



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201936621 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：107144283

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 10 日

(51)Int. Cl.：

C07F15/00 (2006.01)

H05B33/14 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2017/12/13

歐洲專利局

17206950.2

(71)申請人：德商麥克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：史托希爾 菲利普 STOESSEL, PHILIPP (DE)；奧奇 亞民 AUCH, ARMIN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 181 頁

(54)名稱

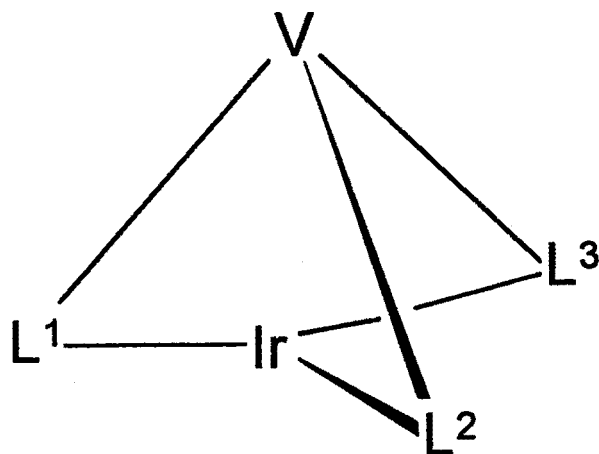
金屬錯合物

(57)摘要

本發明關於適用於有機電致發光裝置之銱錯合物，特別是作為發光體。

The present invention relates to iridium complexes suitable for use in organic electroluminescent devices, especially as emitters.

特徵化學式：



式 (1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

金屬錯合物

【英文發明名稱】

METAL COMPLEXES

【技術領域】

本發明關於適用於有機電致發光裝置之銱錯合物，特別是作為發光體。

【先前技術】

根據先前技術，用於磷光有機電致發光裝置(OLED)的三重態發光體特別為銱錯合物，尤其是具有芳族配位基的雙-及參-鄰位-金屬化錯合物，其中該配位基係經由帶負電的碳原子及未帶電的氮原子或是經由帶負電的碳原子及未帶電的碳烯(carbene)碳原子鍵結至金屬。該等錯合物的實例為參(苯基吡啶基)銱(III)及其衍生物，以及眾多的相關錯合物，例如具有1-或3-苯基異喹啉配位基的錯合物、具有2-苯基喹啉配位基的錯合物或具有苯基碳烯配位基的錯合物。即使具有多足配位基之錯合物顯示出優於雖具有相同配位基結構但其中之個別配位基沒有多足橋聯之錯合物的優點，但在此仍需要改良。此特別在於化合物之發光效率。

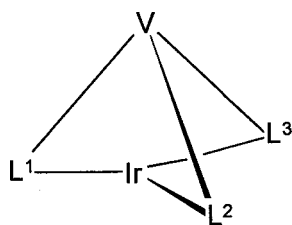
也已知的是具有三個二牙配位基的銻錯合物，其中一個為吡唑基硼酸酯配位基。此等難以使吡唑基硼酸酯配位基在合成過程中具有水解分解的傾向 (J. Li et al., *Polyhedron* 2004, 23, 419-428)，並因此在此不可能使用經由氯橋聯之二聚物與吡唑基硼酸酯配位基的直接反應之標準合成路徑。這種錯合物也顯示出在溶液中水解的傾向。在此需要進一步的改良。

本發明所解決的問題為提供適合作為供用於 OLED 之發光體的新穎且尤其改良的金屬錯合物。

令人驚訝地，已發現：此問題藉具有六牙三足配位基 (其具有下述結構且含有一個或二個吡唑基硼酸酯配位基) 之金屬錯合物來解決，該金屬錯合物具有供用於有機電致發光裝置之非常好的適用性。本發明因此係提供此等金屬錯合物以及包含此等錯合物之有機電致發光裝置。

【發明內容】

本發明因此提供一種式(1)化合物，

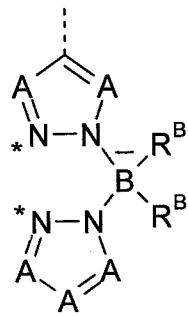


式(1)

其中所使用的符號如下：

L¹ 為式(2)之子配位基，其經由以*標識的二個氮原

子與銓配位且其經由虛線鍵與V鍵結，



式 (2)

其中：

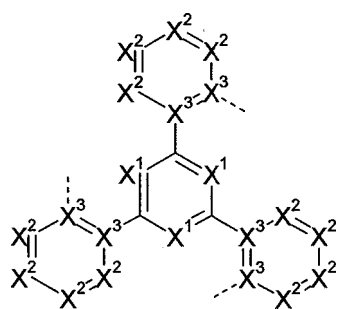
A 在各情況下為相同或不同且為CR或N，其中每環不超過一個A基團為N；

R^B 在各情況下為相同或不同且為F；OR¹；具有1至10個碳原子的直鏈烷基或具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基，其中該烷基在各情況下可經一或多個R¹基團取代；或具有5至24個芳族環原子且在各情況下可經一或多個R¹基團取代之芳族或雜芳族環系統；同時，二個R^B基團一起也可形成環系統；

L² 為雙牙單陰離子性子配位基，其經由一個碳原子和一個氮原子或經由二個碳原子與銓配位；

L³ 為雙牙單陰離子性子配位基，其經由一個碳原子和一個氮原子或經由二個碳原子與銓配位，或為式(2)之子配位基，其可與L¹相同或不同；

V 為式(3)之基團，其中虛線鍵各自表示接至子配位基L¹、L²和L³之鍵，



式(3)

X^1 在各情況下為相同或不同且為CR或N；

X^2 在各情況下為相同或不同且為CR或N、或二個相鄰的 X^2 基團一起為NR、O或S而因此形成五員環；或當環中的 X^3 基團中的一者為N時，二個相鄰的 X^2 基團一起為CR或N，因此形成五員環；先決條件為各環中不超過二個相鄰的 X^2 基團為N；

X^3 在一個環中在各情況下為C或一個 X^3 基團為N且在同一環中的其他 X^3 基團為C，其中三個環中的 X^3 基團可獨立地選擇，先決條件為當環中的 X^3 基團中的一者為N時，二個相鄰的 X^2 基團一起為CR或N；

R 在各情況下為相同或不同且為H；D；F；Cl；Br；I； $N(R^1)_2$ ； OR^1 ； SR^1 ；CN； NO_2 ；COOH； $C(=O)N(R^1)_2$ ； $Si(R^1)_3$ ； $B(OR^1)_2$ ； $C(=O)R^1$ ； $P(=O)(R^1)_2$ ； $S(=O)R^1$ ； $S(=O)_2R^1$ ； OSO_2R^1 ；具有1至20個碳原子的直鏈烷基或具有2至20個碳原子的烯基或炔基或具有3至20個碳原子的支鏈或環狀烷基，其中該烷基；烯基或炔基在各情況下可經一或多個 R^1 基團取代且其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可經 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^1 、O、S或 $CONR^1$ 置換；或具有5至40個芳族環

原子且在各情況下可經一或多個 R^1 基團取代之芳族或雜芳族環系統；同時，二個 R 基團一起也可形成環系統；

R^1 在各情況下為相同或不同且為 H ； D ； F ； Cl ； Br ； I ； $N(R^2)_2$ ； OR^2 ； SR^2 ； CN ； NO_2 ； $Si(R^2)_3$ ； $B(OR^2)_2$ ； $C(=O)R^2$ ； $P(=O)(R^2)_2$ ； $S(=O)R^2$ ； $S(=O)_2R^2$ ； OSO_2R^2 ；具有 1 至 20 個碳原子的直鏈烷基或具有 2 至 20 個碳原子的烯基或炔基或具有 3 至 20 個碳原子的支鏈或環狀烷基，其中該烷基、烯基或炔基在各情況下可經一或多個 R^2 基團取代且其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可經 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 置換；或具有 5 至 40 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基團取代之芳族或雜芳族環系統；同時，二或更多個 R^1 基團一起可形成環系統；

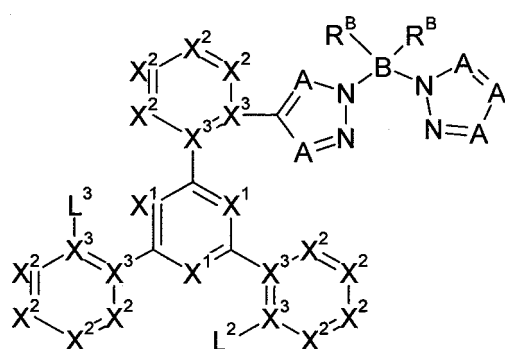
R^2 在各情況下為相同或不同且為 H 、 D 、 F 或具有 1 至 20 個碳原子的脂族、芳族及 / 或雜芳族有機基團，尤其是烴基，其中一或多個氫原子也可經 F 置換；

同時，三個雙牙配位基 L^1 、 L^2 和 L^3 ，除了藉由 V 基團之外，亦可藉另外的橋閉合以形成穴狀化合物。

根據本發明，該配位基因此為具有三個雙牙子配位基 L^1 、 L^2 和 L^3 的六牙三足配位基。"雙牙"意指在錯合物中的特定子配位基經由二個配位位置配位或結合至銻。"三足"意指配位基具有鍵結至 V 基團或式 (3) 之基團的三個子配位基。因為配位基具有三個雙牙子配位基，所以整體結果為六牙配位基，亦即經由六個配位位置配位或結合至銻的配位基。"雙牙子配位基"一詞在本申請案的情況下意指 L^1 、

L^2 和 L^3 在各情況下可為雙牙配位基，若V基團或式(3)之基團不存在。然而，由於從此雙牙配位基正式抽離氫原子並連接至式(3)之基團的結果，其不再是單獨的配位基，而為因此產生之六牙配位基的一部分，且因此使用了術語"子配位基"。

本發明化合物之配位基因此具有下列結構(LIG)：

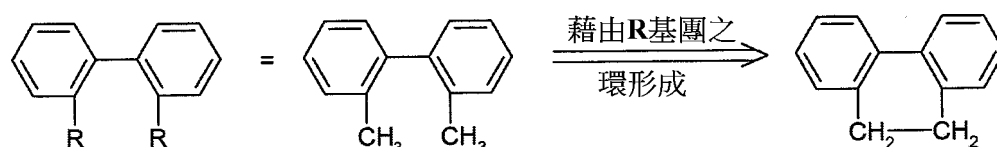


(LIG)

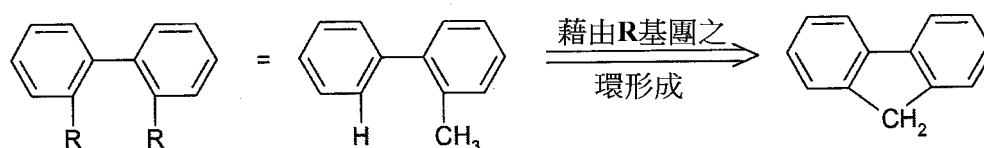
配位基接至銨之鍵為配位鍵或共價鍵，或者鍵的共價部分可根據該子配位基而改變。當在本申請案中述及配位基或子配位基配位至或結合至銨時，此在本申請案的情況下意指任何種類的從配位基或子配位基至銨之鍵，不論鍵的共價成分如何。

當二個R或 R^1 基團一起形成環系統時，其可為單-或多環的以及脂族、雜脂族、芳族或雜芳族的。在此情況下，一起形成環系統之此等基團可為相鄰，意指此等基團可鍵結至相同的碳原子或是彼此直接鍵結的碳原子，或是彼等可進一步地相互移除。例如，R基團鍵結至 X^2 基團也可能形成具有R基團鍵結至 X^1 基團的環。

在本說明的情況下，二或更多個基團一起可形成環的用語應被理解為特別意指二個基團藉由一化學鍵彼此連接，形式上脫去二個氫原子。此以下列圖解說明：



然而，此外，上述用語也應理解為意指若二個基團中的一者為氫，則第二個基團鍵結至該氫原子所鍵結之位置，形成環。此應以下列圖解說明：



如上所述，這種環形成可能在鍵結至彼此直接相鄰的碳原子之基團中，或在鍵結至進一步除去的碳原子之基團中。較佳者為這種環形成在鍵結至彼此直接鍵結的碳原子之基團中。

芳基在本發明的情況下含有6至40個碳原子；雜芳基在本發明的情況下含有2至40個碳原子和至少一個雜原子，其先決條件為碳原子和雜原子的總和為至少5。該等雜原子較佳係選自N、O及/或S。雜芳基在此情況下較佳含有不超過三個雜原子。芳基或雜芳基在此係理解為意指簡單芳族環，也就是苯，或簡單雜芳族環，例如吡啶、嘧啶、噻吩、等等，或稠合芳基或雜芳基，例如萘、蒽、

菲、喹啉、異喹啉、等等。

芳族環系統在本發明的情況下在該環系統中含有6至40個碳原子。雜芳族環系統在本發明的情況下在該環系統中含有1至40個碳原子及至少一個雜原子，其先決條件為碳原子和雜原子的總和為至少5。該等雜原子較佳係選自N、O及/或S。芳族或雜芳族環系統在本發明的情況下應理解為意指不一定只含有芳基或雜芳基，而是其中多個芳基或雜芳基亦可能以非芳族單元(較佳為少於10%非H之原子)，例如，碳、氮或氧原子或羰基中斷。例如，系統諸如9,9'-螺聯萸、9,9-二芳基萸、三芳基胺、二芳基醚、二苯乙烯、等等因此也應被視為在本發明的情況下的芳族環系統，且同樣地其中二或更多個芳基例如以直鏈或環狀伸烷基或以矽基中斷之系統。此外，其中有二或更多個芳基或雜芳基基團直接彼此鍵結的系統，例如，聯苯、聯三苯、四聯苯或聯吡啶，應同樣地被視為芳族或雜芳族環系統。

環狀烷基、烷氧基或烷硫基(thioalkoxy)在本發明的情況下係理解為意指單環、雙環或多環基團。

在本發明之情況下，其中個別的氫原子或CH₂基團亦可被前述基團置換之C₁-至C₂₀-烷基係理解為意指(例如)甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、環丁基、2-甲基丁基、正戊基、二級戊基、三級戊基、2-戊基、新戊基、環戊基、正己基、二級己基、三級己基、2-己基、3-己基、新己基、環己

基、1-甲基環戊基、2-甲基戊基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、環庚基、1-甲基環己基、正辛基、2-乙基己基、環辛基、1-雙環[2.2.2.]辛基、2-雙環[2.2.2]辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、金剛烷基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1-二甲基-正己-1-基、1,1-二甲基-正庚-1-基、1,1-二甲基-正辛-1-基、1,1-二甲基-正癸-1-基、1,1-二甲基-正十二-1-基、1,1-二甲基-正十四-1-基、1,1-二甲基-正十六-1-基、1,1-二甲基-正十八-1-基、1,1-二乙基-正己-1-基、1,1-二乙基-正庚-1-基、1,1-二乙基-正辛-1-基、1,1-二乙基-正癸-1-基、1,1-二乙基-正十二-1-基、1,1-二乙基-正十四-1-基、1,1-二乙基-正十六-1-基、1,1-二乙基-正十八-1-基、1-(正丙基)環己-1-基、1-(正丁基)環己-1-基、1-(正己基)環己-1-基、1-(正辛基)環己-1-基及1-(正癸基)環己-1-基基團。烯基係理解為意指(例如)乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基或環辛二烯基。炔基應理解為意指(例如)乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。OR¹基團係理解為意指(例如)甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基或2-甲基丁氧基。

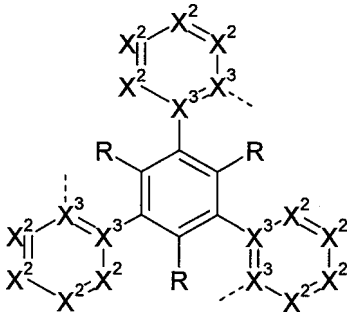
具有5-40個芳環原子且在各情況下亦可經上述基團取代及可經由任何所要位置連接至芳族或雜芳族系統之芳族或雜芳族環系統係理解為意指(例如)衍生自下列之基團：

苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、苯并菲、芘、蒽(chrysene)、
 芘、丙二烯合芘(fluoranthene)、苯并丙二烯合芘、稠四
 苯、稠五苯、苯并芘、聯苯、伸聯苯(biphenylene)、聯三
 苯(terphenyl)、伸聯三苯(terphenylene)、芘、螺聯芘、二
 氫菲、二氫芘、四氫芘、順-或反-茛并芘、順-或反單苯并
 茛并芘、順-或反二苯并茛并芘、三聚茛(truxene)、異三
 聚茛(isotruxene)、螺三聚茛、螺異三聚茛、呋喃、苯并呋
 喃、異苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、異苯并
 噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、異吡啶、吡啶、吡啶并
 吡啶、茛并吡啶、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶、啡啶、苯
 并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、啡噻吡、啡
 噻吡、吡啶、吡啶、咪啶、苯并咪啶、萘并咪啶
 (naphthimidazole)、菲并咪啶(phenanthrimidazole)、吡啶
 并咪啶(pyridimidazole)、吡啶并咪啶(pyrazinimidazole)、
 喹噻吡并咪啶(quinoxalinimidazole)、噻啶、苯并噻啶、
 萘并噻啶(naphthoxazole)、蒽并噻啶(anthroxazole)、菲并
 噻啶(phenanthroxazole)、異噻啶、1,2-噻啶、1,3-噻啶、
 苯并噻啶、噻吡、苯并噻吡、噻啶、苯并噻啶、喹噻吡、
 1,5-二氫雜蒽、2,7-二氫雜芘、2,3-二氫雜芘、1,6-二氫雜
 芘、1,8-二氫雜芘、4,5-二氫雜芘、4,5,9,10-四氫雜芘、吡
 啶、啡啶、啡噻吡、啡噻吡、熒紅環(fluorubin)、噻啶、
 氫雜吡啶、苯并吡啶、啡啶、1,2,3-三啶、1,2,4-三啶、苯
 并三啶、1,2,3-噻二啶、1,2,4-噻二啶、1,2,5-噻二啶、
 1,3,4-噻二啶、1,2,3-噻二啶、1,2,4-噻二啶、1,2,5-噻二

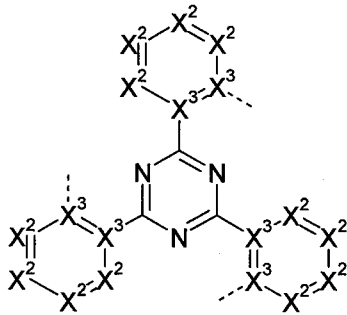
唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三吡、1,2,4-三吡、1,2,3-三吡、四唑、1,2,4,5-四吡、1,2,3,4-四吡、1,2,3,5-四吡、嘌呤、喋啶、吡啶和苯并噻二唑。

下文所陳述者為橋頭 V(即式(3)之結構)之較佳實施例。

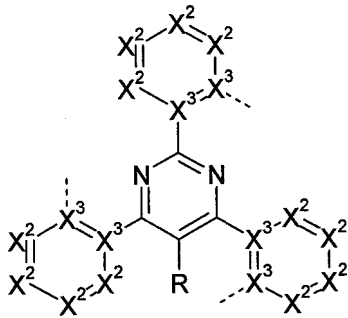
式(3)之基團的適當實施態樣為下列式(4)至(7)之結構：



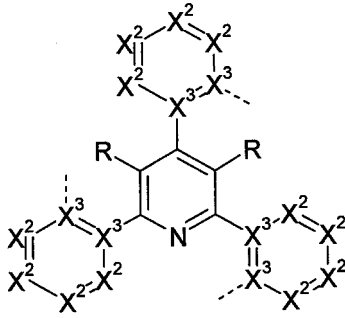
式 (4)



式 (5)



式 (6)



式(7)

其中所使用的符號具有上述所給的定義。

在本發明之一較佳實施態樣中，式(3)之基團中的所有 X¹基團為 CR，且因而式(3)的中心三價環為苯。在本發明之另一較佳實施態樣中，所有 X¹基團為氮原子，且因而式(3)的中心三價環為三吡。式(3)之較佳實施態樣因此為式(4)和(5)之結構。特佳者為式(4)之結構。

下列適用於關於式(4)之三價中心苯環上或式(6)之中心嘧啶環上或式(7)之中心吡啶環上的較佳R基團：

R 在各情況下為相同或不同且為H；D；F；CN；OR¹；具有1至10個碳原子的直鏈烷基或具有2至10個碳原子的烯基或具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基，彼等各個可經一或多個R¹基團取代，但較佳未經取代；或其具有5至24個芳族環原子且在各情況下可經一或多個R¹基團取代之芳族或雜芳族環系統；同時，R基團也可與X²上的R基團形成環系統；

R¹ 在各情況下為相同或不同且為H；D；F；CN；OR²；具有1至10個碳原子的直鏈烷基或具有2至10個碳原子的烯基或具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基，彼等各個可經一或多個R²基團取代，但較佳未經取代；或具有5至24個芳族環原子且在各情況下可經一或多個R²基團取代之芳族或雜芳族環系統；同時，二或更多個相鄰的R¹基團一起可形成環系統；

R² 在各情況下為相同或不同且為H、D、F或具有1至20個碳原子的脂族、芳族及/或雜芳族有機基團，其中一或多個氫原子也可經F置換。

下列適用於關於式(4)之三價中心苯環上或式(6)之中心嘧啶環上或式(7)之中心吡啶環上的特佳R基團：

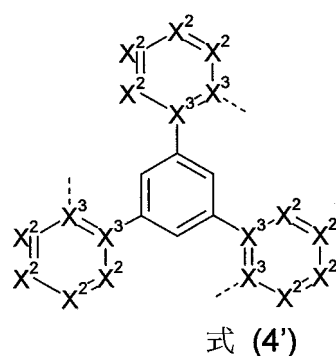
R 在各情況下為相同或不同且為H；D；F；CN；具有1至4個碳原子的直鏈烷基或具有3至6個碳原子的支鏈或環狀烷基，彼等各個可經一或多個R¹基團取代，但較佳未

經取代；或具有6至12個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 基團取代的芳族或雜芳族環系統；同時， R 基團也可與 X^2 上的 R 基團形成環系統；

R^1 在各情況下為相同或不同且為H；D；F；CN；具有1至4個碳原子的直鏈烷基或具有3至6個碳原子的支鏈或環狀烷基；彼等各個可經一或多個 R^2 基團取代，但較佳未經取代；或具有6至12個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基團取代的芳族或雜芳族環系統；同時，二或更多個相鄰的 R^1 基團一起可形成環系統；

R^2 在各情況下為相同或不同且為H、D、F或具有1至12個碳原子的脂族或芳族烴基。

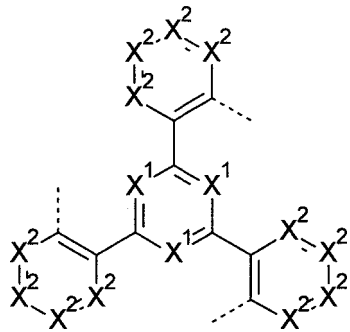
最佳地，式(4)之中心苯環上或式(6)之中心嘧啶環上或式(7)之中心吡啶環上的 R 基團為H。更佳地，式(4)之基團為下列式(4')之結構：



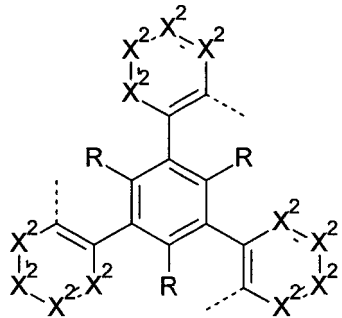
其中所使用的符號具有上述所給的定義。

接著為出現於式(3)至(7)之基團中的較佳二價伸芳基或伸雜芳基單元之說明。從式(3)至(7)之結構顯而易見，這些結構含有三個鄰位鍵結之二價伸芳基或伸雜芳基單元。

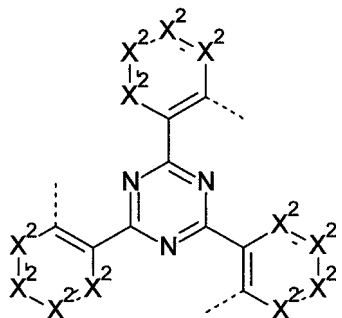
在本發明之一較佳實施態樣中，符號 X^3 為 C，且因而式 (3) 之基團可以式 (3a) 之基團表示及式 (4) 至 (7) 之基團可以式 (4a) 至 (7a) 表示：



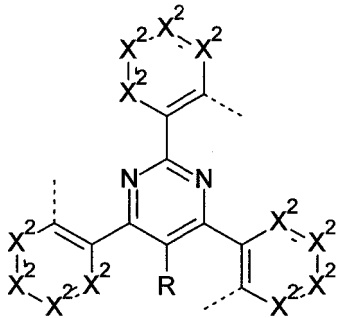
式 (3a)



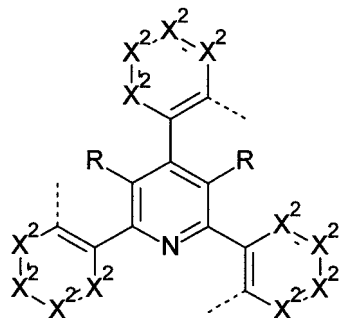
式 (4a)



式 (5a)



式 (6a)

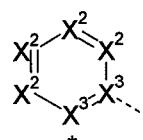


式 (7a)

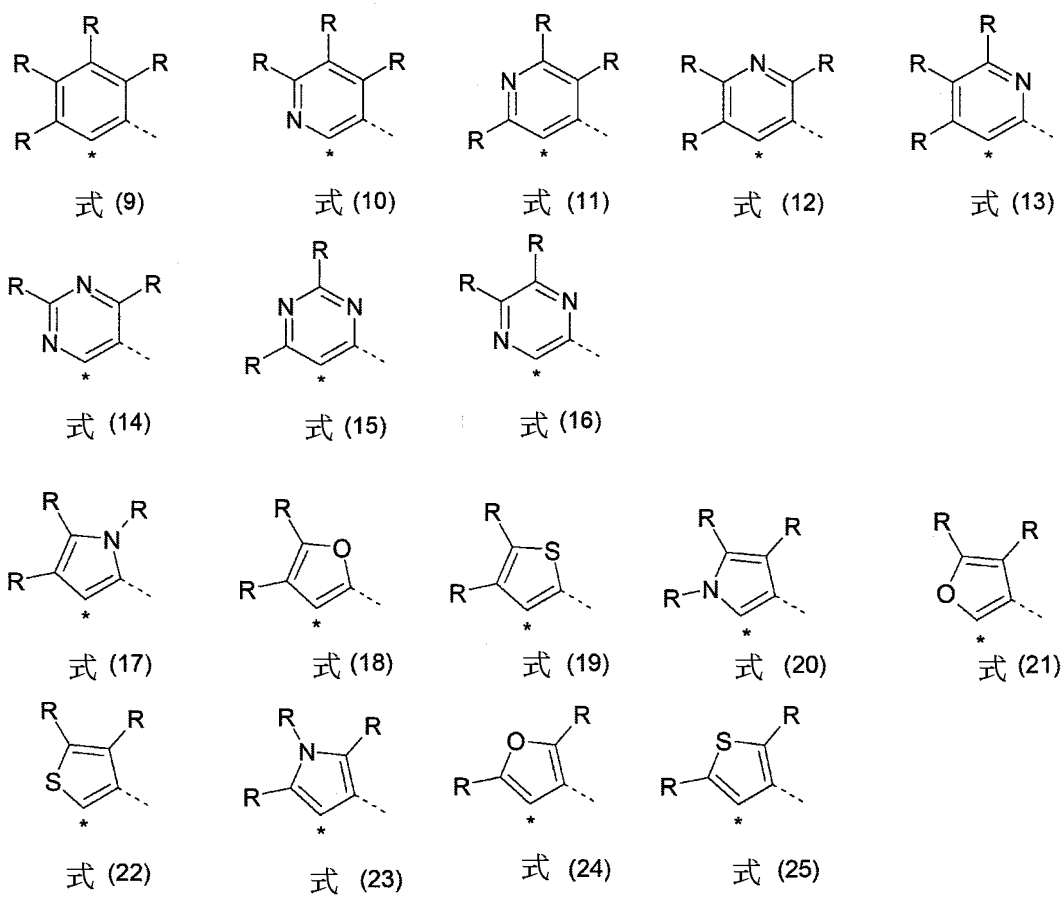
其中該等符號有上述所列的定義。

式 (3) 之基團可以下列式 (3') 正式表示，其中式 (3) 和 (3') 包含相同的結構：

專：

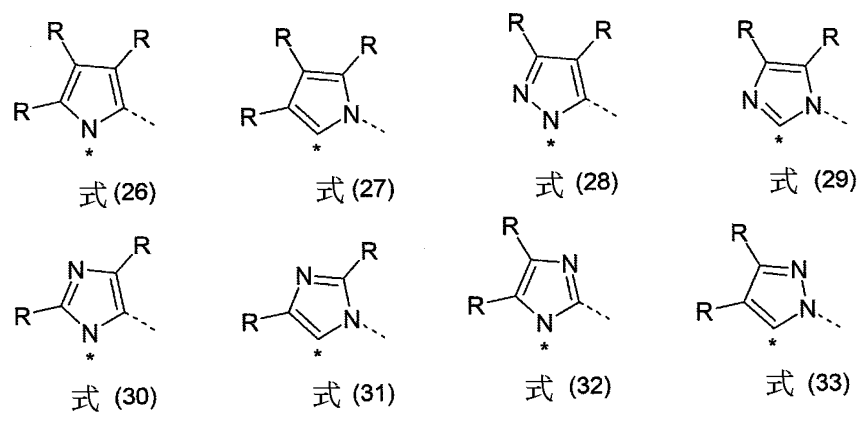


1083159501-0



其中所使用的符號具有上述所給的定義。

當環中之一個X³基團為碳原子且在同一環中的其他X³基團為氮原子時，式(8)之基團的較佳實施態樣為下列式(26)至(33)之結構：



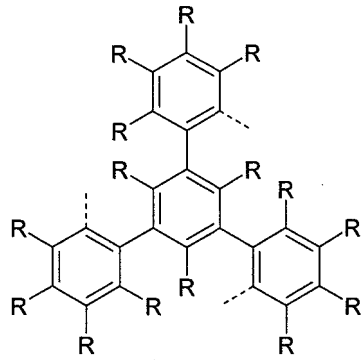
其中所使用的符號具有上述所給的定義。

特佳者為上示式(9)至(13)之隨意經取代之六員芳族環和六員雜芳族環。非常特佳者為鄰-伸苯基，即上述式(9)之基團，尤其是具有 $R = H$ 。

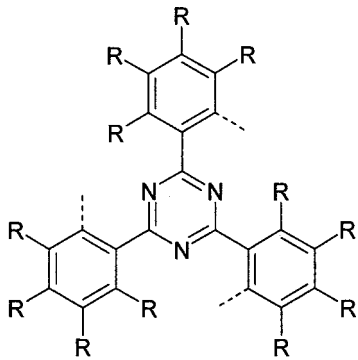
同時，如上在取代基的說明中所述，相鄰的取代基也可能一起形成環系統，使得可形成稠合結構，包括稠合芳基和雜芳基，例如萘、喹啉、苯并咪唑、呋唑、二苯并呋喃或二苯并噻吩。

存在於式(3)至(7)或式(3')之基團中的三個式(8)之基團可為相同或不同。在本發明之一較佳實施態樣中，式(8)中之所有三個基團為相同且也具有相同的取代。

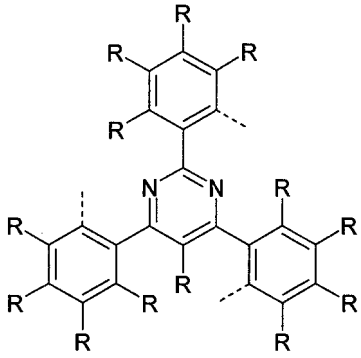
更佳地，式(4)至(7)之結構係選自下列式(4b)至(7b)之結構：



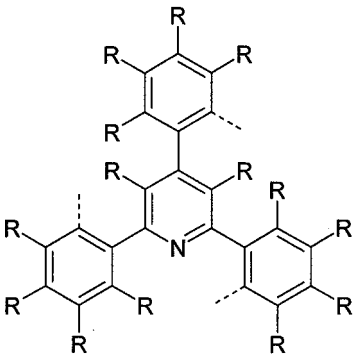
式 (4b)



式 (5b)



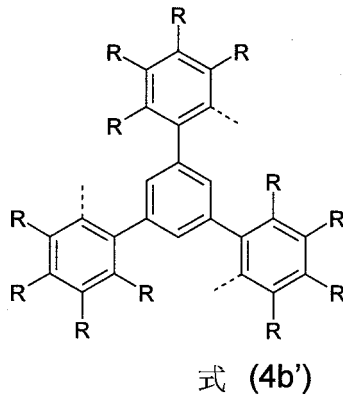
式 (6b)



式 (7b)

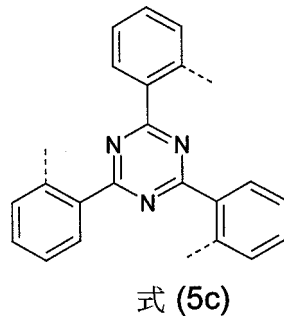
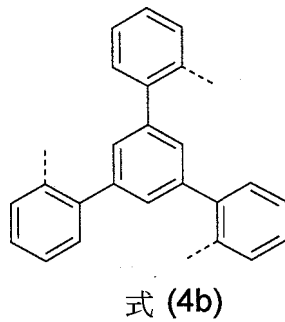
其中所使用的符號具有上述所給的定義。

式(4b)之一較佳實施態樣為下列式(4b')之結構：



其中所使用的符號具有上述所給的定義。

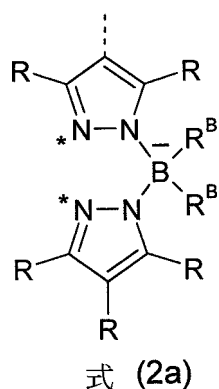
更佳地，式(3)至(7)中之R基團在各情況下為相同或不同且為H、D或具有1至4個碳原子的烷基。最佳地，R = H。非常特佳者因此為下列式(4c)或(5c)之結構：



其中所使用的符號具有上述所給的定義。

接著為雙牙子配位基L¹之說明。子配位基L¹為單陰離子結構。此在式(2)中以硼原子上的負電荷表示。

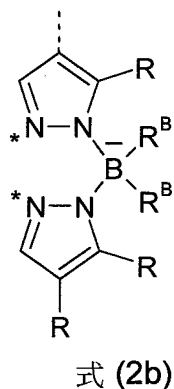
在本發明之一較佳實施態樣中，所有A基團在各情況下為相同或不同且為CR。子配位基L¹因此較佳為下列式(2a)之結構：



其中所使用的符號具有上述所給的定義。

與以*標識之配位氮原子相鄰的取代基R較佳係選自由下列所組成之群組：H、D、F、甲基、乙基和苯基，更佳為H和D，且最佳為H。

更佳地，該子配位基L¹ 因此具有下列式(2b)之結構：



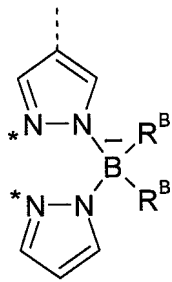
其中所使用的符號具有上述所給的定義。

式(2)、(2a)和(2b)之結構中的其他R基團較佳係選自由下列所組成之群組：H、D、F、Br、OR¹、C(=O)R¹、具有1至10個碳原子的直鏈烷基或具有2至10碳原子的烯基或具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基，其中該烷基或烯基各情況下可經一或多個R¹基團取代、或具有5至24個芳族環原子且在各情況下可經一或多個R¹基團取代之芳族或

雜芳族環系統；同時，二個相鄰的R基團一起也可形成環系統。

更佳地，式(2)、(2a)和(2b)之結構中的R基團係選自由下列所組成之群組：H；D；F；具有1至5個碳原子的直鏈烷基或具有3至6個碳原子的支鏈或環狀烷基，其中該烷基可經一或多個R¹基團取代，但較佳未經取代；或具有6至13個芳族環原子且在各情況下可經一或多個R¹基團取代之芳族或雜芳族環系統；同時，二個相鄰的R基團一起也可能形成環系統。

最佳地，該子配位基L¹具有下列式(2c)之結構：



式(2c)

其中所使用的符號具有上述所給的定義。

式(2)、(2a)、(2b)或(2c)中之硼原子上的取代基R^B在各情況下為相同或不同且較佳係選自由下列所組成之群組：OR¹，其中R¹為具有1至5個碳原子的烷基；具有1至5個碳原子的直鏈烷基；具有3至6個碳原子的支鏈或環狀烷基；芳基，其具有6至10個碳原子且可經一或多個較佳非芳族R¹基團取代；或雜芳基，其具有5至10個芳族環原子且可經一或多個較佳非芳族R¹基團取代。二個R^B基團在此也可一起形成環系統。

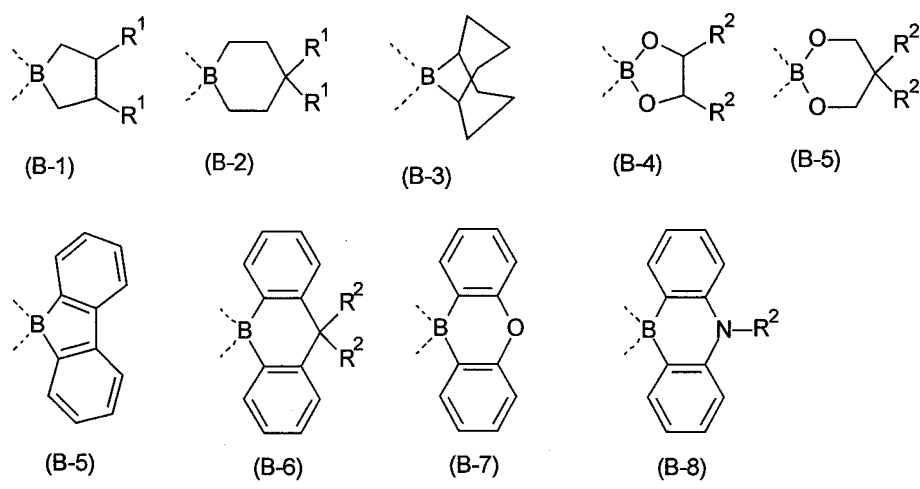
更佳地，式(2)、(2a)、(2b)或(2c)中之硼原子上的取代基 R^B 在各情況下為相同或不同且係選自由下列所組成之群組： OR^1 ，其中 R^1 為甲基；乙基；正丙基或異丙基；選自下列甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基和新戊基，尤其是甲基之烷基；苯基，其可經一或多個具有1至5個碳原子的烷基取代，但較佳未經取代；或有5或6個芳族環原子的雜芳基，其可經一或多個具有1至5個碳原子的烷基取代，但較佳未經取代。二個 R^B 基團在此也可一起形成環系統。

在本發明之一較佳實施態樣中，二個取代基 R^B 為相同。

當 R^B 為式 OR^1 之基團時，較佳的是當二個取代基 R^B 為 OR^1 時，其中 R^1 在各情況下為具有1至5個碳原子的烷基及二個 R^1 一起形成環系統。

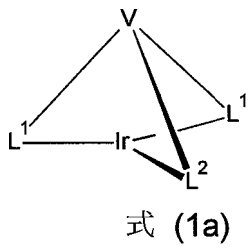
當 R^B 為雜芳基時，較佳的是經由氮原子鍵結至硼原子之吡啶基。

當二個取代基 R^B 與彼等所鍵結的硼原子一起形成環系統時，較佳環系統為下列式(B-1)至(B-8)之結構：



其中 R^1 和 R^2 具有上述所給的定義，接至硼原子的虛線鍵各自表示接至吡唑基環的鍵，或當 $A = N$ 時，表示接至三唑基環的鍵，且該硼原子上的負電荷未示出。

在本發明之一較佳實施態樣中， L^3 為式 (2) 之子配位基時，其中該子配位基 L^1 和 L^3 可為相同或不同。當 L^3 為式 (2) 之子配位基時， L^3 之較佳實施態樣為 L^1 之上述較佳實施態樣。其中 L^3 表示式 (2) 之子配位基，當 L^1 和 L^3 為相同且亦具有相同取代時為特佳的。式 (1) 化合物因此較佳為下列式 (1a) 化合物：



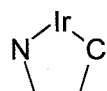
其中所使用的符號具有上述所給的定義。

接著為經由一個碳原子和一個氮原子或經由二個碳原子配位至銨的雙牙子配位基 L^2 之說明。當 L^3 為經由一個碳原子和一個氮原子或經由二個碳原子配位至銨的雙牙子配

位基時，此子配位基 L^3 之較佳實施態樣對應於上述 L^2 之較佳實施態樣。在此情況下，當 L^2 和 L^3 為相同且亦具有相同取代時為特佳的。

較佳地， L^2 具有一個碳原子和一個氮原子作為配位原子。

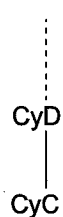
當由銥形成之金屬環及該子配位基 L^2 為五員環時為進一步較佳的。以下述示意形式顯示作為配位原子之C和N：



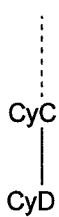
五員環

其中N為配位氮原子及C為配位碳原子，及所示碳原子為該子配位基 L^2 之原子。

在本發明之一較佳實施態樣中，該子配位基 L^2 為下列式(L-1)和(L-2)中之一者的結構：



式 (L-1)



式 (L-2)

其中虛線鍵表示該子配位基接至式(3)基團的鍵，而其他所使用的符號如下：

CyC 在各情況下為相同或不同且為經取代或未經取代之芳基或雜芳基，其具有5至14個芳族環原子且在各情況下經由碳原子與金屬配位並經由共價鍵與**CyD**鍵結；

CyD 在各情況下為相同或不同且為經取代或未經取代之雜芳基，其具有5至14個芳族環原子且經由氮原子或經由碳烯(carbene)碳原子與金屬配位並經由共價鍵與**CyC**鍵結；

同時，二或更多個隨意取代基一起可形成環系統。該等隨意取代基較佳係選自上述**R**基團。

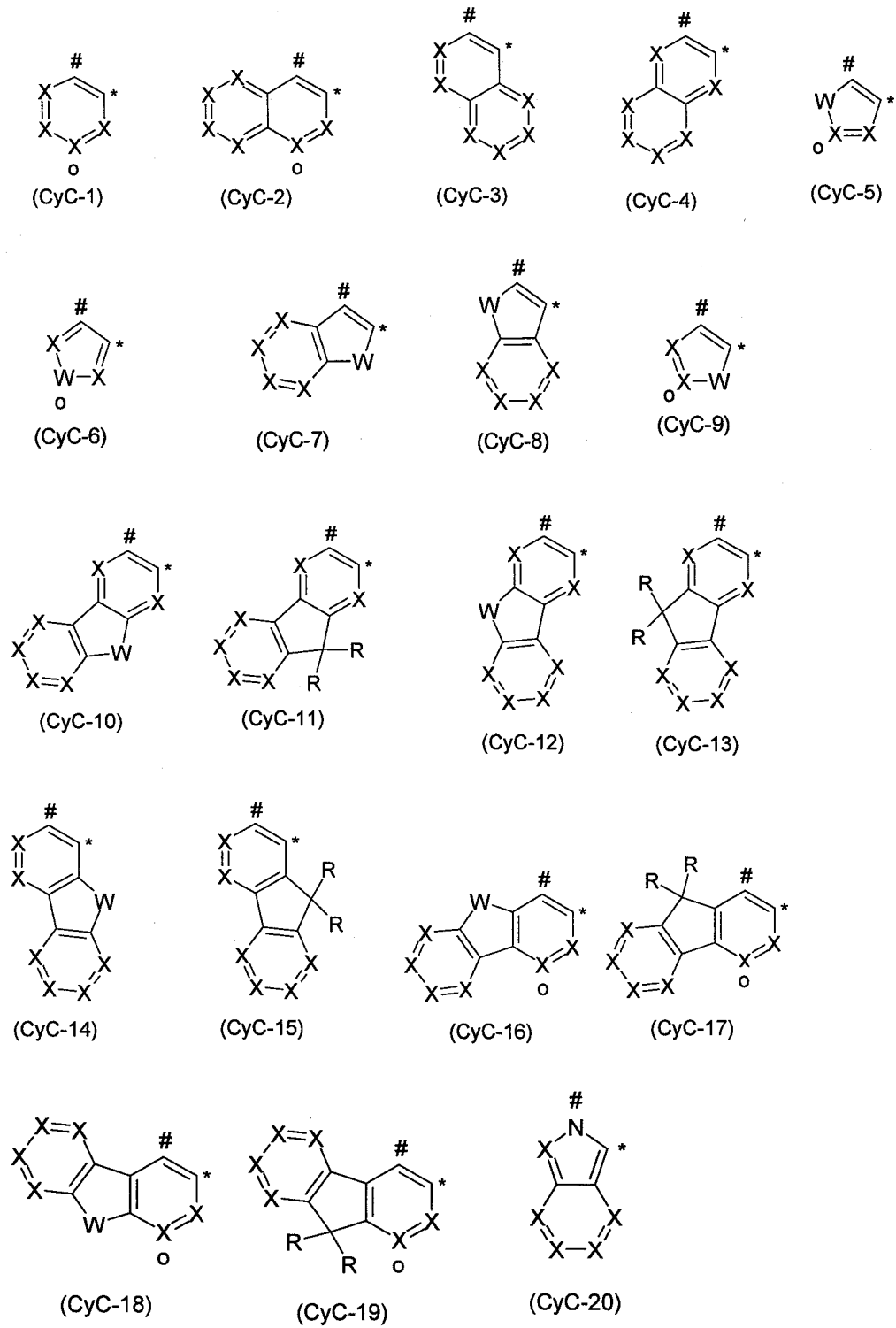
CyD 較佳經由不帶電氮原子或經由碳烯碳原子配位。此外，**CyC**經由陰離子碳原子配位。

當二或多個取代基(尤其是二或多個**R**基團)一起形成一環系統時，環系統可能由與直接相鄰的碳原子鍵結之取代基形成。此外，**CyC**及**CyD**上的取代基亦可能一起形成環，其結果為**CyC**及**CyD**亦可一起形成單一的稠合芳基或雜芳基作為雙牙配位基。

當二個子配位基 L^2 和 L^3 為經由一個碳原子和一個氮原子或經由二個碳原子與銨配位之子配位基時，二個子配位基 L^2 和 L^3 具有式(L-1)之結構，或二個子配位基 L^2 和 L^3 具有式(L-2)之結構，或該子配位基 L^2 和 L^3 中之一者具有式(L-1)之結構及另一個子配位基具有式(L-2)之結構。在本發明之一較佳實施態樣中，子配位基 L^2 和 L^3 二者皆具有式(L-1)之結構或子配位基 L^2 和 L^3 二者皆具有式(L-2)之結構。

在本發明之一較佳實施態樣中，**CyC**為具有6至13個芳族環原子，更佳具有6至10個芳族環原子，最佳具有6個芳族環原子的芳基或雜芳基，其經由碳原子與金屬配位，其可經一或多個**R**基團取代並經由共價鍵與**CyD**鍵結。

CyC基團之較佳實施態樣為下列式(CyC-1)至(CyC-19)之結構，其中該CyC基團在各情況下於以#標識的位置結合至CyD且於以*標識的位置與銱配位，



其中R具有上述所給的定義及其他所使用的符號如

下：

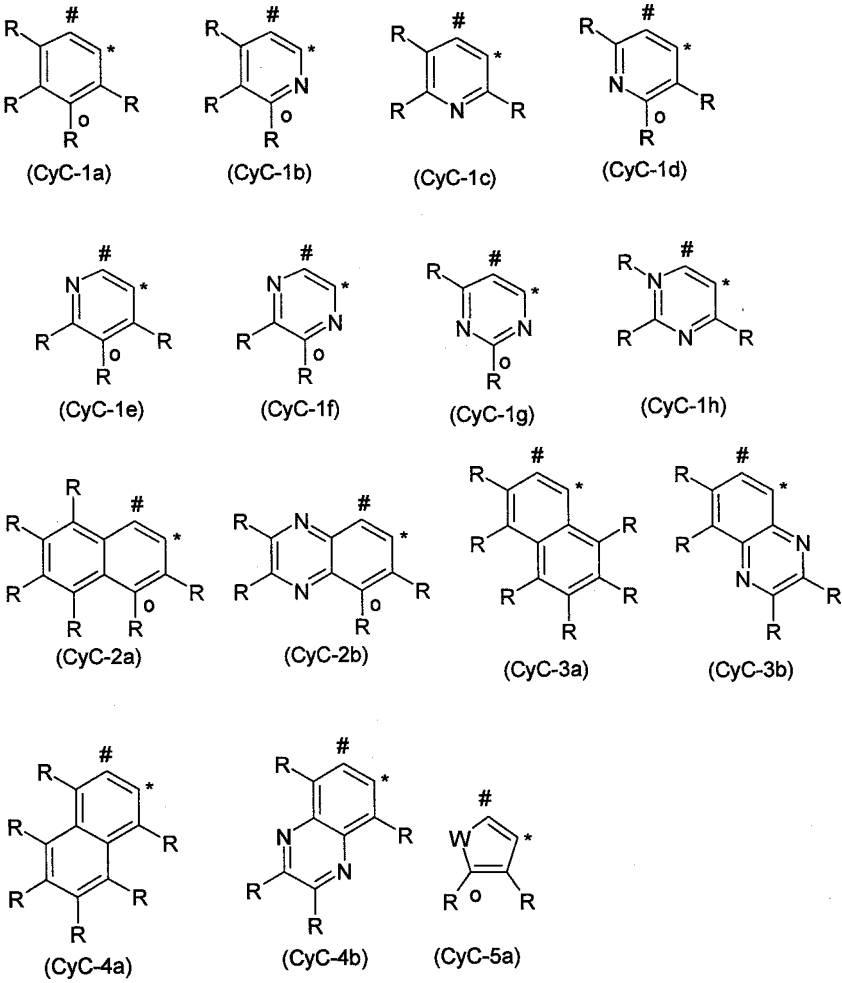
X 在各情況下為相同或不同且為 **CR** 或 **N**，先決條件為每環不超過二個符號 **X** 為 **N**；

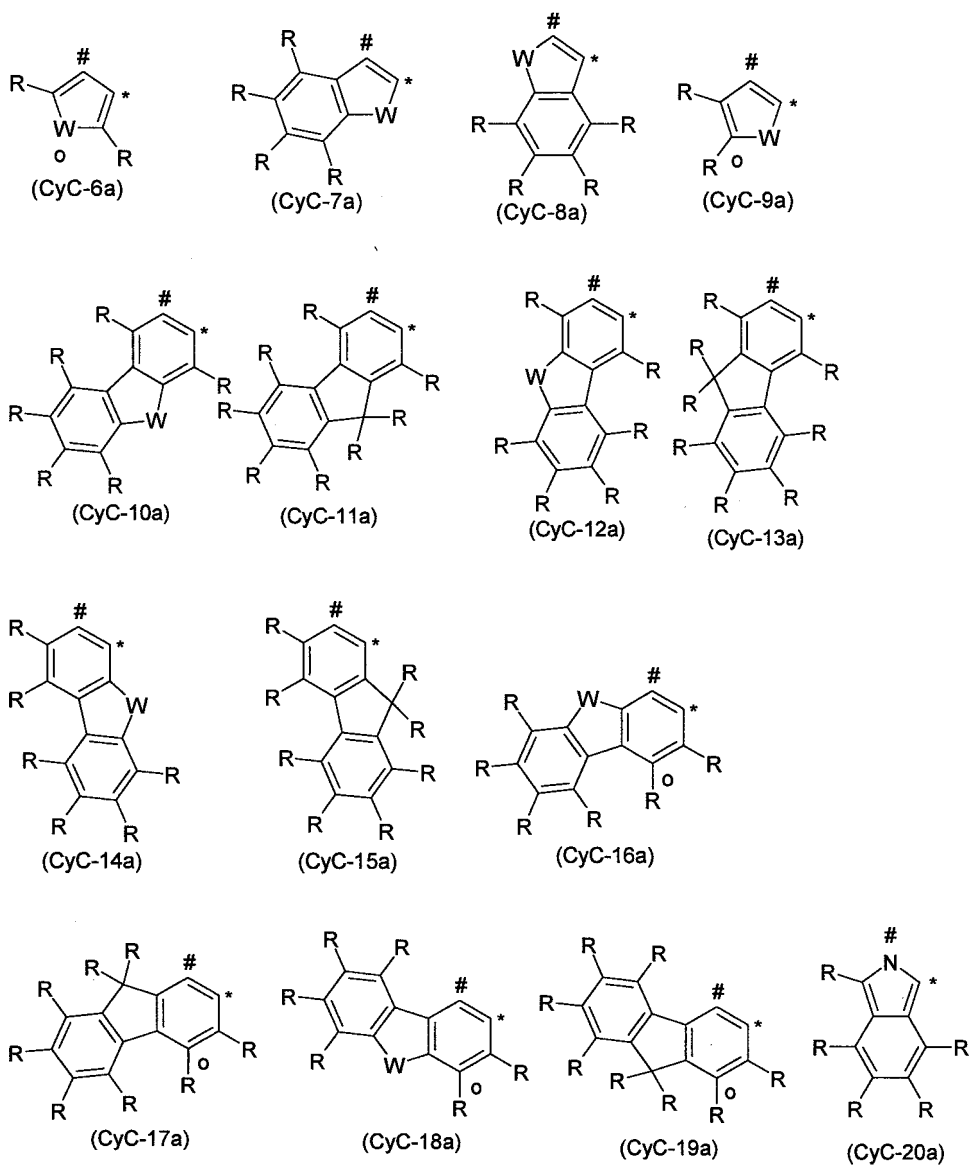
W 在各情況下為相同或不同且為 **NR**、**O** 或 **S**；

先決條件為，當式(3)之基團與 **CyC** 鍵結時，一個符號 **X** 為 **C** 及式(3)之基團係與此碳原子鍵結。當 **CyC** 基團與式(3)之基團鍵結時，該鍵較佳地經由上述式中以 "o" 標記的位置，且因而以 "o" 標記的符號 **X** 在該情況下較佳為 **C**。不含任何以 "o" 標記的符號 **X** 之上述結構較佳不直接與式(3)之基團鍵結，因為接至橋聯之該鍵就立體原因而言是不利的。

較佳地，**CyC** 中的總共不超過二個符號 **X** 為 **N**，更佳地 **CyC** 中的不超過一個符號 **X** 為 **N**，且尤佳所有符號 **X** 為 **CR**，先決條件為，當式(3)之基團與 **CyC** 鍵結時，一個符號 **X** 為 **C** 及式(3)之基團係與此碳原子鍵結。

特佳 **CyC** 基團為下列式 (**CyC-1a**) 至 (**CyC-20a**) 之基團：





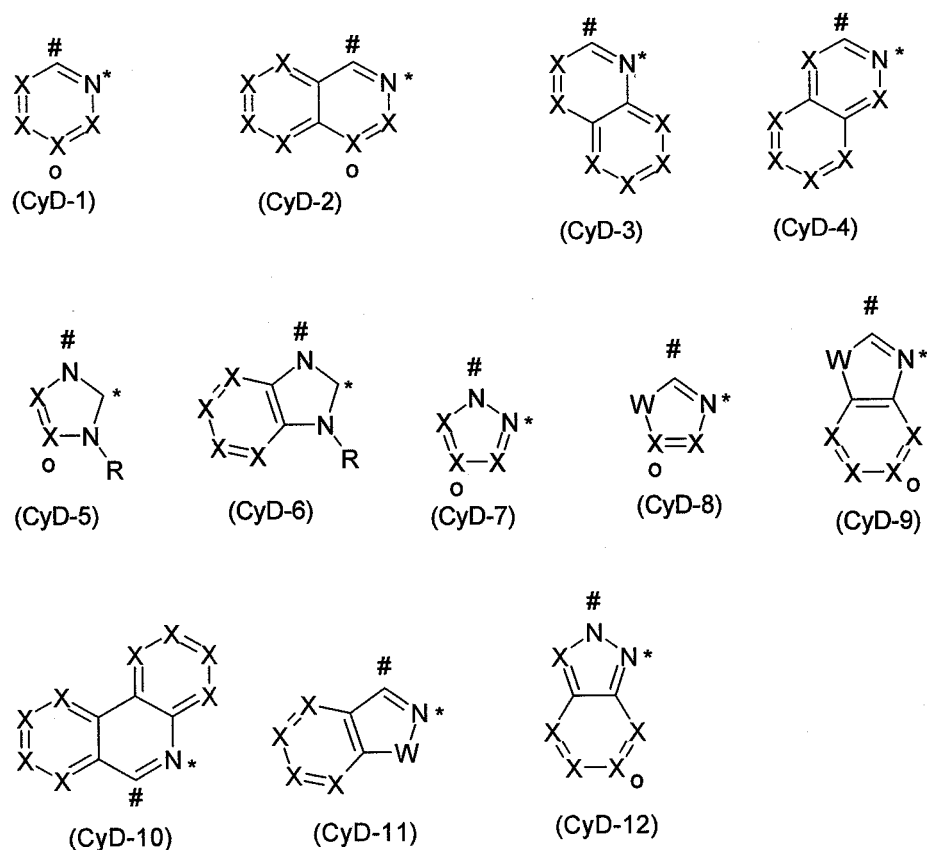
其中所使用的符號具有上述所給的定義，且當式(3)之基團與CyC鍵結時，一個R基團不存在及式(3)之基團與對應碳原子鍵結。當CyC基團與式(3)之基團鍵結時，該鍵較佳地經由上述式中以"o"標記的位置且因而在此位置的R基團在該情況下較佳不存在。不含任何以"o"標記的碳原子之上述結構，較佳不直接與式(3)之基團鍵結。

(CyC-1)至(CyC-19)基團中之較佳基團為(CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13)和

(CyC-16)基團，且特佳者為(CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a)和(CyC-16a)基團。

在本發明之另一較佳實施態樣中，CyD為具有5至13個芳族環原子，更佳具有6至10個芳族環原子的雜芳基，其經由不帶電氮原子或經由碳烯碳原子與金屬配位且其可經一或多個R基團取代及其係經由共價鍵與CyC鍵結。

CyD基團之較佳實施態樣為下列式(CyD-1)至(CyD-12)之結構，其中CyD基團在各情況下於以#標誌的位置結合至CyC且於以*標識的位置與銥配位，



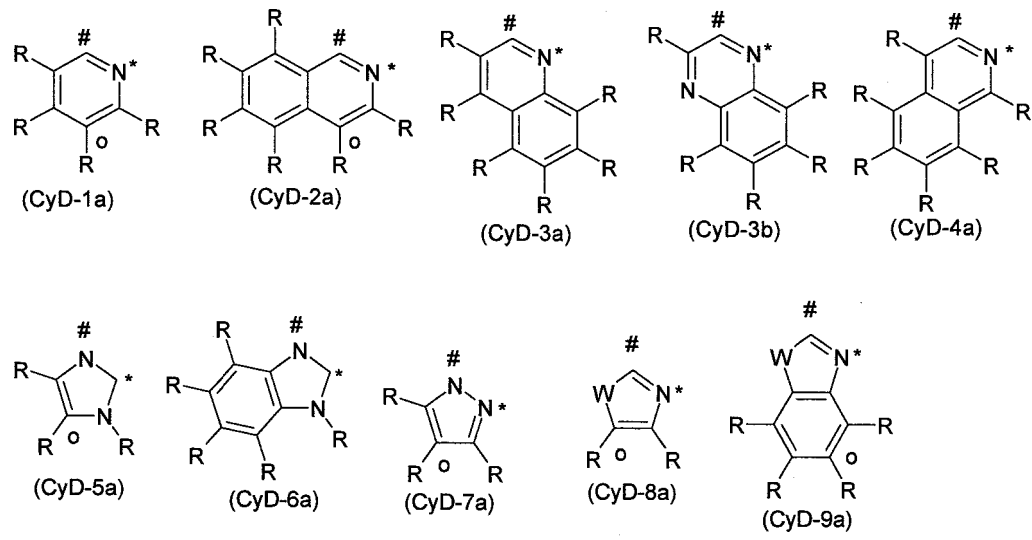
其中X、W和R具有上述所給的定義，先決條件為，當式(3)之基團與CyD鍵結時，一個符號X為C及式(3)之基團

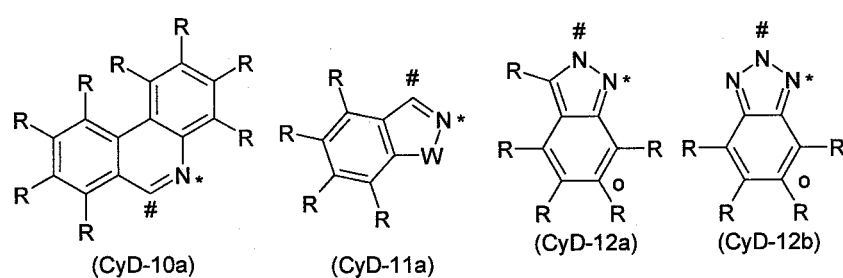
係與此碳原子鍵結。當 CyD 基團與式 (3) 之基團鍵結時，該鍵較佳地經由上述式中以 "o" 標記的位置，且因而以 "o" 標記的符號 X 在該情況下較佳為 C。不含任何以 "o" 標記的符號 X 之上述結構較佳不直接與式 (3) 之基團鍵結，因為接至橋聯之該鍵就立體原因而言是不利的。

在此情況下，(CyD-1) 至 (CyD-4) 和 (CyD-7) 至 (CyD-12) 基團經由不帶電氮原子配位至金屬，及 (CyD-5) 和 (CyD-6) 基團經由碳烯碳原子。

較佳地，CyD 中的總共不超過二個符號 X 為 N，更佳地，CyD 中的不超過一個符號 X 為 N，且尤佳所有符號 X 為 CR，先決條件為，當式 (3) 之基團與 CyD 鍵結時，一個符號 X 為 C 及式 (3) 之基團係與此碳原子鍵結。

特佳 CyD 基團為下列式 (CyD-1a) 至 (CyD-12b) 之基團：





其中所使用的符號具有上述所給的定義，且當式(3)之基團與CyD鍵結時，一個R基團不存在及式(3)之基團與對應碳原子鍵結。當CyD基團與式(3)之基團鍵結時，該鍵較佳地經由上述式中以"o"標記的位置，且因而在此位置的R基團在該情況下較佳不存在。不含任何以"o"標記的碳原子之上述結構，較佳不直接與式(3)之基團鍵結。

(CyD-1)至(CyD-12)基團中之較佳基團為(CyD-1)、(CyD-2)、(CyD-3)、(CyD-4)、(CyD-5)和(CyD-6)基團，尤其是(CyD-1)、(CyD-2)和(CyD-3)，且特佳者為(CyD-1a)、(CyD-2a)、(CyD-3a)、(CyD-4a)、(CyD-5a)和(CyD-6a)基團，尤其是(CyD-1a)、(CyD-2a)和(CyD-3a)。

在本發明之一較佳實施態樣中，CyC為具有6至13個芳族環原子的芳基或雜芳基，且同時CyD為具有5至13個芳族環原子的雜芳基。更佳地，CyC為具有6至10個芳族環原子的芳基或雜芳基，且同時CyD為具有5至10個芳族環原子的雜芳基。最佳地，CyC為具有6個芳族環原子的芳基或雜芳基，及CyD為具有6至10個芳族環原子的雜芳基。同時，CyC和CyD可經一或多個R基團取代。

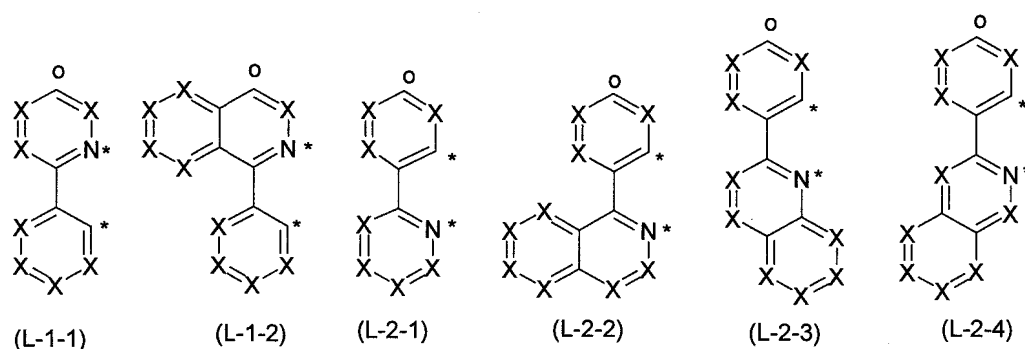
上述較佳(CyC-1)至(CyC-20)和(CyD-1)至(CyD-12)基團可根據需要彼此組合，其先決條件為CyC或CyD基團中

之至少一者具有至式(3)之基團的適當連接位置，適當連接位置在上述所給的式中係以"o"標識。

尤佳的是當上述指定為特佳之 CyC 和 CyD 基團，即式 (CyC-1a) 至 (CyC-20a) 之基團和式 (CyD1-a) 至 (CyD-14b) 之基團，彼此組合時，其先決條件為較佳 CyC 或 CyD 基團中之至少一者具有至式(3)之基團的適當連接位置，適當連接位置在上述所給的式中係以"o"標識。其中 CyC 和 CyD 都沒有用於式(3)之基團的該類適當連接位置的組合因此為不佳的。

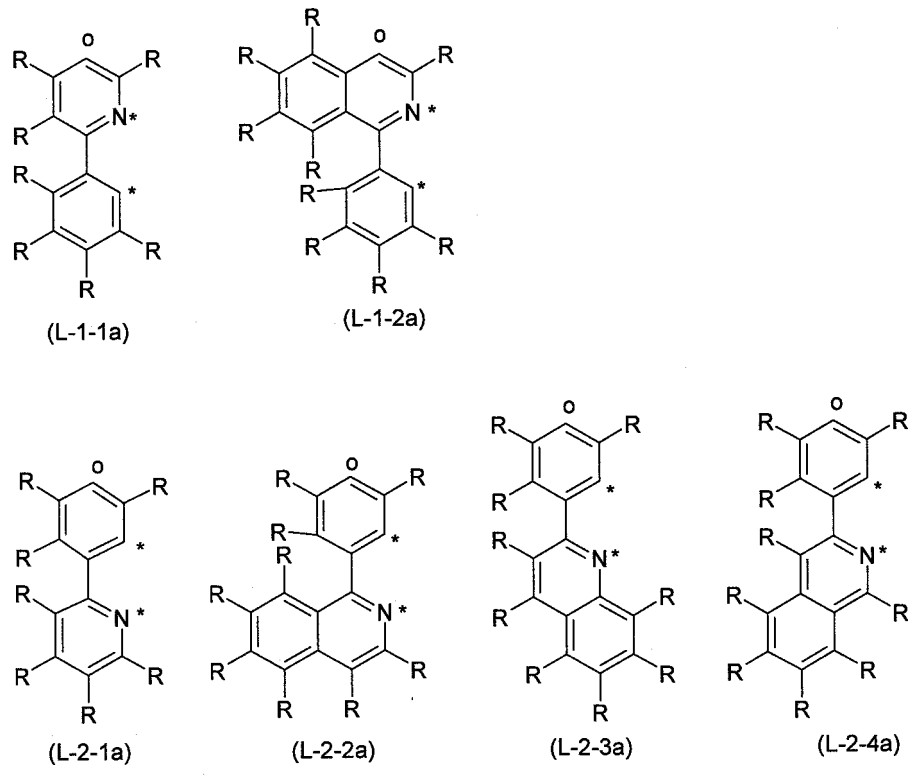
非常特佳的是當 (CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13) 和 (CyC-16) 基團且尤其是 (CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a) 和 (CyC-16a) 基團中之一者與 (CyD-1)、(CyD-2) 和 (CyD-3) 基團中之一者組合且尤其是與 (CyD-1a)、(CyD-2a) 和 (CyD-3a) 中之一者基團組合時。

較佳子配位基 (L-1) 為式 (L-1-1) 和 (L-1-2) 之結構，及較佳子配位基 (L-2) 為式 (L-2-1) 至 (L-2-4) 之結構：



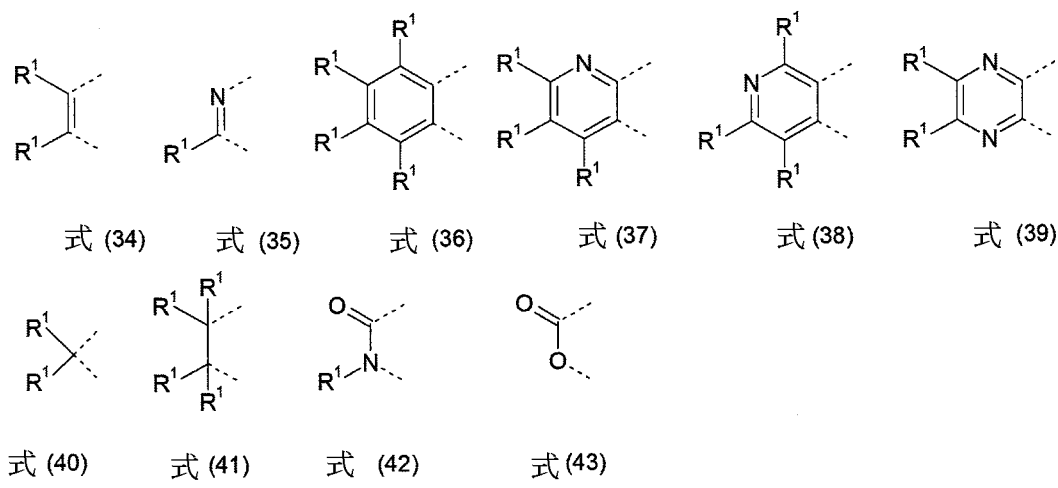
其中所使用的符號具有上述所給的定義及"o"表示該鍵接至式(3)之基團的位置。

特佳子配位基 (L-1) 為式 (L-1-1a) 和 (L-1-2b) 之結構，
及特佳子配位基 (L-2) 為式 (L-2-1a) 至 (L-2-4a) 之結構



其中所使用的符號具有上述所給的定義及 "o" 表示該
鍵接至式 (3) 之基團的位置。

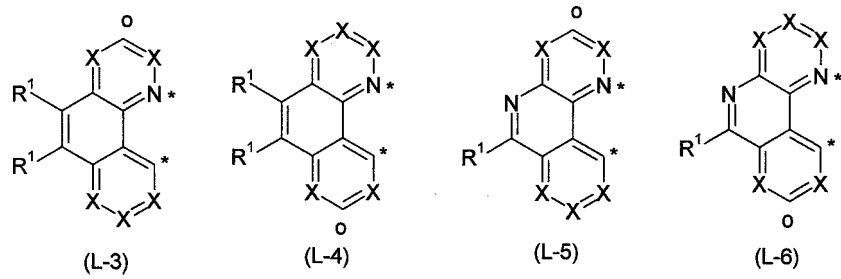
當其中一個與 CyC 鍵結及另一個與 CyD 鍵結之二個 R 基
團一起形成芳族環系統時，此可導致橋聯子配位基，且例
如亦導致整體構成單一較大雜芳基 (例如苯并 [h] 喹啉、等
等) 之子配位基。CyC 和 CyD 上的取代基之間的環較佳係由
下列式 (34) 至 (43) 中之一者的基團形成：

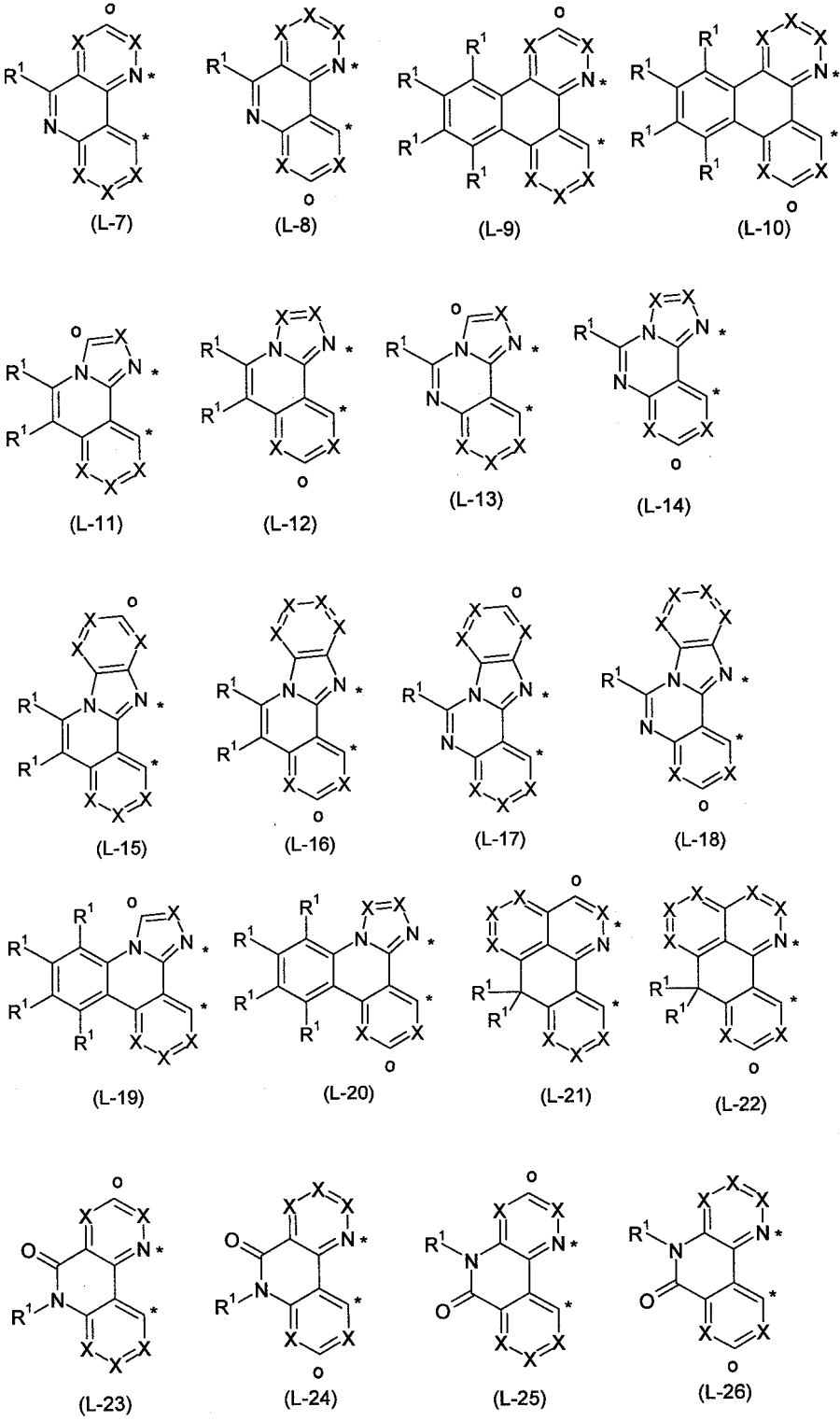


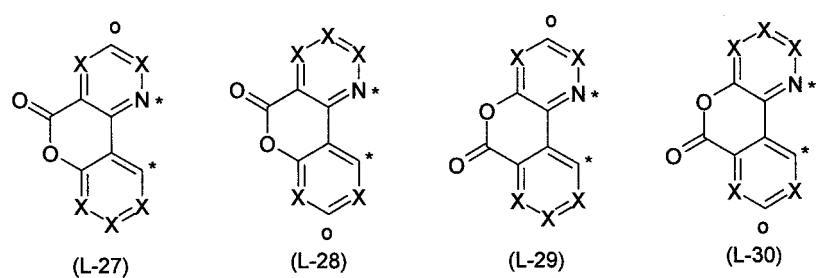
其中R¹具有上述所給的定義且虛線鍵表示接至CyC或CyD之鍵。同時，彼等上述者中的不對稱基團可併入二個可能的選項中之各者；例如，在式(43)之基團中，氧原子可與CyC基團結合及羰基與CyD基團結合，或者氧原子可與CyD基團結合及羰基與CyC基團結合。

特佳者為式(34)和(36)之基團。此外，式(40)之基團為較佳，尤其是當此導致環形成以產生如下所示之六員環(例如，以式(L-21)和(L-22)所示)時。

透過不同環中的二個R基團之間的環形成而產生的較佳配位基為下示式(L-3)至(L-30)之結構：







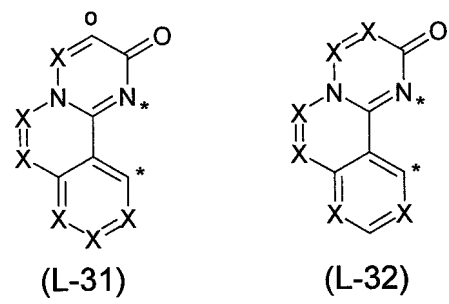
其中所使用的符號具有上述所給的定義及”o”表示此子配位基連接至式(3)之基團的位置。

在式(L-3)至(L-30)之子配位基的一較佳實施態樣中，總共一個符號X為N及其他符號X為CR，或所有符號X為CR。

在本發明之另一實施態樣中，較佳的是，若在基團(CyC-1)至(CyC-20)或(CyD-1)至(CyD-14)或在該子配位基(L-5)至(L-32)中，原子X中之一者為N，當與此氮原子相鄰之取代基鍵結的R基團不為氫或氘時。此類似地適用於較佳結構(CyC-1a)至(CyC-20a)或(CyD-1a)至(CyD-14b)，其中與非配位氮原子相鄰鍵結之取代基較佳為不為氫或氘的R基團。

在此情況下，此取代基R較佳地為選自下列之基團：
CF₃；OCF₃；具有1至10個碳原子的烷基，尤其是具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基；OR¹，其中R¹為具有1至10個碳原子的烷基，尤其是具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基；具有2至10個碳原子的二烷基胺基；芳族或雜芳族環系統或芳烷基或雜芳烷基。這些基團為空間上嚴格的(sterically demanding)基團。進一步較佳地，此R基團也可與相鄰的R基團形成環。

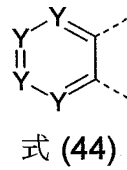
其中金屬為過渡金屬的金屬錯合物之其他適當雙牙子配位基為下列式(L-31)或(L-32)之子配位基：



其中R具有上述所給的定義，*表示配位至金屬的位置，"o"表示該子配位基之鍵聯接至式(3)之基團的位置且此外：

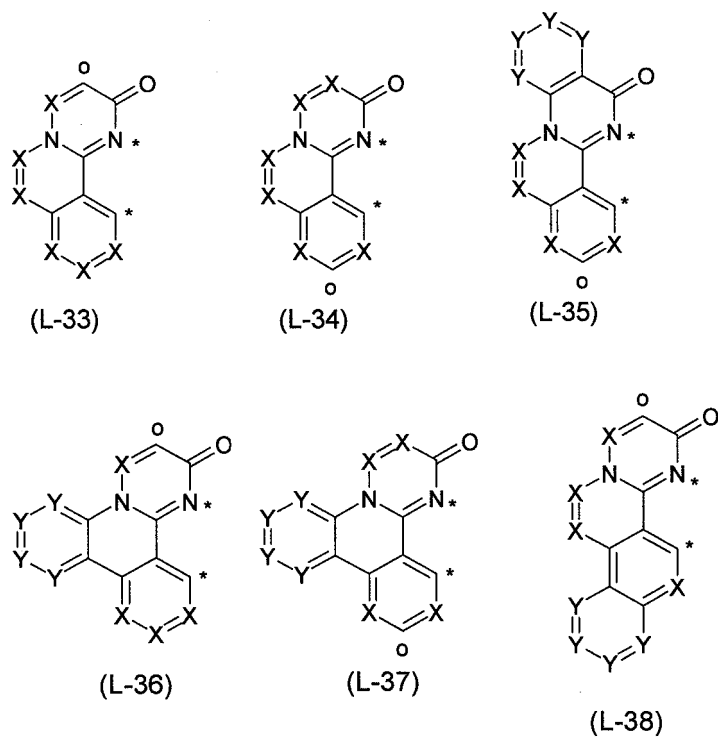
X 在各情況下為相同或不同且為CR或N，先決條件為每環不超過一個X符號為N。

當鍵結至該子配位基(L-31)和(L-32)中之相鄰碳原子的二個R基團彼此形成芳族環時，此環連同該二個相鄰碳原子較佳為式(44)之結構：



其中虛線鍵象徵此基團在子配位基內的鍵聯且Y在各情況下為相同或不同且為CR¹或N及較佳不超過一個符號Y為N。

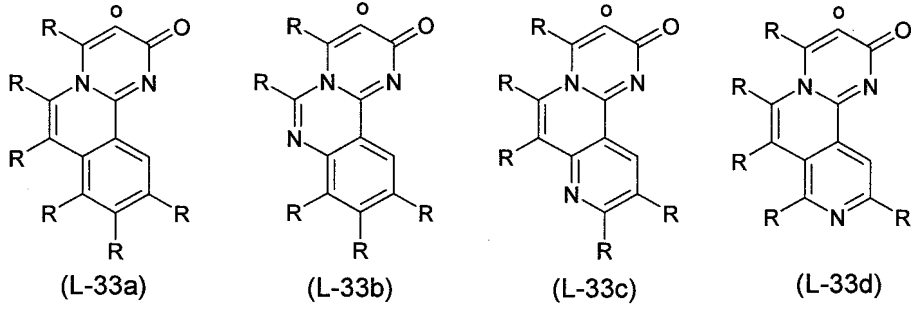
在子配位基(L-31)或(L-32)之一較佳實施態樣中，不超過一個式(44)之基團存在。子配位基因此較佳為下列式(L-33)至(L-38)之子配位基：

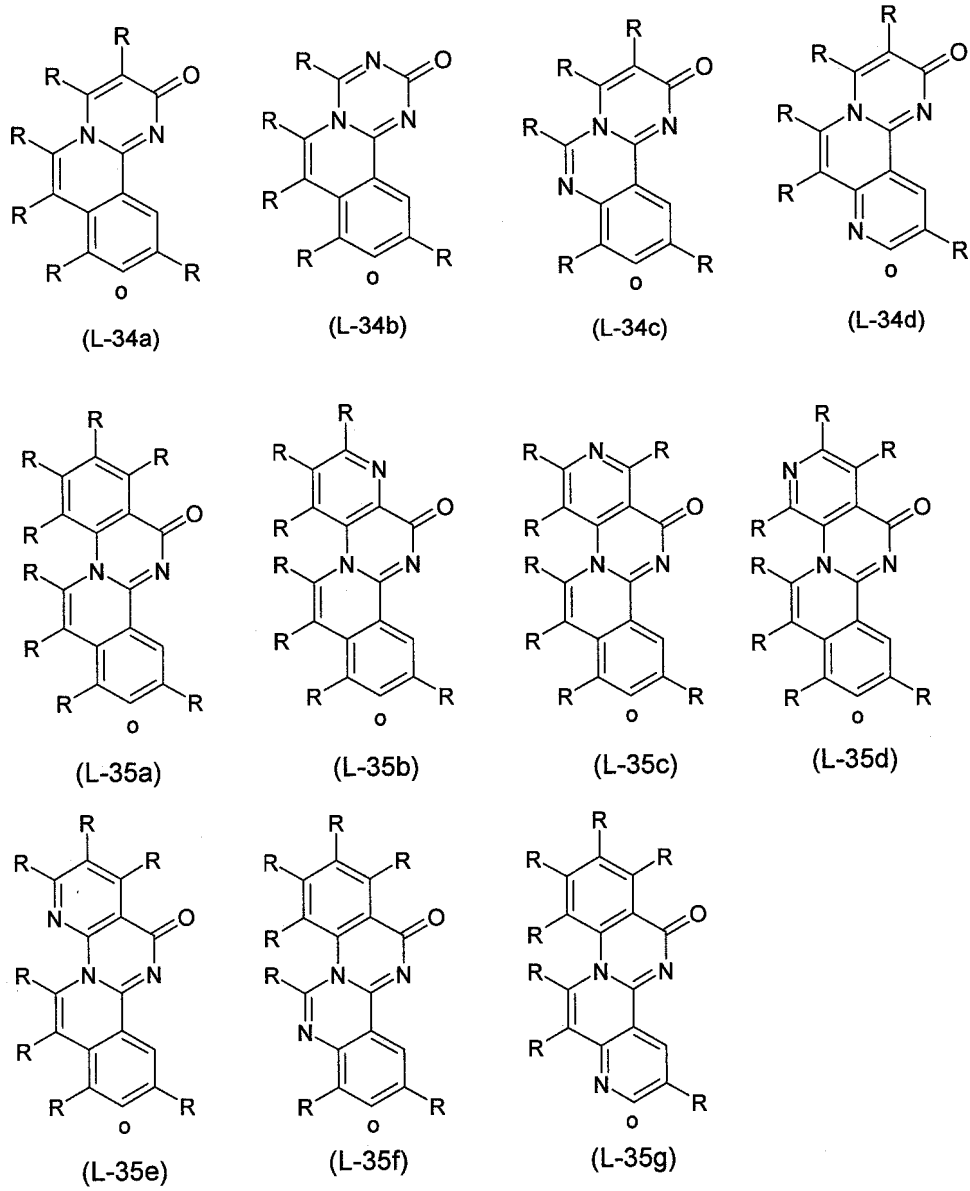


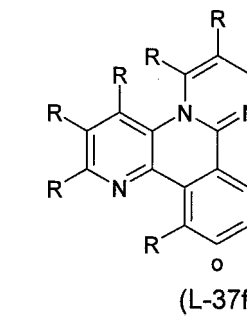
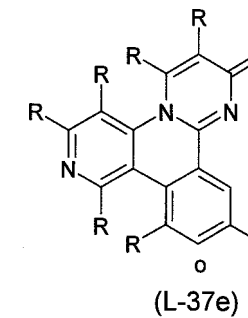
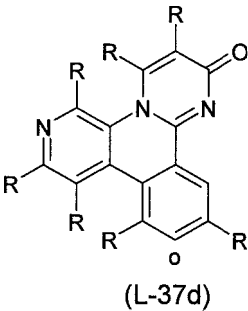
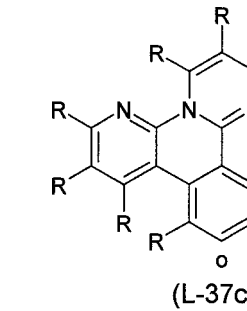
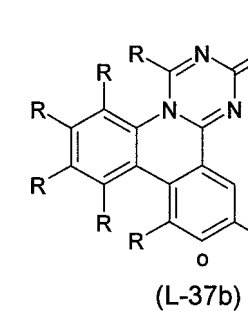
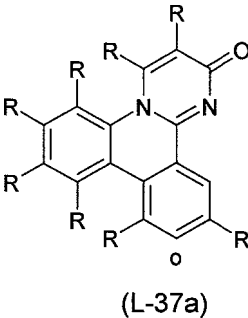
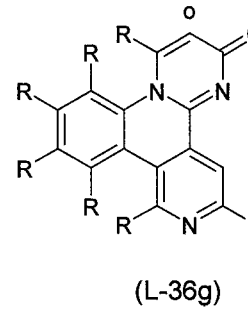
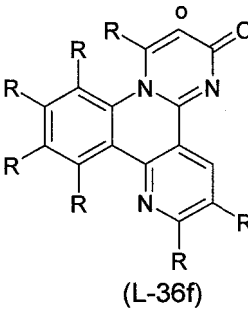
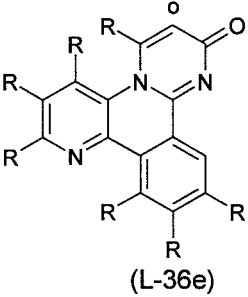
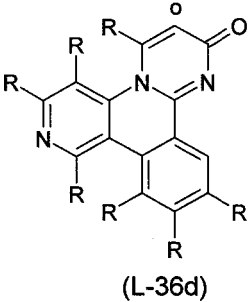
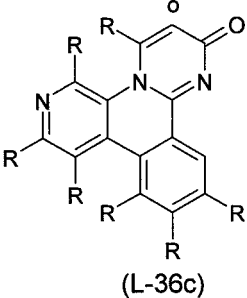
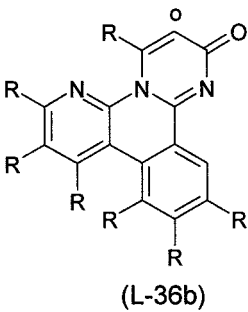
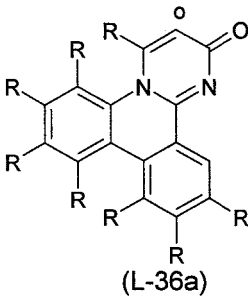
其中 X 在各情況下為相同或不同且為 CR 或 N，但是 R 基團不一起形成芳族或雜芳族環系統且其他符號具有上述所給的定義。

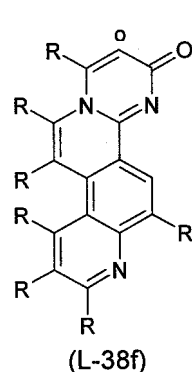
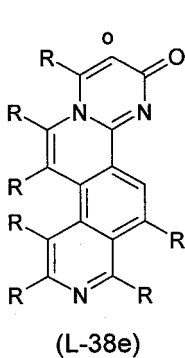
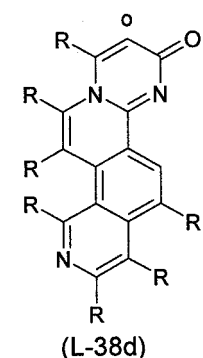
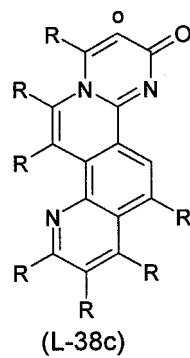
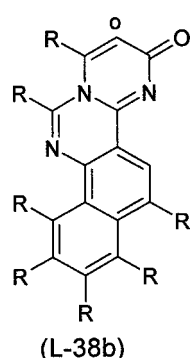
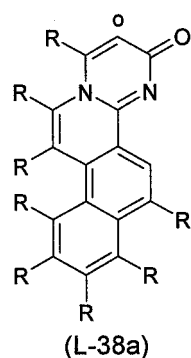
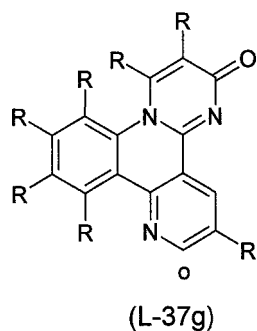
在本發明之一較佳實施態樣中，在式 (L-31) 至 (L-38) 之子配位基中，總共 0、1 或 2 個符號 X 和 Y (若存在) 為 N。更佳地，總共有 0 或 1 個符號 X 和 Y (若存在) 為 N。

式 (L-33) 至 (L-38) 之較佳實施態樣為下列式 (L-33a) 至 (L-38f) 之結構：









其中所使用的符號具有上述所給的定義及"o"表示接至式(3)之基團的鍵聯之位置。

在本發明之一較佳實施態樣中，在配位至金屬之鄰位的X基團為CR。在此基團中，鍵結於配位至金屬之鄰位的R較佳係選自下列所組成之群組：H、D、F和甲基。

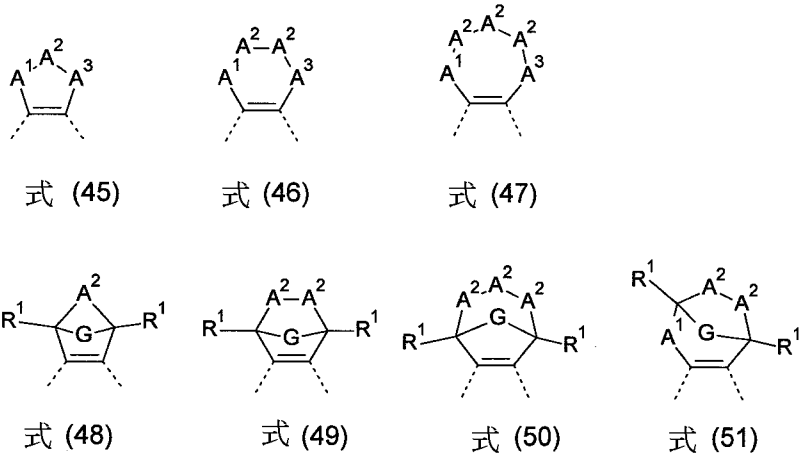
在本發明之另一實施態樣中，若原子X或(如果存在的話)Y中之一者為N，當與此氮原子相鄰鍵結之取代基為不為氫或氘的R基團時，是較佳的。

在此情況下，此取代基R較佳為選自下列之基團：

CF₃；OCF₃；具有1至10個碳原子的烷基，尤其是具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基；OR¹，其中R¹為具有1至10個碳原子的烷基，尤其是具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基；具有2至10個碳原子的二烷胺基；芳族或雜芳族環系統或芳烷基或雜芳烷基。這些基團為空間上嚴格的(sterically demanding)基團。進一步較佳地，此R基團也可與相鄰的R基團形成環。

接著為如可存在於上述子配位基L¹、L²和L³上且亦在式(3)至(7)之結構中(即在式(8)結構中)的二價伸芳基或伸雜芳基上的較佳取代基之說明。

在本發明之一實施態樣中，本發明化合物含有鍵結至相鄰的碳原子之二個取代基R，且一起形成根據下述式中之一者的脂族環。在此情況下，形成此脂族環的二個取代基R可存在於式(3)之基團上及/或雙牙子配位基中之一或多者上。由藉由二個取代基R一起的環形成所形成之脂族環較佳以下列式(45)至(51) 中之一者描述：



其中R¹和R²具有上述所給的定義，虛線鍵表示配位基

上二個碳原子的鍵聯，且此外：

A^1 、 A^3 在各情況下為相同或不同且為 $C(R^3)_2$ 、O、S、 NR^3 或 $C(=O)$ ；

A^2 為 $C(R^1)_2$ 、O、S、 NR^3 或 $C(=O)$ ；

G 為具有 1、2 或 3 個碳原子且可經一或多個 R^2 基團取代之伸烷基、 $-CR^2=CR^2-$ 或具有 5 至 14 個芳族環原子且可經一或多個 R^2 基團取代之鄰位鍵結的伸芳基或伸雜芳基；

R^3 在各情況下為相同或不同且為 H、F、具有 1 至 10 個碳原子的直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 10 個碳原子的支鏈或環狀烷基或烷氧基，其中該烷基或烷氧基在各情況下可經一或多個 R^2 基團取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可經 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、O、S 或 $CONR^2$ 置換、或具有 5 至 24 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基團取代之芳族或雜芳族環系統、或具有 5 至 24 個芳族環原子且可經一或多個 R^2 基團取代之芳氧基或雜芳氧基；同時，鍵結至相同碳原子之二個 R^3 基團可一起形成脂族或芳族環系統且因此形成螺環系統；此外， R^3 與相鄰的 R 或 R^1 基團可形成脂族環系統；

先決條件為：此等基團中沒有二個雜原子彼此直接鍵結且沒有二個 $C=O$ 基團彼此直接鍵結。

在上述式 (45) 至 (51) 之結構中以及此等結構之指定為較佳的其他實施態樣中，雙鍵在形式上描述為在二個碳原子之間。此為當此二個碳原子係併入芳族或雜芳族系統且因此該二個碳原子之間的鍵形式上介於單鍵之鍵結能階

(bonding level)及雙鍵的鍵結能階之間的化學結構之簡化。形式雙鍵之圖式因此不應解釋為限制該結構；反而，熟習該項技術者將顯而易知此為芳族鍵。

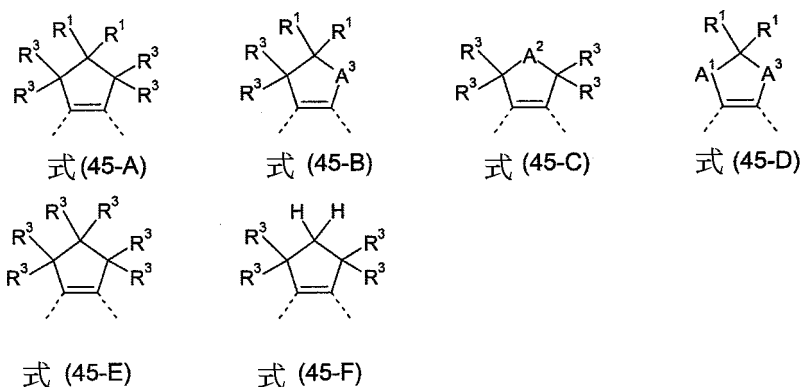
當本發明之結構中的相鄰基團形成脂族環系統時，較佳的是當後者沒有任何酸性苯甲基的質子時。苯甲基的質子係理解為意指鍵結至與配位基直接鍵結之碳原子上的質子。此可借助於直接結合至經完全取代且不含任何鍵結氫原子之芳基或雜芳基基團的脂族環系統中之碳原子來達成。因此，借助於 A^1 和 A^3 (當彼等為 $C(R^3)_2$ 時，定義以使 R^3 不為氫)，可達到在式(45)至(47)中不存在酸性苯甲基的質子。此還另外可借助於直接結合至在雙或多環狀結構中為橋頭之芳基或雜芳基的脂族環系統中之碳原子來達成。因為雙-或多環的空間結構，鍵結至橋頭碳原子的質子的酸性明顯低於雙或多環狀結構內非鍵結的碳原子上之苯甲基的質子，且在本發明之情況下係視為非酸性質子。因此，式(48)至(51)中不存在酸性苯甲基的質子係借助於此為雙環結構而達到，其結果為當 R^1 為H時， R^1 之酸性比苯甲基的質子小很多，因為雙環結構之對應陰離子並非共振安定的。即使當式(48)至(51)中的 R^1 為H時，其因此在本申請案的情況下為非酸性質子。

在本發明之一較佳實施態樣中， R^3 不為H。

在式(45)至(51)之結構的一較佳實施態樣中， A^1 、 A^2 和 A^3 基團中不超過一者為雜原子，尤其是O或 NR^3 ，且其他的基團為 $C(R^3)_2$ 或 $C(R^1)_2$ ，或 A^1 和 A^3 在各情況下為相同

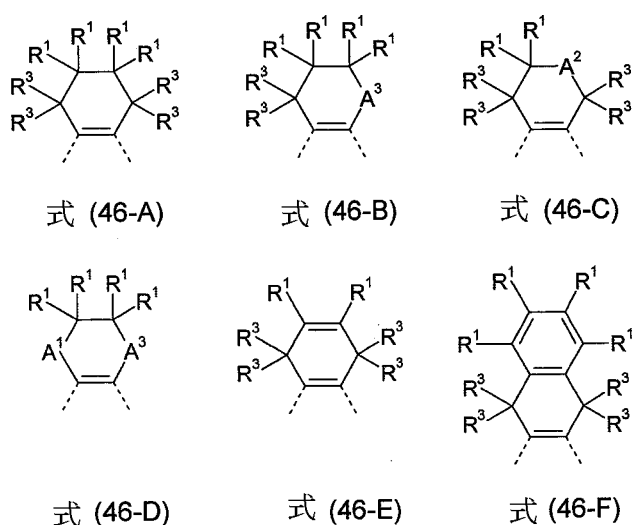
或不同且為O或 NR^3 及 A^2 為 $\text{C}(\text{R}^1)_2$ 。在本發明之一特佳實施態樣中， A^1 和 A^3 在各情況下為相同或不同且為 $\text{C}(\text{R}^3)_2$ ，而 A^2 為 $\text{C}(\text{R}^1)_2$ 且更佳為 $\text{C}(\text{R}^3)_2$ 或 CH_2 。

式(45)之較佳實施態樣因此為式(45-A)、(45-B)、(45-C)和(45-D)之結構，及式(45-A)之一特佳實施態樣為式(45-E)和(45-F)之結構：



其中 R^1 和 R^3 具有上述所給的定義及 A^1 、 A^2 和 A^3 在各情況下為相同或不同且為O或 NR^3 。

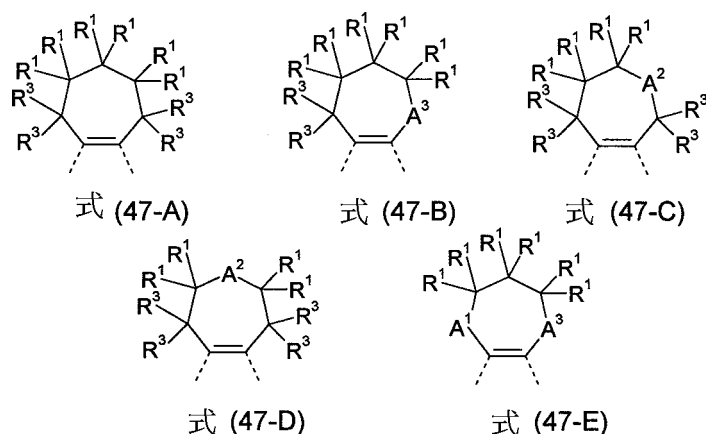
式(46)之較佳實施態樣為下列式(46-A)至(46-F)之結構：



其中 R^1 和 R^3 具有上述所給的定義及 A^1 、 A^2 和 A^3 在各情

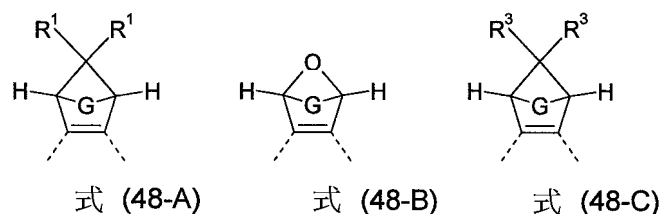
況下為相同或不同且為O或NR³。

式(47)之較佳實施態樣為下列式(47-A)至(47-E)之結構：



其中R¹和R³具有上述所給的定義及A¹、A²和A³在各情況下為相同或不同且為O或NR³。

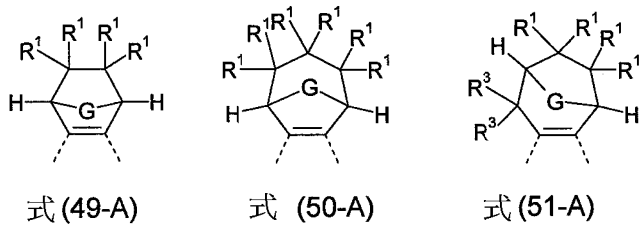
在式(48)之結構的一較佳實施態樣中，鍵結至橋頭的R¹基團為H、D、F或CH₃。進一步較佳地，A²為C(R¹)₂或O，且更佳為C(R³)₂。式(48)之較佳實施態樣因此為式(48-A)和(48-B)之結構，且式(48-A)之特佳實施態樣為式(48-C)之結構：



其中所使用的符號具有上述所給的定義。

在式(49)、(50)和(51)之結構的一較佳實施態樣中，鍵結至橋頭的R¹基團為H、D、F或CH₃。進一步較佳地，A²為C(R¹)₂。式(49)、(50)和(51)之較佳實施態樣因此為式

(49-A)、(50-A)和(51-A)之結構：



其中所使用的符號具有上述所給的定義。

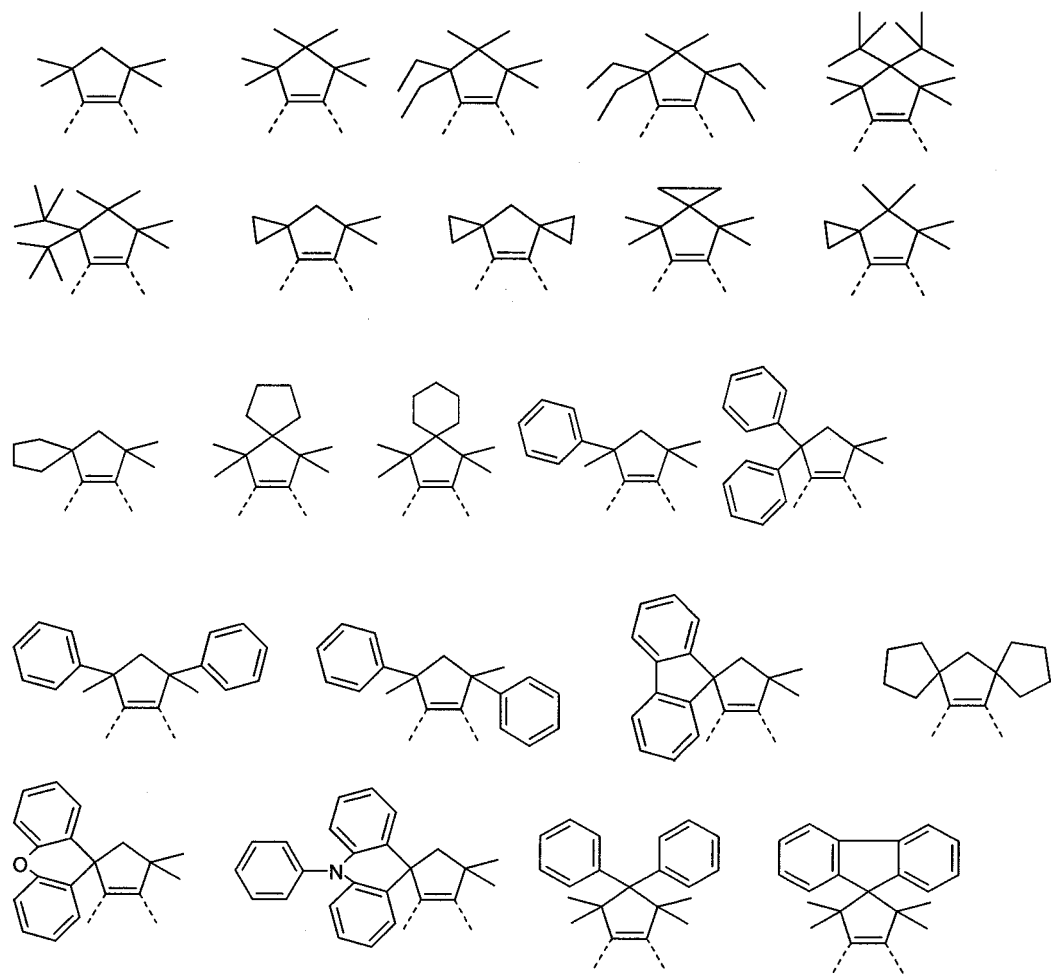
進一步較佳地，式(48)、(48-A)、(48-B)、(48-C)、(49)、(49-A)、(50)、(50-A)、(51)和(51-A)中之G基團為可經一或多個 R^2 基團取代之1,2-伸乙基，其中 R^2 在各情況下較佳為相同或不同且為H或具有1至4個碳原子的烷基、或具有6至10個碳原子且可經一或多個 R^2 基團取代之鄰伸芳基，但較佳未經取代，尤其是可經一或多個 R^2 基團取代之鄰伸芳基，但較佳未經取代。

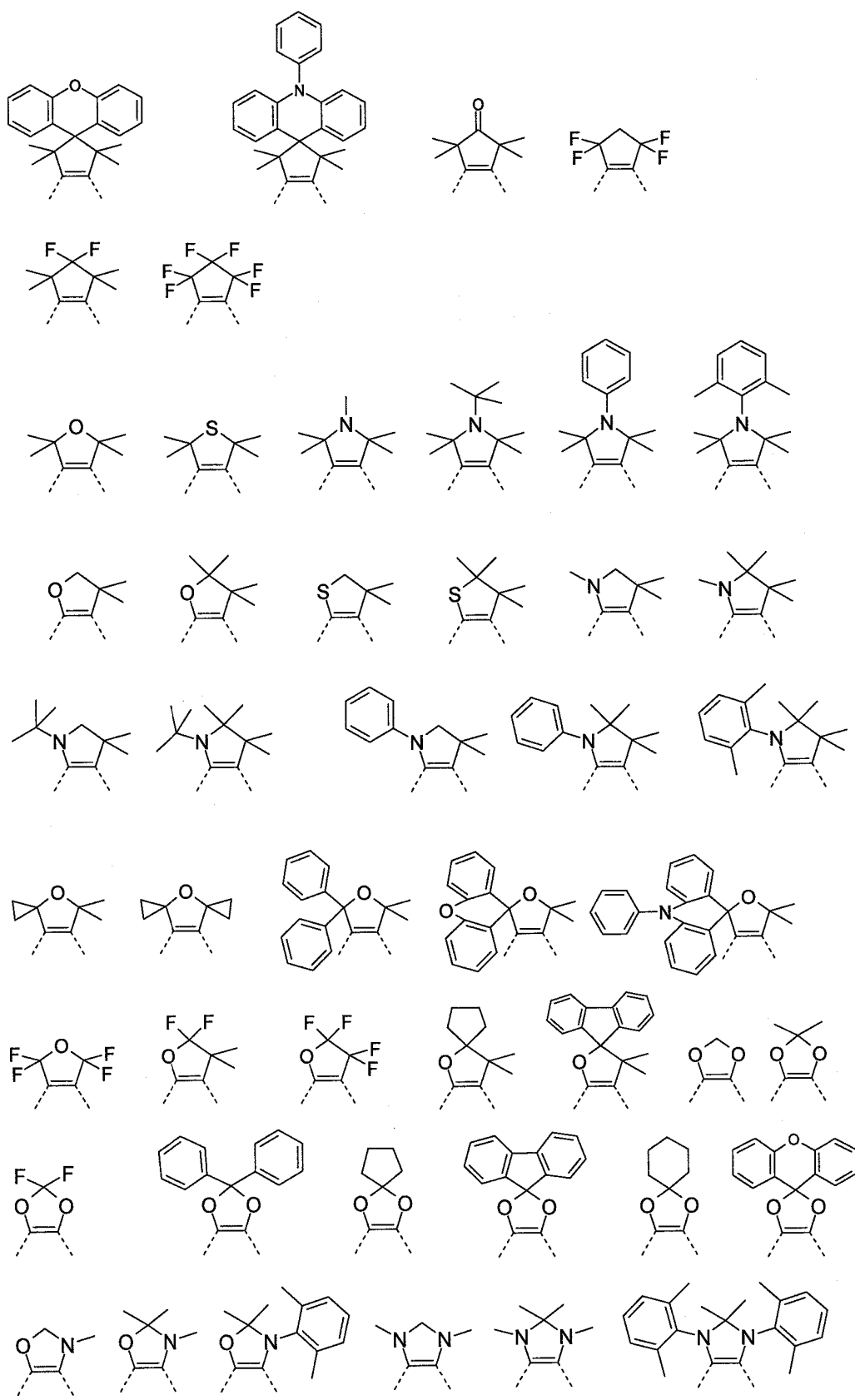
在本發明之另一較佳實施態樣中，式(45)至(51)之基團中及較佳實施態樣中的 R^3 在各情況下為相同或不同且為F、具有1至10個碳原子的直鏈烷基或具有3至20個碳原子的支鏈或環狀烷基，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團在各情況下可經 $R^2C=CR^2$ 置換且一或多個氫原子可經D或F置換、或具有5至14個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基團取代之芳族或雜芳族環系統；同時，鍵結至相同碳原子之二個 R^3 基團可一起形成脂族或芳族環系統且因此形成螺環系統；此外， R^3 可與相鄰的R或 R^1 基團形成脂族環系統。

在本發明之一特較佳實施態樣中，式(45)至(51)之基

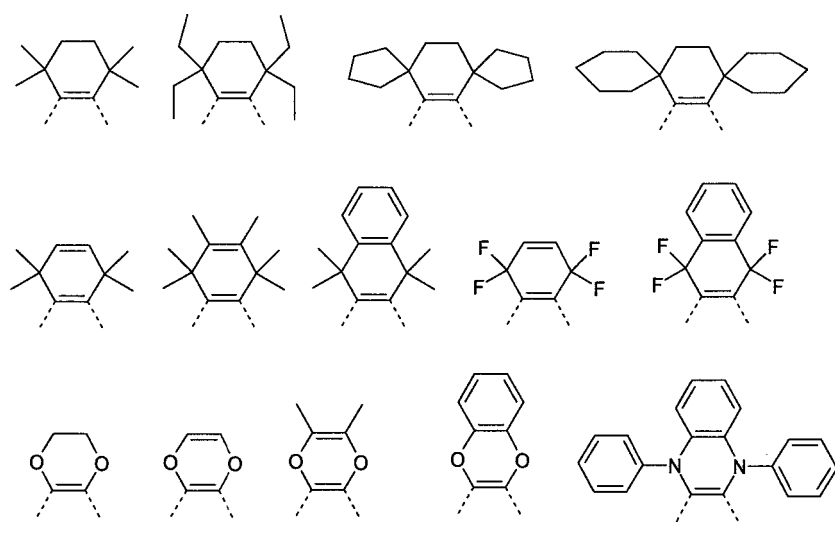
團中及較佳實施態樣中的 R^3 在各情況下為相同或不同且為F、具有1至3個碳原子的直鏈烷基，尤其是甲基、或具有5至12個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基團取代之芳族或雜芳族環系統，但較佳未經取代；同時，鍵結至相同碳原子之二個 R^3 基團可一起形成脂族或芳族環系統且因此形成螺環系統；此外， R^3 可與相鄰的R或 R^1 基團形成脂族環系統。

式(45)之特別適合的基團之實例為下列之結構：

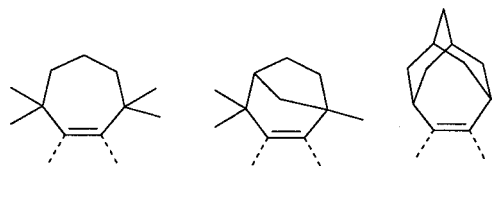




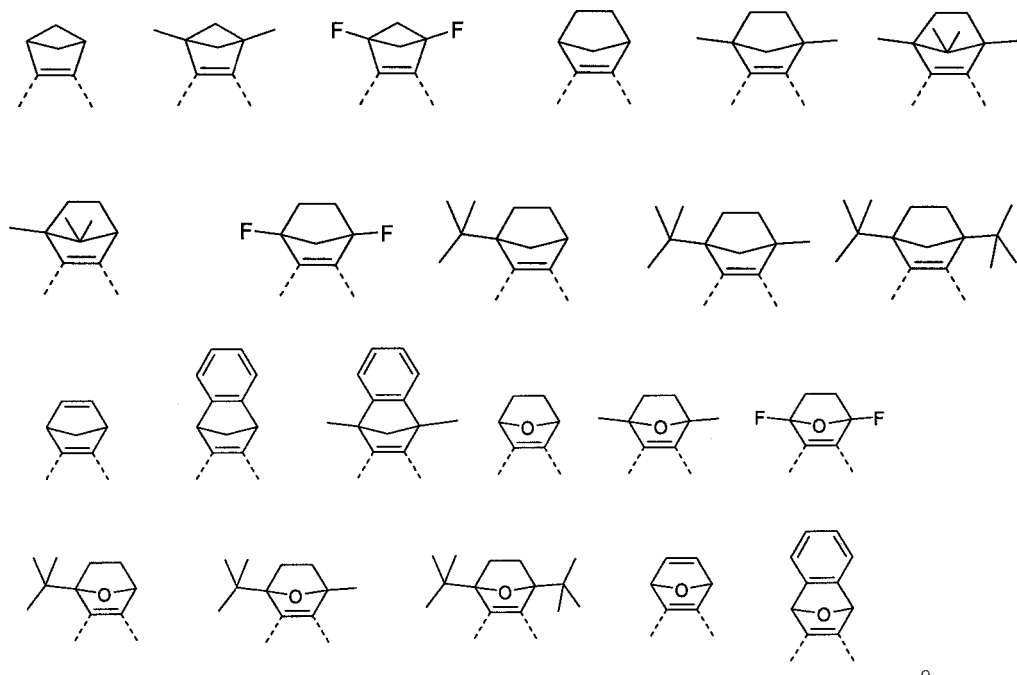
式(46)之特別適合的基團之實例為下列之結構：



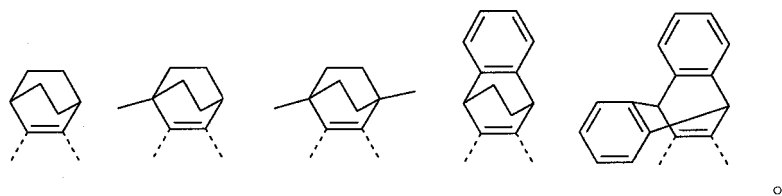
式(47)、(49)和(50)之特別適合的基團之實例為下列之結構：



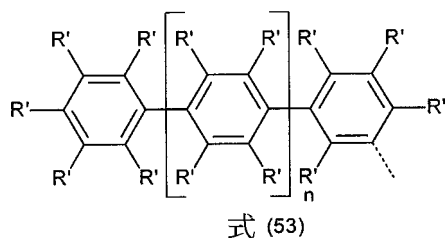
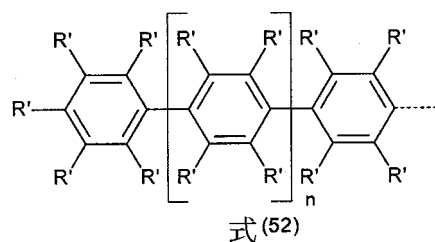
式(48)之特別適合的基團之實例為下列之結構：



式(49)之特別適合的基團之實例為下列之結構：



在本發明之另一實施態樣中，子配位基 L^2 係經下列式 (52) 或 (53) 之取代基取代，較佳地在與銥之配位的對位：



其中虛線鍵表示接至該子配位基 L^2 的鍵，且此外：

R' 在各情況下為相同或不同且係選自由下列所組成之群組： H ； D ； F ； CN ；具有 1 至 10 個碳原子的直鏈烷基，其中一或多個氫原子也可經 D 或 F 置換；或具有 3 至 10 個碳原子的支鏈或環狀烷基，其中一或多個氫原子也可經 D 或 F 置換；或具有 2 至 10 個碳原子的烯基，其中一或多個氫原子也可經 D 或 F 置換；同時，二個相鄰的 R' 基團或在相鄰苯基上之二個 R' 基團一起也可形成環系統；或在相鄰苯基上之二個 R' 一起為選自 O 和 S 之基團，以使二個苯基環與橋聯基團一起為二苯并呋喃或二苯并噻吩，而另外的 R' 如上述所定義；

n 為 0、1、2、3、4 或 5。

取代基 (52)或(53)之存在可實現定向發射且因此效率上升。

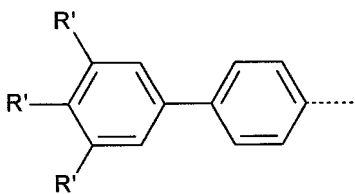
當該子配位基 L^2 具有式(52)或(53)之取代基及 L^3 同樣為經由一個碳原子和一個氮原子或二個碳原子與銨配位的子配位基時，較佳的是當此子配位基 L^3 沒有芳族或雜芳族取代基或當取代基僅具有含有不超過6個芳族環原子且可僅由非芳族取代基取代之芳基或雜芳基時。

式(52)和(53)之基團不同僅在於式(52)之基團係在對位鍵結至子配位基 L^2 及式(53)之基團在間位。

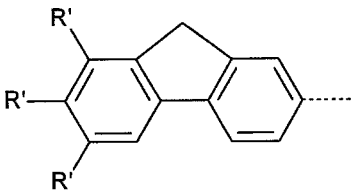
在本發明之一較佳實施態樣中，在式(52)和(53)中， $n = 0$ 、1或2，較佳為0或1及最佳為0。

在本發明之另一較佳實施態樣中，鍵結在藉其式(52)或(53)之基團與苯基吡啶配位基鍵結之碳原子的鄰位之二個取代基 R' 為相同或不同且為H或D。

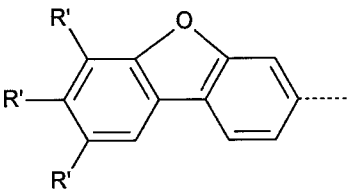
式(52)之結構的較佳實施態樣為式(52a)至(52n)之結構，及式(53)之結構的較佳實施態樣為式(53a)至(53n)之結構：



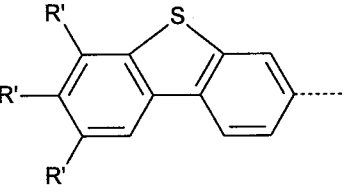
式(52a)



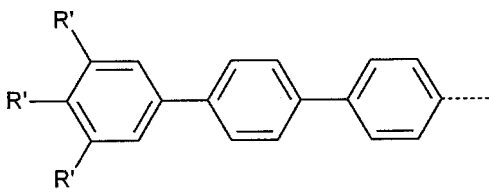
式 (52b)



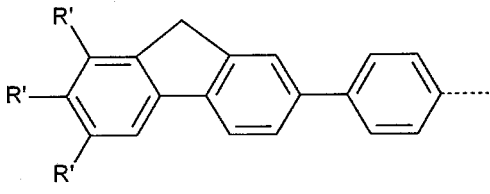
式 (52c)



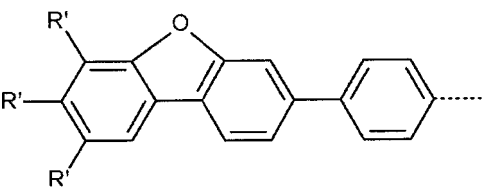
式 (52d)



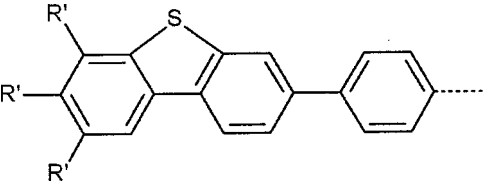
式 (52e)



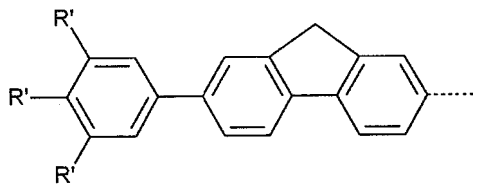
式 (52f)



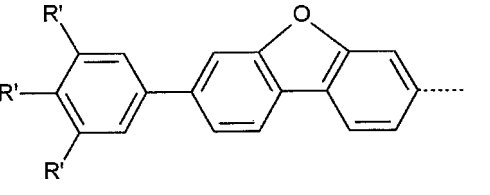
式 (52g)



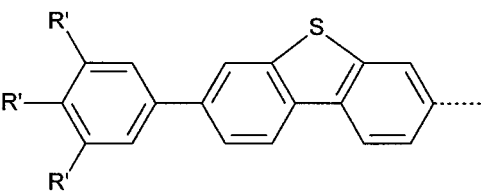
式 (52h)



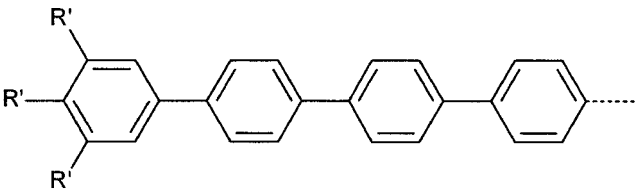
式 (52i)



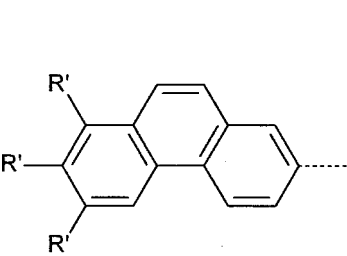
式 (52j)



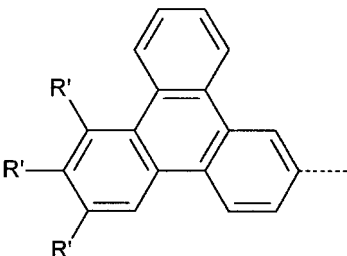
式 (52k)



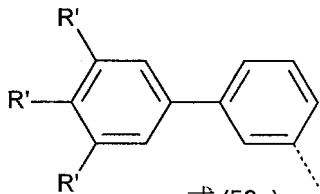
式 (52l)



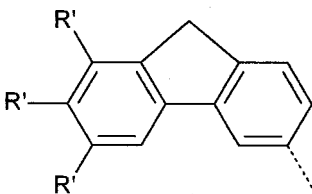
式(52m)



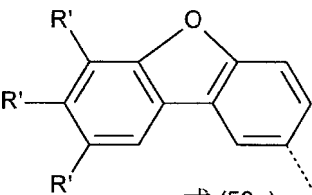
式 (52n)



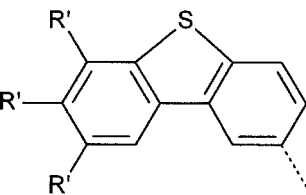
式 (53a)



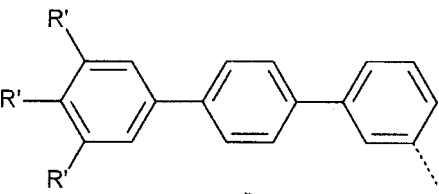
式 (53b)



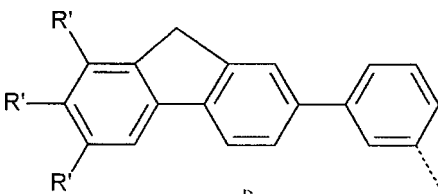
式 (53c)



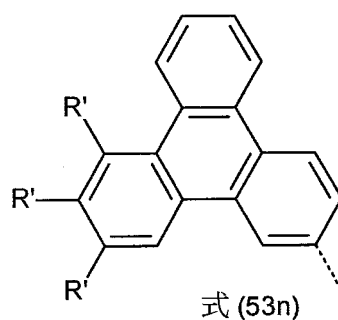
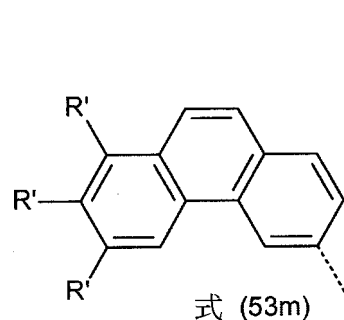
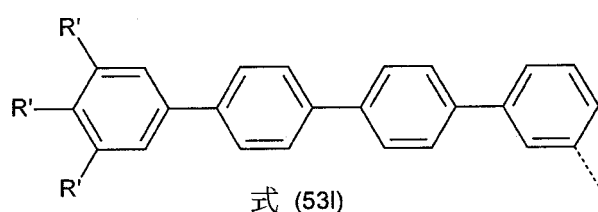
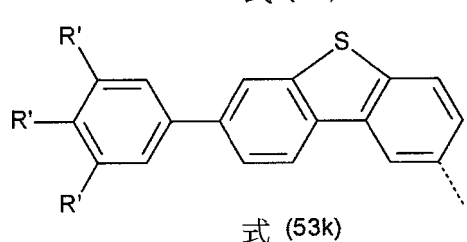
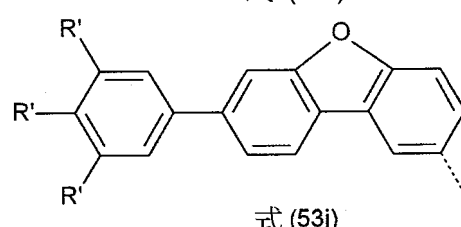
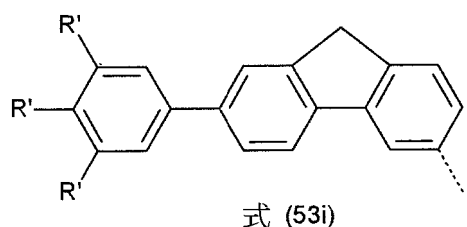
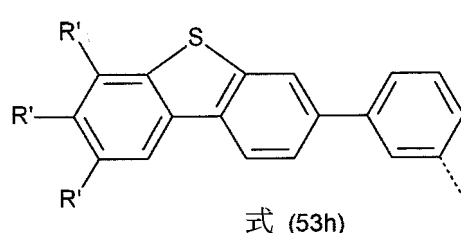
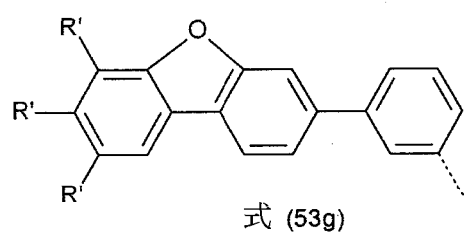
式 (53d)



式 (53e)



式 (53f)



其中所使用的符號具有上述所給的定義及其中在9位置的第基團也可經一或二個各自具有1至6個碳原子(較佳具有1至4個碳原子)的烷基取代，更佳經二個甲基取代。

較佳式(52)或(53)之基團或較佳實施態樣中的取代基R'係選自由下列所組成之群組：H、D、CN和具有1至4個碳原子的烷基，更佳為H、D或甲基。

式(52)和(53)之取代基較佳使用於錯合物中，其中子配位基 L^3 與子配位基 L^1 相同或不同，即在具有二個式(2)之子配位基的錯合物中。

當R基團係併入雙牙子配位基或併入與在式(3)至(7)或較佳實施態樣內鍵結的式(8)之二價伸芳基或伸雜芳基時，此等R基團在各情況下為相同或不同且較佳係選自由下列所組成之群組： H ； D ； F ； Br ； I ； $N(R^1)_2$ ； CN ； $Si(R^1)_3$ ； $B(OR^1)_2$ ； $C(=O)R^1$ ；具有1至10個碳原子的直鏈烷基或具有2至10個碳原子的烯基或具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基，其中該烷基或烯基在各情況下可經一或多個 R^1 基團取代；或具有5至30個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 基團取代之芳族或雜芳族環系統；同時，二個相鄰的R基團一起或R與 R^1 一起亦可形成單-或多環的脂族或芳族環系統。更佳地，此等R基團在各情況下為相同或不同且係選自由下列所組成之群組： H ； D ； F ； $N(R^1)_2$ ；具有1至6個碳原子的直鏈烷基或具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基，其中一或多個氫原子可經D或F置換；或具有5至24個芳族環原子，尤其是6至13個芳族環原子，且在各情況下可經一或多個 R^1 基團取代之芳族或雜芳族環系統；同時，二個相鄰的R基團一起或R與 R^1 一起亦可形成單-或多環的脂族或芳族環系統。

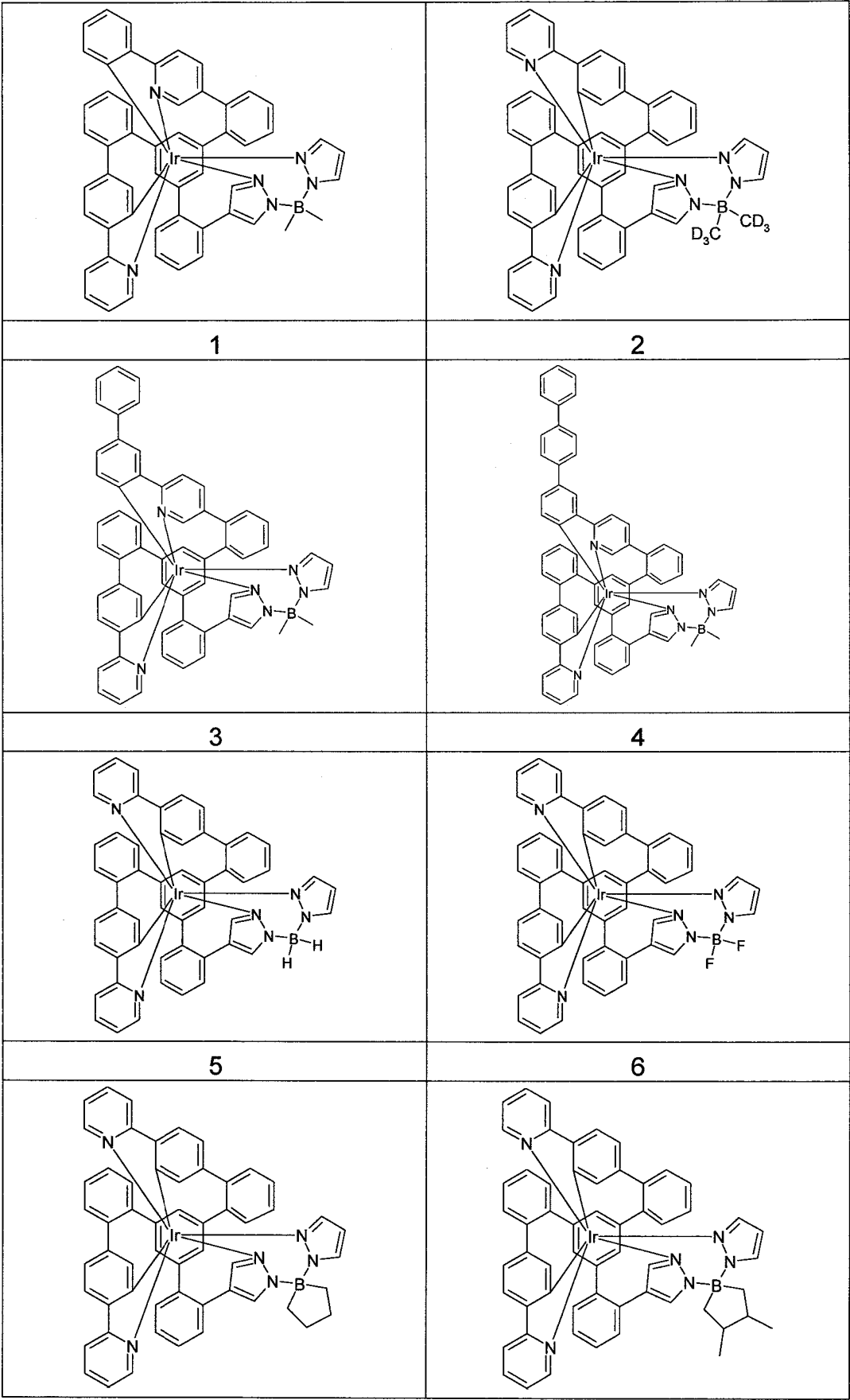
較佳 R^1 基團在各情況下為相同或不同且為 H ； D ； F ； $N(R^2)_2$ ； CN ；具有1至10個碳原子的直鏈烷基或具有2至10個碳原子的烯基或具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基，

其中該烷基在各情況下可經一或多個 R^2 基團取代；或具有 5 至 24 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基團取代之芳族或雜芳族環系統；同時，二或更多個相鄰的 R^1 基團一起可形成單-或多環的脂族系統。鍵結至 R 之特佳 R^1 基團在各情況下為相同或不同且為 H ； F ； CN ；具有 1 至 5 個碳原子的直鏈烷基或具有 3 至 5 個碳原子的支鏈或環狀烷基，彼等各個可經一或多個 R^2 基團取代；或具有 5 至 13 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基團取代之芳族或雜芳族環系統；同時，二或更多個相鄰的 R^1 基團一起亦可形成單-或多環的脂族環系統。

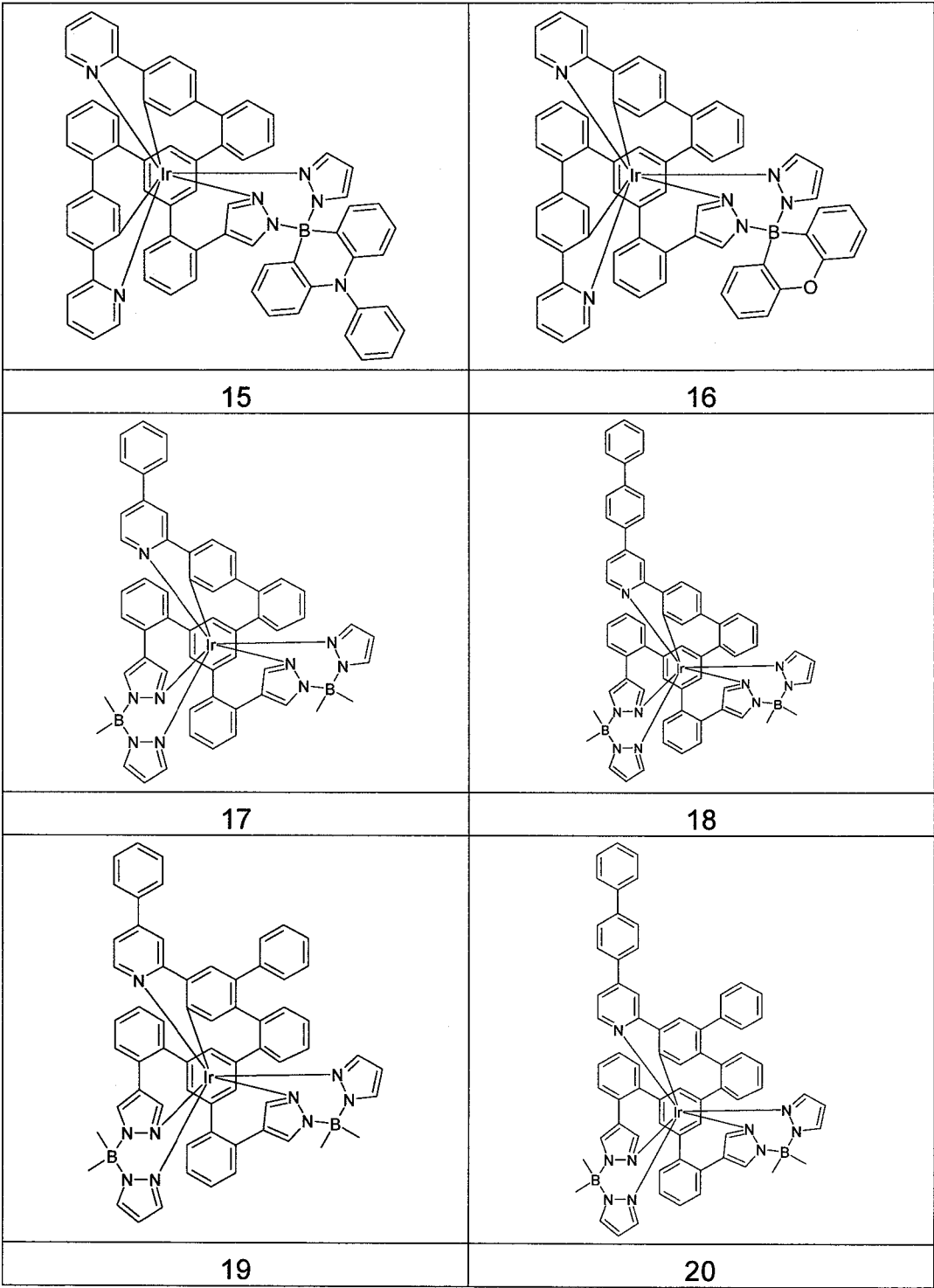
較佳 R^2 基團在各情況下為相同或不同且為 H ； F 或具有 1 至 5 個碳原子的脂族烴基或具有 6 至 12 個碳原子的芳族烴基；同時，二或更多個 R^2 取代基一起亦可形成單-或多環的脂族環系統。

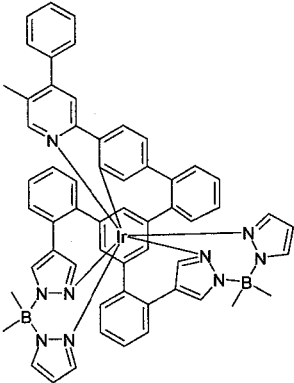
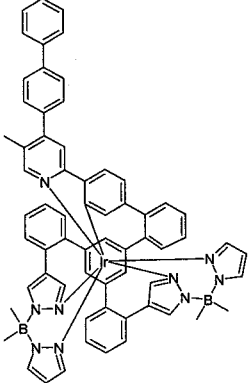
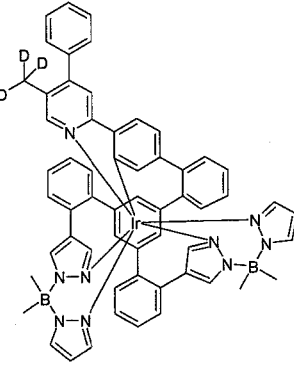
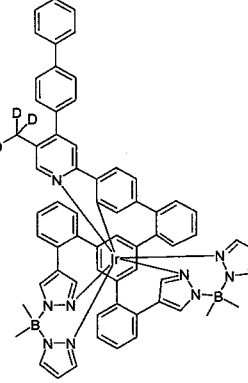
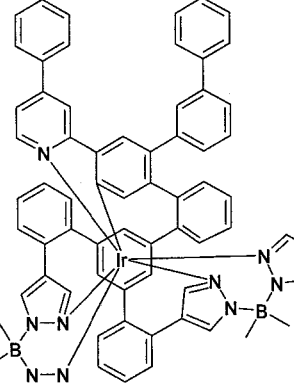
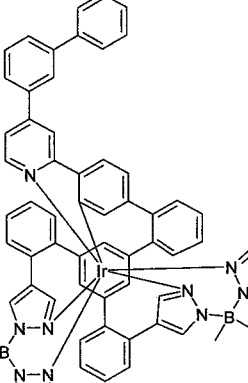
上述較佳實施態樣可根據需要彼此組合。在本發明之一特佳實施態樣中，上述較佳實施態樣同時適用。因此，當 V 基團的較佳實施態樣與子配位基 L^1 、 L^2 和 L^3 的較佳實施態樣和取代基的較佳實施態樣組合時為尤佳的。

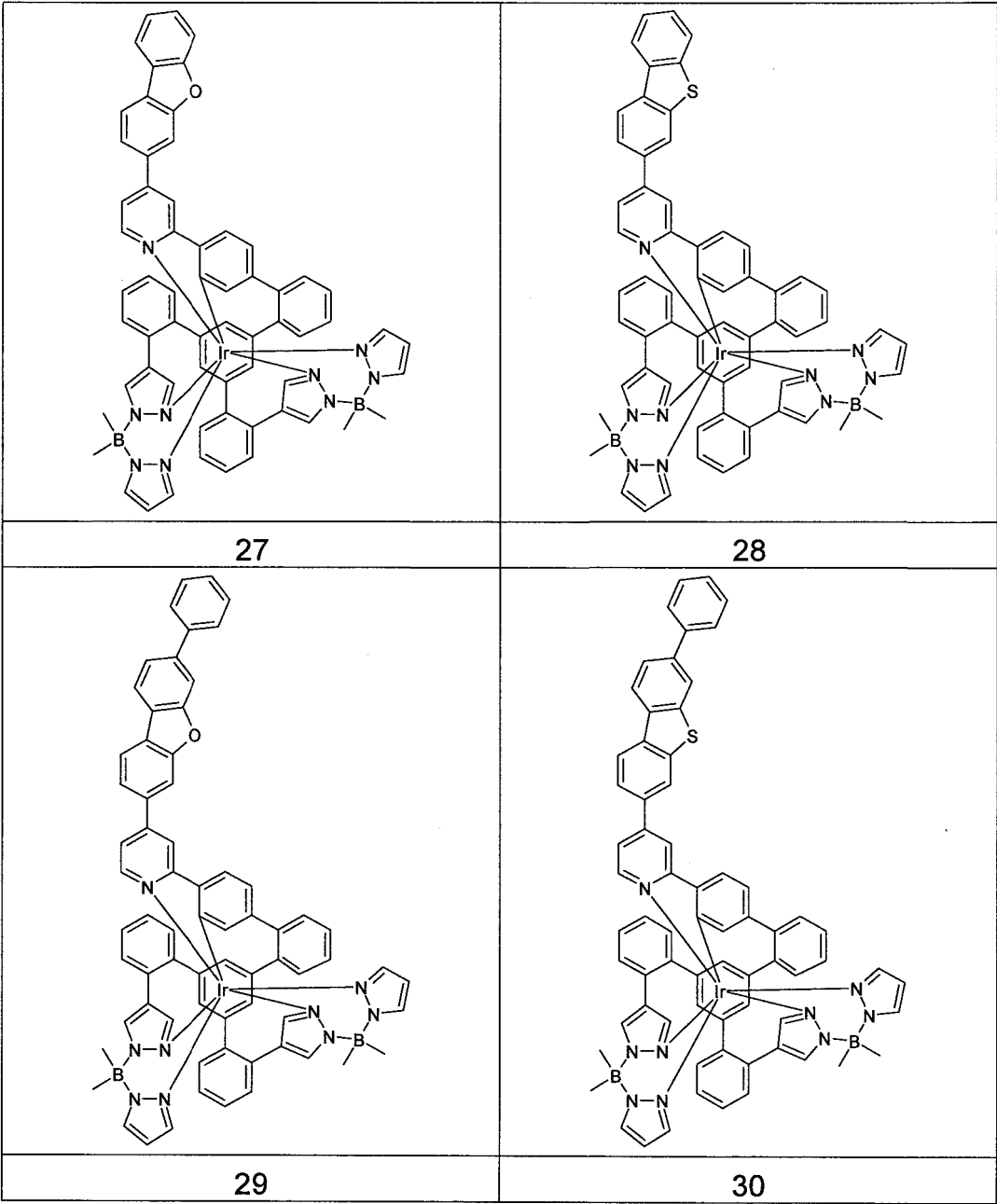
本發明之適當結構的實例為下述化合物。

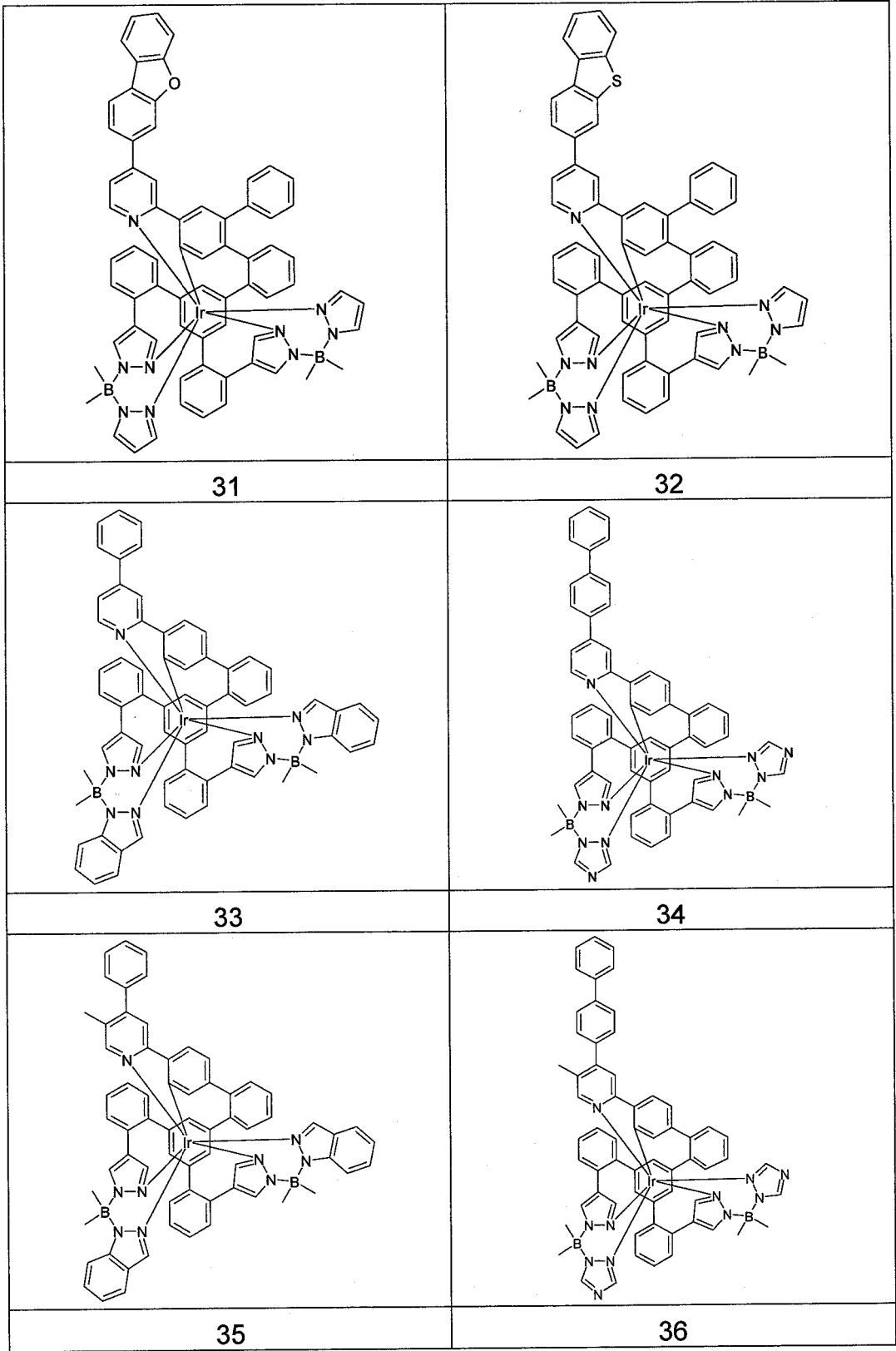


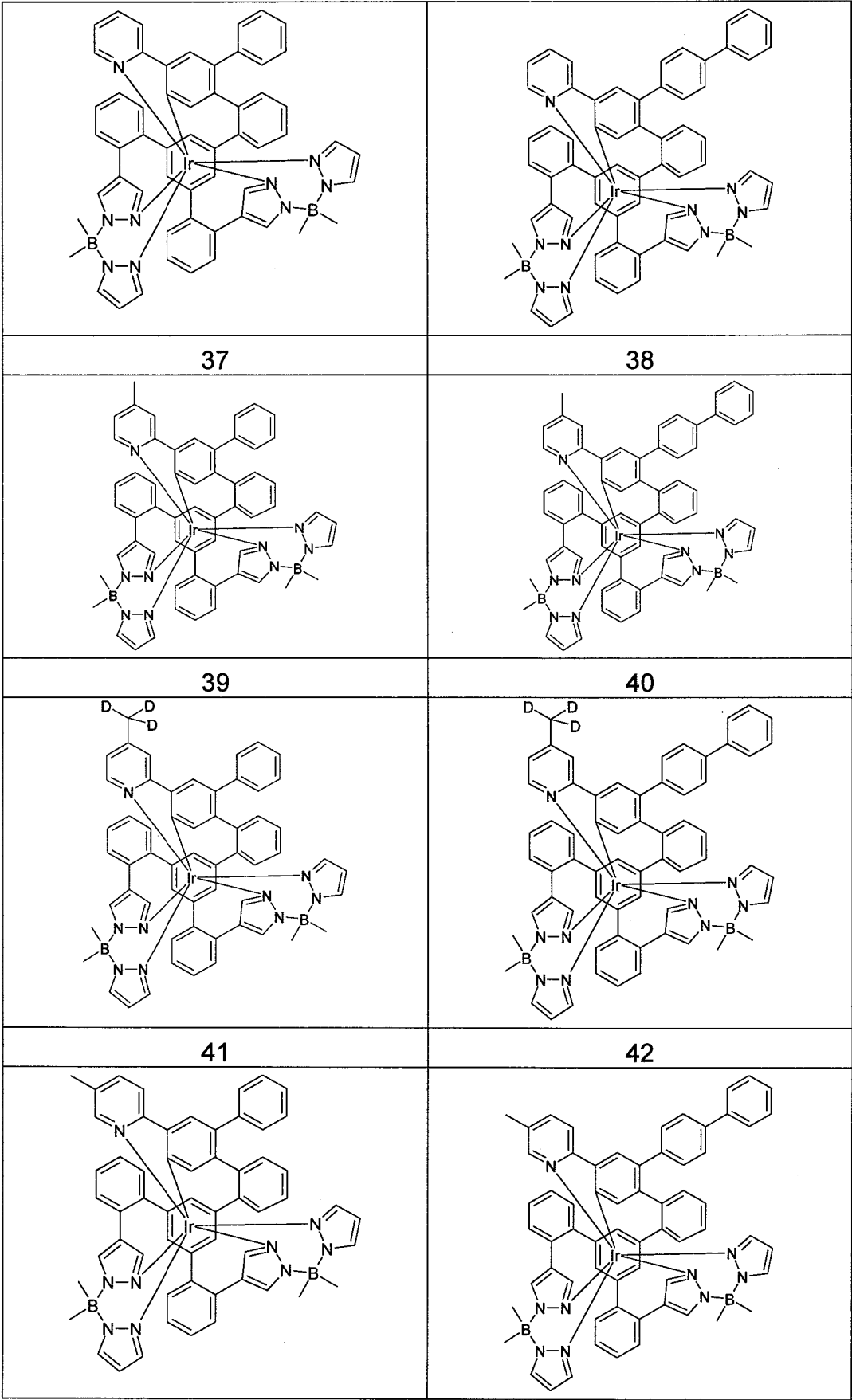
7 Δ-異構物	8 Δ-異構物
9	10
11	12
13	14

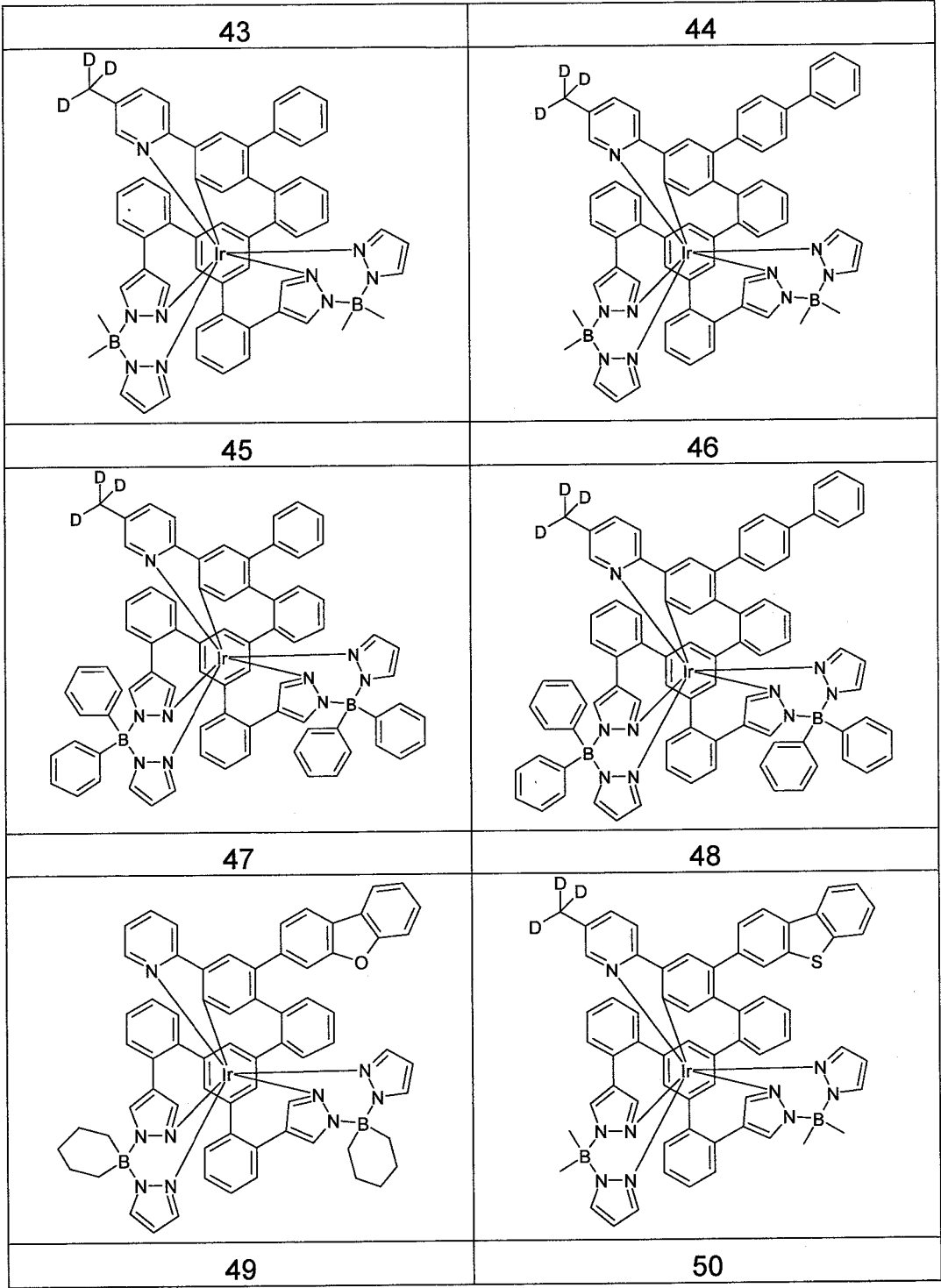


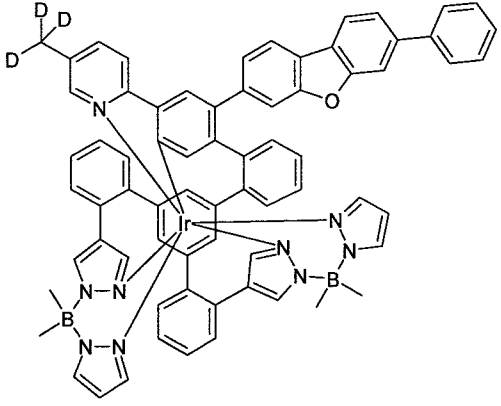
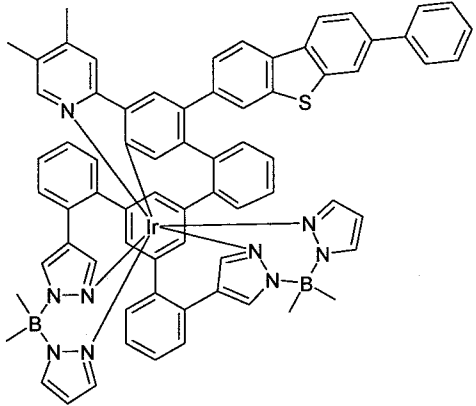
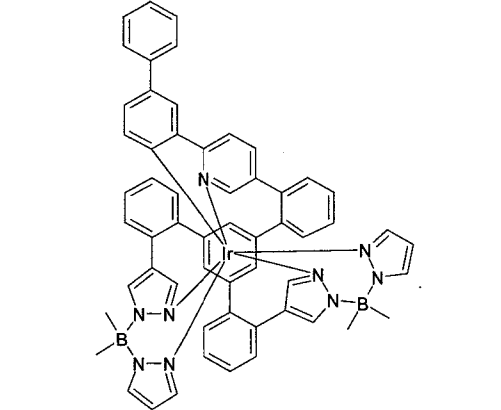
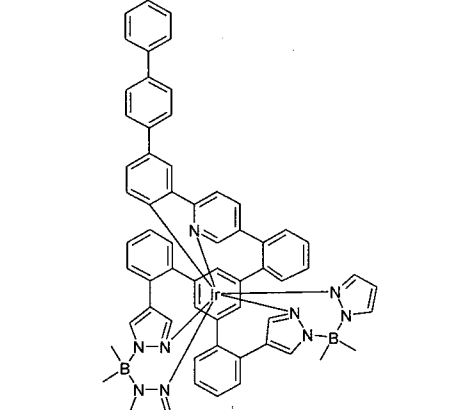
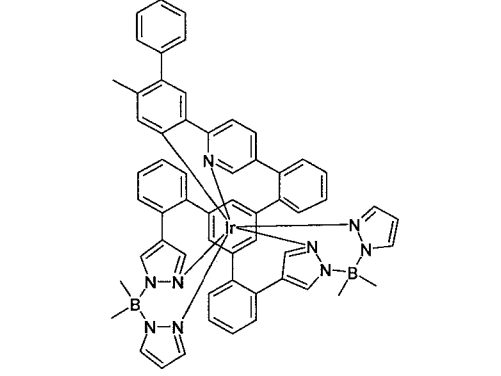
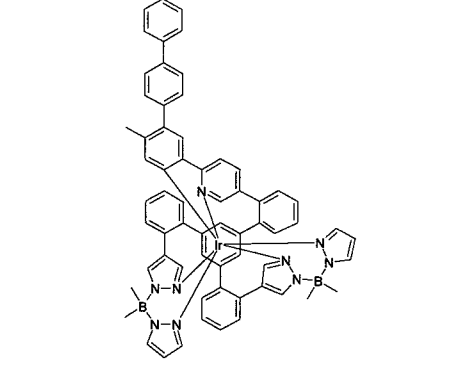
	
21	22
	
23	24
	
25	26

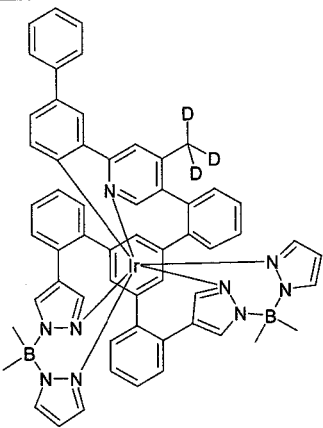
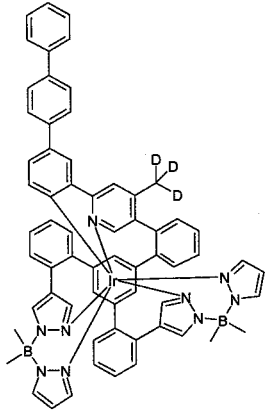
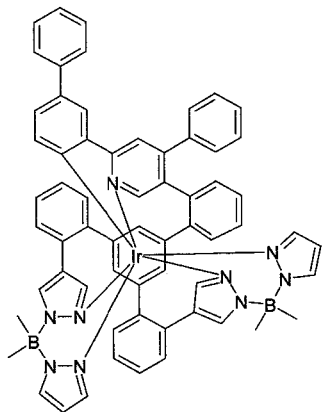
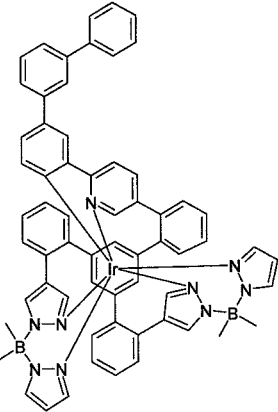
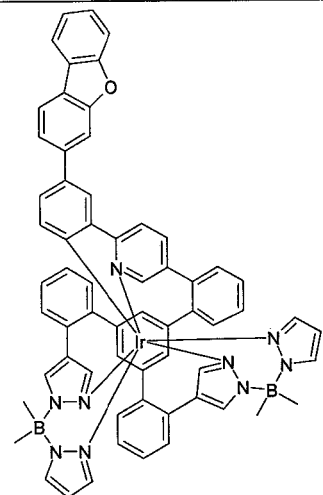
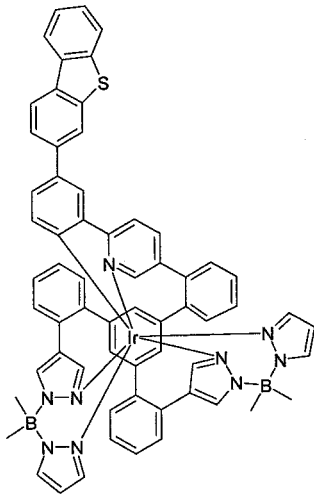


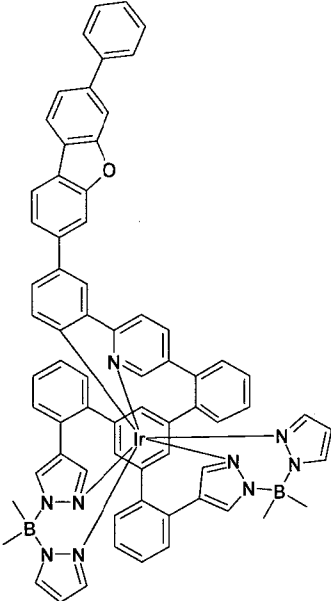
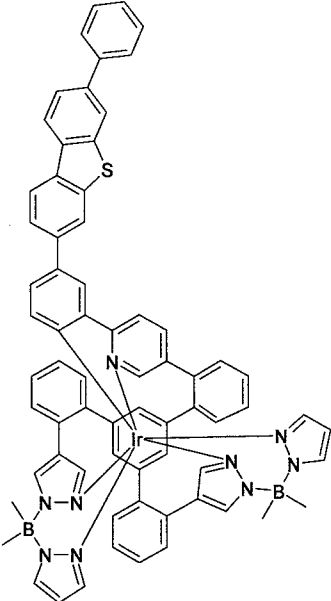
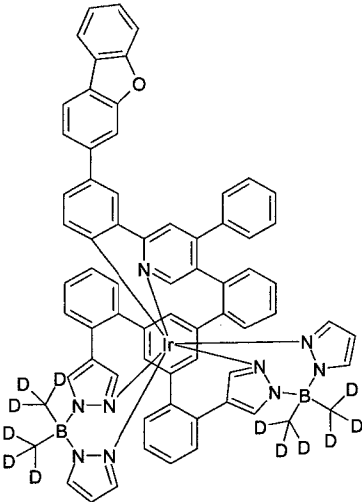
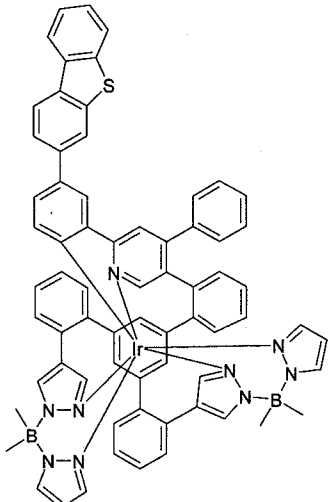
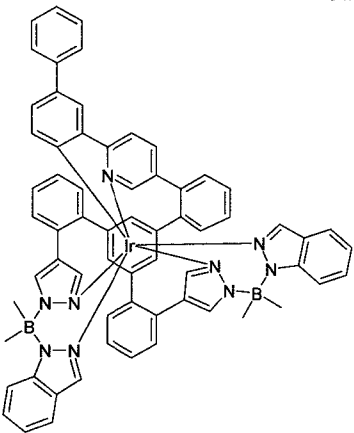
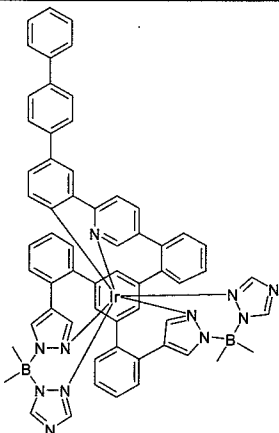


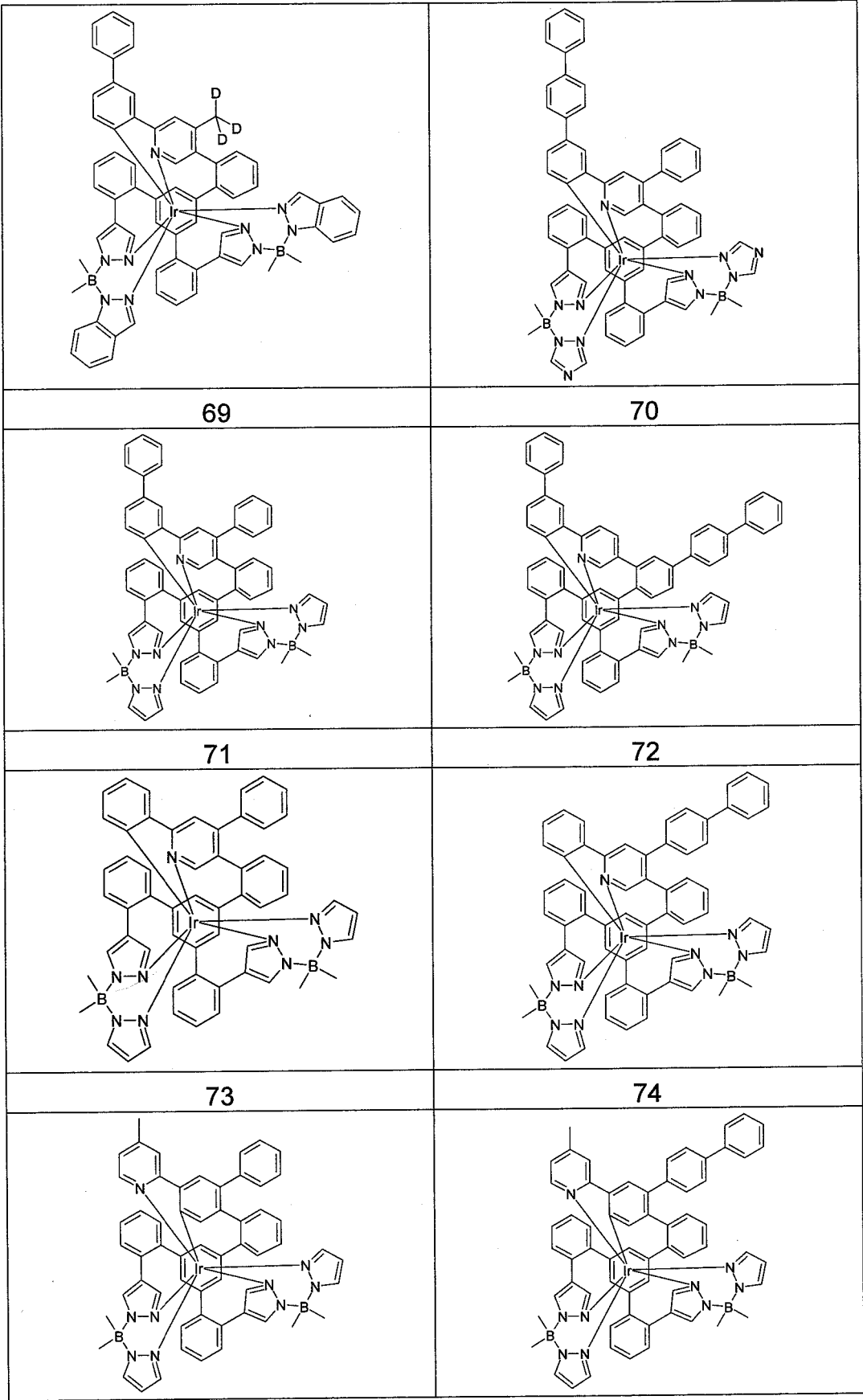


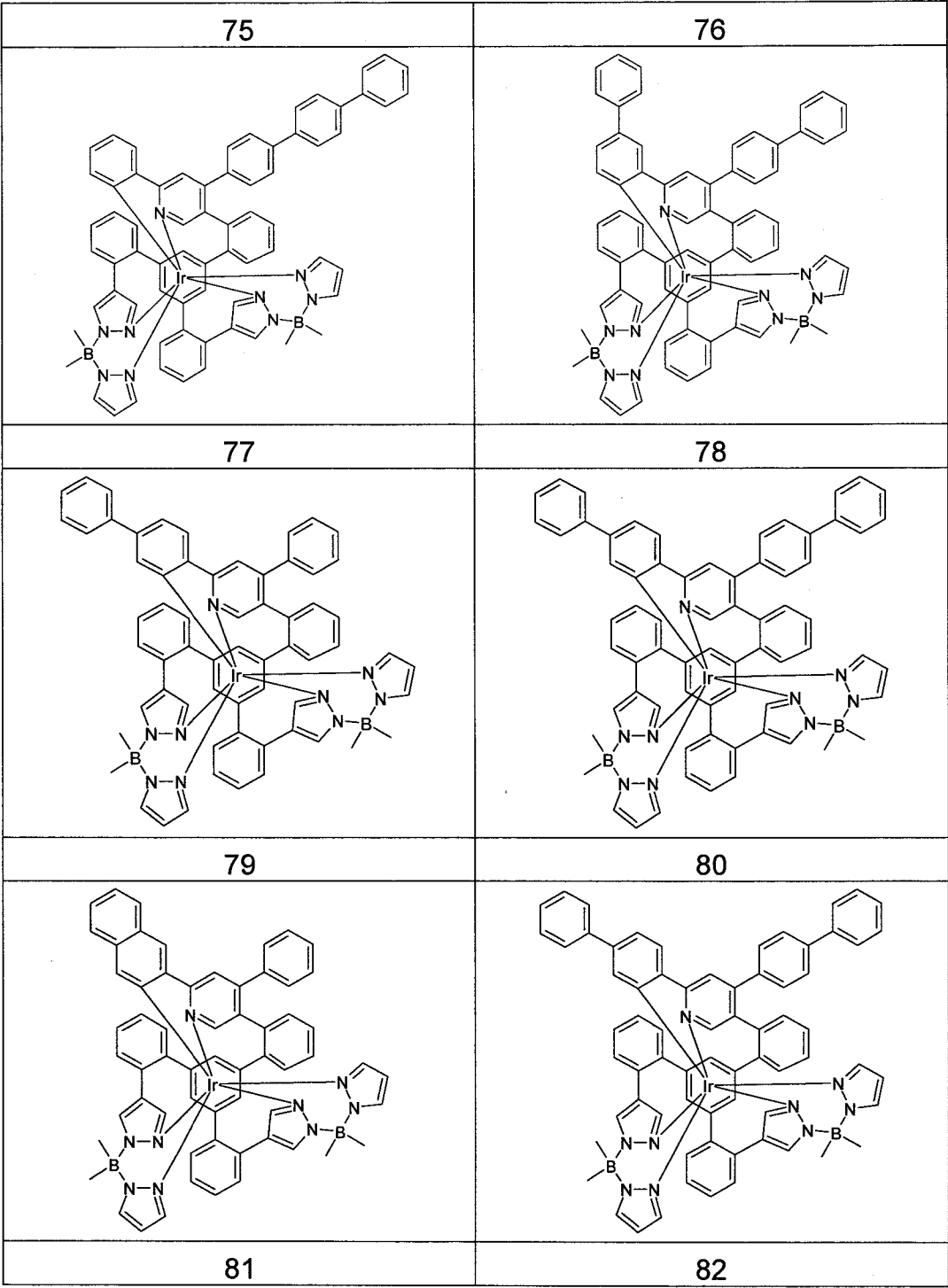


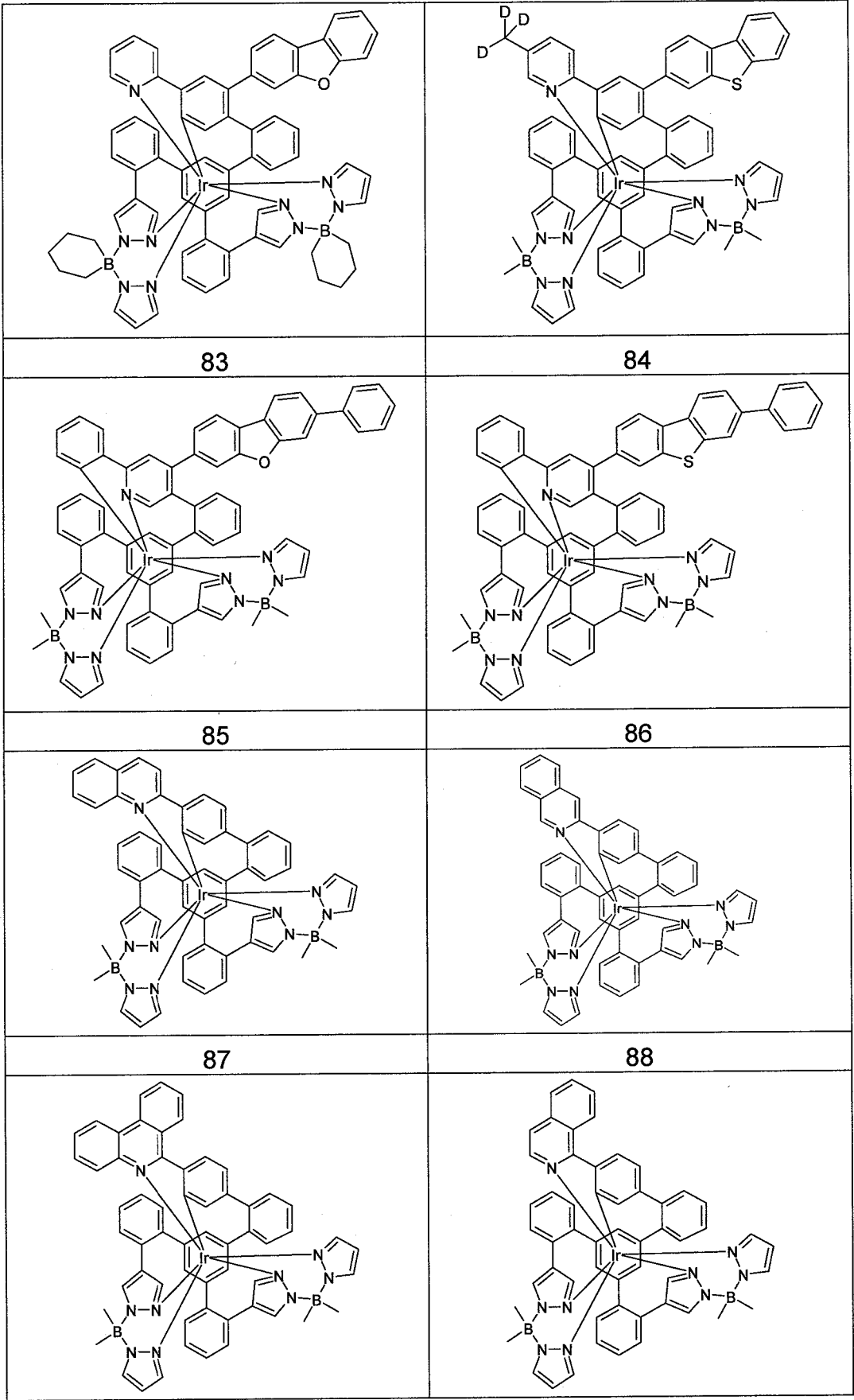
	
51	52
	
53	54
	
55	56

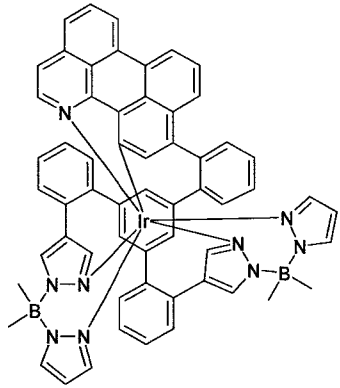
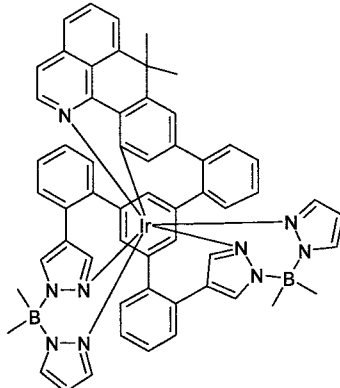
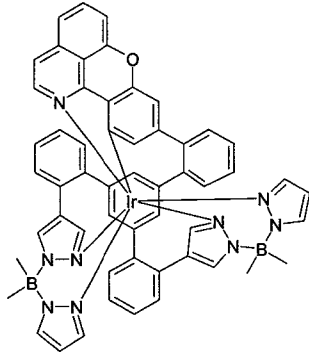
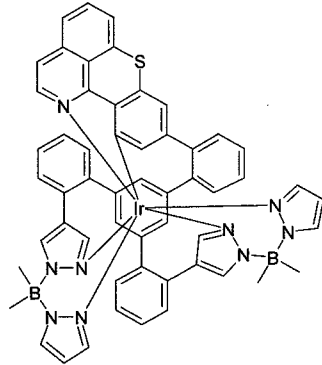
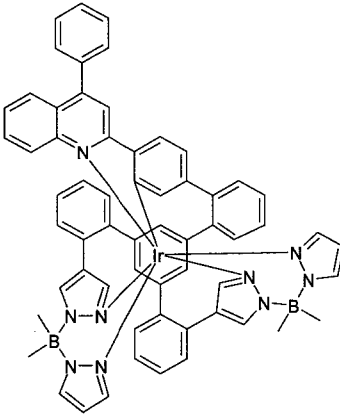
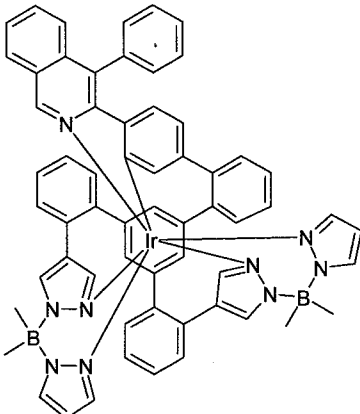
	
57	R8
	
59	60
	
61	62

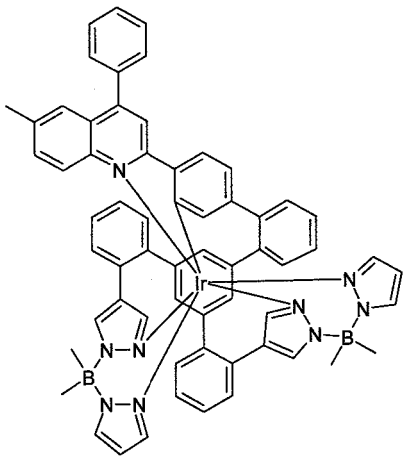
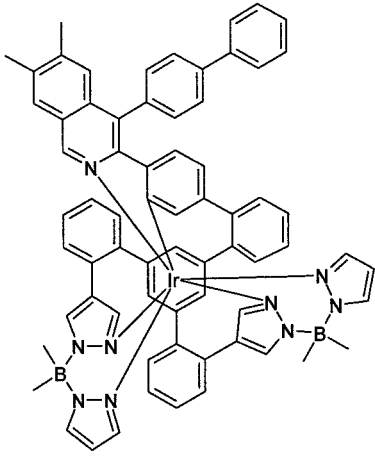
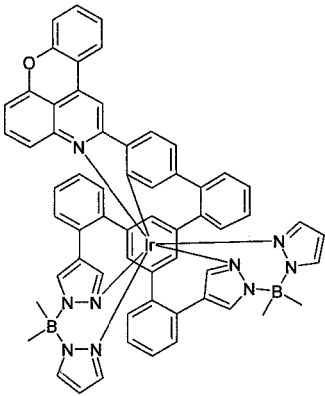
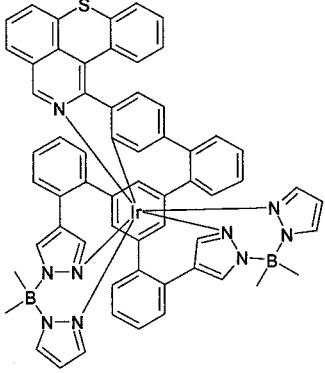
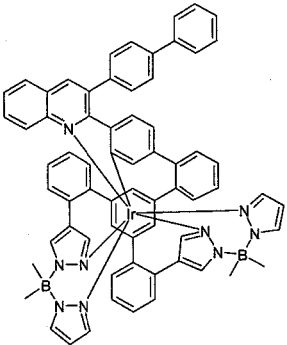
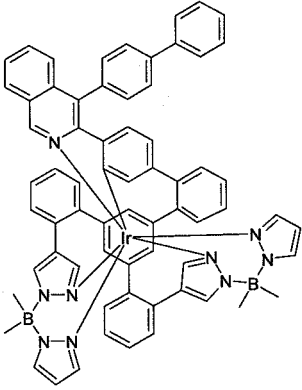
	
63	64
	
65	66
	
67	68

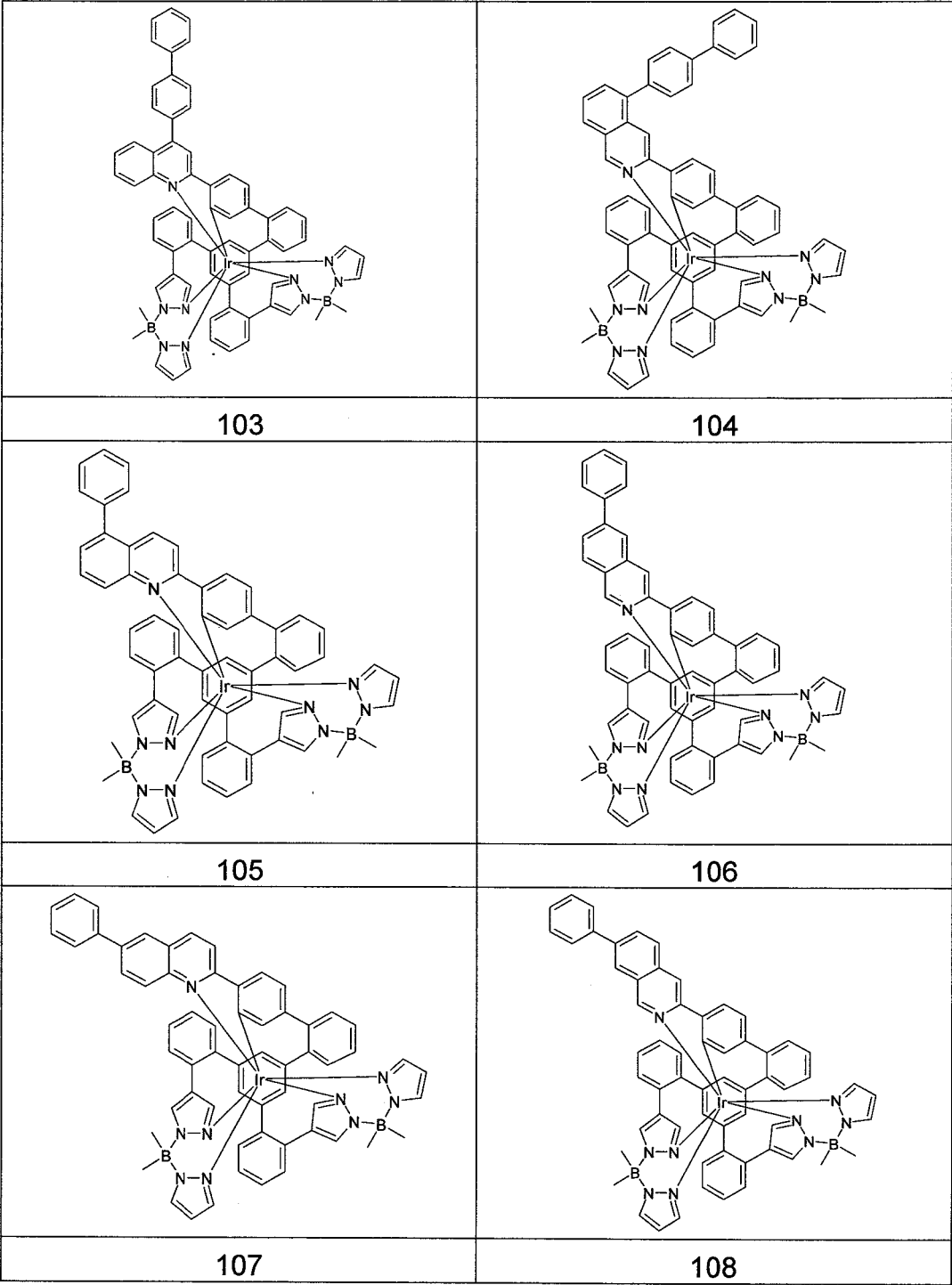


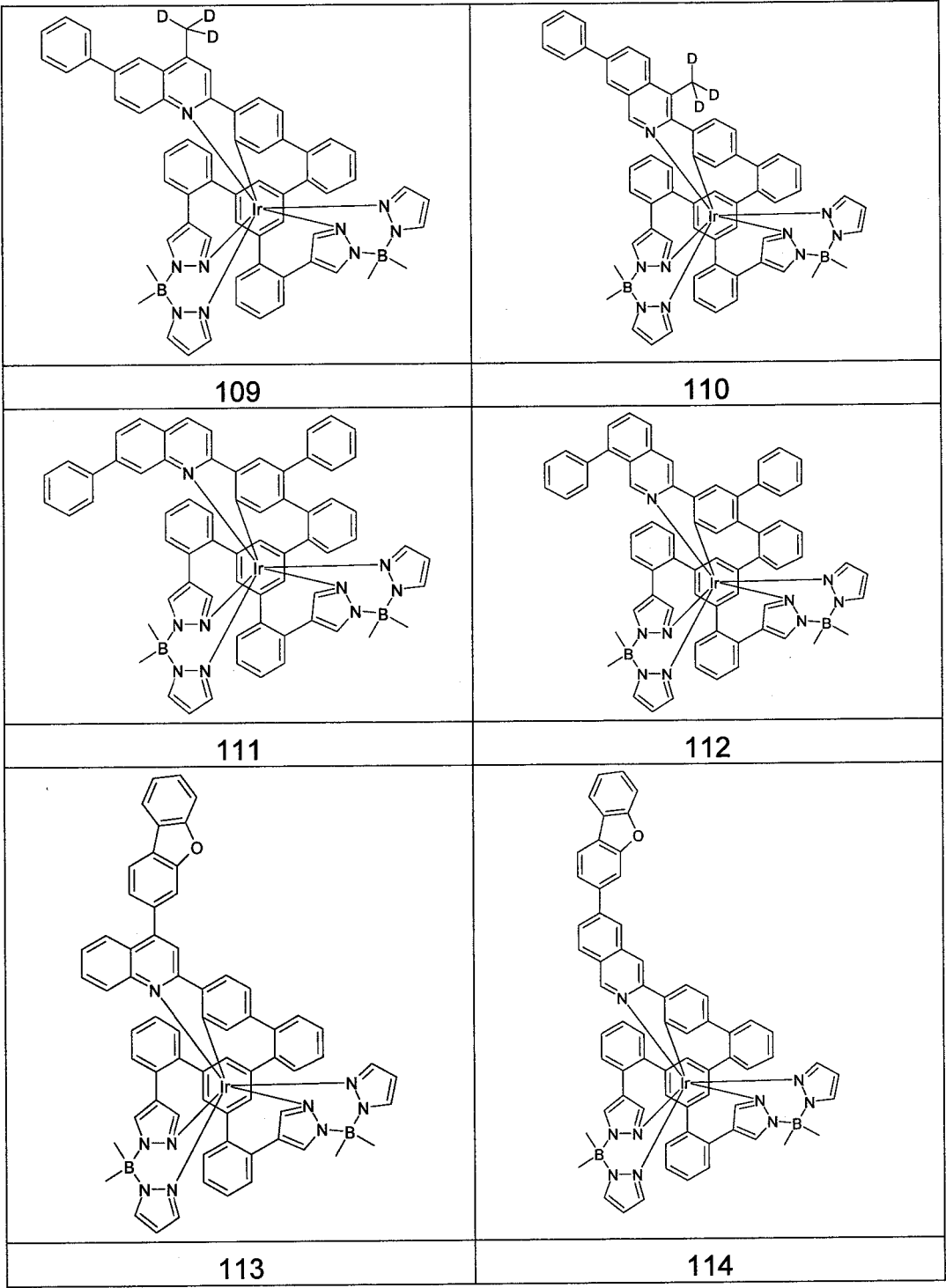


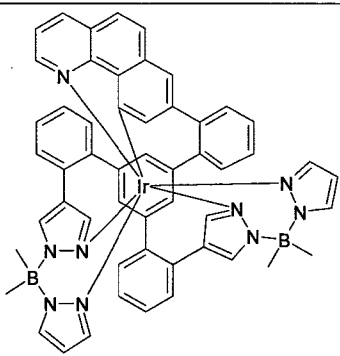
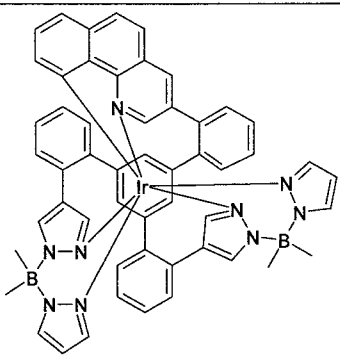
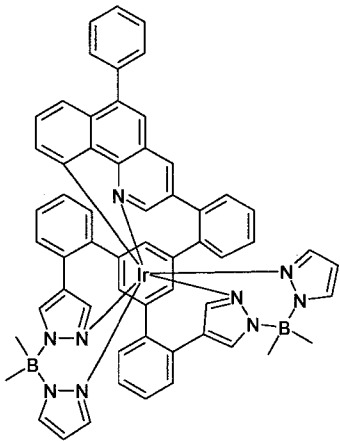
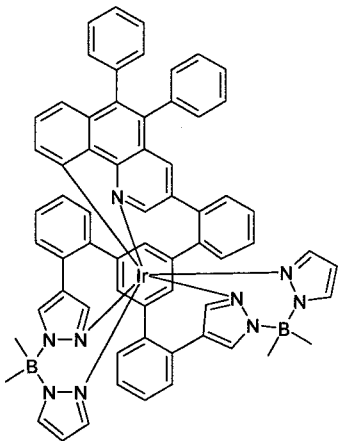
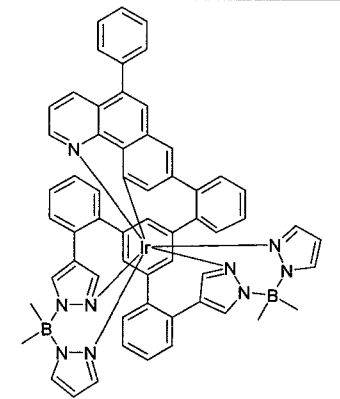
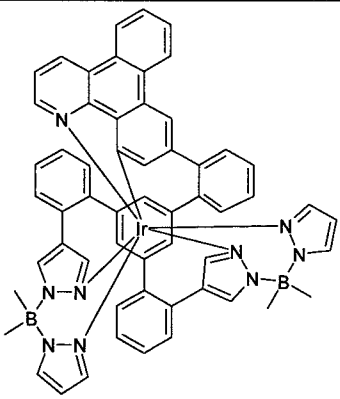


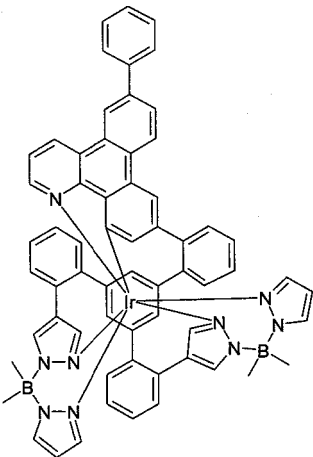
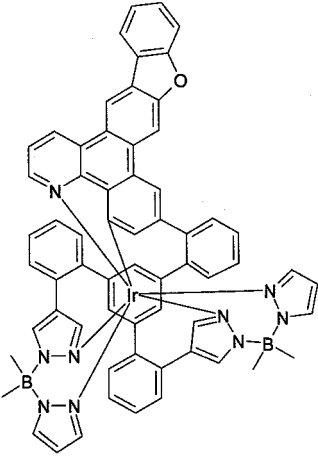
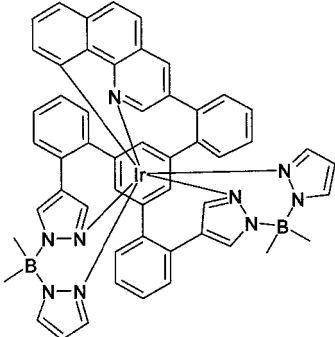
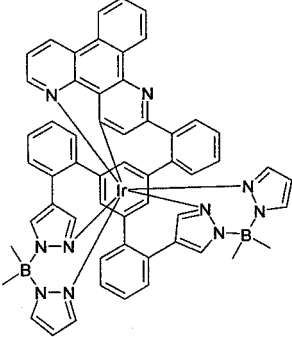
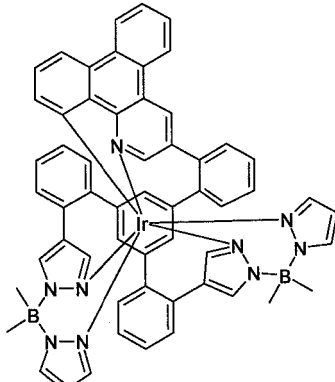
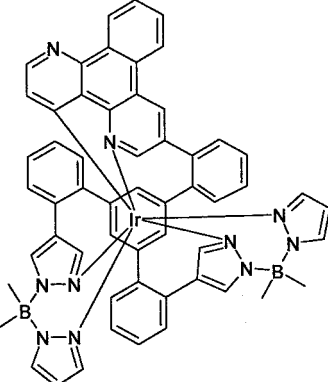
89	90
	
91	92
	
93	94
	
95	96

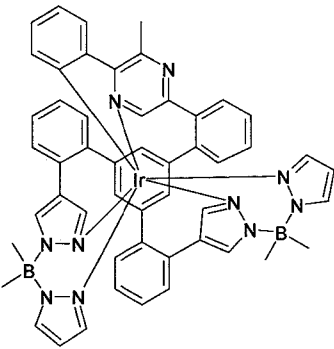
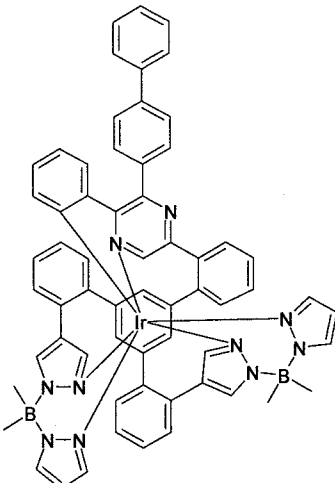
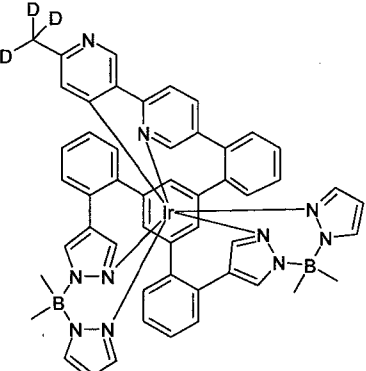
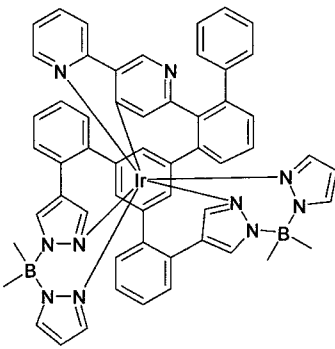
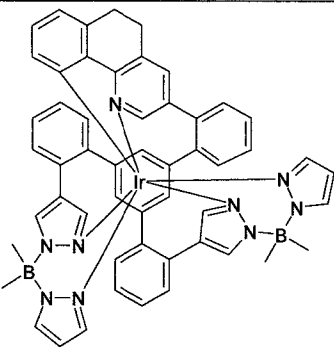
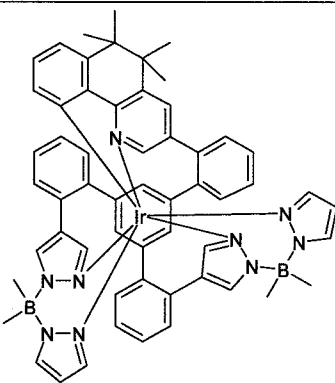
	
97	98
	
99	100
	
101	102

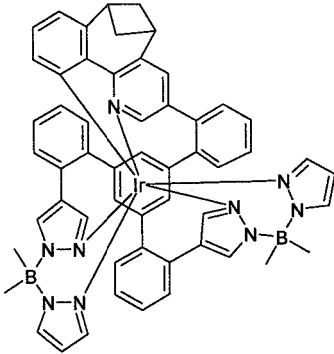
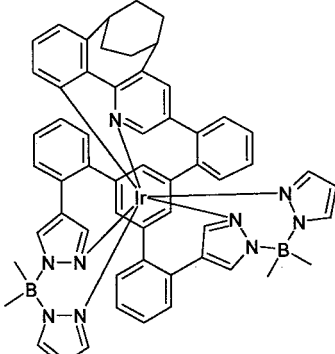
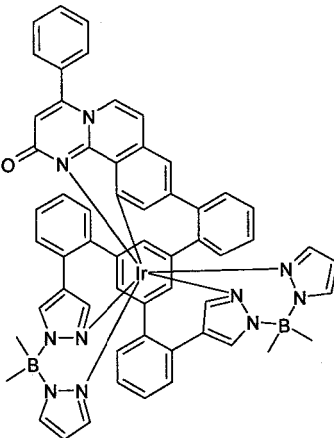
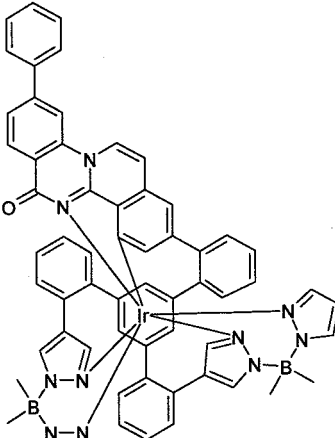
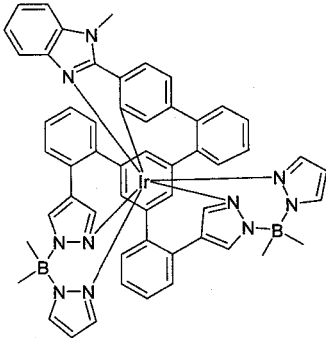
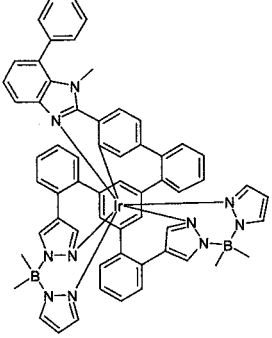
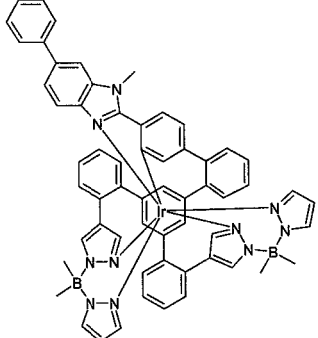
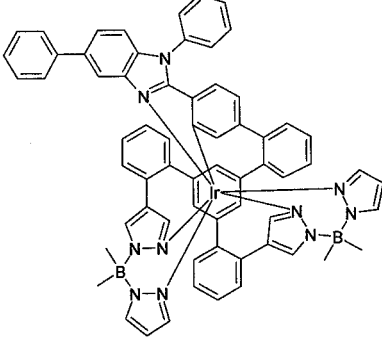


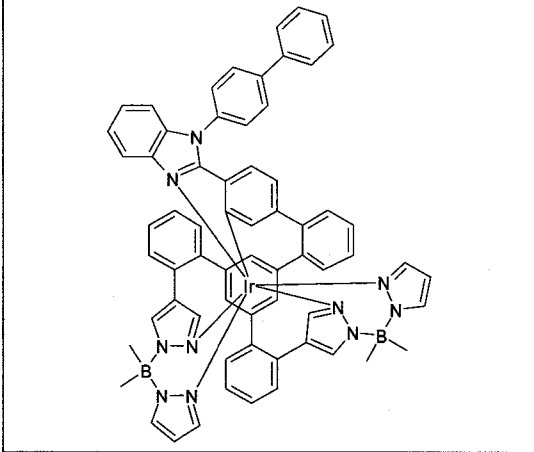
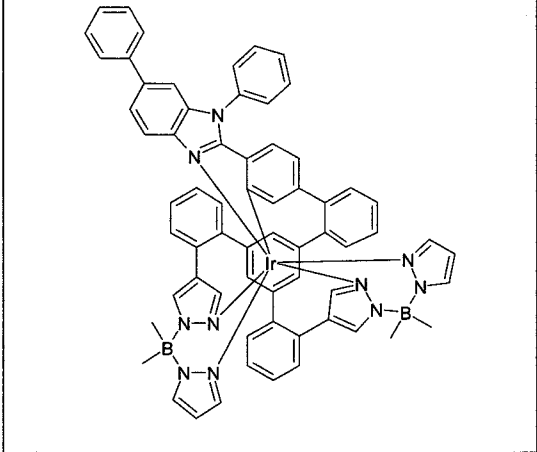
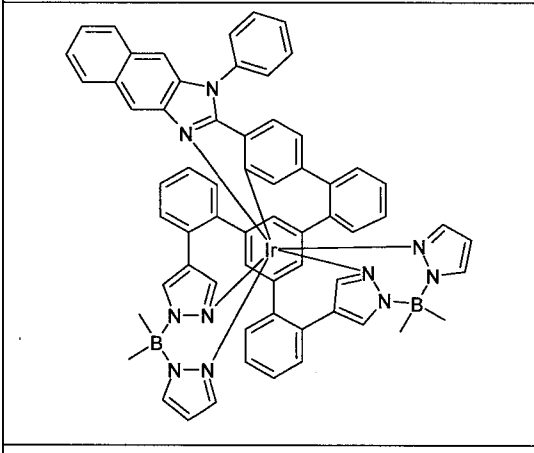
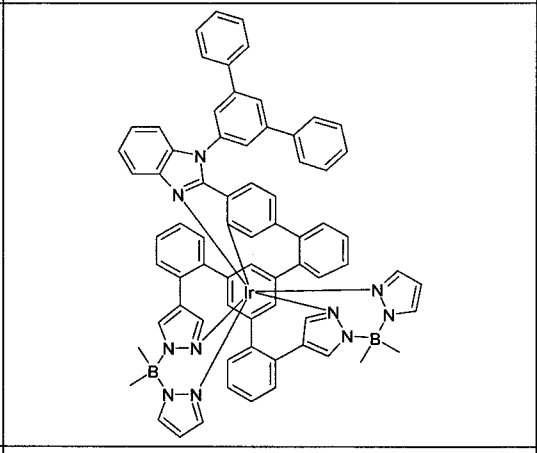
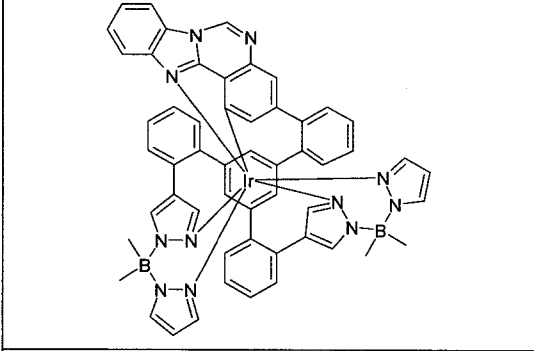
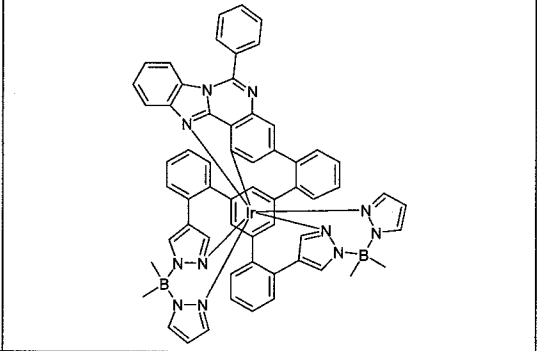


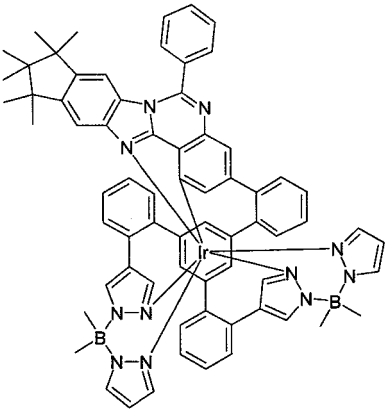
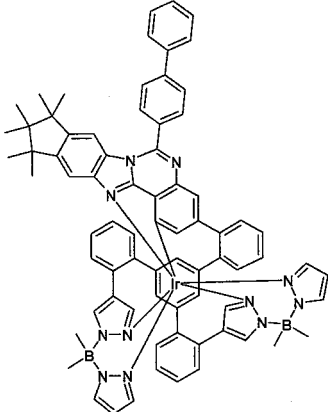
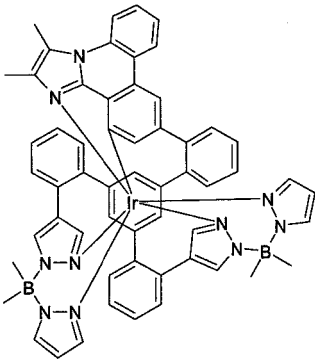
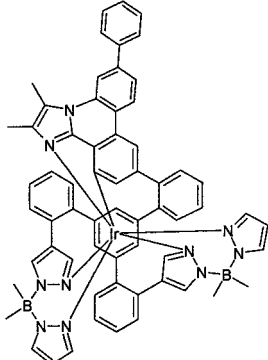
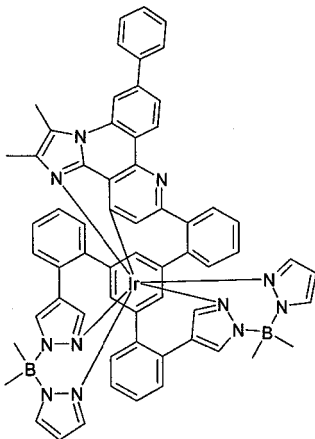
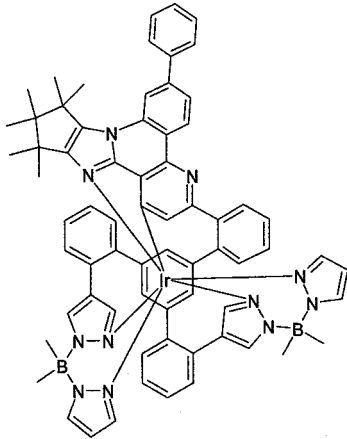
	
115	116
	
117	118
	
119	120

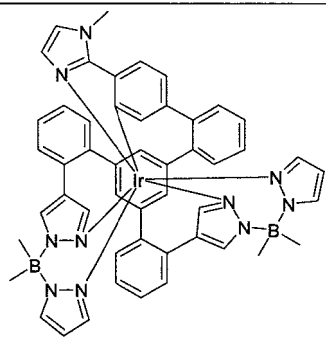
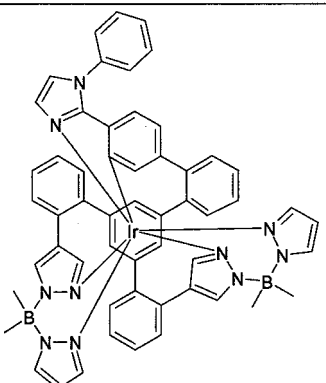
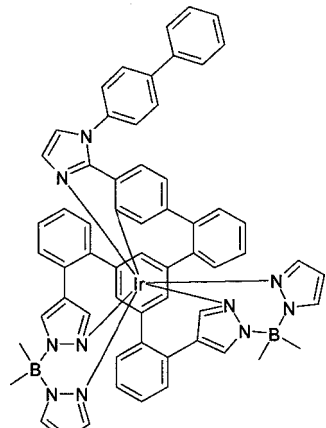
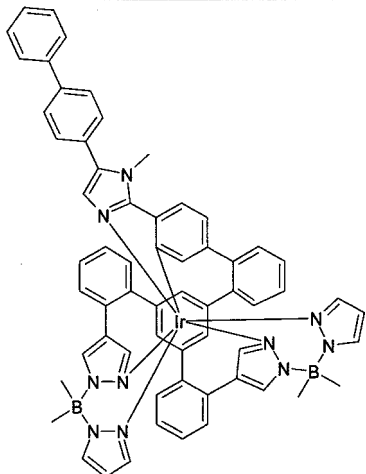
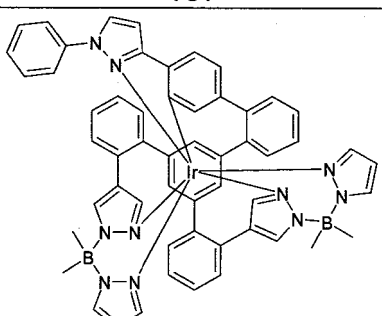
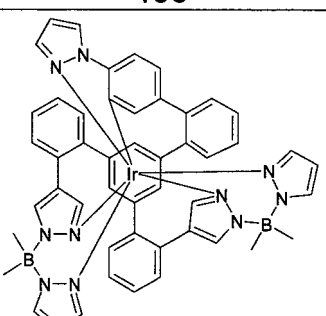
	
121	122
	
123	124
	
125	126

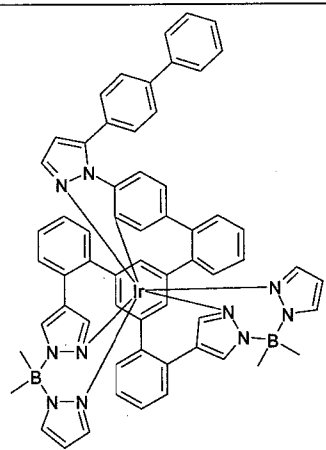
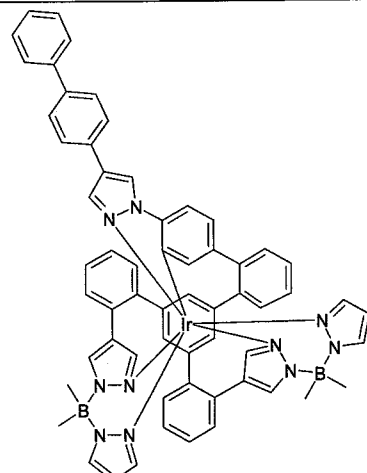
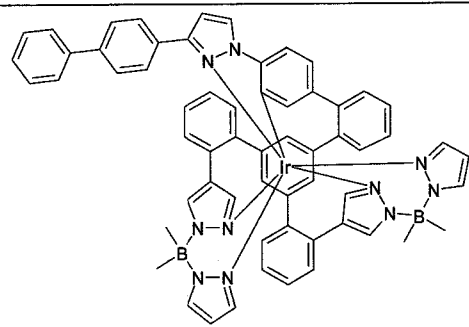
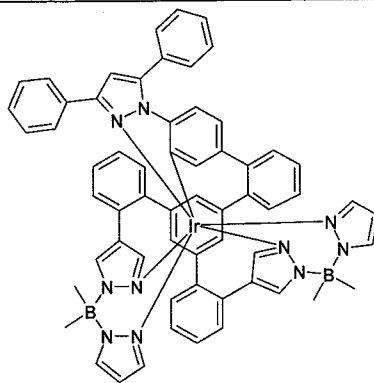
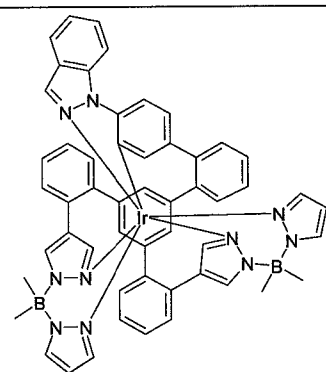
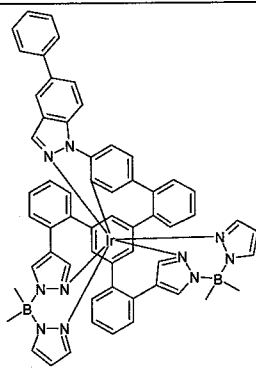
	
127	128
	
129	130
	
131	132

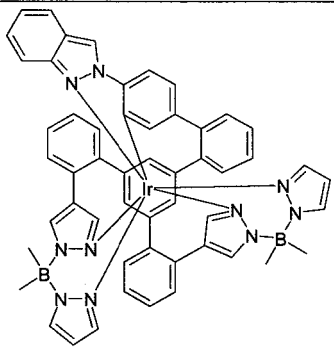
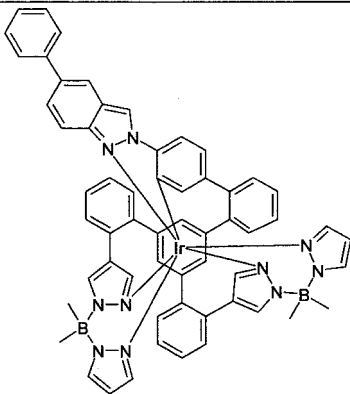
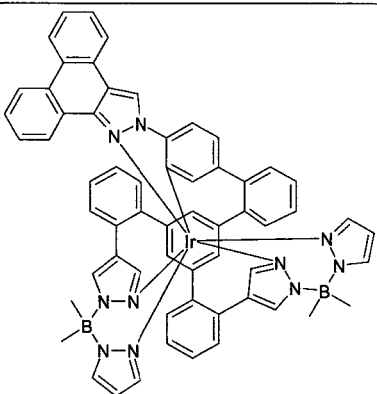
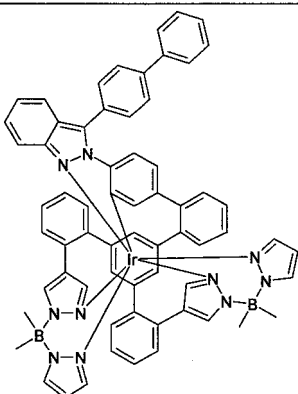
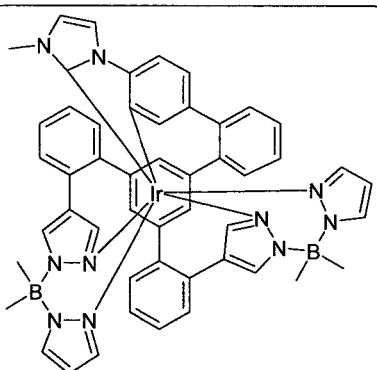
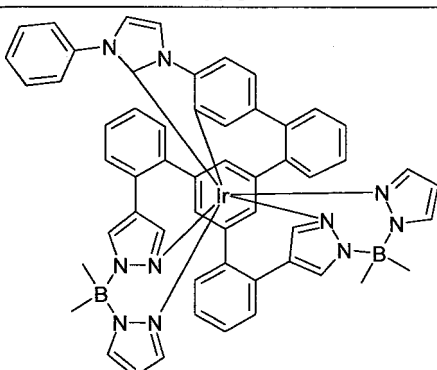
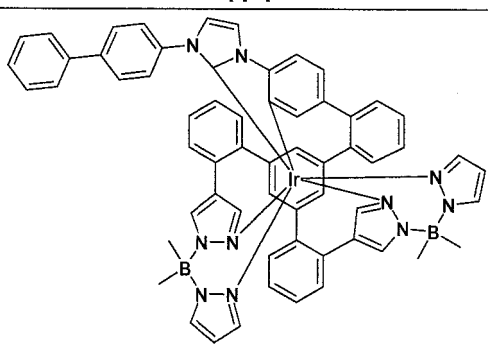
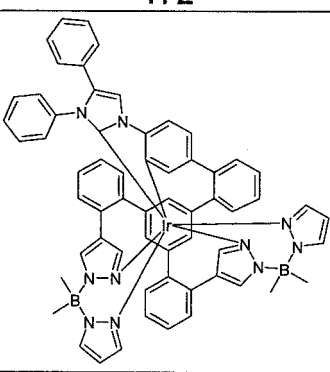
	
133	134
	
135	136
	
137	138
	

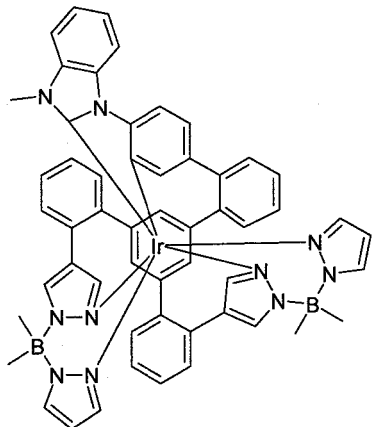
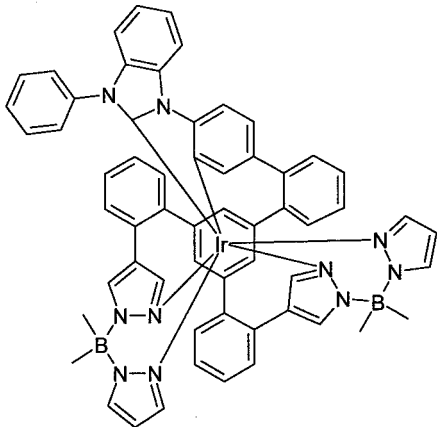
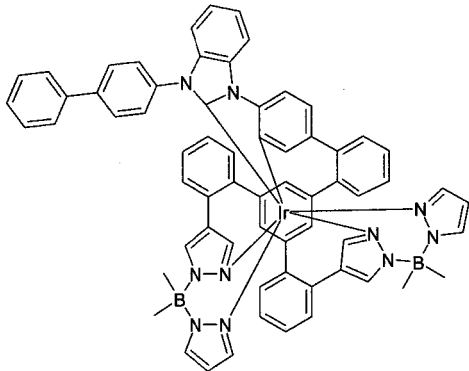
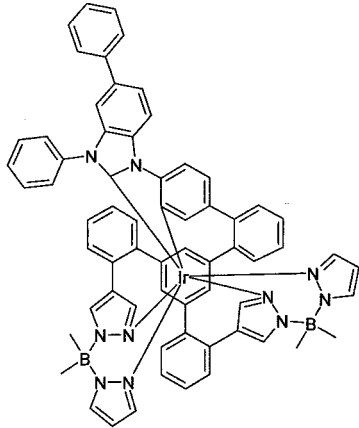
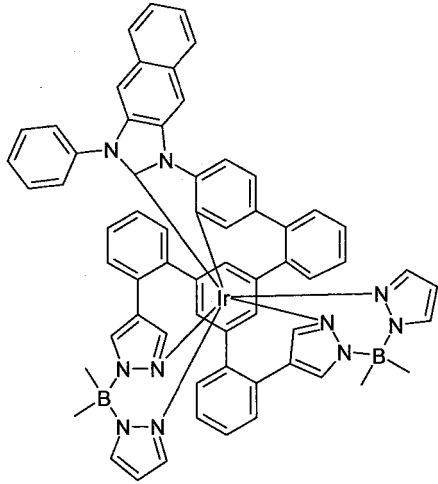
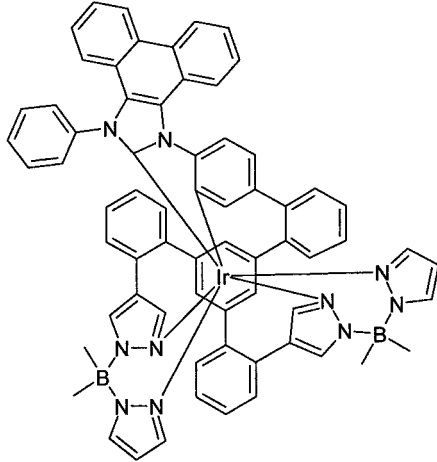
139 	140 
141 	142 
143 	144 
145	146

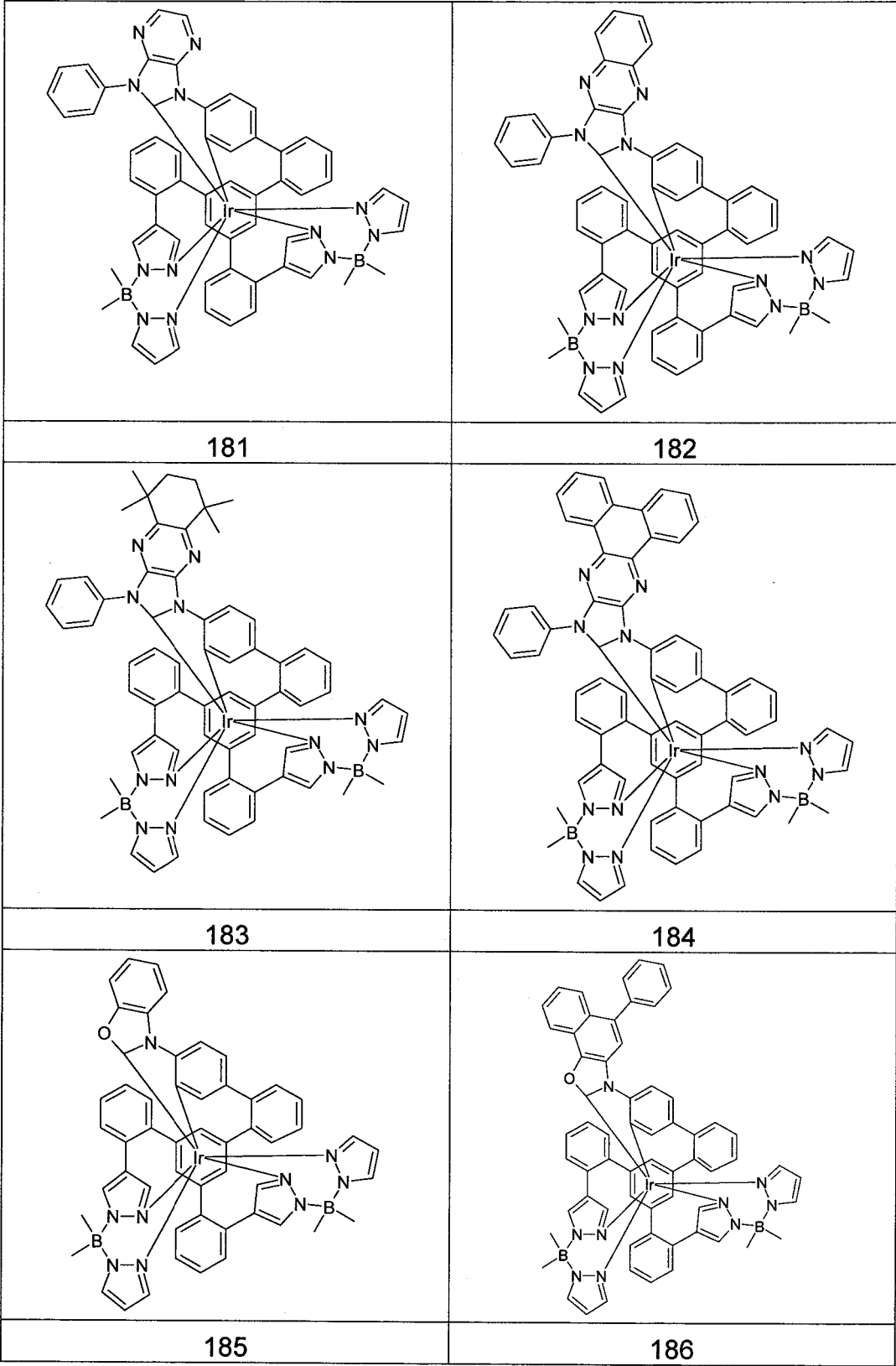
	
147	148
	
149	150
	
151	152

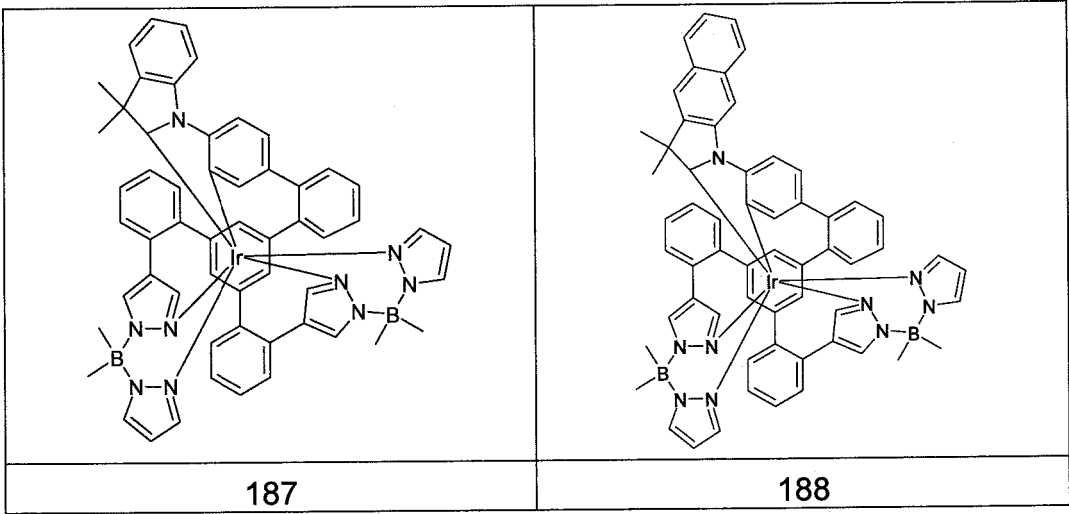
	
153	154
	
155	156
	
157	158

159 	160 
161 	162 
163 	164 
165	166

	
167	168
	
169	170
	
171	172
	
173	174

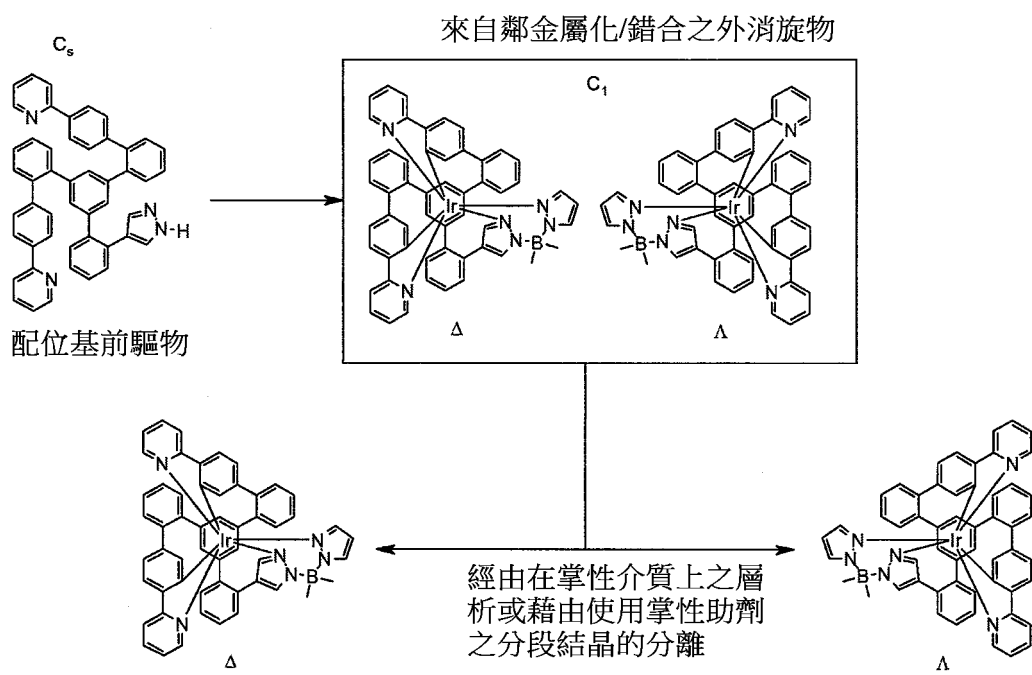
	
175	176
	
177	178
	
179	180



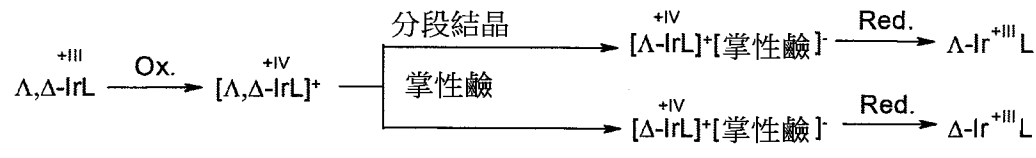


本發明之銥錯合物為掌性結構。若錯合物之三足配位基另外亦為掌性，則可能形成非鏡像異構物及多個鏡像異構物對。在該情況下，本發明之錯合物包括不同非鏡像異構物或對應外消旋物之混合物及個別分離之非鏡像異構物或鏡像異構物二者。

若具有用於子配位基 L^1 之二個相同前驅物或二個相同子配位基 L^2 的 C_s -對稱配位基前驅物係用於錯合反應中，則通常獲得的是 C_1 -對稱錯合物(即 Δ 和 Λ 鏡像異構物)的外消旋混合物。此等可藉由標準方法(在掌性材料/管柱上的層析法或是藉由結晶的光學離析)分離。此係顯示於下列流程中，使用帶有二個相同苯基吡啶子配位基之 C_s -對稱配位基前驅物的實例且亦類似地應用於所有其他 C_s -對稱配位基前驅物。



經由非鏡像異構物鹽對之分段結晶的光學離析可藉由習用的方法來進行。就此目的而言的一選項為將不帶電 Ir(III)錯合物氧化(例如，使用過氧化物或 H₂O₂或藉由電化學方法)，將鏡像異構純的單陰離子鹼(掌性鹼)的鹽添加至因此所產生的陽離子 Ir(IV)錯合物，藉由分段結晶法分離因此產生的非鏡像異構物鹽，及然後借助於還原劑(例如，鋅、胂水合物、抗壞血酸等等)，將彼等還原，以產生鏡像異構純的不帶電錯合物，如下示意性所示：

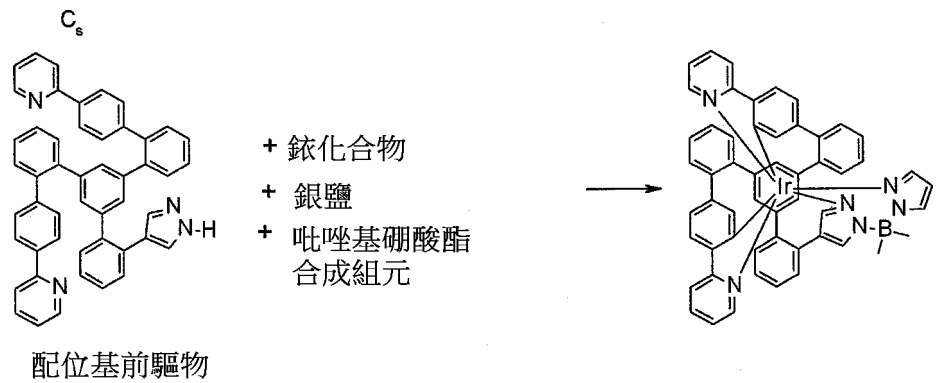


此外，藉由在掌性介質(例如，R-或S-1,1-聯萘酚)中的錯合，鏡像異構純或鏡像異構地富含之合成是可能的。

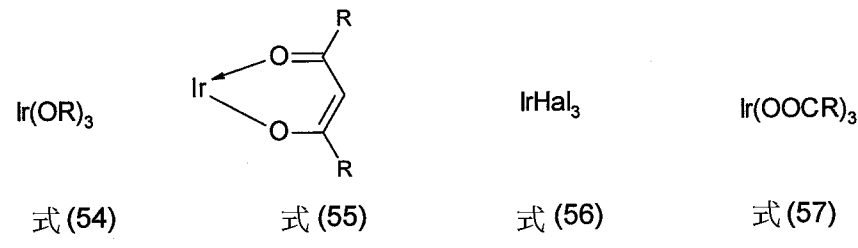
亦可使用 C₁-對稱配位基前驅物之錯合物進行類似的方法。

若將C₁-對稱配位基用於錯合，則通常獲得者為錯合物的非鏡像異構物混合物，彼等可藉由標準方法(層析法、結晶法)分離。

本發明化合物原則上可藉由各種方法製備。通常，為此目的，在鹵素去除劑(例如銀鹽(AgNO₃、Ag₂O、Ag₂CO₃、AgOTf 等等)存在下且在所需吡唑基硼酸酯合成組元(synthon)存在下使銥鹽與適當的配位基前驅物反應。適當吡唑基硼酸酯合成組元可為不帶電荷或陰離子性。在反應過程中，除了鄰金屬化反應，亦發生雙(吡唑基硼酸根)子配位基的配位反應和模板控制構建。



因此，本發明另外提供一種製備本發明化合物之方法，其係藉由使適當配位基前驅物與吡唑基硼酸酯合成組元及與式(54)之烷氧化銥、與式(55)之酮基酮酸銥(iridium ketoketonates)、與式(56)之鹵化銥、及其三乙腈、參苯甲腈或參四氫噻吩加合物、或與式(57)之羧酸銥反應，



其中R具有上述所給的定義，Hal = F、Cl、Br或I且銱反應物亦可呈對應水合物的形式。R在此較佳為具有1至4個碳原子之烷基。

同樣可能使用帶有烷氧化物及/或鹵化物及/或羥基以及酮基酮酸(ketoketone)基團二者的銱化合物。此等化合物亦可帶電。特別適合作為反應物的對應銱化合物係揭示於WO 2004/085449中。特別適當的是 $[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]^-$ ，例如， $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$ ，具有乙醯丙酮酸衍生物作為配位基之金屬錯合物，例如， $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 或參(2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-酮基酮酸)銱、以及 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，其中，x通常為2至4之間的數目。

如果合適的話，可添加其他添加劑，諸如酸或鹼。

如果需要，此等方法可能接著純化，例如，再結晶或昇華而可以高純度，較佳大於99%(藉由 ^1H NMR及/或HPLC測定)獲得本發明之式(1)化合物。

本發明化合物可藉由適當取代，例如藉由較長烷基(約4至20個碳原子，尤其是支鏈烷基)、或隨意經取代之芳基(例如二甲苯基、對稱三甲苯基或支鏈聯三苯基或聯四苯基)取代而成為可溶的。導致金屬錯合物之溶解度有明顯改良之另一特定方法為使用稠合脂族基團，例如，如上文所揭示之式(45)至(51)所示。該等化合物於是可在室溫下以足夠濃度溶解於標準有機溶劑(例如甲苯或二甲苯)中而能夠從溶液處理錯合物。這些可溶性化合物具有供從溶液處理例如藉由印刷法之特別好的適合性。

為了從液相處理本發明之銨錯合物(例如藉由旋轉塗布或藉由印刷方法)，需要本發明之銨錯合物的調合物。此等調合物可為例如溶液、分散液或乳液。為此目的，較佳可為使用二或多種溶劑之混合物。適當且較佳的溶劑為(例如)甲苯、苯甲醚、鄰-、間-或對-二甲苯、苯甲酸甲酯、對稱三甲苯、四氫萘、藜蘆醚、THF、甲基-THF、THP、氯苯、二噁烷、苯氧基甲苯(特別是3-苯氧基甲苯)、(-)-葑酮、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、1-甲基萘、2-甲基苯并噻唑、2-苯氧基乙醇、2-吡咯啉酮、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、3,4-二甲基苯甲醚、3,5-二甲基苯甲醚、苯乙酮、 α -萜品醇、苯并噻唑、苯甲酸丁酯、異丙苯、環己醇、環己酮、環己基苯、十氫萘、十二烷基苯、苯甲酸乙酯、茚烷、NMP、對-異丙基甲苯、苯基乙基醚、1,4-二異丙基苯、二苯甲基醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、三乙二醇二甲基醚、二乙二醇單丁基醚、三丙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚、2-異丙基萘、戊基苯、己基苯、庚基苯、辛基苯、1,1-雙(3,4-二甲基苯基)乙烷、六甲基茚烷、2-甲基聯苯、3-甲基聯苯、1-甲基萘、1-乙基萘、辛酸乙酯、癸二酸二乙酯、辛酸辛酯、庚基苯、異戊酸薄荷腦酯、己酸環己酯或此等溶劑之混合物。

本發明因此進一步提供一種包含至少一種本發明化合物及至少一種其他化合物之調合物。其他化合物可為例如溶劑，尤其是上述溶劑中之一者或此等溶劑的混合物。其

他化合物亦可為同樣用於電子裝置中之其他有機或無機化合物，例如基質材料。此其他化合物亦可為聚合的。

本發明化合物可用於電子裝置中作為活性組分(active component)，較佳作為發光層中的發光體或作為電洞-或電子-傳輸層中的電洞或電子傳輸材料，或是作為氧敏化劑或是作為光起始劑或光觸媒。本發明因此進一步提供本發明化合物用於電子裝置或作為氧敏化劑或作為光起始劑或光觸媒之用途。本發明之鏡像異構地純的銥錯合物適合作為掌性光誘導合成的光觸媒。

本發明又進一步提供一種包含至少一種本發明化合物之電子裝置。

電子裝置係理解為意指一種包含陽極、陰極和至少一層之裝置，該層包含至少一種有機或有機金屬化合物。本發明之電子裝置因此包含陽極、陰極和至少一層包含至少一種本發明之銥化合物的層。較佳電子裝置係選自由下列所組成之群組：有機電致發光裝置(OLED、PLED)、有機積體電路(O-IC)、有機場效電晶體(O-FET)、有機薄膜電晶體(O-TFT)、有機發光電晶體(O-LET)、有機太陽能電池(O-SC)(後者係理解為意指純有機太陽電池及染料敏化太陽電池二者)、有機光學檢測器、有機感光器、有機場淬滅裝置(O-FQD)、發光電化學電池(LEC)、氧感測器和有機雷射二極體(O-雷射)，彼等在至少一層中包含至少一種本發明化合物。在紅外線發光的化合物適合用於有機紅外線電致發光裝置及紅外線感測器。特佳者為有機電致發光

裝置。活性組分通常為引入陽極與陰極之間的有機或無機材料，例如電荷注入、電荷傳輸或電荷阻擋材料，但尤其是發光材料和基質材料。本發明化合物呈現作為有機電致發光裝置中的發光材料之特佳性質。本發明之一較佳實施態樣因此為有機電致發光裝置。此外，本發明化合物可用於產生單態氧(singlet oxygen)或用於光催化中。

該有機電致發光裝置包含陰極、陽極及至少一層發光層。除了此等層之外，其還可包含其他的層，例如在各情況下一或多層電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子注入層、激子阻擋層、電子阻擋層、電荷產生層及/或有機或無機p/n型界面。在此情況下，一或多個電洞傳輸層可能例如以金屬氧化物(諸如MoO₃或WO₃)，或以(全)氟化的缺電子芳烴或以缺電子的氰基取代之雜芳烴(例如根據JP 4747558、JP 2006-135145、US 2006/0289882、WO 2012/095143)、或以醌型系統(例如根據EP1336208)或以路易士酸、或以硼烷(例如根據US 2003/0006411、WO 2002/051850、WO 2015/049030)或以第3、4或5主族之元素的羧酸鹽(WO 2015/018539)進行p-摻雜，及/或一或多層電子傳輸層可能經n-摻雜。

中間層同樣可能導入二層發光層之間，該等中間層具有例如是激子阻擋功能及/或控制電致發光裝置內的電荷平衡及/或產生電荷(電荷產生層，例如，在具有二或更多層發光層的層系統中，例如，在發白光的OLED組件中)。然而，應該指出的是該等層之每個未必一定要存在。

在此情況下，有機電致發光裝置可能含有一發光層或其可能含有多層發光層。若存在多層發光層，則此等較佳地具有總計多個在380奈米與750奈米之間的發光最大值，整體導致為白色發光；換言之，可發螢光或發磷光的各種發光化合物係用於發光層。尤佳的是三層系統，其中該三層呈現出藍色、綠色及橘色或紅色發光(基本結構參見例如WO 2005/011013)，或是具有超過三層發光層的系統。該系統亦可為混合系統，其中有一或多層發螢光及一或多層其他層發磷光。一較佳實施態樣為串聯式OLED。發白光之有機電致發光裝置可用於照明應用或是連同濾色器用於全彩顯示器。

在本發明之一較佳實施態樣中，有機電致發光裝置包含本發明之銥錯合物作為一或多層發光層中的發光化合物。

當本發明之銥錯合物係用作為發光層中之發光化合物時，較佳為與一或多種基質材料併用。

當有機電致發光裝置係藉由真空蒸氣沈積製造時，以發光體和基質材料之整體混合物為基準計，本發明之銥錯合物和基質材料的混合物含有介於0.1體積%和99體積%之間，較佳介於1體積%和90體積%之間，更佳介於3體積%和40體積%及尤其是介於5體積%和15體積%之間的本發明銥錯合物。對應地，以發光體和基質材料之整體混合物為基準計，該混合物含有介於99.9體積%和1體積%之間，較佳介於99%和10%之間，更佳介於97體積%和60體積%及尤

其是介於95體積%和85體積%之間的基質材料。

當有機電致發光裝置係從溶液製造時，以發光體和基質材料之整體混合物為基準計，本發明之銥錯合物和基質材料的混合物含有介於0.1重量%和99重量%之間，較佳介於1重量%和90重量%之間，更佳介於3重量%和30重量%及尤其是介於3重量%和20重量%之間的本發明銥錯合物。對應地，以發光體和基質材料之整體混合物為基準計，該混合物含有介於99.9重量%和1重量%之間，較佳介於99重量%和10重量%之間，更佳介於97重量%和70重量%及尤其是介於97體積%和80體積%之間的基質材料。

所使用的基質材料通常可為根據先前技術中已知用於此目的之任何材料。基質材料的三重態能階較佳高於發光體的三重態能階。

用於本發明化合物之適當基質材料為酮、氧化膦、亞砷和砷(例如根據WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680)、三芳基胺、咔唑衍生物(例如，CBP(N,N-雙咔唑基聯苯)、間-CBP或WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851或US 2009/0134784中所揭示之咔唑衍生物)、雙咔唑衍生物、吡啶并咔唑衍生物(例如根據WO 2007/063754或WO 2008/056746)、茚并咔唑衍生物(例如根據WO 2010/136109或WO 2011/000455)、氮雜咔唑(例如根據EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160)、雙極性基質材料(例如根據WO

2007/137725)、矽烷(例如根據 WO 2005/111172)、氮硼雜環戊烯(azaborole)或硼酸酯(例如根據 WO 2006/117052)、二氮雜矽雜環戊二烯(diazasilole)唑衍生物(例如根據 WO 2010/054729)、二氮磷雜環戊二烯(diazaphosphole)衍生物(例如根據 WO 2010/054730)、三吡衍生物(例如根據 WO 2010/015306、WO 2007/063754或 WO 2008/056746)、鋅錯合物(例如根據 EP 652273或 WO 2009/062578)、二苯并呋喃衍生物(例如，根據 WO 2009/148015或 WO 2015/169412)、或橋聯吡唑衍生物(例如，根據 US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107或 WO 2011/088877)。用於溶液處理的 OLED 之適當基質材料亦可為聚合物，例如根據 WO 2012/008550或 WO 2012/048778、寡聚物或樹枝狀聚合物，例如根據 Journal of Luminescence, 183(2017), 150-158。

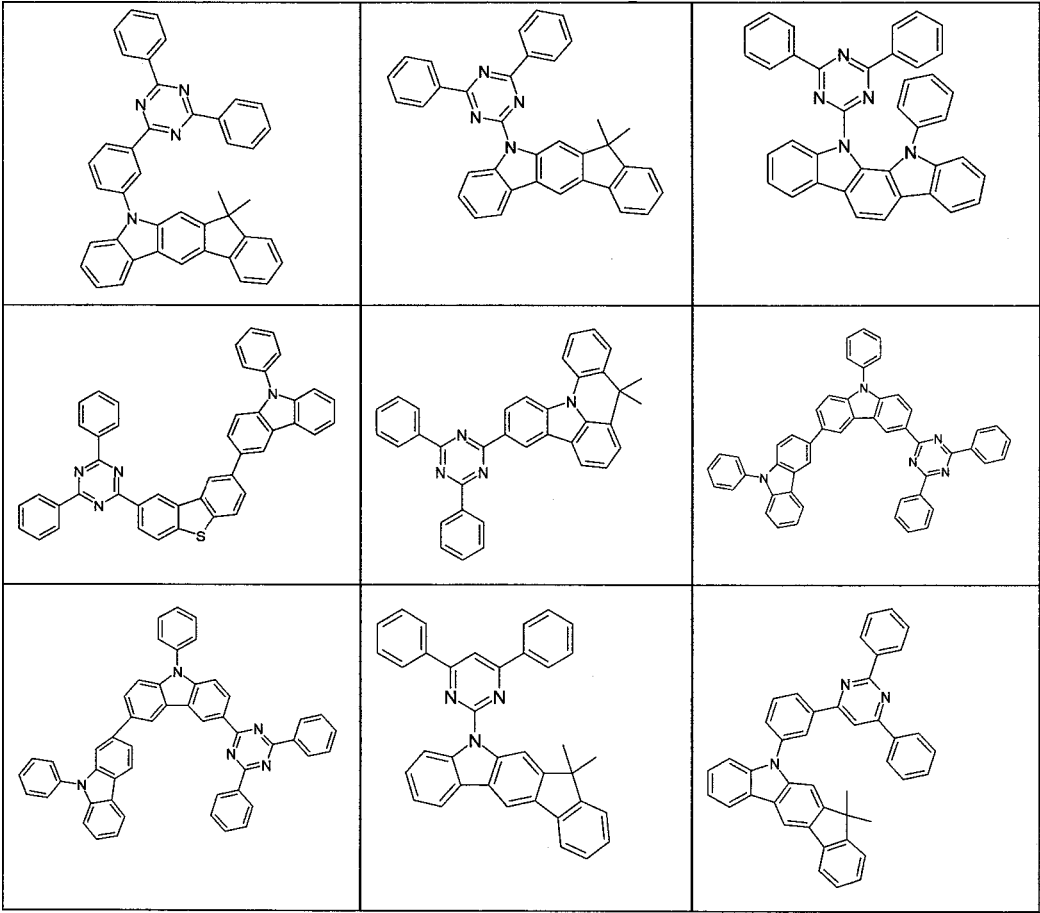
較佳亦為使用呈混合物之多種不同基質材料，尤其是至少一種電子傳導基質材料及至少一種電洞傳導基質材料。較佳組合為(例如)使用芳族酮、三吡衍生物或膦氧化物衍生物與三芳基胺衍生物或吡唑衍生物作為用於根據本發明之金屬錯合物的混合基質。

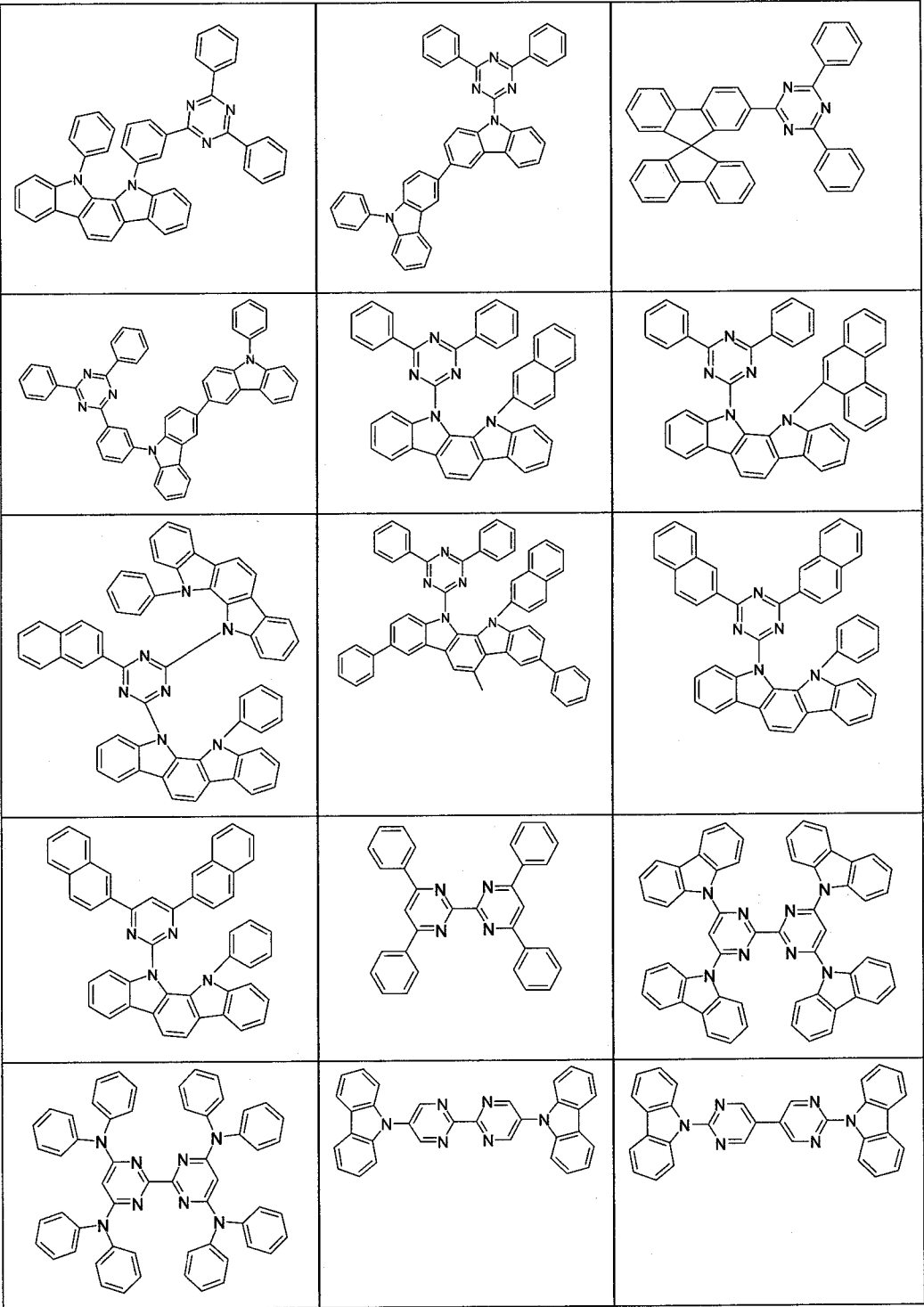
較佳者同樣為使用電荷傳輸基質材料和沒有顯著涉及(如果有的話)電荷傳輸之電惰性基質材料(稱為“寬帶隙主體”)的混合物，如例如 WO 2010/108579或 WO 2016/184540 中所述者。較佳者同樣為使用二種電子傳輸基質材料，例如三吡衍生物和內醯胺衍生物，如例如 WO 2014/094964 中

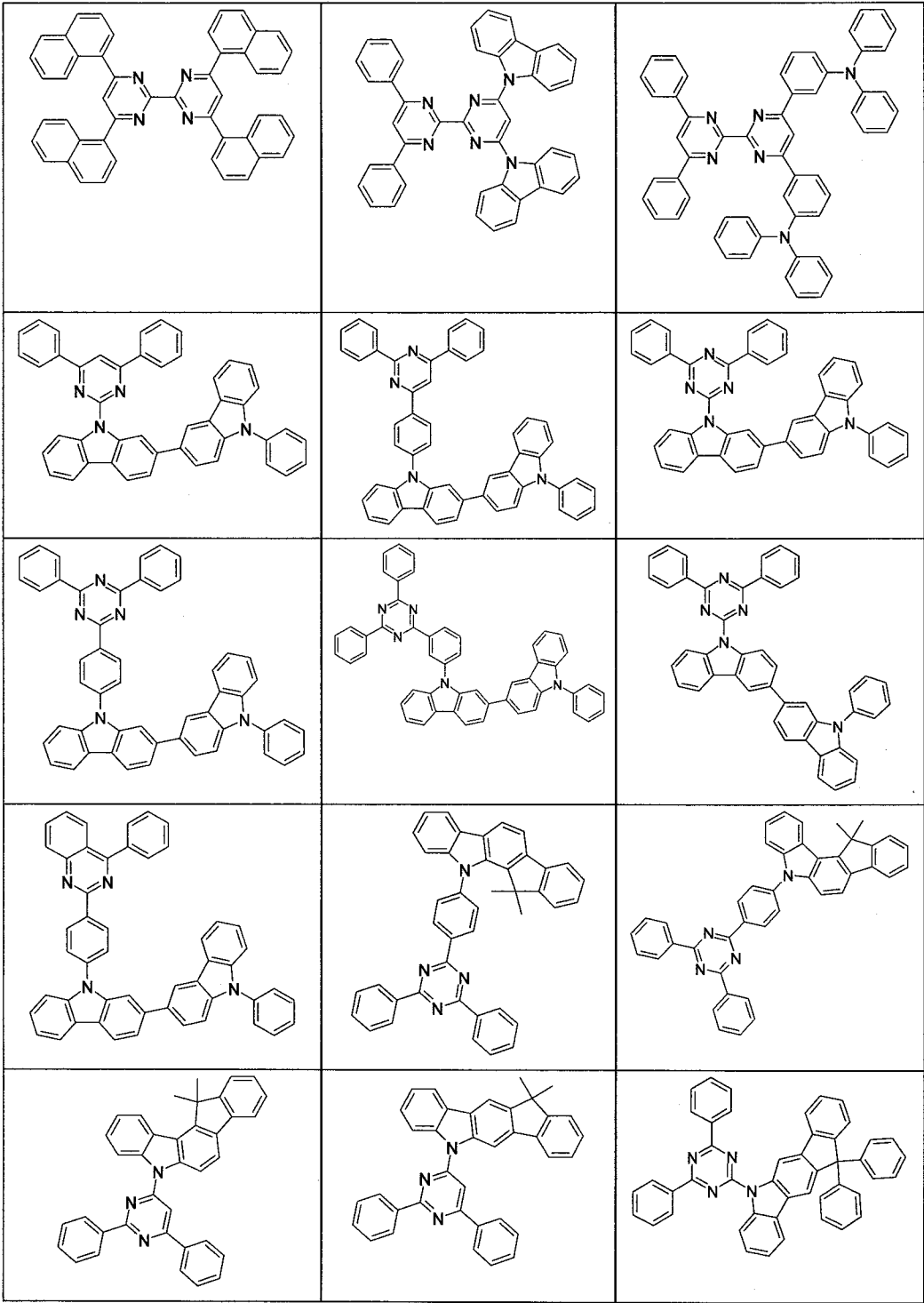
所述者。

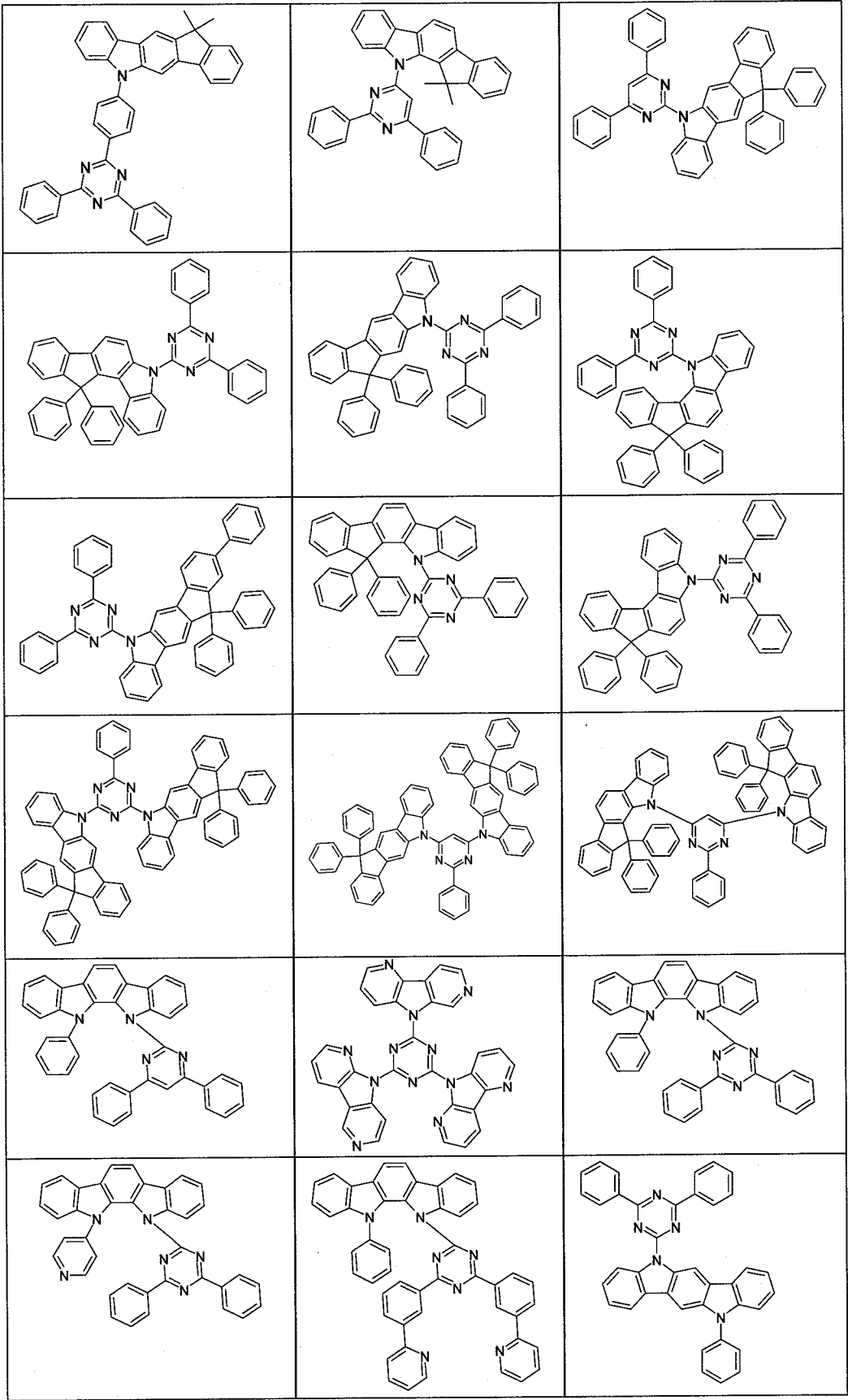
下述為適合作為用於本發明化合物之基質材料的化合物之實例。

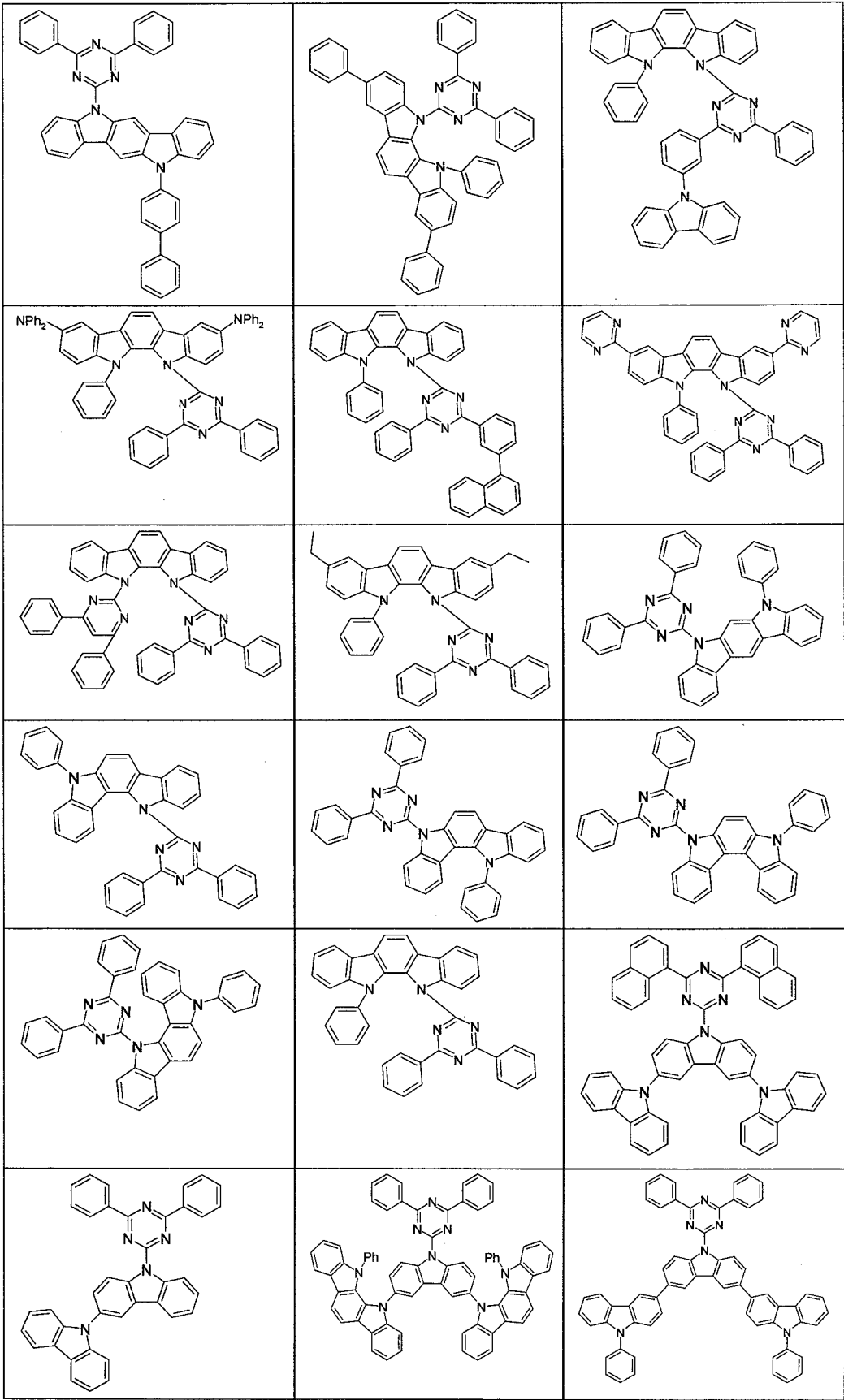
可用作為電子傳輸基質材料之三吡及嘧啶的實例為下列結構：

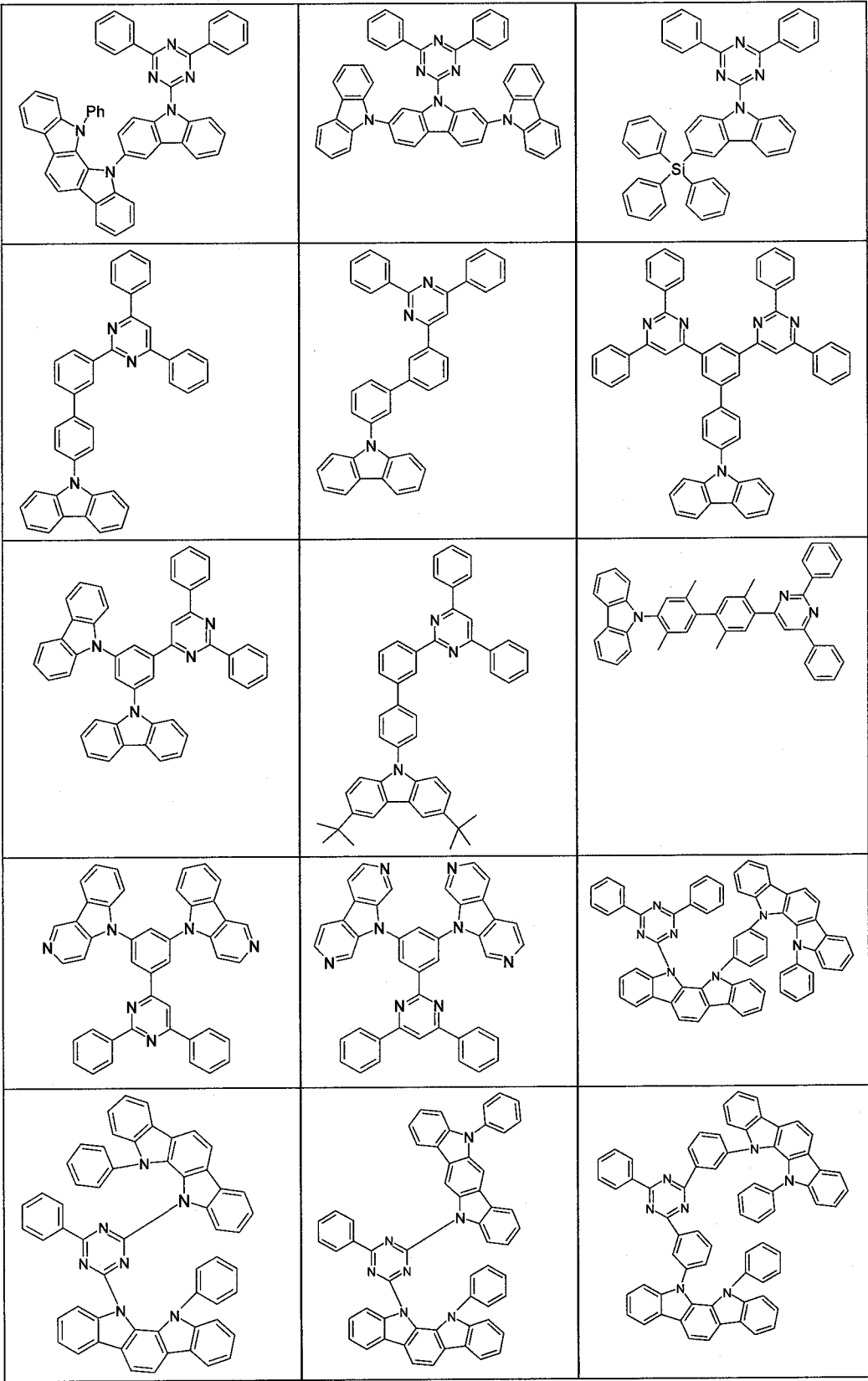


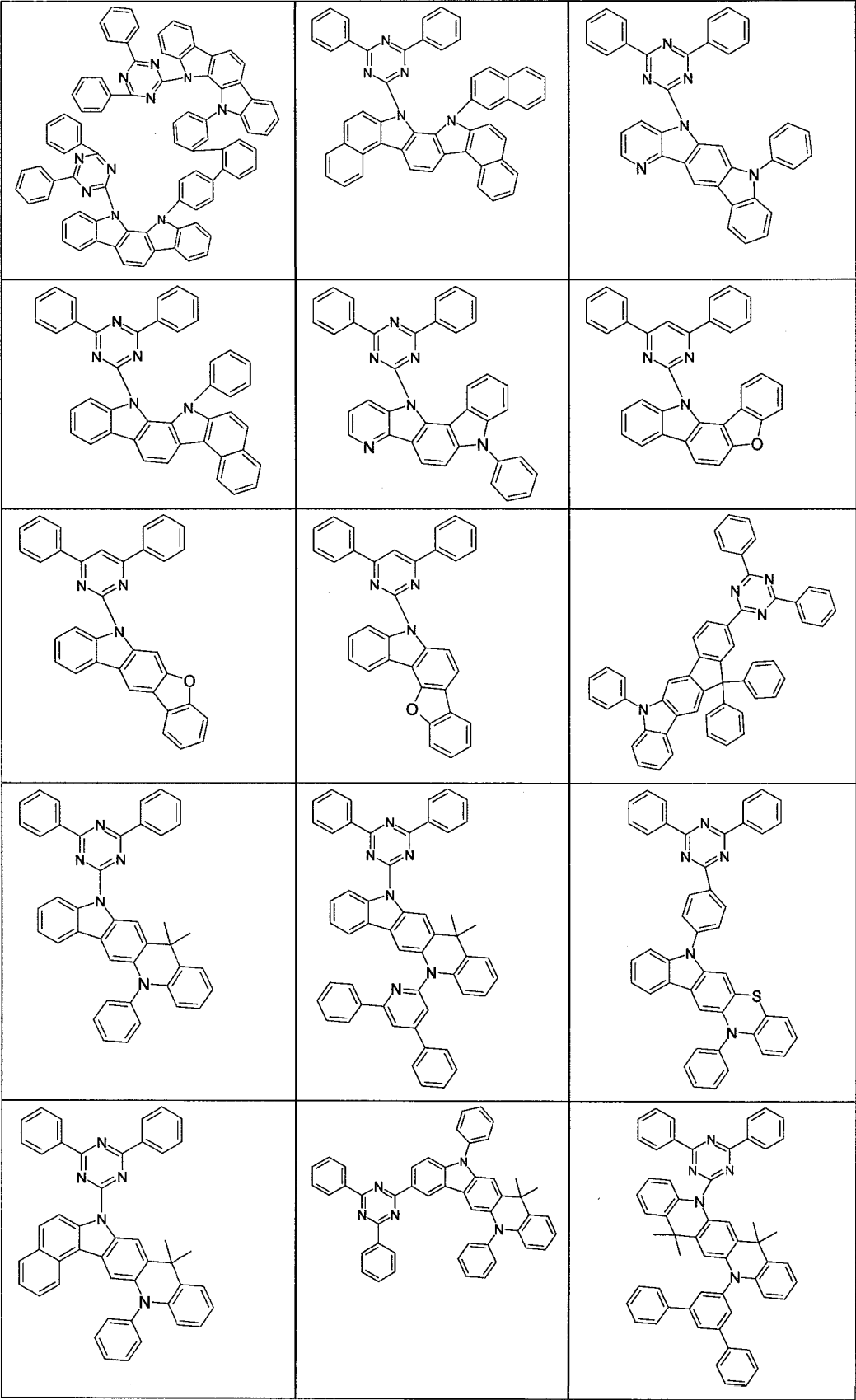


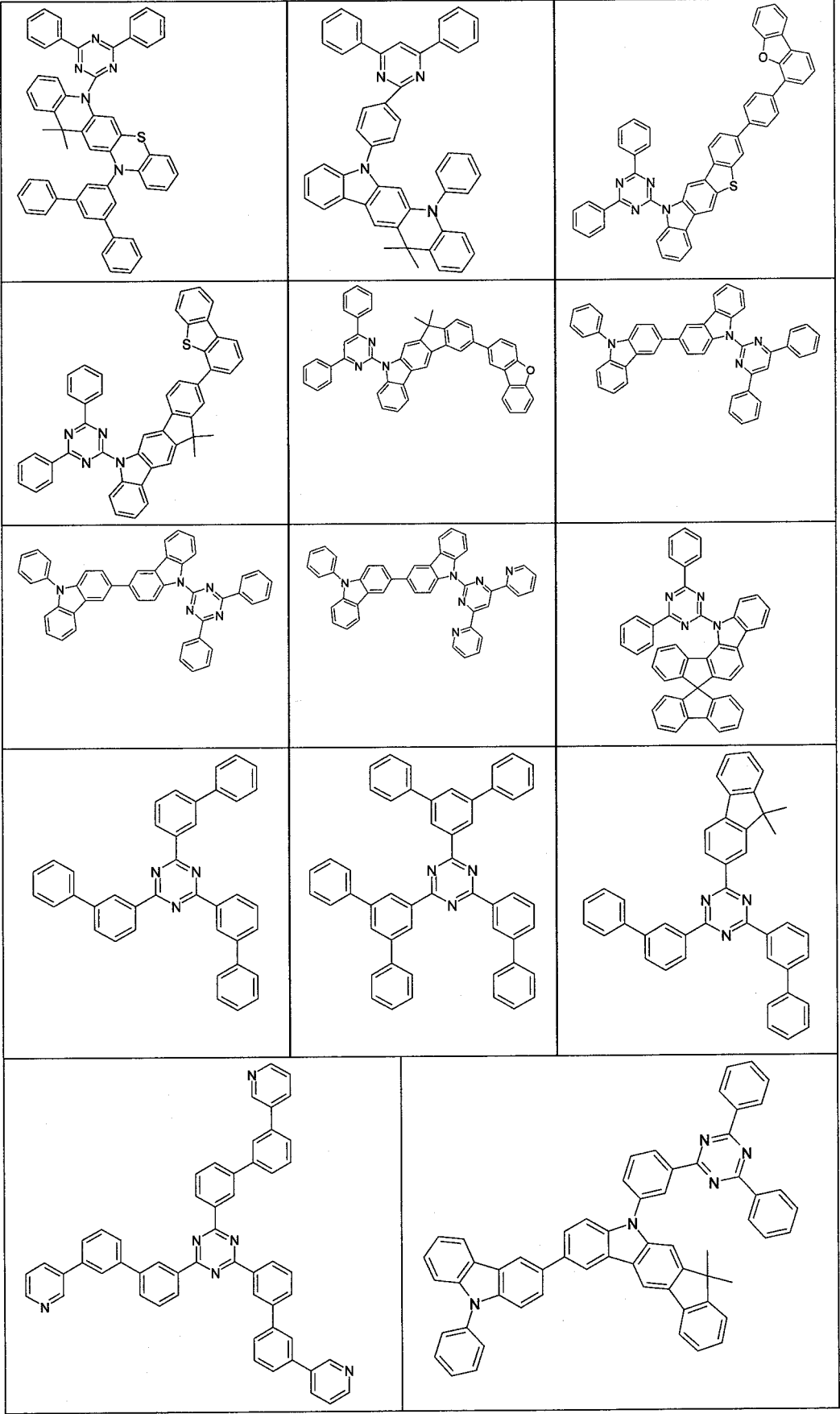


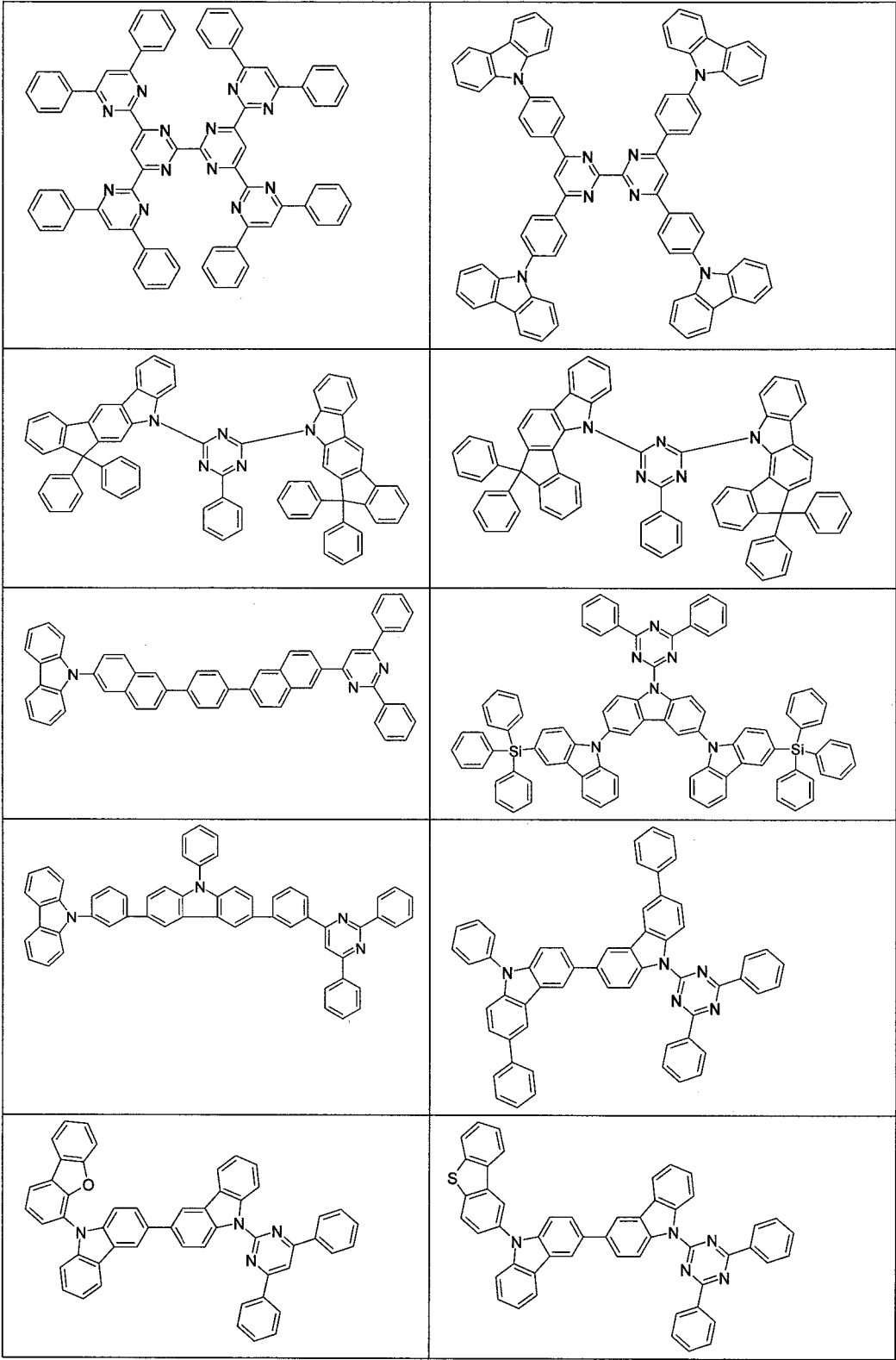


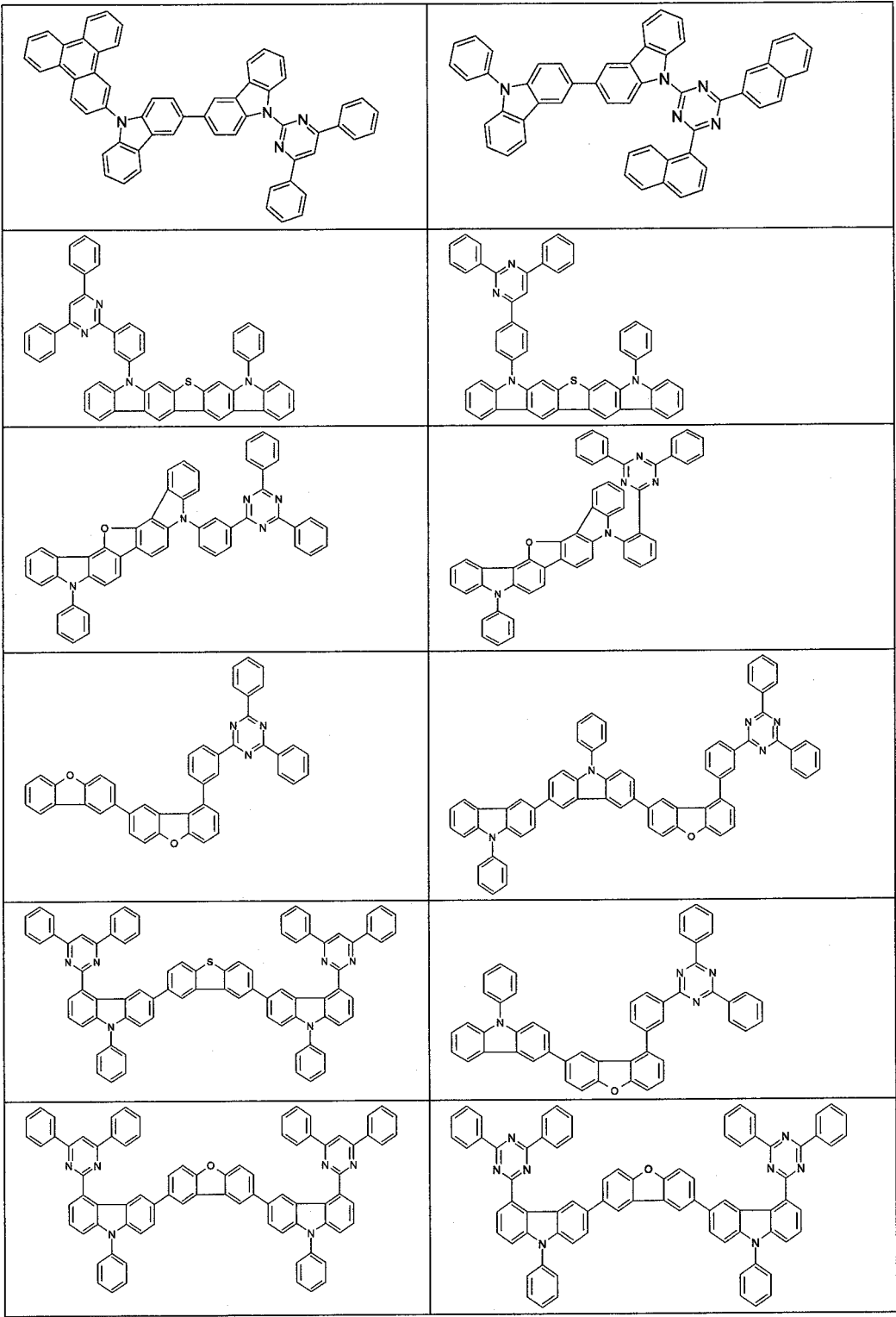


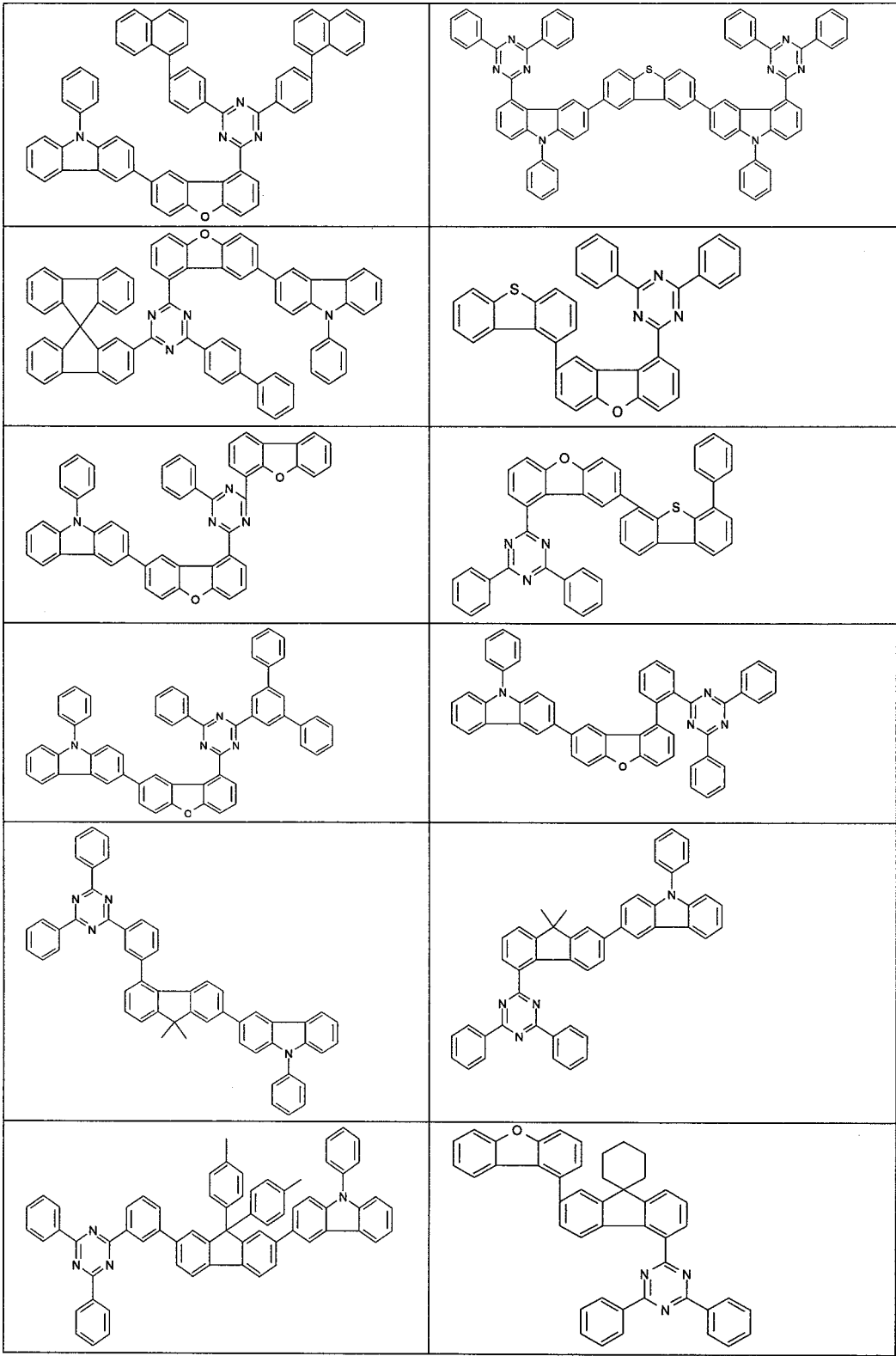


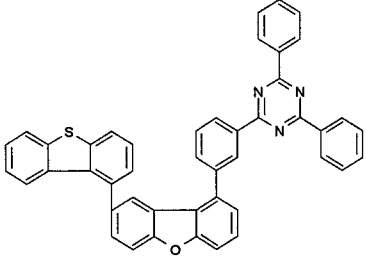
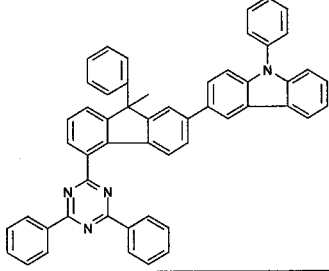
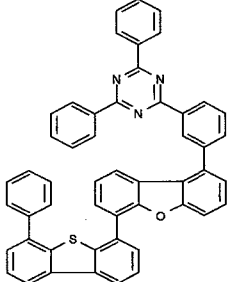
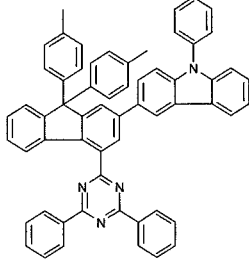
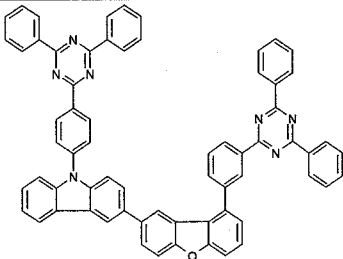
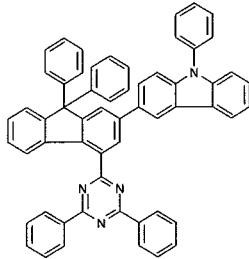
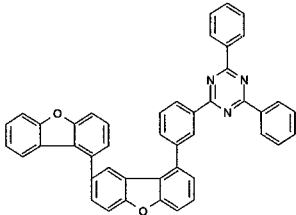
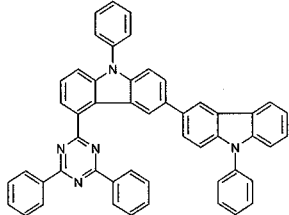
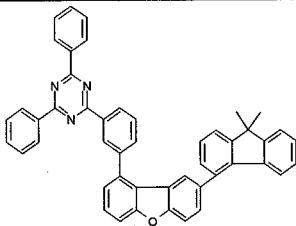
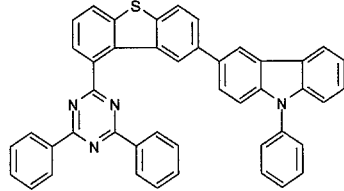
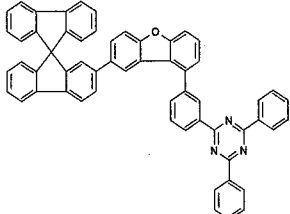
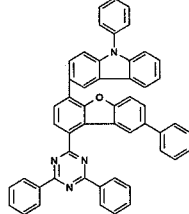


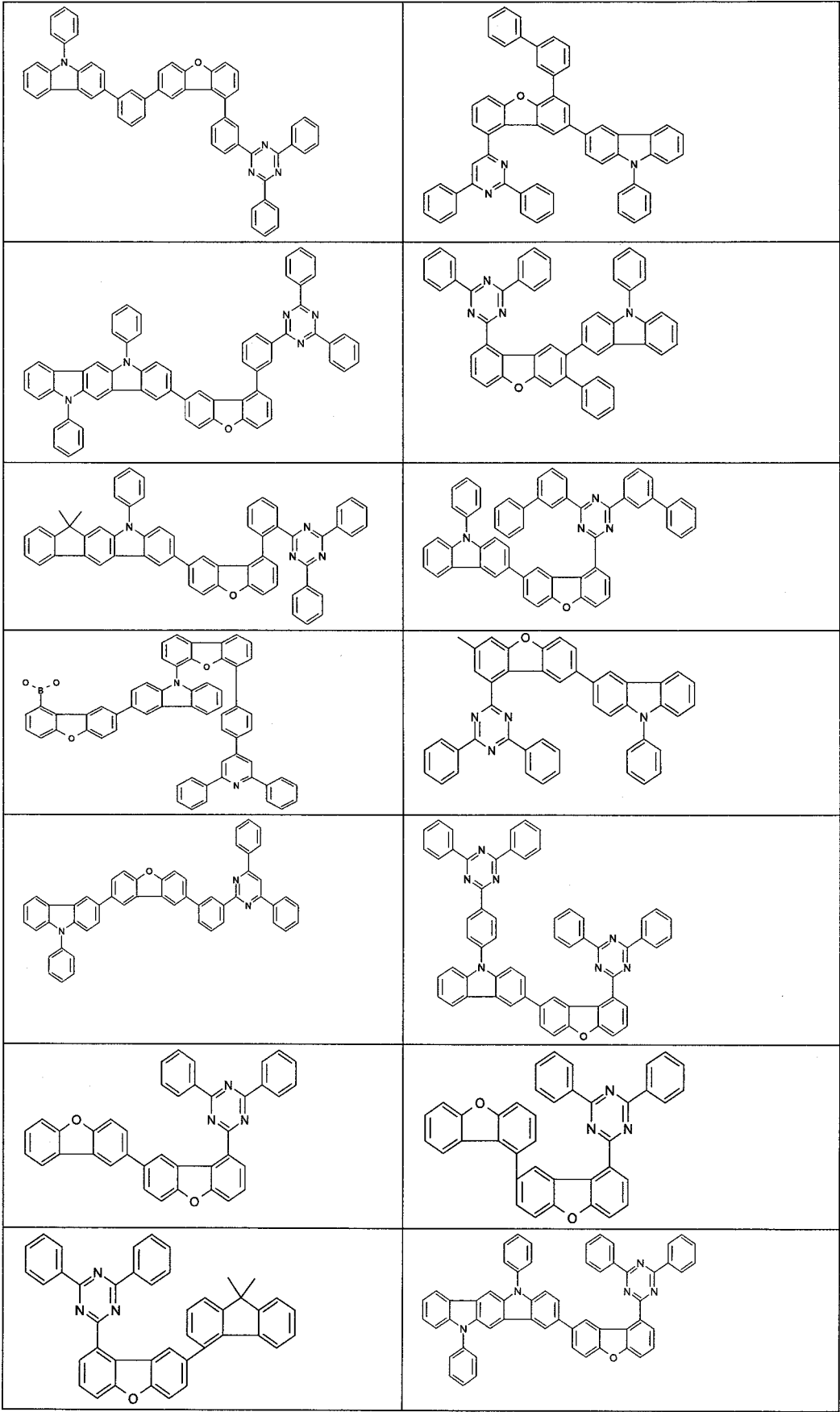


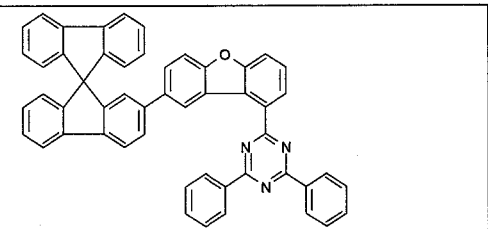
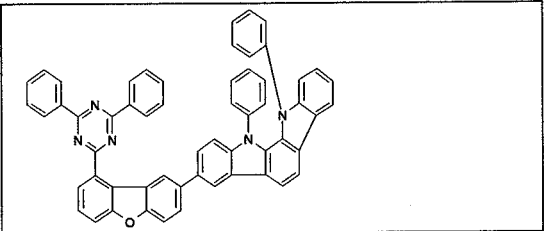
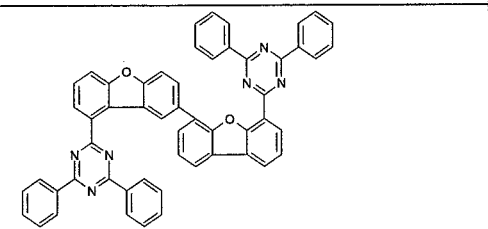
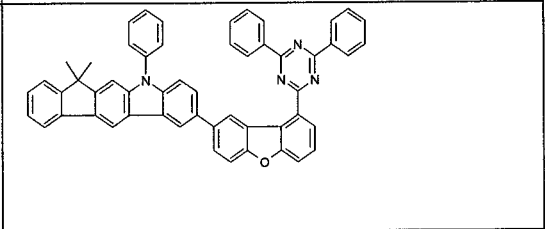
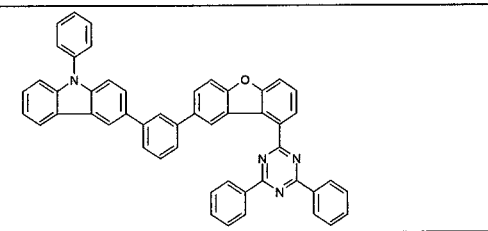
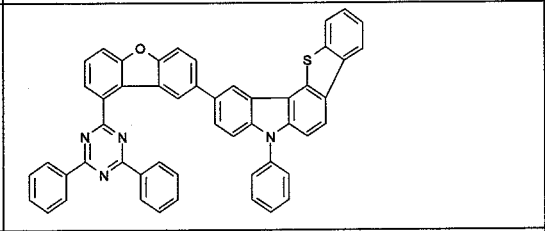
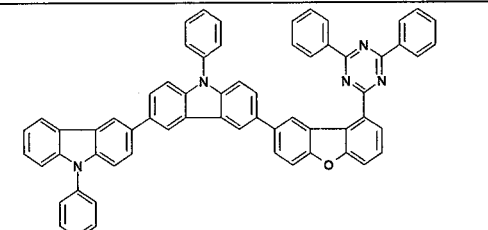
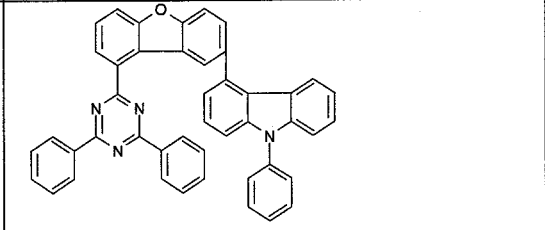
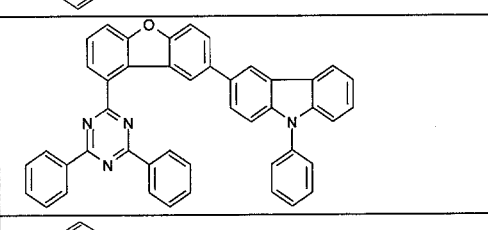
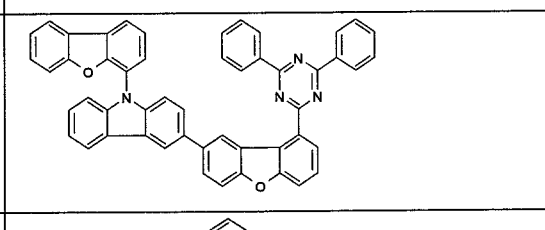
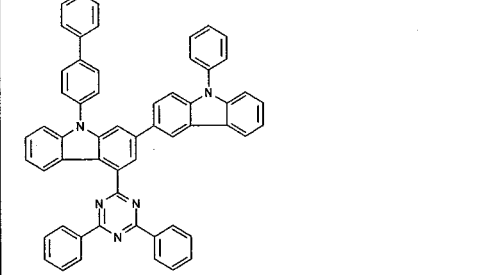
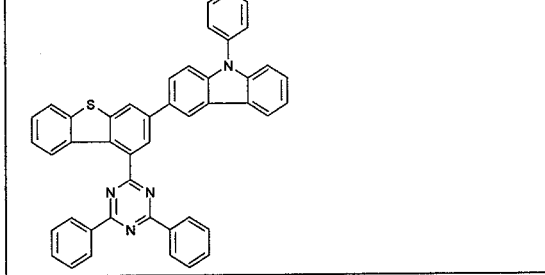
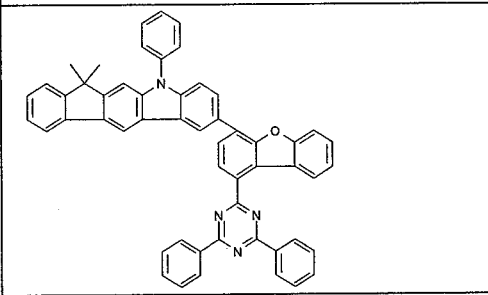
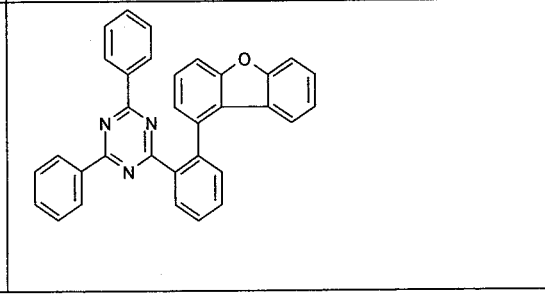


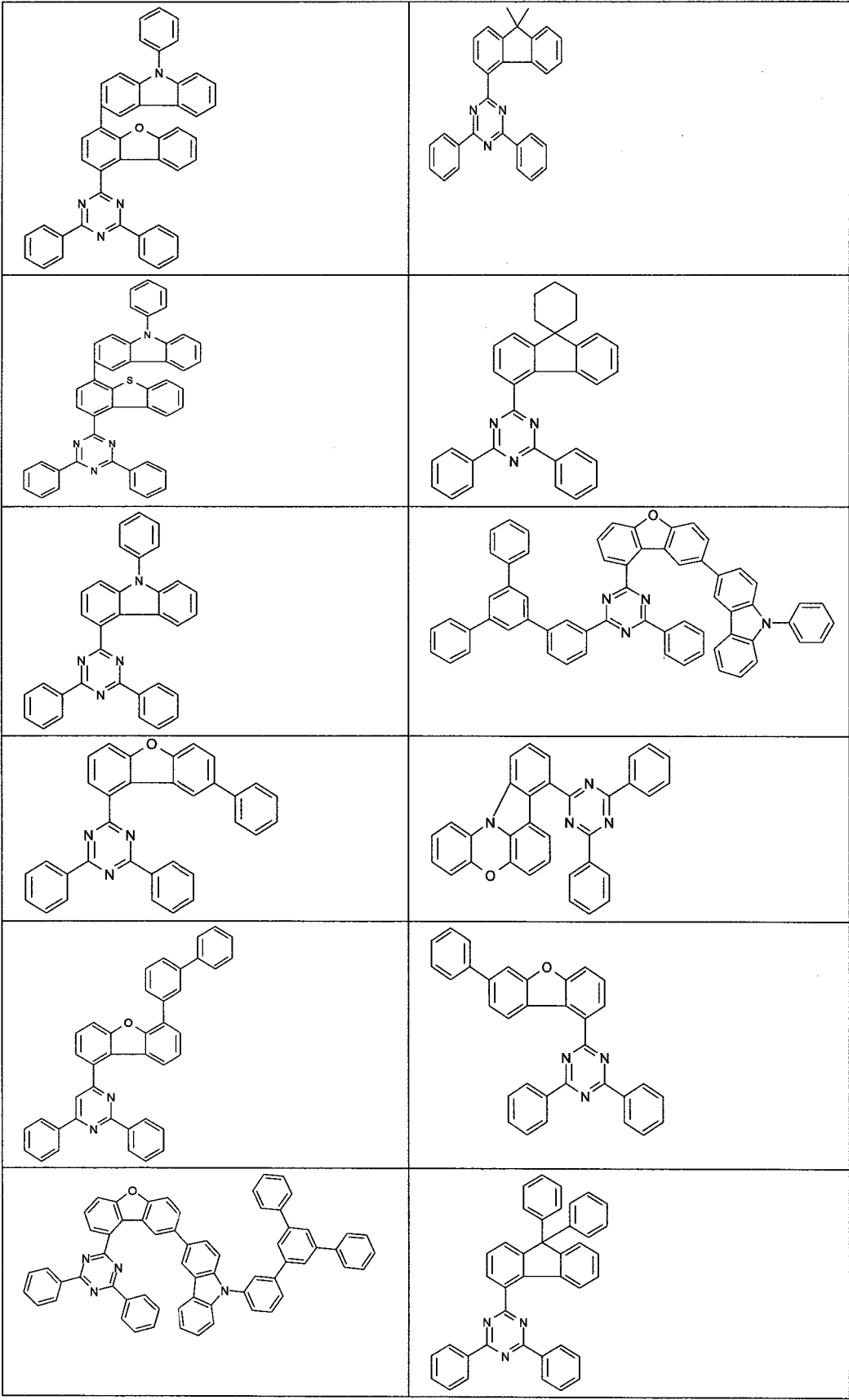




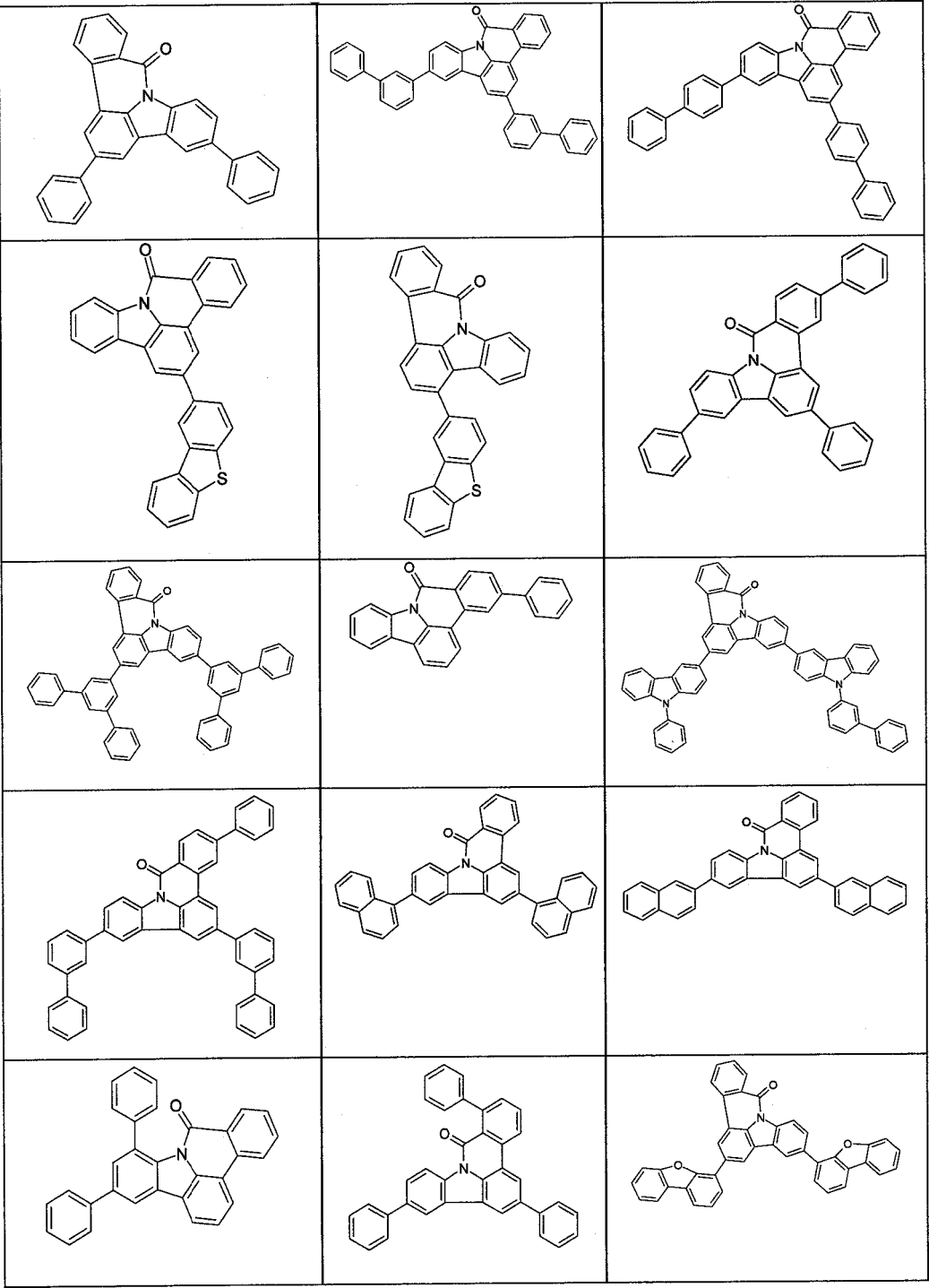


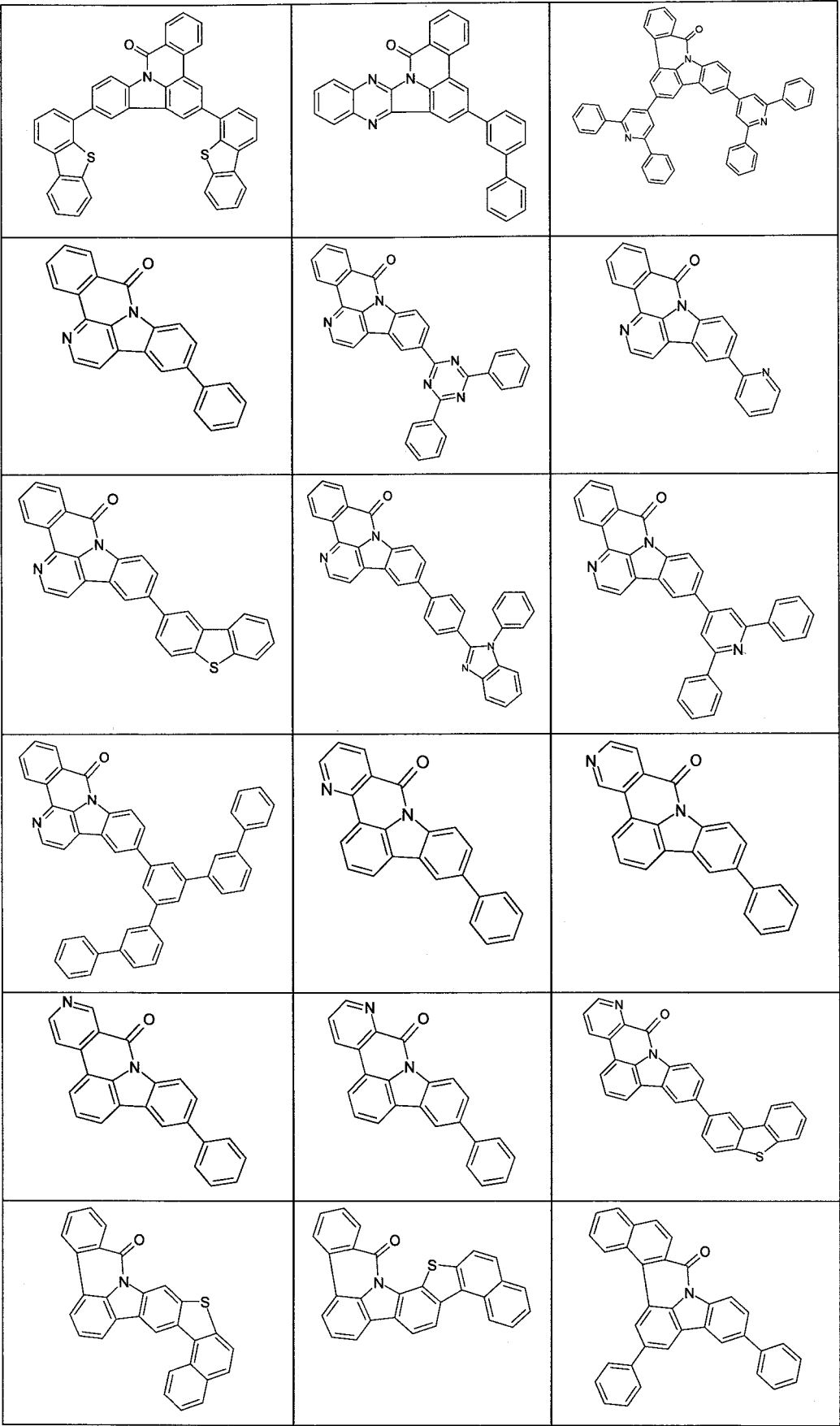
	
	
	
	
	
	
	

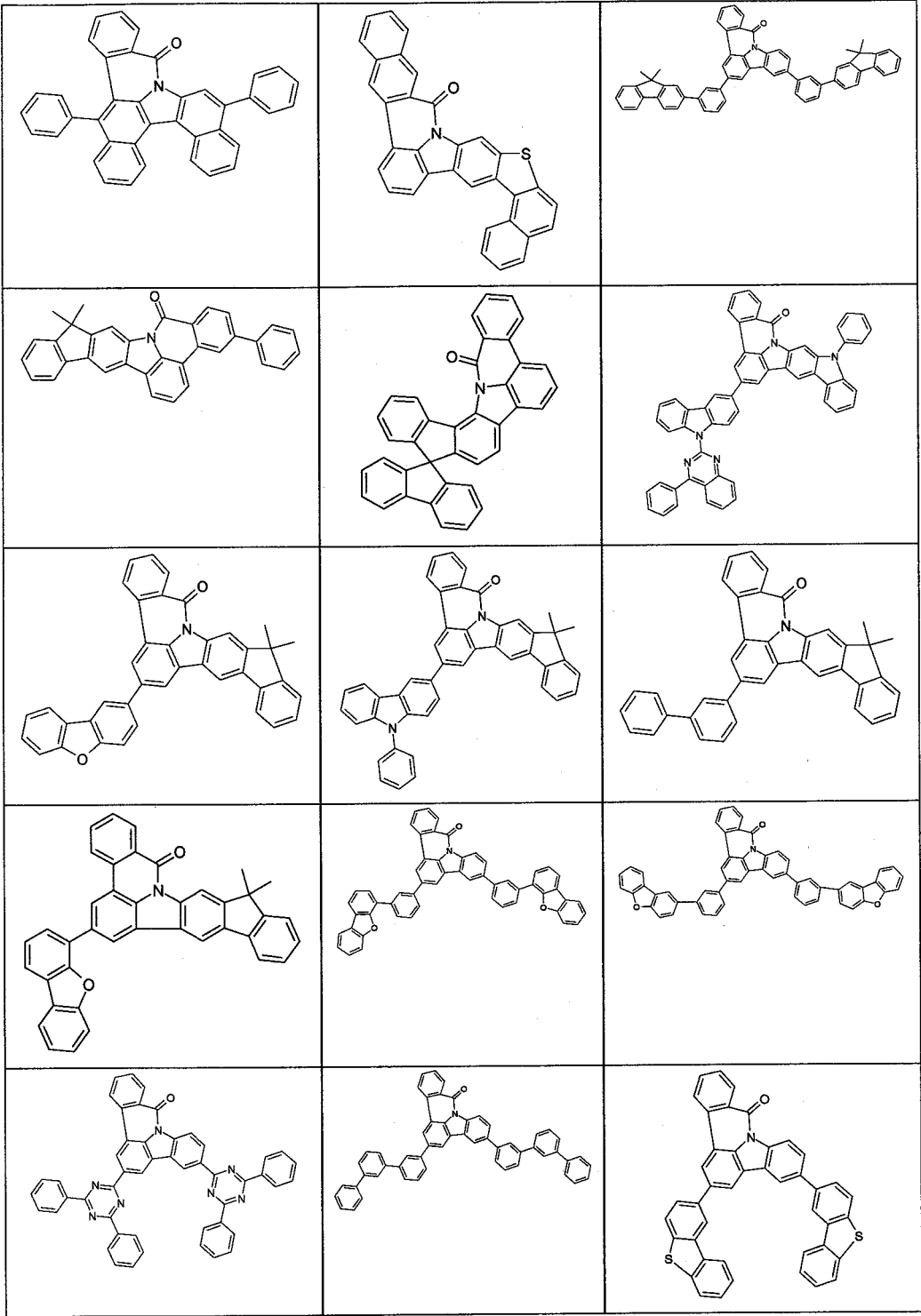


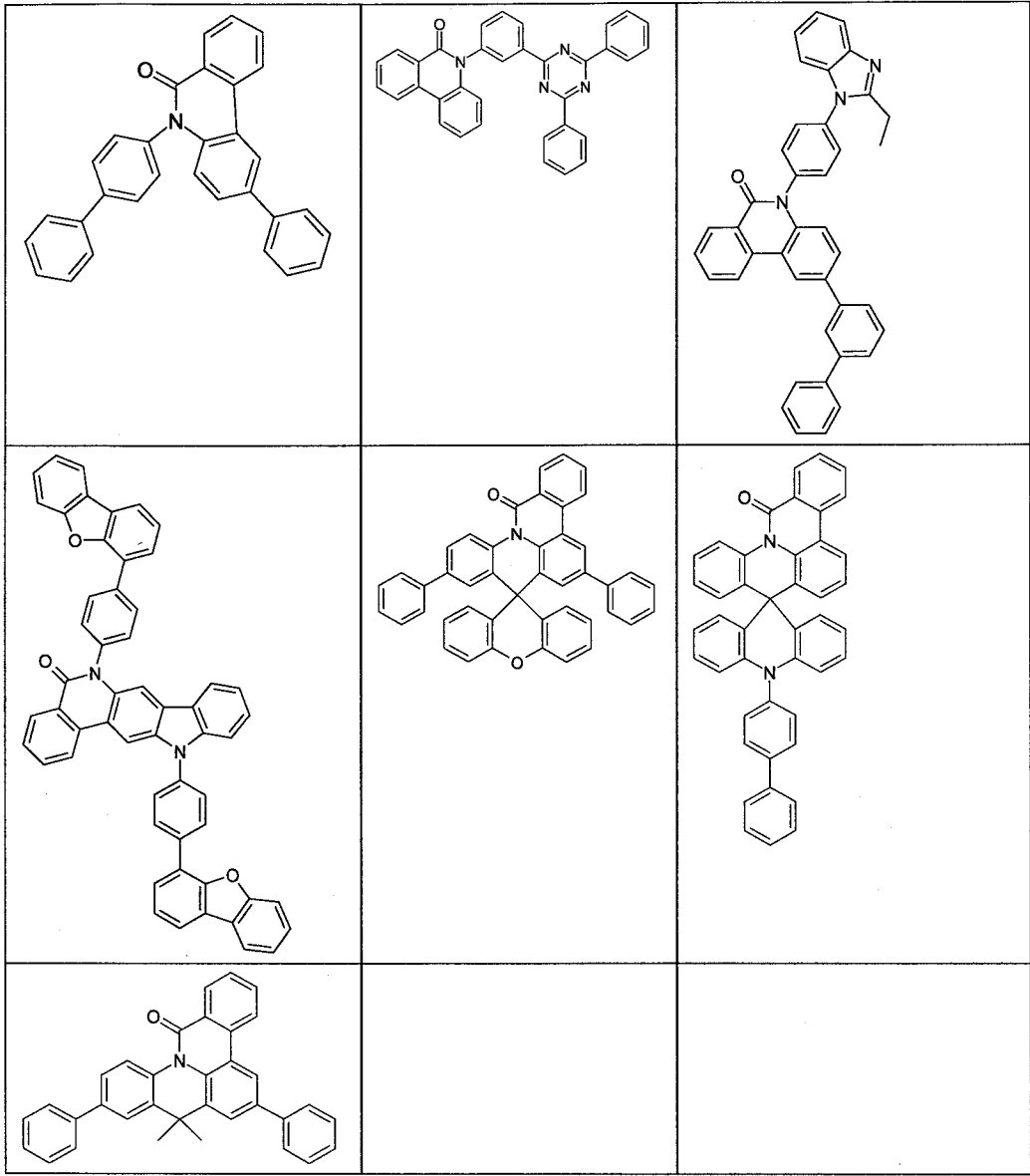
可用作為電子傳輸基質材料之內醯胺的實例為下列結

構：

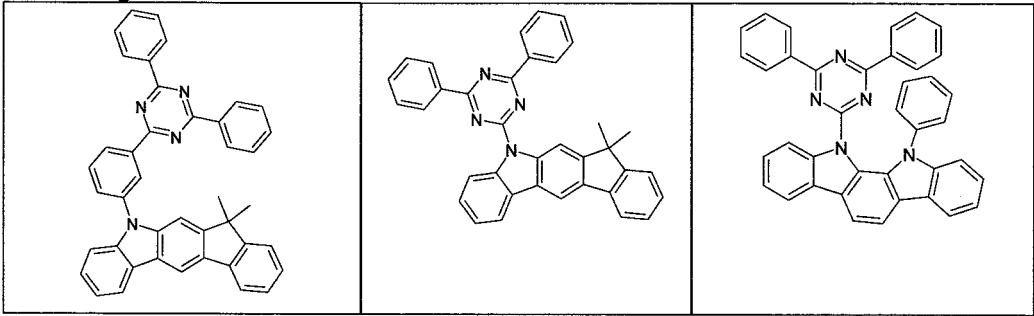


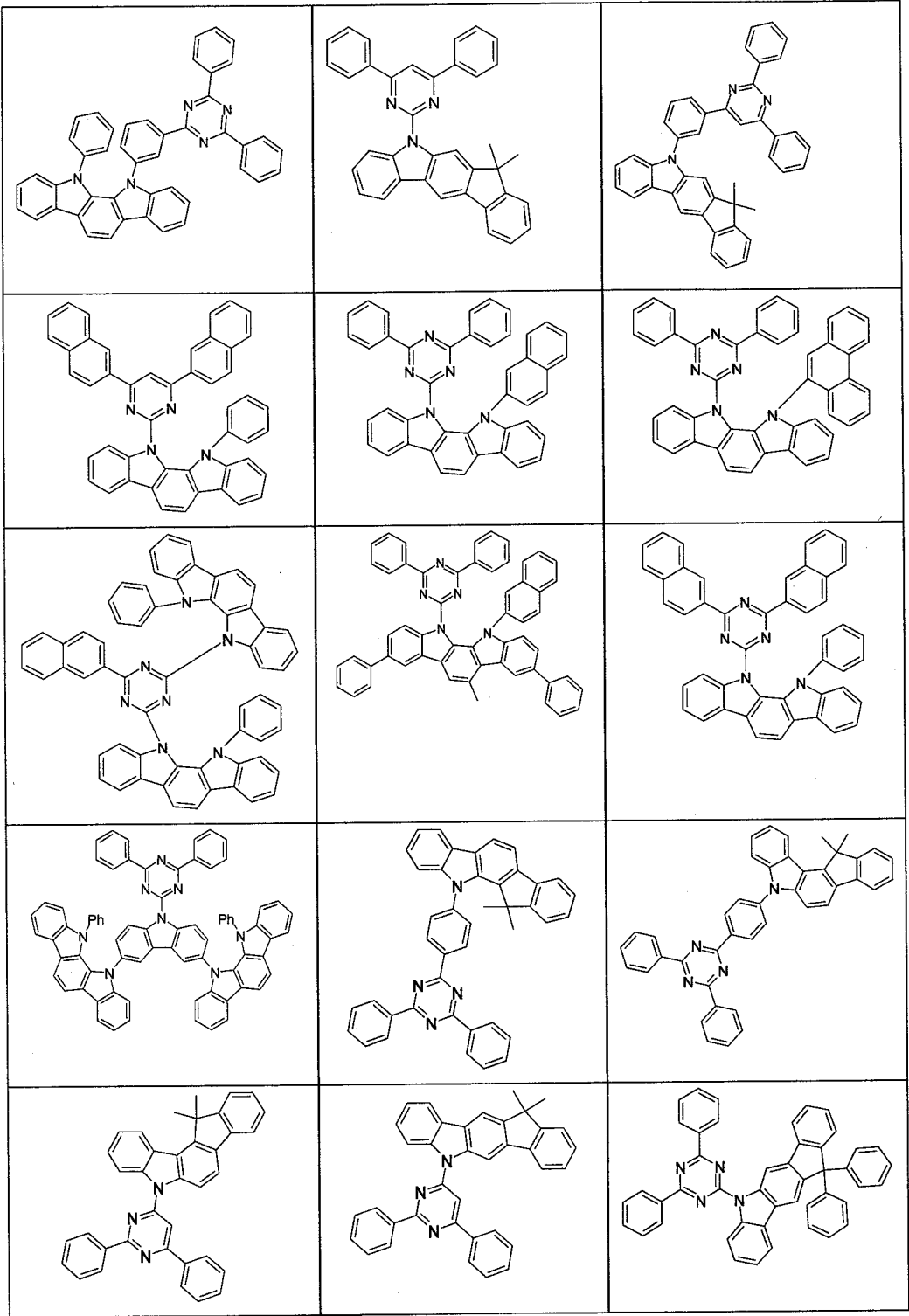


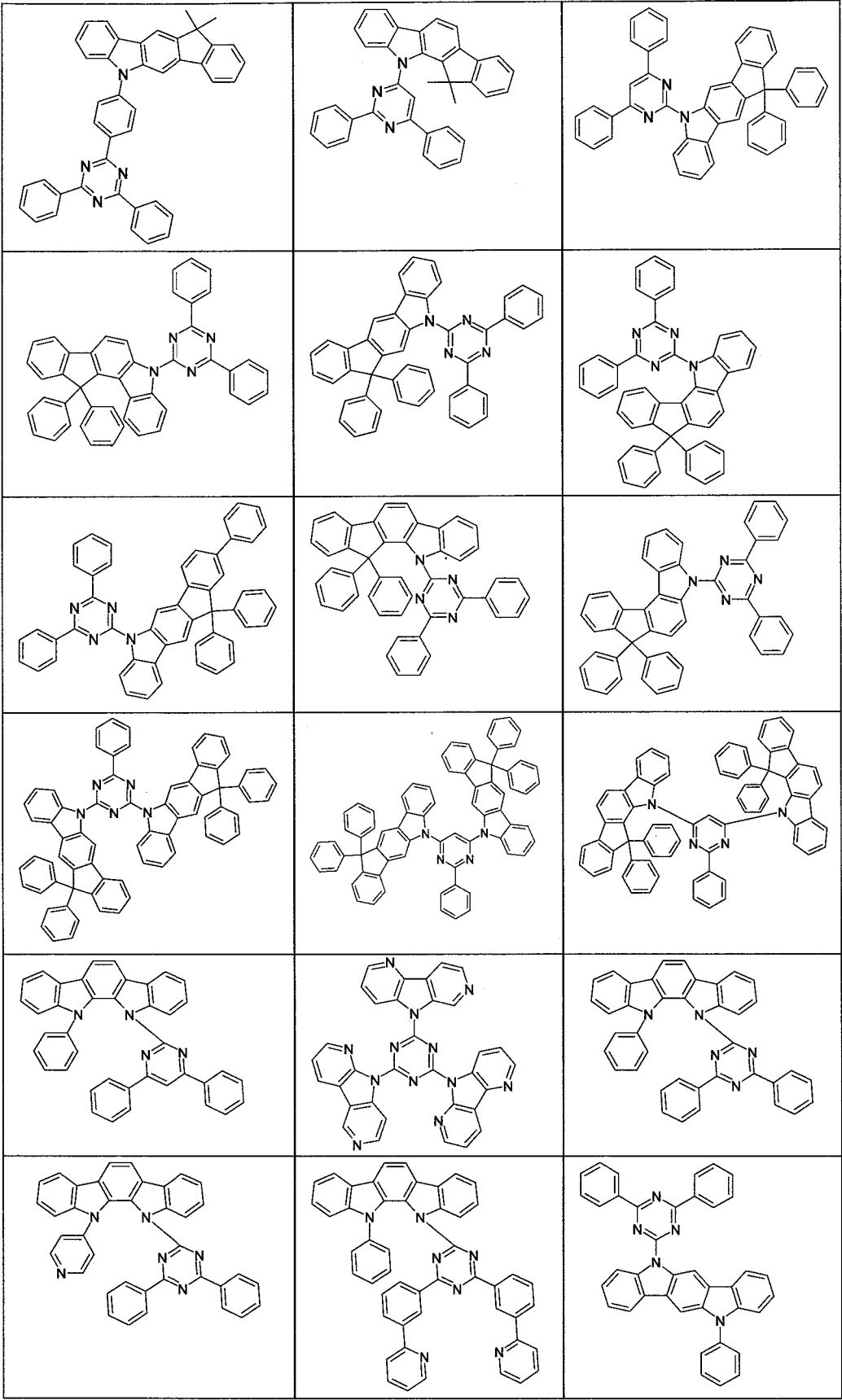


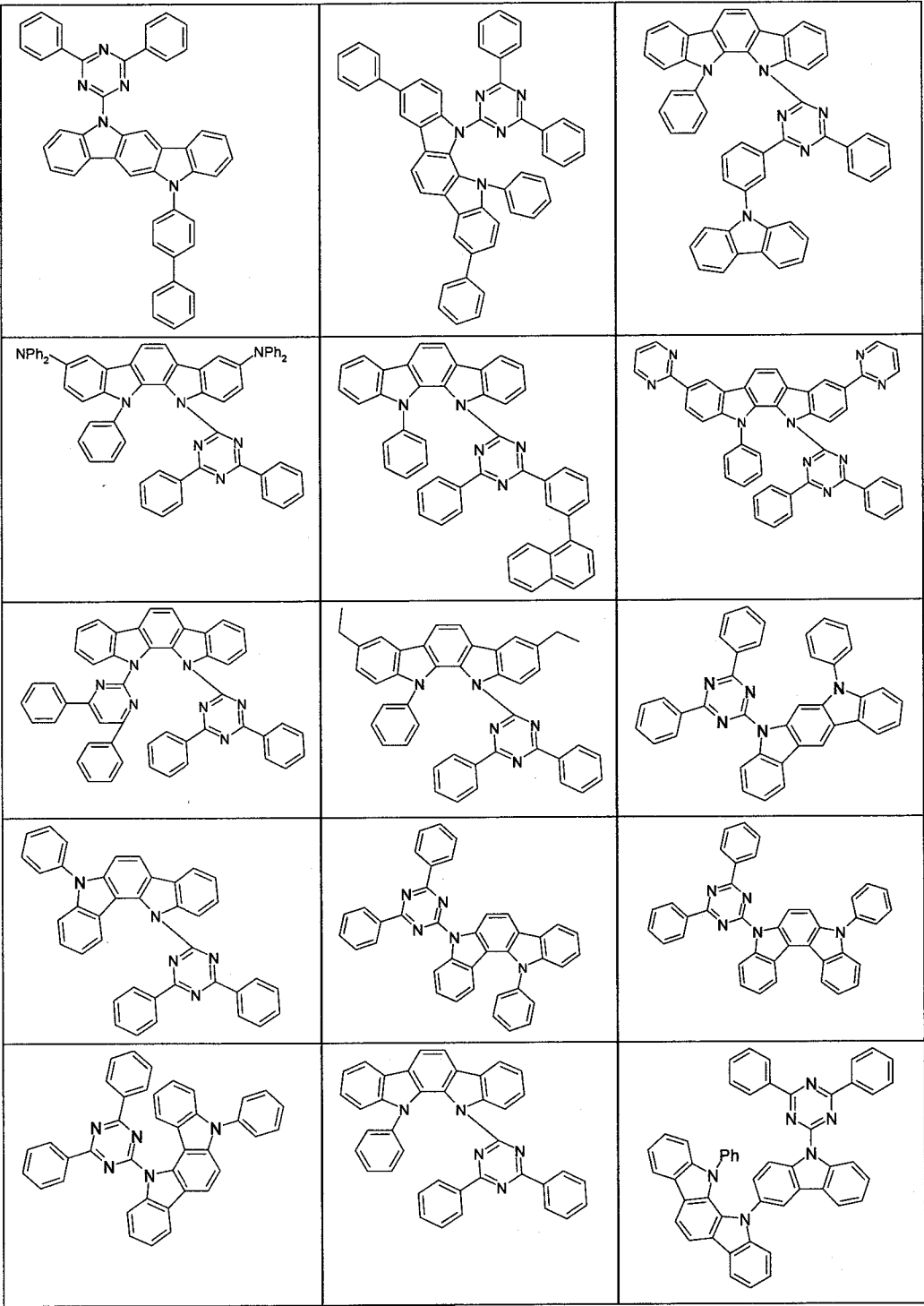


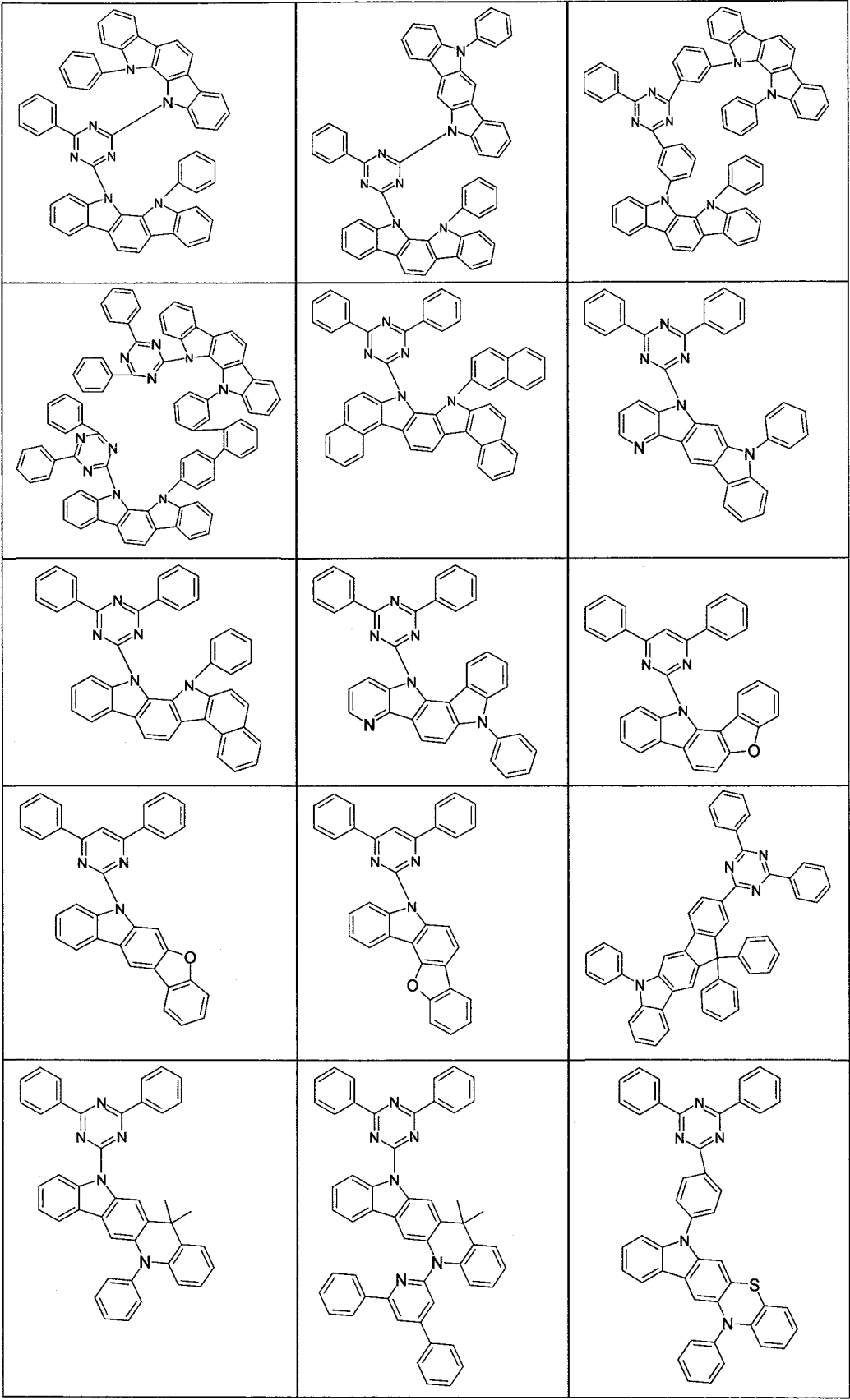
根據取代模式可用作為電洞-或電子傳輸基質材料之最廣義上的吡啶并-和茚并呋啶衍生物之實例為下列結構：

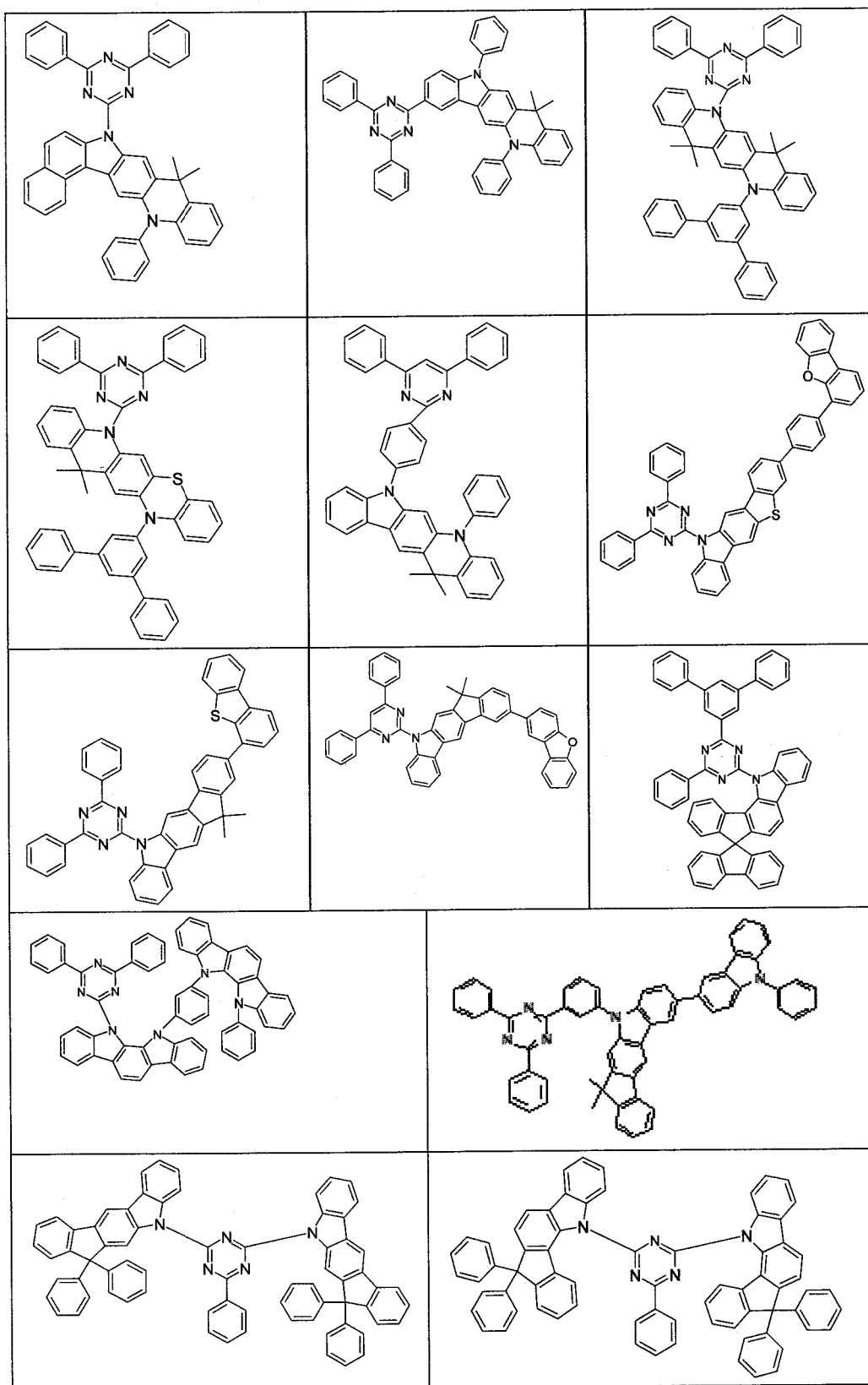


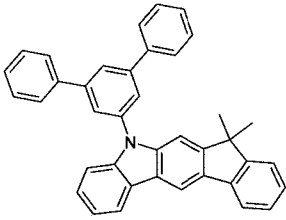
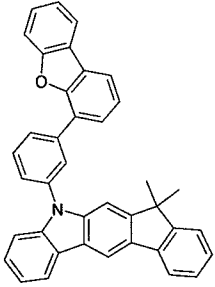
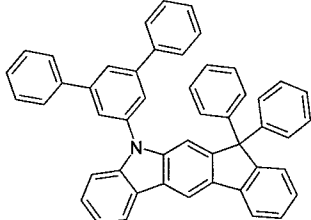
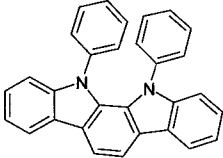
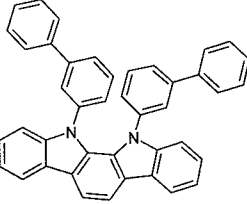
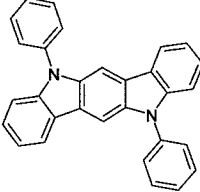
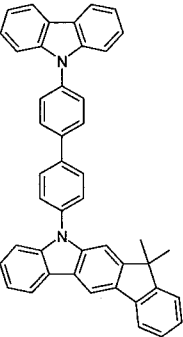
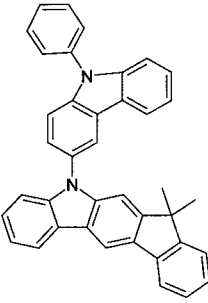
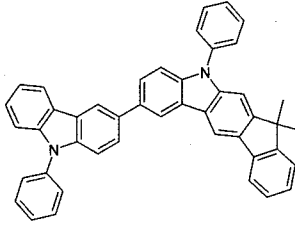
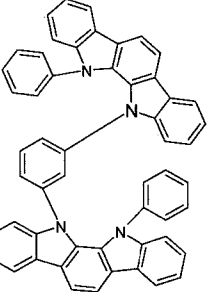
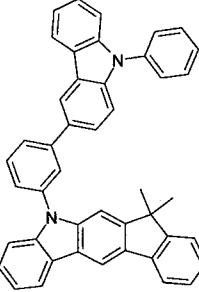
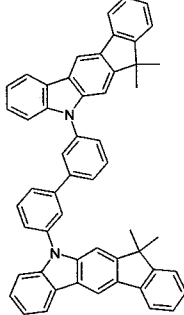
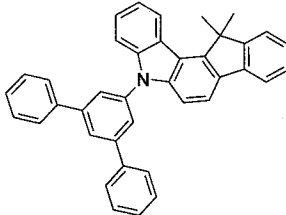
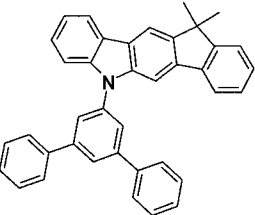
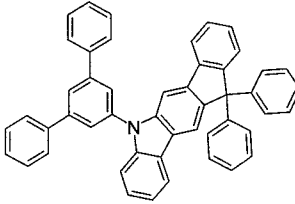
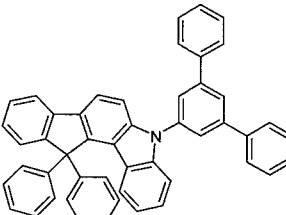
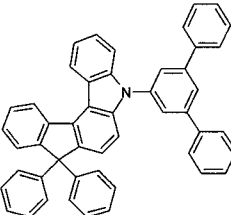
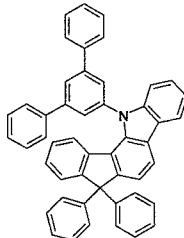


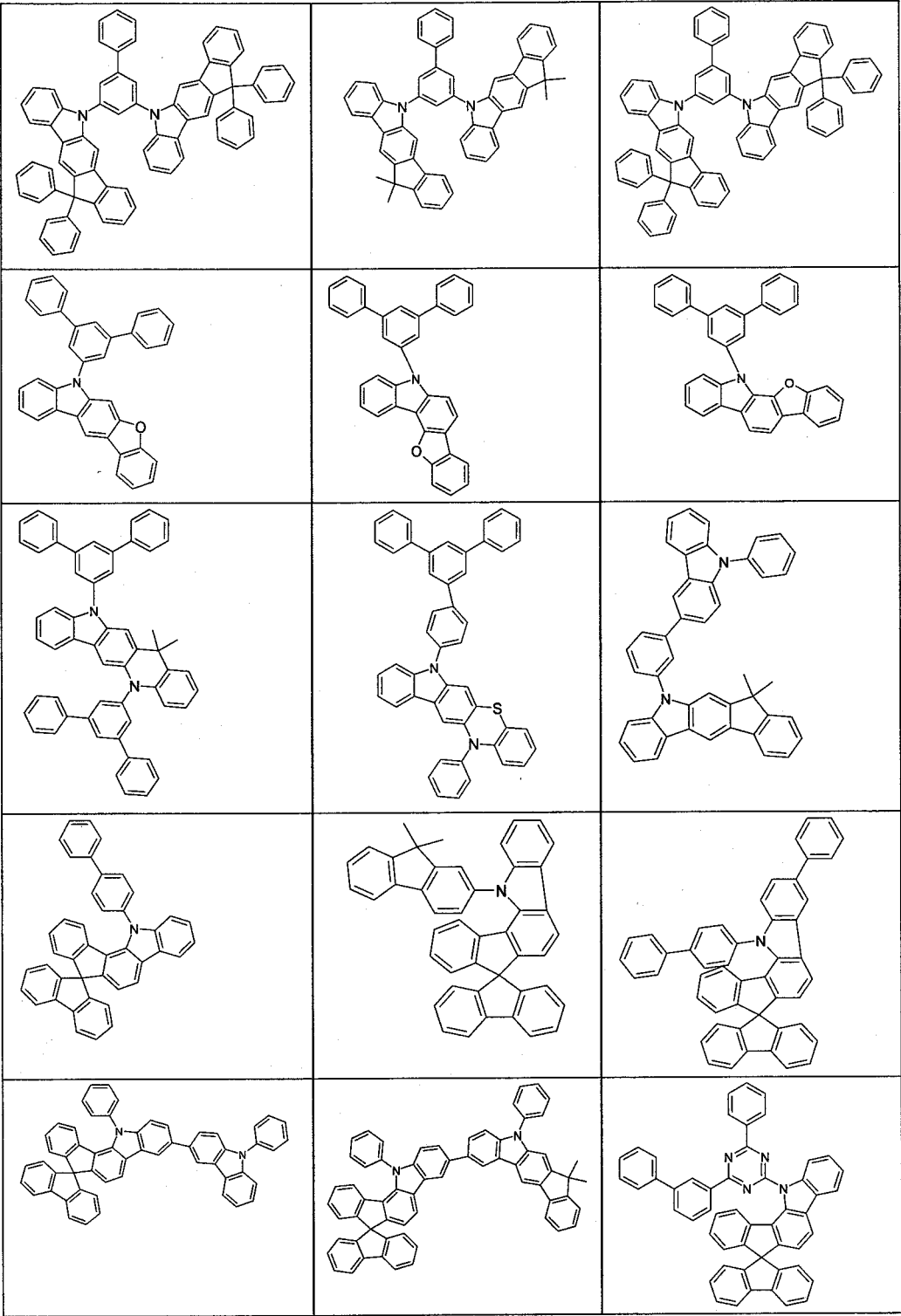




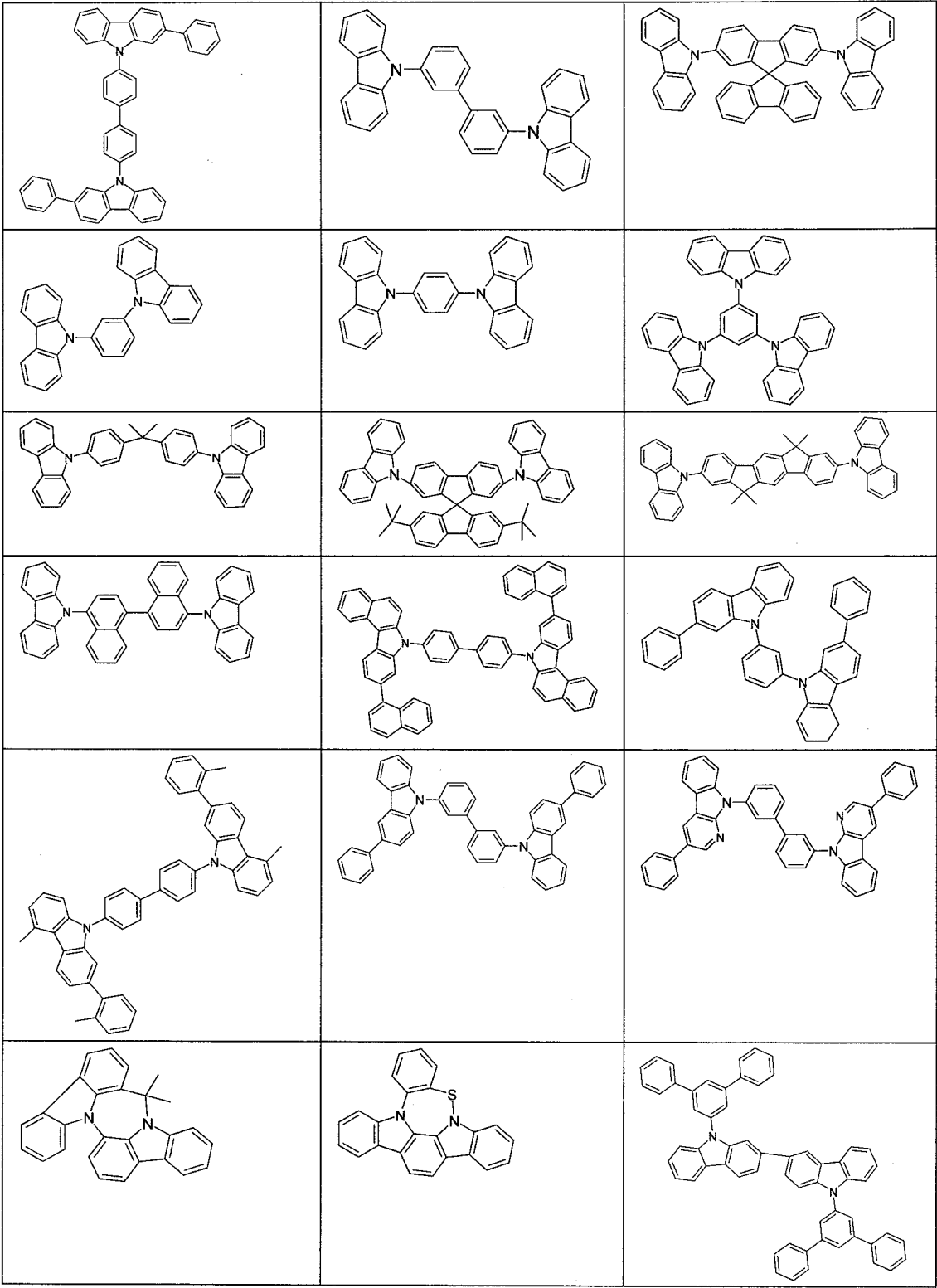


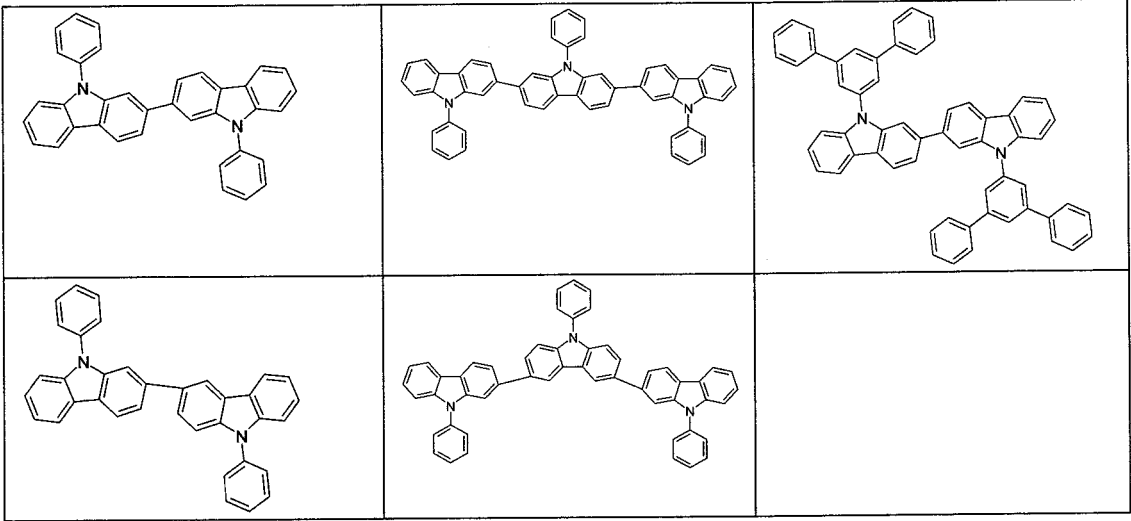


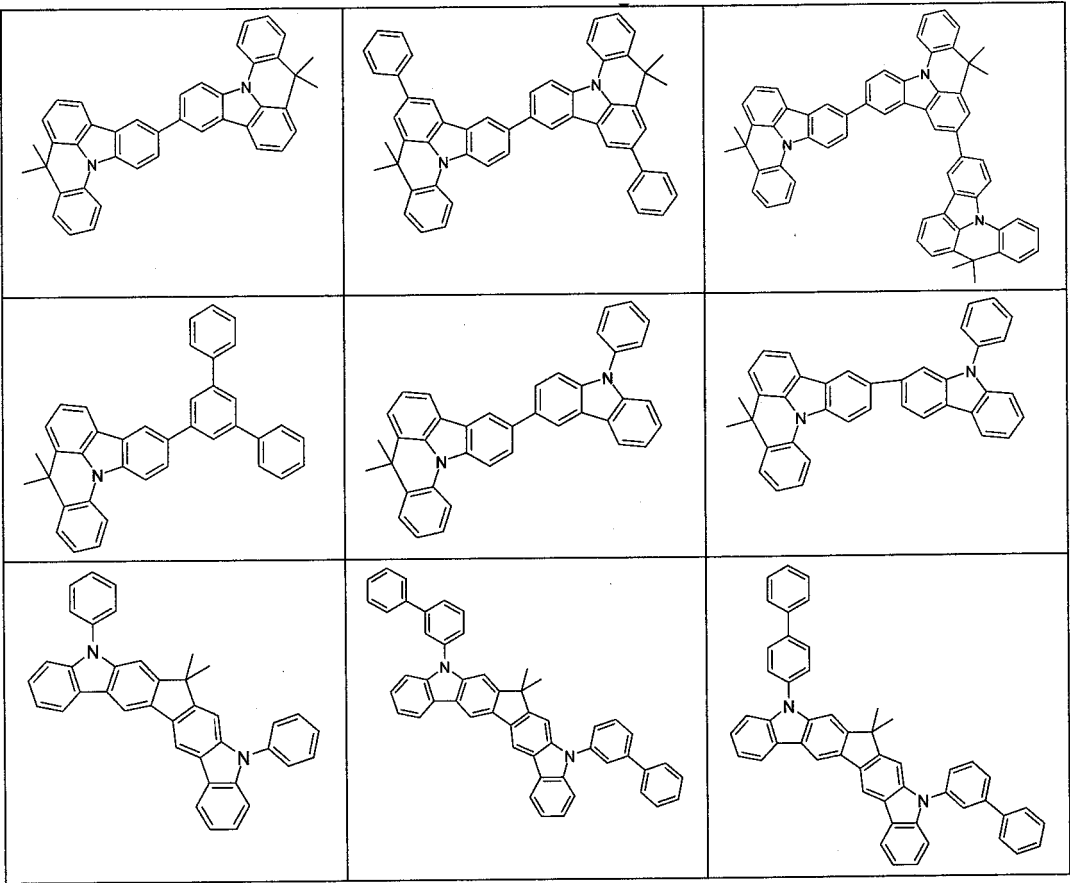


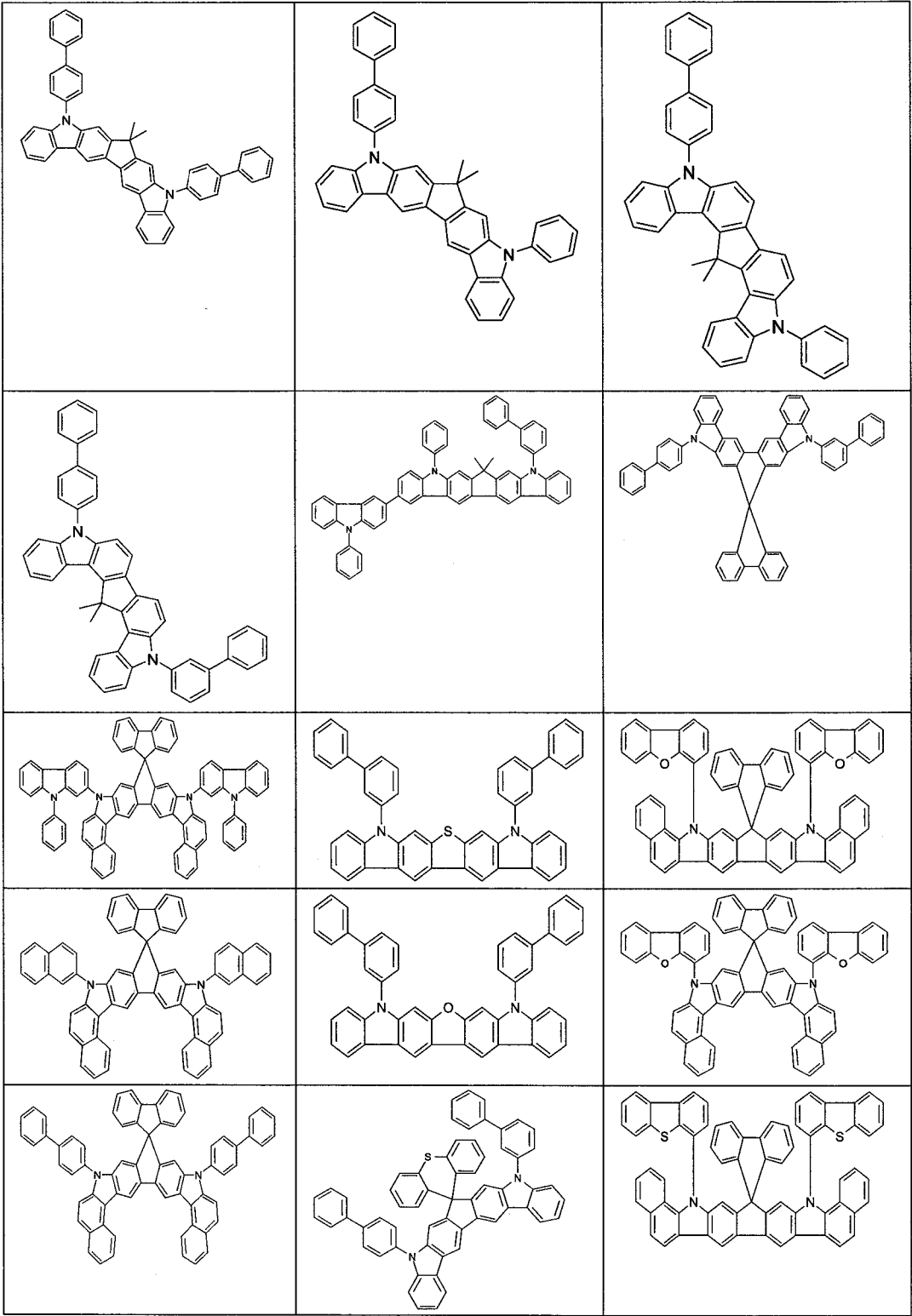
根據取代模式可用作為電洞-或電子傳輸基質材料之
呋啉衍生物的實例為下列結構：

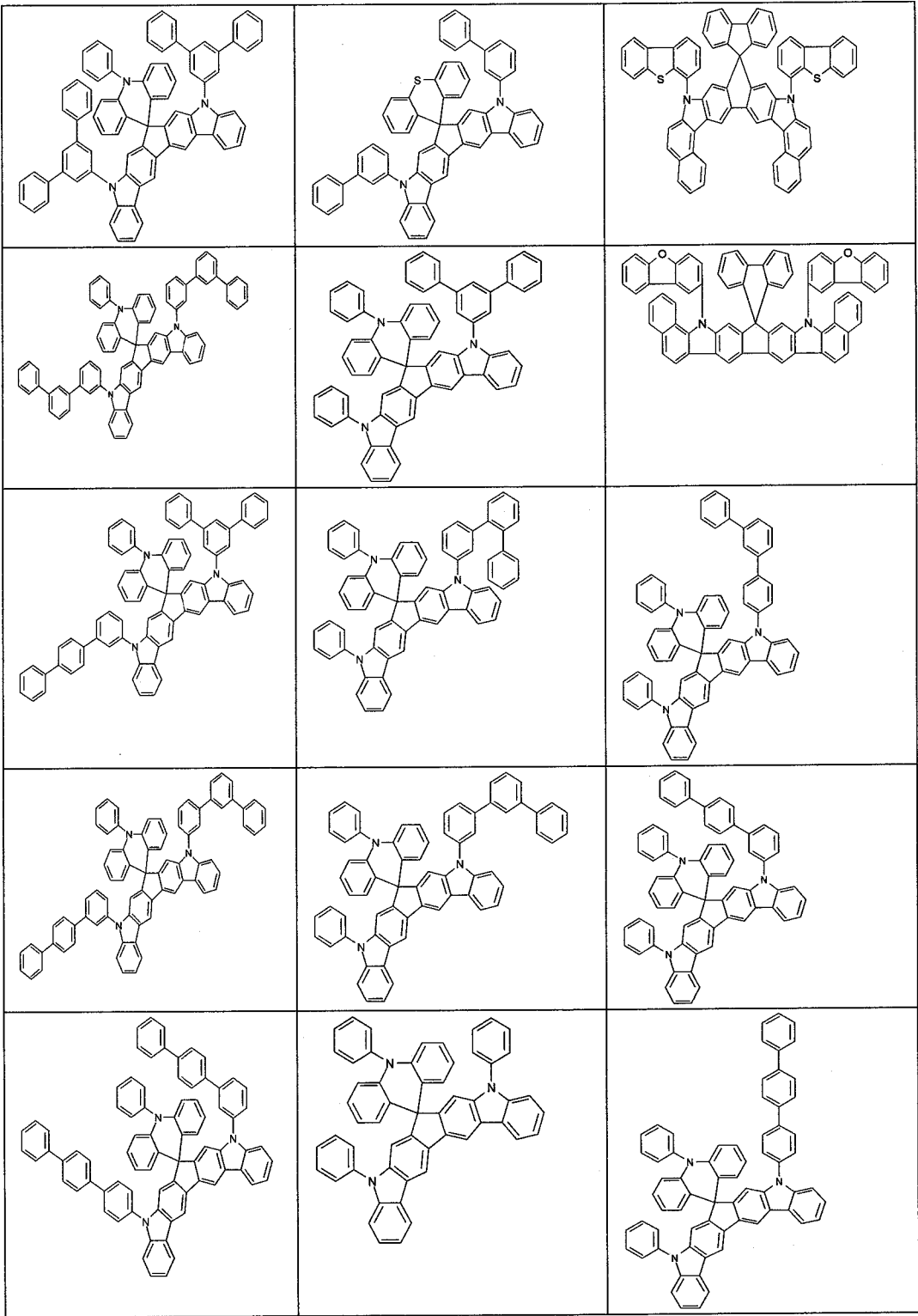


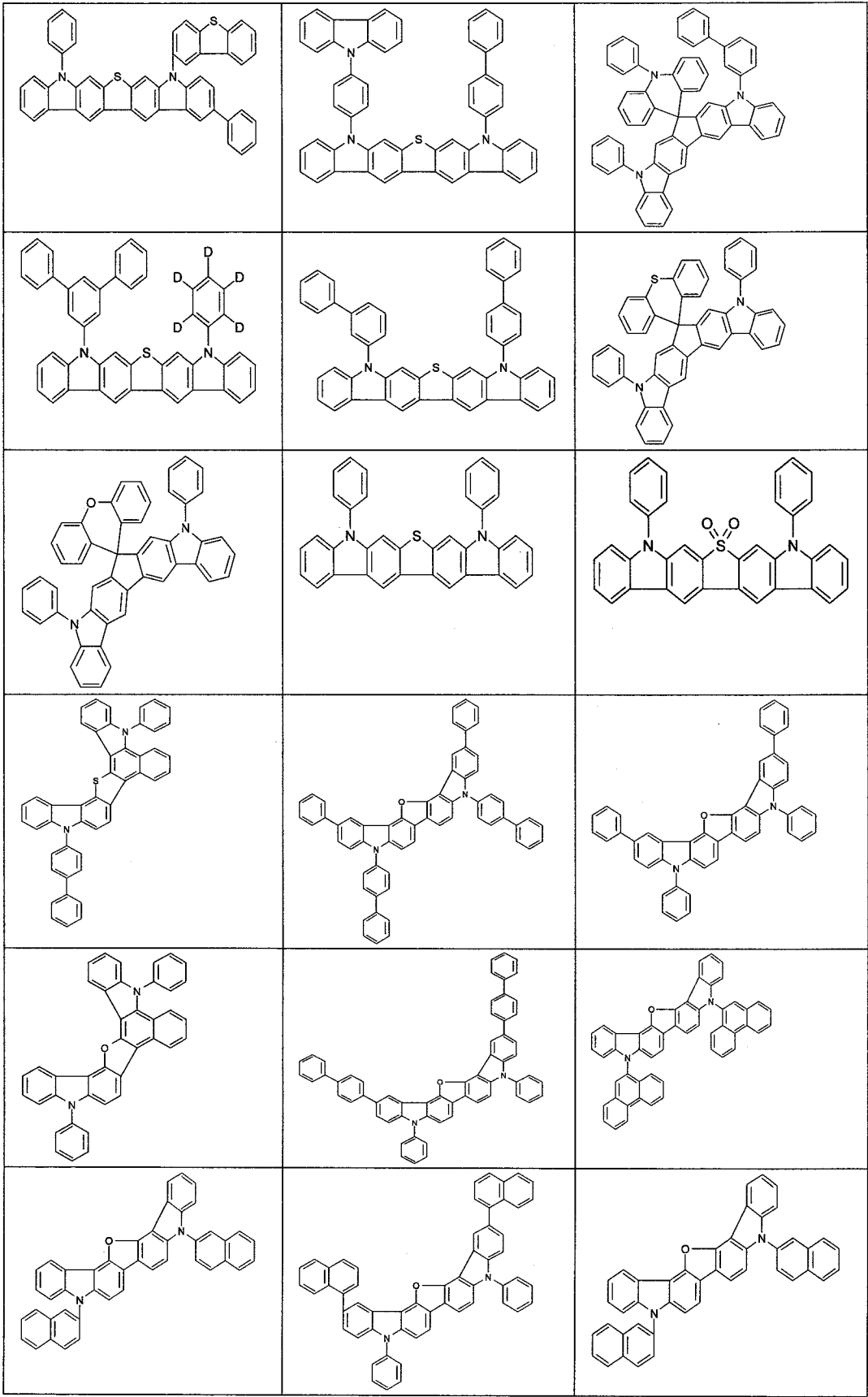


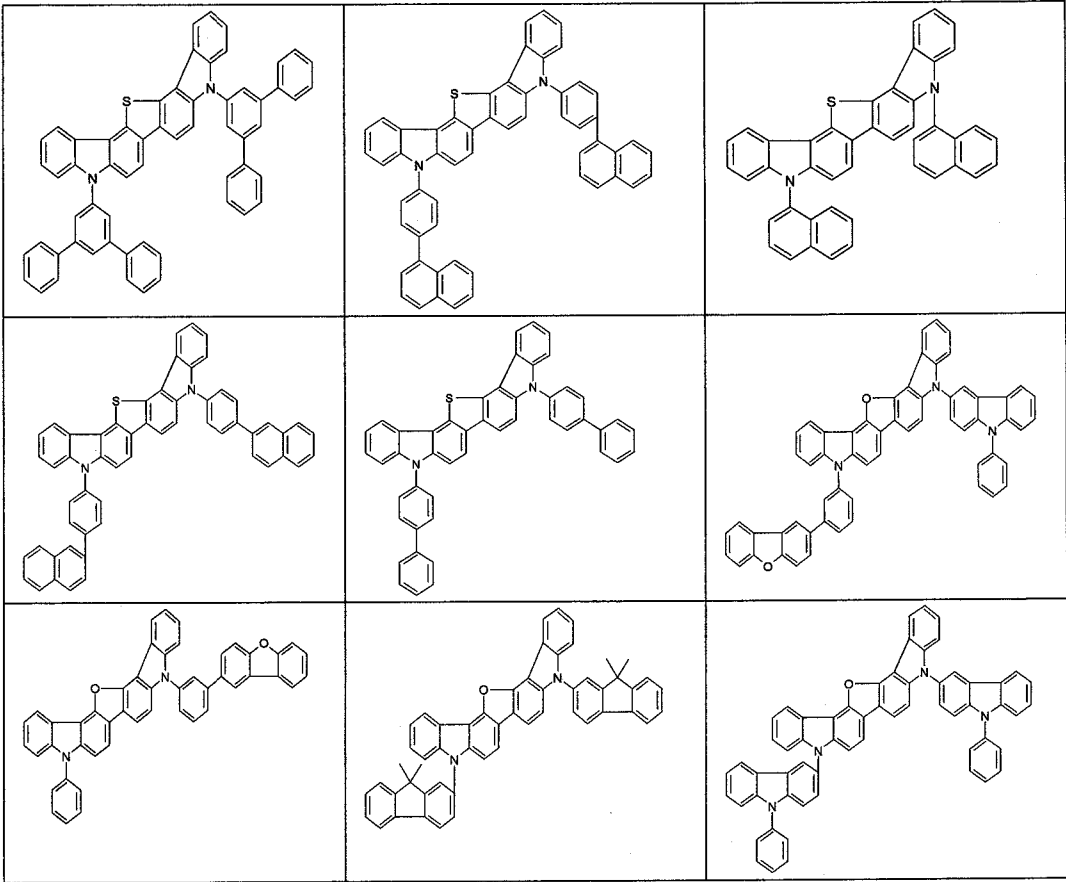
可用作為電洞傳輸基質材料之橋聯咔唑衍生物的實例
為下列結構：



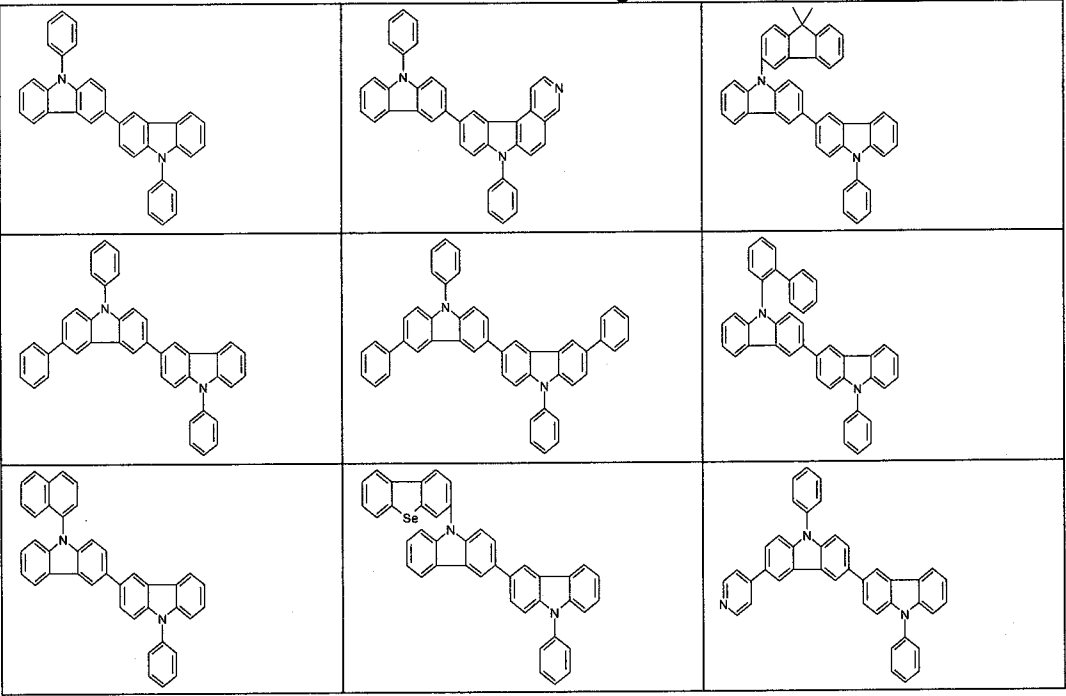


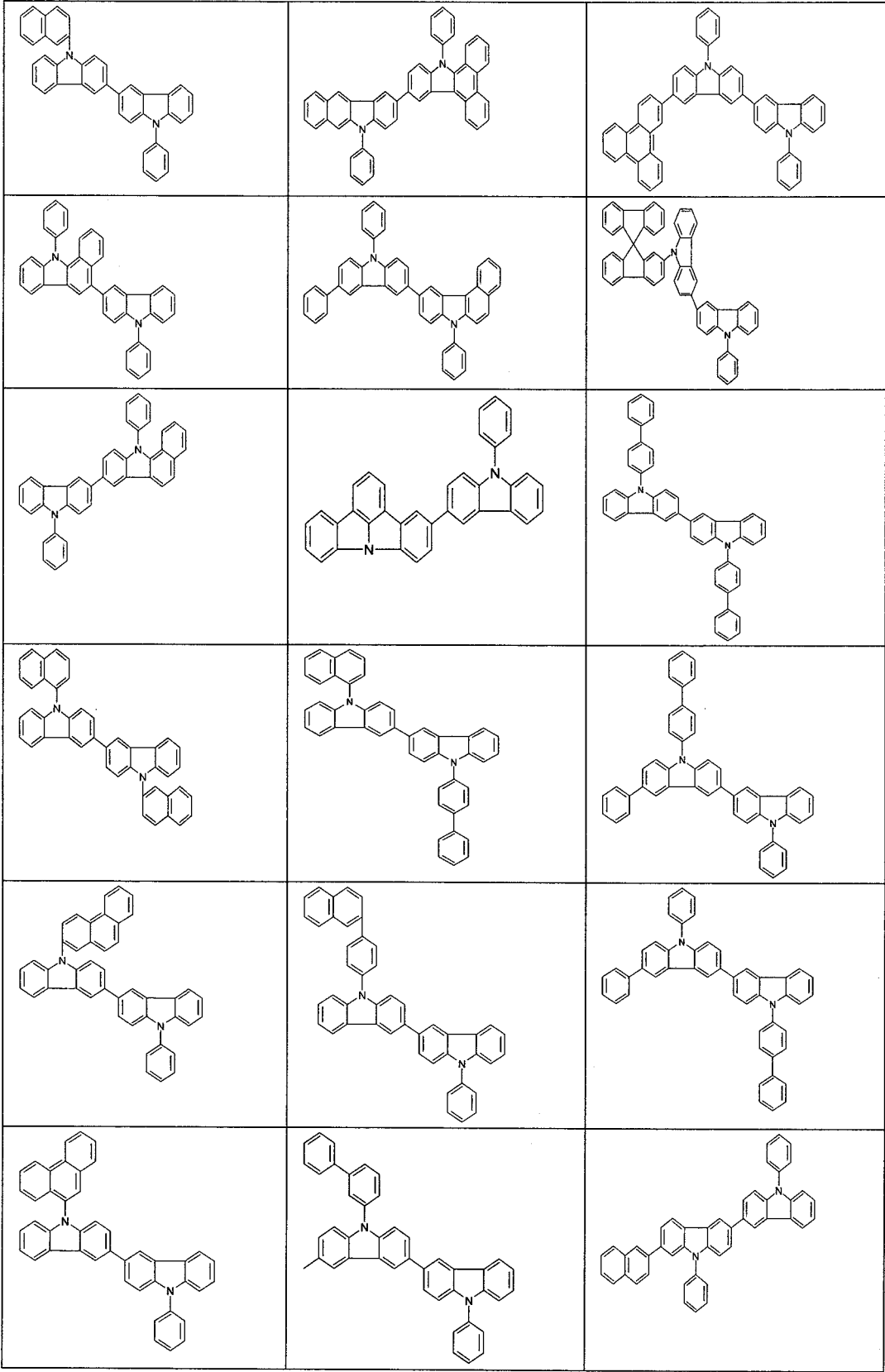


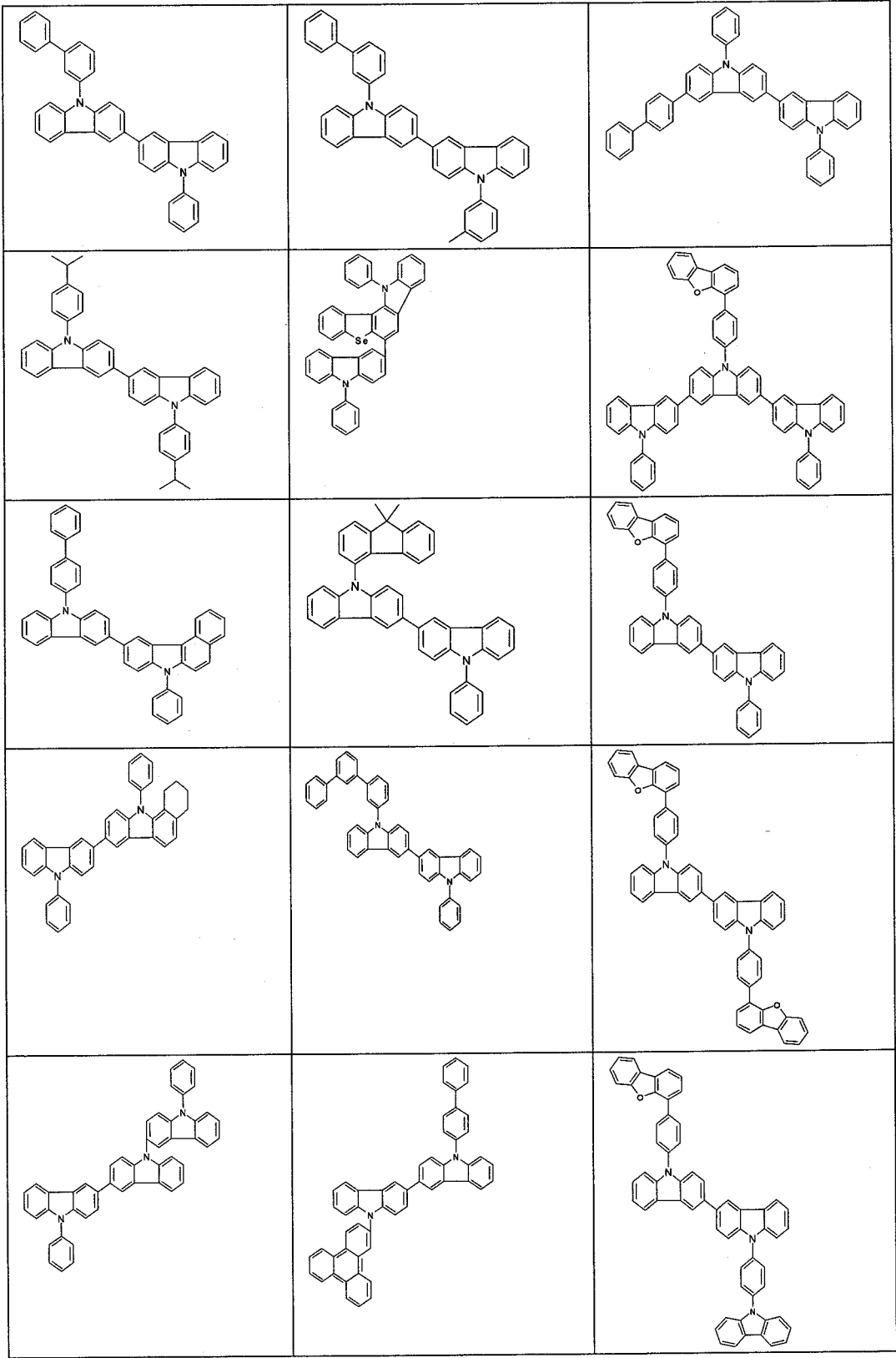


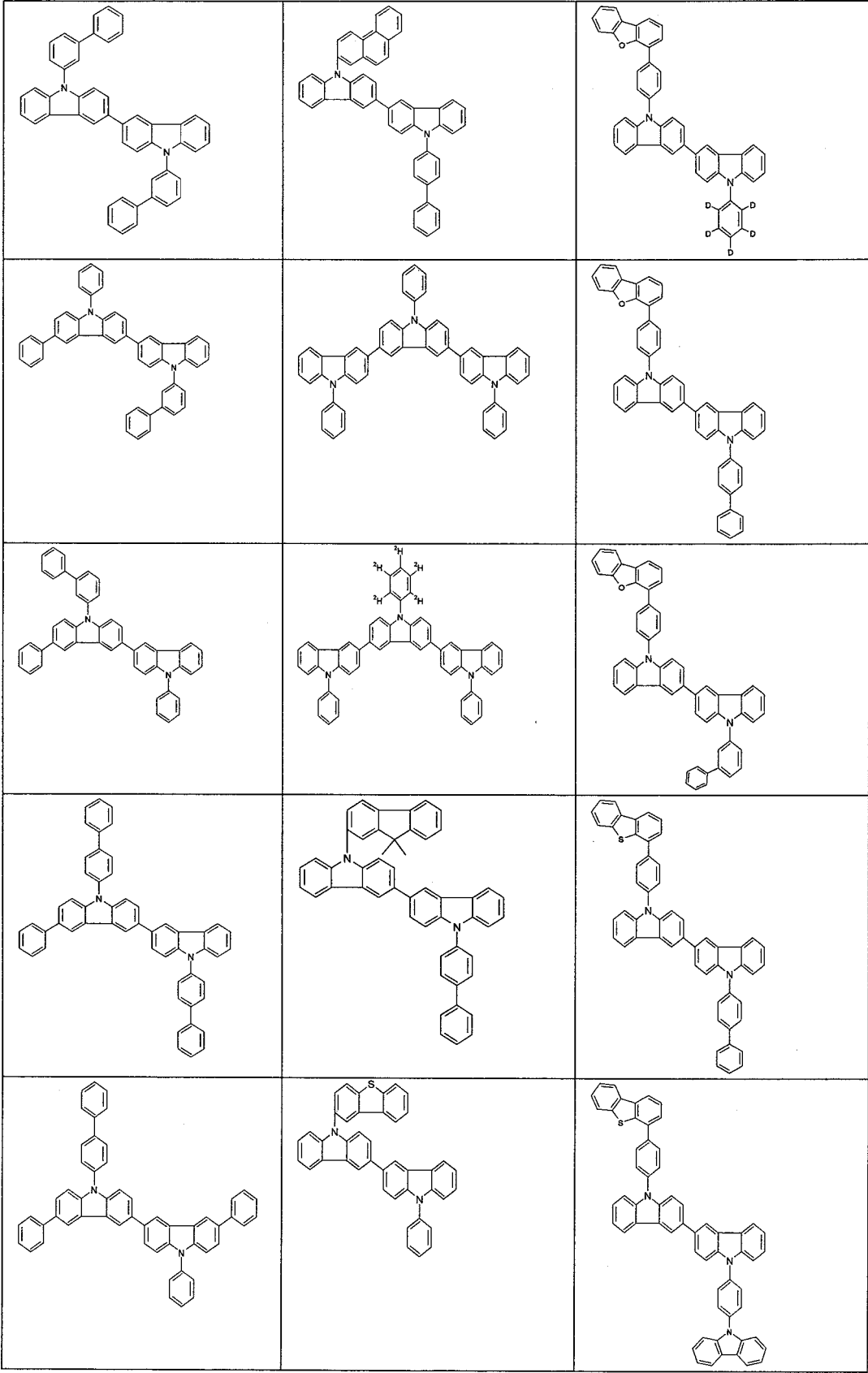


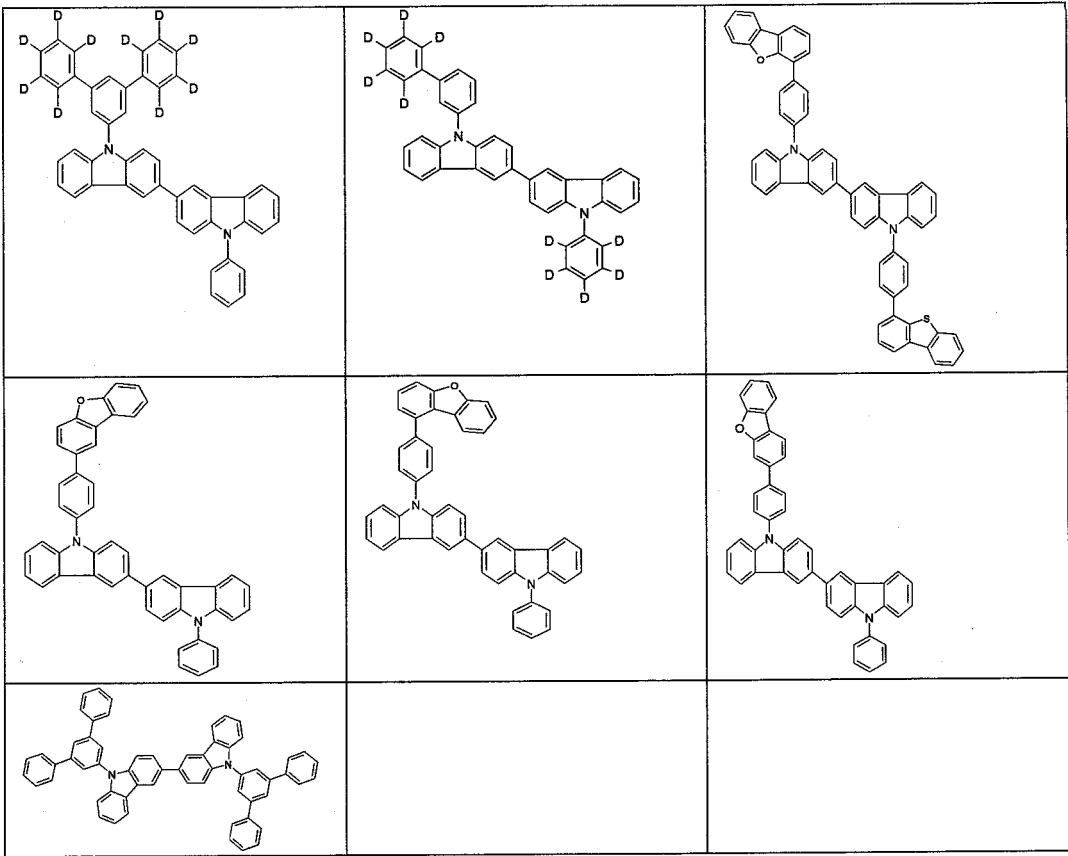
可用作為電洞傳輸基質材料之雙咔唑衍生物的實例為
下列結構：



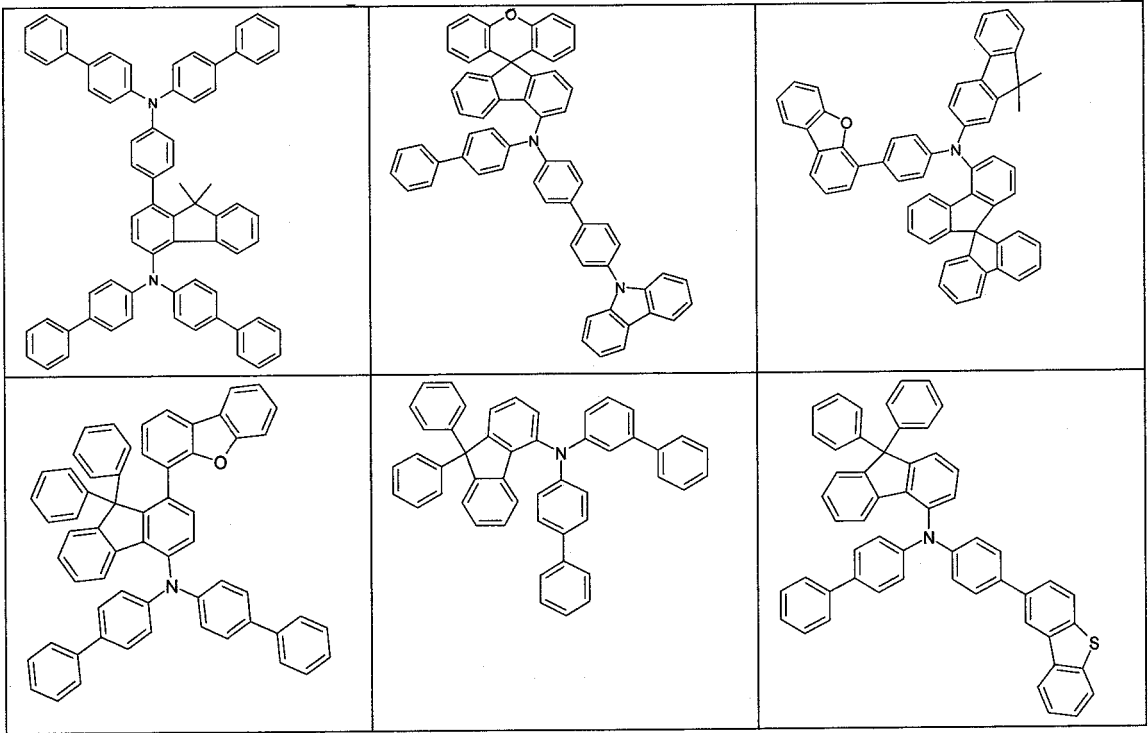


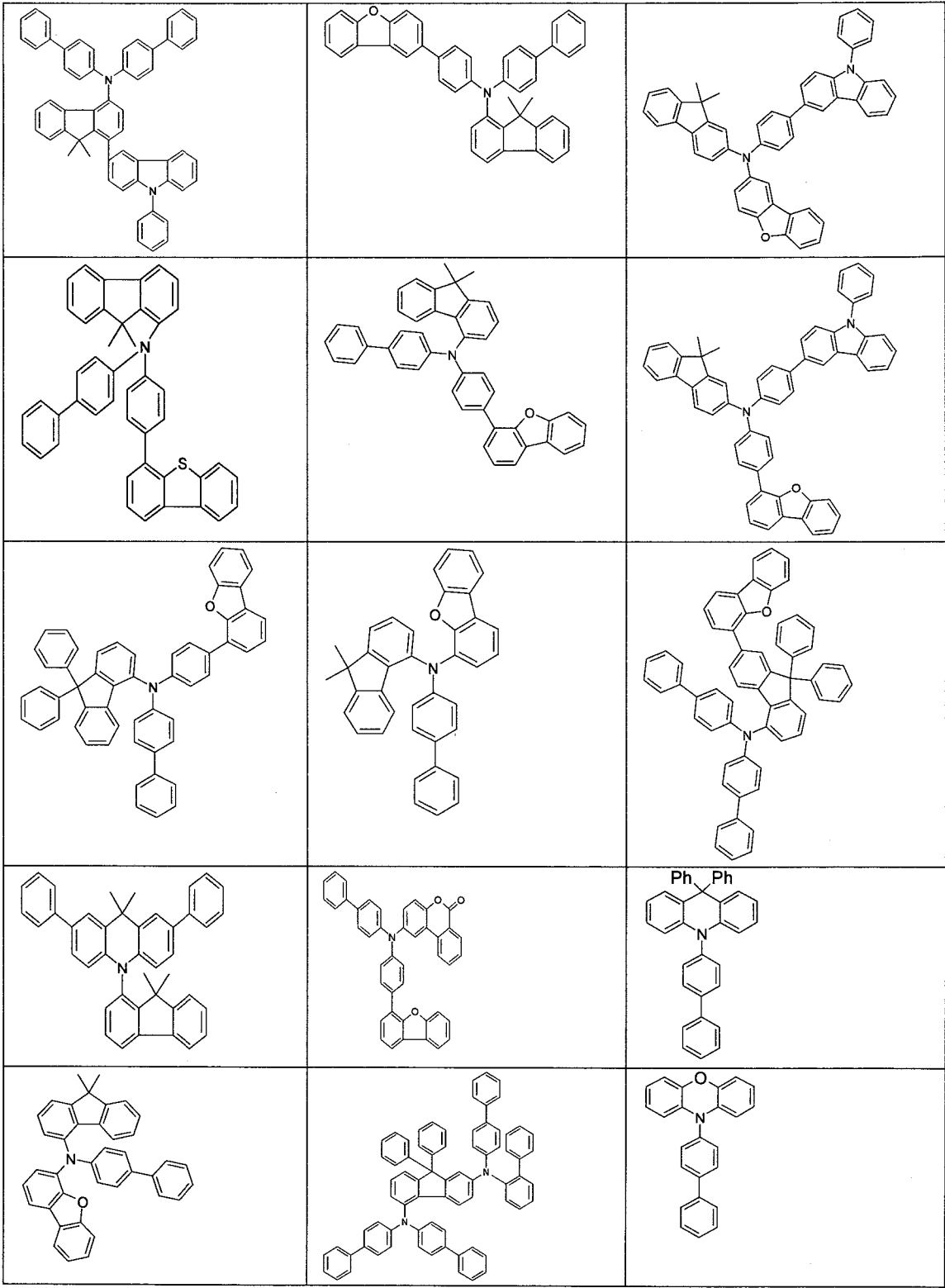


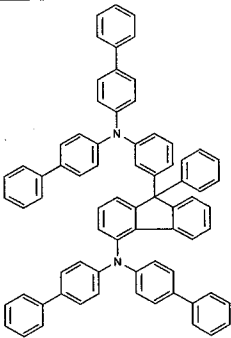
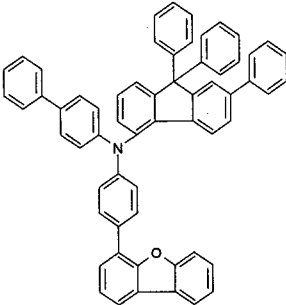
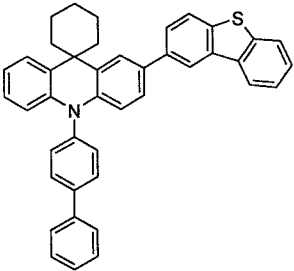
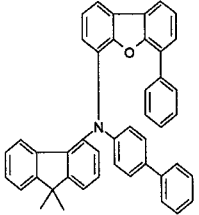
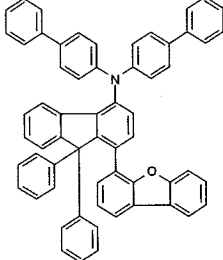
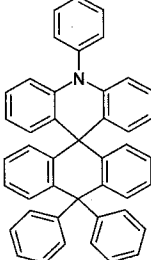
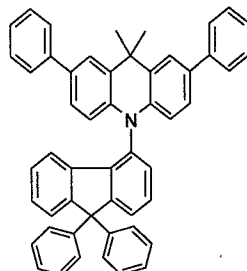
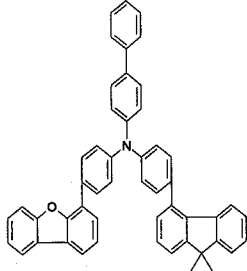
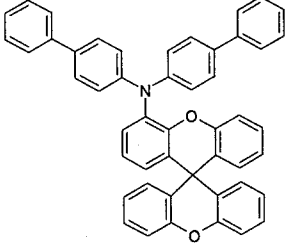
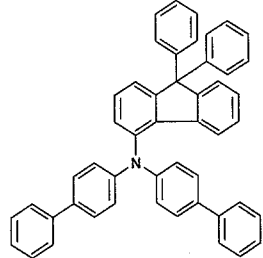
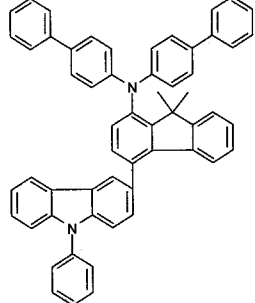
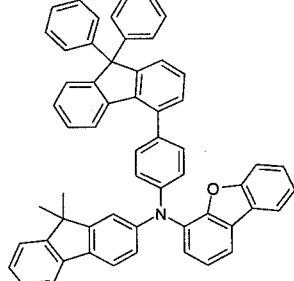
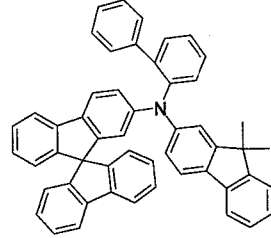
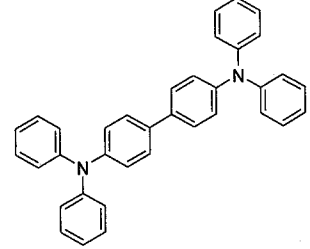
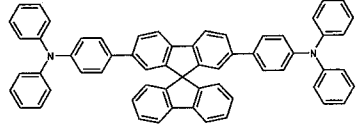


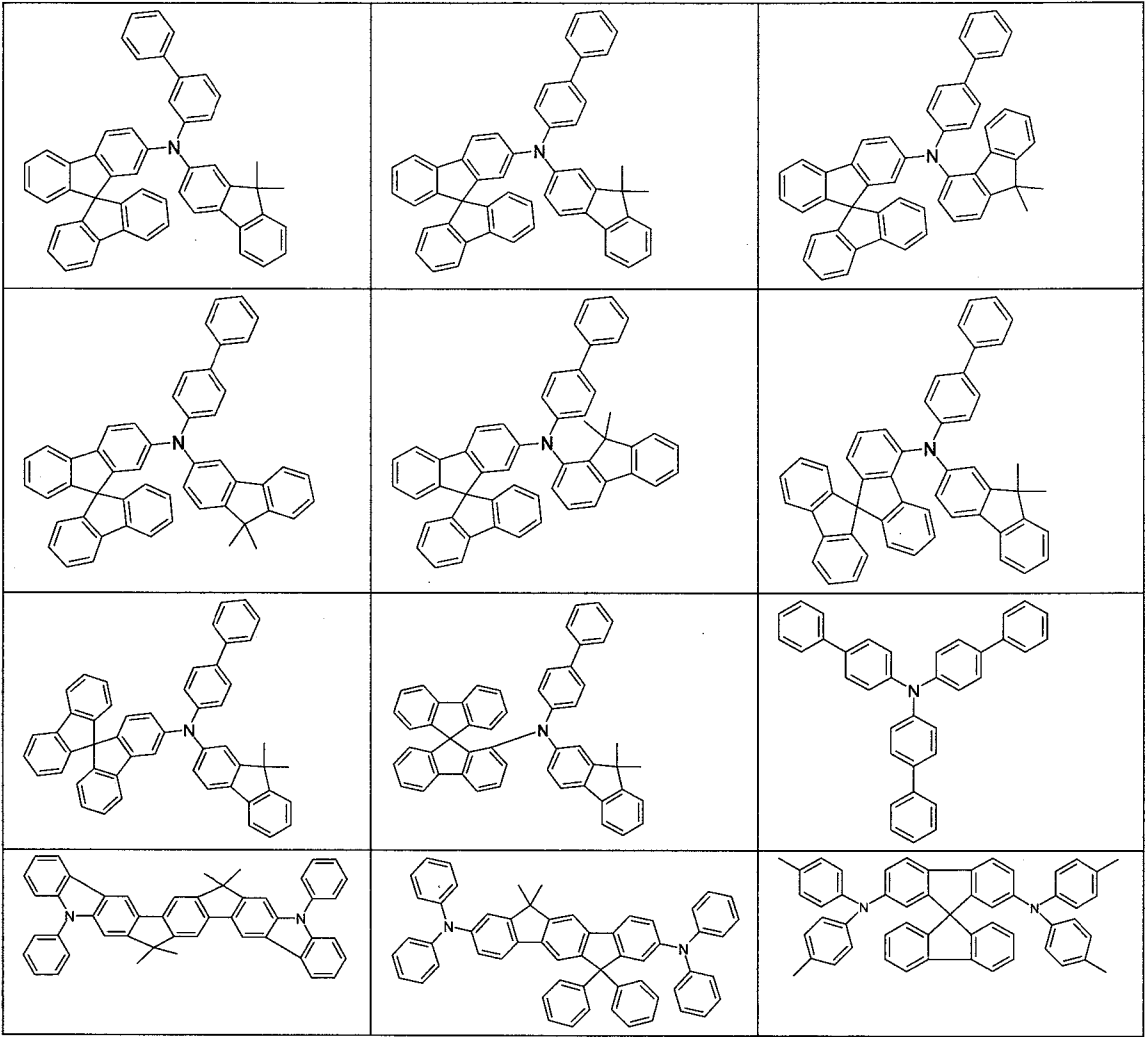


可用作為電洞傳輸基質材料之胺的實例為下列結構：

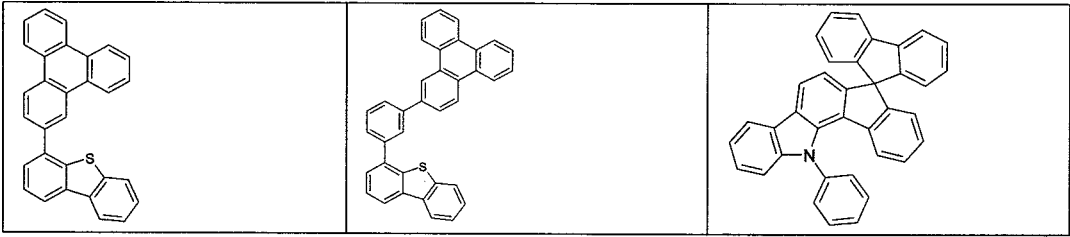


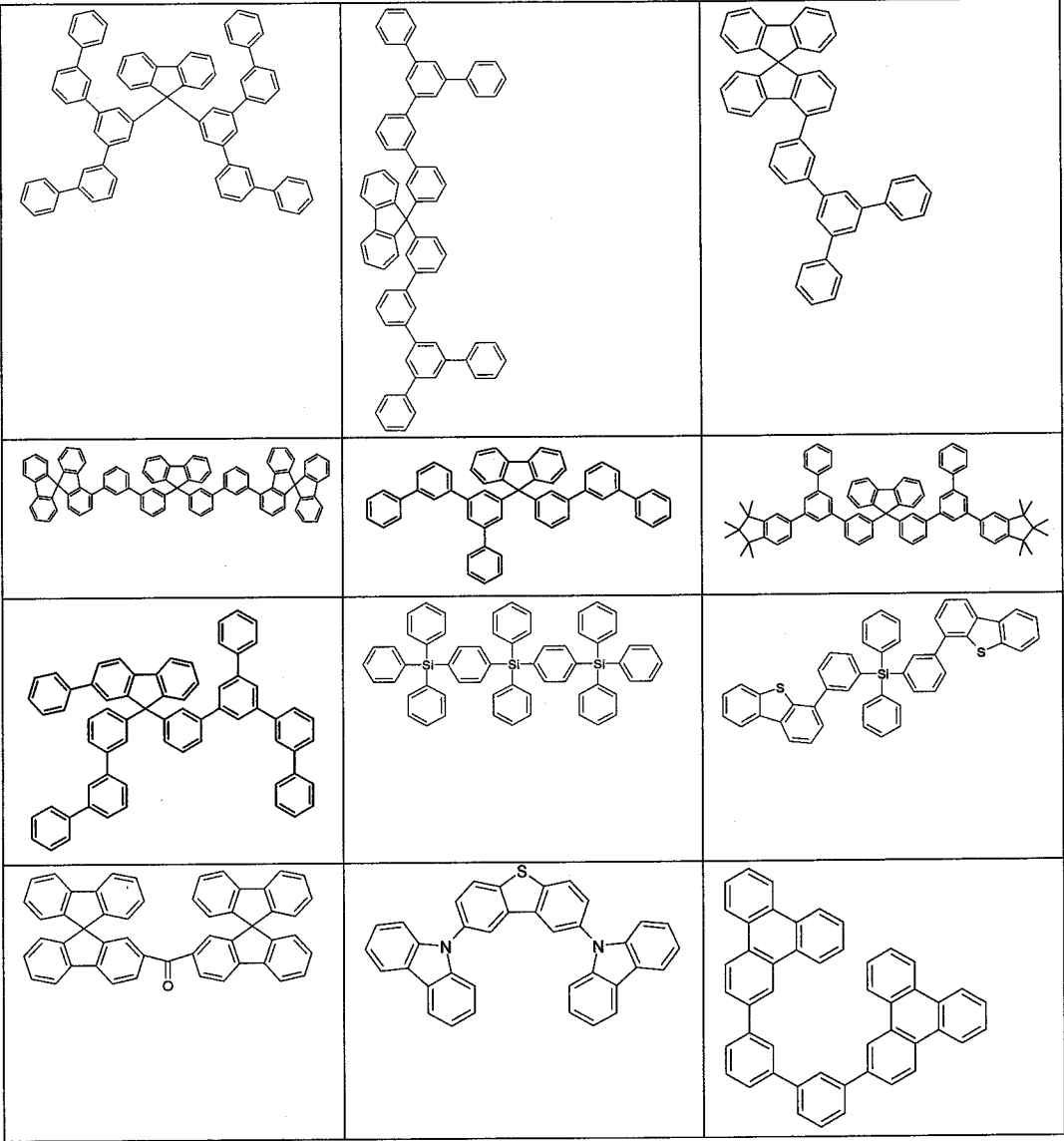




可用作為寬帶隙基質材料之材料的實例為下列結構：





在本發明之另一實施態樣中，使用二或更多種三重態發光體(尤其是二或三種三重態發光體)與一或多種基質材料之混合物。在此情況下，具有較短波之發光光譜的三重態發光體充當具有較長波發光光譜之三重態發光體的共基質(co-matrix)。此等三重態發光體較佳具有綠色和橙色或紅色，或者藍色和綠色的發光顏色。例如，本發明之金屬錯合物可與在較短波長發光之金屬錯合物組合作為共基質。例如，亦可能使用本發明之金屬錯合物作為在較長波長發光之三重態發光體的共基質。在此情況下，當較短波

長及較長波長發光之金屬錯合物均為本發明化合物時亦為較佳的。在使用三種三重態發光體的混合物之情況下的一較佳實施態樣為當二種用作為共主體及一種用作為發光材料時。這些三重態發光體較佳具有綠色、黃色和紅色或是藍色、綠色和橙色的發光顏色。

另一較佳混合物在發光層中包含電荷傳輸主體材料(尤其是電子傳輸主體材料及所謂的"寬帶隙"主體材料，其由於電子性質，不顯著涉及(如果有的話)該層中之電荷傳輸)、及共摻雜物(其為在比本發明之化合物短的波長下發光之三重態發光體)、及本發明之化合物。

本發明之化合物亦可用於電子裝置之其他功能，例如，作為電洞注入或傳輸層中之電洞傳輸材料、作為電荷產生材料、作為電子阻擋材料、作為電洞阻擋材料或作為電子傳輸材料，例如，於電子傳輸層中。同樣可能使用本發明之化合物作為用於發光層中之其他磷光金屬錯合物之基質材料。

較佳陰極為具有低功函數之金屬、金屬合金或由各種金屬(例如鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鑼系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm、等等)組成的多層結構。另適合者為由鹼金屬或鹼土金屬和銀所組成之合金，例如由鎂和銀組成的合金。在多層結構的情況下，除了所述金屬之外，也可能使用具有較高功函數之其他金屬，例如Ag，例如，在該情況下通常也可使用金屬之組合，諸如Mg/Ag、Ca/Ag或Ba/Ag。較佳者也為在金屬陰極

與有機半導體之間導入具有高介電常數之材料的薄中間層。為此目的可使用之材料的實例為鹼金屬或鹼土金屬氟化物，但也可為對應之氧化物或碳酸鹽(例如 LiF 、 Li_2O 、 BaF_2 、 MgO 、 NaF 、 CsF 、 Cs_2CO_3 、等等)。同樣地可用於此目的者為有機鹼金屬錯合物，例如 Liq (喹啉鋰)。此層之層厚度較佳地介於 0.5 與 5 nm 之間。

較佳陽極為具有高功函數之材料。較佳地，陽極較佳具有相對於真空大於 4.5 eV 之功函數。首先，具有高還原氧化電位的金屬適合於此目的，例如， Ag 、 Pt 或 Au 。其次，金屬/金屬氧化物電極(例如， Al/Ni/NiO_x 、 Al/PtO_x)亦可為較佳的。就一些應用而言，電極中之至少一者必須為透明或部分透明，以便使有機材料的照射(O-SC)或光之發射(OLED/PLED、O-雷射)成可能。較佳陽極材料在此為導電性混合金屬氧化物。特佳者為氧化銦錫(ITO)或氧化銦鋅(IZO)。此外較佳者為導電性摻雜有機材料，尤其是導電性摻雜聚合物，例如 PEDOT、PANI 或此等聚合物之衍生物。此外較佳的是當經 p-摻雜之電洞傳輸材料施加於陽極作為電洞注入層時，在該情況下適當 p-摻雜劑為金屬氧化物(例如， MoO_3 或 WO_3)或(全)氟化缺電子芳族系統。其他適當 p-摻雜劑為 HAT-CN(六氰基六氮雜聯伸三苯)或來自 Novaled 之化合物 NPD9。該類層簡化電洞注入具有低 HOMO(亦即具有大數值的 HOMO)之材料。

在其他層中，通常可能使用根據先前技術可用於此等層之任何材料，且熟習該項技術者能夠在未行使創新的技

藝下將任何此等材料與本發明之材料組合於電子裝置中。

可用於本發明之有機電致發光裝置的電洞注入或電洞傳輸層或電子阻擋層或電子傳輸層中之適當荷電傳輸材料為例如在 Y. Shirota 等人 Chem. Rev. 2007, 107 (4), 953-1010 中所揭示之化合物或根據先前技術使用於此等層中之其他材料。可用於本發明之電致發光裝置中之電洞傳輸、電洞注入或電子阻擋層中之較佳電洞傳輸材料為茛并萸胺衍生物 (例如根據 WO 06/122630 或 WO 06/100896)、EP 1661888 中所揭示之胺衍生物、六氮雜聯伸三苯衍生物 (例如根據 WO 01/049806)、具有稠合芳族系統之胺衍生物 (例如根據 US 5,061,569)、WO 95/09147 中揭示之胺衍生物、單苯并茛并萸胺 (例如根據 WO 08/006449)、二苯并茛并萸胺 (例如根據 WO 07/140847)、螺聯萸胺 (例如根據 WO 2012/034627、WO2014/056565)、萸胺 (例如根據 EP 2875092、EP 2875699 和 EP 2875004)、螺二苯并哌喃胺 (例如 EP 2780325) 及二氫吡啶衍生物 (例如根據 WO 2012/150001)。

將裝置對應地 (視應用而定) 結構化，配備接點且最後密封，因為該等裝置的壽命在水及 / 或空氣存在下被嚴重縮短。

另外較佳的是一種有機電致發光裝置，其特徵在於藉由昇華方法塗布一或多層。在此情況下，該等材料係於真空昇華單元中在通常低於 10^{-5} 毫巴，較佳低於 10^{-6} 毫巴之初壓力下藉由蒸氣沈積施加。初壓力在此也可能甚至更低

或甚至更高，例如低於 10^{-7} 毫巴。

同樣較佳者為一種有機電致發光裝置，其特徵在於藉由OVPD(有機蒸氣相沈積)方法或輔以載體-氣體昇華塗布一或多層。在此情況下，該等材料係在介於 10^{-5} 毫巴與1巴之間的壓力下施加。此方法的一特殊例子為OVJP(有機蒸氣噴墨印刷)方法，其中該等材料係經由噴嘴直接施加且因此結構化(例如，M. S. Arnold等人之Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

較佳者另外為一種有機電致發光裝置，其特徵在於例如藉由旋轉塗布或藉由任何印刷方法(例如網版印刷、快乾印刷、平版印刷或噴嘴印刷，但更佳為LITI(光誘導熱成像、熱轉移印刷)或噴墨印刷)從溶液製造一或多層。為此目的，需要可溶性化合物，其可透過適當取代而獲得。

有機電致發光裝置亦可藉由從溶液施加一或多層以及藉由蒸氣沈積施加一或多層其他層而製成混合系統(hybrid system)。例如，可能從溶液施加包含本發明之金屬錯合物與基質材料的發光層，及藉由在減壓下蒸氣沈積對其施加電洞阻擋層及/或電子傳輸層。

此等方法為熟習該項技術者一般已知者且可由熟習該項技術者無困難地應用於包含式(1)或上文詳述的較佳實施態樣之化合物的有機電致發光裝置。

根據本發明之電子裝置，尤其是有機電致發光裝置，值得注意的是下列超越在先前技術之令人驚訝的優點中之一或多者：

1. 利用本發明的金屬錯合物，可獲得高效率 and 壽命的紅色、橙色、黃色，綠色和藍色發光。

2. 本發明之金屬錯合物具有非常好的水解穩定性。特別地，水解穩定性比含有吡唑基硼酸酯衍生物作為配位基但其中配位基沒有多牙(polypodal)橋聯之錯合物的情況要好得多。本發明之化合物因此也非常適合於從溶液處理。改良的水解穩定性在錯合物合成中也是優點。

3. 包含本發明之金屬錯合物的有機電致發光裝置作為發光材料具有極佳的效率且顯示定向發光。發光效率優於可比較之沒有式(2)之吡唑基硼酸酯子配位基的錯合物。對於其中 L^3 是為式(2)之子配位基的金屬錯合物(即彼等具有二個式(2)之子配位基的金屬錯合物)來說，這種效果特別顯著。當該子配位基 L^2 具有式(52)或(53)之取代基時，且尤其是當該子配位基 L^3 同時具有式(2)之結構時，此效果也特別明顯。

此等上述優點並不伴隨其他電子性質的劣化。

藉由隨後的實施例更詳細地說明本發明，但無意因此限制本發明。熟習該項技術者將能夠使用所給詳細信息而在無運用創新技藝下便能製造本發明之其他電子裝置且因此實施所主張之整個範圍的發明。

【實施方式】

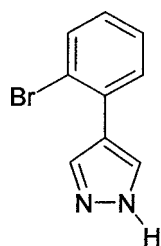
實施例：

除非另有指明，下列合成係在保護氣體氛圍下於乾燥

溶劑中進行。金屬錯合物係另外以排除光或於黃色光下處理。溶劑及試劑可購自例如 Sigma-ALDRICH 或 ABCR。於中括弧內的各個數字或者為個別化合物所引用的數字相關於從文獻得知的化合物之 CAS 編號。在可具有多種互變異構形式之化合物的情況下，以代表性方式顯示一種互變異構形式。

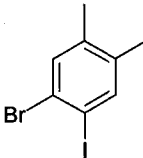
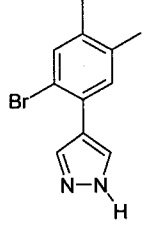
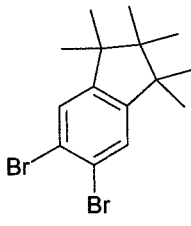
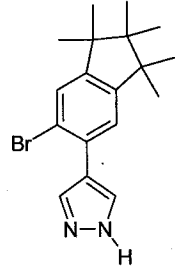
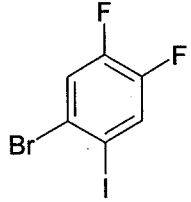
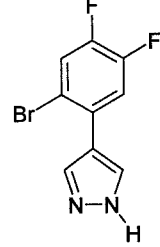
A： 合成組元(synthon) S 的合成：

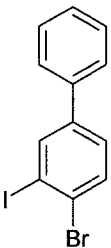
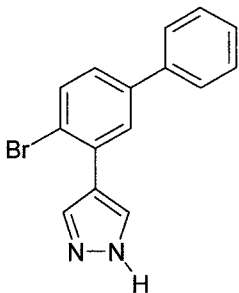
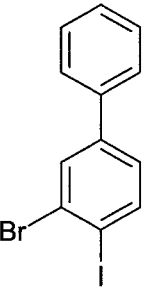
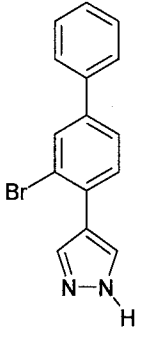
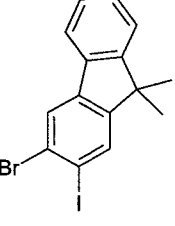
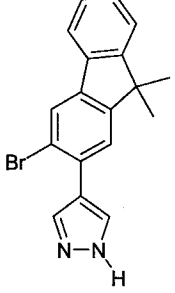
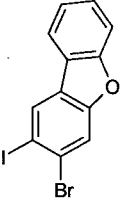
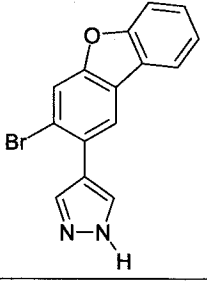
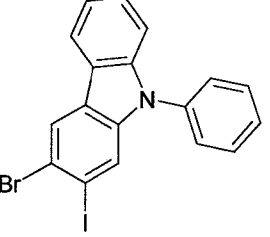
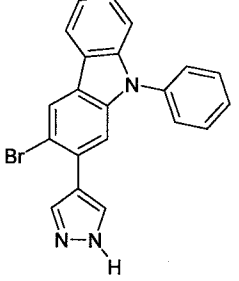
實施例 S1：



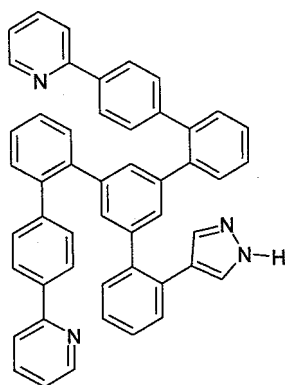
將 1.63 g (2 mmol) 的二氯[1,1'-雙(二苯膦基)二茂鐵]鈾(II) x CH₂Cl₂ 加至 11.2 g (100 mmol) 的 1H-吡啶-4-硼酸 [763120-58-7]、28.3 g (100 mmol) 的 2-溴碘苯 [583-55-1] 和 21.2 g (200 mmol) 的碳酸鈉在 300 ml 的二噁烷和 50 ml 的水中之充分攪拌的混合物，並接著將該混合物在回流下加熱 16 h。冷卻後，添加 300 ml 的飽和氯化鈉溶液，及移除有機相並用硫酸鎂乾燥。使用二噁烷漿液之矽膠床將乾燥劑從混合物中濾出，將濾液在減壓下濃縮並將殘餘物進行急速層析法(來自 A. Semrau 的 Torrent 自動管柱系統)。產率：12.0 g (54 mmol)，54%。純度：約 95%，藉由 ¹H NMR。

以類似的方式，可能製備下列化合物：

實施例	反應物	產物	產率
S2	 96834-22-0		57%
S3	 1541101-19-2		51%
S4	 1349718-22-4		45%

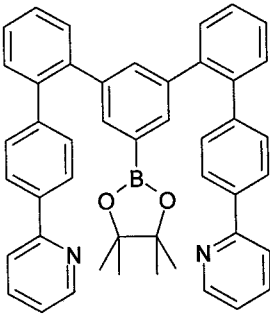
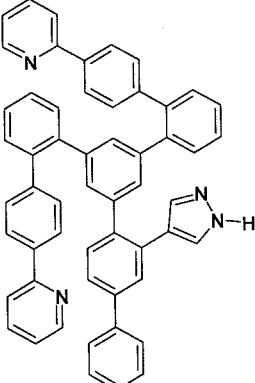
S5	 1370712-52-7	 50%
S6	 900806-53-3	 48%
S7	 1346635-65-1	 52%
S8	 2086712-49-2	 53%
S9	 1549979-37-4	 45%

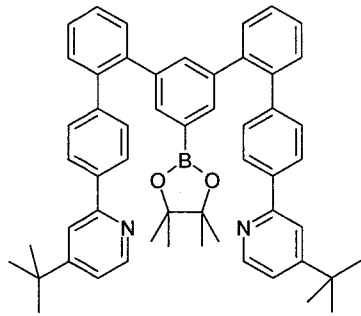
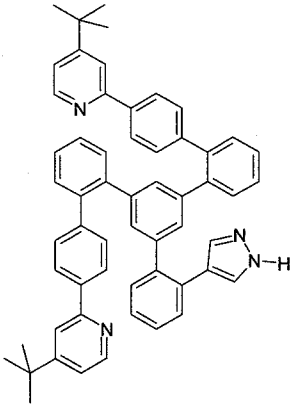
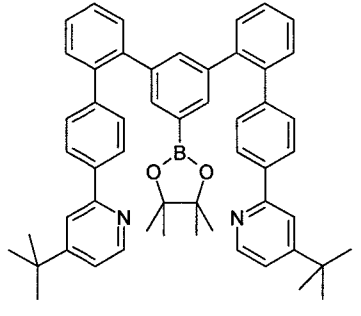
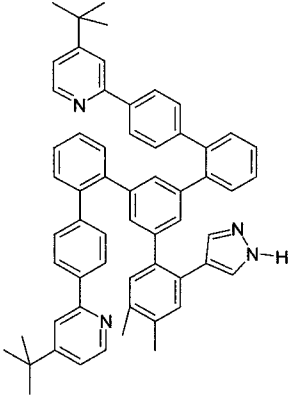
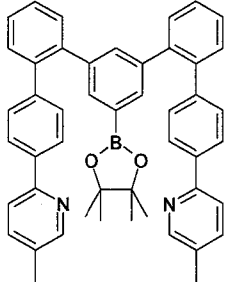
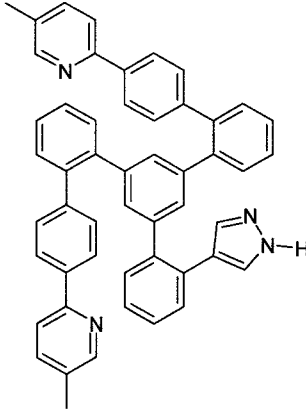
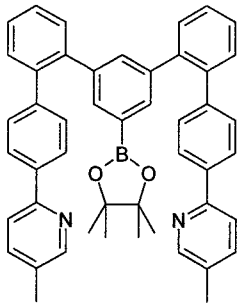
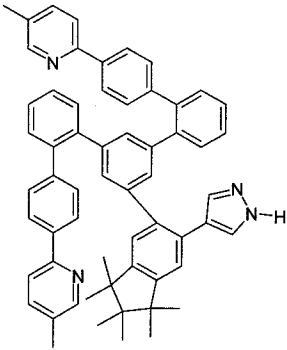
實施例 S30：

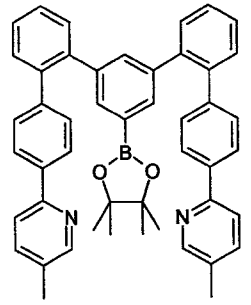
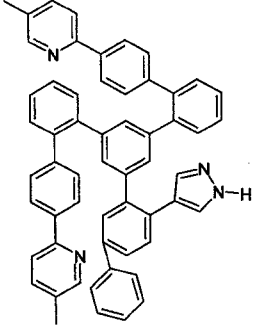
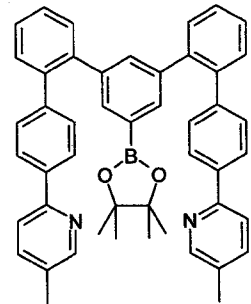
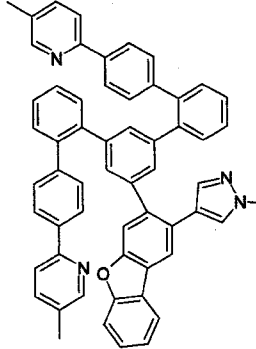
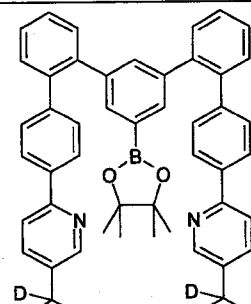
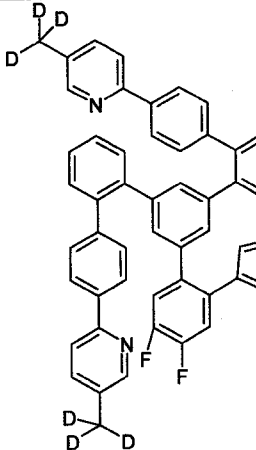
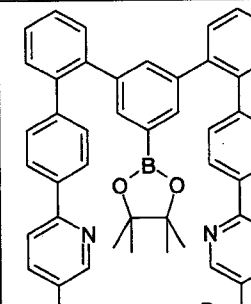
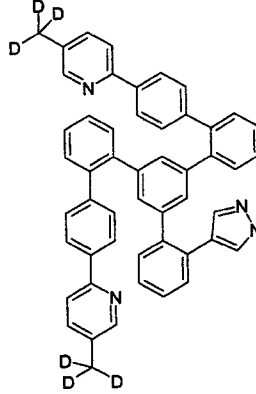


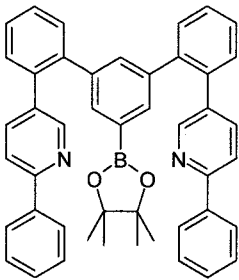
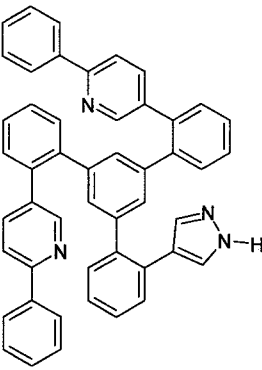
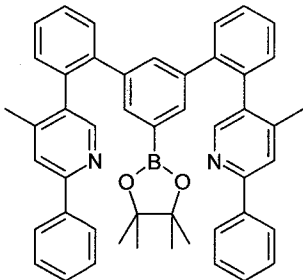
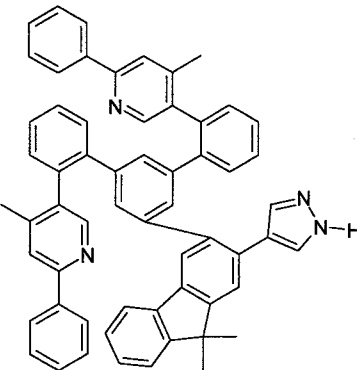
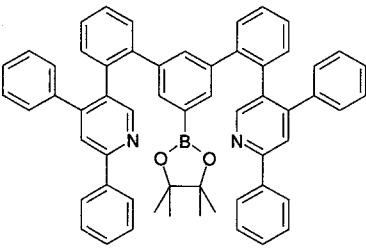
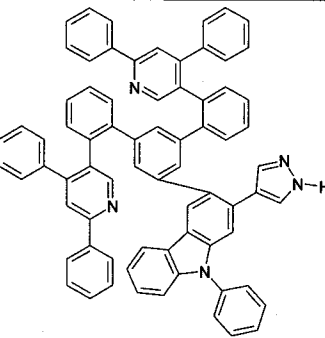
將 66.3 g (100 mmol) 的 2,2'-[5''-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼雜環戊烷(dioxaborolan)-2-基)-[1,1':2',1'':3'',1'''':2''',1''''-五聯苯]-4,4''''-二基]雙吡啶 [1989597-72-9]、22.3 g (100 mmol) 的 S1、21.2 g (200 mmol) 的碳酸鈉、1.23 g (3 mmol) 的 SPhos、449 mg (2 mmol) 的乙酸鈹(II)、300 ml 的甲苯、100 ml 的乙醇和 300 ml 的水之充分攪拌的混合物在回流下加熱 16 h。冷卻後，將 300 ml 的甲苯提供給混合物，並將有機相移除，用 500 ml 的水洗滌一次及用 500 ml 的飽和氯化鈉溶液洗滌一次並用硫酸鎂乾燥。使用甲苯漿料之矽藻土床將乾燥劑濾出並已在減壓下除去溶劑後，將殘餘物從乙腈/乙酸乙酯再結晶。產率：49.6 g (73 mmol)，73%。純度：約 97%，藉由 ^1H NMR。

以類似的方式，可能製備下列化合物：

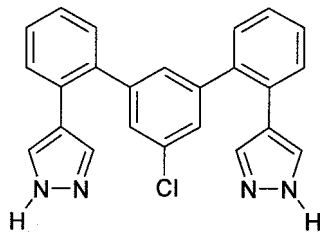
實施例	反應物	產物	產率
S31	 [1989597-72-9] S5		70%

S32	 [1989597-75-2] S1	 75%
S33	 [1989597-75-2] S2	 72%
S34	 根據WO 2016/124304類似於 [1989597-75-2] 藉由使用2-溴-5-甲基吡啶 [3510-66-5] S1製備	 70%
S35	 S3	 67%

S36	 S6		76%
S37	 S8		78%
S38	 根據WO 2016/124304類似於 [1989597-75-2] 藉由使用2-溴-5-(甲基-d₃)吡啶 [1185306-03-9] S4製備		64%
S39	 S1		77%

S40	 [1989597-70-7] S1		73%
S41	 [1989597-71-8] S7		69%
S42	 [1989597-74-1] S9		76%

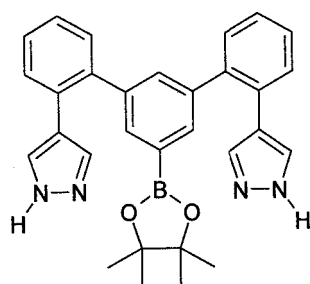
實施例 S50：



將 1.6 g (6 mmol) 的三苯基膦及接著 449 mg (2 mmol) 的乙酸鈣 (II) 加至 18.2 g (50 mmol) 的 2,2'-(5-氯-1,3-伸苯基) 雙 [4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼雜環戊烷 (dioxaborolane) [1417036-49-7]、22.3 g (100 mmol) 的 S1 和

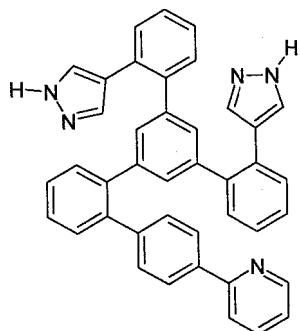
21.2 g (200 mmol)的碳酸鈉在300 ml甲苯、200 ml的乙醇和300 ml的水中之充分攪拌的混合物，及接著將混合物在回流下加熱24 h。冷卻後，將甲苯相移除並用300 ml的水洗滌一次及用300 ml的飽和氯化鈉溶液洗滌一次且用硫酸鎂乾燥。將混合物通過甲苯漿料之矽藻土床過濾，在減壓下移除甲苯並將殘餘物從乙腈/甲醇中再結晶。產率：12.7 g (32 mmol)，64%。純度：約95%，藉由 ^1H NMR。

實施例 S51：



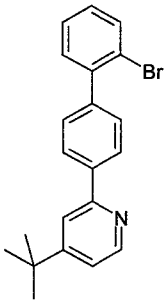
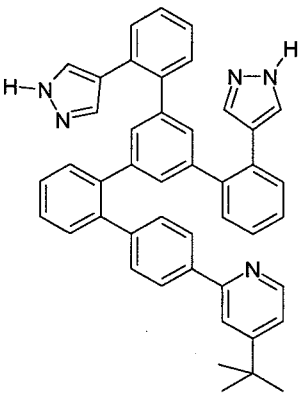
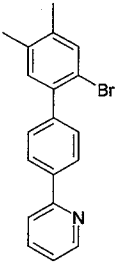
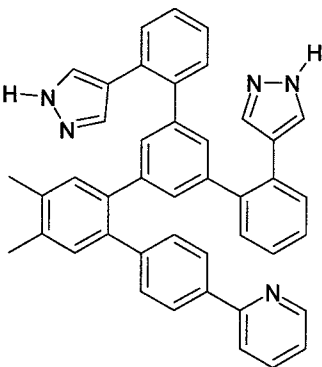
將534 mg (1.3 mmol)的SPhos及接著224 mg (1 mmol)的乙酸鈣(II)依次加至19.8 g (50 mmol)的S50、14.0 g (55 mmol)的雙(頻哪醇基)二硼烷[78183-34-3]、8.2 g (100 mmol)的乙酸鈉和50 g的玻璃珠(直徑3 mm)在300 ml的THF之混合物，並將混合物在回流下攪拌16 h。冷卻後，將反應混合物通過THF漿料之矽藻土床過濾。將濾液在減壓下濃縮至乾，並藉由在200 ml溫甲醇中攪拌萃取殘餘物。抽濾出產物，每次用50 ml甲醇洗滌二次並在減壓下乾燥。產率：23.0 g (47 mmol)，94%。純度：約95%，藉由 ^1H NMR。

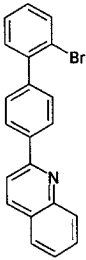
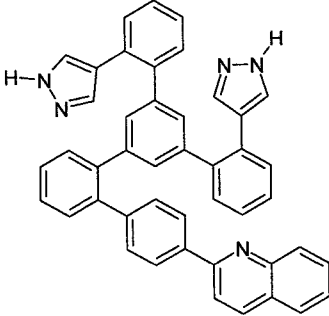
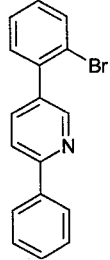
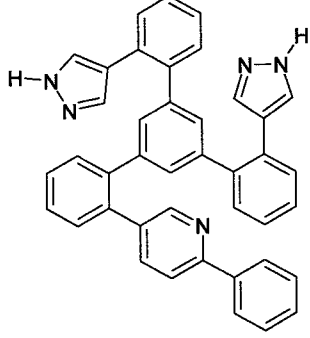
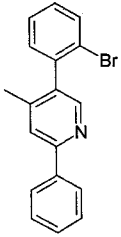
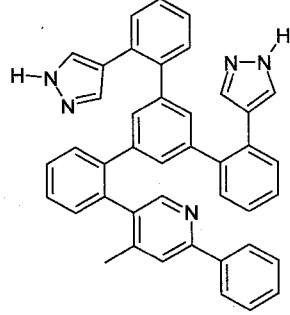
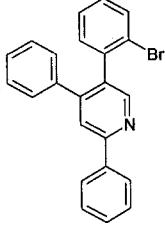
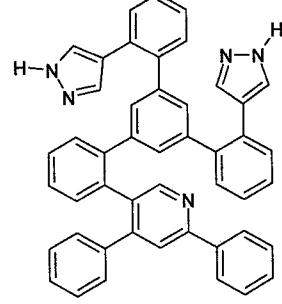
實施例 S60：

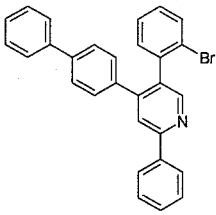
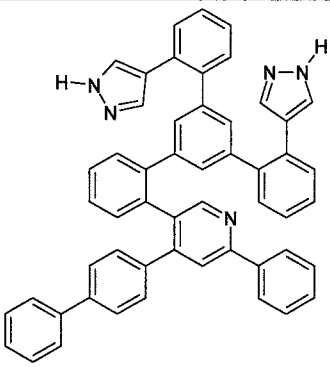
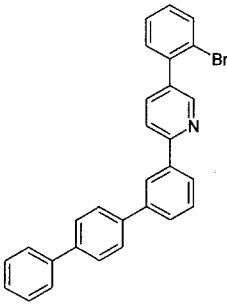
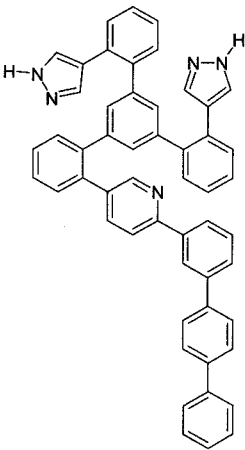
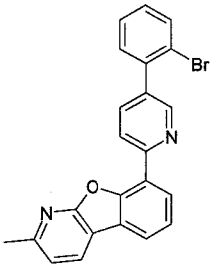
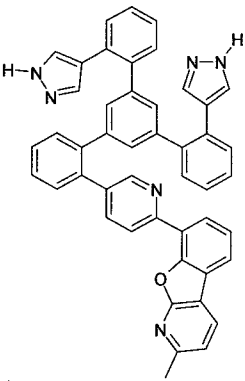


將 48.8 g (100 mmol) 的 S51、31.0 g (100 mmol) 的 2-(2'- 溴 [1,1'- 聯 苯]-4- 基) 吡 啶 [1374202-35-3]、21.2 g (200 mmol) 的 碳酸 鈉、1.23 g (3 mmol) 的 SPhos、449 mg (2 mmol) 的 乙酸 鈣 (II)、300 ml 的 甲苯、100 ml 的 乙醇 和 300 ml 的 水 之 充 分 攪 拌 的 混 合 物 在 回 流 下 加 熱 16 h。冷 卻 後，將 300 ml 的 甲 苯 提 供 給 混 合 物，並 將 有 機 相 移 除，用 500 ml 的 水 洗 滌 一 次 及 用 500 ml 的 飽 和 氯 化 鈉 溶 液 洗 滌 一 次 並 用 硫 酸 鎂 乾 燥。乾 燥 劑 已 使 用 甲 苯 漿 料 之 矽 藻 土 床 濾 出 並 已 在 減 壓 下 除 去 溶 劑 後，將 殘 餘 物 從 乙 腈 / 乙 酸 乙 酯 再 結 晶。產 率：37.3 g (63 mmol)，63%。純 度：約 97%，藉 由 ^1H NMR。

以 類 似 的 方 式，可 能 製 備 下 列 化 合 物：

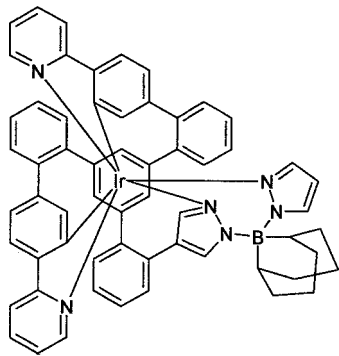
實施例	反應物	產物	產率
S61	 [1989597-33-2] S51		66%
S62	 [1989597-43-4] S51		60%

S63	 [2088182-36-7] S51		61%
S64	 [1989597-29-6] S51		60%
S65	 [1989597-30-9] S51		64%
S66	 [1989597-32-1] S51		68%

S67	 根據WO2016124304 類似於[1989597-32-1] 藉由使用[5122-94-1] S51製備	 68%
S68	 根據WO2016124304 類似於[1989597-29-6] 藉由使用[881911-81-5] S51製備	 70%
S69	 [1989597-32-1] S51	 66%

B：錯合物之合成：

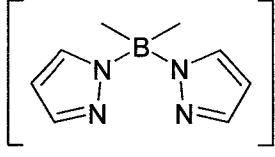
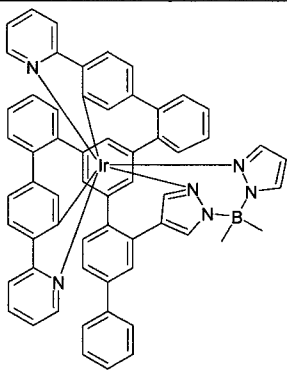
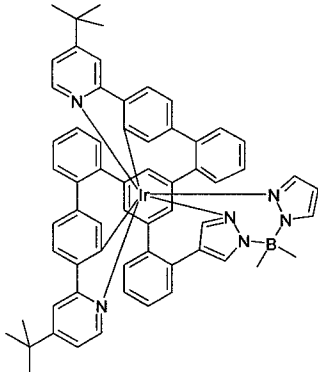
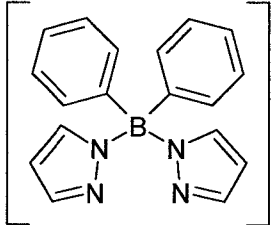
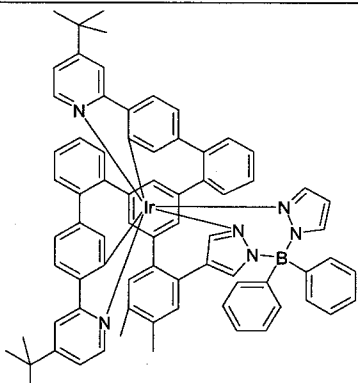
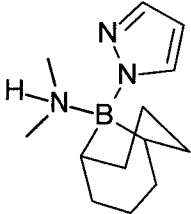
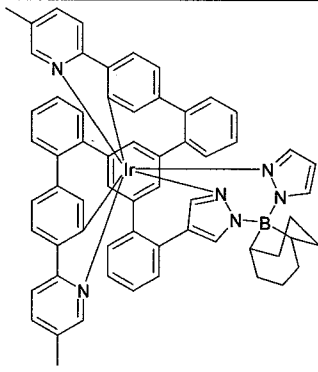
實施例 Ir(L30)：

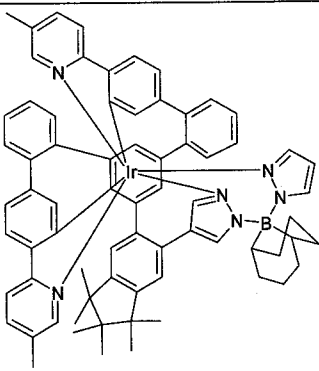
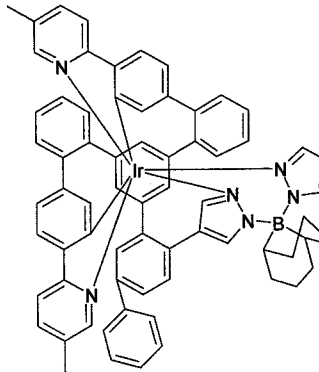
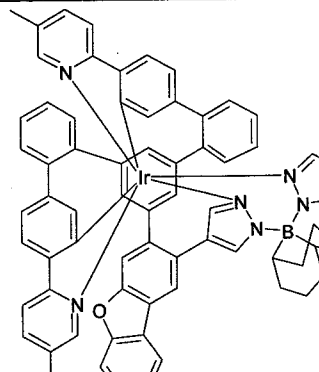
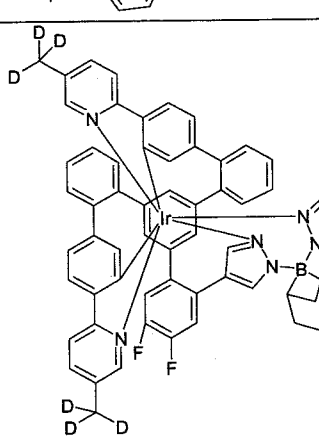


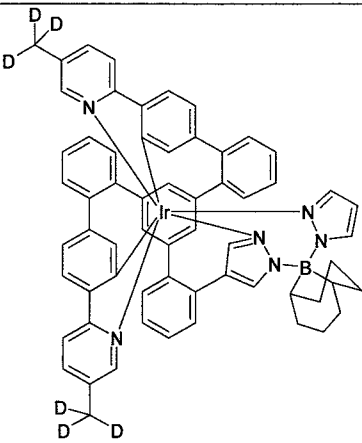
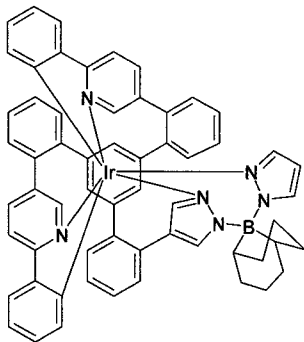
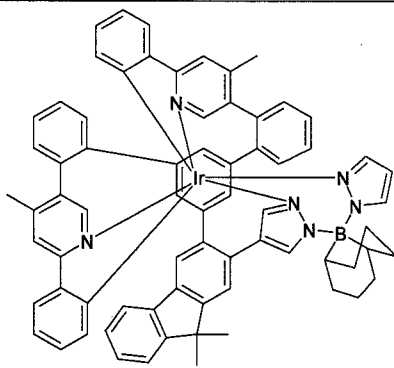
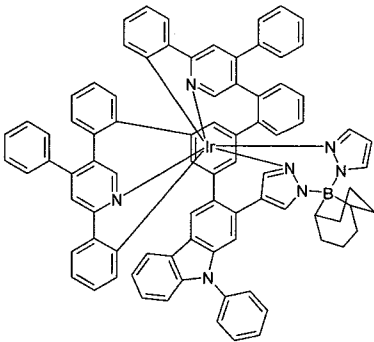
在 60℃ 下，將 8.27 g (30 mmol) 的碳酸銀 [534-16-7] 和 50 g 的玻璃珠 (直徑 3 mm) 加至 6.79 g (10 mmol) S30 在 200 ml 的乾燥苯甲腈中之充分攪拌的溶液，並將混合物攪拌 5 min。接著添加 3.22 g (10 mmol) 的參(乙腈)三氯銨(III) [85835-70-7]，並將反應混合物在水分離器上加熱至 130℃ 經 6 h，在此過程中蒸餾出乙腈。使混合物冷卻至 60℃，添加 2.8 g (12 mmol) 的 1,5-環辛烷二基 (N,N-二甲胺基)(1H-吡唑根(pyrazolato)-N¹)硼烷 [125050-95-5]，並將混合物在 60℃ 下攪拌 16 h。在減壓下移除苯甲腈，將殘餘物溶於 300 ml 二氯甲烷 (DCM) 中，並接著在旋轉蒸發器上蒸餾出 DCM，同時連續地滴加 MeOH 直至粗製產物結晶。以抽吸濾出粗製產物，每次用 30 ml MeOH 洗滌三次，並在減壓下乾燥。將如此獲得之粗製產物溶於 200 ml 的二氯甲烷中且通過約 1kg 之二氯甲烷漿液形式矽膠 (管柱直徑約 18 cm) 過濾，且於黑暗中排除空氣，將黑色的組分留在起點。截出核心部份 (core fraction) 且於旋轉蒸發器 (rotary evaporator) 上進行濃縮，同時連續地滴加 MeOH 直至結晶。在以抽吸移除後，用少量甲醇清洗並在減壓下乾燥，藉由用二氯甲烷/乙腈 1:1 (v/v) 連續熱萃取五次 (在各情況下最初進料的量係約 200 ml，萃取套筒 (extraction thimble)：由來自 Whatman 之纖維素所製造之標準 Soxhlet 套筒)，並且小心排除空氣及光來將橘色產物進一步純化。經由二氯甲烷 (低沸點物及良好的溶解劑)：乙腈 (高沸點物及不良的溶解劑) 的比例可調節進入母液的損失。其

通常應為所用量的 3-6% 重。熱萃取也可使用其他溶劑或溶劑混合物諸如甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、i-PrOH 等等完成。最後，將產物在高真空下於 380-440°C 進行部分昇華。產率：3.82 g (3.6 mmol)，36%。純度：> 99.9%，藉由 HPLC。

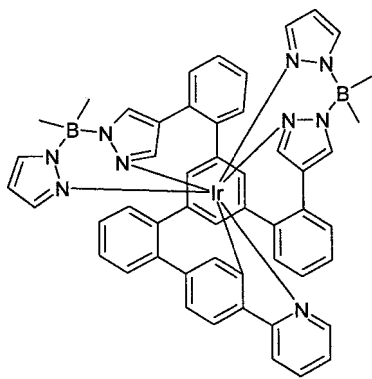
以類似的方式，可能製備下列化合物：

實施例	反應物	產物	產率
Ir(L31)	S31  [56953-94-7]		24%
Ir(L32)	S32 [56953-94-7]		35%
Ir(L33)	S33  [16453-63-7]		32%
Ir(L34)	S34 [125050-95-5] 		74%

Ir(L35)	S35 [125050-95-5]		34%
Ir(L36)	S36 [125050-95-5]		33%
Ir(L37)	S37 [125050-95-5]		29%
Ir(L38)	S38 [125050-95-5]		34%

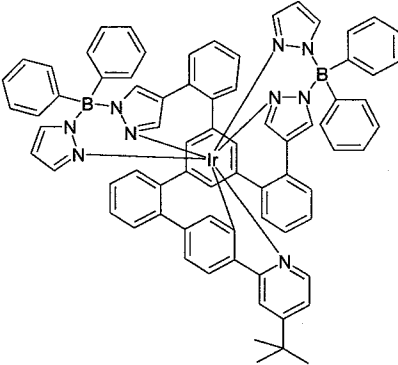
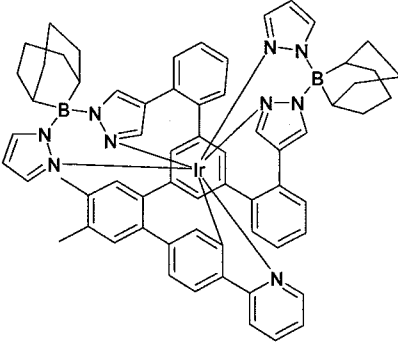
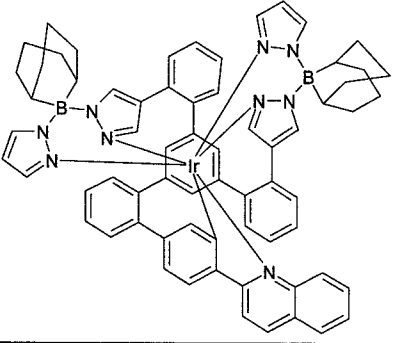
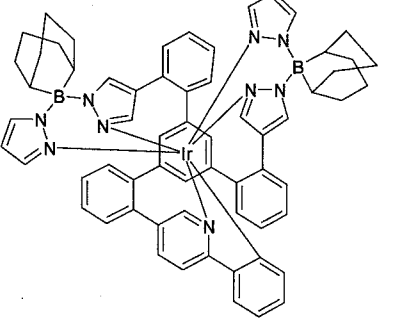
Ir(L39)	S39 [125050-95-5]	 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by a 1,1'-bis(2-phenylpyridin-2-yl)ferrocene derivative with deuterium (D) labels on the phenyl rings, and a 1,1'-bis(2-phenylpyridin-2-yl)ferrocene derivative with a boron (B) atom coordinated to a 1,1'-bis(2-phenylpyridin-2-yl)ferrocene derivative.	37%
Ir(L40)	S40 [125050-95-5]	 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by a 1,1'-bis(2-phenylpyridin-2-yl)ferrocene derivative and a 1,1'-bis(2-phenylpyridin-2-yl)ferrocene derivative with a boron (B) atom coordinated to a 1,1'-bis(2-phenylpyridin-2-yl)ferrocene derivative.	43%
Ir(L41)	S41 [125050-95-5]	 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by a 1,1'-bis(2-phenylpyridin-2-yl)ferrocene derivative and a 1,1'-bis(2-phenylpyridin-2-yl)ferrocene derivative with a boron (B) atom coordinated to a 1,1'-bis(2-phenylpyridin-2-yl)ferrocene derivative.	45%
Ir(L42)	S42 [125050-95-5]	 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by a 1,1'-bis(2-phenylpyridin-2-yl)ferrocene derivative and a 1,1'-bis(2-phenylpyridin-2-yl)ferrocene derivative with a boron (B) atom coordinated to a 1,1'-bis(2-phenylpyridin-2-yl)ferrocene derivative.	40%

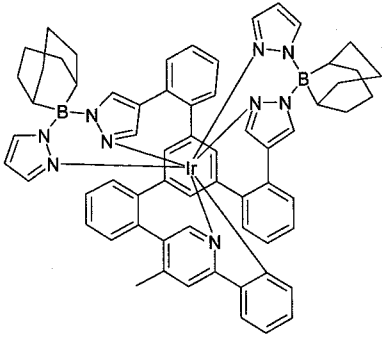
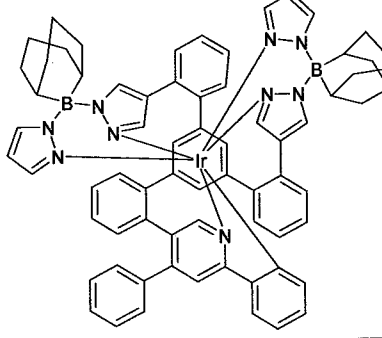
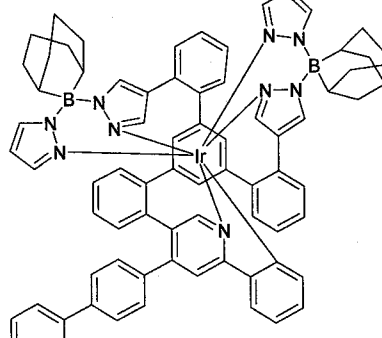
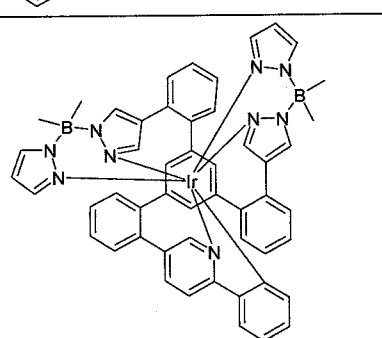
實施例 Ir(L60)：

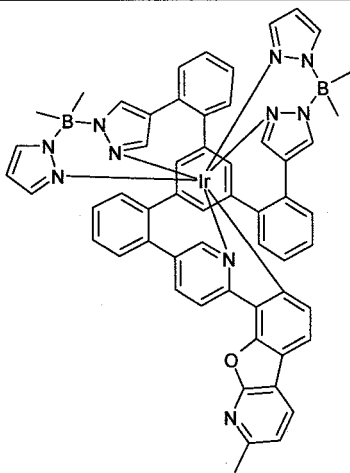


在 60℃ 下，將 8.27 g (30 mmol) 的碳酸銀 [534-16-7] 和 50 g 的玻璃珠 (直徑 3 mm) 加至 5.92 g (10 mmol) S60 在 200 ml 的乾燥苯甲腈中之充分攪拌的溶液，並將混合物攪拌 5 min。接著添加 3.22 g (10 mmol) 的參(乙腈)三氯銦(III)[85835-70-7]，並將反應混合物在水分離器上加熱至 130℃ 經 6 h，在此過程中蒸餾出乙腈。使混合物冷卻至 60℃，添加 4.98 g (25 mmol) 的 [二甲基雙(1H-吡唑根-N¹)]硼酸鈉 [56953-94-7]，並將混合物在 60℃ 下攪拌 16 h。在減壓下移除苯甲腈，將殘餘物溶於 300 ml 二氯甲烷(DCM)中，並接著在旋轉蒸發器上蒸餾出 DCM，同時連續地滴加 MeOH 直至粗製產物結晶。以抽吸濾出粗製產物，每次用 30 ml MeOH 洗滌三次，並在減壓下乾燥。將如此獲得之粗製產物如實施例 Ir(L30) 中所述進行純化和昇華。產率：3.01 g (3 mmol)，30%。純度：> 99.9%，藉由 HPLC。

以類似的方式，可能製備下列化合物：

實施例	反應物	產物	產率
Ir(L61)	S61 [16453-63-7]		29%
Ir(L62)	S62 [125050-95-5]		34%
Ir(L63)	S63 [125050-95-5]		30%
Ir(L64)	S64 [125050-95-5]		29%

Ir(L65)	S65 [125050-95-5]	 The chemical structure of Ir(L65) features an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and two ferrocenyl phosphine ligands. The ferrocenyl phosphine ligands are substituted with a 4-phenylphenyl group. The bipyridine ligands are substituted with a 4-phenylphenyl group.	37%
Ir(L66)	S66 [125050-95-5]	 The chemical structure of Ir(L66) features an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and two ferrocenyl phosphine ligands. The ferrocenyl phosphine ligands are substituted with a 4-phenylphenyl group. The bipyridine ligands are substituted with a 4-phenylphenyl group.	35%
Ir(L67)	S67 [125050-95-5]	 The chemical structure of Ir(L67) features an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and two ferrocenyl phosphine ligands. The ferrocenyl phosphine ligands are substituted with a 4-phenylphenyl group. The bipyridine ligands are substituted with a 4-phenylphenyl group.	27%
Ir(L68)	S68 [56953-94-7]	 The chemical structure of Ir(L68) features an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and two ferrocenyl phosphine ligands. The ferrocenyl phosphine ligands are substituted with a 4-phenylphenyl group. The bipyridine ligands are substituted with a 4-phenylphenyl group.	31%

Ir(L69)	S69 [56953-94-7]		33%
---------	---------------------	--	-----

錯合物之水解穩定性：

為了從溶液處理(參見實施例：OLED之製造，溶液處理的裝置)，錯合物必須具有非常好的水解穩定性，因為否則溶劑中存在的殘留水會導致水解分解。即使水解分解至微小程度也會對關於效率且特別是壽命之OLED的組件性質產生非常不利的影響。為了驗證水解穩定性，將15 mg的錯合物溶於0.75 ml的DMSO-d6中，添加50 µl的H₂O，並將混合物在60℃下儲存8 h。之後，記錄¹H NMR光譜(1024次掃描)，並與在乾燥DMSO-d6中的錯合物之¹H NMR光譜進行比較，該溶液同樣在60℃下儲存8 h。新信號的出現可察覺到水解。這些可歸因於自由配位基、配位基的水解產物和水錯合物。結果彙整於下表1中。

表1：水解性質

實施例	錯合物	水解之觀察
H1	Ref-Ir1 參見(表4)	是
H2	Ir(L31)	否
H3	Ir(L60)	否

實施例：OLED的製造

1) 真空處理的裝置：

本發明之 OLED 及根據先前技術之 OLED 係藉由根據 WO 2004/058911 的一般方法製造，該方法已經修改而適用於本文所敘述的情況(層厚度的變化、所使用的材料)。在隨後的實施例中，呈現各種 OLED 的結果。用 UV 臭氧(來自 UVP 之 PR-100 UV 臭氧發生器)將經厚度 50 nm 之結構化 ITO(銦錫氧化物)塗覆之乾淨的玻璃板(在 Miele 實驗室玻璃洗滌機中清洗，Merck Extran 清潔劑)預處理 25 分鐘，而且在 30 分鐘內，用 20 nm 之 PEDOT:PSS(聚(3,4-伸乙二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸酯)，以 CLEVIOS™ P VP AI 4083 購自 Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland，從水溶液旋轉)塗布，然後在 180℃ 下烘烤 10 分鐘。此等經塗覆的玻璃板形成施用 OLED 的基板。OLED 基本上具有下列層結構：基板/電洞注入層 1(HIL1)，由經 5% NDP-9(商購自 Novaled)摻雜的 HTM 所組成，20 nm/電洞傳輸層 1(HTL1)，由 HTM1 所組成，就藍色裝置而言為 160 nm，就綠色/黃色裝置而言為 220 nm /電子阻擋層(EBL)/發光層(EML)/電洞阻擋層(HBL)/電子傳輸層(ETL)/隨意的電子注入層(EIL)以及最後的陰極。該陰極係由厚度 100 nm 的鋁層所形成的。

關於真空處理的 OLED，所有的材料係在真空室中藉由熱蒸氣沈積施加。在此情況下，發光層總是由至少一基質材料(主體材料)及發光摻雜劑(發光體)所組成，該摻雜

劑係藉由共蒸發以特定的體積比例添加至基質材料(等)。
以如 M1 : M2 : Ir(L2) (55% : 35% : 10%)之形式所給定的
詳細信息在此意指材料 M1係以 55體積%比存在於該層中，
M2係以 35體積%的比例存在在該層中，且 Ir(L1)係以 10體
積%的比例存在於該層中。類似地，電子傳輸層亦可由二
種材料的混合物所組成。OLED的精確結構可見於表2。用
於製造 OLED的材料係顯示於表5中。

OLED係以標準方法示性。為此目的，測定電致發光
光譜、電流效率(以 cd/A測量)、及從假設 Lambertian發光
特性之電流-電壓-發光強度特性(IUL特性)計算以發光強度
為函數之外部量子效率(EQE，以百分比測量)，且亦測定
壽命。電致發光光譜係在 1000 cd/m²之發光強度下測定，
且從此計算 CIE 1931 x與 y色坐標。壽命 LT80定義為在用
40 mA/cm²的恆定電流之操作過程中發光強度下降至起始
發光強度之 80%的時間。

本發明之化合物作為磷光 OLED中之發光體材料的用途

本發明化合物之一用途為作為 OLED的發光層中之磷
光發光體材料。OLED的結果彙整於表3。

表2：OLED的結構

實施例	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度
D1	EBM1 10 nm	M1: Ir(L30) (83%:17%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D2	EBM1 10 nm	M1:M2: Ir(L30) (50%:38%:12%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D3	EBM1 5 nm	M1:Ir(L31) (78%:22%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D4	EBM2 10 nm	M1:M2: Ir(L67) (50%:38%:12%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D5	EBM2 10 nm	M1:M2: Ir(L68) (50%:38%:12%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

表3：真空處理的OLED之結果

實施例	EQE (%) 1000 cd/m ²	電壓 (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LT80 (h) 40 mA/cm ²
D1	23.6	3.1	0.36/0.61	220
D2	23.9	2.9	0.36/0.62	250
D3	21.4	3.3	0.18/0.35	90
D4	23.0	3.0	0.38/0.60	360
D5	26.3	3.1	0.39/0.60	330

溶液處理的裝置：

從低分子量的可溶性功能材料

本發明之銥錯合物亦可從溶液進行處理且在其中導致相較於真空處理的OLED在製程技術上更為簡單但仍然具有良好性質的OLED。該等組件之製造係根據聚合物發光二極體(PLED)之製造，其已多次描述於文獻中(例如於WO 2004/037887)。該結構係由基板/ITO/電洞注入層(60 nm)/

中間層(20 nm)/發光層(60 nm)/電洞阻擋層(10 nm)/電子傳輸層(40 nm)/陰極所組成。為此目的，使用 Technoprint 的基板(鈉鈣玻璃)，於其上施加 ITO 結構(銦錫氧化物，透明的導電陽極)。在一潔淨室內，用 DI 水及清潔劑(Deconex 15 PF)，將基板清潔乾淨，並接著藉由 UV/臭氧電漿處理予以活化。然後，同樣於潔淨室內，藉由旋轉塗布施加 20 nm 的電洞注入層。所需之旋轉速度取決於稀釋的程度以及特定旋轉塗布機的幾何形狀。為了從該層移除殘留的水，將基板在 200℃ 的加熱板上烘烤 30 分鐘。所使用之中間層用於電洞傳輸。在本例中，使用來自 Merck 的 HL-X。中間層或者亦可被僅需符合不會因後續之從溶液進行 EML 沉積的處理步驟而再次浸出(leach off)之條件的一或多層所替代。為了製造發光層，將本發明之三重態發光體連同基質材料溶於甲苯或氯苯中。如在本文中，當裝置典型之 60 nm 的層厚度係藉由旋塗達成時，該等溶液的典型固體含量係介於 16 至 25 g/l 之間。類型 1 之溶液處理的裝置含有由 M3 : M4 : IrL (20% : 60% : 20%) 組成之發光層，類型 2 者含有由 M3 : M4 : IrLa : IrLb (30% : 34% : 30% : 6%) 組成之發光層；換言之，彼等含有二種不同的 Ir 錯合物。於惰性氛圍(在本例中為氬氣)中旋轉塗布發光層且於 160℃ 烘烤 10 min。氣相沈積於後者上的是電洞阻擋層(10 nm ETM1)以及電子傳輸層(40 nm ETM1(50%)/ETM2(50%))(來自 Lesker 的氣相沈積系統或類似者，典型的氣相沈積壓力 5×10^{-6} 毫巴)。最後，藉由氣相沈積施加鋁的陰極(100

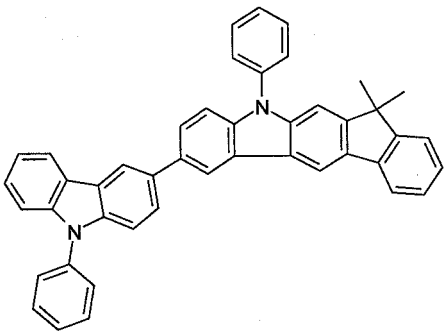
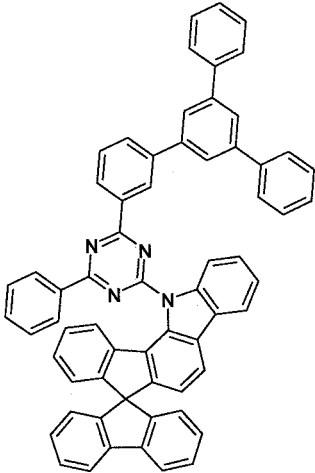
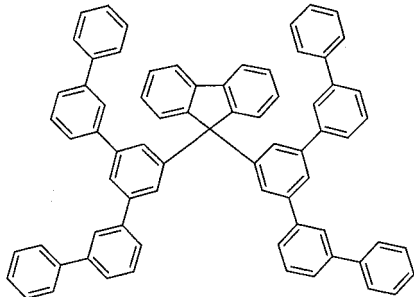
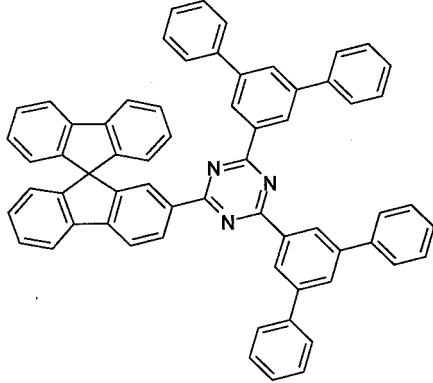
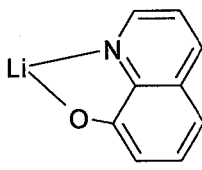
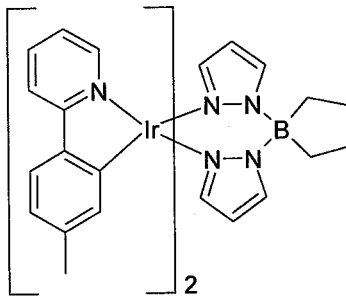
nm)(來自Aldrich的高純度金屬)。為了使裝置與空氣及大氣水分阻隔，最後將裝置封裝並接著進行示性。所列之OLED實施例尚未最佳化。表4彙整了所得到的數據。

表4：使用從溶液處理的材料之結果

實施例	發光體裝置	EQE (%) 1000 cd/m ²	電壓 (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y	LT50 (h) 1000 cd/m ²
Sol-D1	Ir(L33) 類型 1	21.3	4.4	0.30/0.63	270000
Sol-D2	Ir(L63) Ir(L213) 類型 2	19.8	4.3	0.65/0.34	300000

表5：所使用之材料的結構式

 HTM [1364602-88-9]	 EBM1 [1450933-44-4]
 EBM2 [1443540-48-4]	 M1 [1822310-78-0]

 M2 [1357150-54-9]	 M3 [1616231-60-7]
 M4 [1246496-85-4]	 ETM1 = M10 [1233200-52-6]
 ETM2 [25387-93-3]	 Ref-Ir1 [710278-52-7]



【發明摘要】

【中文發明名稱】

金屬錯合物

【英文發明名稱】

METAL COMPLEXES

【中文】

本發明關於適用於有機電致發光裝置之銱錯合物，特別是作為發光體。

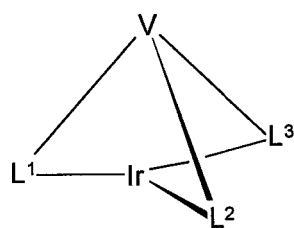
【英文】

The present invention relates to iridium complexes suitable for use in organic electroluminescent devices, especially as emitters.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】式(1)

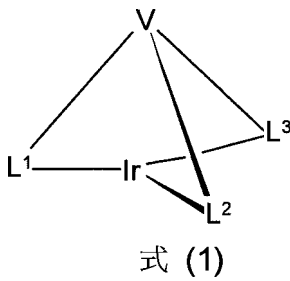


式(1)

【發明申請專利範圍】

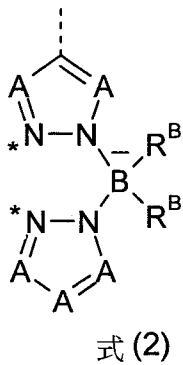
【第1項】

一種式(1)化合物，



其中所使用的符號如下：

L¹ 為式(2)之子配位基，其經由以*標識的二個氮原子與銱配位且其經由虛線鍵與V鍵結，



其中：

A 在各情況下為相同或不同且為CR或N，其中每環不超過一個A基團為N；

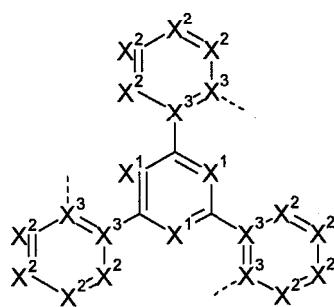
R^B 在各情況下為相同或不同且為F；OR¹；具有1至10個碳原子的直鏈烷基或具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基，其中該烷基在各情況下可經一或多個R¹基團取代；或具有5至24個芳族環原子且在各情況下可經一或多個R¹基團取代之芳族或雜芳族環系統；同時，二個R^B基團

一起也可形成環系統；

L^2 為雙牙單陰離子性子配位基，其經由一個碳原子和一個氮原子或經由二個碳原子與銨配位；

L^3 為雙牙單陰離子性子配位基，其經由一個碳原子和一個氮原子或經由二個碳原子與銨配位，或為式(2)之子配位基，其可與 L^1 相同或不同；

V 為式(3)之基團，其中虛線鍵各自表示接至子配位基 L^1 、 L^2 和 L^3 之鍵，



式(3)

X^1 在各情況下為相同或不同且為 **CR** 或 **N**；

X^2 在各情況下為相同或不同且為 **CR** 或 **N**、或二個相鄰的 X^2 基團一起為 **NR**、**O** 或 **S** 而因此形成五員環；或當環中的 X^3 基團中的一者為 **N** 時，二個相鄰的 X^2 基團一起為 **CR** 或 **N**，因此形成五員環；先決條件為各環中不超過二個相鄰的 X^2 基團為 **N**；

X^3 在一個環中在各情況下為 **C** 或一個 X^3 基團為 **N** 且在同一環中的其他 X^3 基團為 **C**，其中三個環中的 X^3 基團可獨立地選擇，先決條件為當環中的 X^3 基團中的一者為 **N** 時，二個相鄰的 X^2 基團一起為 **CR** 或 **N**；

R 在各情況下為相同或不同且為 **H**；**D**；**F**；**Cl**；

Br ; I ; $N(R^1)_2$; OR^1 ; SR^1 ; CN ; NO_2 ; COOH ; $C(=O)N(R^1)_2$; $Si(R^1)_3$; $B(OR^1)_2$; $C(=O)R^1$; $P(=O)(R^1)_2$; $S(=O)R^1$; $S(=O)_2R^1$; OSO_2R^1 ; 具有1至20個碳原子的直鏈烷基或具有2至20個碳原子的烯基或炔基或具有3至20個碳原子的支鏈或環狀烷基，其中該烷基、烯基或炔基在各情況下可經一或多個 R^1 基團取代且其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可經 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^1 、O、S或 $CONR^1$ 置換；或具有5至40個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 基團取代之芳族或雜芳族環系統；同時，二個R基團一起也可形成環系統；

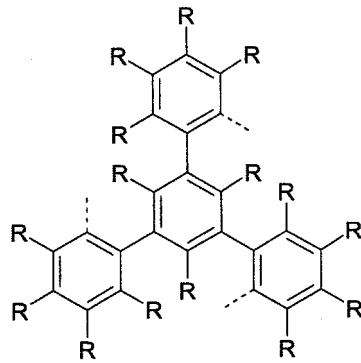
R^1 在各情況下為相同或不同且為H；D；F；Cl；Br；I； $N(R^2)_2$ ； OR^2 ； SR^2 ；CN； NO_2 ； $Si(R^2)_3$ ； $B(OR^2)_2$ ； $C(=O)R^2$ ； $P(=O)(R^2)_2$ ； $S(=O)R^2$ ； $S(=O)_2R^2$ ； OSO_2R^2 ；具有1至20個碳原子的直鏈烷基或具有2至20個碳原子的烯基或炔基或具有3至20個碳原子的支鏈或環狀烷基，其中該烷基、烯基或炔基在各情況下可經一或多個 R^2 基團取代且其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可經 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、O、S或 $CONR^2$ 置換；或具有5至40個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基團取代之芳族或雜芳族環系統；同時，二或更多個 R^1 基團一起可形成環系統；

R^2 在各情況下為相同或不同且為H、D、F或具有1至20個碳原子的脂族、芳族及/或雜芳族有機基團，其中一或多個氫原子也可經F置換；

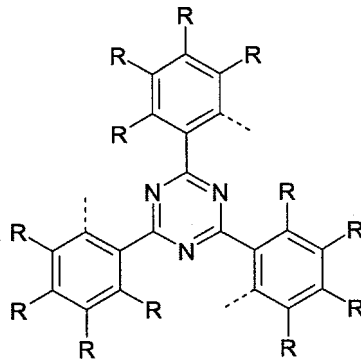
同時，三個雙牙配位基 L^1 、 L^2 和 L^3 ，除了藉由 V 基團之外，亦可藉另外的橋閉合以形成穴狀化合物。

【第 2 項】

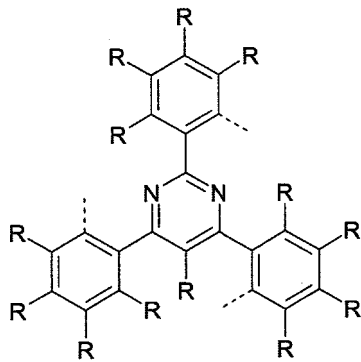
根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中式 (3) 之基團係選自式 (4b) 至 (7b) 之結構



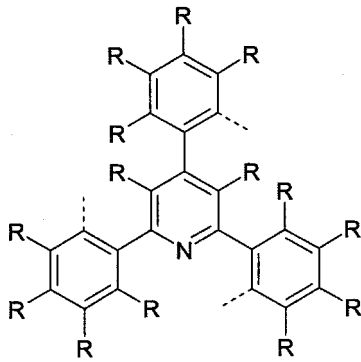
式 (4b)



式 (5b)



式 (6b)

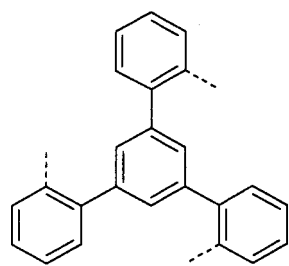


式 (7b)

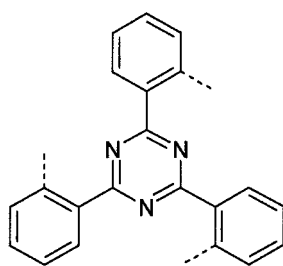
其中該等符號具有申請專利範圍第 1 項中所給的定義。

【第 3 項】

根據申請專利範圍第 2 項之化合物，其中式 (3) 之基團係選自式 (4c) 和 (5c) 之結構：



式 (4c)

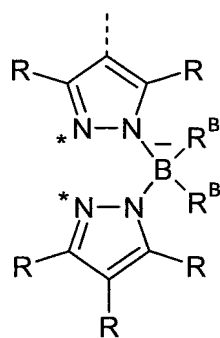


式 (5c)

其中該等符號具有申請專利範圍第1項中所給的定義。

【第4項】

根據申請專利範圍第1項之化合物，其中該子配位基 L^1 具有式(2a)之結構

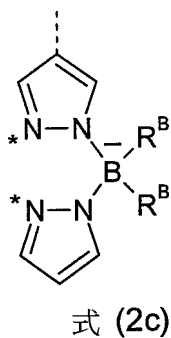


式 (2a)

其中該等符號具有申請專利範圍第1項中所給的定義且與配位氮原子相鄰取代基 R 在各情況下為相同或不同且係選自由下列所組成之群組： H 、 D 、 F 、甲基、乙基和苯基。

【第5項】

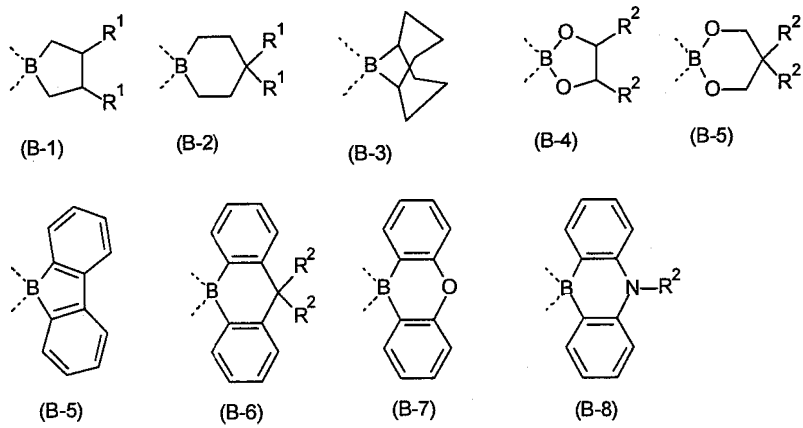
根據申請專利範圍第4項之化合物，其中該子配位基 L^1 具有式(2c)之結構



其中該等符號具有申請專利範圍第1項中所給的定義。

【第6項】

根據申請專利範圍第1至5項中任一項之化合物，其中取代基 R^B 在各情況下為相同或不同且係選自由下列所組成之群組： OR^1 ，其中 R^1 為具有1至5個碳原子的烷基；具有1至5個碳原子的直鏈烷基；具有3至6個碳原子的支鏈或環狀烷基；具有6至10個碳原子且可經一或多個較佳非芳族 R^1 基團取代之芳基；或具有5至10個芳族環原子且可經一或多個較佳非芳族 R^1 基團取代之雜芳基，其中該二個 R^B 基團一起也可形成環系統；或該二個 R^B 基團與彼等所鍵結的硼原子一起表示下列式 (B-1) 至 (B-8) 中之一者的基團：



其中 R^1 和 R^2 具有申請專利範圍第1項中所給的定義，

接至硼原子的虛線鍵各自表示接至吡唑基環的鍵，或當 A = N時，表示接至三唑基環的鍵，且該硼原子上的負電荷未示出。

【第7項】

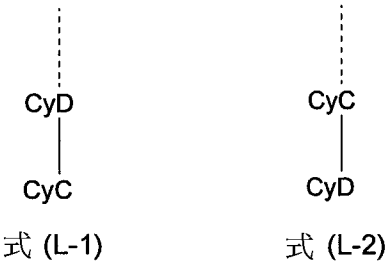
根據申請專利範圍第1至5項中任一項之化合物，其中 L³表示式(2)之子配位基，其中該子配位基 L¹和 L³可為相同或不同。

【第8項】

根據申請專利範圍第1至5項中任一項之化合物，其中 L²具有一個碳原子和一個氮原子作為配位原子。

【第9項】

根據申請專利範圍第1至5項中任一項之化合物，其中該子配位基 L²為式(L-1)或(L-2)中之一者的結構，且該子配位基 L³當經由一個碳原子和一個氮原子或經由二個碳原子與銨配位時，為式(L-1)和(L-2)中之一者的結構



其中虛線鍵表示該子配位基接至式(3)基團的鍵，而其他所使用的符號如下：

CyC 在各情況下為相同或不同且為經取代或未經取代之芳基或雜芳基，其具有5至14個芳族環原子且在各情況下經由碳原子與金屬配位並經由共價鍵與CyD鍵結；

CyD 在各情況下為相同或不同且為經取代或未經取代之雜芳基，其具有5至14個芳族環原子且經由氮原子或經由碳烯(carbene)碳原子與金屬配位並經由共價鍵與CyC鍵結；

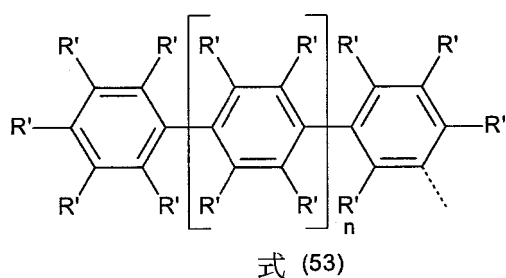
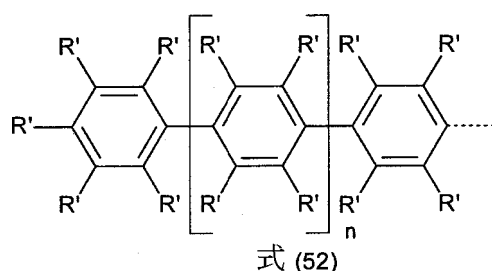
同時，二或更多個取代基一起可形成環系統。

【第10項】

根據申請專利範圍第9項之化合物，其中CyC表示芳基或雜芳基，其具有6至13個芳族環原子且經由碳原子與金屬配位且其可經一或多個R基團取代且其經由共價鍵與CyD鍵結；而CyD表示雜芳基，其具有5至13個芳族環原子並經由不帶電的氮原子或經由碳烯(carbene)碳原子與金屬配位且其可經一或多個R基團取代且其經由共價鍵與CyC鍵結。

【第11項】

根據申請專利範圍第1至5項中任一項之化合物，其中該子配位基 L^2 係經式(52)或(53)之取代基取代



其中虛線鍵表示該基團接至該子配位基 L^2 的鍵聯，且此外：

R' 在各情況下為相同或不同且係選自由下列所組成之群組： H ； D ； F ； CN ；具有1至10個碳原子的直鏈烷基，其中一或多個氫原子也可經 D 或 F 置換；或具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基，其中一或多個氫原子也可經 D 或 F 置換；或具有2至10個碳原子的烯基，其中一或多個氫原子也可經 D 或 F 置換；同時，二個相鄰的 R' 基團或在相鄰苯基上之二個 R' 基團一起也可形成環系統；或在相鄰苯基上之二個 R' 一起為選自 O 和 S 之基團，以使二個苯基環與橋聯基團一起為二苯并呋喃或二苯并噻吩，而另外的 R' 如上述所定義；

n 為0、1、2、3、4或5。

【第12項】

一種製備根據申請專利範圍第1至11項中一或多項之化合物之方法，其特徵在於使銨鹽與配位基前驅物在吡唑基硼酸酯合成組元(synthon)和鹵素去除劑存在下反應。

【第13項】

一種調合物，其包含至少一種根據申請專利範圍第1至11項中一或多項之化合物及至少一種溶劑及/或至少一種其他有機或無機化合物。

【第14項】

一種根據申請專利範圍第1至11項中一或多項之化合物於電子裝置中或作為氧敏化劑或作為光引發劑或光觸媒

之用途。

【第15項】

一種電子裝置，其包含至少一種根據申請專利範圍第1至11項中一或多項之化合物。

【第16項】

根據申請專利範圍第15項之電子裝置，其中其為有機電致發光裝置且根據申請專利範圍第1至11項中一或多項之化合物係與基質材料一起存在於一或多個發光層中。