



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I850329 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：109103696

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 06 日

(51)Int. Cl. : C07F15/00 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H10K85/00 (2023.01)

(30)優先權：2019/02/11

歐洲專利局

19156381.6

(71)申請人：愛爾蘭商 U D C 愛爾蘭責任有限公司 (愛爾蘭) UDC IRELAND LIMITED (IE)
愛爾蘭(72)發明人：梅 佛克 MAY, FALK (DE)；史托希爾 菲利普 STOESSEL, PHILIPP (DE)；奧
奇 亞民 AUCH, ARMIN (DE)；華特 夏綠蒂 WALTER, CHARLOTTE (DE)；費
斯特 喬勤 PFISTER, JOCHEN (DE)；布恩寧 伊斯特 BREUNING, ESTHER (DE)

(74)代理人：陳長文；張哲倫；朱淑尹

(56)參考文獻：

EP 3261147A1

WO 2015/104045A1

WO 2015/117718A1

WO 2018/019688A1

WO 2018/178001A1

審查人員：曾俊豪

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：9 共 149 頁

(54)名稱

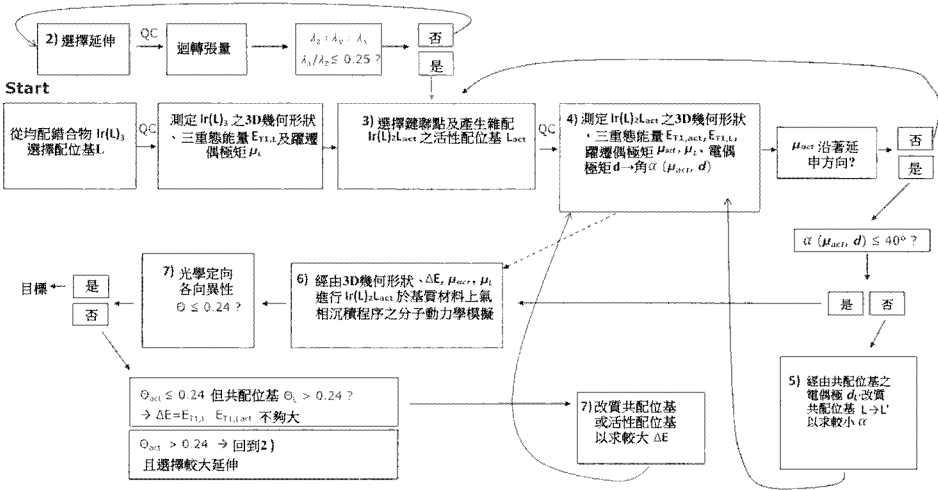
金屬錯合物

(57)摘要

本發明係關於適用於有機電致發光裝置，尤其是作為發射體之銱錯合物。

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

指定代表圖：



【圖 1】



I850329

【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】

本發明係關於適用於有機電致發光裝置，尤其是作為發射體之銱錯合物。

【英文】

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

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【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】

【0001】本發明係關於適合作為用於有機電致發光裝置之發射體的銦錯合物。

【先前技術】

【0002】根據先前技術，磷光有機電致發光裝置(OLED)中所使用之三重態發射體特別是具有芳族配位基之雙或參鄰位金屬化銦錯合物，其中，配位基經由帶負電荷之碳原子及不帶電荷之氮原子或經由帶負電荷之碳原子及不帶電荷之碳烯碳原子結合至金屬。此等錯合物之實例為參(苯基吡啶基)銦(III)及其衍生物，以及許多相關錯合物。錯合物可為全同配(homoleptic)或雜配錯合物。亦已知該類錯合物具有多足配位基(polypodal ligand)，如例如WO 2016/124304所述。即使具有多足配位基之錯合物顯示優於別的具有相同配位基結構但其中個別配位基不具多足橋接之錯合物的優點，但仍需要改善。其更特別係在於高效率同時具有化合物之良好使用壽命的組合。然而，仍需

要改善電壓偏移。此處，電壓偏移係指發光層中之發射體濃度提高時，偏移至較高使用電壓，因此亦偏移至較高操作電壓。然而，由於 OLED 之良好使用壽命需要某濃度之發射體，例如，就綠色磷光發射體而言在 7% 至 12% 數量級之濃度，因在給定電流密度下較高電壓偏移亦造成較高絕對操作電壓之故，其於材料導致相對於較低發射體濃度之電壓偏移時為缺點。由於操作電壓對於 OLED 之功率消耗具有直接影響，甚至相較於參考材料之稍高材料操作電壓亦可為該材料的排除標準。因此，實際上，材料的選擇通常為具有小電壓偏移之材料。較小電壓偏移亦通常導致較高之 OLED 使用壽命。

【0003】 OLED 之外部量子效率係由四個不同因子構成，換言之，電子與電洞之電荷載子平衡、自旋多重性、發射體之光致發光量子效率 (PLQE)、及描述可從 OLED 輸出耦合之內部產生的光子之比例的輸出耦合因數。前三個因子亦稱為內部量子效率。輸出耦合因數基本上係由錯合物的定向決定。偶極之輻射於與偶極之對準成直角時最強，因此水平偶極對準 (即，軸在基材之平面中) 為宜 (參見例如 T. D. Schmidt 等人，Phys. Rev. Applied 8, 037001 (2017))。若可能完全水平定向發射體，效率可比各向同性發射體排列提高至少 50%。因此，改善 OLED 之效率的一种方式係定向層中之發射體以使光係由光學活性 (即，發射) 配位基，較佳係以與 OLED 層方向成直角發射。

【0004】 於磷光銦錯合物中，銦之躍遷偶極矩指向錯

合物之發射配位基。為獲致定向發射，發射配位基之躍遷偶極矩因而必須於層之平面中對準。此可藉由以芳族基以線性方式在躍遷偶極矩方向中延伸發射配位基來進行，因此最大化層中之芳族基與基質分子之凡得瓦相互作用(van der Waals interaction)，如例如 US 2017/0294597 或 WO 2018/178001所述。然而，使用此金屬錯合物，於發光層中之發射體濃度提高的一些實例中觀察到朝向較高使用電壓之電壓偏移，此又導致較高操作電壓及較差使用壽命。

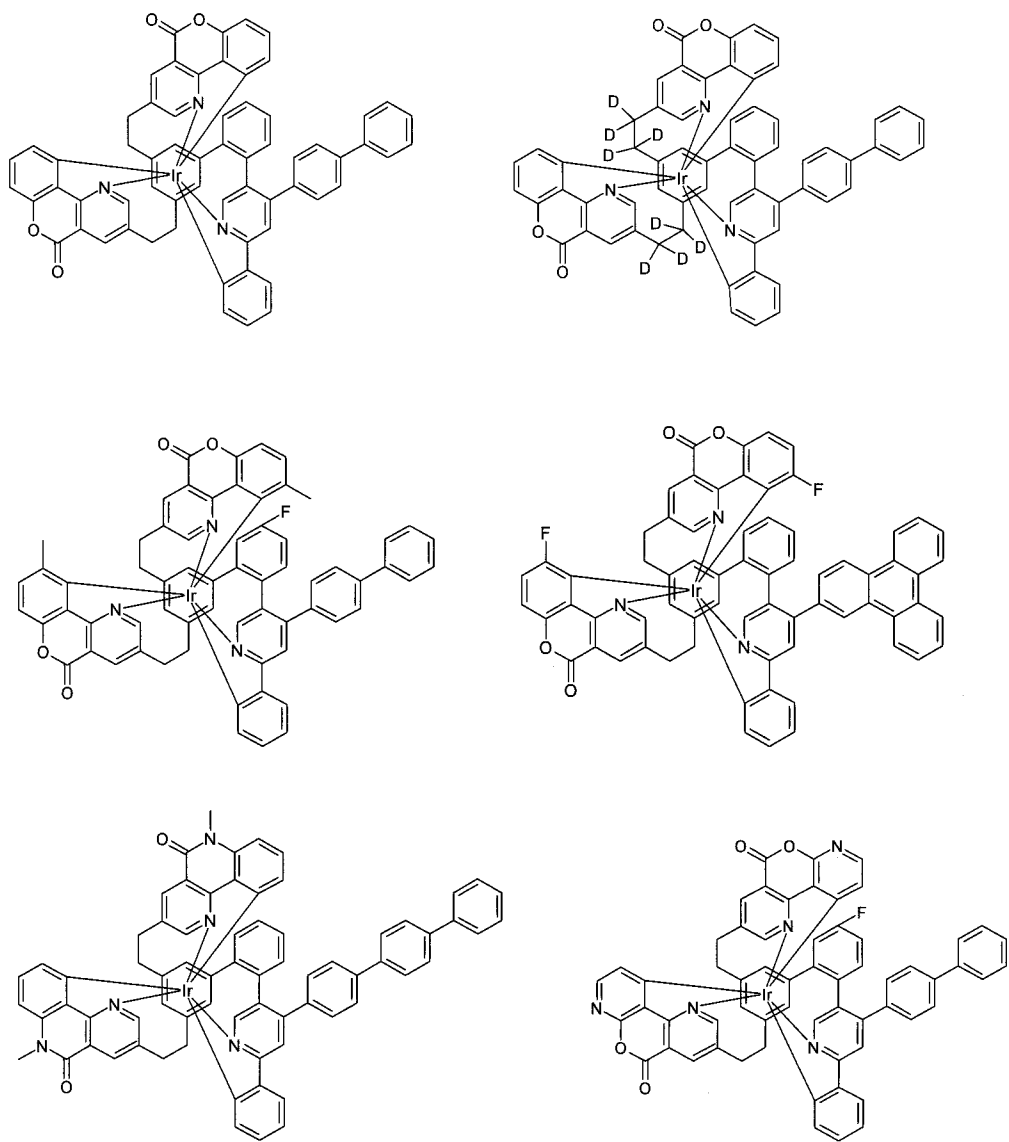
【發明內容】

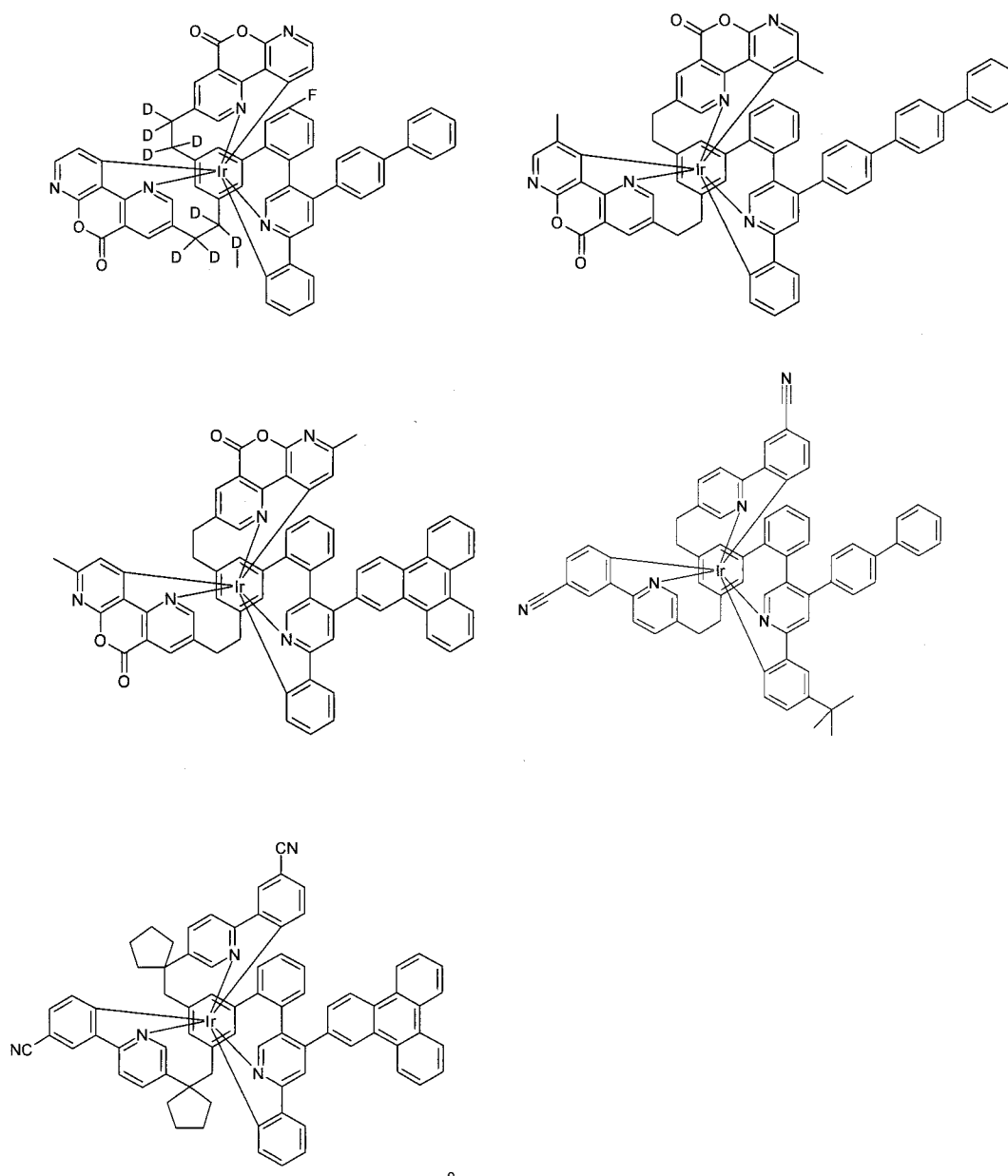
【0005】本發明對付的問題係提供適合作為用於 OLED 之發射體的經改良金屬錯合物。更具體而言，本發明對付之問題係提供用作 OLED 中之發射體時造成良好或經改良 EQE 之金屬錯合物。本發明對付之另一問題係提供當用作 OLED 中之發射體時造成電壓偏移減少，因此改善操作電壓及/或使用壽命之金屬錯合物。如前文闡明，此處，電壓偏移係指發光層中之發射體濃度提高時，偏移至較高使用電壓，因此亦偏移至較高操作電壓。

【0006】令人意外的，已發現當錯合物之電偶極矩與錯合物之躍遷偶極矩之間的角不大於 40° 時，顯示定向發射之具有三個鄰位金屬化雙牙配位基或子配位基之單核銻錯合物同時具有良好效率及特別小之電壓偏移(若有的話)，因此具有特別良好之操作電壓及使用壽命。本發明因此提供錯合物及包含該等錯合物之有機電致發光裝置。

【0007】本發明因而提供單核銥錯合物，其展現具有光學定向各向異性 $\Theta \leq 0.24$ 之定向發射，含有三個鄰位金屬化雙牙配位基或三個鄰位金屬化雙牙子配位基，特徵在於介於躍遷偶極矩 μ_{act} 與電偶極矩 d 之間的角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 係 $\leq 40^\circ$ ；

其中，以下化合物係排除在本發明外：





【0008】粗斜體符號 μ_{act} 及 d 的識別表明此等為向量。一般而言，粗斜體符號於本案係用於向量。

【0009】本發明內容中之鄰位金屬化雙牙配位基為經由兩個配位點結合至銱之配位基，其中存在至少一個銱-碳鍵。本發明內容中之鄰位金屬化雙牙子配位基同樣經由兩個配位點結合至銱，其中存在至少一個銱-碳鍵，其中

該子配位基經由橋接基團共價接合至錯合物之兩個其他雙牙子配位基以形成整體為六牙之多足配位基。當本案描述配位基或子配位基配位或結合至銨時，此於本案內容中係指配位基或子配位基至銨之任何種類的鍵，不論鍵之共價組分為何。

【0010】錯合物之定向特別可能是雜配錯合物，原因係如此可有八面體錯合物之較佳對準。因此，本發明之錯合物較佳為雜配錯合物，即，含有至少兩個不同配位基或子配位基之錯合物。此處較佳係錯合物具有兩個相同雙牙配位基或子配位基以及另一個不同於兩個其他配位基或子配位基之雙牙配位基或子配位基。

【0011】為獲得定向發射，錯合物之躍遷偶極矩 μ_{act} (其中，「act」代表「活性」，即，光學活性躍遷偶極矩) 必須水平排列，即，與 OLED 之層平面極實質上平行。基於此目的，較佳係三個雙牙配位基或子配位基中之正好一者為發射或光學活性配位基或子配位基，其中用語「發射配位基」及「(光學)活性配位基」及用語「發射子配位基」及「(光學)活性子配位基」係於下文同義使用。應瞭解本發明內容中之光學活性配位基或子配位基意指負責錯合物之發射的配位基或子配位基。該配位基或子配位基於下文稱為 L_{act} ，而其他兩個光學不活性配位基或子配位基僅稱為 L 。此處配位基 $Ir(L)$ 之三重態能量 $E_{T1,L}$ 高於配位基 $Ir(L_{act})$ 之三重態能量 $E_{T1,act}$ 。三重態能量之條件 $\Delta E = E_{T1,L} - E_{T1,act} > 0$ 實現錯合物之發射主要來自配位基 $Ir(L_{act})$ 之效

果。此處，錯合物之發射不只涉及金屬，亦涉及特別是躍遷中之活性配位基，可從(電子及自旋)密度推斷。因此，下文參考活性配位基 L_{act} 之發射或三重態能量，或者參考配位基 L 之三重態能量。

【0012】配位基 $Ir(L_{act})$ 及 $Ir(L)$ 之三重態能量或更一般為三個配位基 $i=1, 2, 3$ 之 $E_{T1,i}$ 係由量子-化學計算測定，如實施例之部分 1.1 大致描述。此處較佳係配位基 $Ir(L)$ 之三重態能量比配位基 $Ir(L_{act})$ 之三重態能量大至少 0.05 eV，更佳為大至少 0.10 eV，及最佳為大至少 0.20 eV。

【0013】因熟習本領域之人士知道許多具有不同配位基之錯合物及其發射能量，該人士原則上知道可選擇哪些不同配位基之組合以獲得具有正好一個光學活性配位基或子配位基之錯合物。因此，熟習本領域之人士可能從具有已知發射能量之已知全同配錯合物選擇，或者計算對應全同配錯合物之發射能量。然後可能針對組合上述 $Ir(L_{act})$ 及 $Ir(L)$ 之間的能量差之適用雜配錯合物。然後，就如此組合之錯合物而言，再次可能如實施例之部分 1.1 解釋般計算光學活性及不活性配位基或子配位基之確切能量，因此可檢查錯合物之發射色彩是否符合預期以及是否滿足上述能量條件。

【0014】為了以獲得定向發射與層平面成直角之方式定向層中之錯合物，光學活性配位基或子配位基 L_{act} 必須與層平面極實質上平行排列。此可獲致係因為光學活性配位基或子配位基係以芳族或雜芳族環系統在躍遷偶極矩方

向延伸，從而最大化光學活性配位基或子配位基與層之基質材料的凡得瓦相互作用。發射體內之躍遷偶極矩的方向係由實施例之部分 1.3 中一般性描述之量子化學計算測定。

【0015】光學定向各向異性係由下式定義(參見 T. D. Schmidt 等人，Phys. Rev. Applied 8, 037001(2017)，章節 III.B 之方程式(4))：

$$\Theta = \sum_{n=1}^N (\mu_{act,z}^n)^2 / \sum_{n=1}^N (\mu_{act,x}^n)^2 + (\mu_{act,y}^n)^2 + (\mu_{act,z}^n)^2$$

其中，對於所有發射體 $n=1 \dots N$ 進行求和，且 $(\mu_{act,z}^n)^2$ 為與基材表面成直角之發射體 n 的活性配位基之躍遷偶極矩 μ_{act} 的分量之平方 (z =基材法線)，以使分子描述與基材平行之發射的功率，因其不利於光之輸出耦合故不想要其，而分母為所有發射體之活性配位基的躍遷偶極矩之絕對值的平方之總和，因此描述以全部方向發射之總功率。就基材之平面中具有完美定向(即，完美光學定向各向異性)之躍遷偶極矩的發射體而言， $\Theta=0$ ，就各向同性定向而言， $\Theta=1/3=0.333$ ，以及就完全垂直定向而言， $\Theta=1$ 。當 Θ 為最小值時，輸出耦合因數及因此外部量子效率最高。

【0016】錯合物之結構及於氣相沉積程序期間其與基材之相互作用造成光學定向各向異性。此可由量子-化學及分子動力學計算之組合測定，如實施例之部分 2 一般性描述。或者，光學定向各向異性可實驗測定，如 T. D. Schmidt 等人於 Phys. Rev. Applied 8, 037001(2017)，章節

III.B及圖(4)以及於實施例之部分4所述。於本發明較佳實施態樣中，光學定向各向異性係由計算測定。

【0017】於本發明較佳實施態樣，光學定向各向異性 Θ 係 ≤ 0.22 ，更佳係 ≤ 0.20 ，又更佳係 ≤ 0.18 ，尤佳係 ≤ 0.16 。

【0018】錯合物之電偶極矩 d 係從錯合物之結構確定。錯合物之電偶極矩的估計可事先藉由相加個別雙牙配位基之偶極矩，或於多足錯合物的情況下，相加雙牙子配位基之偶極矩來進行，其中Ir必須經H置換且必須考慮八面結合狀態中之三個配位基的相對定向。電偶極矩 d 可藉由實施例之部分1.1一般性描述之量子化學計算測定。

【0019】躍遷偶極矩 μ_{act} 與電偶極矩 d 之間的角係由錯合物之結構固定。於顯示定向發射之大量已知參鄰位金屬化銨錯合物中，此處電偶極矩係對準以使整體結果為層偶極矩抵消從相鄰電洞傳輸層注入電洞。於該情況下，躍遷偶極矩 μ_{act} 與電偶極矩 d 之間的角明顯大於 40° ，例如Ir(ppy)₃為 80° 。然而，若躍遷偶極矩 μ_{act} (由於有利的定向各向異性，其必須在層平面中)與電偶極矩 d 之間的角 $< 40^\circ$ ，從角 α 之正弦發現的與層平面成直角之電偶極矩的分量顯著減少，因此電偶極矩 d 幾乎不抵消電荷注入。此造成較小電壓偏移。

【0020】於本發明之較佳實施態樣中，躍遷偶極矩 μ_{act} 與電偶極矩 d 之間的角 α 係 $\leq 35^\circ$ ，更佳係 $\leq 30^\circ$ ，又更佳係 $\leq 25^\circ$ ，以及尤佳係 $\leq 20^\circ$ 。角 α 之下限為 0° 。於該情況下，躍遷偶極矩及電偶極矩係彼此平行對準，且當 μ_{act} 位

在基材平面時，電偶極矩不再抵消電荷注入。

【0021】以下為可藉以構成適合的銱錯合物之方法的描述，以使該等銱錯合物兼具以下條件：光學定向各向異性 $\Theta \leq 0.24$ 且錯合物之活性配位基之躍遷偶極矩 μ_{act} 與電偶極矩 d 之間的所需角 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ 。活性配位基之躍遷偶極矩基本上對應於錯合物之躍遷偶極矩。發現光學定向各向異性 $\Theta \leq 0.24$ 且角 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ 之適合的錯合物之方法係以示意形式由圖 1 所繪之流程圖顯示。下文詳細描述流程圖中所顯示之步驟 1 至 7。適合的錯合物係藉由芳族延伸 (aromatically extending) 全同配起始錯合物之三個配位基中之一者然後電子改質其他二者而發現。

【0022】步驟 1：選擇形成鄰位金屬化錯合物之雙牙配位基 L，以及由此形成全同配 Ir 錯合物 $\text{Ir}(\text{L})_3$ 。如實施例之部分 1 一般性描述計算單態基態的 3D 幾何形狀以及全同配錯合物 $\text{Ir}(\text{L})_3$ 之三個 (相同) 三重態中之一者的 3D 幾何形狀。以三重態幾何形狀為基準計算躍遷偶極矩 μ_L 之方向及三重態能量 $E_{T1,L}$ 。以躍遷之金屬至配位基電荷轉移 (MLCT) 特性為基準， μ_L 通常從銱指入配位基之平面。此係以圖 2 之 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 為例顯示，其中 μ_L 指出 $\text{Ir} \rightarrow \text{C5}$ 方向。圖 2 顯示三個 ppy 配位基中之一者的躍遷偶極矩 μ_L ，以及 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 之單態基態的電偶極矩 d 。基於對稱因素，於全同配錯合物中，電偶極矩 d 指向對稱 C3 軸。

【0023】步驟 2：為使氣相沉積程序中躍遷偶極矩儘可能位於基材之平面因而使來自 OLED 之光的輸出耦合最

大化，三個配位基中之一者係以芳族系統延伸以使該配位基與主要由三重態基質材料形成之基材的凡得瓦相互作用比兩個其他配位基提高。就延伸而言，選擇具有多於6個碳原子之具三重態能量 $> E_{T1,L}$ (即，大於全同配錯合物之三重態能量)(參見實施例之部分1.1)的芳族系統，其使延伸後之整體錯合物的分子質量較佳增加至不大於1500 g/mol，更佳係不大於1200 g/mol，又更佳係不大於1000 g/mol及尤佳係不大於800 g/mol，以確保錯合物之蒸發性。可用之芳族系統包括具有強凡得瓦相互作用之具有及不具雜原子的極實質上平坦單元，例如聯伸三苯、聯苯、聯三苯、二苯并呋喃及二苯并噻吩。實例係顯示於圖3。

【0024】下文稱為「延伸單元」之該等系統是否適合係由所計算之迴轉張量的特徵值定義，迴轉張量於下文稱為 $\lambda_m^2, m = x, y, z$ (參見實施例之部分1.5)。迴轉張量描述發射體之幾何形狀。特徵值之根具有長度尺寸且係以大小排序，以使 $\lambda_z \geq \lambda_y \geq \lambda_x$ ，其中此處之z方向不再與基材法線相關。若此等為1:1:1之比率，延伸單元之幾何形狀可視為球體，於1:0:0之情況可視為棒狀，以及1:1:0可視為圓盤。就任何 λ_y/λ_z 而言，吾人將自己限制於 $\lambda_x/\lambda_z \leq 0.25$ λ_y/λ_z (圖3)，即，更像棒形，諸如具有 $\lambda_x/\lambda_z \approx 0.15$ 且 $\lambda_y/\lambda_z \approx 0.2$ 之對聯三苯，或圓盤形，諸如具有 $\lambda_x/\lambda_z \approx 0$ 且 $\lambda_y/\lambda_z \approx 0.85$ 之聯伸三苯。圖3a)顯示根據迴轉張量之特徵值 $\lambda_z \geq \lambda_y \geq \lambda_x$ 的根之間的比率選擇延伸單元。此處之延伸單元已顯示朝Ir錯合物之配位基的可能單鍵(計算為額外之

CH₃基團，其不會明顯影響結果)。具有 $\lambda_x/\lambda_z \leq 0.25$ 之全部芳族及雜芳族延伸單元均適合，但苯基除外，因其含有6個碳原子。因與基材之凡得瓦相互作用較弱，故具有 $\lambda_x/\lambda_z > 0.25$ 之相對球形之延伸單元(諸如三苯胺)、或非芳族延伸單元(諸如環己烷或苯環己烷)不適合，如圖3b)顯示。圖3b)顯示延伸單元R對於使用Ir(ppy-CN)₂(ppy-R)之實例的光學定向各向異性 Θ 之影響。隨著 π 系統之大小增大以及雜原子之數目增加，R與三重態基質材料(聯苯→二苯并呋喃→二苯并噻吩)之凡得瓦相互作用增加，且光學定向各向異性變得較佳。附接點於此處亦扮演重要角色。適合之R值為導致 $\Theta \leq 0.24$ 者。

【0025】借助於適合的延伸單元，例如，就Ir(ppy-CN)₂(ppy)而言，藉由以聯伸三苯或對聯三苯延伸活性配位基可使光學定向各向異性從實際上各向同性值 $\Theta=0.31$ (無延伸)減少至多達 $\Theta=0.19$ (圖3b))。此對應於絕對EQE可能從無延伸之錯合物的約20%提高至具有聯伸三苯或對聯三苯的約30%，即，EQE相對提高因數為1.5。完美定向之發射體將具有 $\Theta=0$ ，完全無定向者具有 $\Theta=1$ ，以及正好各向同性者具有 $\Theta=1/3$ 。

【0026】最大特徵值之特徵向量 λ_z^2 界定延伸單元 p_z 之長軸。若兩個特徵值具有相等大小，可選擇兩個方向中之一者作為延伸軸。延伸單元藉以藉由單鍵鍵結至來自步驟1之錯合物Ir(L)₃的配位基之附接點對應於從形心朝向該原子之鍵結向量 c 與長軸 p_z 形成儘可能接近0°或180°之角的原

子，如圖4a)中之聯苯所示(亦參見圖3，其中至該附接之單鍵顯示為CH₃)。

【0027】步驟3：配位基側上之延伸單元的單鍵之附接點係經選擇以使 μ_L 或來自步驟1之銨原子中之躍遷偶極矩的點反射 $-\mu_L$ 與來自步驟2之 p_z 之間形成的角 β_{cn} 為最小(圖4)。圖4 a)顯示長軸 p_z 之定義及延伸單元之附接點。圖4 b)顯示如何經由介於配位基之躍遷偶極矩 μ_L 與 p_z 之間的角 β_{cn} 發現至配位基之附接點。為了視覺化，此處將來自步驟1之 μ_L 轉換成配位基的每一可能附接點(圖4 b)中之C1-C11)。於以聯苯作為延伸單元之Ir(ppy)₃之情況，由於 β_{c3} 連同 β_{c10} 為最小，故碳原子C3最適合作為附接點。另一標準係使活性配位基中儘可能多之原子於 μ_L 或 $-\mu_L$ 方向以線性方式對準，以使具有7個原子之C3(Ir,N,C,C,C,C,C)優於附接點C10，原因係後者之Ir→C11鍵不沿著 μ_L 移動。此處應避免具有強空間需求之附接位置(諸如C4及C7)。因稍微擴大之 π 電子系統緣故，新形成之延伸之配位基具有比兩個其他配位基L小之三重態能量，因此變得更具光學活性，因此吾人將之稱為L_{act}而兩個其他配位基稱為共配位基L。

【0028】步驟4：然後，於由兩個現有配位基L及新延伸之配位基L_{act}構成之新形成的雜配錯合物Ir(L)₂L_{act}中，計算活性配位基之3D幾何形狀、單態基態中之電偶極矩 d 、躍遷偶極矩 μ_{act} 及三重態能量E_{T1,act}，亦計算介於 μ_{act} 與 d 之間的角，其係稱為 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 。

【0029】若 μ_{act} 顯著偏離延伸單元之延伸軸 p_z ，應選擇步驟3中之次佳附接點，原因係否則無法保證 μ_{act} 將在氣相沉積中之基材的平面中。本發明內容中之顯著偏離係偏離大於 20° 。此於步驟3中選擇C10而非C3的情況發生，原因係C10之情況下 μ_{act} 更拉向 $\text{Ir} \rightarrow \text{C11}$ 方向。在這方面，C3比C10更適合附接。若 μ_{act} 更位於 p_z 方向，亦計算雜配錯合物中兩個共配位基之三重態能量 $E_{T1,L}$ 及其躍遷偶極矩 μ_L ，原因係稍後計算光學定向各向異性時會需要此等。

【0030】圖5顯示 $\text{Ir}(\text{L})_2\text{L}_{act} = \text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{ppy}-\text{C3-聯苯基})$ 作為實例，其中延伸之配位基的 μ_{act} 相較於來自 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 之「舊」 μ_L 移動得更接近從全同配 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 錯合物預期之延伸軸 p_z （「舊」 μ_L 係如虛線），以使 β'_{c3} 變得比從步驟3之 β_{c3} 視覺化所預期者小，其對於光學定向較佳。在這方面，可保留於C3之附接點，同時於C10之延伸可能變差。於芳族延伸之ppy配位基中， μ_{act} 以 $\text{Ir} \rightarrow \text{N}$ 方向不斷移動接近，以使在 $\text{Ir} \rightarrow \text{N}$ 之對位（圖5中之C3）中的延伸經常為最佳選擇。

【0031】如圖5 c)所示，因喪失配位基之間的對稱，整體分子之電偶極矩 d 不再正好位於對稱擬C3軸之上，而是於活性配位基之方向位移得更多，其縮減角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 。介於活性配位基之 μ_{act} 與整體分子之電偶極矩之間的角為 $\alpha(\mu_{act}, d) = 55^\circ$ ，即仍為 $\alpha(\mu_{act}, d) > 40^\circ$ 。因此， $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{ppy}-\text{C3-聯苯})$ 不符合本發明。

【0032】步驟5：若未滿足 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ ，於兩個共配位基中引入電子活性基團（諸如CN、F、N、O等）可顯

著改變兩個共配位基(Ir名義上經H置換)之電偶極矩，就其貢獻或其於共配位基之平面中的方向而言。因此，因該等電子活性基團，從配位基之三個電偶極矩的向量相加大致產生之整體分子的電偶極矩(於各例中Ir名義上經H置換)可位移離開對稱擬C3軸，因而更接近 μ_{act} ，以使 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 顯著縮減。此處之共配位基的改質通常不會造成活性配位基之躍遷偶極矩的顯著改變。

【0033】於具有固定活性配位基(ppy-C3-聯苯)的Ir(ppy)₂(ppy-C3-聯苯)之情況下，活性配位基之電偶極矩(Ir名義上經H置換)接近活性配位基之躍遷偶極矩，即，沿著Ir→N。由於ppy共配位基(Ir名義上經H置換)之電偶極矩最初亦指向配位基之平面內的相似方向(沿著Ir→N)，且量值僅略小於活性配位基之電偶極矩的量值，因面錯合物(facial complex)之八面結合狀態中的配位基之三個電偶極矩之向量相加，從活性配位基方向中之對稱擬C3軸稍微去除整體Ir(ppy)₂(ppy-C3-聯苯)錯合物之電偶極矩，因此與活性配位基之躍遷偶極矩形成過大角 $\alpha(\mu_{act}, d)=55^\circ$ 。因此，如圖6所示，該角已比全同配Ir(ppy)₃縮減，原因係延伸之後的 μ_{act} 不再沿著Ir→C5指向而是指向Ir→N方向，且 d 以 μ_{act} 方向稍微位移離開對稱C3軸。

【0034】為了使整體分子之電偶極矩更進一步從對稱擬C3軸移開，現在沿著C7、C8及/或C9位置電子改變之以ppy為主之共配位基係適合者而非L=ppy。其可經由兩種效果造成較小角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ ，此可以三個配位基之電偶極矩的

立體向量模型說明。

【0035】首先，介於苯基吡啶之鍵結Ir的N與C之間的電不對稱可獲得補償，因活性配位基之電偶極矩指向與活性配位基之躍遷偶極矩的相同方向，此最小化共配位基之電偶極的量值因而必然導致較小角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 。其次，共配位基之電偶極矩的方向可顯著改變而使得於配位基之三個電偶極矩向量相加時所得之錯合物的總電偶極矩位於遠離對稱C3軸且更接近活性配位基之躍遷偶極矩。當，於Ir(ppy)₂(ppy-C3-聯苯)中，一個氰基係引入C8位置或更佳於C7之兩個共配位基之各者(圖6)，以使電共配位基偶極相較於ppy顯著改變，因此其遵循C8之 $\alpha(\mu_{act}, d)=45^\circ$ 或更佳為C7之 $\alpha(\mu_{act}, d)=25^\circ$ 時就是這種情況。例如，就Ir(ppy-C7-CN)₂(ppy-C3-聯苯)而言，因 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ ，故滿足本發明兩個標準中之第一者。

【0036】圖6顯示，於全同配錯合物Ir(ppy)₃中，電偶極矩 d 係於對稱C3軸且 $\alpha(\mu_{act}, d)=80^\circ$ 。三個配位基之電偶極矩均指向配位基(Ir→N)平面內之相同方向。活性配位基之延伸打破對稱，且因延伸之配位基電偶極的量值增長， d 稍微更多地沿活性配位基指向。此時，亦存在 μ_{act} 相較於Ir(ppy)₃之方向改變，以使 $\alpha(\mu_{act}, d)=55^\circ$ 。藉由於C8或C7位置之兩個共配位基中的電子活性氰基，可能使 d 更進一步從對稱C3軸移開，原因係共配位基之平面中的共配位基之電偶極矩的方向相較於ppy顯著改變，因此，最終 $\alpha(\mu_{act}, d)=25^\circ$ ，即，Ir(ppy-C7-CN)₂(ppy-C3-聯苯)之

$\alpha \leq 40^\circ$ 。

【0037】以與 $\text{Ir}(\text{ppy-C7-CN})_2(\text{ppy-C3-聯苯})$ 相似方式以活性 ppy-C3-聯苯 配位基導致小角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 的經電子改質之 ppy 共配位基之其他實例係顯示於圖 7。此處於圖 7a) 顯示，因改變之電偶極矩(見箭頭)緣故，電子改質之 ppy 配位基以活性 ppy-C3-聯三苯 配位基導致整體錯合物 $\text{Ir}(\text{L})_2\text{L}_{act}$ 的躍遷偶極矩 μ_{act} 與電偶極矩 d 之間的角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 小。其導致共配位基之電偶極的量值小(所描述之向量的長度對應於量值)，如同共配位基 55 之情況，或導致共配位基之電偶極矩相較於 ppy 明顯改變方向，如同共配位基 14 之情況(此為 $\text{Ir}(\text{ppy-C7-CN})_2(\text{ppy-C3-聯苯})$ 之共配位基。

【0038】圖 7b) 顯示結合活性 (ppy-C3-聯三苯) 之來自圖 7a) 之共配位基 L 的光學定向各向異性 Θ 及角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ ，一次無多足橋接及一次具有多足橋接(命名中藉由添加「poly」來識別多足)。全同配參考錯合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 具有實際上各向同性光學定向 $\Theta = 0.31$ 以及極大角 $\alpha(\mu_{act}, d) = 80^\circ$ (亦參見圖 6)，即，係光學以及電方面不適合。以對聯三苯基延伸導致較佳光學及電性質。由於共軛懸頂(conjugation overhead)具有電偶極矩仍稍微更接近擬對稱軸的效果，引入多足封端(polypodal cap)造成光學定向改善，但代價為角度稍高。以電子活性基團改質共配位基造成更小的角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ ，因此 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ 及 $\Theta \leq 0.24$ 均可能，且在左上四分之之一的全部化合物均適合。引入用於橋接這三個配位基之多足封端幾乎不改變 μ_{act} 之方向，但影響光學序參數 Θ 。

於圖 7b)底部，全部共配位基之 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 及 Θ 始終與相同活性配位基 (ppy-C3-聯苯) 組合，一次具有多足封端一次無多足封端。

【0039】步驟 6：若 $\text{Ir}(\text{L})_2\text{L}_{act}$ 之 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ ，則必須驗證滿足光學定向各向異性 $\Theta \leq 0.24$ 作為第二標準以實現良好輸出耦合特性，因此實現高效率。遵循步驟 1 至步驟 5 中所述之建構規則，經常為這種情況 (例外係見下文步驟 7)。

【0040】此處可能藉由角度相依性光致發光測量作為參考材料之三重態基質材料中合成錯合物之比例為 10 體積 % 的混合膜之光學定向各向異性 Θ (參見實施例之部分 3，「氣相沉積膜中之發射體定向的測量」)。然而， Θ 較佳係利用氣相沉積程序的分子動力學模擬根據幾何形狀、能量及躍遷偶極矩計算，其係藉由步驟 4 中之 $\text{Ir}(\text{L})_2\text{L}_{act}$ 中的三個三重態之量子-化學方法測定 (參見實施例之部分 2)。此外，該計算具有測定雜配錯合物中三個配位基之三個個別光學定向各向異性 $\Theta_{1=act}$ 、 $\Theta_{2=L}$ 、 $\Theta_{3=L}$ 的優點，該等光學定向各向異性藉由經由能量學 (Boltzmann 分布) 及速率平均而產生整體值 Θ 。所計算之 Θ 提供與手段 (management) 之良好相關性 (30 個受測發射體之相關係數 $R^2 = 0.70$)。

【0041】步驟 7：於該計算中，若於 $\Theta_{1=act} \leq 0.24$ 時光學活性配位基係在基材之平面中，但這兩個共配位基中至少一者具有較差光學定向 ($\Theta_{2=L}$ 、 $\Theta_{3=L} > 0.24$)，三個貢獻之平均的可能結果整體為 $\Theta > 0.24$ 。

【0042】該情況下，提高活性配位基與兩個共配位基之間的三重態能量差 $\Delta E = E_{T1,L} - E_{T1,act}$ 可獲致抑制這兩個共配位基 $\Theta \leq 0.24$ 之發射的效果。為了獲致此，共配位基可藉由引入雜原子(諸如 F、CN、N 或 O)而藍色位移，或活性配位基可藉由放大 π 系統而紅色位移。然而，由於此等改質亦必然造成角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 之改變，則必須於步驟 4 再次開始。

【0043】此於來自圖 6 之 $\text{Ir(ppy-C7-CN)}_2(\text{ppy-C3-聯苯})$ 的情況下是多餘的，原因係能量差 $\Delta E \approx 0.1 \text{ eV}$ ，此對應於室溫下約 $4k_B T$ (其中 Boltzmann 常數為 k_B 及溫度為 T)，以使共配位基之發射比活性配位基之發射弱至少 $\exp(4)=50$ 因數，因此只有活性配位基具有相關發射。

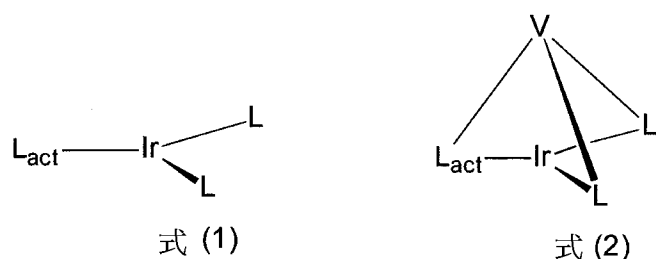
【0044】在極少數情況下，發現即使 $\Theta_{l=act} > 0.24$ ，如建構方法步驟 1 至 5 所解釋， μ_{act} 仍沿著 p_z 指向。此意指活性配位基之延伸不夠強，其原因可能為例如共配位基與基材之過強凡得瓦相互作用。於該情況下，則可能例如不以聯苯而是以聯三苯或聯伸三苯延伸活性配位基(參見圖 3 b))。空間需求高之烷基系取代基亦可能導致 $\Theta_{l=act} > 0.24$ 。於此等情況下，甚至於活性配位基上之較大延伸單元亦無用；必須於步驟 5、步驟 2 或甚至於步驟 1 再次開始迭代過程。

【0045】當 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ 與 $\Theta \leq 0.24$ 二者均滿足時，已發現適合的錯合物 $\text{Ir(L)}_2\text{L}_{act}$ 。因 $\Theta \leq 0.24$ ，該錯合物實現良好光輸出耦合，因此實現高效率，但同時因錯合物之電偶極矩 d 更可能連同 μ_{act} 在基材之平面中，而不顯示電壓之任

何位移，如此彼等不會在傳輸方向中產生強電場。

【0046】於本發明之較佳實施態樣中，本發明之錯合物具有大於0.85、較佳係大於0.9及更佳係大於0.95之光致發光量子效率。光致發光量子效率係如後文於實施例之一般性描述所測量。

【0047】於結構方面，本發明之銥錯合物可以式(1)及(2)表示



於式(1)中之 L_{act} 表示光學活性鄰位金屬化雙牙配位基，或於式(2)中表示光學活性鄰位金屬化雙牙子配位基。於式(1)中之 L 於各例中係相同或不同且表示光學不活性鄰位金屬化雙牙配位基，或於式(2)表示光學不活性鄰位金屬化雙牙子配位基。於式(2)中之 V 為使子配位基 L_{act} 與 L 彼此共價接合以形成三足六牙配位基之橋接單元。較佳者為式(2)之三足錯合物。

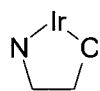
【0048】式(2)中之配位基為具有一個雙牙子配位基 L_{act} 及兩個雙牙子配位基 L 之六牙三足配位基。「雙牙」意指經由兩個配位點配位或結合至銥之錯合物中的特別子配位基。「三足」意指配位基具有三個鍵結至橋 V 之子配位基的。由於配位基具有三個雙牙子配位基，整體結果為六

牙配位基，即，經由六個配位點配位或結合至銱之配位基。本案內容中之表達「雙牙子配位基」意指若不存在橋V，則 L_{act} 及L會各為雙牙配位基。然而，由於從該雙牙配位基形式摘取氫原子及附接至橋，其不再為單獨的配位基而是因而產生之六牙配位基的一部分，因此用語「子配位基」用於此。

【0049】下文描述雙牙鄰位金屬化配位基或子配位基 L_{act} 及L。配位基或子配位基 L_{act} 及L經由一個碳原子及一個氮原子或者經由兩個碳原子配位至銱。當 L_{act} 或L經由兩個碳原子配位至銱時，兩個碳原子中之一者為碳烯碳原子。此外，因 L_{act} 為光學活性配位基或子配位基，而L為光學不活性，L不同於 L_{act} 。於本發明之較佳實施態樣中，兩個配位基或子配位基L係相同。

【0050】更佳的，各配位基或子配位基 L_{act} 及L具有一個碳原子及一個氮原子作為配位原子。

【0051】更佳係從銱形成且配位基或子配位基 L_{act} 及L為五員環之金屬雜環化合物(metallacycle)的情況。此示意顯示如下：



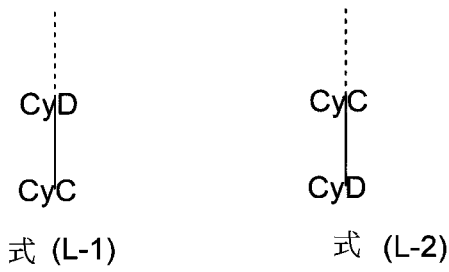
五員環

其中N表示配位氮原子而C為配位碳原子，且所顯示之碳原子表示配位基或子配位基 L_{act} 或L之原子。

【0052】如上述，結構片段 $Ir(L)$ 的三重態能量高於具

有光學活性配位基或子配位基之結構片段 $\text{Ir}(\text{L}_{\text{act}})$ 的三重態能量。此獲致來自錯合物之發射主要來自結構片段 $\text{Ir}(\text{L}_{\text{act}})$ 的效果。

【0053】於本發明之較佳實施態樣中，配位基或子配位基 L_{act} 及 L 為下列式 (L-1) 或 (L-2) 之結構，其中 L_{act} 及 L 彼此不同且兩個配位基或子配位基 L 可相同或不同，但較佳係相同，



其中虛線鍵表示子配位基至式 (2) 中之橋 V 的鍵且於式 (1) 中係不存在，且其中所使用之其他符號如下：

CyC 於各例中係相同或不同，且為具有 5 至 14 個芳族環原子並於各情況中係經由碳原子配位至該金屬且係經由共價鍵鍵結至 **CyD** 之經取代或未經取代之芳基或雜芳基；

CyD 於各例中係相同或不同，且為具有 5 至 14 個芳族環原子並經由氮原子或經由碳烯碳原子配位至該金屬且係經由共價鍵鍵結至 **CyC** 之經取代或未經取代之雜芳基；

同時，視情況之取代基中之二或更多者可一起形成環系統；視情況之基較佳係選自下文定義之 **R** 基。

【0054】**CyD** 經由不帶電荷之氮原子或經由碳烯碳原

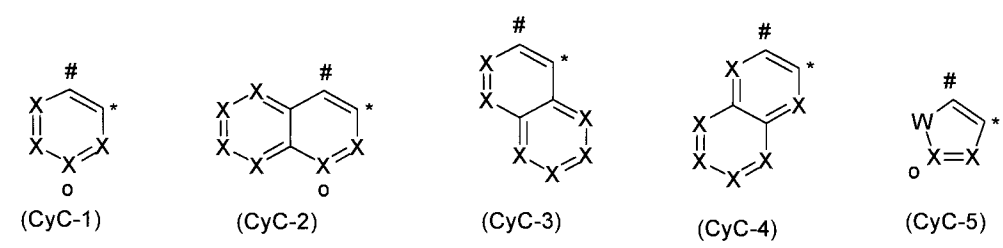
子配位，而CyC經由陰離子碳原子配位。

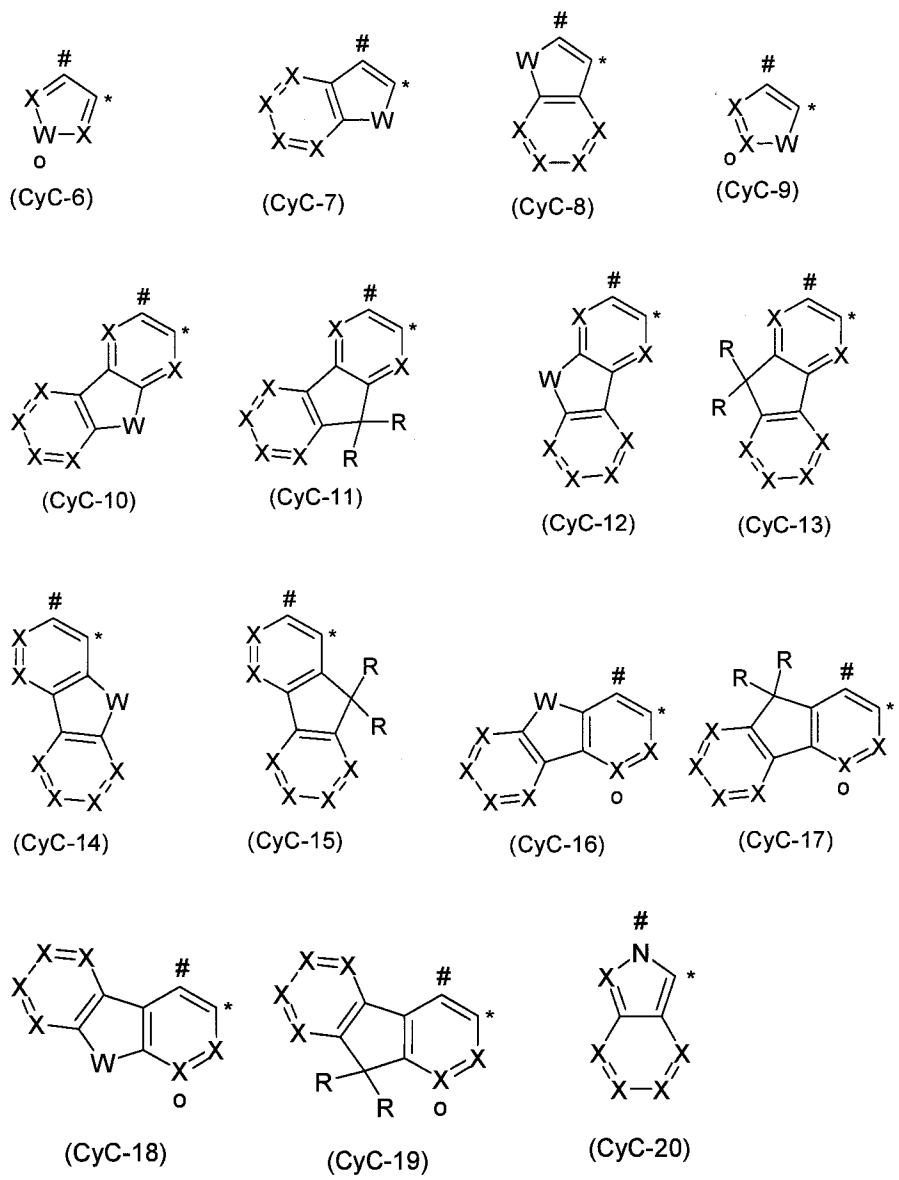
【0055】當取代基之二或更多者(尤其是二或更多個R基)一起形成環系統時，環系統可能由鍵結至直接相鄰之碳原子的取代基形成。此外，CyC及CyD上或兩個CyD基團上之取代基可能一起形成環，因此CyC及CyD亦可一起形成單一稠合芳基或雜芳基作為雙牙配位基。

【0056】較佳的，全部配位基或子配位基 L_{act} 及L具有式(L-1)之結構，或全部配位基或子配位基 L_{act} 及L具有式(L-2)之結構。 L_{act} 不同於L，且這兩個子配位基L較佳係相同。

【0057】於本發明之較佳實施態樣中，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個芳族環原子之芳基或雜芳基，其經由碳原子配位至金屬，其可經一或多個R基取代，且其係經由共價鍵鍵結至CyD。

【0058】CyC基團之較佳實施態樣為下列式(CyC-1)至(CyC-19)之結構，其中CyC基團於各例中係於以#表示之位置結合至CyD且於以*表示之位置配位至銨，





其中，所使用之符號如下：

X 於各例中係相同或不同，且為CR或N，其先決條件係每個環之至少兩個符號X為N；

W 於各例中係相同或不同，且為NR、O或S；

R 於各例中係相同或不同，且為H、D、F、C1、Br、I、N(R¹)₂、OR¹、SR¹、CN、NO₂、COOR¹、C(=O)N(R¹)₂、Si(R¹)₃、B(OR¹)₂、C(=O)R¹、P(=O)(R¹)₂、S(=O)R¹、S(=O)₂R¹、OSO₂R¹、具有1至20個碳原子之直鏈

烷基或具有2至20個碳原子之烯基或炔基或具有3至20個碳原子之支鏈或環狀烷基(其中該烷基、烯基或炔基於各情況中可經一或多個 R^1 基取代且其中一或多個非相鄰 CH_2 基團可經 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^1 、 O 、 S 或 $CONR^1$ 置換)、或芳族或雜芳族環系統(其具有5至40個芳族環原子且於各情況中可經一或多個非芳族 R^1 基取代);同時,兩個 R 基亦可一起形成環系統;

R^1 於各例中係相同或不同,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個碳原子之直鏈烷基或具有2至20個碳原子之烯基或炔基或具有3至20個碳原子之支鏈或環狀烷基(其中該烷基、烯基或炔基於各情況中可經一或多個 R^2 基取代且其中一或多個非相鄰 CH_2 基團可經 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 置換)或芳族或雜芳族環系統(其具有5至40個芳族環原子且於各情況中可經一或多個 R^2 基取代);同時,二或更多個 R^1 基可一起形成環系統;

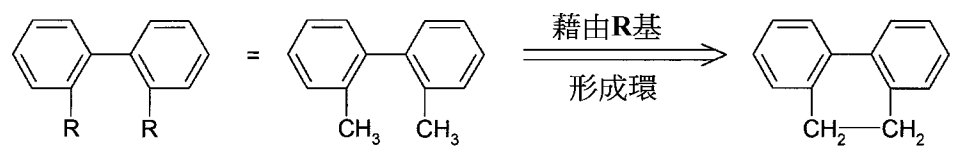
R^2 於各例中係相同或不同,且為 H 、 D 、 F 或脂族有機基,尤其是其中一或多個氫原子亦可經 F 置換之具有1至20個碳原子之烴基;

其先決條件係,當式(2)中橋 V 鍵結至 CyC 時,一個符號 X 為 C 且橋 V 係鍵結至該碳原子。當 CyC 基團鍵結至橋 V 時,該鍵較佳係經由上述式中標記為「 o 」之位置,因此於該情況下標記為「 o 」之符號 X 較佳為 C 。不含任何標記

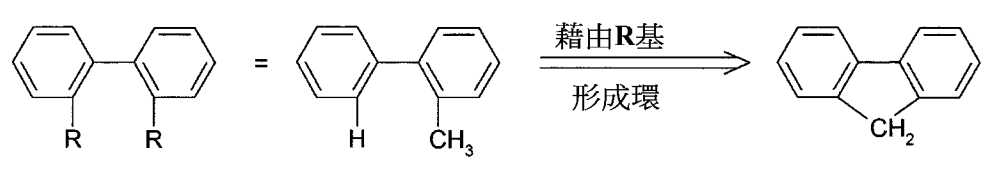
為「o」之符號X之上述結構結構較佳不直接鍵結至橋V，原因係至該橋之此鍵就空間因素而言沒有好處。

【0059】當兩個R或R¹基一起形成環系統時，其可為單環或多環之脂族、雜脂族、芳族或雜芳族。在該情況下，一起形成環系統之基可相鄰，意指該等基係鍵結至相同碳原子或鍵結至數個直接彼此鍵結之碳原子，或其可進一步自彼此移除。較佳為鍵結至直接彼此鍵結之碳原子的基中之此種環形成。

【0060】本說明內容中，措辭「二或更多個基一起可形成環」應理解為尤其意指兩個基藉由化學鍵彼此接合而正式消除兩個氫原子。此係以下列反應式說明：

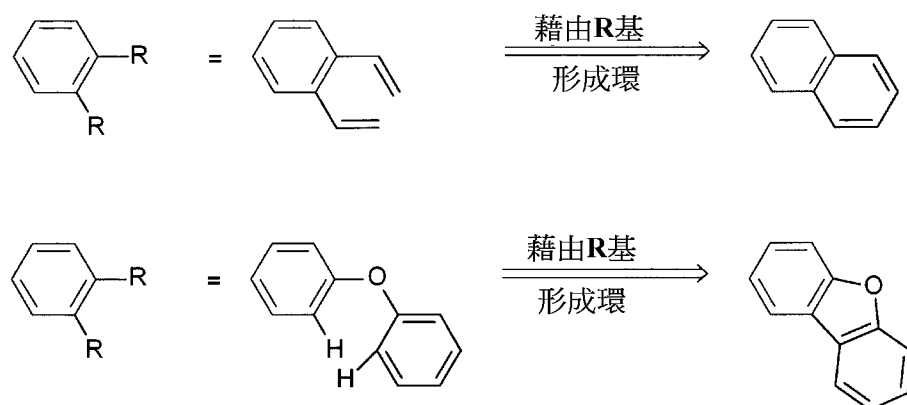


【0061】此外，然而上述措辭亦應理解為，若這兩個基中之一者為氫，則第二個基結合至該氫原子所鍵結的位置，而形成環。此應以下列反應式說明：



【0062】此外，上述措詞亦應理解為意指，若兩個基為烯基，該等基一起形成環，形成稠合芳基。類似地，於芳氧基取代基之情況下亦可能形成稠合苯并呋喃基，以及

於芳基胺基取代基之情況下可能形成稠合吡啶基。此應以下列反應式說明：



【0063】本發明內容中之環狀烷基、烷氧基或烷硫基應理解為意指單環、雙環或多環基團。

【0064】本發明內容中，其中個別氫原子或CH₂基團亦可經上述基團置換的C₁至C₂₀烷基應理解為意指，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。烯基應理解為意指，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基團應理解為意指，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。

【0065】本發明內容中之芳基含有6至30個碳原子；本發明內容中之雜芳基含有2至30個碳原子及至少一個雜原子，其先決條件係，碳原子和雜原子之總和總數為至少5。雜原子較佳係選自N、O及/或S。此處，芳基或雜芳基應理解為意指單一芳族環，即，苯，單一雜芳族環，例如吡啶、嘧啶、噻吩等，或縮合(稠合)芳基或雜芳基，例如萘、蒽、菲、喹啉、異喹啉等。反之，藉由單鍵彼此接合之芳族系統，例如聯苯，不稱為芳基或雜芳基，而是稱為芳族環系統。

【0066】本發明內容中之芳族環系統在環系統中含有

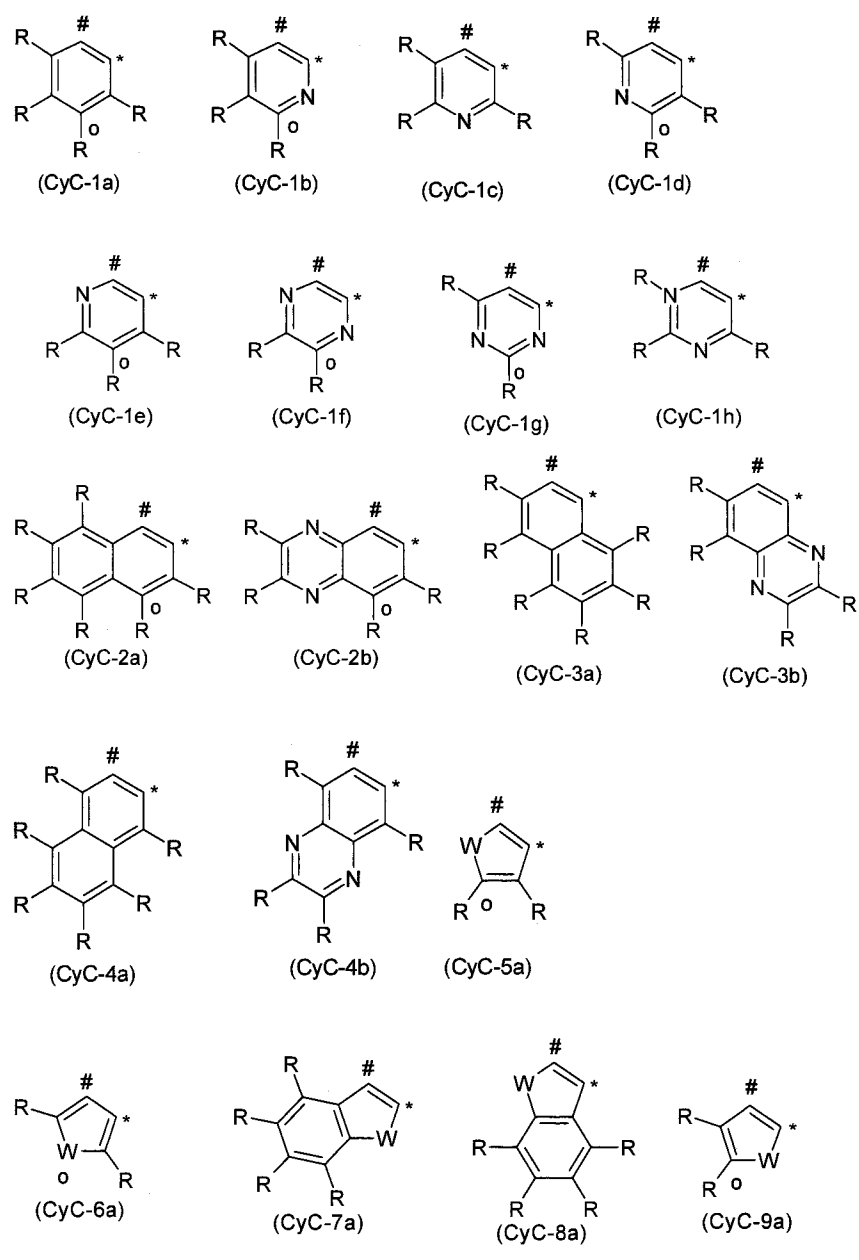
6至40個碳原子，較佳為6至30個碳原子。本發明內容中之雜芳族環系統在環系統中含有2至40個碳原子，較佳為2至30個碳原子，及至少一個雜原子，其先決條件係，碳原子和雜原子之總和總數為至少5。雜原子較佳係選自N、O及/或S。本發明內容中之芳族或雜芳族環系統應理解為意指如下之系統：其不一定只含芳基或雜芳基，而是其中亦可能二或更多芳基或雜芳基藉由非芳族單元(例如碳、氮或氧原子)接合。此等同樣應理解為意指其中二或更多芳基或雜芳基彼此直接接合之系統，例如聯苯、聯三苯、聯吡啶或苯基吡啶。例如，諸如萸、9,9'-螺雙萸、9,9-二芳萸、三芳胺、二芳基醚、芪等之系統亦應視為本發明內容中之芳族環系統，以及其中二或更多芳基係例如藉由短烷基接合之系統也一樣。較佳之芳族或雜芳族環系統為其中二或更多芳基或雜芳基彼此直接接合之簡單芳基或雜芳基，例如，聯苯或聯吡啶，以及萸或螺雙萸。

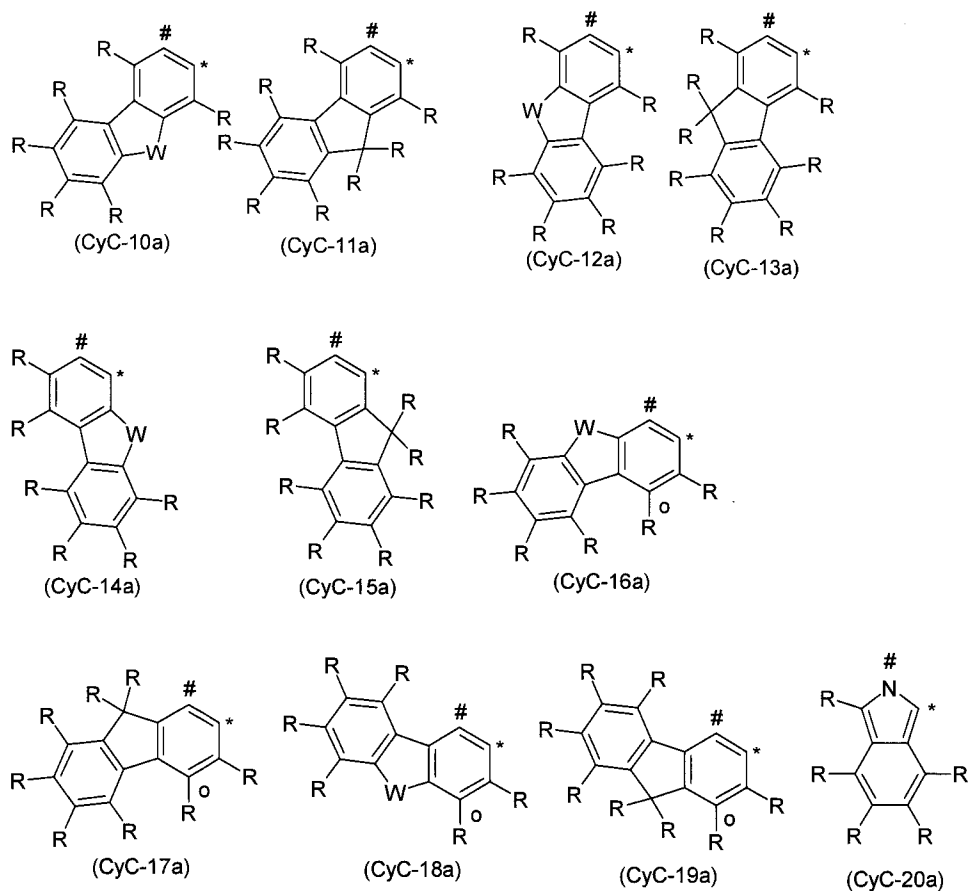
【0067】具有5至40個芳族環原子以及於各例中亦可經上述R²基或烴基取代以及可經由任何所希望位置接合至芳族或雜芳族環系統之芳族或雜芳族環系統理解為尤其意指從下列衍生之基團：苯、蔡、蔥、苯并蔥、菲、芘、蒽、芘、丙二烯合萸、稠四苯、稠五苯、苯并芘、聯苯、聯伸二苯、聯三苯、聯伸三苯、萸、螺雙萸、二氫菲、二氫芘、四氫芘、順-或反-茛并萸、順-或反-茛并吡啶、順-或反-吡啶并吡啶、參茛并苯、異參茛并苯、螺參茛并苯、螺異參茛并苯、呋喃、苯并呋喃、異苯并呋喃、二苯

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、吡嗪、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、吡嗪、吡啶、咪唑、苯并咪唑、蔡并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹噻吡并咪唑、噻噻、苯并噻噻、蔡并噻噻、蔥并噻噻、菲并噻噻、異噻噻、1,2-噻噻、1,3-噻噻、苯并噻噻、噻噻、六吡聯伸三苯、苯并噻噻、噻噻、苯并噻噻、喹噻吡、1,5-二吡噻、2,7-二吡噻、2,3-二吡噻、1,6-二吡噻、1,8-二吡噻、4,5-二吡噻、4,5,9,10-四吡噻、吡啶、啡啶、啡噻吡、啡噻吡、螢紅環、噻噻、吡噻、苯并噻噻、啡噻、1,2,3-三噻、1,2,4-三噻、苯并三噻、1,2,3-噻二噻、1,2,4-噻二噻、1,2,5-噻二噻、1,3,4-噻二噻、1,2,3-噻二噻、1,2,4-噻二噻、1,2,5-噻二噻、1,3,4-噻二噻、1,3,5-三噻、1,2,4-三噻、1,2,3-三噻、四噻、1,2,4,5-四噻、1,2,3,4-四噻、1,2,3,5-四噻、噻噻、噻噻、吡啶及苯并噻二噻，或者自該等系統之組合而衍生的基團。

【0068】較佳的，CyC中總共不超過兩個符號X為N，更佳係CyC中不超過一個符號X為N，及最佳係全部符號X為CR，其先決條件係，當式(2)中之橋V鍵結至CyC時，一個符號X為C且橋V係鍵結至該碳原子。

【0069】特佳之CyC基團為下列式(CyC-1a)至(CyC-20a)之基團：





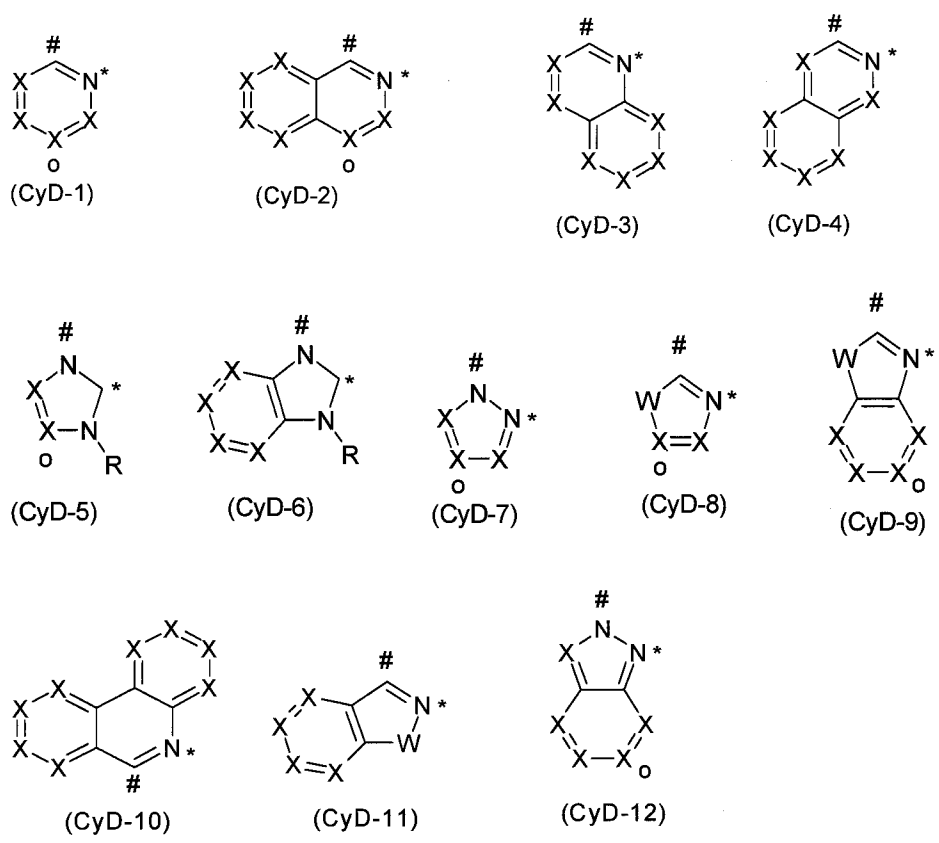
其中，所使用之符號具有前文給定之定義，以及當橋 V 係鍵結至式 (2) 中之 CyC 時，不存在一個 R 基，以及橋 V 係鍵結至對應之碳原子。當 CyC 基團鍵結至橋 V 時，該鍵較佳係經由上述式中標記為「o」之位置，因此於該情況下於該位置之 R 基較佳係不存在。不含任何標記為「o」之碳原子的上述結構較佳係不直接鍵結至橋 V。

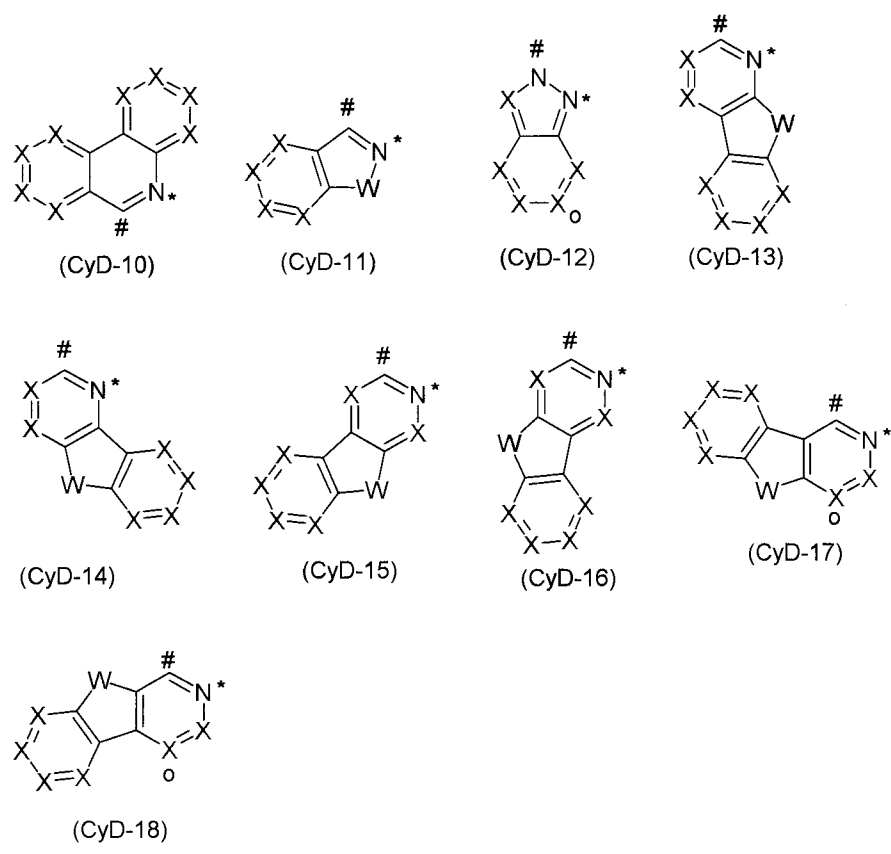
【0070】(CyC-1) 至 (CyC-19) 基團當中之較佳基團為 (CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13) 及 (CyC-16) 基團，以及特佳者為 (CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a) 及

(CyC-16a)基團。

【0071】本發明之更佳實施態樣中，CyD為具有5至13個芳族環原子、更佳具有6至10個芳族環原子之雜芳基，其經由不帶電荷之氮原子或經由碳烯碳原子配位至金屬，以及其可經一或多個R基取代且其係經由共價鍵鍵結至CyC。

【0072】CyD基團之較佳實施態樣為下列式(CyD-1)至(CyD-18)之結構，其中CyD基團於各例中係於以#表示之位置結合至CyC且於以*表示之位置配位至銨，





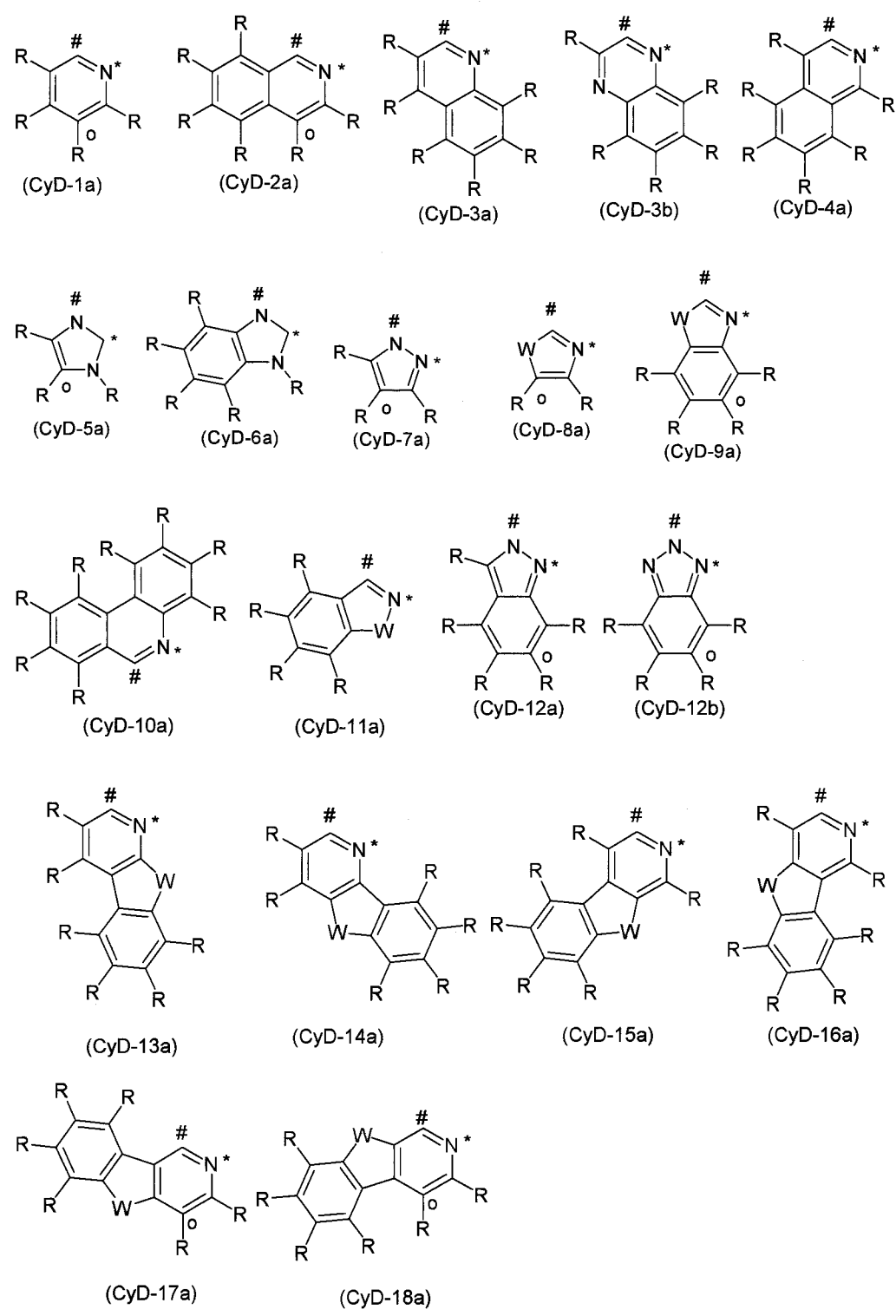
其中，X、W及R具有前文給定之定義，其先決條件係，當式(2)中之橋V係鍵結至CyD時，一個符號X為C且橋V係鍵結至該碳原子。當CyD基團鍵結至橋V時，該鍵較佳係經由上述式中標記為「o」之位置，因此於該情況下標記為「o」之符號X較佳為C。不含任何標記為「o」之符號X之上述結構較佳不直接鍵結至橋V，原因係至該橋之此鍵就空間因素而言沒有好處。

【0073】於該情況下，(CyD-1)至(CyD-4)及(CyD-7)至(CyD-18)基團經由不帶電荷之氮原子配位至銨，而(CyD-5)及(CyD-6)基團經由碳烯碳原子配位至銨。

【0074】較佳的，CyD中總共不超過兩個符號X為N，更佳係CyD中不超過一個符號X為N，及尤佳係全部符號X

為CR，其先決條件係，當式(2)中之橋V鍵結至CyD時，一個符號X為C且橋V係鍵結至該碳原子。

【0075】特佳之CyD基團為下列式(CyD-1a)至(CyD-18a)之基團：



其中，所使用之符號具有前文給定之定義，以及當橋V係鍵結至式(2)中之CyD時，不存在一個R基，以及橋V係鍵結至對應之碳原子。當CyD基團鍵結至橋V時，該鍵較佳係經由上述式中標記為「o」之位置，因此於該情況下於該位置之R基較佳係不存在。不含任何標記為「o」之碳原子的上述結構較佳係不直接鍵結至橋V。

【0076】(CyD-1)至(CyD-12)基團當中之較佳基團為(CyD-1)、(CyD-2)、(CyD-3)、(CyD-4)、(CyD-5)及(CyD-6)基團，尤其是(CyD-1)、(CyD-2)及(CyD-3)，以及特佳者為(CyD-1a)、(CyD-2a)、(CyD-3a)、(CyD-4a)、(CyD-5a)及(CyD-6a)基團，尤其是(CyD-1a)、(CyD-2a)及(CyD-3a)。

【0077】於本發明之較佳實施態樣中，CyC為具有6至13個芳族環原子之芳基或雜芳基，而同時CyD為具有5至13個芳族環原子之雜芳基。更佳的，CyC為具有6至10個芳族環原子之芳基或雜芳基，而同時CyD為具有5至10個芳族環原子之雜芳基。最佳的，CyC為具有6個芳族環原子之芳基或雜芳基，而CyD為具有6至10個芳族環原子之雜芳基。同時，CyC及CyD可經一或多個R基取代。

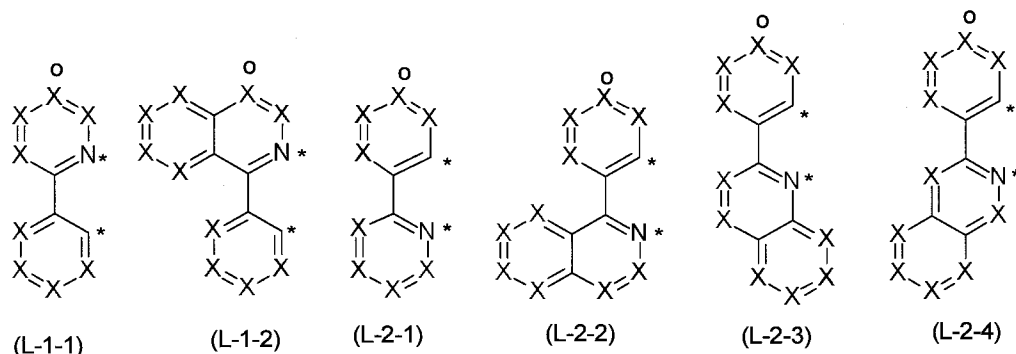
【0078】上述較佳基團(CyC-1)至(CyC-20)及(CyD-1)至(CyD-18)可視需要彼此組合。此處，對於式(2)之化合物而言，CyC或CyD基團中之至少一者必須具有與橋V之適當鍵聯點，其中上述式中之適當鍵聯點係以「o」識別。

【0079】尤佳係如上述之特佳CyC及CyD基團(即，式

(CyC-1a)至(CyC-20a)之基團以及式(CyD1-a)至(CyD-18a)之基團)係彼此組合的情況。

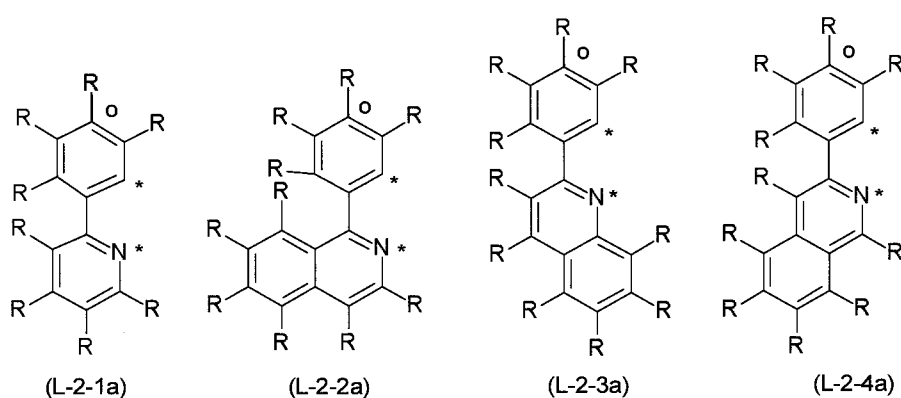
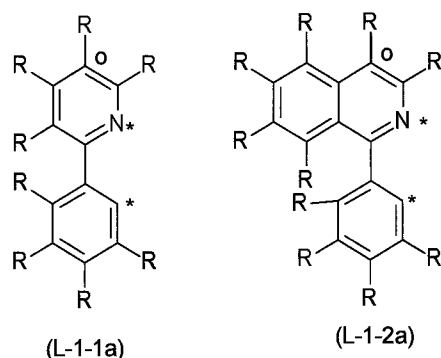
【0080】特佳係(CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13)及(CyC-16)基團中之一者，尤其是(CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a)及(CyC-16a)基團係與(CyD-1)、(CyD-2)及(CyD-3)基團中之一者，尤其是與(CyD-1a)、(CyD-2a)及(CyD-3a)基團中之一者組合。

【0081】較佳之子配位基(L-1)為式(L-1-1)及(L-1-2)之結構，以及較佳之子配位基(L-2)為式(L-2-1)至(L-2-4)之結構：



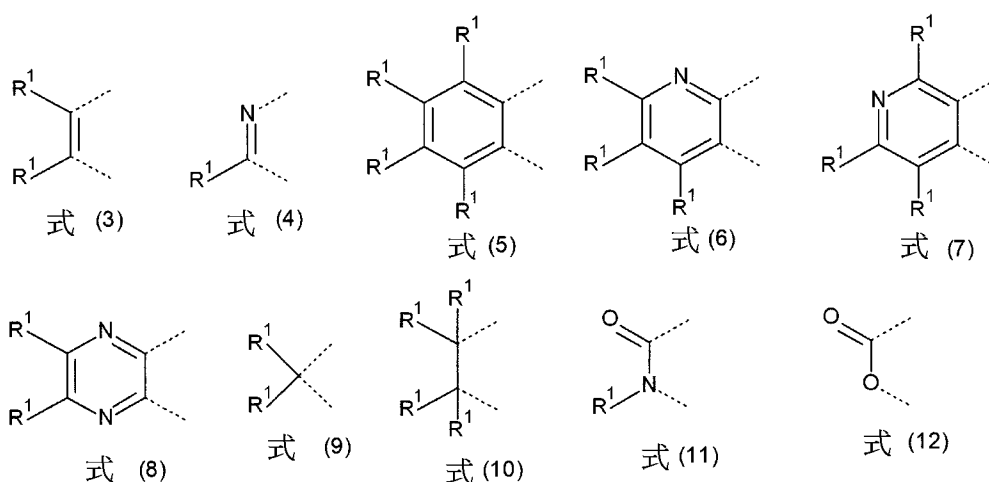
其中，所使用之符號具有前文給定之定義，以及式(2)之化合物中的「o」表示至橋V之鍵的位置，該情況中對應之X為C。

【0082】特佳之子配位基(L-1)為式(L-1-1a)及(L-1-2b)之結構，以及特佳之子配位基(L-2)為式(L-2-1a)至(L-2-4a)之結構



其中，所使用之符號具有前文給定之定義，以及式(2)中之「o」表示至橋V之鍵的位置，該情況中對應之R基不存在。

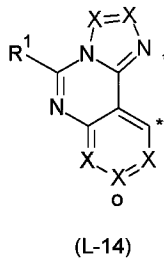
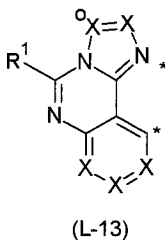
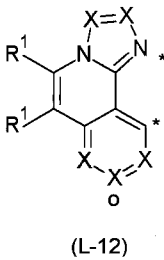
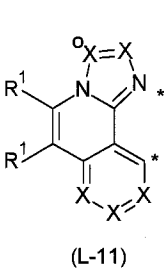
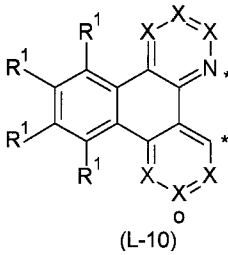
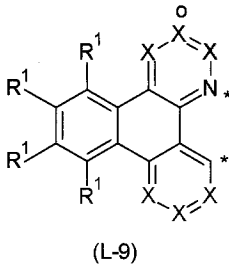
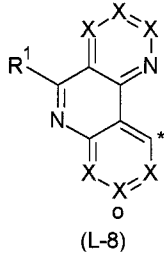
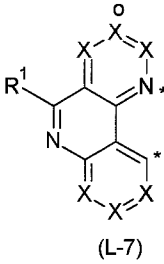
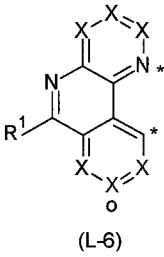
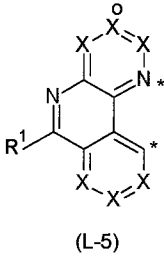
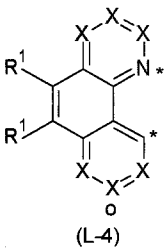
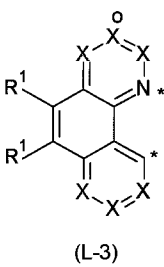
【0083】當其中一者鍵結至CyC而另一者鍵結至CyD之兩個R基一起形成芳族環系統時，此可形成橋接之配位基或子配位基 L^1 或 L^2 ，該情況下，橋接之子配位基中的一些整體形成單一較大雜芳基，例如苯并[h]喹啉等。介於CyC及CyD上之取代基之間的環較佳係由下列式(3)至(12)中之一者的基團形成：

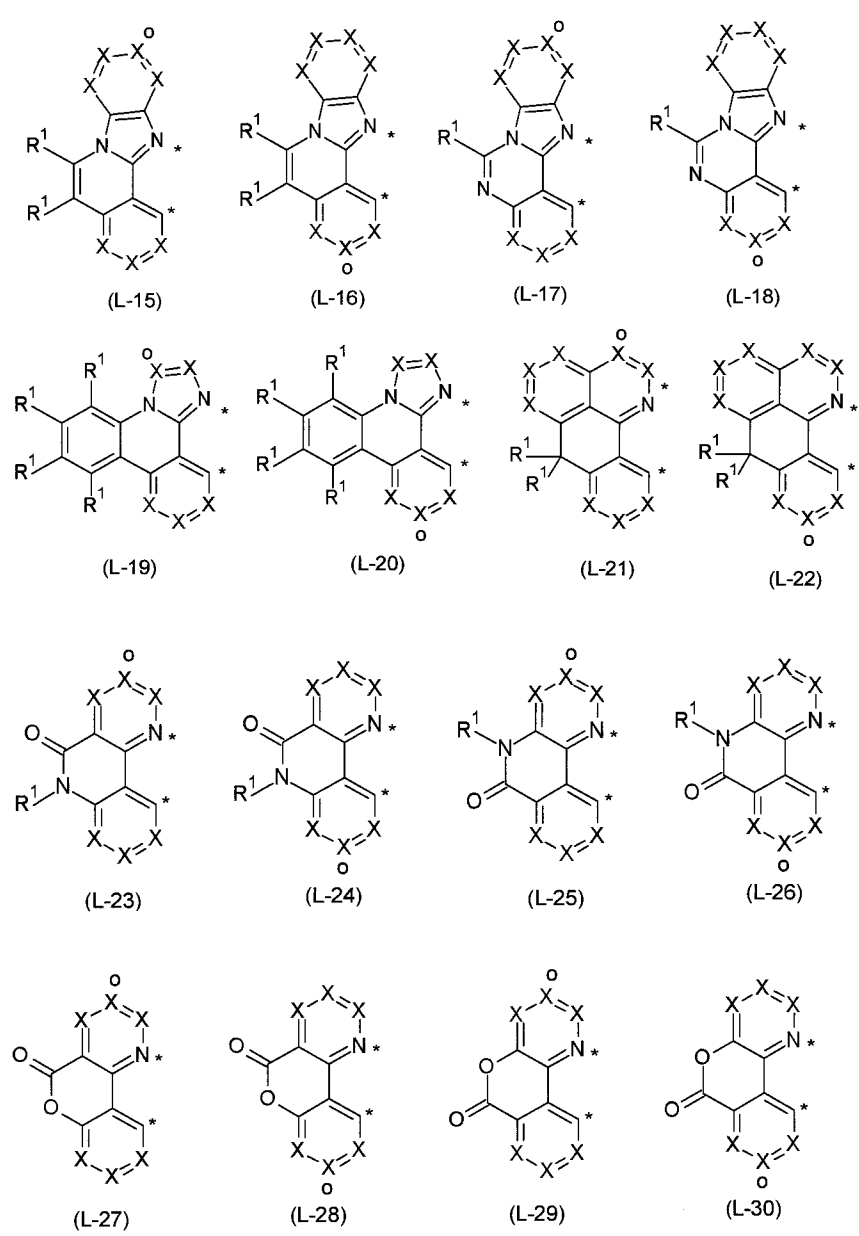


其中， R^1 具有前文給定之定義，以及虛線鍵表示至CyC或CyD之鍵。此處上述提及者當中之非對稱基團可以兩種方式中之任一者併入。例如，於式(12)之基團的情況下，氧原子可結合至CyC基團且羰基可結合至CyD基團，或者氧原子可結合至CyD基團且羰基可結合至CyC基團。

【0084】同時，式(9)之基團較佳，特別是此導致環形成而產生六員環的情況，例如下列由式(L-21)及(L-22)所示。

【0085】經由在不同環上的兩個R基之間的環形成而產生之較佳配位基為下列所示之式(L-3)至(L-30)的結構：





其中，所使用之符號具有前文給定之定義，以及式(2)中之「o」表明子配位基接合至V基團之位置。

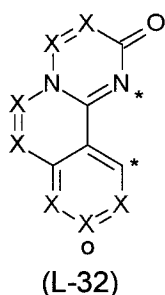
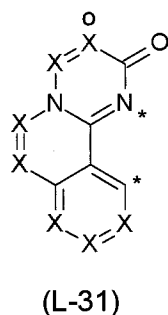
【0086】於式(L-3)至(L-30)之配位基或子配位基的較佳實施態樣中，總共一個符號X為N，以及其他符號X為CR，或全部符號X均為CR。

【0087】於本發明另一實施態樣中，較佳係於基團

(CyC-1)至(CyC-20)或(CyD-1)至(CyD-18)中或於配位基或子配位基(L-3)至(L-30)中，原子X中之一者為N，當作為與該氮原子相鄰之取代基鍵結的R基團不為氫或氖。此類似地適用於其中與非配位氮原子相鄰的所鍵結取代基較佳為非氫或氖之R基團的較佳結構(CyC-1a)至(CyC-20a)或(CyD-1a)至(CyD-18a)。

【0088】於該情況下，該取代基R較佳為選自下列之基團： CF_3 、 OCF_3 、具有1至10個碳原子之烷基(尤其是具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基)、 OR^1 (其中 R^1 為具有1至10個碳原子之烷基，尤其是具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基)、具有2至10個碳原子之二烷基胺基或5至10個芳族環原子之芳基或雜芳基。該等基團為空間需求基團。更佳的，該R基亦可與相鄰R基形成環。

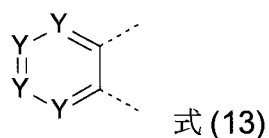
【0089】另外適合的雙牙配位基或子配位基為下列式(L-31)或(L-32)之配位基或子配位基：



其中，R具有前文給定之定義，*表示配位至銨之位置，式(2)中之「o」表示子配位基至V之鍵聯位置，以及其他符號如下：

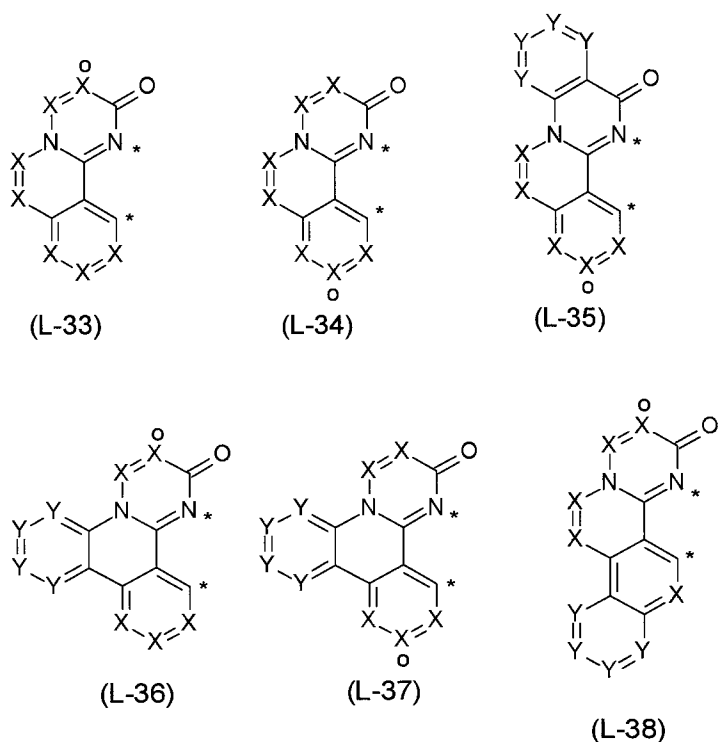
X 於各例中係相同或不同，且為 CR 或 N，其先決條件係每個環不超過一個 X 符號為 N。

【0090】當配位基或子配位基 (L-31) 及 (L-32) 中鍵結至相鄰碳原子的兩個 R 基彼此形成芳族環時，該環與這兩個相鄰碳原子一起較佳為下式 (13) 之結構：



其中，虛線鍵代表配位基或子配位基內之該基團的鍵聯，以及 Y 於各例中係相同或不同且為 CR¹ 或 N，以及較佳不超過一個符號 Y 為 N。

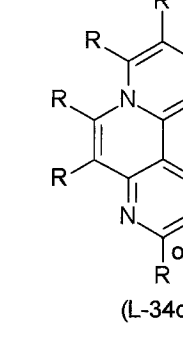
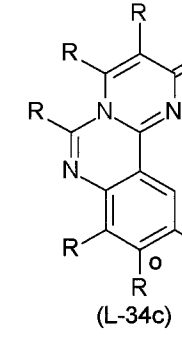
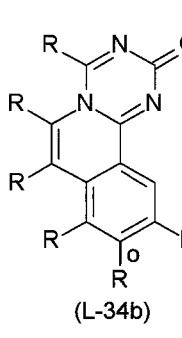
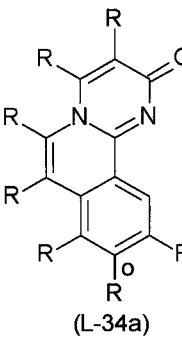
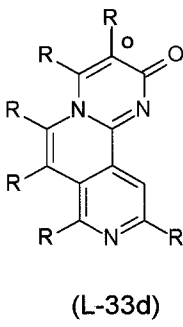
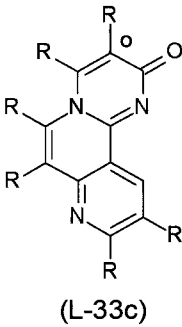
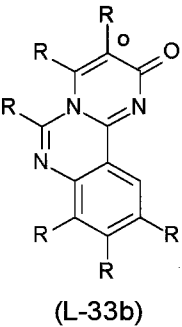
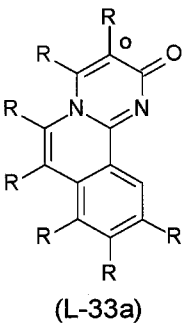
【0091】於配位基或子配位基 (L-31) 或 (L-32) 之較佳實施態樣中，存在不超過一個此稠合基團。配位基或子配位基因而較佳為下列式 (L-33) 至 (L-38)：

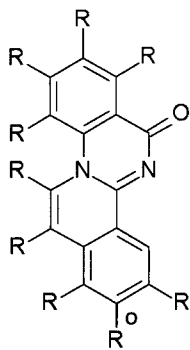


其中，X於各例中係相同或不同，且為CR或N，但R基不一起形成芳族或雜芳族環系統以及其他符號具有前文給定之定義。

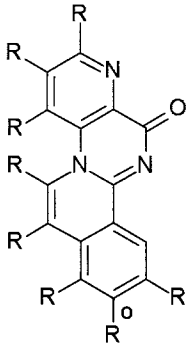
【0092】於本發明之較佳實施態樣中，於式(L-31)至(L-38)之配位基或子配位基中，符號X中總共0、1或2者以及Y(若存在)為N。更佳的，符號X中總共0或1者以及Y(若存在)為N。

【0093】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：

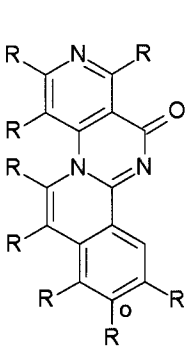




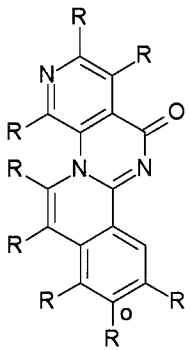
(L-35a)



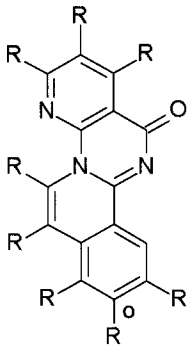
(L-35b)



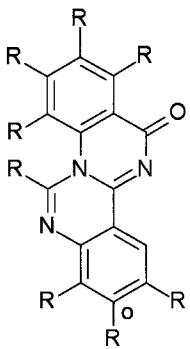
(L-35c)



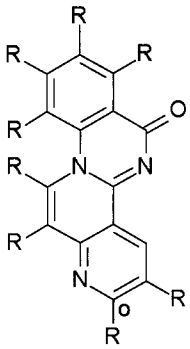
(L-35d)



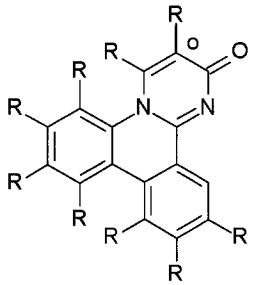
(L-35e)



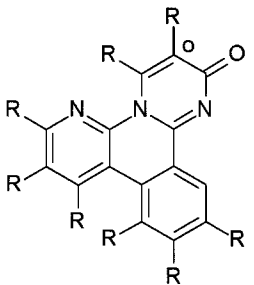
(L-35f)



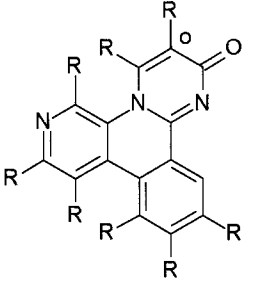
(L-35g)



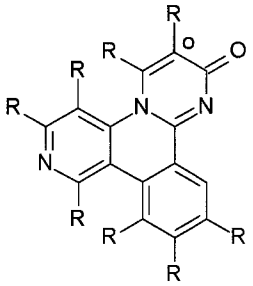
(L-36a)



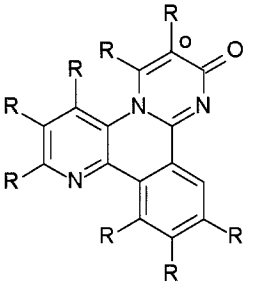
(L-36b)



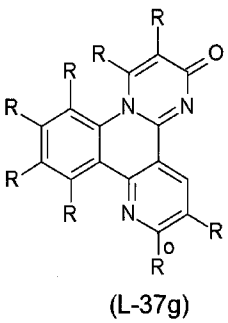
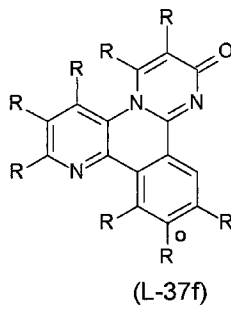
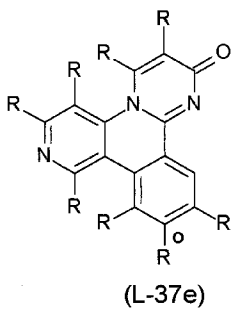
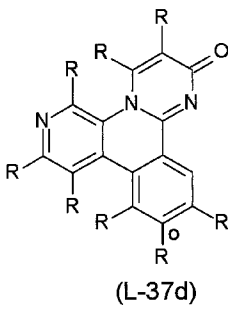
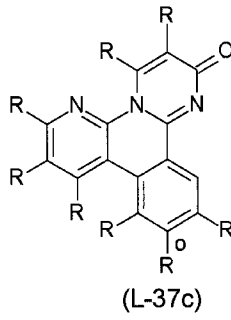
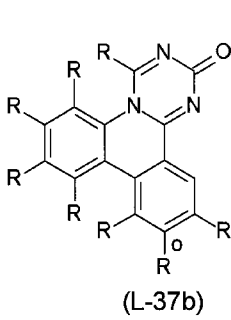
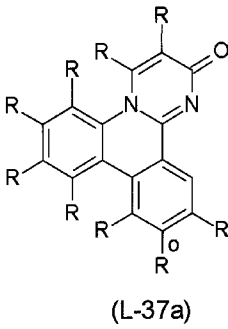
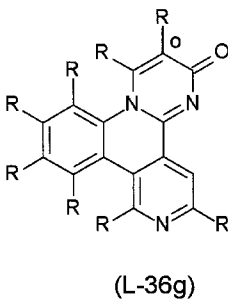
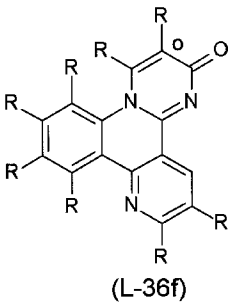
(L-36c)

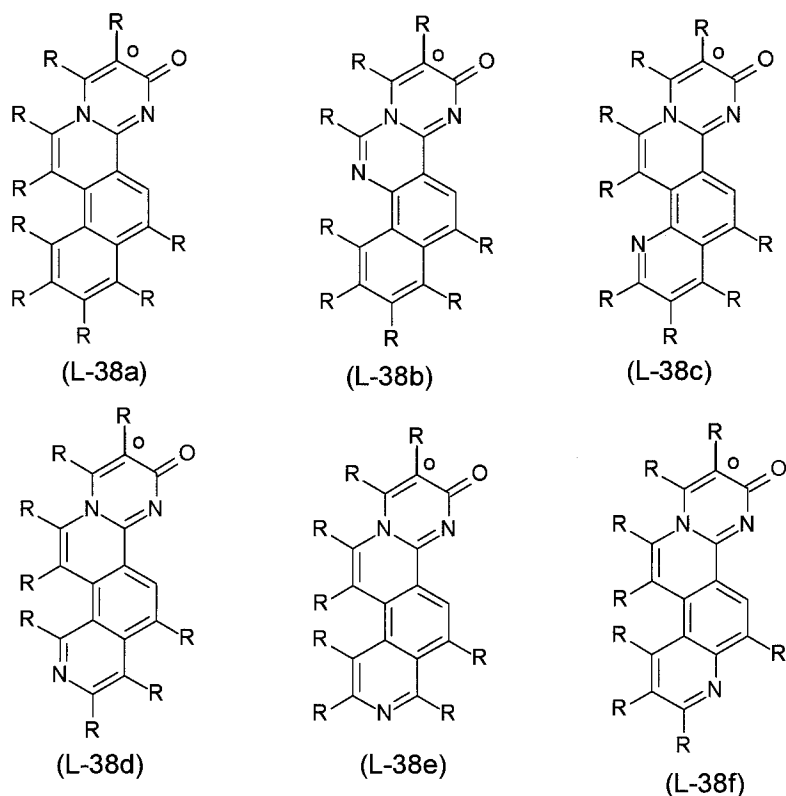


(L-36d)



(L-36e)





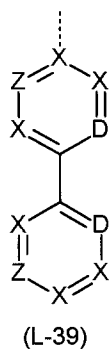
其中，所使用之符號具有前文給定之定義，以及「o」表示至橋V之鍵聯的位置，該情況中對應之R基團不存在。

【0094】於本發明之較佳實施態樣中，於與金屬之配位成鄰位之X基團為CR。於該基中，於與金屬之配位成鄰位之R較佳係選自由H、D、F及甲基所組成之群組。

【0095】於本發明另一實施態樣中，較佳係原子X中之一者為N，其中與該氮原子相鄰之鍵結的取代基係不為H或D之R基團。於該情況下，該取代基R較佳為選自下列之基團：CF₃、OCF₃、具有1至10個碳原子之烷基(尤其是具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基)、OR¹(其中R¹為具

有1至10個碳原子之烷基，尤其是具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基)、具有2至10個碳原子之二烷基胺基或5至10個芳族環原子之芳基或雜芳基。該等基團為空間需求基團。更佳的，該R基亦可與相鄰R基形成環。

【0096】於本發明之較佳實施態樣中， L_{act} 為經由兩個D基團與銨配位之下式(L-39)之配位基或子配位基，且其於錯合物為式(2)中之一者時經由虛線鍵鍵結至V，於該情況下對應之X為C：



其中：

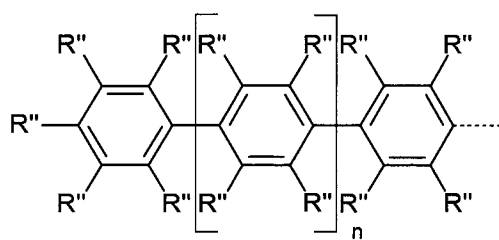
D 為C或N，其先決條件係一個D為C且另一個D為N；

X 於各例中係相同或不同，且為CR或N；

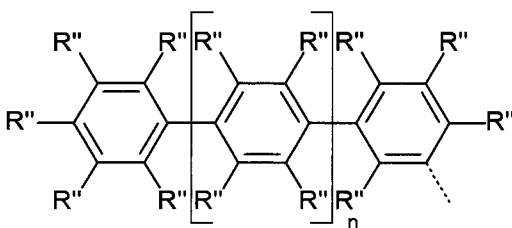
Z 為CR'、CR或N，其先決條件係正好一個Z為CR'且另一個Z為CR或N；

其中，每一循環最多一個符號X或Z為N；

R' 為下式(14)或(15)之基團：



式 (14)



式 (15)

其中虛線鍵表明該基團之附接；

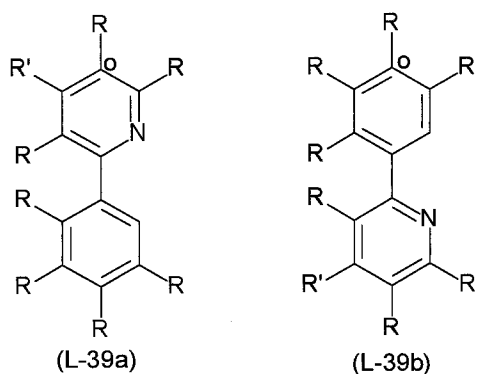
R'' 於各例中係相同或不同，且為 H、D、F、CN、其中一或多個氫原子亦可經 D 或 F 置換之具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基、或其中一或多個氫原子亦可經 D 或 F 置換之具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基、或其中一或多個氫原子亦可經 D 或 F 置換之具有 2 至 10 個碳原子之烯基；同時，兩個相鄰 R'' 基或於相鄰苯基上之兩個 R'' 基亦可一起形成環系統；或於相鄰苯基上之兩個 R'' 一起為選自 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O 及 S 之基團，以使該兩個苯環與橋接基團一起為呋啉、二苯并呋喃或二苯并噻吩，且另外的 R'' 亦如前文定義；

n 為 0、1、2、3、4 或 5。

【0097】於藉由在相鄰苯基上之兩個取代基 R'' 形成環的情況下，結果亦可為萸或菲或聯伸三苯。如上述，在相鄰苯基上之兩個 R'' 同樣可能一起為選自 NR^1 、O 及 S 之基

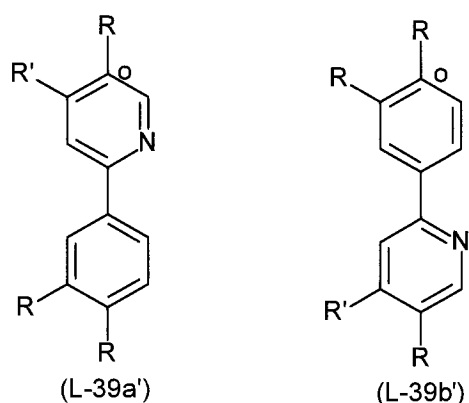
團，以使兩個苯環與橋接基團一起為呋唑、二苯并呋喃或二苯并噻吩。

【0098】於本發明之較佳實施態樣中，X於各例中係相同或不同，且為CR。更佳的，一個Z基團為CR而另一個Z基團為CR'。更佳的，於式(L-39)之配位基或子配位基中，X基團於各例中係相同或不同且為CR，同時一個Z基團為CR而另一個Z基團為CR'。配位基或子配位基L¹較佳具有下列式(L-39a)或(L-39b)中之一者的結構，其中，式(L-39)之多足結構的至橋V之鍵聯係經由以「o」識別之位置且無R基鍵結於該位置，



其中所使用之符號具有前文所提供之意義。

【0099】更佳的，式(L-39)之子配位基L具有下列式(L-39a')或(L-39b')中之一者的結構，其中，式(L-39)之多足結構的至橋V之鍵聯係經由以「o」識別之位置且無R基鍵結於該位置，



其中所使用之符號具有前文所提供之意義。

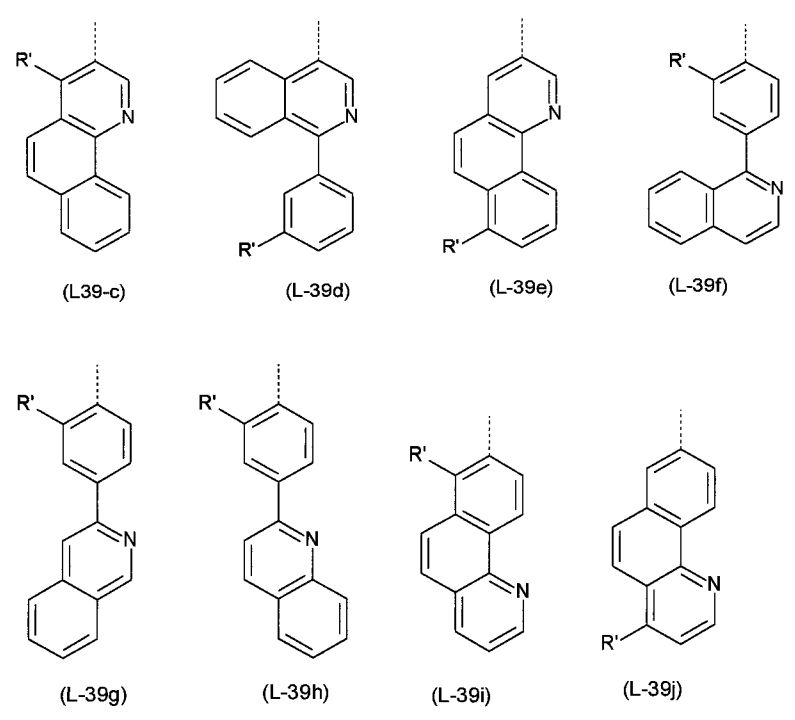
【0100】式(L-39)或式(L-39a)、(L-39b)、(L-39a')及(L-39d')之子配位基 L_{act} 中的R基較佳係選自由下列所組成之群組：H、D、CN、 OR^1 、具有1至6個碳原子(較佳具有1至3個碳原子)之直鏈烷基、或具有3至6個碳原子之支鏈或環狀烷基或具有2至6個碳原子(較佳具有2至4個碳原子)之烯基，其各可經一或多個 R^1 基取代，或者可經一或多個非芳族 R^1 基取代之苯基。此處二或更多個相鄰R基亦可一起形成環系統。

【0101】於該情況下，鍵結至鄰位中之配位原子的取代基R較佳係選自由H、D、F及甲基，更佳為H、D及甲基以及尤其是H及D所組成之群組。

【0102】此外，較佳係位於 R' 鄰位之全部取代基R均為H或D。

【0103】當式(L-39)之子配位基 L_{act} 中之R基一起形成環系統時，較佳為脂族、雜脂族或雜芳族環系統。此外，較佳者為在子配位基 L_{act} 之兩個環上的兩個R基之間形成環，較佳形成啡啶，或可含有另外的氮原子之啡啶。當R

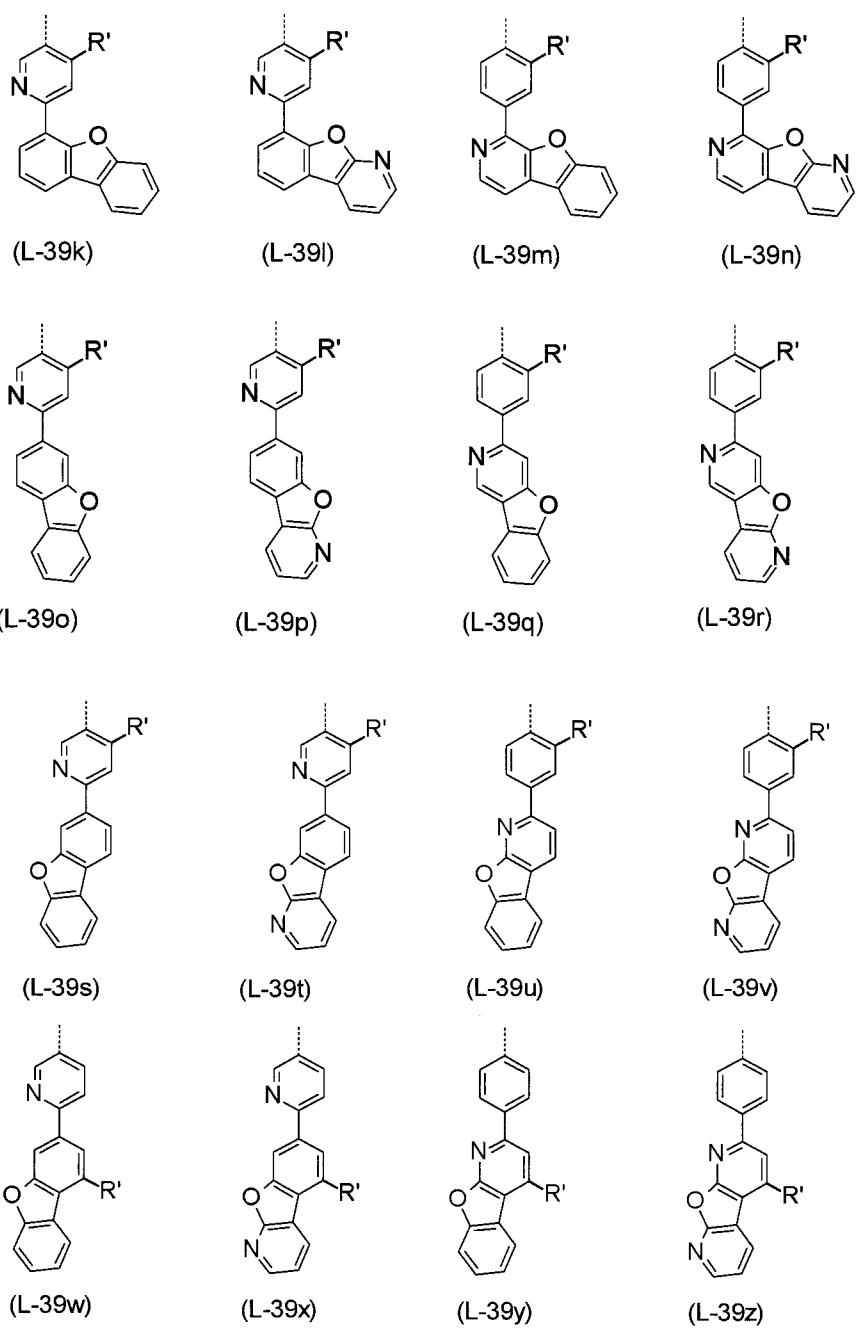
基一起形成雜芳族環系統時，此較佳形成選自由下列所組成之群組的結構：喹啉、異喹啉、二苯并呋喃、二苯并噻吩及吡啶，其各可經一或多個 R^1 基取代，以及其中二苯并呋喃、二苯并噻吩及吡啶中之個別碳原子亦可經 N 置換。特佳者為喹啉、異喹啉、二苯并呋喃及吡二苯并呋喃。此處稠合結構可能鍵結於任何可能位置。具有稠合苯并基團之較佳子配位基 L_1 為下列式 (L-39c) 至 (L-39j) 之結構，其中式 (L-39) 之多足結構的至橋 V 之鍵聯係經由虛線鍵識別之位置：



其中，配位基亦可各經一或多個其他 R 基取代，以及稠合結構可經一或多個 R^1 基取代。較佳的，不存在其他 R 或 R^1 基。

【0104】具有稠合苯并呋喃或吡二苯并呋喃基團之較佳式 (L-39) 子配位基 L_{act} 為下列式 (L-39k) 至 (L-39z) 之結構，

其中式 (L-39) 之多足結構的至橋 V 之鍵聯係經由虛線鍵識別之位置，且無 R 基鍵結至該位置：



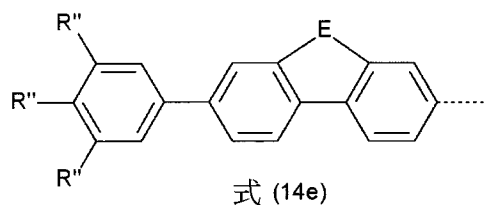
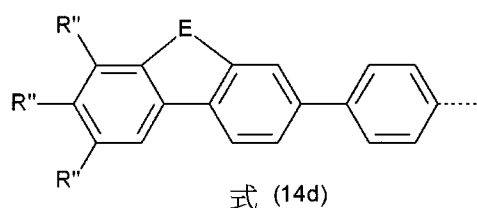
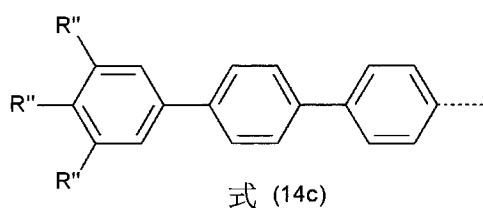
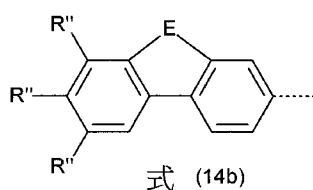
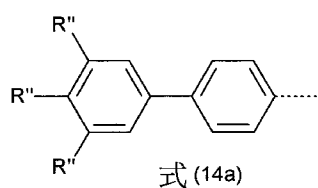
其中，配位基亦可各經一或多個其他 R 基取代，以及稠合結構可經一或多個 R¹基取代。較佳的，不存在其他 R 或 R¹基。該等結構中之 O 同樣可能經 S 或 NR¹置換。

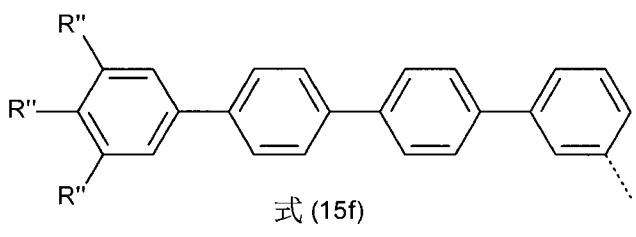
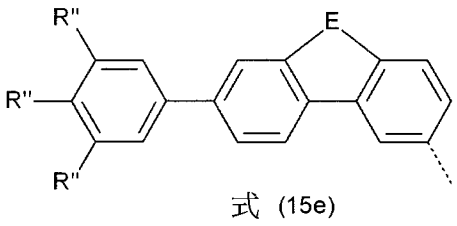
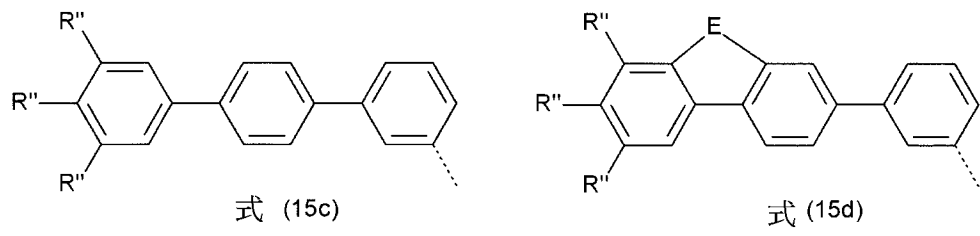
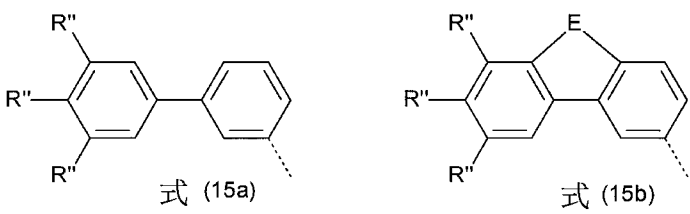
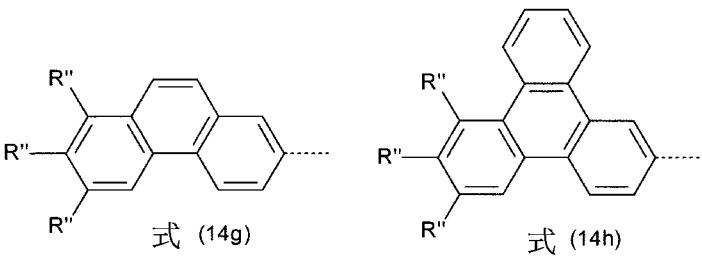
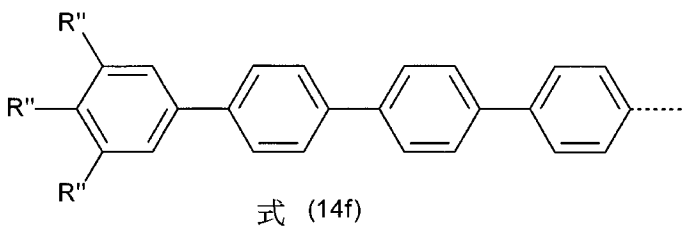
【0105】如上述， R' 為式(14)或(15)之基團。此處兩個基團不同之處僅於式(14)之基團係以對位而式(15)之基團係以間位鍵結至配位基或予配位基 L^1 。

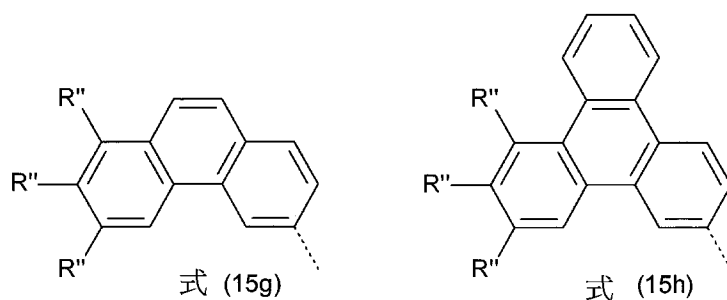
【0106】於本發明之較佳實施態樣中， $n=0$ 、1或2，較佳為0或1，及最佳為0。

【0107】於本發明另一較佳實施態樣中，鍵結於式(14)或(15)之基團藉以鍵結至苯基吡啶配位基的碳原子的鄰位上之二者取代基 R'' 係相同或不同且為H或D。

【0108】式(14)之結構的較佳實施態樣為式(14a)至(14h)之結構，以及式(15)之結構的較佳實施態樣為式(15a)至(15h)之結構：





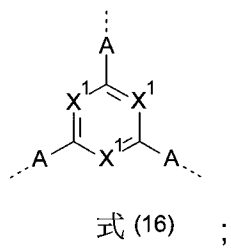


其中， E 為 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、 O 或 S ，以及其他所使用之符號具有前文給定之定義。當 $E=C(R^1)_2$ 時，此處之 R^1 於各例中較佳係相同或不同，且為具有1至6個碳原子之烷基，較佳具有1至4個碳原子，更佳為甲基。此外，當 $E=NR^1$ ， R^1 較佳為具有5至30個芳族環原子、較佳具有6至24個芳族環原子、更佳具有6至12個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，尤其為苯基。

【0109】式(14)或(15)之基團或較佳實施態樣上的較佳取代基 R'' 係選自由下列所組成之群組： H 、 D 、 CN 及具有1至4個碳原子之烷基，更佳為 H 、 D 或甲基。

【0110】式(2)之錯合物為具有三足六牙配位基之錯合物，其中，三個子配位基 L_{act} 及 L 係藉由橋接單元 V 彼此共價鍵結。此等優於式(1)之錯合物的優點在於其經由子配位基 L_{act} 及 L 之共價鍵聯而具有較高安定性。

【0111】於本發明之較佳實施態樣中，橋接單元 V 為下式(16)之基團，其中，虛線鍵表示子配位基 L_{act} 及 L 之鍵聯位置：

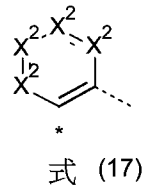


其中：

X¹ 於各例中係相同或不同，且為CR或N；

X² 於各例中係相同或不同，且為CR或N；

A 於各例中係相同或不同，且為CR₂-CR₂、CR₂-O、CR₂-NR、C(=O)-O、C(=O)-NR或下式(17)之基團：



其中，虛線鍵於各例中表示雙牙子配位基L_{act}或L至該結構之鍵的位置，*表示式(17)之單元至中心三價芳基或雜芳基的鍵聯位置。

【0112】當X²=CR時，式(17)之基團中的較佳取代基係選自上述取代基R。

【0113】於本發明之較佳實施態樣中，A於各例中係相同或不同，且為CR₂-CR₂或式(17)之基團。此處較佳為下列實施態樣：

- 全部三個A基團均為相同式(17)之基團；
- 兩個A基團為相同式(17)之基團，以及第三個A基團為CR₂-CR₂；

- 一個 A 基團為式 (17) 之基團，以及兩個其他 A 基團為相同 $\text{CR}_2\text{-CR}_2$ 基團；或

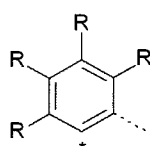
- 全部三個 A 基團均為相同 $\text{CR}_2\text{-CR}_2$ 基團。

【0114】此處「相同式 (17) 之基團」意指該等基團均具有相同基本架構及相同取代。此外，「相同 $\text{CR}_2\text{-CR}_2$ 基團」意指該等基團均具有相同取代。

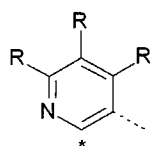
【0115】當 A 為 $\text{CR}_2\text{-CR}_2$ 時，R 較佳於各例中係相同或不同且為 H 或 D，更佳為 H。

【0116】式 (17) 之基團為芳族或雜芳族六員環。於本發明之較佳實施態樣中，式 (17) 之基團於芳基或雜芳基中含有不超一個雜原子。此並非意指鍵結至該基團之任何取代基亦不可含雜原子。此外，該定義不意指藉由取代基形成環不會導致稠合芳族或雜芳族結構，例如萘、苯并咪唑等。式 (17) 之基團較佳係選自苯、吡啶、嘧啶、吡嘰及嗒嘰。

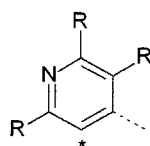
【0117】式 (17) 之基團的較佳實施態樣為下列式 (18) 至 (25) 之結構：



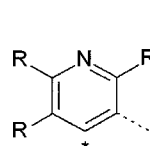
式 (18)



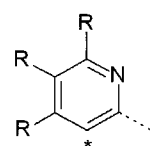
式 (19)



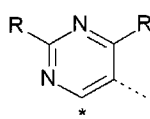
式 (20)



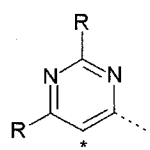
式 (21)



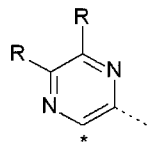
式 (22)



式 (23)



式 (24)



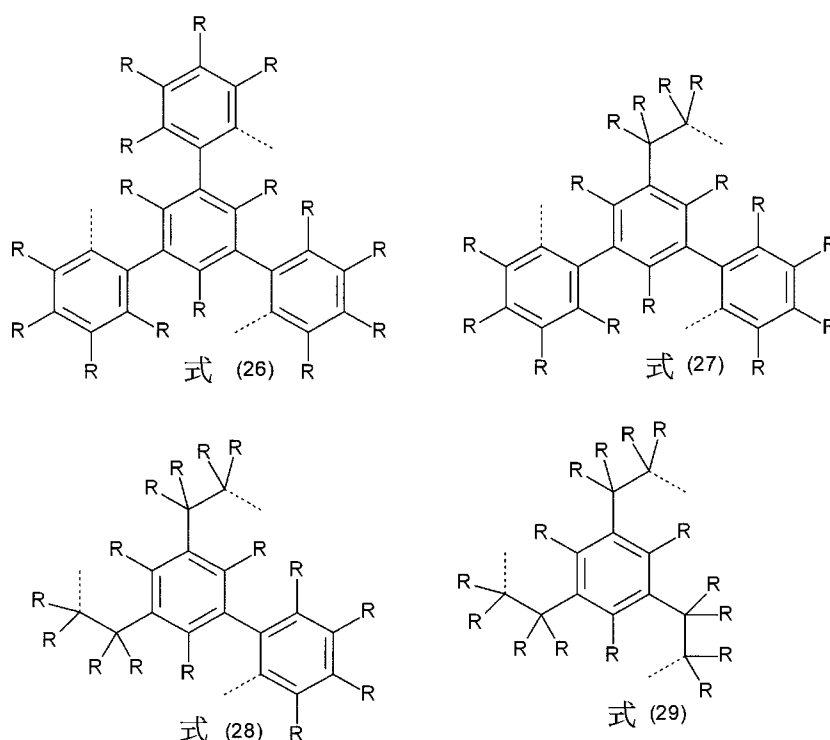
式 (25)

其中所使用之符號具有前文所提供之意義。

【0118】特佳者為式(18)至(22)的視情況經取代之六員芳族環及六員雜芳族環。極佳者為鄰仲苯基，即，式(18)之基團。

【0119】同時，亦如前文於取代基之敘述中詳細說明，相鄰取代基亦可能一起形成環系統，以可形成稠合結構，包括稠合芳基及雜芳基，例如萘、喹啉、苯并咪唑、呋喃、二苯并呋喃或二苯并噻吩。

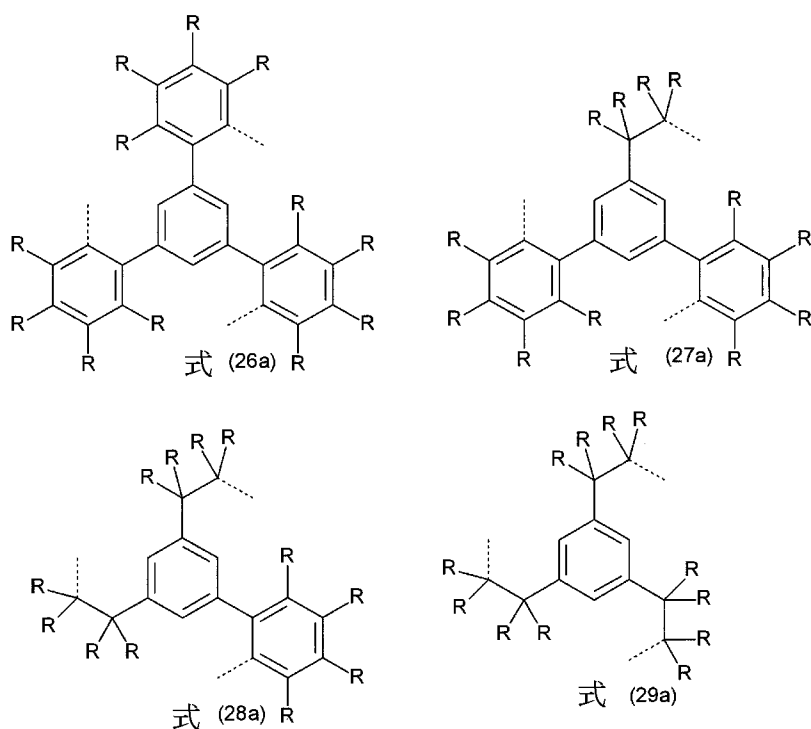
【0120】下文所述為橋頭V之較佳實施態樣，即，式(16)之結構。式(16)之基團的較佳實施態樣為下列式(26)至(29)之結構：



其中所使用之符號具有前文所提供之意義。

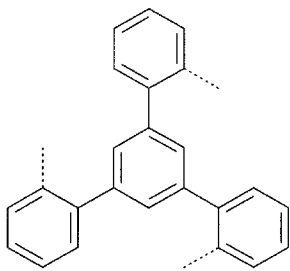
【0121】更佳的，式(26)至(29)之中心環中的全部取

代基 R 均為 H，因此結構較佳係選自式 (26a) 至 (29a)

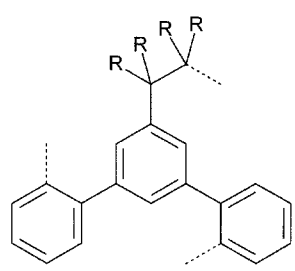


其中所使用之符號具有前文所提供之意義。

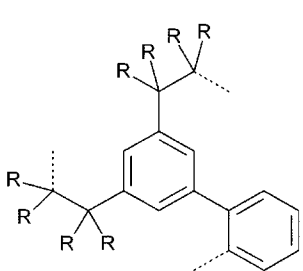
【0122】 更佳的，式 (26) 至 (29) 之基團係選自下列式 (26b) 至 (29b) 之結構：



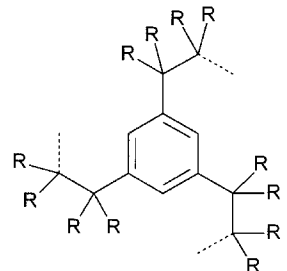
式 (26b)



式 (27b)



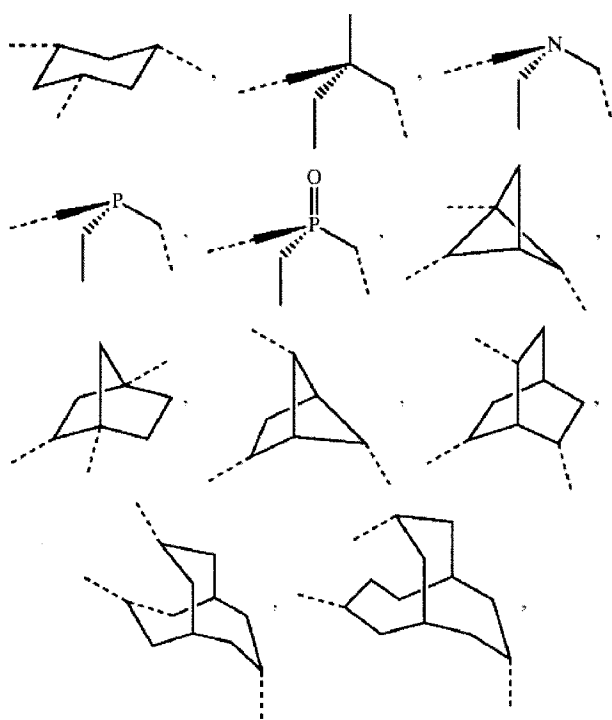
式 (28b)

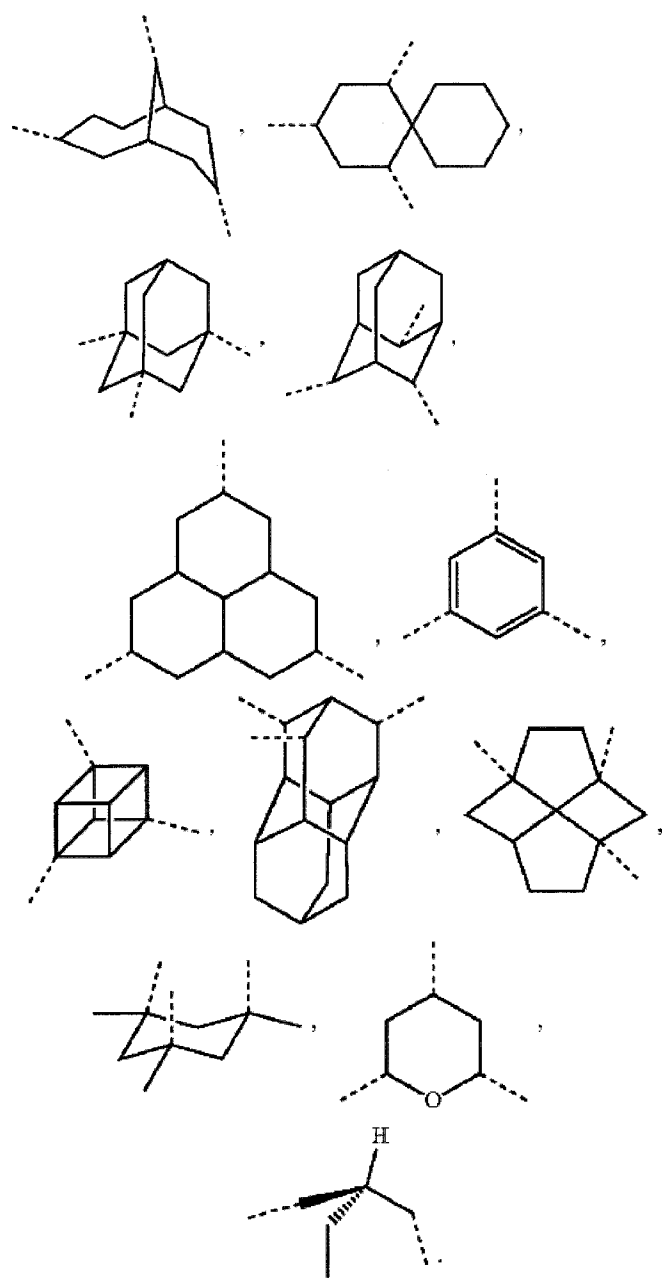


式 (29b)

其中，R於各例中係相同或不同，且為H或D，較佳為H。

【0123】適用之橋頭V的其他實例為下述結構：

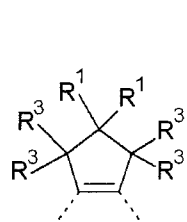




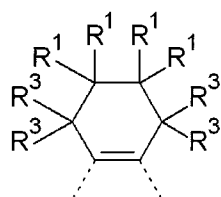
【0124】以下描述較佳取代基可存在於上述子配位基 L_{act} 及/或 L 上，但亦存在於式(16)之結構中的二價伸芳基及伸雜芳基上，即，於式(17)之結構中。

【0125】於本發明另一實施態樣中，本發明之金屬錯合物含有兩個 R 取代基或兩個 R^1 取代基，該等取代基鍵結至相鄰碳原子且根據下文所述之式之一者一起形成脂族

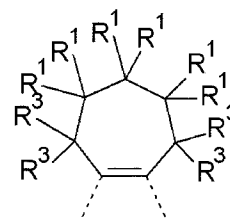
環。於該情況下，形成該脂族環之兩個R取代基可存在於式(16)之橋上及/或存在於雙牙子配位基之一或多者上。藉由兩個R取代基一起或藉由兩個R¹取代基一起形成環所形成的脂族環較佳係由下列式(30)至(36)中之一者描述：



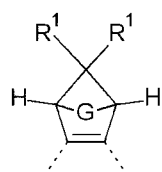
式 (30)



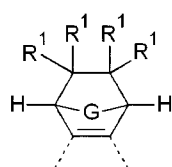
式 (31)



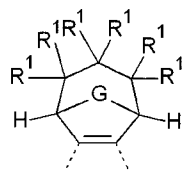
式 (32)



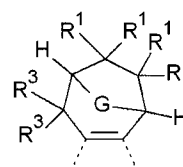
式 (33)



式 (34)



式 (35)



式 (36)

其中，R¹及R²具有前文給定之定義，虛線鍵表示配位基中之兩個碳原子的附接，以及此外：

G 為具有1、2或3個碳原子以及可經一或多個R²基取代之伸烷基、-CR²=CR²-或具有5或6個芳族環原子以及可經一或多個R²基取代之鄰位鍵結之伸芳基或伸雜芳基；

R³ 於各例中係相同或不同，且為H、F、OR²、具有1至10個碳原子之直鏈烷基、具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基(其中，烷基於各例中可經一或多個R²基取代，其中，一或多個非相鄰CH₂基團可經R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、C=O、NR²、O、S或CONR²置換)、或芳基或雜芳基(其具有5或6個芳族環原子以及於各例中可經一或多個

R^2 基取代)；同時，鍵結至相同碳原子之兩個 R^3 基可一起形成脂族環，因而形成螺環系統；此外， R^3 與相鄰 R 或 R^1 基可形成脂族環系統。

【0126】於上述式(30)至(36)以及指定為較佳者之這些結構的其他實施態樣中，雙鍵在形式上描述為在兩個碳原子之間。此為當這兩個碳原子結合至芳族或雜芳族系統中時的化學結構之簡化，因此這兩個碳原子之間的鍵係形式上介於單鍵之鍵結能階與雙鍵之鍵結能階之間。

【0127】式(30)至(36)之基團的較佳實施態樣可見專利申請案 WO 2014/023377、WO 2015/104045及 WO 2015/117718。

【0128】當 R 基係鍵結於雙牙配位基或子配位基 L_{act} 或 L 內或鍵結於式(16)中之式(17)之二價伸芳基或伸雜芳基或較佳實施態樣內時，該等 R 基於各例中係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個碳原子之直鏈烷基或具有2至10個碳原子之烯基或具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基(其中，烷基或烯基於各例中可經一或多個 R^1 基取代)、或可經一或多個非芳族 R^1 基取代之苯基、或具有5或6個芳族環原子以及可經一或多個非芳族 R^1 基取代之雜芳基；同時，兩個相鄰 R 基一起或 R 與 R^1 一起亦可形成單環或多環之脂族或芳族環系統。更佳的，該等 R 基於各例中係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個碳原子之直鏈

烷基或具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基(其中，一或多個氫原子可經D或F置換)、或可經一或多個非芳族 R^1 基取代之苯基、或具有6個芳族環原子以及可經一或多個非芳族 R^1 基取代之雜芳基；同時，兩個相鄰R基一起或R與 R^1 一起亦可形成單環或多環之脂族或芳族環系統。

【0129】較佳之鍵結至R的 R^1 基於各例中係相同或不同且為H、D、F、 $N(R^2)_2$ 、CN、具有1至10個碳原子之直鏈烷基或具有2至10個碳原子之烯基或具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基(其中，烷基於各例中可經一或多個 R^2 基取代)、或可經一或多個 R^2 基取代之苯基、或具有5或6個芳族環原子以及可經一或多個 R^2 基取代之雜芳基；同時，二或更多個相鄰 R^1 基可一起形成單環或多環之脂族環系統。鍵結至R之特佳 R^1 基於各例中係相同或不同且為H、F、CN、具有1至5個碳原子之直鏈烷基或具有3至5個碳原子之支鏈或環狀烷基(其各可經一或多個 R^2 基取代)、或可經一或多個 R^2 基取代之苯基、或具有5或6個芳族環原子以及可經一或多個 R^2 基取代之雜芳基；同時，二或更多個相鄰 R^1 基可一起形成單環或多環之脂族環系統。

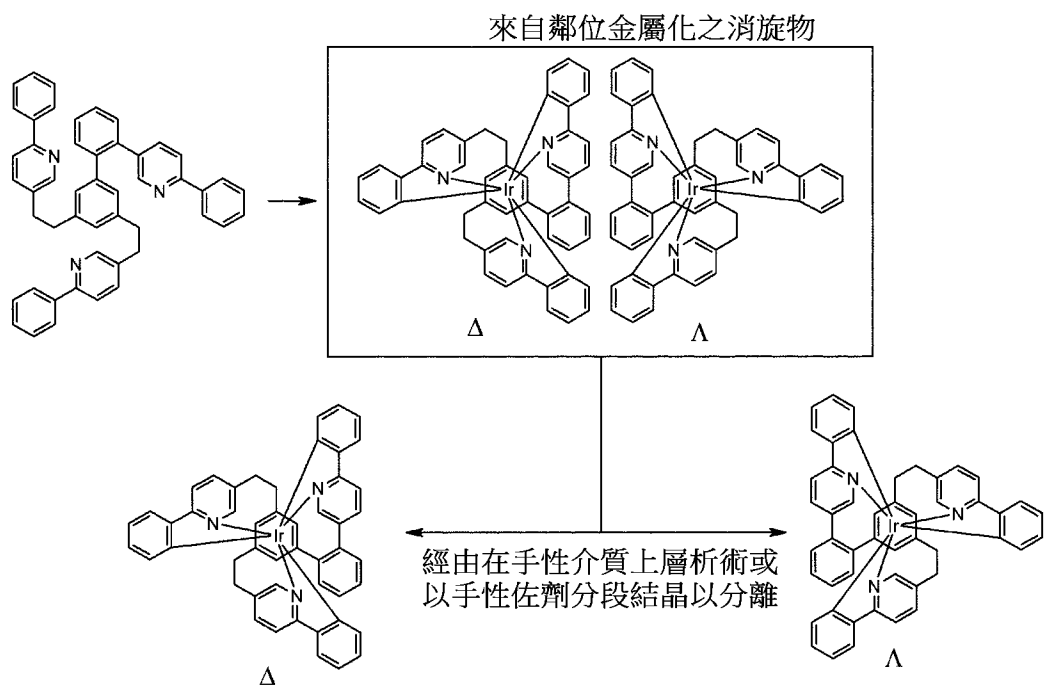
【0130】較佳之 R^2 基於各例中係相同或不同且為H、F或具有1至5個碳原子之脂族烴基或具有6至12碳原子之芳族烴基；同時，二或更多個 R^2 取代基亦可一起單環或多環之脂族環系統。

【0131】上述較佳實施態樣可於請求項1之限制內視需要彼此組合。在本發明特佳實施態樣中，上述較佳實施

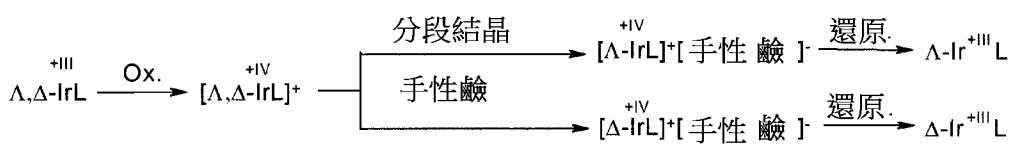
態樣同時適用。

【0132】本發明之銱錯合物為手性結構。 $\text{IrL}_2\text{L}'$ 或 $\text{IrLL}'\text{L}''$ 型之雙牙子配位基的三足錯合物及雜配錯合物二者均具有 C_1 對稱。若錯合物之三足配位基另外亦為手性或帶有三個不同子配位基(類似於具有三個不同子配位基之雜配錯合物的情況，即 $\text{IrLL}'\text{L}''$ 型之情況)，可能形成非鏡像異構物及多對鏡像異構物。於該情況下，本發明之錯合物包括非鏡像異構物或對應之消旋物以及個別分離之非鏡像異構物或鏡像異構物。

【0133】下文係使用三足錯合物之實例陳述立體化學關係，但亦可以完全類似方式適用於 $\text{IrL}_2\text{L}'$ 或 $\text{IrLL}'\text{L}''$ 型之雙牙子配位基的雜配錯合物。為清楚起見，錯合物不為本發明之錯合物；而是使用簡單未經取代之多足錯合物闡明該狀態，但同樣可適用於本發明之錯合物。若具有兩個相同子配位基之三足配位基係用於鄰位金屬化，所獲得者通常為 C_1 -對稱錯合物之消旋混合物，即， Δ 與 Λ 鏡像異構物之消旋混合物。此等可藉由標準方法(對於手性材料/管柱之層析術或藉由結晶之光學離析)分離。



【0134】經由非鏡像異構鹽對之分段結晶的光學離析可藉由慣用方法進行。該目的之一選項係氧化不帶電荷之Ir(III)錯合物(例如以過氧化物或H₂O₂或藉由電化學方法進行)，向因而產生陽離子Ir(IV)錯合物添加單一鏡像異構(enantiomerically pure)單陰離子鹼(手性鹼)之鹽，藉由分段結晶分離因而產生的非鏡像異構鹽，以及然後借助於還原劑(例如鋅、胼水合物、抗壞血酸等)使其等還原以產生單一鏡像異構不帶電荷之錯合物，如下列示意顯示：

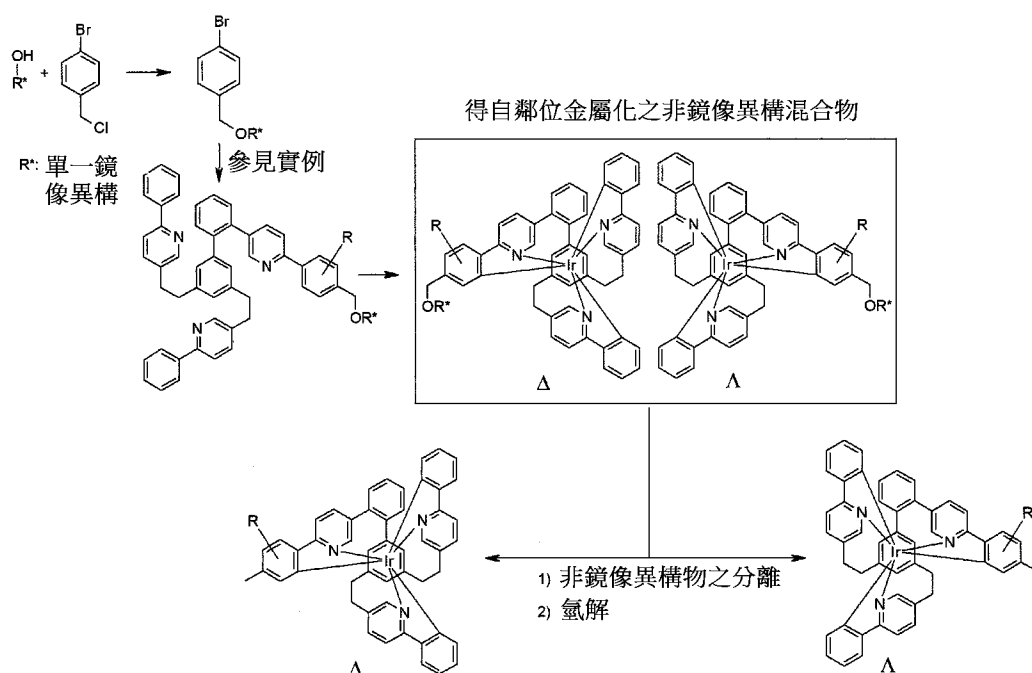


【0135】此外，單一鏡像異構或鏡像異構增濃合成可藉由手性介質(例如，R-或S-1,1-聯萘酚)中之錯合進行。

【0136】若於錯合中使用具有三個不同子配位基之配

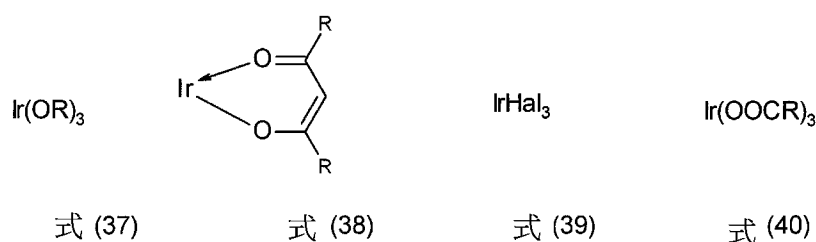
位基，通常獲得的是可藉由標準方法(層析術、結晶等)分離之錯合物的非鏡像異構物混合物。

【0137】亦可選擇性合成單一鏡像異構 C₁-對稱錯合物，如下列反應式中顯示。基於此目的，製備且錯合單一鏡像異構 C₁-對稱配位基，將所獲得之非鏡像異構物混合物分離然後脫附手性基團。



【0138】本發明之三足錯合物原則上可藉由各種不同方法製備。通常，基於此目的，銱鹽係與對應游離配位基反應。

【0139】因此，本發明進一步提供藉由使適當的游離配位基與式(37)之烷氧化銱、與式(38)之酮基酮銱(iridium ketoketone)、與式(39)之鹵化銱或與式(40)之羧酸銱反應而製備本發明化合物的方法



其中，R具有前文給定之定義，Hal=F、Cl、Br或I以及銱反應物亦可呈對應水合物形式。此處之R較佳為具有1至4個碳原子之烷基。

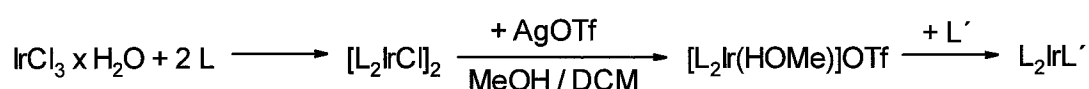
【0140】同樣可能使用帶有烷氧根(alkoxide)及/或鹵基(halide)及/或羥基與酮基酮基(ketoketone)一者的銱化合物。該等化合物亦可帶電荷。特別適合作為反應物之對應銱化合物係揭示於WO 2004/085449。特別適合者為 $[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]^-$ ，例如 $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$ ；具有乙醯丙酮衍生物作為配位基之金屬錯合物，例如 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 或參(2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-戊二酸根)銱；及 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (其中x通常為2至4之數)。

【0141】錯合物之合成較佳係如WO 2002/060910及WO 2004/085449中所述進行。於該情況下，合成亦可例如藉由熱或光化學方法及/或藉由微波輻射活化。此外，合成亦可於高壓釜中以高壓及/或高溫進行。

【0142】反應可在待鄰位金屬化之對應配位基的熔體中不添加溶劑或熔融助劑的情況下進行。亦可視情況添加溶劑或熔融助劑。適合的溶劑為質子性或非質子性溶劑，諸如脂族及/或芳族醇類(甲醇、乙醇、異丙醇、三級丁醇等)，寡-及多元醇類(乙二醇、丙-1,2-二醇、甘油等)，醇

醚類(乙氧基乙醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇等)，
 醚類(二乙二醇二甲基醚及三乙二醇二甲基醚、二苯基醚
 等)，芳族、雜芳族及/或脂族烴類(甲苯、二甲苯、1,3,5-
 三甲苯(mesitylene)、氯苯、吡啶、二甲吡啶、喹啉、異
 喹啉、十三烷、十六烷等)，醯胺類(DMF、DMAC等)，內
 醯胺類(NMP)，亞砜類(DMSO)或砜類(二甲基砜、環丁砜
 等)。適合的熔融助劑為於室溫下呈固體形式但於反應混
 合物受熱時熔融並溶解反應物之化合物，因此形成均勻熔
 體。特別適合者為聯苯，間聯三苯，聯三苯，R-或S-聯萘
 酚或者對應之消旋物，1,2-、1,3-或1,4-雙苯氧基苯，氧化
 三苯膦，18-冠-6，酚，1-萘酚，氫醌等。此處之特佳係使
 用氫醌。

【0143】 $\text{IrL}_2\text{L}'$ 型之雙牙配位基的雜配錯合物可根據
 下列反應式製備：



藉由在回流之下與在質子性溶劑或溶劑混合物(通常
 為2-乙氧基乙醇/水之3:1混合物)中2當量配位基L反應，
 從氯化銱(III)水合物進行而製備氯二聚物 $[\text{L}_2\text{IrCl}]_2$ 。就進
 一步鄰位金屬化而言，先藉由與三氟甲磺酸銀及甲醇(通
 常於二氯甲烷/甲醇中)反應而將此轉化成甲醇三氟甲磺酸
 鹽 $[\text{L}_2\text{Ir}(\text{HOMe})]\text{OTf}$ ，然後此與配位基L'進一步反應而產
 生產物。在許多用於製備 $\text{IrL}_2\text{L}'$ 型之雙牙配位基之雜配錯
 合物的情況中所使用的該方法係描述於例如 WO

2010/027583或US 2014/0131676。

【0144】若必須接著進行純化，藉由例如層析術、再結晶、熱萃取及/或昇華等方法可能獲得高純度之本發明化合物，較佳係高於99%(利用 ^1H NMR及/或HPLC測定)。

【0145】本發明之化合物可用於電子裝置中作為活性組分，較佳係作為發光層中之發射體。本發明因而進一步提供本發明之化合物於電子裝置中之用途，尤其是作為OLED之發光層中的發射體。

【0146】本發明又進一步提出包含至少一種本發明化合物之電子裝置。

【0147】電子裝置應理解為意指包含陽極、陰極及至少一個層之任何裝置，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而包含陽極、陰極及至少一個含有至少一種本發明之銦錯合物的層。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)(後者應理解為意指純粹有機太陽能電池以及染料敏化太陽能電池)、有機光學偵測器、有機光接受器、有機場淬滅裝置(O-FQD)、發光電化學電池(LEC)、氧感測器及有機雷射二極體(O-雷射)，其包含本發明之至少一種化合物於至少一個層中。發射紅外線之化合物適用於有機紅外線電致發光裝置及紅外線感測器。特佳者係有機電致發光裝置。本發明之化合物展現作為有機

電致發光裝置中之發射材料的特別良好性質。因此，本發明之較佳實施態樣為有機電致發光裝置。

【0148】該有機電致發光裝置包含陰極、陽極與至少一個發光層。除了此等層之外，還可包含其他層，例如在各情況下之一或多個電洞注入層、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接面。於該情況下，一或多個電洞傳輸層可為p-摻雜，例如，經金屬氧化物諸如MoO₃或WO₃、或經(全)氟化缺電子芳族化合物或經缺電子氰基取代之雜芳族化合物(例如根據JP 4747558、JP 2006-135145、US 2006/0289882、WO 2012/095143)、或經醌型系統(例如根據EP1336208)或經路易斯酸或經硼烷類(例如根據US 2003/0006411、WO 2002/051850、WO 2015/049030)或經第3、4或5主族元素之羧酸鹽(WO 2015/018539)摻雜，及/或一或多個電子傳輸層可為n-摻雜。

【0149】同樣可能將中間層引入兩個發光層之間，其具有例如激子阻擋功能及/或控制電致發光裝置中之電荷平衡及/或產生電荷(電荷產生層，例如，於具有二或更多個發光層之層系統中，例如於發射白光OLED組件中)。然而，應指出不一定需要存在此等層之每一層。

【0150】在此情況下，有機電致發光裝置可含有發光層，或其可含有複數個發光層。若存在複數個發光層，彼等較佳具有整體係介於380 nm與750 nm之間的數個發射最

大值，以使整體結果為白光發射；換言之，可發出螢光或發出磷光之各種發光化合物係用於發光層中。尤佳者為三層系統，其中這三層展現藍光、綠光及橘光或紅光發射(其基本構造詳見例如 WO 2005/011013)，或具有超過三個發光層之系統。該系統亦可為其中一或多個層發出螢光以及一或多個其他層發出磷光之混合系統。較佳實施態樣為串接 OLED。發射白光之有機電致發光裝置可用於照明應用或者與濾色器一起用於全彩顯示器。

【0151】於本發明之較佳實施態樣中，有機電致發光裝置包含本發明之銥錯合物作為一或多個發光層中之發光化合物。

【0152】當本發明之銥錯合物係用作發光層中之發光化合物時，較佳係與一或多種基質材料組合使用。以發射體及基質材料之整體混合物為基準計，本發明之銥錯合物與基質材料的混合物含有介於 0.1 體積 % 與 99 體積 % 之間，較佳為介於 1 體積 % 與 90 體積 % 之間，更佳為介於 3 體積 % 與 40 體積 % 之間，以及尤其是介於 5 體積 % 與 15 體積 % 之間的本發明之銥錯合物。因此，以發射體及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 % 與 1 體積 % 之間，較佳為介於 99 體積 % 與 10 體積 % 之間，更佳為介於 97 體積 % 與 60 體積 % 之間，以及尤其是介於 95 體積 % 與 85 體積 % 之間的基質材料。

【0153】所使用之基質材料通常可為已知用於根據先前技術的目的之任何材料。基質材料之三重態能階較佳高

於發射體之三重態能階。用於本發明化合物之適當基質材料為酮類；氧化膦類；亞碲類及碲類，例如根據 WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627 或 WO 2010/006680；三芳基胺類；呋唑衍生物，例如 CBP(N,N-雙呋唑基聯苯)、間 CBP 或 WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851 或 US 2009/0134784 中所揭示之呋唑衍生物；雙呋唑衍生物；吡啶并呋唑衍生物，例如根據 WO 2007/063754 或 WO 2008/056746；茚并呋唑衍生物，例如根據 WO 2010/136109 或 WO 2011/000455；吡呋唑類，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；矽烷類，例如根據 WO 2005/111172；吡硼咯(azaborole)類或硼酸酯類，例如根據 WO 2006/117052；二吡矽咯(diazasilole)衍生物，例如根據 WO 2010/054729；二吡磷咯(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、WO 2015/169412、WO 2017/148564 或 WO 2017/148565；或橋接之呋唑衍生物，例如根據 US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107 或 WO 2011/088877。

【0154】亦可能較佳係使用呈混合物形式之複數種不

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。較佳之組合為，例如使用芳族酮、三吡啶衍生物或氧化膦衍生物與三芳基胺衍生物或吡啶衍生物作為本發明金屬錯合物之混合基質。較佳者同樣為使用電荷傳輸基質材料及不明顯涉入(若有任何涉入)電荷傳輸之電中性基質材料(稱為「寬能帶隙主體」)的混合物，如例如 WO 2010/108579 或 WO 2016/184540 中所述。較佳者同樣為使用兩種電子傳輸基質材料，例如三吡啶衍生物及內醯胺衍生物，如例如 WO 2014/094964 所述。

【0155】更佳係二或更多種三重態發射體，尤其是二或三種三重態發射體之混合物與一或多種基質材料一起使用。在此情況下，具有較短波長之發射光譜的三重態發射體係用作具有較長波長之發射光譜的三重態發射體之共基質。例如，本發明之金屬錯合物可與發射較短波長之金屬錯合物(例如發射藍光、綠光或黃光之金屬錯合物)組合作為共基質。例如，亦可使用本發明之金屬錯合物作為發射較長波長之三重態發射體(例如發射紅光之三重態發射體)的共基質。於該情況下，亦較佳係發射較短波長及較長波長二者之金屬錯合物為本發明化合物的情況。使用三種三重態發射體之混合物的情況之較佳實施態樣係二者用作共主體且一者用作發射材料。該等三重態發射體較佳發射綠光、黃光及紅光，或者藍光、綠光及橘光。

【0156】發光層中之較佳混合物包含電子傳輸主體材料(因其電子性質之故，其係稱為「寬能帶隙」主體材

料，其對於該層中之電荷傳輸的涉入(若有的話)程度不明顯)、共摻雜劑(其為發射比本發明化合物更短波長之三重態發射體)、及本發明之化合物。

【0157】發光層中之更佳混合物包含電子傳輸主體材料(因其電子性質之故，其係稱為「寬能帶隙」主體材料，其對於該層中之電荷傳輸的涉入(若有的話)程度不明顯)、電洞傳輸主體材料、共摻雜劑(其為發射比本發明化合物更短波長之三重態發射體)、及本發明之化合物。

【0158】本發明之化合物亦可用於電子裝置中之其他功能，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，例如用於電子傳輸層中。同樣可能使用本發明之化合物作為發光層中其他磷光金屬錯合物之基質材料。

【0159】較佳之陰極為具有低功函數之金屬、金屬合金、或由各種不同金屬，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)所構成之多層結構。其他適用者為由鹼金屬或鹼土金屬及銀所構成的合金，例如由鎂及銀所構成的合金。在多層結構之情況下，除了已提及的金屬之外，亦可能使用具有相對高功函數之其他金屬，例如Ag，在該情況下，通常使用金屬之組合，諸如例如Mg/Ag、Ca/Ag或Ba/Ag。亦可能較佳係在金屬陰極及有機半導體之間引入具有高介電常數之材料的薄中間層。本目的之可用材料的實例為鹼金屬

或鹼土金屬氟化物，但亦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)。同樣可用於此目的者為有機鹼金屬錯合物，例如 Liq (喹啉酸鋰)。該層之層厚度較佳係介於0.5與5 nm之間。

【0160】較佳之陽極為具有高功函數之材料。較佳的，陽極係具有在真空下大於4.5 eV之功函數。首先，具有高氧化還原電位之金屬係適合此目的，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)亦會較佳。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能照射該有機材料(O-SC)或發光(OLED/PLED、O-雷射)。此處較佳之陽極材料為傳導性合金屬氧化物。特佳者係銦錫氧化物(ITO)或銦鋅氧化物(IZO)。較佳者另外為傳導性經摻雜有機材料，尤其是傳導性經摻雜聚合物，例如PEDOT、PANI或此等聚合物之衍生物。另外較佳係p-摻雜之電洞傳輸材料係應用至陽極作為電洞注入層的情況，在該情況下適合的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。其他適用之p-摻雜劑為HAT-CN(六氰基六吡聯伸三苯)或來自Novald之化合物NPD9。此種層使電洞注入具有低HOMO(即，在量值方面為大HOMO)之材料簡化。

【0161】在其他層中，通常可使用如根據先前技術用於該層的任何材料，且熟習本領域之人士能在不運用本發明技巧的情況下即能將該等材料任一者與本發明材料組合於電子裝置中。

【0162】可用於本發明有機電致發光裝置之電洞注入或電洞傳輸層或電子阻擋層或用於電子傳輸層的適用之電荷傳輸材料為例如於 Y. Shirota 等人，Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 中所揭示之化合物，或根據先前技術用於該等層中之其他材料。可用於本發明之電致發光裝置中的電洞傳輸、電洞注入或電子阻擋層之較佳電洞傳輸材料為茛并蒾胺衍生物（例如根據 WO 06/122630 或 WO 06/100896）、EP 1661888 中所揭示之胺衍生物、六吡聯伸三苯衍生物（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）、揭示於 WO 95/09147 之胺衍生物、一苯并茛并蒾胺（例如根據 WO 08/006449）、二苯并茛并蒾胺（例如根據 WO 07/140847）、螺聯蒾胺（例如根據 WO 2012/034627、WO 2014/056565）、蒾胺（例如根據 EP 2875092、EP 2875699 及 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）。

【0163】該裝置係對應地（根據應用）經結構化、觸點連接以及最終氣密密封，原因係此等裝置之使用壽命在水及/或空氣存在下會嚴重縮短。

【0164】另外較佳者為特徵在於一或多個層係藉由昇華法塗布之有機電致發光裝置。在該情況下，材料係在真空昇華系統中在通常低於 10^{-5} mbar，較佳係低於 10^{-6} mbar 之初始壓力下藉由氣相沉積施加。亦可能的是，初始壓力更低或更高，例如低於 10^{-7} mbar。

【0165】較佳者同樣為有機電致發光裝置，其特徵在於一或多個層係藉由OVPD(有機氣相沉積)法或借助於載氣昇華作用塗布。在該情況下，該等材料係在介於 10^{-5} mbar與1 bar之間的壓力下施加。該方法之特例為OVJP(有機氣相噴射印刷)法，其中材料係藉由噴嘴直接施加，因而結構化。

【0166】較佳者另外為有機電致發光裝置，其特徵在於一或多個層係自溶液製造，例如藉由旋塗、或藉由任何印刷法，例如網版印刷、快乾印刷、套版印刷或噴嘴印刷，但更佳為LITI(光引發熱成像、熱轉印印刷)或噴墨印刷。基於此目的，需要例如經由適合之取代所獲得的可溶化合物。

【0167】有機電致發光裝置亦可藉由從溶液施加一或多層及藉由氣相沉積施加一或多個其他層而製造成混合系統。例如，可能自溶液施加包含本發明之金屬錯合物以及基質材料的發光層，以及藉由於減壓下氣相沉積施加電洞阻擋層及/或電子傳輸層至彼。

【0168】該等方法大體上為熟習本領域之人士已知以及可無任何問題地由熟習本領域之人士應用至包含本發明化合物之有機電致發光裝置的情況下。於本發明之較佳實施態樣中，發光層係藉由昇華法施加。

【0169】本發明之電子裝置，尤其是有機電致發光裝置，值得注意的是優於先前技術的下列優點的一或多者：

1 本發明之銥錯合物用作OLED中之發射體時具有高

度效率。更具體而言，外部量子效率(EQE)遠優於具有光學定向各向異性 $\Theta > 0.24^\circ$ 之錯合物的情況。

2. 本發明之銥錯合物用作 OLED 中之發射體時，僅顯示極小電壓偏移(若有任何電壓偏移)。此處，電壓偏移係指發光層中之發射體濃度提高時偏移至較高使用電壓。此造成比具有電壓偏移之材料更低之操作電壓。更具體而言，電壓偏移遠低於經光學定向但躍遷偶極矩 μ_{act} 與電偶極矩 d 之間的角 α 係 $>40^\circ$ 之錯合物的情況。除操作電壓降低之外，電壓偏移降低亦造成使用壽命改善。

3. 本發明之銥錯合物用作 OLED 中之發射體時顯示極良好使用壽命。更具體而言，使用壽命優於具有良好定向但具有躍遷偶極矩 μ_{act} 與電偶極矩 d 之間的角 $\alpha > 40^\circ$ 之銥錯合物的情況。

【0170】本發明係以下列實例更詳細說明，且無因而限制本發明的任何意圖。熟習本領域之人士將能使用所提供的細節，在不運用創造性技巧的情況下，製造本發明之其他電子裝置以及因而在所主張的整個範圍內執行本發明。

【圖式簡單說明】

【0171】

[圖1]：藉由延伸一配位基與改質其他兩者以發現具有光學定向各向異性 $\Theta \leq 0.24$ 且介於活性配位基之躍遷偶極矩 μ_{act} 與錯合物之電偶極矩 d 之間的角 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ 之適合

的錯合物之流程圖。(QC=量子-化學計算)

[圖 2]：三個 ppy 配位基中之一者的躍遷偶極矩 μ_L ，以及 Ir(ppy)_3 之單態基態之電偶極矩 d 。

[圖 3]：

a) 根據迴轉張量之特徵值 $\lambda_z \geq \lambda_y \geq \lambda_x$ 的平方根之間的比率選擇延伸單元。

b) 延伸單元 R 對於使用 $\text{Ir(ppy-CN)}_2(\text{ppy-R})$ 之實例的光學定向各向異性 Θ 之影響。

[圖 4]：

a) 延伸單元之長軸 p_z 及附接點的定義。

b) 經由配位基之躍遷偶極矩 μ_L 與 p_z 之間的角 β_{cn} 發現至配位基之附接點的圖。

[圖 5]：雜配錯合物 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{ppy-C3-聯苯})$ 中之活性配位基之躍遷偶極矩 μ_{act} ；此比從全同配錯合物 Ir(ppy)_3 預期者(全同配錯合物之 μ_L 為虛線)更接近延伸軸 p_z 。

[圖 6]：

a) 全同配錯合物 Ir(ppy)_3 ($\alpha(\mu_{act}, d) = 80^\circ$) 中於對稱 C3 軸中之電偶極矩 d 。

b) 經由活性配位基之延伸造成對稱喪失，因此 d 稍微更沿該活性配位基指向，同時， μ_{act} 之方向相較於 Ir(ppy)_3 亦改變 ($\alpha(\mu_{act}, d) = 55^\circ$)。

c) 及 d) 通過在 C8 或 C7 位置之兩個共配位基中的電子活性氰基使 d 離對稱 C3 軸更遠距離 ($\text{Ir(ppy-C7-CN)}_2(\text{ppy-C3-聯苯})$ 之 $\alpha(\mu_{act}, d) = 25^\circ$)。

[圖 7]：

a)電子改質之ppy共配位基L因電偶極矩(箭頭)改變之故而導致躍遷偶極矩 μ_{act} 與具有活性ppy-C3-聯三苯配位基之整體錯合物 $\text{Ir}(\text{L})_2\text{L}_{act}$ 的電偶極矩 d 之間的角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 小。箭頭之長度對應於配位基之電偶極矩的量值。

b)如結構右側所示，一次不具多足橋接以及一次具有多足橋接(命名中藉由添加「poly」來識別多足)之針對與活性(ppy-C3-聯三苯)組合的來自a)之共配位基L的光學定向各向異性 Θ 及角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 。

[圖 8]：所描述結構之263基質分子的模擬方框，其表示用於發射體(例如 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$)之氣相沉積程序的各向同性基材(實施例之部分2中的描述)。

[圖 9]：使用角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 係 $> 40^\circ$ 之參考發射體，於自發射體濃度為5體積%至15體積%之躍遷的電壓偏移。

【實施方式】

部分1：利用量子-化學計算測定活性配位基之躍遷偶極矩 μ_{act} 與整體錯合物之電偶極矩 d 之間的角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 之方法

1.1 量子-化學計算共配位基 $\text{Ir}(\text{L})$ 及活性配位基 $\text{Ir}(\text{L}_{act})$ 之發射體三重態能量 $E_{T1,L}$ 及 $E_{T1,act}$ 以及整體錯合物之電偶極矩 d

【0172】為了測定各以配位基中之一者為中心的發射體之三個最低三重態的能量(不考慮相對論效應)，使用6-31G(d)作為所有非金屬原子之基礎，同時LanL2DZ係用於

銨原子，而以 UB3LYP/LANL2DZ+6-31G(d) 能階最佳化幾何形狀。令所獲得之三個三重態能量為 $\tilde{E}_{T1,i}$ ，其中 $i = 1, 2, 3$ 相關於這三個配位基。所獲得之三重態至識別為活性或不活性之配位基的指派係借助於自旋密度及中心銨原子和與其配位之原子之間的鍵長度進行。計算全部三個三重態之零點能(令該能為 $\tilde{E}0_{T1,i}$)，因此亦證實所獲得之幾何形狀構成最小值。同樣的，錯合物之單態基態係於 B3LYP/LANL2DZ+6-31G(d) 能階最佳化(令其能為 $\tilde{E}_{S0}$)，以及同樣地測定零點能(令該能為 $\tilde{E}0_{S0}$)。

【0173】整體錯合物之電偶極矩 d 係根據該單態基態計算測定，以及於部分 2 中幾何形狀係用於分子動力學模擬的力場。

【0174】個別配位基 $i = 1, 2, 3$ 之三重態能量係測定如下：

$$E_{T1,i} = \tilde{E}_{T1,i} + \tilde{E}0_{T1,i} - \tilde{E}_{S0} - \tilde{E}0_{S0}$$

【0175】具有最小三重態能量之配位基於下文稱為活性配位基，以及其三重態能量稱為 $E_{T1,act}$ ；其他兩者稱為共配位基以及其等之三重態能量稱為 $E_{T1,L}$ (N.B.：兩個共配位基之三重態能量未嚴格地退化，而是僅大約相同)。

【0176】有機延伸單元之三重態係藉由類似計算測定。基於此目的，延伸單元之中性基態係以 B3LYP/6-31G(d) 最佳化，然後計算零點能之測定頻率。同樣的，以 UB3LYP/6-31G(d) 最佳化三重態以及計算其零點能。類似於金屬錯合物之配位基的三重態能量，計算經零點能校正

之熱絕緣三重態躍遷作為芳族延伸單元之三重態能量。

1.2 量子-化學計算個別配位基之電偶極矩

【0177】個別配位基(以H置換Ir)之電偶極矩係根據B3LYP/6-31G(d)最佳化之基態幾何形狀而以B3LYP/6-31G(d)計算，以及利用八面結合狀態中之向量相加而被用以預測整體錯合物之電偶極矩。

【0178】就全部量子化學計算而言，使用使用標準收斂設定之Gaussian09套裝軟體。

1.3 量子化學計算共配位基及活性配位基之躍遷偶極矩 μ_L 及 μ_{act}

【0179】發射體之三個配位基的躍遷偶極矩 μ_i (其中 $i = 1,2,3$)係以TD-B3LYP以及相對論ZORA Hamiltonian(零階正規近似法)計算。此係使用6-31G(d)作為全部非金屬原子之基礎同時LanL2DZ係用於銨原子以使用於UB3LYP/LANL2DZ+6-31G(d)能階最佳化之三個配位基的三重態能量(參見前文1.1)完成。只使用最低能三重態(即，預期自其發射之狀態)的幾何形狀，假定受激三重態之全體近似Boltzmann分布(參見2.2)。於採用B3LYP之TD-DFT計算中，其明確考慮利用相對論ZORA Hamiltonian之自旋軌道耦合，ADF之全電子DZP基組係用於全部非金屬原子，而全電子TZP基礎係用於銨。獲得全部自旋子狀態之躍遷偶極矩。針對配位基所使用實際躍遷偶極矩為配位

基之最亮自旋子狀態的向量。此通常對應於配位基之第三最低狀態。最亮狀態係指具有最大躍遷偶極矩或最高振子強度之狀態，伴隨最高輻射率 R_i 。配位基 i 之錯合物躍遷偶極矩係投射至錯合物平面中的實軸且以 μ_i 識別。具有最小三重態能量之配位基亦稱為活性配位基(參見 1.1)，以及其躍遷偶極矩係稱為 μ_{act} ，而其他兩者識別為具有躍遷偶極矩 μ_L 之共配位基。為進行該計算，使用 ADF 程式(考慮標準收斂判別準則及函數之全核 (full kernel of the functional))。

1.4 計算活性配位基之躍遷偶極矩 μ_{act} 與整體錯合物之電偶極矩之間的角 $\alpha(\mu_{act}, d)$

【0180】錯合物之電偶極矩 d 與活性配位基之躍遷偶極矩 μ_{act} 之間的角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 係藉由 $\alpha(\mu_{act}, d) = \arccos[\mu_{act} * d / (| \mu_{act} | | d |)] \times 180^\circ / \pi$ ，經由這兩個向量之純量積(*)及其等之量值(| |)的反餘弦計算。由於此首先容許 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 之值 $= 0^\circ$ 至 $+180^\circ$ ，但 μ_{act} 描述前後振盪之偶極(即， μ_{act} 描述與 $-\mu_{act}$ 完全相同之物理性質)，因此就 $\alpha > 90^\circ$ 之值而言，必須使用 $\alpha' = 180^\circ - \alpha$ 代替，以致例如，並非使用 $\alpha = 120^\circ$ ，而是使用 $\alpha' = 180^\circ - 120^\circ = 60^\circ$ 。因而， $\alpha(\mu_{act}, d)$ 之可能值受限於 0° 至 90° ，較佳為較小角。

1.5 計算芳族延伸單元之迴轉張量的特徵值

【0181】就延伸單元而言，迴轉張量 S_{mn} 係經由位置

$r_m^{(i)}$ 界定 (其中 $m = i = 1..N$ 個原子中之 x 、 y 、 z)，如中性基態於 B3LYP/6-31G(d) 能階之幾何形狀的量子-化學最佳化發現 (如部分 1.1 結尾處所述)。此係藉由將幾何形狀之中心插入坐標系的零點完成，以使下列定義及對角形式可適用於 S_{mn} ：

$$S_{mn} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_m^{(i)} r_n^{(i)} \quad \mathbf{S} = \begin{bmatrix} \lambda_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_z^2 \end{bmatrix}$$

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{r}^{(i)} = 0 \quad \lambda_x^2 \leq \lambda_y^2 \leq \lambda_z^2$$

【0182】為了計算迴轉張量之三個特徵向量 (以定義延伸 p_z 之軸) 以及用於測定延伸單元之「平坦度」特徵值 $\lambda_{x,y,z}$ 之根，可將原子坐標 $\mathbf{r}^{(i)}$ 轉移至例如免費套裝軟體 GROMACS 之 polystat 模組 (J. Chem. Theory Comput. 4(3): 435-447, 2008)，其提供特徵值及特徵向量之根，其中 p_z 為最大特徵值 λ_z 之特徵向量。

部分 2：利用氣相沉積程序之分子動力學模擬計算光學定向各向異性 Θ

2.1 錯合物定向之模擬

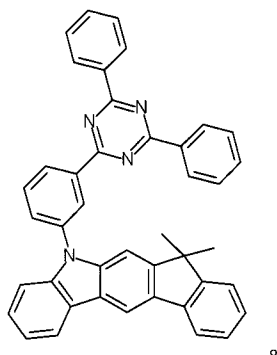
【0183】為了計算光學定向各向異性 Θ ，利用分子動力學模擬發射體之氣相沉積程序。基於此目的，首先，為了適當統計，模擬 576 個各由下文顯示之基質材料 TMM 的各向同性膜組成之獨立基材，稍後於各者之上氣相沉積發

射體。基於此目的，就各基材而言，將263個具有隨機定向之基質分子排列成邊緣長度 $L=9\text{ nm}$ 之立方體模擬方框，然後利用於NPT總體(固定粒子數 N 、恆壓 $P=1\text{ bar}$ 及恆溫 $=700\text{ K}$)中之分子動力學及週期性邊界條件平衡 x 、 y 、 z ，然後以 10 K/ns 之冷卻速率冷卻至 300 K ，以產生具有邊緣長度為約 $L=6\text{ nm}$ 之立方體方框。所有分子動力學狀態係以免費軟體GROMACS進行(*J. Chem. Theory Comput.* 4(3): 435-447, 2008)，其中時間增量為 0.002 ps 且具有固定鍵長度。借助Berendsen恆溫器(*J. Chem. Phys.*, 81(8): 3684, 1984)以及壓縮性 $4.5\times 10^{-5}\text{ bar}$ 使壓力保持恆定；利用速度重調(velocity rescaling)(*J. Chem. Phys.*, 126(1): 014101, 2007)，其中時間常數為 2 ps ，以及利用粒子網埃瓦爾德法(particle mesh Ewald method)之靜電相互作用(*J. Chem. Phys.*, 103: 8577-8592, 1995)處理溫度。

【0184】就基質及發射體分子之力場而言，所使用之基礎為OPLSaa(「對液態模擬所有原子為最佳化」)力場(*J. Am. Chem. Soc.*, 110(6): 1657-1666, 1988)，具有Lennard Jones參數之幾何平均。然而，用於力場之幾何形狀為量子-化學最佳化之單態基態幾何形狀-就TMM而言於B3LYP/6-31G(d)能階以及就Ir錯合物而言為B3LYP/LANL2DZ+6-31G(d)(如部分1.1所述)。同樣使用來自該單態基態幾何形狀之鍵長度的平衡位置、角度及扭轉勢能(torsion potential)，以及原子電荷係利用Merz-Kolmann法藉由擬合來自該等量子-化學計算之電子密度的靜電勢

(ESP)而產生。在分子動力學模擬過程中固定鍵長度，以及利用量子-化學能掃描計算角及扭轉勢能之未知力常數(Rühle 等人，*J. Chem. Theory Comput.*, 2011, 7(10), pp 3335-3345)。

【0185】根據本發明，使用下述材料作為TMM。



【0186】就所有基材而言， z 方向則定義為表面法線，以及模擬方框係沿著 z 延伸至12 nm，但保持 x 及 y 中之週期性邊界條件。之後，將具有隨機定向及形心之發射體係以隨機 x 、 y 坐標及 $z=3$ nm定位於基質膜上方(定義為所有基質原子之最高 z 坐標；參見圖8)以及以基材方向以0.1 nm/ps之速度起始。然後，於NVT(固定粒子數 N 、恆定體積及恆溫=300 K)總體中，模擬該發射體於基材上之氣相沉積程序6 ns以及每20 ps讀出發射體之坐標。表示用於發射體(例如Ir(ppy)₃)之氣相沉積程序各向同性基材之所描述結構之263基質分子的模擬方框係顯示於圖8。

2.2. 計算光學定向各向異性 Θ

【0187】為了計算光學定向各向異性 Θ ，計算所有基

材及讀出之發射體的平均值，因此可獲得總共 $N=576*6000$ ps/20ps=172 800個定向。

【0188】基於此目的，將來自量子-化學計算(參見實施例之部分1.3)的三個配位基之三個躍遷偶極矩 μ_i (其中 $i=1、2、3$) 旋轉至來自分子動力學之讀出的每一發射體上，選擇來自單態基態計算(參見實施例之部分1.1)之原子坐標的適當旋轉及平移以使來自量子-化學計算之銥原子及鍵結至彼此的6個原子與來自分子動力學之彼等具有最小空間差異。

【0189】就躍遷偶極矩之平均光學定向各向異性 Θ_i ($i=1、2、3$) 而言，只考慮旋轉至模擬方框之 $n=1...N$ 躍遷偶極矩 $\mu_{z,i}^n$ 之 z 分量(即，基材法線之方向)，因此

$$\Theta_i = \sum_{n=1}^N (\mu_{z,i}^n)^2 / \sum_{n=1}^N ((\mu_{x,i}^n)^2 + (\mu_{y,i}^n)^2 + (\mu_{z,i}^n)^2)。$$

【0190】然後使用這三個配位基之三個躍遷偶極矩的三個平均光學定向各向異性，經由 Boltzmann 加權及定量加權產生整體錯合物之最終平均值，以使最後為

$$\Theta = \sum_{i=1}^3 \Theta_i p_i q_i / \sum_{i=1}^3 p_i q_i，$$

其中，Boltzmann 加權 $p_i = \exp\left[-\frac{E_{T1,i}}{k_B T}\right] / \sum_{i=1}^3 \left[-\frac{E_{T1,i}}{k_B T}\right]$ 表達與熱能 ($T=300$ K， k_B =Boltzmann 常數) 相關聯之來自量子化學計算(部分1.1)的配位基 i 之三重態能量 $E_{T1,i}$ ，以及定量加權 $q_i = R_i / \sum_{i=1}^3 R_i$ 係從來自量子-化學計算(部分1.3)之配位基 i 的輻射率 R_i 計算。

【0191】如此確定之光學定向各向異性 Θ 提供與上述

三重態基質材料TMM中10%發射體之角度相依性光致發光測量(所分析之30個發射體的相關係數 $R^2=0.70$)充分良好的一致性。

部分3：氣相沉積膜中之發射體定向的測量

【0192】為了實驗確定發光層中之錯合物的定向，使用Sunic Clustertool將主體材料(基質材料)中之錯合物的個別層氣相沉積至石英玻璃基材。此處該層中存在10體積%之錯合物及90體積%之基質。封裝該樣本。使用光學之物理定律，可將純基質材料之所測量光學性質用以計算分子之潛在100%水平及100%垂直定向的結構。根據本發明，所使用之TMM為實施例之部分2中所述的材料。

【0193】於測量設定中，以雷射照射含有該錯合物之氣相沉積的樣本，激發該等分子然後以角度相依方式測量所發射之光致發光光譜。隨後，將測量擬合至所計算之極端定向(參見前述段落)，因此測定定向因子(光學定向各向異性)。分子之完全水平定向係以 $\Theta=0$ 描述，各向同性情況係以 $\Theta=0.33$ 描述，以及完全垂直對準情況係以 $\Theta=1$ 描述。該值反映已藉光致發光程序激發之層中的所有分子上的平均定向，意指所有錯合物分子係位在經雷射照射之測量點內。藉由該方法無法測定單一分子的定向。

部分4：光致發光量子效率(PLQE)之測量

【0194】於套手工作箱中，在氧之最大值為5 ppm的

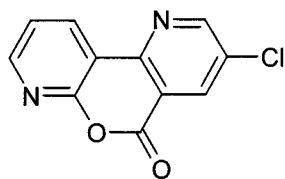
保護性氣體氣氛之下，秤出 1 mg 之錯合物，並於甲苯 seccosolv 中溶解成濃度為 1 mg/100 ml。將溶解之錯合物引入分析光析管。以 Perkin-Elmer Lambda 9 光譜儀及 Hitachi F4500 測量吸光光譜及光致發光光譜。確定吸光譜帶之端點。隨後，以得自 Hamamatsu 之商業設定測量 PLQE (C9920-01、-02)。首先，將樣本安裝於 Ulbricht 球中。測量係於錯合物之確定吸光邊緣下方約 10 nm 開始，然後以 10 nm 之步寬持續該測量。在設定新激發波長並開始下一測量之前，該測量始終在參考物及樣本之間交替進行。增長波長並持續進行測量直到量子效率明顯上升。隨後，進行測量之平均以量化所分析材料之 PLQE 值。

部分 5：錯合物之合成

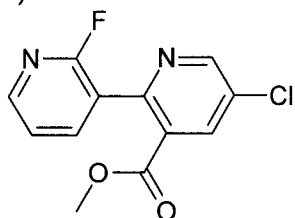
【0195】除非另外陳述，否則後續之合成係在保護性氣體氣氛下於乾燥的溶劑中進行。金屬錯合物係在避光或在黃光之下經額外處理。該等溶劑與反應物可購自例如 Sigma-ALDRICH 或 ABCR。方括號內之個別數字或個別化合物所引用之數字編號係關於從文獻得知之化合物的 CAS 編號。於具有多種異構、互變異構、非鏡像異構或鏡像異構形式之化合物的情況下，以代表性方式顯示一種形式。

A：合成組元 S 及雙牙配位基 L 之合成

實施例 S1：

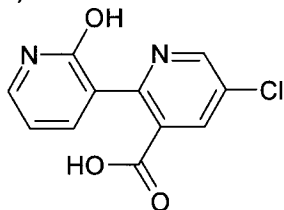


A)



【0196】 20.6 g(100 mmol)之 2,5-二氯吡啶-3-甲酸甲酯 [67754-03-4]、15.5 g(110 mmol)之 (2-氟吡啶-3-基)硼酸 [174669-73-9]、41.4 g(300 mmol)之碳酸鉀、702 mg(1 mmol)之氯化雙(三苯基膦)鈀(II)[13965-03-2]、300 ml之甲醇及300 ml之乙腈的混合物係於回流下加熱16 h。冷卻之後，將反應混合物攪拌至3 l之水中以及再攪拌30 min，以及吸濾沉澱之產物，每次以50 ml之甲醇洗滌三次，於減壓下乾燥，收集於500 ml之DCM中以及以DCM漿料形式經矽膠床過濾，該矽膠床係經500 ml之DCM洗滌，於減壓下去除大部分DCM，以及從乙腈再結晶殘留物。產率：20.9 g(78 mmol)，78%；純度：以¹H NMR測量為約95%。

B)



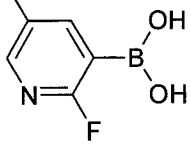
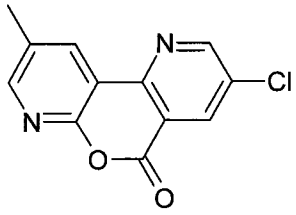
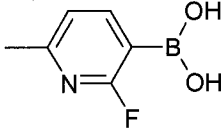
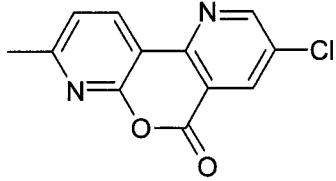
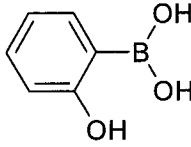
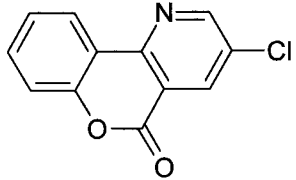
【0197】 26.7 g(100 mmol)之 A)、16.8 g(300 mmol)之

氫氧化鉀、250 ml之乙醇及75 ml之水的混合物係於70°C下攪拌16 h。冷卻之後，藉由添加1 N氫氯酸使該混合物酸化至pH~5以及再攪拌1 h。吸濾沉澱之產物，以50 ml之水洗滌一次以及以50 ml之甲醇洗滌一次，然後於減壓下乾燥。產率：23.8 g(95 mmol)，95%；純度：藉由¹H NMR測量為約97%。

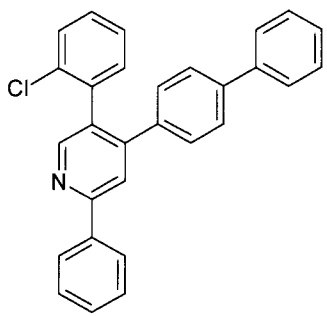
C) S1

【0198】25.1 g(100 mmol) B)及951 mg(5 mmol)之對甲苯磺酸一水合物於500 ml之甲苯中的混合物係於回流下於水分離器上加熱16 h。冷卻之後，該反應混合物係於冰/水浴中再攪拌1 h。吸濾固體，以50 ml之甲苯洗滌以及於減壓下乾燥。然後藉由與300 ml之水攪拌萃取固體，吸濾以及以100 ml之水洗滌以去除對甲苯磺酸。吸濾及於減壓下乾燥之後，藉由與甲苯共沸乾燥兩次來進行最終乾燥。產率：20.5 g(88 mmol)，88%；純度：藉由¹H NMR測量為約97%。

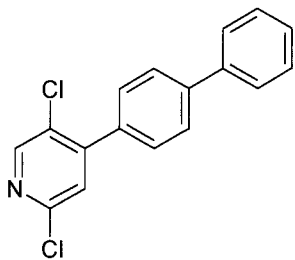
【0199】以類似方式可製備下列化合物。

實施例	反應物	產物	產率
S2	 1072952-45-4		65%
S3	 906744-85-2		61%
S4	 89466-08-0 A) 於藉由抽吸去除之前 ，以乙酸將水相調整至pH=7		44%

實施例 S10：



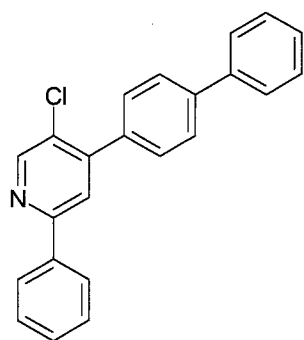
A)



【 0200 】 27.4 g(100 mmol) 之 2,5- 二 氯 -4- 碘 吡 啶

[796851-03-1]、19.8 g(100 mmol)之4-聯苯基硼酸[5122-94-1]、41.4 g(300 mmol)之碳酸鉀、702 mg(1 mmol)之氯化雙(三苯基磷)鉀(II)[13965-03-2]、300 ml之甲醇及300 ml之乙腈的混合物係於回流下加熱16 h。冷卻之後，將反應混合物攪拌至3 l之溫水中以及再攪拌30 min，以及吸濾沉澱之產物，每次以50 ml之甲醇洗滌三次，於減壓下乾燥，收集於500 ml之DCM中，以DCM漿料形式經矽膠床過濾，然後從乙腈再結晶。產率：28.5 g(95 mmol)，95%；純度：藉由 ^1H NMR測量為約97%。

B)



【0201】

變體 1：

如A)中所述之製程，但使用12.2 g(100 mmol)之苯基硼酸[98-80-6]而非4-聯苯基硼酸。反應時間24至30 h。產率：26.0 g(76 mmol)，76%；純度：藉由 ^1H NMR測量為約97%。

【0202】

變體 2：

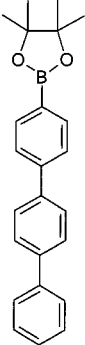
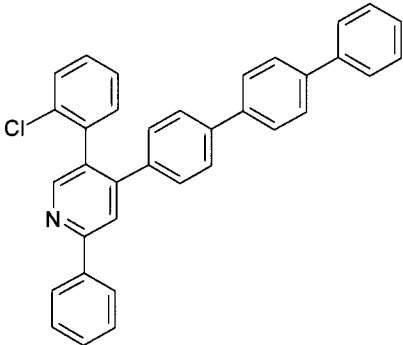
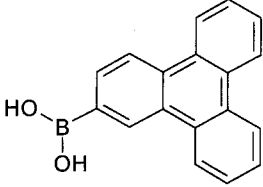
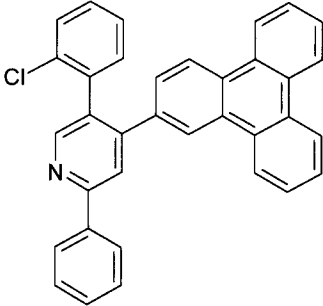
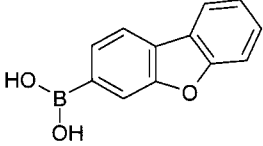
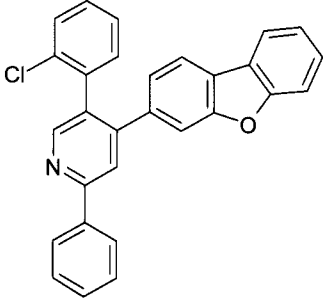
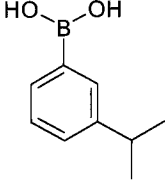
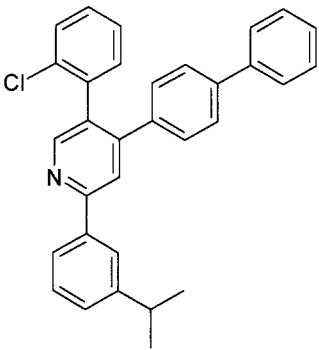
或者，亦可於雙相甲苯/二噁烷/水系統(2：1：2 v/v)中

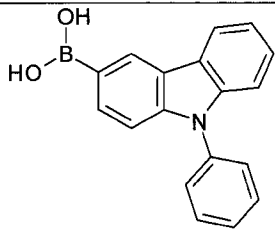
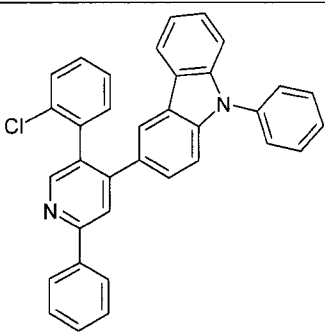
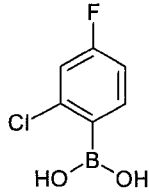
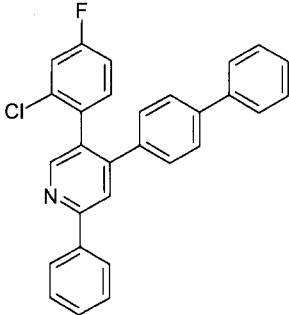
使用3當量之磷酸三鉀及1 mol%之氯化雙(三苯基磷)鈀(II)進行Suzuki偶合。

C) S10

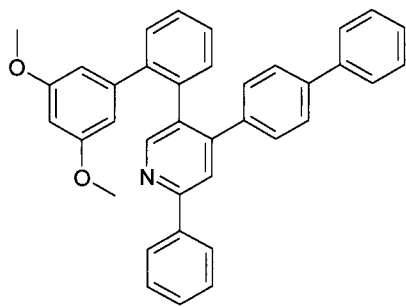
【0203】34.2 g(100 mmol)之S10階段B)、17.2 g(110 mmol)之2-氯苯基硼酸[3900-89-8]、63.7 g(300 mmol)之磷酸三鉀、1.64 g(4 mmol)之SPhos、449 mg(2 mmol)之乙酸鈀(II)、600 ml之THF及200 ml之水的混合物係於回流下加熱24 h。冷卻之後，去除水相，將有機相濃縮至乾，將玻璃狀殘留物收集於200 ml之乙酸乙酯/DCM(4：1 vv)中，以及以乙酸乙酯/DCM(4：1 vv)漿料之形式經矽膠床(約500g之矽膠)過濾，以及分離出核心部分。將核心部分濃縮至約100 ml，吸濾結晶之產物，每次以50 ml之甲醇洗滌兩次以及於減壓下乾燥。藉由在減壓($\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} mbar)下之Kugelrohr分餾進行進一步純化，去除初始餾分中之少量S10階段B)，留下較高級寡聚物。產率：29.7 g(71 mmol)，71%；純度：藉由 ^1H NMR測量為約95%。

【0204】類似地，藉由使用A)、B)及C)中之對應硼酸/酯可製備下列化合物。

實施例	反應物 變體1	產物	產率
S11	 1080632-76-3		53%
S12	變體 1 變體 2  654664-63-8		30% 58%
S13	 395087-89-5		47%
S14	 216019-28-2		48%

S15	 854952-58-2		55%
S16			53%

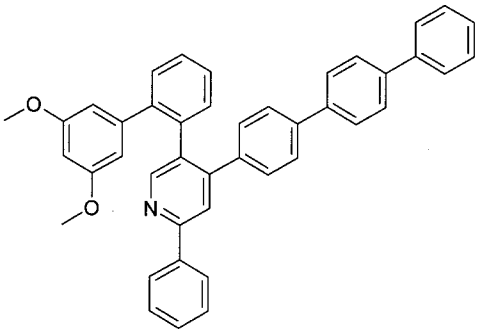
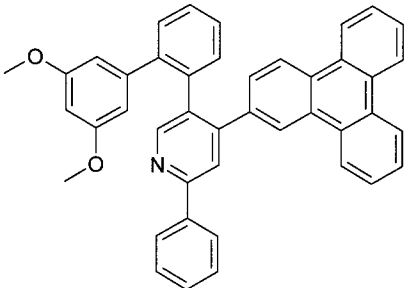
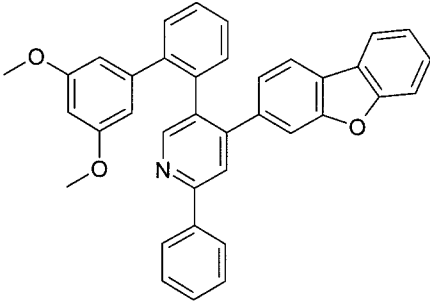
實施例 S50：

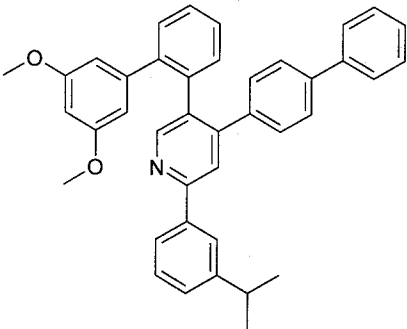
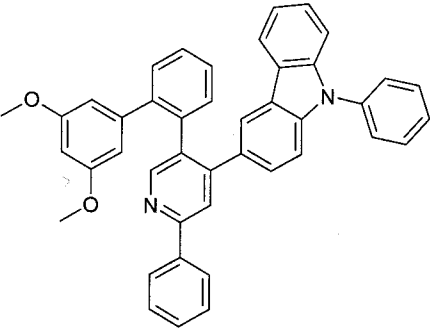
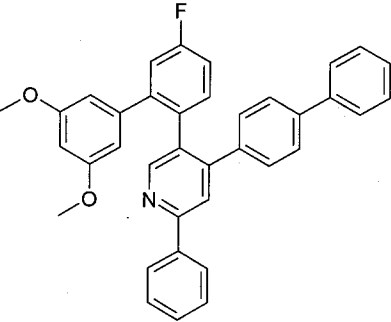


【 0205 】 在良好攪拌之下，於 41.8 g(100 mmol)之 S10、20.0 g(110 mmol)之 (3,5-二甲氧基苯基)硼酸 [192182-54-0]、63.7 g(300 mmol)之磷酸三鉀、300 ml之甲苯、150 ml之二噁烷及 300 ml之水的混合物中添加 1.64 g(4 mmol)之 SPhos 然後添加 449 mg(2 mmol)之乙酸鈹(II)，以及於回流下加熱該混合物 24 h。冷卻之後，移除有機相並每次以

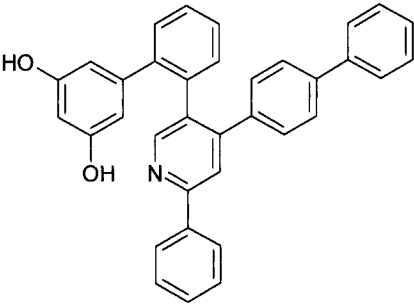
300 ml之水洗滌兩次及以300 ml之飽和氯化鈉溶液洗滌一次，以及經硫酸鎂乾燥。濾除乾燥劑，於減壓下將濾液濃縮至乾，以及從沸騰之乙腈再結晶玻化粗產物。產率：40.0 g(77 mmol)，77%；純度：藉由¹H NMR測量為約95%。

【0206】以類似方式可製備下列化合物。

實施例	反應物	產物	產率
S51	S11		74%
S52	S12		70%
S53	S13		67%

S54	S14		71%
S55	S15		70%
S56	S16		75%

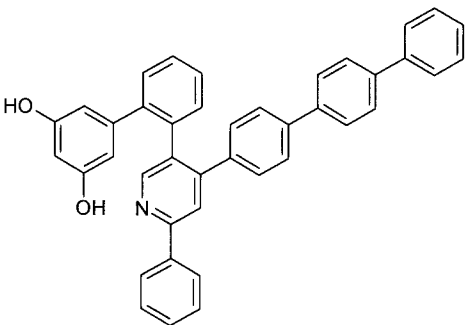
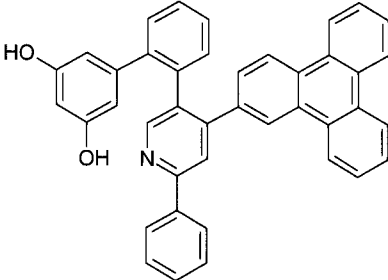
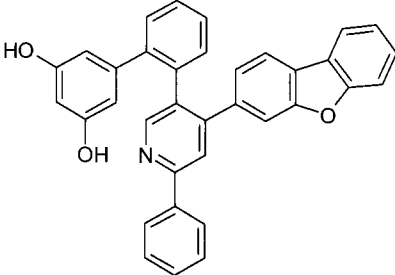
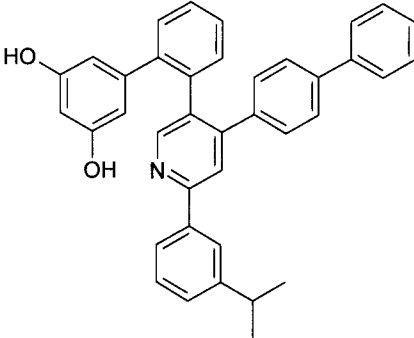
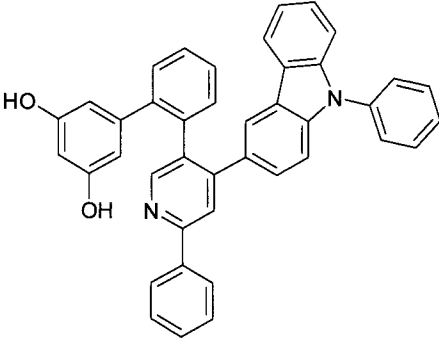
實施例 S100：

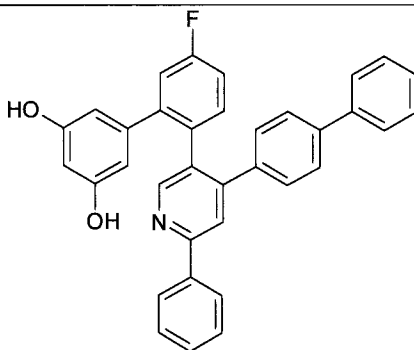


【 0207 】 於水分離器上將 52.0 g(100 mmol)之 S50 及 231.2 g(2 mol)之氫氯化吡啶鎘的混合物加熱至 220℃ (加熱

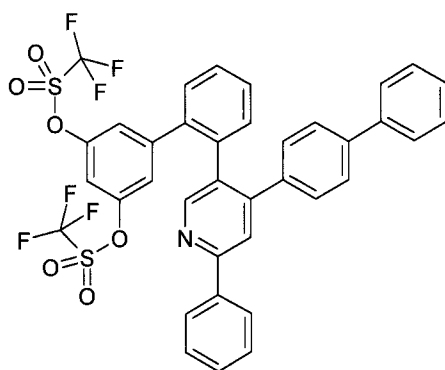
包)4 h，偶爾排出餾出物。使反應混合物冷卻下來，從溫度為~150℃起開始逐滴添加1000 ml之水(注意：遲沸)，攪拌該混合物2 h，然後藉由邊攪拌邊添加10%之氨以中和混合物並再攪拌5 h，視情況再次添加10%氨直到為中性反應。吸濾固體，每次以70 ml之MeOH洗滌三次以及於減壓下乾燥。藉由以乙醇共沸乾燥來去除仍存在之殘留水。產率：42.3 g(86 mmol)，86%；純度：藉由¹H NMR測量為約95%。

【0208】以類似方式可製備下列化合物。

實施例	反應物	產物	產率
S101	S51		88%
S102	S52		84%
S103	S53		85%
S104	S54		89%
S105	S55		83%

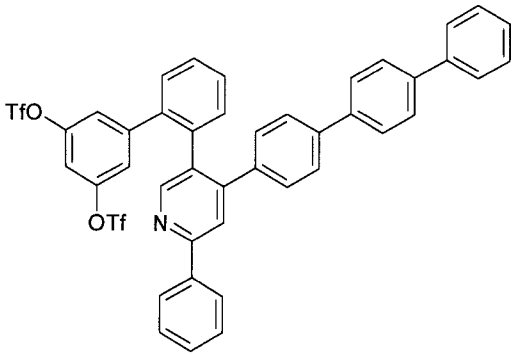
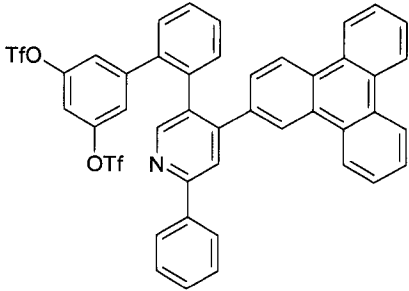
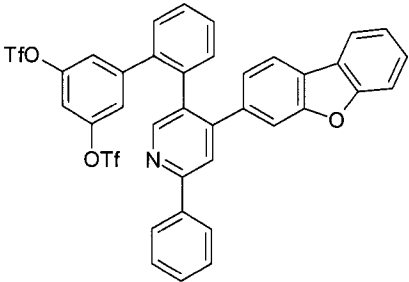
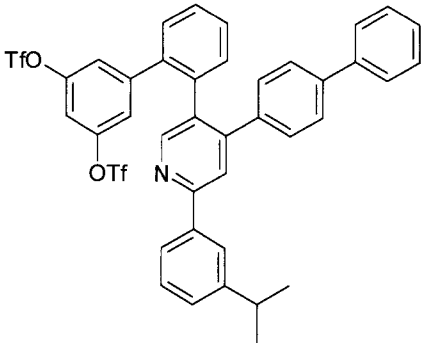
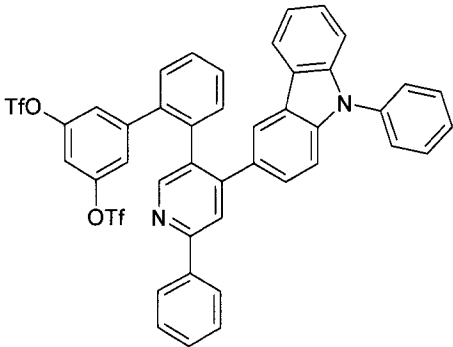
S106	S56		87%
------	-----	--	-----

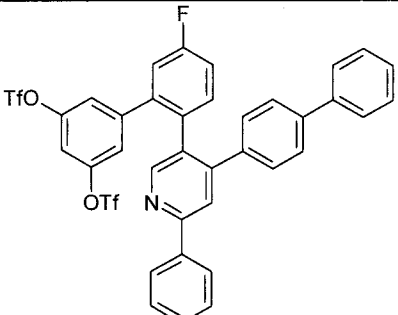
實施例 S150：



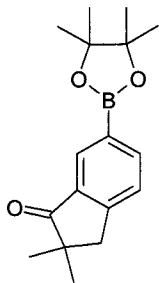
【0209】邊以 0℃ 之冰冷卻以及於良好攪拌下，於 49.2 g(100 mmol)之 S100 於 500 ml 之 DCM 的懸浮液中添加 31.6 ml(400 mmol)之吡啶，然後逐滴添加 50.4 ml(300 mmol)之三氟甲磺酸酐。該混合物於 0℃ 攪拌 1 h，然後於室溫下攪拌 4 小時。將該反應溶液倒至 3 l 之冰水上且再攪拌 15 min，移除有機相，以 300 ml 之冰水洗滌一次、以 300 ml 之飽和碳酸氫鈉溶液洗滌一次以及以 300 ml 之飽和氯化鈉溶液洗滌一次並經硫酸鎂乾燥，濾除乾燥劑，將濾液濃縮至乾以及從沸騰之乙酸乙酯再結晶發泡體。產率：49.1 g(65 mmol)，65%；純度：藉由 ^1H NMR 測量為約 95%。

【0210】以類似方式可製備下列化合物。

實施例	反應物	產物	產率
S151	S101		72%
S152	S102		71%
S153	S103		68%
S154	S104		70%
S155	S105		60%

S156	S106		69%
------	------	--	-----

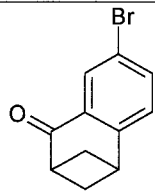
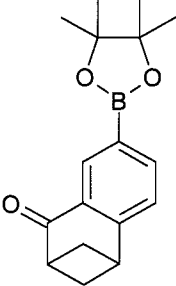
實施例 S200：



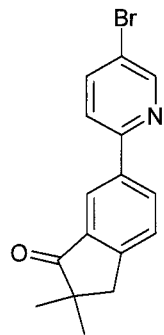
【0211】在良好攪拌下，於 23.9 g(100 mmol)之 6-溴 - 2,3- 二氫 - 2,2- 二甲基 - 1H- 茚 - 1- 酮 [165730-10-9]、26.7 g(105 mmol)之雙(酞并)二硼烷、29.4 g(300 mmol)之乙酸鉀(無水)、50 g之玻璃珠(直徑 3 mm)及 300 ml之 THF的混合物中添加 821 mg(2 mmol)之 SPhos 然後添加 225 mg(1 mmol)之乙酸鈣(II)，以及於回流下加熱該混合物 8 h。冷卻之後，藉由吸濾以 THF 漿料形式經矽藻土床移除鹽及玻璃珠，其係以少量 THF 洗淨，且將濾液濃縮至乾。將殘留物收集於 300 ml 之乙酸乙酯中，每次以 200 ml 之水洗滌兩次以及以 200 ml 之飽和氯化鈉溶液洗滌一次，以及經硫酸鎂乾燥。乾燥劑係以乙酸乙酯漿料形式使用矽膠床濾除，將濾液濃縮至乾，將殘留物收集於 100 ml 之 DCM 及 100 ml 之正庚烷

中，以及於減壓下逐漸移除 DCM，結晶該產物。吸濾結晶之產物，每次以 30 ml 之正庚烷洗滌兩次以及於減壓下乾燥。產率：23.8 g (83 mmol)，83%；純度：藉由 ¹H NMR 測量為約 95%。

【0212】以類似方式可製備下列化合物。

實施例	反應物	產物	產率
S201	 1451085-10-1		76%

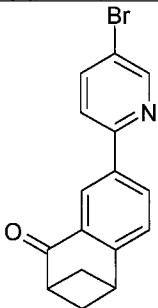
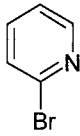
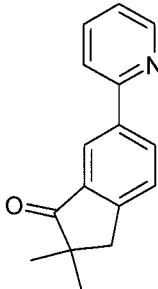
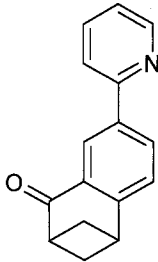
實施例 S250：



【0213】23.7 g (100 mmol) 之 2,5-二溴吡啶 [624-28-2]、28.6 g (100 mmol) 之 S200、27.6 g (200 mmol) 之碳酸鉀、50 g 之玻璃珠 (直徑 3 mm)、702 mg (1 mmol) 之氯化雙(三苯基磷)鈣 (II) [13965-03-2]、200 ml 之乙腈及 200 ml 之甲醇的混合物係於回流下加熱 16 h。冷卻之後，於減壓下去除大部分溶劑，將殘留物收集於 500 ml 之乙酸乙酯中，

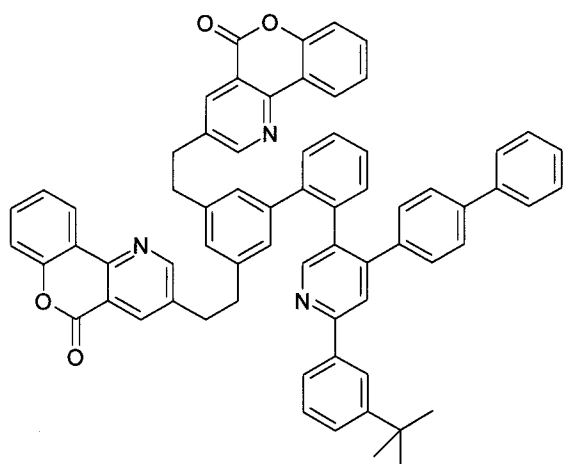
每次以 200 ml 之水洗滌三次及以 300 ml 之飽和氯化鈉溶液洗滌一次，以及經硫酸鎂乾燥。濾除乾燥劑，將濾液濃縮至乾，以及從乙腈再結晶固體。產率：22.1 g (70 mmol)，70%；純度：藉由 ¹H NMR 測量為約 95%。

【0214】以類似方式可製備下列化合物。

實施例	反應物	產物	產率
S251	S201		74%
L100	 S200 109-04-6		70%
L101	S201 109-04-6		67%

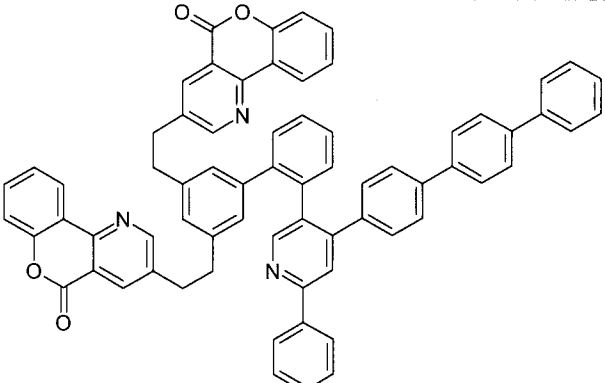
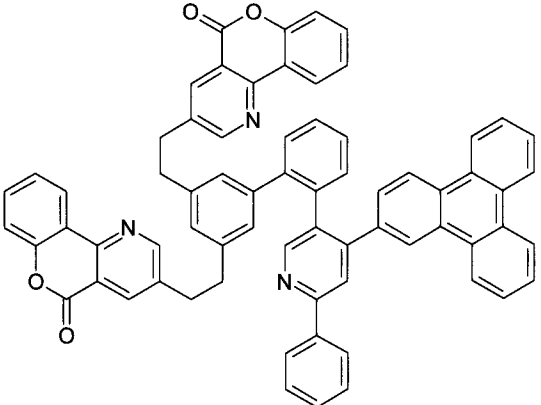
B：三足配位基之合成

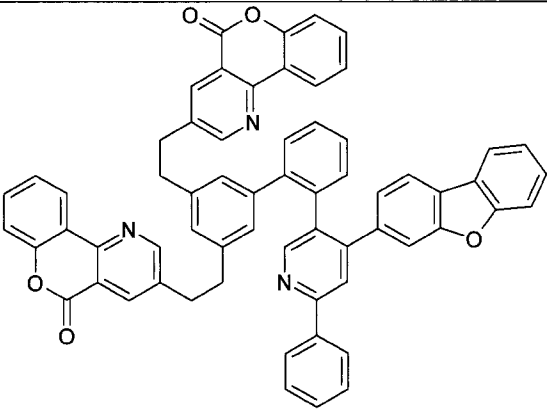
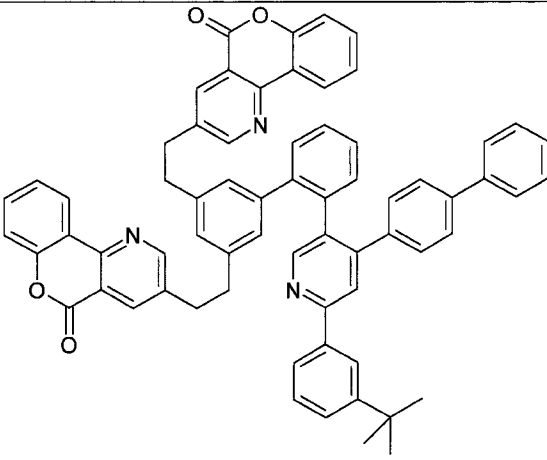
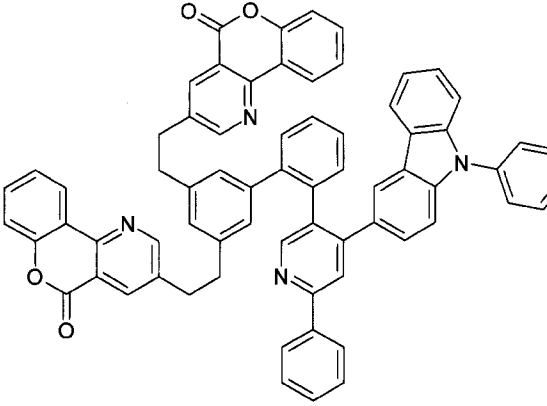
配位基 L1：

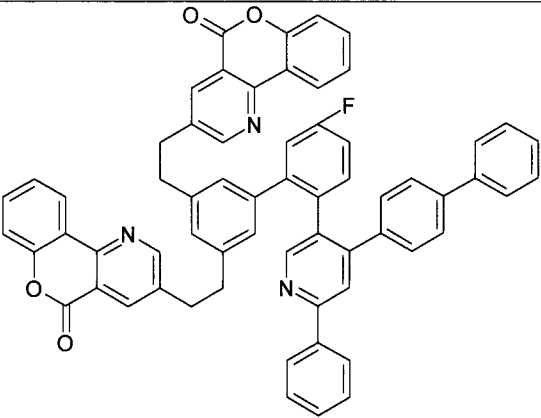
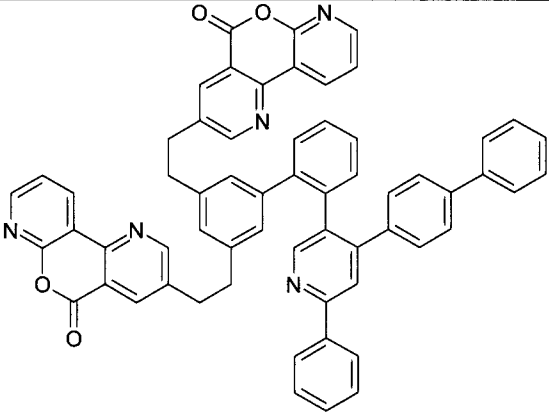
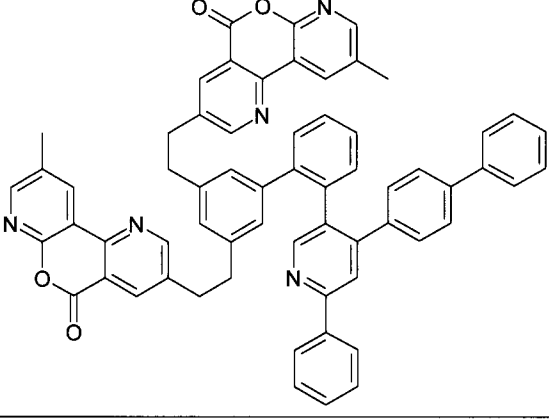
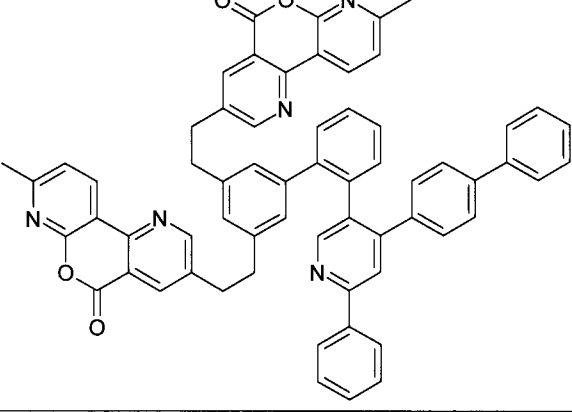


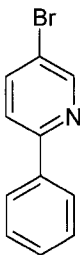
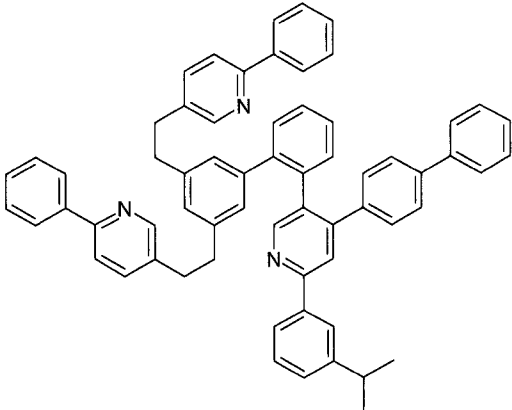
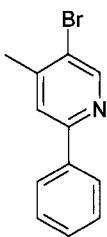
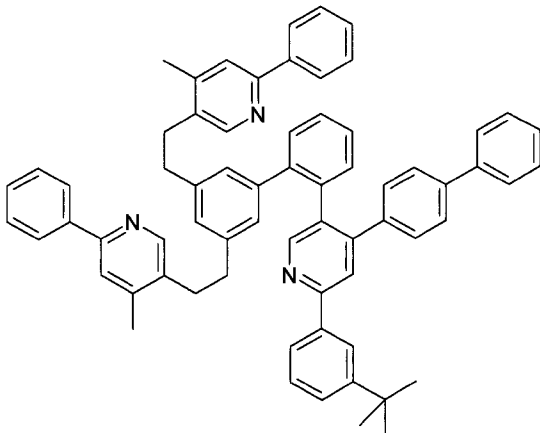
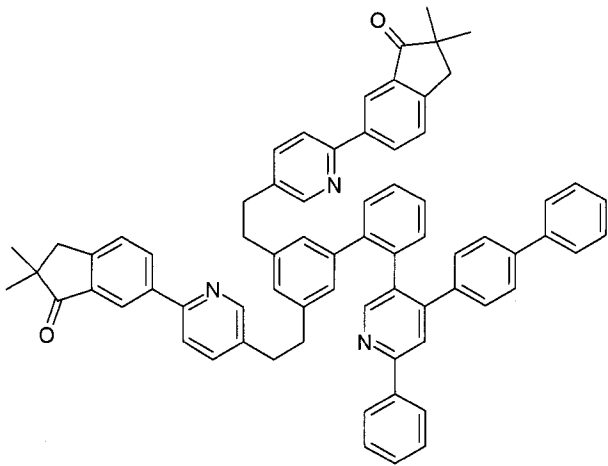
【 0215 】 製備方法係根據 G. A. Molander 等人，*Organic Letters*(2009), 11(11), 2369-2372。於冷卻至 0℃ 之充分攪拌的 13.4 g(100 mmol)之乙烯基三氟硼酸鉀[13682-77-4]於 500 ml 之 THF 的懸浮液中，逐滴添加 200 ml(100 mmol)之 9-BBN 溶液(於 THF 中 0.5 M)，然後該混合物係於室溫下攪拌 2 h。於該溶液中添加 27.5 g(50 mmol)之 S154、17.4 g(300 mmol)之無水 KF、1.18 g(3 mmol) DavePhos 及 449 mg(2 mmol)之乙酸鈣(II)，以及該反應混合物係於 50℃ 下攪拌 60 h。在減壓下去除 THF，將殘留物收集於 500 ml 之甲苯中，以及添加 100 ml 之水、23.2 g(1 mmol)之 S4、41.5 g(300 mmol)之碳酸鉀及 1.87 g(3 mmol)之 RuPhos，以及該混合物係於溫和回流之下加熱 30 h。冷卻之後，去除水相而甲苯相係以 200 ml 之水洗滌一次以及以 200 ml 之飽和氯化鈉溶液洗滌一次，然後經硫酸鎂乾燥。濾除乾燥劑，於減壓下去除甲苯，以及於矽膠上以正庚烷/乙酸乙酯 3：1>1：1(vv)層析殘留物。產率：16.3 g(18 mmol)，36%；純度：藉由 ¹H NMR 測量為約 97%。

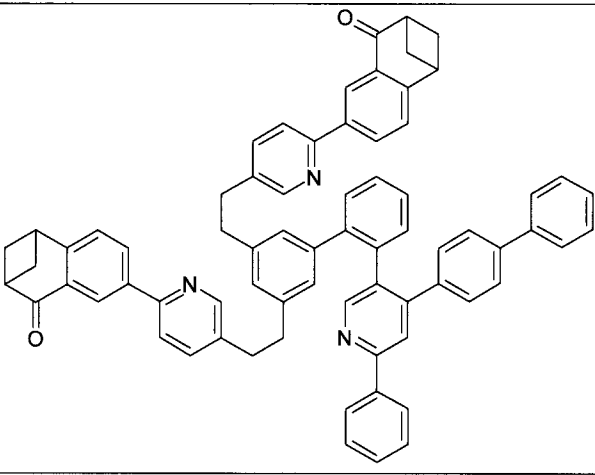
【 0216】 以類似方式可製備下列化合物。

實施例	反應物	產物	產率
L2	S151 S4		33%
L3	S152 S4		37%

L4	S153 S4		29%
L5	S154 S4		30%
L6	S155 S4		33%

L7	S156 S4		28%
L8	S150 S1		26%
L9	S150 S2		29%
L10	S150 S3		30%

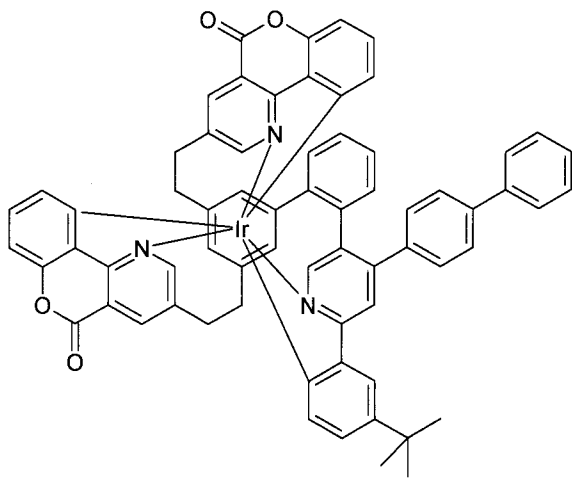
L11	S154  27021-25-5		40%
L12	S154  31686-64-3		33%
L13	S150 S250		35%

L14	S150 S251		37%
-----	--------------	--	-----

C :

1)三足金屬錯合物之合成

實施例 Ir(L1) :



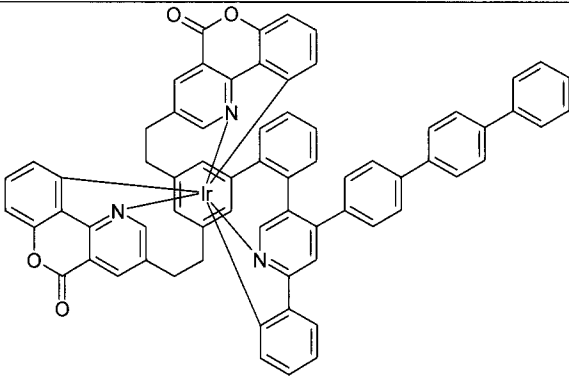
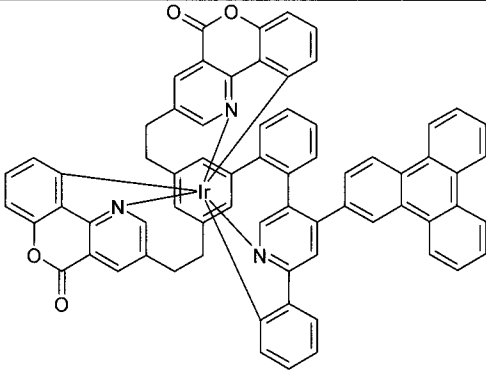
【 0217 】 9.06 g(10 mmol)之配位基 L1、 4.90 g(10 mmol)之參乙醯基乙醯丙酮銦(III) [15635-87-7]及 120 g之氫醌 [123-31-9]的混合物最初係裝入具有具玻璃覆套之磁性棒的 1000 ml兩頸圓底燒瓶中。該燒瓶具備水分離器(用於密度低於水的介質)及具有氬圍包之空氣凝結器。將該

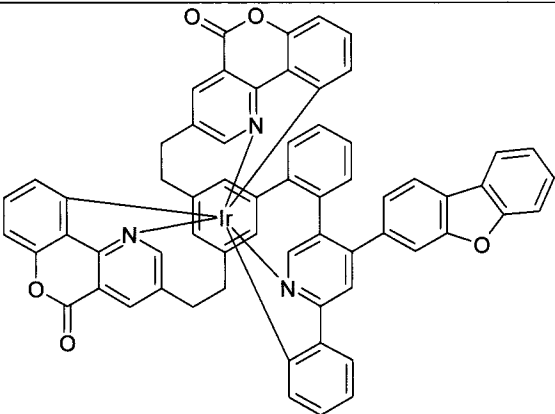
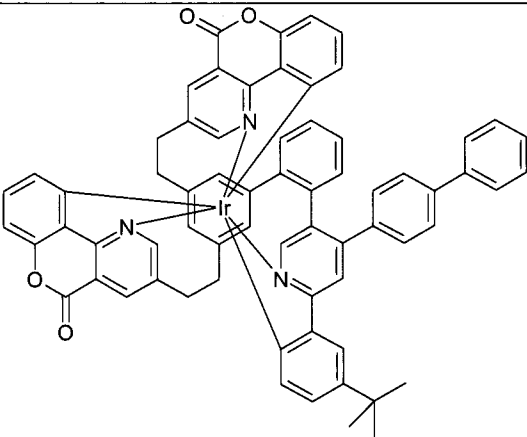
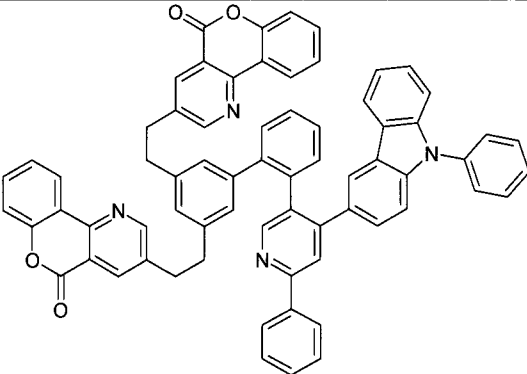
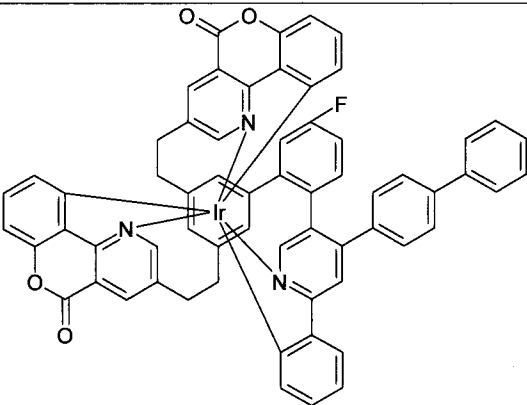
燒瓶置於金屬加熱浴中。經由氬圍包系統以來自頂部之氬吹掃該設備 15 min，使氬流出該兩頸燒瓶的側頸。通過該兩頸燒瓶的側頸，將具玻璃覆套之 Pt-100 熱電偶引入該燒瓶，且末端位於磁性攪拌棒正上方。然後，以數個家用鋁箔之鬆捲繞使設備熱絕緣，絕緣係延伸至水分離器之上升管的中間。然後以經加熱實驗室攪拌器系統將該設備迅速加熱至 250 至 255℃，以浸入熔融經攪拌反應混合物之 Pt-100 溫度感測器測量。於接下來 2 h 內，使反應混合物保持於 250 至 255℃，期間餾除少量凝結液以及收集於水分離器中。2 h 之後，使混合物冷卻至 190℃，移除加熱包，然後逐滴添加 100 ml 之乙二醇。冷卻至 100℃ 之後，緩慢逐滴添加 400 ml 之甲醇。如此獲得之黃色懸浮液通過雙頭玻料過濾，以及以 50 ml 之甲醇洗滌黃色固體三次，然後於減壓下乾燥。粗產率為定量的。在黑暗中排除空氣的情況下將如此獲得之固體溶解於 1500 ml 之二氯甲烷並以二氯甲烷漿料之形式經約 1 kg 之矽膠過濾(管柱直徑約 18 cm)，開始時留下深色組分。取出核心餾分並於旋轉蒸發器上濃縮，同時連續逐滴添加 MeOH 直到結晶。吸濾之後，用少量 MeOH 洗滌以及於減壓下乾燥，橘色產物係在小心排除空氣及光的情況下，藉由以二氯甲烷/異丙醇 1：1(vv) 連續熱萃取三次然後以二氯甲烷/乙腈 1：1(vv) 熱萃取三次(各例中初始裝填之量為約 200 ml，萃取套管：來自 Whatman 之由纖維素製成的標準 Soxhlet 套管)進一步純化。於母液中之損耗可經由二氯甲烷(低沸點物質及良好溶解劑)：異

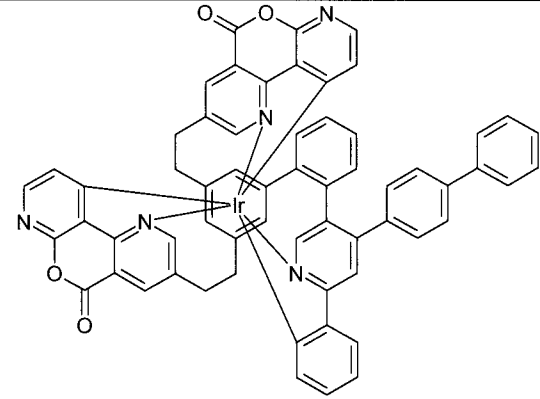
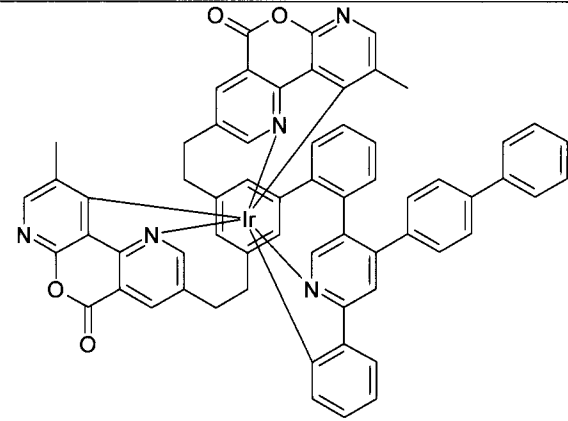
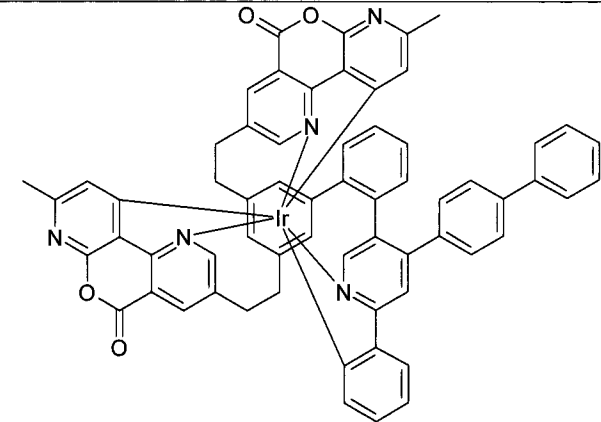
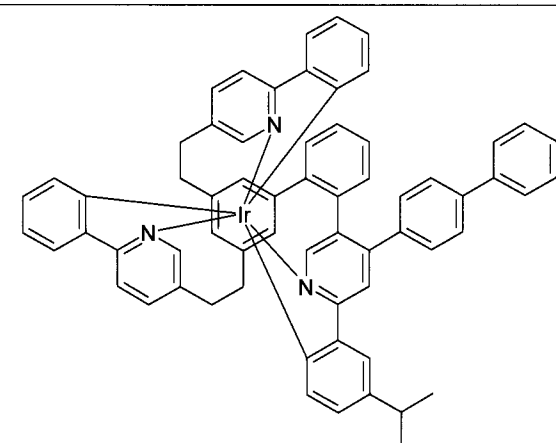
丙醇或乙腈(高沸點物質及不良溶解劑)之比率調整。其通常應為所使用之量的3至6重量%。熱萃取亦可使用諸如甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等其他溶劑完成。最後，在 p 為約 10^{-6} mbar之高度真空以及 T 為400至430°C之下對產物進行分級昇華。產率：6.46 g(5.8 mmol)，58%；純度：藉由HPLC測定為> 99.8%。

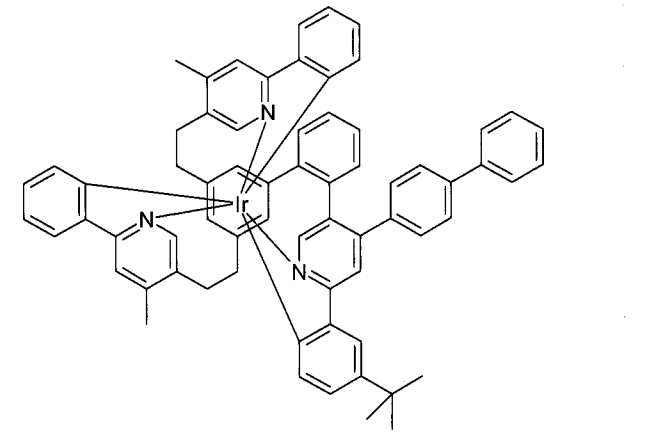
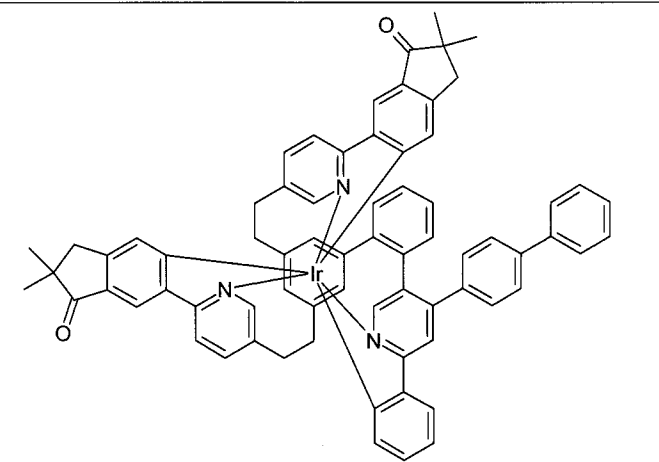
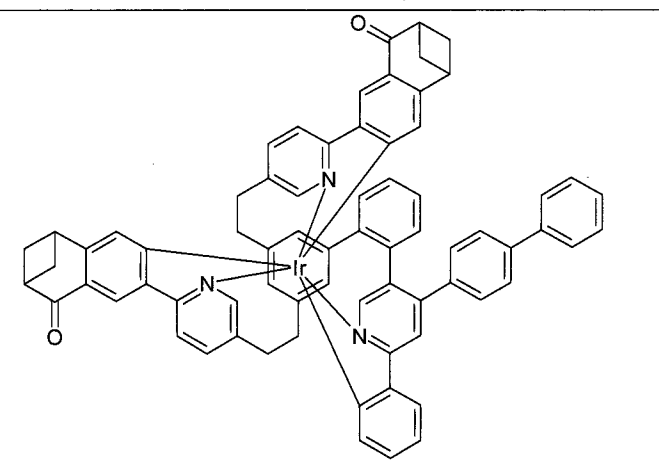
【0218】通常獲得呈 Λ 與 Δ 異構物/鏡像異構物之1：1混合物的金屬錯合物。下文所引述之錯合物的影像通常只顯示一種異構物。若使用具有三個不同子配位基之配位基，或者使用手性配位基作為消旋物，則所衍生之金屬錯合物呈非鏡像異構物混合物獲得。此等可藉由分段結晶或藉由層析術，例如，使用自動管柱系統(得自A. Semrau之CombiFlash)分離。若手性配位基係以單一鏡像異構形式使用，則所衍生之金屬錯合物呈非鏡像異構物混合物獲得，藉由分段結晶或或層析術分離彼而形成純鏡像異構物。經分離之非鏡像異構物或鏡像異構物可如上述，例如藉由熱萃取進一步純化。

【0219】以類似方式，可製備下列化合物：

實施例	反應物	產物	產率
Ir(L2)	L2		55%
Ir(L3)	L3		57%

Ir(L4)	L4	 The chemical structure of Ir(L4) features an iridium (Ir) center coordinated by two bidentate ligands. One ligand is a phenanthroline derivative with a carbonyl group at the 9-position. The other is a 2,2'-bipyridine derivative with a benzofuran group at the 4-position. The iridium center is also coordinated by two additional ligands, likely halogens, which are not explicitly shown but indicated by the coordination lines.	59%
Ir(L5)	L5	 The chemical structure of Ir(L5) features an iridium (Ir) center coordinated by two bidentate ligands. One ligand is a phenanthroline derivative with a carbonyl group at the 9-position. The other is a 2,2'-bipyridine derivative with a 4-phenylphenyl group at the 4-position. The iridium center is also coordinated by two additional ligands, likely halogens, which are not explicitly shown but indicated by the coordination lines.	56%
Ir(L6)	L6	 The chemical structure of Ir(L6) features an iridium (Ir) center coordinated by two bidentate ligands. One ligand is a phenanthroline derivative with a carbonyl group at the 9-position. The other is a 2,2'-bipyridine derivative with a 1-phenyl-1H-indole-3-yl group at the 4-position. The iridium center is also coordinated by two additional ligands, likely halogens, which are not explicitly shown but indicated by the coordination lines.	54%
Ir(L7)	L7	 The chemical structure of Ir(L7) features an iridium (Ir) center coordinated by two bidentate ligands. One ligand is a phenanthroline derivative with a carbonyl group at the 9-position. The other is a 2,2'-bipyridine derivative with a 4-phenylphenyl group at the 4-position and a fluorine atom at the 6-position. The iridium center is also coordinated by two additional ligands, likely halogens, which are not explicitly shown but indicated by the coordination lines.	58%

Ir(L8)	L8	 The chemical structure of Ir(L8) features an iridium (Ir) center coordinated by two bidentate ligands. One ligand is a phenanthroline derivative with a carbonyl group at the 10-position. The other is a 2,2'-bipyridine derivative with a 4-phenylphenyl group at the 6-position. The iridium center is also coordinated by two additional ligands, likely halogens, indicated by dashed lines.	49%
Ir(L9)	L9	 The chemical structure of Ir(L9) is similar to Ir(L8), but the phenanthroline derivative ligand has a methyl group at the 8-position instead of a carbonyl group.	37%
Ir(L10)	L10	 The chemical structure of Ir(L10) is similar to Ir(L9), but the phenanthroline derivative ligand has a methyl group at the 9-position instead of a carbonyl group.	46%
Ir(L11)	L11	 The chemical structure of Ir(L11) features an iridium (Ir) center coordinated by two bidentate ligands. One ligand is a phenanthroline derivative with a phenyl group at the 10-position. The other is a 2,2'-bipyridine derivative with a 4-phenylphenyl group at the 6-position and an isopropyl group at the 4-position. The iridium center is also coordinated by two additional ligands, likely halogens, indicated by dashed lines.	70%

Ir(L12)	L12		67%
Ir(L13)	L13		65%
Ir(L14)	L14		62%

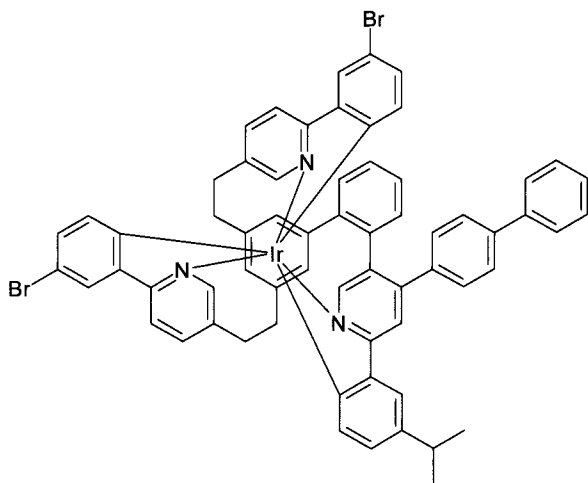
2)金屬錯合物之溴化

【0220】根據金屬錯合物之溶解度，在黑暗且排除空氣的情況下，於-30至+30℃，於10 mmol之銥的對位帶有A

x C-H基團(其中 A=1、2、3)之錯合物於 500 ml至 2000 ml之二氯甲烷的溶液或懸浮液中添加 A x 10.5 mmol之 N-鹵丁二醯亞胺(鹵素：Cl、Br、I)，以及攪拌該混合物 20 h。錯合物於 DCM中之難溶性亦於其他溶劑(TCE、THF、DMF、氯苯等)中以及於高溫下轉化。隨後，於減壓下實質上去除溶劑。藉由與 100 ml之甲醇一起沸騰來萃取殘留物，以及吸濾固體，以 30 ml之甲醇洗滌三次，然後於減壓下乾燥。此產生於銱之對位溴化之銱錯合物。具有 HOMO(CV)為約 -5.1 至 -5.0 eV 及較小量值之錯合物具有氧化傾向($\text{Ir(III)} \rightarrow \text{Ir(IV)}$)，氧化劑為從 NBS 釋放之溴。該氧化反應因於發射體的黃色至紅色溶液或懸浮液中為清楚的綠色調而極明顯。此等情況下，添加另一當量之 NBS。為進行處理，添加 300 至 500 ml 之甲醇及 2 ml 之胼水合物作為還原劑，其使該綠色溶液或懸浮液轉變成黃色(還原 $\text{Ir(IV)} \rightarrow \text{Ir(III)}$)。然後於減壓下實質上抽出溶劑，添加 300 ml 之甲醇，以及吸濾固體，每次以 100 ml 之甲醇洗滌並於減壓下乾燥。

【0221】於銱之對位中具有 3 個 C-H 基團之錯合物的亞化學計量溴化(例如單溴化及二溴化)經常比化學計量溴化更低選擇性地進行。該等溴化之粗產物可藉由層析術予以分離(A. Semrau, CombiFlash Torrent)。

Ir(L11-2Br)之合成：



【0222】於在 0℃ 攪拌的 10.7 g(10 mmol)之 Ir(L11)於 500 ml之 DCM的懸浮液中一次全部添加 3.7 g(21.0 mmol)之 N-溴丁二醯亞胺，以及該混合物再攪拌 20 h。於減壓之下去除約 450 ml之 DCM之後，將 100 ml之甲醇添加至該黃色懸浮液，以及吸濾固體，以約 50 ml之甲醇洗滌三次，以及於減壓下乾燥。產率：11.7 g(9.5 mmol)，95%；純度：藉由 NMR測定為 >99.5%。

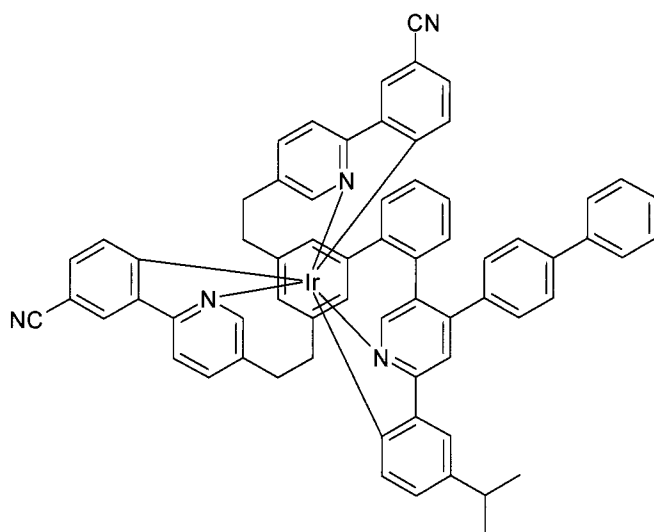
【0223】以類似方式，可製備下列化合物：

實施例	反應物 溴化產物	產率
Ir(L12-2Br)	Ir(L12)	94%

3)金屬錯合物之氰化

【0224】 10 mmol之溴化錯合物、每個溴官能基(per bromine function) 20 mmol之氰化銅(I)及300 ml之NMP的混合物係於180℃攪拌40 h。冷卻之後，於減壓之下去除溶劑，殘留物係收集於500 ml之二氯甲烷中，使用矽藻土濾除銅鹽，於減壓下將二氯甲烷濃縮幾乎至乾，添加100 ml之乙醇，以及吸濾沉澱之固體，每次以50 ml之乙醇洗滌兩次，以及於減壓下乾燥。藉由層析術及/或熱萃取純化粗產物。於高度真空(p約 10^{-6} mbar)下於約200至300℃之溫度範圍內進行熱處理。於高度真空(p約 10^{-6} mbar)下於約350至450℃之溫度範圍內進行昇華，昇華較佳係以分級昇華之形式進行。

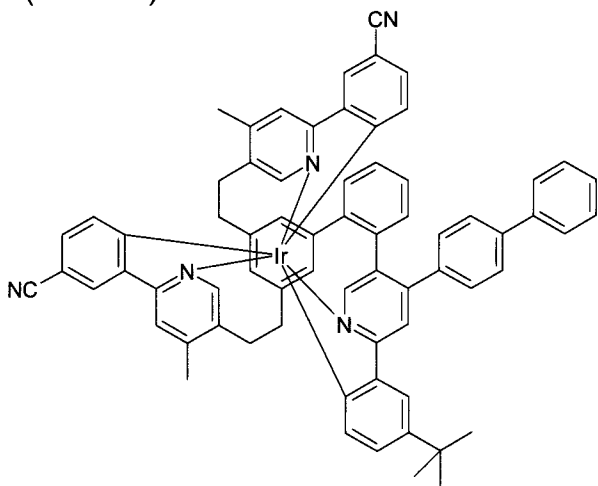
Ir(L11-2CN)之合成：



【0225】 使用12.3 g(10 mmol)之Ir(L11-2Br)及3.6 g(40

mmol)之氰化銅(I)。以二氯甲烷於矽膠上層析術、以二氯甲烷/乙腈(2：1 vv)熱萃取六次、昇華。產率：6.1 g(5.5 mmol)，55%；純度：藉由HPLC測定為約99.9%。

【0226】以類似方式，可製備下列化合物：

實施例	反應物 氰化產物	產率
Ir(L12-2CN)	Ir(L12-2Br)  The chemical structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by two bidentate ligands. Each ligand consists of a 4-cyano-2-methylphenyl group and a 4-phenyl-2-tert-butylphenyl group. The Iridium center is also coordinated by two bromine (Br) atoms. The structure is labeled Ir(L12-2Br).	57%

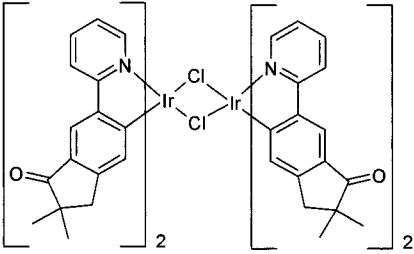
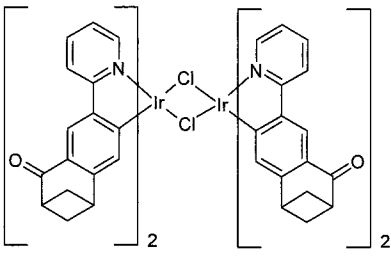
D：雙牙配位基之雜配錯合物

1) [Ir(L)₂Cl]₂型之銨錯合物

變型 A：

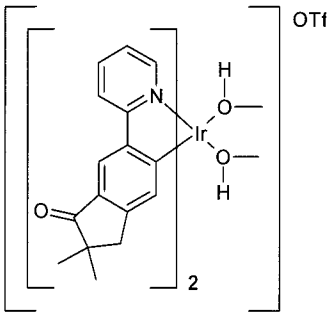
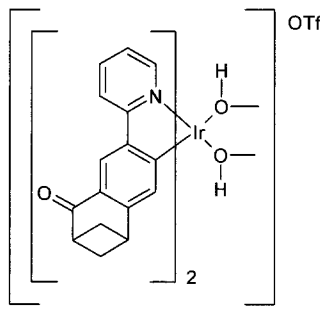
【0227】22 mmol之該配位基、10 mmol之氯化銨(III)水合物、75 ml之2-乙氧基乙醇及25 ml之水的混合物係在良好攪拌下於回流之下加熱16至24 h。若在回流之下該配位基不完全(若有的話)溶解於溶劑混合物中，則添加1,4-二噁烷直到形成溶液。冷卻之後，吸濾沉澱之固體，以乙醇/水(1：1，vv)洗滌兩次，然後於減壓下乾燥。如此獲得之式[Ir(L)₂Cl]₂的氯二聚物係在無純化的情況下進一步轉

化。

實施例	配位基 L	Ir 錯合物	產率
$[\text{Ir}(\text{L100})_2\text{Cl}]_2$	L100		66%
$[\text{Ir}(\text{L101})_2\text{Cl}]_2$	L101		59%

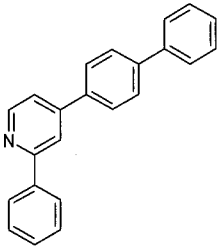
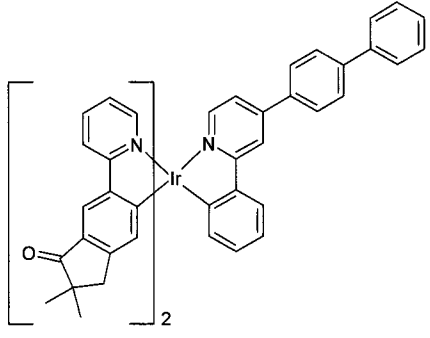
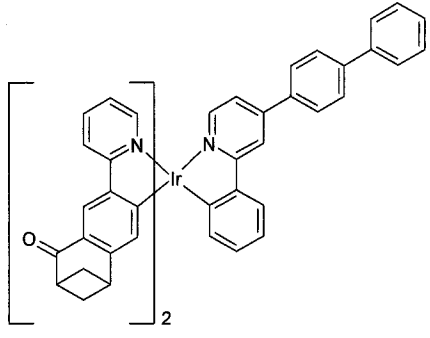
2) $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 型之銥錯合物

【0228】於 5 mmol 之氯二聚物 $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 於 150 ml 之二氯甲烷的懸浮液中添加 5 ml 之甲醇然後添加 10 mmol 之三氟甲磺酸銀 (I) [2923-28-6]，以及於室溫下攪拌該混合物 18 h。經矽藻土床吸濾沉澱之氯化銀 (I)，將濾液濃縮至乾，將黃色殘留物收集於 30 ml 之甲苯或環己烷中，以及濾除固體，以正庚烷洗滌以及於減壓下乾燥。如此獲得之式 $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 之產物係在無純化的情況下進一步轉化。

實施例	$[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	產率
$[\text{Ir}(\text{L100})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$\text{Ir}[(\text{L100})\text{Cl}]_2$		80%
$[\text{Ir}(\text{L101})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$\text{Ir}[(\text{L101})\text{Cl}]_2$		77%

3) 苯基吡啶型之雜配銻錯合物

【 0229 】 10 mmol 之 配 位 基 L_{act} 、 10 mmol 之 $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 型 之 銻 錯 合 物 、 11 mmol 之 2,6-二 甲 基 吡 啶 及 150 ml 之 乙 醇 的 混 合 物 係 於 回 流 下 加 熱 40 h 。 冷 卻 之 後 ， 吸 濾 沉 澱 之 固 體 ， 每 次 以 30 ml 之 乙 醇 洗 滌 三 次 以 及 於 減 壓 下 乾 燥 。 如 此 獲 得 之 粗 產 物 係 於 矽 膠 上 層 析 (溶 劑 或 其 混 合 物 為 例 如 DCM 、 THF 、 甲 苯 、 正 庚 烷 、 環 己 烷) ， 以 及 如 C ： 1) 三 足 金 屬 錯 合 物 之 合 成 中 所 述 分 級 昇 華 。

實施例	$[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 配位基 L_{act}	Ir 錯合物	產率
Ir100	$[\text{Ir}(\text{L100})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$  1810861-59-6		45%
Ir101	$[\text{Ir}(\text{L101})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 1810861-59-6		43%

光學定向各向異性 Θ 及角 $\alpha(\mu_{act}, d)$

【0230】前文已描述合成方法之錯合物的光學定向各向異性 Θ 及角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 係彙編於表 1。該等參數已藉由實施例之部分 1 及部分 2 中所述的方法計算。

表1：光學定向各向異性 Θ 及角 α

錯合物	Θ	$\alpha(\mu_{act}, d)$
Ir(L1)	0.18	24°
Ir(L2)	0.16	24°
Ir(L3)	0.16	25°
Ir(L4)	0.20	24°
Ir(L5)	0.21	24°
Ir(L6)	0.17	24°
Ir(L7)	0.18	24°
Ir(L8)	0.17	24°
Ir(L9)	0.17	23°
Ir(L10)	0.17	24°
Ir(L13)	0.16	29°
Ir(L14)	0.14	30°
Ir(L11-2CN)	0.19	38°
Ir(L12-2CN)	0.19	38°
Ir100	0.16	32°
Ir101	0.17	27°

實施例 1：OLED之製造

1) 真空加工之裝置：

【0231】藉由根據 WO 2004/058911 之一般方法製造本發明之 OLED 及根據先前技術之 OLED，該方法被調適成用於此處描述之情況(層厚度、所使用之材料變化)。在以下實例中，呈現各種 OLED 之結果。以 UV 臭氧對塗布厚度為 50 nm 之結構化 ITO(銦錫氧化物)的經清潔玻璃板(於 Miele 實驗室玻璃清洗機中，以 Merck Extran 溶劑劑清潔)進行預處理 25 分鐘(得自 UVP 之 PR-100 UV 臭氧產生器)，以及為了改善加工，於 30 min 內塗布 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，從水溶液旋塗)，然後於 180℃ 烘烤 10 min。

此等經塗布之玻璃板形成其上施加有 OLED 之基材。

【0232】該等 OLED 基本上具有以下層結構：基材/由摻雜 5% NDP-9 之 HTM1 (可購自 Novaled) 所組成之電洞注入層 1 (HIL1)，20 nm/由 HTM1 所組成之電洞傳輸層 1 (HTL1)，220 nm/由 HTM2 所組成之電洞傳輸層 2，10 nm/發光層 (EML) (參見表 2)/由 HBL1 所組成之電洞阻擋層，10 nm/由 ETM1：ETM2 (50%：50%) 所組成之電子傳輸層，30 nm/由鋁所組成之陰極，100 nm。基於此目的，全部材料係於真空室中藉由熱氣相沉積施加。在該情況下，發光層始終由至少一基質材料 (主體材料) 及藉由共蒸發以特定體積比例添加至該 (等) 基質材料的發射摻雜劑 (發射體) 組成。以如 M1：M2：Ir(L1) (55%：35%：10%) 之形式提供的細節於此處意指材料 M1 於該層中之以 55% 之體積比例、M2 以 35% 之體積比例及 Ir(L1) 以 10% 之體積比例存在。類似的，電子傳輸層亦可由兩種材料之混合物組成。OLED 之發光層之確切結構可見表 2。用於製造 OLED 之材料係示於表 4。

【0233】該等 OLED 係以標準方式示性。基於此目的，測定與光度成函數關係之電致發光光譜、電流效率 (以 cd/A 測量)、功率效率 (以 lm/W 測量) 及外部量子效率 (EQE，以 % 測量) (假定為藍伯特發射 (Lambertian emission) 特性而自電流-電壓-光度特性 (IUL 特性) 計算) 以及使用壽命。電致發光光譜係在 1000 cd/m² 之光度下測定，以及自其計算 CIE 1931 x 及 y 色坐標。使用壽命 LT90 係定義為操

作中之光度且 10 000 cd/m²之起始亮度降至起始光度的 90% 的時間。

【0234】OLED最初亦可於不同起始光度操作。然後可借助於熟習本領域之人士已知之轉化公式將使用壽命之值轉化成針對其他起始光度之數字。

本發明化合物作為磷光 OLED 中之發射體材料之用途

【0235】本發明之化合物的一種用途係作為 OLED 中之發光層中的磷光發射體材料。OLED 之結果係收集於表 3。此處實例 Ref.-D2A 及 Ref.-D2B 說明，針對具有的非本發明材料角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 為 51° 於自發射體為 5 體積 % 至 15 體積 % 之躍遷的電壓偏移。此亦以圖表形式顯示於圖 9。

表2：OLED之結構

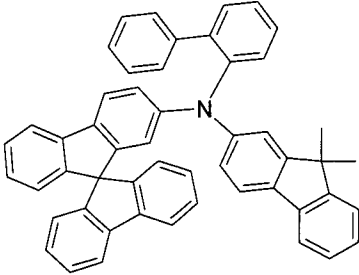
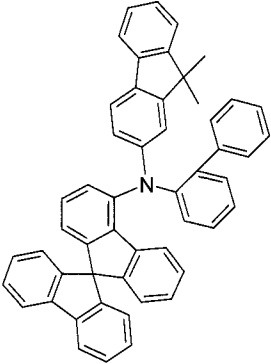
實施例	EML 組成/厚度
Ref.-D1	M1:M2:Ir-Ref.2 / (42.5%:42.5%:15%) / 30 nm
Ref.-D2A	M1:M2:Ir-Ref.1 / (47.5%:47.5%:5%) / 30 nm
Ref.-D2B	M1:M2:Ir-Ref.1 / (42.5%:42.5%:15%) / 30 nm
D1A	M1:M2:Ir(L11-2CN) / (47.5%:47.5%:5%) / 30 nm
D1B	M1:M2:Ir(L11-2CN) / (42.5%:42.5%:15%) / 30 nm
D2A	M1:M2:Ir(L12-2CN) / (47.5%:47.5%:5%) / 30 nm
D2B	M1:M2:Ir(L12-2CN) / (42.5%:42.5%:15%) / 30 nm
D3A	M1:M2:Ir(L14) / (47.5%:47.5%:5%) / 30 nm
D3B	M1:M2:Ir(L14) / (42.5%:42.5%:15%) / 30 nm

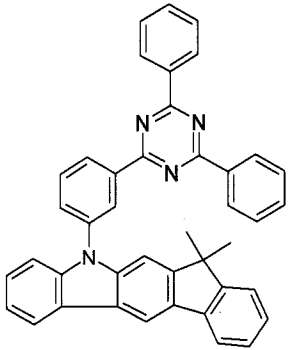
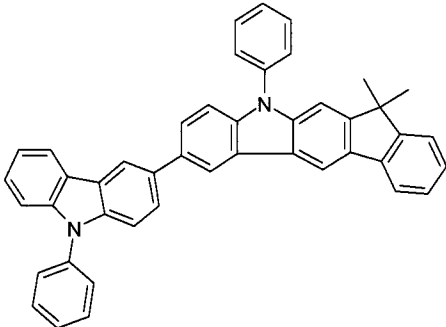
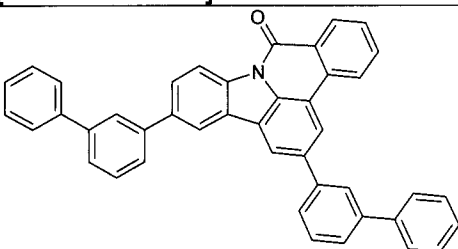
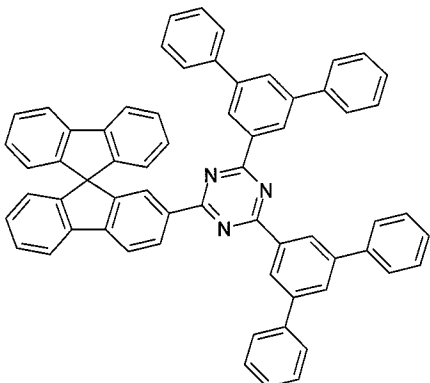
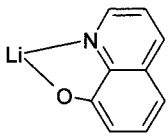
表3：OLED之結果

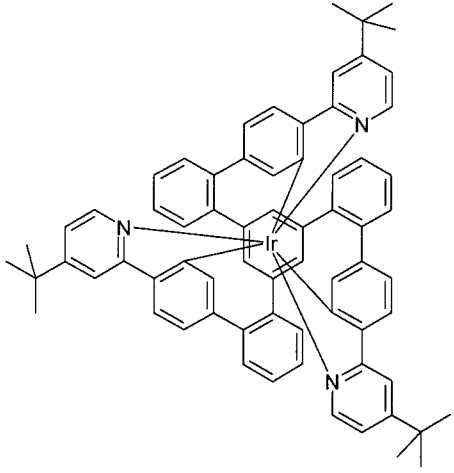
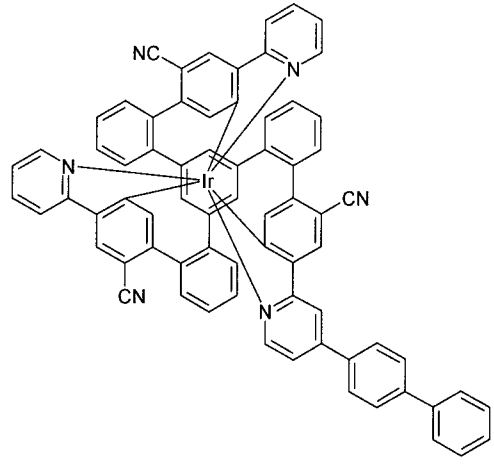
實施例	PLQE*	EQE (%) 1000 cd/m ²	電壓 (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LT90 (h) 10 000 cd/m ²	ΔU (V) 10 ⁻³ mA/cm ²
Ref.-D1	0.96	17.4	3.4	0.35/0.62	650	---
Ref.-D2A	0.98	26.2	3.3	0.34/0.63	---	0.3
Ref.-D2B		25.9	3.6	0.34/0.63	240	
D1A	0.99	29.6	2.9	0.34/0.63	---	0.0
D1B		29.1	2.9	0.34/0.63	800	
D2A	0.99	29.5	2.9	0.34/0.63	---	0.0
D2B		29.0	2.9	0.34/0.63	750	
D3A	0.32	12.5	3.0	0.42/0.56	---	0.0
D3B		12.3	3.1	0.42/0.56	未測得	

* PLQE: 於除氣之甲苯溶液中的絕對光致發光量子產率

表4：所使用材料

 HTM1 [136463-07-5]	 HTM2 [1450933-44-4]
--	--

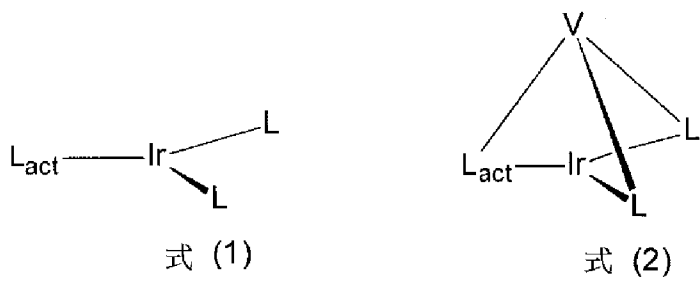
 M1 [1257248-13-7]	 M2 [1357150-54-9]
 M3 [1615703-24-6]	
 ETM1 = HBL1 [1233200-52-6]	 ETM2 [25387-93-3]

 Ir-Ref.1 [1989606-01-0] $\Theta = 0.35$ $\alpha(\mu_{act}, d) = 87^\circ$	 Ir-Ref.2 [2245946-17-0] $\Theta = 0.17$ $\alpha(\mu_{act}, d) = 51^\circ$
--	---

【發明申請專利範圍】

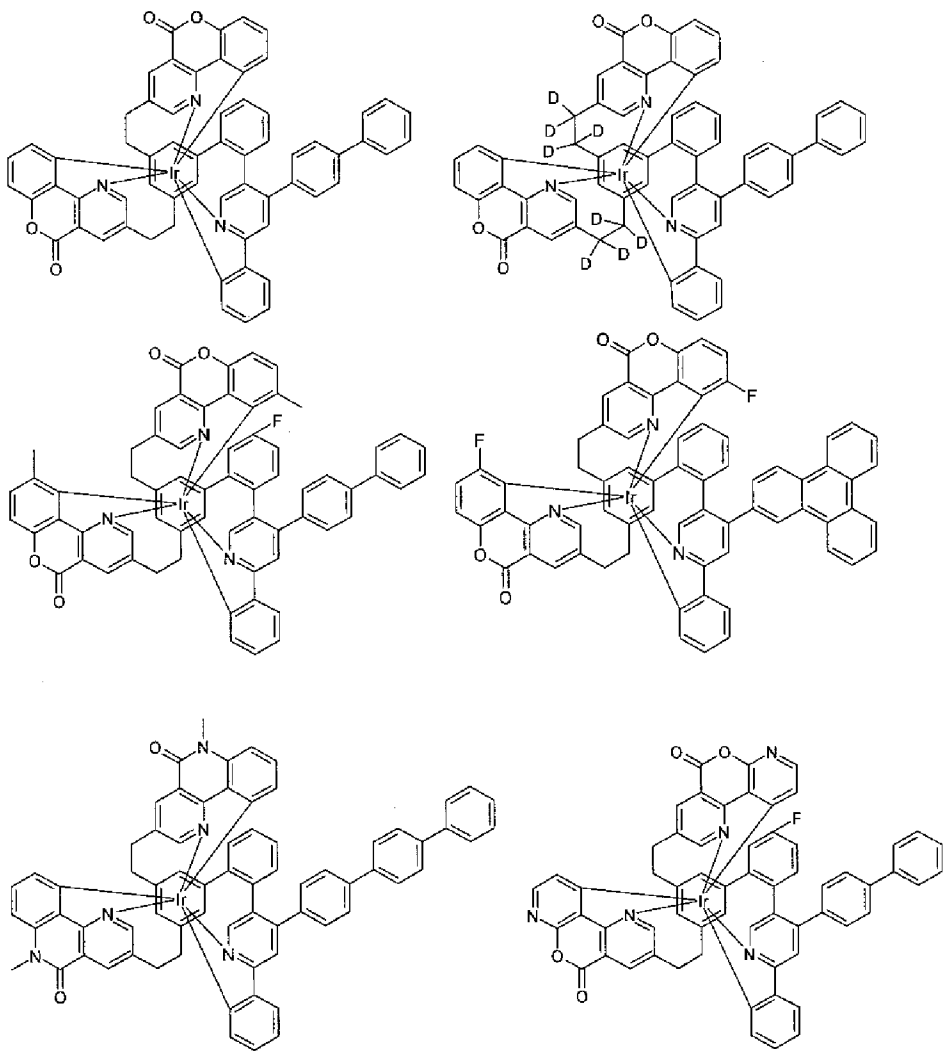
【請求項1】一種單核銥錯合物，其展現具有光學定向各向異性 $\Theta\leq0.24$ 之定向發射，含有三個鄰位金屬化雙牙配位基(ortho-metallated bidentate ligand)或三個鄰位金屬化雙牙子配位基(ortho-metallated bidentate sub-ligand)，特徵在於介於躍遷偶極矩 μ_{act} 與電偶極矩 d 之間的角 $\alpha(\mu_{act},d)$ 係 $\leq40^\circ$ ；

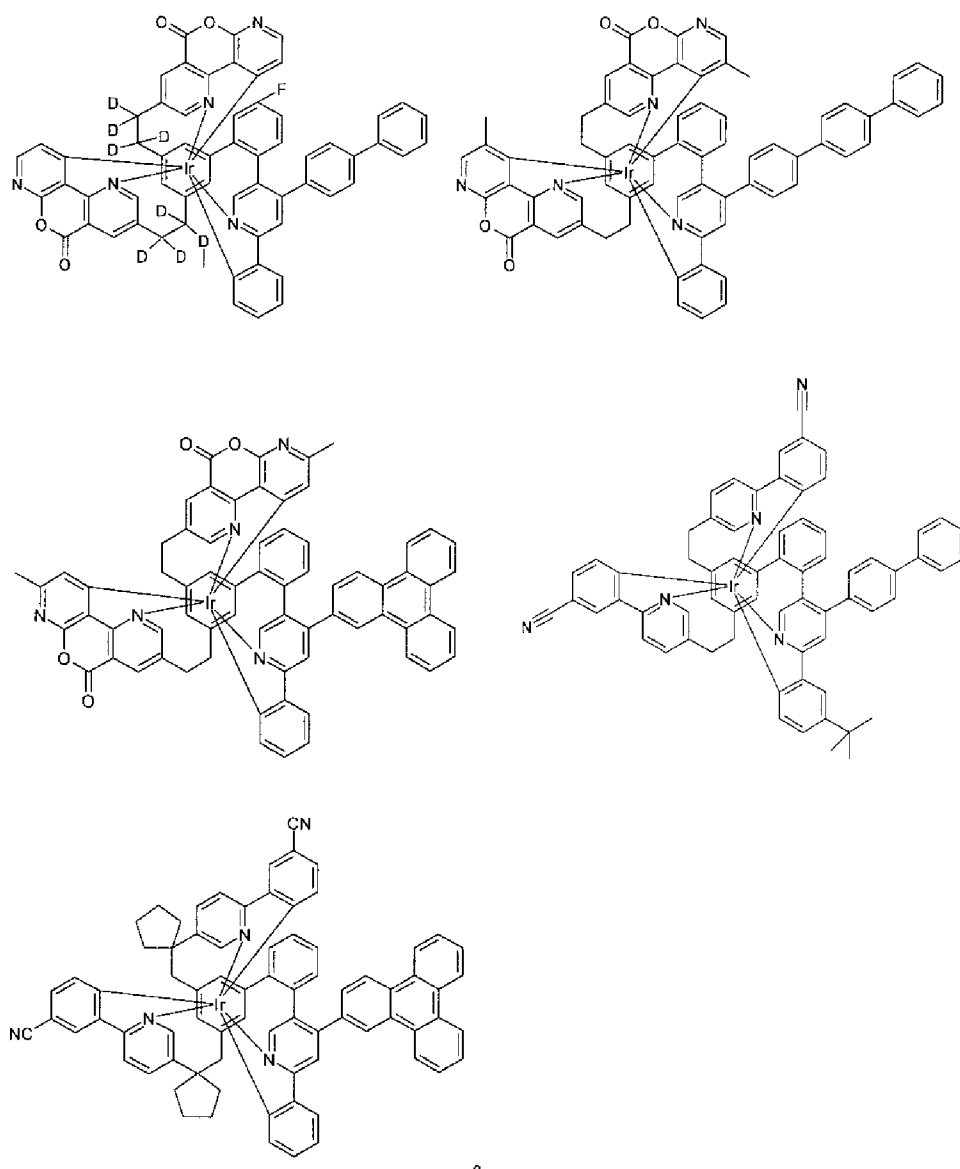
其中該錯合物具有式(1)及(2)其中之一者



其中， L_{act} 於式(1)中為光學活性鄰位金屬化雙牙配位基而於式(2)中為光學活性鄰位金屬化雙牙子配位基， L 有別於 L_{act} 且於各例中係相同或不同，且於式(1)中為鄰位金屬化雙牙配位基而於式(2)中為鄰位金屬化雙牙子配位基，而式(2)中之 V 為將子配位基 L_{act} 與 L 共價接合以形成三足六牙配位基(tripodal hexadentate ligand)之橋接單元；

其中，以下化合物係排除在本發明外：





【請求項2】如請求項1之單核銥錯合物，其中，三重態能量必須滿足以下條件： $\text{Ir}(\text{L}_{\text{act}}) < \text{Ir}(\text{L})$ ，其中，L為光學不活性配位基。

【請求項3】如請求項2之單核銥錯合物，其中，該配位基 $\text{Ir}(\text{L})$ 之三重態能量係比該配位基 $\text{Ir}(\text{L}_{\text{act}})$ 之三重態能量大至少 0.05 eV。

【請求項4】如請求項2之單核銥錯合物，其中，該光

學活性配位基或子配位基係以芳族或雜芳族環系統在躍遷偶極矩方向延伸。

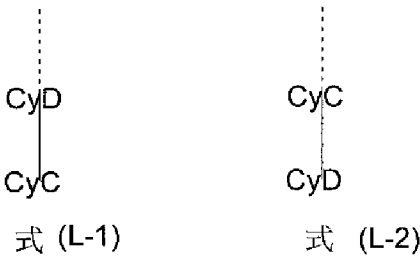
【請求項5】如請求項1之單核銻錯合物，其中，該光學定向各向異性 Θ 係 ≤ 0.22 。

【請求項6】如請求項1之單核銻錯合物，其中，該介於躍遷偶極矩 μ_{act} 與電偶極矩 d 之間的角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 係 $\leq 35^\circ$ 。

【請求項7】如請求項1之單核銻錯合物，其中，該錯合物之光致發光量子效率係大於0.854。

【請求項8】如請求項1至7中任一項之單核銻錯合物，其中， L_{act} 及L各經由一個碳原子及一個氮原子或經由兩個碳原子配位至銻。

【請求項9】如請求項1至7中任一項之單核銻錯合物，其中， L_{act} 及L各表示式(L-1)或(L-2)之結構，其中該兩個配位基或子配位基L可相同或不同，



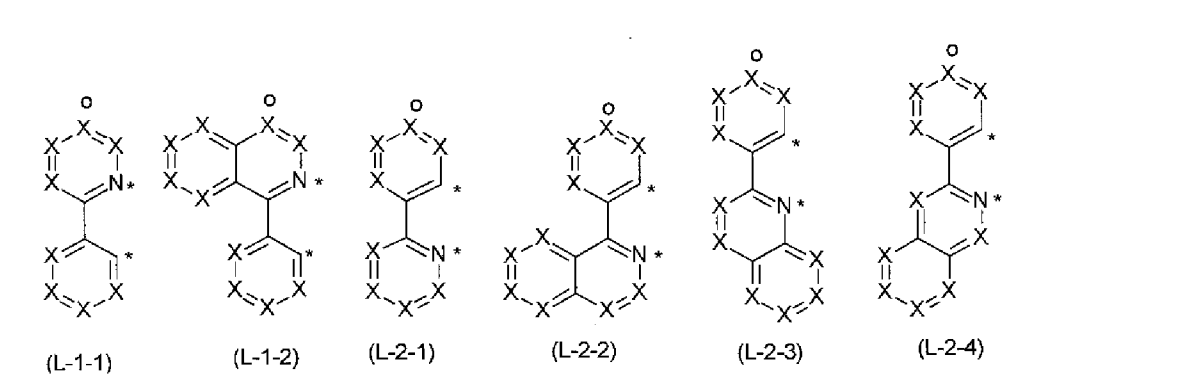
其中虛線鍵表示式(2)中之子配位基至V之鍵且於式(1)中係不存在，且其中所使用之其他符號如下：

CyC 於各例中係相同或不同，且為具有5至14個芳族環原子並於各情況中係經由碳原子配位至該金屬且係經由共價鍵鍵結至CyD之經取代或未經取代之芳基或雜芳基；

CyD 於各例中係相同或不同，且為具有5至14個芳族環原子並經由氮原子或經由碳烯碳原子配位至該金屬且係經由共價鍵鍵結至CyC之經取代或未經取代之雜芳基；

同時，視情況之取代基中之二或更多者可一起形成環系統。

【請求項10】如請求項1至7中任一項之單核銻錯合物，其中，L_{act}及L各為式(L-1-1)、(L-1-2)、(L-2-1)、(L-2-2)、(L-2-3)或(L-2-4)中之一者之結構



其中，式(2)之化合物的「o」表示至V之鍵的位置，於該情況，對應之X為C，且其中未定義式(1)之化合物的「o」；此外：

X 於各例中係相同或不同，且為CR或N，其先決條件係每個環之至少兩個符號X為N；

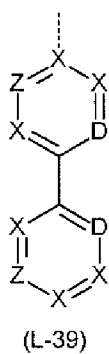
R 於各例中係相同或不同，且為H、D、F、Cl、Br、I、N(R¹)₂、OR¹、SR¹、CN、NO₂、COOR¹、C(=O)N(R¹)₂、Si(R¹)₃、B(OR¹)₂、C(=O)R¹、P(=O)(R¹)₂、S(=O)R¹、S(=O)₂R¹、OSO₂R¹、具有1至20個碳原子之直鏈烷基或具有2至20個碳原子之烯基或炔基或具有3至20個碳

原子之支鏈或環狀烷基(其中該烷基、烯基或炔基於各情況中可經一或多個 R^1 基取代且其中一或多個非相鄰 CH_2 基團可經 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^1 、 O 、 S 或 $CONR^1$ 置換)、或芳族或雜芳族環系統(其具有 5 至 40 個芳族環原子且於各情況中可經一或多個非芳族 R^1 基取代); 同時, 兩個 R 基亦可一起形成環系統;

R^1 於各例中係相同或不同, 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 個碳原子之直鏈烷基或具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基或具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基(其中該烷基、烯基或炔基於各情況中可經一或多個 R^2 基取代且其中一或多個非相鄰 CH_2 基團可經 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 置換)或芳族或雜芳族環系統(其具有 5 至 40 個芳族環原子且於各情況中可經一或多個 R^2 基取代); 同時, 二或更多個 R^1 基可一起形成環系統;

R^2 於各例中係相同或不同, 且為 H 、 D 、 F 或脂族有機基, 尤其是其中一或多個氫原子亦可經 F 置換之具有 1 至 20 個碳原子之烴基。

【請求項 11】如請求項 1 至 7 中任一項之單核銻錯合物, 其中, L_{act} 為經由該兩個 D 基團與銻配位之式 (L-39) 之配位基或子配位基, 且其於錯合物為式 (2) 中之一者時經由虛線鍵鍵結至 V , 於該情況下對應之 X 為 C ,



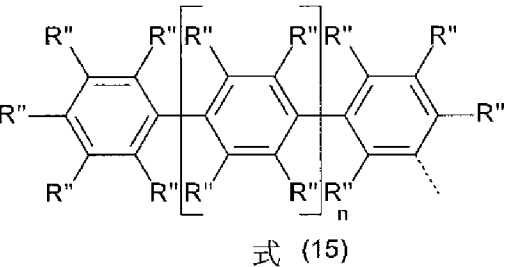
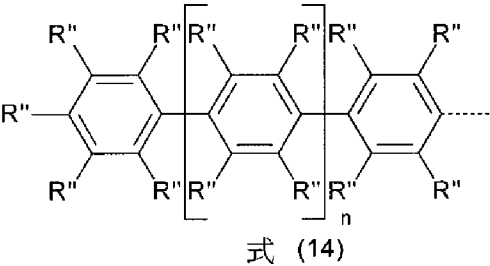
其中 X、R 及 R¹ 具有請求項 10 中所提供之定義，此外：

D 為 C 或 N，其先決條件係一個 D 為 C 且另一個 D 為 N；

Z 為 CR’、CR 或 N，其先決條件係正好一個 Z 為 CR’ 且另一個 Z 為 CR 或 N；

其中，每一循環最多一個符號 X 或 Z 為 N；

R’ 為下式 (14) 或 (15) 之基團：

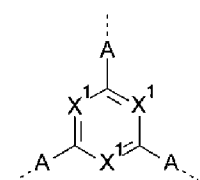


其中虛線鍵表明該基團之附接；

R” 於各例中係相同或不同，且為 H、D、F、CN、其中一或多個氫原子亦可經 D 或 F 置換之具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基、或其中一或多個氫原子亦可經 D 或 F 置換之具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基、或其中一或多個氫原子亦可經 D 或 F 置換之具有 2 至 10 個碳原子之烯基；同時，兩個相鄰 R” 基或於相鄰苯基上之兩個 R” 基亦可一起形成環系統；或於相鄰苯基上之兩個 R” 一起為選自 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O 及 S 之基團，以使該兩個苯環與橋接基團一起為呿啞、二苯并呿喃或二苯并噻吩，且另外的 R” 亦如前文定義；

n 為 0、1、2、3、4 或 5。

【請求項 12】如請求項 1 至 7 中任一項之單核銻錯合物，其中，V 表示式 (16) 之基團，其中虛線鍵表示子配位基 L_{act} 及 L 之附接位置，

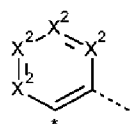


式 (16) ；

其中，R 具有請求項 10 中所提供之定義，及此外：

X^1 於各例中係相同或不同，且為 CR 或 N；

A 於各例中係相同或不同，且為 CR_2-CR_2 、 CR_2-O 、 CR_2-NR 、 $C(=O)-O$ 、 $C(=O)-NR$ 或式 (17) 之基團：



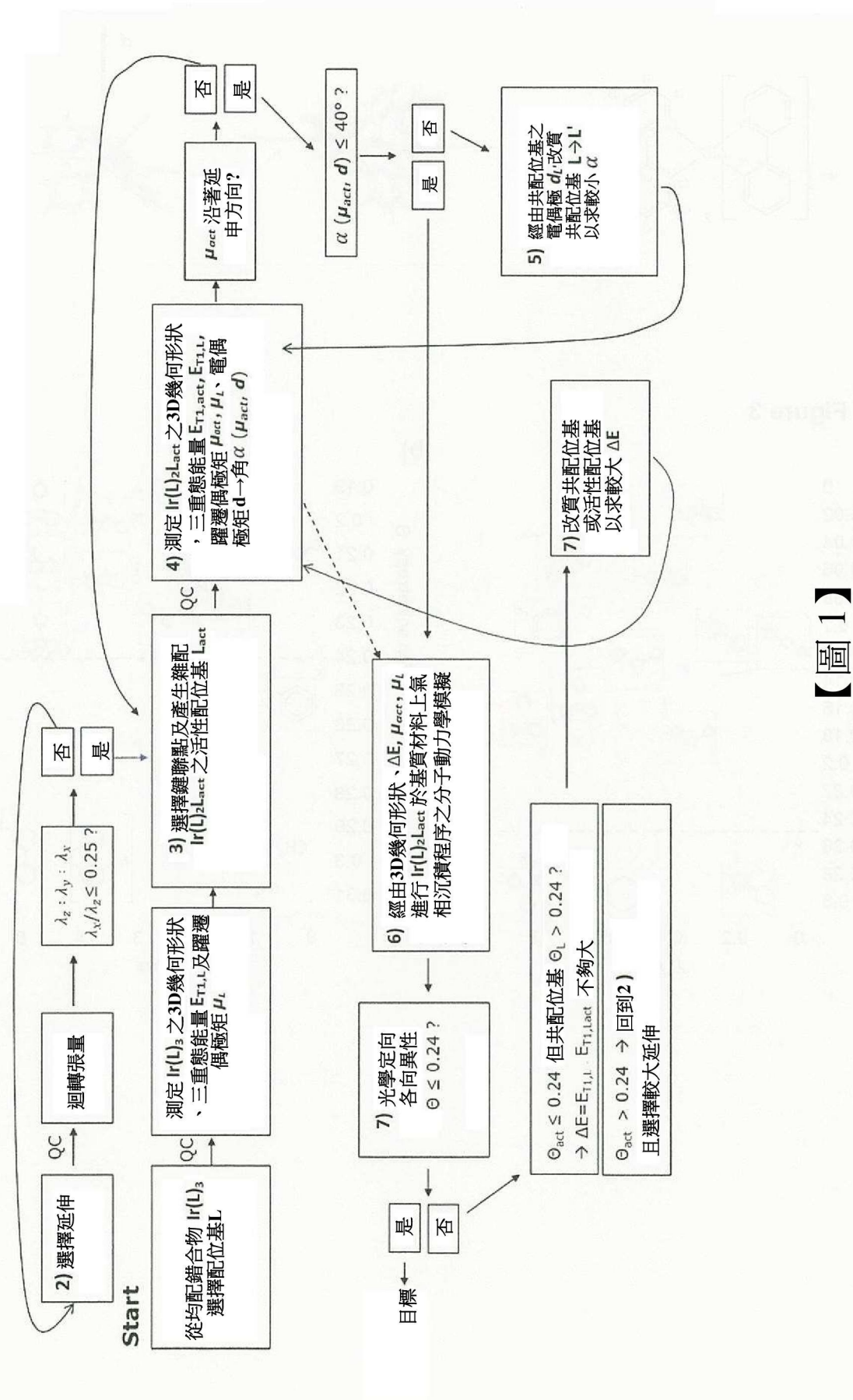
式 (17)

其中，虛線鍵表示雙牙子配位基 L_{act} 及 L 至該結構之鍵結的位置，*表示式(17)之單元至該中心三價芳基或雜芳基的附接位置，而 X^2 於各例中係相同或不同，且為 CR 或 N 。

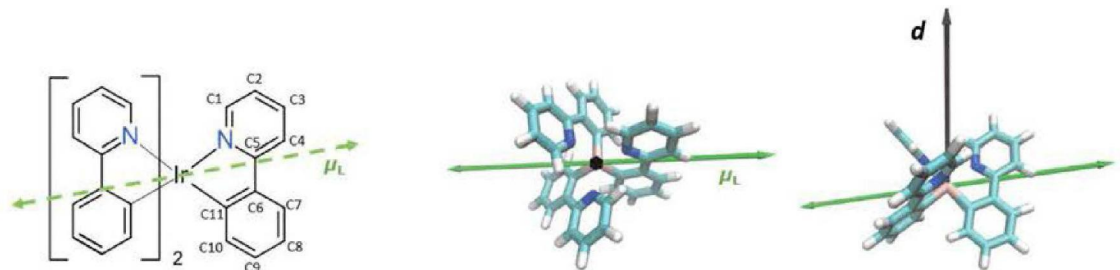
【請求項 13】一種如請求項 1 至 12 中之任一項之單核銻錯合物之用途，其係用於電子裝置。

【請求項 14】一種電子裝置，其包含如請求項 1 至 12 中任一項之至少一種單核銻錯合物。

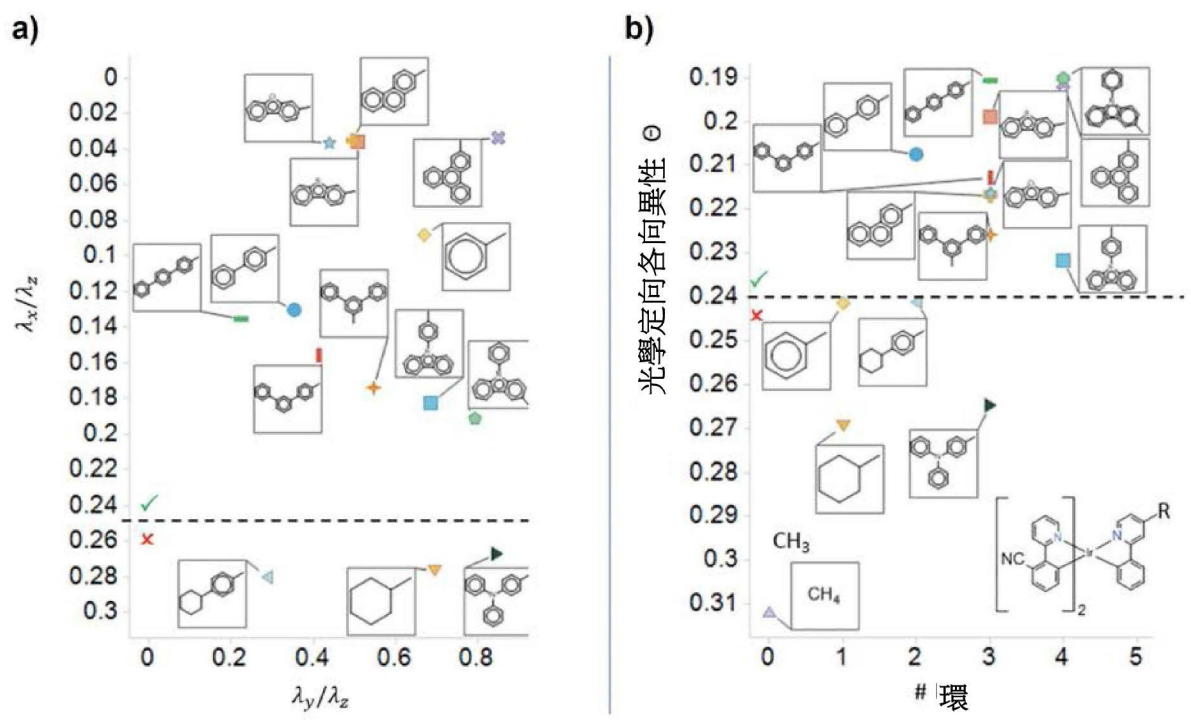
【請求項 15】如請求項 14 之電子裝置，其為有機電致發光裝置，且使用該單核銻錯合物作為發光層中之發光化合物。



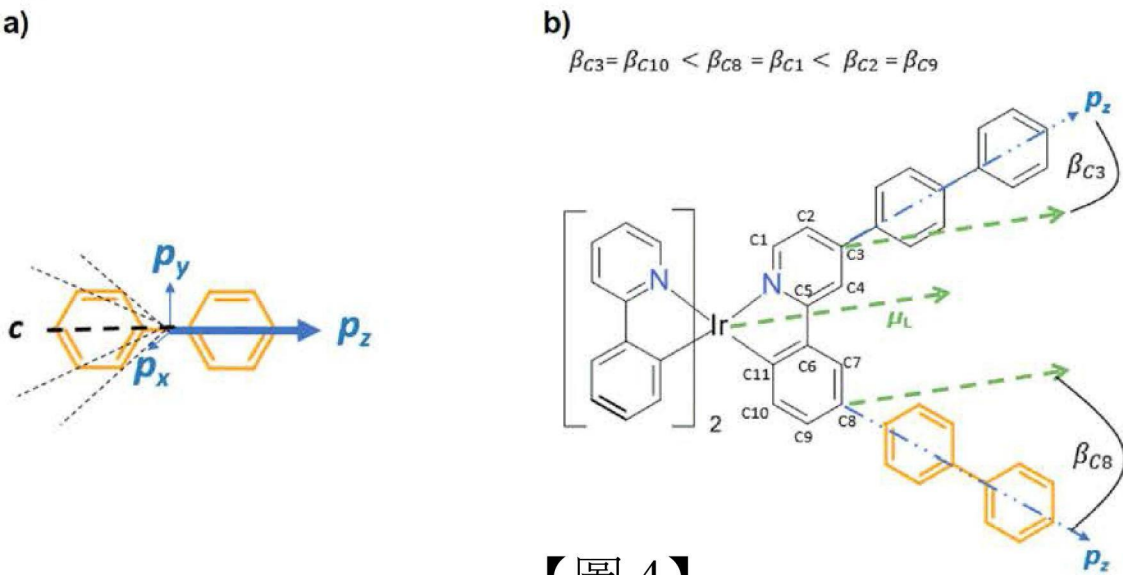
【圖1】



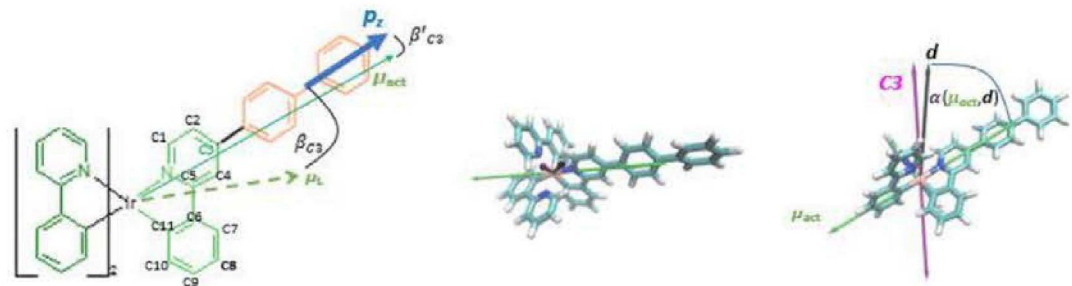
【圖 2】



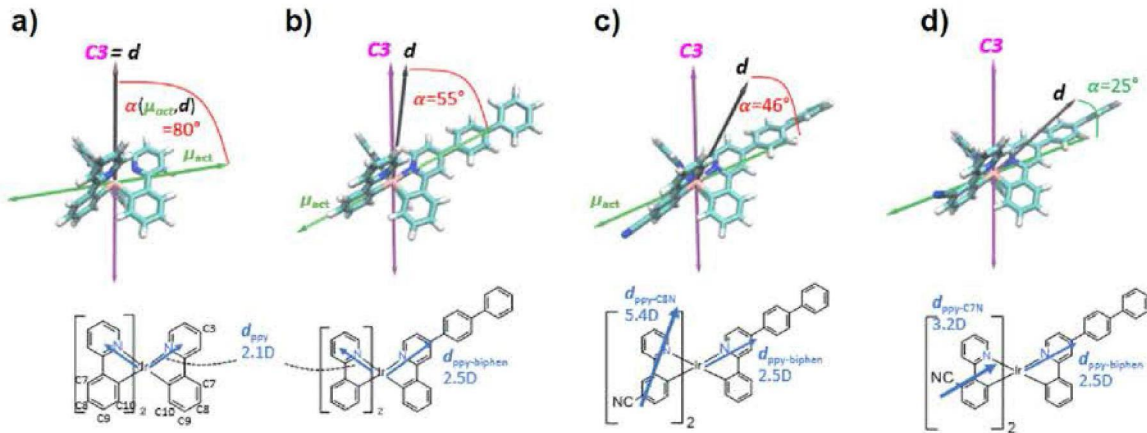
【圖 3】



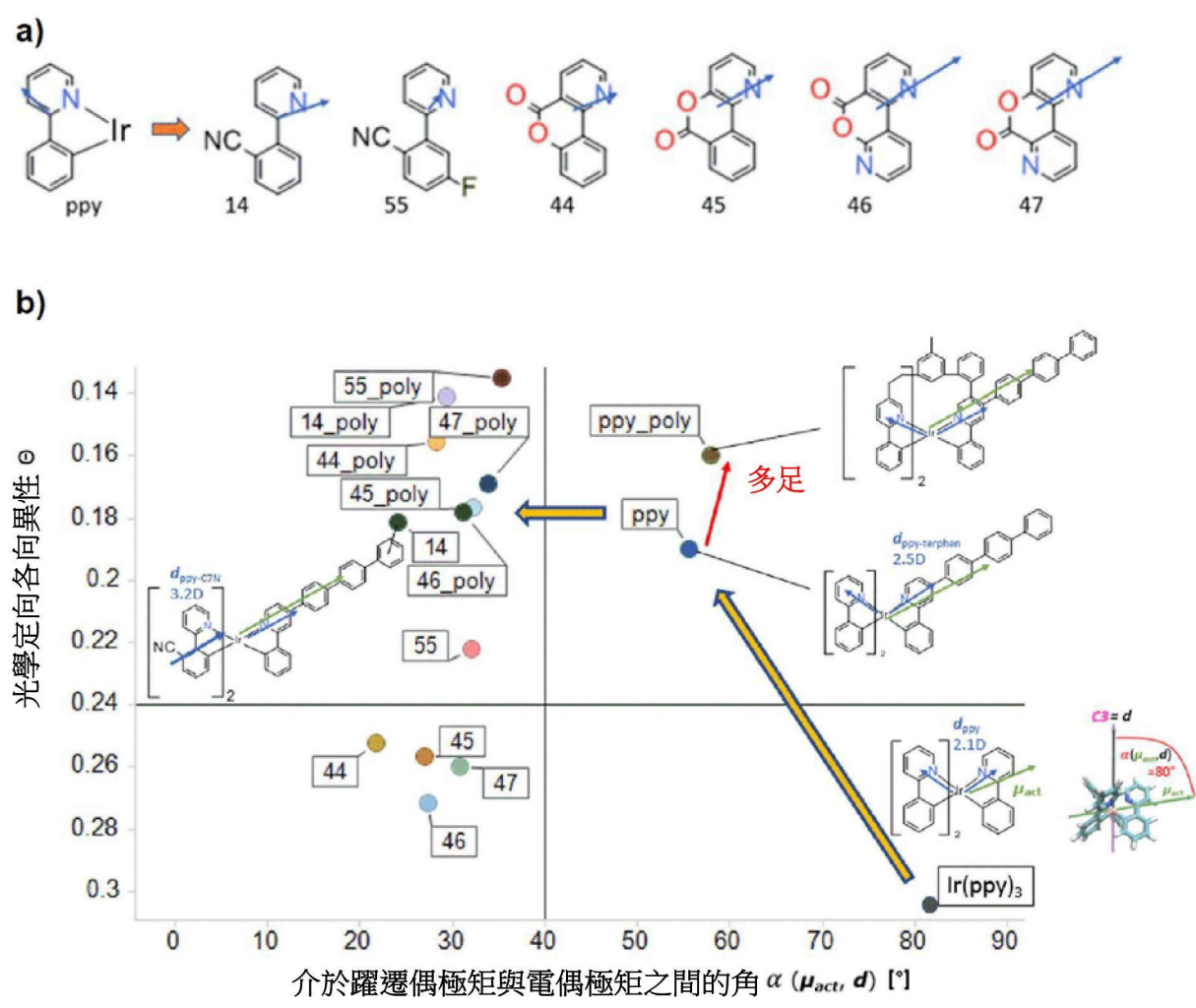
【圖 4】



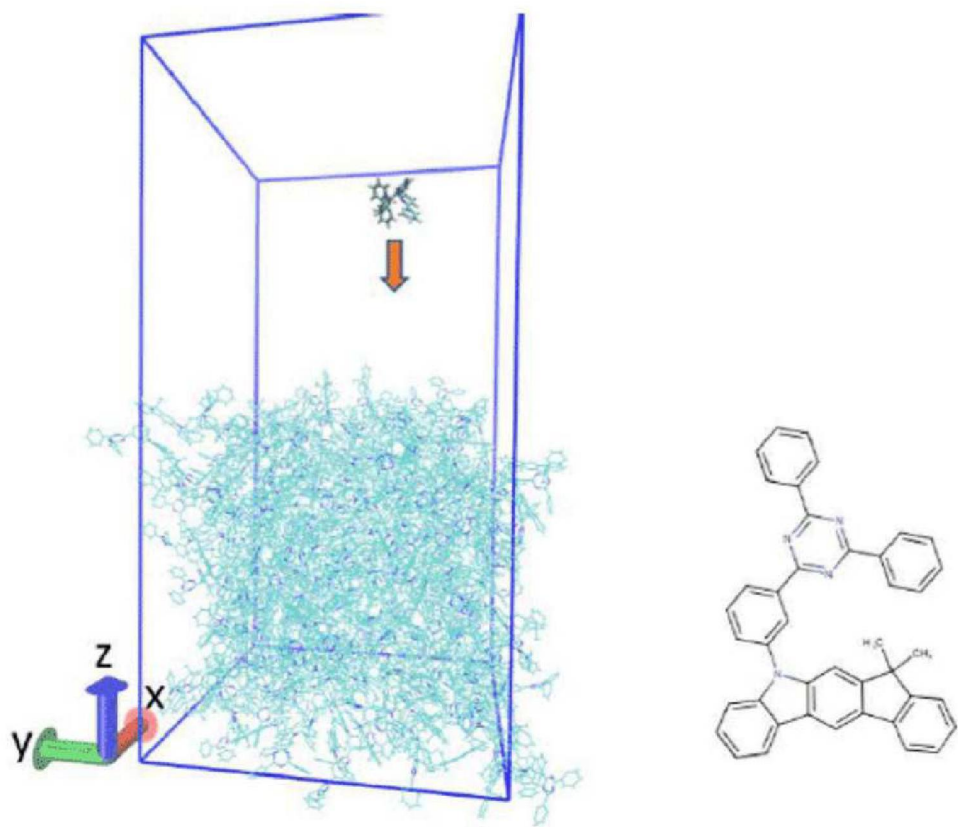
【圖 5】



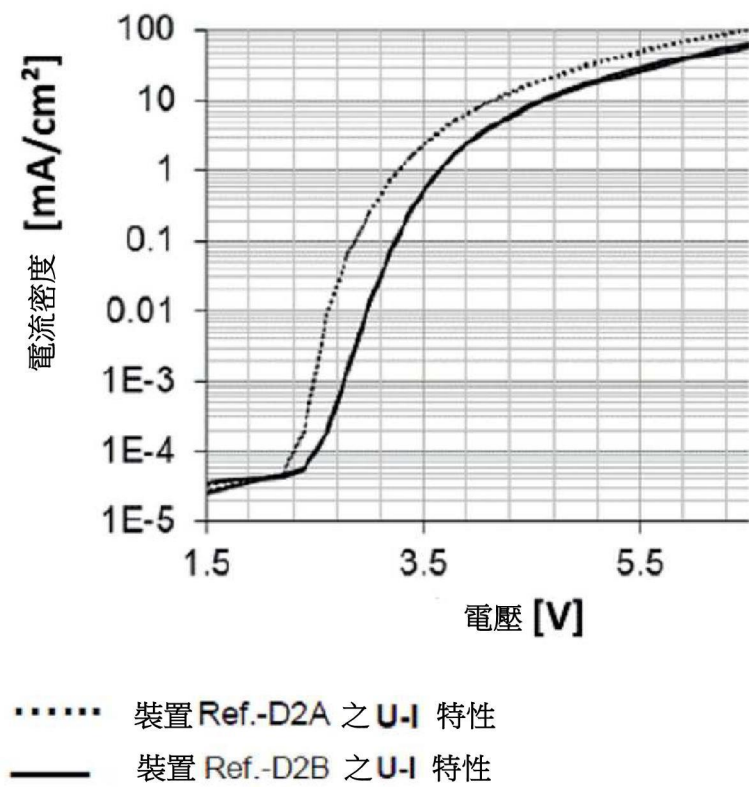
【圖 6】



【圖 7】



【圖 8】



【圖 9】