



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102695711 B

(45)授权公告日 2018.03.23

(21)申请号 201080059525.2

(22)申请日 2010.11.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102695711 A

(43)申请公布日 2012.09.26

(30)优先权数据

61/262,804 2009.11.19 US

61/301,362 2010.02.04 US

61/398,808 2010.07.01 US

61/402,989 2010.09.09 US

12/948,396 2010.11.17 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2012.06.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/057169 2010.11.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02011/063083 EN 2011.05.26

(73)专利权人 南加利福尼亚大学

地址 美国加利福尼亚

(72)发明人 M·汤普森 P·久罗维奇

V·克里洛娃

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 杨勇

(51)Int.Cl.

C07F 1/08(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1871322 A,2006.11.29,

JP 特开2007-297347 A,2007.11.15,

Xile Hu et al..Copper Complexes of

Nitrogen-Anchored Tripodal N-Heterocyclic
Carbene Ligands.《Journal of the American

Chemical Society》.2003,第125卷(第40期),

12237-12245.

(续)

审查员 罗囡囡

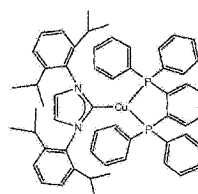
权利要求书4页 说明书72页 附图28页

(54)发明名称

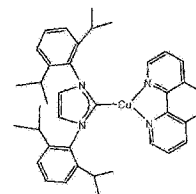
3配位铜(I)-卡宾配合物

(57)摘要

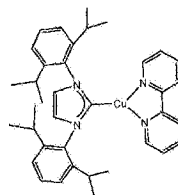
提供了新的磷光三方铜卡宾配合物。该配合物包含配位到三配位铜原子上的卡宾配体。该配合物可以用于有机发光器件中。特别是,该配合物尤其可用于照明应用所使用的OLEDs。



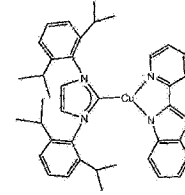
配合物1



配合物2



配合物3



配合物4

[接上页]

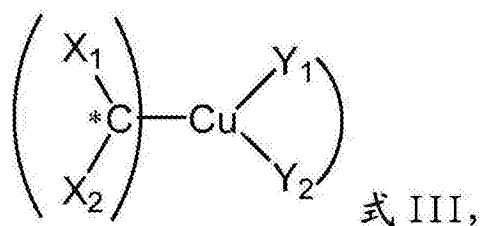
(56)对比文件

Jaesook Yun et al..A new alternative to Stryker's reagent in hydrosilylation: synthesis, structure, and reactivity of a well-defined carbene-copper(II) acetate complex.《Chemical Communications》.2005,

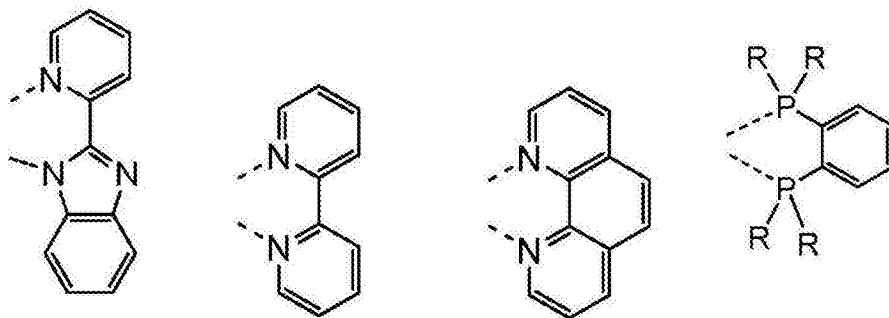
5181-5183.

Alexandre Welle et al..A Three-Component Tandem Reductive Aldol Reaction Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene-Copper Complexes.《Organic Letters》.2006, 第8卷(第26期),6059-6062.

1. 磷光配合物, 该配合物包含配位到三配位铜原子上的卡宾配体, 其中该配合物具有下式:



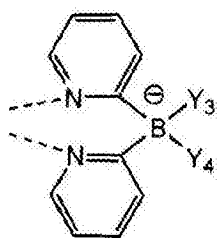
其中 Y_1 - Y_2 选自:



其中R各自独立地选自氢、芳基和杂芳基; 并且

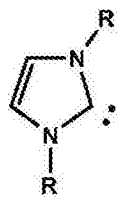
其中每个环进一步被选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基的取代基取代;

或者其中 Y_1 - Y_2 表示:



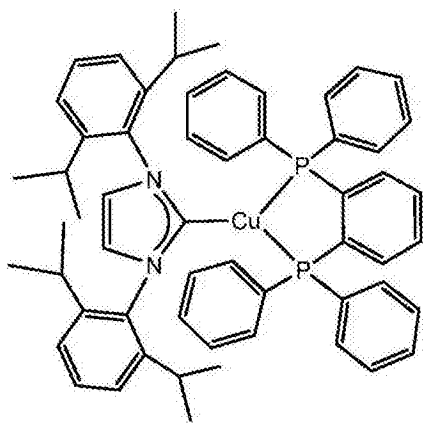
其中 Y_3 和 Y_4 独立地选自氢和烷基,

其中卡宾配体是:

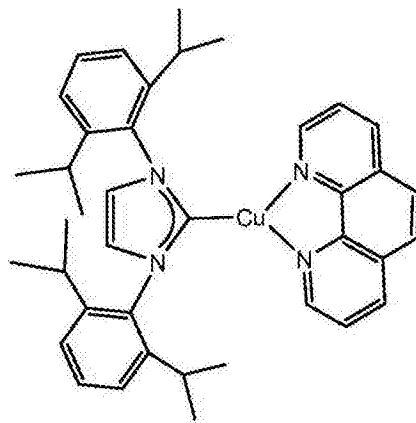


其中R各自独立地选自芳基和杂芳基。

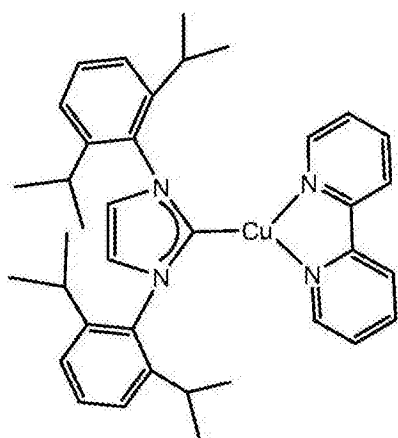
2. 权利要求1的配合物, 其中该配合物选自:



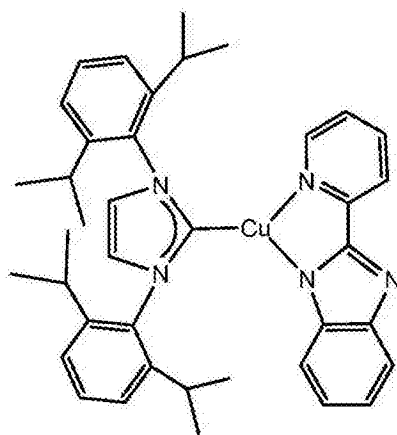
配合物 1



配合物 2

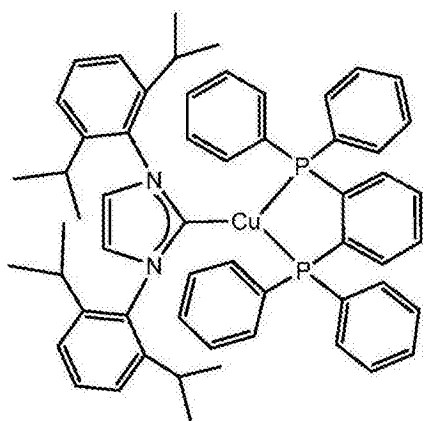


配合物 3

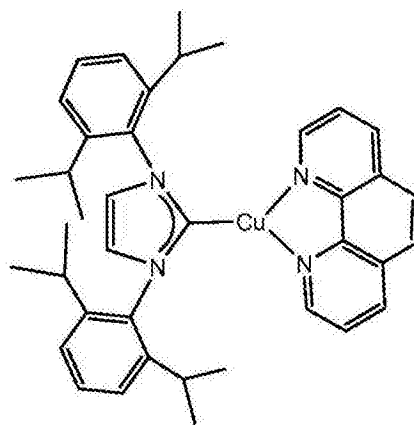


配合物 4

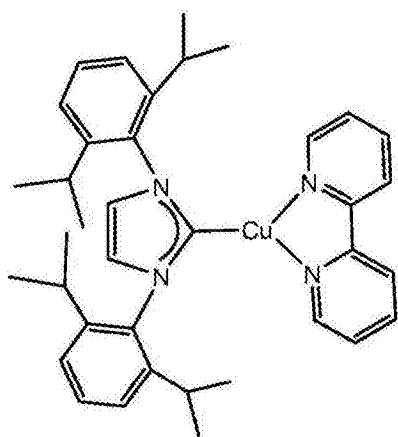
3. 选自下组的磷光配合物:



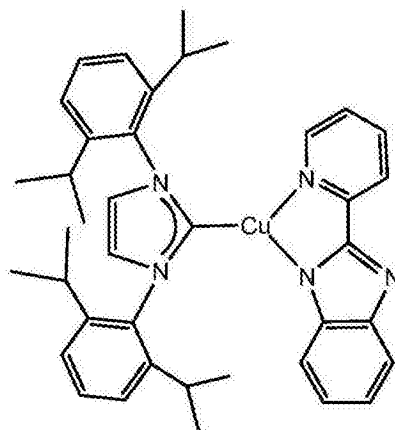
配合物 1



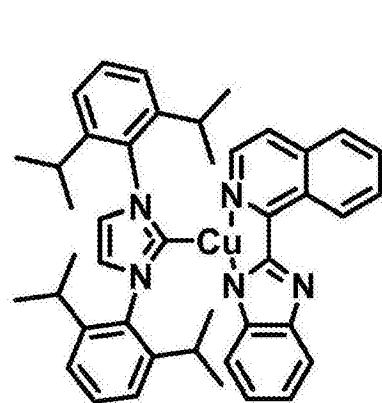
配合物 2



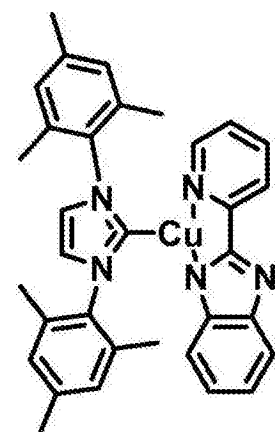
配合物 3



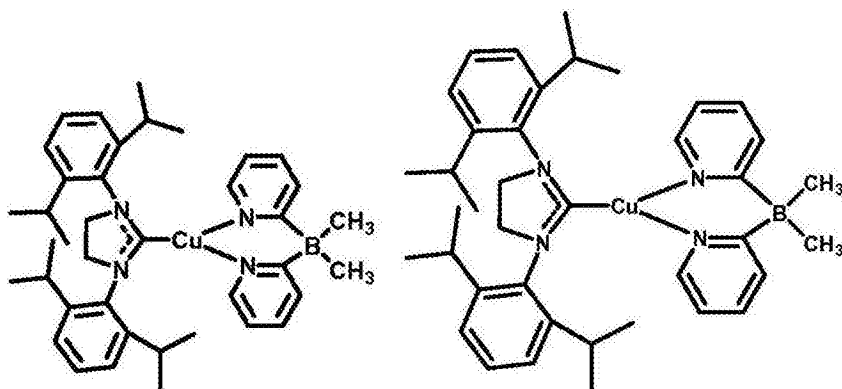
配合物 4



配合物 5



配合物 6



配合物 7

配合物 8

4. 第一器件,其包含有机发光器件,该有机发光器件进一步包含:
阳极;
阴极;和
位于该阳极和该阴极之间的有机层,该有机层进一步包含权利要求1-3中任一项所述的磷光配合物。
5. 权利要求4的器件,其中该第一器件为消费产品。
6. 权利要求4的器件,其中该第一器件为有机发光器件。

3配位铜(I)-卡宾配合物

[0001] 本申请要求2009年11月19日提交的美国临时申请No.61/262,804、2010年2月4日提交的美国临时申请No.61/301,362、2010年7月1日提交的美国临时申请No.61/398,808以及2010年9月9日提交的美国临时申请No.61/402,989的优先权,其公开内容通过引用全部明确地纳入本文中。

[0002] 要求保护的发明由联合的大学-公司研究协议的一个或多个下列参与方做出,代表其做出,和/或与其相关地做出:密歇根大学董事会、普林斯顿大学、南加利福尼亚大学和通用显示公司。该协议在要求保护的发明的做出之日和其之前有效,并且要求保护的发明作为在该协议范围内进行的结果而做出。

技术领域

[0003] 本发明涉及磷光铜配合物,以及它们在有机发光器件(OLEDs)中的用途。更特别地,本发明涉及磷光配合物以及含有这样的配合物的器件,所述磷光配合物包含配位到三配位铜原子上的卡宾配体。

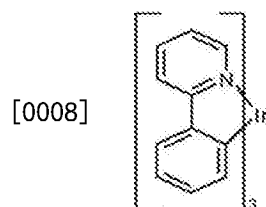
背景技术

[0004] 由于很多原因,利用有机材料的光电器件变得越来越受欢迎。用于制备这样的器件的很多材料比较廉价,因此有机光电器件在相对于无机器件的成本优势方面具有潜力。此外,有机材料的固有特性,例如它们的柔性,可以使得它们良好地适用于特定应用,例如在柔性基片上制造。有机光电器件的实例包括有机发光器件(OLEDs)、有机光电晶体管、有机光伏电池和有机光电探测器。对于OLEDs,有机材料可以具有优于常规材料的性能。例如,有机发光层发射的波长通常可以容易地用合适的掺杂剂进行调整。

[0005] OLEDs利用当跨器件施加电压时发光的有机薄膜。OLEDs正在成为在诸如平板显示、照明和背光的应用中越来越有利的技术。多种OLED材料和构造记载于美国专利No.5,844,363、6,303,238和5,707,745中,它们全部通过引用纳入本文。

[0006] 发磷光分子的一种应用是全色显示器。这样的显示器的工业标准要求适于发射称为“饱和”色彩的特定色彩的像素。特别是,这些标准要求饱和的红、绿和蓝色像素。色彩可以使用CIE坐标度量,它是现有技术中公知的。

[0007] 发绿光分子的一个实例是三(2-苯基吡啶)铱,它记为Ir(ppy)₃,具有式I的结构:



[0009] 在本文的该图以及后面的图中,我们将从氮到金属(此处为Ir)的配位键表示为直线。

[0010] 本文中使用的术语“有机”包括可以用于制备有机光电器件的聚合物材料和小分子有机材料。“小分子”指的是非聚合物的任何有机材料,并且“小分子”实际上可以相当大。

在某些情况下小分子可以包含重复单元。例如,使用长链烷基作为取代基并不会将该分子排除在“小分子”类别之外。小分子也可以纳入聚合物中,例如作为聚合物主链的侧挂基团或者作为主链的一部分。小分子也可以充当树枝状化合物的核心结构部分,该化合物包括一系列构建在核心结构部分上的化学壳。树枝状化合物的核心结构部分可以是荧光或磷光小分子发光体。树枝状化合物可以是“小分子”,并且据信目前在OLEDs领域使用的所有树枝状化合物都是小分子。

[0011] 本文中使用的“顶部”指的是离基片最远,而“底部”指的是离基片最近。在将第一层描述为“位于第二层上”的情况下,第一层距离基片更远。在第一层和第二层之间可以存在其它层,除非明确指出第一层与第二层“接触”。例如,可以将阴极描述为“位于阳极上”,即使其间存在多种有机层。

[0012] 本文中使用的“可溶液处理”指的是能够以溶液或悬浮液形式在液体介质中溶解、分散或输送和/或从液体介质中沉积。

[0013] 当认为配体直接有助于发光材料的光活性性质时,可以将该配体称为“光活性”的。当认为配体不有助于发光材料的光活性性质时,可以将该配体称为“辅助”的,尽管辅助配体可以改变光活性配体的性质。

[0014] 如本文中所使用,并且如本领域技术人员通常所理解,第一“最高已占分子轨道”(HOMO)或“最低未占分子轨道”(LUMO)能级“大于”或“高于”第二HOMO或LUMO能级,如果该第一能级更接近于真空能级。由于电离势(IP)作为相对于真空能级的负能量进行测量,因此更高的HOMO能级对应于具有更小的绝对值的IP(负性较低的IP)。类似地,更高的LUMO能级对应于具有更小的绝对值的电子亲和性(EA)(负性较低的EA)。在常规的能级图上,真空能级位于顶部,材料的LUMO能级高于相同材料的HOMO能级。与“较低”的HOMO或LUMO能级相比,“较高”的HOMO或LUMO能级显得更接近该图的顶部。

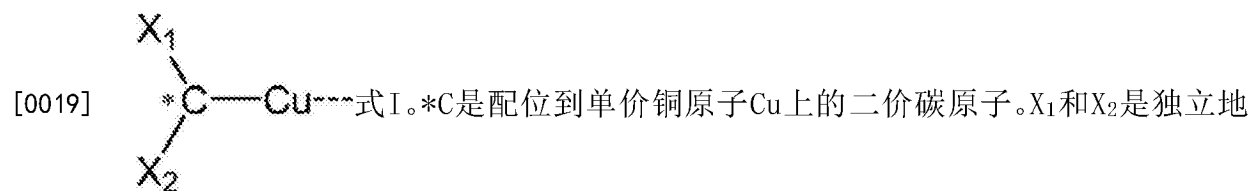
[0015] 如本文中所使用,并且如本领域技术人员通常所理解,第一功函数“大于”或“高于”第二功函数,如果该第一功函数具有更高的绝对值。因为功函数通常作为相对于真空能级的负数进行测量,这意味着“更高”的功函数更负。在常规的能级图上,真空能级位于顶部,“较高”的功函数表示为沿向下的方向更远离真空能级。因而,HOMO和LUMO能级的定义采用与功函数不同的惯例。

[0016] 关于OLEDs以及上述定义的更多细节,可以见美国专利No.7,279,704,其全部内容通过引用纳入本文。

发明内容

[0017] 提供了新的磷光配合物,该配合物包含配位到三配位铜原子上的卡宾配体。

[0018] 一方面,该卡宾配体具有下式:



选自烷基、胺、膦、杂烷基、芳基和杂芳基的取代基。X₁和X₂可以被进一步取代,并且X₁和X₂任选地连接以形成环。一方面,卡宾配体是单齿的。优选地,X₁和X₂各自独立地与*C形成键。在*

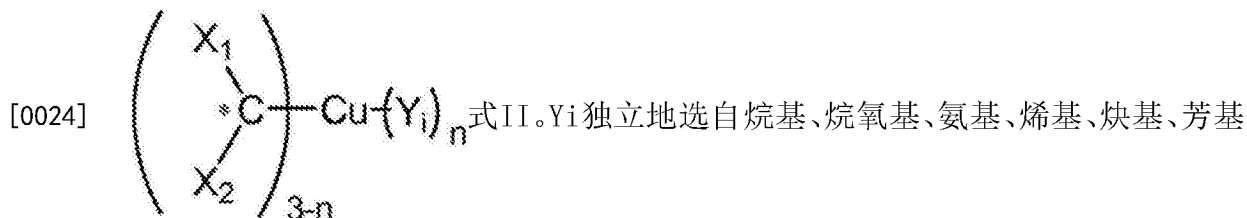
C和取代基X₁中的原子X'₁之间形成第一个键,在*C和取代基X₂中的原子X'₂之间形成第二个键。X'₁和X'₂独立地选自C、N、O、S和P。

[0020] 另一方面,卡宾配体是单齿的。

[0021] 一方面,X₁和X₂不结合成环。另一方面,X₁和X₂结合以形成环。

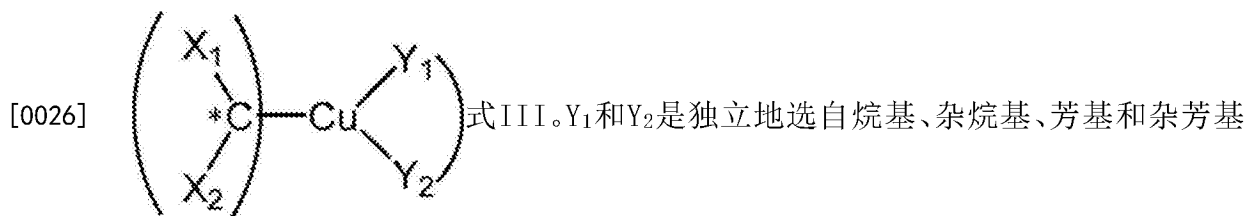
[0022] 一方面,该铜配合物是中性的。另一方面,该铜配合物是带电的。

[0023] 一方面,该配合物具有下式:



烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。Y_i是单齿配体或双齿配体。n为1或2。优选地,n为2。

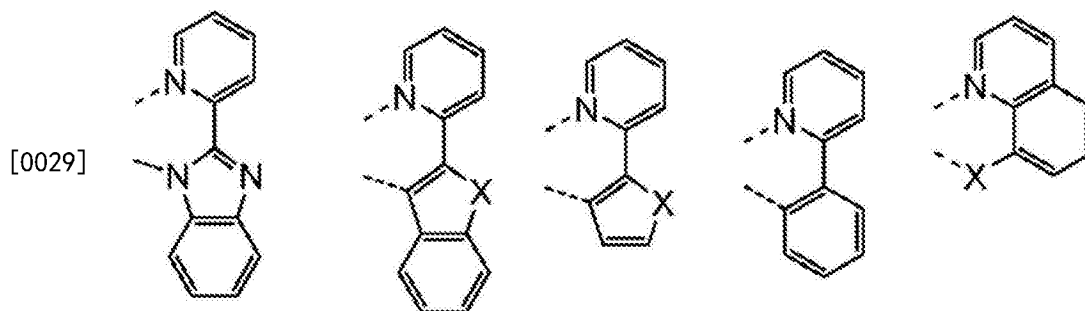
[0025] 另一方面,该配合物具有下式:



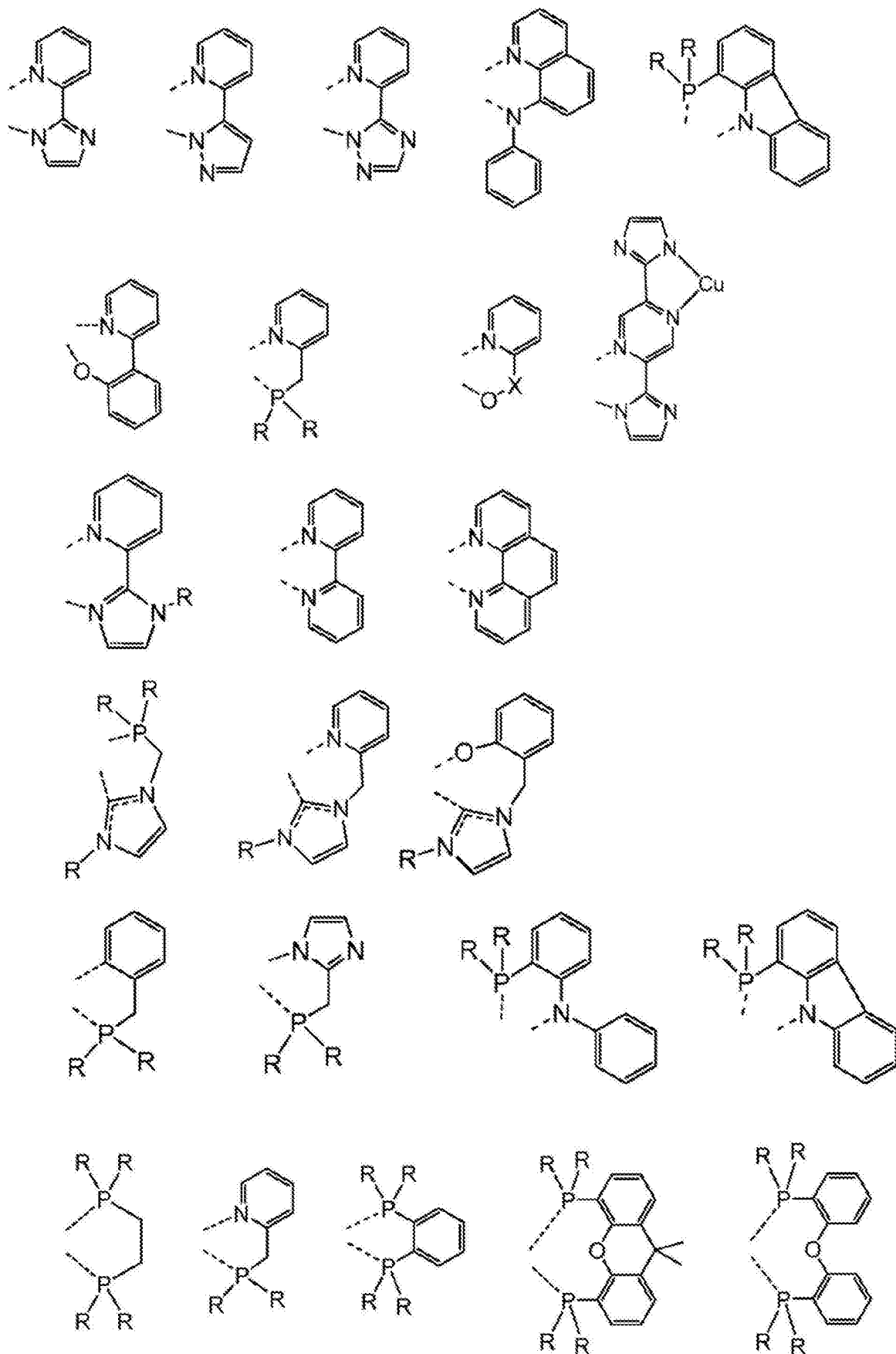
的取代基。Y₁和Y₂可以被进一步取代。Y₁和Y₂可以结合。Y₁和Y₂各自与铜形成键。在Cu和取代基Y₁中的原子Y'₁之间形成第一个键,并在Cu和取代基Y₂中的原子Y'₂之间形成第二个键。Y'₁选自N、P、*C、O和S。Y'₂选自N、P、*C、四价碳、O和S。优选地,Y'₁为N。优选地,包含Cu、Y'₁和Y'₂的环为5元或6元环。

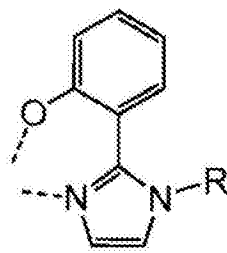
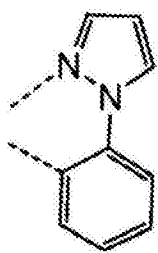
[0027] 另一方面,Y₁选自吡啶基、吡唑、烷基胺、咪唑、苯并咪唑、三唑、四唑、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、四嗪、噁唑、噻唑、苯并噁唑和苯并噻唑。

[0028] 再一方面,Y₁-Y₂选自:

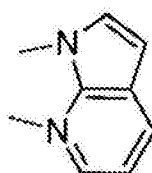
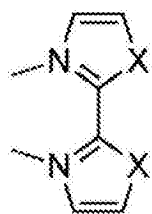
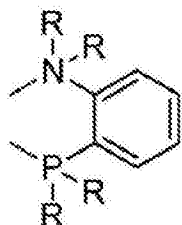


[0030]





[0031]

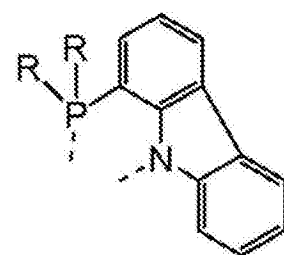
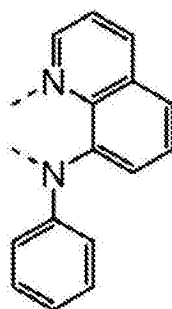
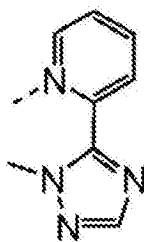
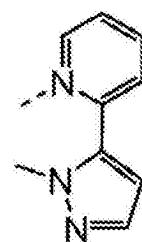
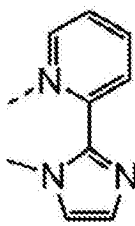
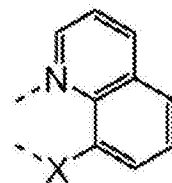
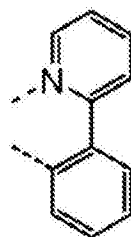
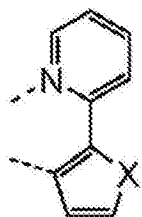
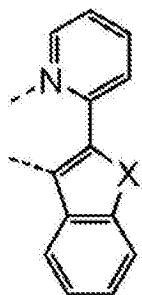
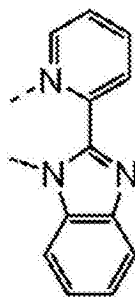


[0032] X选自NR、O、S、Se、CR₂和CO。R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。每个环进一步被选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基的取代基取代。

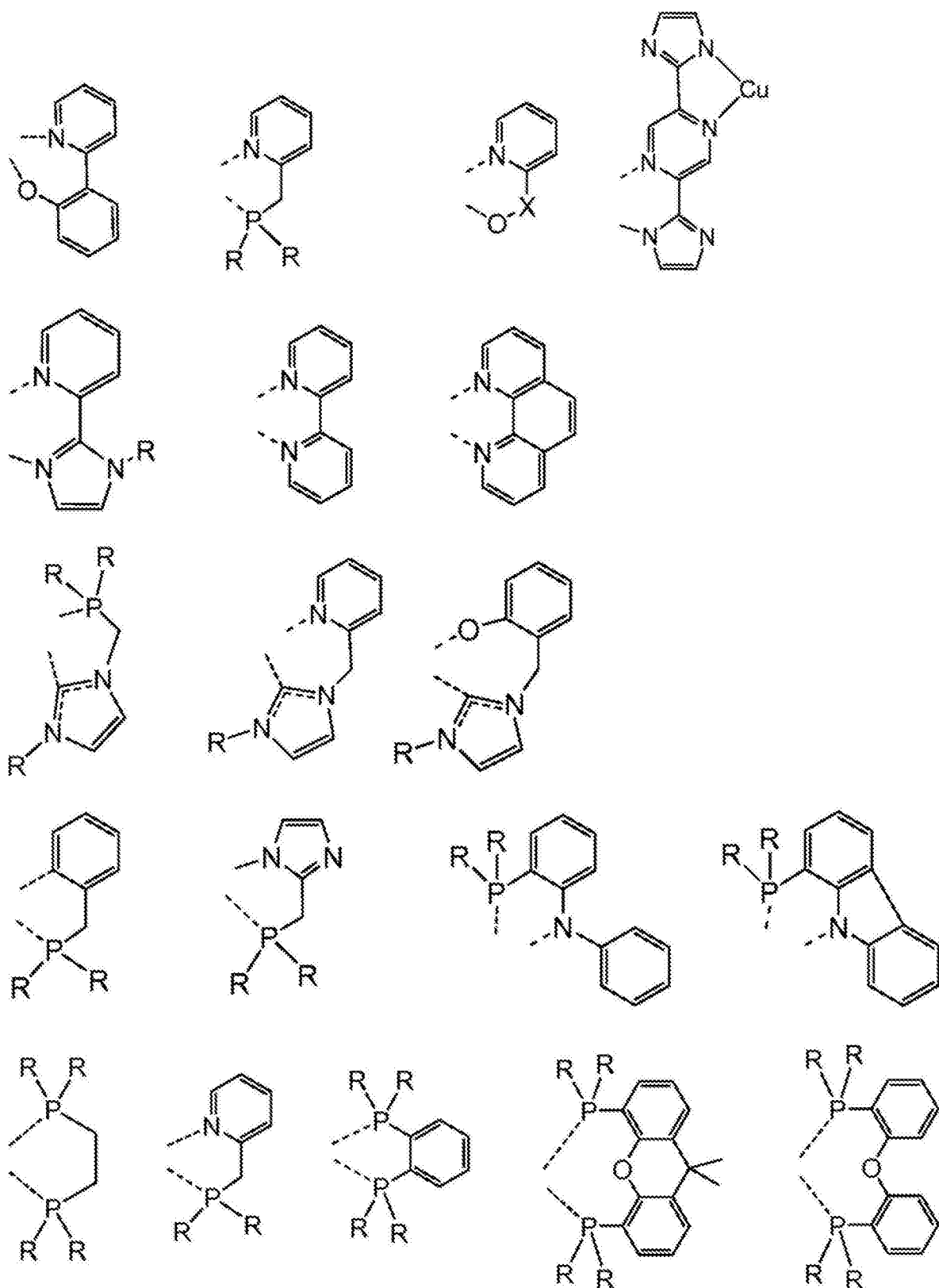
[0033] 另一方面，R各自包括独立地选自咪唑、二苯并咪唑、二苯并噻吩、氮杂咪唑、氮杂二苯并咪唑和氮杂二苯并噻吩的取代基。

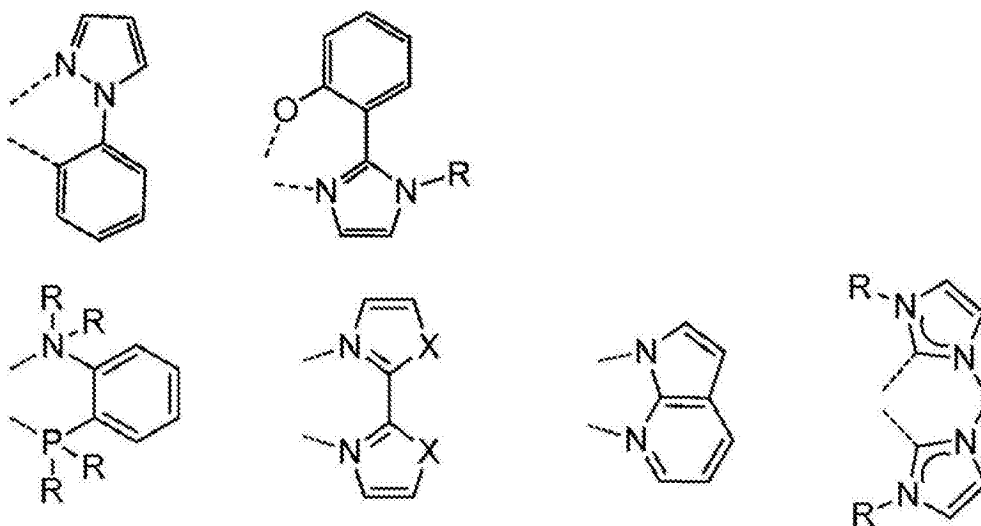
[0034] 再一方面，Y₁-Y₂选自：

[0035]

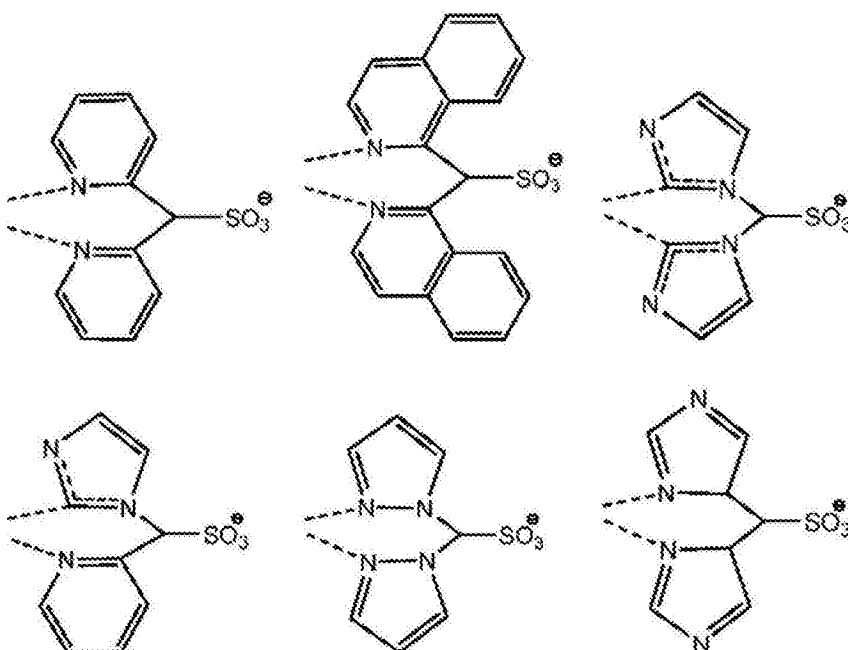


[0036]





[0037]

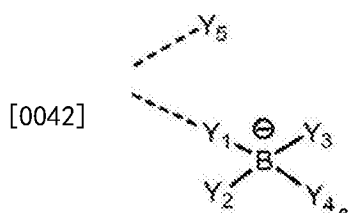


[0038] X选自NR、O、S、Se、CR₂和CO。R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。每个环进一步被选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基的取代基取代。

[0039] 一方面,R各自包括独立地选自呋唑、二苯并呋喃、二苯并噻吩、氮杂呋唑、氮杂二苯并呋喃和氮杂二苯并噻吩的取代基。

[0040] 另一方面,Y_i是含有BY₄⁻、SO₃Y⁻、CY₄⁻、SiO₄⁻、OY₂⁻或SY₂⁻的非共轭单阴离子配体。Y各自独立地选自氢、烷基、芳基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基和杂芳基。

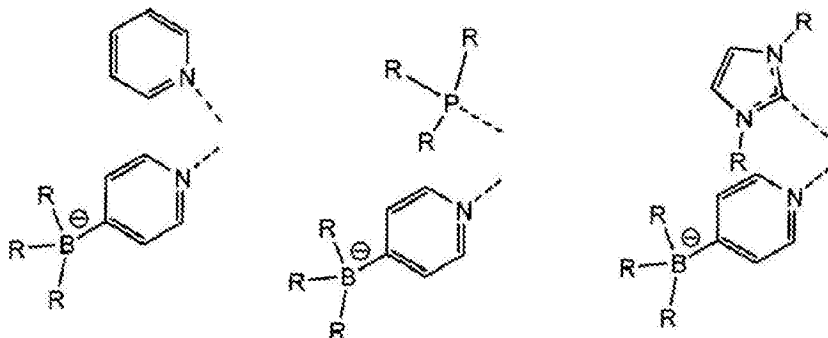
[0041] 一方面,Y_i为BY₄⁻。另一方面,配体Y_i包含两个单齿配体,其中至少之一为BY₄⁻。优选地,配体Y_i具有下式:



[0042]

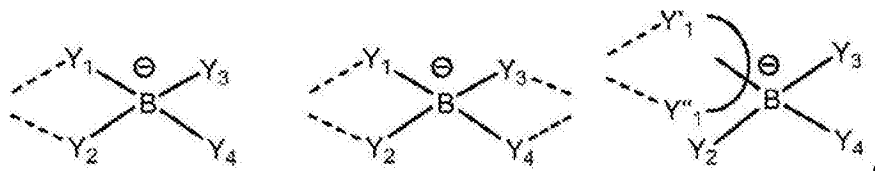
[0043] 更优选地, 配体 Y_i 包含两个单齿配体, 其中至少之一为 BY_4^- , 该配体 Y_i 选自:

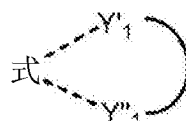
[0044]



[0045] Y_1 和 Y_2 独立地选自吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、苯并咪唑基、噁唑基、噻唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基和膦。 Y_1 和 Y_2 可以通过耦合例如苯环化(benzanulation)而扩展。此外, Y_1 和 Y_2 可以用烷基、芳基、供体或受体基团进一步取代。 Y_3 和 Y_4 独立地选自氢、烷基、芳基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基和杂芳基。另一方面, Y_3 和 Y_4 结合以形成环, 可以通过耦合例如苯环化而扩展。

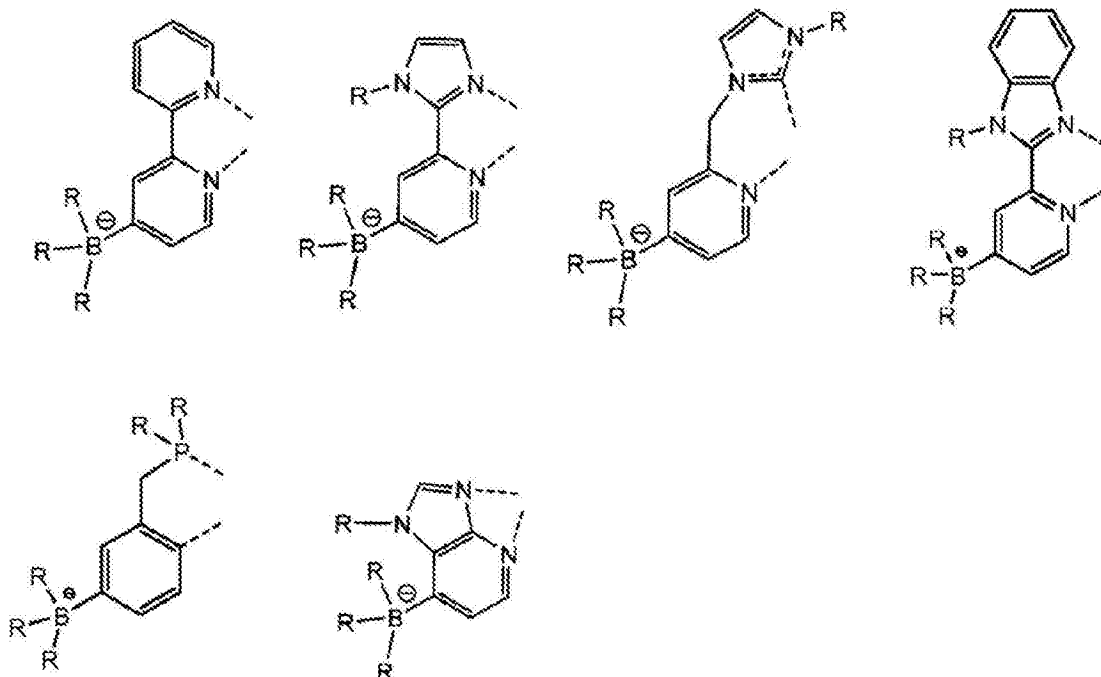
[0046] 另一方面, Y_i 为具有式 BY_4^- 的双齿配体。优选地, 配体 Y_i 选自



式的双齿螯合配体。 $Y'_1-Y''_1$ 表示中性的即不带电的螯合配体。 $Y'_1-Y''_1$ 能够配位到金属中心上。

[0047] $Y'_1-Y''_1$ 配体的具体示例包括但不限于具有以下结构的配体:

[0048]



[0049] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂

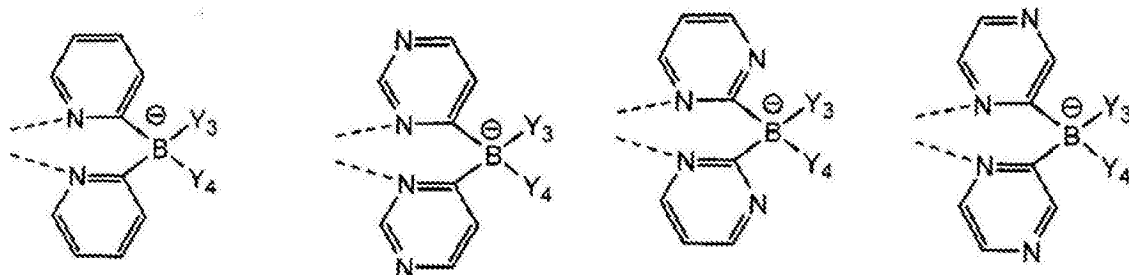
芳基。

[0050] Y_1 和 Y_2 独立地选自吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、苯并咪唑基、噁唑基、噻唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基和磷。 Y_1 和 Y_2 可以通过稠合例如苯环化而扩展。此外, Y_1 和 Y_2 可以用烷基、芳基、供体或受体基团进一步取代。

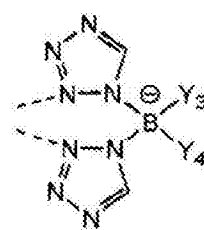
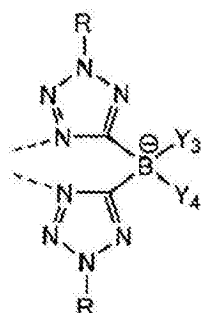
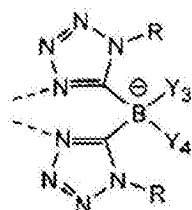
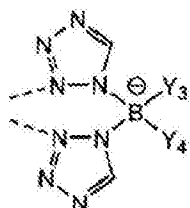
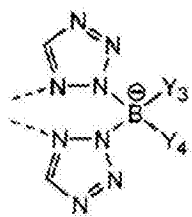
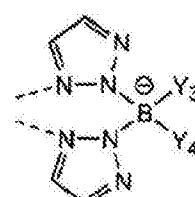
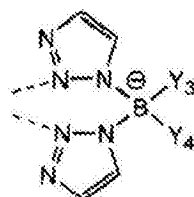
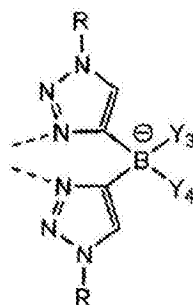
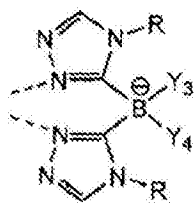
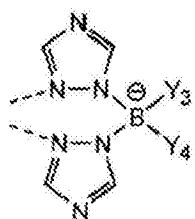
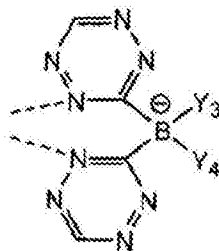
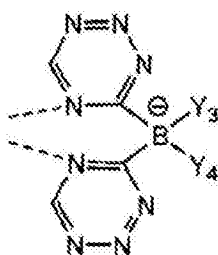
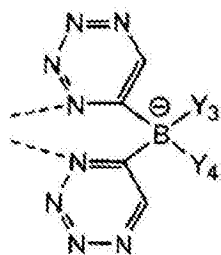
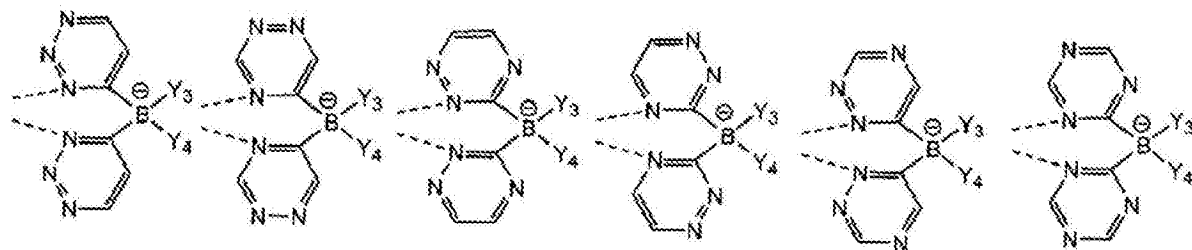
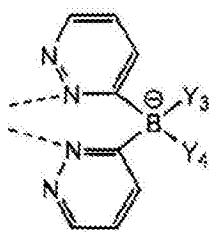
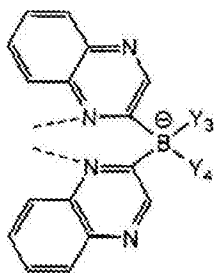
[0051] Y_3 和 Y_4 独立地选自氢、烷基、芳基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基和杂芳基。另一方面, Y_3 和 Y_4 结合以形成环,它可以通过稠合例如苯环化而扩展。

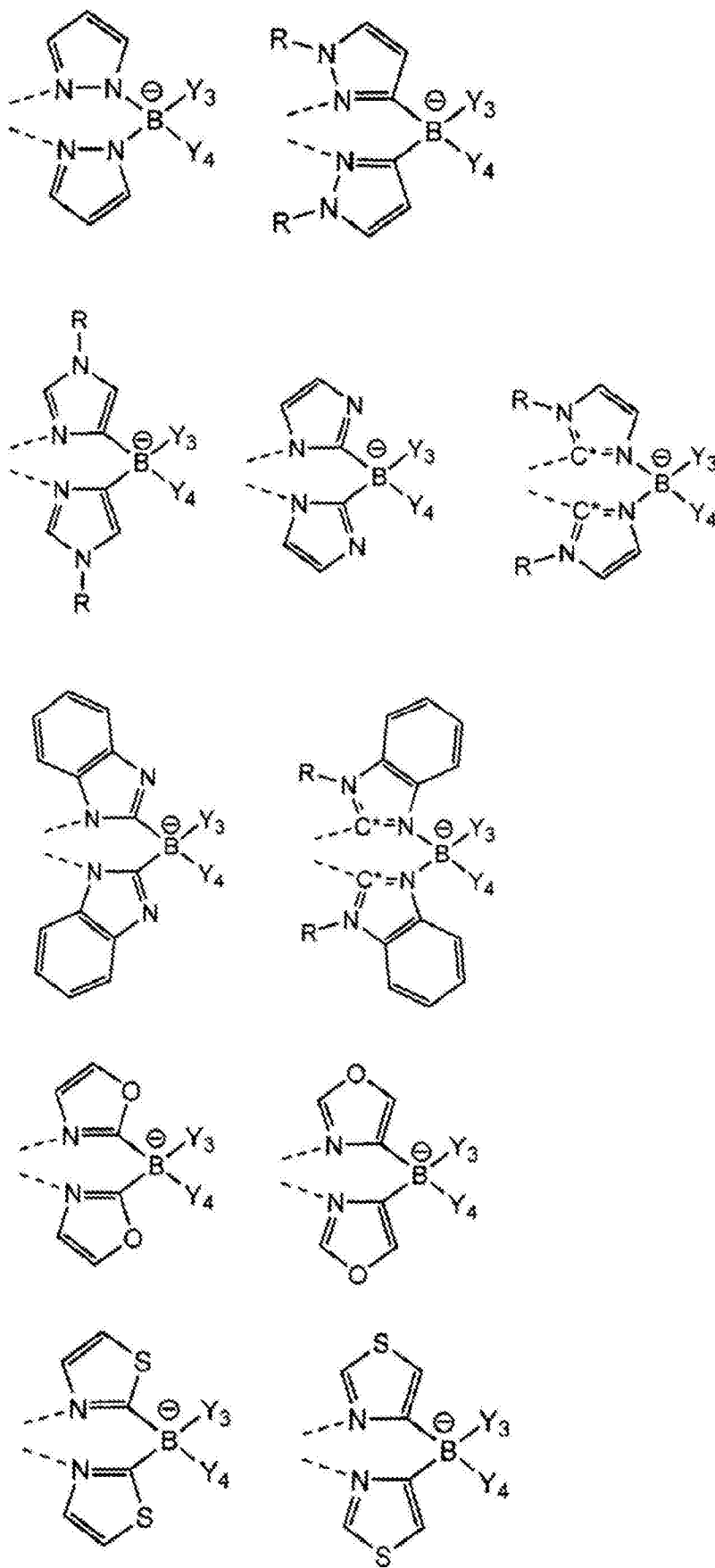
[0052] 一方面, Y_1 和 Y_2 相同。其中 Y_1 和 Y_2 相同的配体的具体实例包括但不限于选自以下的配体:

[0053]

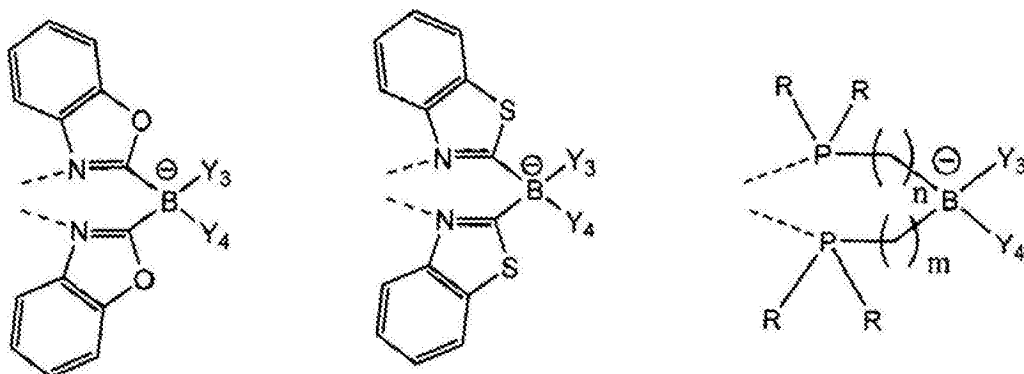


[0054]





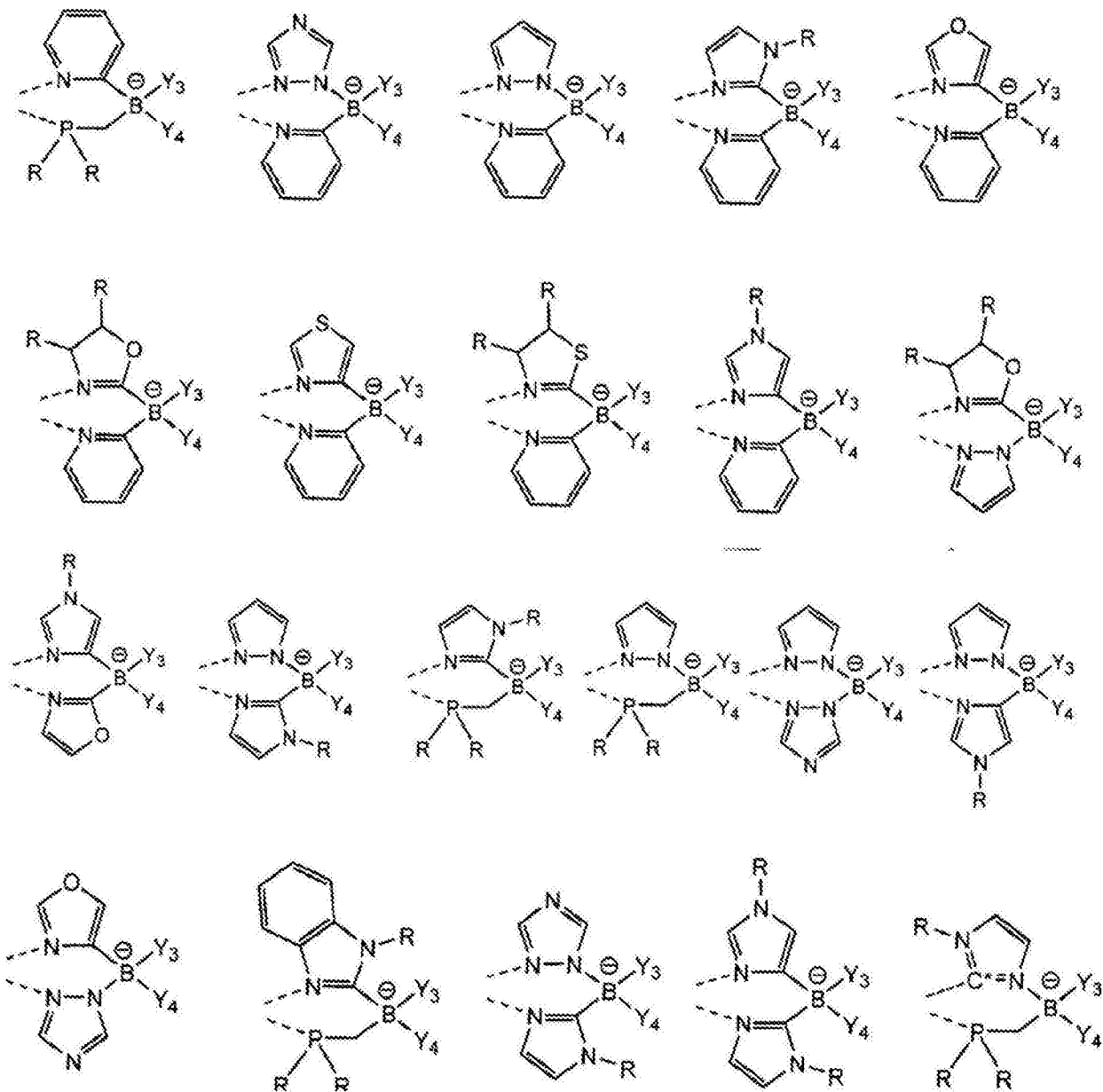
[0056]



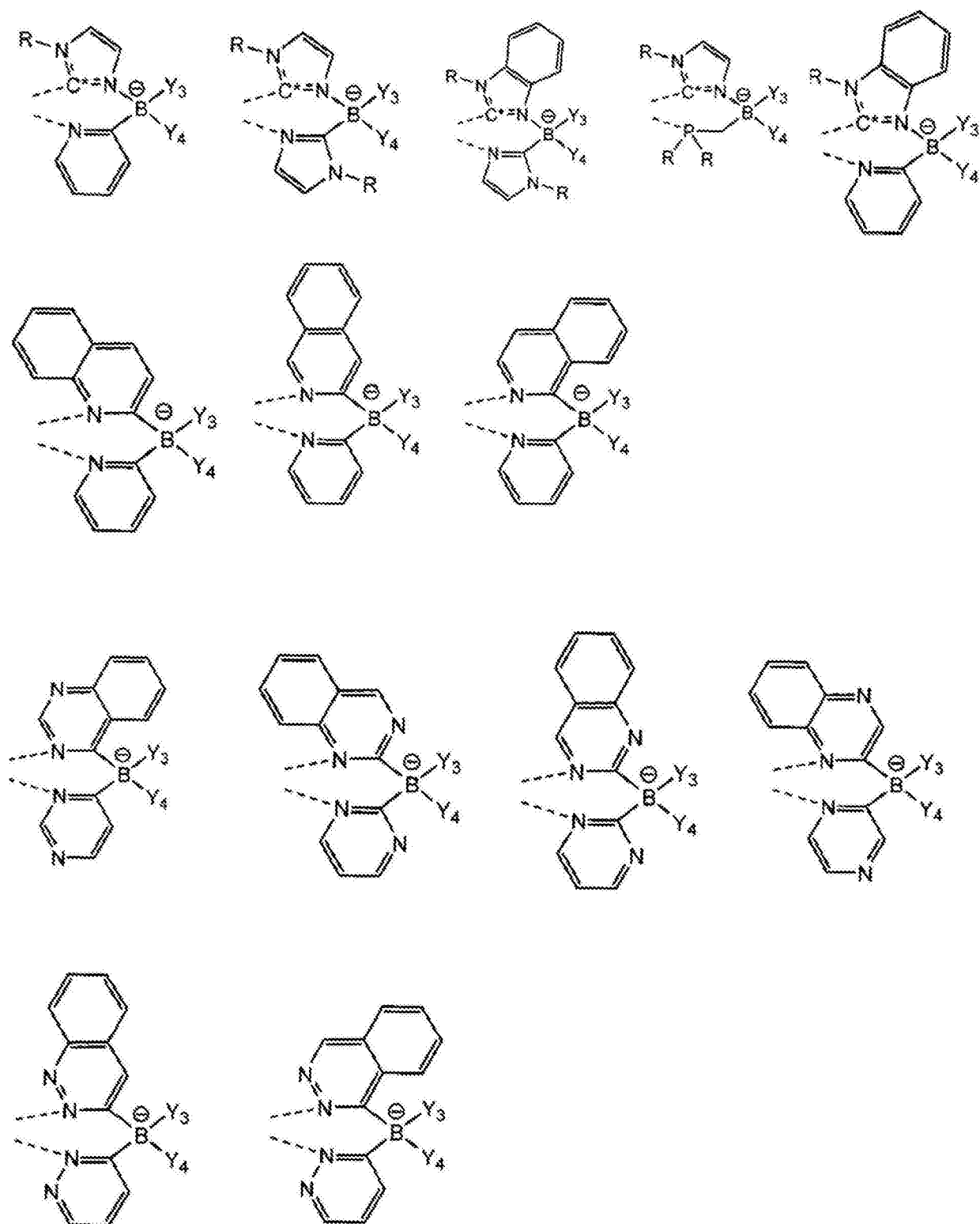
[0057] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。*C为二价碳原子。n为0、1或2。m为0、1或2。

[0058] 一方面, Y_1 和 Y_2 不同。其中 Y_1 和 Y_2 不同的配体的具体实例包括但不限于选自以下的配体:

[0059]

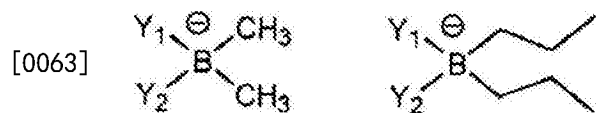


[0060]

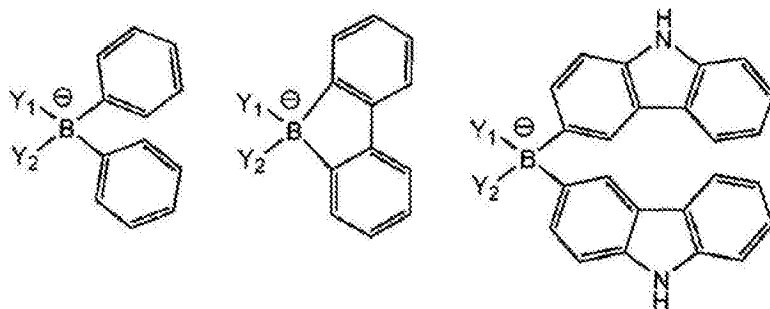


[0061] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0062] 一方面, Y₃和Y₄选自:

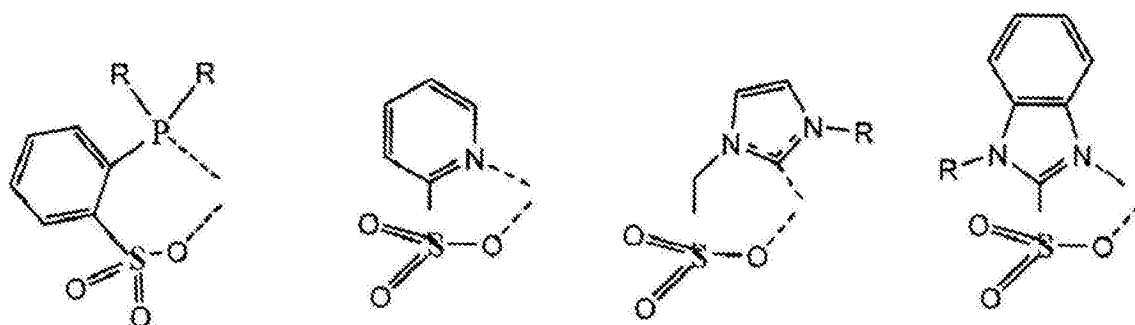


[0064]



[0065] 一方面, Y_i 为 SO_3Y^- 。具有式 SO_3Y^- 的配体 Y_i 的具体实例包括但不限于具有以下结构的配体:

[0066]



[0067] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

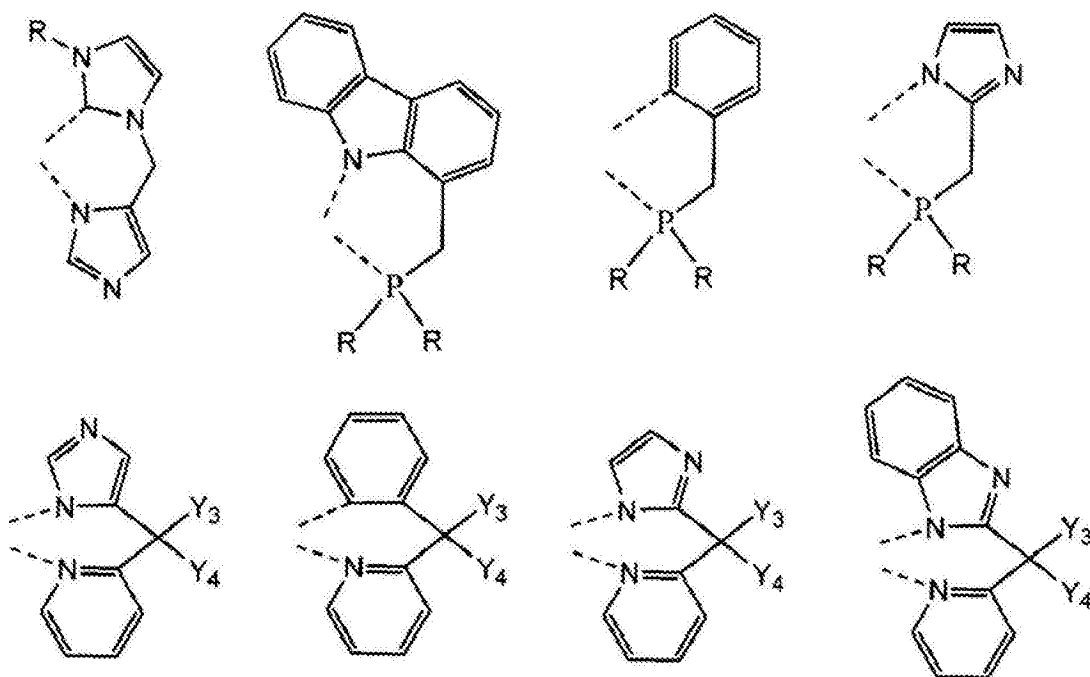
[0068] 一方面, Y_i 为 CY_4^- 。优选地, CY_4^- 具有下式:

[0069]

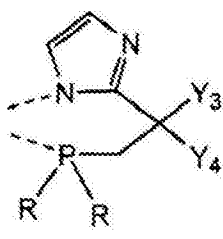


[0070] 具有式 CY_4^- 的配体 Y_i 的具体实例包括但不限于具有以下结构的配体:

[0071]

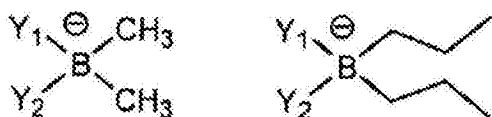


[0072]

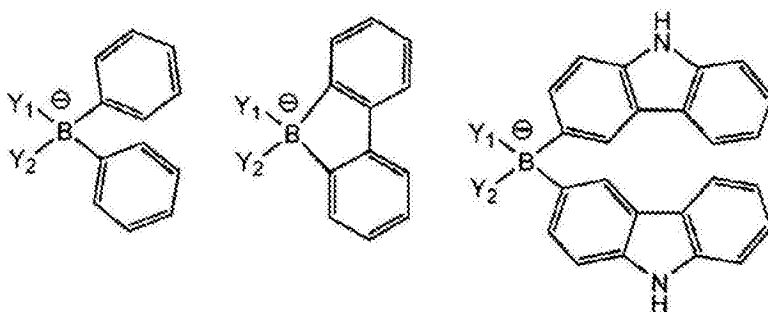


[0073] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0074] 一方面, Y₃和Y₄选自:

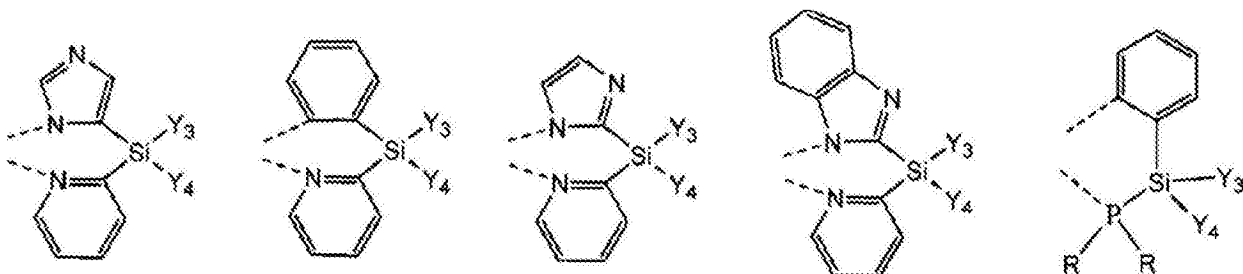


[0075]



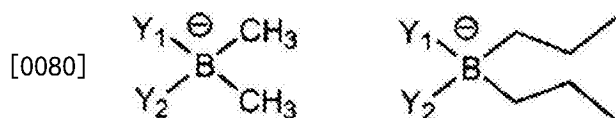
[0076] 另一方面, Y_i为SiY₄⁻。具有式SiY₄⁻的配体Y_i的具体实例包括但不限于具有以下结构的配体:

[0077]



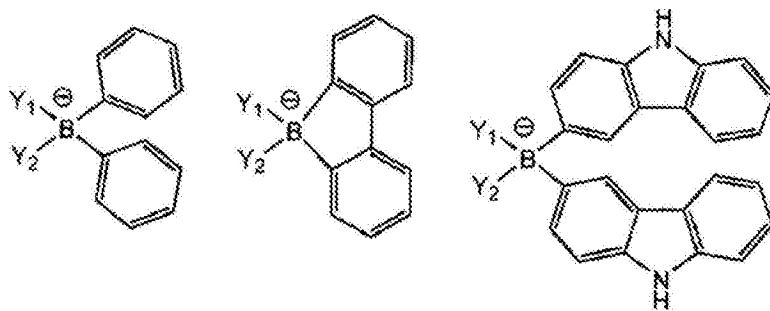
[0078] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0079] 一方面, Y₃和Y₄选自:



[0080]

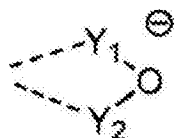
[0081]



[0082]

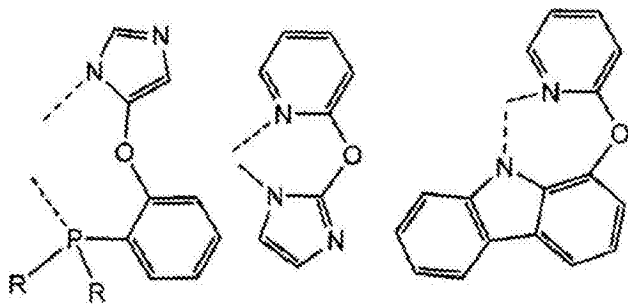
一方面, Y_i 为 OY_2^- 。优选地, OY_2^- 具有下式:

[0083]

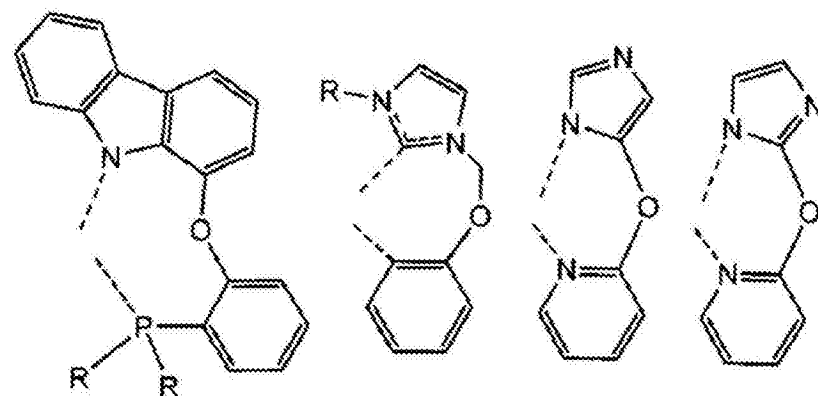


[0084]

具有式 OY_2^- 的配体 Y_i 的具体实例包括但不限于具有以下结构的配体:



[0085]

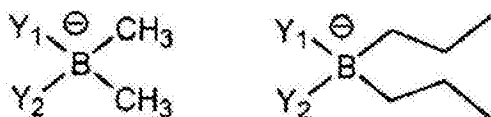


[0086]

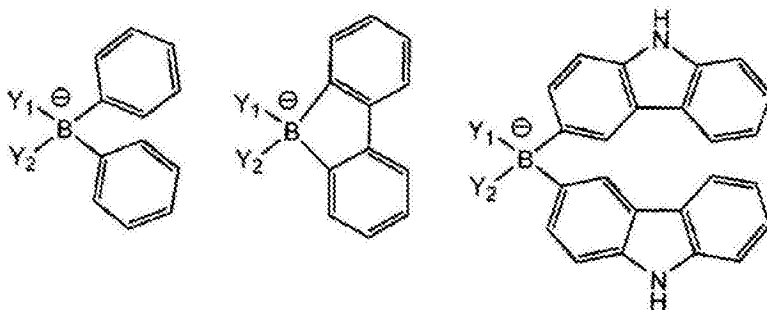
R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0087]

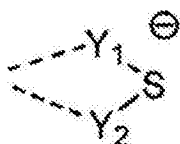
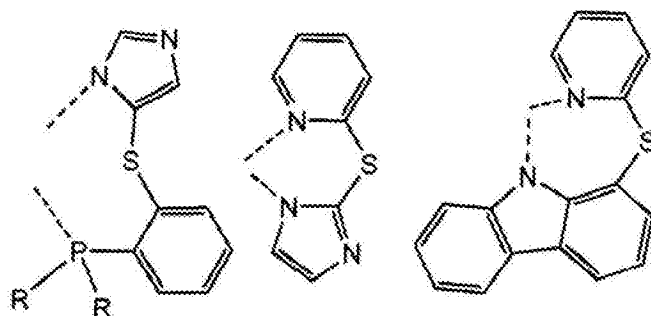
一方面, Y_3 和 Y_4 选自:



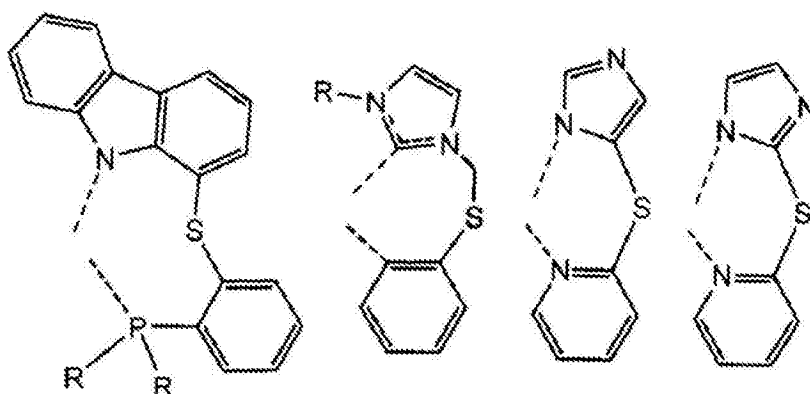
[0088]

[0089] 再一方面, Y_i 为 SY_2^- 。优选地, SY_2^- 具有下式:

[0090]

[0091] 具有式 SY_2^- 的配体 Y_i 的具体实例包括但不限于具有以下结构的配体:

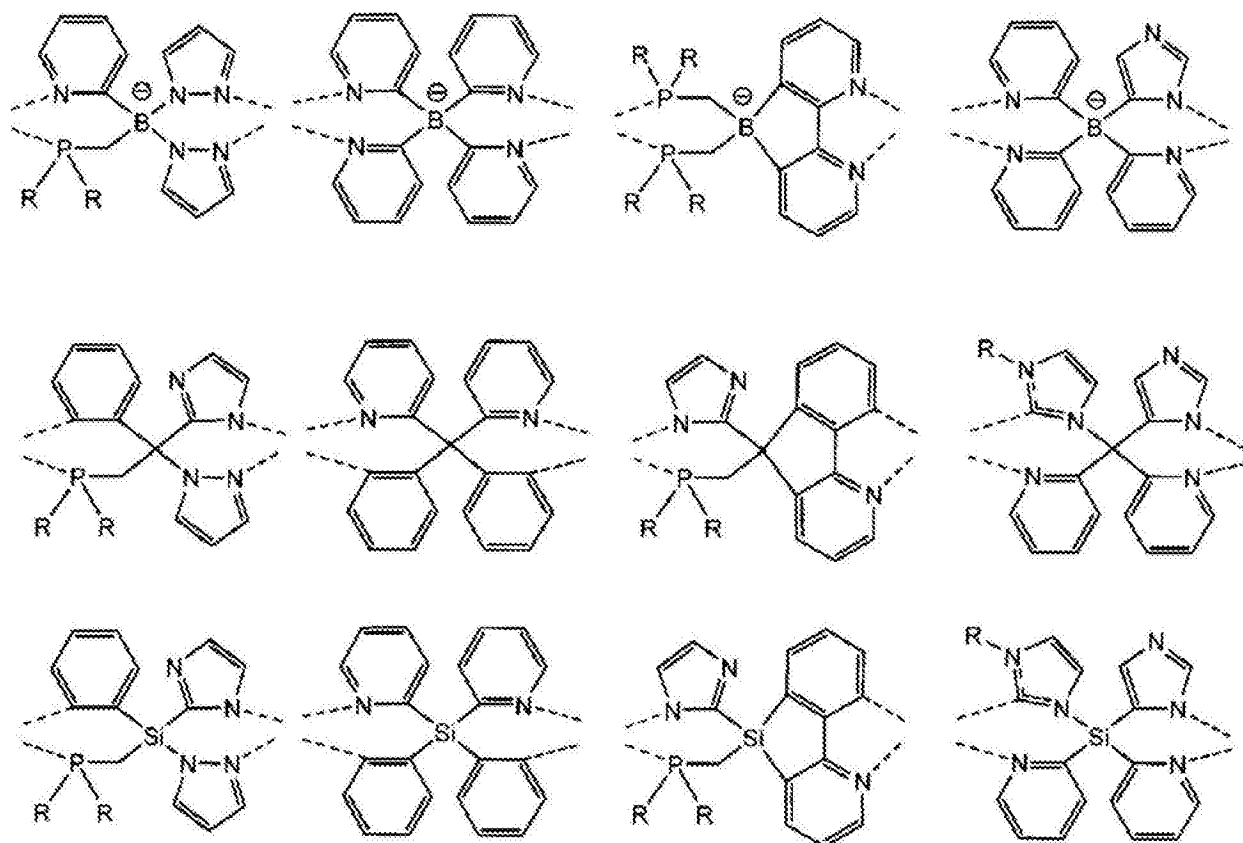
[0092]



[0093] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

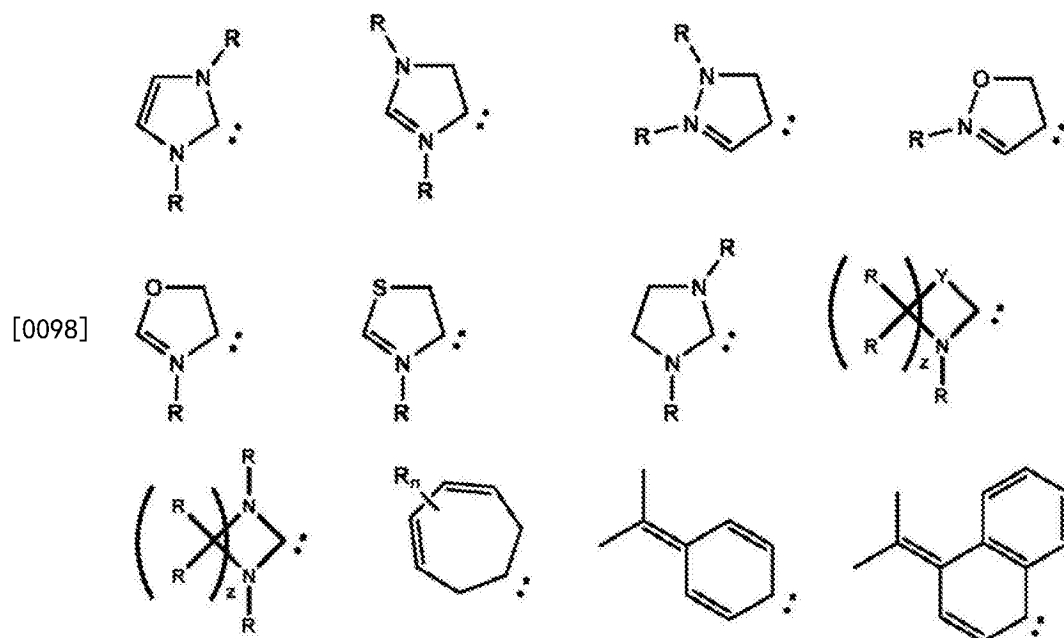
[0094] 一方面, 该配合物包含两个铜(I)中心。包含两个铜(I)中心的配合物的非限制性实例包括选自以下的配合物:

[0095]

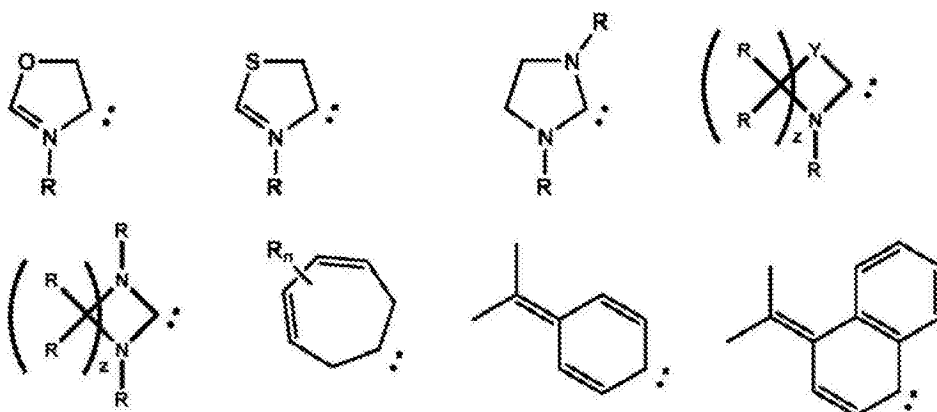


[0096] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

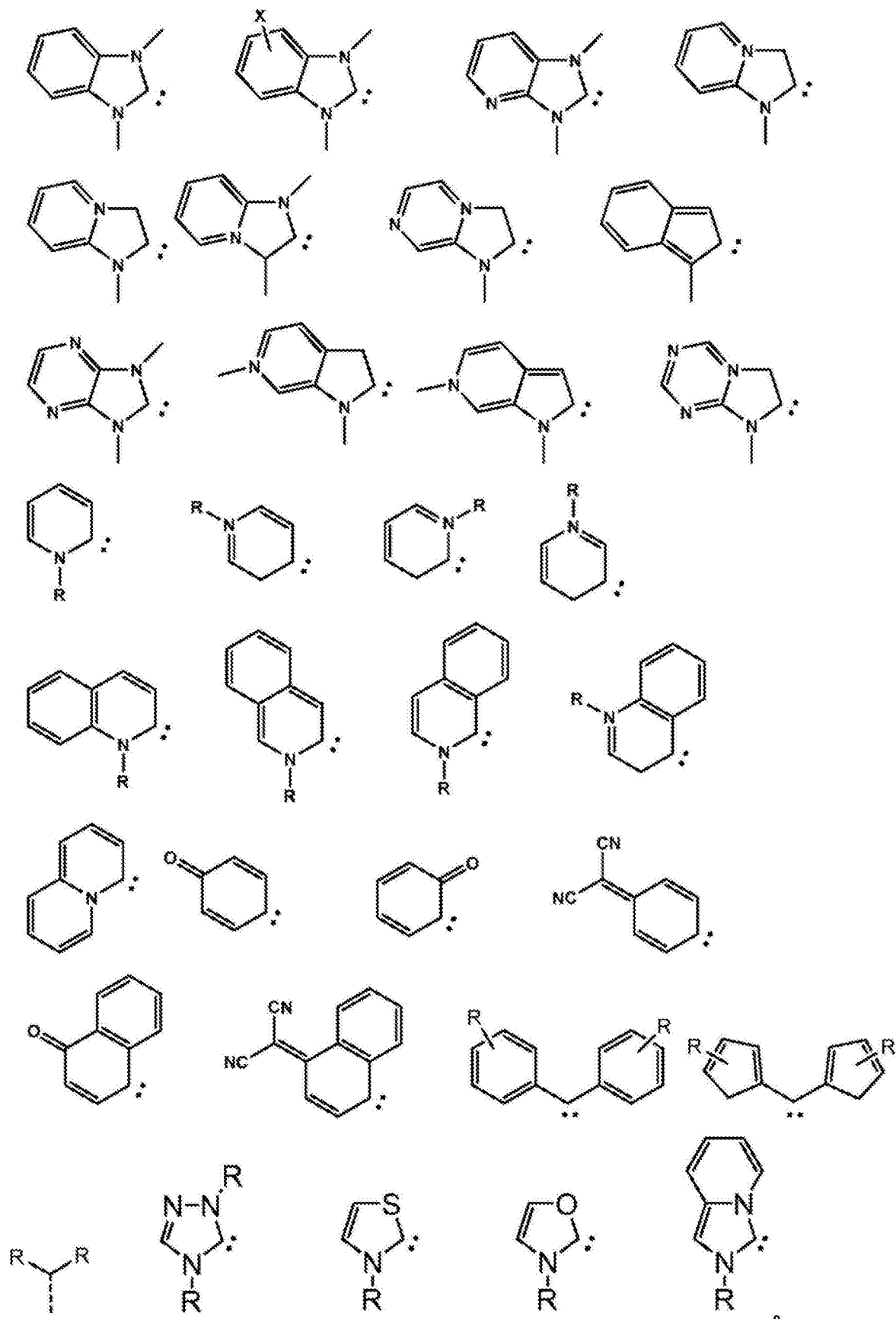
[0097] 再一方面，卡宾配体选自：



[0098]



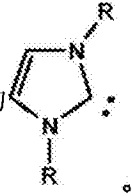
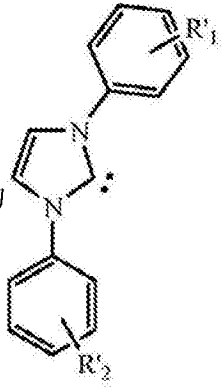
[0099]



[0100] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂

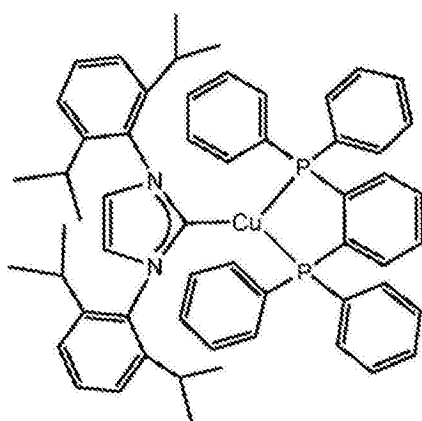
芳基。 z 为1、2、3或4。

[0101] 另一方面, R 各自包括独立地选自咪唑、二苯并咪喃、二苯并噻吩、氮杂咪唑、氮杂二苯并咪喃和氮杂二苯并噻吩的取代基。

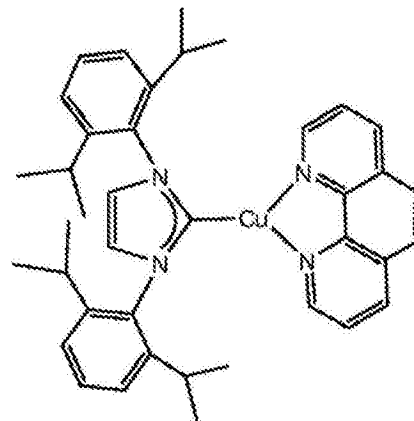
[0102] 优选地, 卡宾为 。更优选地, 卡宾为 。 R'_1 和 R'_2 可以表示单、

二、三或四取代。 R'_1 和 R'_2 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。一方面, R'_1 和 R'_2 的至少之一是具有三个或更多个碳原子的烷基。

[0103] 优选地, 该配合物选自:

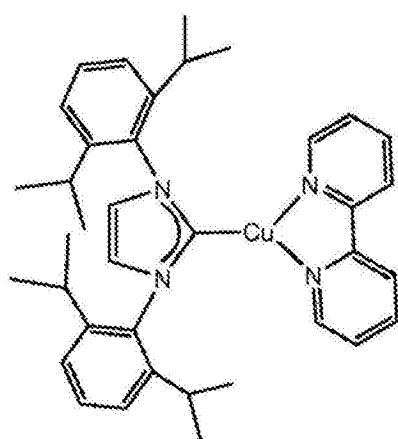


配合物: 1

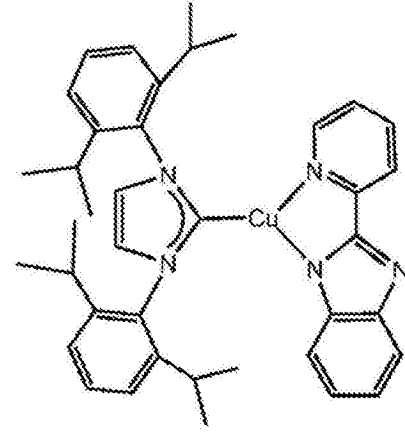


配合物: 2

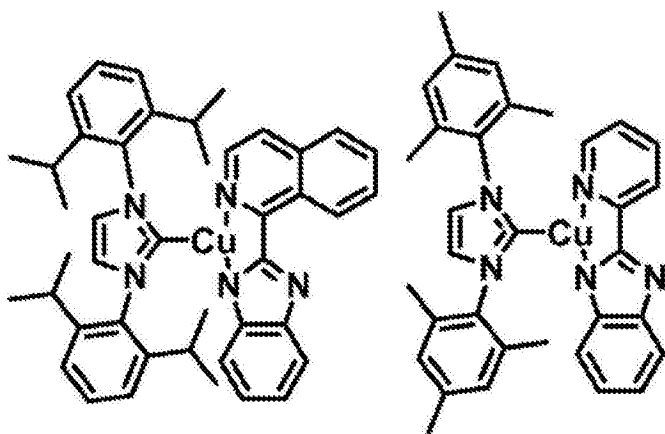
[0104]



配合物: 3



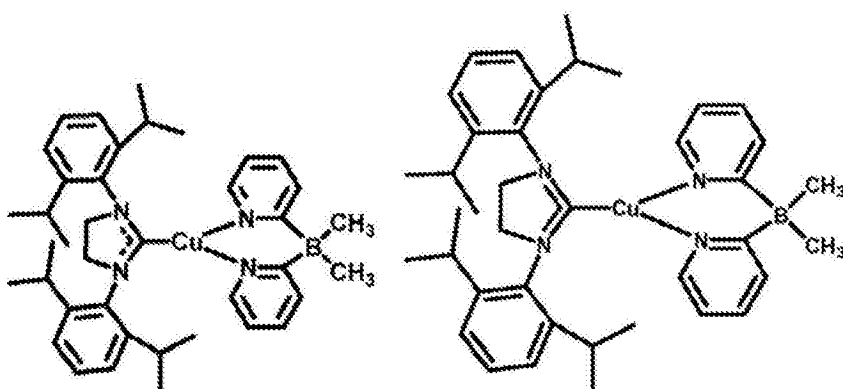
配合物: 4



[0105]

配合物 5

配合物 6



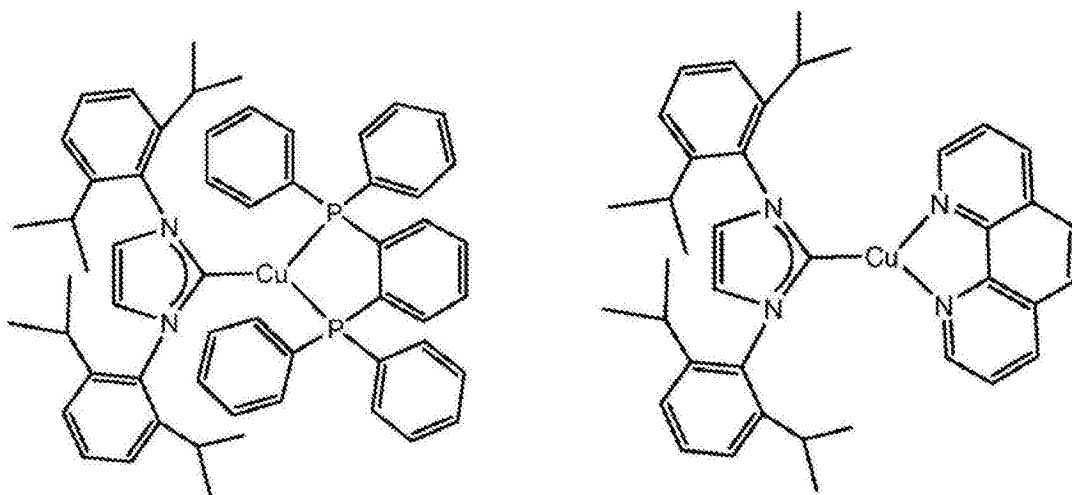
配合物 7

配合物 8

[0106]

优选地,该配合物选自:

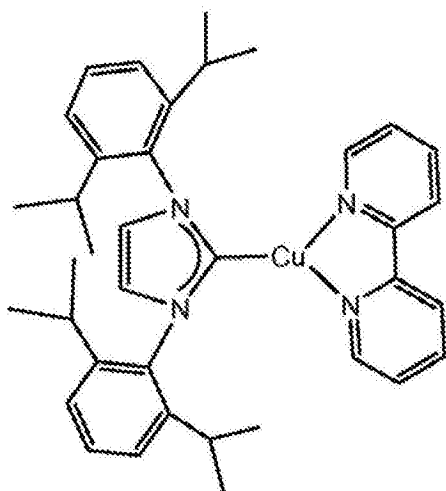
[0107]



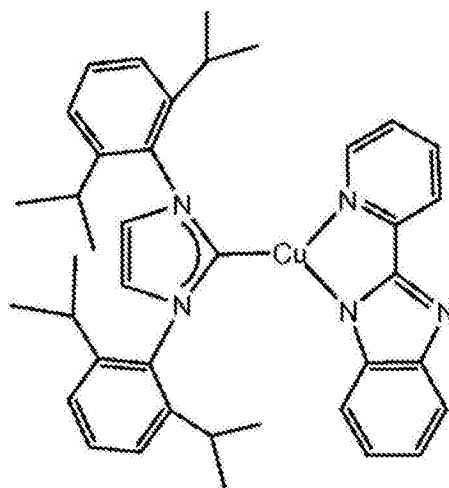
配合物 1

配合物 2

[0108]



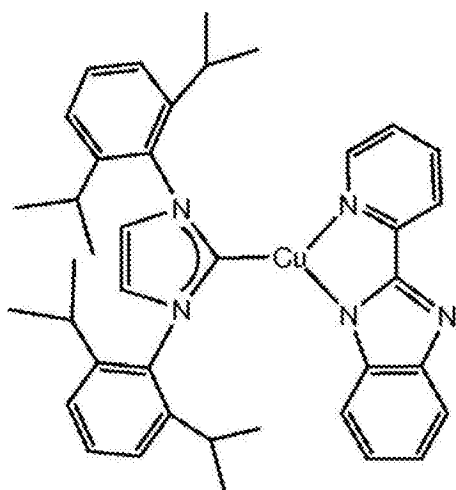
配合物 3



配合物 4

[0109] 更优选地,该配合物为:

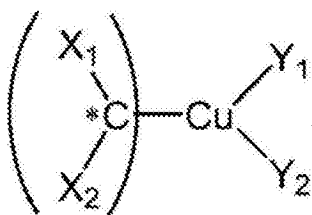
[0110]



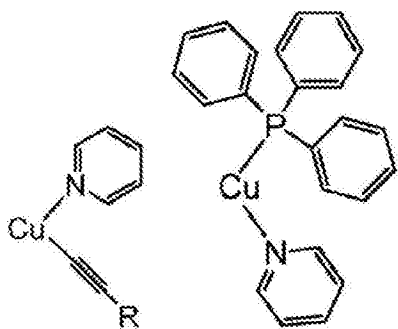
配合物 4

[0111] 另一方面,该配合物具有下式:

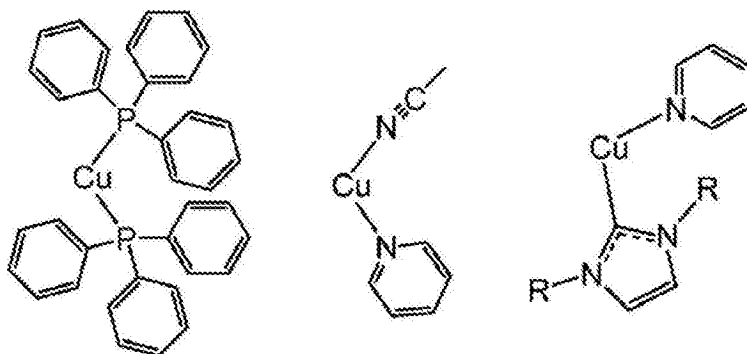
[0112]

式IV。Y₁和Y₂是独立地选自烷基、杂烷基、芳基和杂芳基的取代基。Y₁和Y₂可以被进一步取代。Y₁和Y₂不结合。Y₁和Y₂各自与Cu形成键。

[0113] 一方面,该配合物选自:

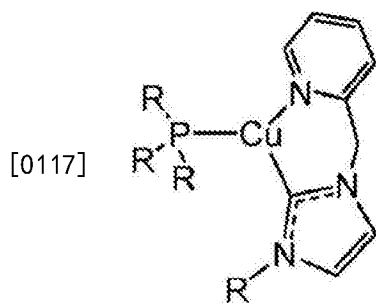


[0114]

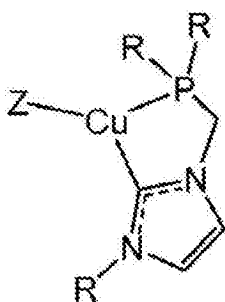


[0115] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0116] 另一方面,该卡宾配体为双齿的。优选地,该配合物选自:



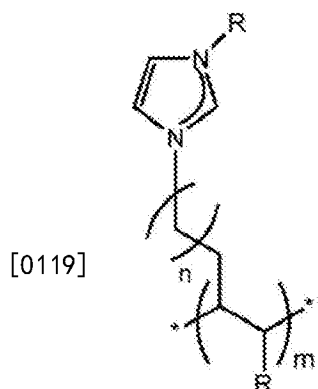
[0117]



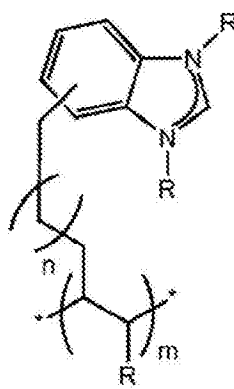
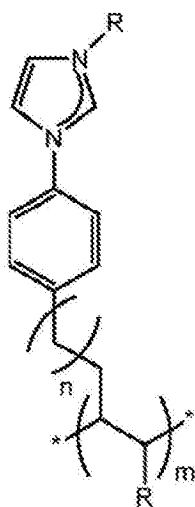
R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、

氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。Z是单齿配体。

[0118] 一方面,该配合物包括在聚合物中。另一方面,该配合物包括在聚合物的重复单元中。再一方面,该配合物侧挂于聚合物上。优选地,该聚合物选自:



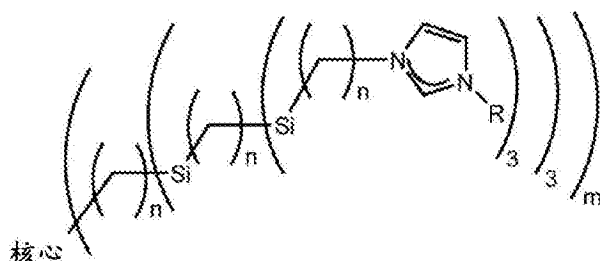
[0119]



R各自独立地选自氢、

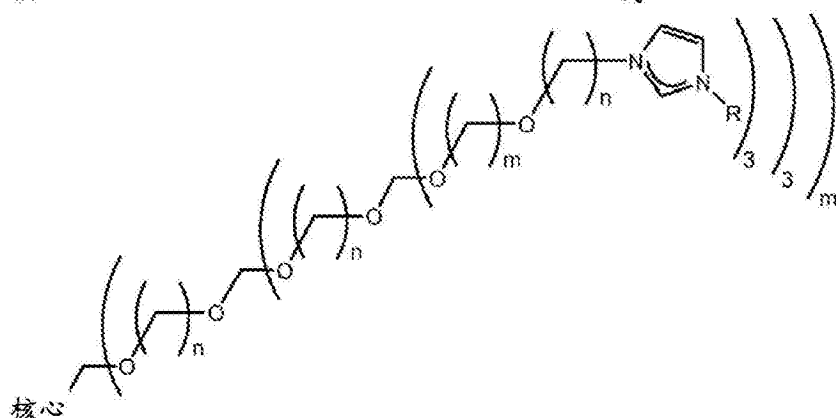
烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。 m 大于2。 n 为0-20。

[0120] 另一方面,该配合物包括在树枝状配合物中。优选地,该树枝状配合物为



或

[0121]



核心为选自C、Si、

Ge、Sn、Pb、N、P和As的多价元素或分子。 R 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。 m 大于1。 n 为0-20。

[0122] 再一方面,该配合物包括在小分子中。

[0123] 还提供了包含磷光配合物的器件。第一器件包含有机发光器件,该有机发光器件进一步包含阳极、阴极和位于该阳极和该阴极之间的有机层。该有机层进一步包含磷光配合物,该磷光配合物自身包含三配位铜原子和卡宾配体。优选地,第一器件为消费产品。该器件可以包含上述的具有式I、式II、式III或式IV的配合物。对于具有式I、式II、式III或式IV的配合物描述为优选的取代基、配体和配合物的选择,对于在包含配合物的器件中的使用也是优选的,所述配合物包括具有式I、式II、式III或式IV的配合物。这些选择包括对 X_1 、 X_2 、 X'_1 、 X'_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y'_1 、 Y'_2 、 Y_i 、 R 、 X 和 Z 所述的那些。

[0124] 对于具有式I、式II、式III或式IV的配合物描述为优选的取代基、配体和配合物的选择,对于在包含配合物的器件中的使用也是优选的,所述配合物包括具有式I、式II、式III或式IV的配合物。这些选择包括对 X_1 、 X_2 、 X'_1 、 X'_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y'_1 、 Y''_1 、 Y'_2 、 Y_i 、 R 、 X 和 Z 所述的那些。

附图说明

[0125] 图1示出有机发光器件。

[0126] 图2示出不具有独立的电子传输层的倒置有机发光器件。

[0127] 图3示出包含配位到三配位铜原子上的卡宾配体的配合物。

[0128] 图4示出配合物1的 ^1H -NMR光谱。

[0129] 图5示出配合物2的 ^1H -NMR光谱。

[0130] 图6示出配合物3的 ^1H -NMR光谱。

- [0131] 图7示出配合物4的 ^1H -NMR光谱。
- [0132] 图8示出配合物1的MALDI光谱。
- [0133] 图9示出配合物2的MALDI光谱。
- [0134] 图10示出配合物3的MALDI光谱。
- [0135] 图11示出配合物4的MALDI光谱。
- [0136] 图12示出配合物1的吸收光谱。
- [0137] 图13示出配合物2的吸收光谱。
- [0138] 图14示出配合物3的吸收光谱。
- [0139] 图15示出配合物4的吸收光谱。
- [0140] 图16A示出配合物4的吸收光谱;图16B示出配合物4的发射光谱。
- [0141] 图17A示出配合物1的激发和发射光谱;图17B示出配合物2的激发和发射光谱。
- [0142] 图18A示出配合物3的激发和发射光谱;图18B示出配合物4的激发和发射光谱。
- [0143] 图19A示出配合物2的x射线结构;图19B示出配合物4的x射线结构。
- [0144] 图20示出配合物1的 ^{31}P -NMR光谱。
- [0145] 图21示出配合物5的 ^1H -NMR光谱。
- [0146] 图22示出配合物5的X射线结构。
- [0147] 图23示出配合物6的LCMS光谱。
- [0148] 图24A示出配合物5在2MeTHF中在77K下的校正的发射和激发光谱;图24B示出配合物6在2MeTHF中在77K下的校正的发射和激发光谱。
- [0149] 图25示出PMMA膜中的配合物4在室温下的校正的发射光谱。
- [0150] 图26A示出配合物4在 CH_2Cl_2 中在室温下的校正的发射光谱;图26B示出配合物2在 CH_2Cl_2 中在室温下的校正的发射光谱。
- [0151] 图27示出配合物7的 ^1H -NMR光谱。
- [0152] 图28A示出配合物7的 ^1H -NMR光谱;图28B示出配合物7的 ^{11}B -NMR光谱。
- [0153] 图29A示出配合物7在2MeTHF中在77K下的激发和发射光谱;图29B示出配合物8在2MeTHF中在77K下的激发和发射光谱。
- [0154] 图30A示出配合物7的吸收光谱;图30B示出配合物7的X射线结构。

具体实施方式

[0155] 通常, OLED包括位于阳极和阴极之间并且与阳极和阴极电连接的至少一个有机层。当施加电流时, 阳极向有机层中注入空穴, 阴极向有机层中注入电子。注入的空穴和电子各自向带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴局限于同一分子中时, 形成“激子”, 它是具有激发能态的局域化的电子-空穴对。当激子通过发光机理弛豫时, 发射出光。在一些情况下, 激子可以局域化在激发体或激发复合体上。也可以发生非辐射机理, 例如热弛豫, 但是通常将其视为不合需要的。

[0156] 最初的OLEDs使用从其单线态发光(“荧光”)的发光分子, 例如美国专利No. 4, 769, 292中所公开, 其全部内容通过引用纳入本文中。荧光发射通常发生在小于10纳秒的时间范围内。

[0157] 最近, 已展示了具有从三线态发光(“磷光”)的发光材料的OLEDs。见Baldo等人的

“Highly Efficient Phosphorescent Emission From Organic Electroluminescent Devices”(有机电致发光器件的高效磷光发射),Nature,第395卷,151-154,1998; (“Baldo-I”)和Baldo等人的“Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence”(基于电磷光的极高效绿色有机发光器件),Appl.Phys.Lett,第75卷,第3期,4-6(1999) (“Baldo-II”),它们全部通过引用纳入本文。磷光更详细地记载于美国专利No.7,279,704的第5-6栏,其通过引用纳入本文。

[0158] 图1显示了有机发光器件100。这些图不一定按比例绘制。器件100可以包括基片110、阳极115、空穴注入层120、空穴传输层125、电子阻挡层130、发光层135、空穴阻挡层140、电子传输层145、电子注入层150、保护层155和阴极160。阴极160是具有第一导电层162和第二导电层164的复合阴极。器件100可以通过将上述层按顺序沉积而制备。这些不同的层的性质和功能以及材料实例更具体地记载于US7,279,704的第6-10栏中,其通过引用纳入本文。

[0159] 可以获得这些层中的每种更多实例。例如,柔性且透明的基片-阳极组合公开于美国专利No.5,844,363中,其全部内容通过引用纳入本文。p型掺杂的空穴传输层的一个实例是以50:1的摩尔比用F₄-TCNQ掺杂的m-MTDATA,公开于美国专利申请公布No.2003/0230980中,其全部内容通过引用纳入本文。发光材料和主体材料的实例公开于Thompson等人的美国专利No.6,303,238中,其全部内容通过引用纳入本文。n型掺杂的电子传输层的一个实例是以1:1的摩尔比用Li掺杂的BPhen,公开于美国专利申请公布No.2003/0230980中,其全部内容通过引用纳入本文。美国专利No.5,703,436和5,707,745(其全部内容通过引用纳入本文)公开了包括复合阴极的阴极的实例,其具有金属如Mg:Ag的薄层,具有覆盖的透明导电溅射沉积ITO层。阻挡层的理论和用途更详细地记载于美国专利No.6,097,147和美国专利申请公布No.2003/0230980中,其全部内容通过引用纳入本文中。注入层的实例提供于美国专利申请公布No.2004/0174116中,其全部内容通过引用纳入本文。关于保护层的说明可以见于美国专利申请公布No.2004/0174116中,其全部内容通过引用纳入本文。

[0160] 图2显示了倒置OLED 200。该器件包括基片210、阴极215、发光层220、空穴传输层225和阳极230。器件200可以通过按顺序沉积所述层而制备。因为大多数常规OLED构造具有位于阳极上的阴极,而器件200具有位于阳极230下的阴极215,因此可以将器件200称为“倒置”OLED。与针对器件100所说明的类似的材料可以用于器件200的相应的层中。图2提供了如何将某些层从器件100的结构中省略的实例。

[0161] 图1和2所示的简单分层结构以非限制性实例的方式提供,并且应当理解,本发明的实施方案可以与很多种其它结构结合使用。所述的具体材料和结构是示例性的,并且可以使用其它材料和结构。基于设计、性能和成本因素,可以通过以不同方式将上述多种层相结合或者将层完全省略而获得功能性OLEDs。也可以包括未明确说明的其它层。可以使用明确说明的材料以外的材料。尽管本文中提供的很多实例将很多层描述成包含单一的材料,但是应当理解,可以使用材料的组合,例如主体与掺杂剂的混合物或者更一般的混合物。另外,层可以具有多个亚层。本文中给予各种层的名称并不打算具有严格的限制性。例如在器件200中,空穴传输层225传输空穴并向发光层220中注入空穴,并且可以描述为空穴传输层或空穴注入层。在一种实施方案中,OLED可以被描述为具有位于阴极和阳极之间的“有机层”。该有机层可以包含单一的层,或者可以进一步包含如针对图1和2中所述的不同有机材

料的多个层。

[0162] 也可以使用未明确说明的结构和材料,例如包括聚合物材料的OLEDs (PLEDs),例如Friend等人的美国专利No.5,247,190中所公开的,其全部内容通过引用纳入本文中。作为进一步的实例,可以使用具有单个有机层的OLEDs。OLEDs可以叠置,例如如Forrest等人的美国专利No.5,707,745中所述,其全部内容通过引用纳入本文中。OLED结构可以偏离图1和2中所示的简单的层状结构。例如,基片可以包括成角的反射表面以改善外耦合(out-coupling),例如Forrest等人的美国专利No.6,091,195中所记载的平台(mesa)结构和/或Bulovic等人的美国专利No.5,834,893中所记载的陷阱(pit)结构,其全部内容通过引用纳入本文中。

[0163] 除非另外说明,各种实施方案的任何层可以通过任何合适的方法沉积。对于有机层,优选方法包括热蒸发、喷墨,例如如美国专利No.6,013,982和6,087,196中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;有机气相沉积(OVPD),例如如Forrest等人的美国专利No.6,337,102中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;以及通过有机气相喷涂(OVJP)的沉积,例如如美国专利申请No.10/233,470中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中。其它合适的沉积方法包括旋涂和其它基于溶液的方法。基于溶液的方法优选在氮气或惰性气氛中进行。对于其它层,优选方法包括热蒸发。优选的成图案方法包括通过掩模沉积、冷焊,例如如美国专利No.6,294,398和6,468,819中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;以及与其它沉积方法如喷墨和OVJD相关的成图案方法。也可以使用其它方法。可以对待沉积的材料进行改性以使它们与具体的沉积方法相容。例如,可以在小分子中使用取代基例如支化或非支化的并优选含有至少3个碳的烷基和芳基,以增强它们进行溶液处理的能力。可以使用具有20个或更多个碳的取代基,3至20个碳是优选范围。具有非对称结构的材料可以比具有对称结构的材料具有更好的可溶液处理性,因为非对称材料可以具有较低的重结晶倾向。树枝状化合物取代基可以用于提高小分子进行溶液处理的能力。

[0164] 根据本发明的实施方案制备的器件可以纳入很多种消费产品中,包括平板显示器、计算机监视器、电视、广告牌、室内或室外照明灯和/或信号灯、危险警告显示器、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、移动电话、个人数字助理(PDAs)、笔记本电脑、数码相机、可携式摄像机、取景器、微型显示器、交通工具、大面积墙、剧场或体育场屏幕或标志。多种控制机制可以用于控制根据本发明制备的器件,包括无源矩阵和有源矩阵。很多器件拟用于对人体而言舒适的温度范围内,例如18℃至30℃,更优选室温(20至25℃)。

[0165] 本文中记载的材料和结构可以应用于除OLEDs以外的器件中。例如,其它光电器件如有机太阳能电池和有机光电探测器可以使用这些材料和结构。更一般地说,有机器件例如有机晶体管可以使用这些材料和结构。

[0166] 术语卤、卤素、烷基、环烷基、烯基、炔基、芳烷基(arylky1)、杂环基团、芳基、芳香基团和杂芳基是本领域已知的,并且定义于US7,279,704的第31-32栏中,该专利通过引用纳入本文中。

[0167] 提供了具有卡宾配体的新的三方(trigonal)平面铜配合物(如图3所示)。特别是,该配合物包括配位到三配位铜原子上的单齿或双齿卡宾配体。该配合物可以是带电的或中性的。这些配合物可以有利地用于有机发光器件中。

[0168] 磷光铜配合物及其纳入到有机发光二极管(OLEDs)中是已知的。参见例如

Armaroli, N.; Accorsi, G.; Holler, M.; Moudam, O.; Nierengarten, J. F.; Zhou, Z.; Wegh, R. T.; Welter, R., Highly luminescent Cu-I complexes for light-emitting electrochemical cells. *Advanced Materials* 2006, 18, (10), 1313-1316; Zhang, Q. S.; Zhou, Q. G.; Cheng, Y. X.; Wang, L. X.; Ma, O. G.; Jing, X. B.; Wang, F. S., Highly efficient green phosphorescent organic light-emitting diodes based on Cu-I complexes. *Advanced Materials* 2004, 16, (5), 4324-36; Yersin, H.; Monkowius, D.; Czerwieniec, R.; Yu, I.; Copper (I) N-heterocyclic chelate phosphine complexes as blue-emitting materials for organic electroluminescence devices. *PCT Int. Appl.* (2010), W02010031485A1 20100325; 以及 Ikeda, S.; Nagashima, H.; Ogiwara, T.; Copper complexes and their use for luminescent materials, organic electroluminescence elements, and devices containing the elements. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* (2008), JP2008303152 A 20081218. 然而, 报道的配合物具有限制。提供了新的一类高度磷光的铜配合物, 其具有卡宾和螯合阴离子配体两者。据信卡宾配体将给予配合物稳定性并增强磷光。螯合阴离子配体是高三线态能量配体, 能够支持金属至配体的电荷转移相互作用。这一类的配合物可提供高能磷光, 它可用于掺杂的 OLEDs 的制造, 其中铜配合物是发光掺杂剂。这些材料也可以用作主体材料以支持 OLED 结构中的发光掺杂剂。例如, 这一类化合物中的二吡啶基硼酸酯配合物在固态下具有 0.95 的光致发光效率和 475 nm 的最大发光。吡啶基的合适取代可将该发光显著红移或蓝移。调节发光能量的能力可使得这些铜配合物成为用于 OLEDs 的出色的发射体和主体材料。据认为, 发光能量可以迁移得足够高, 以使得这些化合物成为深蓝至紫色发光掺杂剂的合适的主体材料。

[0169] 磷光 OLEDs 严重依赖于作为发射体的重金属配合物。特别是, 器件经常利用含有 Ir 或 Pt 的发射体以诱导自旋轨道耦合。已报道了四方 (tetrahedral) 铜配合物, 并已知它们在室温下发射磷光。然而, 四方铜配合物可具有某些限制。特别是, 扭曲的平面化可提高非辐射率, 这导致发光效率的降低。现已发现三方平面铜卡宾配合物在室温下给出有效的磷光。我们相信这是从三方平面铜配合物首次观察到磷光。

[0170] 三方平面铜配合物也可在 OLEDs 的使用中具有几个优点。特别是, 三方平面铜配合物具有在几十微秒范围内的较短的寿命 (见表 1)。表 1 显示了几种不同的三方平面铜卡宾配合物的寿命。通常, 三方铜配合物的寿命比 Ir 配合物 (即 1-10 μ s) 长, 但是比铂卟啉配合物短。

[0171] 表 1

[0172]

	固态 QY	寿命 77K 2MeTHF	$\lambda_{\max}$ 77K 2MeTHF
配合物 1	31.8%	$\tau_1=1143 \mu\text{s}$ (30.1%) $\tau_2=458.5 \mu\text{s}$ (69.6%)	440 nm
配合物 2	2.6%	$\tau=10.6 \mu\text{s}$	605 nm
配合物 3	0.5%	$\tau=0.7 \mu\text{s}$	615 nm
配合物 4	43.3% 33% (PMMA 膜)	$\tau=55.9 \mu\text{s}$	545 nm

[0173] 特别是, 几种铜配合物在室温下提供有效的磷光并具有较短的寿命, 即在几十微

秒范围内。表2显示了几种不同的三方平面铜卡宾配合物的寿命。

[0174] 表2

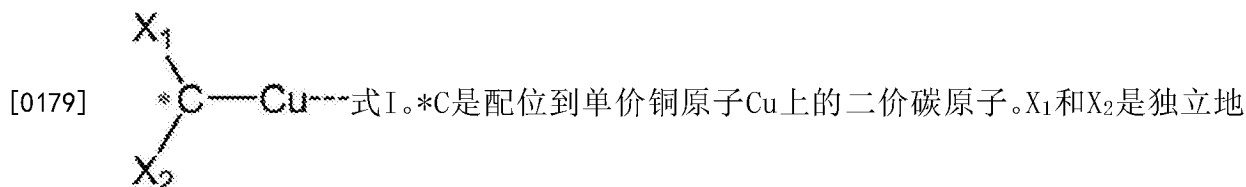
[0175]

	固态 QY	寿命 77K 2MeTHF	$\lambda_{\max}$ 77K 2MeTHF
配合物 1	31.8%	$\tau=656 \mu\text{s}$	443 nm
配合物 2	2.6%	$\tau_1=1.8 \mu\text{s}$ (24%) $\tau_2=4.6 \mu\text{s}$ (76%)	630 nm
配合物 3	0.5%	$\tau=0.7 \mu\text{s}$	645 nm
配合物 4	58% 35% (PMMA 膜)	$\tau=55.9 \mu\text{s}$	555 nm
配合物 5	13.5%	$\tau=2312 \mu\text{s}$	562; 574; 610; 660 nm
配合物 6	21%	$\tau=55 \mu\text{s}$	560 nm

[0176] 三方平面铜配合物也可特别用于某些应用所使用的OLEDs中。特别是,铜配合物提供了更宽的线谱,它尤其可用于照明应用。此外,包含三方平面铜配合物并仅结合一种其它配合物的器件可覆盖红、绿和蓝色。例如,包含三方平面铜配合物和蓝色发光体的器件可以覆盖照明所需的全部颜色。

[0177] 提供了新的磷光配合物,该配合物包含配位到三配位铜原子上的卡宾配体。

[0178] 一方面,该卡宾配体具有下式:



选自烷基、胺、膦、杂烷基、芳基和杂芳基的取代基。X₁和X₂可以被进一步取代,并且X₁和X₂任选地连接以形成环。一方面,卡宾配体是单齿的。优选地,X₁和X₂各自独立地与*C形成键。在*C和取代基X₁中的原子X'₁之间形成第一个键,在*C和取代基X₂中的原子X'₂之间形成第二个键。X'₁和X'₂独立地选自C、N、O、S和P。

[0180] 另一方面,卡宾配体是单齿的。

[0181] 一方面,X₁和X₂不结合成环。另一方面,X₁和X₂结合以形成环。

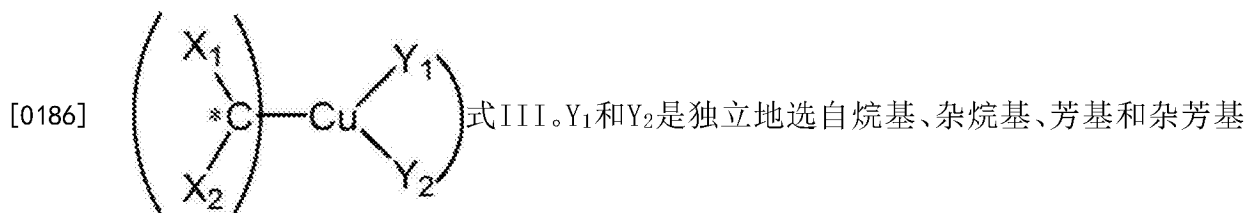
[0182] 一方面,该铜配合物是中性的。中性配合物对于在OLEDs中的使用可以是特别有利的。例如,中性配体可以通过蒸气沉积进行沉积。另一方面,该铜配合物是带电的。

[0183] 一方面,该配合物具有下式:



烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。Y_i是单齿配体或双齿配体。n为1或2。优选地,n为2。

[0185] 另一方面,该配合物具有下式:

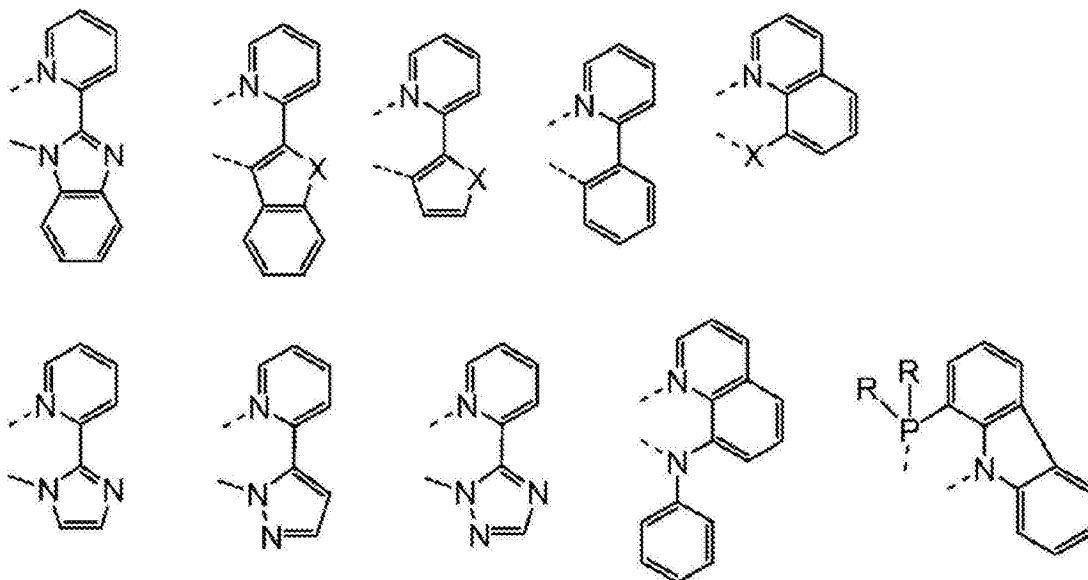


的取代基。Y₁和Y₂可以被进一步取代。Y₁和Y₂可以结合。Y₁和Y₂各自与铜形成键。在Cu和取代基Y₁中的原子Y'₁之间形成第一个键,并在Cu和取代基Y₂中的原子Y'₂之间形成第二个键。Y'₁选自N、P、*C、O和S。Y'₂选自N、P、*C、四价碳、O和S。优选地,Y'₁为N。

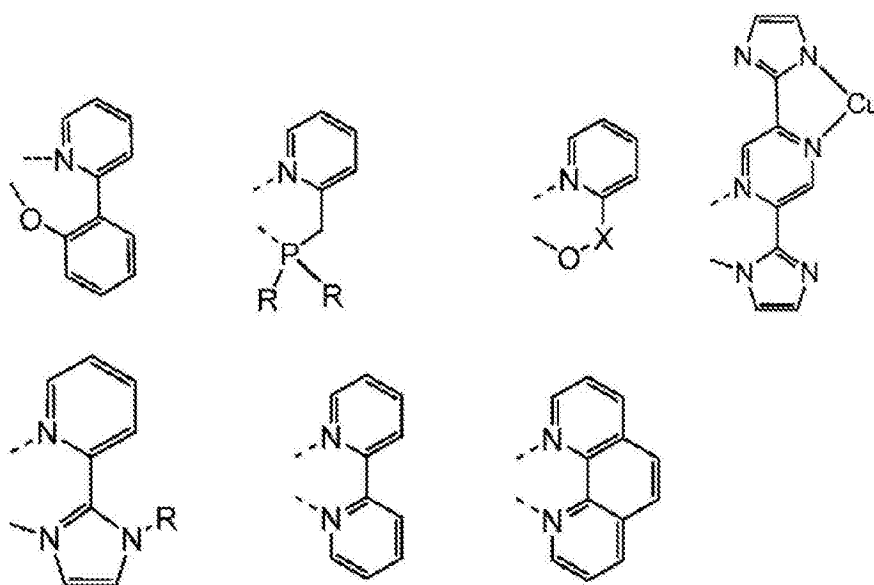
[0187] 配合物中的Cu原子、Y'₁原子和Y'₂原子包括在可以为例如4元、5元、6元、7元或8元环的环中。优选地,包含Cu、Y'₁和Y'₂的环为5元或6元环。

[0188] 一方面,Y₁选自吡啶基、吡唑、烷基胺、咪唑、苯并咪唑、三唑、四唑、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、四嗪、噁唑、噻唑、苯并噁唑和苯并噻唑。

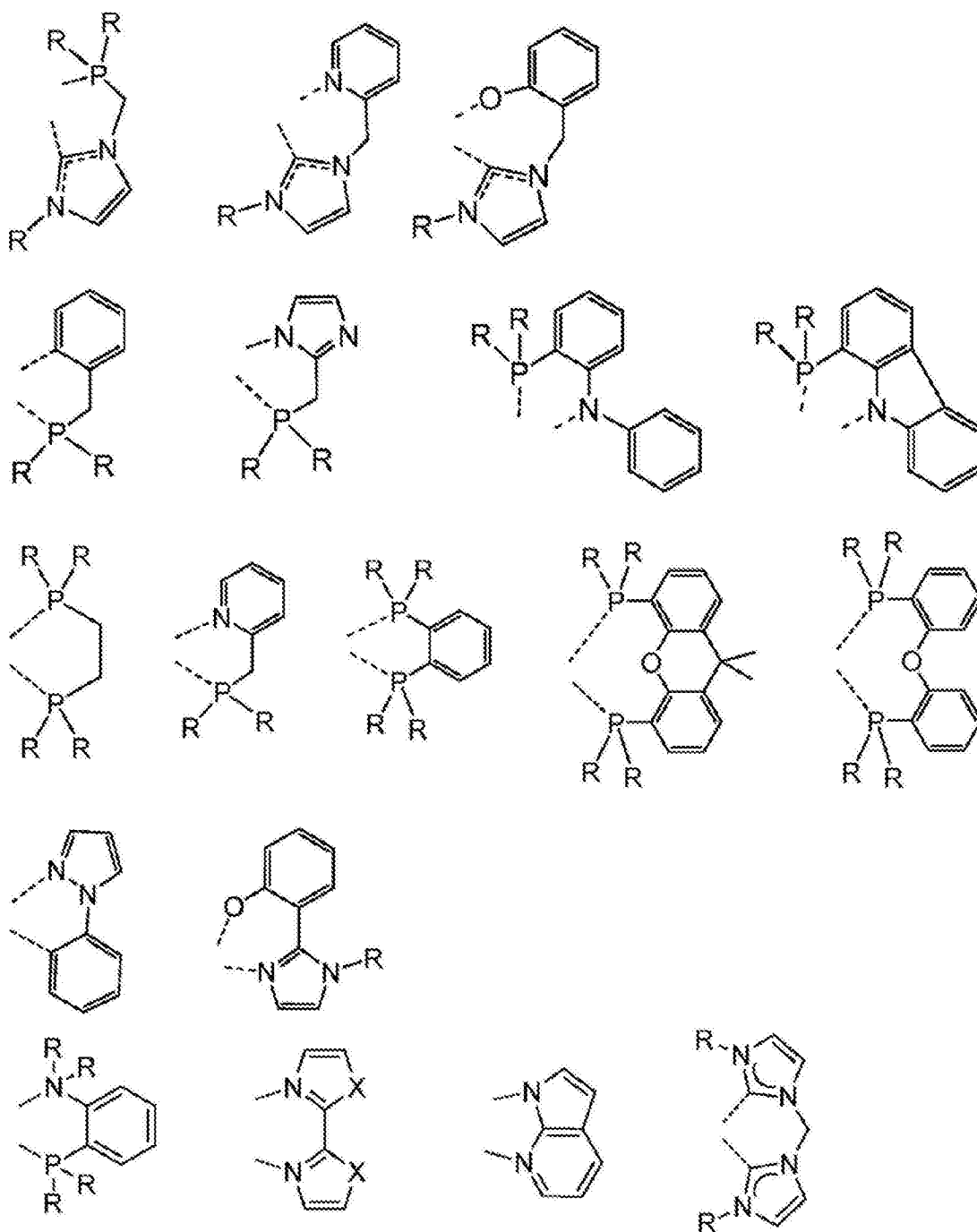
[0189] 另一方面,Y₁-Y₂选自:



[0190]



[0191]

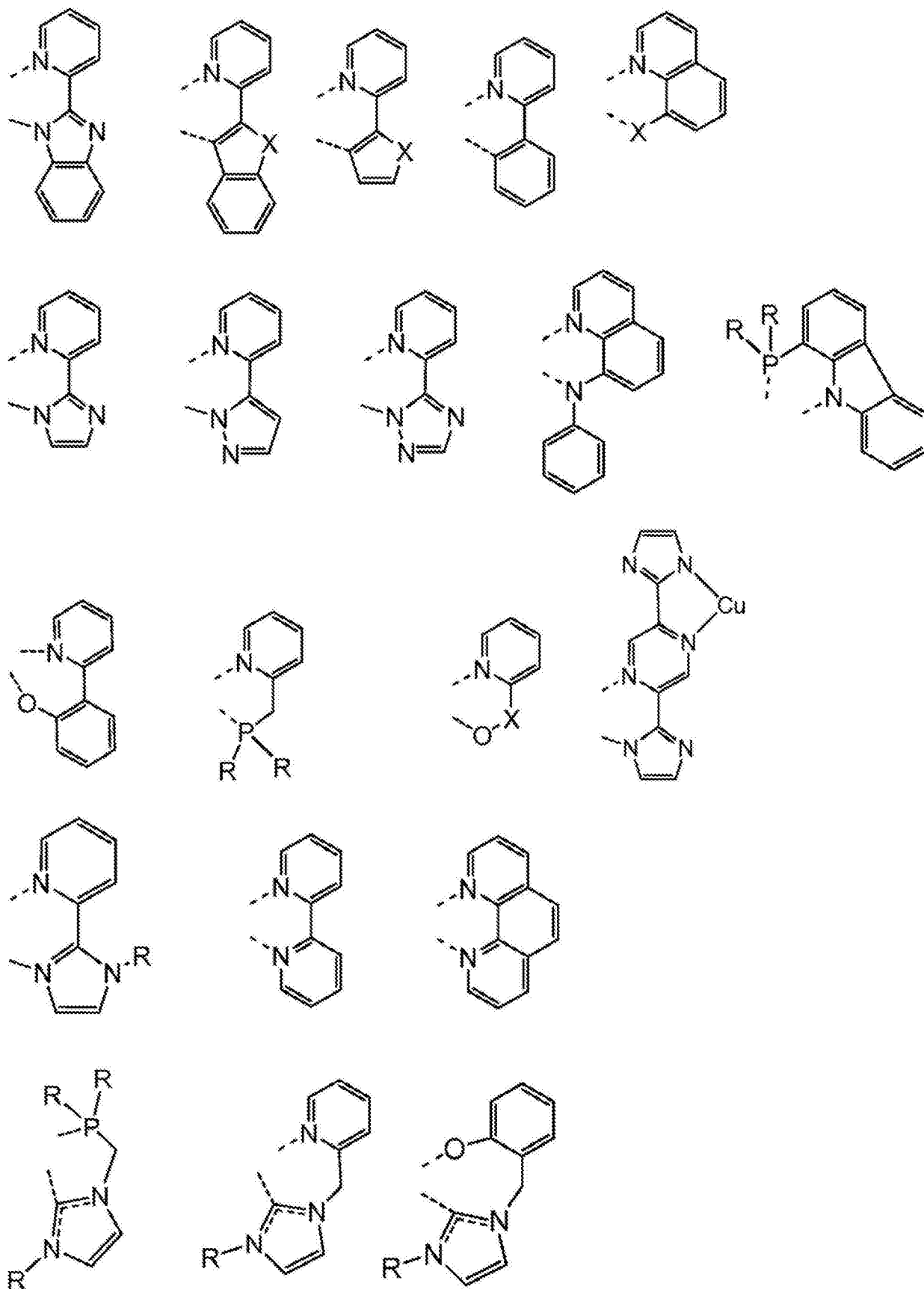


[0192] X选自NR、O、S、Se、CR₂和CO。R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。每个环进一步被选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基的取代基取代。

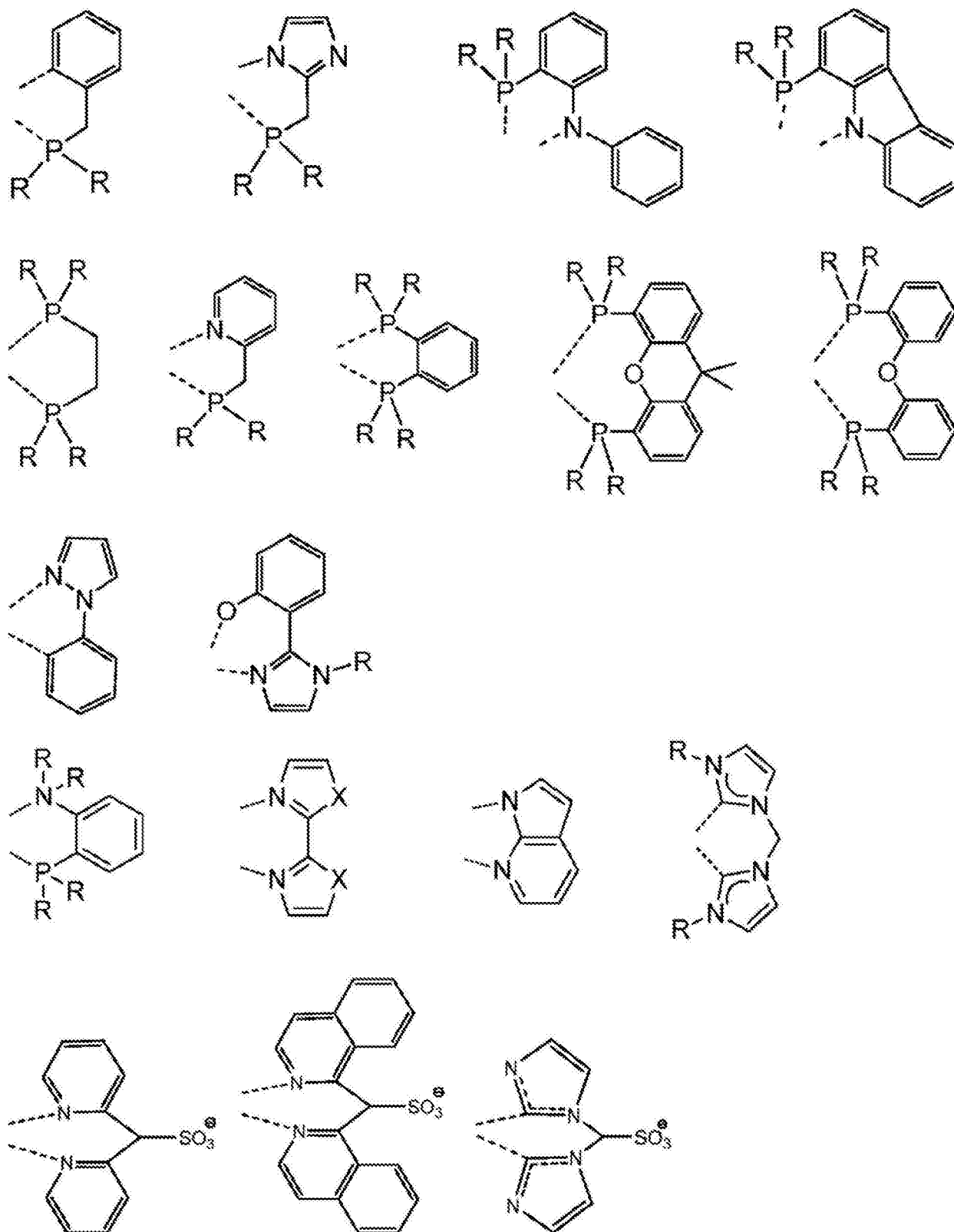
[0193] 一方面，R各自包括独立地选自咪唑、二苯并咪唑、二苯并噻吩、氮杂咪唑、氮杂二苯并咪唑和氮杂二苯并噻吩的取代基。

[0194] 再一方面，Y₁-Y₂选自：

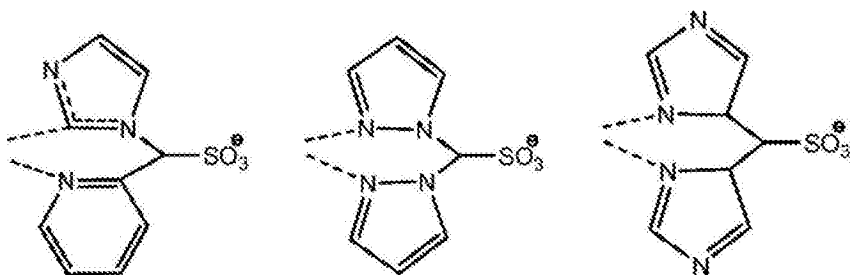
[0195]



[0196]



[0197]



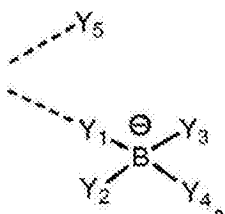
[0198] X选自NR、O、S、Se、CR₂和CO。R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。每个环进一步被选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基的取代基取代。

[0199] 一方面,R各自包括独立地选自咪唑、二苯并咪唑、二苯并噻吩、氮杂咪唑、氮杂二苯并咪唑和氮杂二苯并噻吩的取代基。

[0200] 另一方面,Y_i是含有BY₄⁻、SO₃Y⁻、CY₄⁻、SiO₄⁻、OY₂⁻或SY₂⁻的非共轭单阴离子配体。Y各自独立地选自氢、烷基、芳基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基和杂芳基。

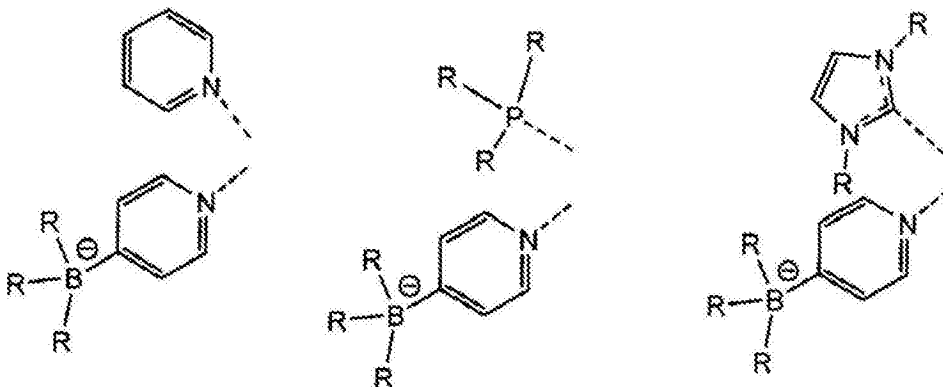
[0201] 一方面,Y_i为BY₄⁻。另一方面,配体Y_i包含两个单齿配体,其中至少之一为BY₄⁻。优选地,配体Y_i具有下式:

[0202]



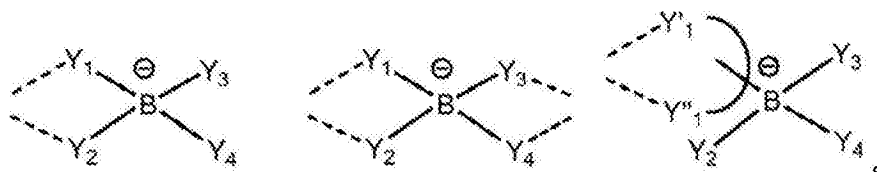
[0203] 更优选地,配体Y_i包含两个单齿配体,其中至少之一为BY₄⁻,该配体Y_i选自:

[0204]

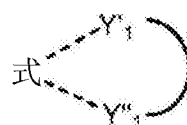


[0205] Y₁和Y₂独立地选自吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、苯并咪唑基、噁唑基、噻唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基和磷。Y₁和Y₂可以通过耦合例如苯环化而扩展。此外,Y₁和Y₂可以用烷基、芳基、供体或受体基团进一步取代。Y₃和Y₄独立地选自氢、烷基、芳基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基和杂芳基。一方面,Y₃和Y₄结合以形成环,可以通过耦合例如苯环化而扩展。

[0206] 另一方面,Y_i为具有式BY₄⁻的双齿配体。优选地,配体Y_i选自

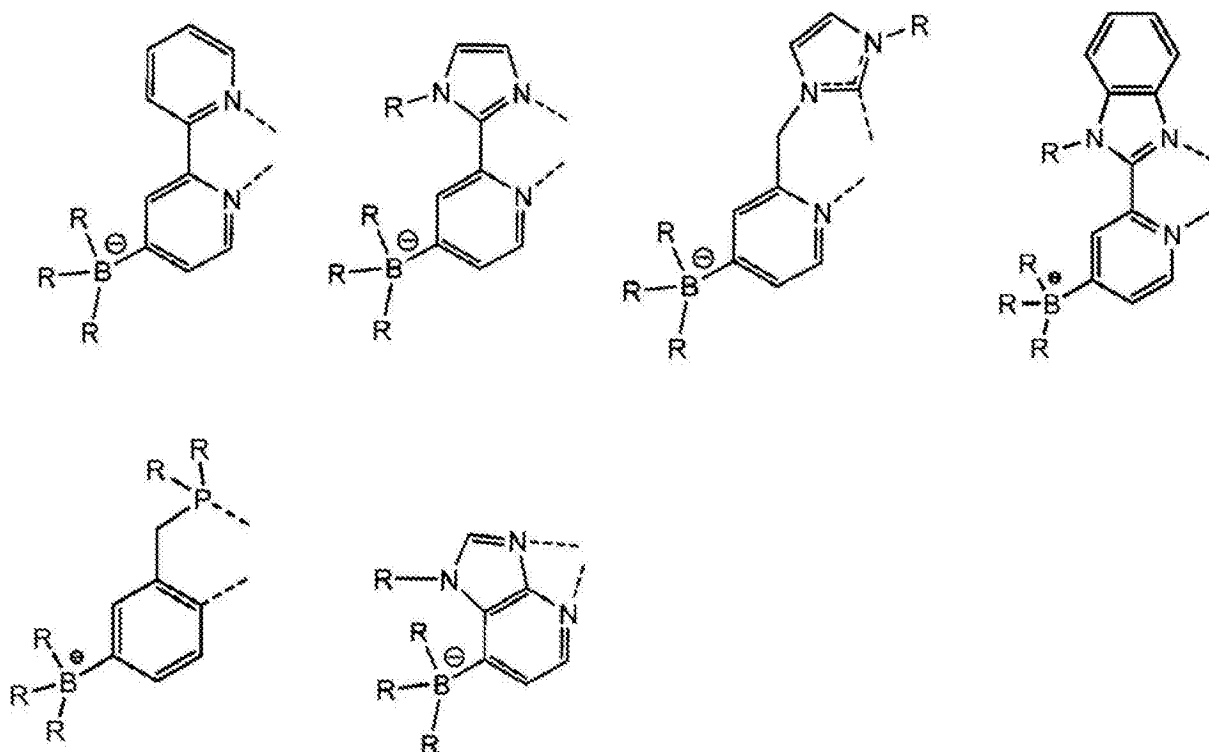


在这方面,Y₁是具有

式  的双齿螯合配体。 $Y'1-Y''1$ 表示中性的即不带电的螯合配体。 $Y'1-Y''1$ 能够配位到金属中心上。

[0207] $Y'1-Y''1$ 配体的具体示例包括但不限于具有以下结构的配体：

[0208]



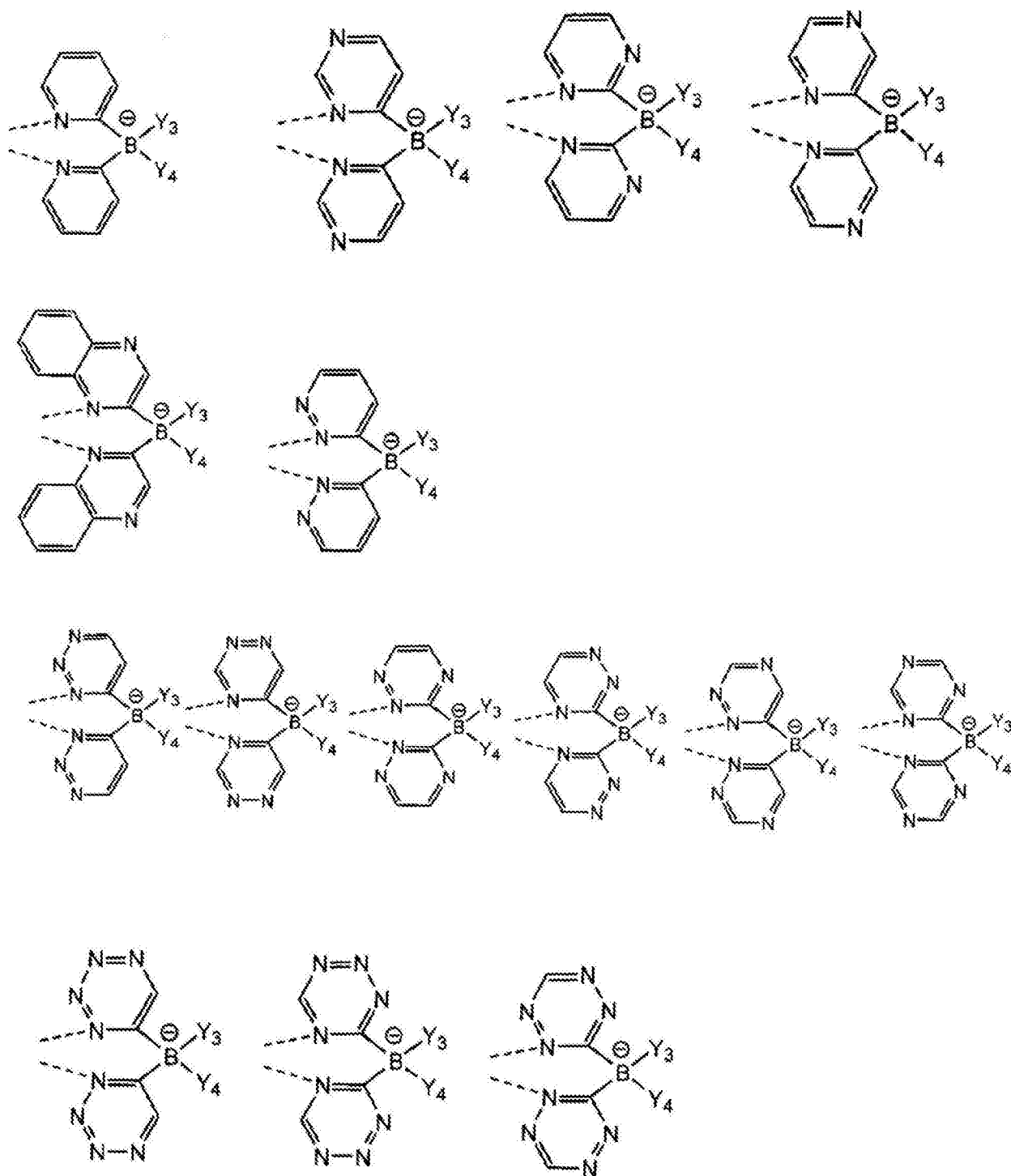
[0209] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0210] $Y1$ 和 $Y2$ 独立地选自吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、苯并咪唑基、噁唑基、噻唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基和磷。 $Y1$ 和 $Y2$ 可以通过稠合例如苯环化而扩展。此外， $Y1$ 和 $Y2$ 可以用烷基、芳基、供体或受体基团进一步取代。

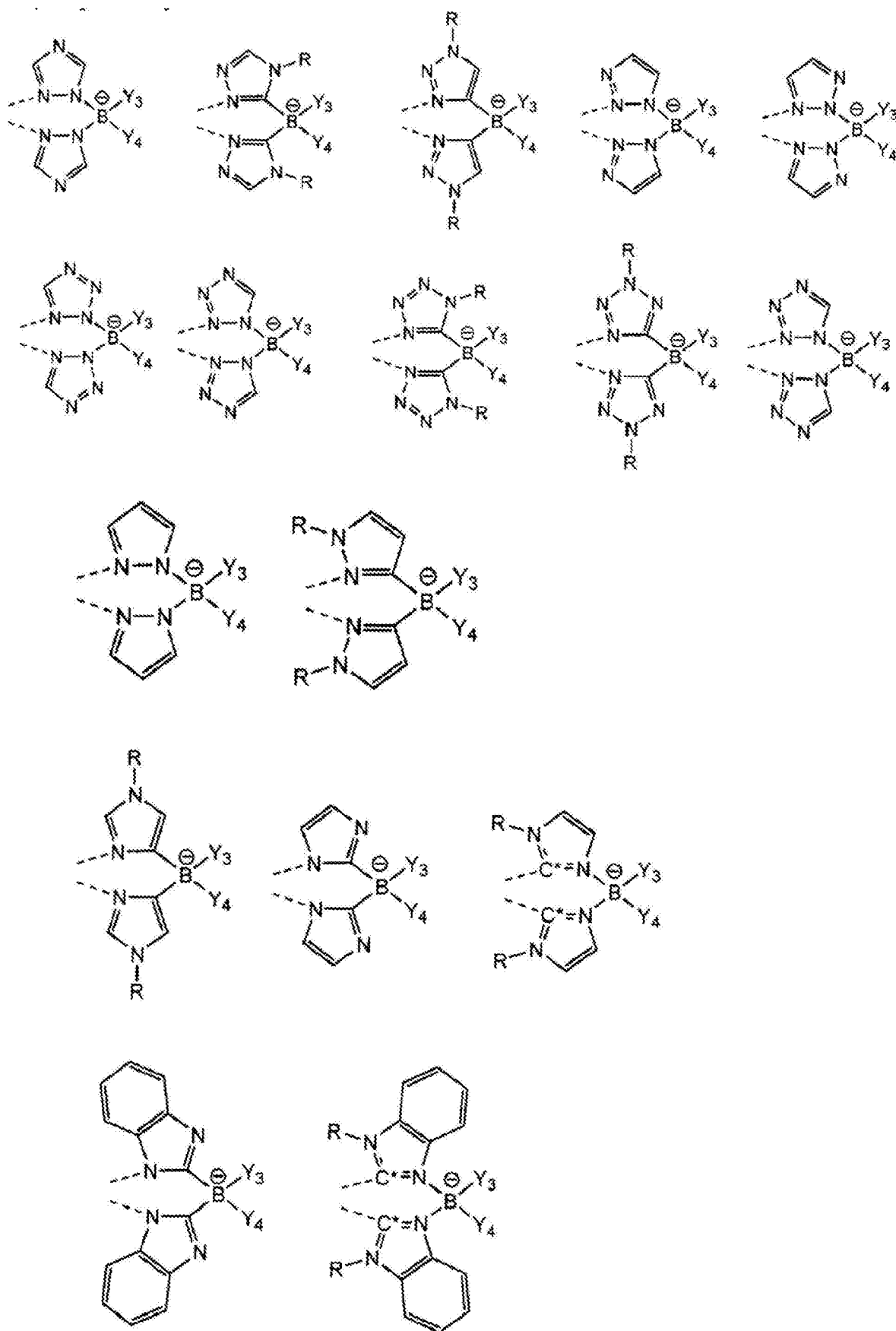
[0211] $Y3$ 和 $Y4$ 独立地选自氢、烷基、芳基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基和杂芳基。一方面， $Y3$ 和 $Y4$ 结合以形成环，它可以通过稠合例如苯环化而扩展。

[0212] 一方面， $Y1$ 和 $Y2$ 相同。其中 $Y1$ 和 $Y2$ 相同的配体的具体实例包括但不限于选自以下的配体：

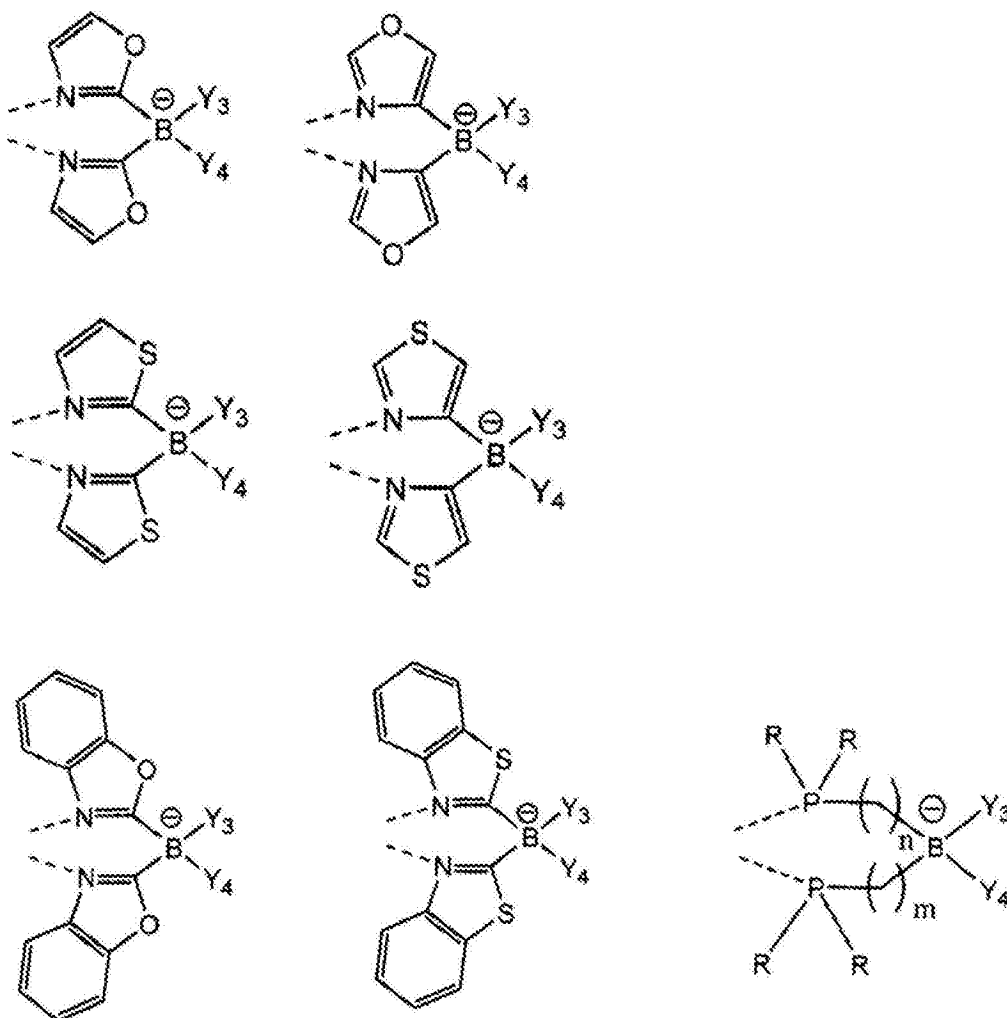
[0213]



[0214]



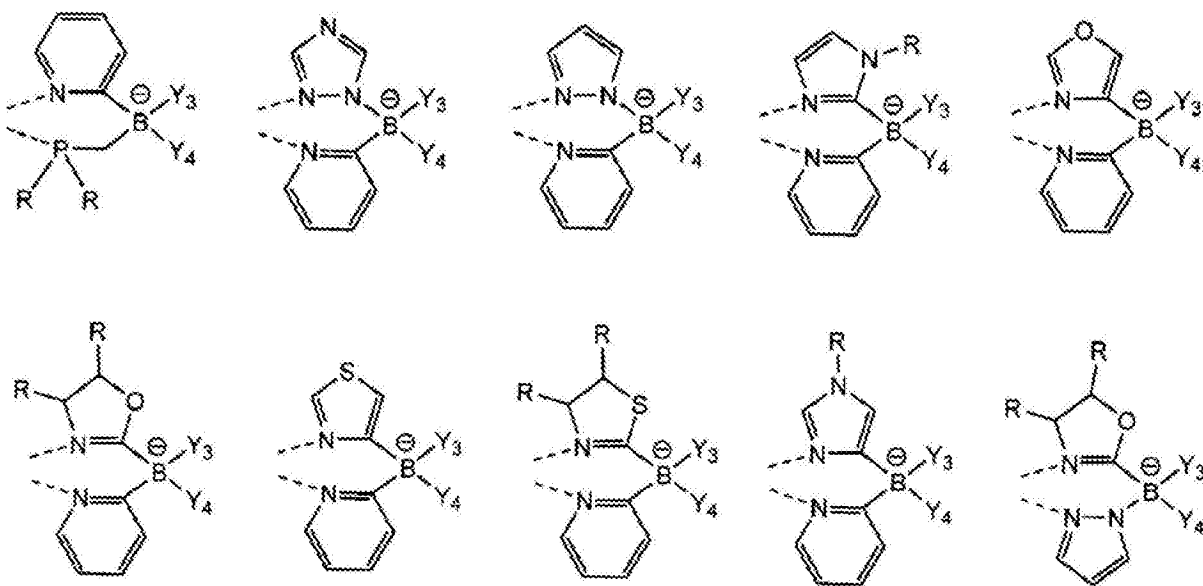
[0215]



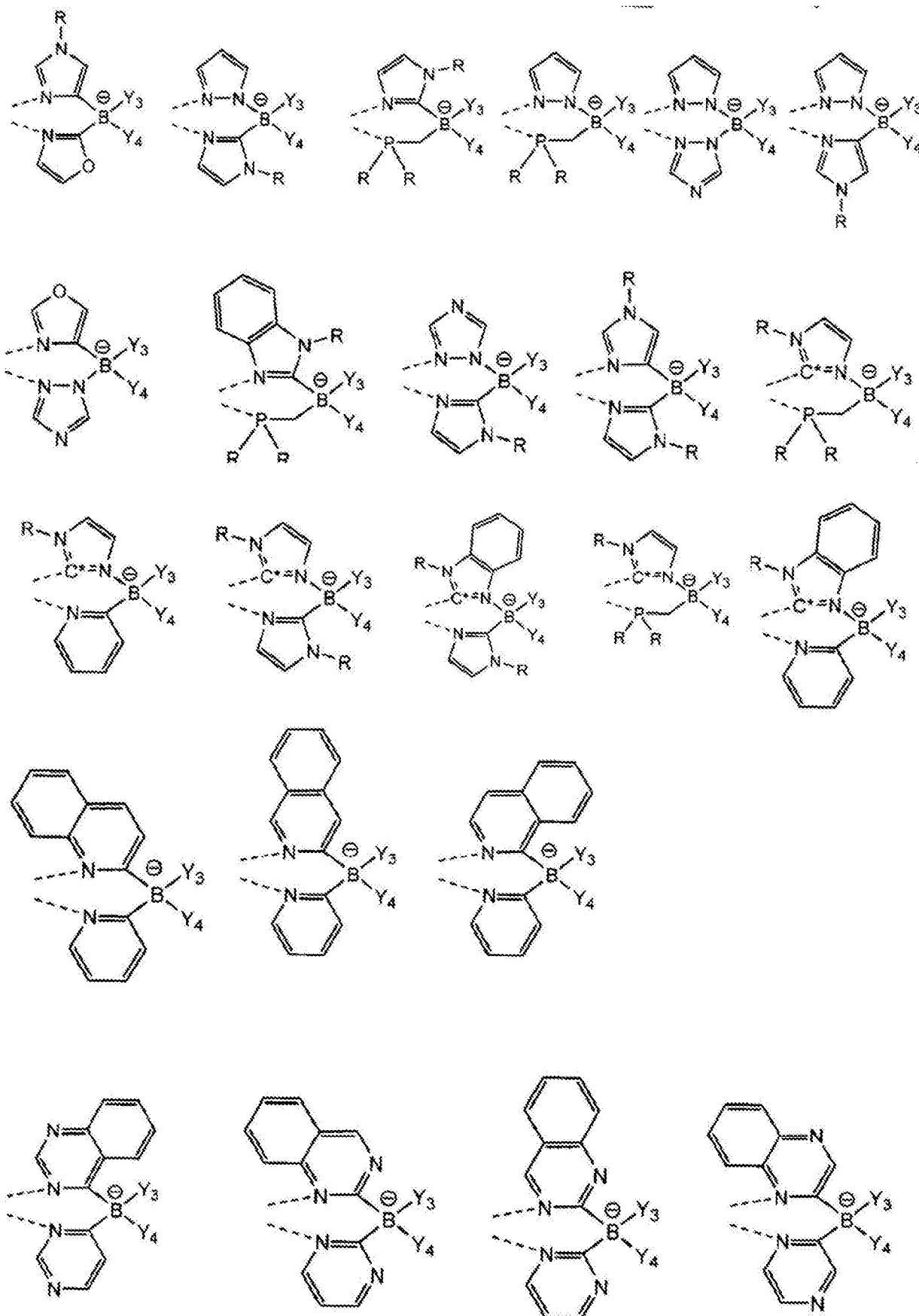
[0216] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。*C为二价碳原子。n为0、1或2。m为0、1或2。

[0217] 一方面, Y_1 和 Y_2 不同。其中 Y_1 和 Y_2 不同的配体的具体实例包括但不限于选自以下的配体:

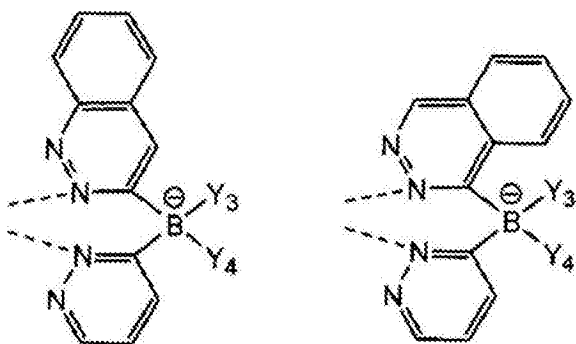
[0218]



[0219]

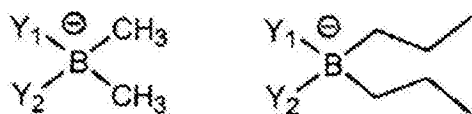


[0220]

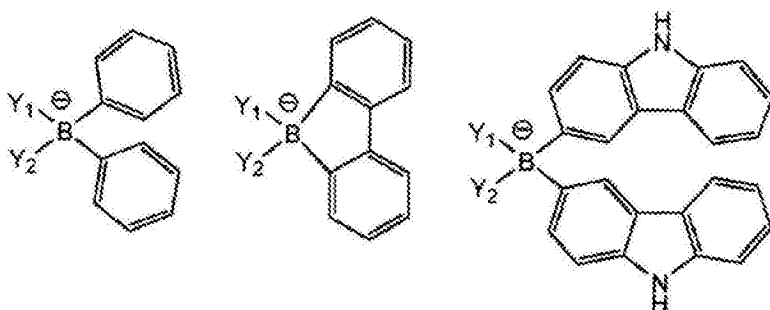


[0221] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0222] 一方面, Y₃和Y₄选自:

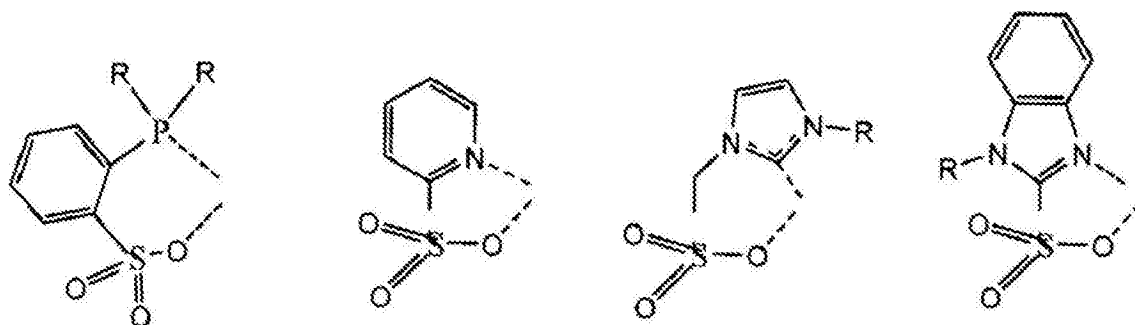


[0223]



[0224] 一方面, Y_i为SO₃Y⁻。具有式SO₃Y⁻的配体Y_i的具体实例包括但不限于具有以下结构的配体:

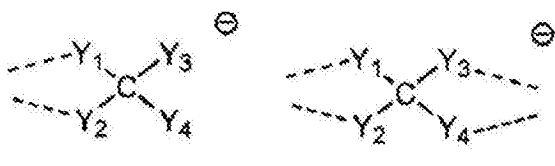
[0225]



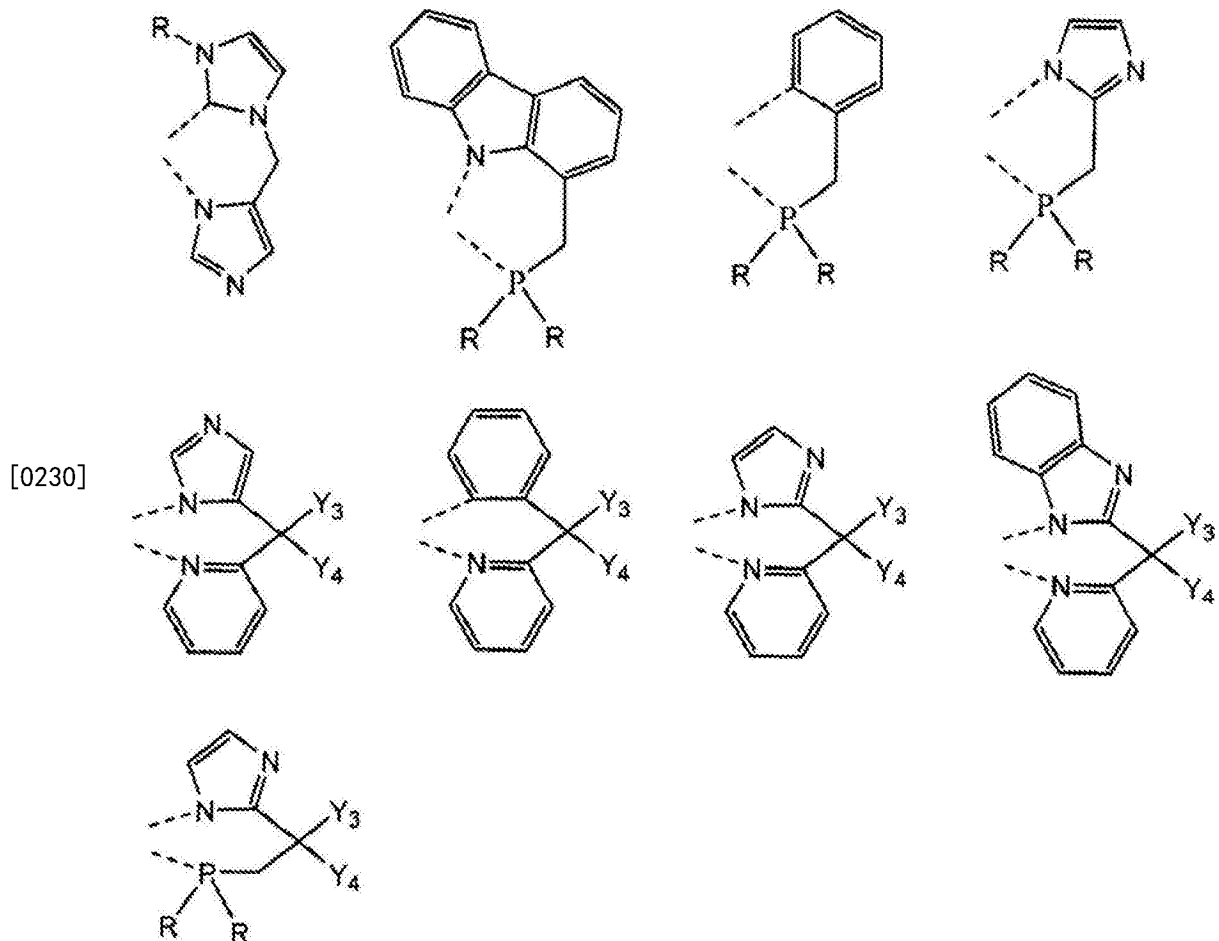
[0226] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0227] 一方面, Y_i为CY₄⁻。优选地, CY₄⁻具有下式:

[0228]

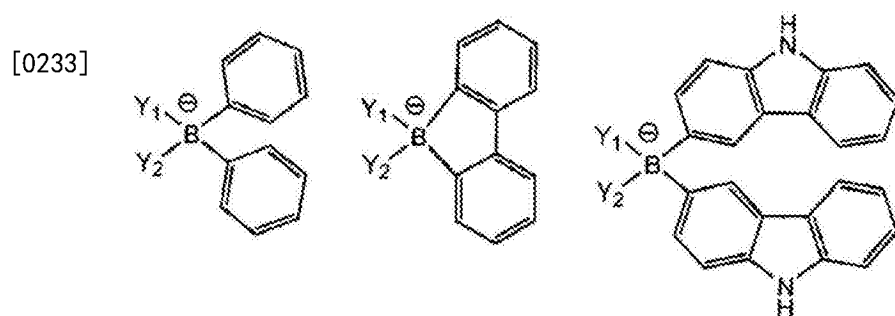
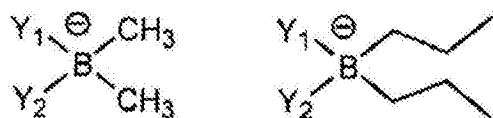


[0229] 具有式CY₄⁻的配体Y_i的具体实例包括但不限于具有以下结构的配体:



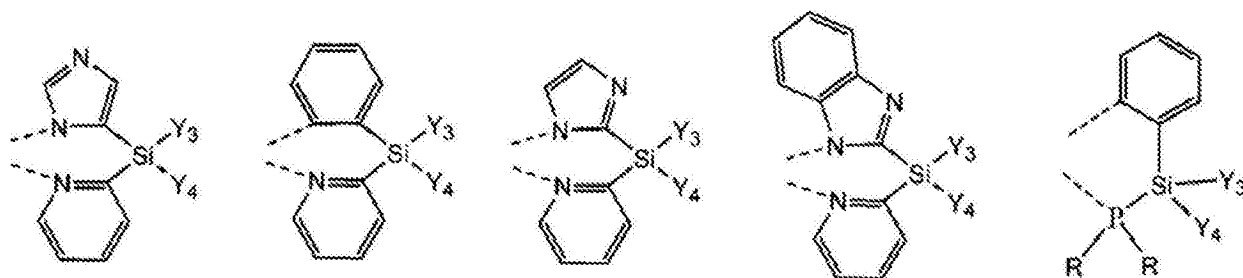
[0231] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0232] 一方面, Y₃和Y₄选自:



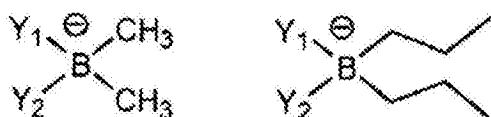
[0234] 另一方面, Y_i为SiY₄⁻。具有式SiY₄⁻的配体Y_i的具体实例包括但不限于具有以下结构的配体:

[0235]

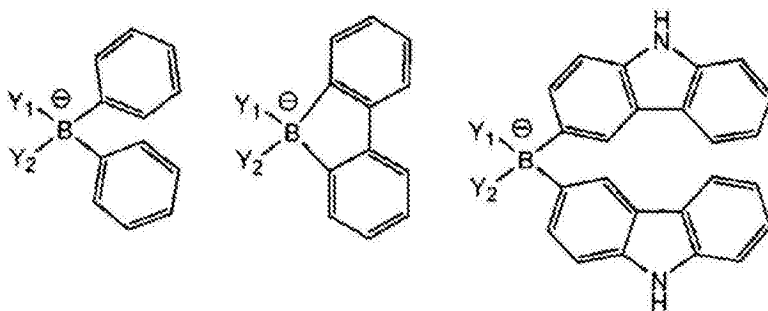


[0236] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

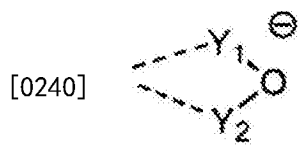
[0237] 一方面, Y_3 和 Y_4 选自:



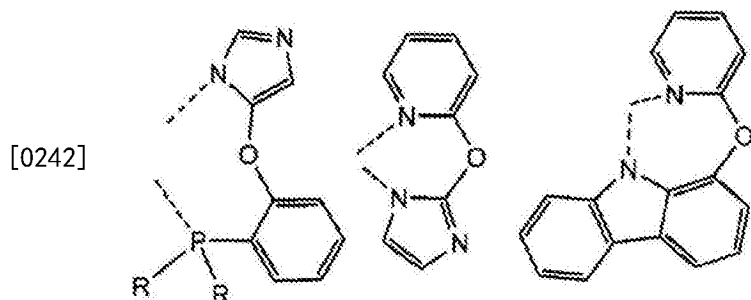
[0238]



[0239] 另一方面, Y_i 为 OY_2^- 。优选地, OY_2^- 具有下式:

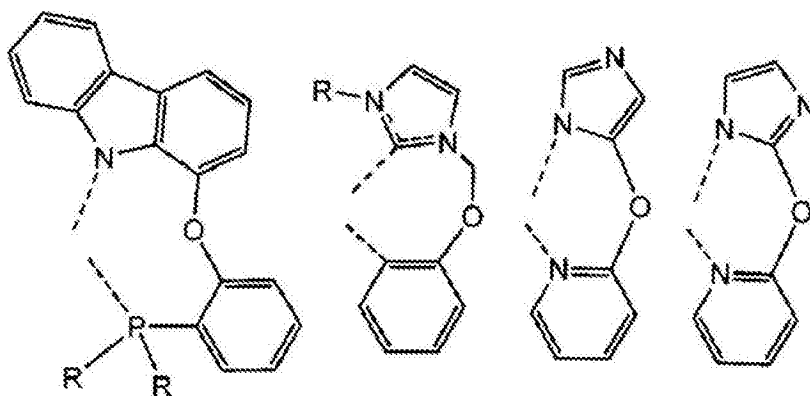


[0241] 具有式 OY_2^- 的配体 Y_i 的具体实例包括但不限于具有以下结构的配体:



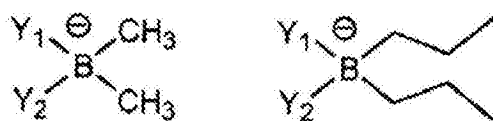
[0242]

[0243]

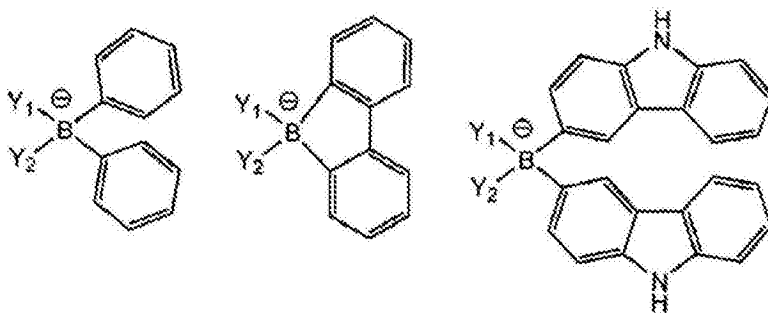


[0244] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0245] 一方面, Y_3 和 Y_4 选自:

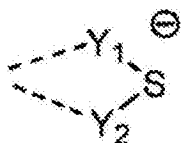


[0246]



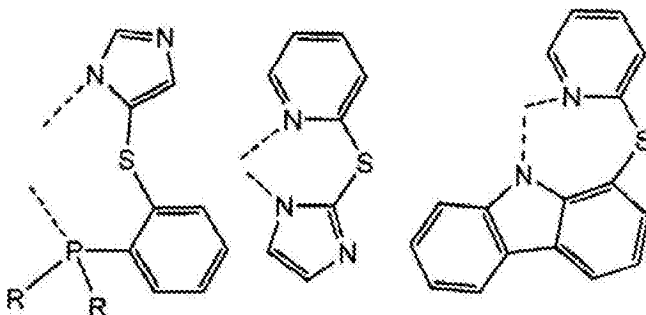
[0247] 再一方面, Y_i 为 SY_2^- 。优选地, SY_2^- 具有下式:

[0248]

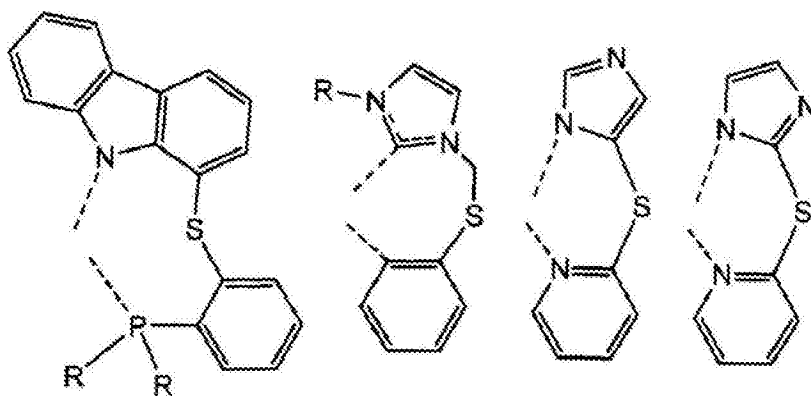


[0249] 具有式 SY_2^- 的配体 Y_i 的具体实例包括但不限于具有以下结构的配体:

[0250]



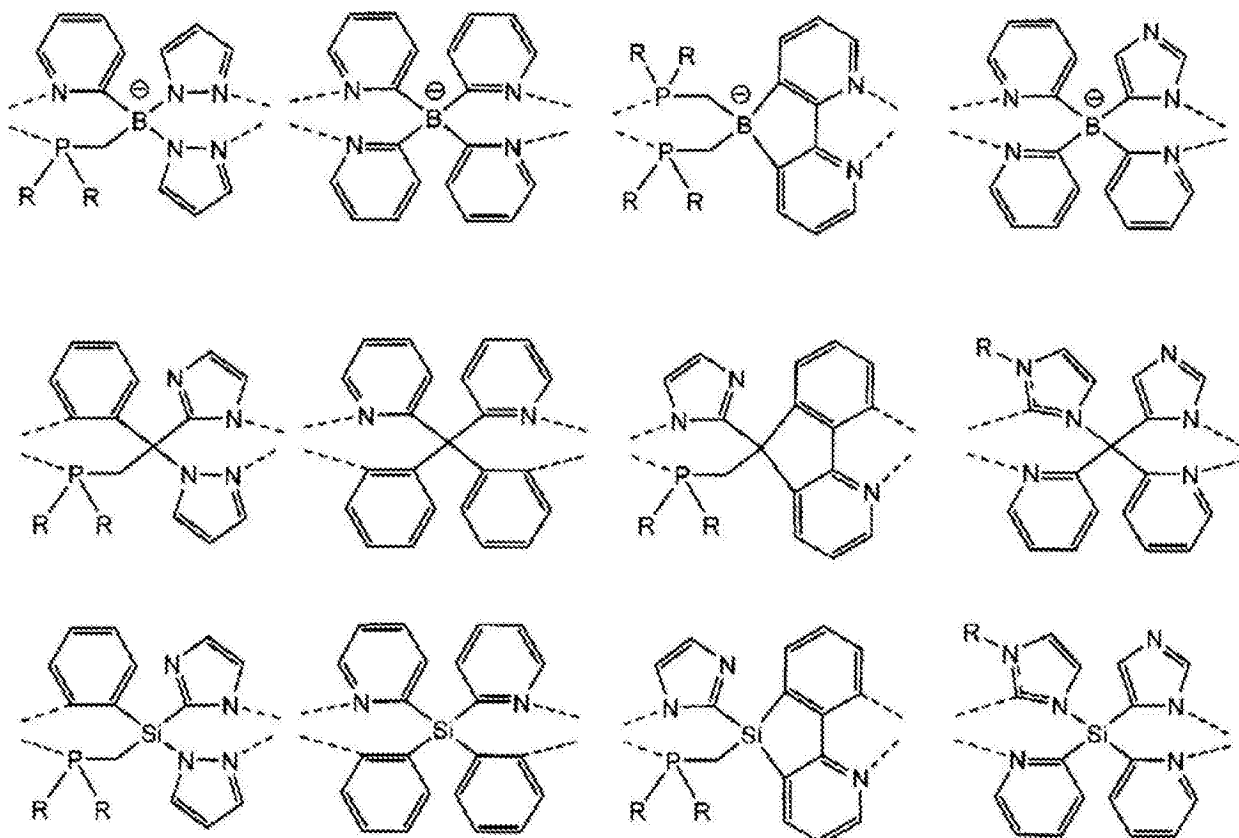
[0251]



[0252] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

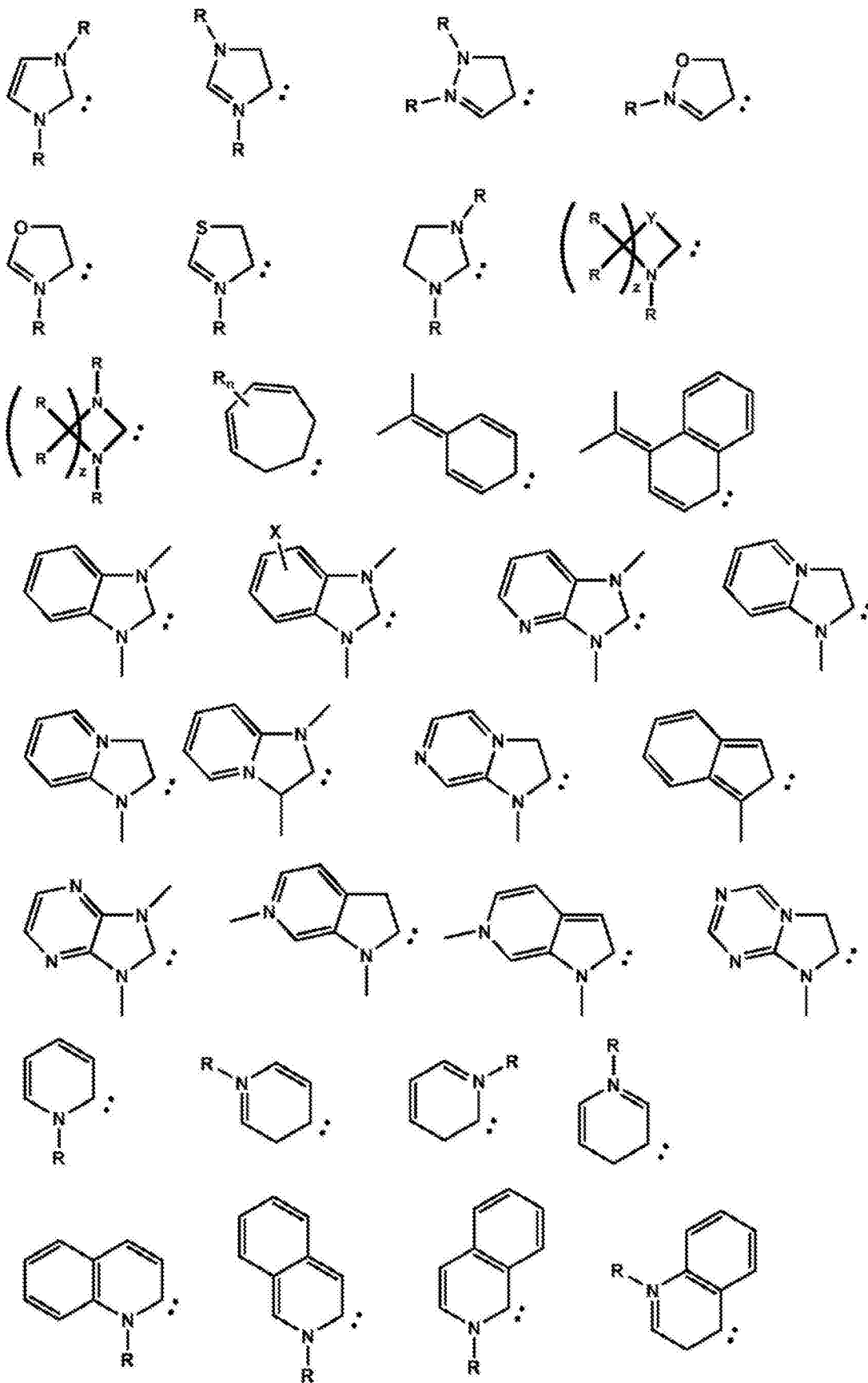
[0253] 一方面,该配合物包含两个铜(I)中心。包含两个铜(I)中心的配合物的非限制性实例包括选自以下的配合物:

[0254]

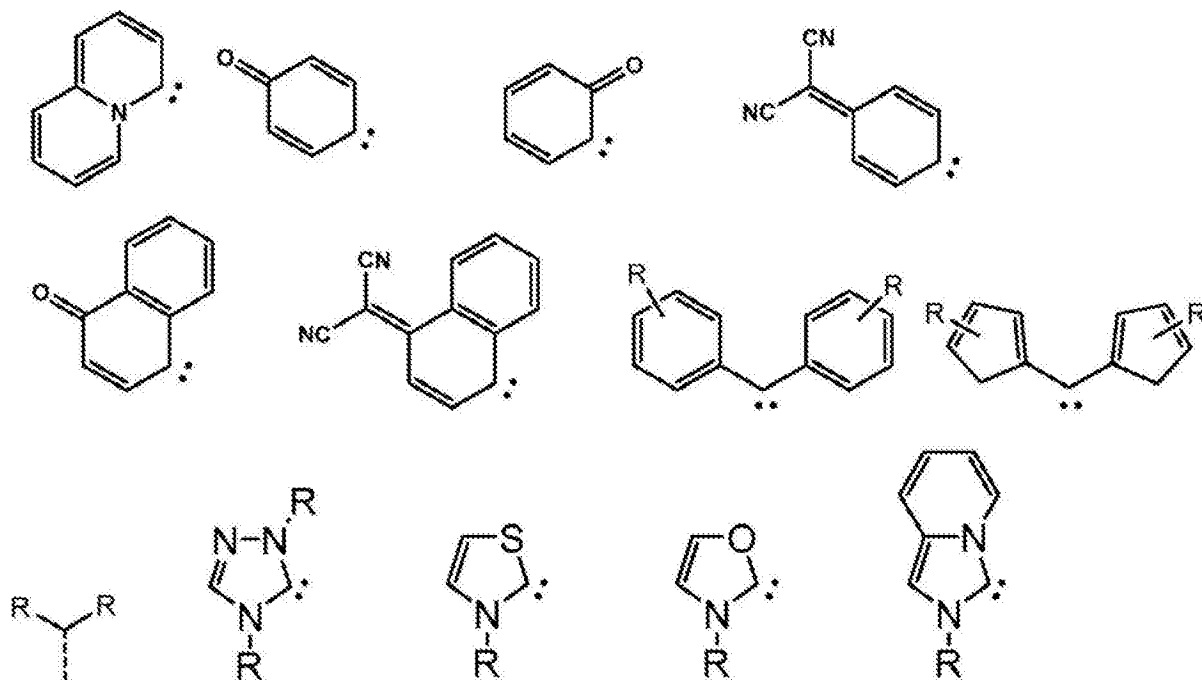


[0255] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0256] 再一方面,卡宾配体选自:



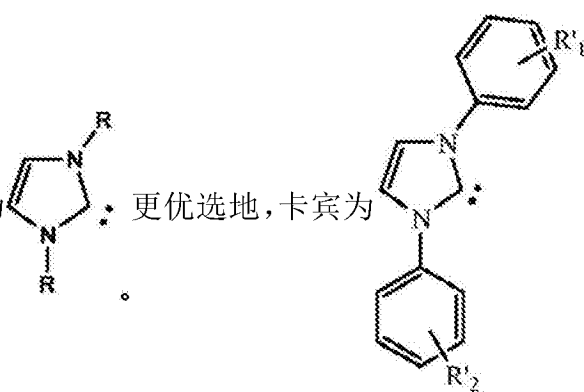
[0258]



[0259] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。z为1、2、3或4。

[0260]

优选地,卡宾为



更优选地,卡宾为

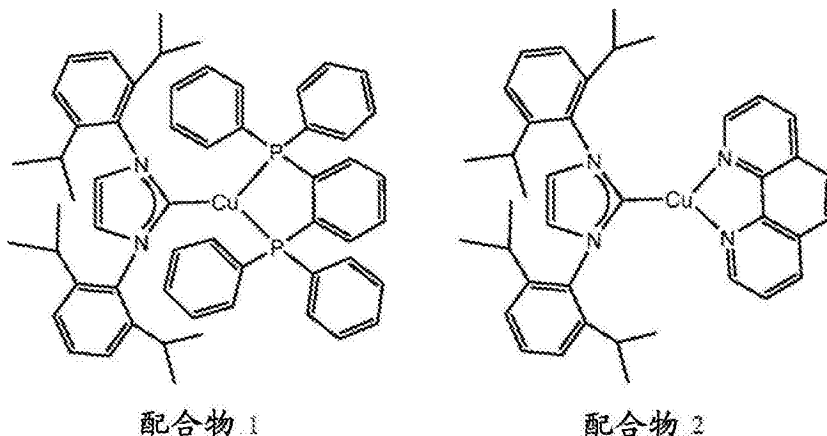
R'1和R'2可以表示单、

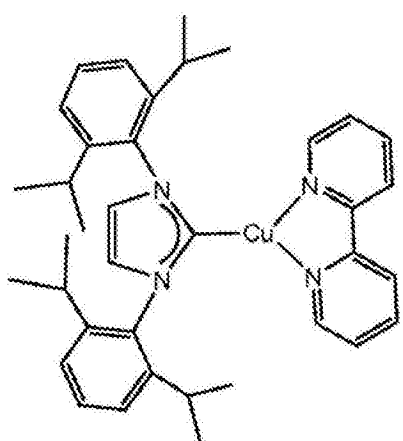
二、三或四取代。R'1和R'2独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。一方面,R'1和R'2的至少之一是具有三个或更多个碳原子的烷基。

[0261]

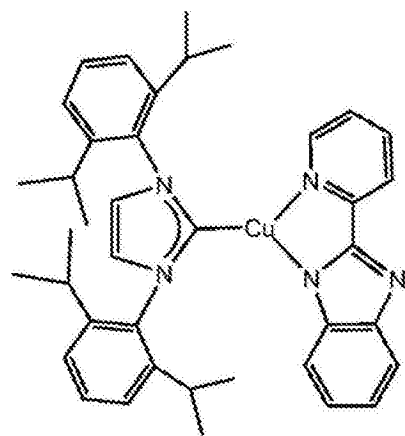
优选地,该配合物选自:

[0262]



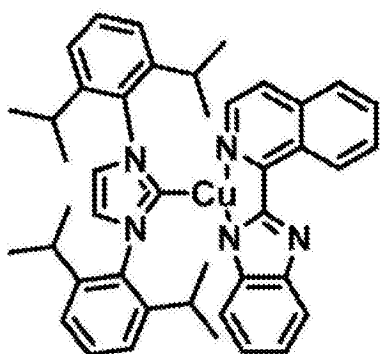


配合物 3

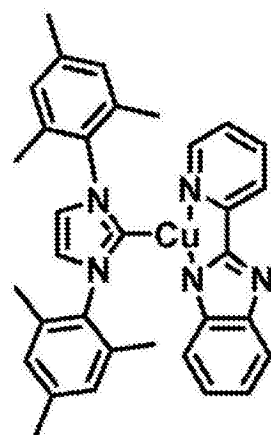


配合物 4

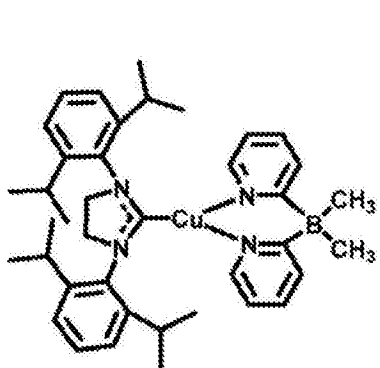
[0263]



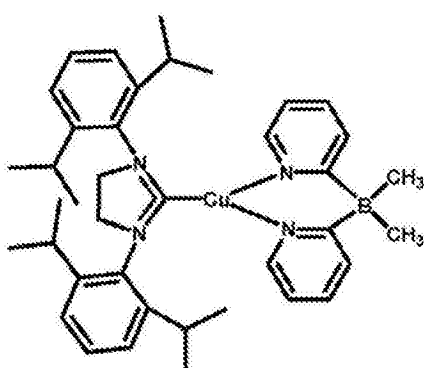
配合物 5



配合物 6

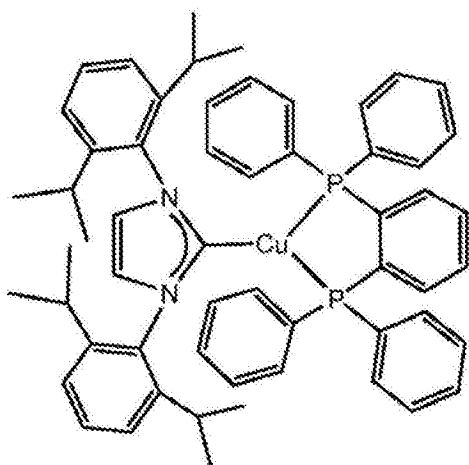


配合物 7

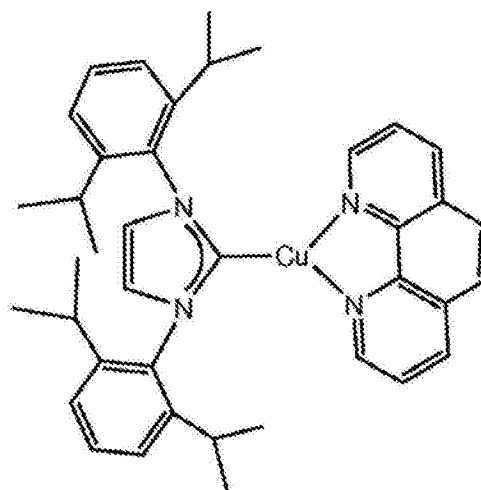


配合物 8

[0264] 优选地,该配合物选自:

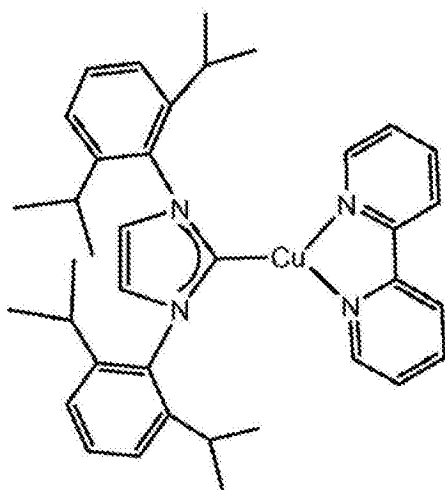


配合物 1

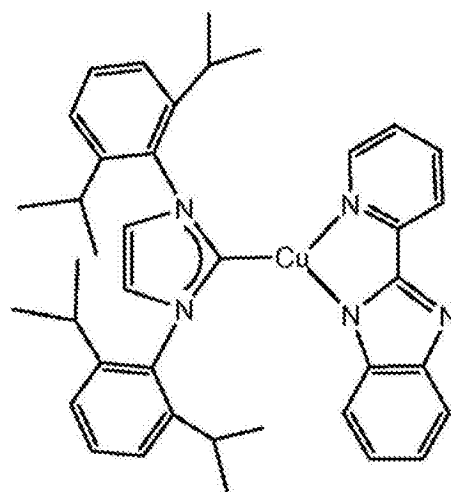


配合物 2

[0265]

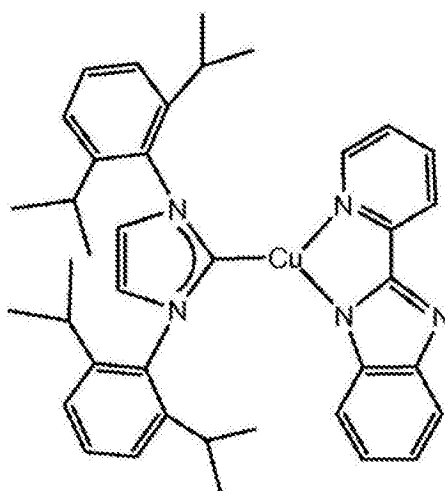


配合物 3



配合物 4

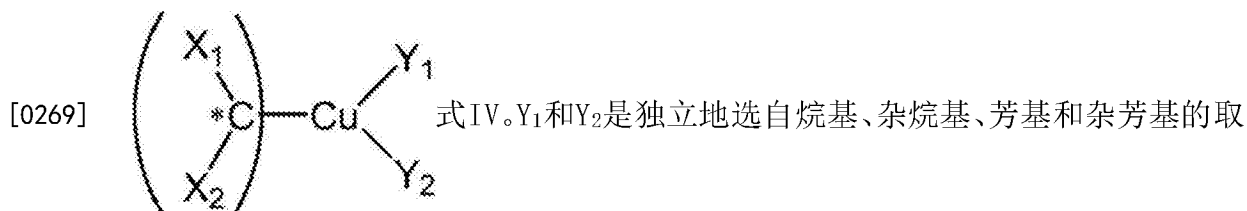
[0266] 更优选地,该配合物为:



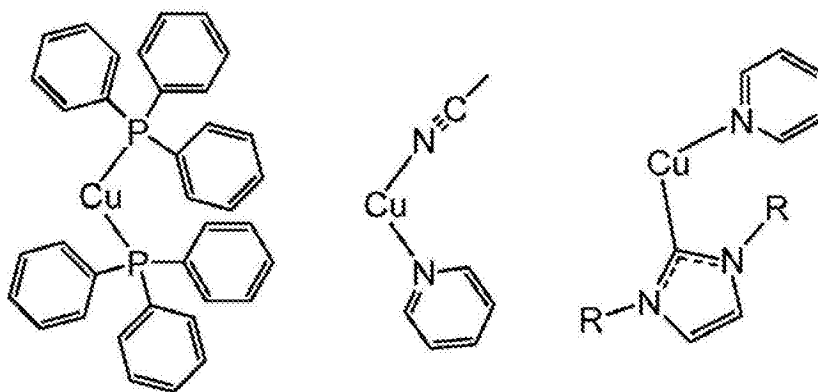
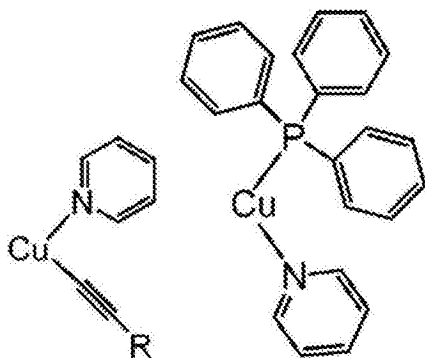
[0267]

配合物 4

[0268] 另一方面,该配合物具有下式:

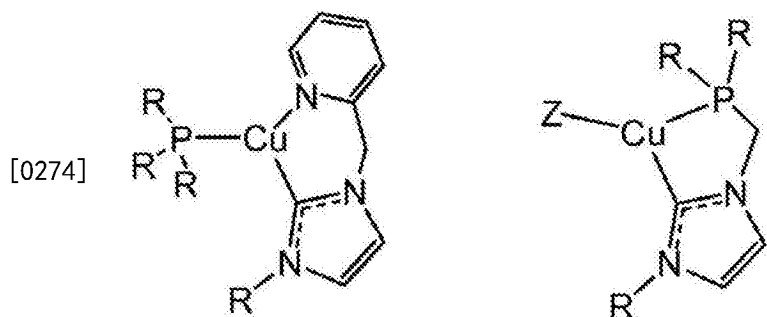


[0270] 一方面,该配合物选自:



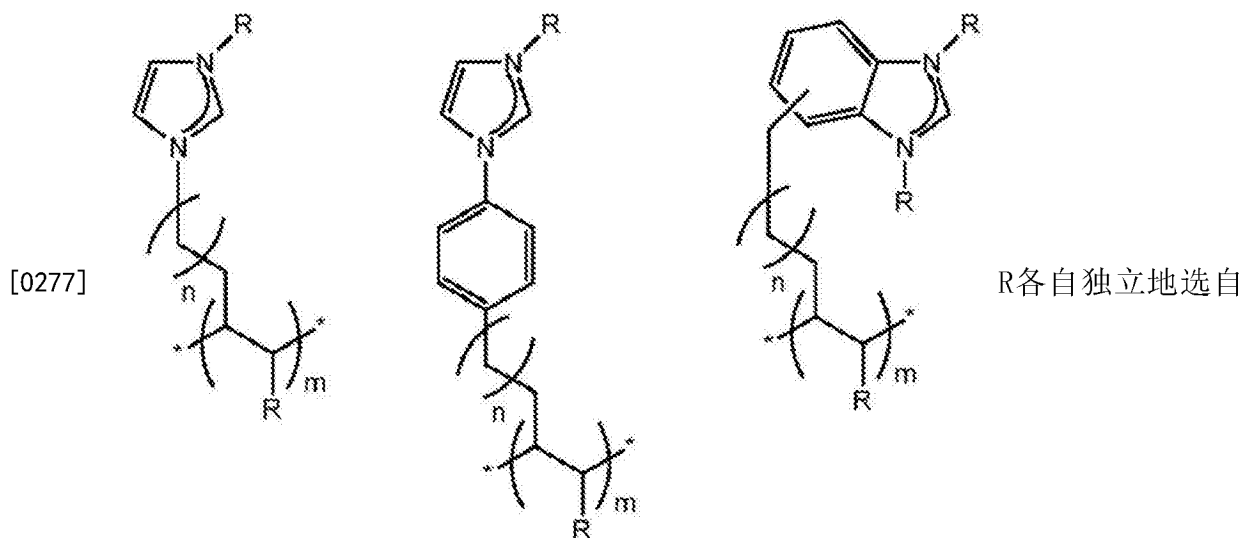
[0272] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0273] 另一方面,该卡宾配体为双齿的。优选地,该配合物选自:



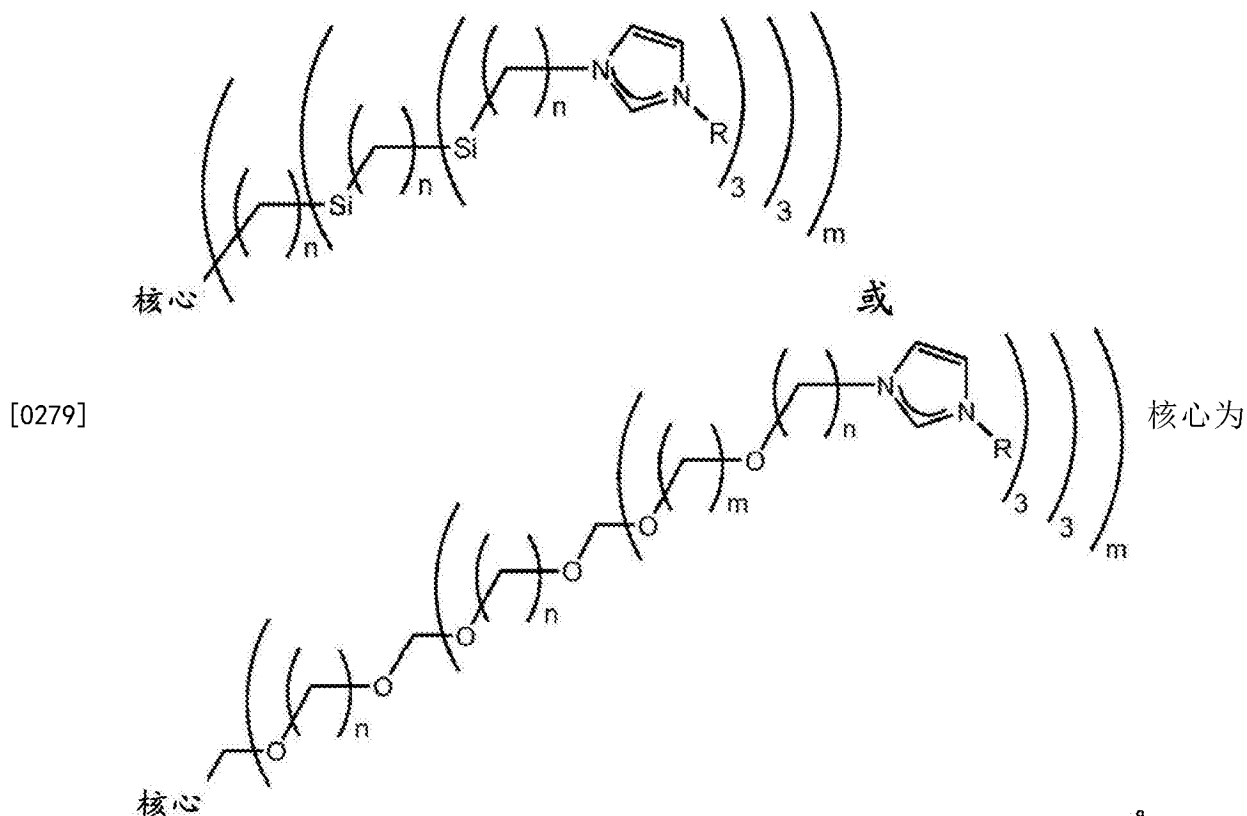
[0275] R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。Z是单齿配体。

[0276] 一方面,该配合物包括在聚合物中。另一方面,该配合物包括在聚合物的重复单元中。再一方面,该配合物侧挂于聚合物上。优选地,该聚合物选自:



氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。 m 大于2。 n 为0-20。

[0278] 另一方面,该配合物包括在树枝状配合物中。优选地,该树枝状配合物为



选自C、Si、Ge、Sn、Pb、N、P和As的多价元素或分子。R各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。 m 大于1。 n 为0-20。

[0280] 再一方面,该配合物包括在小分子中。

[0281] 还提供了包含磷光配合物的器件。第一器件包含有机发光器件,该有机发光器件进一步包含阳极、阴极和位于该阳极和该阴极之间的有机层。该有机层进一步包含磷光配合物,该磷光配合物自身包含三配位铜原子和卡宾配体。优选地,第一器件为消费产品。该器件可以包含上述的具有式I、式II、式III或式IV的配合物。对于具有式I、式II、式III或式IV的配合物描述为优选的取代基、配体和配合物的选择,对于在包含配合物的器件中的使

用也是优选的,所述配合物包括具有式I、式II、式III或式IV的配合物。这些选择包括对 X_1 、 X_2 、 X'_1 、 X'_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y'_1 、 Y'_2 、 Y_i 、 R 、 X 和 Z 所述的那些。

[0282] 对于具有式I、式II、式III或式IV的配合物描述为优选的取代基、配体和配合物的选择,对于在包含配合物的器件中的使用也是优选的,所述配合物包括具有式I、式II、式III或式IV的配合物。这些选择包括对 X_1 、 X_2 、 X'_1 、 X'_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y'_1 、 Y''_1 、 Y'_2 、 Y_i 、 R 、 X 和 Z 所述的那些。

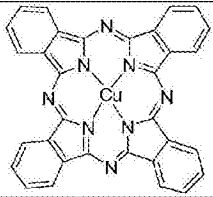
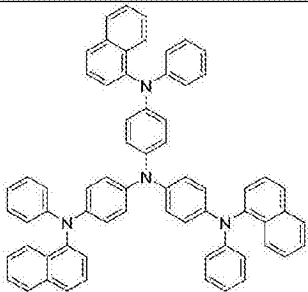
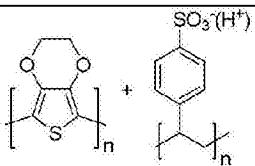
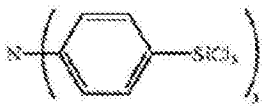
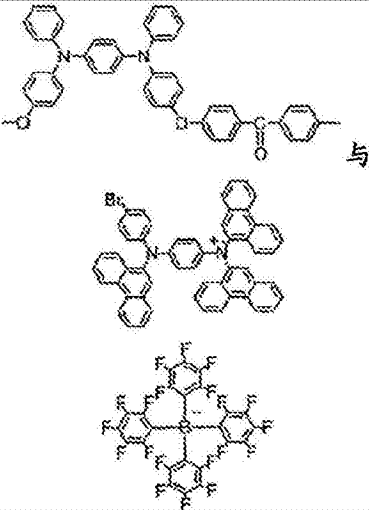
[0283] 这样的器件可以以纯净薄膜的形式含有三方(trigonal)铜配合物。特别是,包含配合物的纯膜的OLED可以具有比包含用另一材料掺杂的配合物的OLED更高的发光效率。先前认为配合物由于自猝灭而不能用于纯膜中。然而,本文中提供的三方铜配合物可以不表现出其它配合物中所见到的自猝灭问题。

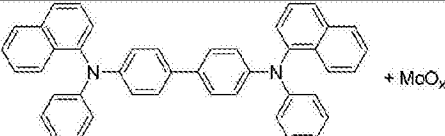
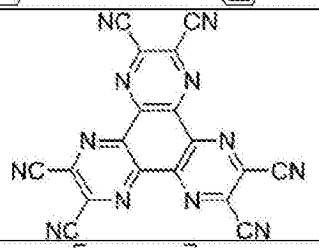
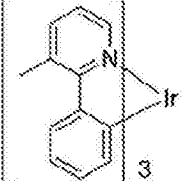
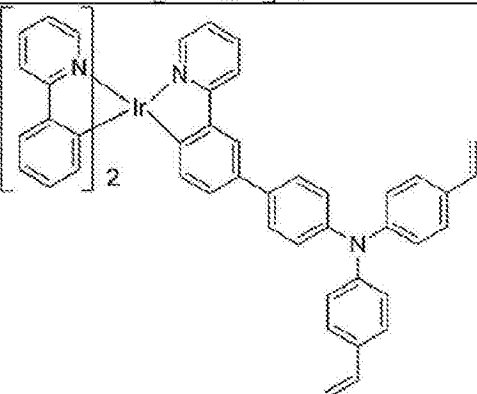
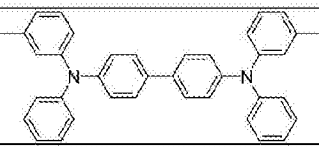
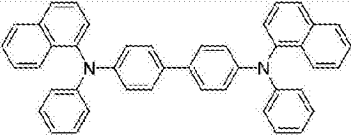
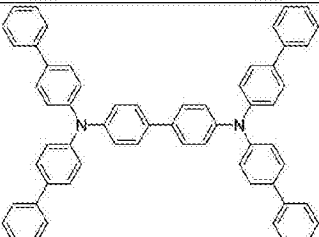
[0284] 本文中所述的可以用于有机发光器件中的特定层的材料可以与器件中存在的多种其它材料组合使用。例如,本文中公开的发光掺杂剂可以与多种主体、传输层、阻挡层、注入层、电极和可以存在的其它层组合使用。所述的或下述的材料是可以与本文中公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例,本领域技术人员可以容易地查阅文献来确定可以组合使用的其它材料。

[0285] 除了本文中公开的材料,和/或与本文中公开的材料相组合,可以在OLED中使用很多空穴注入材料、空穴传输材料、主体材料、掺杂剂材料、激子/空穴阻挡层材料、电子传输和电子注入材料。可以在OLED中与本文中公开的材料组合使用的材料的非限制性实例列于下表3中。表3列举了非限制性的材料类别、每一类化合物的非限制性实例和公开这些材料的文献。

[0286] 表3

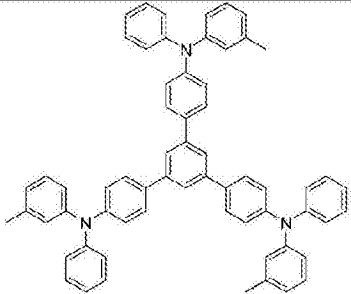
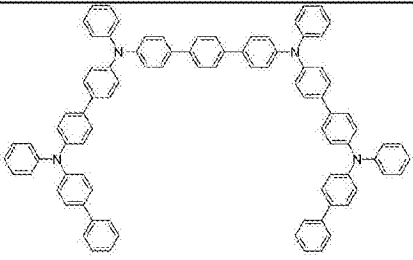
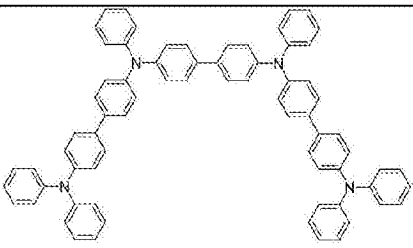
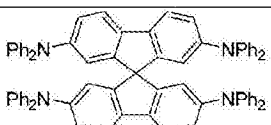
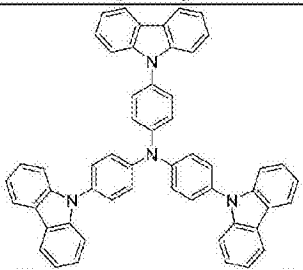
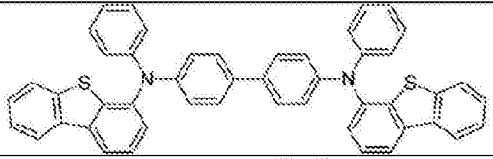
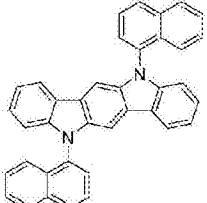
[0287]

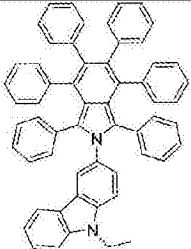
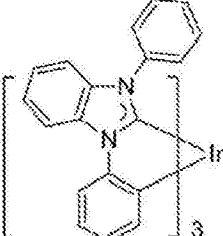
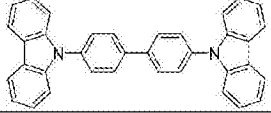
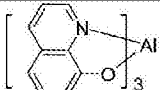
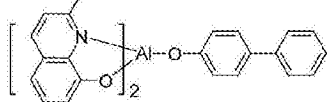
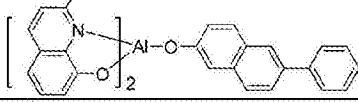
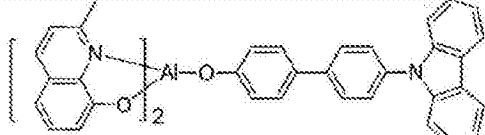
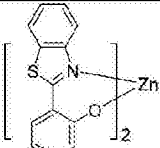
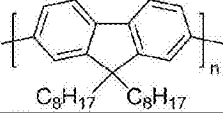
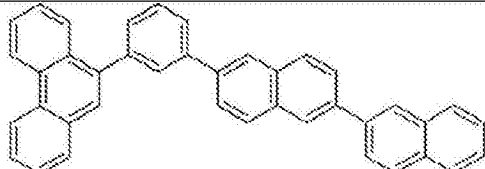
材料	材料的实例	文献
空穴注入材料		
酞菁和卟啉化合物		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)
星放射状三芳胺		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)
CF _x 含氟烃聚合物	$\left[\text{CH}_x\text{F}_y \right]_n$	Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
导电聚合物 (例如 PEDOT:PSS、聚苯胺、聚噻吩)		Synth. Met. 87, 171 (1997) WO2007002683
膦酸和硅烷 SAMs		US20030162053
三芳胺或聚噻吩聚合物与导电掺杂剂		EA01725079A1

材料	材料的实例	文献
与金属氧化物例如钼和钨的氧化物配合的芳胺	 + MoO _x	SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO2009018009
p 型半导体有机配合物		US20020158242
金属有机金属配合物	 3	US20060240279
可变联化合物	 2	US20080220265
空穴传输材料		
三芳胺 (例如 TPD、α-NPD)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
		US5061569
		EP650955

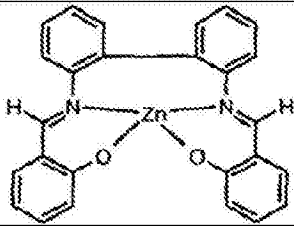
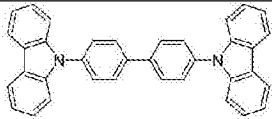
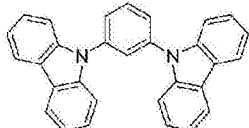
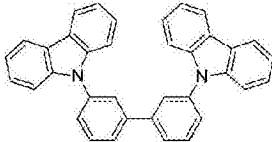
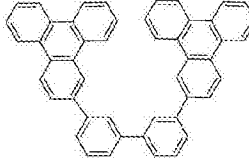
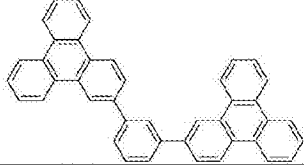
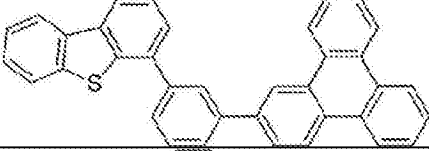
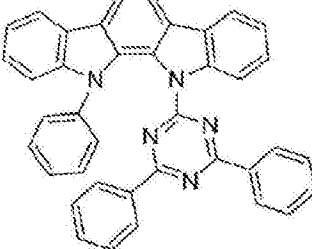
[0288]

[0289]

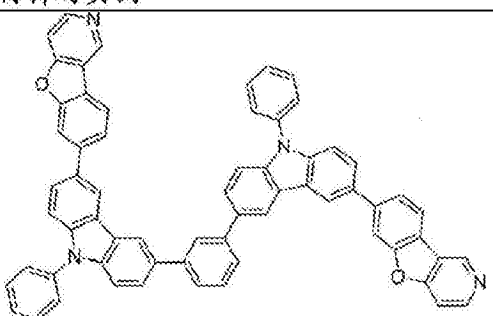
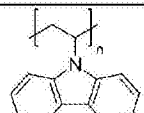
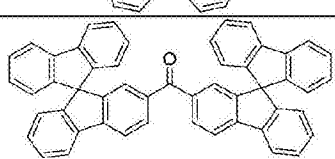
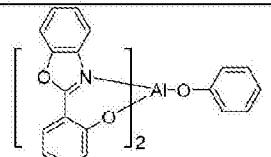
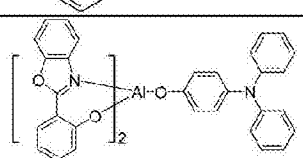
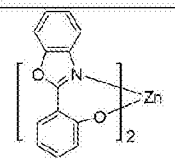
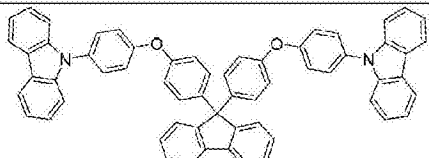
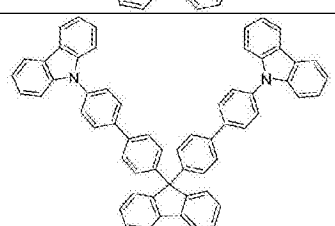
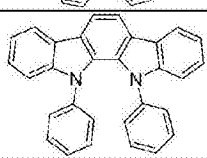
材料	材料的实例	文献
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
螺芴核上的三芳胺		Synth. Met. 91, 209 (1997)
芳胺咔唑化合物		Adv. Mater. 6, 677 (1994) US20080124572
具有(二)苯并噻吩/ (二)苯并呋喃的三芳胺		US20070278938 US20080106190
喹啉并咔唑		Synth. Met. 111, 421 (2000)

材料	材料的实例	文献
异吲哚化合物		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
金属卡宾配合物		US20080018221
磷光 OLED 主体材料		
红光主体		
芳基吡唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq ₃ 、BAIq)		Nature 395, 151 (1998)
		US20060202194
		WO2005014551
		WO2005072002
苯氧基苯并噻唑金属化合物		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
共轭低聚物和聚合物 (例如聚芴)		Org. Electron. 1, 15 (2000)
芳族稠环		WO2009066779 WO2009066778 WO2009063833 US20090045731 US20090045730

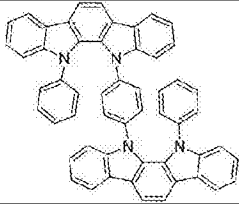
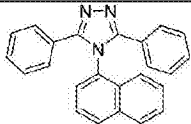
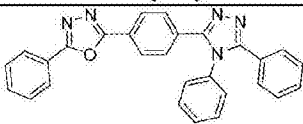
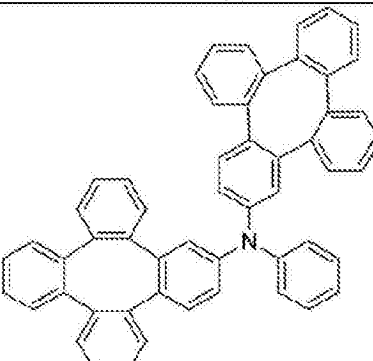
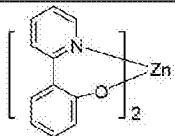
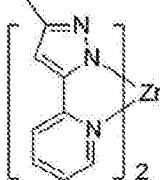
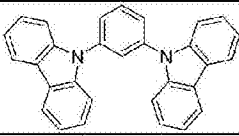
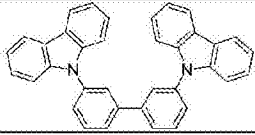
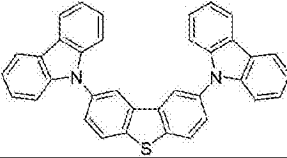
[0290]

材料	材料的实例	文献
		WO2009008311 US2009008605 US2009009065
锌配合物		WO2009062578
绿光主体		
芳基吡唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2003175553
		WO2001039234
芳基三亚苯化合物		US20060280965
		US20060280965
		WO2009021126
供体受体型分子		WO2008056746

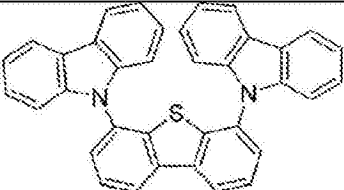
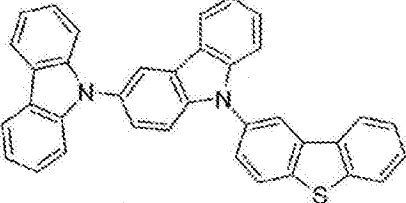
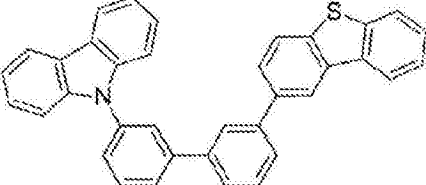
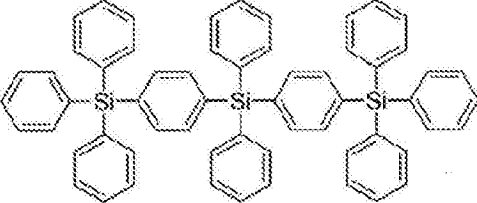
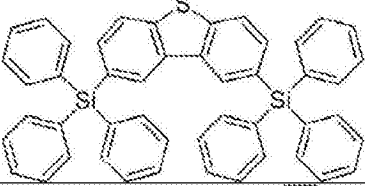
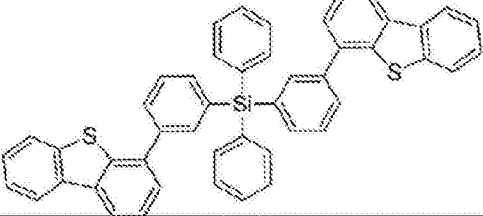
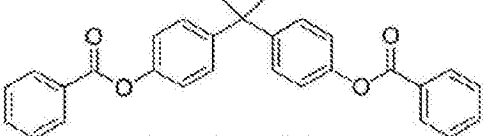
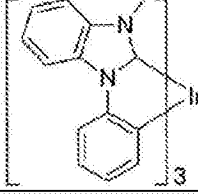
[0291]

材料	材料的实例	文献
氮杂呋唑/DBT/DBF		JP2008074939
聚合物(例如 PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
螺茛化合物		WO2004093207
苯氧基苯并噁唑金属 化合物		WO2005089025
		WO2006132173
		JP200511610
螺茛-呋唑化合物		JP2007254297
		JP2007254297
吡啶并呋唑		WO2007063796

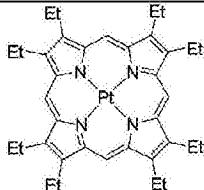
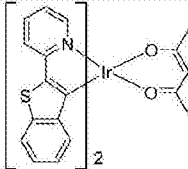
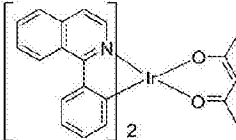
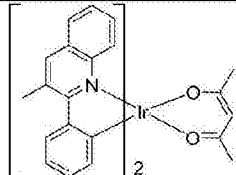
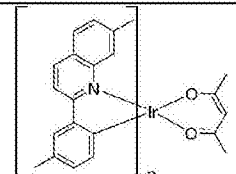
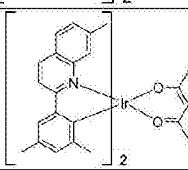
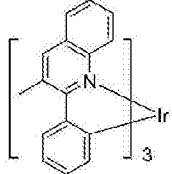
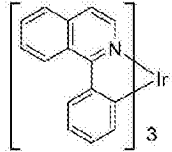
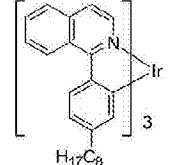
[0292]

材料	材料的实例	文献
		WO2007063754
五元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
		WO2004107822
四亚苯配合物		US20050112407
苯氧基吡啶金属化合物		WO2005030900
金属配位配合物 (例如 Zn、Al 与 N^N 配体)		US20040137268 US20040137267
蓝光主体		
芳基吡唑		Appl. Phys. Lett., 82, 2422 (2003)
		US20070190359
二苯并噻吩/二苯并呋喃-吡唑化合物		WO2006114966 US20090167162

[0293]

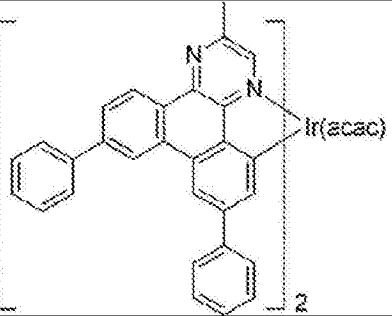
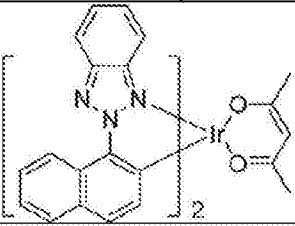
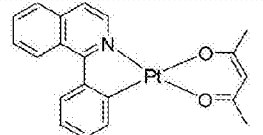
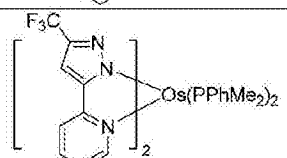
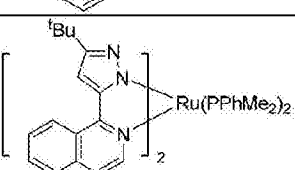
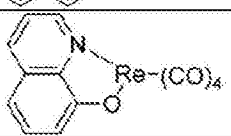
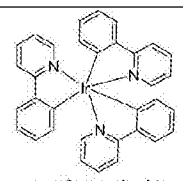
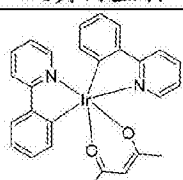
材料	材料的实例	文献
		US20090167162
		WO2009086028
		US20090030202 US20090017330
硅芳基化合物		US20050238919
		WO2009003898
硅/锗芳基化合物		EP2034538A
苯甲酸芳基酯		WO2006100298
高三线态金属有机金属配合物		US7154114
磷光掺杂剂		
红光掺杂剂		

[0294]

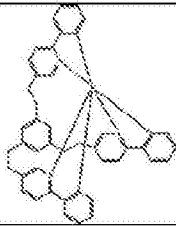
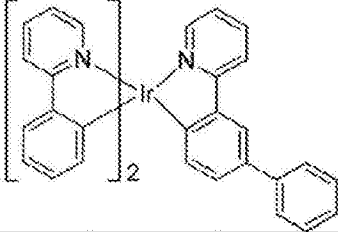
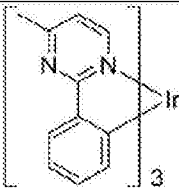
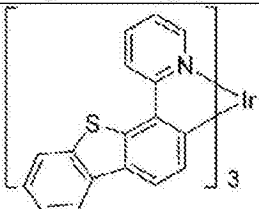
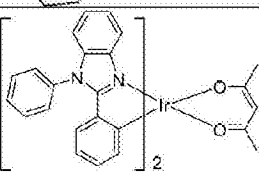
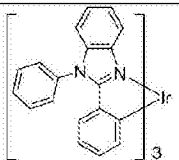
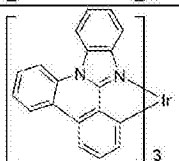
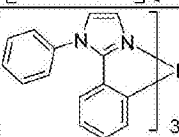
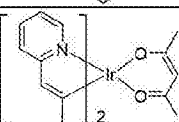
材料	材料的实例	文献
重金属卟啉 (例如 PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
铱(III)有机金属配合物		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2006835469
		US2006835469
		US20060202194
		US20060202194
		US2007087321
		US20070087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)

[0295]

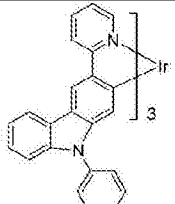
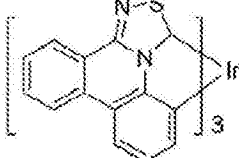
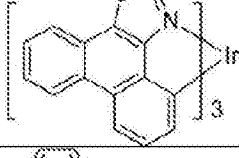
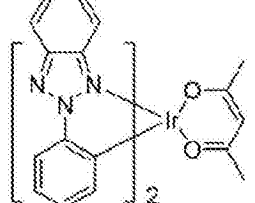
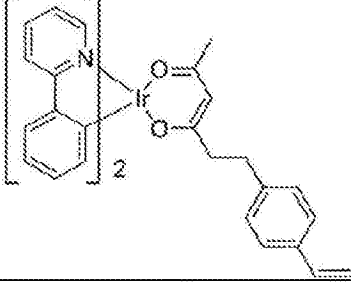
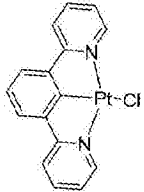
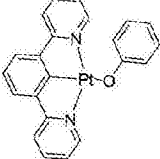
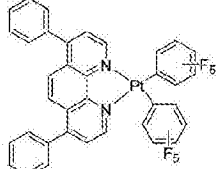
[0296]

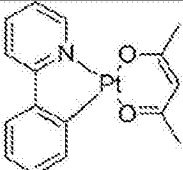
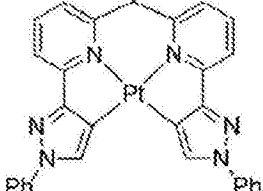
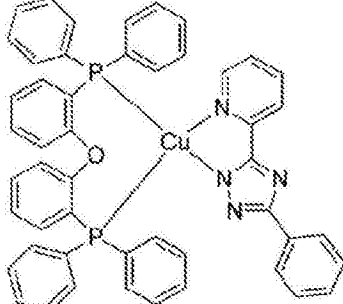
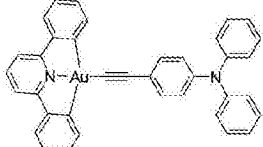
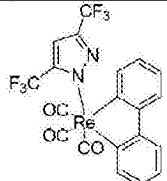
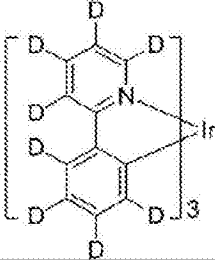
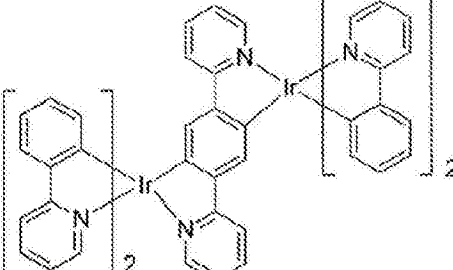
材料	材料的实例	文献
		WO2009100991
		WO2008101842
铂(II)有机金属配合物		WO2003040257
铱(III)配合物		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)
钌(II)配合物		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
铼(I)、(II)和(III)配合物		US20050244673
绿光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物	 及其衍生物	Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US2002034656

[0297]

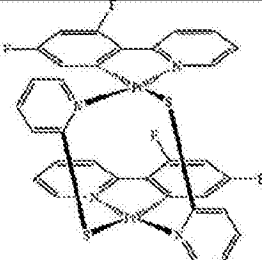
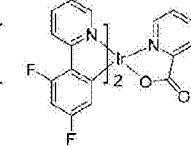
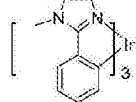
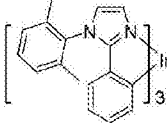
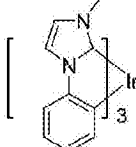
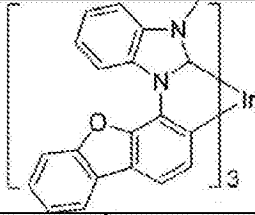
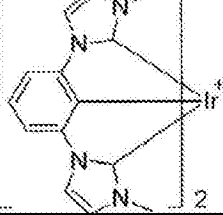
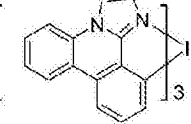
材料	材料的实例	文献
		US7332232
		US20090108737
		US20090039776
		US6921915
		US06687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US20070190359
		US 2006008670 JP2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)

[0298]

材料	材料的实例	文献
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
		WO2009050290
		US20090165846
		US20080015355
聚合的金属有机金属化合物的单体		US7250226 US7396598
Pt(II)有机金属配合物，包括多齿配体		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)

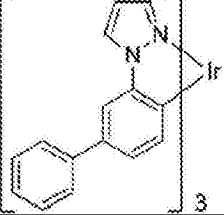
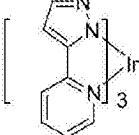
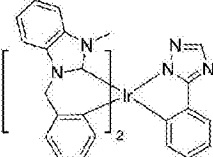
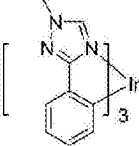
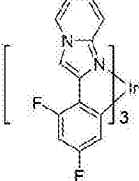
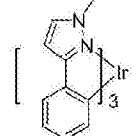
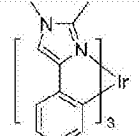
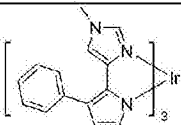
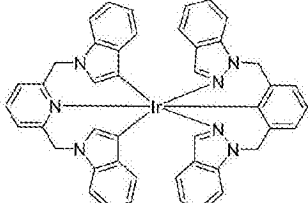
材料	材料的实例	文献
		WO2002015645
		US20060263635
Cu 配合物		WO2009000673
金配合物		Chem. Commun. 2906 (2005)
铼(III)配合物		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
氘化的有机金属配合物		US20030138657
具有两个或更多个金属中心的有机金属配合物		US20030152802

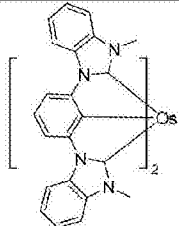
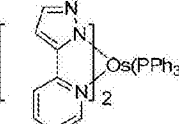
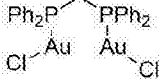
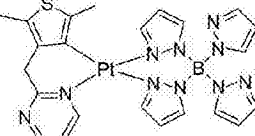
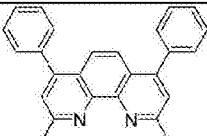
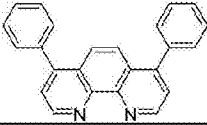
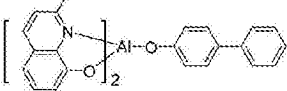
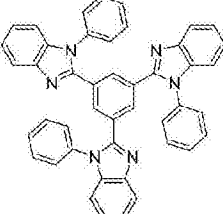
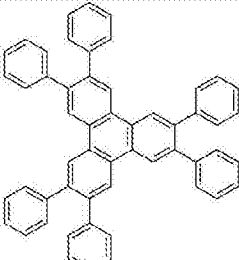
[0299]

材料	材料的实例	文献
		US7090928
蓝光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物		WO2002002714
		WO2006009024
		US2006251923
		US7393599 WO2006056418, US2005260441 WO2005019373
		US7534505
		US7445855
		US20070190359 US20080297033

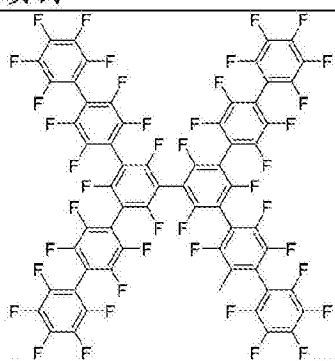
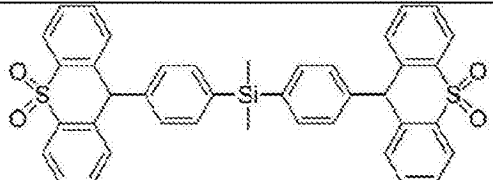
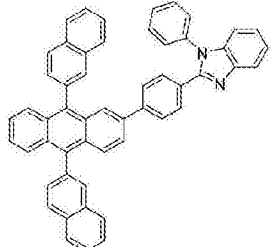
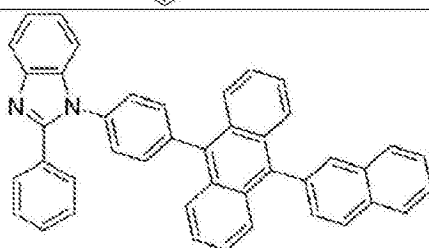
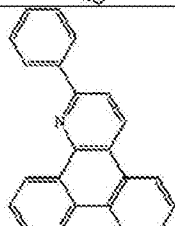
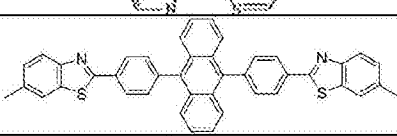
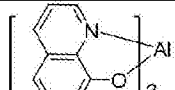
[0300]

[0301]

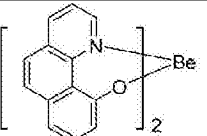
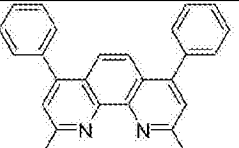
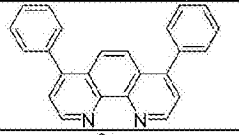
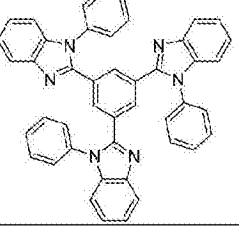
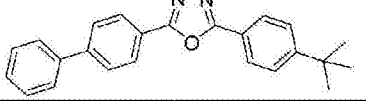
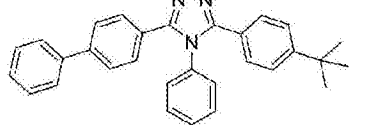
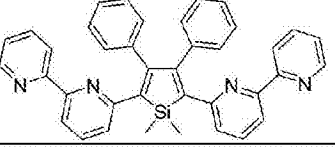
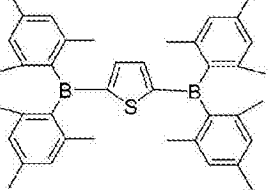
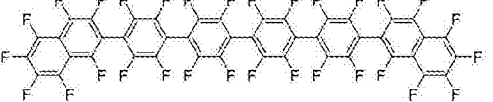
材料	材料的实例	文献
		US7338722
		US20020134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO2005123873
		WO2005123873
		WO2007004380
		WO2006082742

材料	材料的实例	文献
铱(II)配合物		US7279704
		Organometallics 23, 3745 (2004)
金配合物		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)
铂(II)配合物		WO2006098120, WO2006103874
激子/空穴阻挡层材料		
浴铜灵(Bathocuprine)化合物 (例如 BCP、BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Balq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
5元环缺电子杂环, 例如三唑、噁二唑、咪唑、苯并咪唑		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
三亚苯化合物		US20050025993

[0302]

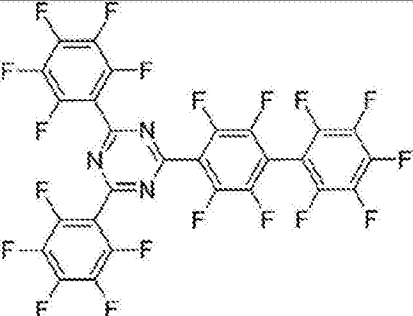
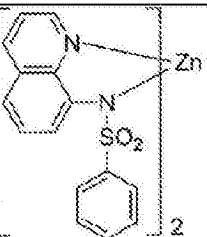
材料	材料的实例	文献
氟化芳族化合物		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
吩噻嗪-S-氧化物		WO2008132085
电子传输材料		
蒽-苯并咪唑化合物		WO2003060956
		US20090179554
氮杂三亚苯衍生物		US20090115316
蒽-苯并噻唑化合物		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq ₃ 、Zrq ₄)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US7230107

[0303]

材料	材料的实例	文献
羟基苯并噻啉根合金属		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
浴铜灵(Bathocuprine)化合物例如 BCP、BPhen 等		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
五元环缺电子杂环(例如三唑、噁二唑、咪唑、苯并咪唑)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)
噻咯类化合物		Org. Electron. 4, 113 (2003)
芳基硼烷化合物		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
氟化芳族化合物		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)
富勒烯(例如 C60)		US20090101870

[0304]

[0305]

材料	材料的实例	文献
三嗪配合物		US20040036077
Zn (N^N) 配合物		US6528187

[0306] 实验

[0307] 配合物实施例

[0308] 下面合成了几种配合物：

[0309] 实施例1配合物1的合成

[0310] 将氯[1,3-双(2,6-二-异丙基苯基)咪唑-2-亚基]铜(I) (487.59mg, 0.25mmol) 和三氟甲磺酸银 (64.2mg, 0.25mmol) 在25mL烧瓶中在氮气下混合, 并加入10mL干燥的THF。将反应混合物在室温下搅拌30分钟。加入1,2-双(二苯基膦基)苯 (111.6mg, 0.25mmol) 在干燥的THF (5mL) 中的溶液。将反应混合物在室温下搅拌过夜。将得到的混合物通过**Celite®**过滤, 并将溶剂在旋转蒸发器上蒸发。通过Et₂O的蒸气扩散由CH₂Cl₂重结晶得到130mg (49.6%) 白色针状晶体。通过[(IPR)Cu(dppbz)]OTf的¹H-NMR光谱(CDCl₃, 400MHz)证实结构。

[0311] 实施例2配合物2的合成

[0312] 将氯[1,3-双(2,6-二-异丙基苯基)咪唑-2-亚基]铜(I) (121.9mg, 0.25mmol) 和三氟甲磺酸银 (64.2mg, 0.25mmol) 在25mL烧瓶中在氮气下混合, 并加入10mL干燥的THF。将反应混合物在室温下搅拌30分钟。加入1,10-菲络啉 (45.05mg, 0.25mmol) 在干燥的THF (5mL) 中的溶液。反应混合物变黄, 并在室温下搅拌过夜。将得到的混合物通过**Celite®**过滤, 并将溶剂在旋转蒸发器上蒸发。通过Et₂O的蒸气扩散由CH₂Cl₂重结晶得到120mg (61.4%) 黄色晶体。C₄₀H₄₄CuF₃N₄O₃S的分析计算: C 61.48; H 5.68; N 7.17; 实测: C 61.06; H 5.61; N 7.14。通过[(IPR)Cu(phen)]OTf的¹H-NMR光谱(CDCl₃, 400MHz)证实结构。

[0313] 实施例3配合物3的合成

[0314] 将氯[1,3-双(2,6-二-异丙基苯基)咪唑-2-亚基]铜(I) (195.1mg, 0.4mmol) 和三氟甲磺酸银 (102.7mg, 0.4mmol) 在25mL烧瓶中在氮气下混合, 并加入10mL干燥的THF。将反应混合物在室温下搅拌30分钟。加入2,2'-联吡啶 (62.4mg, 0.4mmol) 在干燥的THF (5mL) 中的溶液。反应混合物变橙色, 并在室温下搅拌过夜。将得到的混合物通过**Celite®**过滤, 并将溶剂在旋转蒸发器上蒸发。通过Et₂O的蒸气扩散由CH₂Cl₂重结晶得到215mg (70.9%) 橙色晶体。C₃₈H₄₄CuF₃N₄O₃S的分析计算: C 60.26; H 5.86; N 7.40; 实测: C 60.18; H 5.82; N 7.38。通过[(IPR)Cu(bipy)]OTf的¹H-NMR光谱(CDCl₃, 400MHz)证实结构。

[0315] 实施例4配合物4的合成

[0316] 将2-(2-吡啶基)苯并咪唑(78.1mg, 0.4mmol)在氮气下溶解于10mL的干燥THF中,并将该溶液通过套管转移到氢化钠(17.6mg, 0.44mmol, 60%于矿物油中)在干燥的THF中的悬浮液中。将反应混合物在室温下搅拌1小时,然后加入氯[1,3-双(2,6-二-异丙基苯基)咪唑-2-亚基]铜(I)(195.1mg, 0.4mmol)。将反应混合物在室温下搅拌3小时。将得到的混合物通过**Celite®**过滤,并将溶剂通过旋转蒸发去除。通过Et₂O的蒸气扩散由产物的CH₂Cl₂溶液重结晶得到154mg (59.5%)暗黄色晶体。C₃₉H₄₄CuN₅的分析计算:C 72.47;H 6.86;N 10.48;实测:C 72.55;H 6.94;N 10.84。

[0317] 实施例5配合物5的合成

[0318] 将1-(1H-苯并咪唑-2-基)-异喹啉(46mg, 0.19mmol)在N₂下溶解于10mL的干燥THF中,并将该溶液通过套管转移到氢化钠(8.36mg, 0.209mmol, 60%于矿物油中)在干燥的THF中的悬浮液中。将反应混合物在室温下搅拌1小时,然后加入氯[1,3-双(2,6-二-异丙基苯基)咪唑-2-亚基]铜(I)(92.6mg, 0.19mmol)。将反应混合物在室温下搅拌3小时。将得到的混合物通过**Celite®**过滤,并将溶剂通过旋转蒸发去除。通过Et₂O的蒸气扩散由产物的CH₂Cl₂溶液重结晶得到50mg (38%)橙色晶体。

[0319] 实施例6配合物6的合成

[0320] 将2-(2-吡啶基)苯并咪唑(78.1mg, 0.4mmol)在N₂下溶解于10mL的干燥THF中,并将该溶液通过套管转移到氢化钠(17.6mg, 0.44mmol, 60%于矿物油中)在干燥的THF中的悬浮液中。将反应混合物在室温下搅拌1小时,然后加入氯[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑-2-亚基]铜(I)(161.4mg, 0.4mmol)。将反应混合物在室温下搅拌3小时。将得到的混合物通过**Celite®**过滤。将溶剂通过旋转蒸发去除,获得178mg (79%)的浅黄色固体。

[0321] 实施例7配合物7的合成

[0322] 将二甲基双(2-吡啶基)硼酸钠Na[(CH₃)₂B(py)₂](66mg, 0.3mmol)和氯[1,3-双(2,6-二-异丙基苯基)-4,5-二氢咪唑-2-亚基]铜(I)(SIPr)CuCl(146.9mg, 0.3mmol)在N₂气氛下在25mL烧瓶中混合。加入新蒸馏的THF(10mL),并将反应混合物在室温下搅拌1小时。将得到的混合物通过**Celite®**过滤,并将溶剂在旋转蒸发器上蒸发。由丙酮/己烷重结晶得到85mg (43.5%)白色固体。¹H-NMR(丙酮-d₆, 400MHz, ppm): δ-0.28(s, 6H), 1.14(d, 12H), 1.32(d, 12H), 3.56(s, sept, 4H), 4.21(s, 4H), 6.56-6.60(m, 2H), 7.20(td, 2H), 7.27-7.30(m, 6H), 7.38(t, 2H), 7.50(d, 2H)。

[0323] 实施例8配合物8的合成

[0324] 将二甲基双(2-吡啶基)硼酸钠Na[(CH₃)₂B(py)₂](68.7mg, 0.312mmol)和氯[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑-2-亚基]铜(I)(106mg, 0.26mmol)在N₂气氛下在25mL烧瓶中混合。加入新蒸馏的THF(10mL),并将反应混合物在室温下搅拌1小时。将溶剂在旋转蒸发器上蒸发。将粗固体用己烷洗涤,再溶解于CH₂Cl₂中,并过滤。去除溶剂得到90mg (61.3%)白色固体。¹H-NMR(丙酮-d₆, 400MHz, ppm): δ-0.13(宽d, 6H), 2.21(s, 12H), 2.30(s, 6H), 6.57-6.60(m, 2H), 7.02(s, 4H), 7.23(td, 2H), 7.34(d, 2H), 7.44(s, 2H), 7.52(d, 2H)。

[0325] 应当理解,本文中所述的多种实施方案仅作为示例,不用于限制本发明的范围。例如,在不偏离本发明的精神的情况下,本文中所述的很多材料和结构可以用其它材料和结构替代。因此,要求保护的本发明可以包括对于本领域技术人员而言显而易见的本文中

所述具体实施例和优选实施方案的变化形式。应当理解,关于为什么本发明能够成立的多种理论是非限制性的。

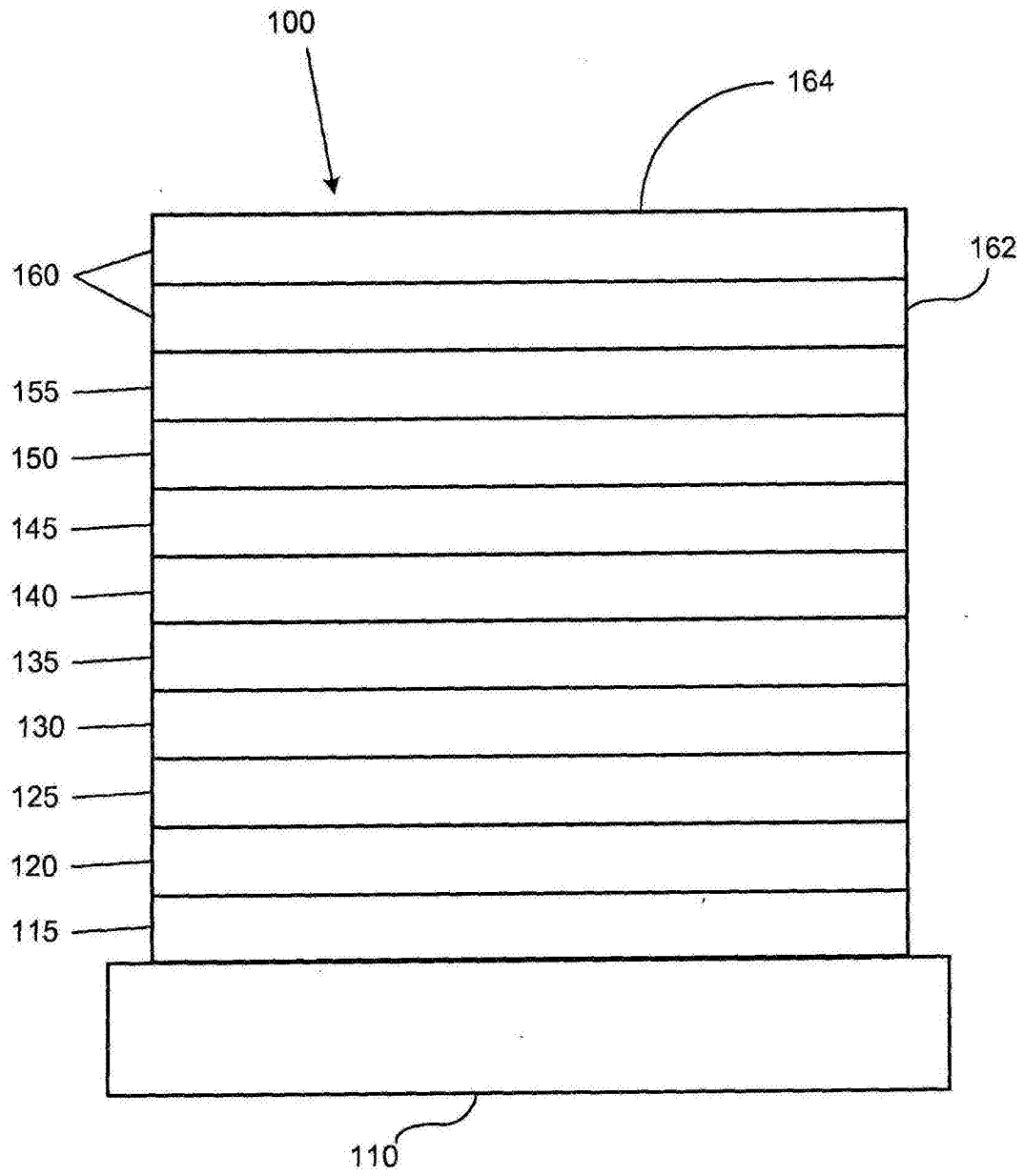


图1

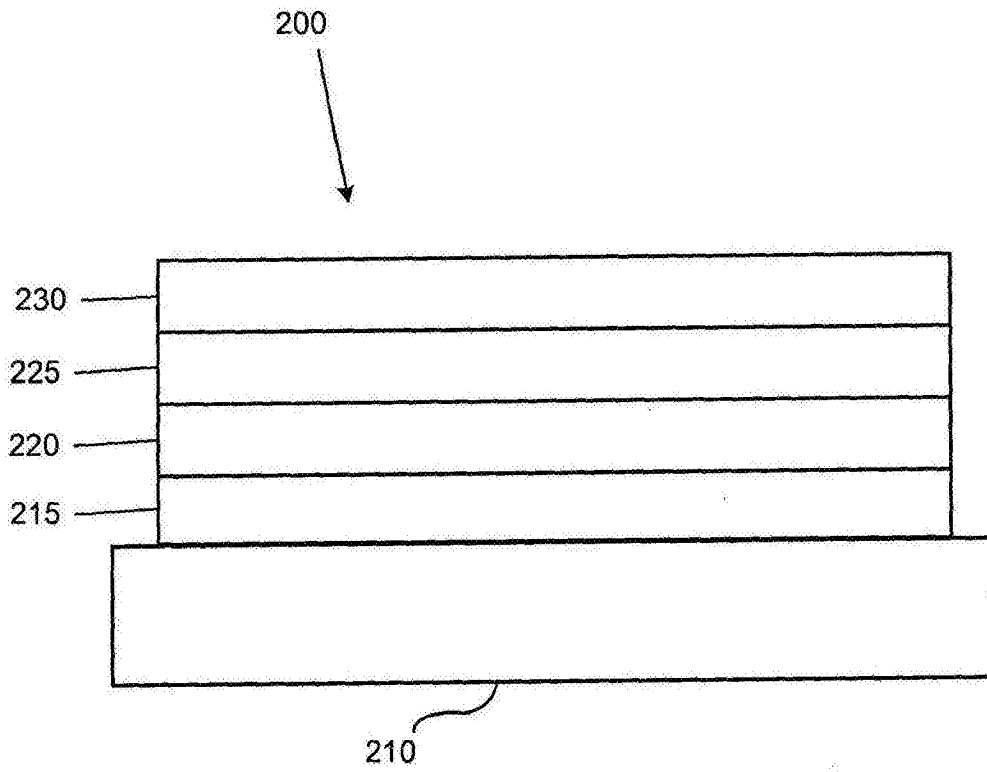
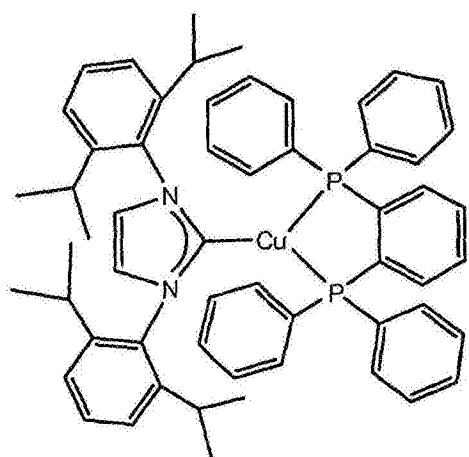
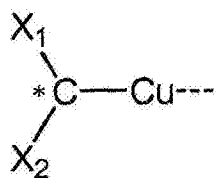
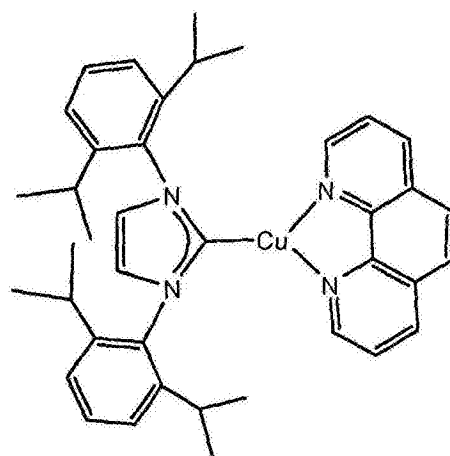


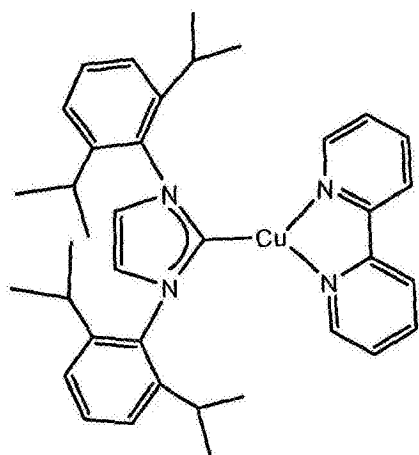
图2



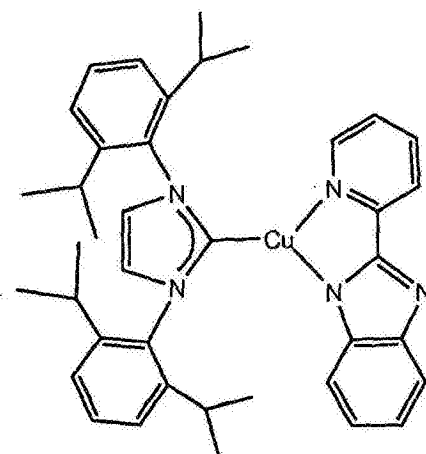
配合物1



配合物2



配合物3



配合物4

图3

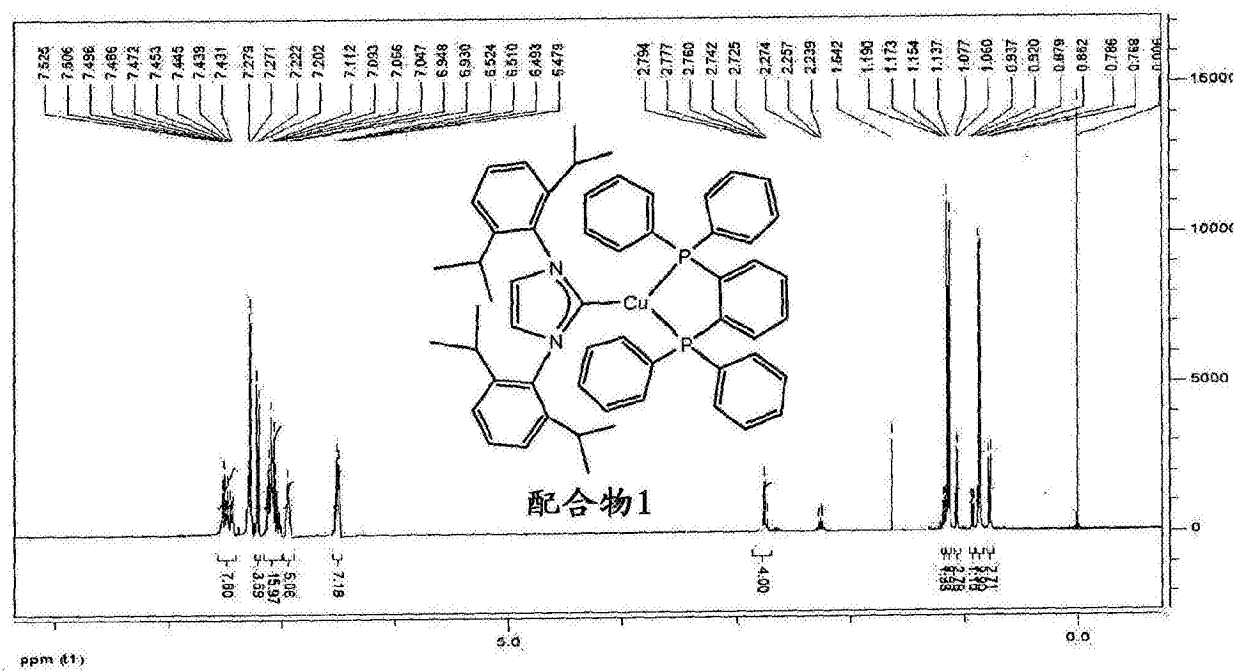


图4

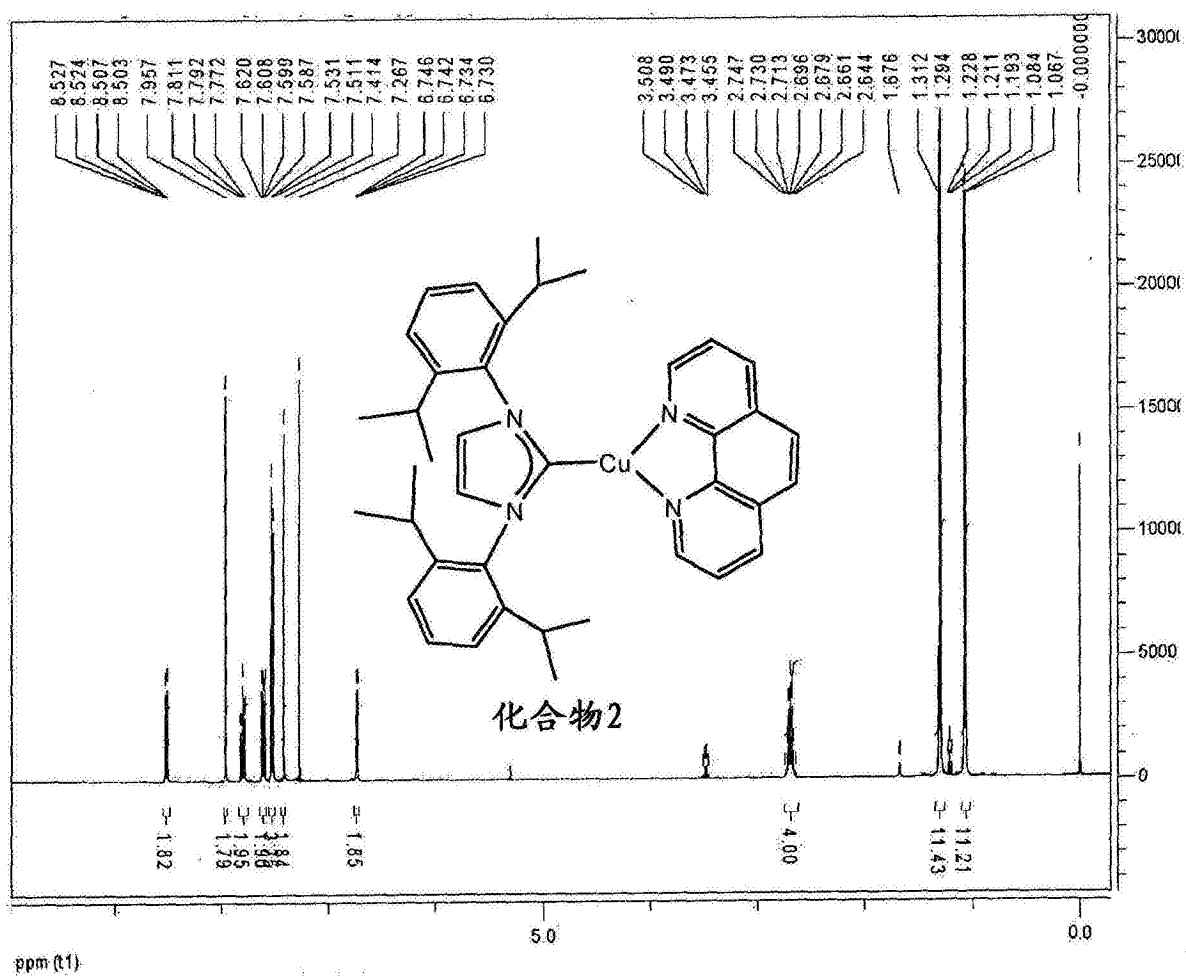


图5

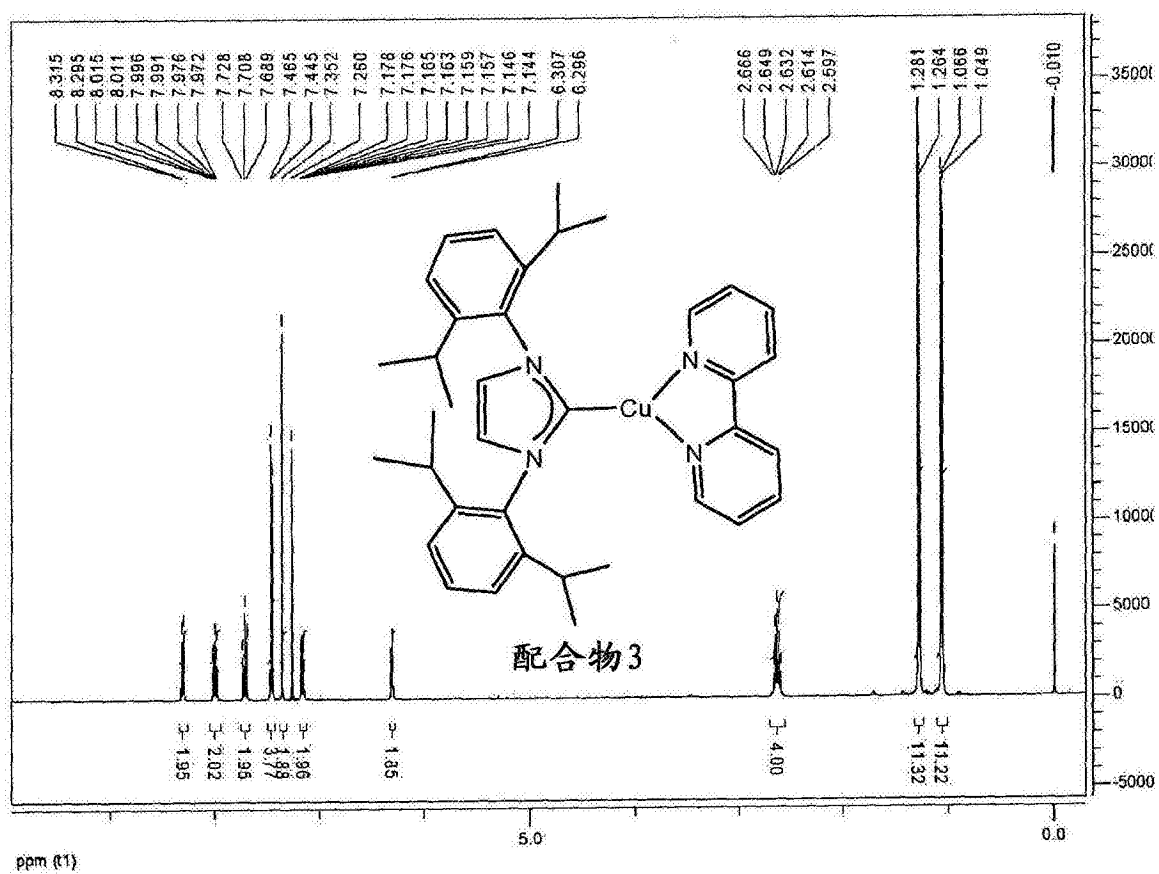


图6

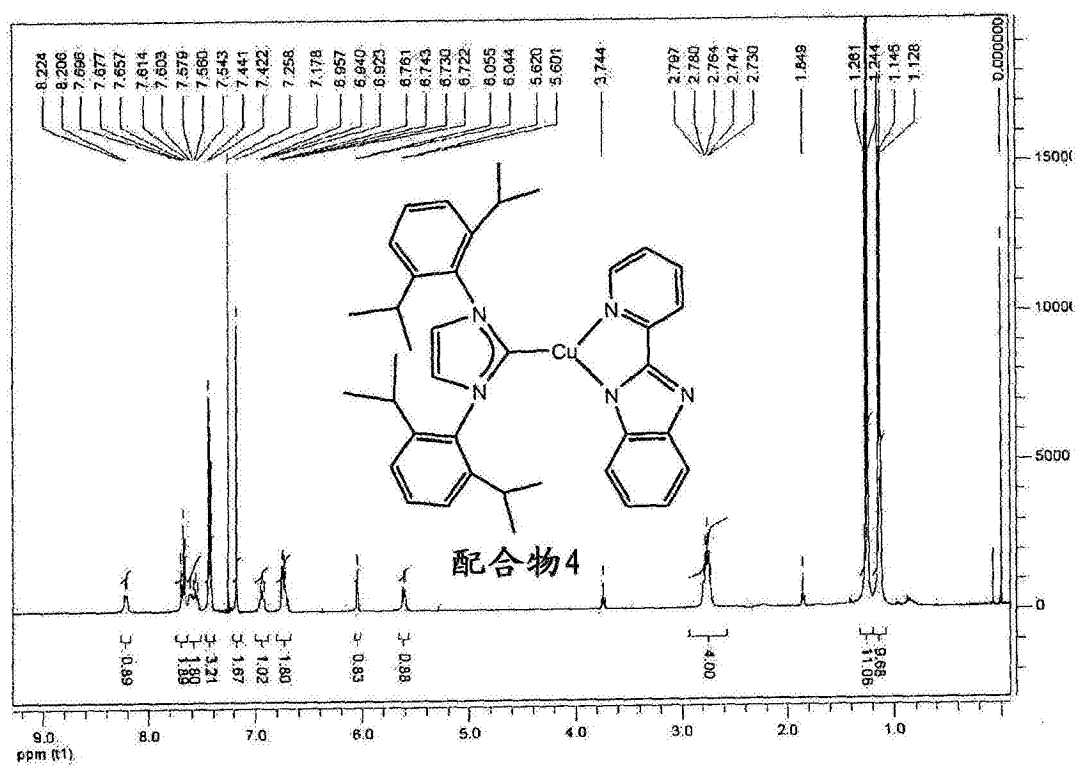


图7

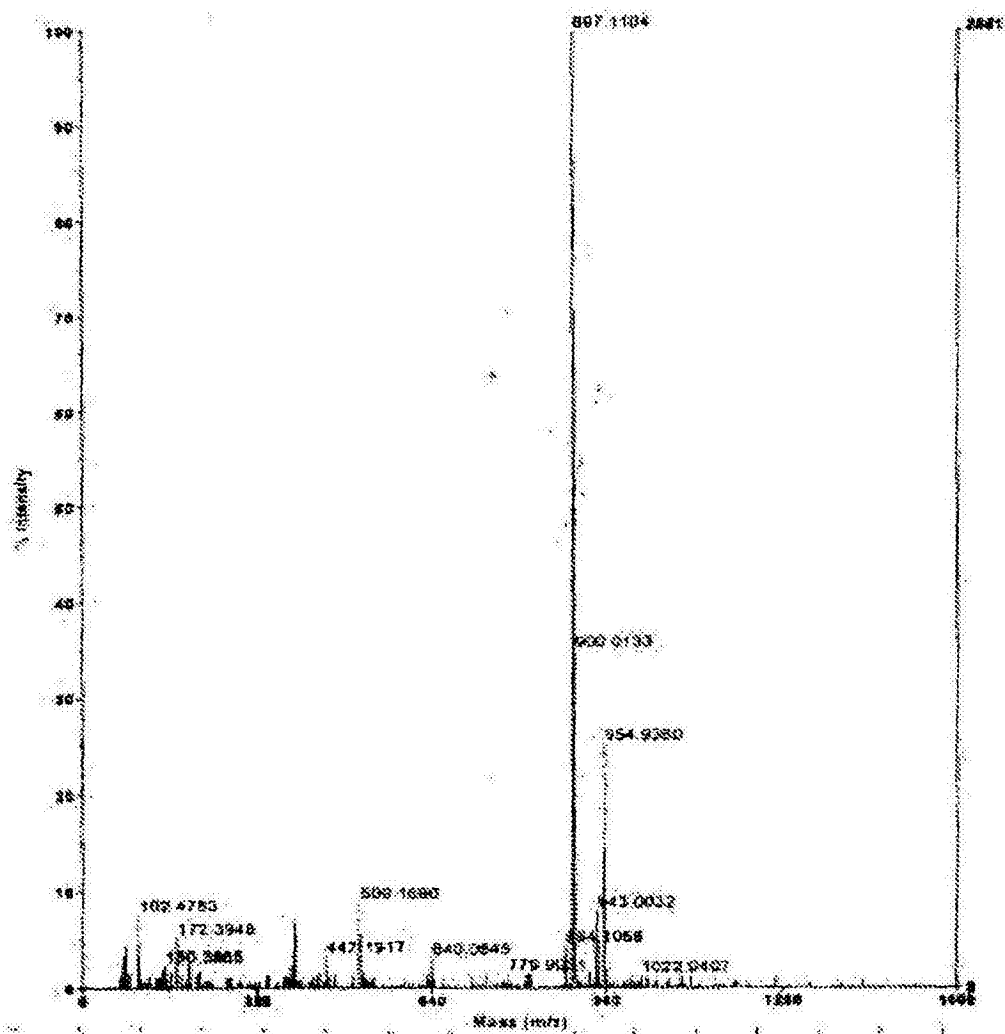


图8

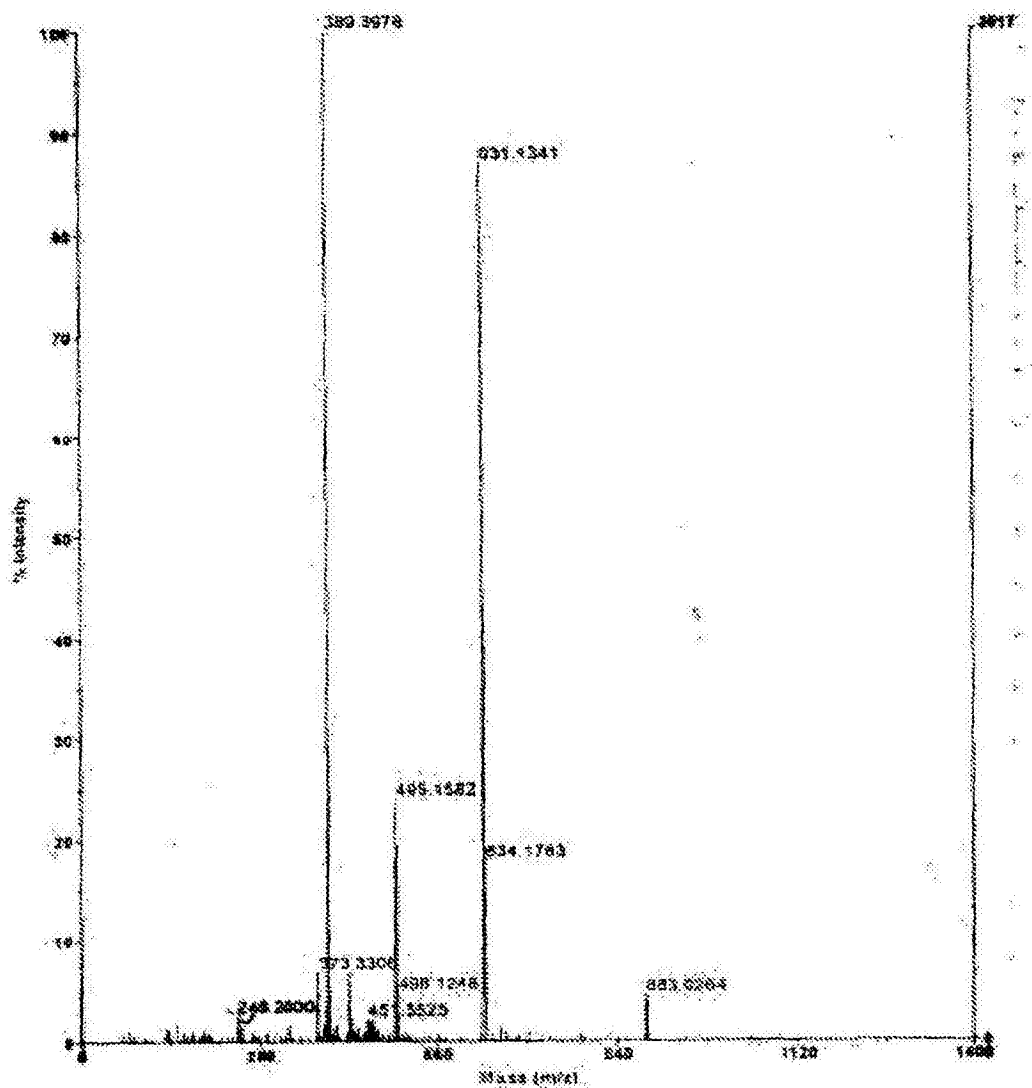


图9

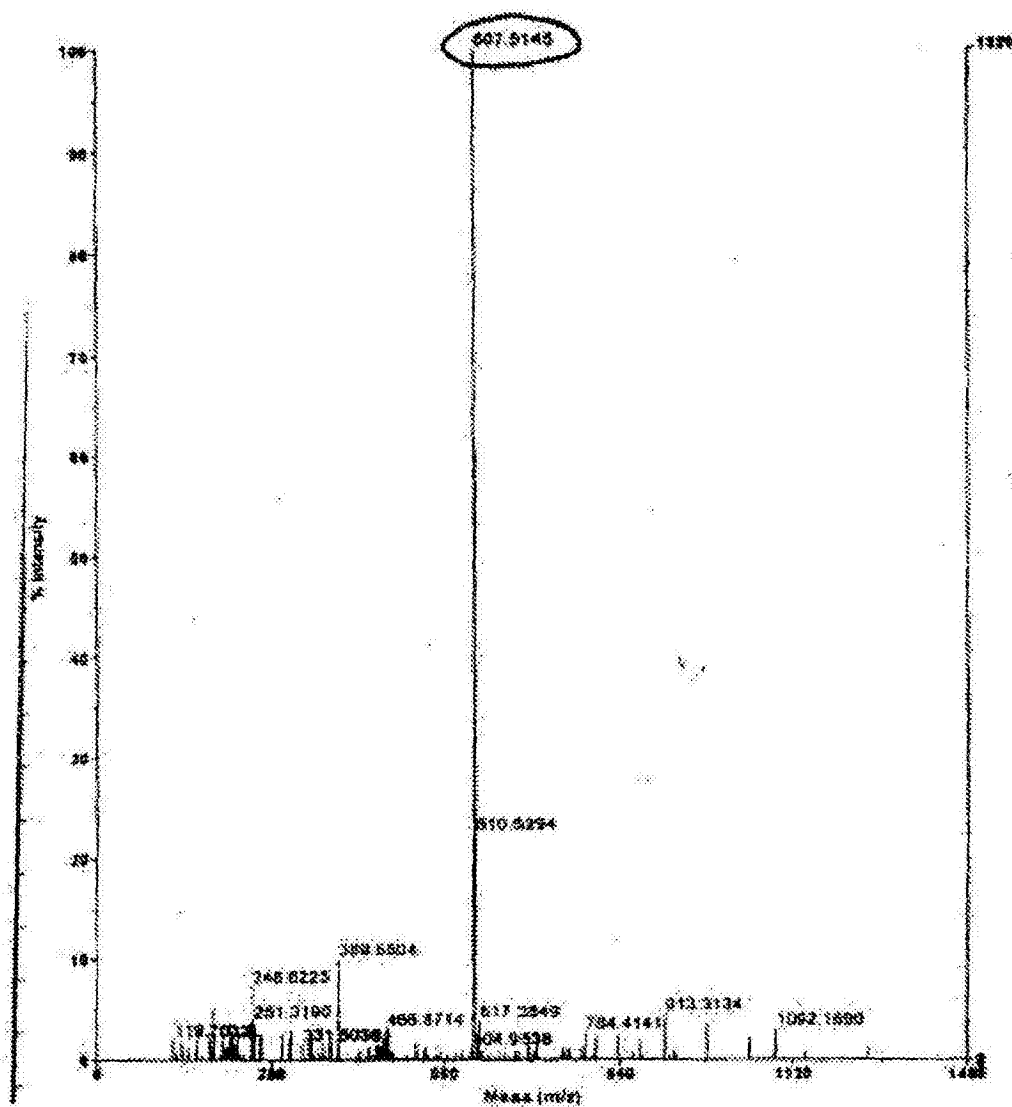


图10

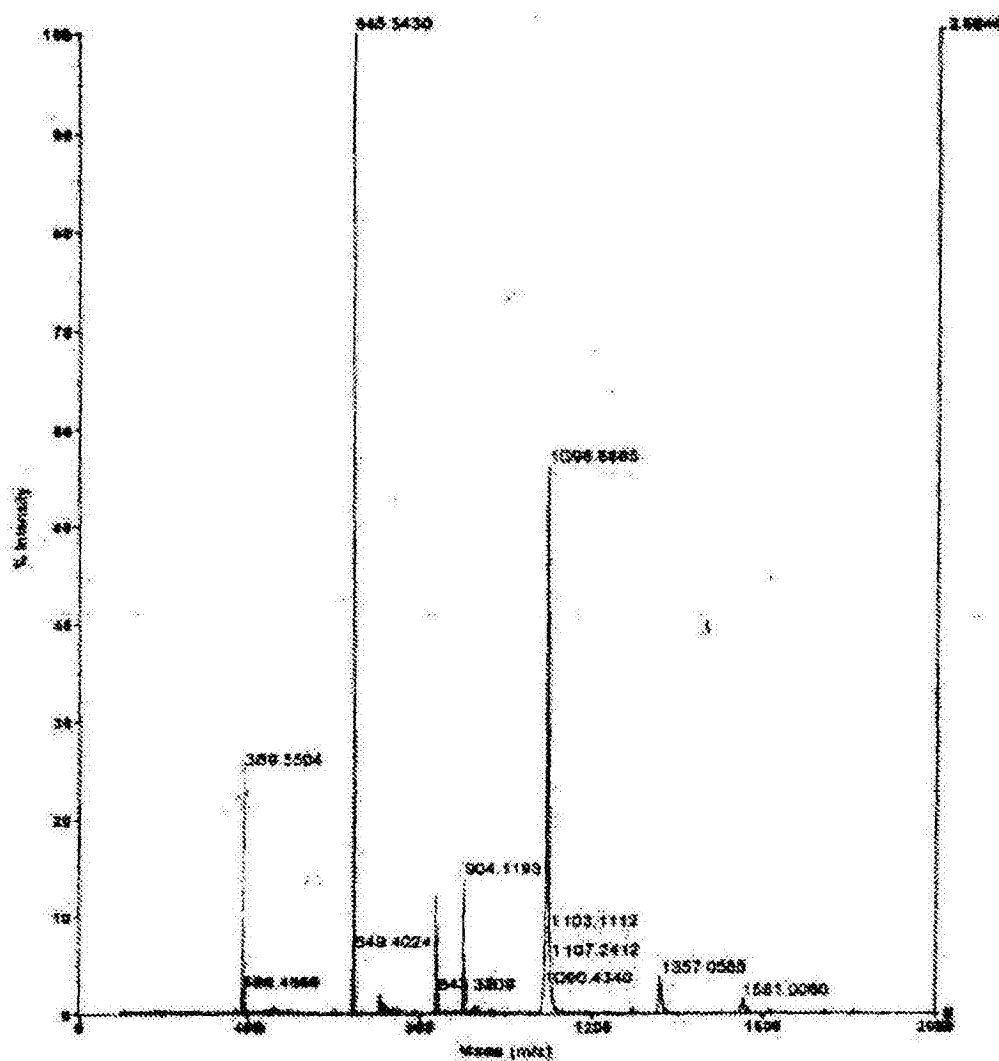


图11

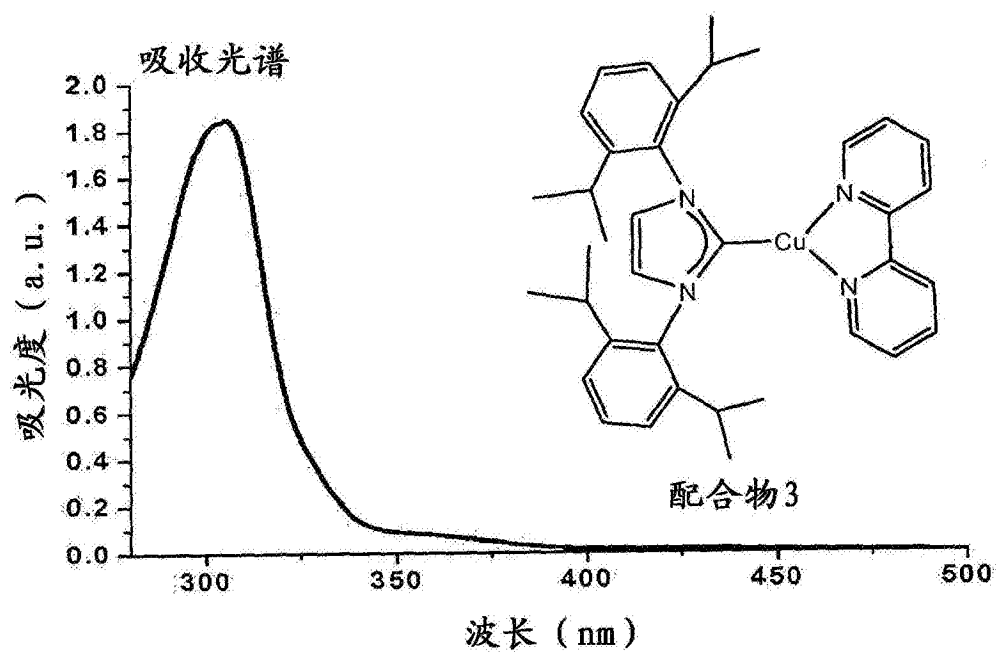


图14

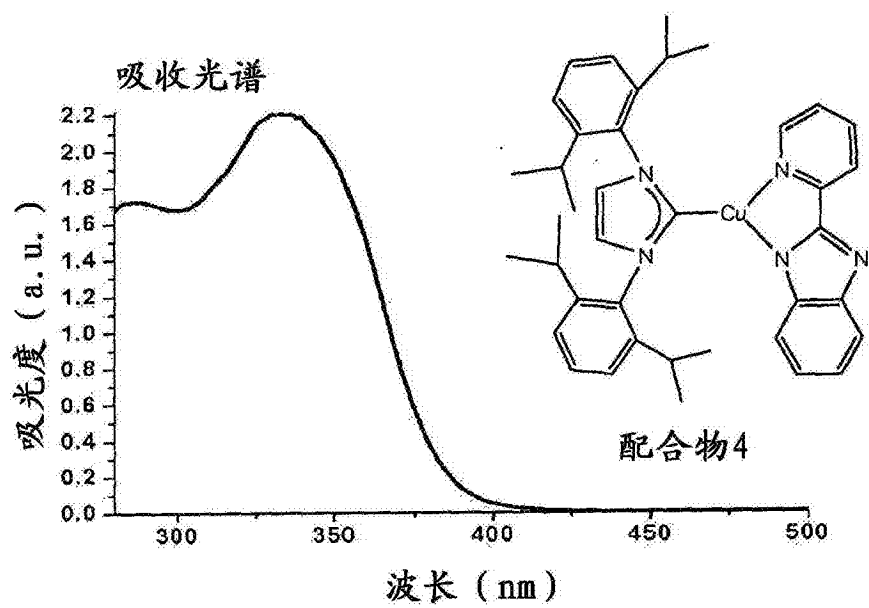
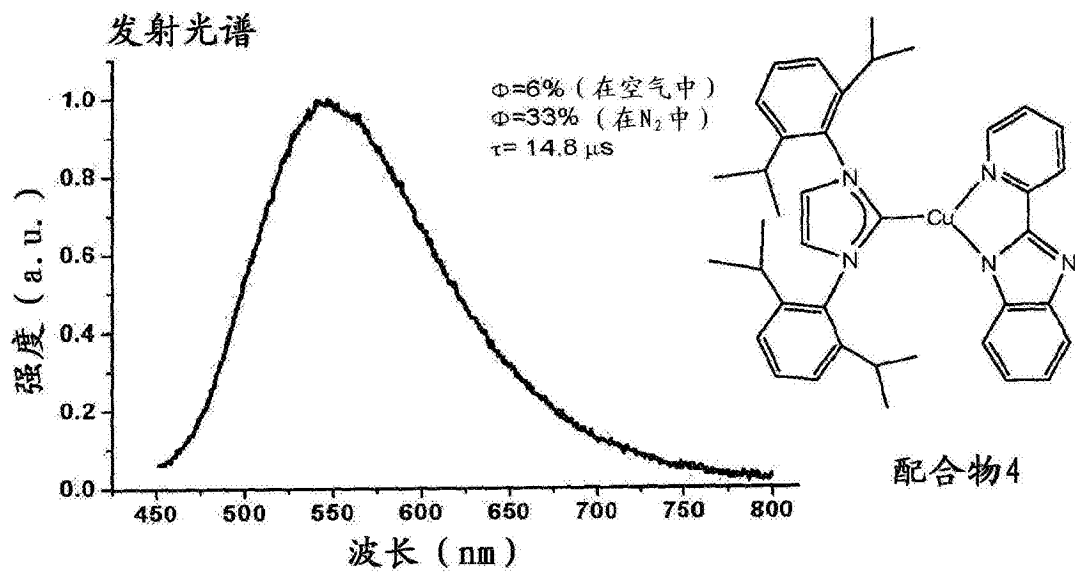


图15

A.



B.

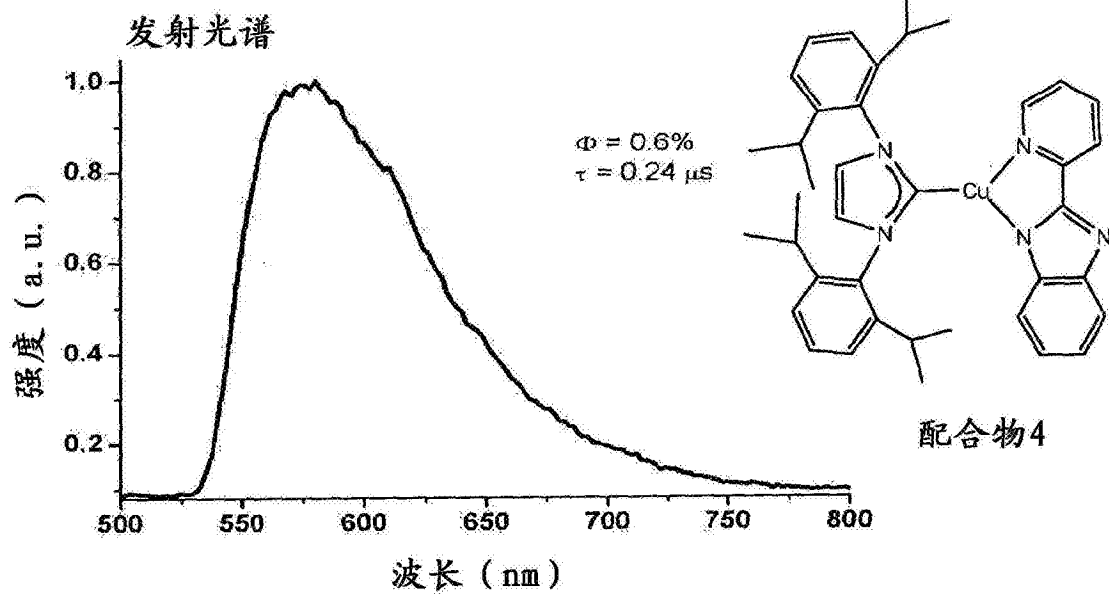


图16

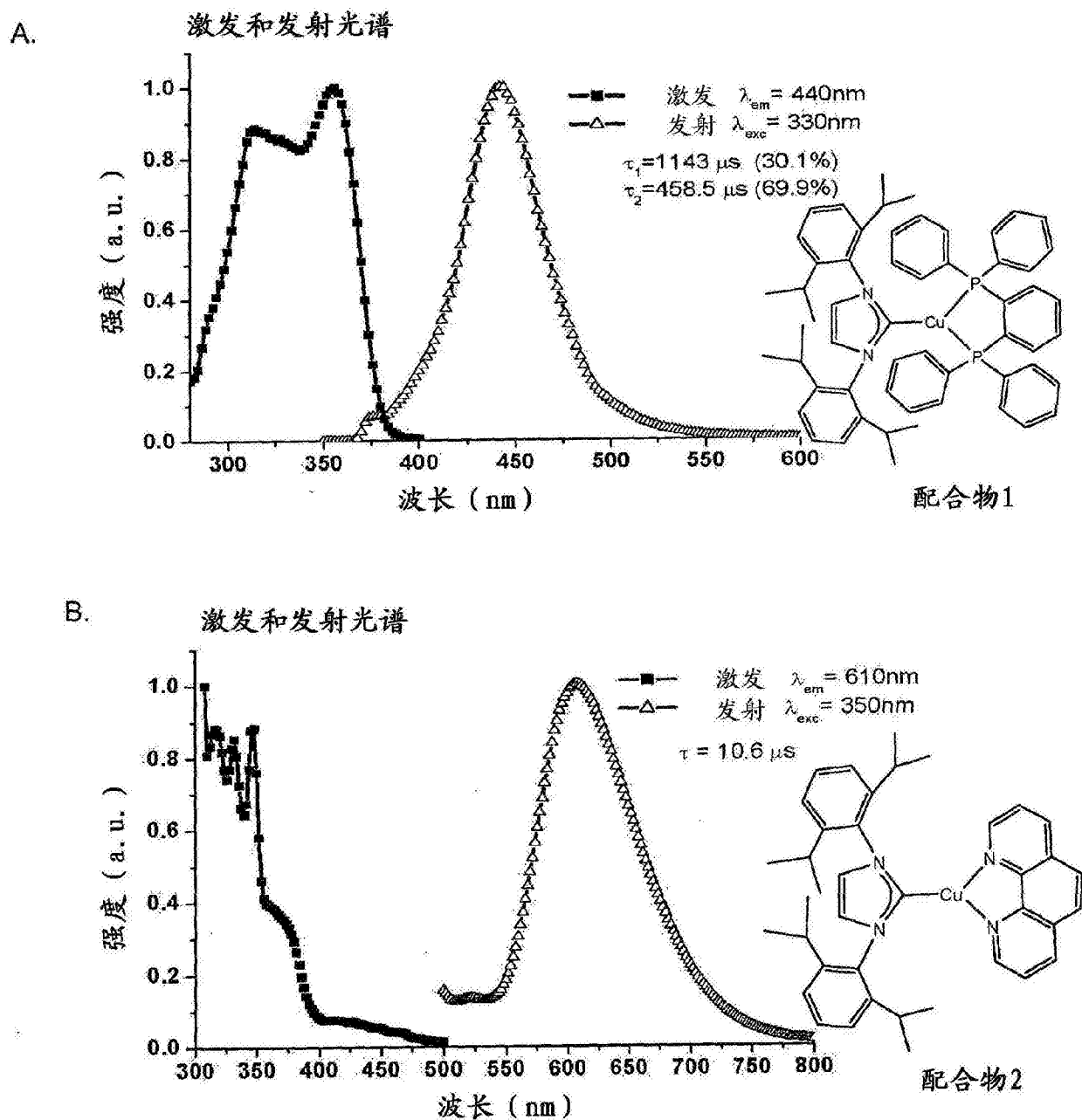
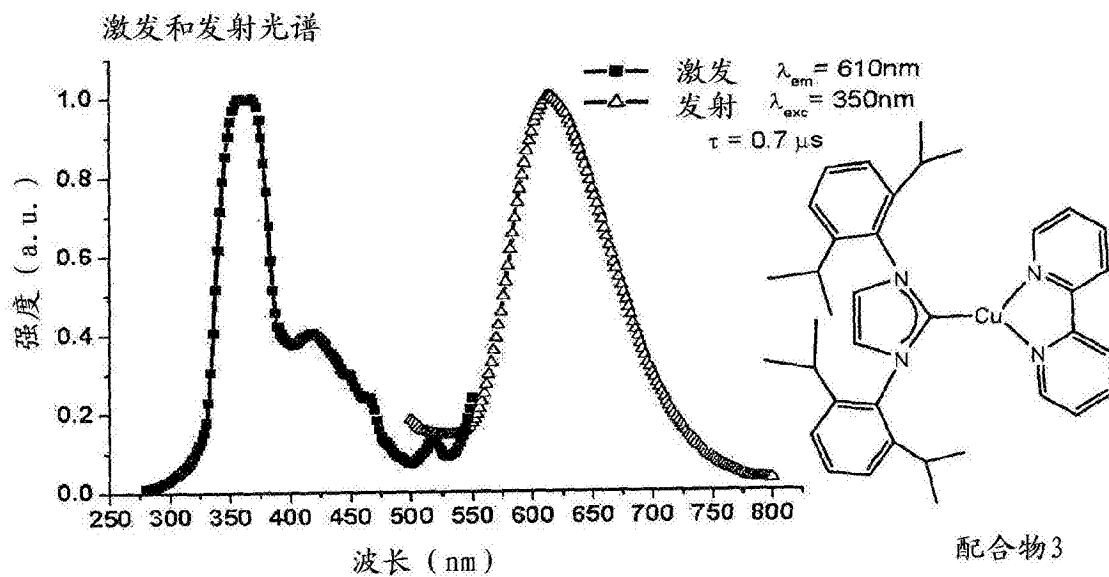


图17

A.



B.

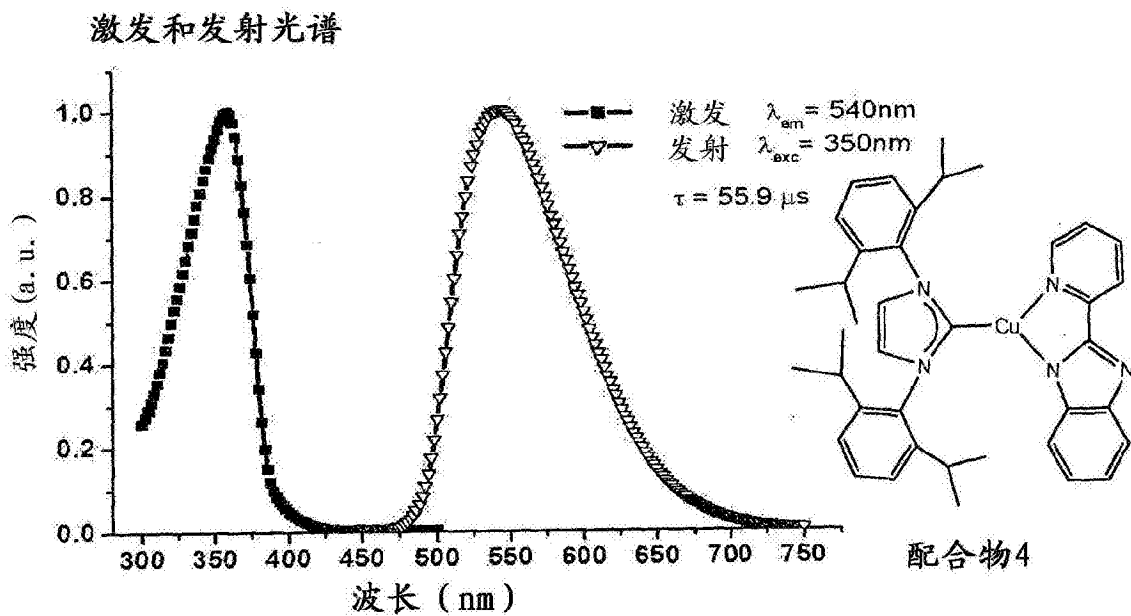
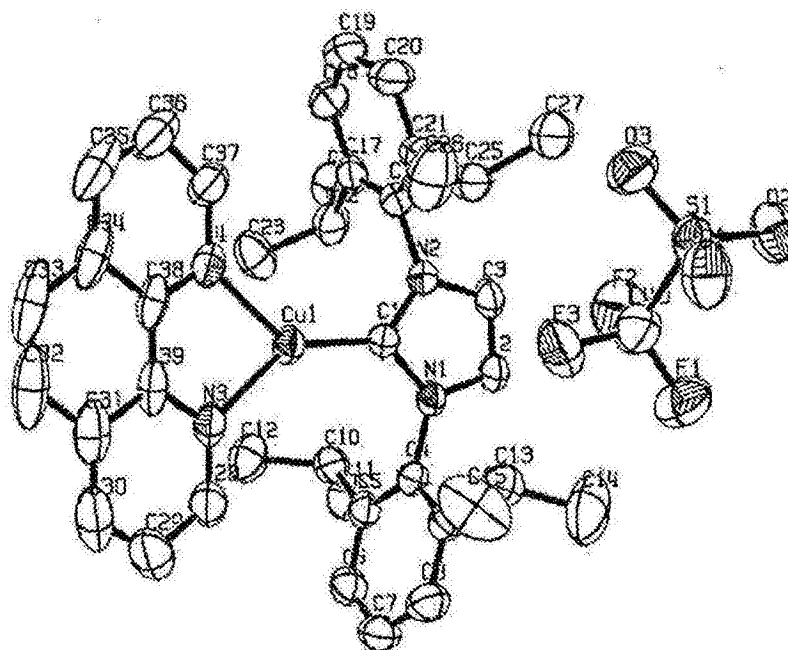


图18

A.



B.

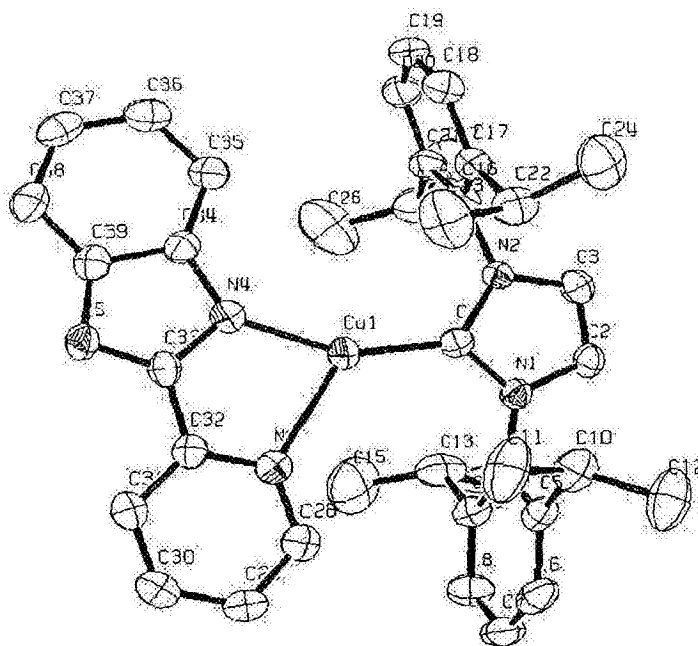


图19

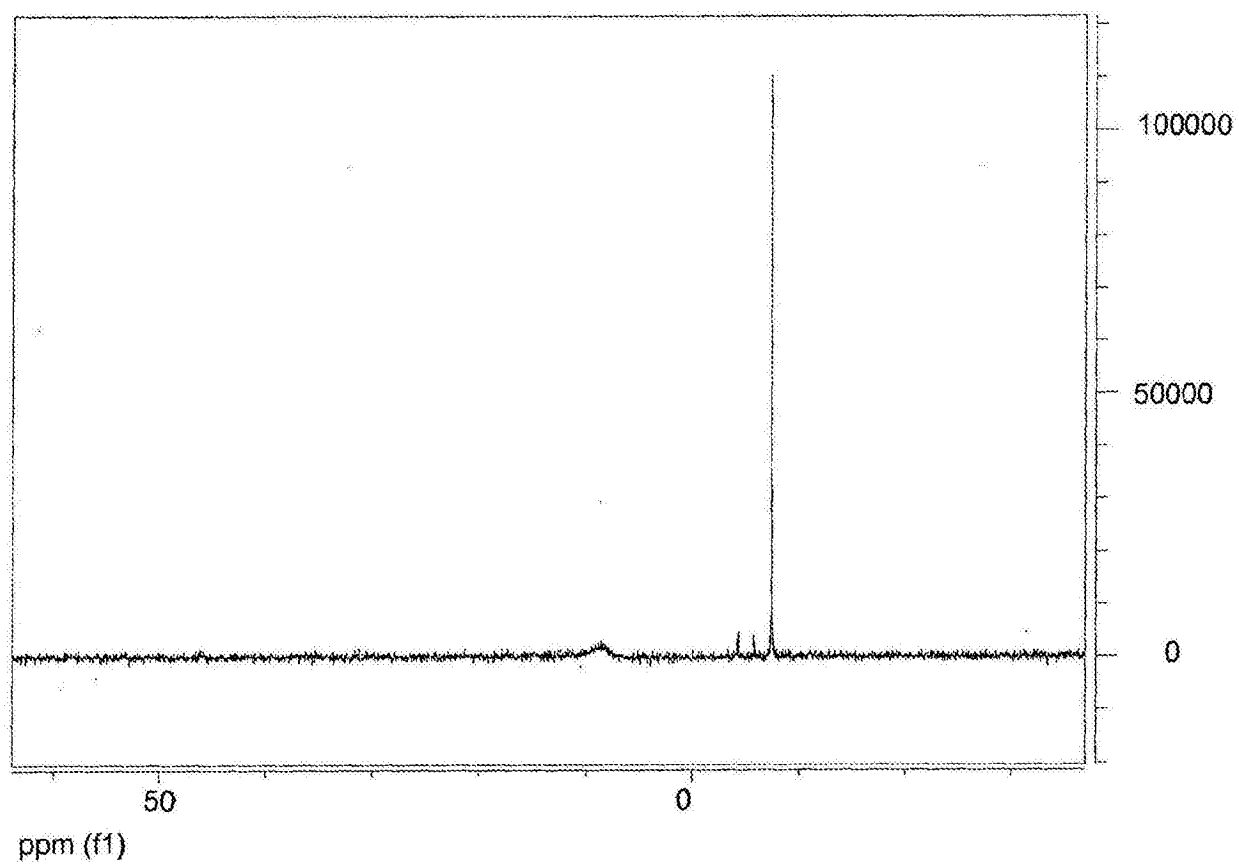


图20

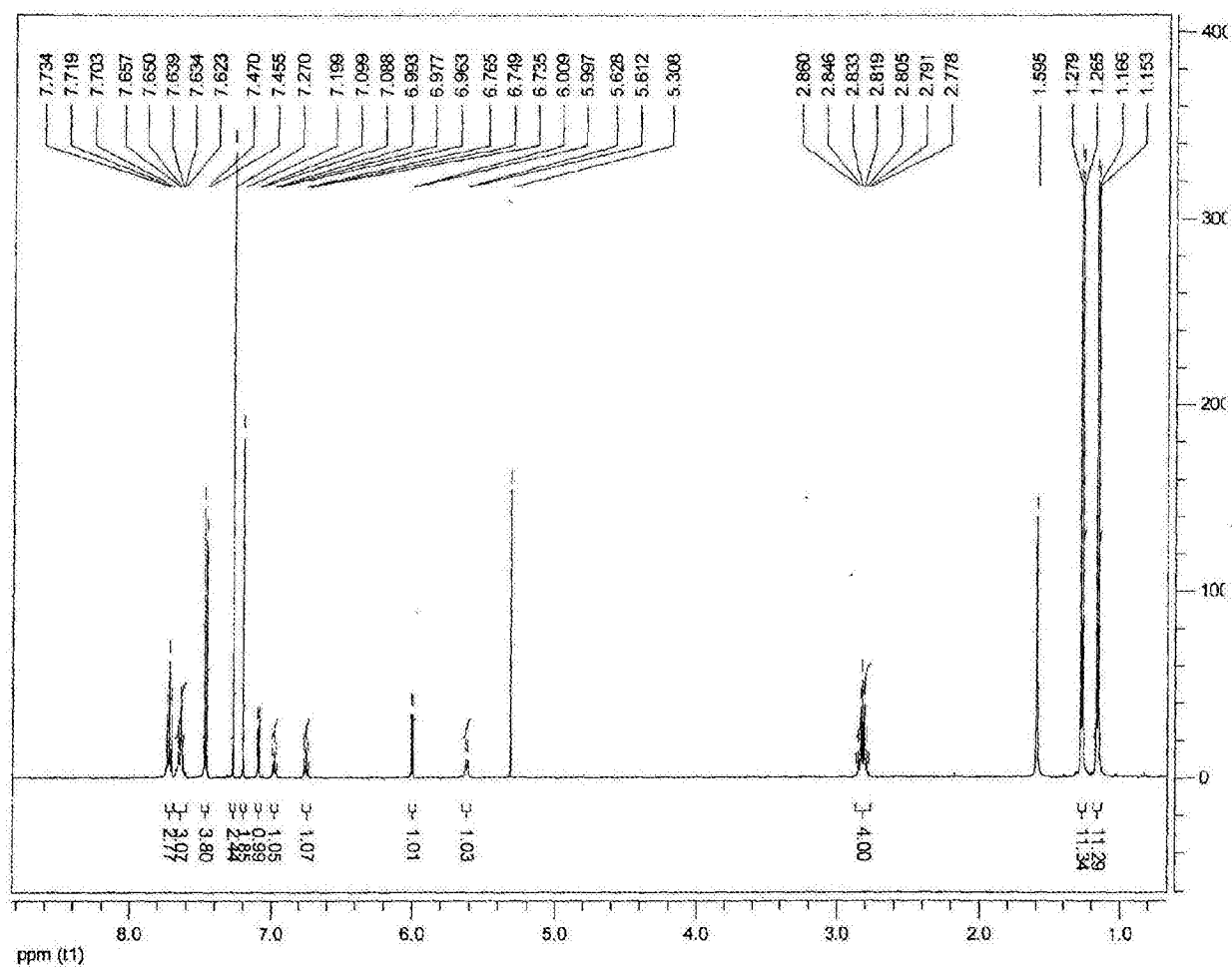


图21

23 / 30

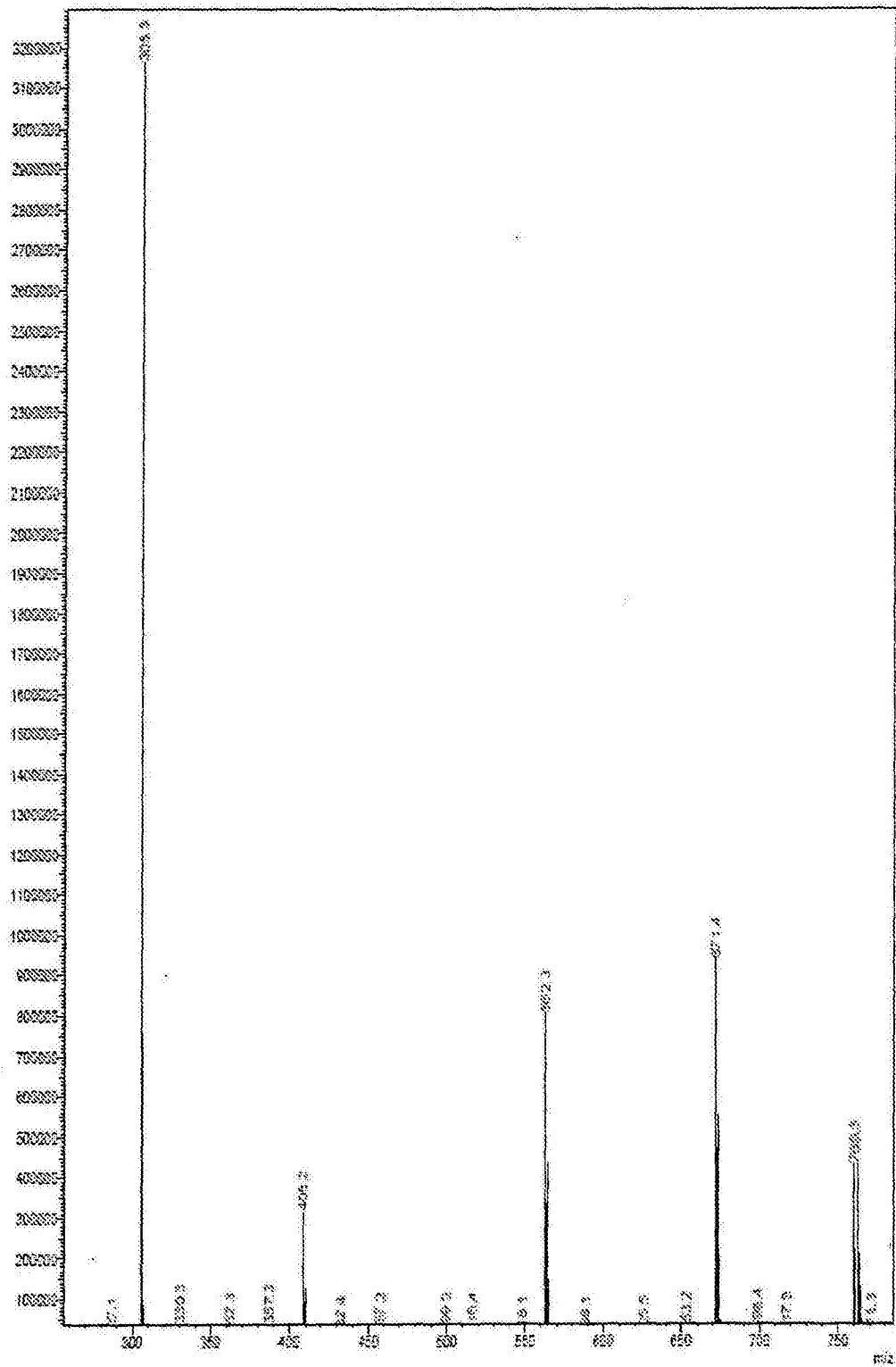


图23

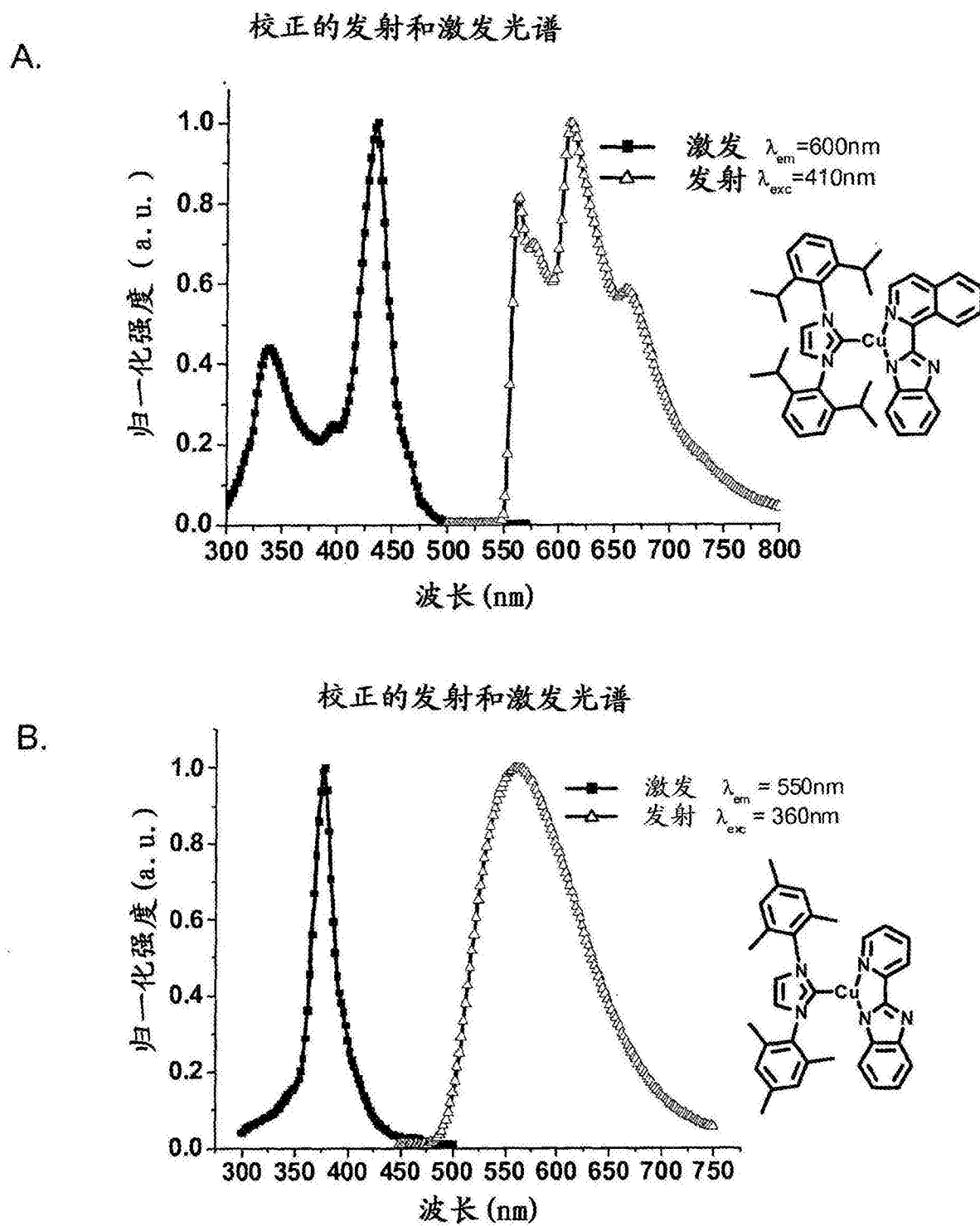


图24

校正的发射光谱

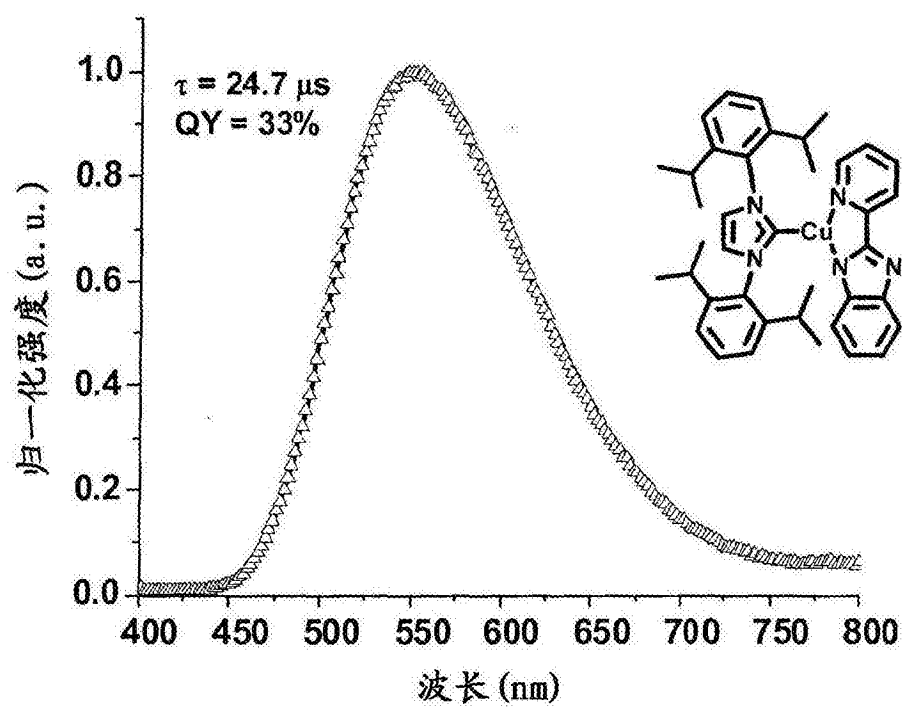


图25

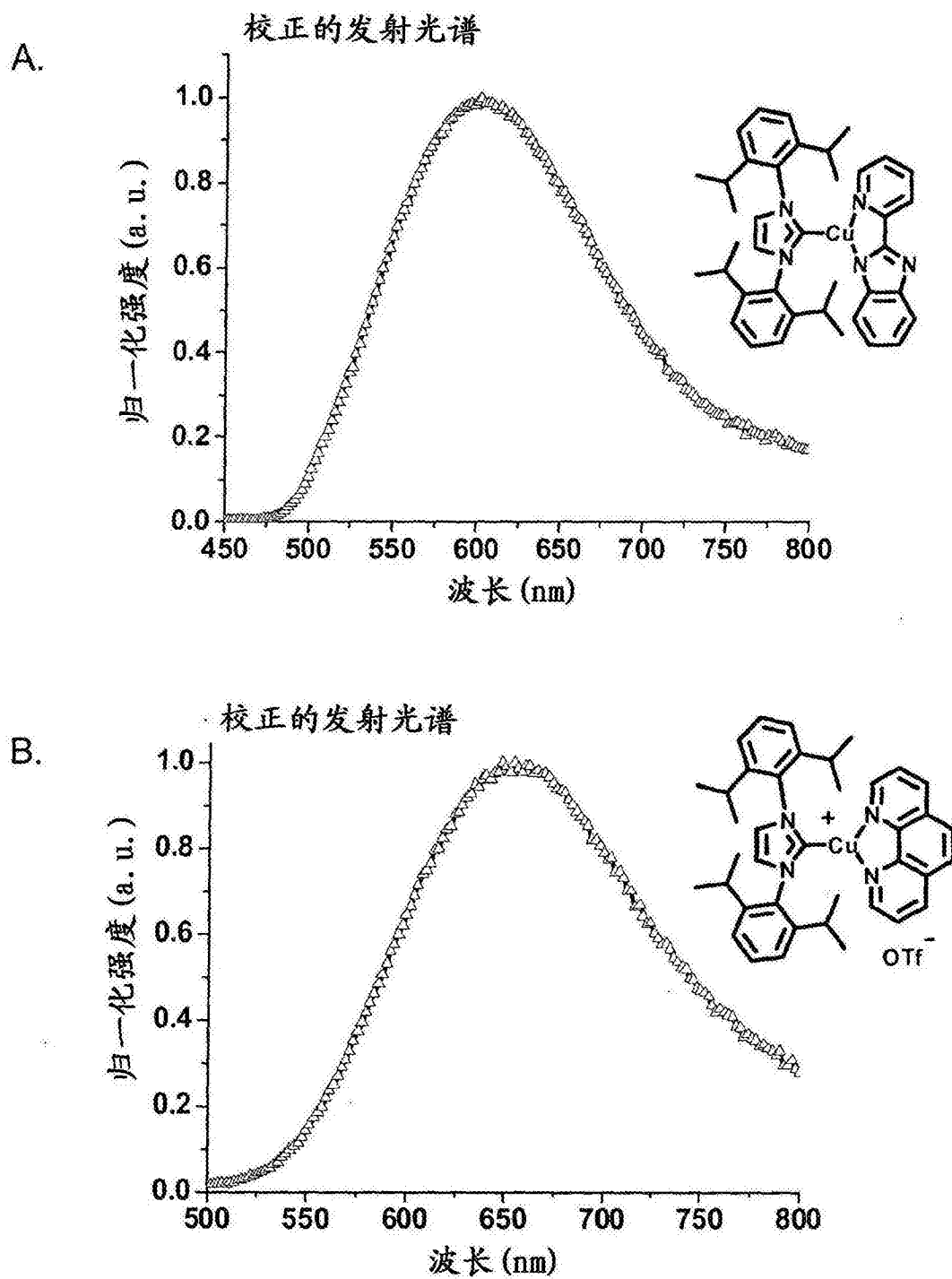


图26

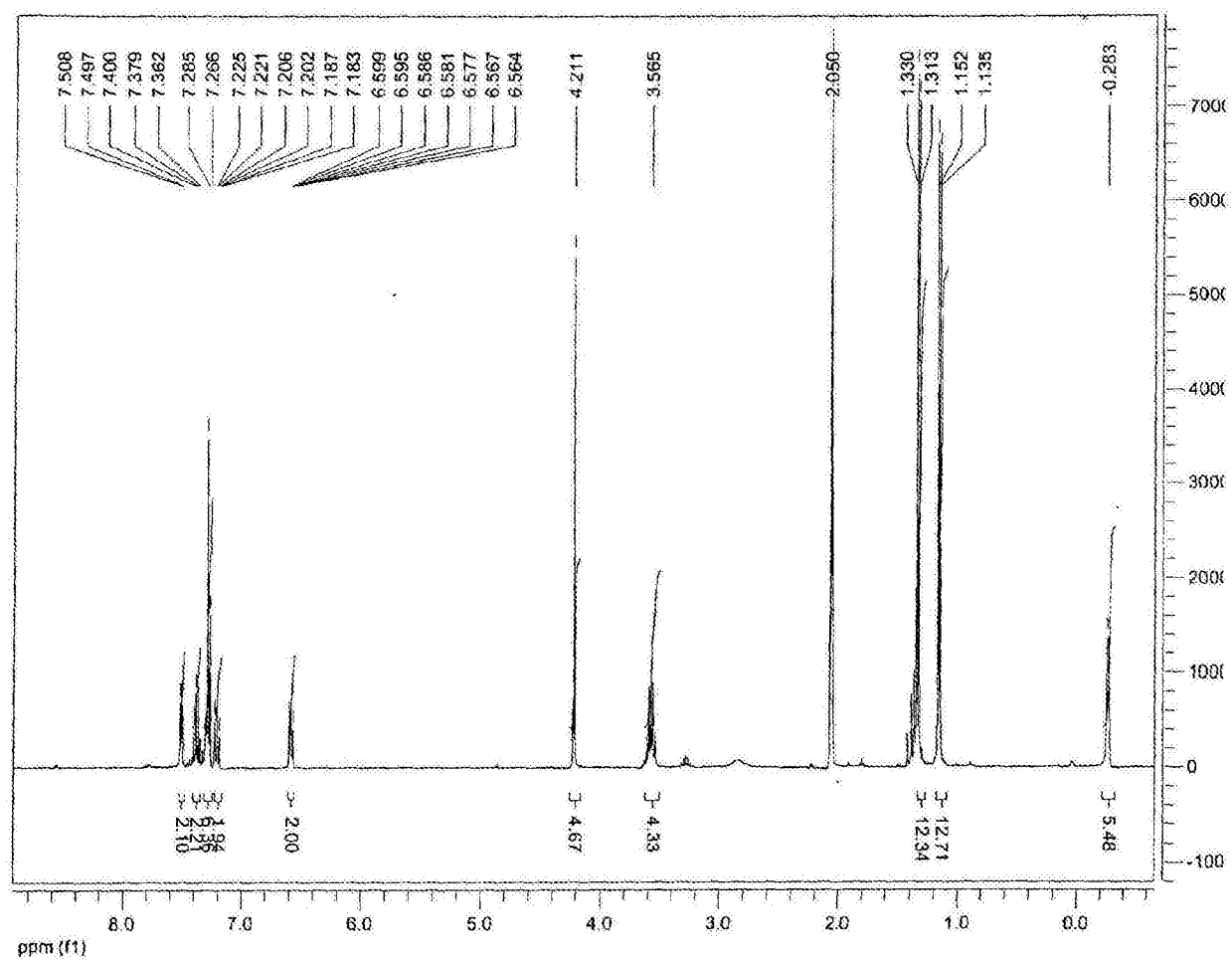


图27

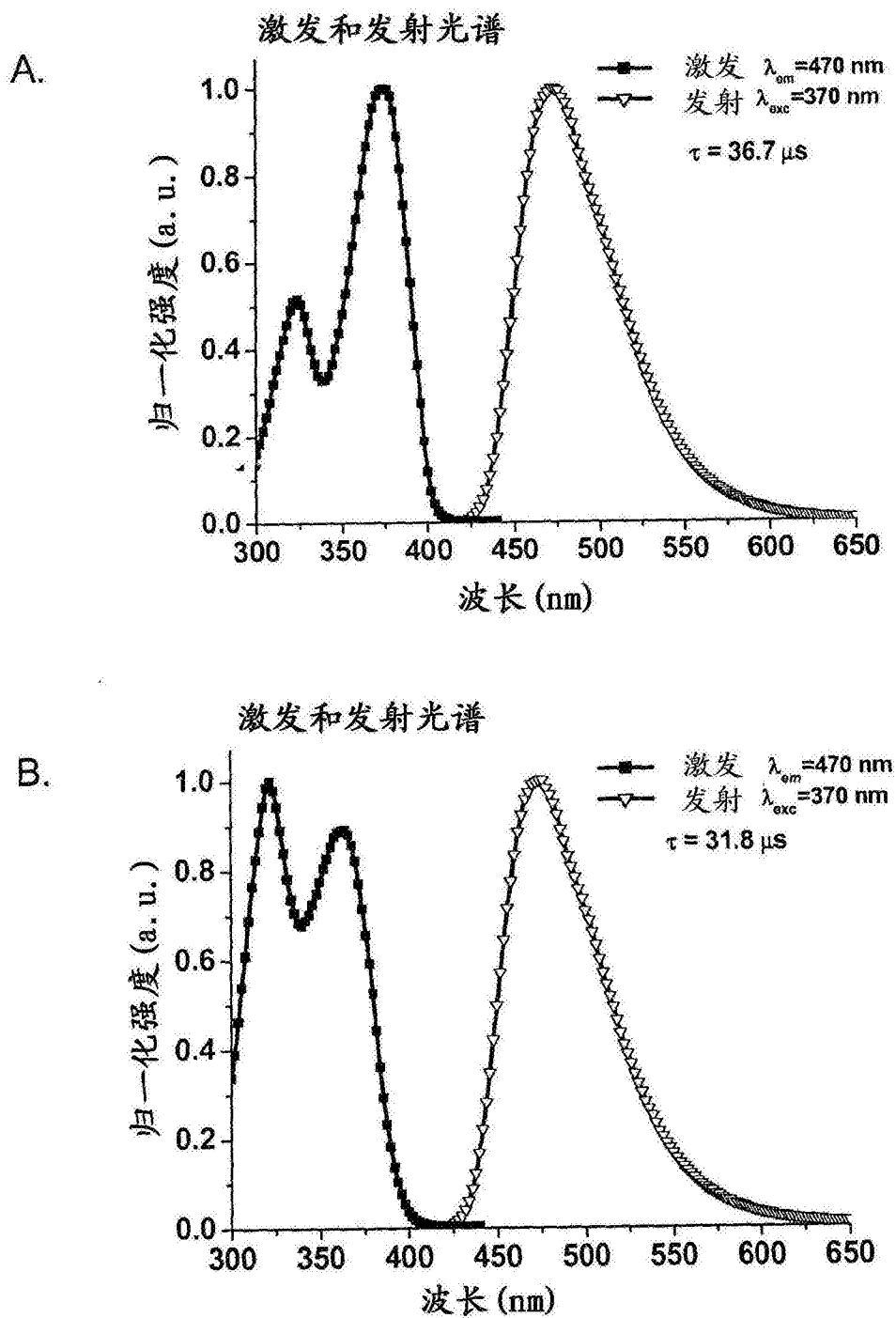
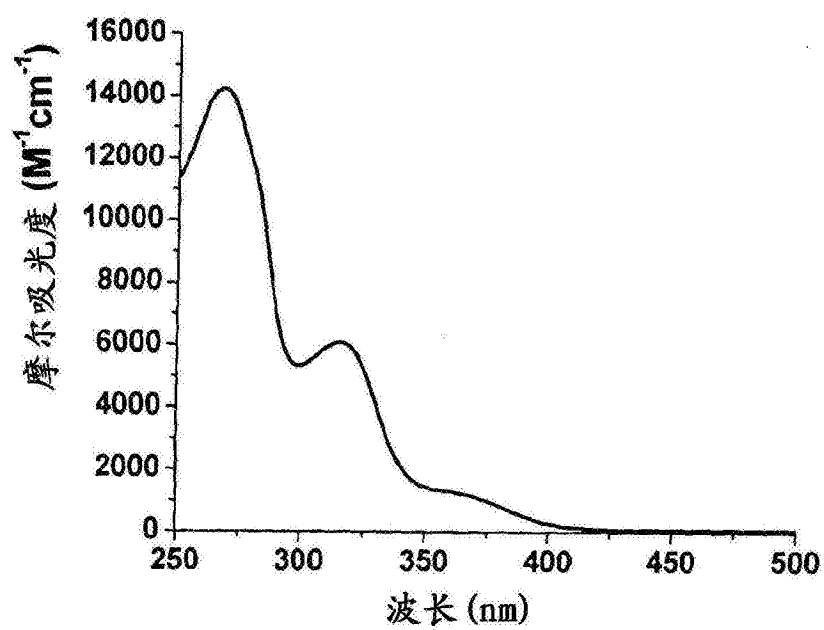


图29

A.

吸收光谱



B.

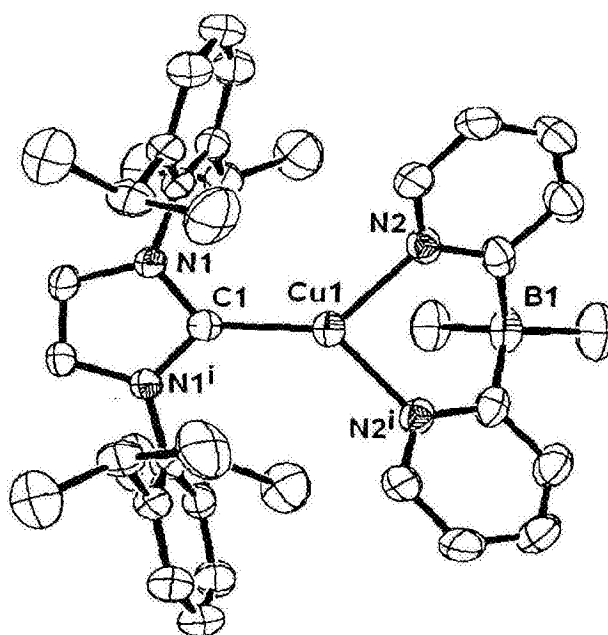


图30