



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201817738 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 16 日

(21) 申請案號：106124380

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 20 日

(51) Int. Cl.：

C07F15/00 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

C09K11/87 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30) 優先權：2016/07/25

歐洲專利局

16180997.5

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

德國

(72) 發明人：史托希爾 菲利普 STOESSEL, PHILIPP (DE)；艾倫瑞區 克里斯汀 EHRENREICH, CHRISTIAN (DE)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 180 頁

(54) 名稱

金屬錯合物

METAL COMPLEXES

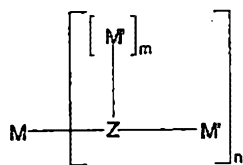
(57) 摘要

本發明係關於雙-及寡核金屬錯合物以及關於電子裝置，尤指包含此等金屬錯合物之有機電致發光裝置。

The present invention relates to bi- and oligonuclear metal complexes and to electronic devices, especially organic electroluminescent devices, comprising these metal complexes.

特徵化學式：

式 (1)



式 (1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

金屬錯合物

【英文發明名稱】

Metal complexes

【技術領域】

[0001] 本發明係關於適合用於有機電致發光裝置作為發光體的雙-及寡核金屬錯合物。

【先前技術】

[0002] 根據先前技藝，用於磷光有機電致發光裝置(OLEDs)內之三重態發光體尤指具有芳族配位基的雙-及參-鄰位-金屬化銦錯合物，其中該配位基係經由帶負電的碳原子及未荷電的氮原子或是經由帶負電的碳原子及未荷電的碳烯碳原子，鍵結至金屬。如是錯合物的例子有參(苯基吡啶基)銦(III)及其衍生物，其中該配位基係，例如，1-或3-苯基異喹啉類、2-苯基喹啉類或苯基碳烯類。

[0003] 藉由採用多足配位基，如記述於，例如，WO 2004/0810179或US 7,332,232者，可達到錯合物之安定性的改良。即使此等錯合物與具有相同配位基結構但其中的個別配位基不具有多足橋聯的錯合物相較之下，顯現出優點，但是仍然需要有進一步的改良。因此，在具有多足配

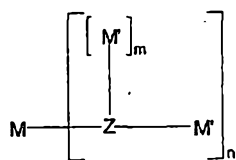
位基的錯合物情況下，也仍然希望有改良，此乃就用於有機電致發光裝置的性質而言，尤其係關於效率、電壓及/或壽命。

[0004] 本發明所陳述之問題在於提供適合用於 OLEDs 作為發光體的新穎金屬錯合物。本發明之目標特別係在於提供發光體，彼等在效率、操作電壓及/或壽命方面，呈現出改良的性質。

[0005] 吾人出乎意料地發現到，該問題可藉由雙-及寡核銻錯合物來解決，其中有二或多個金屬錯合物(彼等當中有至少一者係與六牙三足配位基所形成的銻錯合物)藉由鏈接子(linker)相互結合，彼等非常適合用於有機電致發光裝置。本發明提供了此等錯合物及包含此等錯合物的有機電致發光裝置。此等錯合物呈現出良好的效率及溶解度、以及狹窄的發光光譜。

【發明內容】

[0006] 本發明提供以下之式(1)化合物：

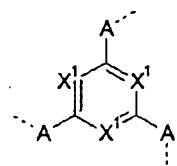


式(1)

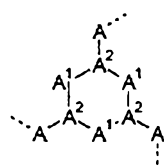
其中所使用之符號及標記如下：

M 係含有六牙三足配位基的銻錯合物，其中三個二牙子配位基配位至銻原子且該三個二牙子配位基(可相同

或互異)係經由以下式(2)或式(3)之架橋結合



式 (2)



式 (3)

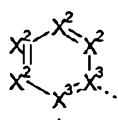
其中虛線鍵示二牙子配位基與此結構的鍵結且，此外：

X^1 在各情況下係相同或互異且示CR或N；

A^1 在各情況下係相同或互異且示 $C(R)_2$ 或O；

A^2 在各情況下係相同或互異且示CR、 $P(=O)$ 、B或SiR，先決條件為：當 $A^2=P(=O)$ 、B或SiR時，符號 A^1 示O且鍵結至此 A^2 的符號A不為 $-C(=O)-NR'$ 、或 $-C(=O)-O-$ ；

A 在各情況下係相同或互異且示 $-CR=CR-$ 、 $-C(=O)-NR'$ 、 $-C(=O)-O-$ 或以下之式(4)基團：



式 (4)

其中虛線鍵表示二牙子配位基與此結構之鍵結的位置，且*示式(4)之單元與中央環狀基團(亦即，明確包括於式(2)或式(3)之基團)鍵聯的位置；

X^2 在各情況下係相同或互異且示CR或N或者二個相鄰的 X^2 基團一起示NR、O或S，因而形成5員環，且剩餘的 X^2 在各情況下係相同或互異且示CR或N；或者當環內的 X^3

基團中有一者示N時，二個相鄰的 X^2 基團一起示CR或N，因而形成5員環；先決條件是：不多於二個相鄰 X^2 基團示N；

X^3 在各情況下係示C或是有一個 X^3 基團示N且於相同環內之其他 X^3 基團示C；先決條件是：當該環內的 X^3 基團中有一者示N時，則二個相鄰的 X^2 基團一起示CR或N；

同時，該三個二牙子配位基除了式(2)或(3)之架橋之外亦可藉由另一架橋來閉合，而形成穴狀化合物；

M' 在各情況下係相同或互異且示M或銻錯合物(其中可相同或互異之三個二牙配位基係配位至一個銻原子)、或鉑錯合物(其中可相同或互異之二個二牙配位基或一四牙配位基係配位至一個鉑原子)；

R 在各情況下係相同或互異且示H；D；F；Cl；Br；I； $N(R^1)_2$ ；CN； NO_2 ；OH；COOH； $C(=O)N(R^1)_2$ ； $Si(R^1)_3$ ； $B(OR^1)_2$ ； $C(=O)R^1$ ； $P(=O)(R^1)_2$ ； $S(=O)R^1$ ； $S(=O)_2R^1$ ； OSO_2R^1 ；具有1至20個碳原子的直鏈烷基、烷氧基或烷硫基基團或是具有2至20個碳原子之烯基或炔基基團或是具有3至20個碳原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基基團，其中該烷基、烷氧基、烷硫基、烯基或炔基基團各可經一或多個 R^1 原子團所取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^1 、O、S或 $CONR^1$ 所替代；或是(具有5至40個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團取代之芳族或雜芳族環系統、或是具有5至40個芳族環原子且可經一或多個 R^1 原子團取代之芳氧

基或雜芳氧基基團；同時，二個R原子團亦可一起形成環系統；

R' 在各情況下係相同或互異且示H；D；具有1至20個碳原子的直鏈烷基基團或具有3至20碳原子的支鏈或環狀烷基基團，其中該烷基基團在各情況下可經一或多個R¹原子團所取代且其中一或多個非相鄰的CH₂基團可被Si(R¹)₂所替代；或是具有5至40個芳族環原子且在各情況下可經一或多個R¹原子團所取代之芳族或雜芳族環系統；

R¹ 在各情況下係相同或互異且係示H；D；F；Cl；Br；I；N(R²)₂；CN；NO₂；Si(R²)₃；B(OR²)₂；C(=O)R²；P(=O)(R²)₂；S(=O)R²；S(=O)₂R²；OSO₂R²、具有1至20個碳原子之直鏈烷基、烷氧基或烷硫基基團或是具有2至20個碳原子之烯基或炔基基團或是具有3至20個碳原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基基團；其中該烷基、烷氧基、烷硫基、烯基或炔基基團各可經一或多個R²原子團所取代，其中一或多個非相鄰的CH₂基團可被Si(R²)₂、C=O、NR²、O、S或CONR²所替代；或是具有5至40個芳族環原子且在各情況下可經一或多個R²原子團所取代之芳族或雜芳族環系統；或是具有5至40個芳族環原子且可經一或多個R²原子團所取代之芳氧基或雜芳氧基基團；同時，二或多個R¹原子團可一起形成環系統；

R² 在各情況下係相同或互異且係示H；D；F；或是具有1至20個碳原子之脂族、芳族及雜芳族有機原子團，尤其是烴基原子團，其中一或多個氫原子亦可被F所替

代；

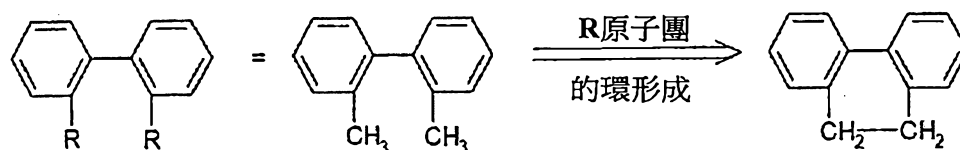
Z 在各情況下係相同或互異且示單鍵或是將二或多個錯合物M及M'互相共價結合的鏈接子；

n 示1、2、3、4、5或6；

m 在各情況下係相同或互異且示0、1、2、3或4。

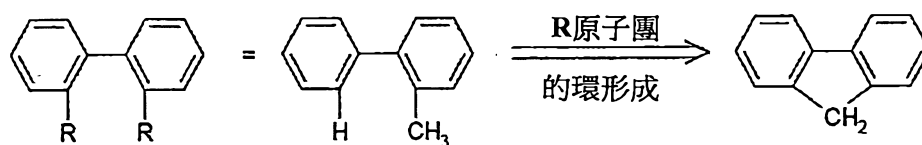
[0007] 當二個R或R¹原子團一起形成環系統時，其可為單-或多環且為脂族、雜脂族、芳族或雜芳族的。在此情況下，一起形成環系統的原子團可為相鄰的，意謂此等原子團係鍵結於同一的碳原子或鍵結於相互直接鍵結的碳原子，或是彼等可相互更加遠離。例如，R原子團亦可能鍵結至A基團，而形成帶有鍵結至X¹基團之R原子團的環。當鍵結至A基團的R原子團與鍵結至X¹基團之R原子團之間有如是的環形成時，此環宜藉由具有三個架橋原子(宜為具有三個碳原子)的基團所形成且更佳為藉由-(CR₂)₃-基團所形成。

[0008] 在本文中，二個或多個原子團可一起形成環的措詞應理解為特別係指該二個原子團藉由一化學鍵相互結合，形式脫去(formal elimination)二個氫原子。這例示於下面的流程：

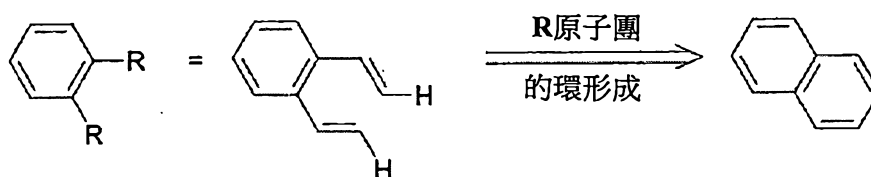


[0009] 此外，然而，前述措辭亦應理解為係指若該

二個原子團中有一者係氫，則第二個原子團係鍵結至該氫原子鍵結的位置，而形成環。這例示於下面的流程：



[0010] 芳族環系統的形成係由下文的流程所例示：



[0011] 於鍵結至互相直接鍵結之碳原子的原子團，或是於鍵結至更遠離的碳原子之原子團上可能有如是類型的環形成。此類型的環宜形成於鍵結至互相直接鍵結之碳原子或相同碳原子的原子團上。

[0012] 就本發明之情況而言，芳基基團係含有6至40個碳原子；就本發明之情況而言，雜芳基基團含有2至40個碳原子以及至少一個雜原子，先決條件為：碳原子及雜原子的總和係至少5。該雜原子宜選自N、O及/或S。在此，芳基基團或雜芳基基團係理解為意指單純的芳族環，亦即，苯；或單純的雜芳族環，例如，吡啶、嘧啶、噻吩等；或是稠合的芳基或雜芳基基團，例如，萘、蒽、菲、喹啉、異喹啉等。

[0013] 就本發明之情況而言，芳族環系統在環系統

內含有6至40個碳原子。就本發明之情況而言，雜芳族環系統在環系統中含有1至40個碳原子及至少一個雜原子，先決條件為：碳原子及雜原子的總和至少為5。該雜原子宜選自N、O及/或S。就本發明之情況而言，芳族或雜芳族環系統應理解為係指不一定僅含有芳基或雜芳基基團的系統，但是其中亦可能有二個或多個芳基或雜芳基基團被非芳族單元(較佳的是，低於10%之不為氫的原子)，例如，碳、氮或氧原子或羰基基團所插入。例如，諸如9,9'-螺二萸、9,9-二芳基萸、三芳基胺、二芳基醚、二苯乙烯等因此亦被視為就本發明之情況而言的芳族環系統，以及還有其中有二或多個芳基基團被，例如，線性或環狀烷基基團或被矽基基團插入的系統。此外，其中有二或多個芳基或雜芳基基團直接互相鍵結的系統，例如，聯苯、聯三苯、四聯苯或聯吡啶，應同樣地被視為芳族或雜芳族環系統。

[0014] 就本發明之情況而言，環狀烷基、烷氧基或烷硫基基團係被理解為意指單環、雙環或多環的基團。

[0015] 就本發明之情況而言，C₁-至C₂₀-烷基基團(其中，個別的氫原子或CH₂基團亦可被前述基團所替代)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、第二丁基、第三丁基、環丁基、2-甲基丁基、正戊基、第二戊基、第三戊基、2-戊基、新戊基、環戊基、正己基、第二己基、第三己基、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

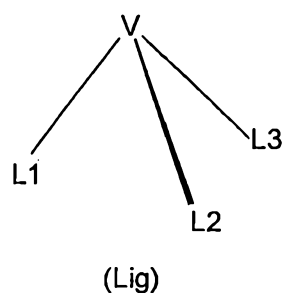
基、正辛基、2-乙基己基、環辛基、1-雙環[2.2.2.]辛基、2-雙環[2.2.2]辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、金剛烷基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1-二甲基-正己-1-基、1,1-二甲基-正庚-1-基、1,1-二甲基-正辛-1-基、1,1-二甲基-正癸-1-基、1,1-二甲基-正十二-1-基、1,1-二甲基-正十四-1-基、1,1-二甲基-正十六-1-基、1,1-二甲基-正十八-1-基、1,1-二乙基-正己-1-基、1,1-二乙基-正庚-1-基、1,1-二乙基-正辛-1-基、1,1-二乙基-正癸-1-基、1,1-二乙基-正十二-1-基、1,1-二乙基-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-基原子團。烯基基團應理解為意指，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。炔基基團應理解為意指，例如，乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。C₁-至C₂₀-烷氧基基團應理解為意指，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、第二丁氧基、第三丁氧基或2-甲基丁氧基。

[0016] 具有5-40個芳族環原子且在各情況下亦可經前述之原子團所取代且可經由任何所期望的位置結合至芳族或雜芳族環系統之芳族或雜芳族環系統應理解為意指，例如，衍生自下列的基團：苯、萘、蒽、苯並蒽、菲、苯

並菲、芘、稠二苯(Chrysene)、芴、1,2-苯並芴(fluoranthene)、苯並芴(benzofluoranthene)、稠四苯、稠五苯、苯並芘、聯苯、聯伸二苯(biphenylene)、聯三苯、亞三苯(terphenylene)、萸、螺雙萸、二氫菲、二氫芘、四氫芘、順式-或反式-茛並萸、順式-或反式-單苯並茛並萸、順式-或反式-二苯並茛並萸、參茛並苯、異三茛並苯、螺參茛並苯、螺異三茛並苯、呋喃、苯並呋喃、異苯並呋喃、二苯並呋喃、噻吩、苯並噻吩、異苯並噻吩、二苯並噻吩、吡咯、吲哚、異吲哚、咔唑、吲哚並咔唑、茛並咔唑、吡啶、喹啉、異喹啉、吖啶、蔡啶、苯並-5,6-喹啉、苯並-6,7-喹啉、苯並-7,8-喹啉、苯並噻吡、苯並嘔吡、吡唑、吲唑、咪唑、苯並咪唑、蔡並咪唑、菲並咪唑、吡啶並咪唑、吡吡並咪唑、喹啉並咪唑、嘔唑、苯並嘔唑、蔡並嘔唑、蔥並嘔唑、菲並嘔唑、異嘔唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯並噻唑、嗒吡、苯並嗒吡、嘧啶、苯並嘧啶、喹嘔啉、1,5-二氮雜蔥、2,7-二氮雜芘、2,3-二氮雜芘、1,6-二氮雜芘、1,8-二氮雜芘、4,5-二氮雜芘、4,5,9,10-四氮雜芘、吡吡、啡吡、苯並嘔吡、苯並噻吡、熒紅環(fluorubin)、吡啶、氮雜吡唑、苯並吡啉、啡啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯並三唑、1,2,3-嘔二唑、1,2,4-嘔二唑、1,2,5-嘔二唑、1,3,4-氧雜二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三吡、1,2,4-三吡、1,2,3-三吡、四唑、1,2,4,5-四吡、1,2,3,4-四吡、1,2,3,5-四吡、嘌呤、喋啶、吲哚及苯並噻二唑。

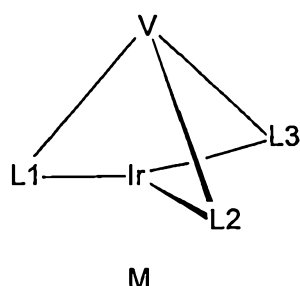
[0017] 鏈接子Z可在式(2)或(3)之基團或在子配位基之一上結合至金屬錯合物M。

[0018] 根據本發明，金屬錯合物M之配位基係具有三個二牙子配位基的六牙三足配位基。該六牙三足配位基的結構係示於下式(Lig)的示意圖形式：



其中V示式(2)或(3)的架橋且L1、L2及L3在各情況下係相同或互異的且各示二牙子配位基。「二牙」意指錯合物M內的特定子配位基係經由二個配位部位配位或鍵結至銹。「三足」意指配位基(Lig)有三個鍵結至架橋V或式(2)或(3)之架橋的子配位基。由於配位基有三個二牙子配位基，所以總體結果為六牙配位基，亦即，經由六個配位部位配位或鍵結至銹的配位基。就本申請案之情況而言，「二牙子配位基」詞句意指該單元將會是二牙配位基，如果式(2)或(3)之架橋及鏈接子Z未出現的話。然而，由於自該二牙配位基將氫原子形式抽出以及連結至式(2)或(3)之架橋及可能連結至Z，其不再是分離的配位基，而是因而所出現且連結至Z之六牙配位基的一部分，且因此而使用「子配位基」一詞。

[0019] 與此式(Lig)之配位基所形成的銥錯合物M因而可以下式示意表示：



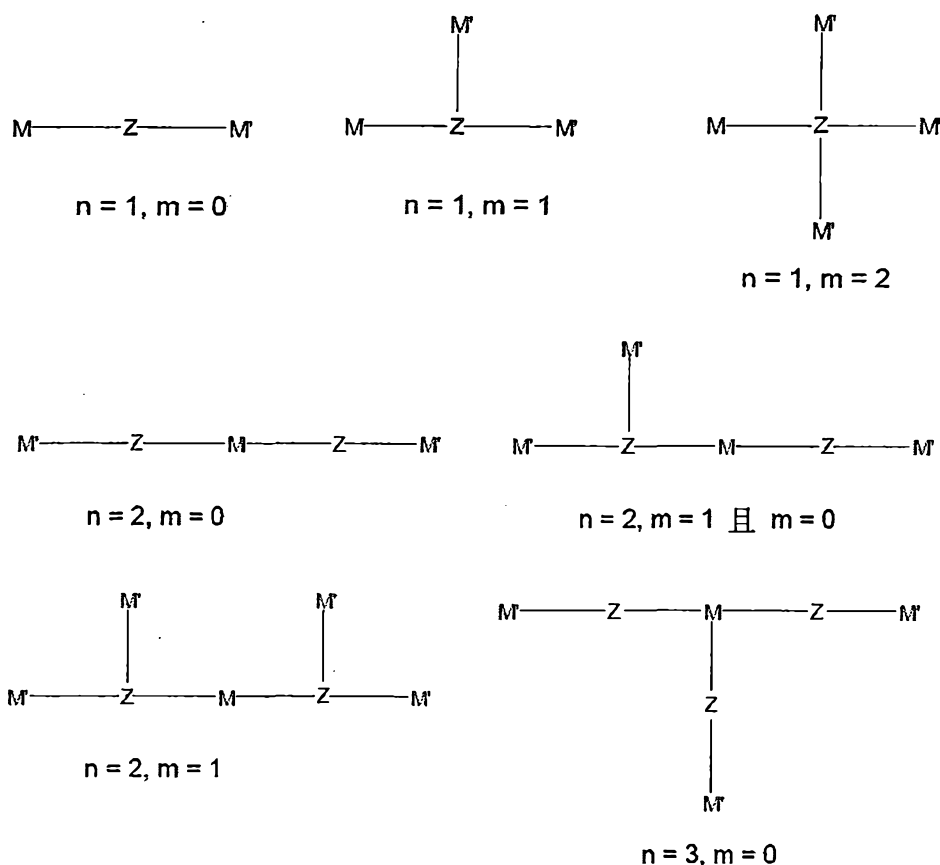
其中V示式(2)或(3)之架橋且L1、L2及L3在各情況下係相同或互異且各示二牙子配位基。鏈接子Z可鍵結至式(2)或(3)之架橋或子配位基L1、L2或L3中之一或多者。

[0020] 配位基至銥的鍵可為配位鍵或共價鍵，或是該鍵的共價分率(covalent fraction)可隨著配位基而變化。當提到配位基或子配位基係配位或鍵結至銥時，就本申請案的情況而言，此係指配位基或子配位基至銥之任何類型的鍵，不論鍵的共價分率如何。

[0021] 較佳的是，本發明之化合物的特徵在於彼等係未荷電的，亦即，電中性的。在此較佳的是當M、M'及鏈接子Z係未荷電的。這可以簡單的方式，藉由挑選三個二牙子配位基的電荷，使得彼等可補償所錯合之銥原子的電荷，而達成。較佳的是，該三個二牙子配位基各具有單一負電荷，而使得該三個子配位基得以補償Ir(III)的電荷。

[0022] 根據標記n及m的選擇，可形成各種雙-及寡核

化合物，如下文以示意圖所詳述之 n 及 m 的某些組合：



其中所使用的符號具有前文所給定的定義。依完全類似的方式，由指數 n 及 m 的其他組合可能形成其他的寡核錯合物。

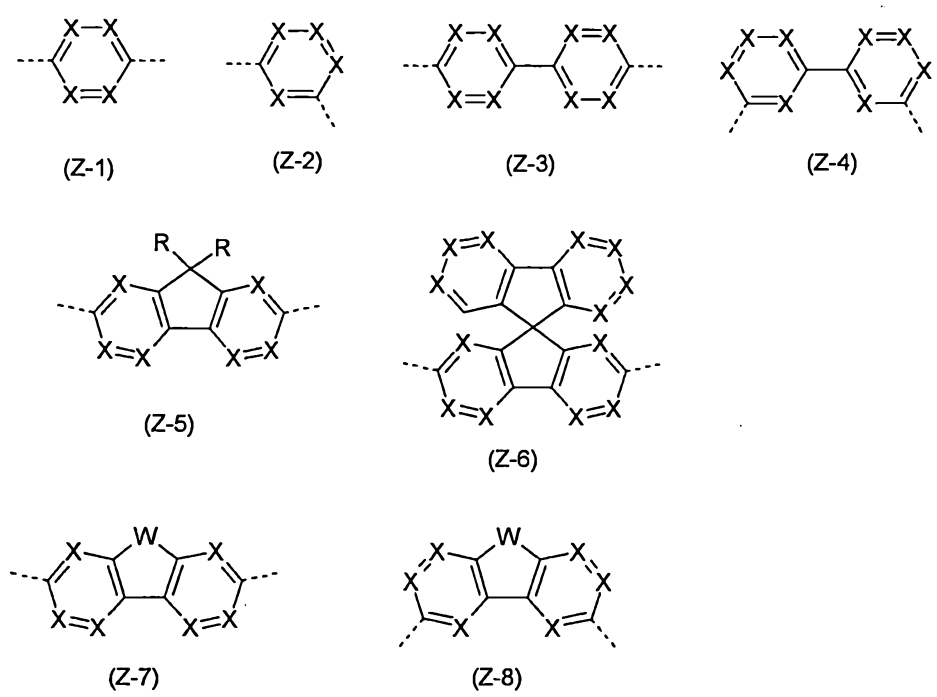
[0023] 於本發明之一較佳實施態樣中， $n=1$ 或 2 且 $m=0$ 或 1 。於一特別較佳的實施態樣中， $n=1$ 且 $m=0$ 。

[0024] Z 之較佳實施態樣敘述於下文。如前文所述地， Z 係單鍵或鏈接子。當 $m=0$ 時， Z 係單鍵或二價基團。當 $m=1$ 時， Z 係三價基團。當 $m=2$ 時， Z 係四價基團。

[0025] 較佳的是， Z 係選自由下列組成的群組：單

鍵；具有1至20個碳原子且可經一或多個 R^1 原子團所取代的伸烷基基團，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^1 、 O 、 S 或 $CONR^1$ 所替代；芳族或雜芳族環系統，其具有5至20個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代；-Ar-伸烷基基團、-伸烷基-Ar-伸烷基-基團、或-Ar-[伸烷基-Ar]_p-基團($p=1$ 、2或3)。在此，Ar於各情況下係相同或互異且在各狀況下示具有5至30個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，宜具有6至24個芳族環原子，更佳為具有6至30個芳族環原子，其可經一或多個 R^1 原子團所取代，且在此，伸烷基係具有1至20個碳原子的伸烷基基團，宜具有1至10個碳原子，更佳為具有1至4個碳原子，其可經一或多個 R^1 原子團所取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^1 、 O 、 S 或 $CONR^1$ 所替代。在此，伸烷基團可為直鏈的，或者具有三或多個碳原子之伸烷基基團亦可為支鏈或環狀的。此外，Z亦可為寡聚物或聚合物。

[0026] 於本發明之較佳實施態樣中，Z在各情況下係相同或互異的且係選自由下列組成的群組：單鍵或具有6至24個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代的芳族或雜芳族環系統。較佳之芳族及雜芳族環系統係下列式(Z-1)至(Z-8)的基團：



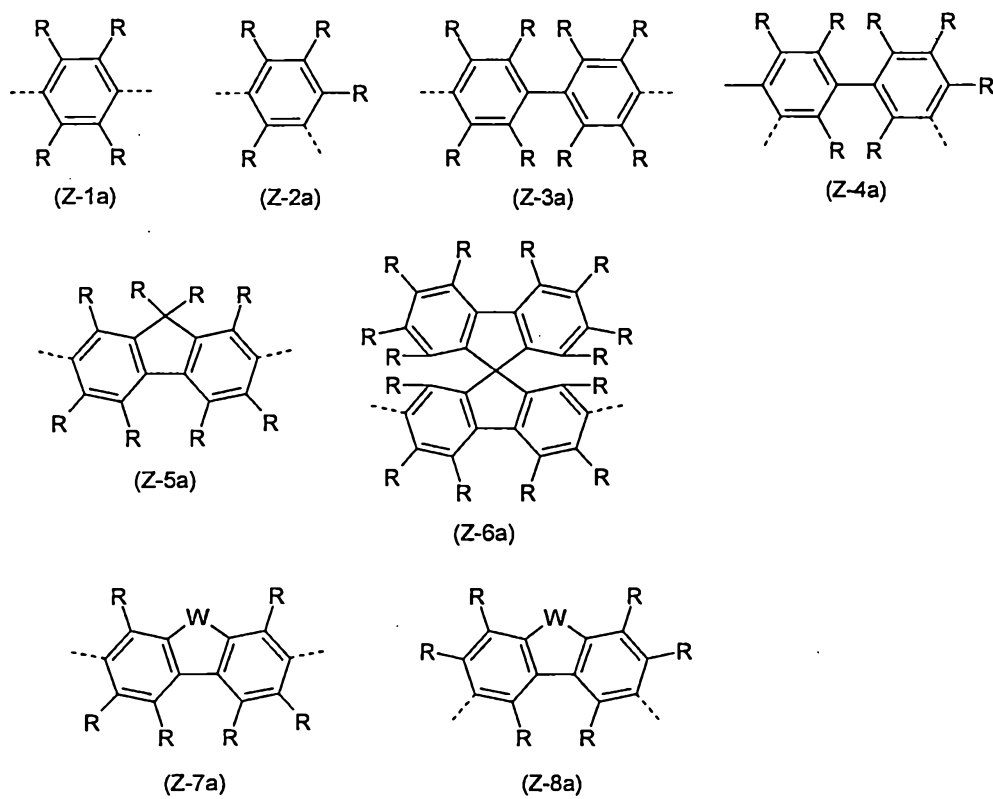
其中虛線鍵示此基團的鍵聯，R具有前文所給定的定義且，此外：

X 在各情況下係相同或互異且示CR或N；

W 在各情況下係相同或互異且示NR、O或S。

[0027] 當Z示-Ar-伸烷基-基團、-伸烷基-Ar-伸烷基-基團或-Ar-[伸烷基-Ar]_p-基團時，於此等基團內的Ar在各情況下亦是相同或互異的且宜選自前文所描述的式(Z-1)至(Z-8)。

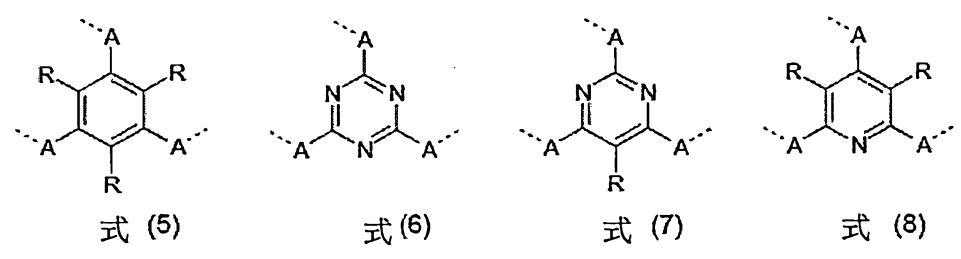
[0028] 較佳的是，式(Z-1)至(Z-8)當中的每一者內不多於二個符號X以及更佳地，每一Z基團中不多於一個符號X示N，且其他的符號X示CR。更佳的是，所有的符號X皆示CR。因此，特別較佳的是下列式(Z-1a)至(Z-8a)的Z基團：

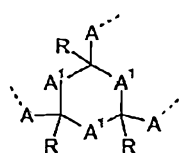


其中所使用之符號具有前文所給定的定義。

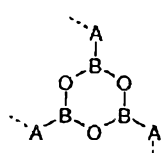
[0029] 銻錯合物M之較佳實施態樣記述於下文。首先，對結合至該三個二牙子配位基之式(2)或(3)之架橋的較佳實施態樣進行陳述。

[0030] 式(2)之基團的適當實施態樣係下列式(5)至(8)的結構，且式(3)之基團的適當實施態樣係下列式(9)至(13)之結構：

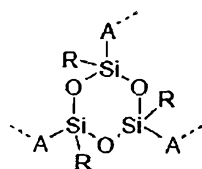




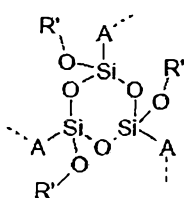
式 (9)



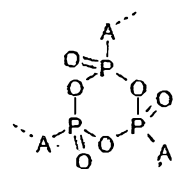
式 (10)



式 (11)



式 (12)



式 (13)

其中符號具有前文所給定的定義。

[0031] 式(5)至(13)內的較佳R原子團如下：

R 在各情況下係相同或互異且示H、D、F、CN、具有1至10個碳原子的直鏈烷基或烷氧基基團或是具有2至10個碳原子之烯基基團或是具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基基團(彼等各可經一或多個 R^1 原子團所取代)、或是芳族或雜芳族環系統(具有5至24個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代)；

R^1 在各情況下係相同或互異且示H、D、F、CN、具有1至10個碳原子之直鏈烷基或烷氧基基團或是具有2至10個碳原子之烯基基團或是具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基基團(彼等各可經一或多個 R^2 原子團所取代)、或是芳族或雜芳族環系統(具有5至24個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代)；同時，二或多個相鄰的 R^1 原子團可一起形成環系統；

R^2 在各情況下係相同或互異且示H、D、F或是具有

1至20個碳原子之脂族、芳族及/或雜芳族有機原子團，其中一或多個氫原子亦可被F所替代。

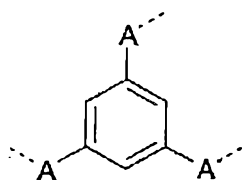
[0032] 式(5)至(13)內的特別較佳R原子團如下：

R 在各情況下係相同或互異且示H、D、F、CN、具有1至4個碳原子的直鏈烷基基團或是具有3至6個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(彼等各可經一或多個 R^1 原子團所取代)、或是芳族或雜芳族環系統(具有6至12個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代)；

R^1 在各情況下係相同或互異且示H、D、F、CN、具有1至4個碳原子之直鏈烷基基團或是具有3至6個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(彼等各可經一或多個 R^2 原子團所取代)、或是芳族或雜芳族環系統(具有6至12個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代)；同時，二或多個相鄰的 R^1 原子團可一起形成環系統；

R^2 各情況下係相同或互異且示H、D、F或具有1至12個碳原子的脂族或芳族烴原子團。

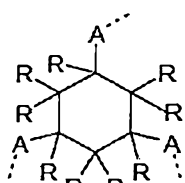
[0033] 於本發明之一較佳實施態樣中，式(2)之基團內的所有 X^1 基團皆示CR，且因而式(2)之中央三價環係苯。更佳的是，所有的 X^1 基團皆示CH。於本發明之另一較佳實施態樣中，所有的 X^1 基團皆示氮原子，且因而式(2)之中央三價環係三吡。因此，式(2)之較佳實施態樣係前文所描述之式(5)及(6)的結構。更佳的是，式(5)之結構係下列式(5')之結構：



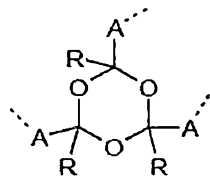
式 (5')

其中符號具有前文所給定的定義。

[0034] 於本發明之另一較佳實施態樣中，式(3)基團內之所有 A^2 基團皆示 CR 。更佳的是，所有的 A^2 基團皆示 CH 。因此，式(3)之較佳實施態樣係前文所描述的式(9)結構。更佳的是，式(9)之結構係下列式(9')或(9'')的結構：



式 (9')

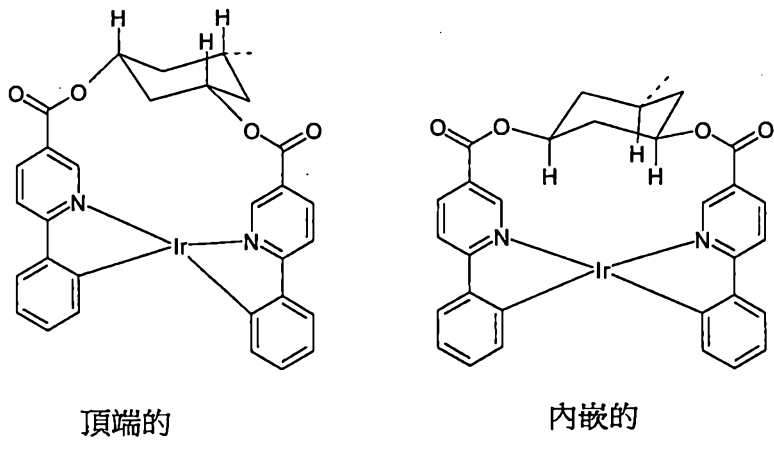


式 (9'')

其中符號具有前文所給定的定義且 R 宜示 H 。在此，特別較佳的是式(9')的基團。

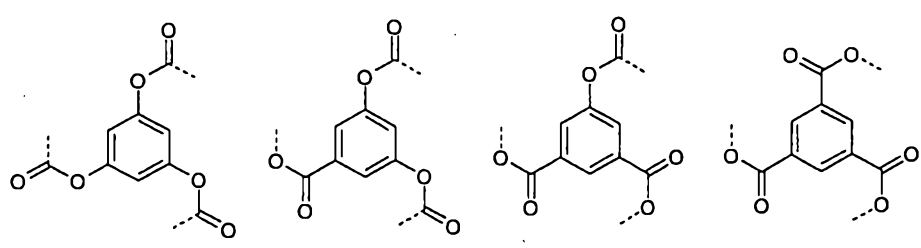
[0035] 當 A^2 示 CR ，尤其係當所有 A^2 皆示 CR 時，此外，非常特別地，當有 0、1、2 或 3 個 (尤指 3 個) A^1 示 CR_2 時，取決於組態， A^2 上的 R 原子團可採取不同的位置。在此，較佳的是小的 R 原子團，諸如， H 或 D 。彼等宜都導向遠離金屬 (頂端的) 或皆向內指向金屬 (內嵌的 (endohedral))。這在下文藉由與酯架橋的錯合物例子加以例示。這對於鄰位-伸芳基、鄰位-伸雜芳基、1,2-烯烴、亞胺及醯胺架橋而言係同樣如此的，不論架橋係如何導向的，亦即，不論酯/醯胺架橋的羰基基團或亞胺架橋的氮

原子係鍵結至環己烷環或是二牙子配位基的芳族系統。



[0036] 為了清楚起見，未顯示出第三個子配位基，但僅以虛線鍵標示。因此，較佳的是可採取二個組態中之至少一者的錯合物。彼等乃其中所有三個A基團皆赤道地排列於中央環上的錯合物。

[0037] 接下來的是出現於式(2)及(3)以及(5)至(13)之結構內的較佳A基團的敘述。在各情況下，A基團可相同或互異且可為烯基基團、醯胺基基團、酯基團或式(4)之鄰位鍵結的伸芳基或伸雜芳基基團。當A示烯基基團時，其係順式-鍵結的烯基基團。在不對稱A基團的情況下，任何位向之基團皆係可能的。這在下文中藉由A=-C(=O)-O-的例子示意表示。這產生了下面可能的A位向，彼等皆涵蓋於本發明內：



[0038] 於本發明之一較佳實施態樣中，A在各情況下係相同或互異的(宜為相同的)且係選自由 -C(=O)-O-、-C(=O)-NR'-及式(4)之基團組成的群組。另外較佳的是，二個A基團係相同的且亦具有相同的取代，且第三個A基團與前二個A基團不同，或是所有三個A基團皆相同且亦具有相同的取代。式(2)及(3)中之三個A基團的較佳組合及較佳實施態樣為：

A	A	A
式(4)	式(4)	式(4)
-C(=O)-O-	-C(=O)-O-	-C(=O)-O-
-C(=O)-O-	-C(=O)-O-	式(4)
-C(=O)-O-	式(4)	式(4)
-C(=O)-NR'-	-C(=O)-NR'-	-C(=O)-NR'-
-C(=O)-NR'-	-C(=O)-NR'-	式(4)
-C(=O)-NR'-	式(4)	式(4)

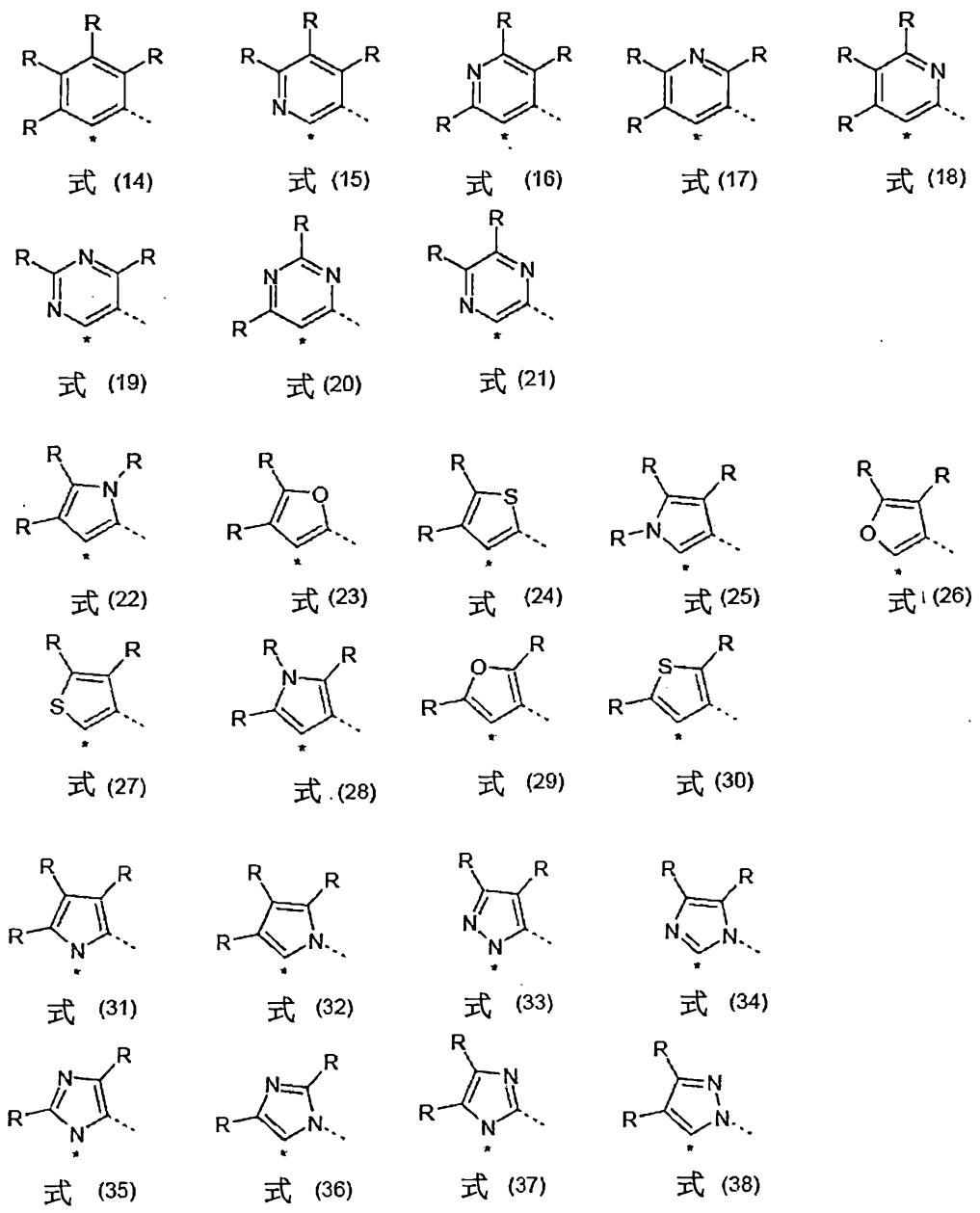
[0039] 特別較佳的是當所有的三個A基團皆係式(4)之基團。

[0040] 當A示 -C(=O)-NR'-時，R'宜在各情況下係相同或互異的且示具有1至10個碳原子的直鏈烷基基團或具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基基團或是芳族或雜芳

族環系統(具有6至24個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代)。更佳的是， R' 在各情況下係相同或互異的且示具有1至5個碳原子的直鏈烷基基團或具有3至6個碳原子的支鏈或環狀烷基基團或是芳族或雜芳族環系統(具有6至12個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代，但宜為未經取代的)。

[0041] 式(4)基團之較佳實施態樣敘述於下文。式(4)之基團可代表雜芳族5員環或是芳族或雜芳族6員環。於本發明之一較佳實施態樣中，式(4)基團在芳族或雜芳族單位內含有不超過二個的雜原子。更佳為不超過一個的雜原子。這並不意謂鍵結至此基團的任何取代基亦不能含有雜原子。此外，此定義並不意指藉由取代基所形成的環無法產生稠合的芳族或雜芳族結構，例如，萘、苯並咪唑等等。

[0042] 當式(4)內之二個 X^3 基團皆為碳原子時，式(4)基團之較佳實施態樣係下列式(14)至(30)的結構，且當一個 X^3 基團係碳原子，而在相同環內的另一 X^3 基團係氮原子時，式(4)基團之較佳實施態樣係下列式(31)至(38)的結構：

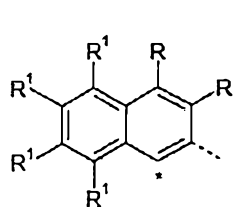


其中符號具有前文所給定的定義。

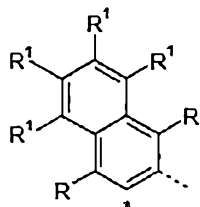
[0043] 特別較佳的是前文所描述之式(14)至(18)的六員芳族環及雜芳族環。非常特別較佳的是鄰位-伸苯基，亦即前述式(14)的基團，其中尤其較佳的是所有R皆=H。

[0044] 同時，相鄰的R取代基亦可能一起形成環系

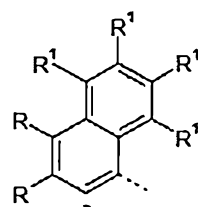
統，如此就可能形成稠合的結構，包括稠合的芳基及雜芳基基團，例如，萘、喹啉、苯並咪唑、呋喃、二苯並呋喃或二苯並噻吩。如是的環形成示意地顯示於下文的前述式(14)基團內，可導致產生，例如，下列式(14a)至(14j)的基團：



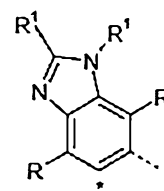
式 (14a)



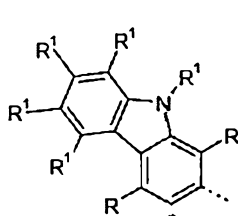
式 (14b)



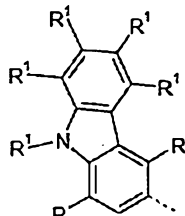
式 (14c)



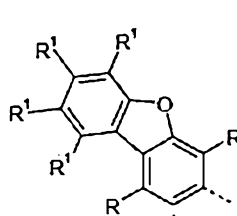
式 (14d)



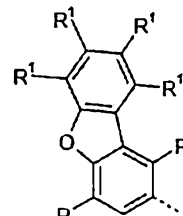
式 (14e)



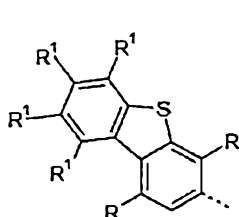
式 (14f)



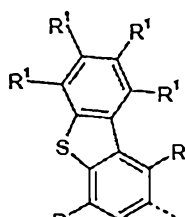
式 (14g)



式 (14h)



式 (14i)



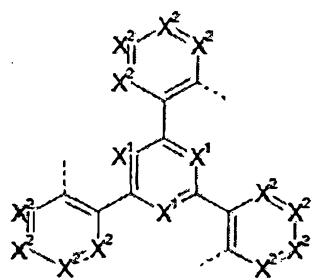
式 (14j)

其中符號具有前文所給定的定義。

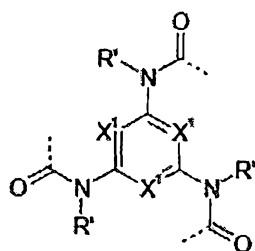
[0045] 一般而言，稠合的基團可稠合至式(4)單元的任何位置，如式(14a)至(14c)內的稠合苯基基團所顯示的。稠合至式(14d)至(14j)內之式(4)單元的基團因此亦可稠合至式(4)之單元的其他位置。

[0046] 式(2)之基團更佳地可由下列式(2a)至(2m)所表示，且式(3)之基團更佳地可由下列式(3a)至(3m)所表

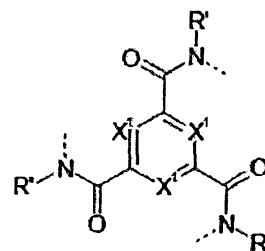
示：



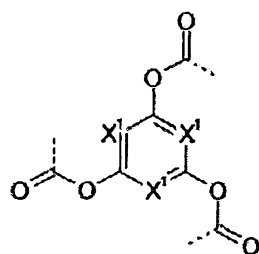
式 (2a)



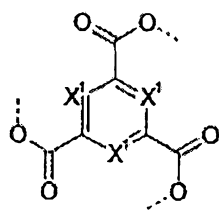
式 (2b)



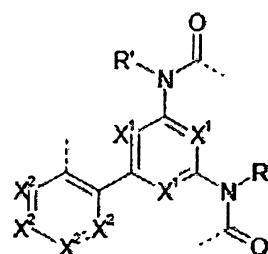
式 (2c)



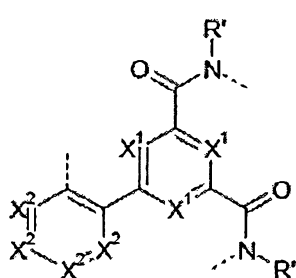
式 (2d)



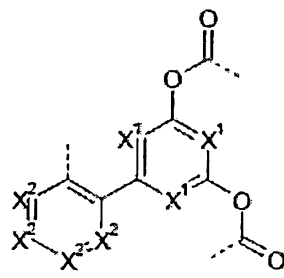
式 (2e)



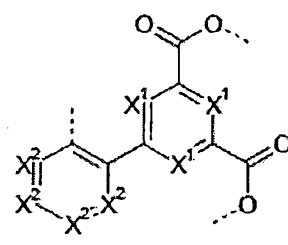
式 (2f)



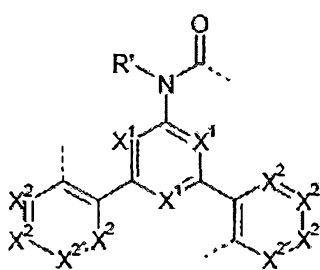
式 (2g)



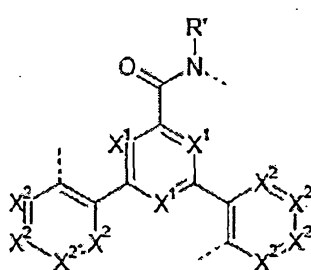
式 (2h)



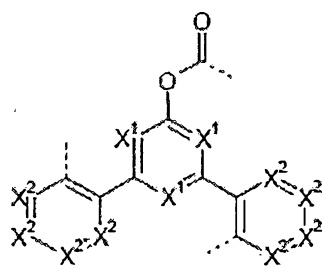
式 (2i)



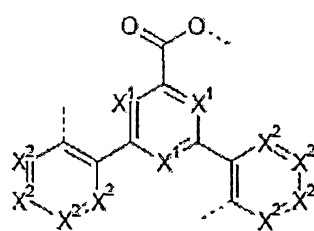
式 (2j)



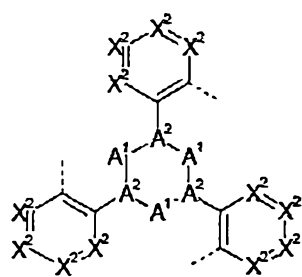
式 (2k)



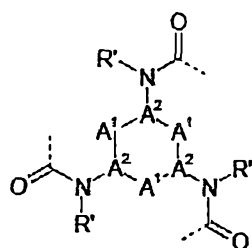
式 (2l)



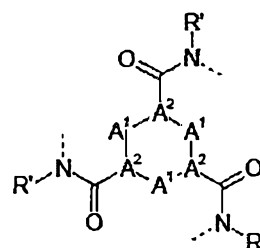
式 (2m)



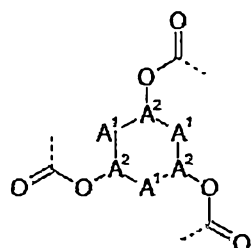
式 (3a)



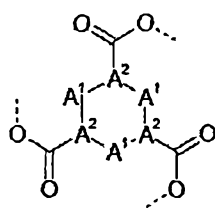
式 (3b)



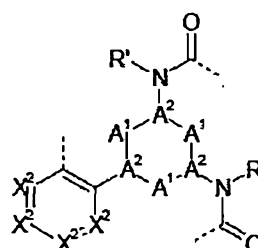
式 (3c)



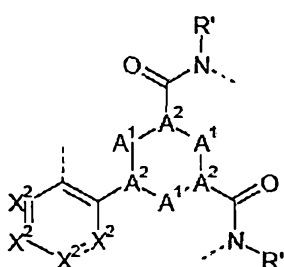
式 (3d)



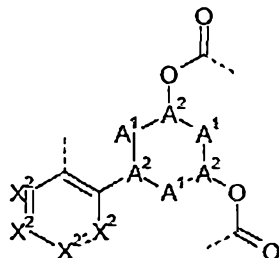
式 (3e)



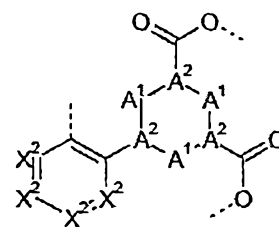
式 (3f)



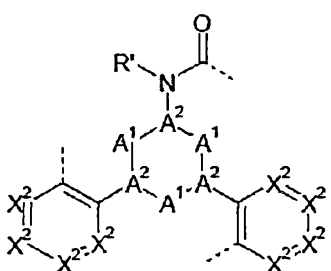
式 (3g)



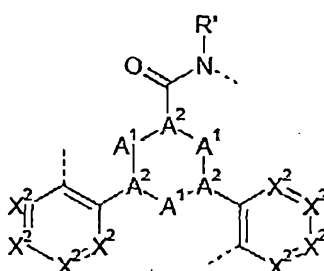
式 (3h)



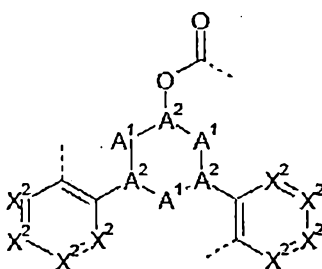
式 (3i)



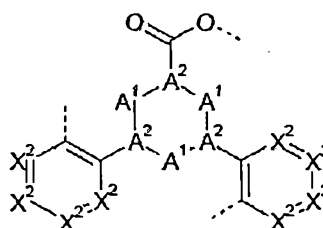
式 (3j)



式 (3k)



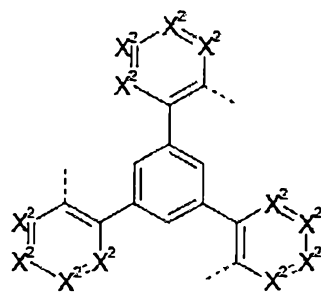
式 (3l)



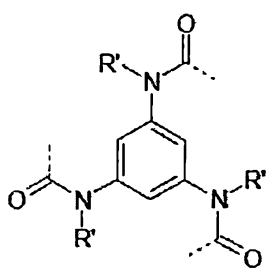
式 (3m)

其中符號具有前文所給定的定義。較佳的是， X^2 在各情況下係相同或互異且示CR。

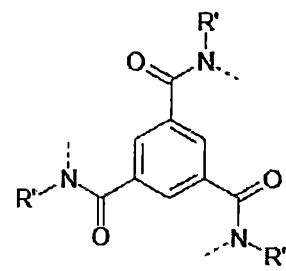
[0047] 於本發明之一較佳實施態樣中，式(2a)至(2m)之基團係選自式(5a')至(5m')的基團，且式(3a)至(3m)的基團係選自式(9a')至(9m')：



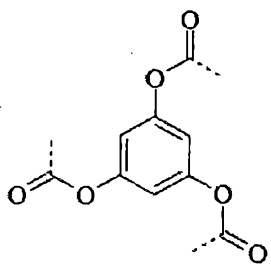
式 (5a')



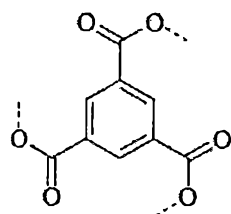
式 (5b')



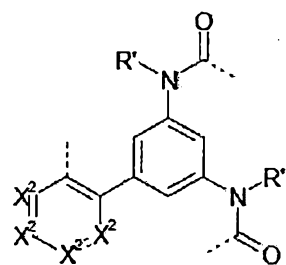
式 (5c')



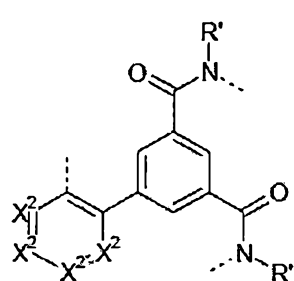
式 (5d')



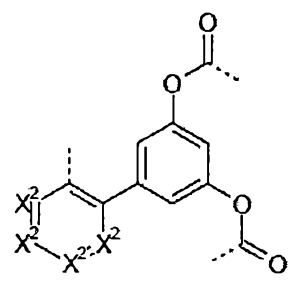
式 (5e')



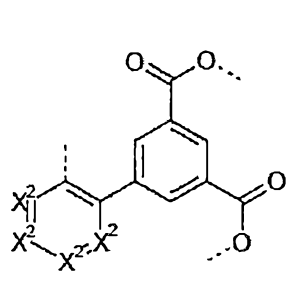
式 (5f')



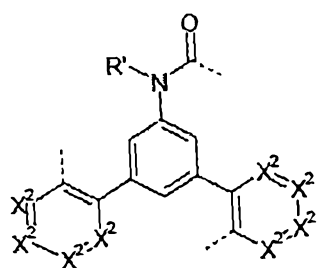
式 (5g')



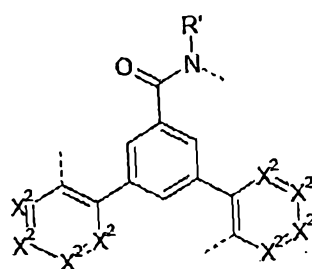
式 (5h')



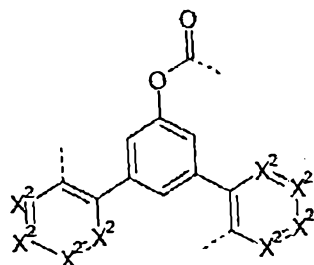
式 (5i')



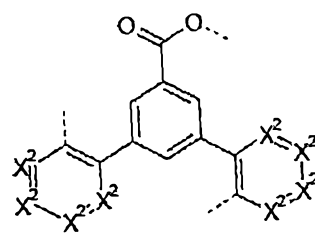
式 (5j')



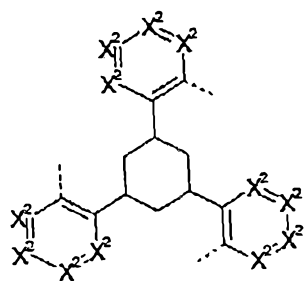
式 (5k')



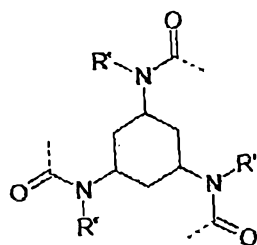
式 (5l')



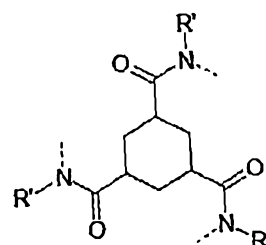
式 (5m')



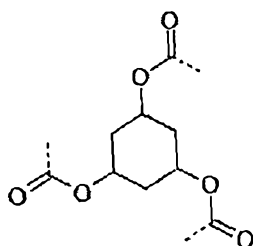
式 (9a')



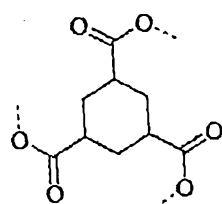
式 (9b')



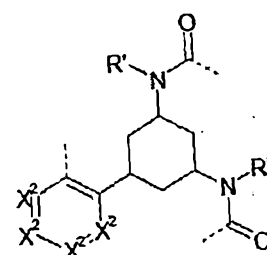
式 (9c')



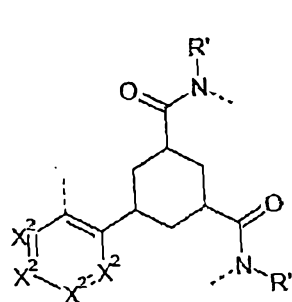
式 (9d')



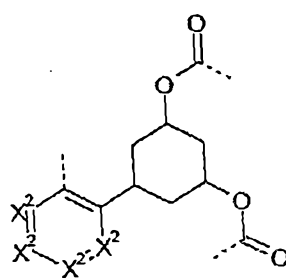
式 (9e')



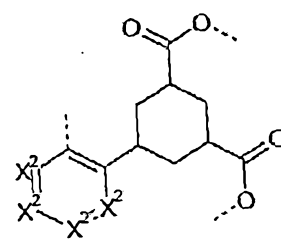
式 (9f')



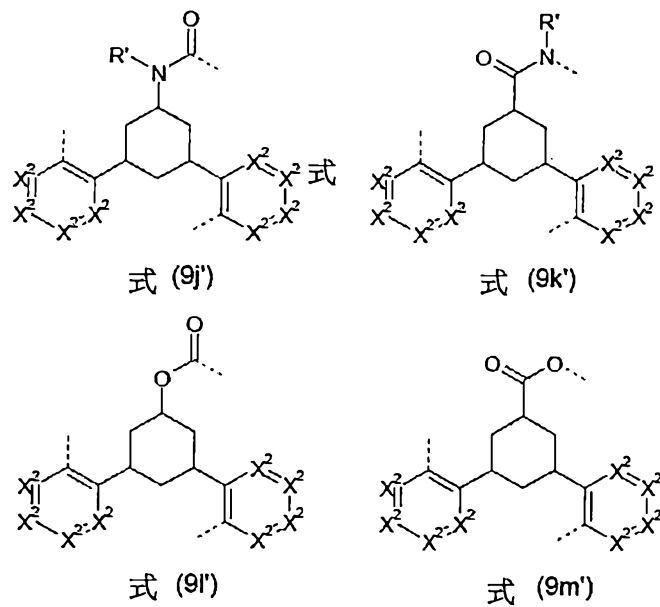
式 (9g')



式 (9h')

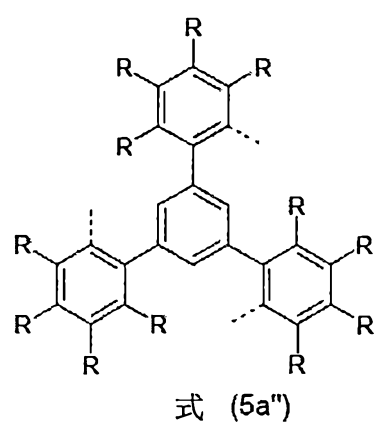


式 (9i')



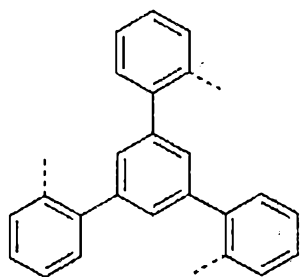
其中符號具有前文所給定的定義。較佳的是， X^2 在各情況下係相同或互異且示CR，尤指CH。

[0048] 式(2)基團之特別較佳實施態樣係下列式(5a'')的基團：



其中符號具有前文所給定的定義。

[0049] 更佳的是，前述通式內的R基團係相同或互異且示H、D或具有1至4個碳原子的烷基基團。最佳的是， $R=H$ 。因此，非常特別較佳者係下列式(5a''')的結構：



式 (5a''')

其中符號具有前文所給定的定義。

[0050] 接下來的是加入M鍵聯至式(2)或(3)之架橋的二牙子配位基或前述較佳實施態樣之敘述。

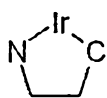
[0051] 於本發明之一較佳實施態樣中，各個二牙子配位基係單陰離子性的。

[0052] 三個二牙子配位基可相同或互異。當二牙子配位基係相同時，彼等宜亦具有相同的取代。當所選擇之所有的三個二牙子配位基係皆相同時，這會導致產生 C_3 -不對稱銻錯合物(當式(2)或(3)之單元亦具有 C_3 對稱性)，就配位基的合成而言，此乃有利的。然而，亦可選擇三個不同的二牙子配位基，或是選擇二個相等的子配位基以及一個不同的第三個子配位基，以致產生 C_1 -對稱金屬錯合物，因為這會讓配位基之變型的可能性較大，因而錯合物之所企求的性質(例如，HOMO及LUMO位置或發光顏色(emission colour))，可比較容易變動。再者，在未連結長的脂族或芳族之賦與溶解度的基團情況下，錯合物的溶解度因此亦可獲得改良。在本發明之較佳實施態樣中，三個二牙子配位基係選擇為相同的或是二牙配位基中的二者選

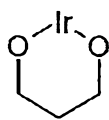
擇為相同而第三個二牙配位基與前二個二牙子配位基不同。

[0053] 於本發明之另一較佳實施態樣中，二牙子配位基的配位原子在各個情況下係相同或互異的且係選自：C、N、P、O、S及/或B，較佳的是C、N及/或O且最佳的是C及/或N。二牙子配位基宜具有一個碳原子以及一個氮原子或二個碳原子或二個氮原子或二個氧原子或一個氧原子及一個氮原子作為配位原子。在此情況下，各個該三個子配位基的配位原子可為相同的，或是彼等可為互異的。較佳的是，至少有一個二牙子配位基具有一個碳原子及一個氮原子或二個碳原子作為配位原子，尤指一個碳原子及一個氮原子。更佳的是，二牙子配位基當中至少有二個且最佳的是，所有的三個二牙子配位基具有一個碳原子及一個氮原子或是二個碳原子作為配位原子，尤指一個碳原子以及一個氮原子。因此，特別較佳的是其中所有的三個二牙子配位基皆為鄰位-金屬化的，亦即，與銥形成金屬環錯合物(其中至少有一個銥-碳鍵存在)。

[0054] 還更佳的是，當金屬環錯合物(其係由銥及二牙子配位基所形成)係5員環時，特別更佳的是當配位原子係C及N、N及N、或N及O時。當配位原子係O時，亦為較佳的是6員金屬環。這以圖示意於下：



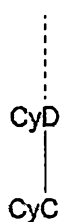
5員環



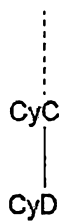
6員環

其中N係配位氮原子，C係配位碳原子且O示配位氧原子，且所顯示的碳原子係二牙配位基的原子。

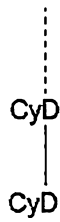
[0055] 於本發明之一較佳實施態樣中，至少有一個二牙子配位基，更佳為至少有二個二牙子配位基，最佳為所有的三個二牙子配位基在各情況下係相同或互異，且係選自下列式(L-1)、(L-2)及(L-3)之結構：



式 (L-1)



式 (L-2)



式 (L-3)

其中虛線鍵代表子配位基至式(2)或(3)或較佳實施態樣之架橋的鍵，子配位基係任意結合至Z且所使用的其他符號係如下：

CyC 在各情況下係相同或互異且示具有5至14個芳族環原子之經取代或未經取代的芳基或雜芳基基團或是經取代或未經取代的萸基，彼等各經由碳原子配位至金屬且在各情況下經由一共價鍵鍵結至CyD；

CyD 在各情況下係相同或互異的且示具有5至14個芳族環原子之經取代或未經取代的雜芳基基團且係經由一氮原子或經由一碳烯碳原子配位至金屬且經由一共價鍵鍵結至CyC；

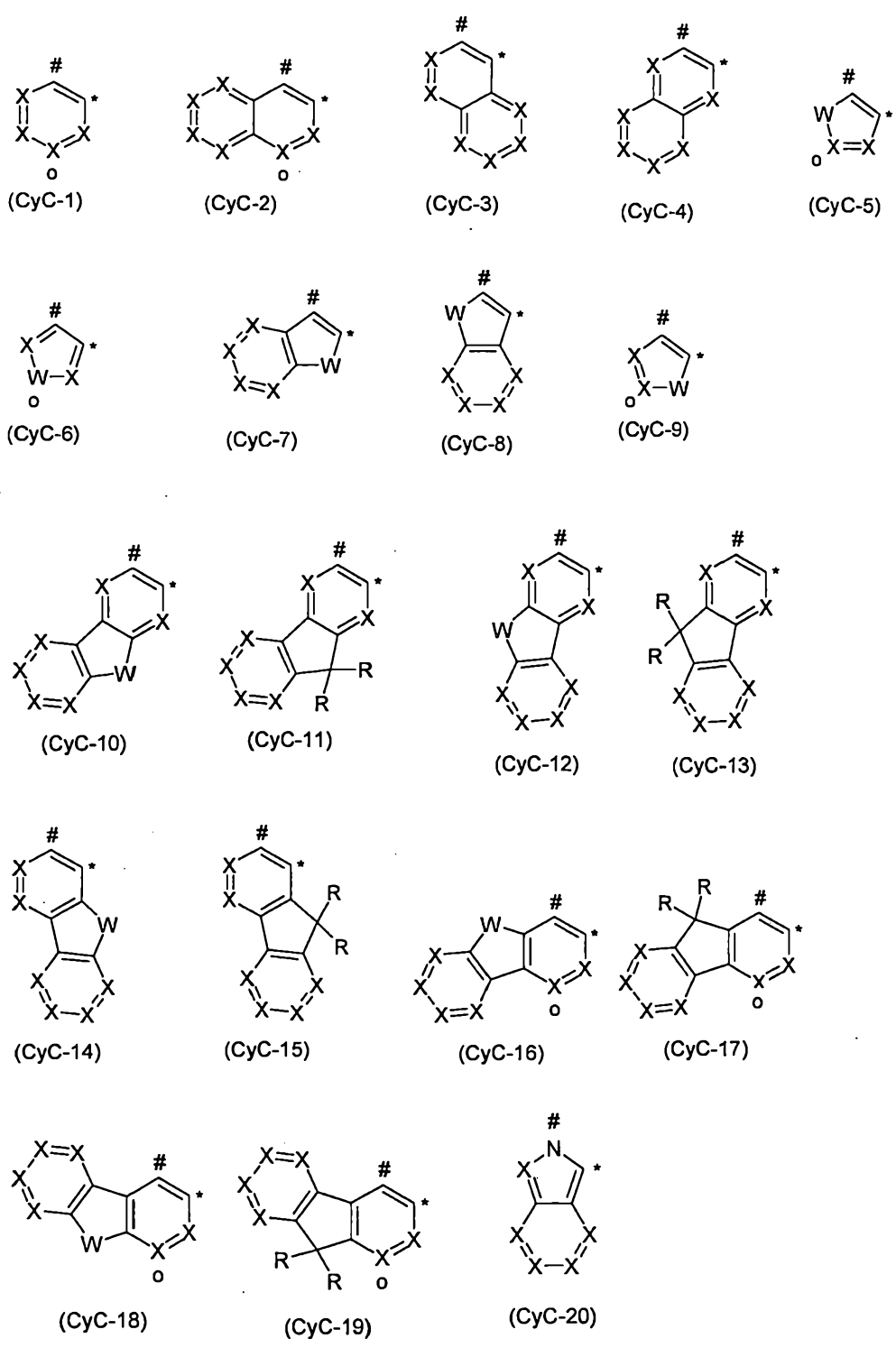
同時，二或多個任意的取代基可一起形成環系統；此外，該任意的原子團宜選自前述R原子團。

[0056] 同時，式(L-1)及(L-2)之子配位基內的CyD宜經由未荷電的氮原子或經由碳烯碳原子配位，尤指為荷電的氮原子。此外，式(L-3)之配位基中的二個CyD基團之一係經由未荷電的氮原子配位且二個CyD基團中的另一者係經由陰離子性氮原子配位。另外較佳的是，式(L-1)及(L-2))之子配位基內的CyC經由陰離子性碳原子配位。

[0057] 當二或多個取代基，尤指二或多個R原子團，一起形成環系統時，環系統有可能由直接鍵結至相鄰碳原子的取代基形成。此外，亦有可能的是，式(L-1)及(L-2)內之CyC及CyD上的取代基或是式(L-3)內之二個CyD基團上的取代基一起形成環，其結果是CyC及CyD或二個CyD基團亦可一起形成單一稠合的芳基或雜芳基基團作為二牙配位基。

[0058] 於本發明之一較佳實施態樣中，CyC係具有6至13個芳族環原子的芳基或雜芳基基團，更佳為具有6至10個芳族環原子，最佳為具有6個芳族環原子，尤指苯基基團，其經由碳原子配位至金屬，其可經一或多個R原子團所取代且其係經由一共價鍵鍵結至CyD。

[0059] CyC基團之較佳實施態樣係下列(CyC-1)至(CyC-20)的結構：



其中CyC在各情況下係在標示為#的位置上鍵結至CyD
且於標示為*的位置上配位至金屬，R具有前文所給定的定義
且所使用之其他的符號係如下：

X 在各情況下係相同或互異且示CR或N，先決條件

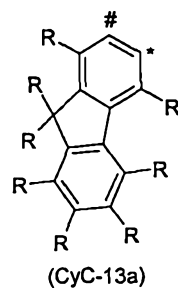
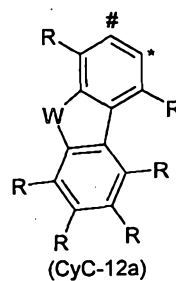
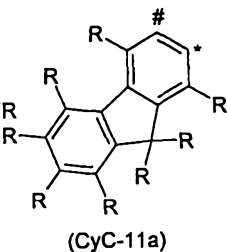
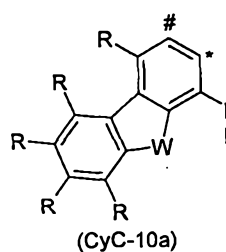
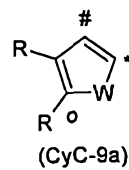
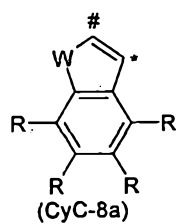
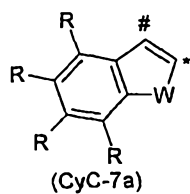
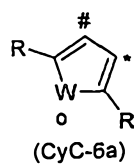
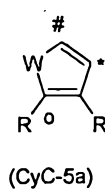
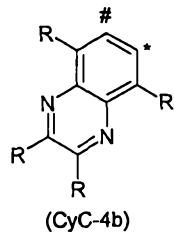
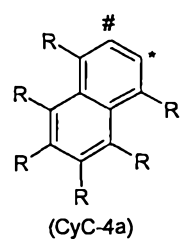
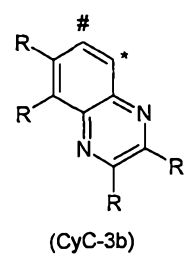
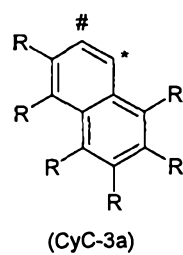
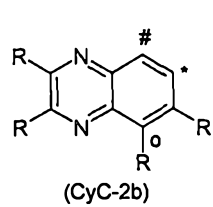
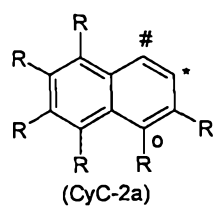
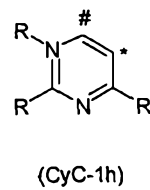
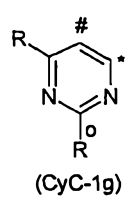
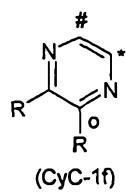
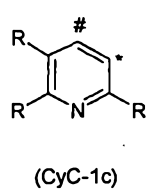
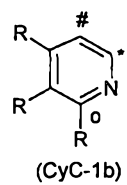
為：每一個環有不超過二個符號X示N；

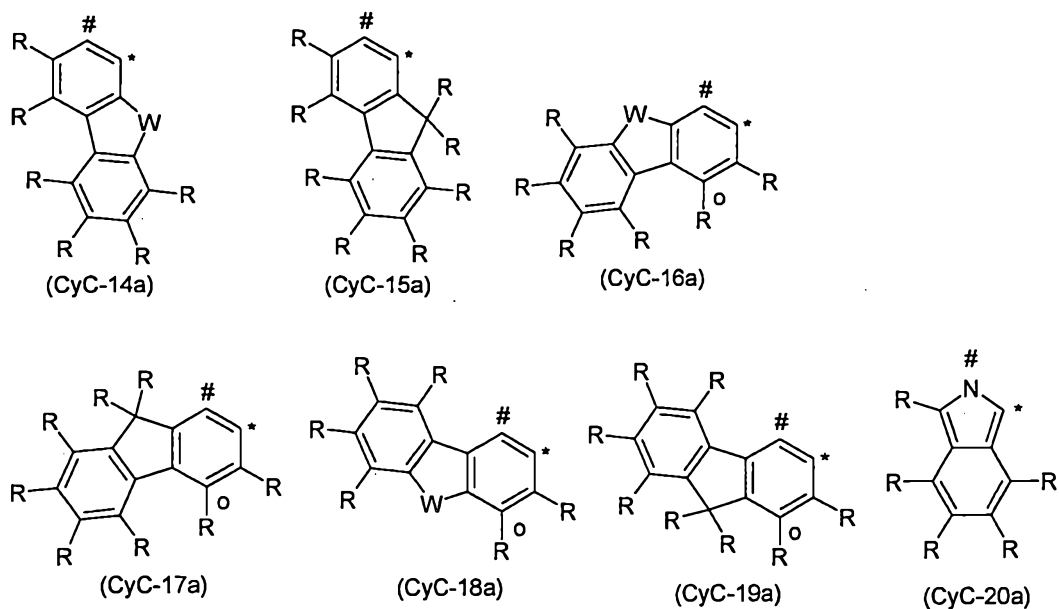
W 示NR、O或S；

先決條件是：當式(2)或(3)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至CyC時，有一符號X示C且式(2)至(3)或較佳實施態樣之架橋係鍵結至該碳原子，且另有一先決條件係：當Z係鍵結至CyC時，有一符號X示C且Z係鍵結至該碳原子。當CyC基團係鍵結至式(2)或(3)或較佳實施態樣之架橋時，該鍵宜經由在前文所描述之通式內標記為“o”的位置，且因而在該情況下，標記為“o”之符號X宜為C。不含任何標記為“o”之符號X的前述結構宜不直接鍵結至式(2)或(3)或較佳實施態樣的架橋，因為就位阻的理由，如是之與架橋的鍵係不利的。

[0060] 較佳的是，CyC內有不超過一個符號X示N，且更佳的是，所有的符號X皆示CR，先決條件為：當式(2)或(3)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至CyC時，則有一個符號X示C且式(2)或(3)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至該碳原子，且當Z係鍵結至CyC時，有一個符號X示C且Z鍵結至該碳原子。

[0061] 特別較佳之CyC基團係下列式(CyC-1a)至(CyC-20a)的基團：



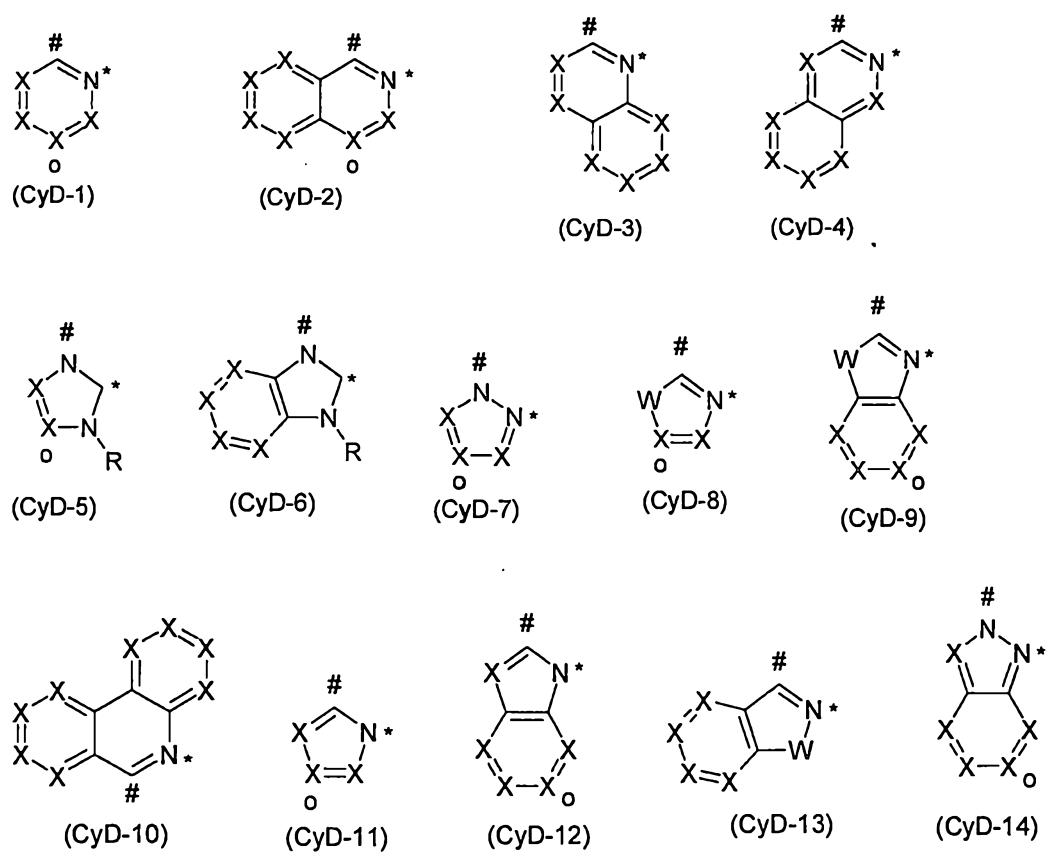


其中符號具有前文所給定的定義，當式(2)或(3)或較佳之實施態樣的架橋係鍵結至CyC時，未有一個R原子團存在且式(2)或(3)或較佳之實施態樣的架橋係鍵結至對應的碳原子，且另有一先決條件：當Z鍵結至CyC時，未有一個R原子團存在且Z係鍵結至對應的碳原子。當CyC基團係鍵結至式(2)或(3)或較佳之實施態樣的架橋時，該鍵宜經由在前文所描述之通式內標記為“o”的位置，且因而在該情況下，在此位置之R原子團宜不存在。不含任何標記為“o”之前述結構宜不直接鍵結至式(2)或(3)或較佳實施態樣的架橋。

[0062] 在(CyC-1)至(CyC-20)基團之中，較佳的基團係(CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13)及(CyC-16)基團，且特別較佳的是(CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a)及(CyC-16a)基團。

[0063] 於本發明之另一較佳實施態樣中，CyD係雜芳基基團，其具有5至13個芳族環原子，更佳為具有6至10個芳族環原子，其係經由未荷電的氮原子或經由碳烯碳原子配位至金屬，且其可經一或多個R原子團所取代且其係經由一共價鍵鍵結至CyC。

[0064] CyD基團之較佳實施態樣係下列式(CyD-1)至(CyD-14)的結構：



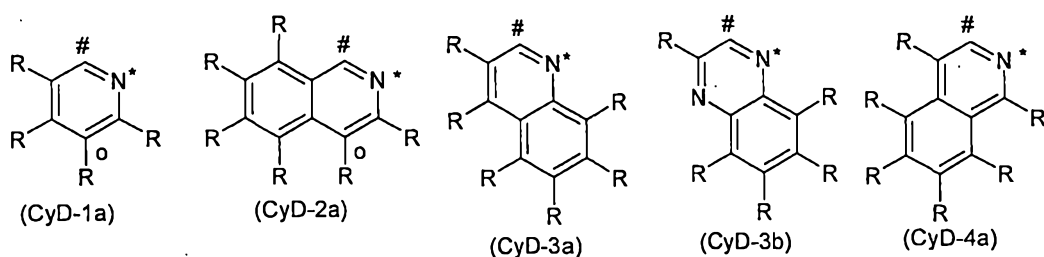
其中CyD基團在各情況下係在標示為#的位置上鍵結至CyC且於標示為*的位置上配位至金屬，且其中X、W及R具有前文所給定的定義，先決條件為：當式(2)或(3)或較佳實施態樣之架橋係鍵結至CyD時，有一符號X示C且式

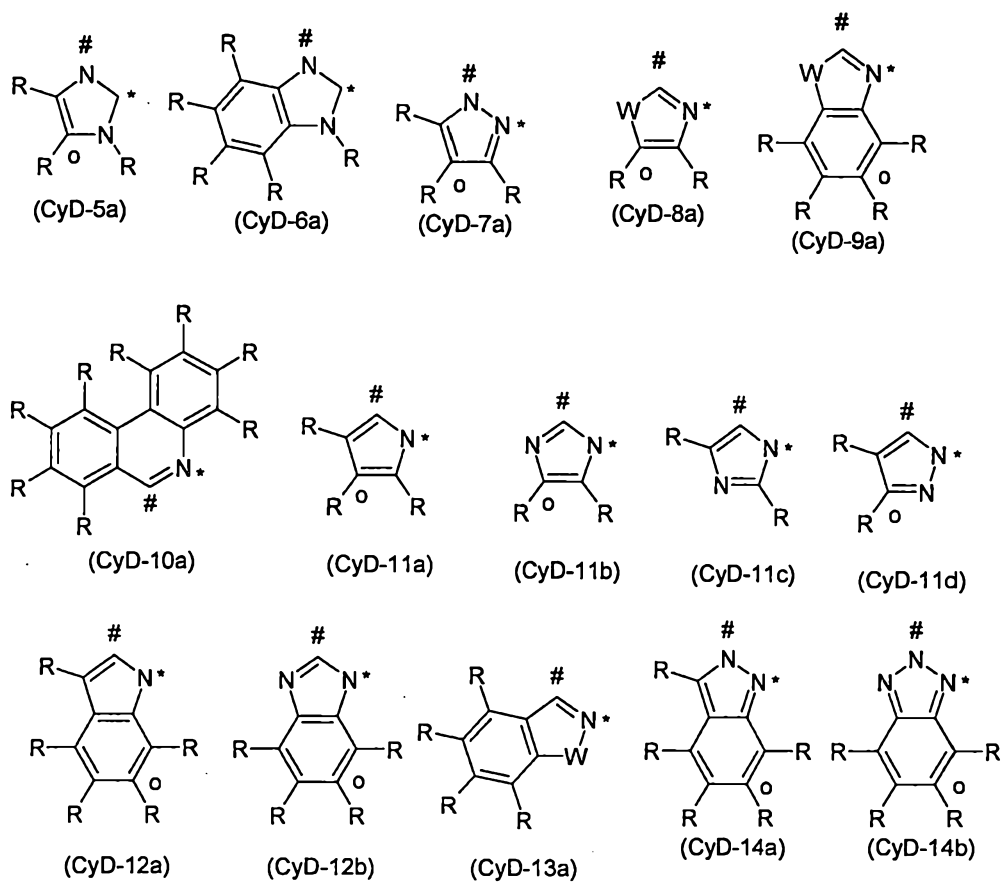
(2)或(3)或較佳實施態樣之架橋係鍵結至此碳原子，且另有一先決條件：當Z係鍵結至CyD時，一個符號X示C且Z係鍵結至該碳原子。當CyD基團係鍵結至式(2)或(3)或較佳實施態樣之架橋時，該鍵結宜經由前文所描述通式內標記為“o”的位置，且於該情況下，標記為“o”之符號X因此宜為C。不含任何標記為“o”之任何符號X的前文所描述結構宜不直接鍵結至式(2)或(3)或較佳實施態樣的架橋，因為就位阻的理由而言，如是之與架橋的鍵係不利的。

[0065] 於此情況下，(CyD-1)至(CyD-4)、(CyD-7)至(CyD-10)、(CyD-13)及(CyD-14)基團係經由未荷電的氮原子，(CyD-5)及(CyD-6)基團係經由碳烯碳原子且(CyD-11)及(CyD-12)基團係經由陰離子性氮原子，配位至金屬。

[0066] 較佳的是，CyD內有不超過一個符號X示N，且更佳的是，所有的符號X皆示CR，先決條件為：當式(2)或(3)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至CyD時，有一個符號X示C且式(2)或(3)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至該碳原子。此外，當Z鍵結至CyD時，一個符號X示C且Z係鍵結至該碳原子。

[0067] 特別較佳之CyD基團係下列(CyD-1a)至(CyD-14b)之基團：





其中所使用的符號具有前文所給定的定義且，當式(2)或(3)或較佳之實施態樣的架橋係鍵結至CyD時，未有一個R原子團存在且式(2)或(3)或較佳之實施態樣的架橋係鍵結至對應的碳原子，且另有一先決條件：當Z係鍵結至CyD時，未有一個R原子團存在且Z係鍵結至對應的碳原子。當CyD基團係鍵結至式(2)或(3)或較佳之實施態樣的架橋時，該鍵宜經由在前文所描述之通式內標記為“o”的位置，且因而在該情況下，在此位置的R原子團宜不存在。不含任何標記為“o”之碳原子的前述結構宜不直接鍵結至式(2)或(3)或較佳實施態樣的架橋。此外，當Z鍵結至CyD時，有一個位置未經R原子團所取代且Z係鍵結至此碳

原子。

[0068] (CyD-1)至(CyD-14)基團之中，較佳的基團係(CyD-1)、(CyD-2)、(CyD-3)、(CyD-4)、(CyD-5)及(CyD-6)基團，尤指(CyD-1)、(CyD-2)及(CyD-3)，且特別較佳的是(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)。

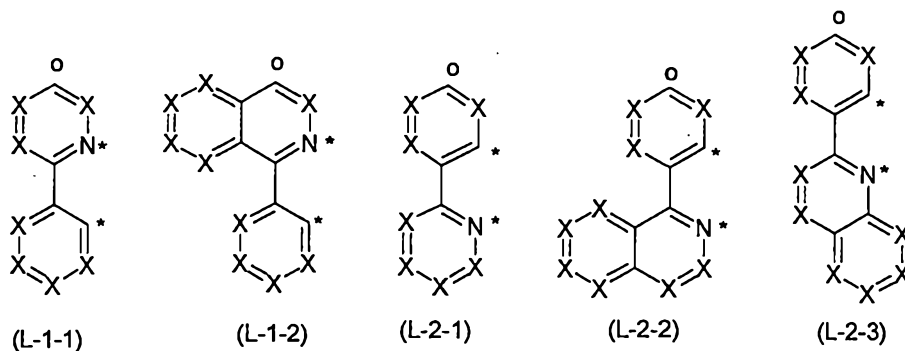
[0069] 於本發明之一較佳實施態樣中，CyC係具有6至13個芳族環原子的芳基或雜芳基基團，且同時，CyD係具有5至13個芳族環原子的雜芳基基團。更佳的是，CyC係具有6至10個芳族環原子的芳基或雜芳基基團，且同時，CyD係具有5至10個芳族環原子的雜芳基基團。最佳的是，CyC係具有6個芳族環原子的芳基或雜芳基，尤指苯基，且CyD係具有6至10個芳族環原子的雜芳基。同時，CyC及CyD可經一或多個R原子團所取代。

[0070] 前述較佳的(CyC-1)至(CyC-20)及(CyD-1)至(CyD-14)基團可視需要相互併合於式(L-1)及(L-2)之子配位基，先決條件為：CyC或CyD基團中至少有一者具有適合與式(2)或(3)或較佳實施態樣之架橋連結的位置，適合的連結位置在前文所給定的通式內標示為“o”。當在前文中指明為特別較佳之CyC及CyD基團(亦即，式(CyC-1a)至(CyC-20a)之基團以及式(CyD1-a)至(CyD-14b)之基團)相互併合時，係特別較佳的，先決條件為：較佳的CyC或CyD基團中至少有一者具有適合與式(2)或(3)或較佳實施態樣

之架橋連結的位置，適合的連結位置在前文所給定的通式內標示為“o”。因此，不論CyC或CyD皆不具有如是之適合與式(2)或(3)或較佳實施態樣的架橋連結之位置的組合並非較佳的。

[0071] 當 (CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13) 及 (CyC-16) 基團中有一者 (且尤指 (CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a) 及 (CyC-16a) 基團)，與 (CyD-1)、(CyD-2) 及 (CyD-3) 基團中之一者 (且尤指 (CyD-1a)、(CyD-2a) 及 (CyD-3a) 基團) 併合時，係非常特別較佳的。

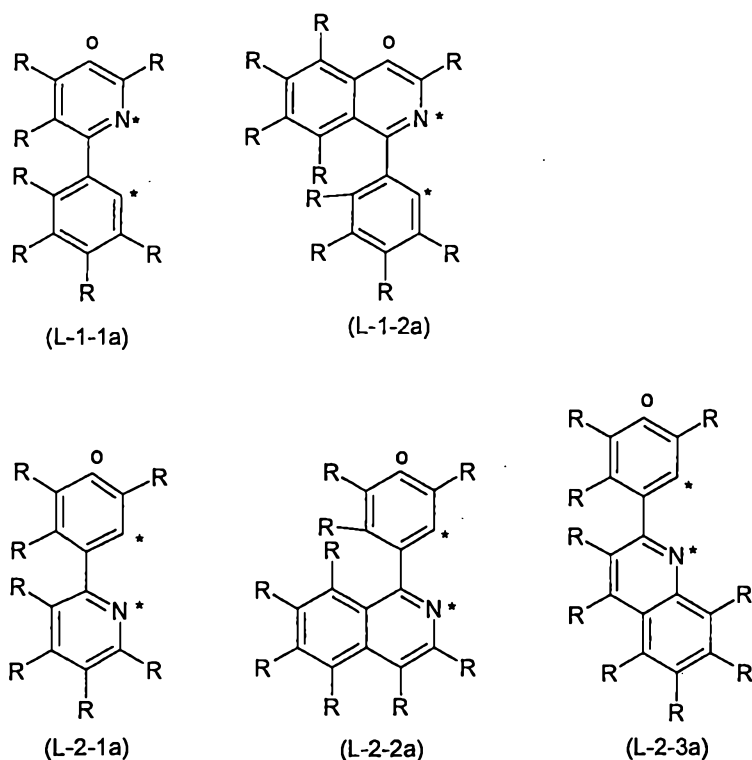
[0072] 較佳的子配位基 (L-1) 係下列式 (L-1-1) 及 (L-1-2) 的結構，且較佳的子配位基 (L-2) 係下列式 (L-2-1) 至 (L-2-3) 的結構：



其中所使用的符號具有前文所給定的定義，*示配位至銨的位置且“o”代表與式(2)或(3)或較佳實施態樣之架橋鍵結的位置，且先決條件是：當Z係鍵結至子配位基時，有一個符號X示C且Z係鍵結至此碳原子。

[0073] 特別較佳的子配位基 (L-1) 係下列式 (L-1-1a) 及

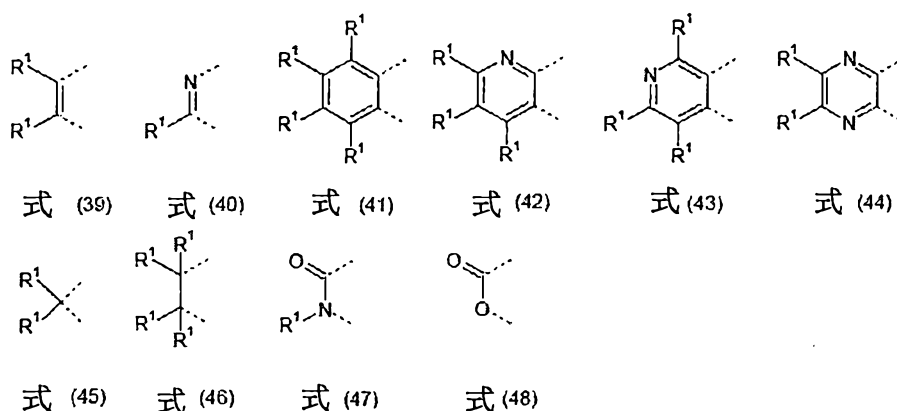
(L-1-2b)的結構，且特別較佳的子配位基(L-2)係下列(L-2-1a)至(L-2-3a)的結構：



其中所使用的符號具有前文所給定的定義且“o”代表與式(2)或(3)或較佳實施態樣之架橋鍵結的位置，且先決條件是：當Z係鍵結至子配位基時，未有一個R原子團存在且Z係鍵結至此碳原子。

[0074] 式(L-3)之子配位基內的前述較佳CyD基團視需要同樣可能相互併合，宜將未荷電的CyD基團(亦即，(CyD-1)至(CyD-10)、(CyD-13)或(CyD-14)基團)與陰離子性CyD基團(亦即(CyD-11)或(CyD-12)基團)併合，先決條件為：較佳的CyD基團中至少有一者具有適合與式(2)或(3)或較佳實施態樣之架橋連結的位置，適合的連結位置在前文所給定的通式內標示為“o”。

[0075] 當二個R原子團，彼等當中之二者者鍵結至式(L-1)及(L-2)內的CyC且另一者鍵結至CyD，或是彼等當中之二者者鍵結至式(L-3)內之一CyD基團且另一者鍵結至另一CyD基團，或是互相形成一芳族環時，這可導致產生橋接的子配位基且會生成總體為單一較大雜芳基基團的子配位基，例如，苯並[h]喹啉等。式(L-1)及(L-2)內之CyC及CyD上的取代基之間或是式(L-3)內之二個CyD基團上的取代基之間的環形成，宜經由根據下列式(39)至(48)中之一者的基團：

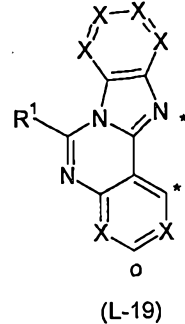
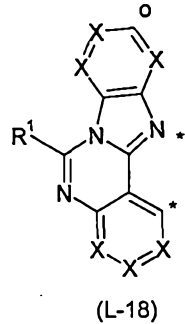
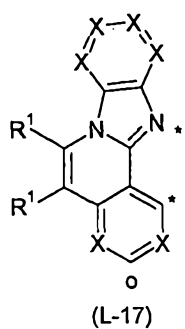
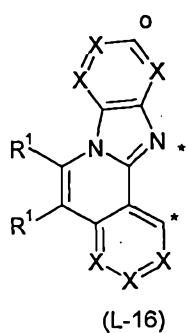
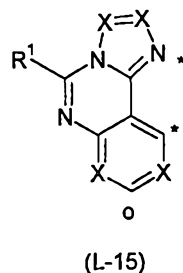
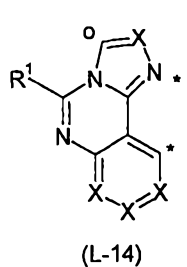
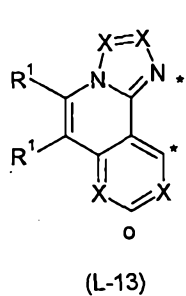
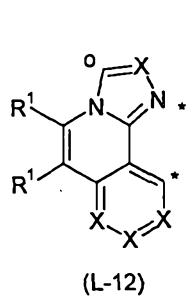
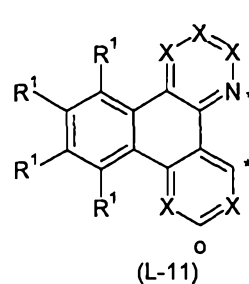
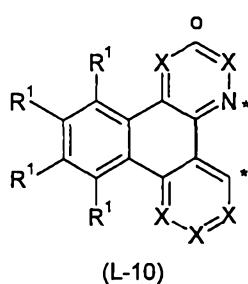
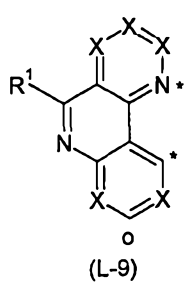
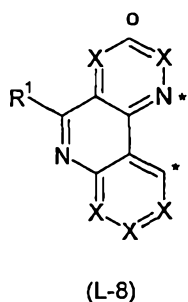
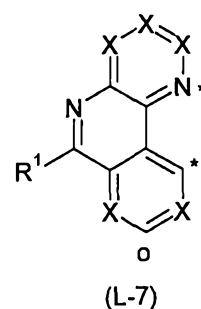
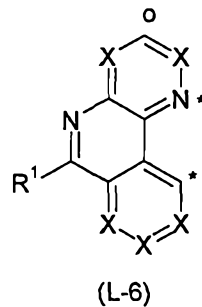
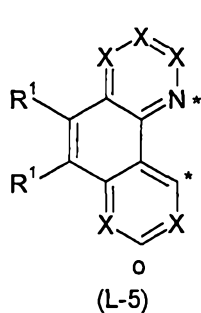
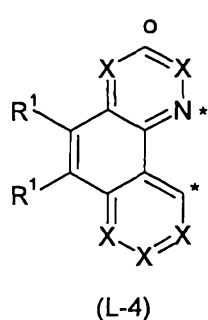


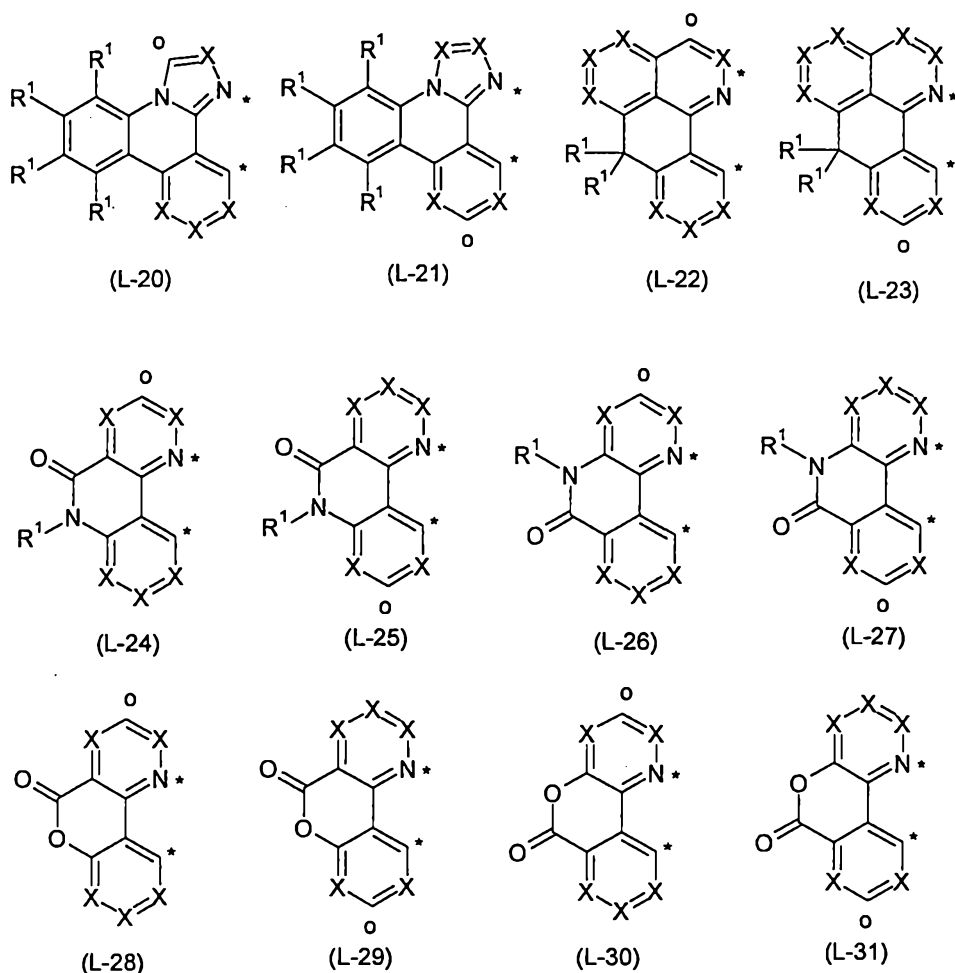
其中R¹具有前文所給定的定義且虛線鍵表示與CyC或CyD的鍵結。同時，在前文所提及之基團中的不對稱基團可以二個可能位向中的各個位向併入；例如，在式(48)之基團中，氧原子可鍵結至CyC基團且羰基基團鍵結至CyD基團，或是氧原子可鍵結至CyD基團且羰基基團鍵結至CyC基團。此外，Z亦可鍵結至此等基團。

[0076] 同時，式(45)之基團係特別較佳的，當這會，例如，藉由式(L-22)及(L-23)導致環形成，而生成如下所

示的6員環。

[0077] 透過不同環內之二個R原子團之間的環形成而產生的較佳配位基係下文所示之式(L-4)至(L-31)的結構：





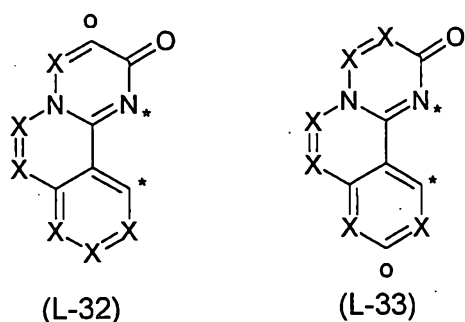
其中所使用的符號具有前文所給定的定義且“o”表示此子配位基鍵聯至式(2)或(3)或較佳實施態樣之基團的位置，且先決條件是：當Z鍵結至此子配位基時，有一符號X示C且Z係鍵結至此碳原子。

[0078] 於(L-4)至(L-31)之子配位基的較佳實施態樣中，總共有一個符號X示N而其他的符號X示CR，或是所有的符號X皆示CR，先決條件是：當Z鍵結至此子配位基時，有一符號X示C且Z係鍵結至此碳原子。

[0079] 於本發明之另一實施態樣中，較佳的是，如果在基團(CyC-1)至(CyC-20)或(CyD-1)至(CyD-14)或是於

子配位基 (L-1-1)至 (L-2-3)、(L-4)至 (L-31)中，原子 X 之一示 N(當鍵結為與該氮原子相鄰之取代基的 R 基團不為氫或氘)。這係類似地適用於較佳結構 (CyC-1a)至 (CyC-20a)或 (CyD-1a)至 (CyD-14b)，其中與非配位氮原子相鄰鍵結的取代基宜為非氫或氘的 R 基團。此取代基 R 宜為選自下列的基團：CF₃、OCF₃、具有 1 至 10 個碳原子的烷基或烷氧基(尤指具有 3 至 10 個碳原子的支鏈或環狀烷基或烷氧基基團)、具有 2 至 10 個碳原子之二烷胺基基團、芳族或雜芳族環系統或芳烷基或雜芳烷基基團。此等基團乃立體位阻嚴格的(sterically demanding)基團。進一步較佳的是，此 R 原子團亦可與相鄰的 R 原子團形成一環。

[0080] 另外的適當二牙子配位基係下列式 (L-32) 或 (L-33) 的子配位基

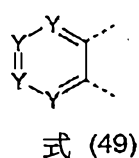


其中 R 具有前文所給定的定義，* 代表配位至金屬的位置，“o”示子配位基與式 (2) 或 (3) 或較佳實施態樣之基團的鍵聯位置，且所使用的其他符號係如下：

X 在各情況下係相同或互異且示 CR 或 N，先決條件為：每一環有不超過一個符號 X 示 N，且另有一先決條

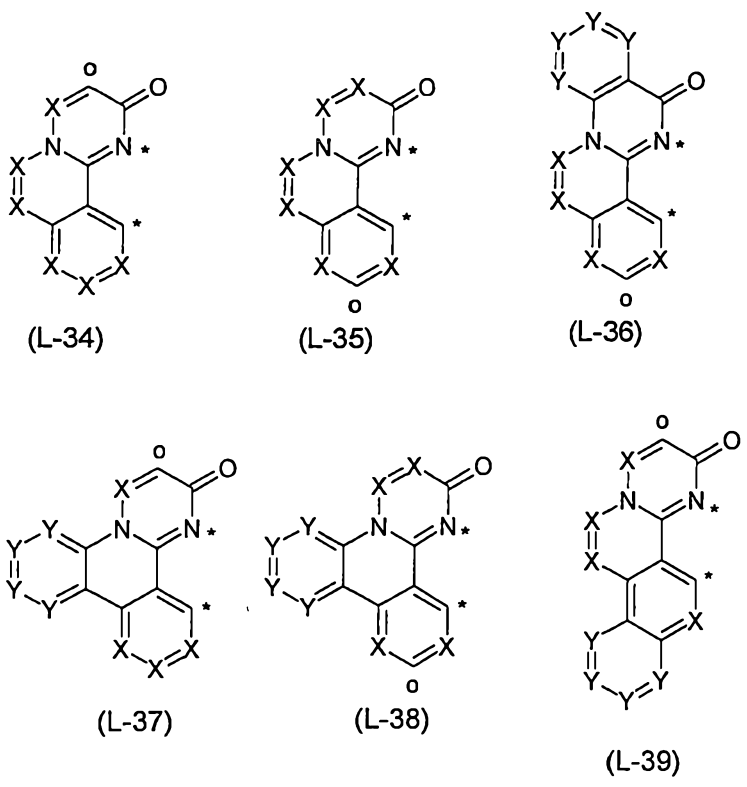
件：有一符號 X 示 C 且式 (2) 或 (3) 或較佳實施態樣之基團係鍵結至此碳原子，還有另一先決條件：當 Z 係鍵結至此子配位基時，有一符號 X 示 C 且 Z 係鍵結至此碳原子。

[0081] 當鍵結至子配位基 (L-32) 及 (L-33) 內之相鄰碳原子的二個 R 原子團互相形成芳族環時，此環連同二個相鄰的碳原子宜為下列式 (49) 之結構：



其中虛線鍵係標誌該基團於子配位基內的鍵聯且 Y 在各情況下係相同或互異的且示 CR^1 或 N 且較佳的是，不超過一個符號 Y 示 N。此外，Z 亦可鍵結至此基團。

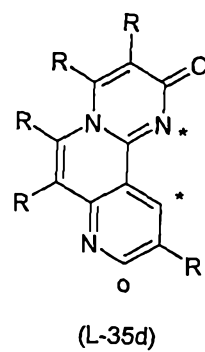
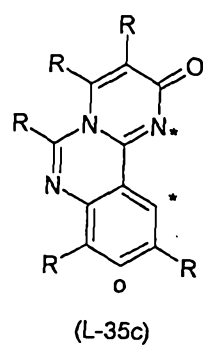
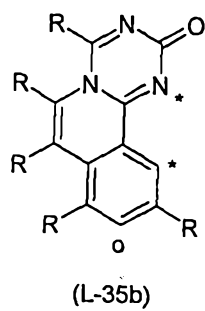
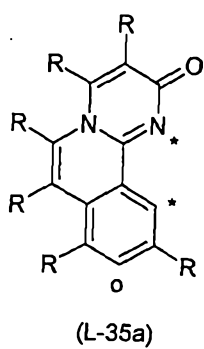
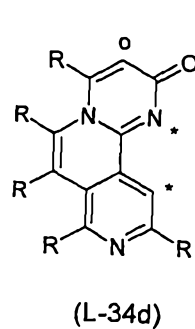
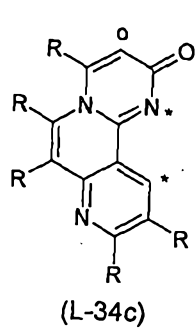
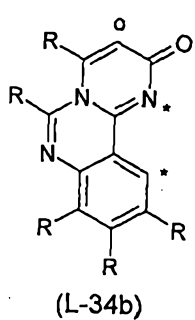
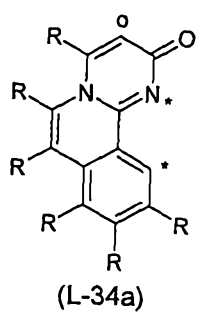
[0082] 於子配位基 (L-32) 或 (L-33) 的較佳實施態樣中，不超過一個式 (49) 存在。因此，該子配位基宜為下列式 (L-34) 至 (L-39) 的子配位基：

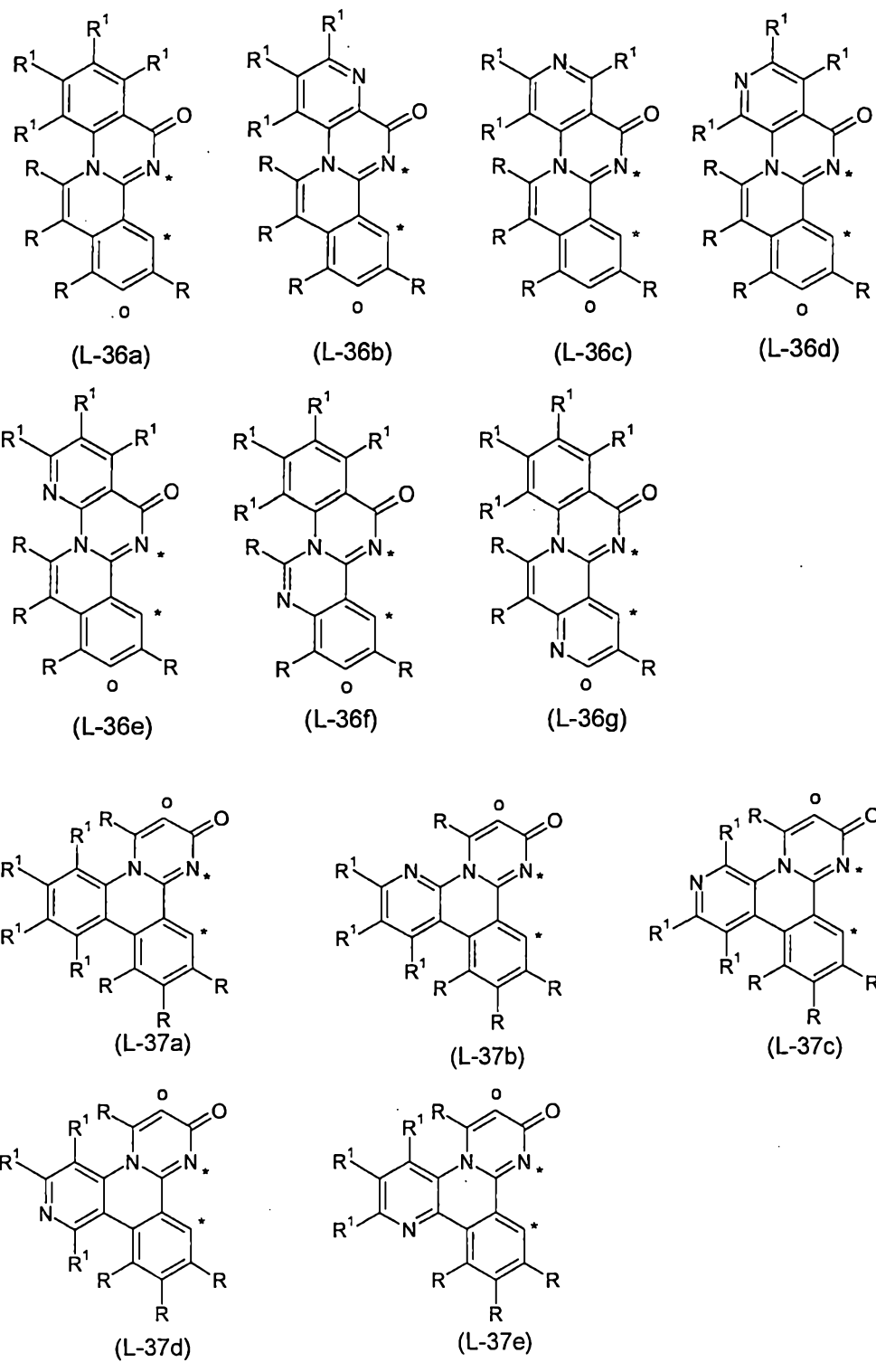


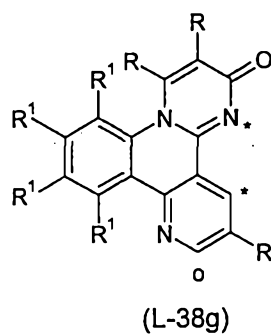
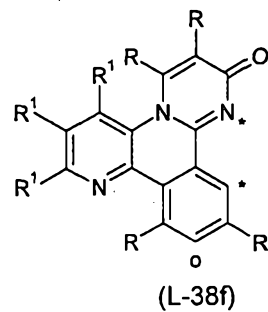
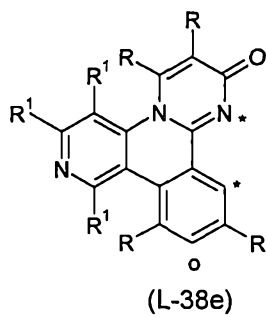
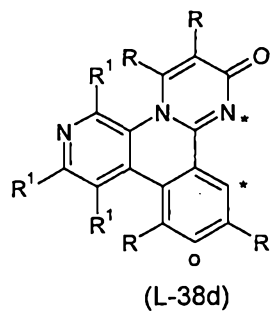
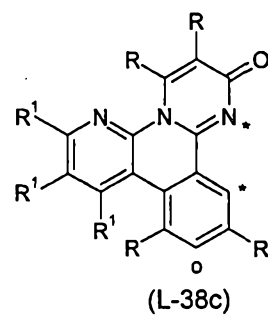
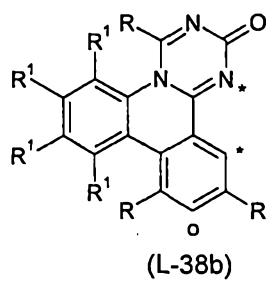
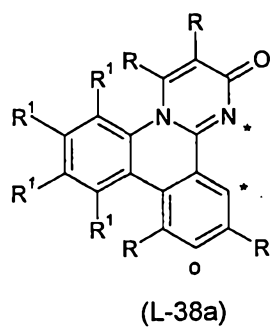
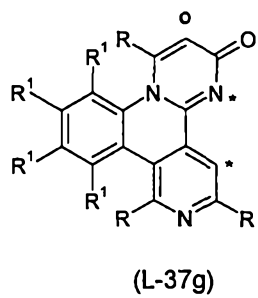
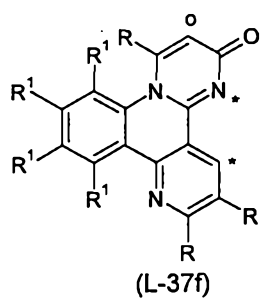
其中 X 在各情況下係相同或互異且示 CR 或 N，但是 R 原子團不一起形成芳族或雜芳族環系統且其他的符號具有前文所給定的定義，先決條件是：當 Z 係鍵結至此子配位基時，有一符號 X 示 C 且 Z 係鍵結至此碳原子。

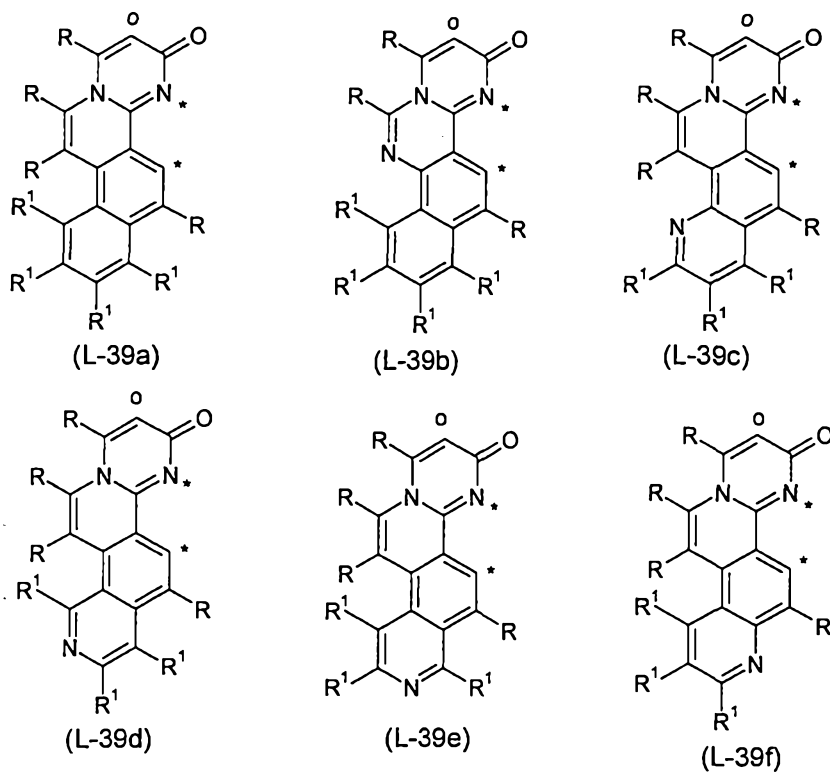
[0083] 於本發明之一較佳實施態樣中，在式 (L-32) 至 (L-39) 的子配位基中，總共有 0、1 或 2 個符號 X 及 Y (若存在) 示 N。更佳的是，總共有 0 或 1 個符號 X 及 Y (若存在) 示 N。

[0084] 式 (L-34) 至 (L-39) 之較佳實施態樣係下列式 (L-34a) 至 (L-39f) 的結構：









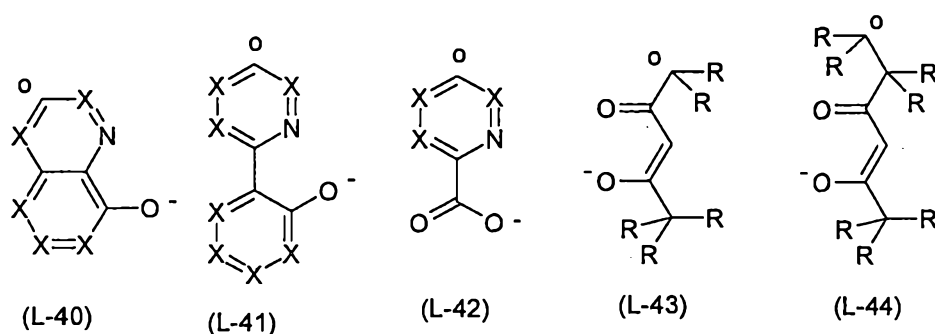
其中所用的符號具有前文所給定的定義且“o”示與式(2)或(3)或較佳實施態樣之基團的鍵聯位置，先決條件是：當Z係鍵結至此子配位基時，未有一個R原子團存在且Z係鍵結至對應的碳原子。

[0085] 於本發明之一較佳實施態樣中，在與金屬之配位呈鄰位上的X基團係CR。於此原子團中，鍵結在與金屬之配位呈鄰位上的R宜選自：H、D、F及甲基所組成的群組。

[0086] 於本發明之另一實施態樣中，較佳的是，若原子X之一或Y(若存在)示N，當與該氮原子相鄰鍵結的取代基係非氫或氘的R基團。此取代基R宜為選自下列的基團：CF₃、OCF₃、具有1至10個碳原子的烷基或烷氧基(尤

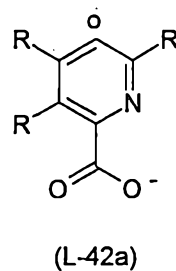
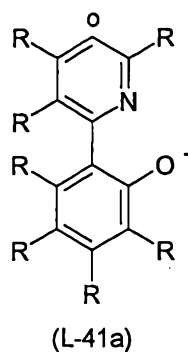
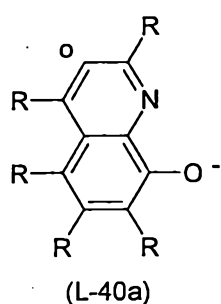
指具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基或烷氧基基團)、具有2至10個碳原子之二烷胺基基團、芳族或雜芳族環系統或是芳烷基或雜芳烷基基團。此等基團乃需要立體位阻嚴格的基團。進一步較佳的是，此R原子團亦可與相鄰的R原子團形成一環。

[0087] 其他適當的二牙子配位基係下列式(L-40)至(L-44)的子配位基的結構，其中較佳的是，該三個二牙子配位基當中未有超過一者係下列結構之一，



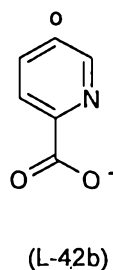
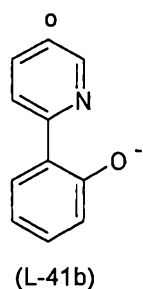
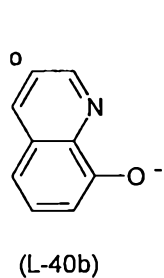
其中子配位基(L-40)至(L-42)各經由明確顯示出的氮原子及帶負電荷的氧原子配位至金屬，且子配位基(L-43)及(L-44)係經由二個氧原子配位至金屬，X具有前文所給定的定義且“o”標明子配位基連結至式(2)或(3)或較佳實施態樣之基團所經由的位置，先決條件是：當Z係鍵結至此子配位基時，有一符號X示C且Z係鍵結至此碳原子。

[0088] 前述X之較佳實施態樣對於式(L-40)至(L-42)之子配位基而言亦為較佳的。因此，式(L-40)至(L-42)之較佳子配位基係下列式(L-40a)至(L-42a)的子配位基：



其中所使用的符號具有前文所給定的定義且“o”標明子配位基鍵聯至式(2)或(3)或較佳實施態樣之基團所經由的位置，先決條件是：當Z係鍵結至此子配位基時，一個R原子團不存在且Z係鍵結至對應的碳原子。

[0089] 更佳的是，在此等通式中，R示氫，其中“o”標明子配位基鍵聯至式(2)或(3)或較佳實施態樣之基團所經由的位置，且因此彼等之結構係下列式(L-40b)至(L-42b)者：



其中所使用的符號具有前文所給定的定義。

[0090] 金屬錯合物M'敘述於下文。根據本發明，M'在各情況下係相同或互異且示M或銥錯合物(其中可相同或互異之三個二牙配位基係配位至一個銥原子)、或鉑錯合物(其中可相同或互異之二個二牙配位基或是一個四牙配

位基配位至一鉑原子)。一般而言，在此有可能如通常所使用地，將所有的銥或鉑錯合物用於有機電致發光裝置。

[0091] 在本發明之較佳實施態樣中，M'係相同或互異且示M，亦即含有六牙三足配位基的銥錯合物(其中可相同或互異的三個二牙子配位基係配位至一個銥原子且該三個二牙子配位基係經由前述式(2)或式(3)內的架橋鍵聯)、或是其中可相同或互異之三個二牙配位基係配位至一個銥原子的銥錯合物。當M'係其中三個二牙配位基配位至一個銥原子的銥錯合物時，Z係鍵結至該三個二牙配位基中之一者。Z所鍵結之對應配位基就本發明之狀況而言，依然稱作為二牙配位基，即使其係由於與Z-M的鍵聯而成為子配位基。

[0092] 當M'係其中可相同或互異之三個二牙配位基配位至一個銥原子的銥錯合物時，此等二牙配位基宜選自下列式(L-1')及(L-3')的結構：



式 (L-1')



式 (L-3')

其中所使用的符號具有前文所給定的定義。

[0093] 在此情況下，前文就子配位基(L-1)、(L-2)及(L-3)所敘述之相同的偏好適用於式(L-1')及(L-3')的配位基，差異在於：式(L-1')及(L-3')的配位基並非鍵結於式

(2)或(3)之架橋。

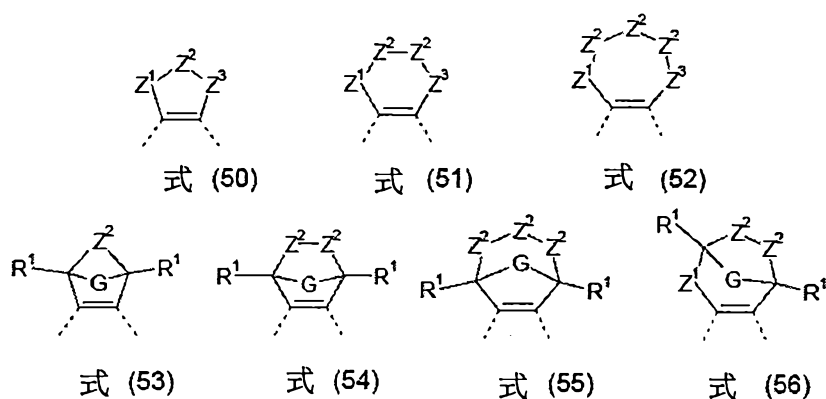
[0094] 於本發明之一較佳實施態樣中，M'係相同或互異的且示M，其中前文針對M所敘述之相同偏好亦適用。較佳的是，M及M'因此為具有三足六牙配位基的銻錯合物。

[0095] 於本發明之一較佳實施態樣中，M及M'係相等的。此乃有利的，基於錯合物之較容易的合成可達性。

[0096] 於另一較佳實施態樣中，M及M'係互異的且尤其還具有不同的發光顏色。例如，發紅光的錯合物M或M'與發黃光或綠光之錯合物M或M'的組合可在相同分子內導致共摻(co-doping)。

[0097] 接下來的是可出現於前述子配位基及配位基，亦可出現於式(4)之結構內的二牙伸芳基或伸雜芳基基團之較佳取代基的敘述。

[0098] 於本發明之一較佳實施態樣中，本發明之金屬錯合物含有二個R取代基，彼等係鍵結至相鄰的碳原子且一起形成根據下文所敘述之通式之一的脂族環。在此情況下，形成此脂族環之二個R取代基可出現於式(2)或(3)或較佳實施態樣的架橋上及/或二或多個二牙子配位基上。由二個R取代基一起所形成之脂族環宜為下列式(50)至(56)中之一所敘述者：



其中 R^1 及 R^2 具有前文所給定的定義，虛線鍵表示配位基中二個碳原子的鍵聯且此外：

Z^1 , Z^3 在各情況下係相同或互異且示 $C(R^3)_2$ 、 O 、 S 、 NR^3 或 $C(=O)$ ；

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

G 示具有 1、2 或 3 個碳原子且可經一或多個 R^2 原子團所取代的伸烷基基團、 $-CR^2=CR^2-$ 或是具有 5 至 14 個芳族環原子且可經一或多個 R^2 原子團所取代的鄰位鍵結伸芳基或伸雜芳基基團；

R^3 在各情況下係相同或互異且示 H 、 F 、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基基團、具有 3 至 10 個碳原子的支鏈或環狀烷基或烷氧基基團(其中該烷基或烷氧基基團在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 所替代)、或是具有 5 至 24 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代的芳族或雜芳族環系統、或是具有 5 至 24 個芳族環原子且可經一或多

個 R^2 原子團所取代的芳氧基或雜芳氧基基團；同時，鍵結至相同碳原子之二個 R^3 原子團可一起形成脂族或芳族環系統且因此形成螺環系統；此外， R^3 與相鄰的 R 或 R^1 原子團可形成脂族環系統；

先決條件為：此等基團中沒有二個雜原子係直接互相鍵結且沒有二個 $C=O$ 基團係直接互相鍵結的。

[0099] 於本發明之一較佳實施態樣中， R^3 不示H。

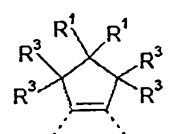
[0100] 於前文所描述之式(50)至(56)的結構中以及此等結構之經指明為較佳的其他實施態樣中，就形式而言，雙鍵係形成於二個碳原子之間。此乃化學結構的簡化，當此等二碳原子係併入芳族或雜芳族系統且因而此等二碳原子之間的鍵形式上係於單鍵之鍵結等級(bonding level)及雙鍵的鍵結等級之間。因此，形式雙鍵之繪圖的解讀不應使結構受到限制；反而，習於此藝之士可明顯得知此乃一芳族鍵。

[0101] 當本發明之結構內的相鄰原子團形成脂族環系統時，較佳的是當後者不具有任何酸性 π 基質子時。 π 基質子係理解為意指鍵結至與配位基直接鍵結之碳原子上的質子。這可憑藉在脂族環系統內、直接鍵結至經完全取代且不含任何鍵結氫原子之芳基或雜芳基基團的碳原子來達成。因此，憑藉 Z^1 及 Z^3 (當彼等係 $C(R^3)_2$ ，經定義以致 R^3 不為氫)，可達到式(50)至(52)內不存在有酸性 π 基質子。另外，這還可憑藉在脂族環系統內、直接鍵結至在雙-或多環狀結構內為橋頭之芳基或雜芳基基團的碳原子來達

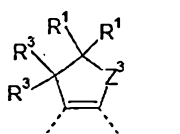
成。由於雙-或多環的空間結構，鍵結至橋頭碳原子的質子較並非鍵結在雙-或多環結構內之碳原子上的苺基質子酸性顯著較低且在本發明之情況下，係視為非酸性質子。因此，藉助於雙環結構造成 R^1 (當其示H時)較苺基質子之酸性小很多(因為雙環結構之對應陰離子並非共振安定的)，而達到式(53)至(56)之無酸性苺基質子存在。即使當式(53)至(56)內的 R^1 示H時，其因而就本申請案之情況而言為一非酸性的質子。

[0102] 於式(50)至(56)之結構的一較佳實施態樣中， Z^1 、 Z^2 及 Z^3 中未有超過一者係雜原子，尤指O或 NR^3 ，且其他的基團係 $C(R^3)_2$ 或 $C(R^1)_2$ ，或是 Z^1 及 Z^3 在各情況下係相同或互異且示O或 NR^3 且 Z^2 示 $C(R^1)_2$ 。於本發明之一特別較佳實施態樣中， Z^1 及 Z^3 在各情況下係相同或互異且示 $C(R^3)_2$ ，而 Z^2 示 $C(R^1)_2$ 且更佳的係示 $C(R^3)_2$ 或 CH_2 。

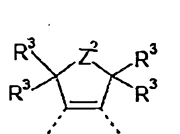
[0103] 因此，式(50)之較佳實施態樣係式(50-A)、(50-B)、(50-C)及(50-D)，且式(50-A)之特別較佳實施態樣係式(50-E)及(50-F)的結構：



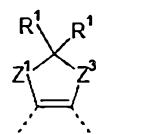
式 (50-A)



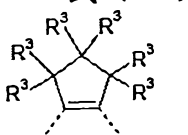
式 (50-B)



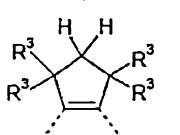
式 (50-C)



式 (50-D)



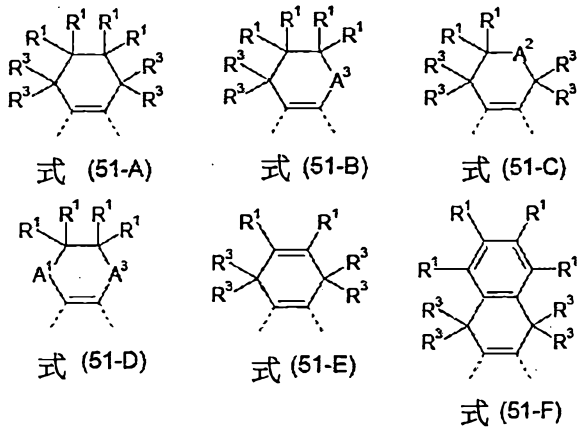
式 (50-E)



式 (50-F)

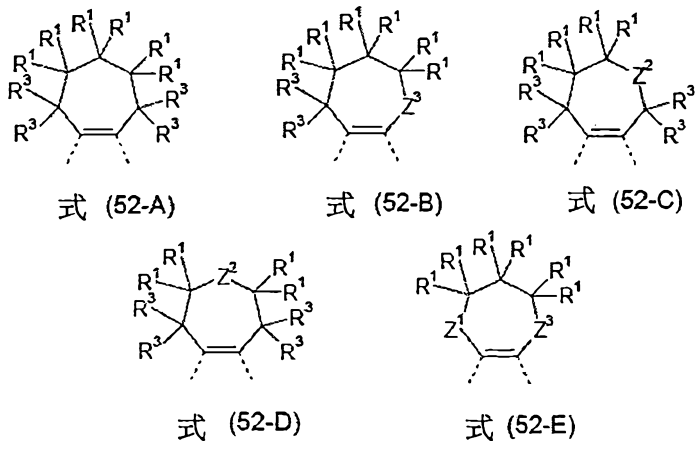
其中 R^1 及 R^3 具有前文所給定的定義且 Z^1 、 Z^2 及 Z^3 在各情況下係相同或互異且示O或 NR^3 。

[0104] 式(51)之較佳實施態樣係下列式(51-A)至(51-F)的結構：



其中 R^1 及 R^3 具有前文所給定的定義且 Z^1 、 Z^2 及 Z^3 在各情況下係相同或互異且示O或 NR^3 。

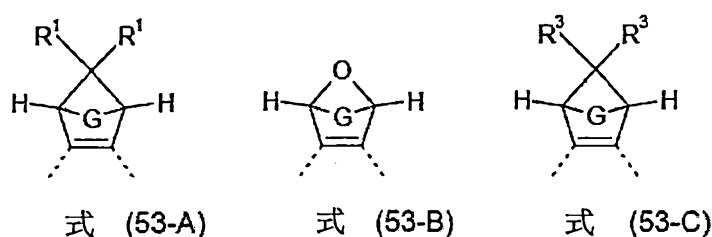
[0105] 式(52)之較佳實施態樣係下列式(52-A)至(52-E)的結構：



其中 R^1 及 R^3 具有前文所給定的定義且 Z^1 、 Z^2 及 Z^3 在各

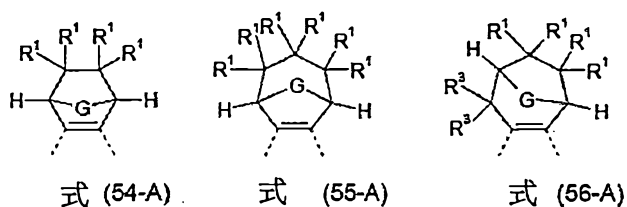
情況下係相同或互異且示O或NR³。

[0106] 於式(53)之結構的一較佳實施態樣中，鍵結至橋頭的R¹原子團係H、D、F或CH₃。另外較佳的是，Z²示C(R¹)₂或O，且更佳的係示C(R³)₂。式(53)之較佳實施態樣因此係式(53-A)及(53-B)的結構，且式(53-A)之特別較佳實施態樣係式(53-C)之結構：



其中所用的符號具有前文所給定的定義。

[0107] 於式(54)、(55)及(56)之一較佳實施態樣中，鍵結至橋頭的R¹原子團係H、D、F或CH₃。另外較佳的是，Z²示C(R¹)₂。式(54)、(55)及(56)之較佳實施態樣因此為式(54-A)、(55-A)及(56-A)之結構：



其中所用的符號具有前文所給定的定義。

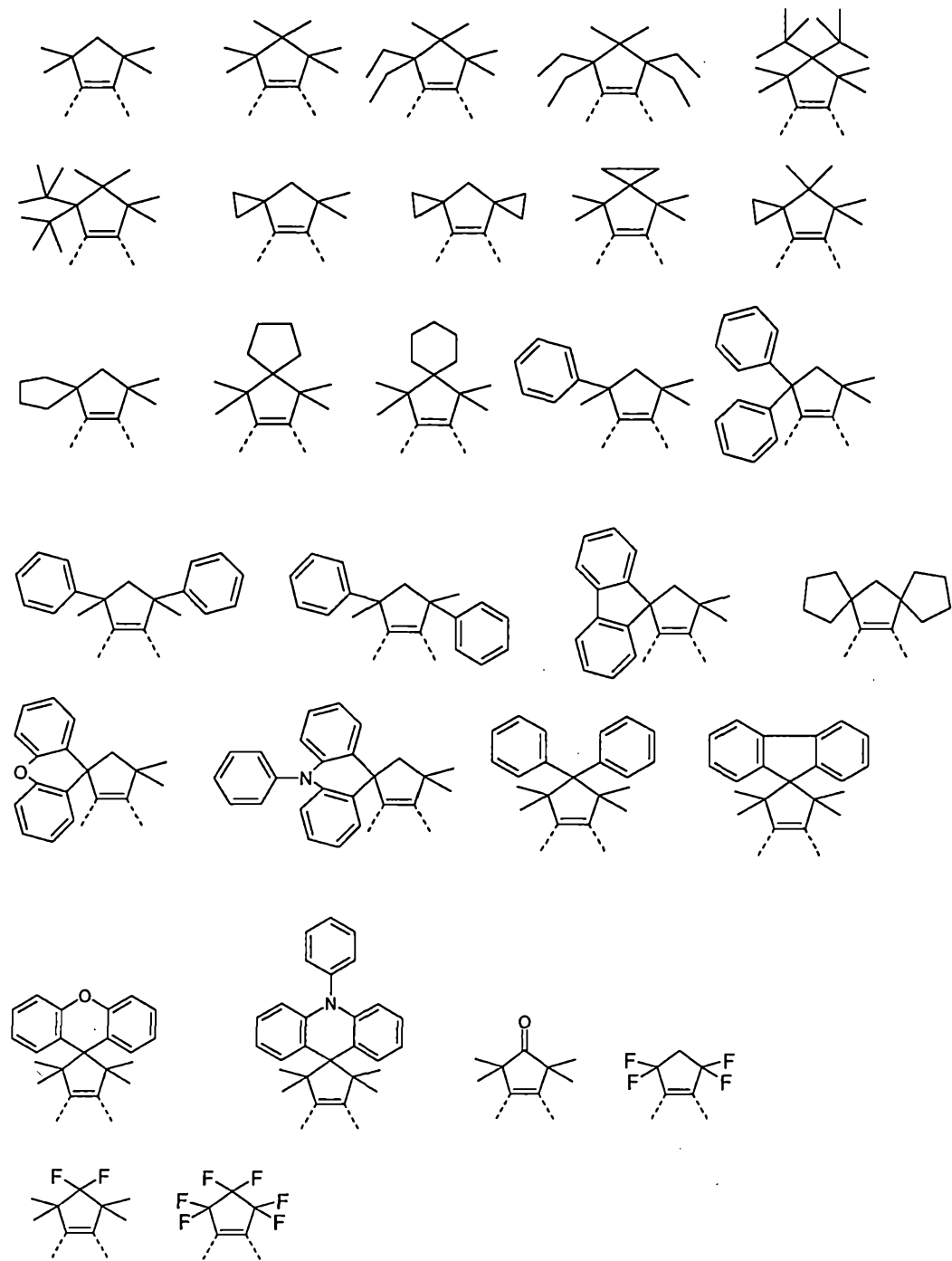
[0108] 另外較佳的是，式(53)、(53-A)、(53-B)、(53-C)、(54)、(54-A)、(55)、(55-A)、(56)及(56-A)內的G

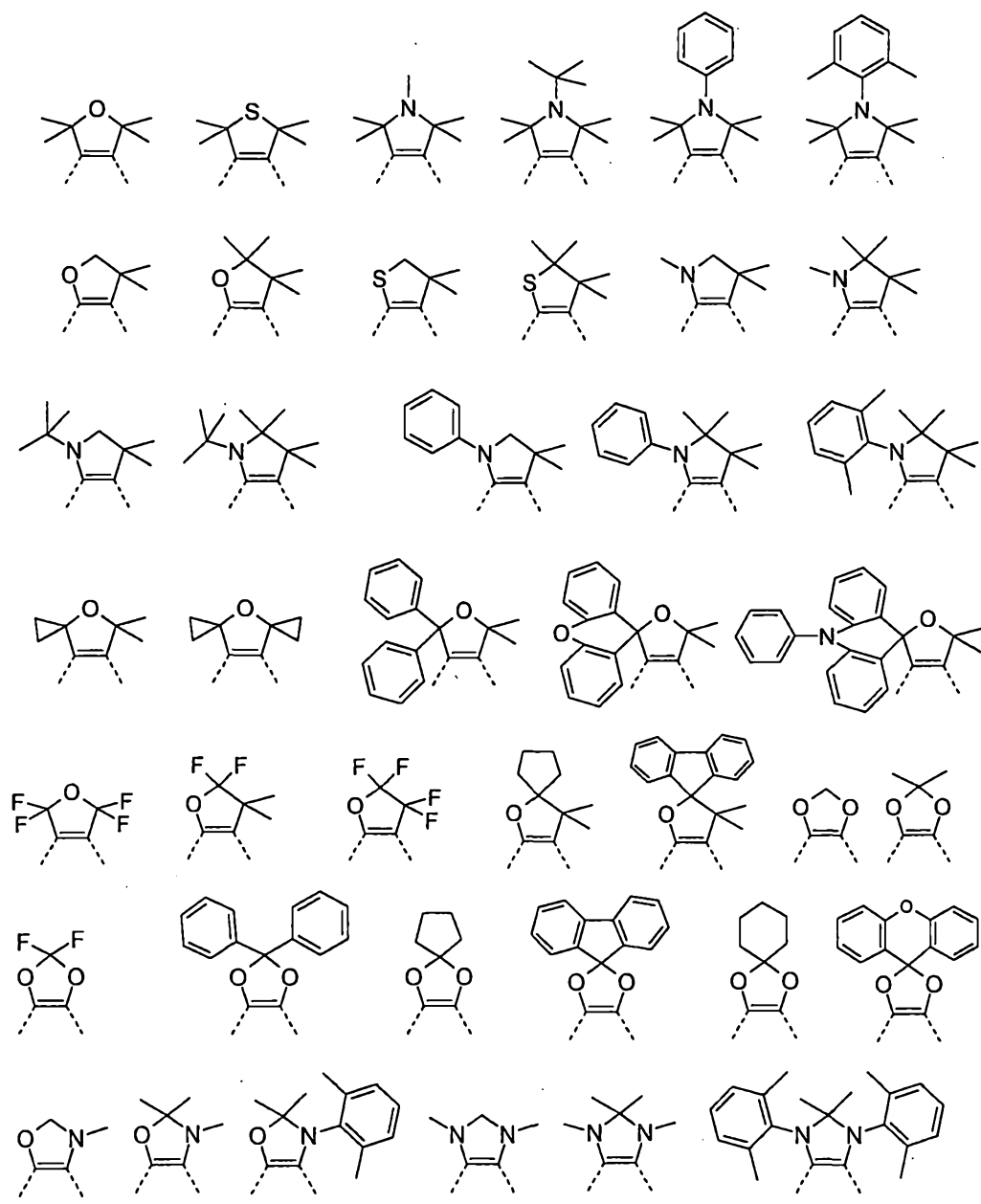
基團係可經一或多個 R^2 原子團所取代的 1,2-伸乙基基團(其中 R^2 在各情況下宜相同或互異的且示 H 或具有 1 至 4 個碳原子的烷基基團)、或具有 6 至 10 個碳原子且可經一或多個 R^2 原子團所取代的鄰位伸芳基基團(但宜為未經取代的), 尤指可經一或多個 R^2 原子團所取代的鄰位伸苯基基團(但宜為未經取代的)。

[0109] 於本發明之另一較佳實施態樣中, 式(50)至(56)及較佳實施態樣之基團內的 R^3 在各情況下係相同或互異且示 F、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基基團或具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其中在各情況下一或多個非相鄰 CH_2 基團可被 $R^2C=CR^2$ 所取代且一或多個氫原子可被 D 或 F 所取代)、或是具有 5 至 14 個芳族環原子且在各情況下可被一或多個 R^2 原子團所取代的芳族或雜芳族環系統; 同時, 鍵結至相同碳原子之二個 R^3 原子團可一起形成脂族或芳族環系統且因而形成螺環系統; 此外, R^3 可與相鄰的 R 或 R^1 原子團形成脂族環系統。

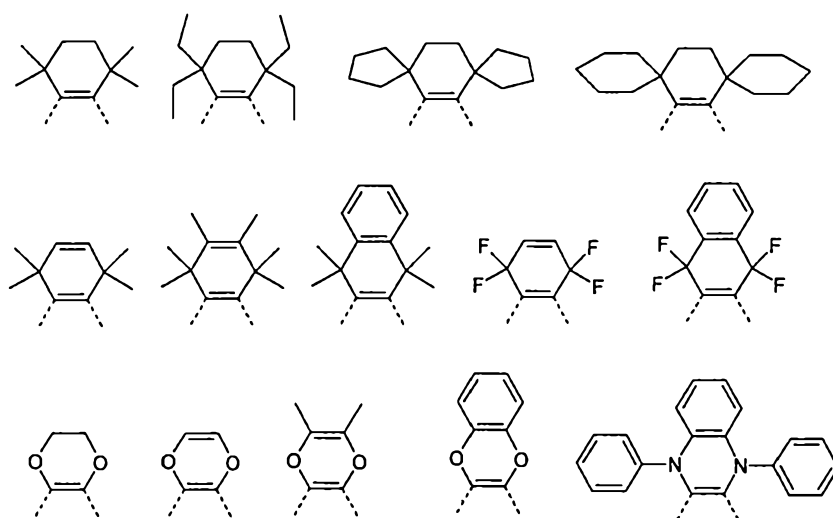
[0110] 於本發明之一特別較佳實施態樣中, 式(50)至(56)及較佳實施態樣內之基團內的 R^3 在各情況下係相同或互異的且示 F、具有 1 至 3 個碳原子之直鏈烷基基團(尤指甲基)、或是具有 5 至 12 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代的芳族或雜芳族環系統(但宜為未經取代的); 同時, 鍵結至相同碳原子之二個 R^3 原子團可一起形成脂族或芳族環系統且因而形成螺環系統; 此外, R^3 可與相鄰的 R 或 R^1 原子團形成脂族環系統。

[0111] 式(50)之特別適當基團的例子係列於下文：

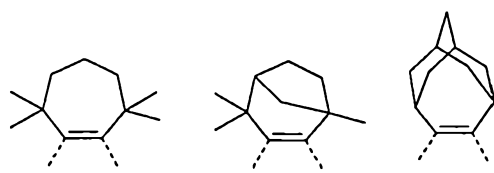




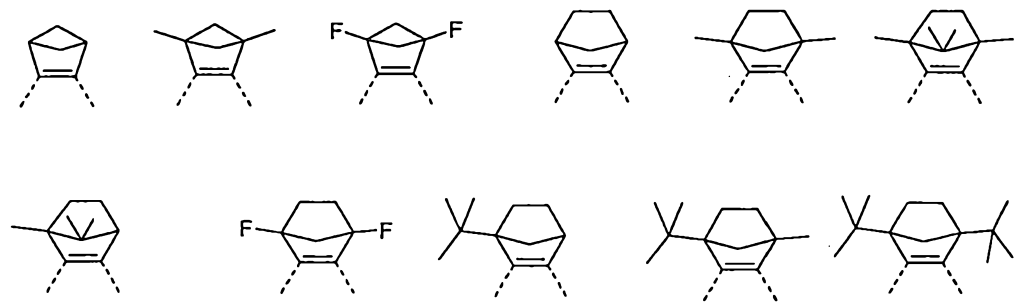
[0112] 式(51)之特別適當基團的例子係列於下文之基團：

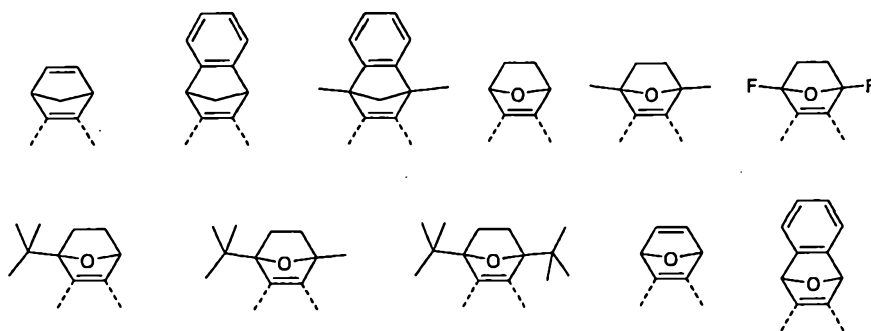


[0113] 式(52)、(55)及(56)之特別適當基團的例子係列於下文之基團：

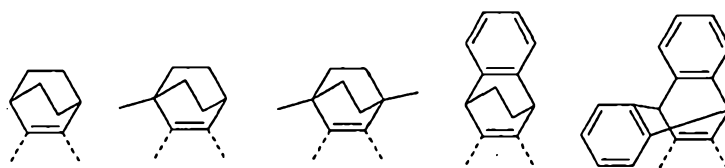


[0114] 式(53)之特別適當基團的例子係列於下文之基團：





[0115] 式(54)之特別適當基團的例子係列於下文之基團：



[0116] 當R原子團係鍵結於二牙子配位基或配位基或鍵結於與式(2)或(3)或較佳實施態樣鍵結之式(4)的二價伸芳基或伸雜芳基基團時，此等R原子團在各情況下係相同或互異且宜選自由下列組成的群組：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基團或具有2至10個碳原子之烯基基團或具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其中該烷基或烯基基團在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代)、或是具有5至30個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代的芳族或雜芳族環系統；同時，二個相鄰的R原子團一起或R與 R^1 一起亦可形成單-或多環的、脂族或芳族環系統。更佳的是，此等R原子團在各情況下係相

同或互異且選自由下列組成的群組： H 、 D 、 F 、 $N(R^1)_2$ 、具有1至6個碳原子之直鏈烷基基團或具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其中一或多個氫原子可被 D 或 F 所替代、或是芳族或雜芳族環系統(具有5至24個芳族環原子，尤其是6至13個芳族環原子，且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代)；同時，二個相鄰 R 原子團一起或 R 與 R^1 一起亦可形成單-或多環的、脂族或芳族環系統。

[0117] 鍵結於 R 之較佳 R^1 原子團在各情況下係相同或互異且示 H 、 D 、 F 、 $N(R^2)_2$ 、 CN 、具有1至10個碳原子的直鏈烷基基團或具有2至10個碳原子之烯基基團或具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其中該烷基基團在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代)、或是芳族或雜芳族環系統(具有5至24個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代)；同時，二或多個相鄰的 R^1 原子團可一起形成單-或多環的脂族環系統。鍵結至 R 之特別較佳的 R^1 原子團在各情況下係相同或互異且示 H 、 F 、 CN 、具有1至5個碳原子之直鏈烷基基團或具有3至5個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(彼等各可經一或多個 R^2 原子團所取代)、或是芳族或雜芳族環系統(具有5至13個芳族環原子，尤其是6至13個芳族環原子，且在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代)；同時，二或多個相鄰的 R^1 原子團可一起可形成單-或多環的脂族環系統。

[0118] 較佳的 R^2 原子團在各情況下係相同或互異的且示 H 、 F 、或具有1至5個碳原子之脂族烴基原子團或具

有6至12個碳原子之芳族烴基原子團；同時，二或多個 R^2 取代基亦可一起形成單-或多環的脂族環系統。

[0119] 本發明之化合物係掌性結構。根據錯合物及配位基的精確結構，有可能形成非鏡像異構物及多個鏡像異構物對。

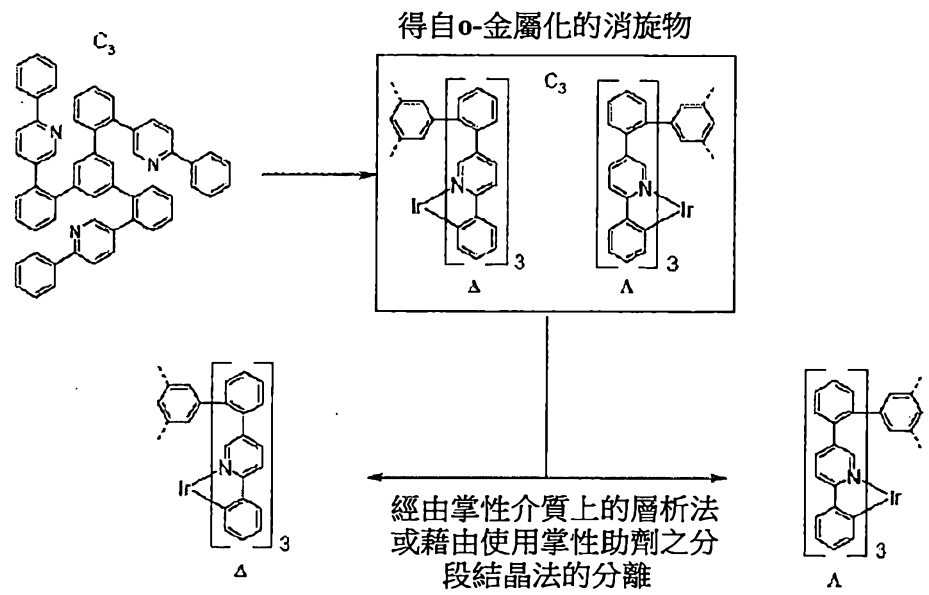
[0120] 本發明之錯合物既包括不同非鏡像異構物或對應消旋物的混合物，也包括個別單離出的非鏡像異構物或鏡像異構物。

[0121] 若將單核錯合物合成單元用於形成本發明之多核錯合物，則彼等通常係以 Δ 及 Λ 異構物之消旋物的形式使用。這在本發明之多核化合物內導致產生非鏡像異構物混合物，例如，雙核化合物之 $\Delta, \Delta/\Lambda, \Lambda$ 及(內消旋)- Δ, Λ 形式。除非另有說明，彼等係轉化或進一步用作為非鏡像異構物混合物。此外，可能藉由層析法或分段結晶法，將彼等分離。

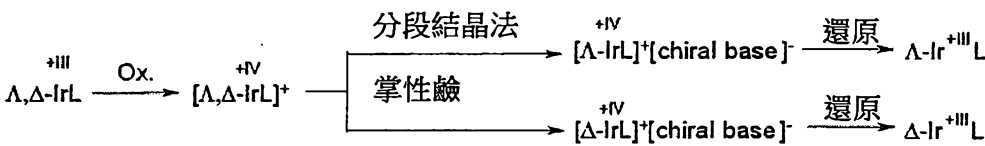
[0122] 若將單核錯合物合成單元之鏡像異構純的 Δ 或 Λ 異構物用於形成本發明之多核錯合物，則可能，例如，選擇性地製備雙核錯合物的 $\Delta, \Delta/\Lambda, \Lambda$ 及(內消旋)- Δ, Λ 形式。同樣的亦適用於本發明之三核及更高級的多核錯合物。

[0123] 此目的所需之單核錯合物合成單元的 Δ 或 Λ 異構物可如下得到。若將 C_3 -或 C_{3v} -對稱配位基用於單核錯合物合成單元的合成，則所得到的典型為 C_3 -對稱錯合物之消旋混合物(亦即， Δ 鏡像異構物及 Λ 鏡像異構物的混合物)。彼等可藉由標準方法(於掌性物質/管柱上的層析法或

是藉助於結晶法的光學離析)，加以分離。這顯示於接下來的流程，該流程使用帶有三個苯基吡啶子配位基之 C_3 -對稱配位基的例子且亦類似地應用於所有其他的 C_3 -或 C_{3v} 對稱配位基。



[0124] 經由非鏡像異構鹽對之分段結晶法的光學離析可藉由慣用的方法來執行。就此目的而言的選擇之一係：將未荷電的Ir(III)錯合物氧化(例如，使用過氧化物或 H_2O_2 或藉由電化學手段)；將鏡像異構純的單陰離子鹼(掌性鹼)的鹽添加至因此所產生的陽離子性Ir(IV)錯合物；藉由分段結晶法，將因此所產生的非鏡像異構鹽分離出來；然後藉助於還原劑(例如，鋅、胼水合物、抗壞血酸等)，將彼等還原，而得到鏡像異構純的未荷電錯合物，如下列示意圖所示地：

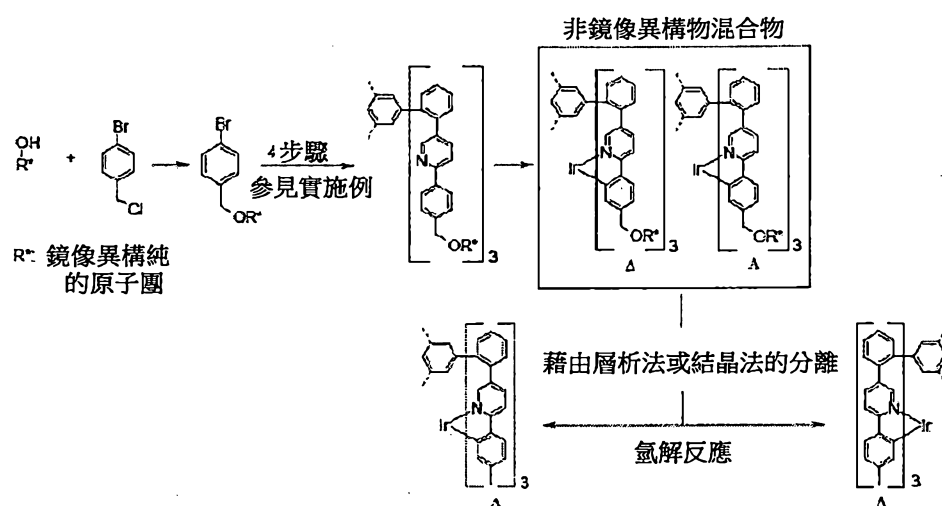


[0125] 此外，藉由在掌性介質(例如，R-或S-1,1-聯萘酚)的錯合化作用，可能實現鏡像異構純或富含鏡像異構的合成。

[0126] 使用C_s-對稱配位基的錯合物亦可進行類似的方法。

[0127] 若將C₁-對稱配位基用於錯合化，通常會得到的係錯合物的非鏡像異構物混合物，彼等可藉由標準的方法(層析法，結晶法)分離。

[0128] 鏡像異構純的C₃-對稱錯合物可選擇性地合成，如下文的流程所顯示的。為達此目的，茲製備及錯合鏡像異構純的C₃-對稱配位基，分離出所得到的非鏡像異構物混合物，然後，拆離掌性基團。

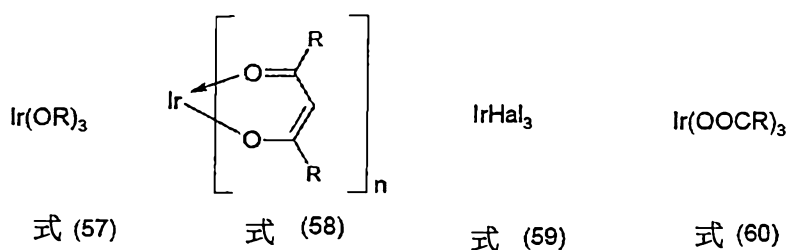


[0129] 如此所得到之單核錯合物合成單元的 Δ 或 Λ 異構物最後可進行官能化，例如，鹵化或硼化，然後藉由偶合反應(例如，鈴木偶合反應)進行鍵聯，而得到本發明之多核錯合物。

[0130] 前述較佳體係可視需要相互併合。於本發明之一較佳實施態樣中，前述較佳實施態樣可同時適用。

[0131] 本發明之錯合物尤其可經由二個途徑來製備。首先，製備12牙、18牙、24牙等配位基，然後藉由 σ -金屬化反應配位至金屬。一般而言，為達此目的，銨鹽係與對應的自由配位基反應。

[0132] 因此，本發明還提供了供製備本發明之化合物的方法，其係令對應的自由配位基與式(57)之金屬烷氧化物反應，與式(58)之金屬二酮酸鹽(metal ketoketonates)反應，與式(59)之金屬鹵化物反應或與式(60)之金屬羧酸鹽反應，



其中R具有前文所給定的定義，Hal=F、Cl、Br或I且銱反應物亦可採取對應水合物的形式。在此，R宜為具有1至4個碳原子之烷基基團。

[0133] 同樣地可能使用銱化合物，其同時帶有烷氧化物及/或鹵化物及/或羥基原子團以及二酮酸根原子團。此等化合物亦可為荷電的。特別適合作為反應物的對應銱化合物係揭示於WO 2004/085449。特別適當的是 $[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]^-$ (例如， $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$)、帶有乙醯丙酮酸衍生物作為配位基之金屬錯合物(例如， $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 或三(2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮酸)銱)、以及 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (其中，x通常示2至4的數目)。

[0134] 錯合物的合成宜如於WO 2002/060910以及於WO2004/085449所述地來進行。在此情況下，合成亦可，例如，藉由，熱或光化學手段及/或藉由微波輻射，加以活化。此外，合成還可於壓力增大及/或溫度升高的熱壓器內進行。

[0135] 反應可在未將溶劑或熔化助劑添加至待o-金屬化之對應配位基之熔體的情況下進行。任意地亦可添加

溶劑或熔化助劑。適當的溶劑係質子或非質子溶劑，諸如，脂族及/或芳族醇類(甲醇、乙醇、異丙醇、第三丁醇等等)、寡聚-及多元醇類(乙二醇、1,2-丙二醇、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-及三乙二醇二甲醚、苯醚等)；芳族、雜芳族及/或脂族烴類(甲苯、二甲苯、均三甲苯、氯基苯、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(二甲亞砜、環丁砜等等)。適當的熔化助劑係於室溫下為固體形式，但在加熱反應混合物時熔化且會溶解反應物而形成均質熔體形式的化合物。特別適合者係聯苯、間聯三苯、聯伸三苯、R-或S-聯萘酚或是對應消旋物、1,2-、1,3-或1,4-雙苯氧基苯、氧化三苯基磷、18-冠醚-6、酚、1-萘酚、氫醌等。在此，特別較佳的係使用氫醌。

[0136] 其次，經鹵素或硼酸或硼酸酯基團官能化之二或多個金屬錯合物可互相或是與適當的芳基/雜芳基鹵化物或是芳基/雜芳基硼酸類或-硼酸酯類於偶合反應(宜為鈴木偶合反應)中反應，而產生本發明之化合物。如是合成可進行的方式可由實施例推斷。

[0137] 藉由此等方法(視需要，後接純化，例如，再結晶或昇華)，可以高純度(宜大於99%，藉由¹H-NMR及/或HPLC測定得)得到本發明之式(1)化合物。

[0138] 藉由適當的取代，例如，經相對較長的烷基

基團(約4至20個碳原子，尤指支鏈的烷基基團)，或任意經取代之芳基基團(例如，二甲苯基、三甲苯基或是支鏈的聯三苯或四聯苯基團)所取代，亦可使本發明之金屬錯合物具可溶性。另一可導致金屬錯合物的溶解度有明顯改進的特定方法係使用稠合上的脂族基團，例如，如前文所揭示之式(50)至(56)所示的。如是化合物因而可於室溫下，溶於標準的有機溶劑內，例如，甲苯或二甲苯，呈足以能夠由溶液加工該錯合物的濃度。此等可溶化合物特別適於由溶液所進行的加工，例如，印刷加工法。

[0139] 對於由液相藉由，例如，旋轉塗佈或印刷加工，來進行本發明金屬錯合物的加工而言，本發明金屬錯合物的調配物係有需要的。此等調配物可為，例如，溶液、分散液或乳液。就此目的而言，較佳的係使用二或多種溶劑的混合物。適當且較佳的溶劑係，例如，甲苯；大茴香醚；鄰-、間-或對二甲苯；苯甲酸甲酯；均三甲苯；四氫萘；藜蘆素；THF；甲基-THF；THP；氯基苯；二噁烷；苯氧基甲苯(尤指3-苯氧基甲苯)；(-)-葑酮肟；1,2,3,5-四甲基苯；1,2,4,5-四甲基苯；1-甲基萘；2-甲基苯並噻唑；2-苯氧基乙醇；2-吡咯啉酮；3-甲基大茴香醚；4-甲基大茴香醚；3,4-二甲基大茴香醚；3,5-二甲基大茴香醚；苯乙酮； α -萜品醇；苯並噻唑；苯甲酸丁酯；異丙苯；環己醇；環己酮；環己基苯；十氫萘；十二基苯；苯甲酸乙酯；茚烷；NMP；對-異丙基甲苯；苯乙醚；1,4-二異丙基苯；二苄基醚；二乙二醇丁基甲基醚；

三乙二醇丁基甲基醚；二乙二醇二丁基醚；三乙二醇二甲基醚；二乙二醇單丁基醚；三丙二醇二甲基醚；四乙二醇二甲基醚；2-異丙基萘；戊基苯；己基苯；庚基苯；辛基苯；1,1-雙(3,4-二甲基苯基)乙烷、六甲基茛烷、2-甲基聯苯、3-甲基聯苯、1-甲基萘、1-乙基萘、辛酸乙酯、癸二酸二乙酯、辛酸辛酯、庚基苯、異戊酸薄荷腦酯、己酸環己酯或此等溶劑的混合物。

[0140] 因此，本發明進一步提供了一調配物，其包含至少一個本發明之銻錯合物以及至少一個其他的化合物。該其他的化合物可為，例如，溶劑，尤指前述溶劑中之一者或此等溶劑之混合物。該其他化合物或者可為其他的有機或無機化合物，其同樣可用於電子裝置，例如，基質材料。此其他的化合物亦可為聚合性的。

[0141] 前文所述之本發明金屬錯合物或前文所詳述之較佳實施態樣可用於電子裝置作為活化組件或是作為氧敏化劑(oxygen sensitizer)。因此，本發明還提供了本發明化合物用於電子裝置或作為氧敏化劑或作為光起始劑或光觸媒的用途。此外，本發明還提供了包含至少一個本發明之化合物的電子裝置。

[0142] 電子裝置應理解為意指包含陽極、陰極或至少一層的任何裝置，其中該層包含至少一個有機或有機金屬化合物。因此，本發明之電子裝置係包含一個陽極、一個陰極以及至少一層包含至少一個本發明金屬錯合物的層。較佳的電子裝置係選自：有機電致發光裝置

(OLEDs, PLEDs)、有機積體電路(O-ICs)、有機場效電晶體(O-FETs)、有機薄膜電晶體(O-TFTs)、有機發光電晶體(O-LETs)、有機太陽能電池(O-SCs)(其應理解為意指純有機太陽能電池以及染料敏化太陽電池)、有機光學偵檢器、有機光接收器、有機場猝滅裝置(O-FQDs)、發光電化學電池(LECs)、氧感測器或是有機雷射二極體(O-雷射), 於至少一層內包含至少一個本發明金屬錯合物。特別較佳的是有機電致發光裝置。活化組件通常係有機或無機的物質, 彼等係導入於陽極及陰極之間, 例如, 電荷注入、電荷傳輸或電荷阻擋材料, 但是, 尤指發光材料及基質材料。本發明之化合物在作為有機電致發光裝置之發光材料上, 呈現出特別優良的性質。因此, 本發明之一較佳實施態樣係有機電致發光裝置。此外, 本發明之化合物可用於產生單重態氧或用於光催化作用。這尤其係當金屬為鈦時, 較佳的是用作為染料敏化太陽能電池(“Grätzel cell”)內的光敏化劑。

[0143] 有機電致發光裝置係包含陰極、陽極及至少一發光層。除了此等層之外, 其還亦可包含其他的層, 例如在各情況下可為: 一或多層電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子注入層、激子阻擋層、電子阻擋層、電荷產生層及/或有機或無機p/n型界面。同時, 一或多個電洞傳輸層有可能係p-摻雜的, 例如, 經金屬氧化物, 諸如, MoO_3 或 WO_3 , 或是經(過)氟化的缺電子芳族化合物或經缺電子之經氰基取代的雜芳族所摻雜; 且

/或一或多層電子傳輸層可能為n-摻雜的。同樣亦可能將間層導入二層發光層之間，彼等具有，例如，阻擋激子的功能及/或控制電致發光裝置內的電荷平衡。然而，應當指出的是，並非每一此等層皆需存在。

[0144] 在此情況下，有機電致發光裝置可能含有一層發光層，或是其可能含有多層發光層。若有多層發光層存在，則彼等宜具有在380 nm及750 nm整體之間的多個發光最大值，而整體導致白色發光；換言之，有可發螢光或發磷光的各種發光化合物被用於發光層。特別較佳的是三層系統，其中該三層呈現出藍色、綠色及橘色或紅色的發光(有關基本的結構，參見，例如，WO 2005/011013)；或是具有多於三層發光層的系統。該系統亦可為混合系統，其中有一或多層係發螢光且有一或多層係發磷光的。發白光之OLEDs的較佳實施態樣係串聯式OLEDs。發白光的有機電致發光裝置可用於照明的應用領域或是與濾色器一起用於全色彩顯示器。

[0145] 於本發明之一較佳實施態樣中，有機電致發光裝置在一或多層的發光層內包含本發明之金屬錯合物作為發光化合物。

[0146] 當本發明之金屬錯合物用作為發光層內的發光化合物時，其宜與一或多個基質材料併用。本發明之金屬錯合物與基質材料之混合物包含0.1至99重量%(宜為1至90重量%，更佳為3至40重量%且尤指5至25重量%)之本發明金屬錯合物，基於發光物及基質材料之整體混合物。相

對應地，該混合物含有99.9至1重量%(宜為99至10重量%，更佳為97至60重量%且尤指95至75重量%)之基質材料，基於發光物及基質材料之整體混合物。

[0147] 所使用之基質材料通常可為根據先前技藝已知可供此目地之用的任何材料。基質材料的三重態能級(triplet level)宜高於發光物的三重態能級。

[0148] 對於根據本發明之化合物適合的基質材料係：酮類；氧化膦類；亞砷及砷類，例如，根據WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680者；三芳基胺類；咔唑衍生物，例如，CBP(N,N-二咔唑基聯苯)、m-CBP或揭示於WO2005/039246、US2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851或US 2009/0134784者；吡啶並咔唑衍生物，例如，根據WO 2007/063754或WO 2008/056746者；茚並咔唑衍生物，例如，根據WO 2010/136109或WO 2011/000455者；氮雜咔唑衍生物，例如，根據EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160者；雙極性基質材料，例如，根據WO 2007/137725者；矽烷類，例如，根據WO 2005/111172者；氮雜硼雜環戊烯類(azaboroles)或硼酸酯類，例如，根據WO 2006/117052者；二氮雜矽雜環戊二烯(diazasilole)衍生物，例如，根據WO 2010/054729者；二氮雜磷雜環戊二烯(diazaphosphole)衍生物，例如，根據WO 2010/054730者；三吡啶衍生物，例如，根據WO

2010/015306、WO 2007/063754或WO 2008/056746者；鋅錯合物，例如，根據EP 652273或WO 2009/062578者；二苯並呋喃衍生物，例如，根據WO 2009/148015或WO 2015/169412者；或是橋聯的呋唑衍生物，例如，根據US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107或WO 2011/088877者。

[0149] 亦較佳的是，採用呈混合物形式之數個不同的基質材料，尤指至少一個電子傳導基質材料以及至少一個電洞傳導基質材料的混合物。較佳的組合為，例如，使用芳族酮、三吡啉衍生物或氧化膦衍生物與三芳基胺衍生物或呋唑衍生物作為本發明金屬錯合物的混合基質。同樣地，較佳的是使用電荷傳輸基質材料與電惰性的基質材料(未顯著涉及(若有的話)電荷傳輸)的混合物，例如，如WO 2010/108579所敘述者。同樣較佳的是使用二種電子傳輸基質材料，例如，三吡啉衍生物與內醯胺衍生物，例如，如WO 2014/094964所敘述者。

[0150] 另外較佳的是，使用二或多個三重態發光體連同基質的混合物。在此情況下，具有較短波之發光光譜的三重態發光體係充作為具有較長波發光光譜之三重態發光體的共基質(co-matrix)。例如，本發明之金屬錯合物有可能用作為在較長波長下發光之三重態發光體(例如，綠-或紅色-發光三重態發光體)的共基質。在此情況下，亦較佳的是當較短波及較長波發光之金屬錯合物皆為本發明之化合物時。

[0151] 本發明之金屬錯合物亦可用於電子裝置之其他功能，例如，在電洞注入或傳輸層中作為電洞傳輸材料、作為電荷產生材料或電子阻擋材料、作為電洞阻擋材料或作為電子傳輸材料(例如，於電子傳輸層內)。本發明之錯合物同樣可能用於其他磷光金屬錯合物的發光層內作為基質材料。

[0152] 較佳的陰極係具有低工作函數之金屬、金屬合金或是由各種金屬組成的多層結構，諸如，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)。另外亦適合的是由鹼金屬或鹼土金屬及銀所組成的合金，例如，由鎂及銀組成的合金。在多層結構的情況下，除了前文所提到的金屬之外，其他具有相對較高工作函數的金屬，諸如，例如，銀，亦可使用，在該情況下，通常係使用金屬的組合，諸如，Mg/Ag、Ca/Ag或Ba/Ag。亦較佳的是，將具有高介電常數之材料的薄間層導入金屬陰極與有機半導體之間。對此目的而言，可採用之材料的例子係鹼金屬或鹼土金屬氟化物，但還有對應的氧化物或碳酸鹽(例如，LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等等)。有機鹼金屬錯合物，例如，Liq[喹啉酸鋰(lithium quinolate)]，同樣亦適用於此目的。此層的層厚度宜在0.5至5 nm之間。

[0153] 較佳的陽極係具有高工作函數的材料。較佳的是，陽極具有大於4.5 eV 對(versus)真空的工作函數。首先，適於此目的者一方面是具有高還原氧化電位的金

屬，諸如，例如，銀、鉑或金。其次，金屬/金屬氧化物電極(例如， Al/Ni/NiO_x 、 Al/PtO_x)亦為較佳者。就某些應用而言，至少有一個電極必須是透明的或部分透明的，俾便起動有機金屬(O-SC)的照射或光的發光(OLED/PLED，O-雷射)。在此，較佳的陽極材料係導電性的混合金屬氧化物。特別較佳的是銦錫氧化物(ITO)或銦鋅氧化物(IZO)。進一步較佳的是導電性摻雜的有機材料，尤指導電性的摻雜聚合物，例如，PEDOT、PANI或此等聚合物的衍生物。另外較佳的是當p-摻雜之電洞傳輸材料應用作為電洞注入層的陽極之時，其中，適當的p-摻雜劑係金屬氧化物(例如， MoO_3 或 WO_3)、或是(過)氟化缺電子芳族化合物。其他適當的p-摻雜劑有HAT-CN(六氰基六氮雜聯伸三苯)或購自Novaled的化合物NPD9。如是之層簡化了注入具有低HOMO之材料(亦即，就量級而言大的HOMO)的電洞注入。

[0154] 在其他層內，通常可能使用根據先前技藝可用於此等層之任何材料，且習於此藝之士在未行使創新的技藝的情況下，能夠將任何此等材料以及本發明之材料併合於電子裝置。

[0155] 裝置係相對地結構化的(structured)(視應用而定)，觸點連接且最後進行密封，因為，在有水及/或空氣存在下，如是裝置的壽命會大幅地縮短。

[0156] 另外較佳的是有機電致發光裝置，其特徵在於：有一或多層藉由昇華程序進行塗佈。在此情況下，該

材料係於真空昇華系統內，於通常小於 10^{-5} 毫巴(宜小於 10^{-6} 毫巴)的初壓力下，藉由蒸鍍進行塗佈。初壓力亦可能甚至更低或甚至更高，例如，低於 10^{-7} 毫巴。

[0157] 同樣較佳的是具有下列特徵的有機電致發光裝置：有一或多層藉助OVPD(有機氣相沉積)方法或藉助載體氣體昇華法塗覆。在此情況下，該材料係於 10^{-5} 毫巴至1巴的壓力下塗佈。此方法之一特別例子為OVJP(有機蒸氣噴印)方法，其中該材料係透過噴嘴直接塗佈且因而結構化(例如，M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053301)。

[0158] 進一步較佳的是具有下列特徵之有機電致發光裝置：一或多層係由溶液藉由，例如，旋轉塗覆，或是藉由任何印刷法(例如，網版印刷法、柔版印刷法、平板印刷法或噴嘴印刷法)製造得，但是特別較佳的是LITI(光誘導熱轉印，熱轉印法)或噴霧印刷法。就此目的而言，可溶性化合物係必須的，其可透過，例如，適當的取代而得到。於本發明之一較佳實施態樣中，包含本發明之化合物的層係由溶液塗佈的。

[0159] 有機電致發光裝置亦可藉由塗佈來自溶液的一或多層以及藉由蒸鍍法塗佈一或多層其他的層，而以混合系統的形式製得。例如，可能塗佈來自溶液之包含本發明金屬錯合物與基質材料之發光層並且藉由真空蒸鍍法，在減壓下，於其上塗佈電洞阻擋及/或電子傳輸層。

[0160] 此等方法對於習於此藝之士而言係廣泛已知

者且可毫無困難地施用於包含式(1)或前文所詳述之較佳實施態樣之化合物的有機電致發光裝置。

[0161] 本發明之電子裝置，尤指有機電致發光裝置，因下列一或多個出乎意料的優點而優於先前技藝：

1. 本發明之金屬錯合物可在特別短的時間及相對低的溫度下，以非常高的產率及非常高的純度合成得。

2. 本發明之金屬錯合物具有極佳的熱安定性。

3. 當M及M'皆為與三足六牙配位基的錯合物時，本發明之金屬錯合物未呈現熱或光化學 fac/mer 或 mer/fac 異構化，這導致產生了使用此等錯合物的優點。

4. 某些本發明之金屬錯合物具有非常窄的發光光譜，而導致產生高色純度的發光，這尤其對於顯示器的應用係理想的。

5. 包含本發明金屬錯合物作為發光材料之有機電致發光裝置具有非常優良的壽命。

6. 包含本發明金屬錯合物作為發光材料之有機電致發光裝置具有極佳的效率。

[0162] 此等前文所提及之優點並不伴隨有其他電子性質的減損。

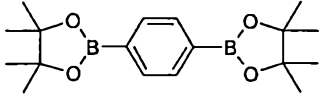
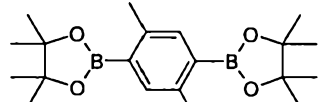
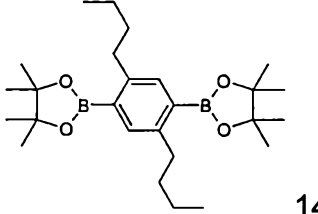
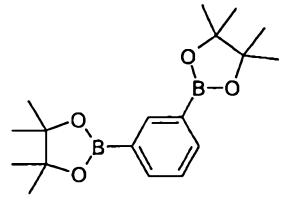
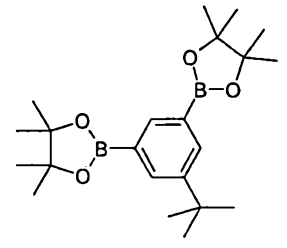
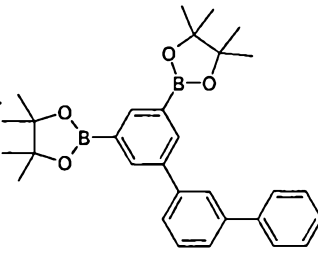
[0163] 茲藉由下文的實施例，對本發明進行詳細的說明，無藉此而限制本發明之意。習於此藝之士能夠使用所給定之詳細訊息，在未行使創新的技藝的情況下，製造出本發明之其他的裝置，且因而能夠實施整個請求專利範圍的發明。

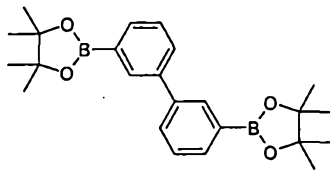
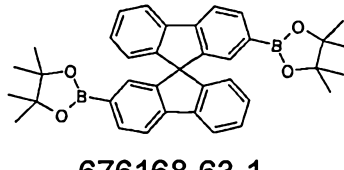
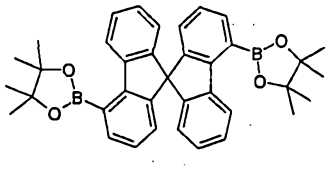
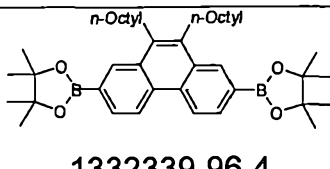
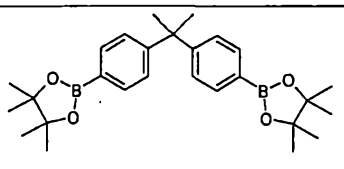
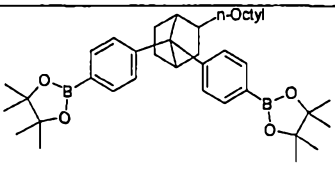
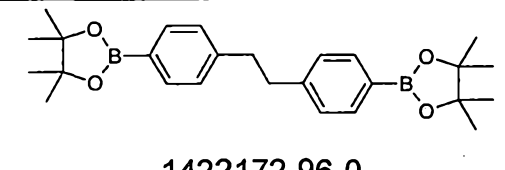
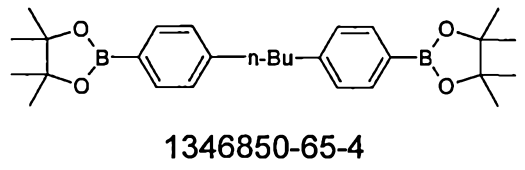
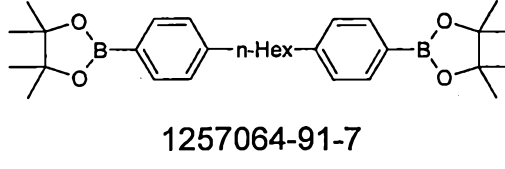
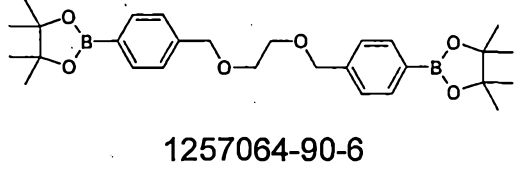
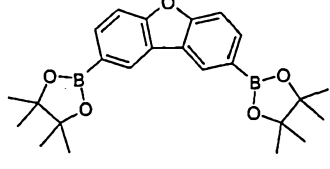
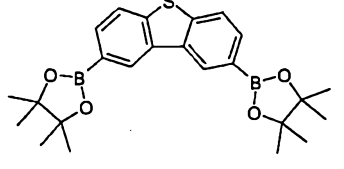
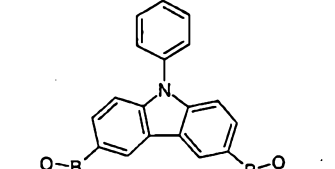
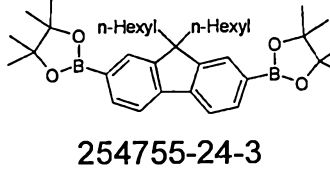
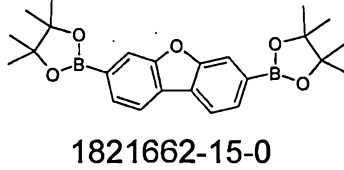
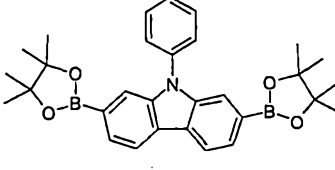
【實施方式】

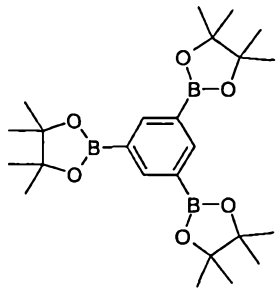
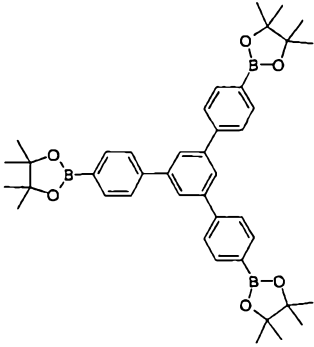
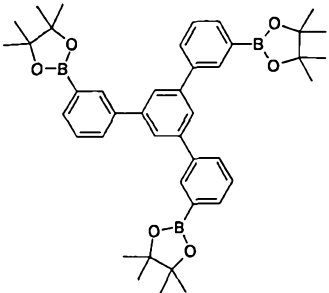
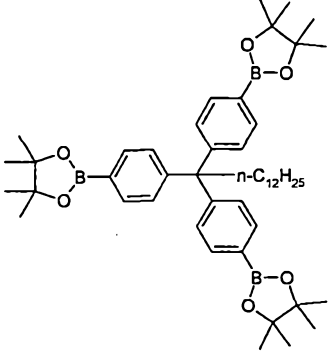
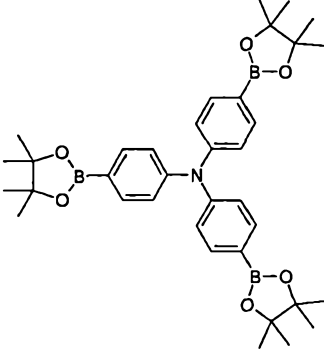
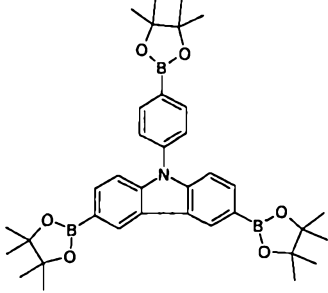
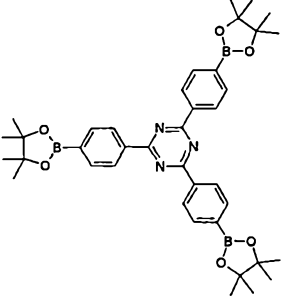
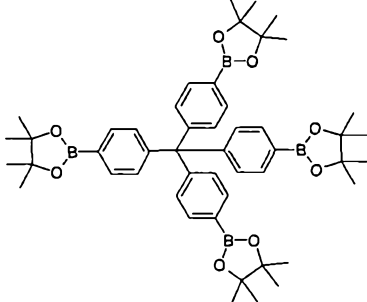
實施例：

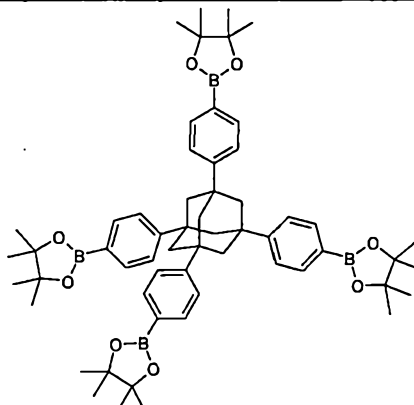
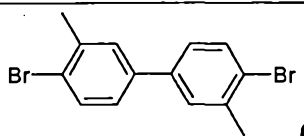
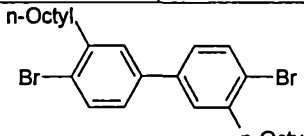
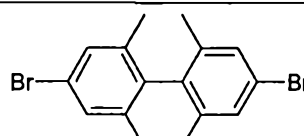
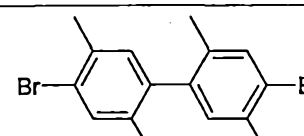
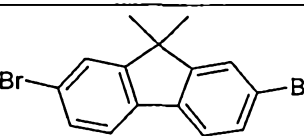
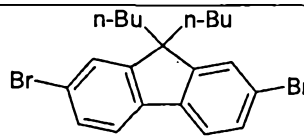
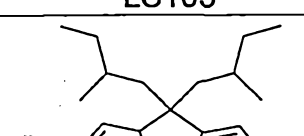
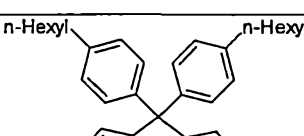
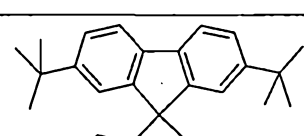
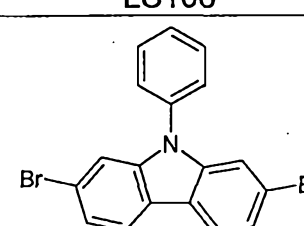
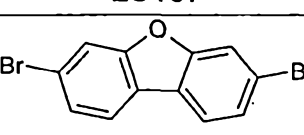
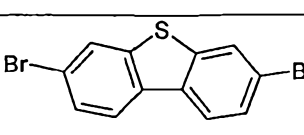
[0164] 除非另有指明，下面的合成係於保護氣體氣氛中、無水溶劑內進行的。金屬錯合物另外還於排除光的情況下或於黃色光下處理。溶劑及試劑可購自，例如，Sigma-ALDRICH或ABCR。於方括號內的各別數字或標明個別化合物的數字係相關文獻上已知化合物的CAS編號。

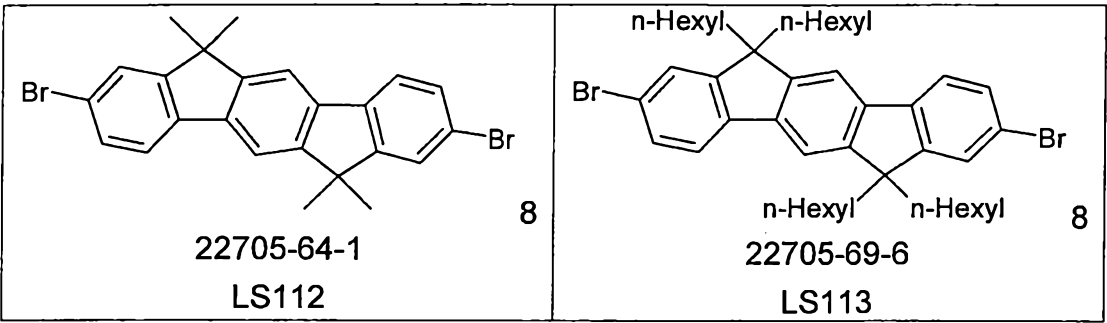
1.文獻上已知的合成子Synthons LS:

 99770-93-1 LS1	 303006-89-5 LS2	 62818-64-9 LS3
 196212-27-8 LS4	 254101-32-1 LS5	 1182371-94-3 LS6

 850264-92-5 LS7	 676168-63-1 LS8	 1257321-47-3 LS9
 1332339-96-4 LS10	 736138-28-6 LS11	 1187437-46-2 LS12
 1422172-96-0 LS13	 1346850-65-4 LS14	
 1257064-91-7 LS15	 1257064-90-6 LS16	
 1197989-83-5 LS17	 552855-12-6 LS18	 618442-57-2 LS19
 254755-24-3 LS20	 1821662-15-0 LS21	 1035631-57-2 LS22

 365564-05-2 LS23	 1017967-97-3 LS24	 1573170-54-3 LS25
 1374411-54-7 LS26	 267221-90-9 LS27	 1415223-65-2 LS28
 1447947-87-6 LS29	 875772-13-7 LS30	

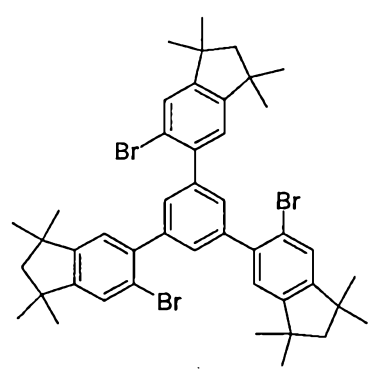
 1636119-48-6 LS31					
 61 794-96-5 LS100	 n-Octyl Br n-Octyl 450398-41-1 LS101	 Br 22409-76-3 LS102			
 Br 492434-55-6 LS103	 Br 28320-32-3 LS104	 n-Bu Br 188200-91-1 LS105			
 Br 500343-25-9 LS106	 n-Hexyl Br 1059179-65-5 LS107	 Br 439791-57-8 LS108			
 Br 444796-09-2 LS109	 Br 67019-91-4 LS110	 Br 83834-10-0 LS111			



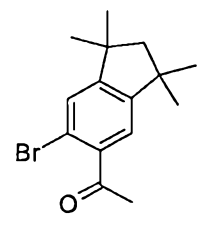
2.有機及有機金屬合成子的製備：

2.1有機合成子S的製備：

實施例 S1：1,3,5-參(6-溴基-1,1,3,3-四甲基茛烷-5-基)苯



a) 1-(6-溴基-1,1,3,3-四甲基茛烷-5-基)乙酮



[0165] 程序係根據 I. Pravst et al., Tetrahedron Lett., 2006, 47, 4707。

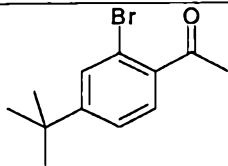
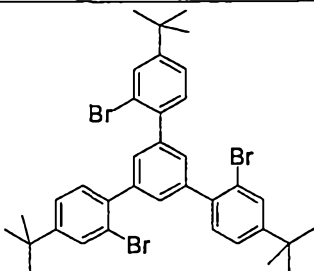
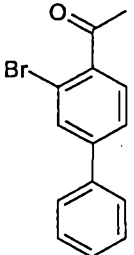
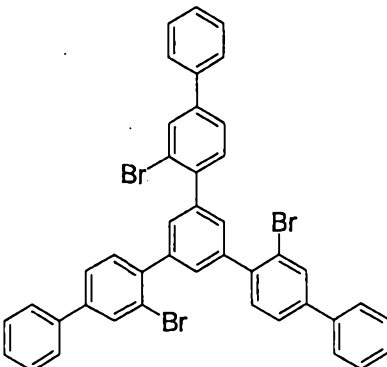
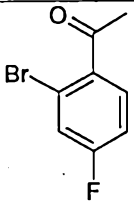
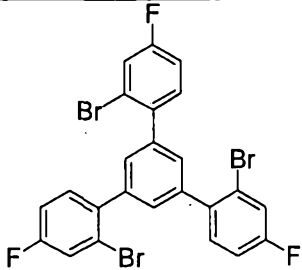
[0166] 在 120℃ 下，將 21.6 g (100 mmol) 之 1-(1,1,3,3-

四甲基茛烷-5-基)乙酮[17610-14-9]、39.2 g (220 mmol)之N-溴基琥珀醯亞胺、1.6 g (2.5 mmol)之[Cp*RhCl₂]₂[12354-85-7]、3.4 g (10 mmol)之六氟銻酸銀(I) [26042-64-8]、20.0 g (110 mmol)之乙酸酮(II) [142-71-2]及500 ml之1,2-二氯乙烷的混合物攪拌20小時。冷卻後，使用矽膠床，將固體過濾出，於減壓下，將溶劑移除並且令殘留物自乙腈再結晶析出三次。產量：12.1 g(41 mmol)，41%。純度：約97%(根據¹H-NMR)。

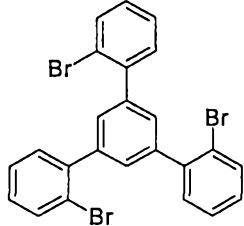
b) 1,3,5-參(6-溴基-1,1,3,3-四甲基茛烷-5-基)苯，S1

[0167] 於水分離器上，在150℃下，將12.1 g (41 mmol)之1-(6-溴基-1,1,3,3-四甲基茛烷-5-基)乙酮及951 mg (5 mmol)之甲苯磺酸單水合物[6192-52-5](或是三氟甲烷磺酸，變型B)的混合物攪拌48小時。冷卻後，將該殘留物納入300 ml乙酸乙酯，用水(每次100 ml)清洗三次並且用100 ml飽和氯化鈉溶液清洗一次，然後，令其經硫酸鎂乾燥。於矽膠上，使用正庚烷：乙酸乙酯(5：1)，對該粗製物進行層析。產量：4.3 g(5 mmol)，38%。純度：約97%(根據¹H-NMR)。

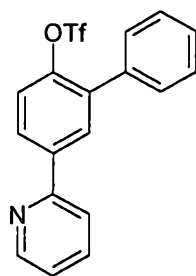
[0168] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	酮或 溴基酮 變型	產物	產率
S2	 147438-85-5 B		33%
S3	 628735-63-7 B		60 %
S4	 1006-39-9		63 %

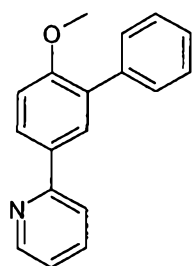
[0169] 下列文獻上已知的化合物可用作為合成子：

合成子	
 380626-56-2 S5	

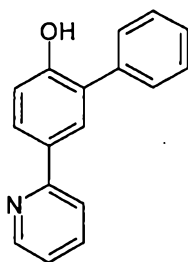
實施例 S6：



a) S6a



[00170] 在良好攪拌下，將 22.6 g (100 mmol) 之 (6-甲氧基 [1,1'-聯苯]-3-基) 硼酸 [459423-16-6]、16.6 g (105 mmol) 之 2-溴基吡啶 [109-04-6]、21.2 g (200 mmol) 之碳酸鈉、1.2 g (1 mmol) 之 肆(三苯基膦基)鈀 [14221-01-3]、300 ml 甲苯、100 ml 乙醇、300 ml 水的混合物加熱回流 18 小時。冷卻後，移出有機相，用 300 ml (每次) 水清洗二次並且用 300 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥。於油泵真空、80°C 下，將該有機相濃縮後，得到油狀物並且在未進一純化的情況下進行轉化。產量：25.6 g (98 mmol)，98%；純度：約 95% (根據 ^1H NMR)。

b) S6b

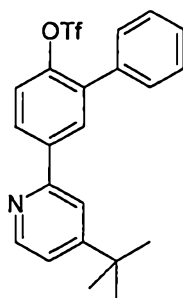
[0171] 將 26.1 g (100 mmol) 之 S6a 及 81.9 g (700 mmol) 之氫氯酸吡啶鹽的混合物加熱至 190℃，歷時 3 小時。冷卻後，將該反應混合物倒入 500 ml 水中並且用 200 ml (每次) 二氯甲烷萃取五次，用 200 ml 水清洗有機相二次並且用 200 ml 飽和的 NaCl 溶液清洗一次，於減壓下去除溶劑，添加 300 ml 甲苯供進行共沸乾燥並且於減壓下，將後者完全蒸餾掉。在未進一步純化的情況下，將如是所得到的黏稠油狀物轉化。產量：21.0 g (85 mmol)，85%；純度：約 95% (根據 ^1H NMR)。

c) S6

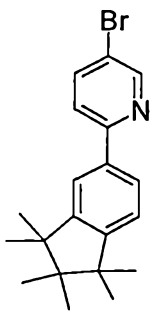
[0172] 在良好攪拌下，將三氟甲烷磺酸酐 [358-23-6] 逐滴添加至 24.7 g (100 mmol) 之 S6b 於 300 ml 二氯甲烷與 80 ml 吡啶之混合物所形成之已冷卻至 0℃ 的溶液中。令該反應混合物溫熱至室溫並且予以攪拌另外 16 小時，在攪拌的同時，將其倒入 1000 ml 冰水，然後，用 300 ml 二氯甲烷予以萃取三次。用 300 ml (每次) 冰水清洗合併的有機相二次並且用 500 ml 飽和的 NaCl 溶液清洗一次，然後令其經硫

酸鈉乾燥。令於減壓下去除二氯甲烷後剩下來的蠟狀物自乙腈再結晶析出。產量：32.6 g (86 mmol)，86%；純度：約95%(根據 ^1H NMR)。

[0173] 依類似的方式，但是用2-溴基-4-第三丁基吡啶[50488-34-1]取代2-溴基吡啶，可得到S7：



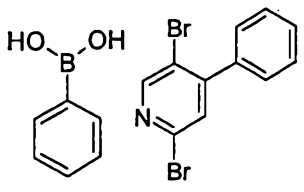
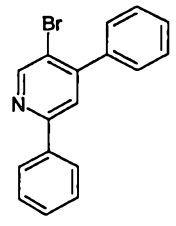
實施例 S10：5-溴基-2-[1,1,2,2,3,3-六甲基茛烷-5-基]吡啶



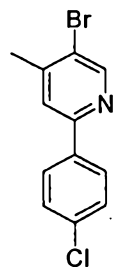
[0174] 於回流下，在良好攪拌的情況下，將164.2 g (500 mmol)之2-(1,1,2,2,3,3-六甲基茛烷-5-基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷[152418-16-9](同樣地可能使用硼酸類)、142.0 g(500 mmol)之5-溴基-2-碘基吡啶[223463-13-6]、159.0 g (1.5 mol)碳酸鈉、5.8 g(5 mmol)之肆(三苯基膦基)鈹(0)、700 ml甲苯、300 ml乙醇及700 ml水的混合物加熱16小時。冷卻後，添加1000 ml甲苯，

將有機相移除並且用 300 ml 甲苯再萃取水相。用 500 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗合併的有機相一次。在有機相經硫酸鈉乾燥且溶劑已在減壓下移除後，令該粗製的產物自約 300 ml 乙醇再結晶析出二次。產量：130.8 g (365 mmol)，73%。純度：約 95% (根據 $^1\text{H-NMR}$)。

[0175] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	硼酸/酯 吡啶	產物	產率
S11	 98-80-6 / 1381937-40-1		73 %

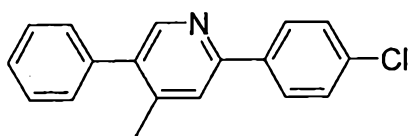
實施例 S20：



[0176] 將 25.1 g (100 mmol) 之 2,5-二溴基-4-甲基吡啶 [3430-26-0]、15.6 g (100 mmol) 之 4-氯基苯基硼酸 [1679-18-1]、27.6 g (200 mmol) 之碳酸鉀、1.57 g (6 mmol) 之三苯基膦 [603-35-0]、676 mg (3 mmol) 乙酸鈣 (II) [3375-31-3]、200 g 之玻璃珠 (直徑 3 mm)、200 ml 乙腈以及 100 ml 乙醇的混合物加熱回流 48 小時。冷卻後，於減壓下，將溶劑

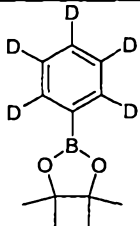
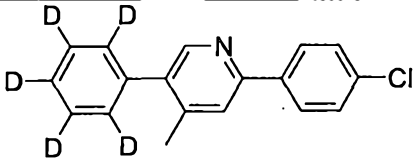
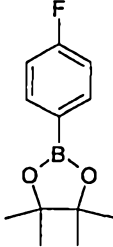
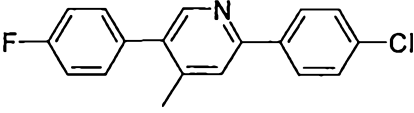
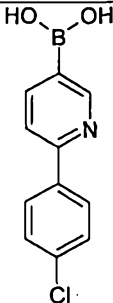
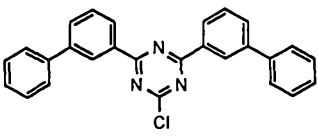
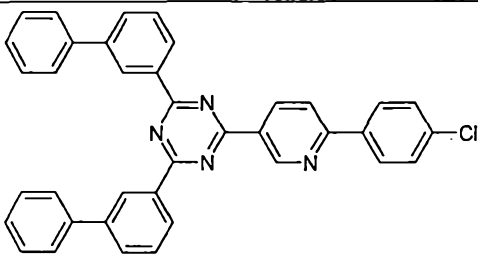
移除，添加 500 ml 甲苯，用水(每次 300 ml)清洗該混合物二次並且用 200 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，令其經硫酸鎂乾燥並且過濾通過呈漿體形式的矽膠床，用 300 ml 甲苯予以清洗。於減壓下去除甲苯後，令其自甲醇/乙醇(1 : 1 v/v)再結晶析出一次並且自正庚烷再結晶析出一次。產量：17.3 g (61 mmol)，61%。純度：約 95% (根據 $^1\text{H-NMR}$)。

實施例 S21：



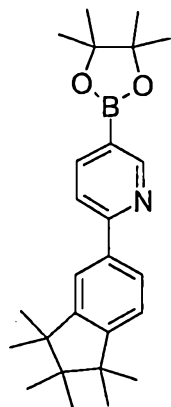
[0177] 將 28.3 g (100 mmol) 之 S20、12.8 g (105 mmol) 之苯基硼酸、31.8 g (300 mmol) 之碳酸鈉、787 mg (3 mmol) 三苯基膦、225 mg (1 mmol) 之乙酸鈣(II)、300 ml 甲苯、150 ml 乙醇以及 300 ml 水的混合物加熱回流 48 小時。冷卻後，用 300 ml 甲苯增量該混合物，並且移出有機相，用 300 ml 水清洗一次並且用 200 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，且令其經硫酸鎂乾燥。在去除溶劑後，令殘留物於矽膠上進行層析(甲苯/乙酸乙酯，9 : 1 v/v)。產量：17.1 g (61 mmol)，61%。純度：約 97% (根據 $^1\text{H-NMR}$)。

[0178] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

實施例	硼酸酯	產物	產率
S22	 245043-33-8		56 %
S23	 214360-58-4		61 %
S24	 1264513-60-1  1205748-61-3		70 %

實施例 S30：2-[1,1,2,2,3,3-六甲基茛烷-5-基]-5-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷-2-基)吡啶

變型 A：

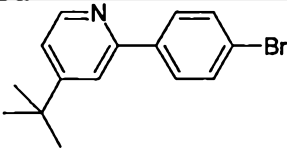
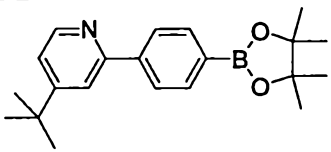
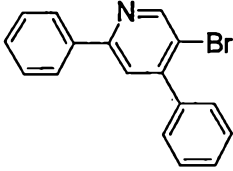
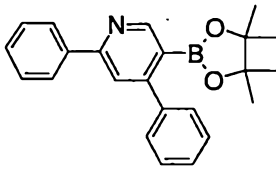
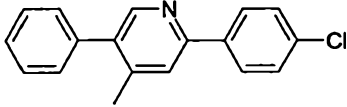
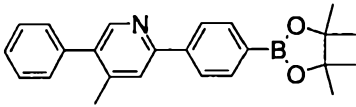
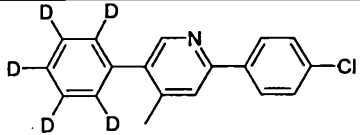
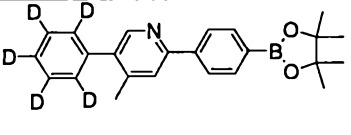
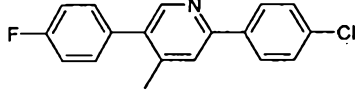
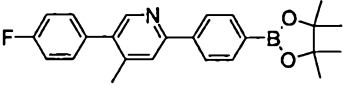
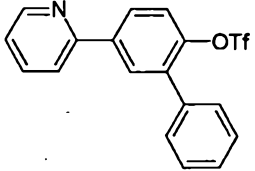
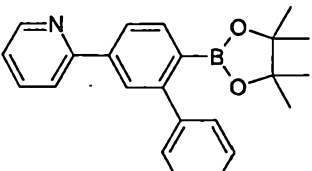
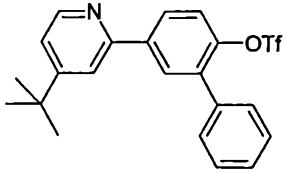
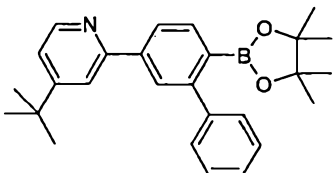


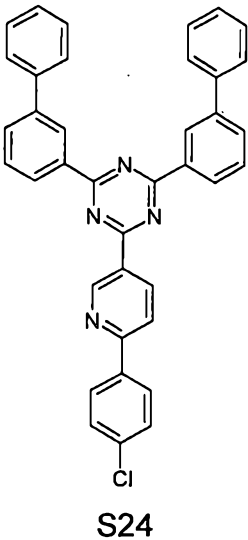
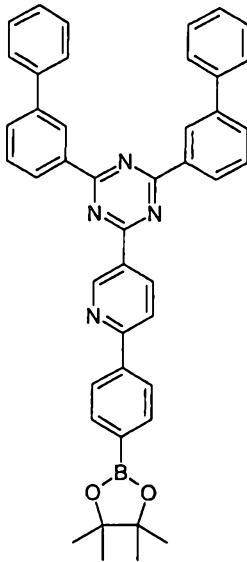
[0179] 將 35.8 g (100 mmol) 之 S10、25.4 g (100 mmol) 之聯硼酸頻那醇酯[73183-34-3]、49.1 g (500 mmol) 之乙酸鉀、1.5 g (2 mmol) 之 1,1-雙(二苯基膦)鐵辛二氯鈮(II)錯合物連同 DCM[95464-05-4]、200 g 玻璃珠(直徑 3 mm)、700 ml 之 1,4-二噁烷及 700 ml 甲苯的混合物加熱回流 16 小時。冷卻後，令該懸浮液過濾通過矽藻土床並且於減壓下，將溶劑移除。用 1000 ml 熱環己烷將該黑色的殘留物水解，並且趁熱令其過濾通過矽藻土床，然後予以濃縮至約 200 ml，在該過程中，產物會開始晶化。結晶化係於冷卻器歷時一整夜完成，並且過濾出結晶且用少量正庚烷清洗。由母液可得到第二份產物。產量：31.6 g (78 mmol)，78%。純度：約 95% (根據 ^1H NMR)。

變型 B：芳基氯化物的轉化

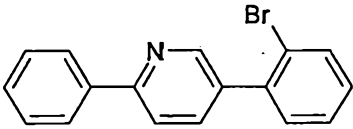
[0180] 如變型A，但使用1.5 mmol之SPhos [657408-07-6]及1.0 mmol乙酸鈹(II)，而非1,1-雙(二苯基膦)鐵辛二氯鈹(II)錯合物連同DCM。

[0181] 依類似的方式，可製備得下列化合物，且亦可能將環己烷、甲苯、乙腈、乙酸乙酯或前述溶劑之混合物，而非正庚烷，用於純化。

實施例	溴化物/三氟甲磺酸酯-變型A 氯化物-變型B	產物	產率
S31	 1246851-70-6		88 %
S32	 S11		70 %
S33	 S21		86 %
S34	 S22		79 %
S35	 S23		77 %
S36	 S6		64 %
S37	 S7		69 %

S38	 S24		74 %
-----	--	--	------

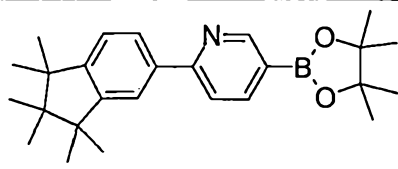
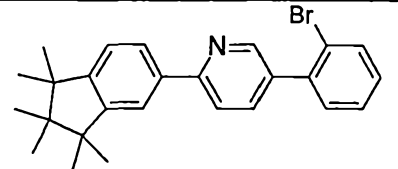
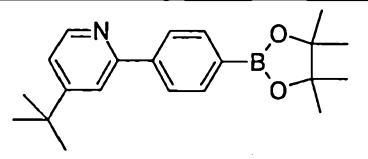
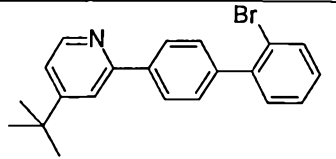
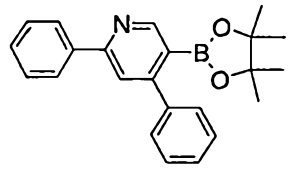
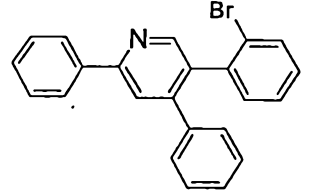
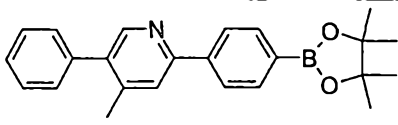
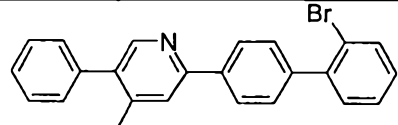
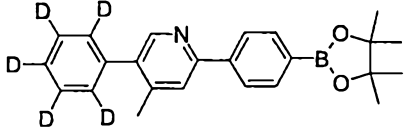
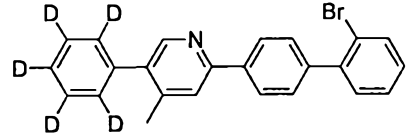
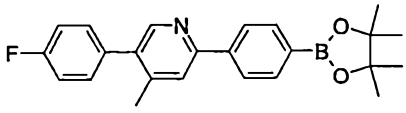
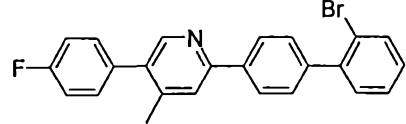
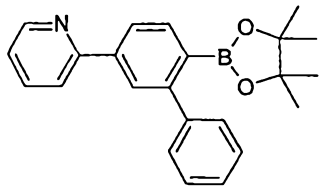
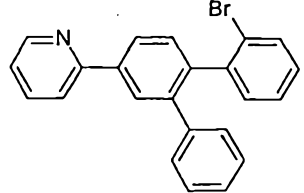
實施例 S100：

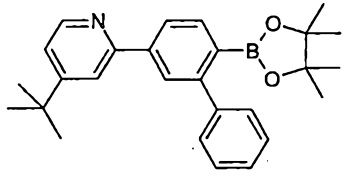
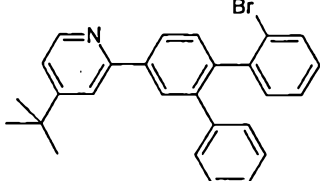
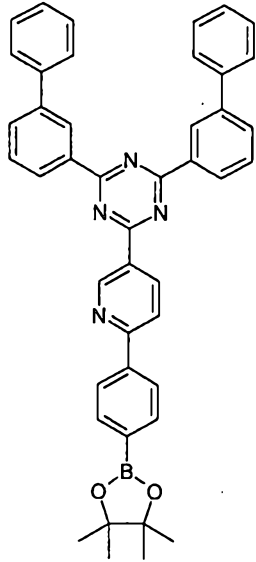
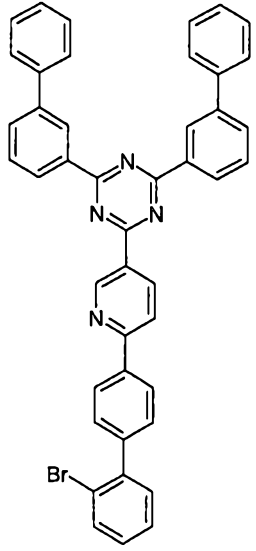


[0182] 將 28.1 g (100 mmol)之 2-苯基-5-[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷-2-基]吡啶 [879291-27-7]、28.2 g (100 mmol)之 1-溴基-2-碘基苯 [583-55-1]、31.8 g (300 mmol)之碳酸鈉、787 mg(3 mmol)之三苯基膦、225 mg(1 mmol)之乙酸鈮(II)、300 ml 甲苯、150 ml 乙醇以及 300 ml 水的混合物加熱回流 24 小時。冷卻後，用 500 ml 甲苯增量該混合物，並且將有機相移出，用 500 ml 水清洗一次並且用 500 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥。在移除溶劑後，令殘留物自乙酸乙酯/正庚烷再結晶析出或是於矽膠上進行層析(甲苯/乙酸乙酯，9：1

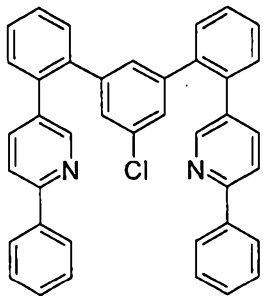
v/v)。產量：22.7 g(73 mmol)，73%。純度：約97%(根據¹H-NMR)。

[0183] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

實施例	硼酸酯	產物	產率
S101	 S30		70 %
S102	 S31		70 %
S103	 S32		75 %
S104	 S33		69 %
S105	 S34		67 %
S106	 S35		63 %
S107	 S36		73 %

S108	 S37		70 %
S109	 S38		66 %

實施例 S200：

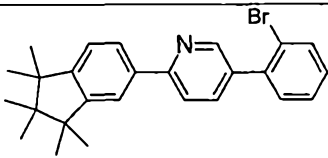
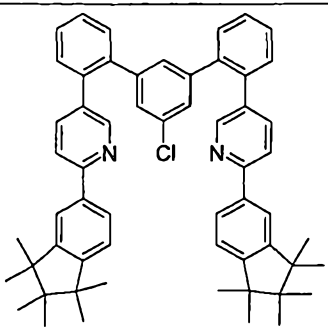
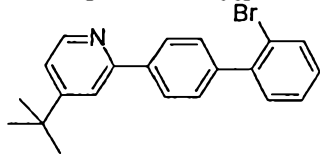
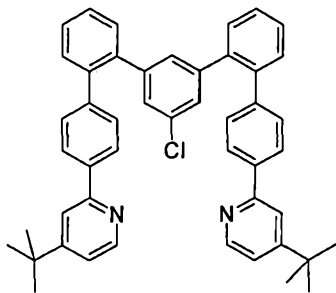
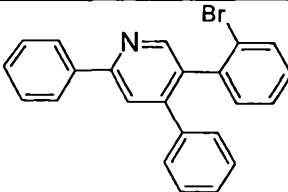
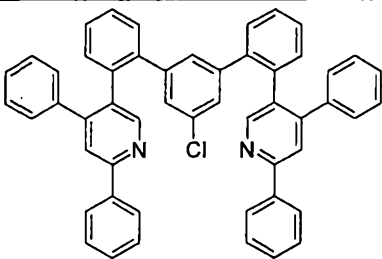
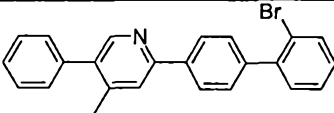
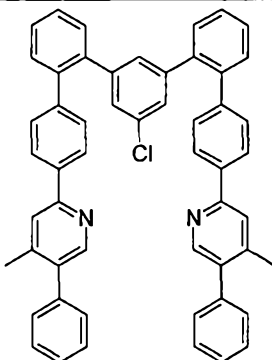


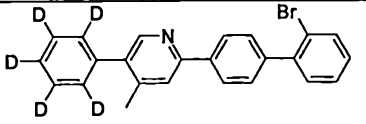
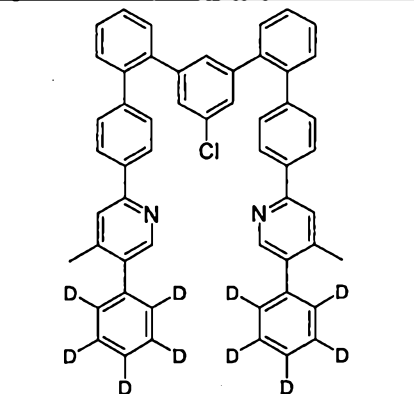
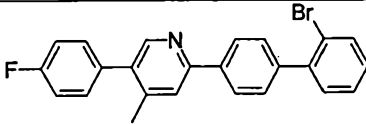
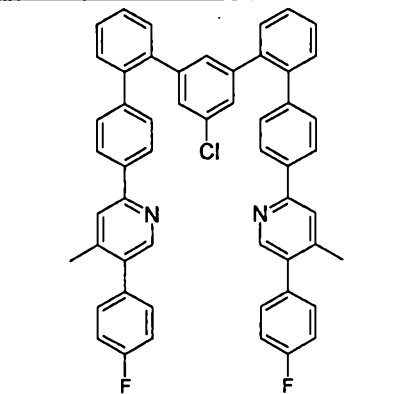
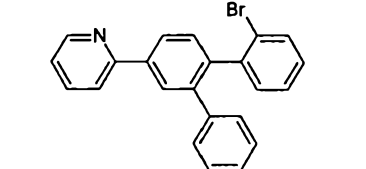
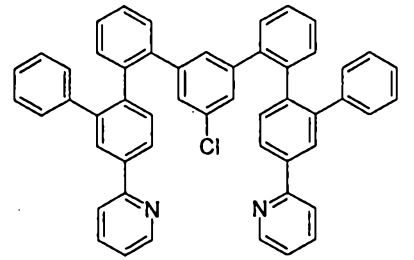
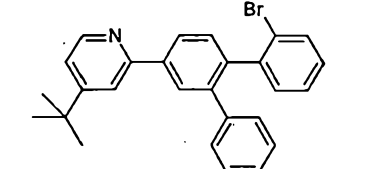
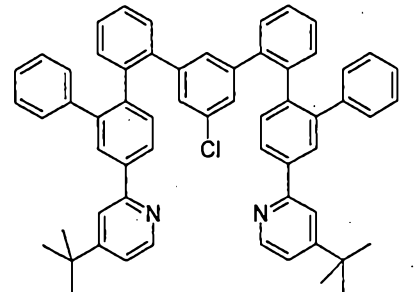
[0184] 將 36.5 g(100 mmol)之 2,2'-[5-(氯基)-1,3-伸苯基]雙[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷[1417036-49-7]、65.2 g (210 mmol)之 S100、42.4 g(400 mmol)之碳酸鈉、1.57 g (6 mmol)之三苯基膦、500 mg (2 mmol)之乙

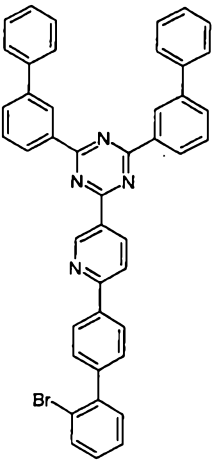
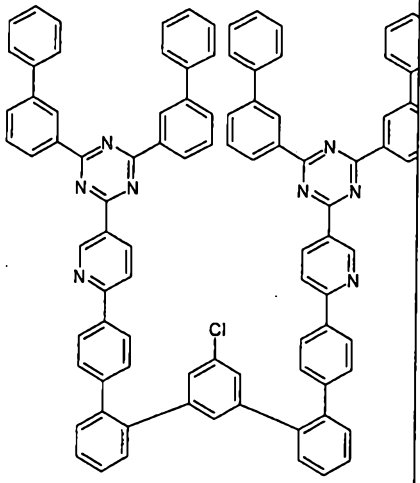
酸鈮(II)、500 ml 甲苯、200 ml 乙醇與500 ml 水之已充分攪拌的混合物回流加熱48小時。冷卻後，用500 ml 甲苯增量該混合物，並且將有機相移出，用500 ml 水清洗一次並且用500 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥，然後過濾通過呈甲苯漿體形式的矽藻土床。於減壓下，將溶劑移除後，令殘留物自乙腈(任意添加乙酸乙酯)再結晶析出。產量：39.4 g (69 mmol)，69%。純度：約95%(根據 ^1H NMR)。

[0185] 該粗製產物可藉由層析法(來自Axel Semrau的Torrent Combi Flash)純化。

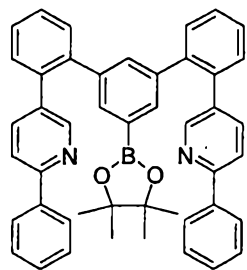
[0186] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

實施例	溴化物	產物	產率
S201	 S101		70 %
S202	 S102		68.5
S203	 S103		74 %
S204	 S104		70 %

S205	 S105		69 %
S206	 S106		65 %
S207	 S107		77 %
S208	 S108		73 %

S209	 S109		69 %
------	---	--	------

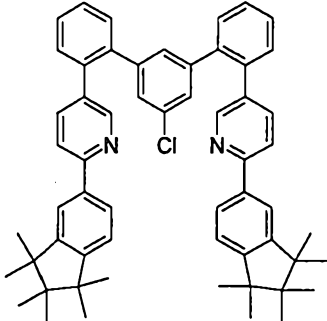
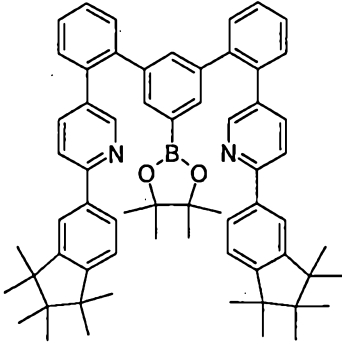
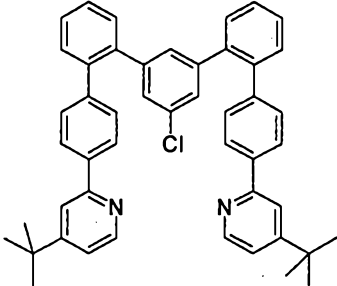
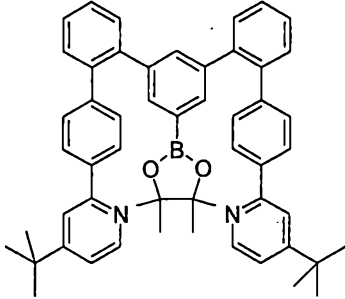
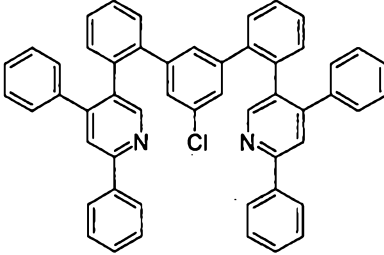
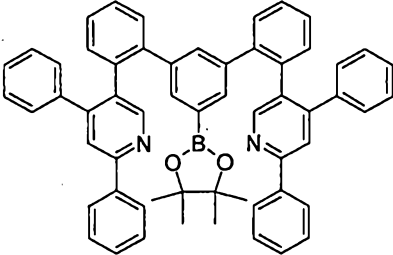
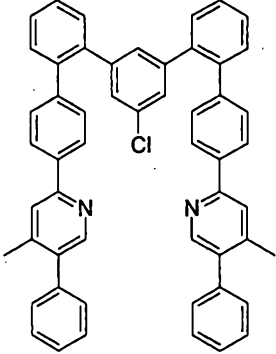
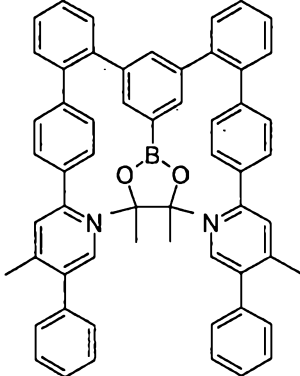
實施例 S300：

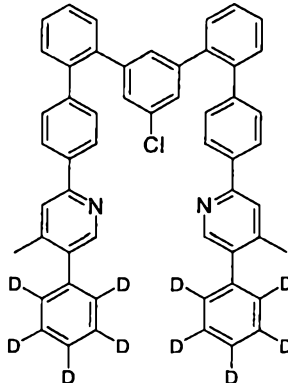
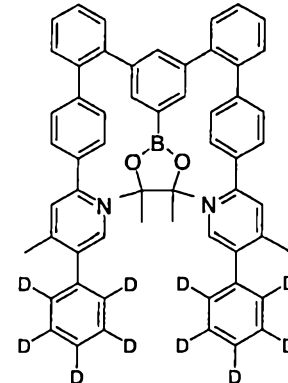
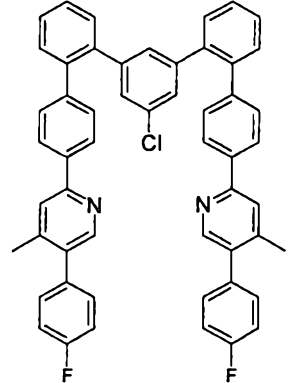
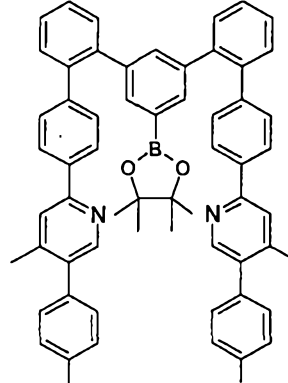
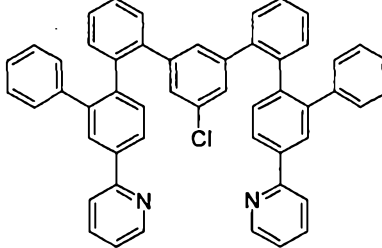
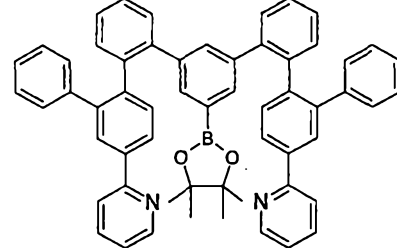
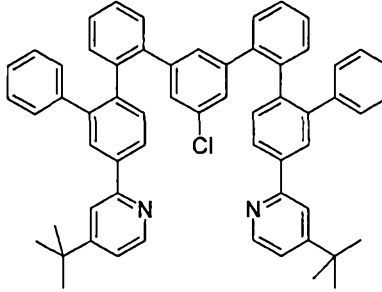
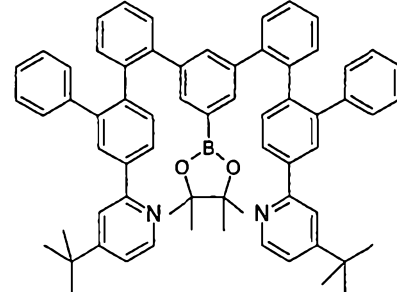


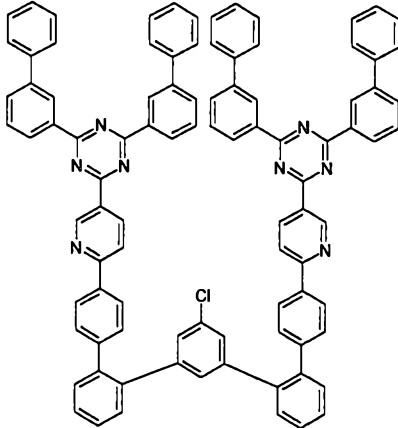
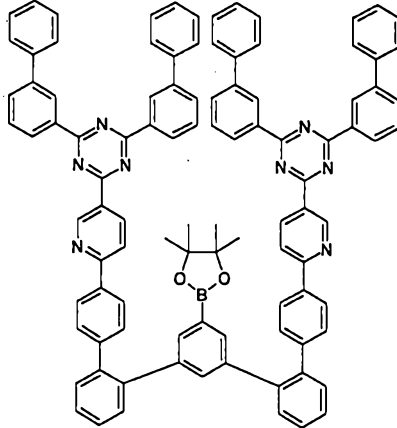
[0187] 將 57.1 g (100 mmol)之 S200、27.9 g (110 mmol)之聯硼酸頻那醇酯[73183-34-3]、29.4 g (300 mmol)之乙酸鉀、534 mg(1.3 mmol)之 SPhos [657408-07-6]、225 mg(1 mmol)之乙酸鈮(II)、100 g之玻璃珠(直徑 3 mm)及 500 ml之 1,4-二噁烷的混合物加熱回流 16 小時。冷卻後，於減壓下，自懸浮液除盡 1,4-二噁烷，並且將殘留物納入 500 ml 乙酸乙酯中，用 300 ml 水清洗二次並且用 200 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，令其經硫酸鎂乾燥，然後過濾通過呈漿體形式的矽藻土床，用少量乙酸乙酯予以清洗。將濾液濃縮至乾，然後令其自乙酸乙酯/甲醇再結晶析出。

產量：53.7 g(81 mmol)，81%。純度：約97%(根據¹H-NMR)。

[0188] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

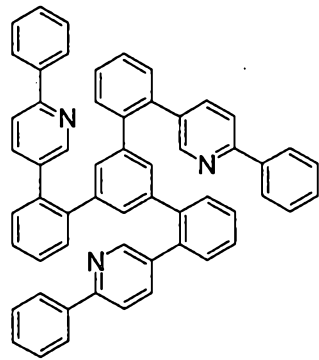
實施例	反應物	產物	產率
S301	 S201		83 %
S302	 S202		87 %
S303	 S203		85 %
S304	 S204		80 %

S305	 S205	 82 %
S306	 S206	 77 %
S307	 S207	 88 %
S308	 S208	 84 %

S309	 S209		89 %
------	---	--	------

2.2六牙配位基L的製備：

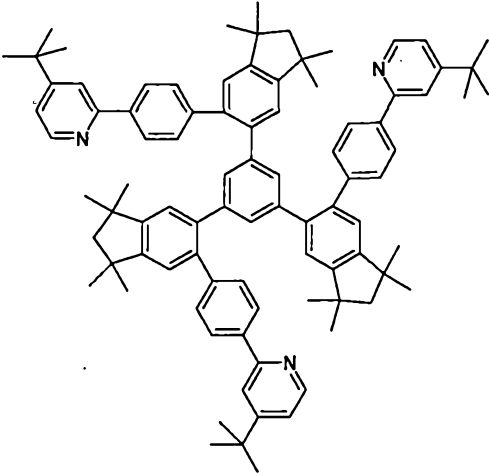
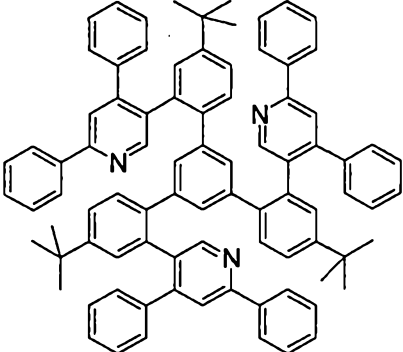
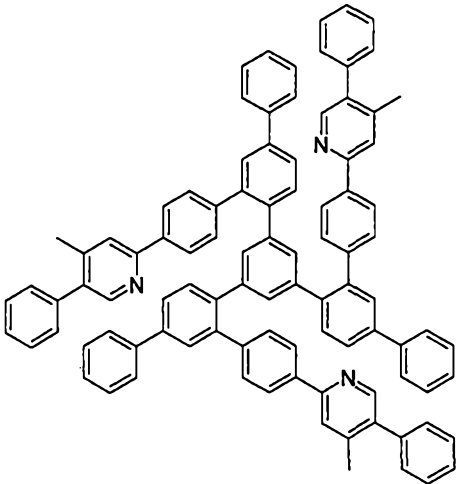
實施例 L1：

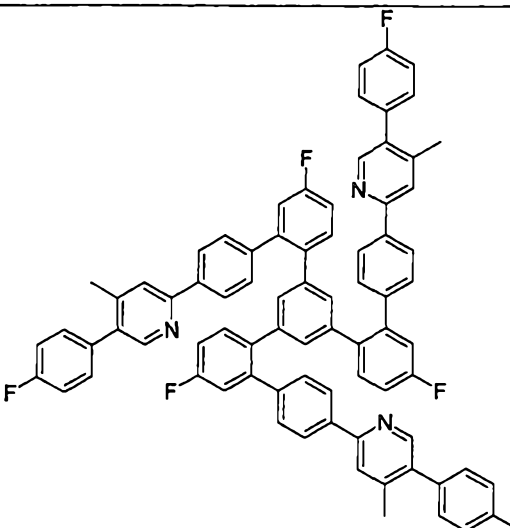


[0189] 在非常良好攪拌的情況下，將 54.1 g (100 mmol)之 1,3,5-參(2-溴苯基)苯[380626-56-2]、98.4 g (350 mmol)之 2-苯基-5-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷-2-基)吡啶、106.0 g(1 mol)之碳酸鈉、5.8 g(5 mmol)之 肆(三苯基膦基)鈮(0)、750 ml 甲苯、200 ml 乙醇及 500 ml 水的混合物加熱回流 24 小時。24 小時後，添加 300 ml 之 5 重量%的乙醯基半胱胺酸水溶液，於回流下將該混合物攪

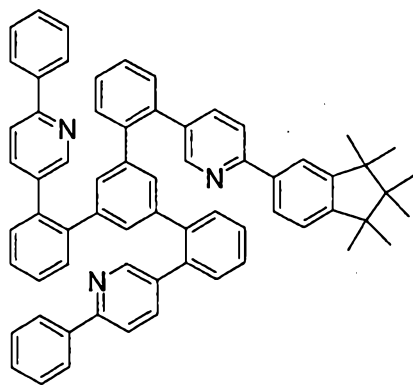
拌另外16小時並且令其冷卻，移出水相並且將有機相濃縮至乾。在來自鈴木偶合反應之有機相濃縮後，將該棕色泡沫狀物納入300 ml二氯甲烷：乙酸乙酯(8：1，v/v)之混合物並且令其過濾通過經呈二氯甲烷：乙酸乙酯漿體(8：1，v/v)形式之矽膠床(直徑15 cm，長度20 cm)，以便移除棕色成份。濃縮後，令剩餘的泡沫狀物自沸騰中的800 ml乙酸乙酯(添加了400 ml甲醇)再結晶析出，然後自1000 ml純乙酸乙酯第二次再結晶析出，接著於高真空下(壓力約 10^{-5} 毫巴，溫度280°C)進行庫格羅荷昇華(Kugelrohr sublimation)。產量：50.6g(66 mmol)，66%。純度：約99.7%(根據 $^1\text{H-NMR}$)。

[0190] 依類似的方式，可製備得下列化合物，其中純化亦可藉由層析法(例如，來自Axel Semrau的Torrent CombiFlash)來執行：

實施例	溴化物 硼酸酯	產物 變型	產率
L2	S1 S31		63 %
L3	S2 S32		70 %
L4	S3 S33		64 %

L5	S4 S35		58 %
----	-----------	--	------

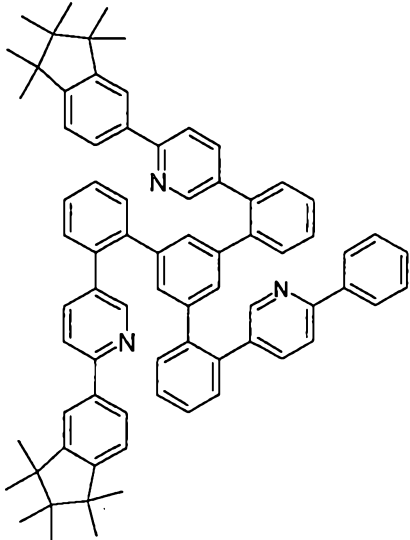
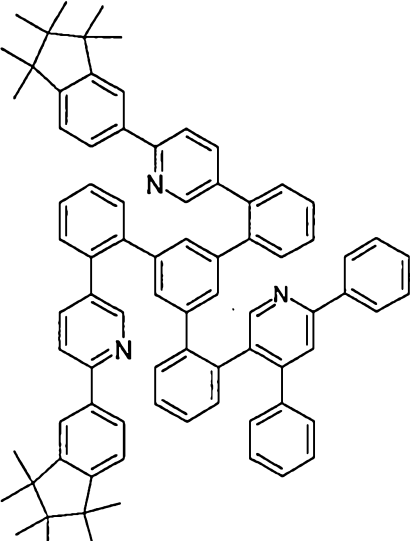
實施例 L100：

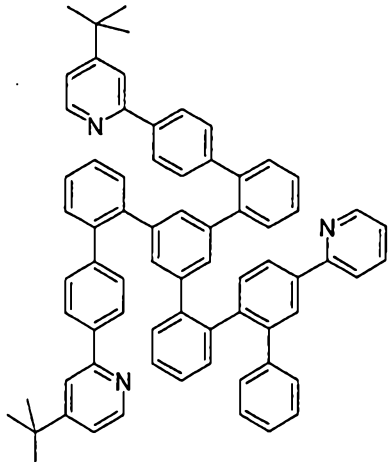
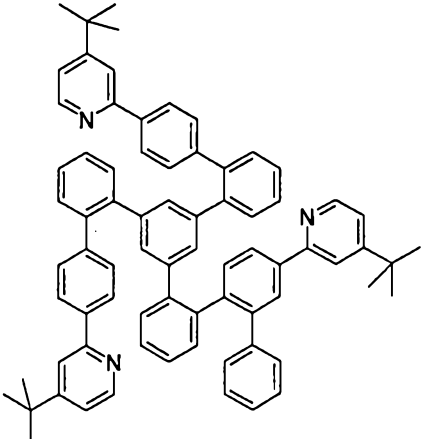
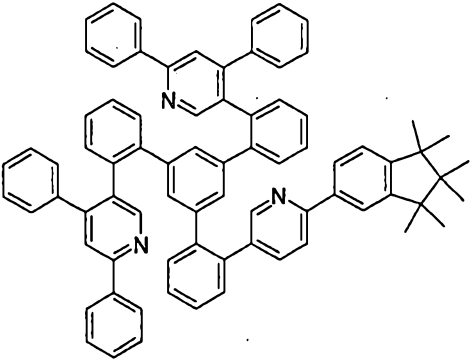


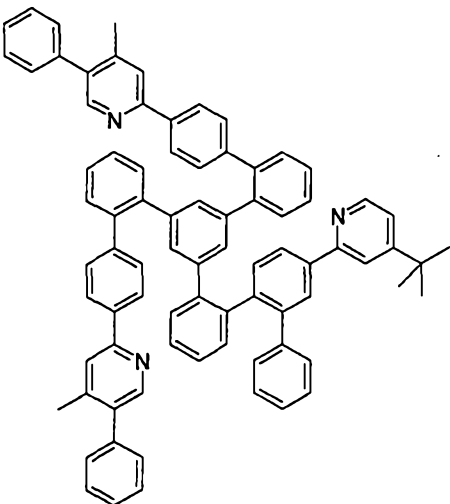
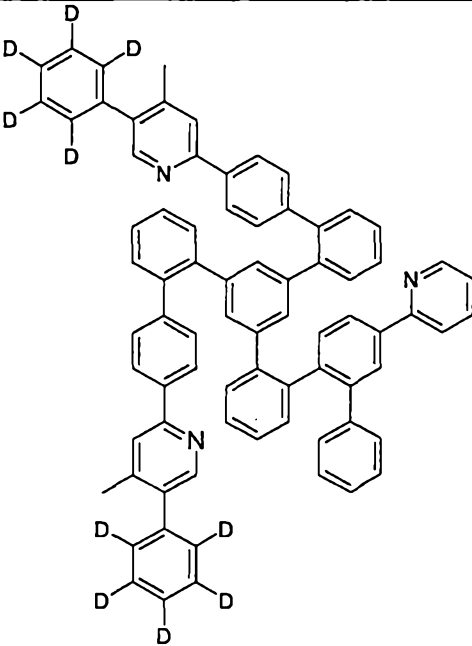
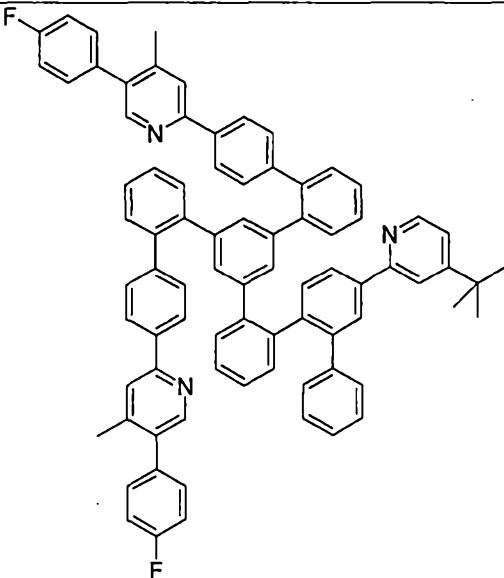
[0191] 將 66.3 g (100 mmol)之 S300、43.4 g (105 mmol)之 S101、63.7 g (300 mmol)之磷酸三鉀、1.23 g (3 mmol)之 SPhos [657408-07-6]、449 mg (2 mmol)之乙酸鈮(II)、500 ml 甲苯、300 ml 二噁烷以及 300 ml 水的混合物加熱回流 6 小時。冷卻後，將有機相移出，用 300 ml 水清洗二次並且用 200 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，令其經硫酸鎂乾燥，然後過濾通過呈甲苯漿體形式之矽藻土床，用甲

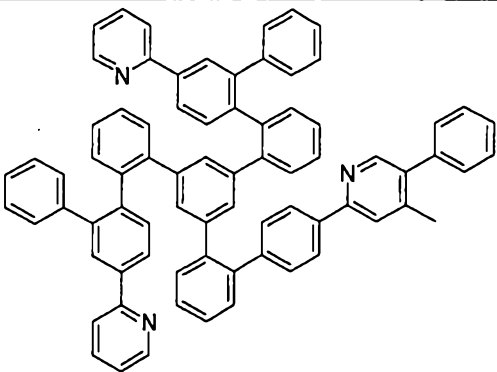
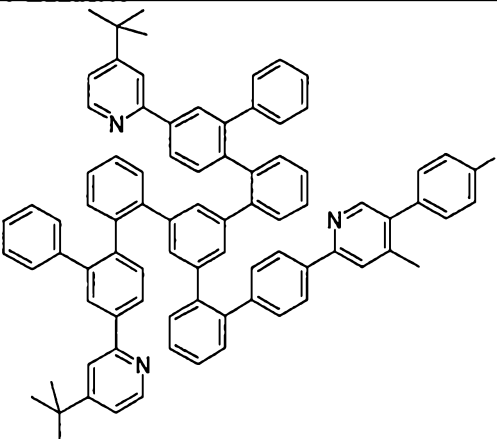
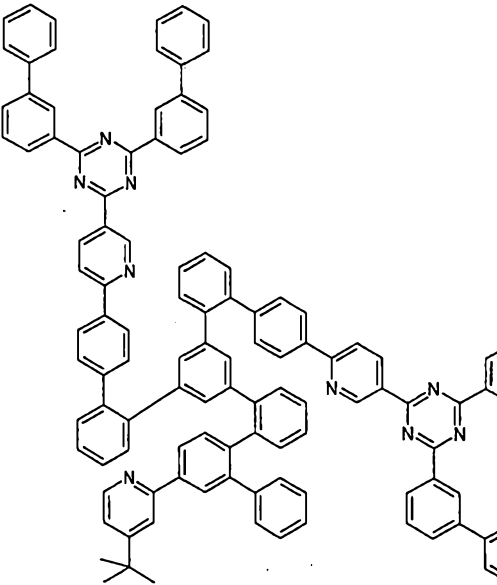
苯予以清洗。將濾液濃縮至乾，然後令殘留物自乙酸乙酯/甲醇再結晶析出二次。產量：58.8g (66 mmol)，66%。純度：約97%(根據¹H-NMR)。

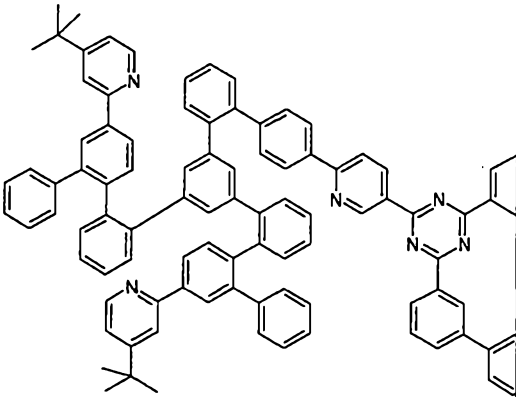
[0192] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

實施例	硼酸酯 溴化物	產物	產率
L101	S301 S100		70 %
L102	S301 S103		72 %

L103	S302 S107		68 %
L104	S302 S108		79 %
L105	S303 S101		75 %

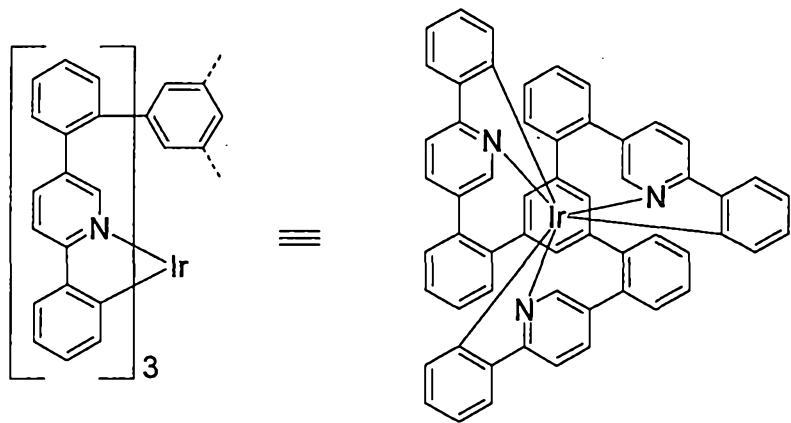
L106	S304 S108		68 %
L107	S305 S107		67 %
L108	S306 S108		70 %

L109	S307 S104		76 %
L110	S308 S106		69 %
L111	S309 S108		67 %

L112	S308 S109		
------	--------------	--	--

2.3單核金屬錯合物的製備：

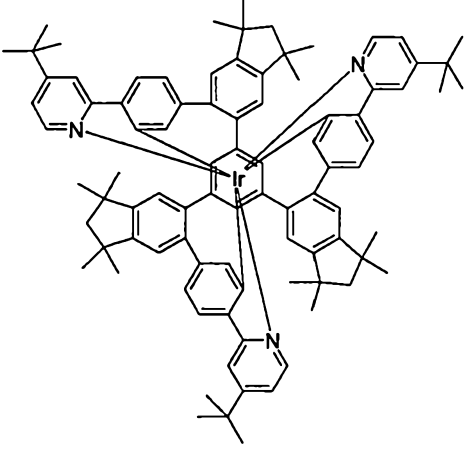
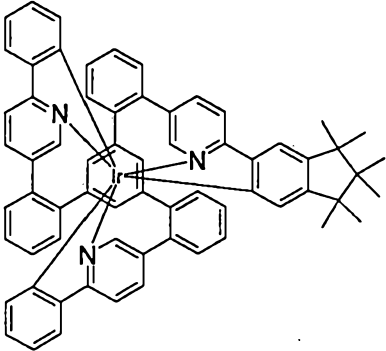
實施例 Ir(L1)：



[0193] 將 7.66 g (10 mmol)之配位基 L1、4.90 g (10 mmol)之參乙醯基丙酮基銦(III) [15635-87-7]及 120 g 氫醌 [123-31-9]的混合物先裝填入 500 ml雙頸圓底燒瓶(裝備有玻璃套管磁芯)。該燒瓶配備了水分離器(供密度低於水的介質所用)以及空氣冷凝器(帶有氫圍包)。將該燒瓶置於金屬加熱浴內。經由氫氣圍包系統，由頂部開始沖洗裝置 15

分鐘，讓氫氣由該雙頸燒瓶的側頸流出去。通過雙頸燒瓶的側頸，將玻璃套管 Pt-100 熱電偶導入燒瓶並且讓末端剛好位於磁攪拌棒核心的上方。然後，用家庭用鋁箔紙寬鬆地纏繞數圈，使該裝置絕熱，該絕熱係執行上到水分離器的垂直上升管。然後，使用加熱的實驗攪拌器系統，將該裝置快速加熱至 250-260°C (使用浸入在熔化之已攪拌反應混合物內的 Pt-100 熱感器測量)。在接下來的 1.5 小時期間，將該反應混合物維持在 250-260°C，於該期間有少量的冷凝液蒸餾出，將其收集於水分離器內。冷卻後，將熔融的餅狀物機械粉碎並且藉由與 500 ml 甲醇一起煮沸進行萃取。令如是所得到的米色懸浮液過濾通過雙端濾片 (double-ended frit)，並且用 50 ml 甲醇清洗該米色的固體一次，然後，於減壓下進行乾燥。粗製產量：定量。將如是所得到的固體溶於 1500 ml 二氯甲烷並且於黑暗中、排除空氣的情況下，令其過濾通過約 1 kg 之呈二氯甲烷漿體形式的矽膠 (管柱直徑約 18 cm)，將黑色的成份留在起點。截出核心級份並且於旋轉式蒸發器上進行濃縮，同時連續地逐滴添加甲醇，直到結晶析出為止。在藉由抽氣取出後，用少量甲醇清洗並且於減壓下乾燥，在小心排除空氣及光的情況下，藉由使用甲苯/乙腈 (3 : 1, v/v) 進行連續熱萃取三次以及使用甲苯進行熱萃取五次 (在各情況下，起始裝填的量係約 150 ml，萃取套筒：Whatman 之纖維素製標準 Soxhlet 套筒)，進一步純化該橘色產物。產量：8.52g (8.9 mmol)，89%。純度：> 99.9% (根據 HPLC)。

[0194] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

實施例	配位基	產物 反應時間* 反應溫度* 萃取劑*	產率
Ir(L2)	L2	Ir(L2)  乙酸乙酯/乙腈 (1:2 v/v)	87 %
Ir(L3)	L3	Ir(L3) 甲苯	84 %
Ir(L4)	L4	Ir(L4) 乙酸丁酯	85 %
Ir(L5)	L5	Ir(L5) 甲苯	80 %
Ir(L100)	L100	Ir(L100)  乙酸乙酯	61 %

Ir(L101)	L101	Ir(L101) 乙酸丁酯	63 %
Ir(L102)	L102	Ir(L102) 如 Ir(L101)	49 %
Ir(L103)	L103	Ir(L103) 如 Ir(L101)	58 %
Ir(L104)	L104	Ir(L104) 如 Ir(L101)	71 %
Ir(L105)	L105	Ir(L105) 如 Ir(L101)	66 %
Ir(L106)	L106	Ir(L106) 如 Ir(L101)	70 %
Ir(L107)	L107	Ir(L107) 如 Ir(L101)	70 %
Ir(L108)	L108	Ir(L108) 如 Ir(L101)	67 %
Ir(L109)	L109	Ir(L109) 如 Ir(L101)	63 %
Ir(L110)	L110	Ir(L110) 如 Ir(L101)	65 %
Ir(L111)	L111	Ir(L111) 甲苯	61 %
Ir(L112)	L112	Ir(L112) 二氯甲烷/乙腈 (1:3 v/v)	57 %

*: 若通用方法不同則加以指明

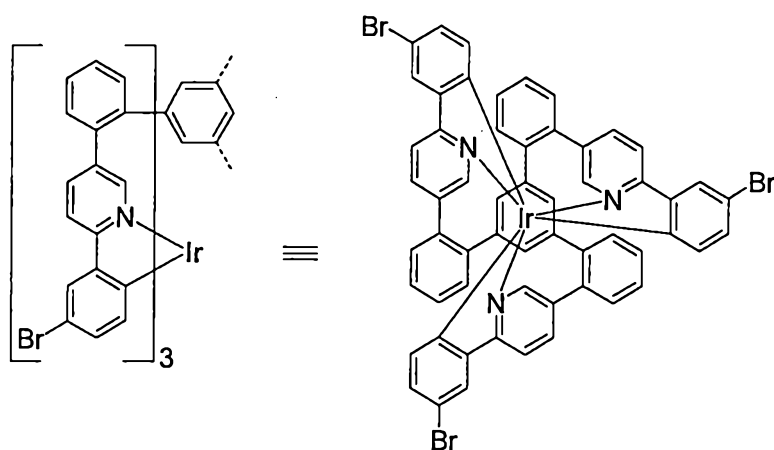
2.4單核金屬錯合物的鹵化：

通用程序：

[0195] 於黑暗中且排出了空氣的情況下、於 -30至 +30℃ 下，將 A×10.5 mmol之 N-鹵基琥珀醯亞胺(鹵素：Cl、Br、I；A=1對應於單鹵化，A=2對應於二鹵化，A=3對應於三鹵化)添加至 10 ml之在與銱呈對位的位置上帶

有A×C-H基團之錯合物於500 ml至2000 ml二氯甲烷(取決於金屬錯合物的溶解度)所形成的溶液或懸浮液中，並且將該混合物攪拌20小時。微溶於DCM的錯合物亦可於其他溶劑(TCE、THF、DMF、氯基苯等等)及升溫下轉化。接著，於減壓下，將溶劑實質地去除。殘留物藉由與100 ml甲醇一起沸騰來進行萃取，並且抽氣過濾出固體，用約30 ml甲醇予以清洗三次，然後於減壓下乾燥。次化學計量的溴化反應，例如，在與銨呈對位之位置具有3個C-H基團之錯合物的單-及二溴化反應，通常係以較化學計量溴化反應低的選擇性來進行。此等溴化反應的粗製產物可藉由層析法 (CombiFlash Torrent from A. Semrau)或藉由分段結晶法來分離。

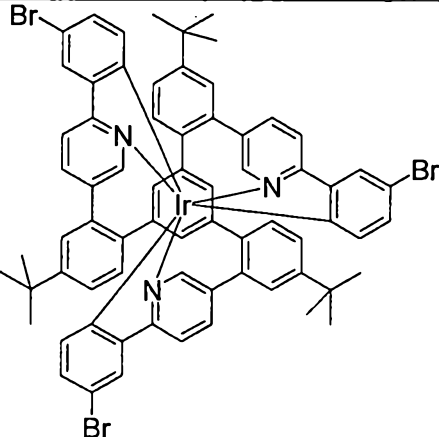
實施例 Ir(L1-3Br)：

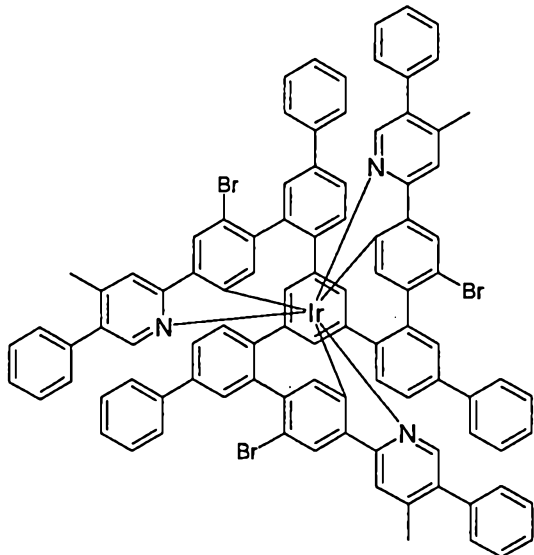
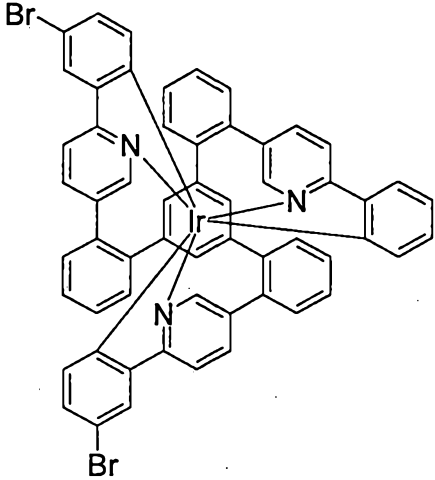
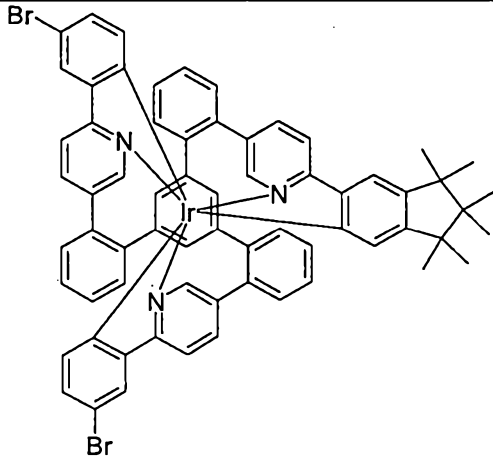


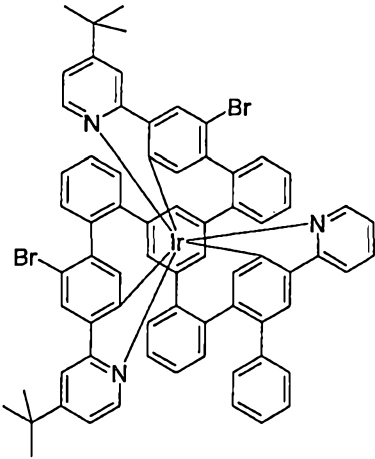
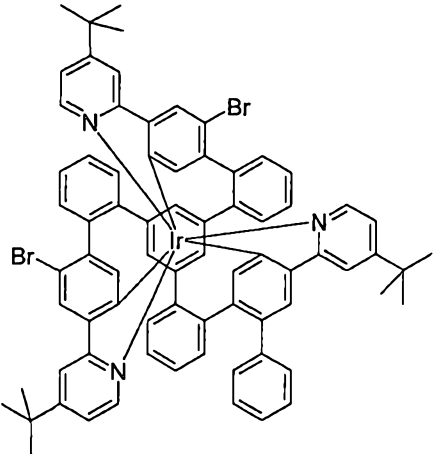
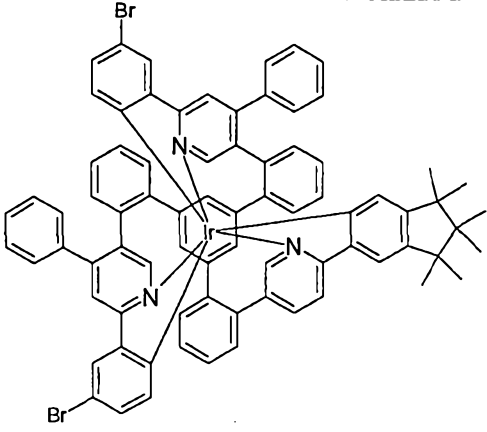
[0196] 一次將所有5.6 g (31.5 mmol)之N-溴基琥珀醯亞胺添加至9.6 g (10 mmol)之Ir(L1)於2000 ml 二氯甲烷(DCM)所形成之已在0°C下攪拌過的懸浮液中，然後，將

該混合物另外攪拌20小時。於減壓下去除約1900 ml DCM 之後，將100 ml 甲醇添加至該黃色懸浮液中(其係一邊攪拌一邊煮沸)，並且抽氣過濾出固體，用約30 ml 甲醇清洗三次，然後，於減壓下乾燥。產量：11.3g (9.5 mmol)，95%；純度：> 99.0 %(根據NMR)。

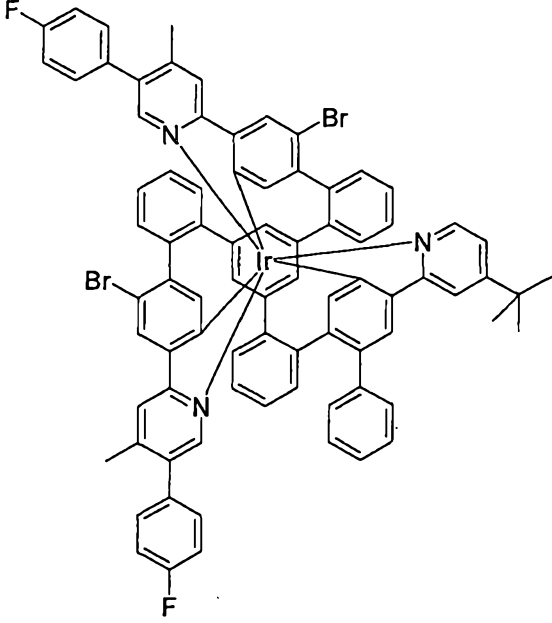
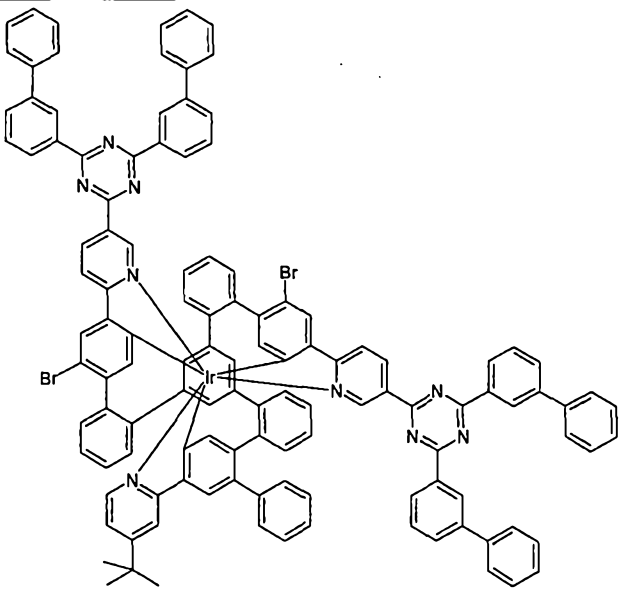
[0197] 依類似的方式，可製備得下列錯合物：

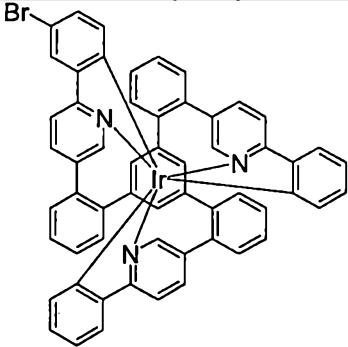
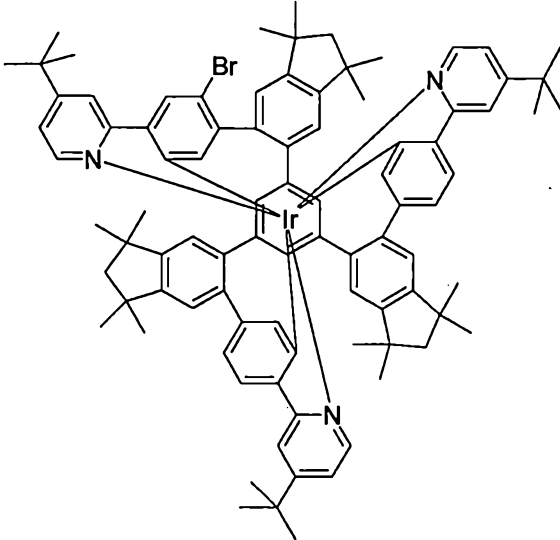
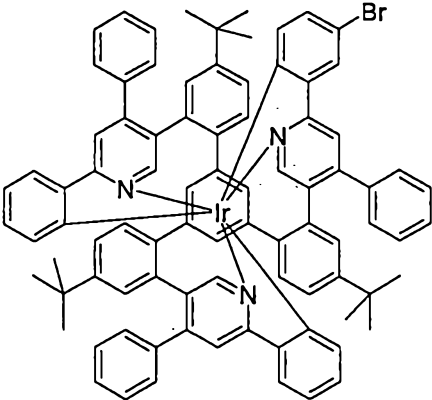
實施例	反應物 > 溴化錯合物 條件(若與通用方法不同)	產率
三溴化		
Ir(L3-3Br)		92 %

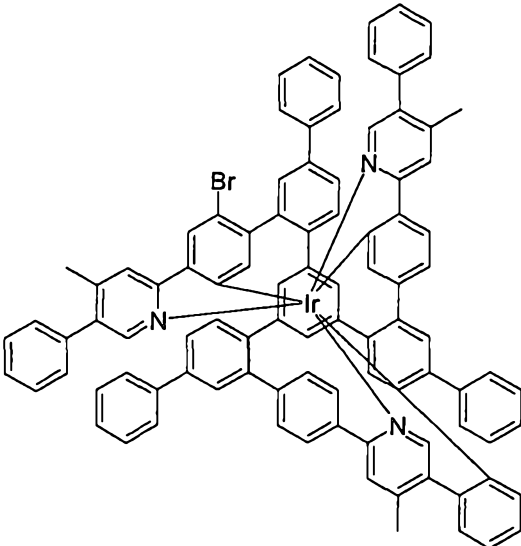
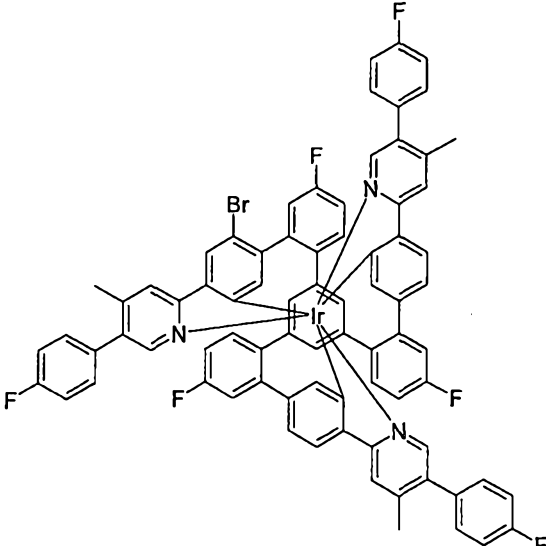
Ir(L4-3Br)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine ligands. Each bipyridine ligand has a phenyl group at the 2-position and a bromine atom at the 6-position. The ligands are arranged in a meridional fashion around the Ir center.	90 %
二溴化		
Ir(L1-2Br)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine ligands. Two of the bipyridine ligands have a bromine atom at the 6-position, while the third is unsubstituted. The ligands are arranged in a meridional fashion around the Ir center. Ir(L1) + 21 mmol NBS > Ir(L1-2Br) DMSO / 60 °C	33 %
Ir(L100-2Br)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine ligands. Two of the bipyridine ligands have a bromine atom at the 6-position, while the third is unsubstituted. The ligands are arranged in a meridional fashion around the Ir center. Ir(L100) + 21 mmol NBS > Ir(L100-2Br)	95%

	DCM	
Ir(L103-2Br)	 Chemical structure of Ir(L103-2Br) complex. The central Ir atom is coordinated by two bipyridine ligands (L103) and two bromide ligands (2Br). The bipyridine ligands are substituted with tert-butyl groups and bromine atoms. Ir(L103) + 21 mmol NBS > Ir(L103-2Br) DCM	93 %
Ir(L104-2Br)	 Chemical structure of Ir(L104-2Br) complex. The central Ir atom is coordinated by two bipyridine ligands (L104) and two bromide ligands (2Br). The bipyridine ligands are substituted with tert-butyl groups and bromine atoms. Ir(L104) + 21 mmol NBS > Ir(L104-2Br) DCM	94 %
Ir(L105-2Br)	 Chemical structure of Ir(L105-2Br) complex. The central Ir atom is coordinated by two bipyridine ligands (L105) and two bromide ligands (2Br). The bipyridine ligands are substituted with tert-butyl groups and bromine atoms. Ir(L105) + 21 mmol NBS > Ir(L105-2Br) DCM	93 %

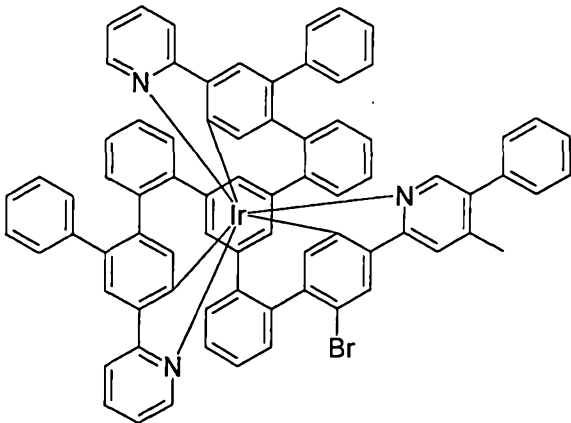
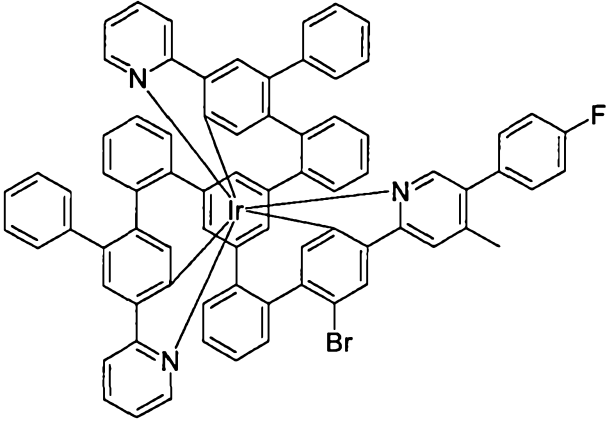
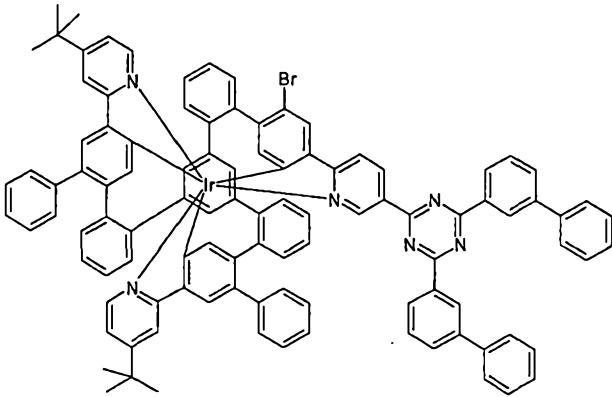
Ir(L106-2Br)	The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and two bromide (Br) ligands. One bipyridine ligand is substituted with a phenyl group and a methyl group. The other bipyridine ligand is substituted with a phenyl group and a tert-butyl group. The bromide ligands are also substituted with phenyl and methyl groups. Ir(L106) + 21 mmol NBS > Ir(L106-2Br) DCM	91 %
Ir(L107-2Br)	The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and two bromide (Br) ligands. One bipyridine ligand is substituted with a phenyl group and a methyl group. The other bipyridine ligand is substituted with a phenyl group and a tert-butyl group. The bromide ligands are also substituted with phenyl and methyl groups. The phenyl groups on the bipyridine ligands are deuterated (D). Ir(L107) + 21 mmol NBS > Ir(L107-2Br) DCM	90 %

Ir(L108-2Br)	 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands. One bipyridine ligand has a 4-fluorophenyl group at the 4-position of one ring and a 4-tert-butylphenyl group at the 4-position of the other ring. The other bipyridine ligand has a 4-bromophenyl group at the 4-position of one ring and a 4-phenylphenyl group at the 4-position of the other ring. The iridium center is also coordinated by two bromide (Br) ligands. Ir(L108) + 21 mmol NBS > Ir(L108-2Br) DCM	92 %
Ir(L111-2Br)	 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands. One bipyridine ligand has a 4-phenylphenyl group at the 4-position of one ring and a 4-tert-butylphenyl group at the 4-position of the other ring. The other bipyridine ligand has a 4-bromophenyl group at the 4-position of one ring and a 4-phenylphenyl group at the 4-position of the other ring. The iridium center is also coordinated by two bromide (Br) ligands. Ir(L111) + 21 mmol NBS > Ir(L111-2Br) DCM	87 %
單溴化		

Ir(L1-1Br)	 Ir(L1) + 10.5 mmol NBS > Ir(L1-1Br) DMSO / 60 °C	24 %
Ir(L2-1Br)	 Ir(L2) + 10.5 mmol NBS > Ir(L2-1Br) DCM	33 %
Ir(L3-1Br)	 Ir(L3) + 10.5 mmol NBS > Ir(L3-1Br) DCM	30 %

Ir(L4-1Br)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine-like ligands. One ligand has a bromine (Br) atom at the 4-position of one of its rings. The other two ligands are substituted with phenyl groups. The complex is labeled Ir(L4-1Br). Ir(L4) + 10.5 mmol NBS > Ir(L4-1Br) DCM	30 %
Ir(L5-1Br)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine-like ligands. One ligand has a bromine (Br) atom at the 4-position of one of its rings. The other two ligands are substituted with 4-fluorophenyl groups. The complex is labeled Ir(L5-1Br). Ir(L5) + 10.5 mmol NBS > Ir(L5-1Br) DCM	29 %

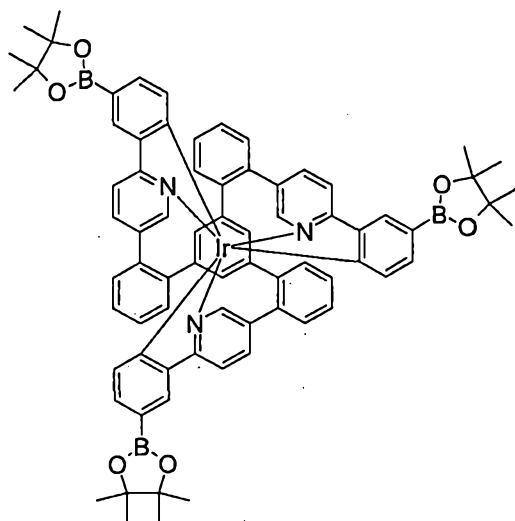
Ir(L100-1Br)	The chemical structure of Ir(L100-1Br) features an iridium (Ir) center coordinated by three ligands. One ligand is a 2,2',6,6'-tetrakis(tert-butyl)-4,4'-bipyridine (L100) derivative, which is a bipyridine with tert-butyl groups at the 2,2',6,6' positions. The second ligand is a 2,2',6,6'-tetrakis(tert-butyl)-4,4'-bipyridine (L100) derivative, which is a bipyridine with tert-butyl groups at the 2,2',6,6' positions. The third ligand is a 2,2',6,6'-tetrakis(tert-butyl)-4,4'-bipyridine (L100) derivative, which is a bipyridine with tert-butyl groups at the 2,2',6,6' positions. The bromine atom is attached to the 4-position of the bipyridine ring. Ir(L100) + 10.5 mmol NBS > Ir(L100-1Br) DCM/ 非鏡像異構物混合物
---------------------	---

	$\text{Ir(L102)} + 10.5 \text{ mmol NBS} > \text{Ir(L102-1Br)}$ DCM	
Ir(L109-1Br)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and two phenylpyridine ligands. One phenylpyridine ligand has a bromine (Br) substituent at the 4-position of the phenyl ring. The other phenylpyridine ligand has a phenyl substituent at the 4-position of the phenyl ring. $\text{Ir(L109)} + 10.5 \text{ mmol NBS} > \text{Ir(L109-1Br)}$ DCM	92 %
Ir(L110-1Br)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and two phenylpyridine ligands. One phenylpyridine ligand has a bromine (Br) substituent at the 4-position of the phenyl ring. The other phenylpyridine ligand has a 4-fluorophenyl substituent at the 4-position of the phenyl ring. $\text{Ir(L110)} + 10.5 \text{ mmol NBS} > \text{Ir(L110-1Br)}$ DCM	90 %
Ir(L112-1Br)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and two phenylpyridine ligands. One phenylpyridine ligand has a bromine (Br) substituent at the 4-position of the phenyl ring. The other phenylpyridine ligand has a 4,4'-diphenyl-1,2,4,5-tetrazine substituent at the 4-position of the phenyl ring. $\text{Ir(L112)} + 10.5 \text{ mmol NBS} > \text{Ir(L11-1Br)}$ DCM	86 %

2.5帶有溴官能之單核金屬錯合物的硼化反應(borylation)

[0198] 於 80-160°C 下，將 10 mmol 溴化錯合物、12 mmol 聯硼酸頻那醇酯 [73183-34-3] (相對於每一溴官能)、30 mmol 無水乙酸鉀 (相對於每一溴官能)、0.2 mmol 三環己基膦、0.1 mmol 乙酸鈮(II) (變型 A) 或 0.2 mmol 之 dppfPdCl₂ * CH₂Cl₂ [95464-05-4] (變型 B) 以及 300 ml 溶劑 (二噁烷、DMSO、NMP、甲苯等等) 的混合物攪拌 4-16 小時。於減壓下移除溶劑後，將殘留物納入 300 ml 二氯甲烷、THF 或乙酸乙酯並且令其過濾通過矽藻土床，於減壓下，將濾液濃縮至結晶開始為止，最後逐滴添加約 100 ml 甲醇，以便完成結晶化。該化合物可自二氯甲烷、乙酸乙酯或 THF (添加甲醇) 再結晶析出。

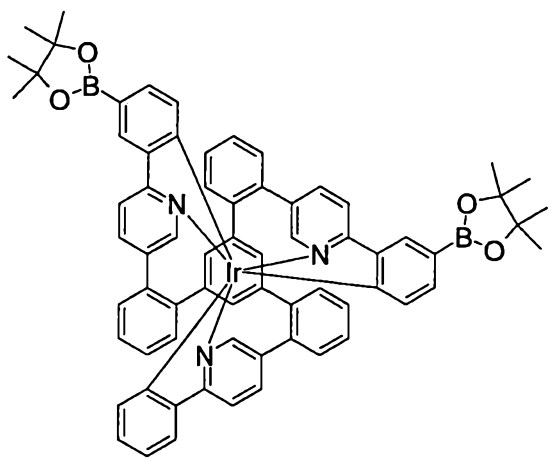
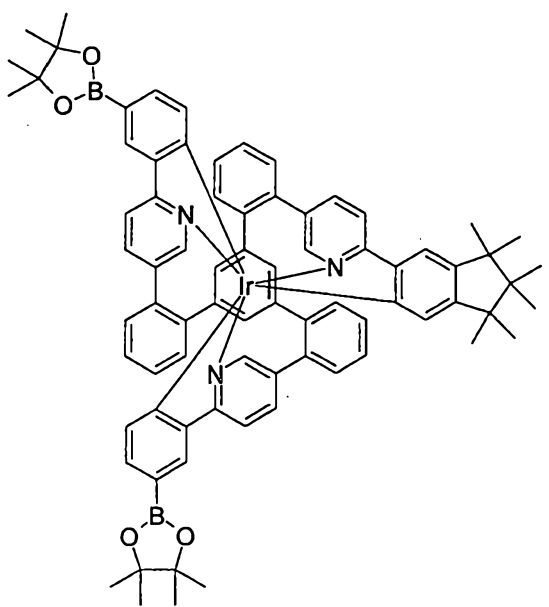
Ir(L1-3BE)的合成-變型 A：

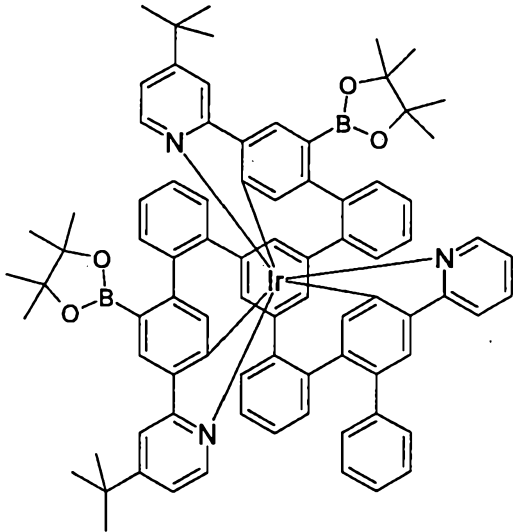
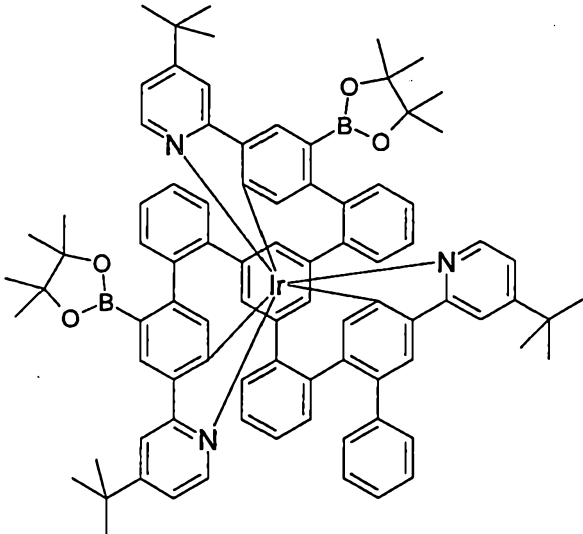
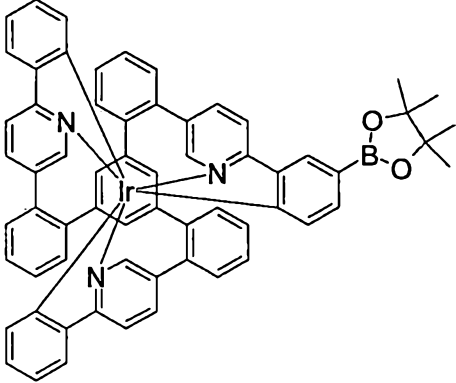


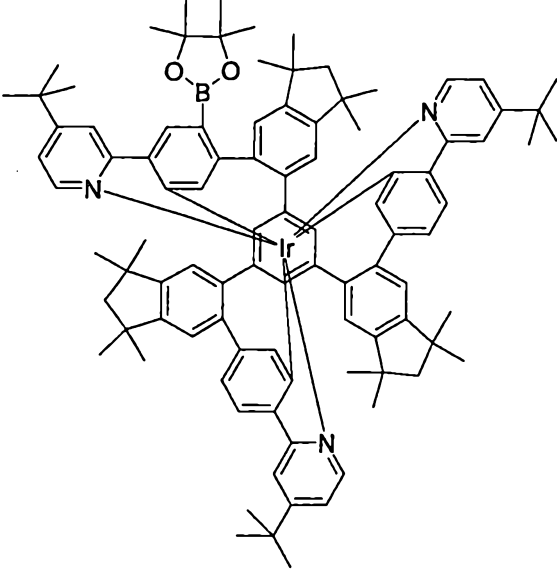
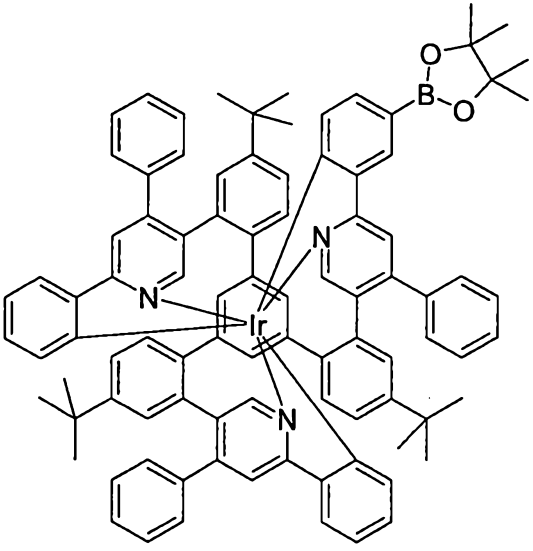
[0199] 使用 11.9 g (10 mmol) 之 Ir(L1-3Br) 及 9.1 g

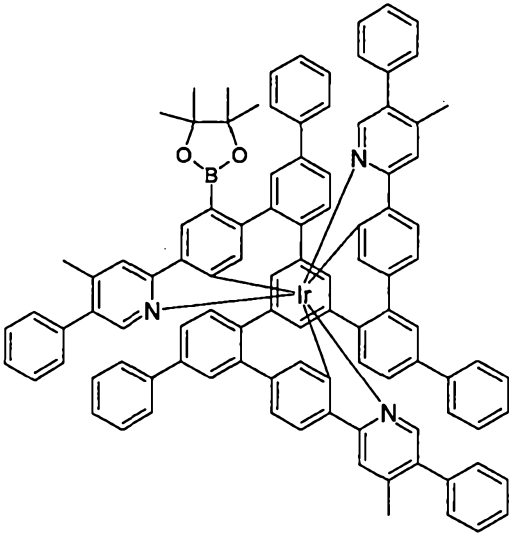
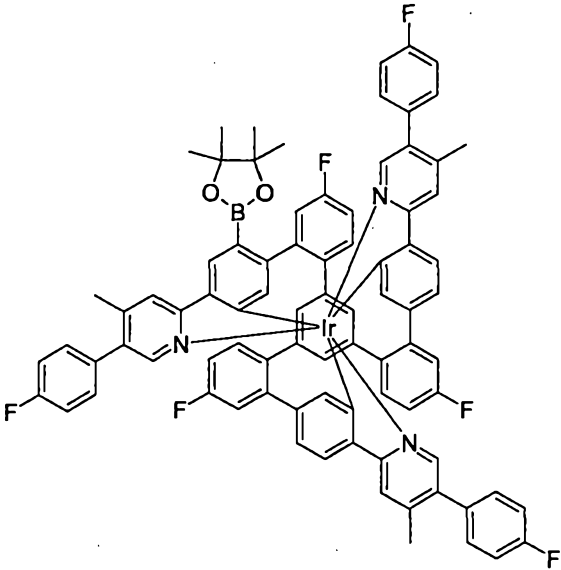
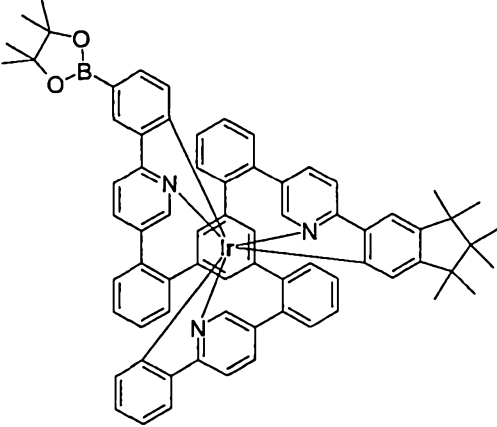
(36 mmol)之聯硼酸頻那醇酯[73183-34-3]，二噁烷/甲苯 1：1 v/v，120℃，16小時，納入THF並且於其中進行矽藻土過濾，自THF：甲醇再結晶析出。產量：7.3 g (5.5 mmol)，55%；純度：約99.8 %(根據HPLC)。

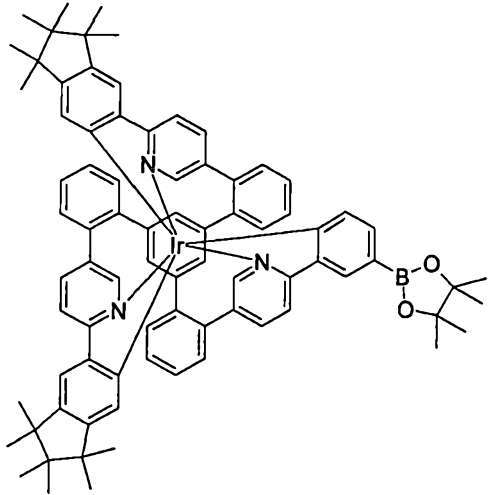
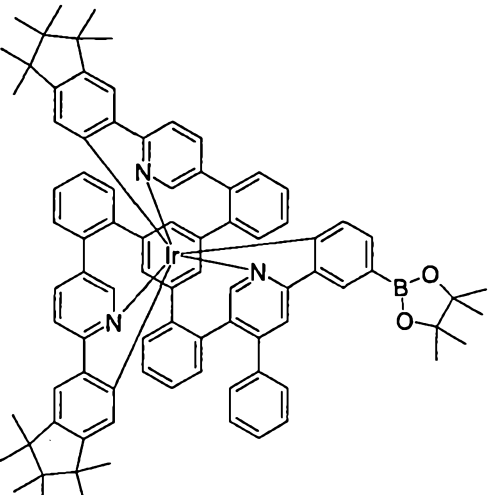
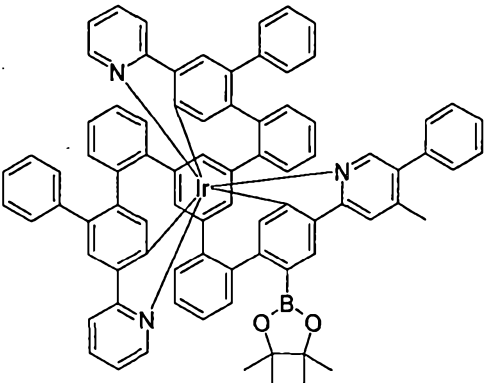
[0200] 類似的方式，可製備得下列化合物：

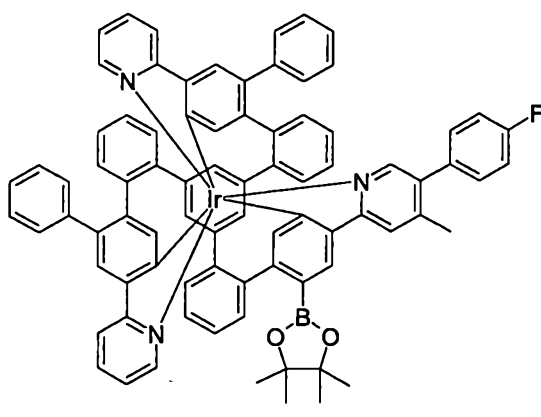
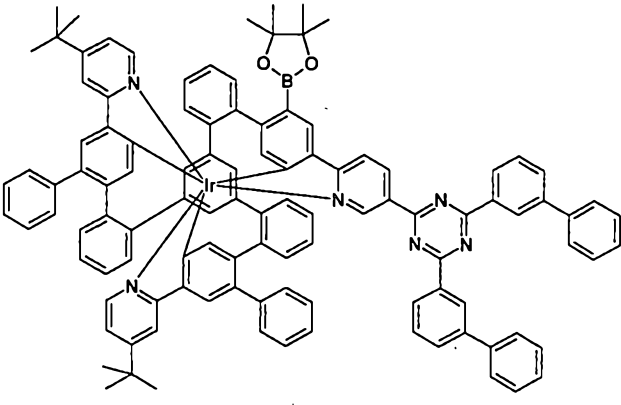
Ex.實施例	產物 反應物/變型	產率
二硼化		
Ir(L1-2BE)	 Ir(L1-2Br) / A	64 %
Ir(L100-2BE)	 Ir(L100-2Br) / A	92 %

Ir(L103-2BE)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine-like ligands. Each ligand has a phenyl group at the 4-position and a tert-butyl group at the 6-position. Additionally, each ligand has a pinacol boronate ester group at the 2-position. The Ir center is also coordinated by two nitrogen atoms from the bipyridine rings.	90 %
Ir(L104-2BE)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine-like ligands. Each ligand has a phenyl group at the 4-position and a tert-butyl group at the 6-position. Additionally, each ligand has a pinacol boronate ester group at the 2-position. The Ir center is also coordinated by two nitrogen atoms from the bipyridine rings.	90 %
單硼化		
Ir(L1-1BE)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine-like ligands. Each ligand has a phenyl group at the 4-position and a tert-butyl group at the 6-position. Additionally, each ligand has a pinacol boronate ester group at the 2-position. The Ir center is also coordinated by two nitrogen atoms from the bipyridine rings.	78 %

Ir(L2-1BE)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine-like ligands. Each ligand has a central phenyl ring substituted with two tert-butyl groups. The nitrogen atoms of the bipyridine systems are also substituted with tert-butyl groups. A pinacol boronate ester group is attached to one of the phenyl rings of the ligands.	80 %
Ir(L3-1BE)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine-like ligands. Each ligand has a central phenyl ring substituted with two tert-butyl groups. The nitrogen atoms of the bipyridine systems are also substituted with tert-butyl groups. A pinacol boronate ester group is attached to one of the phenyl rings of the ligands.	86 %

Ir(L4-1BE)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by a bipyridine-like ligand and two other ligands. One ligand is a 2,2',6,6'-tetraphenyl-4,4'-bipyridine derivative with a tert-butyl boronate ester group at the 4-position. The other ligand is a 2,2',6,6'-tetraphenyl-4,4'-bipyridine derivative with a tert-butyl boronate ester group at the 4-position. The Ir center is also coordinated by a bromide ion (Br). Ir(L4-1Br) / B	80 %
Ir(L5-1BE)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by a bipyridine-like ligand and two other ligands. One ligand is a 2,2',6,6'-tetra(pentafluorophenyl)-4,4'-bipyridine derivative with a tert-butyl boronate ester group at the 4-position. The other ligand is a 2,2',6,6'-tetra(pentafluorophenyl)-4,4'-bipyridine derivative with a tert-butyl boronate ester group at the 4-position. The Ir center is also coordinated by a bromide ion (Br). Ir(L5-1Br) / B	75 %
Ir(L100-1BE)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by a bipyridine-like ligand and two other ligands. One ligand is a 2,2',6,6'-tetraphenyl-4,4'-bipyridine derivative with a tert-butyl boronate ester group at the 4-position. The other ligand is a 2,2',6,6'-tetraphenyl-4,4'-bipyridine derivative with a tert-butyl boronate ester group at the 4-position. The Ir center is also coordinated by a bromide ion (Br). Ir(L100-1Br) / A	79 %

Ir(L101-BE)	 Ir(L101-1Br) / A	77 %
Ir(L102-1BE)	 Ir(L102-1Br) / A	74 %
Ir(L109-1BE)	 Ir(L109-1Br) / B	78 %

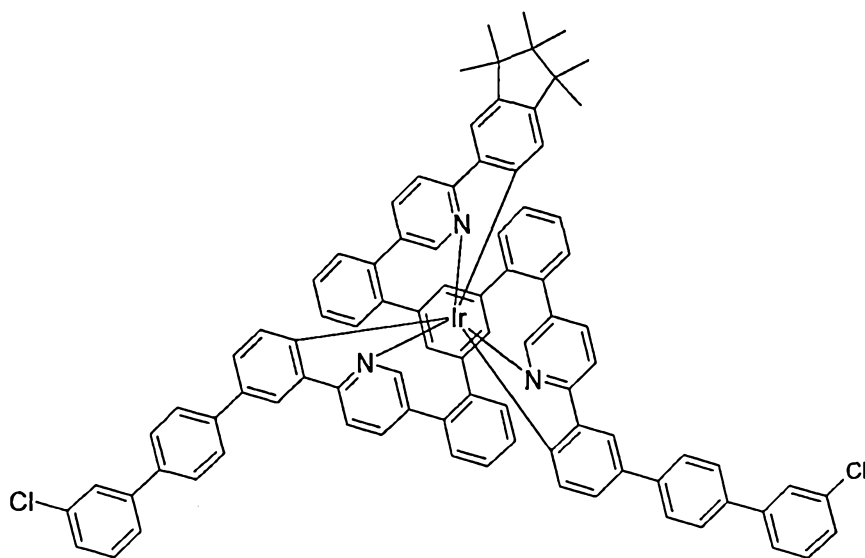
Ir(L110-1BE)	 Ir(L110-1Br) / B	80 %
Ir(L112-1BE)	 Ir(L112-1Br) / B	78 %

2.6 硼化金屬錯合物與氯基溴基芳族化合物的鈴木偶合反應

[0201] 將 0.06 當量之三-鄰甲苯基膦 [6163-58-2] 及 0.01 當量之乙酸鈹 (II) [3975-31-3] (相對於每一硼酸酯官能)，添加至 1 當量金屬硼酸酯、1.0-1.1 當量之氯基溴基芳族化合物、3 當量磷酸三鉀 [7778-53-2] (相對於每一硼酸酯官能)、300 ml 甲苯、100 ml 二噁烷與 100 ml 水的混合物中，並且於回流下，將該混合物充分攪拌 18 小時。冷卻

後，抽氣過濾出沉澱的固體。若沒有固體沉澱出，則移出有機相，用300 ml(每次)水予以清洗二次並且用300 ml飽和的氯化鈉溶液清洗一次，並且經硫酸鎂乾燥，藉助於呈甲苯漿體形式之矽藻土床，濾除硫酸鎂，並且將濾液濃縮至乾。藉由再結晶法、層析法或快速層析法(Axel Semrau之CombiFlash Torrent)，將如是所得到的粗製產物純化。進一步純化係藉由反覆的連續熱萃取來執行，其中產物係導入在熱萃取器內的纖維素套筒(來自Whatman)並且用適當的熱萃取劑，例如，甲苯、氯苯、大茴香醚、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙腈、氯甲烷等(起始量約150-200 ml)，重複熱萃取(通常二次)，直到得到> 99.0%的純度為止。

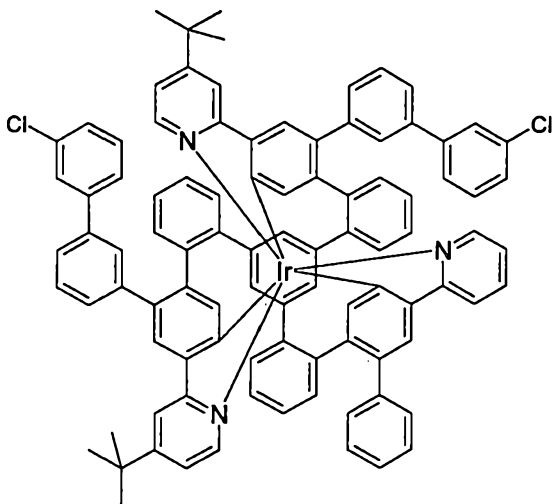
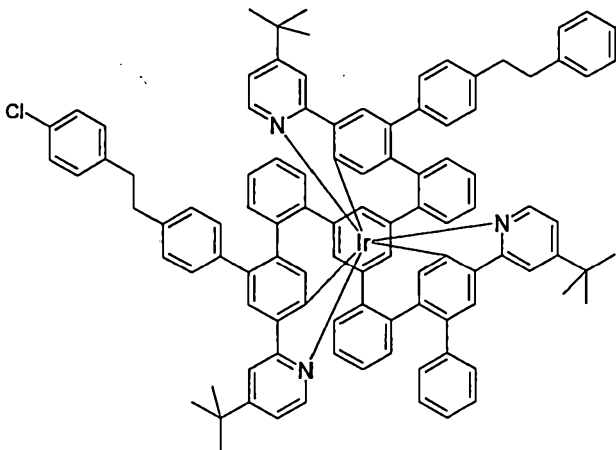
Ir(L200-2Cl)的合成：

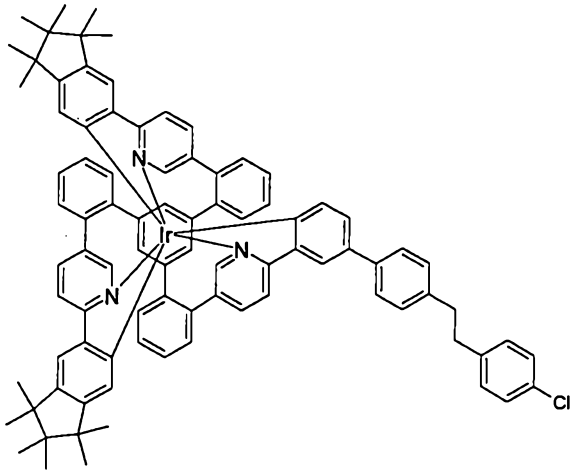
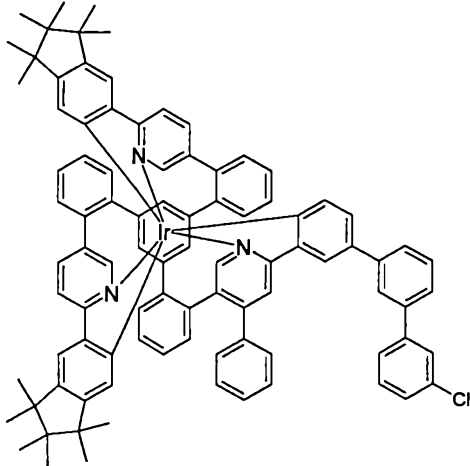
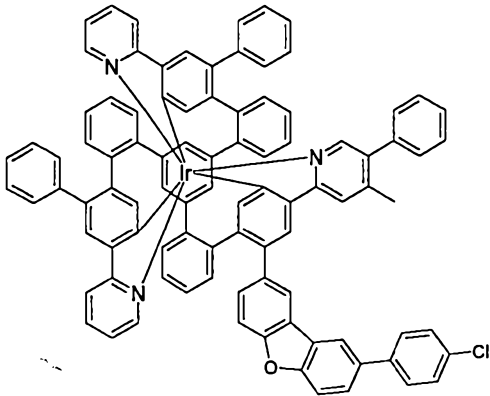


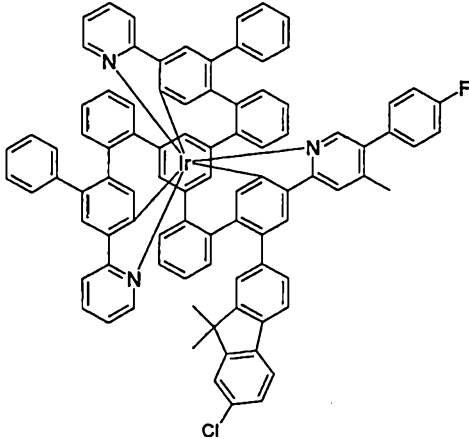
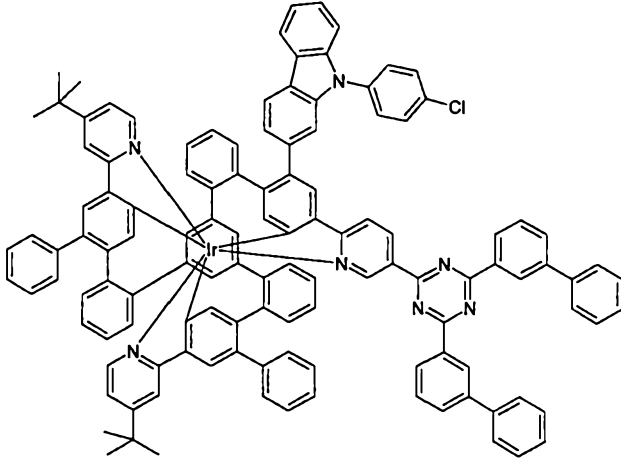
[0202] 使用5.9 g(22 mmol)之4'-溴基-3-氯基-1,1'-聯苯[91354-09-5]、12.4 g (10 mmol)之Ir(L100-2BE)、12.7 g

(60 mmol)之磷酸三鉀、365 mg (1.2 mmol)之三-鄰甲苯基磷以及45 mg (0.2 mmol)之乙酸鉀(II)。使用DCM，於矽膠上進行層析純化，然後使用甲苯進行熱萃取二次。產量：9.2 g (6.3 mmol)，63%；純度：約99.5%(根據HPLC)。

[0203] 依類似的方式，可製備得下列錯合物：

實施例	產物 氯基溴基芳族化合物/金屬硼酸酯	產率
二氯化物		
Ir(L201-2Cl)	 Ir(L103-2BE) 844856-42-4	65 %
Ir(L202-2Cl)	 Ir(L104-2BE) 108545-62-6	58 %
單氯化物		

Ir(L250-1Cl)	 Chemical structure of Ir(L250-1Cl) complex. The central Ir atom is coordinated by two bipyridine ligands and a phenylpyridine ligand. One bipyridine ligand has a tert-butyl group at the 6-position. The phenylpyridine ligand has a 4-(chloromethyl)phenyl group at the 4-position of the phenyl ring. Ir(L101-1BE) 844856-42-4	
Ir(L251-1Cl)	 Chemical structure of Ir(L251-1Cl) complex. The central Ir atom is coordinated by two bipyridine ligands and a phenylpyridine ligand. One bipyridine ligand has a tert-butyl group at the 6-position. The phenylpyridine ligand has a 4-(chlorophenyl)phenyl group at the 4-position of the phenyl ring. Ir(L102-1Br) 844856-42-4	
Ir(L252-1Cl)	 Chemical structure of Ir(L252-1Cl) complex. The central Ir atom is coordinated by two bipyridine ligands and a phenylpyridine ligand. One bipyridine ligand has a phenyl group at the 6-position. The phenylpyridine ligand has a 4-(4-chlorophenyl)phenyl group at the 4-position of the phenyl ring. Ir(L109-1Br) 1426323-63-8	

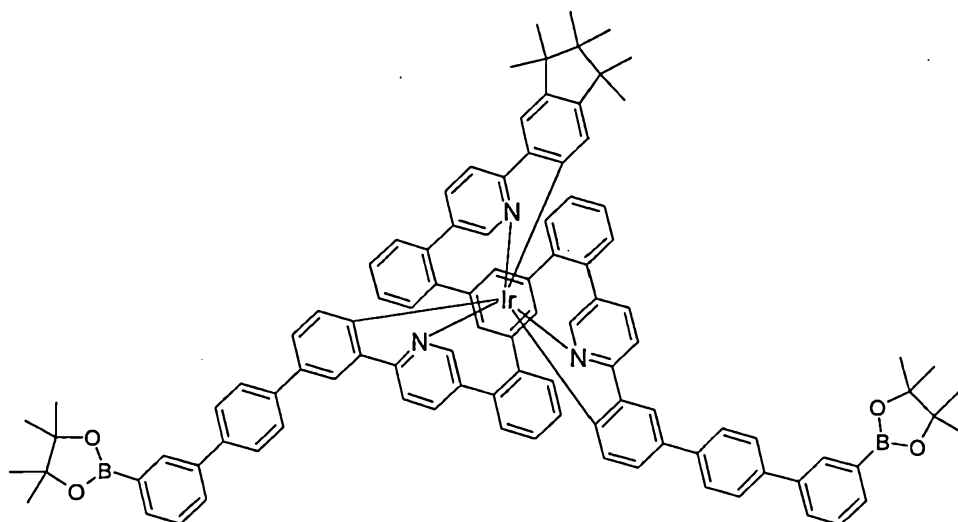
Ir(L253-1Cl)	 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by three ligands. Two are bipyridine-type ligands, one with a phenyl group and the other with a 4-chlorophenyl group. The third is a terpyridine-type ligand with a 4-fluorophenyl group. The iridium is also coordinated to a chloride ligand.	
Ir(L254-1Cl)	 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by three ligands. Two are bipyridine-type ligands, one with a phenyl group and the other with a 4-chlorophenyl group. The third is a terpyridine-type ligand with a 4-fluorophenyl group. The iridium is also coordinated to a chloride ligand.	

2.7帶有氯官能之單核金屬錯合物的硼化反應

[0204] 在 80-160℃ 下，將 10 mmol之帶有氯官能的錯合物、11 mmol之聯硼酸頻那醇酯[73183-34-3](相對於每一氯官能)、30 mmol無水乙酸鉀(相對於每一氯官能)、0.13 mmol之 SPhos、0.1 mmol乙酸鈹(II)以及 300 ml溶劑(二噁烷、DMSO、NMP、甲苯等等)的混合物攪拌 4-16 小時。於減壓下移除溶劑後，將殘留物納入 300 ml二氯甲

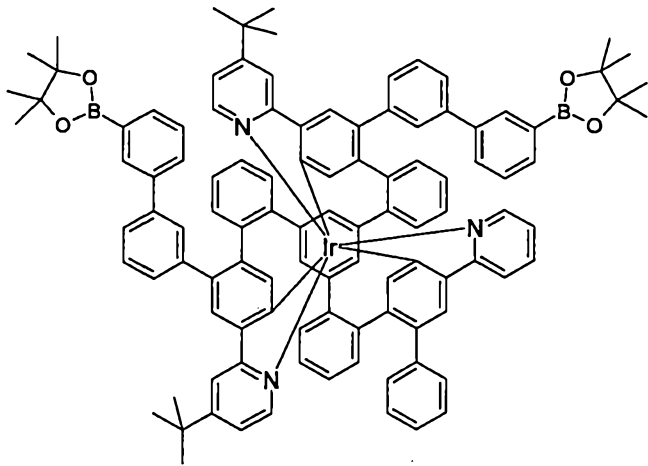
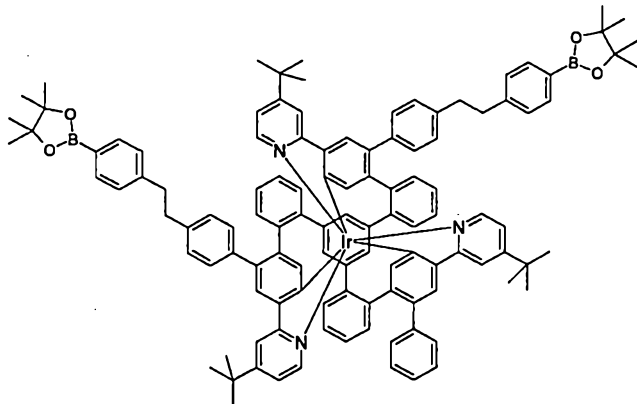
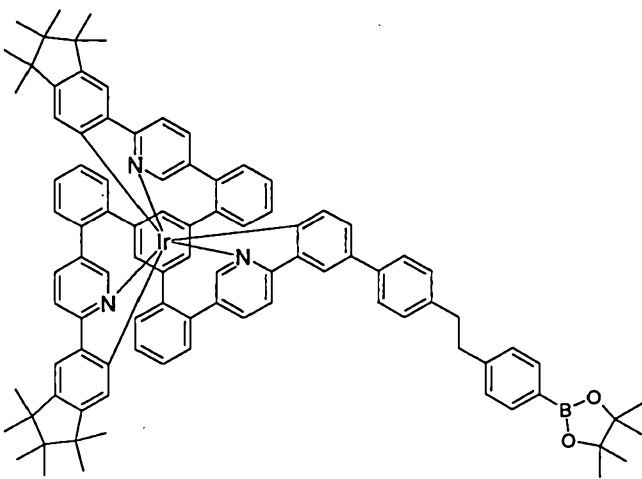
烷、THF或乙酸乙酯並且令其過濾通過矽藻土床，於減壓下，將濾液濃縮至結晶開始為止，最後逐滴添加約100 ml 甲醇，以便完成結晶化。該化合物可自二氯甲烷、乙酸乙酯或THF(添加甲醇)再結晶析出。

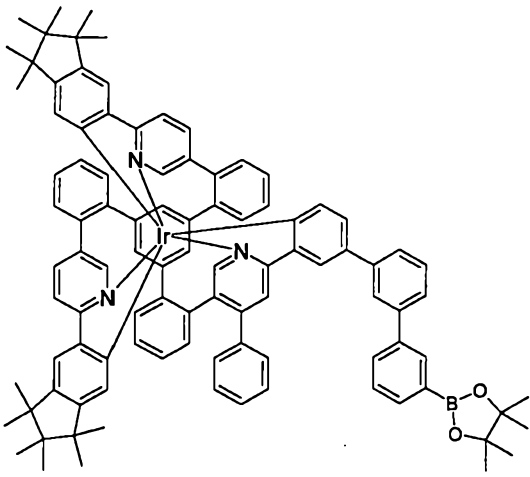
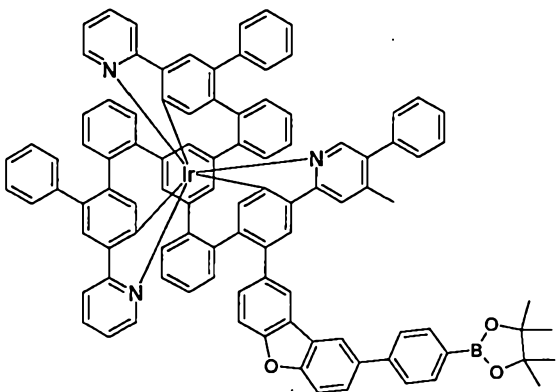
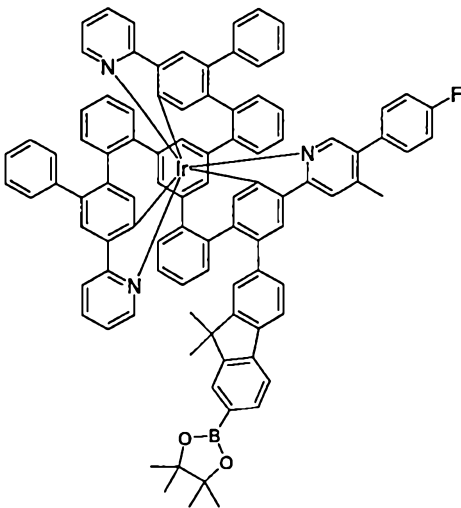
Ir(L200-2BE)的合成：

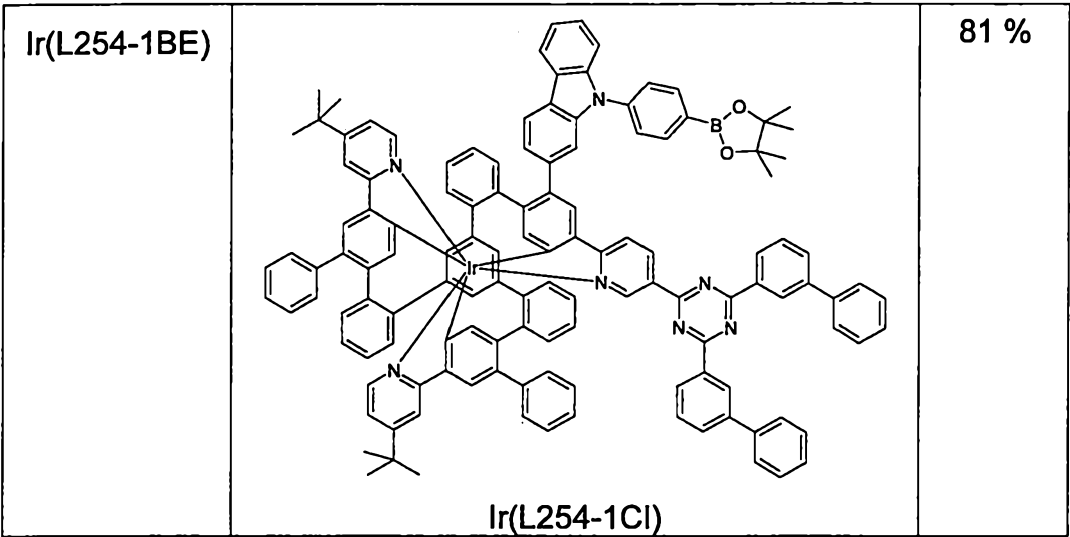


[0205] 使用12.4 g (10 mmol)之 Ir(L200-2Cl)及5.6 g (22 mmol)之聯硼酸頻那醇酯[73183-34-3](於300 ml二噁烷中)並且於120℃下攪拌16小時。將殘留物納入DMC並且令其通過矽藻土過濾。藉由自乙酸乙酯/甲醇再結晶析出，執行進一步的純化。產量：14.9 g (9.1 mmol)，91%；純度：約99 % (根據HPLC)。

[0206] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

Ex.	產物 反應物	產率
二硼化反應		
Ir(L201-2BE)	 r(L201-2Cl)	87 %
Ir(L202-BE)	 Ir(L202-2Cl)	89 %
單硼化反應		
Ir(L250-1BE)	 Ir(L250-1Cl)	83 %

Ir(L251-1BE)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three ligands. Two are bipyridine-type ligands with bulky tert-butyl groups at the 4 and 4' positions. The third is a phenylboronate ester ligand consisting of a biphenyl group connected to a boron atom, which is part of a cyclic ester with two tert-butyl groups.	80 %
Ir(L252-1BE)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three ligands. Two are bipyridine-type ligands with phenyl groups at the 4 and 4' positions. The third is a phenylboronate ester ligand consisting of a fluorene group connected to a biphenyl group, which is then connected to a boron atom as part of a cyclic ester with two tert-butyl groups.	85 %
Ir(L253-1BE)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three ligands. Two are bipyridine-type ligands with phenyl groups at the 4 and 4' positions. The third is a phenylboronate ester ligand consisting of a fluorene group connected to a biphenyl group, which is then connected to a boron atom as part of a cyclic ester with two tert-butyl groups. Additionally, one of the bipyridine ligands has a 4-fluorophenyl group at the 2' position.	84 %

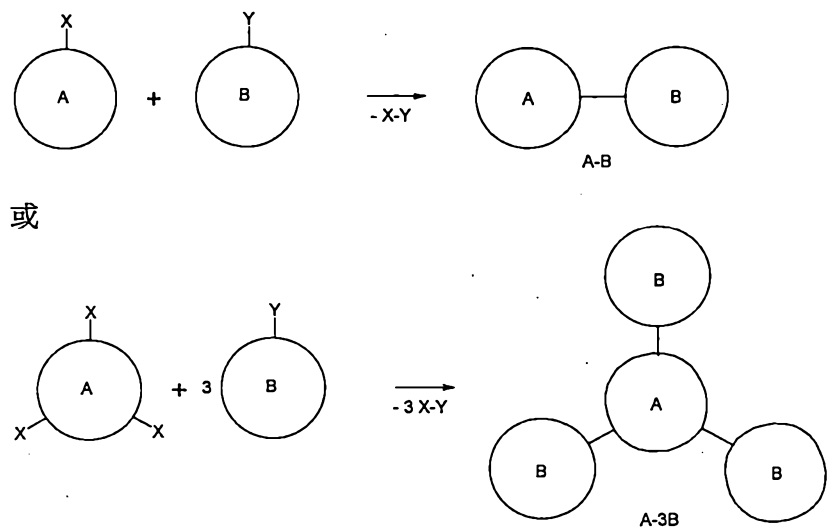


3.本發明之金屬錯合物的製備：

產物的正式命名

[0207] 在下文的實施例中，本發明之金屬錯合物係連續編號的。此外，各錯合物係藉由源自於反應內所使用之單元(呈對應的莫耳比例)的通式所描述。鍵聯的位置以及因此組成係由反應基團的位置所定義。

[0208] 使用偶合反應之通用實施例的命名：



立體化學：

[0209] 典型而言，單核錯合物合成單元係以 Δ 及 Λ 異構物的消旋物形式使用。這會在本發明之多核化合物內導致產生非鏡像異構物混合物，例如，就二核化合物而言為 $\Delta, \Delta/\Lambda, \Lambda$ 及(內消旋)- Δ, Λ 形式。除非另有指明，彼等係轉化或以非鏡像異構物混合物的形式進一步使用。此外，可能藉由層析方法或藉由分段結晶法，將彼等分離。

3.1藉由溴化金屬錯合物及硼酸酯類的鈴木偶合反應

變型A：二相水性-有機介質內的鈴木偶合反應

[0210] 溴化錯合物及硼酸類的莫耳比可見於下文的表。將0.06當量之三-鄰甲苯膦[6163-58-2]及0.01當量之乙酸鈮(II)[3975-31-3](相對於每一溴官能)添加至溴化金屬錯合物及硼酸酯類、3當量磷酸三鉀[7778-53-2](相對於每一溴官能)、300 ml甲苯、100 ml二噁烷及100 ml水的混合物中，並且在回流下，將該混合物充分攪拌18小時。冷卻後，抽氣過濾出沉澱的固體。若無固體沉澱析出，移出有機相，用300 ml(每次)水清洗二次並且用300 ml氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥，濾除硫酸鎂，並且將濾液濃縮至乾。藉由層析法或快速層析法(Axel Semrau的CombiFlash Torrent)，將如是所得到的粗製產物純化。藉由反覆的連續熱萃取，執行進一步的純化，其中產物係導入熱萃取器內的纖維素套筒(來自Whatman)，且使用適

當的熱萃取劑，例如，甲苯、氯基苯、大茴香醚、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙腈、二氯甲烷等(起始量約150-200 ml)，重覆熱萃取(通常為3-6次)，直到得到純度> 99.5%，宜> 99.9%。

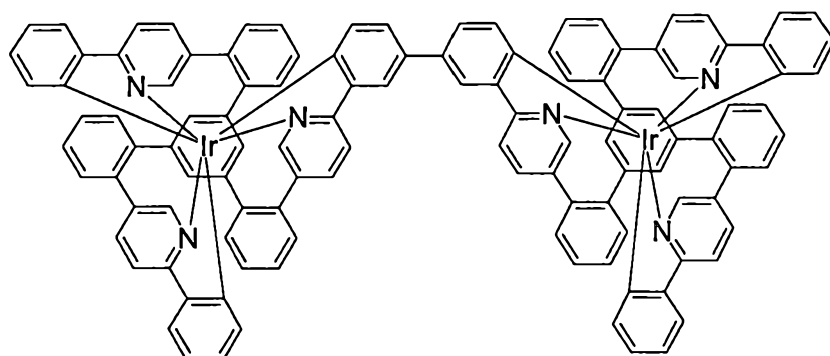
變型B：單相偶極非質子性介質內的鈴木偶合反應

[0211] 溴化錯合物及硼酸類的莫耳比可見於下文的表。將0.01當量之肆(三苯基膦基)鈀(0)[14221-01-3](相對於每一溴官能)以及50 g之玻璃珠(直徑3 mm)添加至溴化金屬錯合物及硼酸酯類、3當量磷酸三鉀三水合物[22763-03-7](相對於每一溴官能)以及200 ml之DMSO的混合物中，並且於80℃下，將該混合物充分攪拌18小時。冷卻後，於減壓下，將DMSO實質地移除，將殘留物納入1000 ml二氯甲烷並且令其過濾通過呈二氯甲烷漿體形式的矽膠床，用500 ml二氯甲烷清洗該床，然後在減壓下，將有機相濃縮至乾。如A所敘述地執行如是所得到之粗製產物的進一步純化。

變型C：帶有氯官能之錯合物的偶合反應

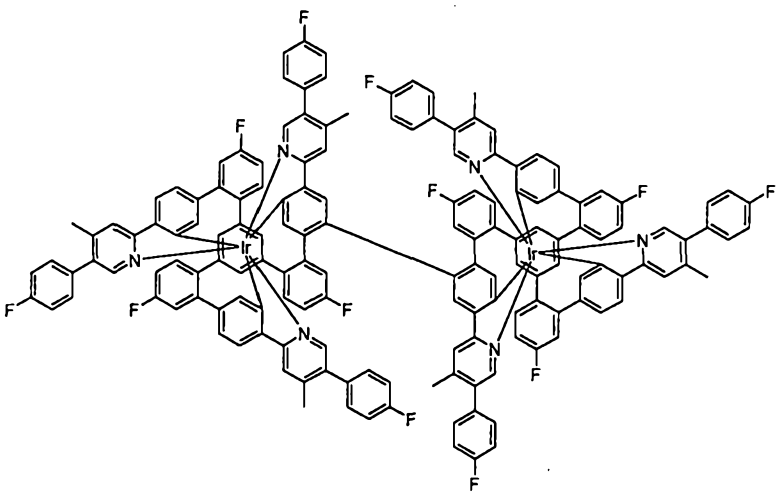
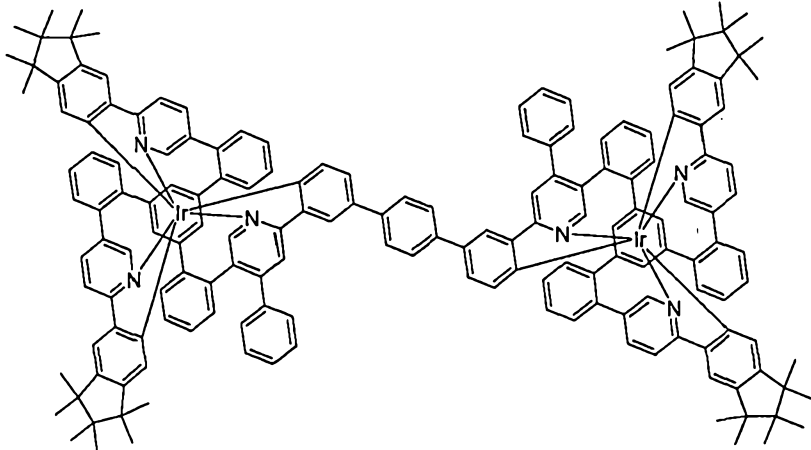
[0212] 如變型2之程序，但是所使用之觸媒系統係0.026當量之SPhos [657408-07-6]及0.02當量之乙酸鈾(II)(相對於每一氯官能)。

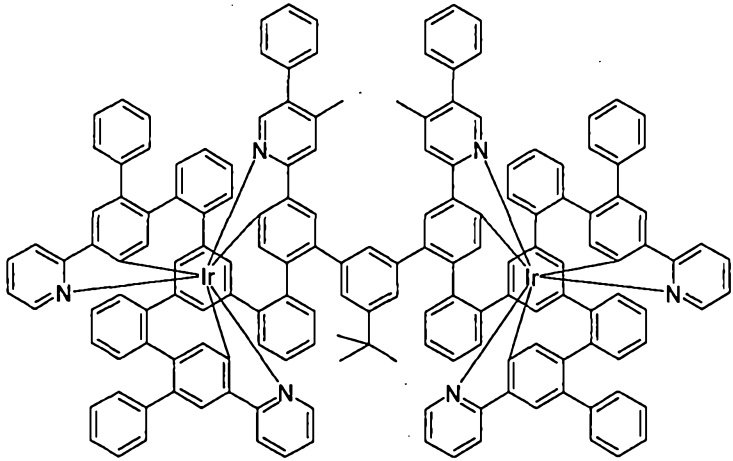
實施例Ir100：Ir100=Ir(L1)-Ir(L1)

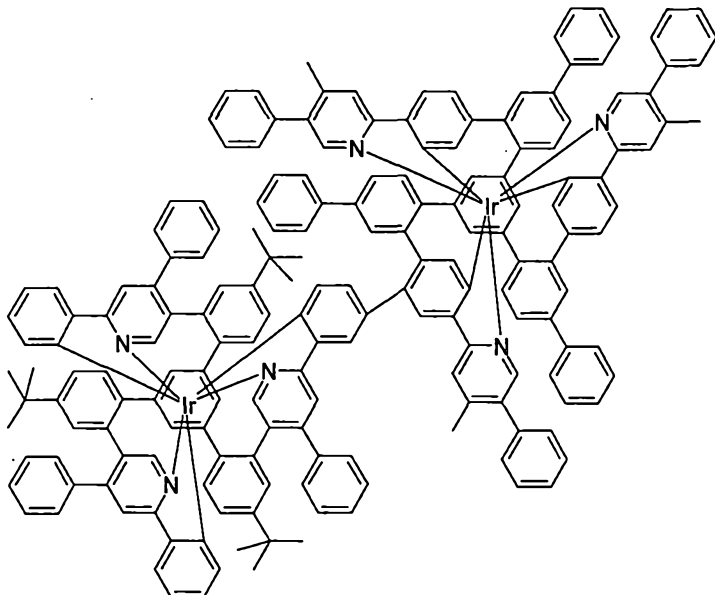


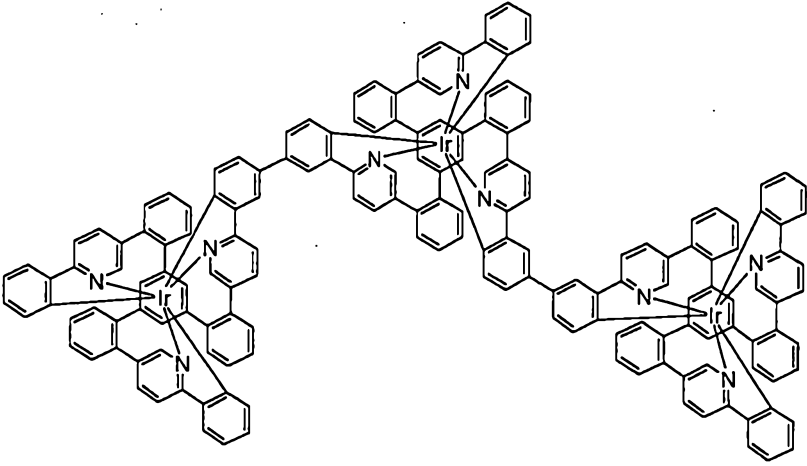
[0213] 根據變型B的程序。使用 10.34 g (10.0 mmol) 之 Ir(L1-1Br)、10.81 g (10 mmol) 之 Ir(L1-1BE)、8.0 g (30 mmol) 之磷酸三鉀三水合物、116 mg (0.1 mmol) 之肆(三苯基膦基)鈀(0)。熱萃取：由氯基苯進行 5 次。產率：7.44 g (3.9 mmol)，39%。純度：> 99.8%(根據 HPLC)。

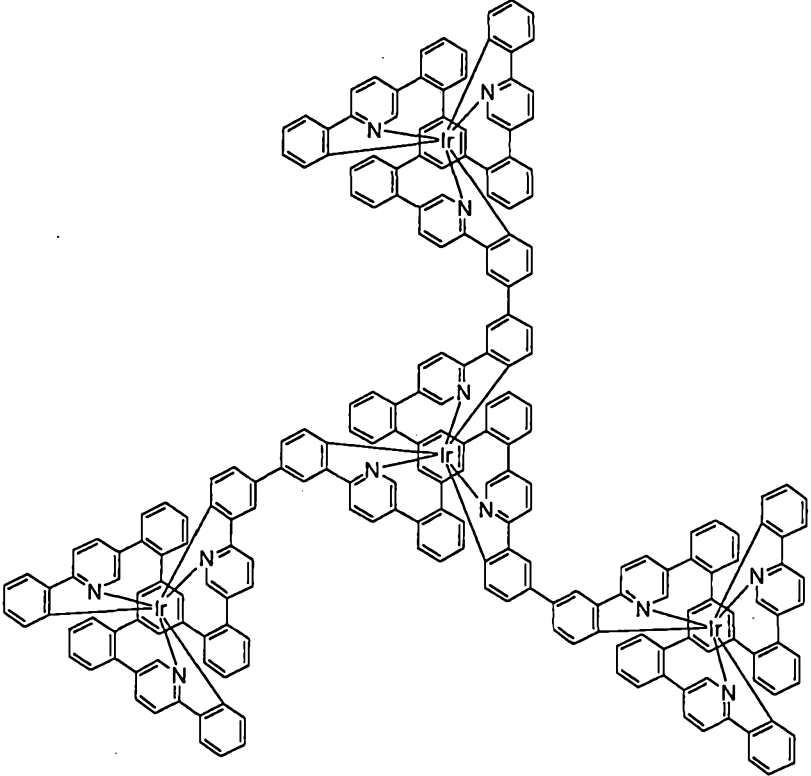
[0214] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	產物 反應物 變型/熱萃取劑*	產率
雙金屬錯合物		
Ir101	 Ir101 = Ir(L5)-Ir(L5) 5 mmol Ir(L5-1Br) + 5 mmol Ir(L5-1BE) A / toluene	30 %
Ir102	Ir102 = Ir(L101)-Ir(L101) 5 mmol Ir(L101-1Br) + 5 mmol Ir(L101-1BE) A / 甲苯	34 %
Ir103	 Ir103 = LS1-2Ir(L102) 5 mmol LS1 + 10 mmol Ir(L102-1Br) A / 甲苯	51 %
Ir104	Ir104 = LS7-2Ir(L102) 5 mmol LS7 + 10 mmol Ir(L102-1Br)	57 %

	A / 甲苯	
Ir105	Ir105 = LS8-2Ir(L102) 5 mmol LS8 + 10 mmol Ir(L102-1Br) A / 甲苯	54 %
Ir106	 Ir106 = LS5-2Ir(L109) 5 mmol LS5 + 10 mmol Ir(L109-1Br) A / 甲苯	33 %
Ir107	Ir107 = LS10-2Ir(L112) 5 mmol LS10 + 10 mmol Ir(L112-1Br) A / 甲苯	37 %
Ir108	Ir108 = LS15-2Ir(L112) 5 mmol LS15 + 10 mmol Ir(L112-1Br) A / 甲苯	56 %
Ir109	Ir109 = LS17-2Ir(L3) 5 mmol LS17 + 10 mmol Ir(L3-1Br) A / 甲苯	41 %
Ir110	Ir110 = LS20-2Ir(L4) 5 mmol LS20 + 10 mmol Ir(L4-1Br) A / 甲苯	39 %
Ir111	Ir111 = LS3-2Ir(L100) 5 mmol LS3 + 10 mmol Ir(L100-1Br) A / 甲苯	27 %
Ir112	Ir112 = LS13-2Ir(L110) 5 mmol LS13 + 10 mmol Ir(L110-1Br) A / 甲苯	55 %
Ir113	Ir113 = LS19-2Ir(L112) 5 mmol LS19 + 10 mmol Ir(L112-1Br) A / 甲苯	49 %

Ir114	 Ir114 = Ir(L3)-Ir(L4) 5 mmol Ir(L3-1Br) + 5 mmol Ir(L4-1BE) A / 甲苯	26 %
Ir115	Ir115 = Ir(L3)-Ir(L112) 5 mmol Ir(L3-1Br) + 5 mmol Ir(L112-1BE) A / 甲苯	32 %
Ir116	Ir116 = Ir(L109)-Ir(L250) 5 mmol Ir(L109-1Br) + 5 mmol Ir(L250-1BE) A / 甲苯	53 %
Ir117	Ir117 = Ir(L252)-Ir(L254) 5 mmol Ir(L252-1Cl) + 5 mmol Ir(L254-1BE) C / 乙酸丁酯	48 %
Ir118	Ir118 = Ir(L254)-Ir(L254) 5 mmol Ir(L254-1Cl) + 5 mmol Ir(L254-1BE) C / 鄰二甲苯	45 %
三金屬錯合物		

Ir200	 Ir200 = Ir(L1)-2Ir(L1) 4 mmol Ir(L1-2Br) + 8 mmol Ir(L1-1BE) B / 氯基苯	27 %
Ir201	Ir201 = Ir(L111)-2Ir(L112) 4 mmol Ir(L111-2Br) + 8 mmol Ir(L112-1BE) A / 鄰二甲苯	23 %
Ir202	Ir202 = Ir(L111)-2Ir(L102) 4 mmol Ir(L111-2Br) + 8 mmol Ir(L102-1BE) A / 甲苯	33 %
Ir203	Ir203 = Ir(L104)-2Ir(L112) 4 mmol Ir(L104-2Br) + 8 mmol Ir(L112-1BE) A / 甲苯	31 %
Ir204	Ir204 = Ir(L201)-2Ir(L253) 4 mmol Ir(L201-2Cl) + 8 mmol Ir(L253-1BE) C / 甲苯	29 %
Ir205	Ir205 = LS24-3Ir(L110) 3 mmol LS24 + 9 mmol Ir(L110-1Br) A / 甲苯	36 %
Ir206	Ir206 = LS23-3Ir(L251) 3 mmol LS23 + 9 mmol Ir(L251-1Cl) C / 甲苯	27 %
Ir207	Ir207 = LS25-3Ir(L250) 3 mmol LS25 + 9 mmol Ir(L250-1Cl) C / 甲苯	25 %
Ir208	Ir208 = LS26-3Ir(L101) 3 mmol LS26 + 9 mmol Ir(L101-1Br) A / 甲苯	37 %
Ir209	Ir209 = LS27-3Ir(L254)	30 %

	3 mmol LS27 + 9 mmol Ir(L254-1Cl) C / 甲苯	
Ir210	Ir210 = LS28-3Ir(L110) 3 mmol LS28 + 9 mmol Ir(L110-1Br) A / 甲苯	34 %
Ir211	Ir211 = LS29-3Ir(L253) 3 mmol LS29 + 9 mmol Ir(L253-1Cl) C / 甲苯	29 %
Ir212	Ir212 = Ir(L111)-2Ir(L252) 3 mmol Ir(L111-2Br) + 6 mmol Ir(L252-1BE) A / 甲苯	31 %
四金屬錯合物		
Ir300	 Ir300 = Ir(L1)-3Ir(L1) 2 mmol Ir(L1-3Br) + 6 mmol Ir(L1-1BE) B / 氨基苯	19 %
Ir301	Ir301 = LS30-4Ir(L102) 2 mmol LS30 + 8 mmol Ir(L102-1Br) A / 甲苯	21 %
Ir302	Ir302 = LS30-4Ir(L109) 2 mmol LS30 + 8 mmol Ir(L109-1Br) A / 甲苯	26 %

Ir303	Ir303 = LS31-4Ir(L251) 2 mmol LS31 + 8 mmol Ir(251-1Cl) C / 鄰二甲苯	22 %
Ir304	Ir304 = LS31-4Ir(L254) 2 mmol LS31 + 8 mmol Ir(254-1Cl) C / 鄰二甲苯	18 %

*: 如果與實施例Ir100不同

5)寡聚及聚合金屬錯合物

溴化物或硼酸衍生物作為可聚合基團之通用聚合方法，鈴木聚合反應

變型A：二相反應混合物

[0215] 程序係根據 WO 2002/077060 及 WO 2003/048225，在有經小心地脫氣溶劑的惰性條件下進行。於表中所指明的組成物中(於3體積份之甲苯：6體積份二噁烷：2體積份水之混合物中的總濃度為約100 mmol/l)，轉化單體(溴化物及硼酸或硼酸酯類，根據HPLC之純度> 99.8%)。單體M1及單體M3總是在起始時完全裝料。然後添加2莫耳當量磷酸三鉀(相對於整體所使用的每一溴官能)，將該混合物攪拌另外5分鐘，然後，依序先後添加0.06莫耳當量之三-鄰甲苯基膦及0.01莫耳當量之乙酸鈣(II)(相對於所使用之每一溴官能)，並且在非常良好的攪拌下，將該混合物加熱回流。1小時後，將根據表之剩餘的單體一次全部添加，並且於回流下，將該混合物攪拌另外4小時。若混合物的黏度增加地太顯著，可使用2體積份甲苯：3體積份二噁烷的混合物加以稀釋。在總共4-6小

時之反應時間後，添加0.05莫耳當量(相對於所使用的每一硼酸官能)之單溴芳族化合物(在此為3-溴基聯苯[2113-57-7])，然後在30分鐘之後，添加0.05莫耳當量(相對於所使用，之每一溴官能)之單硼酸或單硼酸酯(在此為3-聯苯硼酸頻那醇酯[912844-88-3])以供封端，並且將該混合物煮沸另外1小時。冷卻後，用500 ml甲苯稀釋該混合物，移出水相，並且用水(每次300 ml)清洗有機相二次。令有機相在80°C下與300 ml之含水的5重量%N-乙醯基半胱胺酸溶液一起攪拌16小時，並且移出有機相，令其經硫酸鎂乾燥、過濾通過矽藻土床，然後予以濃縮至乾。將粗製的聚合物溶於THF(濃度約10-30 g/l)並且在非常良好的攪拌下，令該溶液逐漸地達到二倍甲醇的體積。抽氣過濾出聚合物並且用甲醇清洗三次且予以乾燥。重複該再沉澱操作五次，然後於減壓、30-50°C下，將聚合物乾燥至恆重。

變型B-單相反應混合物

[0216] 將單體(溴化物及硼酸或硼酸酯類，根據HPLC之純度> 99.8%)溶於或懸浮於表中所指明的組成物中，於溶劑(THF、二噁烷、二甲苯、均三甲苯、二甲基甲醯胺、NMP、DMSO等等)中的總濃度為約100 mmol/l。然後，添加3莫耳當量之鹼(氟化鉀、磷酸三鉀(無水、單水合物或三水合物)、碳酸鉀、碳酸銨等等，各呈無水形式)(相對於每一溴官能)以及當量重量的玻璃珠(直徑3 mm)，將該混合物攪拌另外5分鐘，然後依序先後添加0.03至0.003莫耳

當量之三-鄰甲苯基膦及0.005至0.0005莫耳當量之乙酸鈹(II)(膦與鈹的比例宜為6:1)(相對於每一官能),並且在非常良好攪拌2-3小時期間,將該混合物加熱達80℃至回流。另外,亦可能使用其他膦類,諸如,三第三丁基膦、SPhos、XPhos、RuPhos、XanthPhos等等,在此等膦類的情況下,較佳的膦:鈹比例係2:1至1.3:1。在總共4-12小時之反應時間後,添加0.05莫耳當量之單溴芳族化合物(參見前文),然後在30分鐘之後,添加0.05莫耳當量之單硼酸或單硼酸酯(參見前文),以供封端,並且將該該混合物煮沸另外1小時。於減壓下,將溶劑實質地去除,將殘留物納入甲苯並且如變型A所敘述地,將聚合物純化。

[0217] 由單體M1至M5所組成之寡聚物/聚合物P以及彼等之組成,數字係mmol:

實施例	M1	M2	M3	M4	產率
IrP1	Ir(L3-1Br) 2 mmol	LS101 10 mmol	LS7 11 mmol	---	84 %
IrP2	Ir(L102-1Br) 2 mmol	LS106 10 mmol	LS8 11 mmol	---	88 %
IrP3	Ir(L109-1Br) 2 mmol	LS107 8 mmol	LS15 11 mmol	LS110 2 mmol	91 %
IrP4	Ir(L112-1Br) 2 mmol	LS106 20 mmol	LS19 21 mmol	---	90 %
IrP5	Ir(L112-1Br) 2 mmol	LS113 20 mmol	LS22 21 mmol	---	83 %
IrP6	Ir(L250-1BE) 2 mmol	LS3 10 mmol	LS101 11 mmol	---	85 %
IrP7	Ir(L250-1BE) 2 mmol	LS7 10 mmol	LS102 10 mmol	Ir(L102-1Br) 2 mmol	87 %
IrP8	Ir(254-1BE) 2 mmol	LS21 6 mmol	LS107 4 mmol	Ir(L100-2Br) 3 mmol	81 %

實施例：OLED裝置的製造

A：由具有低分子量之可溶性官能性材料製造的溶液加工裝置

[0218] 本發明之銥錯合物可由溶液進行加工，且可導致產生具有非常優良性質的OLEDs。如是組件的製造係基於聚合性發光二極體(PLEDs)的製造，其已記載於文獻中多次(例如，於WO 2004/037887中)。該結構係由基板/ITO/電洞注入層(60 nm)/間層(20 nm)/發光層(60 nm)/電洞阻擋層(10 nm)/電子傳輸層(40 nm)/陰極所組成。為此目的，茲採用Technoprint的基板(鈉鈣玻璃)，於其上塗佈ITO結構(銻錫氧化物，透明的導電陽極)。於一潔淨的室

內，用去離子水及清潔劑(Deconex 15 PF)，將基板清潔乾淨，然後，藉由UV/臭氧電漿處理，予以活化。然後，同樣於潔淨室內，藉由旋轉塗佈法，塗敷20 nm電洞注入層。所需之旋轉速度係取決於稀釋的程度以及特定旋轉塗佈機的幾何形狀。在200℃的加熱板上，將基板烘烤30分鐘，以便自層去除殘留的水。間層係用來充作電洞傳輸，在此情況下，係使用Merck的HLX。另外，間層亦可被僅需符合不會因後續之由溶液進行EML沉積的加工步驟而再次脫離之條件的一或多層所取代。將本發明之三重態發光體連同基質材料溶於甲苯或氯基苯中，俾便製造發光層。藉由旋轉塗佈法，當裝置係要達到約60 nm之典型層厚度時，對於類型1及2裝置而言，如是溶液之典型固體含量係在16-25 g/l之間，且當裝置係要達到約40 nm之典型層厚度時，對於類型3裝置而言係10-15 g/l。溶液加工的類型1裝置含有發光層，其係由M1：M2：IrL (20%：60%：20%)所組成；類型2裝置含有發光層，其係由M1：M2：IrLa：IrLb (30%：35%：30%：5%)所組成，意指彼等含有二種不同的Ir錯合物；而類型3裝置含有發光層，其係由M1：IrL (40%：60%)所組成。發光層係於惰性氣氛中(在目前的情況下係氬氣)，藉由旋轉塗佈法進行塗佈，並且於160℃下烘烤10分鐘。蒸鍍於後者之上的係電洞阻擋層(10 nm ETM1)以及電子傳輸層(40 nm ETM1 (50%)/ETM2 (50%))(蒸鍍系統係來自Lesker或諸如此類的廠商，典型的蒸鍍壓力係 5×10^{-6} 毫巴)。最後，藉由蒸鍍法，塗敷鋁的陰

極(100 nm)(Aldrich之高純度鋁)。為了將裝置與空氣及大氣水分阻隔，最後，將裝置囊封，然後進行特性化。所給定之OLED實施例尚未最佳化。表1彙整了所得到的數據。

[0219]

表1：使用由溶液加工之材料的結

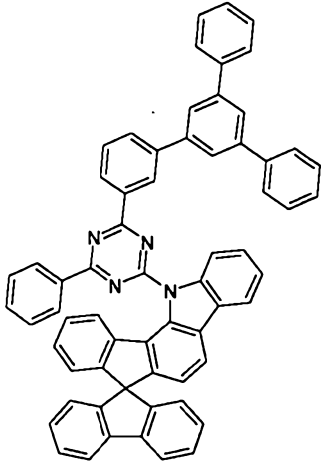
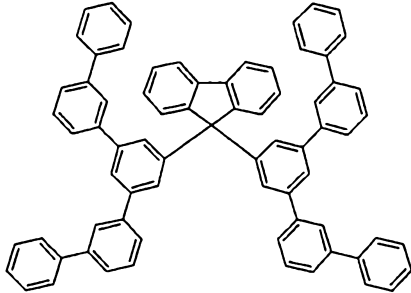
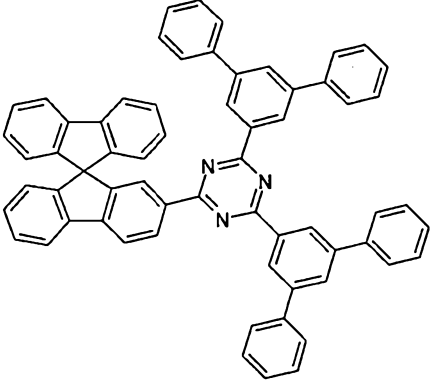
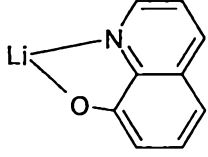
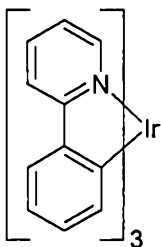
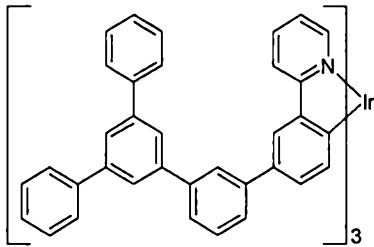
實施例	發光體 IrLa IrLb 裝置	EQE (%) 1000 cd/m ²	電壓 (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y	LD50 (小時) 1000 cd/m ²
橘色/紅色裝置					
Sol-Ref-Red1	IrRef1 IrRef2 類型 2	17.3	6.4	0.61/0.39	240000
Sol-RedD1	IrRef1 Ir107 類型 2	19.7	6.0	0.64/0.36	300000
Sol-RedD2	IrRef1 Ir108 類型 2	20.0	5.7	0.64/0.36	320000
Sol-RedD3	Ir103 Ir108 類型 2	20.3	5.9	0.63/0.37	380000
Sol-RedD4	Ir103 Ir118 類型 2	20.2	5.7	0.64/0.35	350000
Sol-RedD5	Ir212 類型 1	20.1	5.6	0.65/0.35	390000
Sol-RedD5	IrP4 類型 3	19.2	6.2	0.63/0.37	200000
綠色/黃色裝置					
Sol-Ref-Green1	IrRef1 類型 1	19.7	4.8	0.34/0.62	200000
Sol-GreenD1	Ir101 類型 1	20.7	4.9	0.35/0.62	260000
Sol-GreenD2	Ir103 類型 1	21.4	4.7	0.42/0.57	330000
Sol-GreenD3	Ir106 類型 1	21.2	4.8	0.35/0.63	270000
Sol-GreenD4	Ir116 類型 1	22.0	4.8	0.36/0.60	300000
Sol-GreenD5	Ir204 類型 1	21.7	4.7	0.35/0.62	290000
Sol-GreenD6	Ir210 類型 1	21.5	4.5	0.36/0.61	330000
Sol-GreenD7	Ir303 類型 1	21.8	4.7	0.42/0.57	340000
Sol-GreenD8	IrP3 類型 1	19.8	4.9	0.36/0.61	210000

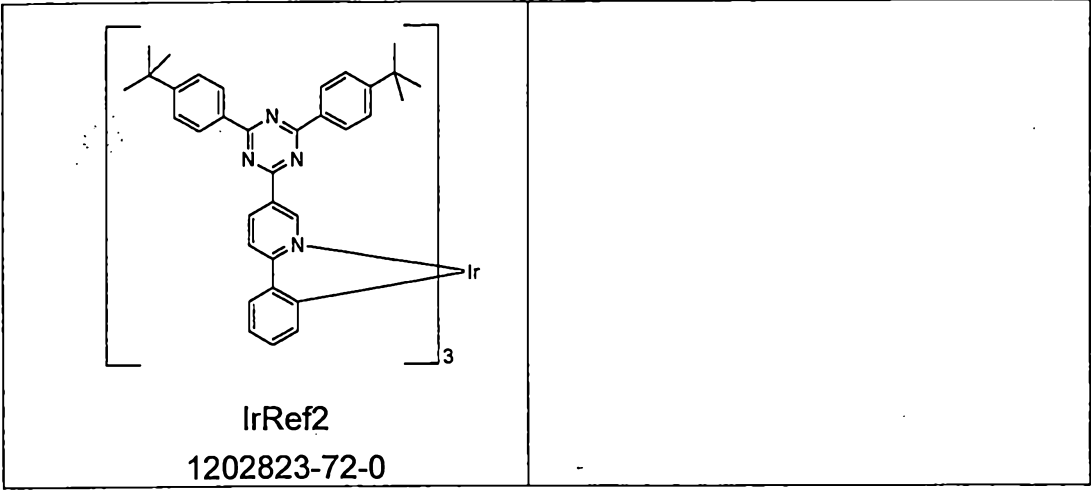
[0220] 使用發光體 Ir113、Ir201、Ir202、Ir203、Ir209、Ir304及IrP8，可依與前述實施例類似的方式，得到發橘色至紅色光的裝置，彼等就EQE、電壓、CIE及LD50而言，具有與表1所列出者相當的性能數據。

[0221] 使用發光體 Ir100、Ir102、Ir104、Ir105、Ir109、Ir110、Ir111、Ir112、Ir114、Ir200、Ir205、Ir206、Ir207、Ir208、Ir300、Ir301、Ir302、IrP1、IrP2、IrP5、IrP6及 IrP7，可依與前述實施例類似的方式，得到發綠色至黃色光的裝置，彼等就EQE、電壓、CIE及LD50而言，具有與表1所列出者相當的性能數據。

[0222]

表2：所使用之材料的結構式

 M1 1616231-60-7	 M2 1246496-85-4
 ETM1 1233200-52-6	 ETM2 25387-93-3
 IrPPy 693794-98-8	 IrRef1 1269508-30-6



【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】

本發明係關於雙-及寡核金屬錯合物以及關於電子裝置，尤指包含此等金屬錯合物之有機電致發光裝置。

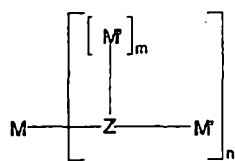
【英文】

The present invention relates to bi- and oligonuclear metal complexes and to electronic devices, especially organic electroluminescent devices, comprising these metal complexes.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】式(1)

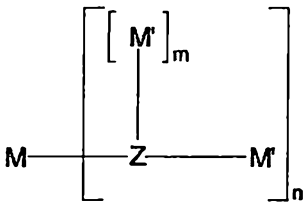


式(1)

【發明申請專利範圍】

【第1項】

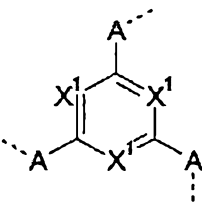
一種式(1)之化合物



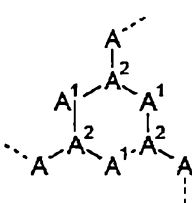
式 (1)

其中所使用之符號及標記如下：

M 係含有六牙三足配位基的銻錯合物，其中三個二牙子配位基配位至銻原子且該三個二牙子配位基(可相同或互異)係經由以下式(2)或式(3)之架橋結合：



式 (2)



式 (3)

其中虛線鍵表示二牙子配位基與此結構的鍵結且，此外：

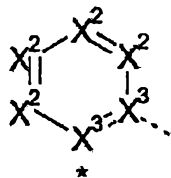
X¹ 在各情況下係相同或互異且示CR或N；

A¹ 在各情況下係相同或互異且示C(R)₂或O；

A² 在各情況下係相同或互異且示CR、P(=O)、B或SiR，先決條件為：當A² = P(=O)、B或SiR時，符號A¹示O

且鍵結至此 A^2 的符號 A 不為 $-C(=O)-NR'-$ 或 $-C(=O)-O-$ ；

A 在各情況下係相同或互異且示 $-CR=CR-$ 、
 $-C(=O)-NR'-$ 、 $-C(=O)-O-$ 或以下之式 (4) 基團：



式 (4)

其中虛線鍵表示二牙子配位基與此結構之鍵結的位置，且 * 示式 (4) 之單元與式 (2) 或式 (3) 內之中央環狀基團鍵聯的位置；

X^2 在各情況下係相同或互異且示 CR 或 N 或者二個相鄰的 X^2 基團一起示 NR 、 O 或 S ，因而形成 5 員環，且剩餘的 X^2 在各情況下係相同或互異且示 CR 或 N ；或者當環內的 X^3 基團中有一者示 N 時，二個相鄰的 X^2 基團一起示 CR 或 N ，因而形成 5 員環；先決條件是：不多於二個相鄰 X^2 基團示 N ；

X^3 在各情況下係示 C 或是有一個 X^3 基團示 N 且於相同環內之其他 X^3 基團示 C ；先決條件是：當該環內的 X^3 基團中有一者示 N 時，則二個相鄰的 X^2 基團一起示 CR 或 N ；

同時，該三個二牙子配位基除了式 (2) 或 (3) 之架橋之外亦可藉由另一架橋來閉合，而形成穴狀化合物；

M' 在各情況下係相同或互異且示 M 或銻錯合物 (其中可相同或互異之三個二牙配位基係配位至一個銻原

子)、或鉑錯合物(其中可相同或互異之二個二牙配位基或一個四牙配位基係配位至一個鉑原子);

R 在各情況下係相同或互異且示 H ; D ; F ; Cl ; Br ; I ; $N(R^1)_2$; CN ; NO_2 ; OH ; COOH ; $C(=O)N(R^1)_2$; $Si(R^1)_3$; $B(OR^1)_2$; $C(=O)R^1$; $P(=O)(R^1)_2$; $S(=O)R^1$; $S(=O)_2R^1$; OSO_2R^1 ; 具有1至20個碳原子的直鏈烷基、烷氧基或烷硫基基團或是具有2至20個碳原子之烯基或炔基基團或是具有3至20個碳原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基基團, 其中該烷基、烷氧基、烷硫基、烯基或炔基基團各可經一或多個 R^1 原子團所取代, 其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^1 、O、S 或 $CONR^1$ 所替代; 或是具有5至40個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團取代之芳族或雜芳族環系統、或是具有5至40個芳族環原子且可經一或多個 R^1 原子團取代之芳氧基或雜芳氧基基團; 同時, 二個 R 原子團亦可一起形成環系統;

R' 在各情況下係相同或互異且示 H ; D ; 具有1至20個碳原子的直鏈烷基基團或具有3至20個碳原子的支鏈或環狀烷基基團, 其中該烷基基團在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代且其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $Si(R^1)_2$ 所替代; 或是具有5至40個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團取代之芳族或雜芳族環系統;

R^1 在各情況下係相同或互異且係示 H ; D ; F ; Cl ; Br ; I ; $N(R^2)_2$; 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、烷氧基或烷硫基基團或是具有2至20個碳原子之烯基或炔基基團或是具有3至20個碳原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基基團，其中該烷基、烷氧基、烷硫基、烯基或炔基基團各可經一或多個 R^2 原子團所取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 所替代；或是具有5至40個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 原子團取代之芳族或雜芳族環系統；或是具有5至40個芳族環原子且可經一或多個 R^2 原子團取代之芳氧基或雜芳氧基基團；同時，二或多個 R^1 原子團可一起形成環系統；

R^2 在各情況下係相同或互異且係示 H 、 D 、 F 或是具有1至20個碳原子之脂族、芳族及雜芳族有機原子團，尤指具有1至20個碳原子之烴基原子團，其中一或多個氫原子亦可被 F 所替代；

Z 在各情況下係相同或互異且示單鍵或是將二或多個錯合物 M 及 M' 互相共價結合的鏈接子；

n 示1、2、3、4、5或6；

m 在各情況下係相同或互異且示0、1、2、3或4。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之化合物，其中： $n=1$ 或2且 $m=0$ 或1。

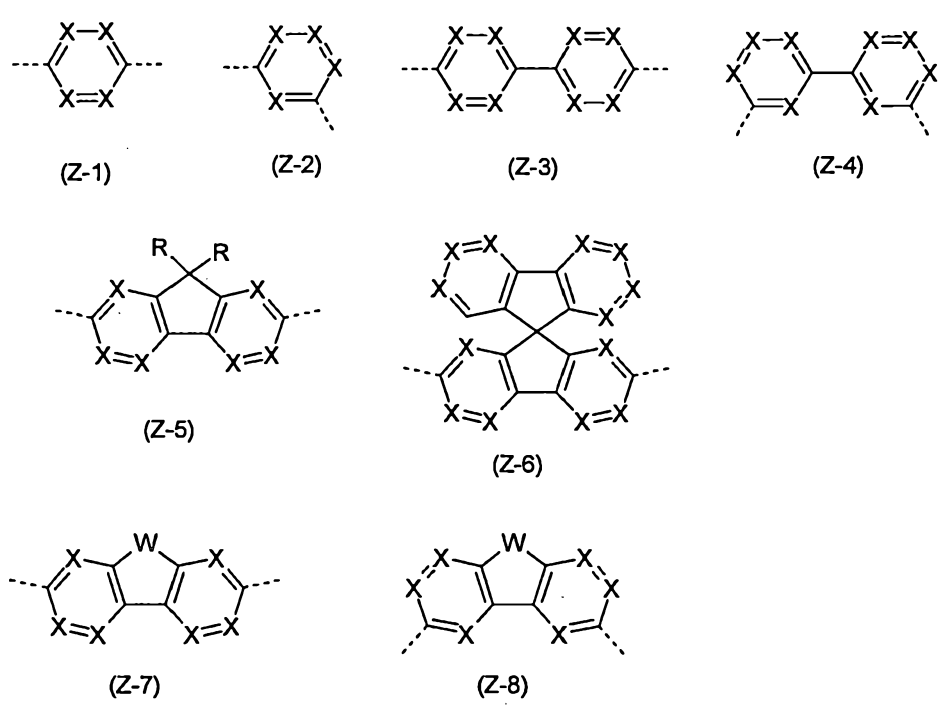
【第3項】

如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中 Z 係選自由

下列組成的群組：單鍵；具有1至20個碳原子且可經一或多個 R^1 原子團取代的伸烷基基團，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^1 、 O 、 S 或 $CONR^1$ 所替代；具有5至20個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團取代之芳族或雜芳族環系統；-Ar-伸烷基-基團；-伸烷基-Ar-伸烷基-基團；或-Ar-[伸烷基-Ar]_p-基團($p=1$ 、2或3)，其中Ar於各情況下係相同或互異且在各狀況下示具有5至30個芳族環原子且可經一或多個 R^1 原子團取代之芳族或雜芳族環系統，而伸烷基係具有1至20個碳原子且可經一或多個 R^1 原子團取代的伸烷基基團，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^1 、 O 、 S 或 $CONR^1$ 所替代；或者Z係寡聚物或聚合物。

【第4項】

如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中Z在各情況下係相同或互異且係選自單鍵或式(Z-1)至(Z-8)的基團



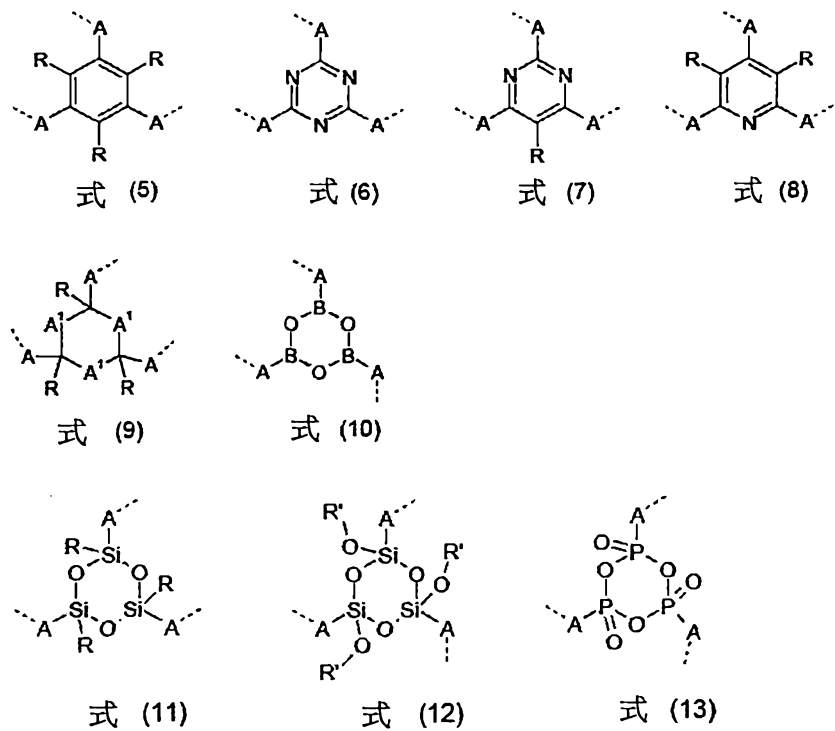
其中虛線鍵表示此基團的鍵聯，R具有申請專利範圍第1項所給定的定義且，此外：

X 在各情況下係相同或互異且示CR或N；

W 在各情況下係相同或互異且示NR、O或S。

【第5項】

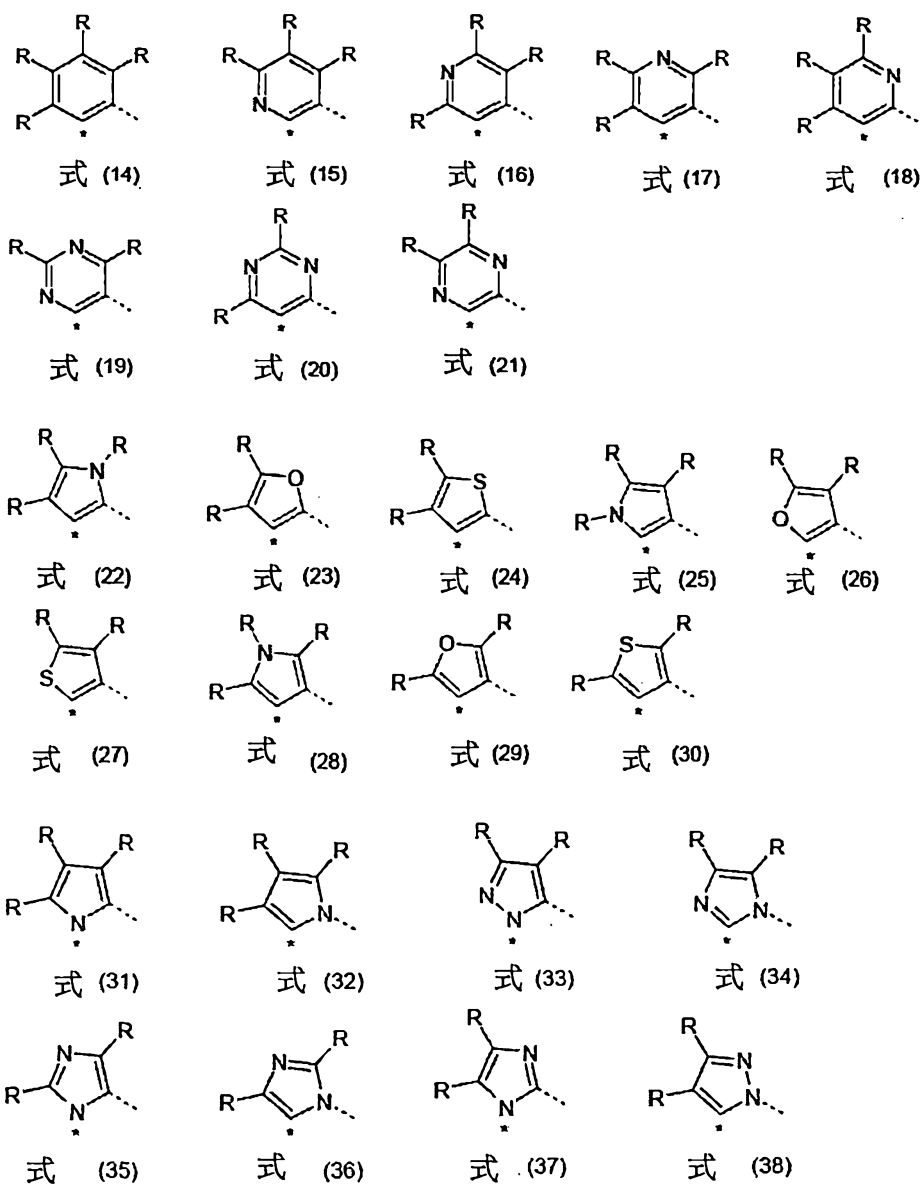
如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中式(2)之基團係選自式(5)至(8)之結構且式(3)之基團係選自式(9)至(13)之結構



其中符號具有申請專利範圍第1項所給定的定義。

【第6項】

如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中：二個A基團係相同的且亦具有相同的取代，且第三個A基團與前二個A基團不同；或者所有三個A基團皆相同且亦具有相同的取代；且其中A在各情況下係相同或互異的且係選自由-C(=O)-O-、-C(=O)-NR'-或式(14)至(38)之一的基團所組成的群組：

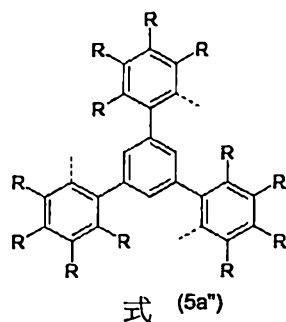


其中符號具有申請專利範圍第1項所給定的定義。

【第7項】

如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中式(2)之基團係由

式(5a'')之基團所表示



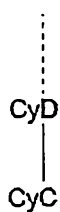
其中符號具有申請專利範圍第1項所給定的定義。

【第8項】

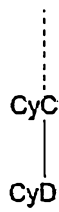
如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中M內的三個二牙子配位基係選擇相同的或者二個二牙子配位基係選擇相同的，而第三個二牙子配位基與前二個二牙子配位基不同，且該等二牙子配位基各係單陰離子性的。

【第9項】

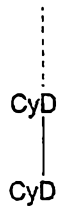
如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中M內的三個二牙子配位基在各情況下係相同或互異且係選自式(L-1)、(L-2)及(L-3)之結構：



式 (L-1)



式 (L-2)



式 (L-3)

其中虛線鍵代表子配位基至式(2)或(3)之架橋的鍵，

子配位基係任意結合至Z且所使用的其他符號係如下：

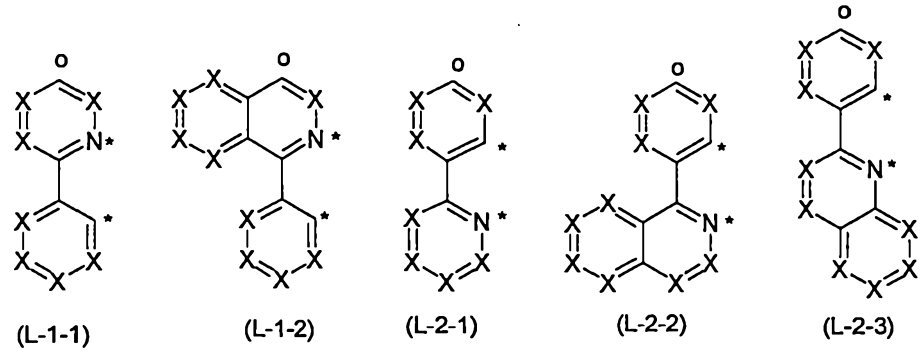
CyC 在各情況下係相同或互異且示具有5至14個芳族環原子之經取代或未經取代的芳基或雜芳基基團或是經取代或未經取代的萸基，彼等各經由碳原子配位至該金屬且在各種情況下經由共價鍵鍵結至CyD；

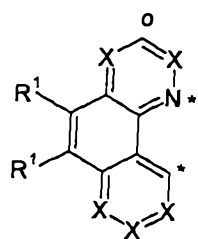
CyD 在各情況下係相同或互異且示具有5至14個芳族環原子且經由氮原子或經由碳烯(carbene)碳原子配位至該金屬且經由共價鍵鍵結至CyC之經取代或未經取代的雜芳基基團；

同時，二或多個任意的取代基可一起形成環系統。

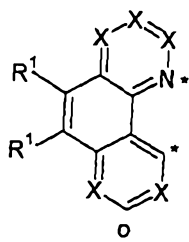
【第10項】

如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中二牙子配位基係選自式(L-1-1)、(L-1-2)、(L-2-1)至(L-2-3)、(L-4)至(L-33)及(L-40)至(L-44)的結構

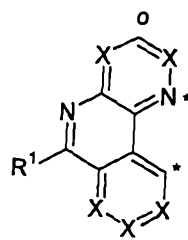




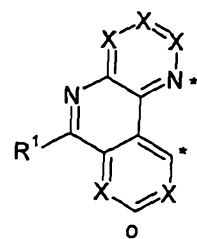
(L-4)



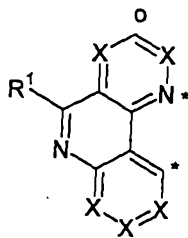
(L-5)



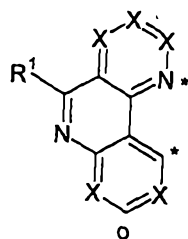
(L-6)



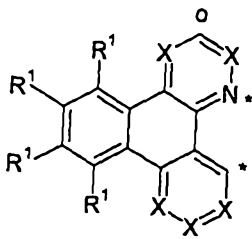
(L-7)



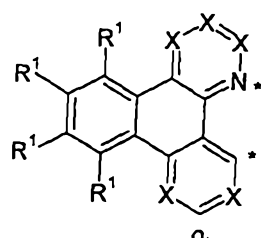
(L-8)



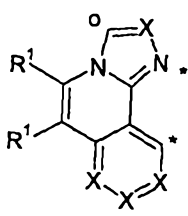
(L-9)



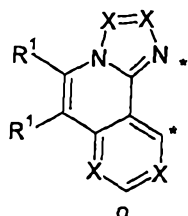
(L-10)



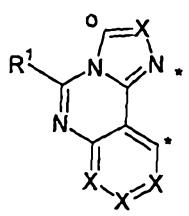
(L-11)



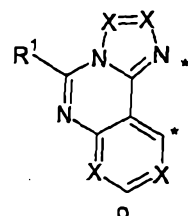
(L-12)



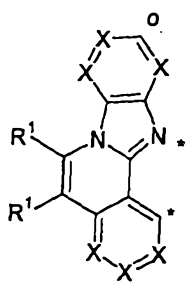
(L-13)



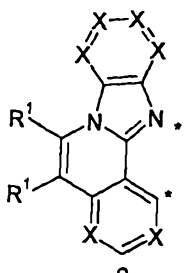
(L-14)



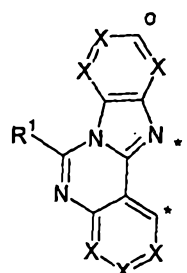
(L-15)



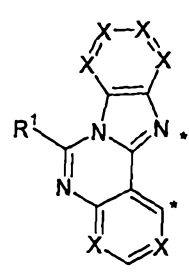
(L-16)



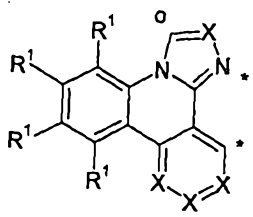
(L-17)



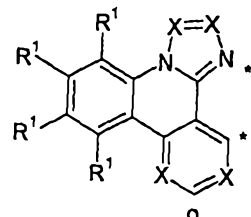
(L-18)



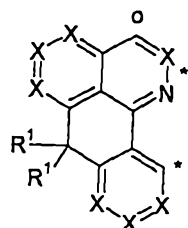
(L-19)



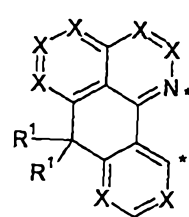
(L-20)



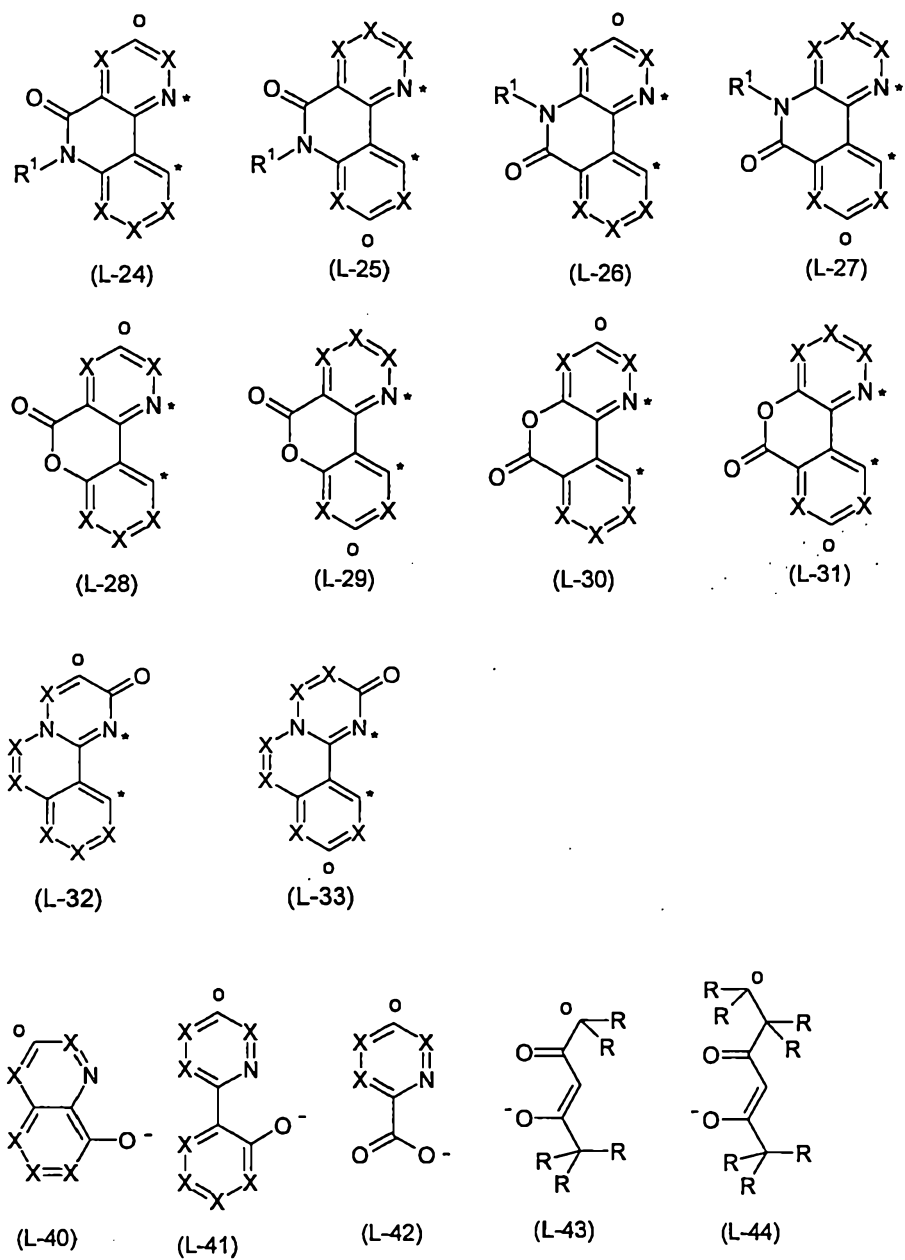
(L-21)



(L-22)



(L-23)



其中所使用的符號具有申請專利範圍第1及4項所給定的定義，且“o”示此子配位基鍵結至式(2)或(3)基團的位置，且先決條件是：當Z係鍵結至此子配位基時，有一個符號X示C且Z係鍵結至此碳原子。

【第11項】

如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中M'係相同或互異且示M；或者M'係銨錯合物，其中可相同或互異的三個二牙配位基配位至一個銨原子，其中該二牙配位基係選自式(L-1')及(L-3')的結構



式 (L-1')



式 (L-3')

其中符號具有申請專利範圍第9項所給定的定義。

【第12項】

一種調配物，其包含至少一種如請專利範圍第1至11項中一或多項的化合物以及至少一種其他的化合物，尤其是至少一種溶劑。

【第13項】

一種如請專利範圍第1至11項中一或多項之化合物的用途，其係用於電子裝置或作為氧敏化劑或用於光催化作用。

【第14項】

一種電子裝置，包含至少一種如申請專利範圍第1至11項中一或多項之化合物，此電子裝置較佳選自由下列組成的群組：有機電致發光裝置、有機積體電路、有機場效電晶體、有機薄膜電晶體、有機發光電晶體、有機太陽能

電池、有機光學偵檢器、有機光接收器、有機場猝滅裝置、發光電化學電池、氧感測器及有機雷射二極體。

【第15項】

如申請專利範圍第14項之電子裝置，其係有機電致發光裝置，其中申請專利範圍第1至11項中一或多項的化合物係用於一或多個發光層內。