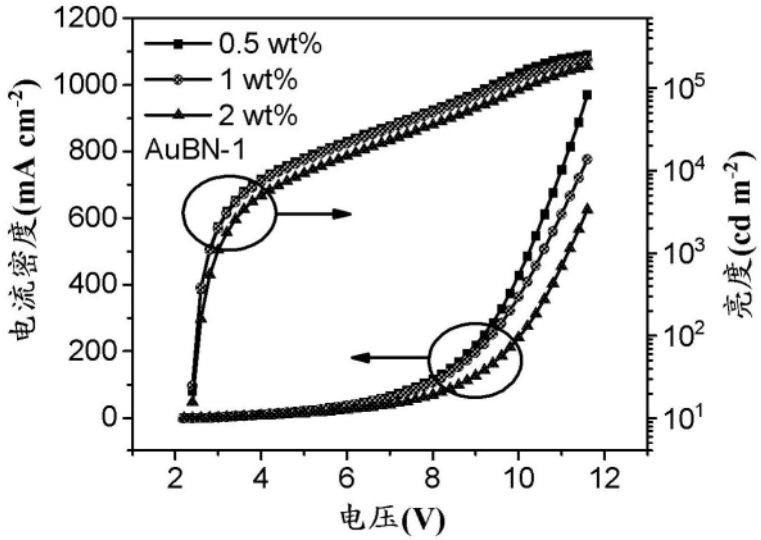

0.5 wt%
1 wt%
2 wt%
AuBN-1
电流密度(mA cm-2)
亮度(cd m-2)
电压(V)

图5C

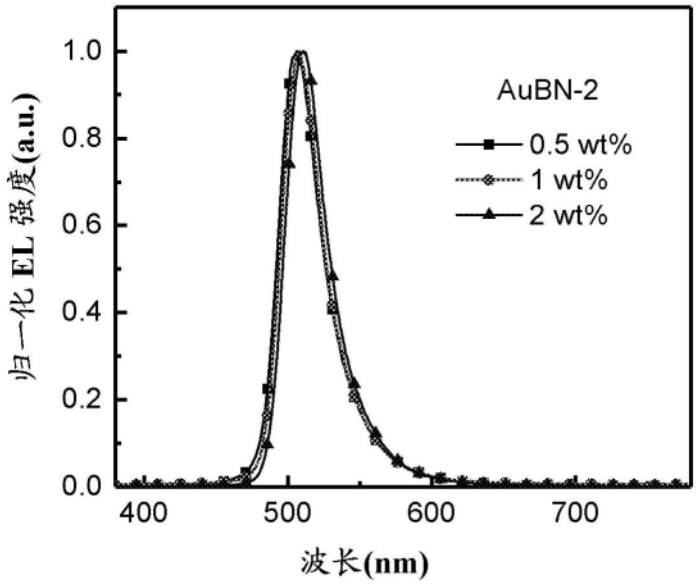

AuBN-2
0.5 wt%
1 wt%
2 wt%
归一化 EL 强度(a.u.)
波长(nm)

图6A

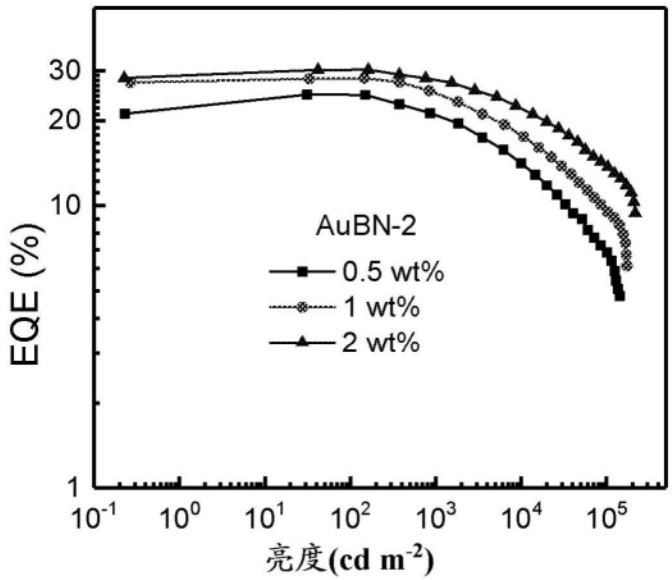

30
20
10
1
EQE (%)
AuBN-2
0.5 wt%
1 wt%
2 wt%
10-1
100
101
102
103
104
105
亮度(cd m-2)

图6B

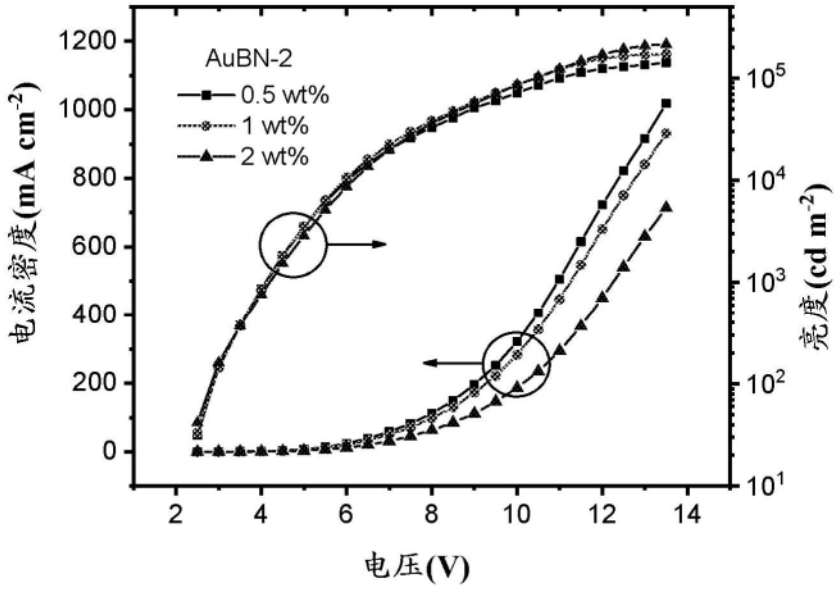

1200
1000
800
600
400
200
0
电流密度(mA cm-2)
AuBN-2
0.5 wt%
1 wt%
2 wt%
105
104
103
102
101
亮度(cd m-2)
2
4
6
8
10
12
14
电压(V)

图6C

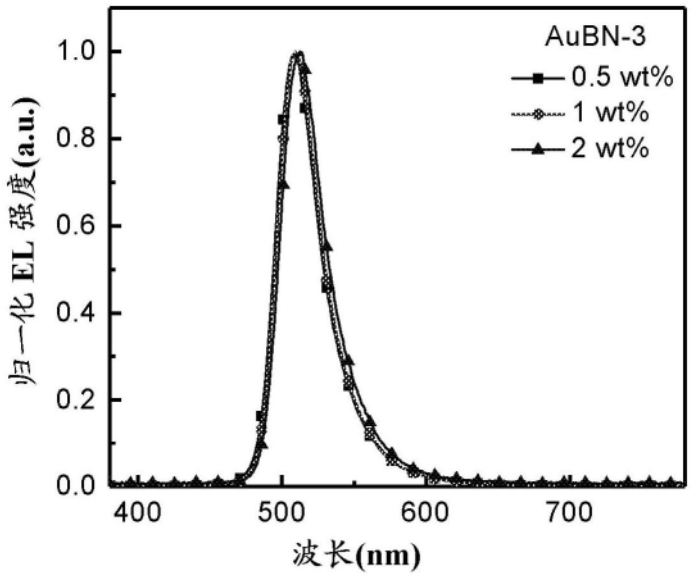

AuBN-3
0.5 wt%
1 wt%
2 wt%
归一化 EL 强度(a.u.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
700
波长(nm)

图7A

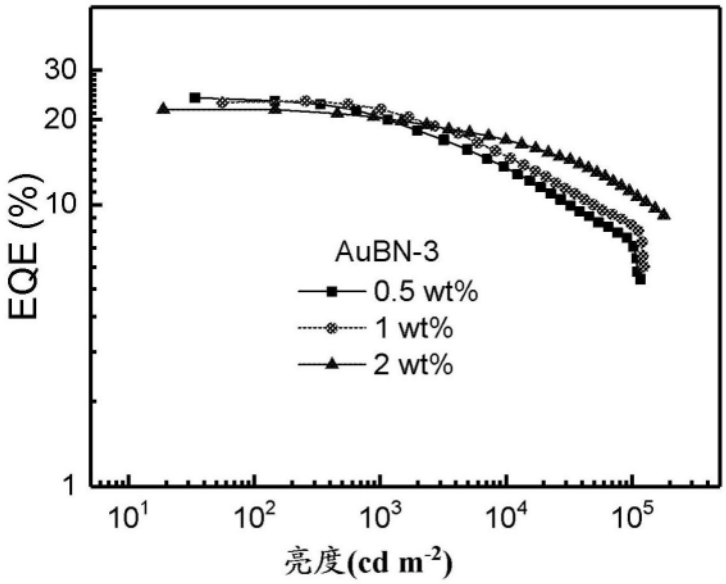

AuBN-3
0.5 wt%
1 wt%
2 wt%
EQE (%)
30
20
10
1
10^1
10^2
10^3
10^4
10^5
亮度(cd m^{-2})

图7B

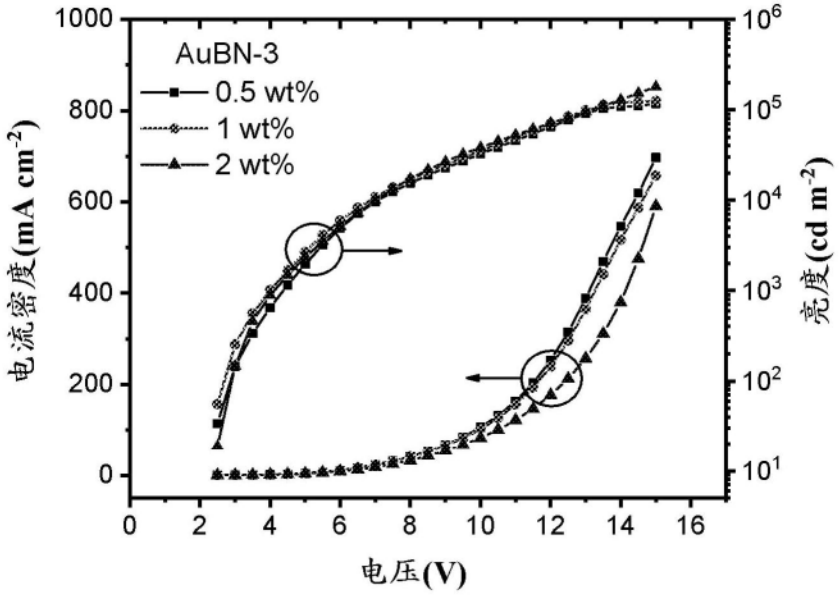

AuBN-3
0.5 wt%
1 wt%
2 wt%
电流密度(mA cm-2)
亮度(cd m-2)
电压(V)

图7C

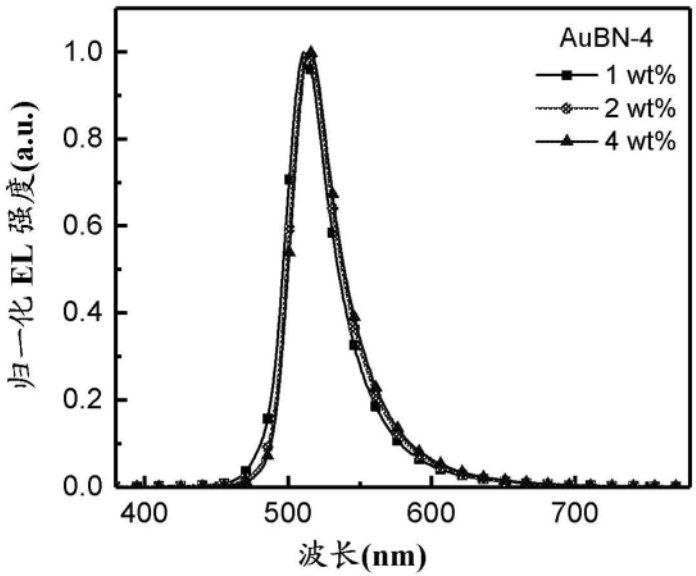

AuBN-4
1 wt%
2 wt%
4 wt%
归一化 EL 强度(a.u.)
波长(nm)

图8A

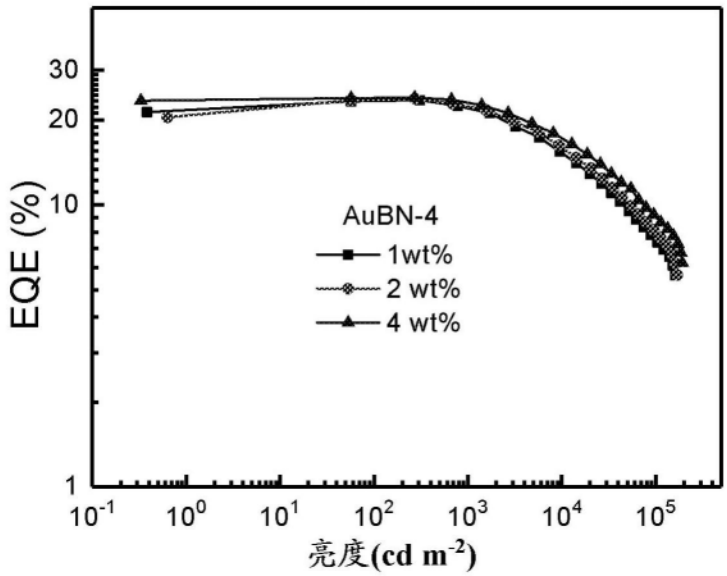

EQE (%)
30
20
10
1
AuBN-4
1wt%
2 wt%
4 wt%
10^{-1} 10^{0} 10^{1} 10^{2} 10^{3} 10^{4} 10^{5}
亮度(cd m^{-2})

图8B

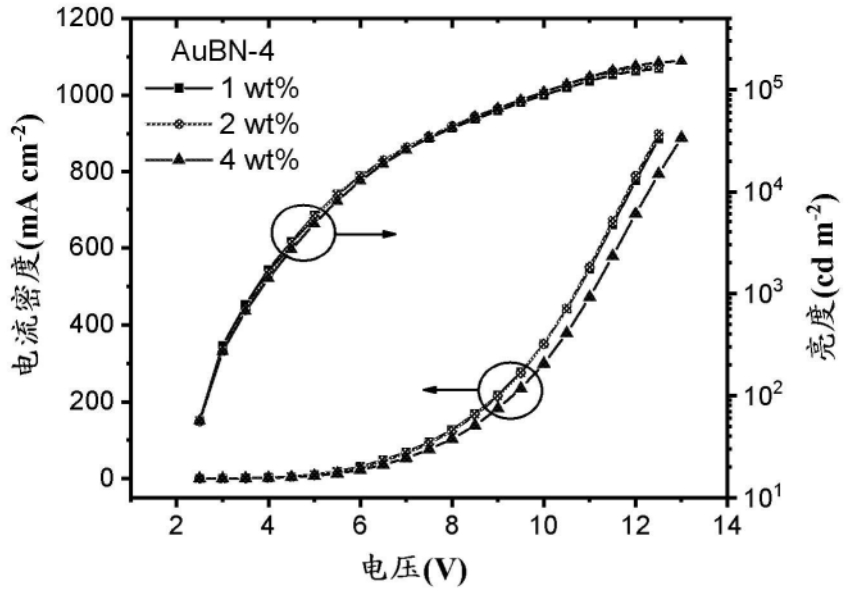

AuBN-4
1 wt%
2 wt%
4 wt%
电流密度(mA cm^{-2})
1200
1000
800
600
400
200
0
2 4 6 8 10 12 14
电压(V)
10^{5}
10^{4}
10^{3}
10^{2}
10^{1}
亮度(cd m^{-2})

图8C

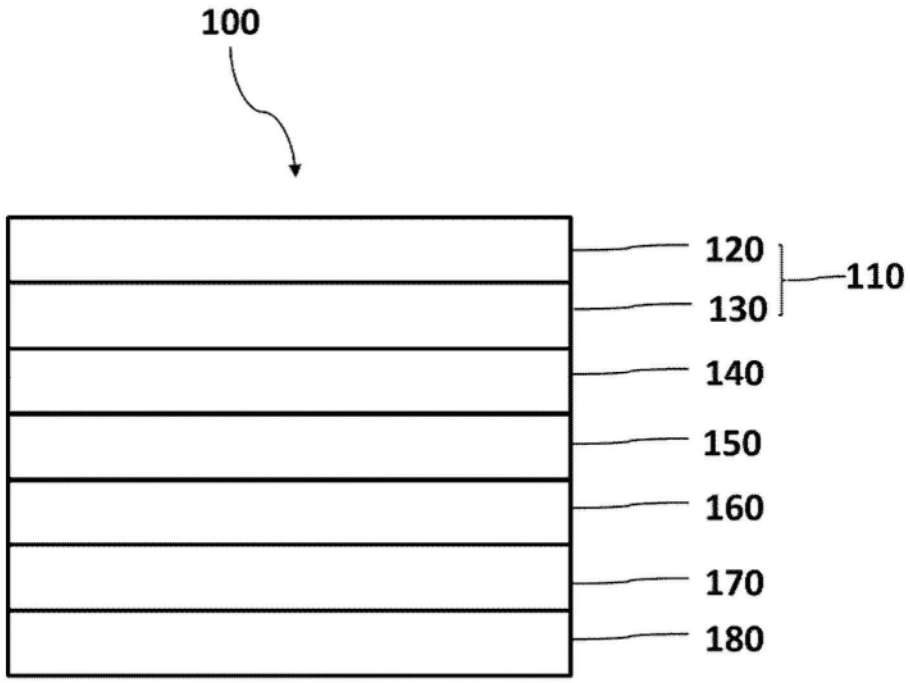


图9

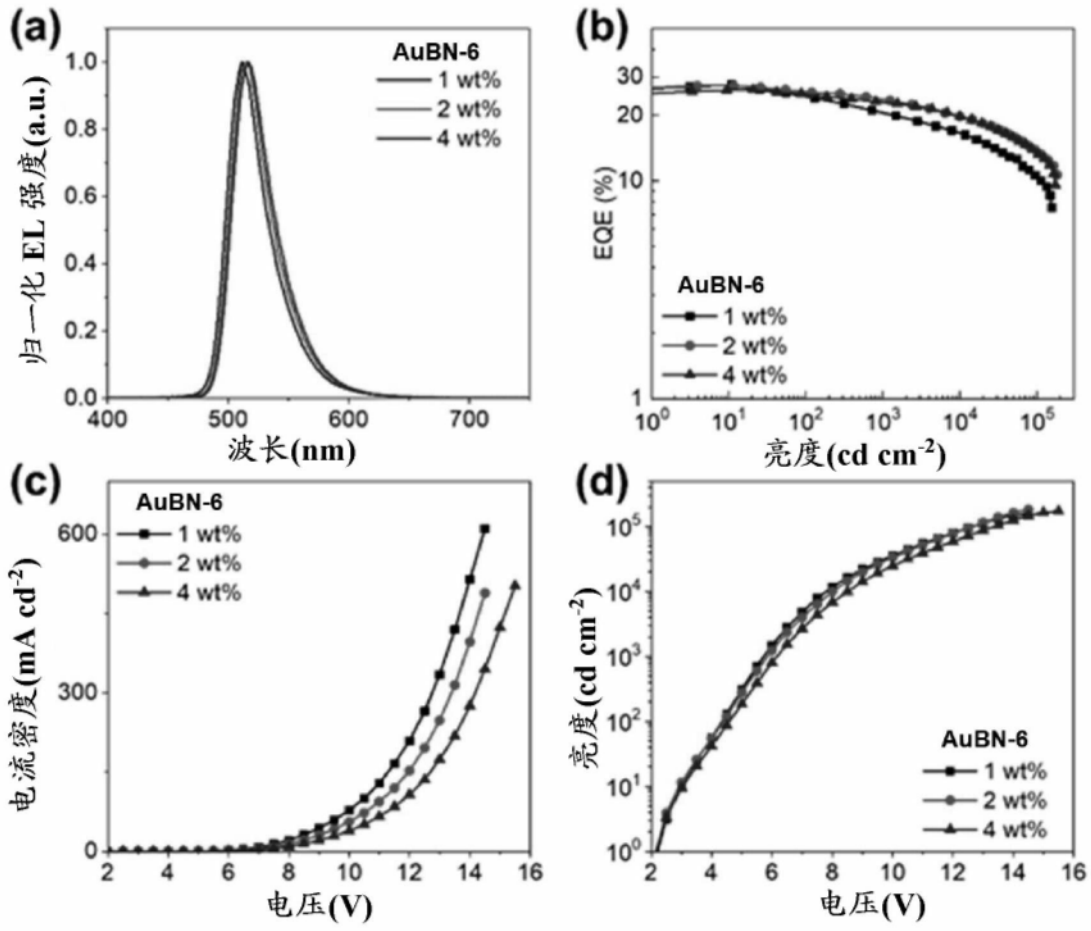

(a)
AuBN-6
1 wt%
2 wt%
4 wt%
归一化 EL 强度(a.u.)
波长(nm)
(b)
EQE (%)
AuBN-6
1 wt%
2 wt%
4 wt%
亮度(cd cm-2)
(c)
AuBN-6
1 wt%
2 wt%
4 wt%
电流密度(mA cd-2)
电压(V)
(d)
亮度(cd cm-2)
AuBN-6
1 wt%
2 wt%
4 wt%
电压(V)

图10A-10D

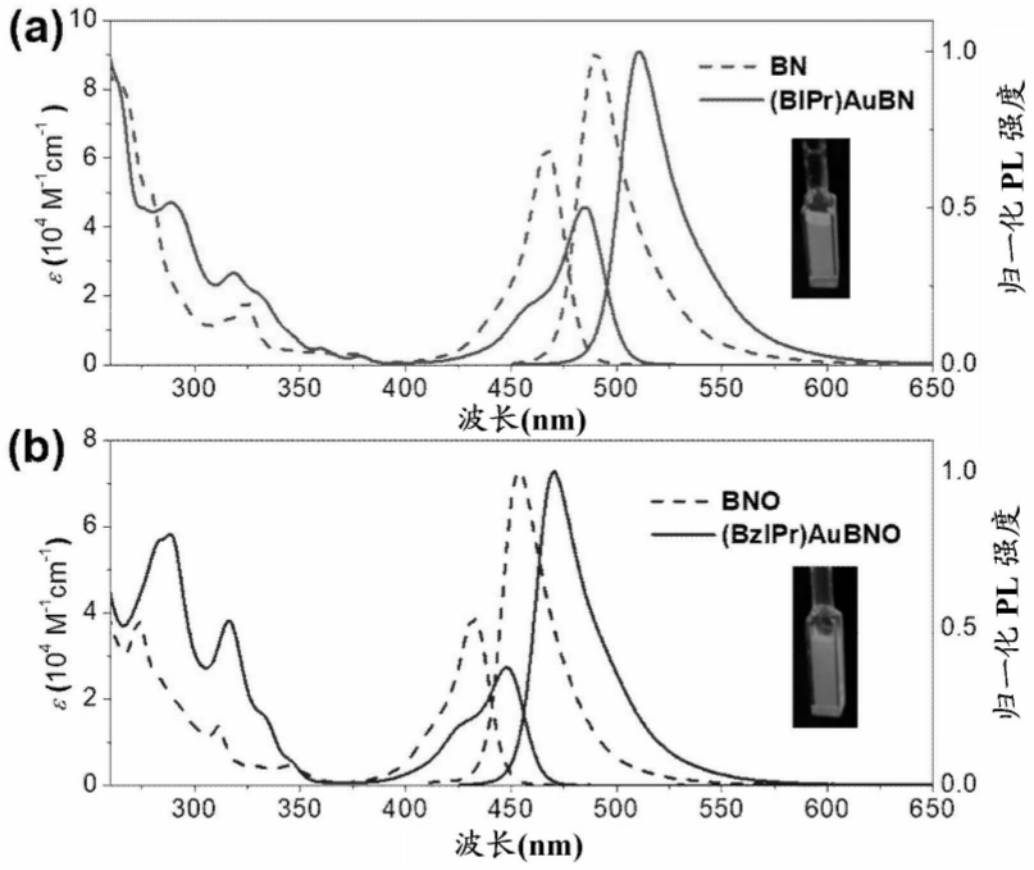

(a)
BN
(BIPr)AuBN
ε(10⁴ M⁻¹cm⁻¹)
归一化 PL 强度
波长(nm)
(b)
BNO
(BzIPr)AuBNO
ε(10⁴ M⁻¹cm⁻¹)
归一化 PL 强度
波长(nm)

图11A和11B

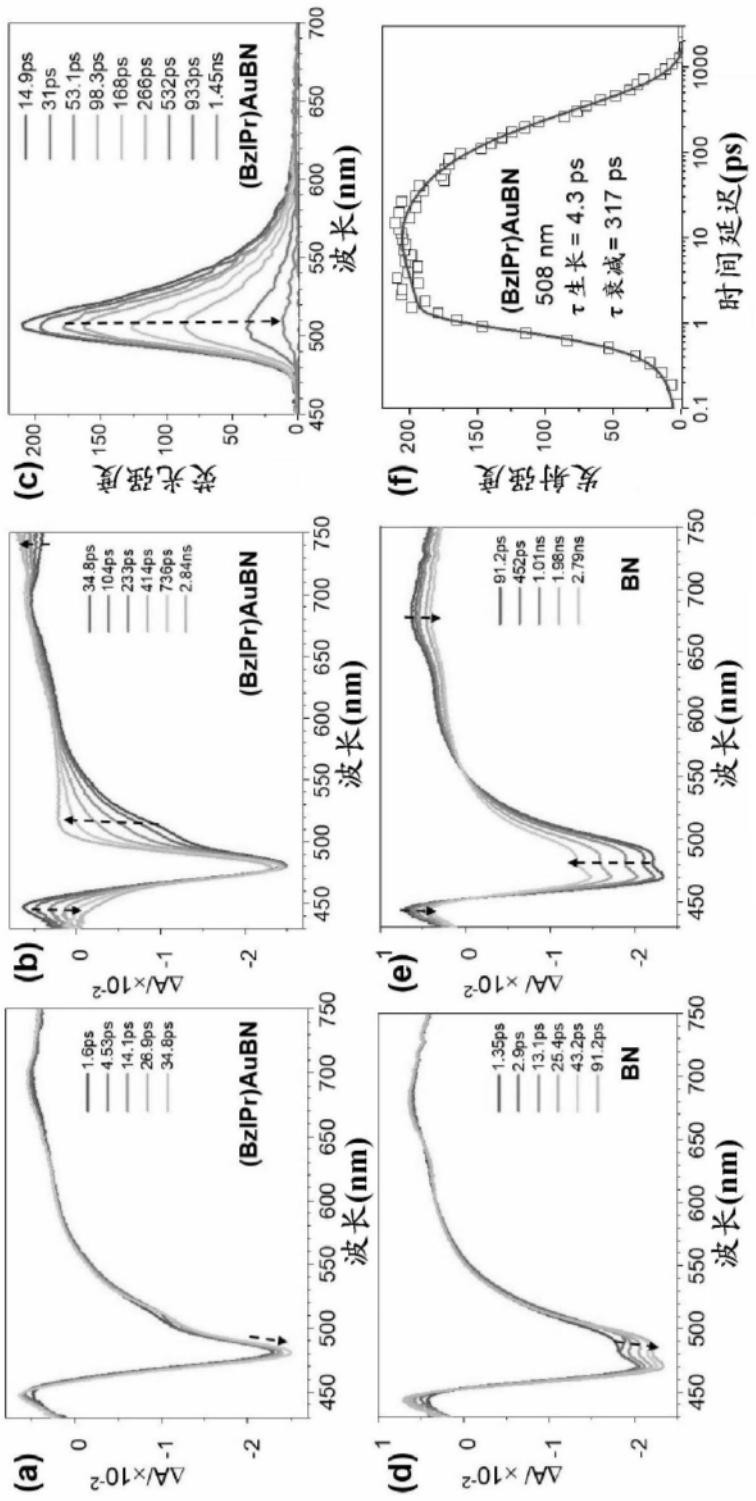

(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(BzIPr)AuBN
BN
1.6ps
4.53ps
14.1ps
26.9ps
34.8ps
34.8ps
104ps
233ps
414ps
736ps
2.84ns
14.9ps
31ps
53.1ps
98.3ps
168ps
266ps
532ps
933ps
1.45ns
1.35ps
2.9ps
13.1ps
25.4ps
43.2ps
91.2ps
91.2ps
452ps
1.01ns
1.98ns
2.79ns
508 nm
τ 生长 = 4.3 ps
τ 衰减 = 317 ps
ΔA/×10-2
波长(nm)
荧光强度
发射强度
时间延迟(ps)

图12A-12F

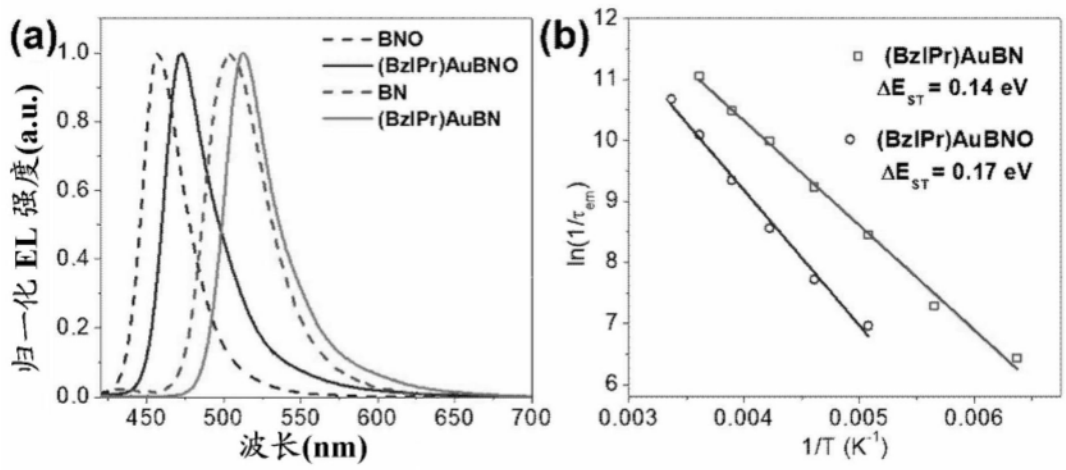

(a)
BNO
(BzlPr)AuBNO
BN
(BzlPr)AuBN
归一化 EL 强度(a.u.)
波长(nm)
(b)
(BzlPr)AuBN
ΔE_ST = 0.14 eV
(BzlPr)AuBNO
ΔE_ST = 0.17 eV
ln(1/τ_em)
1/T (K^-1)

图13A和13B

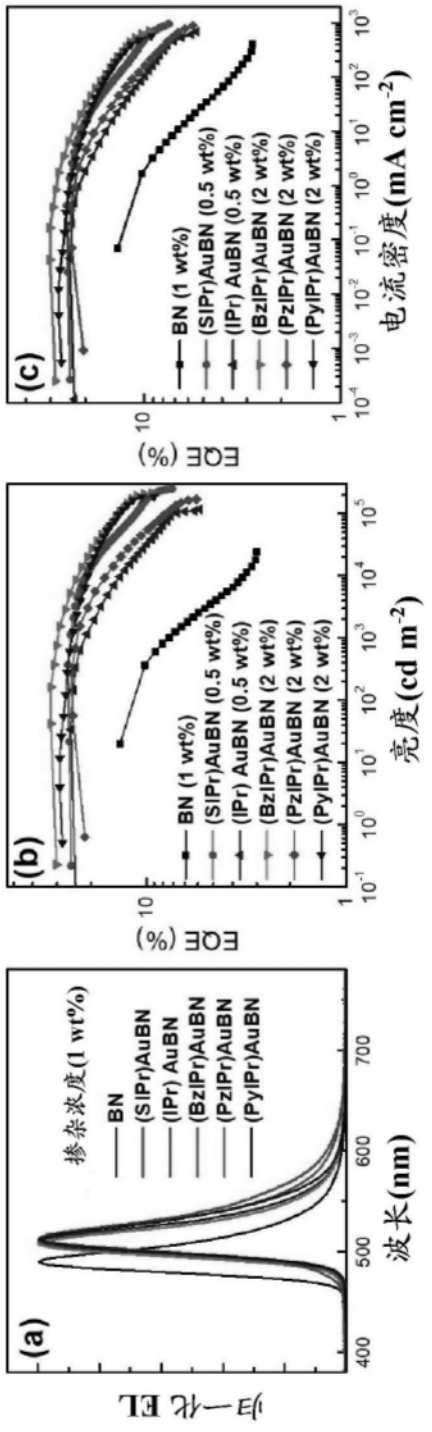


图14A、14B和14C