

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

金屬錯合物

Metal complexes

【技術領域】

本發明關於金屬錯合物及電子裝置，特別為包含該等金屬錯合物的有機電致發光裝置。

【先前技術】

其中使用有機半導體作為功能性材料的有機電致發光裝置(OLED)的結構說明於例如 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中。在此所使用的發光材料愈來愈多為顯出磷光而非螢光的有機金屬錯合物(M. A. Baldo 等人之 Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6)。由於量子力學的原因，使用有機金屬化合物作為磷光發光體有可能使能量及功率效率增加多達四倍。然而，通常對顯出三重態發射之 OLED 的改進仍有需求，特別有關於效率、操作電壓及壽命。

依照先前技術，在磷光 OLED 中所使用的三重態發光體特別為銥錯合物，諸如含有咪唑並啡啉衍生物或二咪唑並喹啉衍生物作為配位基之銥錯合物(WO 2007/095118)。WO 2011/044988 揭示其中配位基含有至少

一個羰基之銥錯合物。通常希望在磷光發光體中有進一步的改進，特別關於發光的效率、操作電壓、壽命及/或熱穩定性。

本發明的目的因此係提供新穎的金屬錯合物，其適合作為在 OLED 中使用的發光體且同時得到改進的 OLED 性質，特別關於效率、操作電壓及/或壽命。

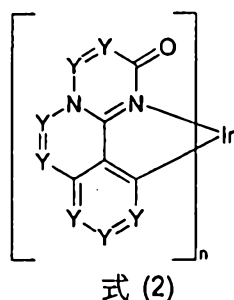
驚訝地發現在下文更詳細說明之特定的金屬螯合錯合物達成此目的且在有機電致發光裝置中顯出改進之性質，該錯合物含有縮合之脂族 5-員環於配位基中。該等金屬錯合物特別顯出與不含有此縮合之脂族 5-員環的類似之金屬錯合物相比而改進之效率及壽命。本發明因此關於該等金屬錯合物及包含該等錯合物的電子裝置，特別為有機電致發光裝置。

【發明內容】

本發明因此關於式(1)化合物，



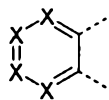
其中通式(1)化合物含有式(2)之部分 $\text{Ir}(\text{L})_n$ ：



其中下列適用於所使用之符號和下標：

Y 於每次出現係相同或不同地為 CR 或 N，其先決

條件為每個環中最多一個符號 Y 代表 N，或兩個相鄰的符號 Y 一起代表下式(3)之基團，



式 (3)

其中虛線鍵符號代表此基團在配位基中的連結：

X 於每次出現係相同或不同地為 CR 或 N，其先決條件為每個配位基最多兩個符號 X 代表 N；

R 於每次出現係相同或不同地為 H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^1)_2$ 、CN、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OR^1)_2$ 、 $C(=O)R^1$ ，具有 1 至 40 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基或硫烷氧基或具有 2 至 40 個 C 原子之直鏈烯基或炔基或具有 3 至 40 個 C 原子之支鏈或環狀烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫烷氧基，各者可經一或多個 R^1 基取代，其中一或多個不相鄰的 CH_2 基團可以 $R^1C=CR^1$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^1 、O、S 或 $CONR^1$ 替換且其中一或多個 H 原子可以 D、F 或 CN 替換，或具有 5 至 60 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況中可經一或多個 R^1 基取代，或具有 5 至 60 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基，其可經一或多個 R^1 基取代，或具有 10 至 40 個芳族環原子之二芳基胺基、二雜芳基胺基或芳基雜芳基胺基，其可經一或多個 R^1 基取代；二或多個相鄰的 R 基在此亦可彼此形成單-或多環、脂族、芳族及/或苯並稠合環系統；

R^1 於每次出現係相同或不同地為 H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^2)_2$ 、CN、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $C(=O)R^2$ ，具有 1

至 40 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基或硫烷氧基或具有 2 至 40 個 C 原子之直鏈烯基或炔基或具有 3 至 40 個 C 原子之支鏈或環狀烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫烷氧基，各者可經一或多個 R^2 基取代，其中一或多個不相鄰的 CH_2 基團可以 $R^2C=CR^2$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 替換且其中一或多個 H 原子可以 D、F 或 CN 替換，或具有 5 至 60 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況中可經一或多個 R^2 基取代，或具有 5 至 60 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基，其可經一或多個 R^2 基取代，或具有 10 至 40 個芳族環原子之二芳基胺基、二雜芳基胺基或芳基雜芳基胺基，其可經一或多個 R^2 基取代；二或多個相鄰的 R^1 基在此可彼此形成單-或多環、脂族環系統；

R^2 於每次出現係相同或不同地為 H、D、F 或具有 1 至 20 個 C 原子之脂族、芳族及/或雜芳族有機基，特別為烴基，其中另外一或多個 H 原子可以 D 或 F 替換；二或多個取代基 R^2 在此可彼此形成單-或多環、脂族或芳族環系統；

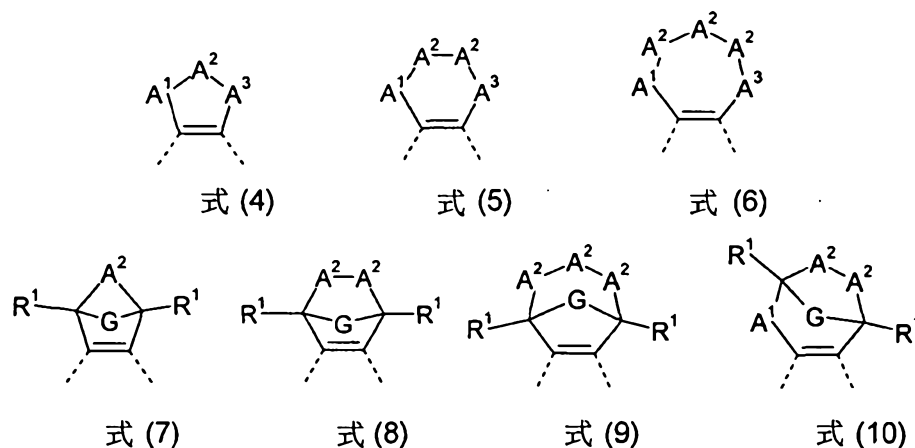
L' 於每次出現係相同或不同地為單-或雙牙配位基；

n 為 1、2 或 3；

m 為 0、1、2、3 或 4；

其特徵為式(2)之部分中的兩個相鄰的基團 Y 代表 CR，且各個 R 基與 C 原子一起形成式(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、

(9)或(10)中之一者的環，及/或兩個相鄰的基團 Y 代表式(3)之基團，在此式(3)之基團中的兩個相鄰的基團 X 代表 CR，且各個 R 基與 C 原子一起形成式(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)或(10)中之一者的環，



其中 R^1 和 R^2 具有上文給出之意義，虛線鍵表示在配位基中的兩個碳原子之連結，且此外：

A^1, A^3 於每次出現係相同或不同地為 $C(R^3)_2$ 、O、S、 NR^3 或 $C(=O)$ ；

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

G 為具有 1、2 或 3 個 C 原子之伸烷基，其可經一或多個下列者取代： R^2 基； $-CR^2=CR^2-$ ；或具有 5 至 14 個芳族環原子的經鄰位-連結之伸芳基或雜伸芳基，其可經一或多個 R^2 基取代；

R^3 於每次出現係相同或不同地為 F，具有 1 至 10 個 C 原子之直鏈烷基或烷氧基，具有 3 至 10 個 C 原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基，各者可經一或多個 R^2 基取代，其中一或多個不相鄰的 CH_2 基團可以 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、O、S 或 $CONR^2$ 替換且其中一

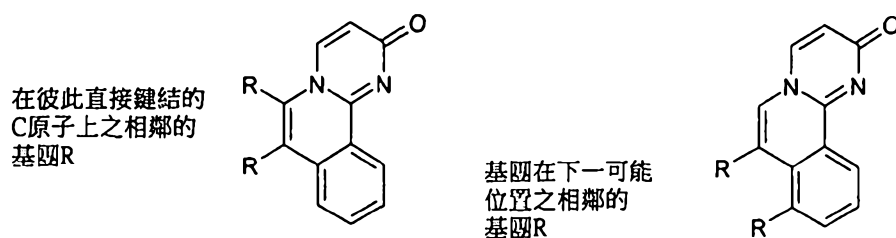
或多個 H 原子可以 D 或 F 替換，或具有 5 至 24 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況中可經一或多個 R^2 基取代，或具有 5 至 24 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基，其可經一或多個 R^2 基取代，或具有 5 至 24 個芳族環原子之芳烷基或雜芳烷基，其可經一或多個 R^2 基取代；兩個與相同的碳原子鍵結之 R^3 基在此可彼此形成脂族或芳族環系統及因此形成螺系統；此外 R^3 可與相鄰的 R 基或 R^1 基形成脂族環系統；

其先決條件為該等基團中的兩個雜原子彼此不直接鍵結及兩個 C=O 基團彼此不直接鍵結。

下標 n 和 m 在此經選擇，使得在銨上的配位數總共相當於 6。此特別取決於有多少配位基 L 存在及配位基 L' 是否為單-或雙牙配位基。

在以下的說明中，“相鄰的基團 Y”或“相鄰的基團 X”意指基團 Y 或 X 分別在結構中彼此直接鍵結。

此外，在基團之定義中的“相鄰”意指該等基團與相同的 C 原子或與彼此直接鍵結之 C 原子鍵結，或若該等基團不與直接鍵結之 C 原子鍵結，則該等係鍵結在可鍵結取代基的下一可能位置上。再參考在以下相鄰的基團之示意圖中特定的配位基予以解釋：



在本發明的意義中，芳基含有 6 至 40 個 C 原子；在

本發明的意義中，雜芳基含有 2 至 40 個 C 原子及至少一個雜原子，其先決條件為 C 原子與雜原子之總和為至少 5 個。雜原子較佳地選自 N、O 及/或 S。芳基或雜芳基在此係取其意指單純的芳族環(亦即苯)，或單純的雜芳族環(例如，吡啶、嘧啶、噻吩等等)，或縮合的芳基或雜芳基(例如，萘、蒽、菲、喹啉、異喹啉等等)。

在本發明的意義中，芳族環系統含有 6 至 60 個 C 原子於環系統中。在本發明的意義中，雜芳族環系統含有 2 至 60 個 C 原子及至少一個雜原子於環系統中，其先決條件為 C 原子與雜原子之總和為至少 5 個。雜原子較佳地選自 N、O 及/或 S。在本發明的意義中，芳族或雜芳族環系統意欲取其意指未必只含有芳基或雜芳基之系統，反而其中複數個芳基或雜芳基另外可以非-芳族單元(較佳為少於 10%之非 H 的原子)連接，諸如以 sp^3 -混成之 C、N 或 O 原子或羰基。因此，例如諸如 9,9'-螺雙茚、9,9-二芳基茚、三芳基胺、二芳基醚、二苯乙烯等等之類的系統亦意欲取其為本發明的意義中之芳族環系統，同樣意欲為其中二或多個芳基例如以直鏈或環狀伸烷基或以亞矽基中斷之系統。

在本發明的意義中，環狀烷基、烷氧基或硫烷氧基係取其意指單環、雙環或多環基團。

就本發明的目的而言，其中個別的 H 原子或 CH_2 基團另外可經上述基團取代之 C_1 -至 C_{40} -烷基係取其意指例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二

丁基、第三丁基、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、環己基、2-甲基戊基、新己基、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、三氟甲基、五氟乙基或 2,2,2-三氟乙基。烯基係取其意指例如乙烯基、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。炔基係取其意指例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。C₁-至 C₄₀-烷氧基係取其意指例如甲氧基、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。

亦可於各情況中經上述基團 R 取代且可經由任何所欲位置與芳族或雜芳族環系統連結的具有 5-60 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統係取其意指例如由下列者衍生之基團：苯、萘、蒽、苯並蒽、菲、苯並菲、芘、茛(chrysene)、芘、螢蒽(fluoranthene)、苯並螢蒽、稠四苯、稠五苯、苯並芘、聯苯、伸聯苯、聯三苯、伸聯三苯、蒾、螺雙蒾、二氫菲、二氫芘、四氫芘、順-或反-茛並蒾、順-或反-單苯並茛並蒾、順-或反-二苯並茛並蒾、參茛并苯(truxene)、異參茛并苯、螺參茛并苯、螺異參茛并苯、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、吡啶、異吡啶、呋
 唑、吡啶並呋唑、茚並呋唑、吡啶、喹啉、異喹啉、吡
 啶、啡啶、苯並-5,6-喹啉、苯並-6,7-喹啉、苯並-7,8-喹
 啉、啡噻吡、啡噻吡、吡唑、吡唑、咪唑、苯並咪唑、萘
 咪唑(naphthimidazole)、啡咪唑(phenanthrimidazole)、吡
 啶咪唑(pyridimidazole)、吡噻咪唑(pyrazinimidazole)、喹
 噻咪唑(quinoxalinimidazole)、噻唑、苯並噻唑、萘噻
 唑(naphthoxazole)、蒽噻唑(anthroxazole)、啡噻唑
 (phenanthroxazole)、異噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯並
 噻唑、噻吡、苯並噻吡、噻啶、苯並噻啶、喹噻啉、1,5-
 二氮雜蒽、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、吡噻、
 啡噻、啡噻、啡噻、螢紅環(fluorubin)、萘啶、氮雜
 呋唑、苯並呋啉、啡啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯並三
 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、1,2,3-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、噻啶、
 吡噻和苯並噻二唑。

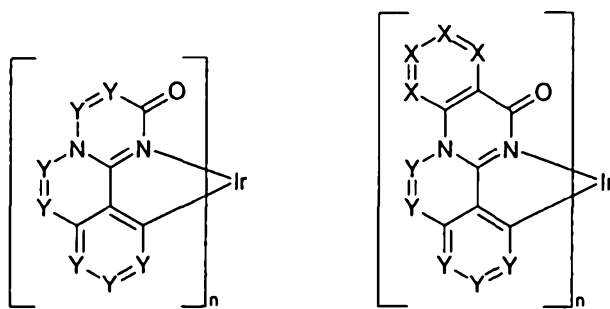
根據本發明的錯合物可為面式(facial)或假面式(pseudofacial)，或該等可為經式(meridional)或假經式(pseudomeridional)。

在較佳的具體實例中，下標 $n = 3$ ，亦即金屬錯合物為全同配位基錯合物，及下標 $m = 0$ 。

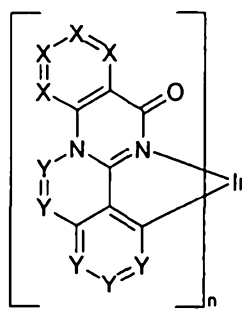
在更佳的具體實例中，下標 $n = 2$ 及 $m = 1$ ，而根據本發明的錯合物含有兩個配位基 L 及一個雙牙配位基 L' 。在此較佳的是配位基 L' 為經由一個碳原子及一個氮原子、一個碳原子及一個氧原子、兩個氧原子、兩個氮原子或一個氧原子及一個氮原子與銥配位之配位基。

在更佳的具體實例中，下標 $n = 1$ 及 $m = 2$ ，而根據本發明的錯合物含有一個配位基 L 及兩個雙牙配位基 L' 。這在特別假設配位基 L' 為經由一個碳原子及一個氮原子或一個碳原子及一個氧原子與銥配位之鄰位-金屬化配位基時較佳。

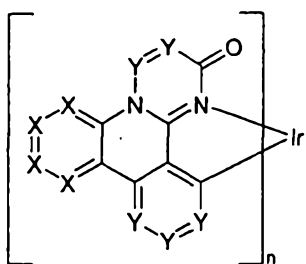
在本發明更佳的具體實例中，根據本發明的化合物含有最多一個式(3)之基團。該等化合物因此較佳為下式(11)、(12)、(13)或(14)之化合物，



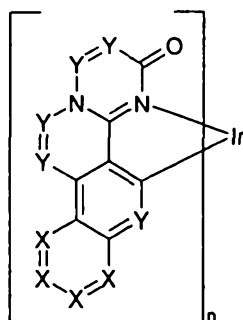
式 (11)



式 (12)



式 (13)



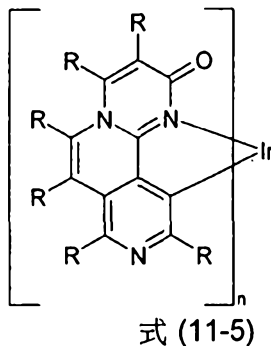
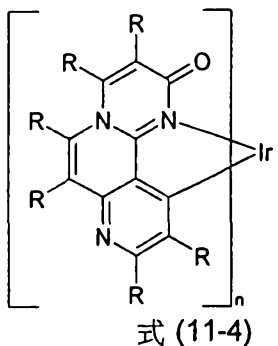
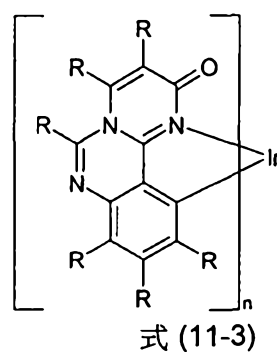
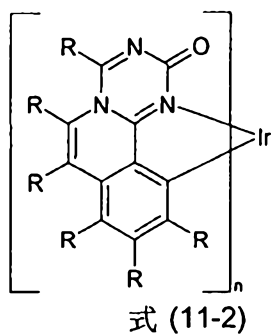
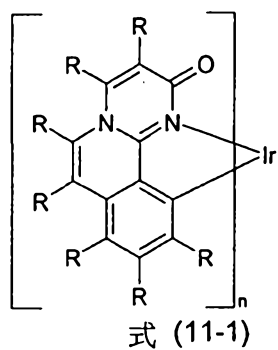
式 (14)

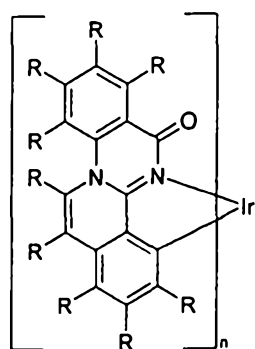
其中 Y 於每次出現係相同或不同地代表 CR 或 N ，及其他

的符號和下標具有上文給出之意義。

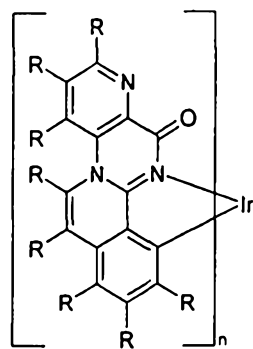
在本發明較佳的具體實例中，在配位基 L 中總共有 0、1 或 2 個符號 Y 與若存在的 X 代表 N。特別佳地，在配位基 L 中總共有 0 或 1 個符號 Y 與若存在的 X 代表 N。尤其佳地，在經由碳原子與銥配位之環中的符號 Y 於每次出現係相同或不同地代表 CR。

式(11)之較佳的具體實例為下式(11-1)至(11-5)之結構，式(11)之較佳的具體實例為下式(12-1)至(12-8)之結構，式(13)之較佳的具體實例為下式(13-1)至(13-8)之結構，及式(14)之較佳的具體實例為下式(14-1)至(14-9)之結構，

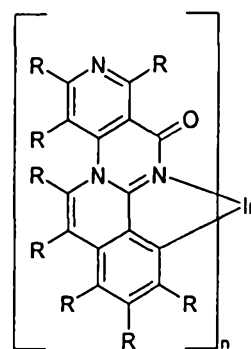




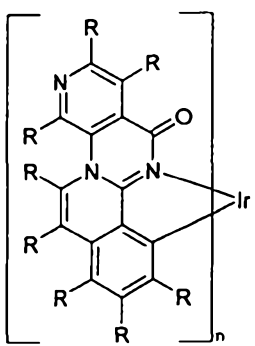
式 (12-1)



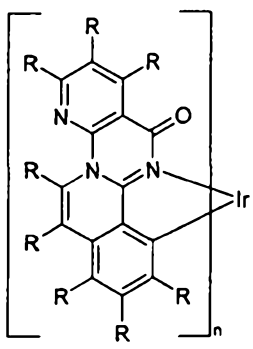
式 (12-2)



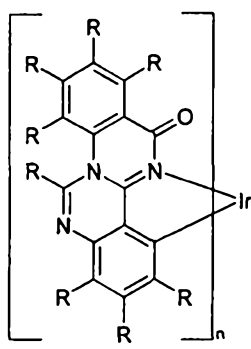
式 (12-3)



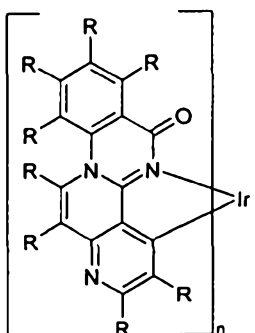
式 (12-4)



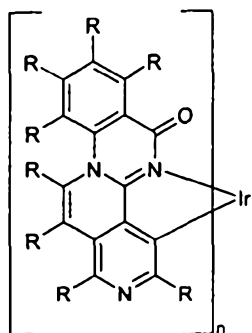
式 (12-5)



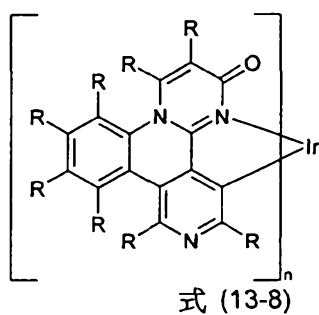
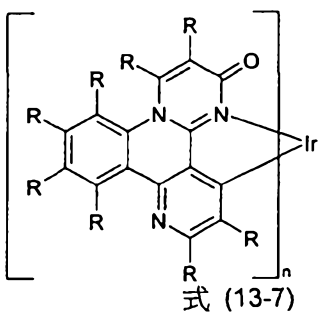
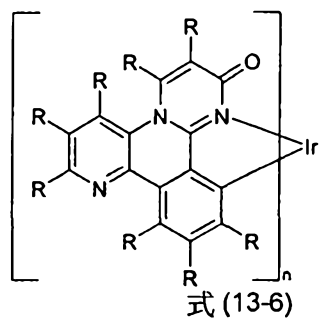
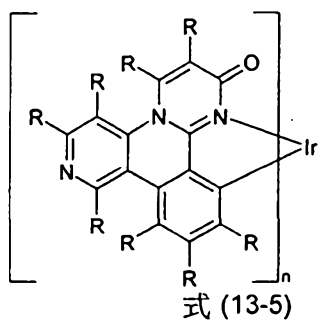
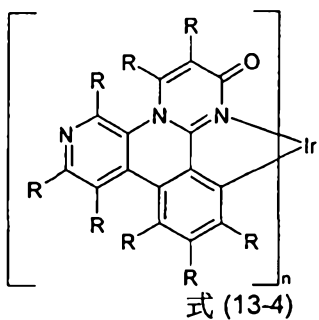
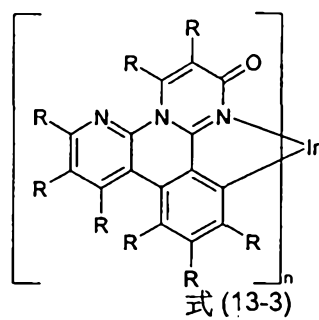
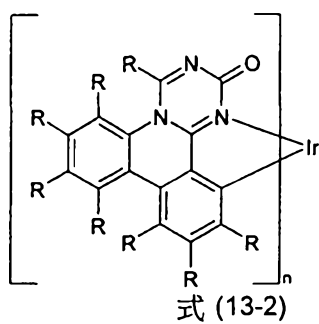
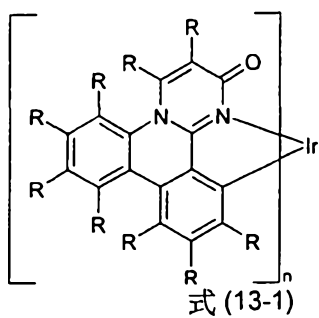
式 (12-6)

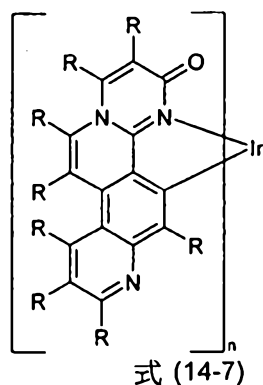
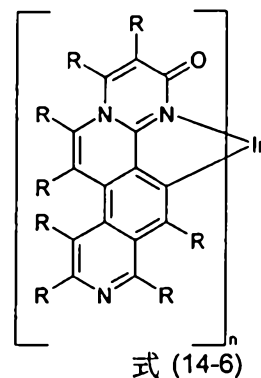
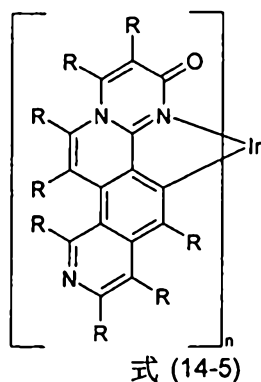
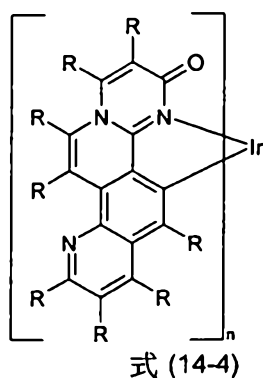
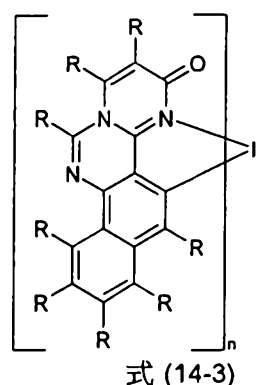
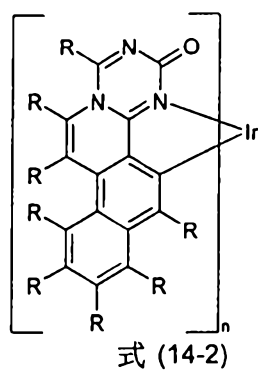
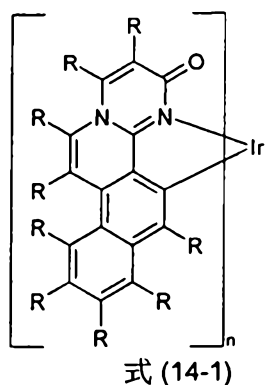


式 (12-7)



式 (12-8)





其中所使用的符號和下標具有上文給出之意義。

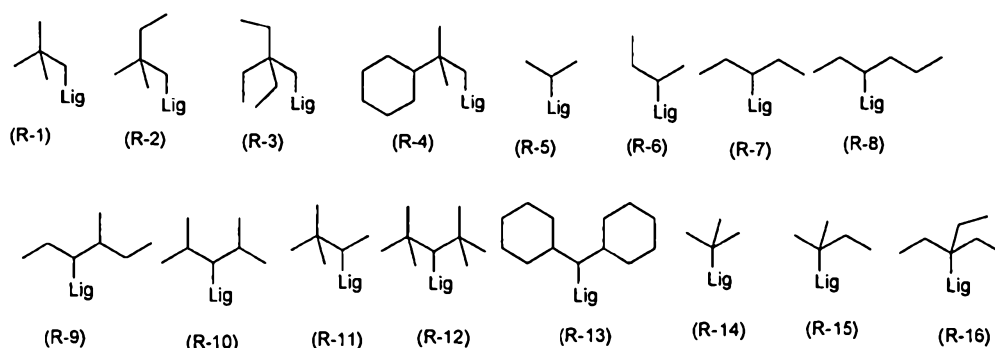
在本發明較佳的具體實例中，出現在與銥配位之鄰位置上的基團 Y 代表 CR。在與銥配位之鄰位置上鍵結之此 R 基較佳地選自由 H、D、F 和甲基所組成之群組。此特別適用於面向、全同配位基錯合物的例子中，而在經向或異配位基錯合物的例子中，亦可能較佳的是其他的 R 基於此位置上。

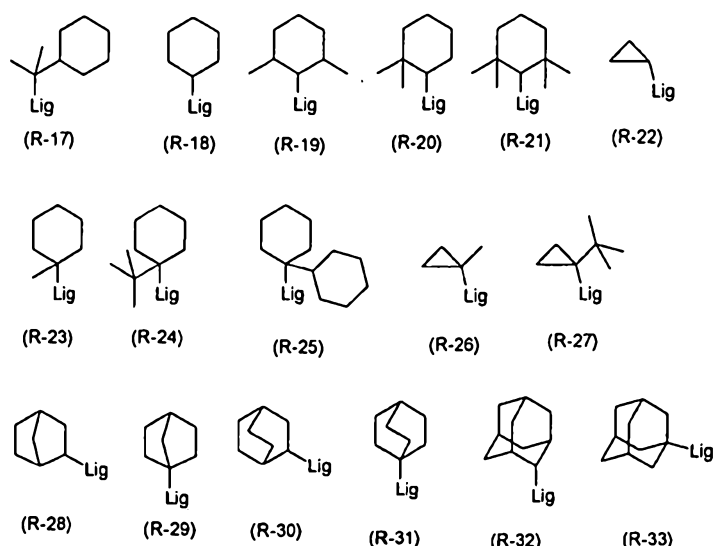
在本發明進一步的具體實例中，若原子 Y 或若存在的

X 中之一者代表 N，則較佳的是基團 R 不等於經鍵結為與此氮原子相鄰的取代基之氫或氘。

此取代基 R 較佳為選自 CF_3 、 OCF_3 、具有 1 至 10 個 C 原子之烷基或烷氧基(特別為具有 3 至 10 個 C 原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基)、具有 2 至 10 個 C 原子之二烷基胺基、芳族或雜芳族環系統、或芳烷基或雜芳烷基之基團。該等基團為大型基團。此外，此 R 基較佳地亦可與相鄰的 R 基形成環。該等基團於是較佳為式(4)至(10)之結構，如依照本發明而存在於本發明的化合物中。

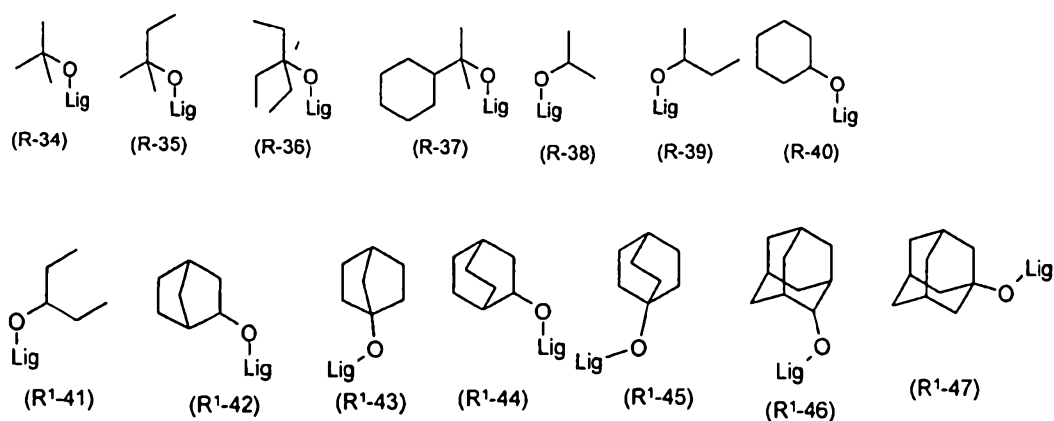
若與氮原子相鄰的 R 基代表烷基，則此烷基於是較佳地具有 3 至 10 個 C 原子。此外，較佳的是其中二級或三級 C 原子係與配位基直接鍵結或經由 CH_2 基團與配位基鍵結之二級或三級烷基。此烷基特別佳地選自下式(R-1)至(R-33)之結構，其中於各例子中亦繪出該等基團與配位基之連結：





其中 Lig 表示烷基與配位基之連結。

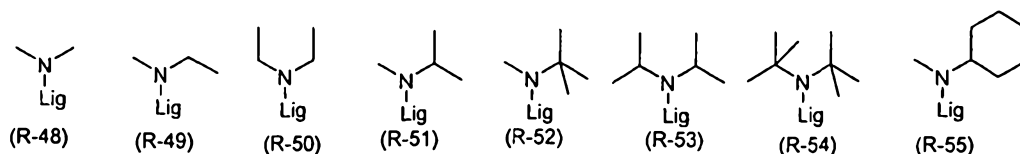
若與氮原子相鄰的 R 基代表烷氧基，則此烷氧基於是較佳地具有 3 至 10 個 C 原子。此烷氧基較佳地選自下式 (R-34)至(R-47)之結構，其中於各例子中亦繪出該等基團與配位基之連結：



其中 Lig 表示烷氧基與配位基之連結。

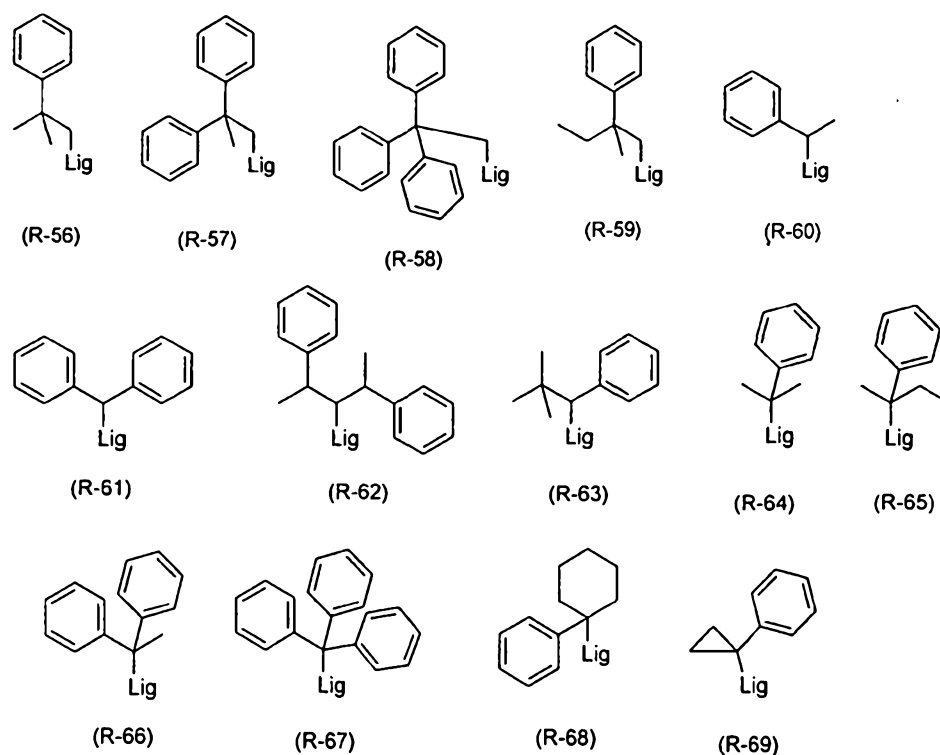
若與氮原子相鄰的 R 基代表二烷基胺基，則該等烷基中之各者於是較佳地具有 1 至 8 個 C 原子，特別佳為 1 至 6 個 C 原子。適合的烷基之實例為甲基、乙基或如上文以基團(R-1)至(R-33)所示之結構。二烷基胺基特別佳地選自下式(R-48)至(R-55)之結構，其中於各例子中亦繪出該等

基團與配位基之連結：



其中 Lig 表示二烷基胺基與配位基之連結。

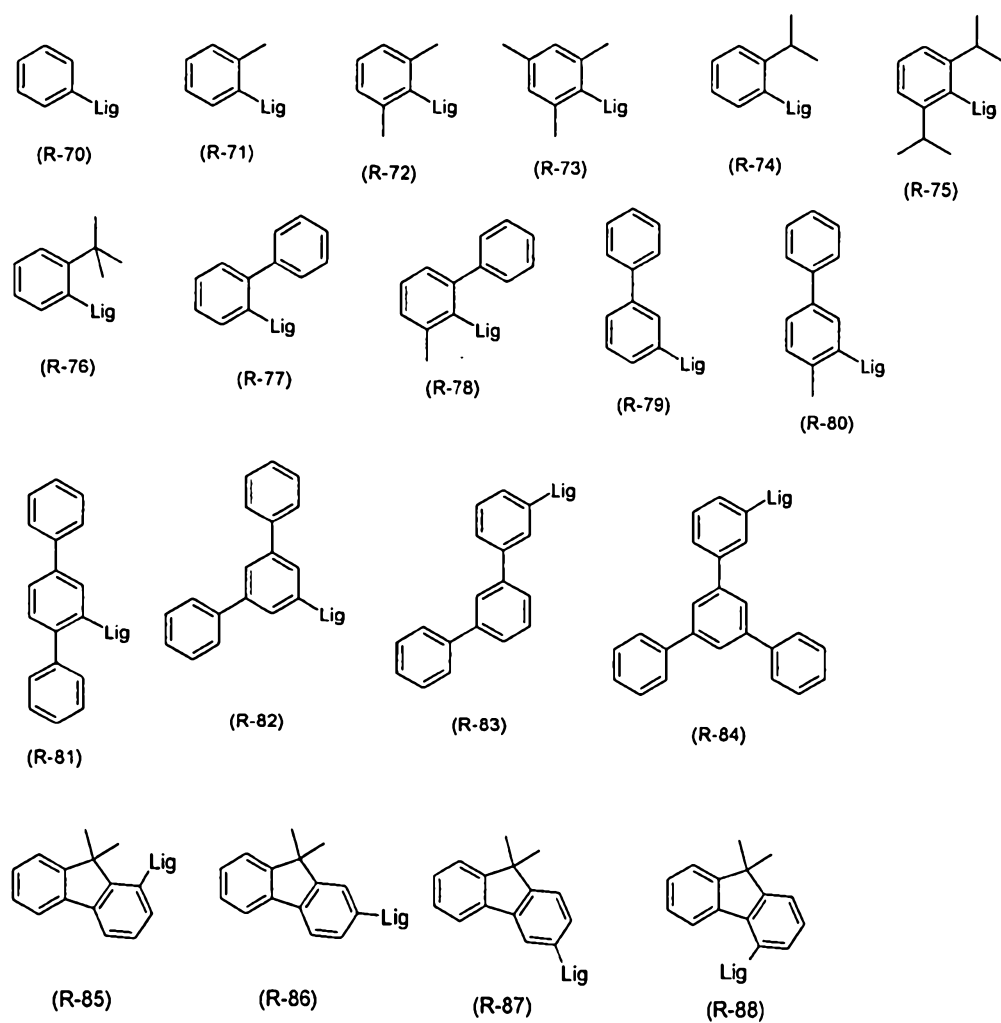
若與氮原子相鄰的 R 基代表芳烷基，則此芳烷基於是較佳地選自下式 (R-56) 至 (R-69) 之結構，其中於各例子中亦繪出該等基團與配位基之連結：



其中 Lig 表示芳烷基與配位基的連結，且苯基可於各情況中經一或多個 R^1 基取代。

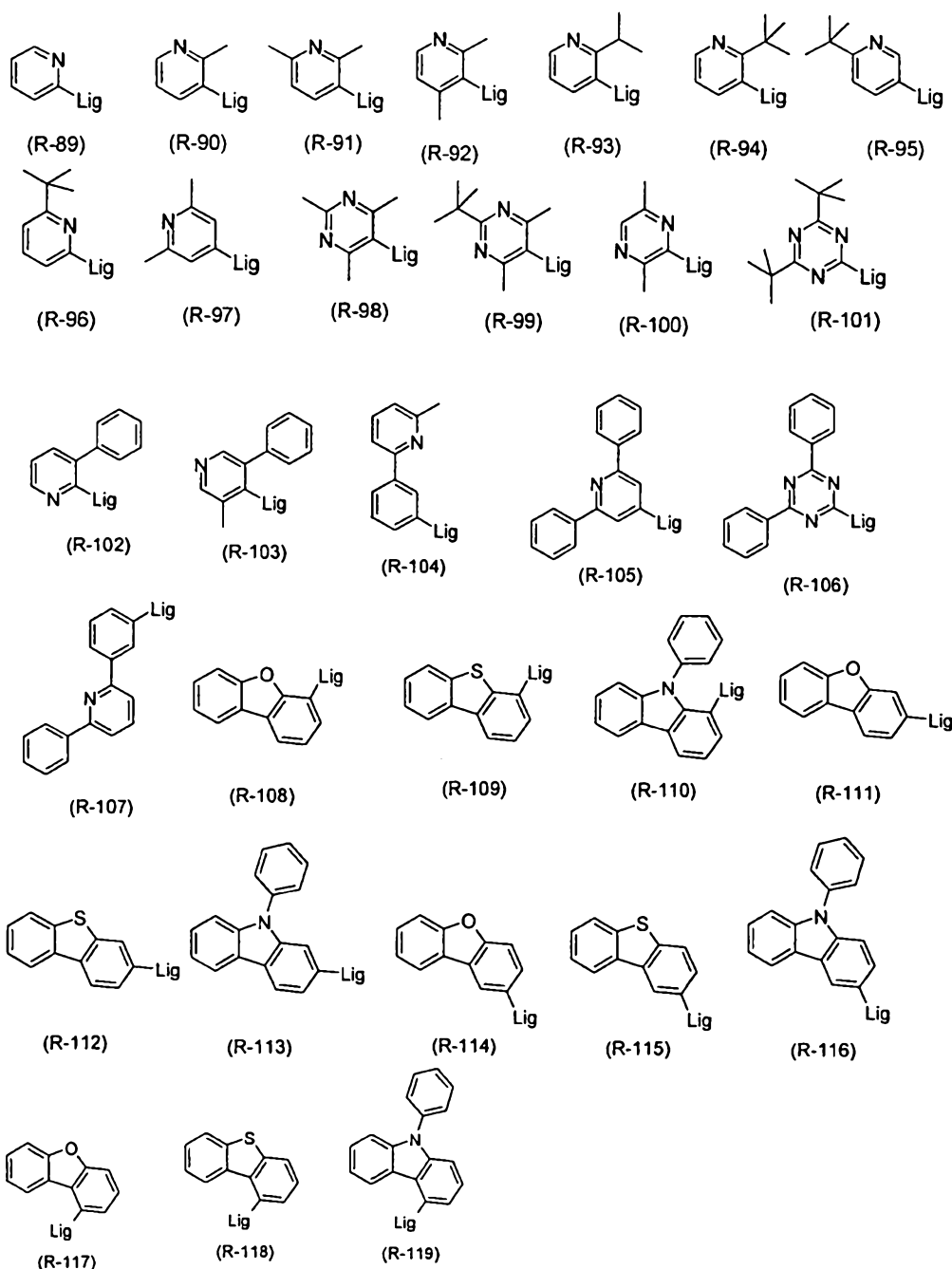
若與氮原子相鄰的 R 基代表芳族或雜芳族環系統，則此芳族或雜芳族環系統於是較佳地具有 5 至 30 個芳族環原子，特別佳為 5 至 24 個芳族環原子。此芳族或雜芳族環系統此外較佳地不含有其中超過兩個芳族 6-員環彼此直接縮合之芳基或雜芳基。芳族或雜芳族環系統特別佳地完

全不含有縮合芳基或雜芳基，且其最特別佳地僅含有苯基。芳族環系統在此較佳地選自下式(R-70)至(R-88)之結構，其中於各例子中亦繪出該等基團與配位基之連結：



其中 Lig 表示芳族環系統與配位基的連結，且苯基可於各情況中經一或多個 R¹ 基取代。

此外，雜芳族環系統較佳地選自下式(R-89)至(R-119)之結構，其中於各例子中亦繪出該等基團與配位基之連結：

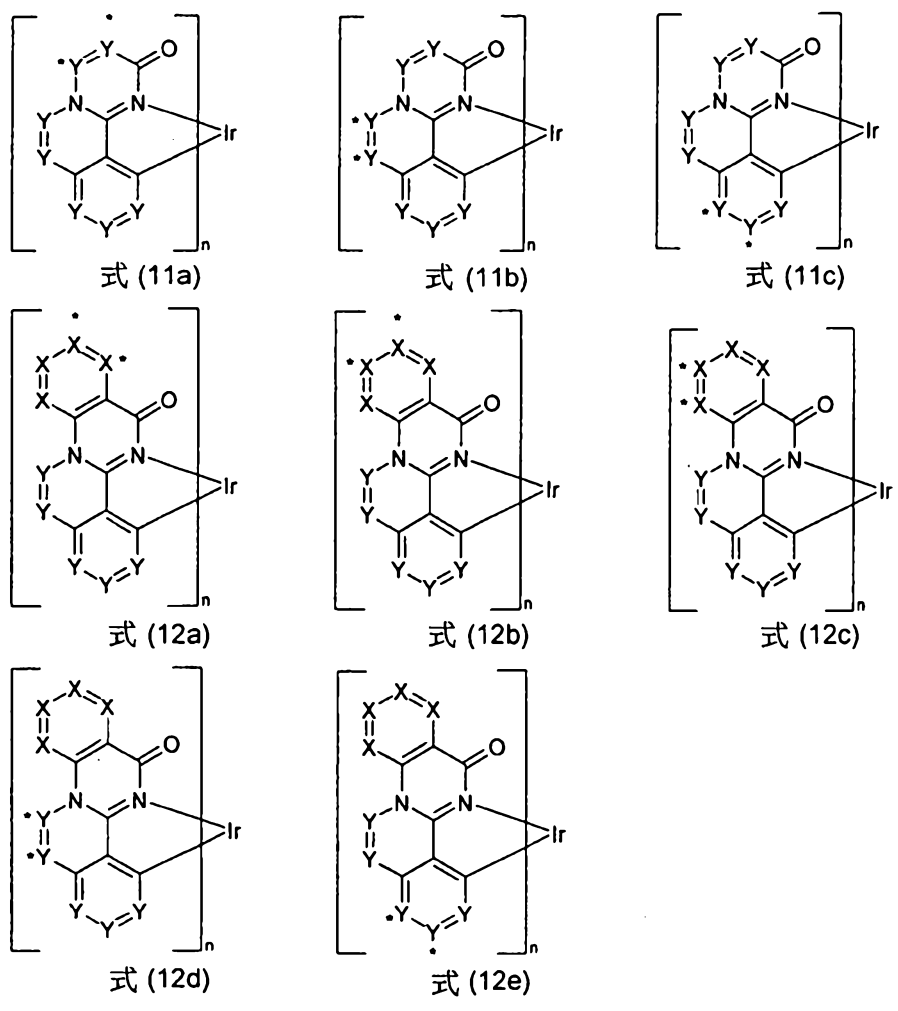


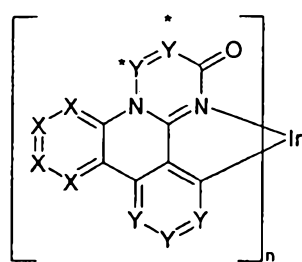
其中 Lig 表示雜芳族環系統與配位基的連結，且芳族及雜芳族基團可於各情況中經一或多個 R^1 基取代。

如上文所述之本發明描繪的特色為式(2)之部分中的兩個相鄰的基團 Y 及/或若存在的兩個相鄰的基團 X 代表 CR，且各個 R 基與 C 原子一起形成式(4)至(10)中之一者的環。

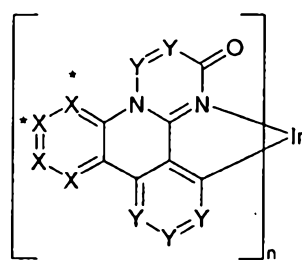
式(4)至(10)之基團可存在於式(2)之部分的任何位置

上，其中兩個基團 Y 或若存在的兩個基團 X 彼此直接鍵結。其中式(4)至(10)之基團存在的較佳位置為下式(11a)至(14e)之部分，

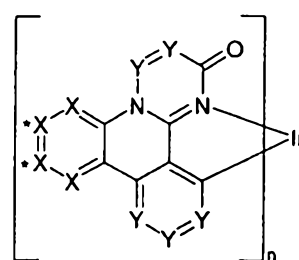




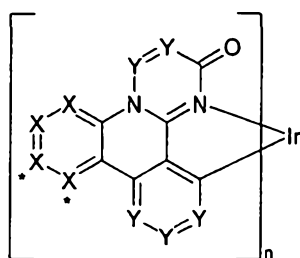
式 (13a)



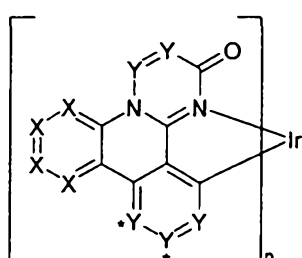
式 (13b)



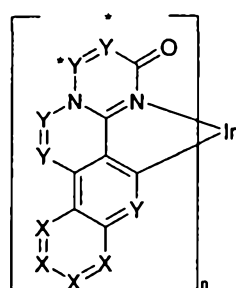
式 (13c)



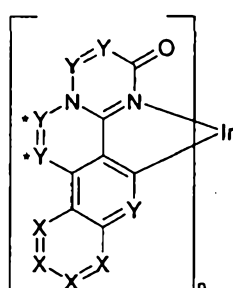
式 (13d)



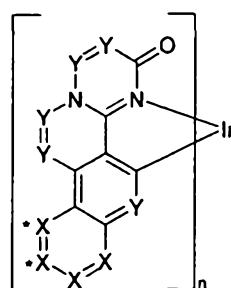
式 (13e)



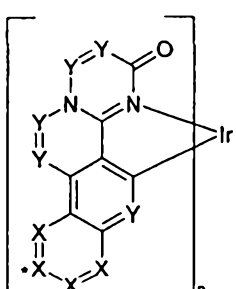
式 (14a)



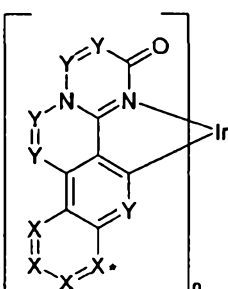
式 (14b)



式 (14c)



式 (14d)



式 (14e)

其中所使用的符號和下標具有上文給出之意義，且在各例子中的*表示兩個相鄰的基團 Y 或 X 代表 CR 之位置，且各個 R 基與 C 原子一起形成式(4)至(10)中之一者的環。

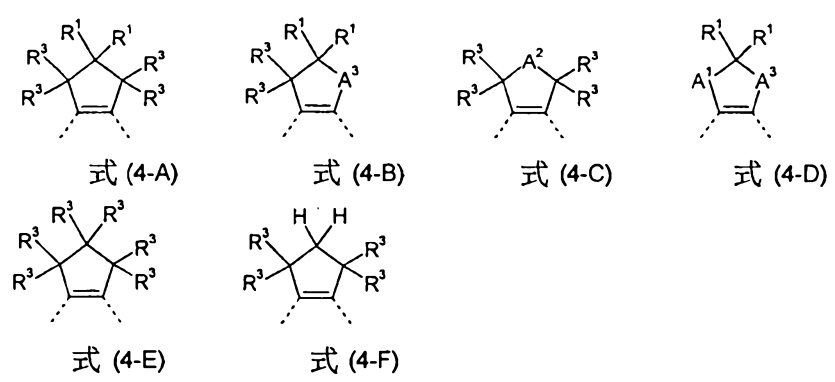
在上述式(4)至(10)之結構及述及為較佳的該等結構之更多具體實例中，將雙鍵正式地顯示於兩個碳原子之間。這代表化學結構的簡化，假設該兩個碳原子係鍵結在芳族

或雜芳族系統中且該兩個碳原子之間的鍵因此正式地介於單鍵的鍵級與雙鍵的鍵級之間。繪出正式的雙鍵因此不應被解釋為限制結構，反而使熟諳此項技術者明白這為芳族鍵。

在式(4)至(10)之基團中，基本上該等基團不含有任何酸性苯甲基質子。苯甲基質子係取其意指與碳原子鍵結之質子，而該碳原子係與配位基直接鍵結。通過 A^1 和 A^3 (若該等基團代表以 R^3 不等於氫的此方式定義之 $C(R^3)_2$) 而達成在式(4)至(6)中不含有酸性苯甲基質子。通過為雙環結構的式(7)至(10)而達成在該等式中不含有酸性苯甲基質子。由於剛性空間排列， R^1 (若其代表 H) 具有顯著比苯甲基質子更低的酸性，因為雙環結構對應的陰離子未經共振穩定。其因此在本發明的意義中亦為非酸性質子，即使在式(7)至(10)中的 R^1 代表 H。

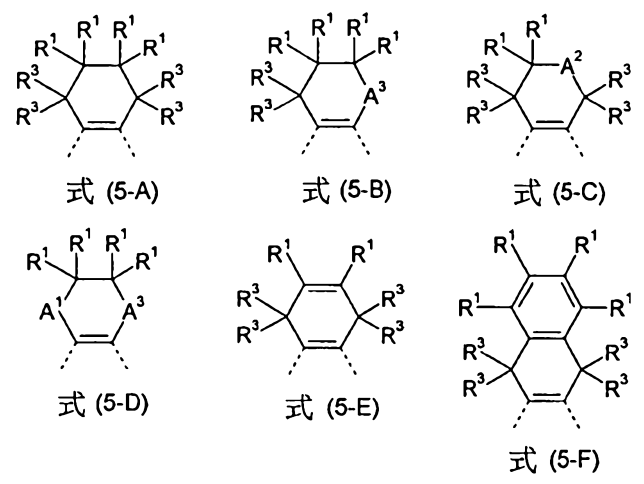
在式(4)至(10)之結構較佳的具體實例中，基團 A^1 、 A^2 和 A^3 中最多一個代表雜原子，特別為 O 或 NR^3 ，而其他基團代表 $C(R^3)_2$ 或 $C(R^1)_2$ ，或 A^1 和 A^3 於每次出現係相同或不同地代表 O 或 NR^3 ，而 A^2 代表 $C(R^1)_2$ 。在本發明特別佳的具體實例中， A^1 和 A^3 於每次出現係相同或不同地代表 $C(R^3)_2$ ，而 A^2 代表 $C(R^1)_2$ ，且特別佳為 $C(R^3)_2$ 或 CH_2 。

式(4)之較佳的具體實例因此為式(4-A)、(4-B)、(4-C)和(4-D)之結構，及式(4-A)之特別佳的具體實例為式(4-E)和(4-F)之結構，



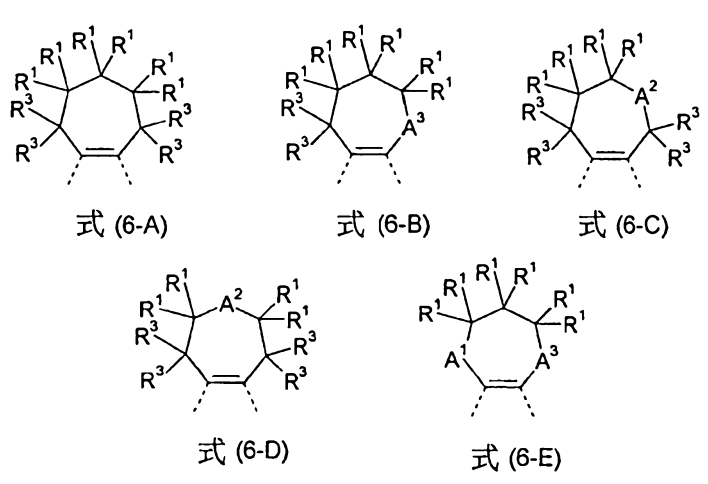
其中 R^1 和 R^3 具有上文給出之意義，及 A^1 、 A^2 和 A^3 於每次出現係相同或不同地代表 O 或 NR^3 。

式(5)之較佳的具體實例為下式(5-A)至(5-F)之結構，



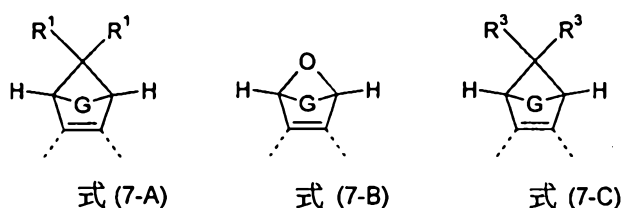
其中 R^1 和 R^3 具有上文給出之意義，及 A^1 、 A^2 和 A^3 於每次出現係相同或不同地代表 O 或 NR^3 。

式(6)之較佳的具體實例為下式(6-A)至(6-E)之結構，



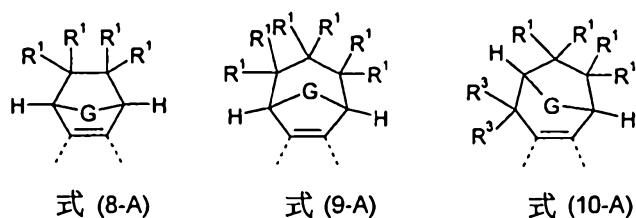
其中 R^1 和 R^3 具有上文給出之意義，及 A^1 、 A^2 和 A^3 於每次出現係相同或不同地代表 O 或 NR^3 。

在式(7)之結構較佳的具體實例中，與橋頭鍵結之 R^1 基代表 H、D、F 或 CH_3 。 A^2 此外較佳地代表 $C(R^1)_2$ 或 O，及特別佳為 $C(R^3)_2$ 。式(7)之較佳的具體實例因此為式(7-A)和(7-B)之結構，及式(7-A)之特別佳的具體實例為式(7-C)之結構，



其中所使用的符號具有上文給出之意義。

在式(8)、(9)和(10)之結構較佳的具體實例中，與橋頭鍵結之 R^1 基代表 H、D、F 或 CH_3 。 A^2 此外較佳地代表 $C(R^1)_2$ 。式(8)、(9)和(10)之較佳的具體實例因此為式(8-A)、(9-A)和(10-A)之結構，



其中所使用的符號具有上文給出之意義。

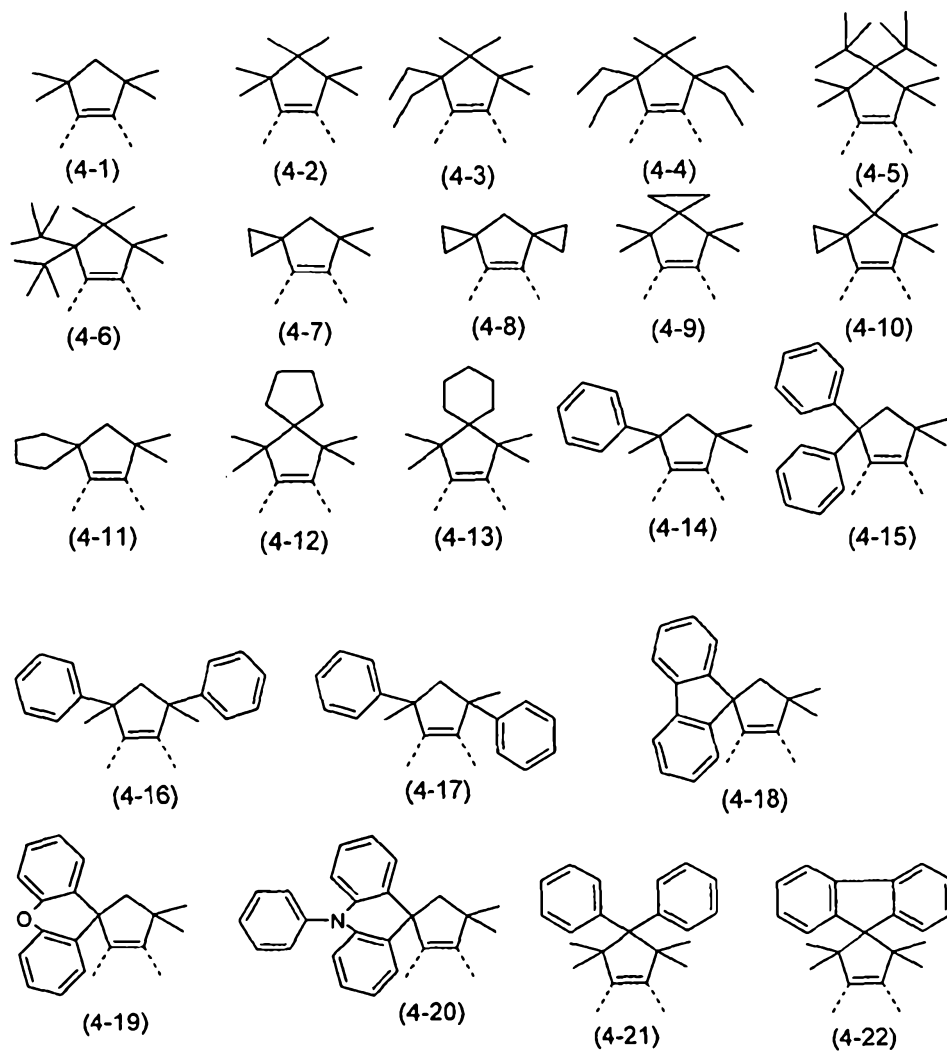
在式(7)、(7-A)、(7-B)、(7-C)、(8)、(8-A)、(9)、(9-A)、(10)和(10-A)中的基團 G 此外較佳地代表 1,2-伸乙基，其可經一或多個 R^2 基取代，其中 R^2 較佳地於每次出現係相同或不同地代表 H，或具有 1 至 4 個 C 原子之烷基，或具有 6 至 10 個 C 原子之鄰位伸芳基(其可經一或多

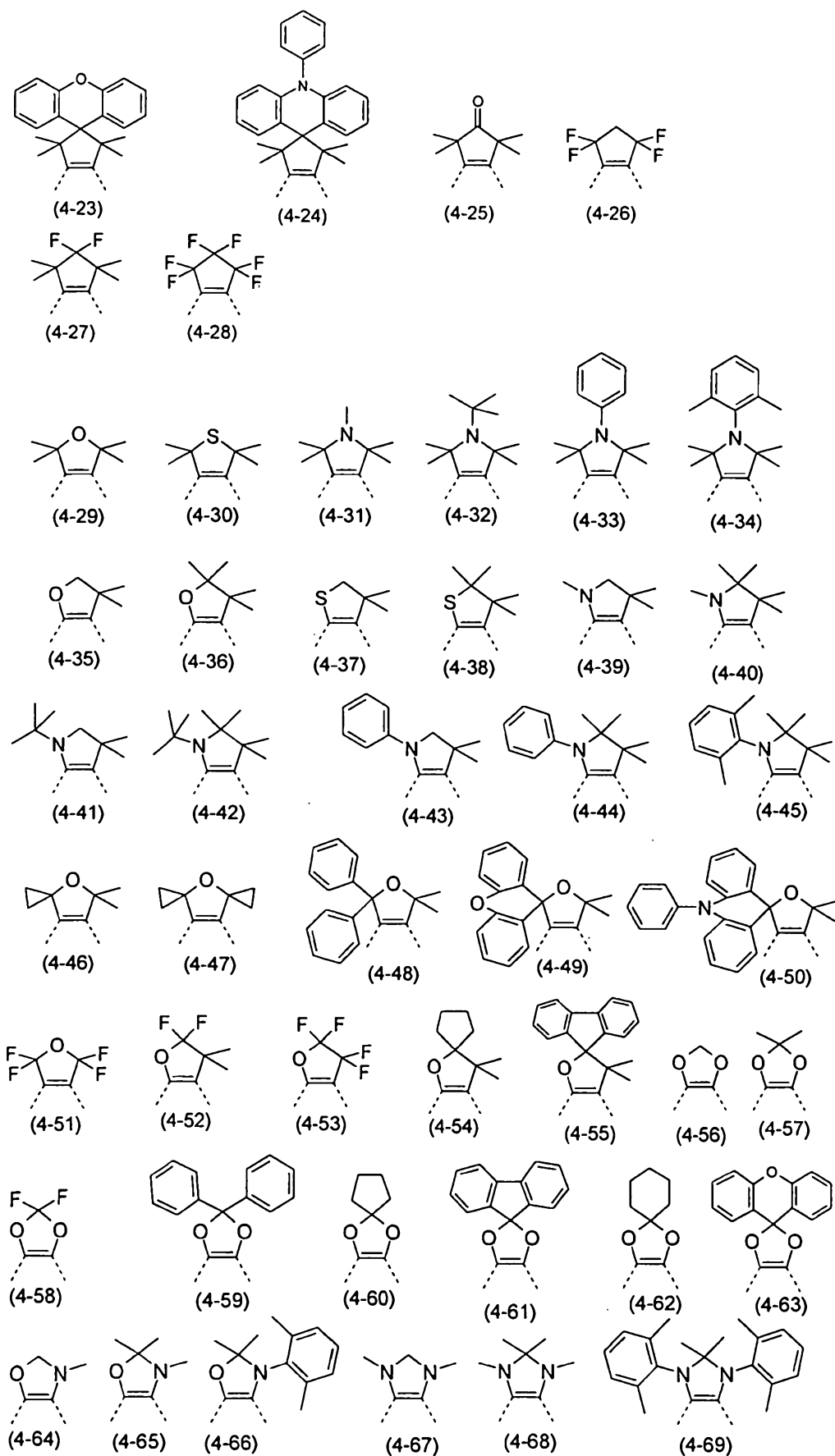
個 R^2 基取代，但是較佳地未經取代)，特別為鄰位伸苯基(其可經一或多個 R^2 基取代，但是較佳地未經取代)。

在本發明更佳的具體實例中，在式(4)至(10)之基團中及在較佳的具體實例中之 R^3 於每次出現係相同或不同地代表 F，具有 1 至 10 個 C 原子之直鏈烷基或具有 3 至 20 個 C 原子之支鏈或環狀烷基，其中一或多個不相鄰的 CH_2 基團在各情況中可以 $R^2C=CR^2$ 替換且一或多個 H 原子可以 D 或 F 替換，或具有 5 至 14 芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況中可經一或多個 R^2 基取代；兩個與相同的碳原子鍵結之 R^3 基在此可彼此形成脂族或芳族環系統及因此形成螺系統；此外， R^3 可與相鄰的 R 基或 R^1 基形成脂族環系統。

在本發明特別佳的具體實例中，在式(4)至(10)之基團中及在較佳的具體實例中之 R^3 於每次出現係相同或不同地代表 F，具有 1 至 3 個 C 原子之直鏈烷基(特別為甲基)，或具有 5 至 12 芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，各者可經一或多個 R^2 基取代，但是較佳地未經取代；兩個與相同的碳原子鍵結之 R^3 基在此可彼此形成脂族或芳族環系統及因此形成螺系統；此外， R^3 可與相鄰的 R 基或 R^1 基形成脂族環系統。

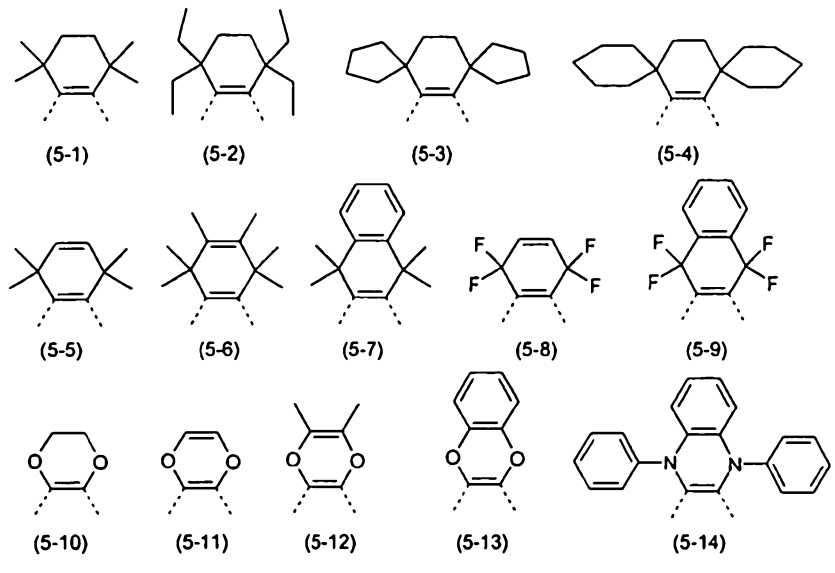
特別適合的式(4)之基團的實例為下文所示之基團(4-1)至(4-69)：



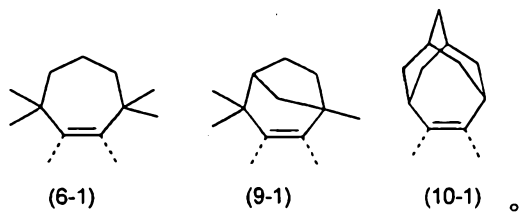


特別適合的式(5)之基團的實例為下文所示之基團(5-

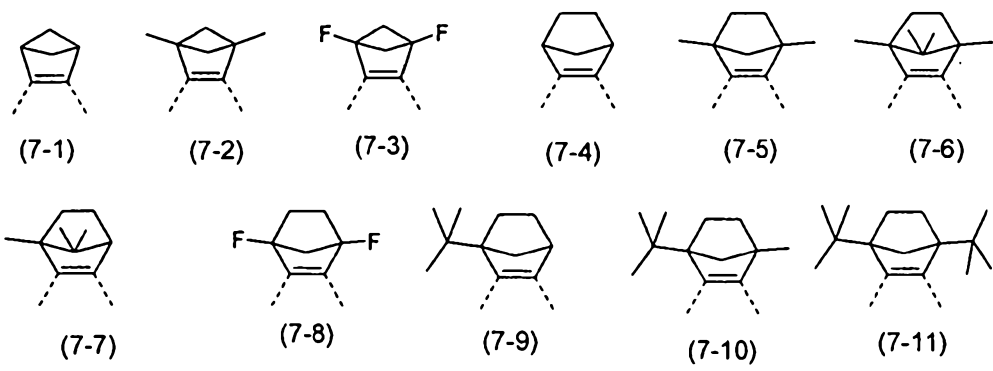
1)至 (5-14) :

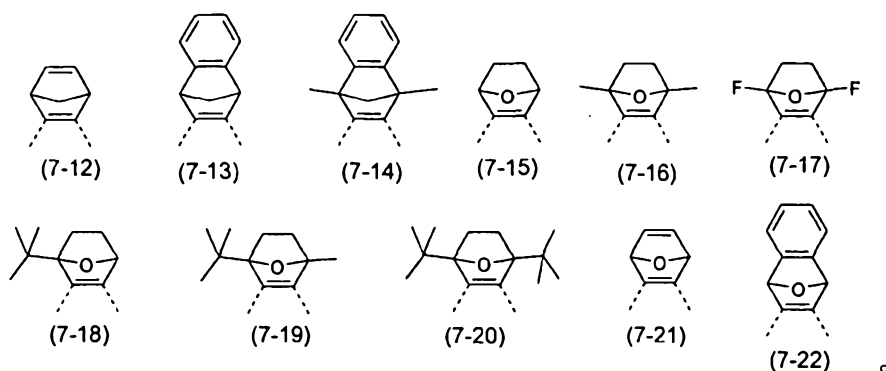


特別適合的式(6)、(9)和(10)之基團的實例為下文所示之基團(6-1)、(9-1)和(10-1) :

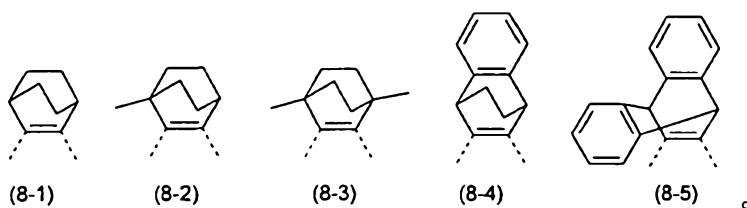


特別適合的式(7)之基團的實例為下文所示之基團(7-1)至(7-22) :





特別適合的式(8)之基團的實例為下文所示之基團(8-1)至(8-5)：



使用此類型的縮合雙環結構亦可由於結構的手性而特別得到手性配位基 L。使用鏡像異構性純的配位基及亦使用消旋體二者在此可能皆適合。可能亦特別適合的是在根據本發明的金屬錯合物中不僅使用配位基的一種鏡像異構物，而且故意使用兩種鏡像異構物，所以例如形成錯合物 $(+L)_2(-L)M$ 或錯合物 $(+L)(-L)_2M$ ，其中 +L 或 -L 在各例子中表示配位基的對應之 + 或 - 鏡像異構物。這可使對應之錯合物與僅含有 +L 或僅含有 -L 作為配位基之錯合物相比而具有關於溶解度的優點。

若另外或其他的 R 基於式(2)之部分中鍵結，則該等 R 基較佳地於每次出現係相同或不同地選自由下列所組成之群組：H、D、F、 $N(R^1)_2$ 、CN、 $Si(R^1)_3$ 、 $C(=O)R^1$ ，具有 1 至 10 個 C 原子之直鏈烷基或具有 2 至 10 個 C 原子之烯基或具有 3 至 10 個 C 原子之支鏈或環狀烷基，各者

可經一或多個 R^1 基取代，其中一或多個 H 原子可以 D 或 F 替換，或具有 5 至 24 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況中可經一或多個 R^1 基取代；兩個相鄰的 R 基，或 R 基與 R^1 基在此亦可彼此形成單或多環、脂族或芳族環系統。該等 R 基特別佳地於每次出現係相同或不同地選自由下列所組成之群組：H、D、F，具有 1 至 6 個 C 原子之直鏈烷基或具有 3 至 10 個 C 原子之支鏈或環狀烷基，其中一或多個 H 原子可以 F 替換，或具有 5 至 18 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況中可經一或多個 R^1 基取代；兩個相鄰的 R 基，或 R 基與 R^1 基在此亦可彼此形成單或多環、脂族或芳族環系統。在芳族或雜芳族環系統的例子中，較佳的是其具有不超過兩個彼此直接縮合之芳族 6-員環，特別為絕對沒有彼此直接縮合之芳族 6-員環。

可出現在式(1)中之較佳的配位基 L' 說明於下。配位基 L' 定義為單-或雙牙配位基。配位基 L' 較佳為中性、單陰離子、二陰離子或三陰離子配位基，特別佳為中性或單陰離子配位基。優先選擇為雙牙配位基 L' 。

較佳的中性單牙配位基 L' 係選自一氧化碳、一氧化氮、烷基氰化物(諸如乙腈)、芳基氰化物(諸如苯甲腈)、烷基異氰化物(諸如甲基異腈)、芳基異氰化物(如苯甲異腈)、胺(諸如三甲胺、三乙胺、嗎啉)、膦(特別為鹵膦、三烷基膦、三芳基膦或烷基芳基膦，諸如三氟膦、三甲膦、三環己膦、三-第三丁膦、三苯膦、三(五氟苯基)

膦)、亞磷酸酯(諸如亞磷酸三甲酯、亞磷酸三乙酯)、膾(諸如三氟膾、三甲膾、三環己膾、三-第三丁膾、三苯膾、三(五氟苯基)膾)、銻化氫(諸如三氟銻化氫、三甲基銻化氫、三環己基銻化氫、三-第三丁基銻化氫、三苯基銻化氫、參(五氟苯基)銻化氫)、含氮雜環(諸如吡啶、嗒吡、吡吡、嘧啶、三吡)和碳烯(特別為 Arduengo 碳烯類)。

較佳的單陰離子單牙配位基 L' 係選自氫化物、氘化物、鹵化物(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^-)、烷基炔化物(諸如甲基- $C\equiv C-$ 、第三丁基- $C\equiv C-$)、芳基炔化物(諸如苯基- $C\equiv C-$)、氰化物、氰酸根、異氰酸根、硫代氰酸根、異硫代氰酸根、脂族或芳族醇化物(諸如甲醇化物、乙醇化物、丙醇化物、異丙醇化物、第三丁醇化物、苯酚化物)、脂族或芳族硫代醇化物(諸如甲硫醇化物、乙硫醇化物、丙硫醇化物、異丙硫醇化物、第三丁硫醇化物、硫苯酚化物)、醯胺(諸如二甲基醯胺、二乙基醯胺、二異丙基醯胺)、嗎啉醯胺(morpholide)、羧酸根(諸如乙酸根、三氟乙酸根、丙酸根、苯甲酸根)、芳基(諸如苯基、萘基)及陰離子含氮雜環(諸如吡咯化物、咪唑化物、吡唑化物)。在該等基團中的烷基較佳為 C_1-C_{20} -烷基，特別佳為 C_1-C_{10} -烷基，最特別佳為 C_1-C_4 -烷基。芳基亦取其意指雜芳基。該等基團係如上文所定義。

較佳的二-或三陰離子配位基為 O^{2-} 、 S^{2-} 、得到 $R-C\equiv M$ 形式之配位的碳化物和得到 $R-N=M$ 形式之配位的

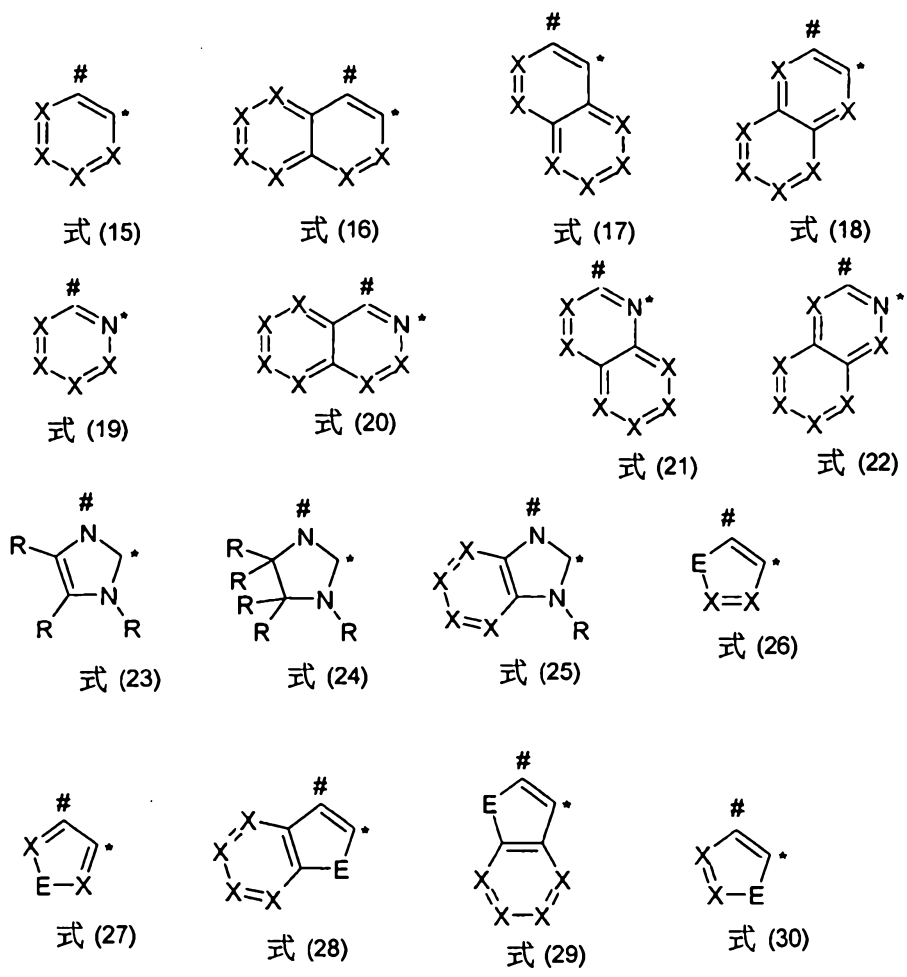
氮烯(其中 R 通常代表取代基), 及 N^{3-} 。

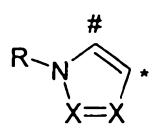
較佳的中性或單-或二陰離子雙牙或多牙配位基 L' 係選自二胺(諸如乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、丙二胺、N,N,N',N'-四甲基丙二胺、順-或反-二胺基環己烷、順-或反-N,N,N',N'-四甲基二胺基環己烷)、亞胺(諸如 2-[1-(苯基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(2-甲基苯基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(2,6-二-異丙基苯基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(甲基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(乙基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(異丙基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(第三丁基亞胺基)乙基]吡啶)、二亞胺(諸如 1,2-雙(甲基亞胺基)乙烷、1,2-雙(乙基亞胺基)乙烷、1,2-雙(異丙基亞胺基)乙烷、1,2-雙(第三丁基亞胺基)乙烷、2,3-雙(甲基亞胺基)丁烷、2,3-雙(乙基亞胺基)丁烷、2,3-雙(異丙基亞胺基)丁烷、2,3-雙(第三丁基亞胺基)丁烷、1,2-雙(苯基亞胺基)乙烷、1,2-雙(2-甲基苯基亞胺基)乙烷、1,2-雙(2,6-二-異丙基苯基亞胺基)乙烷、1,2-雙(2,6-二-第三丁基苯基亞胺基)乙烷、2,3-雙(苯基亞胺基)丁烷、2,3-雙(2-甲基苯基亞胺基)丁烷、2,3-雙(2,6-二-異丙基苯基亞胺基)丁烷、2,3-雙(2,6-二-第三丁基苯基亞胺基)丁烷)、含有兩個氮原子之雜環(諸如 2,2'-聯吡啶、鄰-菲啉)、二膦類(諸如雙(二苯膦基)甲烷、雙(二苯膦基)乙烷、雙(二苯膦基)丙烷、雙(二苯膦基)丁烷、雙(二甲膦基)甲烷、雙(二甲膦基)乙烷、雙(二甲膦基)丙烷、雙(二乙膦基)甲烷、雙(二乙膦基)乙烷、雙(二乙膦基)丙烷、雙(二-第三丁膦基)甲烷、雙(二-第三丁

膦基)乙烷、雙(二-第三丁膦基)丙烷)、自 1,3-二酮(諸如乙醯基丙酮、苯甲醯基丙酮、1,5-二苯基乙醯基丙酮、二苯甲醯基甲烷、雙(1,1,1-三氟乙醯基)甲烷、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)衍生之 1,3-二酮酸根、自 3-酮基酯(諸如乙醯乙酸乙酯)衍生之 3-酮酸根、自胺基羧酸(諸如吡啶-2-羧酸、喹啉-2-羧酸、甘胺酸、N,N-二甲基甘胺酸、丙二酸、N,N-二甲胺基丙二酸)衍生之羧酸根、自水楊醯亞胺類(諸如甲基水楊醯亞胺、乙基水楊醯亞胺、苯基水楊醯亞胺)衍生之水楊醯亞胺化物(salicyliminate)、自二醇(諸如乙二醇或 1,3-丙二醇)衍生之二醇化物及自二硫醇(諸如 1,2-伸乙二硫醇或 1,3-伸丙二硫醇)衍生之二硫醇化物。

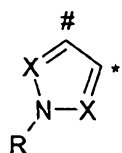
在本發明更佳的具體實例中，配位基 L' 為雙牙單陰離子配位基 L' ，其與銨形成具有至少一個銨-碳鍵之環金屬化 5-員環或 6-員環，特別為環金屬化 5-員環。該等特別為通常在用於有機電致發光裝置的磷光金屬錯合物之領域中所使用的配位基，亦即苯基吡啶、萘基吡啶、苯基喹啉、苯基異喹啉等等類型之配位基，各者可經一或多個 R 基取代。此類型之配位基的多重性為熟諳磷光電致發光裝置之領域者已知，且他能夠不以創新步驟而選擇更多此類型之配位基作為式(1)化合物的配位基 L' 。兩個以下式(15)至(42)代表的基團之組合通常特別適合於此目的，其中一個基團係經由中性原子鍵結及另一基團係經由帶負電荷之原子鍵結。中性原子在此特別為中性氮原子或碳烯碳原子及帶負電荷之原子特別為帶負電荷之碳原子、帶負電

荷之氮原子或帶負電荷之氧原子。配位基 L'於是可藉由將式(15)至(42)之基團彼此鍵結而從該等基團形成，在各情況中以#表示鍵結位置。基團與金屬配位之位置以*表示。此外，兩個分別與式(15)至(42)中之兩個基團鍵結之相鄰的 R 基彼此形成脂族或芳族環系統。

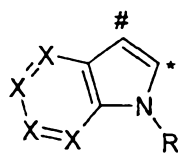




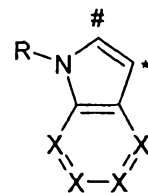
式 (31)



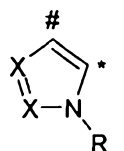
式 (32)



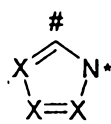
式 (33)



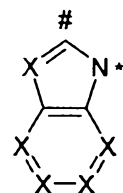
式 (34)



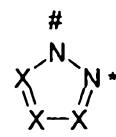
式 (35)



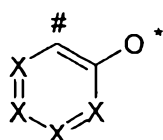
式 (36)



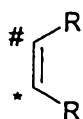
式 (37)



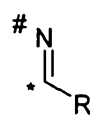
式 (38)



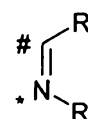
式 (39)



式 (40)



式 (41)



式 (42)。

所使用的符號在此具有與上述相同的意義，E 代表 O、S 或 CR_2 ，且在各基團中較佳為最多兩個符號 X 代表 N，在各基團中特別佳為最多一個符號 X 代表 N。最特別佳為全部的符號 X 代表 CR。

在本發明最特別佳的具體實例中，配位基 L' 為從式 (15) 至 (42) 之基團中之二者所形成的單陰離子雙牙配位基，其中該等基團中之一者係經由帶負電荷之碳原子與銦配位及該等基團中之另一者係經由中性氮原子與銦配位。

可能同樣較佳的是該等配位基中之兩個相鄰的符號 X 代表上述 (4) 至 (10) 中之一者的基團。

在上文所示結構中更佳的 R 基係如同配位基 L 之 R 基的定義。

配位基 L 和 L' 係取決於結構而亦可為手性。這是特別為若該等含有式 (7) 至 (10) 之雙環基團或若該等含有具有一

或多個立體中心之取代基(例如，烷基、烷氧基、二烷基胺基或芳烷基)的例子。因為錯合物的基本結構亦可為手性結構，所以有可能形成非鏡像異構物及複數個鏡像異構物對。根據本發明的錯合物於是包含各種非鏡像異構物或對應之消旋體的混合物及亦包含個別分離之非鏡像異構物或鏡像異構物二者。

根據本發明的化合物亦可藉由適合的取代而成為可溶性，例如藉由相對長鏈烷基(約 4 至 20 個 C 原子)，特別為支鏈烷基，或隨意地經取代之芳基(例如，二甲苯基、均三甲苯基或支鏈聯三苯基或聯四苯基(quarterphenyl))取代。此類型的化合物於是在室溫下以適當的濃度可溶於常見的有機溶劑中，以便能使錯合物從溶液加工，例如藉由印刷法。

上述較佳的具體實例可按要求彼此組合。在本發明特別佳的具體實例中，上述較佳的具體實例係同時適用。

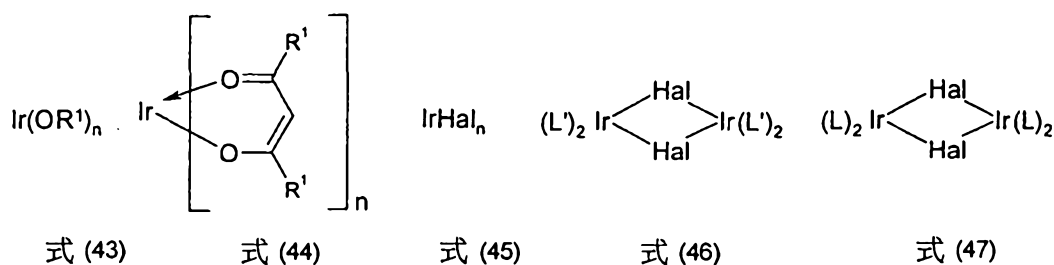
化合物亦可用作為手性、鏡像異構性純的錯合物，其能夠發射圓偏振光。這可具有優勢，因為可因此省略在裝置上的偏振濾光器。另外，此類型的錯合物亦適合用於安全標籤中，因為該等除了發射以外亦具有使光成為易辨認特性之偏振作用。

此外，本發明關於含有至少一種根據本發明的化合物之寡聚物、聚合物及樹枝狀聚合物，其中代替一或多個基的化合物具有至寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物之鍵。

根據本發明的金屬錯合物原則上可以各種方法製備。

然而，經證明下述方法特別適合。

此外，本發明因此關於製備根據本發明的式(1)化合物之方法，其係藉由將對應之自由配位基與式(43)之烷氧化銱、式(44)之酮基酮酸銱、式(45)之鹵化銱或式(46)或(47)之二聚合性銱錯合物反應，



其中符號和下標 L' 、 m 、 n 及 R^1 具有上文表示之意義，及 $\text{Hal} = \text{F}$ 、 Cl 、 Br 或 I 。

同樣有可能使用攜有烷氧化物及/或鹵化物及/或羥基及亦攜有酮基酮酸基二者之銱化合物。該等化合物亦可帶電荷。特別適合作為起始材料的對應之銱化合物揭示於 WO 2004/085449 中。[$\text{IrCl}_2(\text{acac})_2$] $^-$ (例如， $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$) 特別適合。更特別適合的銱起始材料為參(乙醯基丙酮酸)銱(III)和參(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)銱(III)。

合成亦可藉由以下在二極性質子性溶劑(諸如乙二醇、丙二醇、甘油、二乙二醇、三乙二醇等等)中的反應來進行：配位基 L 與式 $[\text{Ir}(\text{L}')_2(\text{HOMe})_2]\text{A}$ 或 $[\text{Ir}(\text{L}')_2(\text{NCMe})_2]\text{A}$ 之銱錯合物的反應或配位基 L' 與式 $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOMe})_2]\text{A}$ 或 $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{NCMe})_2]\text{A}$ 之銱錯合物的反應，其中 A 在各例子中代表非配位陰離子，諸如三氟甲磺酸鹽、四氟硼酸鹽、六氟磷酸鹽等等。

錯合物之合成較佳地如 WO 2002/060910 和 WO 2004/085449 中所述來進行。異配位基錯合物亦可例如依照 WO 2005/042548 來合成。合成在此亦可例如以熱、光化學及/或藉由微波輻射來活化。此外，合成亦可在熱壓器中於升壓及/或升溫下進行。

反應可在經鄰位-金屬化的對應之配位基的熔融物中進行而不添加溶劑或熔融助劑。若必要時，可添加溶劑或熔融助劑。適合的溶劑為質子性或非質子性溶劑，諸如脂族及/或芳族醇(甲醇、乙醇、異丙醇、第三丁醇等等)、寡-和聚醇(乙二醇、1,2-丙二醇、甘油等等)、醇醚(乙氧基乙醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇等等)、醚(二-和三乙二醇二甲醚、二苯醚等等)、芳族、雜芳族及/或脂族烴(甲苯、二甲苯、均三甲苯、氯苯、吡啶、二甲吡啶、喹啉、異喹啉、十三烷、十六烷等等)、醯胺(DMF、DMAC 等等)、內醯胺(NMP)、亞砜(DMSO)或砜(二甲砜、環丁砜等等)。適合的熔融助劑為在室溫下為固體，但是在溫熱反應混合物時熔融且溶解反應物的化合物，所以形成均勻的熔融物。以聯苯、間-聯三苯、聯伸三苯、1,2-、1,3-、1,4-雙苯氧基苯、氧化三苯膦、18-冠醚-6、苯酚、1-萘酚、氫醌等等特別適合。

根據本發明的化合物之調合物為從液相加工根據本發明的化合物(例如，藉由旋轉塗佈法或藉由印刷法)所必要的。該等調合物可為例如溶液、分散液或乳液。可能較佳的是使用二或多種就此目的之溶劑的混合物。適合且較佳

的溶劑為例如甲苯、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(veratrol)、THF、甲基-THF、THP、氯苯、二噁烷、苯氧基甲苯(特別為 3-苯氧基甲苯)、(-)-葑酮、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、1-甲基萘、2-甲基苯並噻唑、2-苯氧基乙醇、2-吡咯啉酮、3-甲基茴香醚、4-甲基茴香醚、3,4-二甲基茴香醚、3,5-二甲基茴香醚、乙醯苯、 α -松油醇、苯並噻唑、苯甲酸丁酯、異丙基苯、環己醇、環己酮、環己基苯、十氫萘、十二烷基苯、苯甲酸乙酯、茚烷、苯甲酸甲酯、NMP、對-異丙基苯甲烷、苯乙醚、1,4-二異丙基苯、二苯甲醚、二乙二醇丁基甲醚、三乙二醇丁基甲醚、二乙二醇二丁醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇單丁醚、三丙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、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)乙烷或該等溶劑的混合物。

此外，本發明因此關於包含根據本發明的化合物及至少一種另一化合物之調合物。另一化合物可為例如溶劑，特別為上述溶劑中之一者或該等溶劑之混合物。然而，另一化合物亦可為同樣用於電子裝置中的另一有機或無機化合物，例如基質材料。此另一化合物亦可為聚合物。

上述式(1)錯合物或上文指出之較佳的具體實例之錯合物可用作為電子裝置中的活性組份。此外，本發明因此關於式(1)化合物或根據較佳的具體實例中之一者的化合物在電子裝置中的用途。此外，根據本發明的化合物可用

於產生單態氧(singlet oxygen)，用於光催化或用在氧感測器中。

此外，本發明又關於包含至少一種式(1)化合物或根據較佳的具體實例中之一者的化合物之電子裝置。

電子裝置係取其意指包含陽極、陰極及至少一個層之裝置，其中此層包含至少一種有機或有機金屬化合物。根據本發明的電子裝置因此包含陽極、陰極及至少一個包含至少一種上文提出之式(1)化合物的層。較佳電子裝置在此係選自由下列所組成之群組：有機電致發光裝置(OLED、PLED)、有機積體電路(O-IC)、有機場效電晶體(O-FET)、有機薄膜電晶體(O-TFT)、有機發光電晶體(O-LET)、有機太陽能電池(O-SC)、有機光學偵測器、有機光受體、有機場淬滅裝置(O-FQD)、發光型電化學電池(LEC)或有機雷射二極體(O-laser)，該等裝置包含至少一種上文提出之式(1)化合物於至少一個層中。特別優先選擇為有機電致發光裝置。活性組份通常為經引入在陽極與陰極之間的有機或無機材料，例如電荷注入、電荷傳輸或電荷阻擋材料，但是特別為發光材料及基質材料。根據本發明的化合物顯出作為有機電致發光裝置中的發光材料之特別良好的性質。本發明較佳的具體實例因此為有機電致發光裝置。

有機電致發光裝置包含陰極、陽極及至少一個發光層。除了該等層以外，有機電致發光裝置亦可包含另外的層，例如在各情況中可包含一或多個電洞注入層、電洞傳

輸層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子注入層、激子阻擋層、電子阻擋層、電荷產生層及/或有機或無機 p/n 接面。在電致發光裝置中具有例如激子阻擋功能及/或控制電荷平衡的中間層同樣可引入於兩個發光層之間。然而，應指出的是該等層中之各者未必都存在。

有機電致發光裝置在此可包含一個發光層或複數個發光層。若有複數個發光層存在時，該等層較佳地總計具有複數個在 380 奈米與 750 奈米之間的發光最大值，導致整體為白色發光，亦即將能夠發螢光或磷光的各種發光化合物用於發光層中。較佳的具體實例為三層系統，其中該三層顯出藍色、綠色和橘色或紅色發光(參見例如 WO 2005/011013)，或為具有超過三個發光層的系統。更佳的具體實例為兩層系統，其中該兩層顯出藍色和黃色或青綠色和橘色發光。兩層系統具有特別有利的照明應用。具有根據本發明的化合物之此類型的具體實例特別適合，因為該等化合物經常顯出黃色或橘色發光。可將發白色光之電致發光裝置用於照明應用或用作為顯示器的背光或用作為顯示器的濾色片。

在本發明較佳的具體實例中，有機電致發光裝置包含式(1)化合物或上文指出之較佳的具體實例之化合物作為一或多個發光層中的發光化合物。

若將式(1)化合物用作為發光層中的發光化合物，則較佳地與一或多種基質材料組合使用。包含式(1)化合物與基質材料的混合物包含以包含發光體與基質材料之整體

混合物為基準計介於 1 與 99 體積%之間，較佳為介於 2 與 90 體積%之間，特別佳為介於 3 與 40 體積%之間，尤其為介於 5 與 15 體積%之間的式(1)化合物。混合物對應地包含以包含發光體與基質材料之整體混合物為基準計介於 99.9 與 1 體積%之間，較佳為介於 98 與 10 體積%之間，特別佳為介於 97 與 60 體積%之間，特別為介於 95 與 85 體積%之間的基質材料或基質材料類。

所使用的基質材料通常可為依照先前技術以此為目的已知的所有材料。基質材料的三重態能級較佳地比發光體的三重態能級更高。

適合於根據本發明的化合物之基質材料為酮、氧化膦及亞砷和砷（例如，依照 WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627 或 WO 2010/006680）、三芳基胺、咔唑衍生物（例如，CBP(N,N-雙咔唑基聯苯)、m-CBP 或 WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851 或 US 2009/0134784 中所揭示之咔唑衍生物）、吡啶並咔唑衍生物（例如，依照 WO 2007/063754 或 WO 2008/056746）、茚並咔唑衍生物（例如，依照 WO 2010/136109 或 WO 2011/000455）、氮雜咔唑（例如，依照 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160）、雙極性基質材料（例如，依照 WO 2007/137725）、矽烷（例如，依照 WO 2005/111172）、氮雜硼環戊烯 (azaborole) 或硼酸酯（例如，依照 WO

2006/117052)、二氮雜矽環戊烯(diazasilole)衍生物(例如,依照 WO 2010/054729)、二氮雜磷環戊烯(diazaphosphole)衍生物(例如,依照 WO 2010/054730)、三吡衍生物(例如,依照 WO 2010/015306、WO 2007/063754 或 WO 2008/056746)、鋅錯合(例如,依照 EP 652273 或 WO 2009/062578)、鉍錯合物、二苯並呋喃衍生物(例如,依照 WO 2009/148015)或橋連呋唑衍生物(例如,依照 US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107 或 WO 2011/088877)。

可能亦較佳的是使用複數種不同的基質材料成為混合物。適合於此目的者特別為至少一種電子傳輸基質材料與至少一種電洞傳輸基質材料的混合物,或至少兩種電子傳輸基質材料的混合物,或至少一種電洞-或電子傳輸基質材料與至少一種另一材料的混合物,該另一材料具有大的譜帶間隙,其因此為實質的電惰性且不參與或不以顯著程度參與電荷傳輸,如例如 WO 2010/108579 中所述。較佳的組合為例如使用芳族酮或三吡衍生物與三芳基胺衍生物或呋唑衍生物作為根據本發明的金屬錯合物之混合型基質。

此外,較佳的是使用二或多種三重態發光體與基質一起的混合物。具有短波發射光譜的三重態發光體適合作為具有長波發射光譜的三重態發光體之共基質。因此,可將例如發藍色-或綠色光之三重態發光體用作為根據本發明的式(1)錯合物之共基質。

陰極較佳地包含具有低功函數之金屬、金屬合金或包含各種金屬(諸如鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鑼系元素，例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm 等等)的多層結構。亦適合者為包含鹼金屬或鹼土金屬與銀之合金，例如包含鎂與銀之合金。在多層結構的例子中，除了該等金屬以外，亦可使用具有相對高功函數的更多金屬，諸如 Ag，在該例子中通常使用金屬之組合，諸如 Ca/Ag 或 Ba/Ag。可能亦較佳的是在金屬陰極與有機半導體之間引入具有高介電常數之材料的薄中間層。適合此目的者為例如鹼金屬或鹼土金屬氟化物，但亦為對應之氧化物或碳酸鹽(例如，LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃ 等等)。此層的層厚度較佳為介於 0.5 與 5 奈米之間。

陽極較佳地包含具有高功函數之材料。陽極較佳地具有相對真空而大於 4.5 eV 之功函數。適合於此目的者一方面為具有高氧化還原電位之金屬，諸如 Ag、Pt 或 Au。另一方面，金屬/金屬氧化物電極(例如，Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)可能亦較佳。對某些應用而言，電極中之至少一者必須為透明的或部分透明的，以促進有機材料之照射(O-SC)或光線之偶合輸出(OLED/PLED、O-LASER)。較佳的結構係使用透明陽極。較佳的陽極材料在此為導電性混合型金屬氧化物。特別優先選擇為氧化銦錫(ITO)或氧化銦鋅(IZO)。此外，優先選擇為導電性摻雜型有機材料，特別為導電性摻雜型聚合物。

依照先前技術用於層的所有材料通常可使用於另外的

層中，且熟諳此項技術者能夠將該等材料中之各者與根據本發明的材料組合於電子裝置中而無需創新步驟。

將裝置對應地結構化(視應用而定)，使其具備有接點及最終密封，因為此等裝置的壽命在水及/或空氣的存在下大幅縮短。

此外，優先選擇為有機電致發光裝置，其特徵在於將一或多個層利用昇華方法塗佈，其中將材料在真空昇華單元中以通常低於 10^{-5} 毫巴，較佳為低於 10^{-6} 毫巴之初壓力下蒸氣沈積。初壓力亦可能甚至更低，例如低於 10^{-7} 毫巴。

同樣地優先選擇為有機電致發光裝置，其特徵在於將一或多個層利用 OVPD(有機蒸氣相沉積)方法或輔以載體-氣體昇華法塗佈，其中材料係在介於 10^{-5} 毫巴與 1 巴之間的壓力下施加。此方法的特殊例子為 OVJP(有機蒸氣噴射印刷)方法，其中材料係經由噴嘴直接施加且因此結構化(例如，M. S. Arnold 等人之 Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

此外，優先選擇為有機電致發光裝置，其特徵在於一或多個層係從溶液製造，諸如藉由旋轉塗佈法，或利用任何所欲印刷方法，諸如網板印刷、快乾印刷或平版印刷，但是特別佳為 LITI(光誘致熱成像、熱轉移印刷)或噴墨印刷。可溶性化合物為此目的所必要的，其係例如通過適合的取代而獲得。

有機電致發光裝置亦可藉由從溶液施加一或多個層及

以蒸氣沉積來施加一或多個其他層而製得為混合系統。因此，例如有可能從溶液施加包含式(1)化合物及基質材料的發光層及以真空蒸氣沉積於頂層上施加電洞阻擋層及/或電子傳輸層。

該等方法通常為熟諳此項技術者已知且可由他應用至包含式(1)化合物或上文指出之較佳的具體實例之化合物的有機電致發光裝置而沒有問題。

根據本發明的電子裝置(特別為有機電致發光裝置)係由以下超越先前技術之驚人的優點而顯出特色：

1.包含式(1)化合物作為發光材料的有機電致發光裝置具有非常好的壽命。該等特別具有比包含不含有式(4)或(5)的縮合之脂族 5-員環的類似化合物之電致發光裝置更好的壽命。

2.包含式(1)化合物作為發光材料的有機電致發光裝置具有非常好的效率。該等特別具有比包含不含有式(4)或(5)的縮合之脂族 5-員環的類似化合物之電致發光裝置更好的效率。

3. 包含式(1)化合物作為發光材料的有機電致發光裝置具有非常低的操作電壓。

4.根據本發明的化合物亦在高溫下發射且不具有或實際上不具有熱淬滅。該等因此亦適合於接受高的熱負荷之應用。

上述該等優點未伴隨有其他電子性質之損害。

本發明係由以下的實施例更詳細解釋，不想因此受其

限制。熟諳此項技術者能夠使用發明內容而不以創新的步驟合成更多根據本發明的化合物且將該等化合物用於電子裝置中，且因此能夠進行在整個揭示範圍內的本發明。

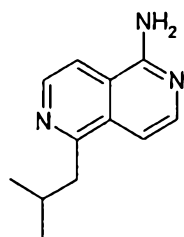
【實施方式】

實施例：

以下的合成法係在保護性氣體氛圍下於無水溶劑中進行，除非另有其他指示。金屬錯合物另外以避光或在黃色光下處置。溶劑及試劑可購自例如 Sigma-ALDRICH 或 ABCR。在方括號中的各個號碼或以個別化合物標示之號碼係與從文獻已知的化合物之 CAS 號碼有關。

A：合成子(synthone) S 之合成法：

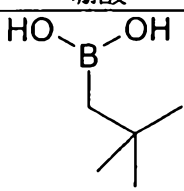
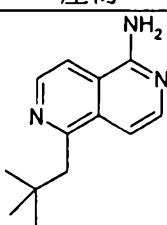
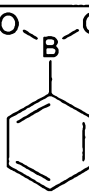
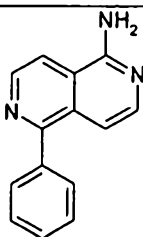
實施例 S1：5-異丁基-2,6-萘啶-1-基胺



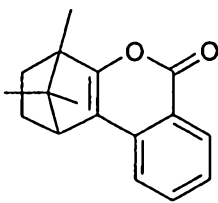
將 18.0 公克(100 毫莫耳)5-氯-2,6-萘啶-1-基胺 [1392428-85-1]、15.3 公克(150 毫莫耳)異丁基硼酸 [84110-40-7]、46.1 公克(200 毫莫耳)磷酸三鉀單水合物、2.5 公克(6 毫莫耳)S-Phos、674 毫克(3 毫莫耳)乙酸鈮(II)、100 公克玻璃珠(3 毫米直徑)、400 毫升甲苯與 6 毫升水之混合物在回流下加熱 24 小時。在冷卻之後，將反應混合物以每次 200 毫升水清洗三次及以 200 毫升氯化鈉

飽和溶液清洗一次，經硫酸鈉乾燥且接著在真空中移除溶劑。自環己烷再結晶三次。產率：14.9 公克(74 毫莫耳)，74%。根據 ¹H-NMR 之純度約 98.0%。

以下的化合物可以類似方式製備。

實施例	硼酸	產物	產率
S2	 701261-35-0		67%
S3	 98-80-6		70%

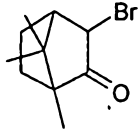
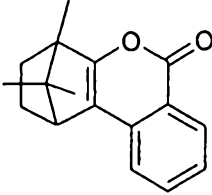
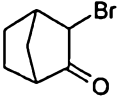
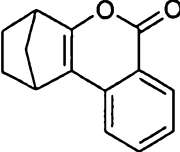
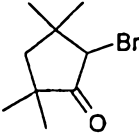
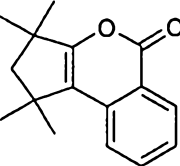
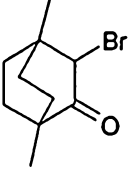
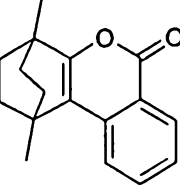
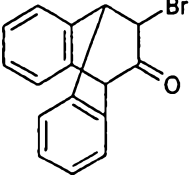
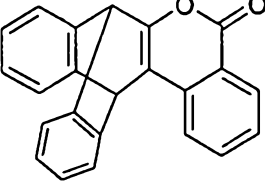
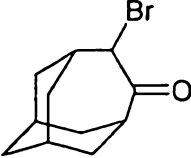
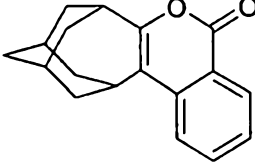
實施例 S4：



依照 J. Langer 等人之 Synthesis, 2006, 16, 2697 的程序。將 150 毫升 THF 中的 3.4 公克(10 毫莫耳)[苯甲酸根-κ C², κ O¹](2,2'-聯吡啶-κ N¹, κ N^{1'})鎳(II)[76262-92-5]與 2.3 公克(10 毫莫耳)(1R,3S,4S)-3-溴-1,7,7-三甲基雙環[2.2.1]庚-2-酮[10293-06-8]之混合物在 50℃ 下攪拌 30 小時，直到形成綠色懸浮液為止。在真空中移除 THF，將殘餘物與 200 毫升 2 N 氫氯酸攪拌 1 小時且接著以每次 100 毫升二氯甲烷萃取五次。將合併的有機相以每次 200 毫升碳酸鈉飽和溶液搖動清洗五次。將合併的水相使用濃縮氫

氯酸酸化且接著以每次 100 毫升二氯甲烷萃取五次。在經硫酸鎂乾燥之後，自合併的有機相分離出溶劑，將 100 毫升乙酸酐添加至殘餘物中且將混合物在回流下加熱 2 小時。在真空中移除乙酸酐之後，從丙酮/正庚烷再結晶出殘餘物。產率：1.8 公克 (7.1 毫莫耳)，71%。根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度約 98.0%。

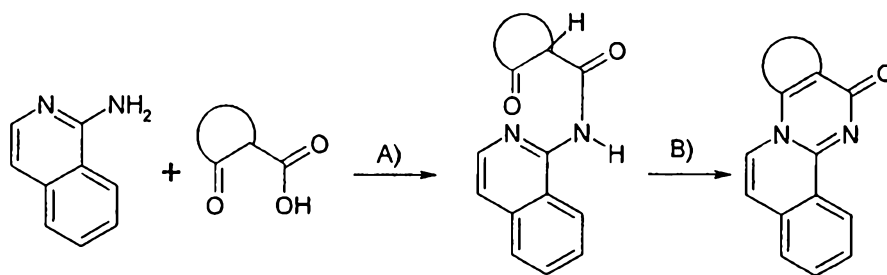
以下的化合物可以類似方式製備。

實施例	β -鹵酮	異苯并呋喃-1-酮	產率
S5	 (1S,3R,4S)- 64474-54-0		74%
S6	 (1R,3R,4S)- 1073-25-2		68%
S7			73%
S8	 62115-49-5		70%
S9	 101279-41-8		46%
S10	 26775-75-7		69%

B：配位基之合成法：

1)3,4-成環之(Anellated)嘧啶並[2,1-a]異喹啉-2-酮

a)從 1-胺基異喹啉及 β -酮羧酸



A)將全部 5 份 32 毫莫耳二環己基碳二醯亞胺分別以每 2 小時添加至室溫下 100 毫莫耳 1-胺基異喹啉、120 毫莫耳酮羧酸、5 毫莫耳 4-二甲基胺基吡啶與 300 毫升二氯甲烷的劇烈攪拌之混合物中且接著將混合物再攪拌 16 小時。將沉澱之二環己基尿素濾出，以少量二氯甲烷沖洗，將反應混合物蒸發至約 100 毫升且在矽膠上以二氯甲烷層析分離，其中最先溶析出副產物及接著轉換成乙酸乙酯而溶析出產物。以此方式獲得為油的粗製產物在 B)中進一步反應。

B)變型 1：

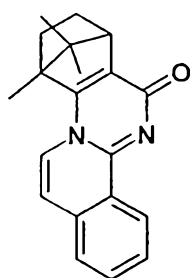
以類似於 J. Heterocycl. Chem., 2004, 41, 2, 187 的程序。將來自 A)之 100 毫莫耳甲醯胺、10 公克多磷酸與 45 毫升磷醯氯之混合物在熱壓器中以 100℃ 攪拌 60 小時。在冷卻之後，將反應混合物添加至 500 毫升冰水中(注意：放熱!)，使用 10 重量%之 NaOH 調整至 pH 8 且以每次 100 毫升二氯甲烷萃取五次。將合併的二氯甲烷萃取物以 100 毫升水清洗一次及以 100 毫升氯化鈉飽和溶液清洗一次且接著在硫酸鎂上乾燥。在蒸發之後，將殘餘物在矽膠上層析分離或再結晶。藉由在真空中加熱或球形凸管分

餾或昇華而自以此方式獲得的產物分離出低沸騰組份及非揮發性次要組份。

B)變型 2：

將 50 毫升(100 毫莫耳)二異丙基醯胺鋰溶液(在 THF、醚、苯中的 2.0 M)逐滴添加至 500 毫升 THF 中的來自 A)之 100 毫莫耳甲醯胺的冷卻至 -78°C 之溶液中且將混合物攪拌 15 分鐘。接著逐滴添加在 100 毫升 THF 中的 100 毫莫耳 1,1,1-三氟-N-苯基-N-[(三氟甲基)磺醯基]甲烷磺醯胺[37595-74-7]之溶液，容許混合物經 1 小時期間溫熱至 0°C ，將反應混合物再冷卻至 -78°C 且逐滴添加 50 毫升(100 毫莫耳)二異丙基醯胺鋰溶液(在 THF、醚、苯中的 2.0 M)。在移除冷卻浴及溫熱至室溫之後，將混合物在室溫下再攪拌 16 小時，接著藉由添加 15 毫升甲醇而中止，在真空中移除溶劑，將殘餘物溶解在 300 毫升乙酸乙酯中，以每次 200 毫升水清洗三次，以 200 毫升氯化鈉飽和溶液清洗一次且在硫酸鎂上乾燥。在蒸發之後，將殘餘物在矽膠上層析分離。藉由在真空中加熱或球形凸管分餾或昇華而自以此方式獲得的產物分離出低沸騰組份及非揮發性次要組份。

實施例 L1:

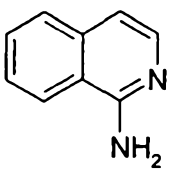
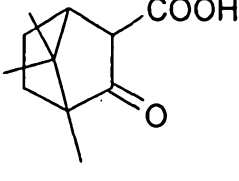
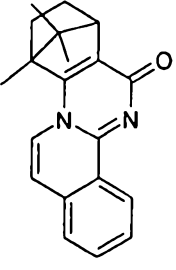
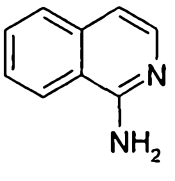
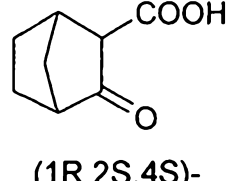
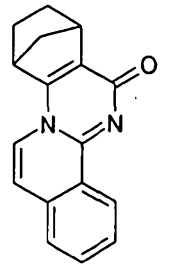
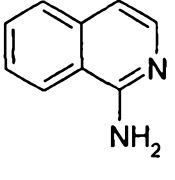
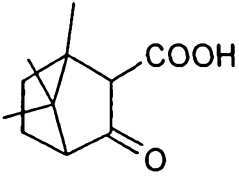
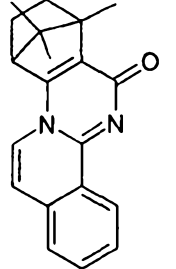


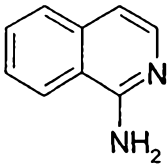
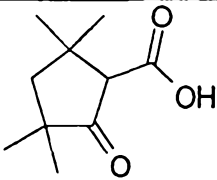
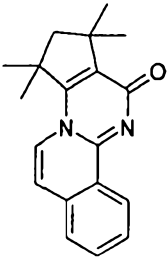
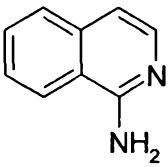
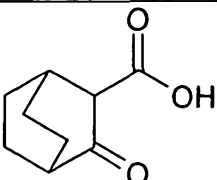
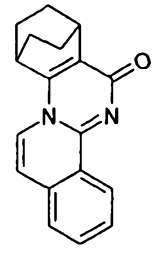
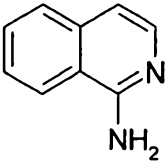
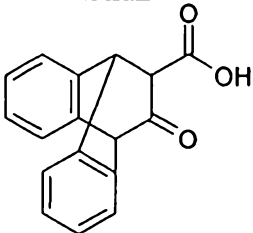
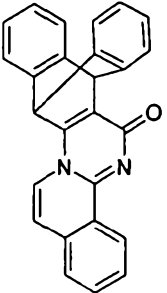
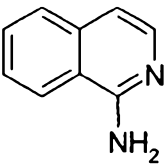
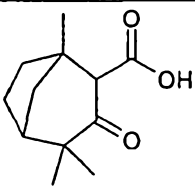
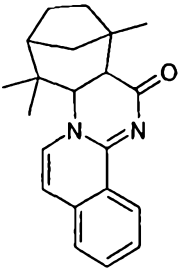
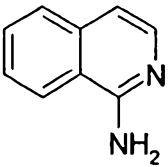
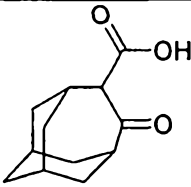
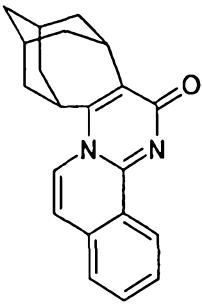
A)使用 14.4 公克(100 毫莫耳)1-胺基異喹啉[1532-84-9]、25.5 公克(130 毫莫耳)(1R,2S,4R)-4,7,7-三甲基-3-側氧雙環[2.2.1]庚烷-2-羧酸[18530-30-8]、611 毫克(5 毫莫耳)4-二甲基胺基吡啶[1122-58-3]、33.0 公克(160 毫莫耳)二環己基碳二醯亞胺[538-75-0]。在矽膠上層析分離(10 : 1(vv)之二氯甲烷/乙酸乙酯)。產率：24.2 公克(75 毫莫耳)，75%。根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度約 95%。外/內及烯醇形式之混合物。

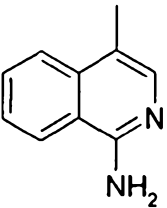
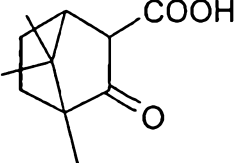
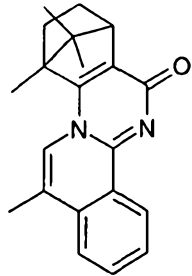
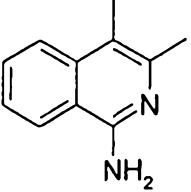
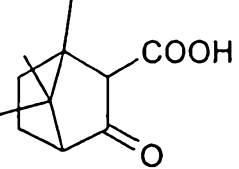
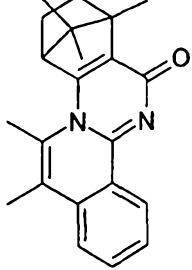
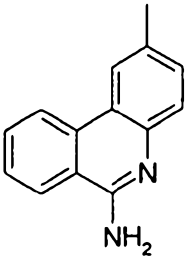
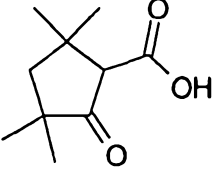
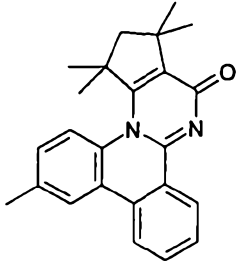
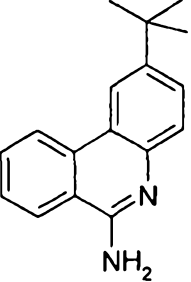
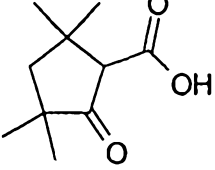
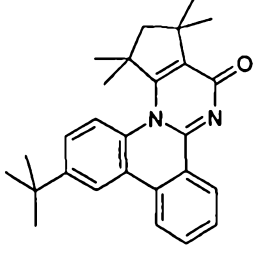
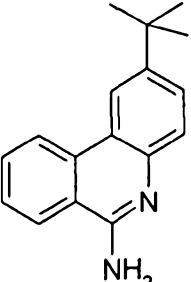
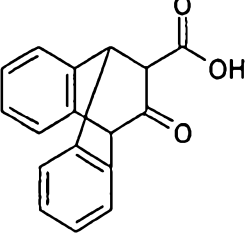
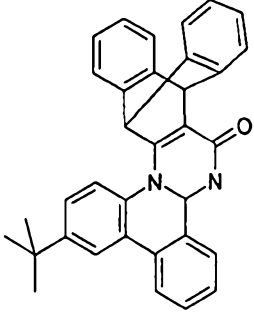
B)變型 1：

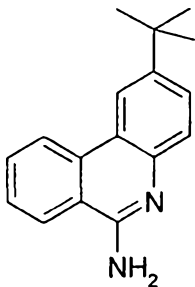
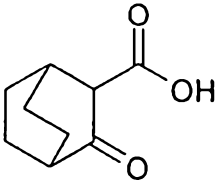
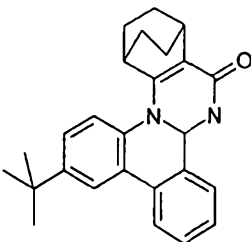
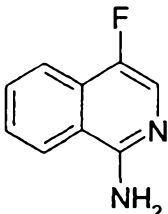
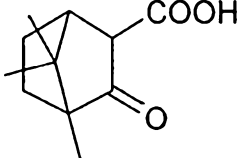
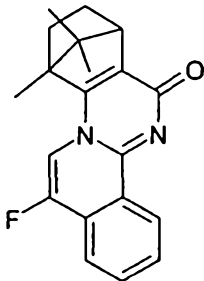
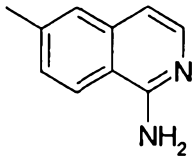
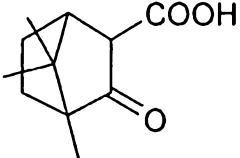
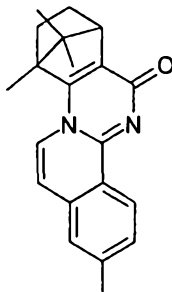
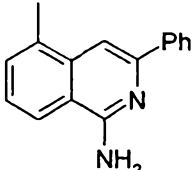
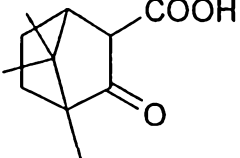
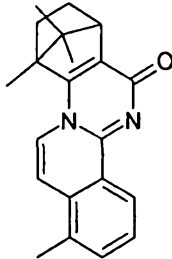
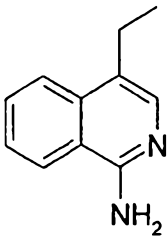
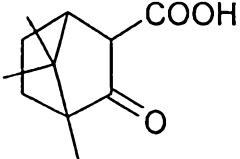
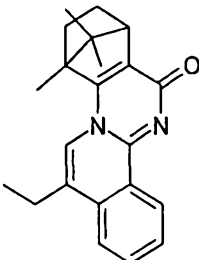
來自 A)之 24.2 公克(75 毫莫耳)甲醯胺、7.6 公克多磷酸、35.0 毫升磷醯氯。在矽膠上層析分離(以乙酸乙酯溶析，接著轉換成 1 : 1(vv)之乙酸乙酯/甲醇)。另一選擇地自乙醇再結晶。分級昇華(壓力約 10^{-5} 毫巴， $T = 210^\circ\text{C}$)。產率：15.5 公克(51 毫莫耳)，68%。根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度約 99.5%。

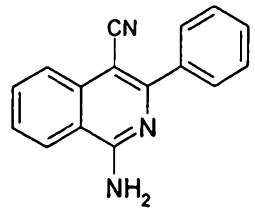
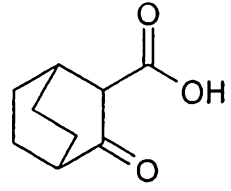
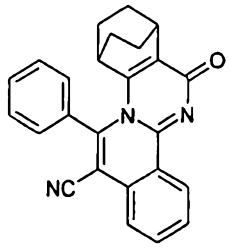
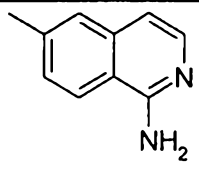
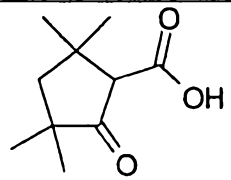
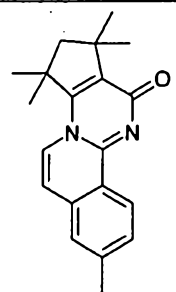
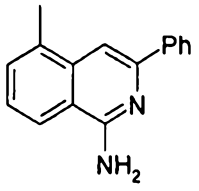
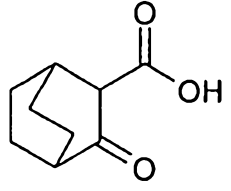
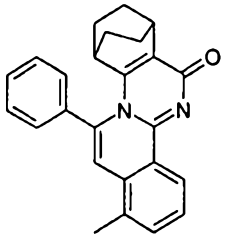
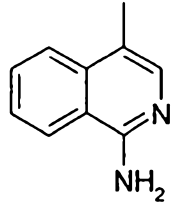
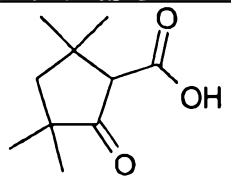
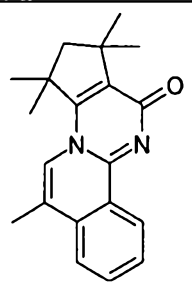
以下的化合物可以類似方式製備。

實施例	胺	β -酮羧酸	配位基變型	產率
L2	 1532-84-9	 (1S,2R,4S)- 18530-29-5	 2	53%
L3		 (1R,2S,4S)- 59161-64-7	 1	50%
L4		 (1R,2S,4R)- 63984-45-2	 1	41%

L5		 60585-42-4	 1	52%
L6		 59161-63-6	 1	55%
L7		 102593-64-6	 1	53%
L8		 使用PLE*以水解 從[95760-70-6] 製得	 1	48%
L9		 pre- 使用PLE*以水解 從[61363-31-3] 製得	 1	54%

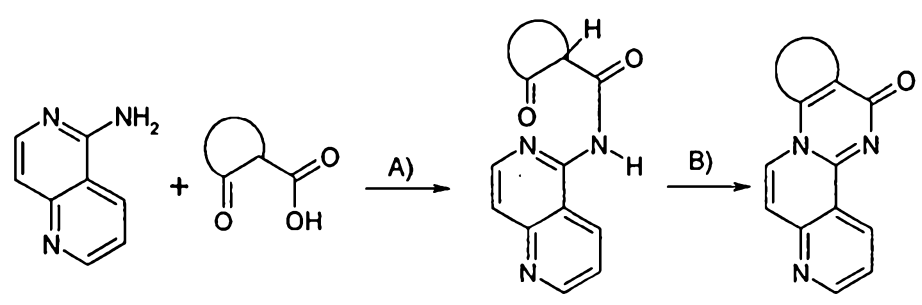
L10	 1238291-27-4	 (1R,2S,4R)- 18530-30-8	 1	49%
L11	 1238291-28-5	 (1R,2S,4R)- 63984-45-2	 1	40%
L12	 855829-20-8	 60585-42-4	 1	51%
L13	 946147-28-0	 60585-42-4	 1	57%
L14	 946147-28-0	 102593-64-6	 1	48%

L15	 946147-28-0	 59161-63-6	 1	55%
L16	 55270-26-3	 (1R,2S,4R)- 18530-30-8	 1	50%
L18	 42398-74-3	 (1R,2S,4R)- 18530-30-8	 1	50%
L19	 58814-44-1	 (1R,2S,4R)- 18530-30-8	 1	49%
L20	 69300-78-3	 (1R,2S,4R)- 18530-30-8	 1	47%

L21	 87895-17-8	 59161-63-6	 1	23%
L22	 42398-74-3	 60585-42-4	 1	55%
L23	 58814-44-1	 59161-63-6	 1	53%
L24	 1238291-27-4	 60585-42-4	 1	49%

2) 7,8-成環之 1,5,8a-三氮雜菲-6-酮

a)從 1,6-萘啶-5-基胺及 β -酮羧酸



A)將全部 5 份 32 毫莫耳二環己基碳二醯亞胺分別以

每 2 小時添加至室溫下 100 毫莫耳 1,6-蔡啶-5-基胺、120 毫莫耳酮羧酸、5 毫莫耳 4-二甲基胺基吡啶與 300 毫升二氯甲烷的劇烈攪拌之混合物中且接著將混合物再攪拌 16 小時。將沉澱之二環己基尿素濾出，以少量二氯甲烷沖洗，將反應混合物蒸發至約 100 毫升且在矽膠上以二氯甲烷層析分離，其中最先溶析出副產物及接著轉換成乙酸乙酯而溶析出產物。以此方式獲得為油的粗製產物在 B)中進一步反應。

B)變型 1：

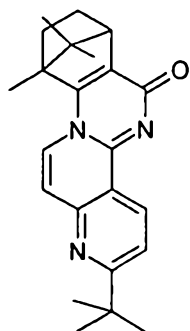
以類似於 J. Heterocycl. Chem., 2004, 41, 2, 187 的程序。將來自 A)之 100 毫莫耳甲醯胺、10 公克多磷酸與 45 毫升磷醯氯之混合物在熱壓器中以 100℃ 攪拌 60 小時。在冷卻之後，將反應混合物添加至 500 毫升冰水中(注意：放熱!)，使用 10 重量%之 NaOH 調整至 pH 8 且以每次 100 毫升二氯甲烷萃取五次。將合併的二氯甲烷萃取物以 100 毫升水清洗一次及以 100 毫升氯化鈉飽和溶液清洗一次且接著在硫酸鎂上乾燥。在蒸發之後，將殘餘物在矽膠上層析分離。藉由在真空中加熱或球形凸管分餾或昇華而自以此方式獲得的產物分離出低沸騰組份及非揮發性次要組份。

B)變型 2：

將 50 毫升(100 毫莫耳)二異丙基醯胺鋰溶液(在

THF、醚、苯中的 2.0 M)逐滴添加至 500 毫升 THF 中的來自 A)之 100 毫莫耳甲醯胺的冷卻至 -78°C 之溶液中且將混合物攪拌 15 分鐘。接著逐滴添加在 100 毫升 THF 中的 100 毫莫耳 1,1,1-三氟-N-苯基-N-[(三氟甲基)磺醯基]甲烷磺醯胺 [37595-74-7]之溶液，容許混合物經 1 小時期間溫熱至 0°C ，將反應混合物再冷卻至 -78°C 且逐滴添加 50 毫升(100 毫莫耳)二異丙基醯胺鋰溶液(在 THF、醚、苯中的 2.0 M)。在移除冷卻浴及溫熱至室溫之後，將混合物在室溫下再攪拌 16 小時，接著藉由添加 15 毫升甲醇而中止，在真空中移除溶劑，將殘餘物溶解在 300 毫升乙酸乙酯中，以每次 200 毫升水清洗三次，以 200 毫升氯化鈉飽和溶液清洗一次且在硫酸鎂上乾燥。在蒸發之後，將殘餘物在矽膠上層析分離。藉由在真空中加熱或球形凸管分餾或昇華而自以此方式獲得的產物分離出低沸騰組份及非揮發性次要組份。

實施例 L25：



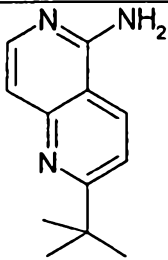
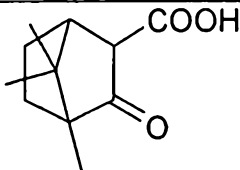
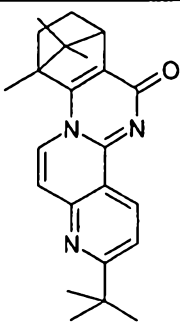
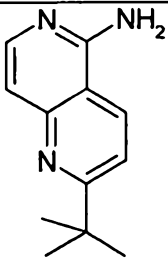
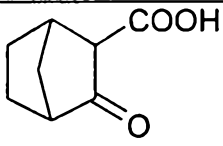
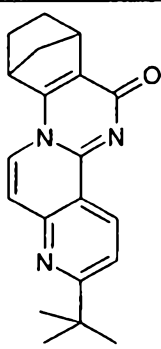
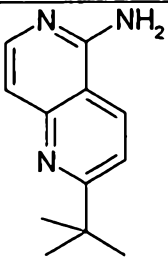
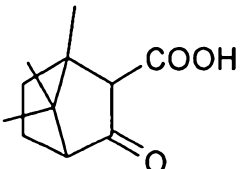
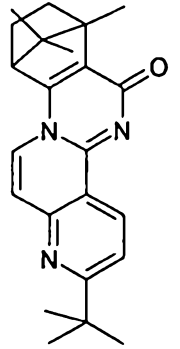
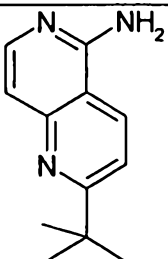
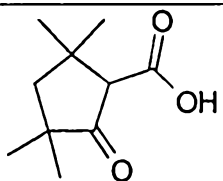
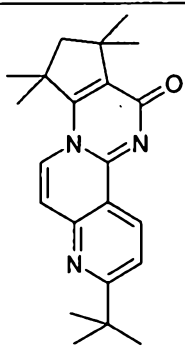
A)使用 20.1 公克(100 毫莫耳)2-第三丁基-1,6-萘啶-5-基胺 [1352329-32-8]、25.5 公克(130 毫莫耳)(1R,2S,4R)-4,7,7-三甲基-3-側氧雙環[2.2.1]庚烷-2-羧酸 [18530-30-

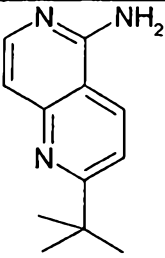
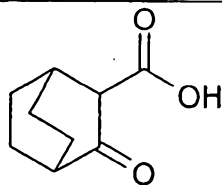
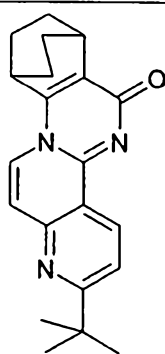
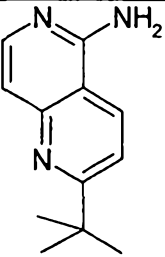
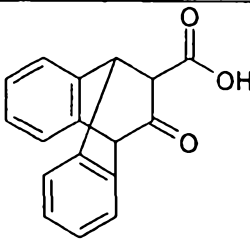
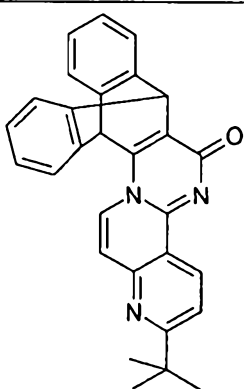
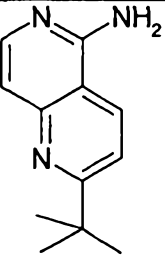
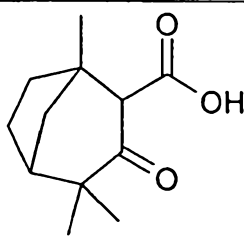
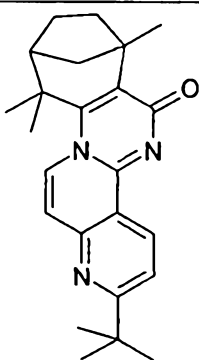
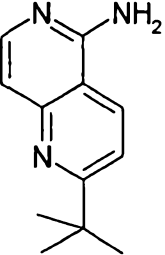
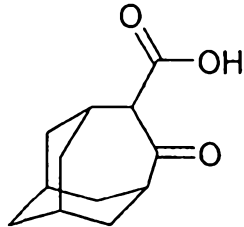
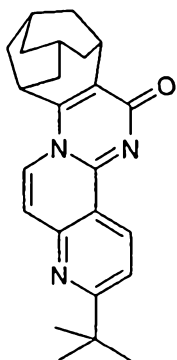
8]、611 毫克(5 毫莫耳)4-二甲基胺基吡啶[1122-58-3]、33.0 公克(160 毫莫耳)二環己基碳二醯亞胺[538-75-0]。在矽膠上層析分離(10 : 1(vv)之二氯甲烷/乙酸乙酯)。產率：29.6 公克(78 毫莫耳)，78%。根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度約 95%。外/內及烯醇形式之混合物。

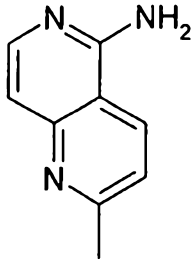
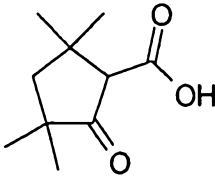
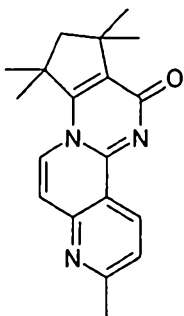
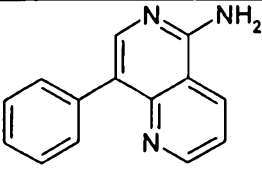
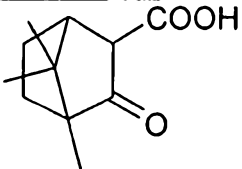
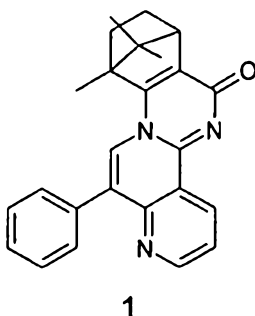
變型 1：

B)來自 A)之 29.6 公克(78 毫莫耳)甲醯胺、7.8 公克多磷酸、35.1 毫升磷醯氯。在矽膠上層析分離(以乙酸乙酯溶析，接著轉換成 1 : 1(vv)之乙酸乙酯/甲醇)。另一選擇地自乙醇再結晶。分級昇華(壓力約 10^{-5} 毫巴， $T = 210^\circ\text{C}$)。產率：16.3 公克(45 毫莫耳)，58%。根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度約 99.5%。

以下的化合物可以類似方式製備。

實施例	胺	β -酮羧酸	配位基變型	產率
L26		 (1S,2R,4S)- 18530-29-5	 2	47%
L27		 (1R,2S,4S)- 59161-64-7	 1	45%
L28		 63984-45-2	 1	33%
L29		 60585-42-4	 1	48%

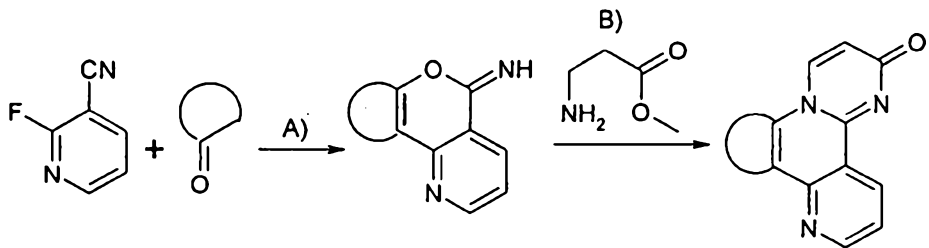
L30		 59161-63-6	 1	56%
L31		 102593-64-6	 1	51%
L32		 使用PLE* 以水解從 95760-70-6 製得	 1	24%
L33		 使用PLE* 以水解從 61363-31-3 製得	 1	20%

L34	 1351516-72-7	 60585-42-4	 1	46%
L35	 1352329-33-9	 (1R,2S,4R)- 18530-30-8	 1	51%

* L. K. P. Lam 等人之 J. Org. Chem., 1986, 51, 2047。

3)9,10-成環之 1,5,8a-三氮雜菲-6-酮

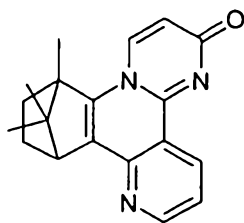
a)從 2-氟-3-氰吡啶、酮及 β -胺基酯



將 100 毫升二異丙基醯胺鋰溶液(在 THF、醚、苯中的 2.0 M)逐滴添加至 100 毫莫耳酮的冷卻至 -78℃ 之溶液中且將混合物攪拌 15 分鐘。接著逐滴添加在 100 毫升 THF 中的 100 毫莫耳 2-氟-3-氰吡啶之溶液。在移除冷卻浴及溫熱至室溫之後，將混合物在室溫下再攪拌 3 小時。在真空中汽提出 THF 之後，將殘餘物溶解在 200 毫升乙二醇中，添加 110 毫莫耳 β -胺基酯鹽酸鹽且將混合物在

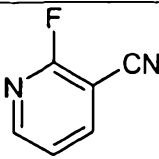
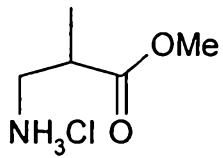
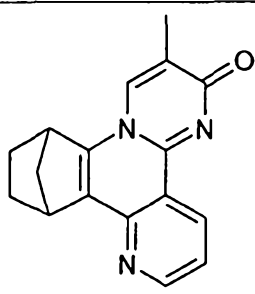
水分離器上以 180℃ 加熱 6 小時。接著容許混合物冷卻至 60℃，在空氣中再攪拌 2 小時，倒入 1000 毫升水中，使用氫氧化銨調整至 pH 9 且以每次 200 毫升二氯甲烷萃取五次。將合併的有機相以每次 200 毫升水清洗三次及以 200 毫升氯化鈉飽和溶液清洗一次且在硫酸鎂上乾燥。在蒸發之後，將殘餘物在矽膠上層析分離。藉由在真空中加熱或球形凸管分餾或昇華而自以此方式獲得的產物分離出低沸騰組份及非揮發性次要組份。

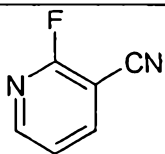
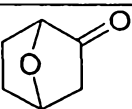
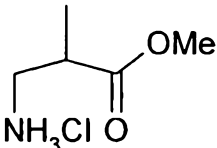
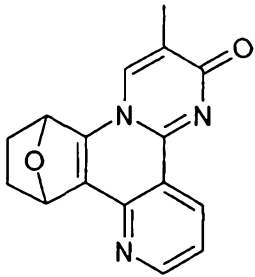
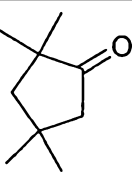
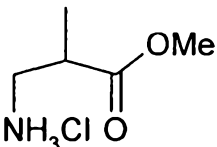
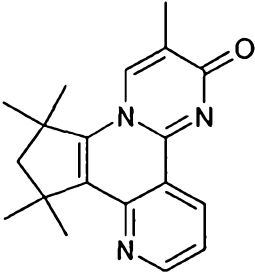
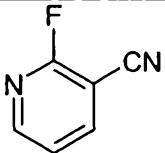
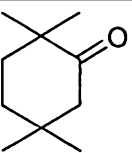
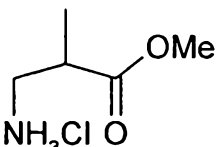
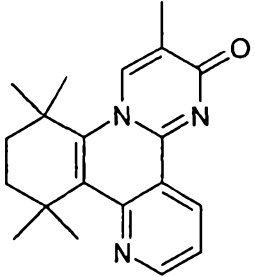
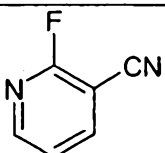
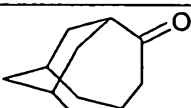
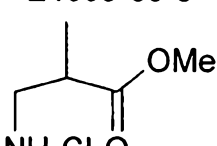
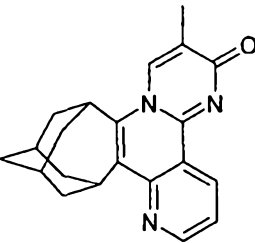
實施例 L36:



使用 12.2 公克(100 毫莫耳)2-氟-3-氰吡啶[3939-13-7]、15.2 公克(100 毫莫耳)(1R,4R)-1,7,7-三甲基雙環[2.2.1]庚-2-酮、15.4 公克(110 毫莫耳) β -丙胺酸甲酯鹽酸鹽[3196-73-4]。在矽膠上層析分離(6:1(vv)之二氯甲烷/甲醇)。分級昇華(壓力約 10^{-5} 毫巴， $T = 200^{\circ}\text{C}$)。產率：7.0 公克(23 毫莫耳)，23%。根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度約 99%。

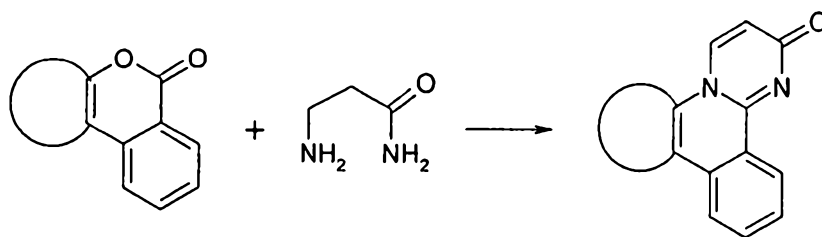
以下的化合物可以類似方式製備。

實施例	吡啶	酮 β -胺基酯 鹽酸鹽	配位基	產率
L37		 (1S,4R)- 2630-41-3 88512-06-5		24%

L38		 58564-88-8 		20%
L39		 4694-11-5 		23%
L40		 15189-14-7 		25%
L41		 24669-65-5 		21%

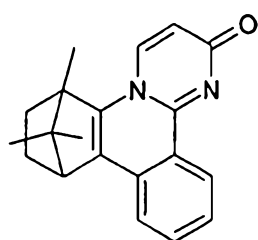
4)3,4-成環之嘧啶並[2,1-a]異喹啉-2-酮

a)從 3,4-成環之異苯并哌喃-1-酮及 β -胺基乙酯胺



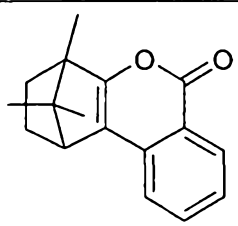
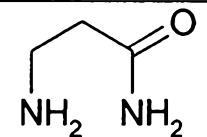
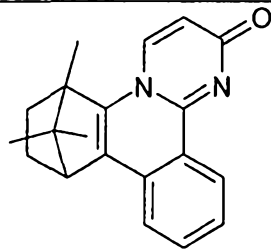
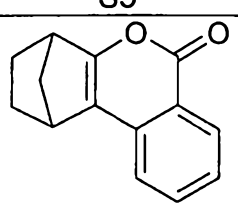
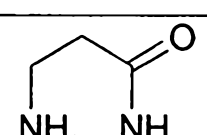
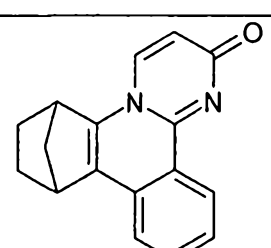
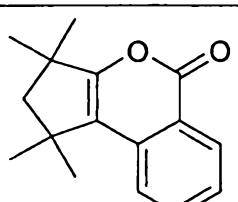
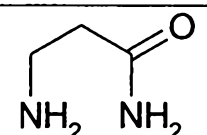
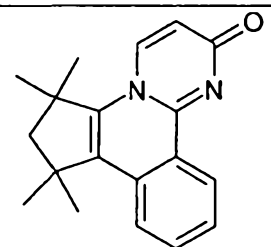
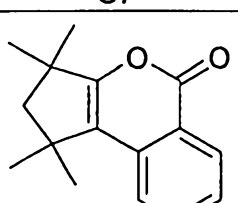
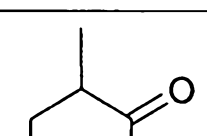
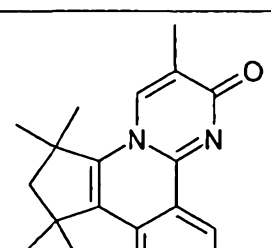
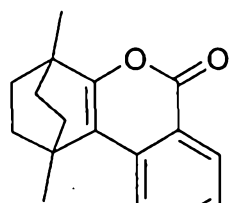
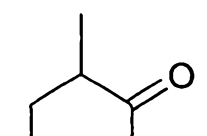
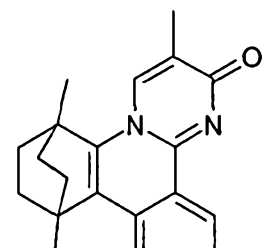
將 20 毫升 NMP 中的 10 毫莫耳異苯并哌喃-1-酮與 11 毫莫耳 β -胺基丙醯胺之混合物在水分離器上以 150°C 加熱 60 小時。在真空中移除溶劑之後，將殘餘物溶解在 10 公克多磷酸中，將混合均勻化且接著在空氣中以 220°C 攪拌加熱 1 小時。在冷卻之後，將殘餘物溶解在 200 毫升水中，使用固體 NaOH 成為鹼性且以每次 100 毫升二氯甲烷萃取三次。將合併的有機相以 200 毫升水清洗一次及以 100 毫升氯化鈉飽和溶液清洗一次且在硫酸鎂上乾燥。將移除溶劑之後獲得的殘餘物在矽膠上以乙酸乙酯/正庚烷 (1 : 1, v/v) 層析分離。藉由在真空中加熱或球形凸管分餾或昇華而自以此方式獲得的產物分離出低沸騰組份及非揮發性次要組份。

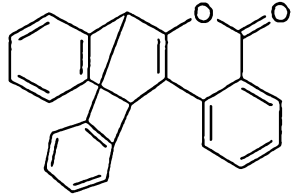
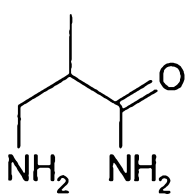
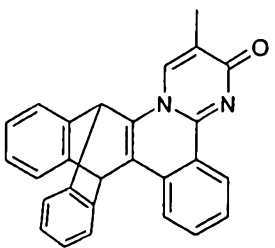
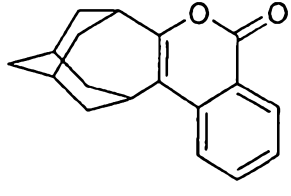
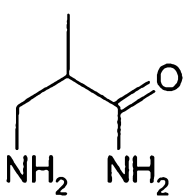
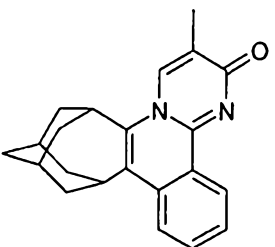
實施例 L42：



使用 2.5 公克 (10 毫莫耳) S4、969 毫克 (11 毫莫耳) 3-胺基丙醯胺 [4726-85-6]。分級昇華 (壓力約 10^{-5} 毫巴， $T = 200^{\circ}\text{C}$)。產率：1.6 公克 (5.3 毫莫耳)，53%。根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度約 99.5%。

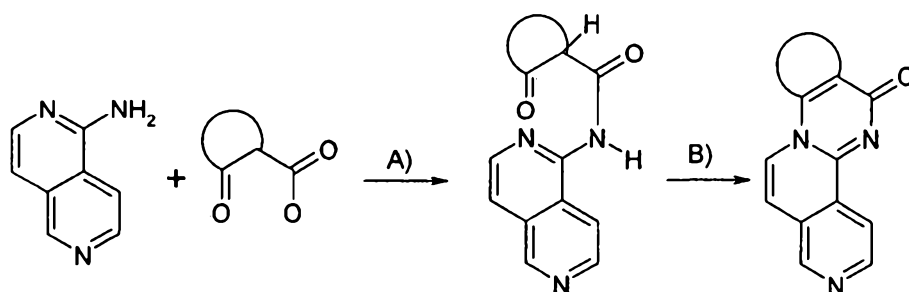
以下的化合物可以類似方式製備。

實施例	異苯并呋喃-1-酮	β -胺基-乙醯胺	配位基	產率
L43	 S5			55%
L44	 S6			48%
L45	 S7			45%
L46	 S7	 3440-38-8		50%
L47	 S8			47%

L48	 S9			41%
L49	 S10			44%

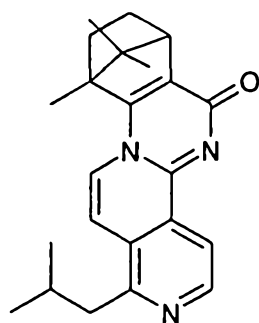
5) 7,8-成環之 2,5,8a-三氮雜菲-6-酮

a) 從 2,6-萘啶-1-基胺及 β -酮羧酸



以類似於 2a)之製法，使用 2,6-萘啶-1-基胺代替 1,6-萘啶-5-基胺。

實施例 L50：



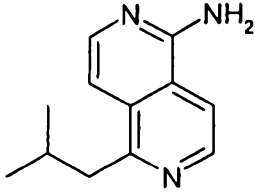
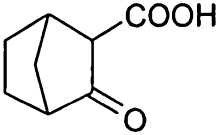
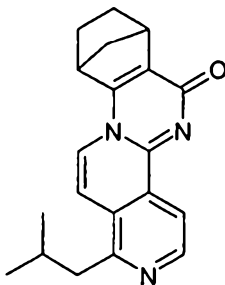
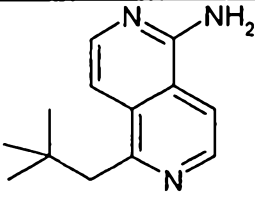
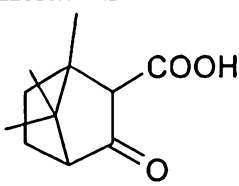
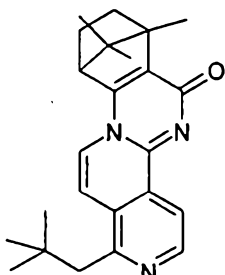
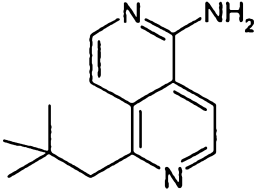
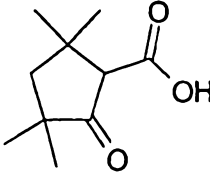
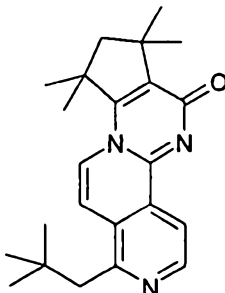
A) 使用 20.1 公克 (100 毫莫耳) 5-異丁基-2,6-萘啶-1-基胺 S1、25.5 公克 (130 毫莫耳) (1R,2S,4R)-4,7,7-三甲基-3-側氧

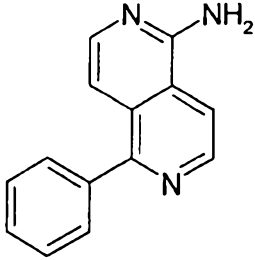
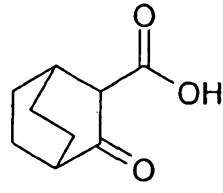
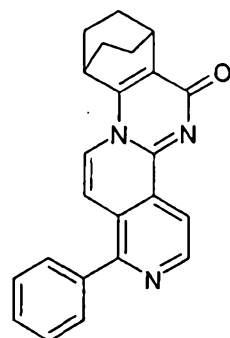
雙環 [2.2.1]庚烷 -2- 羧酸 [18530-30-8]、611 毫克 (5 毫莫耳) 4-二甲基胺基吡啶、33.0 公克 (160 毫莫耳) 二環己基碳二醯亞胺。在矽膠上層析分離 (10 : 1(vv) 之二氯甲烷 / 乙酸乙酯)。產率 : 30.4 公克 (80 毫莫耳), 80%。根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度約 95%。外/內及烯醇形式之混合物。

B) 變型 A :

來自 A) 之 30.4 公克 (80 毫莫耳) 甲醯胺、7.8 公克多磷酸、35.1 毫升磷醯氯。在矽膠上層析分離 (以乙酸乙酯溶析, 接著轉換成 1 : 1(vv) 之乙酸乙酯 / 甲醇)。分級昇華 (壓力約 10^{-5} 毫巴, $T=200^\circ\text{C}$)。產率 : 14.9 公克 (41 毫莫耳), 51%。根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度約 99.5%。

以下的化合物可以類似方式製備。

實施例	胺	β -酮羧酸	配位基	產率
L51	 S1	 (1R,2S,4S)- 59161-64-7		47%
L52	 S2	 (1R,2S,4R)- 63984-45-2		34%
L53	 S2	 60585-42-4		45%

L54	 S3	 59161-63-6		43%
-----	---	---	--	-----

C：金屬錯合物之合成法

1) 全同配位基參-面向銥錯合物

變型 A：參乙醯基丙酮酸銥(III)作為銥起始材料

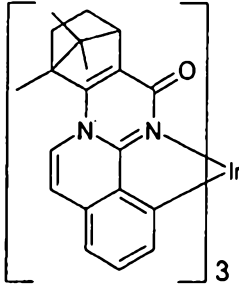
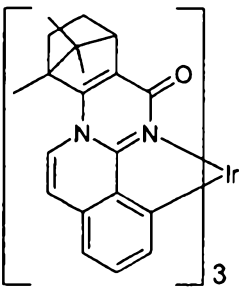
將 10 毫莫耳參乙醯基丙酮酸銥(III)[15635-87-7]、40 毫莫耳配位基 L、隨意的 1-10 公克(典型為 3 公克)惰性高沸騰添加劑作為熔融助劑或溶劑(例如，十六烷、間-聯三苯、聯伸三苯、雙苯醚、3-苯氧基甲苯、1,2-、1,3-、1,4-雙苯氧基苯、氧化三苯膦、環丁砜、18-冠醚-6、三乙二醇、甘油、聚乙二醇、苯酚、1-萘酚、氫醌等等)與玻璃包覆之磁攪拌棒之混合物在真空下(10^{-5} 毫巴)熔融至厚壁的 50 毫升玻璃安瓿中。將安瓿在指示之溫度下經指示的時間加熱，熔融之混合物係藉助於磁攪拌棒攪拌。為了避免配位基在安瓿相對冷的點上昇華，所以整體安瓿必須具有指示之溫度。另一選擇地，合成亦可在具有玻璃插件的攪拌之熱壓器中進行。在冷卻之後(注意：安瓿通常係在壓力下!)，將安瓿打開，將燒結塊與 100 公克玻璃珠(3 毫米直徑)在 100 毫升懸浮介質中攪拌 3 小時(選擇懸浮介

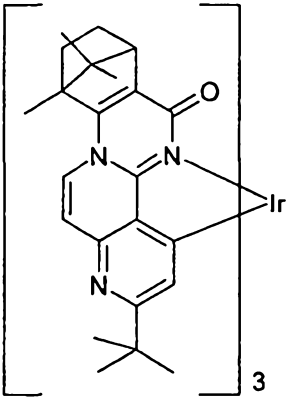
質，使得配位基輕易地溶於其中，但是金屬錯合物在其中具有低溶解度；典型的懸浮介質為甲醇、乙醇、二氯甲烷、丙酮、THF、乙酸乙酯、甲苯等等)且同時以機械方式破碎。從玻璃珠傾析出細微懸浮液，以抽氣濾出固體，以 50 毫升懸浮介質沖洗且在真空中乾燥。將乾燥固體放在連續熱的萃取器中具有 3-5 公分深的氧化鋁床上(氧化鋁，鹼性，活性等級 1)且接著以萃取劑萃取(最初引入約 500 毫升的量，選擇萃取劑，使得錯合物在升溫下輕易地溶於其中且在低溫下具有低溶解度；特別適合的萃取劑為烴，諸如甲苯、二甲苯、均三甲苯、萘、鄰-二氯苯、鹵化脂族烴、丙酮、乙酸乙酯、環己烷)。當萃取完成時，將萃取劑在真空中蒸發至約 100 毫升。在萃取劑中具有極好的溶解度之金屬錯合物係藉由逐滴添加 200 毫升甲醇而引起結晶。以抽氣濾出以此方式獲得的懸浮液之固體，以約 50 毫升甲醇清洗一次且乾燥。在乾燥之後，利用 NMR 及/或 HPLC 測定金屬錯合物的純度。若純度低於 99.5%，則重複熱萃取步驟，第二次萃取省略氧化鋁床。當達到 99.5-99.9%或更好的純度時，將金屬錯合物加熱或昇華。加熱係在高真空中(壓力約 10^{-6} 毫巴)在從約 200-300°C 之溫度範圍內進行。昇華係在高真空中(壓力約 10^{-6} 毫巴)在從約 300-430°C 之溫度範圍內進行，其中昇華較佳地以分級昇華的形式進行。若使用手性配位基，則獲得成為非鏡像異構物混合物的經衍生之面向-金屬錯合物。C3 基團點之鏡像異構物 Λ, Δ 通常在萃取劑中具有比在 C1 基團點之

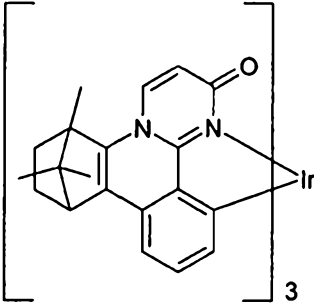
鏡像異構物顯著低的溶解度，因此使其富集於母液中。以此分離 C3 非鏡像異構物與 C1 非鏡像異構物經常為可行的方式。另外，非鏡像異構物亦可經層析術分離。若使用鏡像異構性純形式的 C1 基團點之配位基，則形成 C3 基團點之非鏡像異構物對 Λ, Δ 。非鏡像異構物可以結晶或層析術分離，而因此獲得鏡像異構性純的化合物。

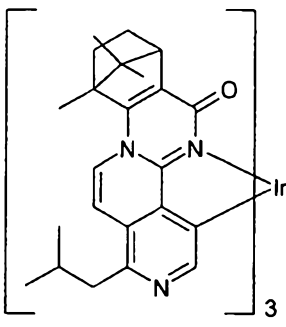
變型 B：參(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)銱(III)作為銱起始材料

以類似於變型 A 之程序，使用 10 毫莫耳參(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)銱[99581-86-9]代替 10 毫莫耳參乙酰基丙酮酸銱(III)[15635-87-7]。使用此起始材料具有優點，因為在安瓿中常常沒有那麼明顯的壓力聚積。

實施例	配位基 L	Ir錯合物	變型 添加劑 反應溫度/反應時間 懸浮介質 萃取劑	產率
$\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	L1	 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ 參見以下的 非鏡像異構物分離	A 1-萘酚 245°C / 30小時 EtOH 甲苯	55%
$\text{Ir}(\text{L1})_3$ B	L1	 $\text{Ir}(\text{L1})_3$	B 1-萘酚 255°C / 30小時 EtOH 甲苯	60%
$\text{Ir}(\text{L2})_3$	L2	$\text{Ir}(\text{L2})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	62%
$\text{Ir}(\text{L3})_3$	L3	$\text{Ir}(\text{L3})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	59%
$\text{Ir}(\text{L4})_3$	L4	$\text{Ir}(\text{L4})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	51%
$\text{Ir}(\text{L5})_3$	L5	$\text{Ir}(\text{L5})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	54%
$\text{Ir}(\text{L6})_3$	L6	$\text{Ir}(\text{L6})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	59%
$\text{Ir}(\text{L7})_3$	L7	$\text{Ir}(\text{L7})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	53%
$\text{Ir}(\text{L8})_3$	L8	$\text{Ir}(\text{L8})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	40%
$\text{Ir}(\text{L9})_3$	L9	$\text{Ir}(\text{L9})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	49%

$\text{Ir}(\text{L10})_3$	L10	$\text{Ir}(\text{L10})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ B	58%
$\text{Ir}(\text{L11})_3$	L11	$\text{Ir}(\text{L11})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	55%
$\text{Ir}(\text{L12})_3$	L12	$\text{Ir}(\text{L12})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	51%
$\text{Ir}(\text{L13})_3$	L13	$\text{Ir}(\text{L13})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	48%
$\text{Ir}(\text{L14})_3$	L14	$\text{Ir}(\text{L14})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	61%
$\text{Ir}(\text{L15})_3$	L15	$\text{Ir}(\text{L15})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	52%
$\text{Ir}(\text{L16})_3$	L16	$\text{Ir}(\text{L16})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	48%
$\text{Ir}(\text{L17})_3$	L17	$\text{Ir}(\text{L17})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	60%
$\text{Ir}(\text{L18})_3$	L18	$\text{Ir}(\text{L18})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	60%
$\text{Ir}(\text{L19})_3$	L19	$\text{Ir}(\text{L19})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	56%
$\text{Ir}(\text{L20})_3$	L20	$\text{Ir}(\text{L20})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	60%
$\text{Ir}(\text{L21})_3$	L21	$\text{Ir}(\text{L21})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	19%
$\text{Ir}(\text{L22})_3$	L22	$\text{Ir}(\text{L22})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	50%
$\text{Ir}(\text{L23})_3$	L23	$\text{Ir}(\text{L23})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	53%
$\text{Ir}(\text{L24})_3$	L24	$\text{Ir}(\text{L24})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L1})_3$ A	52%
$\text{Ir}(\text{L25})_3$	L25	 $\text{Ir}(\text{L25})_3$ 參見以下的 非鏡像異構物分離	A 1-萘酚 280°C / 45小時 EtOH 甲苯	67%
$\text{Ir}(\text{L26})_3$	L26	$\text{Ir}(\text{L26})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	65%
$\text{Ir}(\text{L27})_3$	L27	$\text{Ir}(\text{L27})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	68%
$\text{Ir}(\text{L28})_3$	L28	$\text{Ir}(\text{L28})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	64%
$\text{Ir}(\text{L29})_3$	L29	$\text{Ir}(\text{L29})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	65%
$\text{Ir}(\text{L30})_3$	L30	$\text{Ir}(\text{L30})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	60%

$\text{Ir}(\text{L31})_3$	L31	$\text{Ir}(\text{L31})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	64%
$\text{Ir}(\text{L32})_3$	L32	$\text{Ir}(\text{L32})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	63%
$\text{Ir}(\text{L33})_3$	L33	$\text{Ir}(\text{L33})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	63%
$\text{Ir}(\text{L34})_3$	L34	$\text{Ir}(\text{L34})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	55%
$\text{Ir}(\text{L35})_3$	L35	$\text{Ir}(\text{L35})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	58%
$\text{Ir}(\text{L36})_3$	L36	$\text{Ir}(\text{L36})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	49%
$\text{Ir}(\text{L37})_3$	L37	$\text{Ir}(\text{L37})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	58%
$\text{Ir}(\text{L38})_3$	L38	$\text{Ir}(\text{L38})_3$ 非鏡像異構物混合物 C1 + Δ, Λ C3	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	30%
$\text{Ir}(\text{L39})_3$	L39	$\text{Ir}(\text{L39})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	55%
$\text{Ir}(\text{L40})_3$	L40	$\text{Ir}(\text{L40})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	57%
$\text{Ir}(\text{L41})_3$	L41	$\text{Ir}(\text{L41})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L25})_3$	60%
$\text{Ir}(\text{L42})_3$	L42	 $\text{Ir}(\text{L42})_3$	A 1-萘酚 270°C / 45小時 EtOH 甲苯	60%
$\text{Ir}(\text{L43})_3$	L43	$\text{Ir}(\text{L43})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L42})_3$	59%
$\text{Ir}(\text{L44})_3$	L44	$\text{Ir}(\text{L44})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L42})_3$	52%
$\text{Ir}(\text{L45})_3$	L45	$\text{Ir}(\text{L45})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L42})_3$	50%
$\text{Ir}(\text{L46})_3$	L46	$\text{Ir}(\text{L46})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L42})_3$	50%
$\text{Ir}(\text{L47})_3$	L47	$\text{Ir}(\text{L47})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L42})_3$	53%
$\text{Ir}(\text{L48})_3$	L48	$\text{Ir}(\text{L48})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L42})_3$	52%
$\text{Ir}(\text{L49})_3$	L49	$\text{Ir}(\text{L49})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L42})_3$	49%

$\text{Ir}(\text{L50})_3$	L50	 $\text{Ir}(\text{L50})_3$	A 1-萘酚 275°C / 35小時 EtOH 甲苯	54%
$\text{Ir}(\text{L51})_3$	L51	$\text{Ir}(\text{L51})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L50})_3$	56%
$\text{Ir}(\text{L52})_3$	L52	$\text{Ir}(\text{L52})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L50})_3$	52%
$\text{Ir}(\text{L53})_3$	L53	$\text{Ir}(\text{L53})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L50})_3$	50%
$\text{Ir}(\text{L54})_3$	L54	$\text{Ir}(\text{L54})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L50})_3$	53%

$\text{Ir}(\text{L1})_3$ 之非鏡像異構物的分離：

在矽膠上以乙酸乙酯之層析術：

非鏡像異構物 1：約 0.5 之 R_f

非鏡像異構物 2：約 0 之 R_f

在溶析非鏡像異構物 1 之後，轉換成 DMF，以便溶析非鏡像異構物 2。

$\text{Ir}(\text{L25})_3$ 之非鏡像異構物的分離：

在矽膠上以乙酸乙酯之層析術：

非鏡像異構物 1：約 0.7 之 R_f

非鏡像異構物 2：約 0.2 之 R_f

在溶析非鏡像異構物 1 之後，轉換成 DMF，以便溶析非鏡像異構物 2。

2)異配位基銨錯合物：

變型 A：

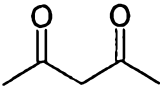
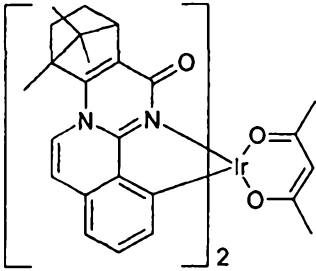
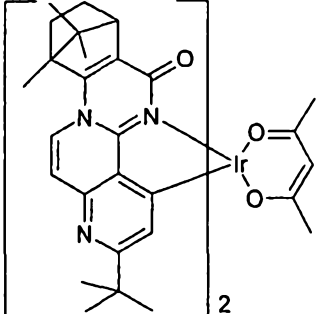
步驟 1：

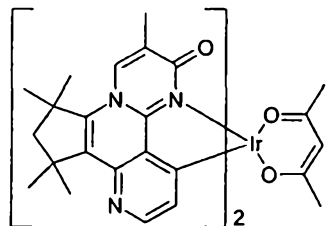
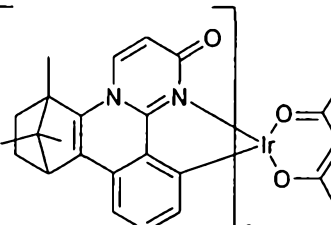
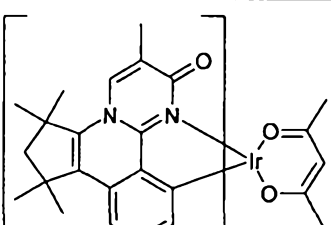
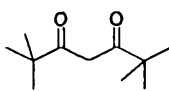
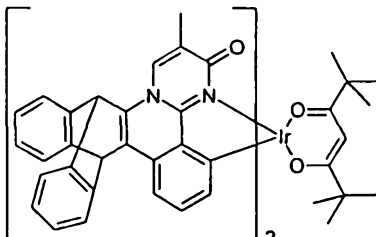
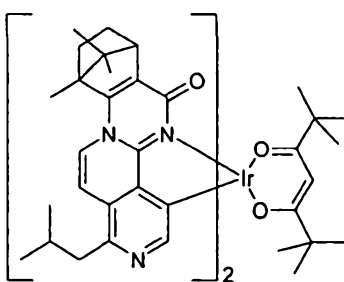
將 10 毫莫耳雙乙醯基丙酮酸根二氯銱(III)酸鈉 [770720-50-8]及 22 毫莫耳配位基 L、隨意的 1-10 公克惰性高沸騰添加劑作為熔融助劑或溶劑(如以 1)所述)與玻璃包覆之磁攪拌棒之混合物在真空下(10^{-5} 毫巴)熔融至厚壁的 50 毫升玻璃安瓿中。將安瓿在指示之溫度下經指示的時間加熱，熔融之混合物係藉助於磁攪拌棒攪拌。在冷卻之後(注意：安瓿通常係在壓力下!)，將安瓿打開，將燒結塊與 100 公克玻璃珠(3 毫米直徑)在 100 毫升指示之懸浮介質中攪拌 3 小時(選擇懸浮介質，使得配位基輕易地溶於其中，但是式 $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 之氯二聚物在其中具有低溶解度；典型的懸浮介質為 MeOH、EtOH、DCM、丙酮、乙酸乙酯、甲苯等等)且同時以機械方式碎解。從玻璃珠傾析出細微懸浮液，以抽氣濾出固體($[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ ，其亦含有約 2 當量 NaCl，在下文稱為粗製氯二聚物)且在真空中乾燥。

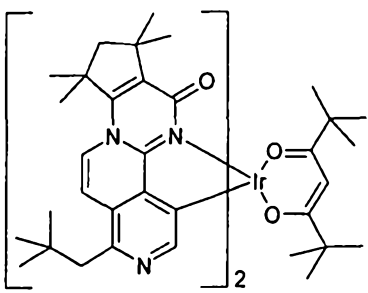
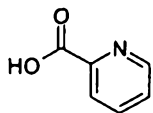
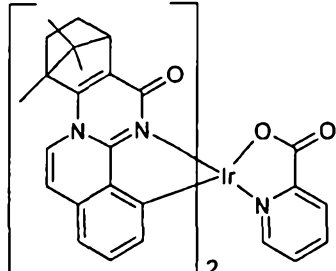
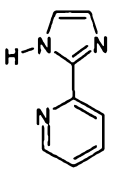
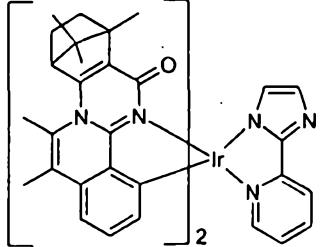
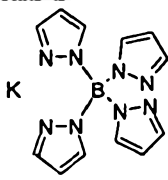
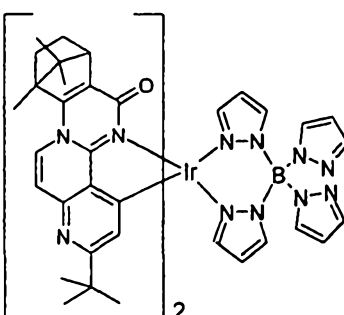
步驟 2：

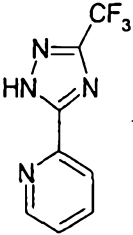
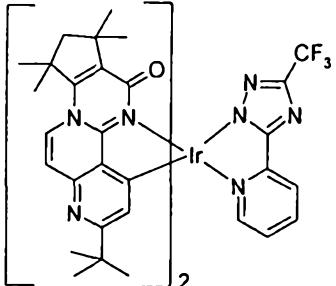
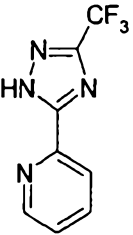
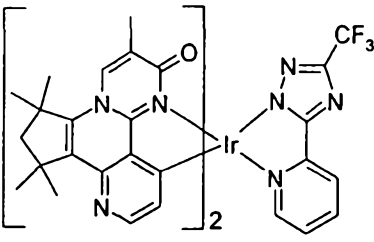
將以此方式獲得的式 $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 之粗製氯二聚物懸浮在 75 毫升 2-乙氧基乙醇與 25 毫升水之混合物中，添加 15 毫莫耳共配位基 CL 或共配位基化合物 CL 及 15 毫莫耳碳酸鈉。在回流下 20 小時之後，逐滴添加另外 75 毫升水，將混合物冷卻，以抽氣濾出固體，以每次 50 毫升水

清洗三次及以每次 50 毫升甲醇清洗三次且在真空中乾燥。將乾燥固體放在連續熱的萃取器中具有 3-5 公分深的氧化鋁床上(氧化鋁，鹼性，活性等級 1)且接著以指示之萃取劑萃取(最初引入約 500 毫升的量，選擇萃取劑，使得錯合物在升溫下輕易地溶於其中且在低溫下具有低溶解度；特別適合的萃取劑為烴，諸如甲苯、二甲苯、均三甲苯、萘、鄰-二氯苯、丙酮、乙酸乙酯、環己烷)。當萃取完成時，將萃取劑在真空中蒸發至約 100 毫升。在萃取劑中具有極好的溶解度之金屬錯合物係藉由逐滴添加 200 毫升甲醇而引起結晶。以抽氣濾出以此方式獲得的懸浮液之固體，以約 50 毫升甲醇清洗一次且乾燥。在乾燥之後，利用 NMR 及/或 HPLC 測定金屬錯合物的純度。若純度低於 99.5%，則重複熱萃取步驟；當達到 99.5-99.9%或更好的純度時，將金屬錯合物加熱或昇華。除了以熱萃取方法純化以外，亦可在矽膠或氧化鋁上以層析術進行純化。加熱係在高真空中(壓力約 10^{-6} 毫巴)在從約 200-300°C 之溫度範圍內進行。昇華係在高真空中(壓力約 10^{-6} 毫巴)在從約 300-400°C 之溫度範圍內進行，其中昇華較佳地以分級昇華的形式進行。

實施例	配位基 L	共配位基 CL	Ir錯合物 步驟1： 添加劑 反應溫度/反應時間/ 懸浮介質 步驟2： 萃取劑	產率
Ir(L1) ₂ (CL1)	L1	 123-54-6 CL1	 270°C / 20小時/ EtOH 乙酸乙酯	51%
Ir(L25) ₂ (CL1)	L25	CL1	 十六烷 280°C / 20小時/ EtOH 乙酸乙酯	57%

$\text{Ir}(\text{L39})_2(\text{CL1})$	L39	CL1	 280°C / 20小時 / EtOH 乙酸乙酯	57%
$\text{Ir}(\text{L42})_2(\text{CL1})$	L42	CL1	 260°C / 26小時 / EtOH 乙酸乙酯	50%
$\text{Ir}(\text{L46})_2(\text{CL1})$	L46	CL1	 280°C / 24小時 / EtOH 乙酸乙酯	52%
$\text{Ir}(\text{L48})_2(\text{CL2})$	L48	 1118-71-4 CL2	 280°C / 20小時 / EtOH 環己烷	45%
$\text{Ir}(\text{L50})_2(\text{CL2})$	L50	CL2	 280°C / 25小時 / EtOH 環己烷	54%

$\text{Ir}(\text{L53})_2(\text{CL2})$	L53	CL2	 280°C / 20小時/ EtOH 環己烷	60%
$\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{CL3})$	L1	 98-98-6 CL3	 280°C / 20小時/ EtOH 環己烷	53%
$\text{Ir}(\text{L11})_2(\text{CL4})$	L11	 18653-75-3 CL4	 270°C / 20小時/ EtOH 甲苯	44%
$\text{Ir}(\text{L25})_2(\text{CL5})$	L25	 14782-58-2 CL5	 十六烷 280°C / 20小時/ EtOH 乙酸乙酯	56%

$\text{Ir}(\text{L29})_2(\text{CL6})$	L29	 219508-27-7 CL6	 十六烷 280°C / 20小時/ EtOH 甲苯	57%
$\text{Ir}(\text{L39})_2(\text{CL6})$	L39	 219508-27-7 CL6	 280°C / 20小時/ EtOH 甲苯	57%

變型 B：

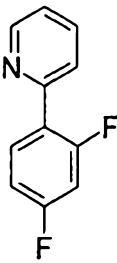
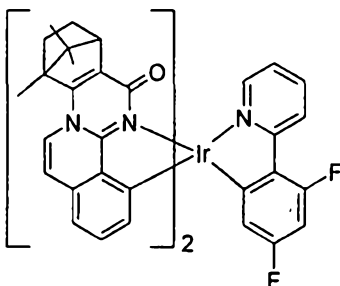
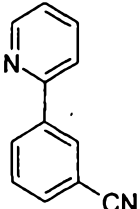
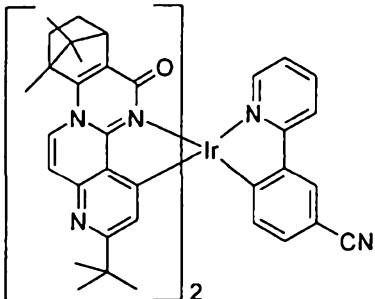
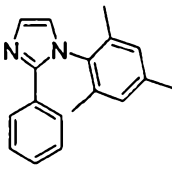
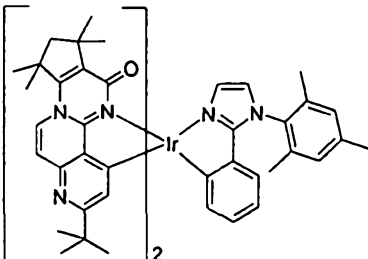
步驟 1：

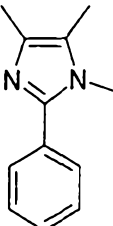
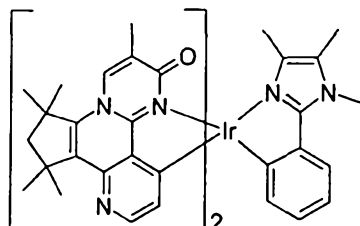
參見變型 A，步驟 1。

步驟 2：

將式 $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 之粗製氯二聚物懸浮在 200 毫升 THF 中，將 10 毫莫耳共配位基 CL、10 毫莫耳三氟乙酸銀(I)及 20 毫莫耳碳酸鉀添加至懸浮液中且將混合物在回流下加熱 24 小時。在冷卻之後，在真空中移除 THF。將殘餘物溶解在乙醇與濃縮氨溶液的 200 毫升混合物(1：1，vv)中。將懸浮液在室溫下攪拌 1 小時，以抽氣濾出固體，以每次乙醇與濃縮氨溶液的 50 毫升混合物(1：1，vv)清洗兩次及以每次 50 毫升乙醇清洗兩次且接著在真空中乾

燥。進行如變型 A 中的熱萃取或層析術及昇華。

實施例	配位基 L	共配位基 CL	Ir錯合物 步驟1： 添加劑 反應溫度/反應時間/ 懸浮介質 步驟2： 萃取劑	產率
Ir(L1) ₂ (CL7)	L1	 391604-55-0 CL7	 280°C / 24小時/ EtOH 甲苯	50%
Ir(L25) ₂ (CL8)	L25	 4350-51-0 CL8	 十六烷 280°C / 24小時/ EtOH 甲苯	51%
Ir(L29) ₂ (CL9)	L29	 1093072-00-4 CL9	 十六烷 280°C / 24小時/ EtOH 環己烷	49%

$\text{Ir}(\text{L39})_2(\text{CL10})$	L39	 152536-39-5 CL10	 280°C / 24小時/ EtOH 甲苯	52%
--	-----	--	--	-----

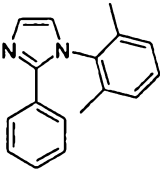
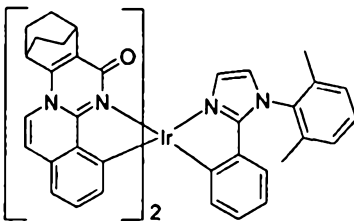
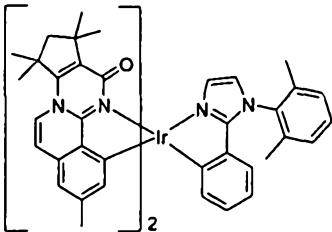
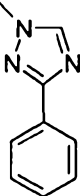
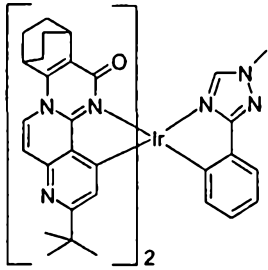
變型 C：

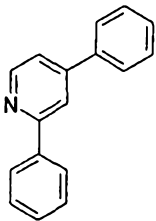
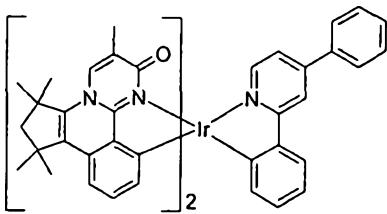
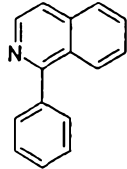
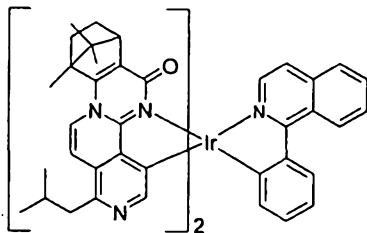
步驟 1：

參見變型 A，步驟 1。

步驟 2：

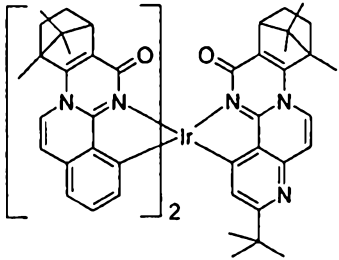
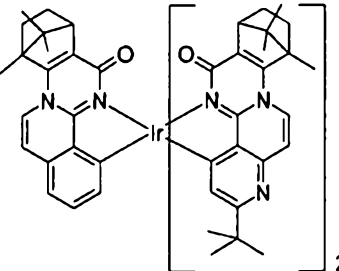
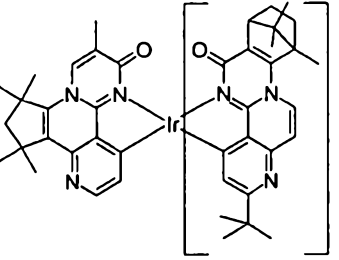
將式 $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 之粗製氯二聚物懸浮在 500 毫升二氯甲烷及 100 毫升乙醇中，將 10 毫莫耳三氟甲烷磺酸銀(I)添加至懸浮液中且將混合物在室溫下攪拌 24 小時。經由短的矽藻土床以抽氣濾出沉澱之固體 (AgCl) 且將濾液在真空中蒸發至乾燥。將以此方式獲得的固體溶解在 100 毫升乙二醇中，添加 10 毫莫耳共配位基 CL 及 10 毫莫耳 2,6-二甲基吡啶且接著將混合物在 130°C 下攪拌 30 小時。在冷卻之後，以抽氣濾出固體，以每次 50 毫升乙醇清洗兩次且在真空中乾燥。進行如變型 A 中的熱萃取或層析術及昇華。

實施例	配位基 L	共配位基 CL	Ir錯合物 步驟1: 添加劑 反應溫度/反應時間/ 懸浮介質 步驟2: 萃取劑	產率
Ir(L6) ₂ (CL11)	L6	 914306-48-2 CL11	 280°C / 24小時/ EtOH 甲苯 在矽膠上以層析術純化 溶析劑：9：1(vv)之 甲苯：EA	47%
Ir(L22) ₂ (CL11)	L22	CL11	 270°C / 24小時/ EtOH 甲苯	53%
Ir(L30) ₂ (CL12)	L30	 39696-58-7 CL12	 十六烷 280°C / 24小時/ EtOH 甲苯	54%

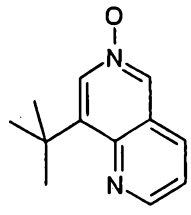
$\text{Ir}(\text{L46})_2(\text{CL13})$	L46	 26274-35-1 CL13	 270°C / 24小時/ EtOH 甲苯 在矽膠上以層析術純化 溶析劑DCM	45%
$\text{Ir}(\text{L50})_2(\text{CL14})$	L50	 3297-72-1 CL14	 十六烷 280°C / 24小時/ EtOH 甲苯	44%

變型 E：

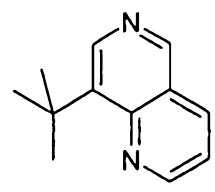
將 10 毫莫耳 Ir 錯合物 $\text{Ir}(\text{L})_2(\text{CL1 或 CL2})$ 、11 毫莫耳配位基 L' 、隨意的 1-10 公克惰性高沸騰添加劑作為熔融助劑或溶劑(如以 1)所述)與玻璃包覆之磁攪拌棒之混合物在真空下熔融至 50 毫升玻璃安瓿中(10^{-5} 毫巴)。將安瓿在指示之溫度下經指示之時間加熱，熔融之混合物係藉助於磁攪拌棒攪拌。如以 1)同配位基參-面向銥錯合物所述進行整理、純化及昇華。

實施例	Ir錯合物 Ir(L) ₂ (CL)	配位 基 L'	Ir錯合物 添加劑 反應溫度/反應時間/ 懸浮介質 萃取劑	產率
Ir(L1) ₂ (L25)	Ir(L1) ₂ (CL1)	L25	 十六烷 280°C / 45小時/ EtOH 甲苯	49%
Ir(L25) ₂ (L1)	Ir(L25) ₂ (CL1)	L1	 如 Ir(L1) ₂ (L25)	45%
Ir(L25) ₂ (L39)	Ir(L25) ₂ (CL1)	L39	 如 Ir(L1) ₂ (L25)	53%

實施例 S11：8-第三丁基-1,6-萘啶 6-N-氧化物



a) 8-第三丁基-1,6-萘啶

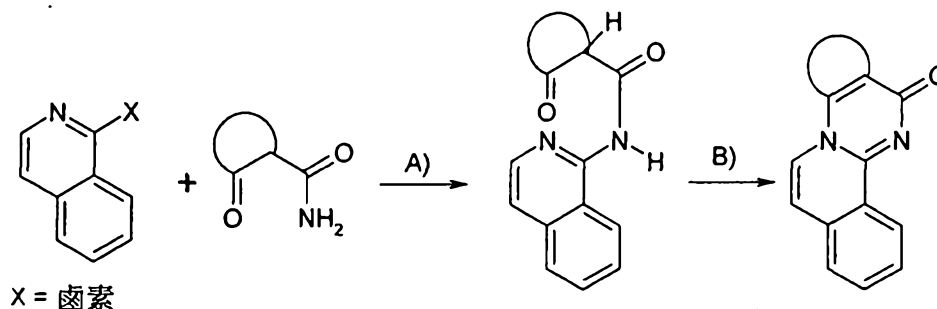


以類似於 A. Joshi-Pangu 等人之 J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 22, 8478 的程序。將 100 毫升在 THF 中的 2M 氯化第三丁基鎂溶液逐滴添加至 300 毫升 THF 中的 20.9 公克(100 毫莫耳)8-溴-1,6-萘啶[17965-74-1]、1.5 公克(10 毫莫耳)氯化鎳(II) $\times$ 1.5 H₂O 及 3.2 公克(10 毫莫耳)四氟硼酸 1,3-二環己基-1H-咪唑鎘鹽[286014-37-7]之冷卻至 -10 °C 的溶液中，且接著將混合物再攪拌 8 小時。在溫熱至 0 °C 之後，逐滴添加 20 毫升水，接著添加 300 毫升氯化銨飽和溶液及 500 毫升乙酸乙酯。在劇烈搖動之後，將有機相分離，以 500 毫升水清洗一次及以 300 毫升氯化鈉飽和溶液清洗一次且接著在硫酸鎂上乾燥。在移除溶劑之後，將殘餘物在矽膠上以乙酸乙酯：庚烷：三乙胺(1：2：0.05)層析分離。產率：3.4 公克(18 毫莫耳)，18%。根據 ¹H-NMR 之純度約 98%。

a) 8-第三丁基-1,6-萘啶 6-N-氧化物，S11

將 5.1 公克(30 毫莫耳)間-氯過苯甲酸分批添加至 50 毫升氯仿中的 3.4 公克(18 毫莫耳)8-第三丁基-1,6-萘啶之溶液中且接著將混合物在室溫下攪拌 4 天。在添加 200 毫升氯仿之後，將反應溶液以每次 100 毫升 10%之碳酸鉀溶液清洗三次且在硫酸鎂上乾燥。將移除溶劑之後獲得的固體以未進一步純化而進一步反應。產率：3.6 公克(18 毫莫耳)定量，根據 ¹H-NMR 之純度：95%。

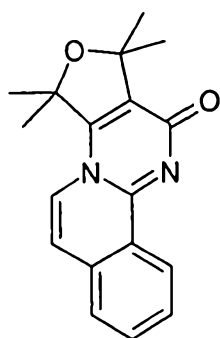
1b)從 1-鹵異喹啉及 β -酮羧酸醯胺



A)將 500 毫升溶劑(二噁烷、DMF、DMAC 等等)中的 100 毫莫耳 1-鹵異喹啉(鹵素 = 氯、溴、碘)、120 毫莫耳 β -酮羧酸醯胺、300 毫莫耳鹼(碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銨、磷酸鉀等等)、5 毫莫耳雙牙膦(BINAP、xantphos)或 10 毫莫耳單牙膦(S-Phos、X-Phos、BrettPhos)、5 毫莫耳乙酸鈣(II)與 100 公克玻璃珠(6 毫米直徑)之混合物在 80-150°C 下劇烈攪拌 16 小時。在冷卻之後，在真空中移除溶劑，將殘餘物溶解在 1000 毫升乙酸乙酯中，以每次 300 毫升水清洗三次，以 300 毫升氯化鈉飽和溶液清洗一次且接著在硫酸鎂上乾燥。

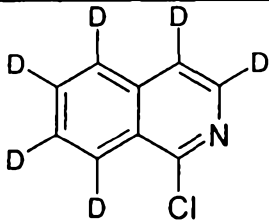
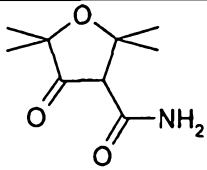
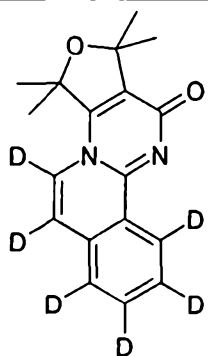
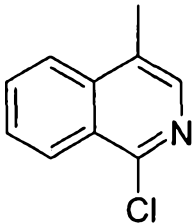
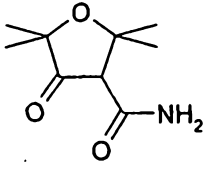
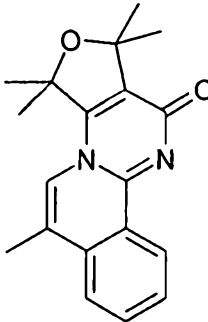
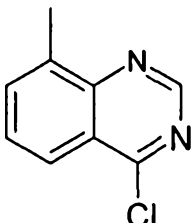
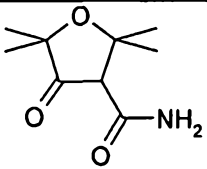
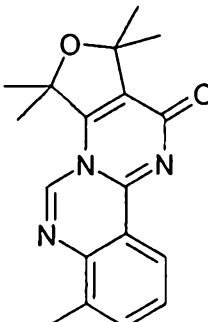
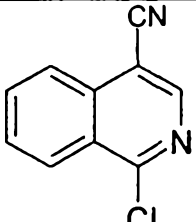
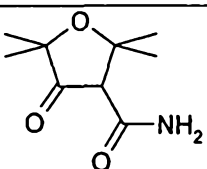
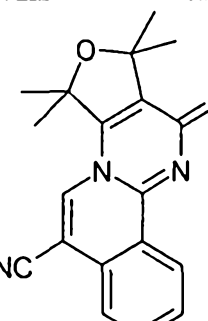
B)將在真空中移除溶劑之後獲得的殘餘物如 1a)之步驟 B)變型 1 所述方式環化。

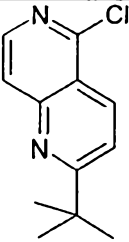
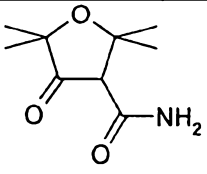
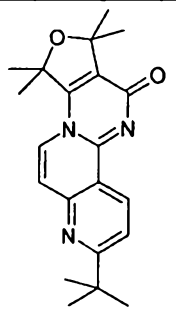
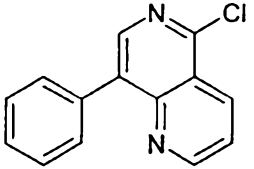
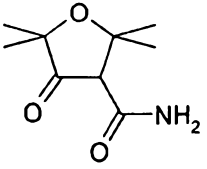
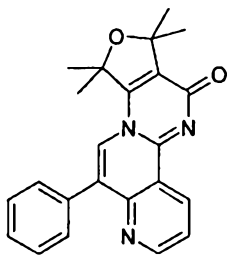
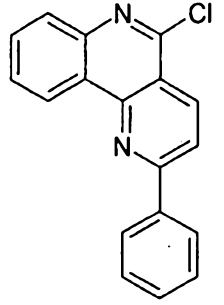
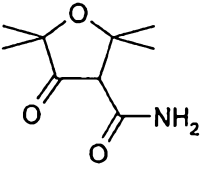
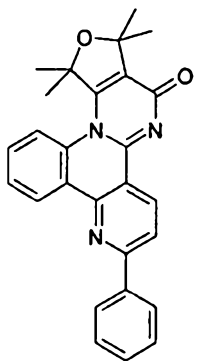
實施例 L55：



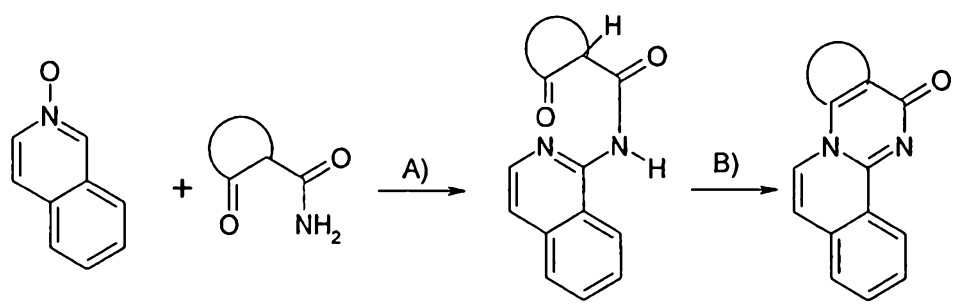
A+B)使用 16.4 公克(100 毫莫耳)1-氯異喹啉[19493-44-8]、22.2 公克(120 毫莫耳)2,2,5,5-四甲基-4-側氧四氫呋喃-3-甲醯胺[99063-20-4]、41.5 公克(300 毫莫耳)碳酸鉀、2.9 公克(5 毫莫耳)xantphos(4,5-雙二苯基磷-9,9-二甲基氧雜蒽)、1.1 公克(5 毫莫耳)乙酸鈹(II)、500 毫升二噁烷， $T = 110^{\circ}\text{C}$ 。以管柱層析術(矽膠，DCM : EA 5 : 1，vv)及自乙酸乙酯/正庚烷再結晶三次進行純化。分級昇華(壓力約 10^{-5} 毫巴， $T = 190^{\circ}\text{C}$)。產率：4.5 公克(15 毫莫耳)，15%。根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度約 99.5%。

以下的化合物可以類似方式製備。

實施例	5-鹵-1,6-萘啶	醯胺	配位基	產率
L56	 1003195-34-3			15%
L57	 24188-78-1			17%
L58	 58421-80-0			11%
L59	 53491-80-8			13%

L60				12%
L61	 1086385-19-4			10%
L62	 1339335-80-6			9%

1c)從異喹啉 N-氧化物及 β -酮羧酸醯胺

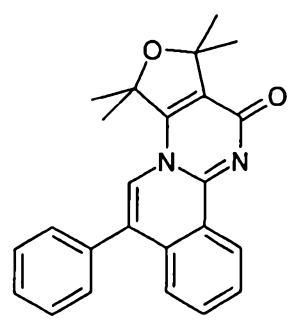


A)以類似於 M. Couturier 等人之 Org. Lett. 2006, 9, 1929 的程序。將 100 毫莫耳草醯氯在室溫下逐滴添加至 100 毫升 1,2-二氯乙烷中的 100 毫莫耳醯胺之懸浮液中且接著將混合物在 50℃ 下攪拌 3 小時。在冷卻至室溫之後，添加溶解在 100 毫升 1,2-二氯乙烷中的 50 毫莫耳異喹啉 N-氧化物且將混合物在室溫下再攪拌 24 小時。

B)將在真空中移除溶劑之後獲得的殘餘物如 1a)之步

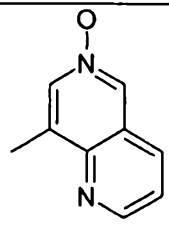
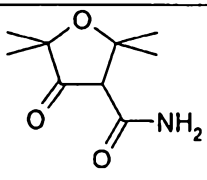
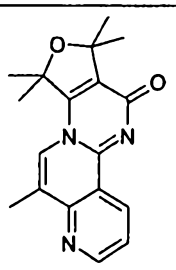
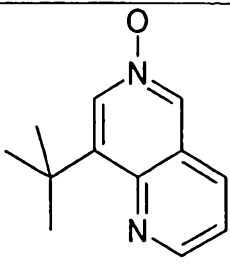
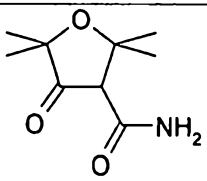
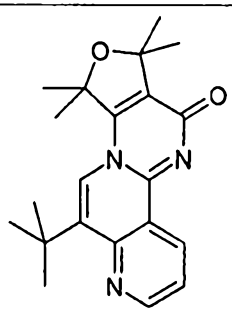
驟 B)變型 1 所述方式環化。

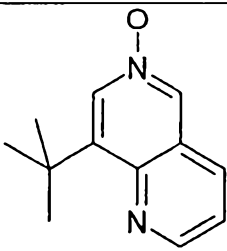
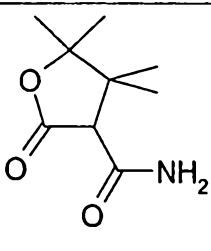
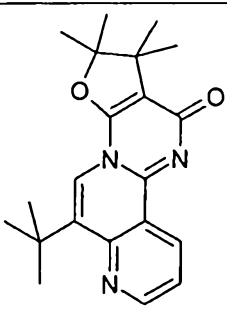
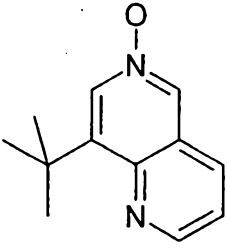
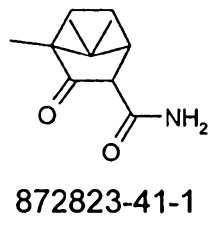
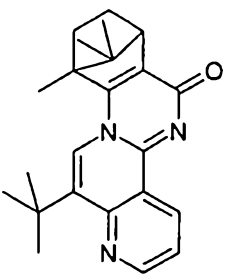
實施例 L63：



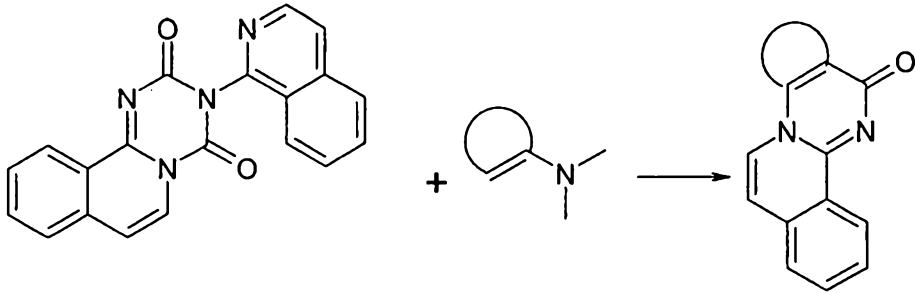
A+B)使用 18.5 公克(100 毫莫耳)四氫-2,2,5,5-四甲基-4-側氧基-3-呋喃甲醯胺[99063-20-4]、8.6 毫升(100 毫莫耳)草醯氯[79-37-8]及 11.1 公克(50 毫莫耳)4-苯基異喹啉 N-氧化物[65811-00-9]。以管柱層析術(矽膠，5：1(vv)之 DCM：EA)及自乙酸乙酯/正庚烷再結晶三次進行純化。分級昇華(壓力約 10^{-5} 毫巴， $T = 190^{\circ}\text{C}$)。產率：3.8 公克(10 毫莫耳)，20%。根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度約 99.5%。

以下的化合物可以類似方式製備。

實施例	1,6-萘啶 6 N-氧化物	醯胺	配位基	產率
L64				13%
L65	 S11			14%

L66		 69604-10-0		10%
L67		 872823-41-1		16%

1d)從 2-異喹啉-1-基-2,4,10a-三氮雜菲-1,3-二酮及烯胺

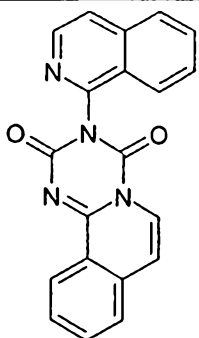
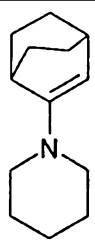
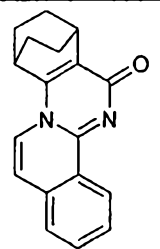


A)將 100 毫莫耳 2-異喹啉-1-基-2,4,10a-三氮雜菲-1,3-二酮(二聚物異氰酸酯，依照 K. J. Duffy 等人之 WO2007150011，以類似於 4737-19-3 之合成法)與 500 毫莫耳烯胺之混合物在水分離器上以 160℃ 攪拌 16 小時。接著將溫度緩慢增加至約 280℃，直到形成二級胺為止且蒸餾出過量烯胺。在冷卻之後，將殘餘物經層析分離。

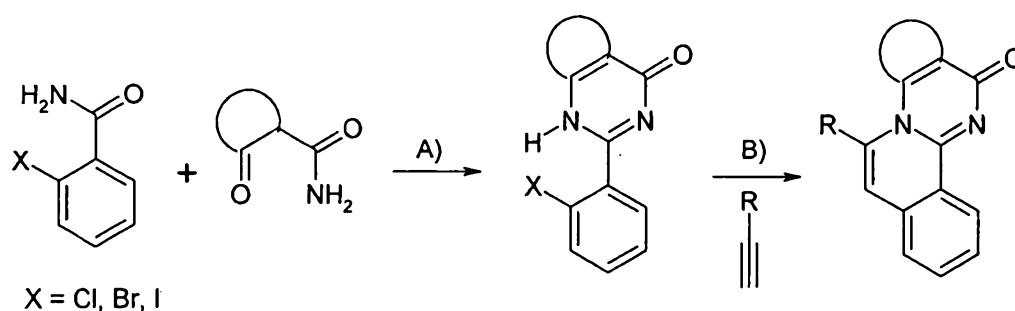
實施例 L55：

以下的化合物可以類似方式製備。

- 98 -

L6		 41455-20-3		47%
----	---	---	--	-----

1e) 從 2-鹵苯甲酸醯胺、 β -酮羧酸醯胺及炔

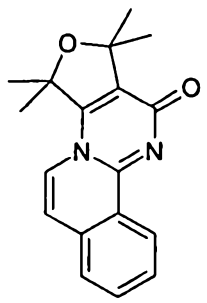


A) 將 120 毫莫耳 2-鹵苯甲酸醯胺與 100 毫莫耳 β -酮羧酸醯胺之密切混合物在水分離器上熔融且接著在 240℃ 下攪拌，直到不再分離出水為止(約 2 小時)。在冷卻之後，將熔融塊以 200 毫升熱甲醇/水(1:1, vv)攪拌清洗。在過濾及乾燥之後獲得的固體在 B) 中進一步反應。

B) 將 6 毫莫耳三苯膦、3 毫莫耳乙酸鈣(II)、3 毫莫耳碘化銅(I)及 150 毫莫耳炔連續添加至 200 毫升 DMF 及 100 毫升三乙胺中來自 A) 的 100 毫莫耳 2-苯基-1H-嘓啶-4-酮之溶液中，且將混合物在 70℃ 下攪拌 5 小時。在冷卻之後，以抽氣濾出沉澱之三乙基銨鹽酸鹽，以少量 DMF 沖洗且在真空中從濾液分離出揮發性組份。將殘餘物溶解在 200 毫升硝苯中，添加 10 毫升水，將混合物緩慢加熱至 200℃ 且接著在水分離器上以 200℃ 攪拌 6 小時。接著在 200℃ 下藉由施加略下降的壓力而完全蒸餾出硝苯。在冷卻之後，將玻璃狀殘餘物溶解在 150 毫升熱甲醇中，在此期間開始結

晶出產物。在冷卻之後，以抽氣濾出固體，以少量甲醇沖洗及再結晶。

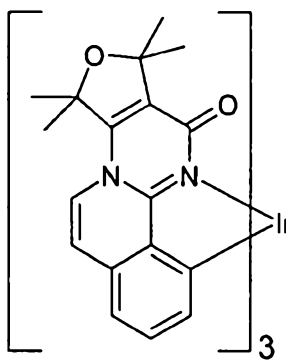
實施例 L55：

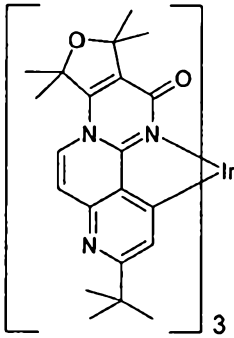


A+B)使用 24.0 公克(120 毫莫耳)2-溴苯甲醯胺[4001-73-4]、18.5 公克(100 毫莫耳)四氫-2,2,5,5-四甲基-4-側氧-3-呋喃甲醯胺[99063-20-4]、1.6 公克(6 毫莫耳)三苯膦、673 毫克(3 毫莫耳)乙酸鈹(II)、571 毫克(3 毫莫耳)碘化銅(I)及 14.7 公克(150 毫莫耳)三甲基矽基乙炔[1066-54-2]。自甲醇再結晶三次。分級昇華(壓力約 10^{-5} 毫巴， $T = 190^{\circ}\text{C}$)。產率：8.5 公克(29 毫莫耳)，29%。根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度約 99.5%。

C：金屬錯合物之合成法

1)全同配位基參-面式銥錯合物：

實施例	配位基 L	Ir錯合物	變型 添加 反應溫度/反應時間 懸浮介質萃取劑	產率
Ir(L55) ₃	L55		A 氫醌 250°C / 30小時 EtOH DCM	46%

$\text{Ir}(\text{L56})_3$	L56	$\text{Ir}(\text{L56})_3$	A 氫醌 260°C / 30小時 EtOH DCM	38%
$\text{Ir}(\text{L57})_3$	L57	$\text{Ir}(\text{L57})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L55})_3$	43%
$\text{Ir}(\text{L58})_3$	L58	$\text{Ir}(\text{L58})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L56})_3$	37%
$\text{Ir}(\text{L59})_3$	L59	$\text{Ir}(\text{L59})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L55})_3$	35%
$\text{Ir}(\text{L60})_3$	L60	 $\text{Ir}(\text{L60})_3$	A 氫醌 260°C / 30小時 EtOH DCM	56%
$\text{Ir}(\text{L61})_3$	L61	$\text{Ir}(\text{L61})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L60})_3$	32%
$\text{Ir}(\text{L62})_3$	L62	$\text{Ir}(\text{L62})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L60})_3$	17%
$\text{Ir}(\text{L63})_3$	L63	$\text{Ir}(\text{L63})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L55})_3$	44%
$\text{Ir}(\text{L64})_3$	L64	$\text{Ir}(\text{L64})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L60})_3$	48%
$\text{Ir}(\text{L65})_3$	L65	$\text{Ir}(\text{L65})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L60})_3$	45%
$\text{Ir}(\text{L66})_3$	L66	$\text{Ir}(\text{L66})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L60})_3$	30%
$\text{Ir}(\text{L67})_3$	L67	$\text{Ir}(\text{L67})_3$	如 $\text{Ir}(\text{L60})_3$	49%

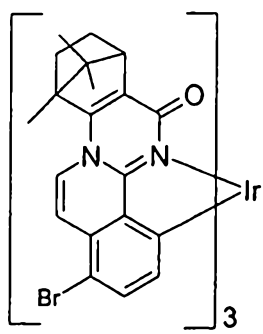
D：金屬錯合物之衍化作用

1) 銱錯合物之鹵化作用：

將 A x 11 毫莫耳 N-鹵琥珀醯亞胺(鹵素：Cl、Br、I) 在 30°C 下以避光及空氣添加至 1000 毫升二氯甲烷中的 10 毫莫耳錯合物(在銱之對-位置上攜有 A x C-H 基團，其中 A = 1、2 或 3)之溶液或懸浮液中，且將混合物攪拌 20 小時。在 DCM 中具有低溶解度的錯合物亦可在其他的溶劑中(TCE、THF，DMF 等等)及在升溫下反應。接著在真空

中大量移除溶劑。將殘餘物以 100 毫升 MeOH 沸騰清洗，以抽氣濾出固體，以每次 50 毫升甲醇清洗三次且接著在真空中乾燥。

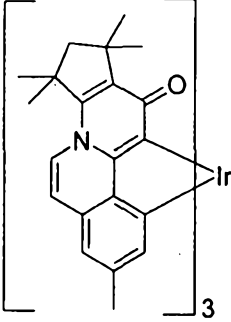
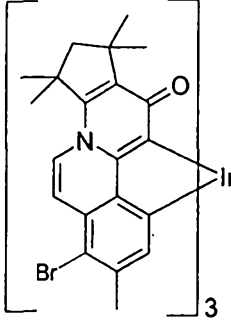
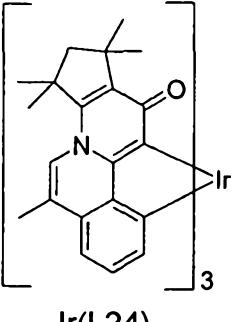
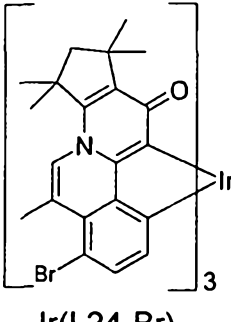
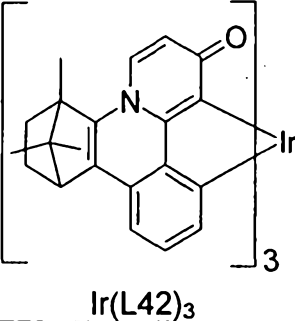
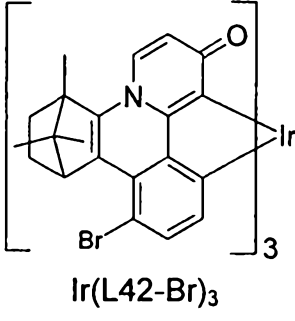
Ir(L1-Br)₃ 之合成法：



將 5.9 公克(33 毫莫耳)N-溴琥珀醯亞胺以一份添加至 1000 毫升 DCM 中的 11.0 公克(10 毫莫耳)Ir(L1)₃ 之懸浮液(在 30℃ 下攪拌)中，且接著將混合物再攪拌 20 小時。在真空中移除約 200 毫升 DCM 之後，將 100 毫升甲醇添加至檸檬黃的懸浮液中，以抽氣濾出固體，以約 50 毫升甲醇清洗三次且接著在真空中乾燥。產率：12.7 公克(9.5 毫莫耳)，95%；根據 ¹H-NMR 之純度約 99.5%。

以下的化合物可以類似方式製備：

實施例	錯合物	溴化錯合物	產率
Ir(L5-Br) ₃	 Ir(L5) ₃	 Ir(L5-Br) ₃	97%

$\text{Ir}(\text{L22-Br})_3$	 $\text{Ir}(\text{L22})_3$	 $\text{Ir}(\text{L22-Br})_3$	90%
$\text{Ir}(\text{L24-Br})_3$	 $\text{Ir}(\text{L24})_3$	 $\text{Ir}(\text{L24-Br})_3$	94%
$\text{Ir}(\text{L42-Br})_3$	 $\text{Ir}(\text{L42})_3$	 $\text{Ir}(\text{L42-Br})_3$	87%

2) 銥錯合物之鈴木(Suzuki)偶合：

變型 A：兩相反應混合物：

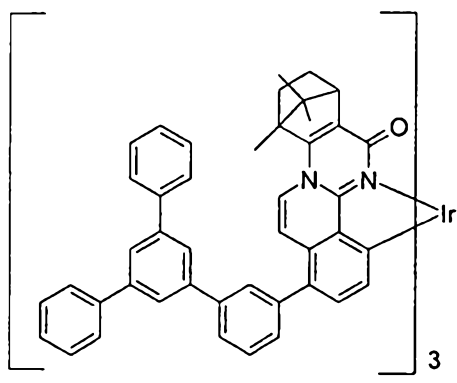
將 0.6 毫莫耳三-鄰-甲苯膦及接著將 0.1 毫莫耳乙酸銦(II)添加至 300 毫升甲苯、100 毫升二噁烷與 300 毫升水之混合物中的 10 毫莫耳溴化銦錯合物、40-80 毫莫耳硼酸或硼酸酯與 80 毫莫耳磷酸三鉀之懸浮液中，且將混合物在回流下加熱 16 小時。在冷卻之後，添加 500 毫升水及 200 毫升甲苯，將水相分離，將有機相以 200 毫升水清洗三次，以 200 毫升氯化鈉飽和溶液清洗一次且經硫酸鎂乾燥。將混合物經由矽藻土床過濾且以甲苯沖洗，在真空中差不多完全

移除甲苯，添加 300 毫升乙醇，以抽氣濾出沉澱之粗製產物，以每次 100 毫升 EtOH 清洗三次且在真空中乾燥。將粗製產物以甲苯通過矽膠管柱兩次。最後將金屬錯合物加熱或昇華。加熱係在高真空中(壓力約 10^{-6} 毫巴)在從約 200-300°C 之溫度範圍內進行。昇華係在高真空下(壓力為約 10^{-6} 毫巴)在從約 300-400°C 之溫度範圍內進行，其中昇華較佳地以分級昇華的形式進行。

變型 B：單相反應混合物：

將 0.6 毫莫耳三-鄰-甲苯膦及接著將 0.1 毫莫耳乙酸鈮(II)添加至 100-500 毫升非質子性溶劑(THF、二噁烷、二甲苯、均三甲苯、二甲基乙醯胺、NMP、DMSO 等等)及隨意的 5-10 毫莫耳水中的 10 毫莫耳溴化錯合物、40-80 毫莫耳硼酸或硼酸酯與 60-100 毫莫耳鹼(氟化鉀、磷酸三鉀、磷酸三鉀單水合物、磷酸三鉀三水合物、碳酸鉀、碳酸銫等等)之懸浮液及 100 公克玻璃珠(3 毫米直徑)中，且將混合物在回流下加熱 1-24 小時。另一選擇地，可使用其他的膦，諸如三-第三丁膦、二-第三丁膦、S-Phos、xantphos 等等，在該等膦的例子中，其中較佳的膦：鈮之比為 2：1 至 1.2：1。在真空中移除溶劑，將產物溶解在適合的溶劑(甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯等等)中且如 A 所述進行純化。

Ir(L100)₃ 之合成法：



變型 A：

使用 14.3 公克(10 毫莫耳)Ir(L1-Br)₃ 及 14.0 公克(40 毫莫耳)四聯苯基硼酸 [1233200-59-3]。產率：10.6 公克(5.5 毫莫耳)，55%；根據 HPLC 之純度：約 99.9%。

以下的化合物可以類似方式製備：

實施例	產物 變型	產率
Ir(L101) ₃	 Ir(L1-Br) ₃ + [952583-08-3] > Ir(101) ₃ A, 如 Ir(L100) ₃	51%
Ir(L102) ₃	 Ir(L5-Br) ₃ + [1251825-65-6] > Ir(102) ₃ A, 如 Ir(L100) ₃	55%

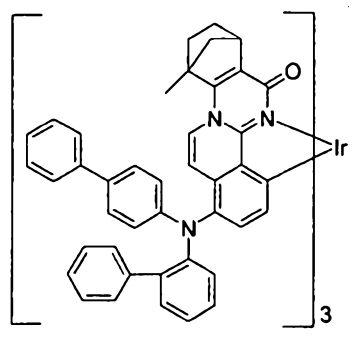
Ir(L103) ₃	$\text{Ir}(\text{L22-Br})_3 + [\text{1071924-15-6}] > \text{Ir}(\text{103})_3$ A, 如 $\text{Ir}(\text{L100})_3$	43%
Ir(L104) ₃	$\text{Ir}(\text{L42-Br})_3 + [\text{84110-40-7}] > \text{Ir}(\text{L104})_3$ B, 磷酸三鉀, 甲苯, 5毫莫耳水, S-Phos	59%

3) 銥錯合物之布希沃德 (Buchwald) 偶合：

將 0.4 毫莫耳三-第三丁膦及接著將 0.3 毫莫耳乙酸銦 (II) 添加至 10 毫莫耳溴化銥錯合物、40 毫莫耳二芳基胺或 呋啉、45 毫莫耳第三丁醇鈉 (在胺的例子中) 或 80 毫莫耳無水磷酸三鉀 (在呋啉的例子中)、100 公克玻璃珠 (3 毫米直徑) 與 300-500 毫升鄰-二甲苯或均三甲苯之混合物中，且將混合物在回流下以劇烈攪拌加熱 16 小時。在冷卻之後，將水相分離，以 200 毫升水清洗兩次，以 200 毫升氯化鈉飽和溶液清洗一次且經硫酸鎂乾燥。將混合物經由矽藻土床過濾，將床以鄰-二甲苯或均三甲苯沖洗，在真空中差不多完全移除溶劑，添加 300 毫升乙醇，以抽氣濾出沉澱之粗製產物，以每次 100 毫升 EtOH 清洗三次且在真空中乾燥。將粗製產物以甲苯通過矽膠管柱兩次。最後將

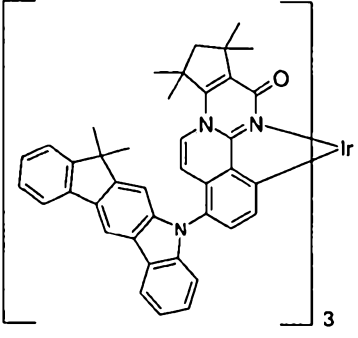
金屬錯合物加熱或昇華。加熱係在高真空中(壓力約 10^{-6} 毫巴)在從約 200-300℃ 之溫度範圍內進行。昇華係在高真空中(壓力約 10^{-6} 毫巴)在從約 300-400℃ 之溫度範圍內進行，昇華較佳地以分級昇華的形式進行。

$\text{Ir}(\text{L200})_3$ 之合成法：



使用 14.3 公克(10 毫莫耳) $\text{Ir}(\text{L1-Br})_3$ 及 12.9 公克(40 毫莫耳)對-聯苯基-鄰-聯苯胺[1372775-52-4]、均三甲苯。產率：11.9 公克(6.0 毫莫耳)，60%；根據 HPLC 之純度：約 99.8%。

以下的化合物可以類似方式製備：

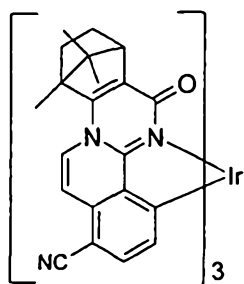
實施例	產物	產率
$\text{Ir}(\text{L201})_3$	 $\text{Ir}(\text{L5-Br})_3 + [1257220-47-5] \rightarrow \text{Ir}(\text{L201})_3$	49%

4) 銥錯合物之氰化作用：

將 10 毫莫耳溴化錯合物、每一溴官能度計為 13 毫莫

耳氰化銅(I)與 300 毫升 NMP 之混合物在 200°C 下攪拌 20 小時。在冷卻之後，在真空中移除溶劑，將殘餘物溶解在 500 毫升二氯甲烷中，經由矽藻土床濾出銅鹽，將二氯甲烷在真空中蒸發至差不到乾燥，添加 100 毫升乙醇，以抽氣濾出沉澱之固體，以每次 50 毫升乙醇清洗兩次且在真空中乾燥。如 1)之變型 A 進行熱萃取及昇華。另一選擇地，將粗製產物在矽膠上以二氯甲烷及隨意添加的乙酸乙酯層析分離及接著昇華。

$\text{Ir}(\text{L300})_3$ 之合成法：



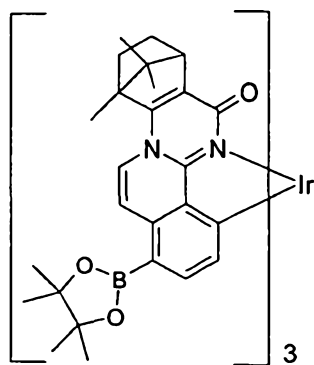
使用 14.3 公克(10 毫莫耳) $\text{Ir}(\text{L1-Br})_3$ 及 3.5 公克(39 毫莫耳)氰化銅(I)。產率：5.4 公克(4.6 毫莫耳)，46%；根據 HPLC 之純度：約 99.8%。

5) 銥錯合物之硼化作用：

將 10 毫莫耳溴化錯合物、每一溴官能度計為 12 毫莫耳雙(頻哪醇根基)二硼烷[73183-34-3]、每一溴官能度計為 30 毫莫耳無水乙酸鉀、0.2 毫莫耳三環己磷、0.1 毫莫耳乙酸鈹(II)與 300 毫升溶劑(二噁烷、DMSO、NMP 等等)之混合物在 80–160°C 下攪拌 4–16 小時。在真空中移除溶

劑之後，將殘餘物溶解在 300 毫升二氯甲烷、THF 或乙酸乙酯中，經由矽藻土床過濾，將濾液在真空中蒸發，直到開始結晶為止，且最後逐滴添加約 100 毫升甲醇，以完成結晶。化合物可自添加甲醇的二氯甲烷、乙酸乙酯或 THF 或另選擇自環己烷再結晶。

$\text{Ir}(\text{L1-B})_3$ 之合成法：



使用 14.3 公克(10 毫莫耳) $\text{Ir}(\text{L1-Br})_3$ 及 9.1 公克(36 毫莫耳)雙(頻哪醇根基)二硼烷[73183-34-3]，DMSO，140 °C，6 小時，THF，自 THF：甲醇再結晶。產率：9.5 公克(6.5 毫莫耳)，65%；根據 HPLC 之純度：約 99.7%。

E：含有金屬錯合物之聚合物：

1)用於溴化物或硼酸衍生物作為可聚合基團之通用聚合程序，鈴木聚合物反應

變型 A - 兩相反應混合物：

將表中所指示之組成物中的單體(溴化物及硼酸或硼酸酯，根據 HPLC 之純度 > 99.8%)以約 100 毫莫耳/公升之總濃度溶解或懸浮在 2 體積分甲苯：6 體積分二噁烷：1

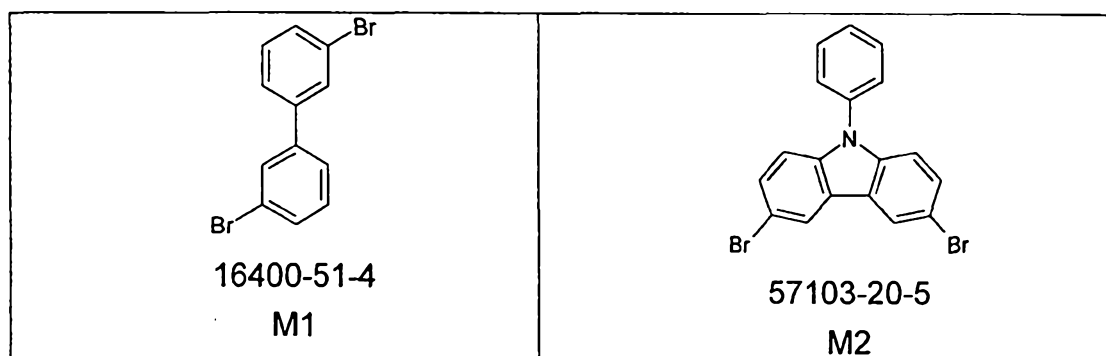
體積份水之混合物中。接著添加以所使用之每一 Br 官能度計為 2 莫耳當量之磷酸三鉀，將混合物再攪拌 5 分鐘，接著添加以所使用之每一 Br 官能度計為 0.03-0.003 莫耳當量之三-鄰-甲苯膦及接著 0.005-0.0005 莫耳當量之乙酸鈮(II)(膦對 Pd 之比較佳為 6:1)，且接著將混合物在回流下以非常劇烈的攪拌加熱 2-3 小時。若混合物的黏度過度增加，則可以 2 體積份甲苯：3 體積份二噁烷之混合物稀釋。在 4-6 小時的總反應時間之後，添加以所使用之每一硼酸官能度計為 0.05 莫耳當量之單溴芳族化合物，及接著在 30 分鐘之後添加以所使用之每一 Br 官能度計為 0.05 莫耳當量之單硼酸或單硼酸酯用於封端，且使混合物再沸騰 1 小時。在冷卻之後，將混合物以 300 毫升甲苯稀釋。將水相分離，將有機相以每次 300 毫升水清洗兩次，經硫酸鎂乾燥，經由矽藻土床過濾，以便移除鈮且接著蒸發至乾燥。將粗製聚合物溶解在 THF 中(濃度約 10-30 公克/公升)，且容許溶液以非常劇烈的攪拌緩慢地流入兩倍體積的甲醇中。以抽氣濾出聚合物且以甲醇清洗三次。沉澱過程重複三次，接著將聚合物在真空中以 30-50℃ 乾燥至固定重量。

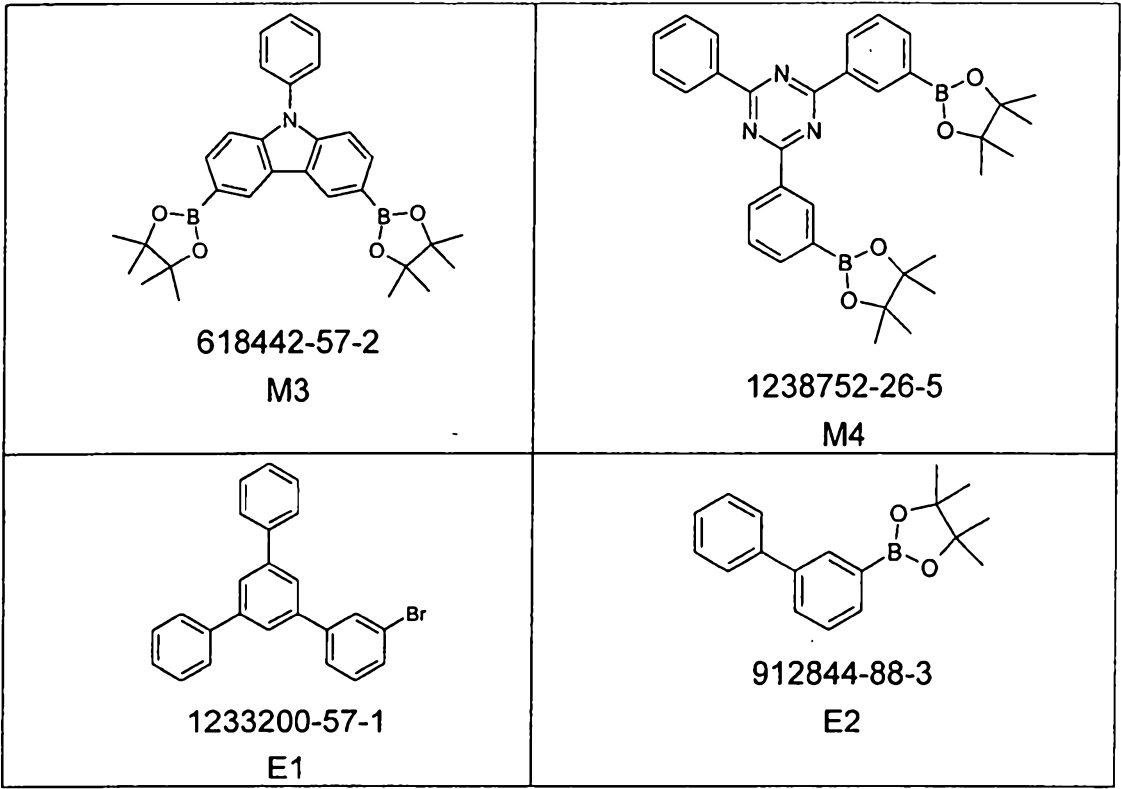
變型 B -單相反應混合物：

將表中所指示之組成物中的單體(溴化物及硼酸或硼酸酯，根據 HPLC 之純度 > 99.8%)以約 100 毫莫耳/公升之總濃度溶解或懸浮在溶劑(THF、二噁烷、二甲苯、均三甲

苯、二甲基乙醯胺、NMP、DMSO 等等)中。接著添加以每一 Br 官能度計為 3 莫耳當量之鹼(氟化鉀、磷酸三鉀、碳酸鉀、碳酸銨等等，在各情況中為無水的)，且添加重量相當的玻璃珠(3 毫米直徑)，將混合物再攪拌 5 分鐘，接著添加以每一 Br 官能度計為 0.03-0.003 莫耳當量之三-鄰-甲苯膦及接著 0.005-0.0005 莫耳當量之乙酸鈀(II)(膦對 Pd 之比較佳為 6：1)，且接著將混合物在回流下以非常劇烈的攪拌加熱 2-3 小時。另一選擇地，可使用其他的膦，諸如三-第三丁膦、二-第三丁膦、S-Phos、xantphos 等等，在該等膦的例子中，其中較佳的膦：鈀之比為 2：1 至 1.3：1。在 4-12 小時的總反應時間之後，添加 0.05 莫耳當量之單溴芳族化合物及接著在 30 分鐘之後添加 0.05 莫耳當量之單硼酸或單硼酸酯用於封端，且使混合物再沸騰 1 小時。在真空中大量移除溶劑，將殘餘物溶解在甲苯中，且將聚合物純化，如以變型 A 所述。

單體/封端劑：





聚 合 物 ：

聚 合 物 之 組 成 ， 莫 耳 %

聚合物	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]	M4 [%]	Ir錯合物/[%]
P1	---	30	---	45	Ir(L1-Br) ₃ / 10
P2	10	10	---	35	Ir(L1-Br) ₃ / 10
P3	50	---	20	45	Ir(L5-Br) ₃ / 10
P4	30	30	30	45	Ir(L1-B) ₃ / 10

根 據 本 發 明 的 聚 合 物 之 分 子 量 及 產 率 ：

聚合物	Mn[公克莫耳 ⁻¹]	多分散性	產率
P1	239,000	4.9	50%
P2	258,000	4.8	47%
P3	421,000	5.2	64%
P4	384,000	4.7	60%

OLED 的 製 造

1)經 真 空 加 工 之 裝 置 ：

根 據 本 發 明 的 OLED 及 依 照 先 前 技 術 的 OLED 係 依 照

WO 2004/058911 之通用方法製造，該方法適合於本文所述之環境(層厚度變化、所使用的材料)。

將各種 OLED 的結果呈現於以下的實施例中。具有結構化 ITO(氧化銦錫)之玻璃板構成應用於 OLED 之基板。OLED 原則上具有以下的層結構：基板/由摻雜有 3%之 NDP-9(市場上取自 Novaled)的 HTM 所組成之電洞傳輸層 1 (HTL1)，20 奈米/電洞傳輸層 2 (HTL2)/光學電子阻擋層 (EBL)/發光層 (EML)/光學電洞阻擋層 (HBL)/電子傳輸層 (ETL)/光學電子注入層 (EIL)及最後為陰極。陰極係由具有 100 奈米厚度之鋁層所形成。

首先，說明經真空加工之 OLED。就此目的而言，所有的材料皆在真空室中以熱蒸氣沉積法施加。發光層在此總是由至少一種基質材料(主體材料)及發光摻雜劑(發光體)所組成，將發光摻雜劑與基質材料或基質材料類以特定的體積比例共同蒸發而摻混。諸如 $M3 : M2 : Ir(L1)_3$ (55% : 35% : 10%)的用語在此意指材料 M3 係以 55%之體積比例存在於層中，M2 係以 35%之比例存在於層中及 $Ir(L1)_3$ 係以 10%之比例存在於層中。電子傳輸層亦可以類似方式由兩種材料的混合物所組成。將 OLED 的精確結構顯示於表 1 中。將用於製造 OLED 之材料顯示於表 6 中

OLED 係以標準方法特徵化。就此目的而言，電致發光光譜、電流效率(以 cd/A 測量)及電壓(在 1000 cd/m^2 下以 V 測量)係從電流/電壓/亮度特徵線(IUL 特徵線)測定。壽命係以所選擇之實驗測定。將壽命定義為發光密度從特

定的初發光密度下降至特定比例之後的時間。LT50 用語意指所給定之壽命為發光密度下降至初發光密度之 50%(亦即從例如 1000 cd/平方公尺至 500 cd/平方公尺)的時間。不同的初亮度係取決於發光色而選擇。可將壽命值藉助於熟諳此項技術者已知的轉換公式轉換成其他的初發光密度之數值。關於 1000 cd/平方公尺之初發光密度的壽命在此係屬一般數字。

使用根據本發明的化合物作為磷光 OLED 中的發光體材料

根據本發明的化合物可特別用作為 OLED 之發光層中的磷光發光體材料。使用化合物 Ir(Ref1)_3 作為依照先前技術之比較。將 OLED 的結果總結於表 2 中。

表1：OLED之結構

實施例	HTL2 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度
綠色 OLED					
D-Ir(Ref1) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(Ref1) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L1) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L1) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L4) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L4) ₃ (60%:35%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L5) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L5) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米

D-Ir(L6) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L6) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L9) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L9) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L13) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L13) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L15) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L15) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L22) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L22) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L24) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L24) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L42) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L42) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L46) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L46) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L55) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L55) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L56) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L56) ₃ (55%:40%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L57) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L57) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米

D-Ir(L58) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L58) ₃ (60%:30%:10%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L59) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L59) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L1) ₂ (CL1)	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L1) ₂ (CL1) (50%:40%:10%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L6) ₂ (CL11)	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L6) ₂ (CL11) (50%:40%:10%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L22) ₂ (CL11)	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L22) ₂ (CL11) (50%:40%:10%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
藍色 OLED					
D-Ir(L25) ₃	HTM 180 奈米	EBM 20 奈米	M1:M4:Ir(L25) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 奈米
D-Ir(L39) ₃	HTM 180 奈米	EBM 20 奈米	M1:M4:Ir(L39) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 奈米
D-Ir(L1) ₂ (L25)	HTM 180 奈米	EBM 20 奈米	M1:M4:Ir(L1) ₂ (L25) (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 奈米
D-Ir(L25) ₂ (CL8)	HTM 180 奈米	EBM 20 奈米	M1:M3:Ir(L25) ₂ (CL8) (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 奈米
D-Ir(L29) ₂ (CL9)	HTM 180 奈米	EBM 20 奈米	M1:M3:Ir(L29) ₂ (CL9) (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 奈米
D-Ir(L39) ₂ (CL10)	HTM 180 奈米	EBM 20 奈米	M1:M3:Ir(L39) ₂ (CL10) (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 奈米

黃色 OLED					
D-Ir(L13) ₃	HTM 220 奈米	---	M3:M2:Ir(L13) ₃ (60%:30%:10%) 25 奈米	HBM 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 奈米
D-Ir(L53) ₃	HTM 230 奈米	---	M3:M2:Ir(L53) ₃ (65%:30%:5%) 30 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 奈米
D-Ir(L53) ₂ (CL2)	HTM 230 奈米	---	M3:M2:Ir(L53) ₂ (CL2) (65%:30%:5%) 30 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 奈米
D-Ir(L46) ₂ (CL13)	HTM 230 奈米	---	M3:M2:Ir(L46) ₂ (CL2) (65%:30%:5%) 30 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 奈米

表2：經真空加工之OLED的結果

實施例	EQE (%) 1000 cd/平方公尺	電壓 (V) 1000 cd/平方公尺	CIE x/y 1000 cd/平方公尺	LT50 (h) 1000 cd/平方公尺
綠色 OLED				
D-Ir(Ref1) ₃	21.0	3.3	0.29/0.58	100000
D-Ir(L1) ₃	23.3	3.2	0.33/0.65	140000
D-Ir(L4) ₃	23.0	3.4	0.32/0.66	---
D-Ir(L5) ₃	22.9	3.3	0.33/0.65	---
D-Ir(L6) ₃	23.3	3.3	0.31/0.62	180000
D-Ir(L9) ₃	23.7	3.4	0.30/0.63	210000
D-Ir(L13) ₃	23.0	3.3	0.38/0.58	210000
D-Ir(L15) ₃	22.8	3.4	0.37/0.59	210000
D-Ir(L22) ₃	22.5	3.4	0.31/0.63	---
D-Ir(L24) ₃	23.2	3.3	0.33/0.61	---
D-Ir(L42) ₃	22.6	3.3	0.38/0.59	---
D-Ir(L46) ₃	23.1	3.3	0.37/0.60	---
D-Ir(L55) ₃	22.8	3.4	0.31/0.62	200000
D-Ir(L56) ₃	23.4	3.4	0.30/0.62	---
D-Ir(L57) ₃	23.0	3.4	0.31/0.61	---
D-Ir(L58) ₃	22.9	3.2	0.29/0.63	160000
D-Ir(L59) ₃	23.3	3.5	0.31/0.62	---
D-Ir(L1) ₂ (CL1)	20.3	3.3	0.30/0.66	---
D-Ir(L6) ₂ (CL11)	19.5	3.5	0.27/0.65	80000
D-Ir(L22) ₂ (CL11)	19.9	3.5	0.27/0.65	---
藍色 OLED				

D-Ir(L25) ₃	23.0	3.6	0.15/0.28	---
D-Ir(L39) ₃	19.8	3.5	0.15/0.33	---
D-Ir(L1) ₂ (L25)	21.4	3.4	0.18/0.42	15000
D-Ir(L25) ₂ (CL8)	20.1	3.5	0.15/0.33	2000
D-Ir(L29) ₂ (CL9)	19.5	3.6	0.15/0.30	---
D-Ir(L39) ₂ (CL10)	18.7	3.6	0.15/0.34	---
黃色 OLED				
D-Ir(L13) ₃	22.6	3.3	0.47/0.50	160000
D-Ir(L53) ₃	21.4	3.2	0.54/0.43	65000
D-Ir(L53) ₂ (CL2)	20.6	3.2	0.53/0.45	---
D-Ir(L46) ₂ (CL13)	22.0	3.2	0.45/0.53	---

2) 經溶液加工之裝置：

A：從可溶之功能性材料

根據本發明的銥錯合物亦可從溶液加工，其中就加工而言，該等錯合物得到與經真空加工之 OLED 相比而更顯著簡單的 OLED，而仍然具有良好的性質。此類型之組件的製造係以聚合物發光二極體(PLED)的製造為基準，其已於文獻中說明許多次(例如，在 WO 2004/037887 中)。結構係由基板/ITO/PEDOT(80 奈米)/中間層(80 奈米)/發光層(80 奈米)/陰極所組成。為此目的，使用來自 Technoprint 之基板(鈉鈣玻璃)，在其上施加 ITO 結構(氧化銦錫，透明的導電性陽極)。將基板在清潔室中以 DI 水及清潔劑(Deconex 15 PF)清潔且接著以 UV/臭氧電漿處理而活化。接著同樣在清潔室中以旋轉塗佈法施加上 80 奈米 PEDOT 層作為緩衝層(PEDOT 為來自 H. C. Starck, Goslar 之聚噻吩衍生物(Baytron P VAI 4083sp.)，其係以水性分散液供應)。所需之旋轉速率係取決於稀釋程度和特定的旋轉塗佈機幾何形狀(就 80 奈米通常為：4500 rpm)。為了從層移除殘餘的水，將基板在 180℃ 之熱板上加熱 10 分鐘而乾。

燥。所使用的中間層適合作為電洞注入，在此例子中，使用來自 Merck 之 HIL-012。中間層可另選擇以一或多個層替換，只不過該等層必須滿足不因從溶液沉積 EML 的後續加工步驟而再分離的條件。為了製造發光層，將根據本發明的發光體與基質材料一起溶解在甲苯中。若如本文用於裝置之典型的 80 奈米厚度之層係利用旋轉塗佈法達成，則此等溶液典型的固體含量係介於 16 與 25 公克/公升之間。經溶液加工之裝置包含發光層，其包含(聚苯乙炔)：M5：M6：Ir(L)₃ (25%：25%：40%：10%)。發光層係藉由旋轉塗佈法在惰性氣體氛圍中(在本發明的例子為氬氣)施加且在 130°C 下加熱 30 分鐘而乾燥。最後，陰極係藉由鋇(5 奈米)及接著鋁(100 奈米)的蒸氣沉積法施加(來自 Aldrich 之高純度金屬，特別為 99.99%之鋇(產品編號 474711)；來自 Lesker 之蒸氣沉積設備，尤其以 5×10^{-6} 毫巴之典型的蒸氣沉積壓力)。可隨意地先將電洞阻擋層及接著將電子傳輸層，以及接著僅將陰極(例如，Al 或 LiF/Al)以蒸氣沉積法施加。為了保護裝置免於空氣及大氣水分，最後將裝置包封且接著特徵化。給定之 OLED 實施例尚未最優化，表 3 總結所獲得的數據。

B：來自聚合物 Ir 錯合物

聚合物有機發光二極體(PLED)的製造已於文獻中說明許多次(例如，在 WO 2004/037887 中)。基板係如 A)所述從可溶之功能性材料製得，接著在惰性氣體氛圍下(氬氣

或氫氣)從甲苯溶液(中間層濃度為 5 公克/公升)先施加 20 奈米中間層(通常為電洞為主之聚合物，在此為來自 Merck 之 HIL-012)及接著施加 65 奈米聚合物層。兩層係藉由在 160℃ 下加熱至少 10 分鐘而乾燥。接著將陰極以鋇(5 奈米)及接著以鋁(100 奈米)的蒸氣沉積法施加。為了保護裝置免於空氣及大氣水分，最後將裝置包封且接著特徵化。給定之 OLED 實施例尚未最優化，表 3 總結所獲得的數據。

表3：從溶液加工之材料的結果

實施例	Ir(L) ₃	EQE (%) 1000 cd/平方公尺	電壓 (V) 1000 cd/平方公尺	CIE x/y 1000 cd/平方公尺
綠色 OLED				
S-Ir(L2) ₃	Ir(L2) ₃	19.1	4.5	0.30/0.62
S-Ir(L3) ₃	Ir(L3) ₃	19.6	4.5	0.30/0.62
S-Ir(L7) ₃	Ir(L7) ₃	17.4	4.6	0.31/0.62
S-Ir(L8) ₃	Ir(L8) ₃	20.0	4.6	0.30/0.62
S-Ir(L10) ₃	Ir(L10) ₃	20.3	4.5	0.30/0.62
S-Ir(L11) ₃	Ir(L11) ₃	20.5	4.6	0.30/0.61
S-Ir(L12) ₃	Ir(L12) ₃	20.3	4.5	0.37/0.59
S-Ir(L14) ₃	Ir(L14) ₃	19.7	4.4	0.37/0.59
S-Ir(L16) ₃	Ir(L16) ₃	18.7	4.5	0.30/0.62
S-Ir(L18) ₃	Ir(L18) ₃	20.7	4.4	0.30/0.62
S-Ir(L19) ₃	Ir(L19) ₃	20.5	4.6	0.30/0.62
S-Ir(L20) ₃	Ir(L20) ₃	19.6	4.5	0.30/0.58
S-Ir(L21) ₃	Ir(L21) ₃	20.0	4.5	0.30/0.63
S-Ir(L23) ₃	Ir(L23) ₃	20.6	4.5	0.31/0.64
S-Ir(L43) ₃	Ir(L43) ₃	20.3	4.6	0.37/0.59
S-Ir(L44) ₃	Ir(L44) ₃	20.2	4.5	0.37/0.59
S-Ir(L46) ₃	Ir(L46) ₃	21.1	4.5	0.36/0.58
S-Ir(L47) ₃	Ir(L47) ₃	21.4	4.5	0.36/0.58
S-Ir(L48) ₃	Ir(L48) ₃	19.5	4.7	0.35/0.60
S-Ir(L49) ₃	Ir(L49) ₃	21.5	4.6	0.36/0.58
S-Ir(L22) ₂ (CL11)	Ir(L22) ₂ (CL11)	20.0	4.7	0.20/0.55
S-Ir(L100) ₃	Ir(L100) ₃	21.5	4.5	0.35/0.63
S-Ir(L101) ₃	Ir(L101) ₃	20.6	4.6	0.35/0.62
S-Ir(L102) ₃	Ir(L102) ₃	18.6	4.1	0.32/0.64
S-Ir(L103) ₃	Ir(L103) ₃	20.3	4.6	0.34/0.62
S-Ir(L104) ₃	Ir(L104) ₃	20.6	4.6	0.38/0.59
S-Ir(L201) ₃	Ir(L201) ₃	20.0	4.6	0.35/0.62
藍色 OLED				
S-Ir(L25) ₂ (L39)	Ir(L25) ₂ (L39)	18.4	4.7	0.15/0.30
黃色 OLED				
S-Ir(L50) ₃	Ir(L50) ₃	19.0	4.2	0.52/0.46
S-Ir(L46) ₂ (CL13)	Ir(L46) ₂ (CL13)	189.7	4.2	0.45/0.52
S-Ir(L50) ₂ (CL14)	Ir(L50) ₂ (CL14)	18.4	4.0	0.63/0.35
S-Ir(L200) ₃	Ir(L200) ₃	18.8	4.3	0.59/0.38

聚合物 OLED				
D-P1	P1	20.2	4.3	0.34/0.64
D-P2	P2	19.8	4.4	0.35/0.63

3)發白色光之 OLED

具有以下層結構的發白色光之 OLED 係依照 1)之通用方法製造：

表4：白色OLED之結構

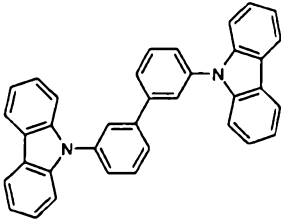
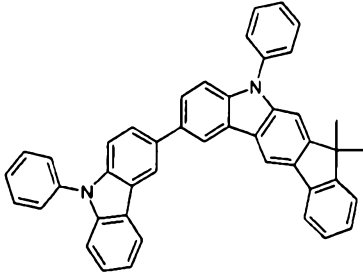
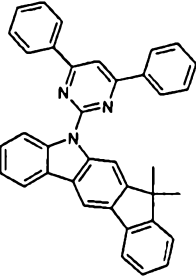
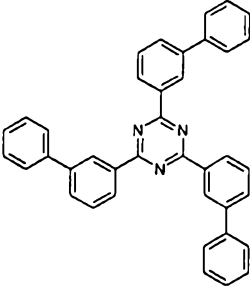
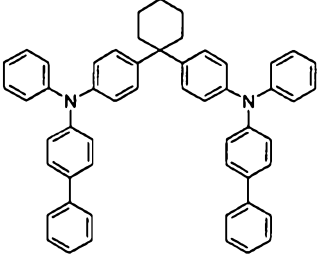
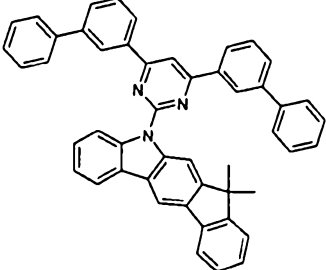
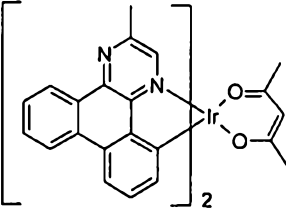
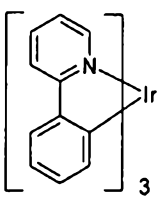
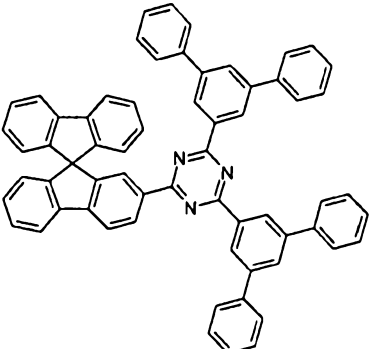
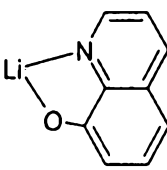
實施例	HTL2 厚度	EML 紅色 厚度	EML 藍色 厚度	EML 綠色 厚度	HLB 厚度	ETL 厚度
D-W1	HTM 230 奈米	EBM:Ir-R (97%:3%) 9 奈米	M1:M3:Ir(L28) ₃ (40%:50%:10%) 8 奈米	M3:Ir-G (90%:10%) 7 奈米	M3 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 奈米

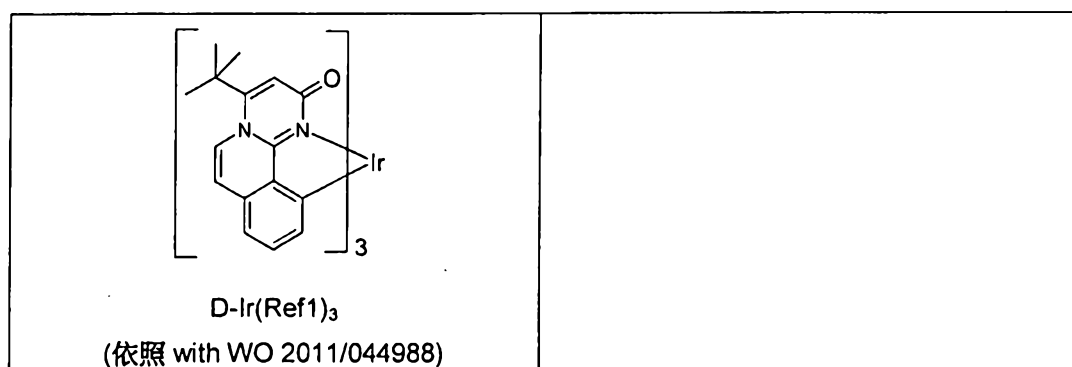
表5：裝置結果

實施例	EQE (%) 1000 cd/ 平方公尺	電壓 (V) 1000 cd/平方公尺	CIE x/y 1000 cd/平方公尺 CRI	LT50 (h) 1000 cd/平方公尺
D-W1	22.3	6.6	0.45/0.43 80	5000

表6：所使用之材料的結構式

HTM	EBM

	
M1	M2
	
M3	M4 = HBM
	
M5	M6
	
Ir-R	Ir-G
	
ETM1	ETM2



比較經熱誘致發光淬滅：

聚苯乙烯膜係藉由施加 1 滴聚苯乙烯與發光體之二氯甲烷溶液(約 10 重量%之聚苯乙烯固體含量，約 0.1 重量%之發光體固體含量)及蒸發溶劑而製得相互並排於玻璃試樣載片上。將試樣載片在暗室中以 UV 燈(市售用於察看 TLC 之燈，發射波長 366 奈米)之光從上方照亮，同時來自可調式吹風機之熱空氣流從下方直接對著載片。使溫度連續增加且以眼睛注視著以溫度為函數之熱發光淬滅(亦即部分或完全的發光淬滅)。

實驗 1：

膜 1：包含參考用發光體 IrPPy，面-參(2-苯基吡啶)銻 [94928-86-6]之聚苯乙烯膜

膜 2：包含根據本發明的發光體 Ir(L1)₃ 之聚苯乙烯膜

從約 150℃ 之熱空氣溫度起，膜 1 的發光明顯緩慢的消光；膜 2 的發光未出現改變。在高於約 200℃，膜 1 的發光實質上熄滅了，膜 2 的發光未出現改變。甚至在高於約 250℃，觀察到膜 2 的發光僅有微弱的消光。

在冷卻膜時，兩種膜的發光回復且出現與實驗開始時

一樣的強度。可將實驗重複許多次，其顯示這為可逆的溫度依賴性消光現象，而非不可逆的樣品分解。

I650324

發明摘要

※申請案號：102146914

※申請日：102 年 12 月 18 日

※IPC 分類：

C07F 15/00 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

金屬錯合物

Metal complexes

【中文】

本發明關於金屬錯合物及電子裝置，特別為包含該等金屬錯合物的有機電致發光裝置。

【英文】

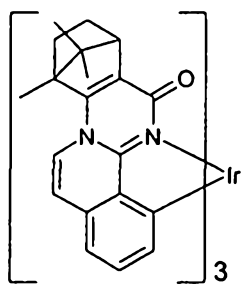
The present invention relates to metal complexes and to electronic devices, in particular organic electroluminescent devices, comprising these metal complexes.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

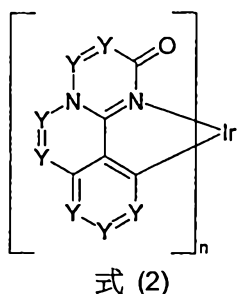


申請專利範圍

1. 一種式 (1) 化合物：

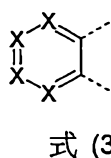


其含有式 (2) 之部分 $\text{Ir}(\text{L})_n$ ：



其中下列適用於所使用的符號和下標：

Y 於每次出現係相同或不同地為 CR 或 N，其先決條件為每個環中最多一個符號 Y 代表 N，或兩個相鄰的符號 Y 一起代表下式 (3) 之基團，



其中虛線鍵符號代表此基團在該配位基中的連結；

X 於每次出現係相同或不同地為 CR 或 N，其先決條件為每個配位基中最多兩個符號 X 代表 N；

R 於每次出現係相同或不同地為 H、D、F、Cl、Br、I、 $\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、CN、 $\text{Si}(\text{R}^1)_3$ 、 $\text{B}(\text{OR}^1)_2$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ ，具有 1 至 40 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基或硫烷氧基或具有 2 至 40 個 C 原子之直鏈烯基或炔基或具有 3 至 40 個 C 原子之支鏈或環狀烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫烷氧基，各者可經一或多個 R^1 基取代，其中一或多個不相鄰的 CH_2 基團可以 $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$ 、 $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 NR^1 、O、S 或

CONR¹ 替換且其中一或多個 H 原子可以 D、F 或 CN 替換，或具有 5 至 60 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況中可經一或多個 R¹ 基取代，或具有 5 至 60 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基，其可經一或多個 R¹ 基取代，或具有 10 至 40 個芳族環原子之二芳基胺基、二雜芳基胺基或芳基雜芳基胺基，其可經一或多個 R¹ 基取代；二或多個相鄰的 R 基在此亦可彼此形成單-或多環、脂族、芳族及/或苯並稠合環系統；

R¹ 於每次出現係相同或不同地為 H、D、F、Cl、Br、I、N(R²)₂、CN、Si(R²)₃、B(OR²)₂、C(=O)R²，具有 1 至 40 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基或硫烷氧基或具有 2 至 40 個 C 原子之直鏈烯基或炔基或具有 3 至 40 個 C 原子之支鏈或環狀烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫烷氧基，各者可經一或多個 R² 基取代，其中一或多個不相鄰的 CH₂ 基團可以 R²C=CR²、Si(R²)₂、C=O、NR²、O、S 或 CONR² 替換且其中一或多個 H 原子可以 D、F 或 CN 替換，或具有 5 至 60 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況中可經一或多個 R² 基取代，或具有 5 至 60 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基，其可經一或多個 R² 基取代，或具有 10 至 40 個芳族環原子之二芳基胺基、二雜芳基胺基或芳基雜芳基胺基，其可經一或多個 R² 基取代；二或多個相鄰的 R¹ 基在此可彼此形成單-或多環、脂族環系統；

R² 於每次出現係相同或不同地為 H、D、F 或具有 1

至 20 個 C 原子之脂族、芳族及/或雜芳族有機基，其中一或多個 H 原子可以 D 或 F 替換；二或多個取代基 R^2 在此可彼此形成單-或多環、脂族或芳族環系統；

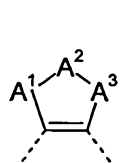
L' 於每次出現係相同或不同地為單-或雙牙配位基；

n 為 1、2 或 3；

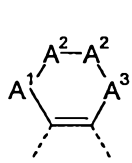
m 為 0、1、2、3 或 4；

其特徵為該式(2)之部分中的兩個相鄰的基團 Y 代表 CR，且各個 R 基與 C 原子一起形成式(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)或(10)中任一者之環，

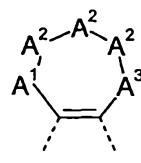
及/或兩個相鄰的基團 Y 代表式(3)之基團，在此式(3)之基團中的兩個相鄰的基團 X 代表 CR，且各個 R 基與 C 原子一起形成式(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)或(10)中任一者之環，



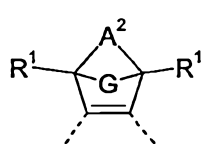
式 (4)



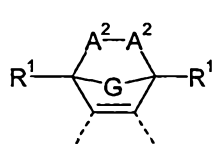
式 (5)



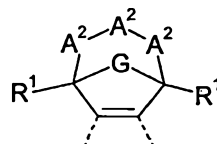
式 (6)



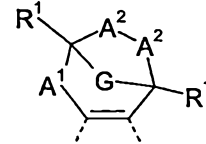
式 (7)



式 (8)



式 (9)



式 (10)

其中 R^1 和 R^2 具有上文給出之意義，虛線鍵表示在配位基中的兩個碳原子之連結，且此外：

A^1 , A^3 於每次出現係相同或不同地為 $C(R^3)_2$ 、O、S、 NR^3 或 $C(=O)$ ；

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

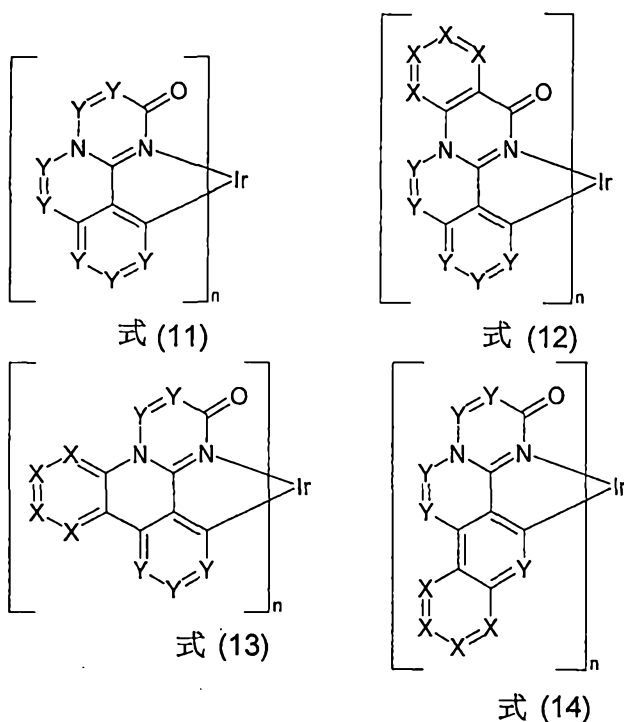
G 為具有 1、2 或 3 個 C 原子之伸烷基，其可經一或多個下列者取代： R^2 基； $-CR^2=CR^2-$ ；或具有 5 至 14 個芳族環原子的經鄰位-連結之伸芳基或雜伸芳基，其可經一或多個 R^2 基取代；

R^3 於每次出現係相同或不同地為 F，具有 1 至 10 個 C 原子之直鏈烷基或烷氧基，具有 3 至 10 個 C 原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基，各者可經一或多個 R^2 基取代，其中一或多個不相鄰的 CH_2 基團可以 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、O、S 或 $CONR^2$ 替換且其中一或多個 H 原子可以 D 或 F 替換，或具有 5 至 24 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況中可經一或多個 R^2 基取代，或具有 5 至 24 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基，其可經一或多個 R^2 基取代，或具有 5 至 24 個芳族環原子之芳烷基或雜芳烷基，其可經一或多個 R^2 基取代；兩個與相同的碳原子鍵結之 R^3 基在此可彼此形成脂族或芳族環系統及因此形成螺系統；且此外 R^3 可與相鄰的 R 基或 R^1 基形成脂族環系統；其先決條件為該等基團中的兩個雜原子彼此不直接鍵結及兩個 $C=O$ 基團彼此不直接鍵結。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 $n = 3$ 或其中 $n = 2$ 和 $m = 1$ ，其中 L' 為雙牙配位基，其係經由一個碳原子及一個氮原子、兩個氧原子、兩個氮原子、一個氧原子及一個氮原子、或一個碳原子及一個氮原子與銨配

位，或其中 $n = 1$ 和 $m = 2$ ，其中 L' 為雙牙配位基，其係經由一個碳原子及一個氮原子、或一個碳原子及一個氧原子與銥配位。

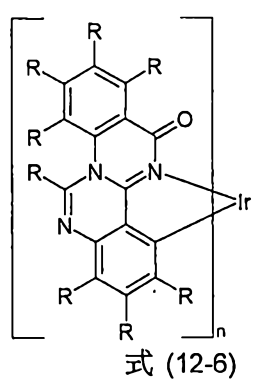
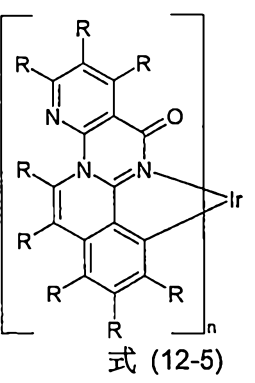
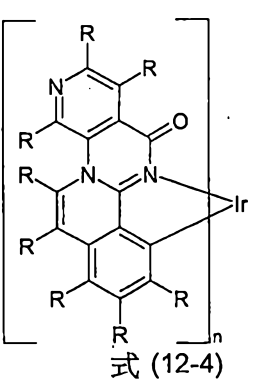
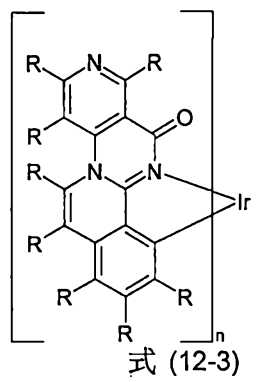
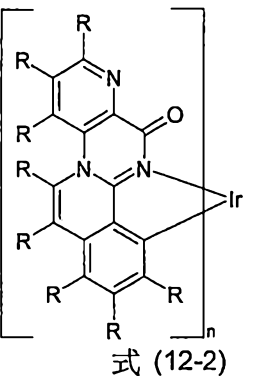
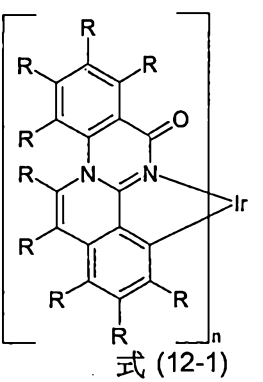
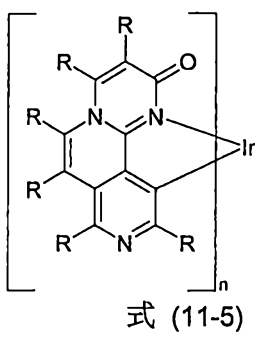
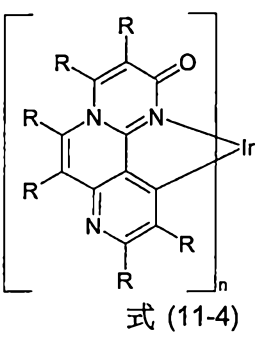
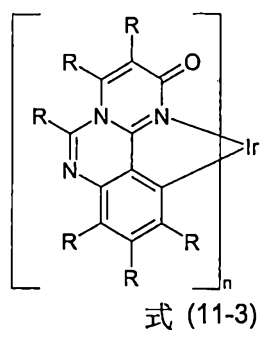
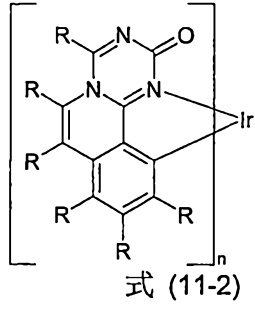
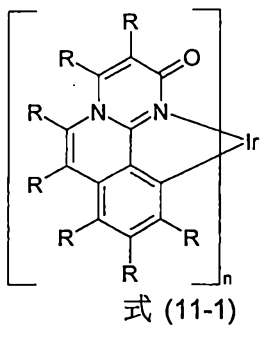
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中該式 (2) 之部分係選自式 (11)、(12)、(13) 或 (14)，

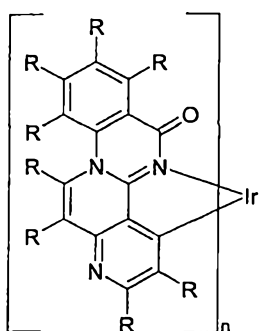


其中 Y 於每次出現係相同或不同地代表 CR 或 N ，及其他符號和下標具有申請專利範圍第 1 項中所給出之意義。

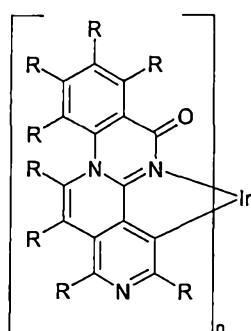
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中在該配位基 L 中的符號 Y 與若存在的 X 總共有 0、1 或 2 個代表 N 。

5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中該式 (2) 之部分係選自式 (11-1) 至 (11-5)、(12-1) 至 (12-8)、(13-1) 至 (13-8) 和 (14-1) 至 (14-9)，

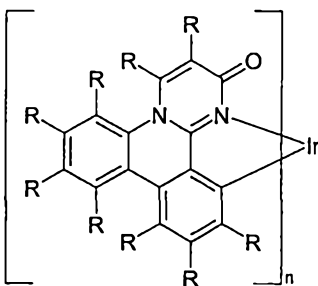




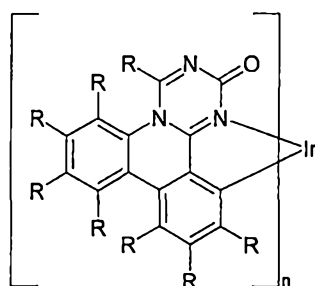
式 (12-7)



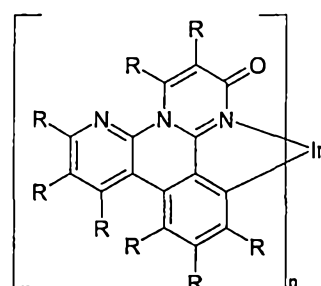
式 (12-8)



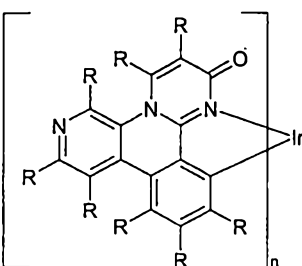
式 (13-1)



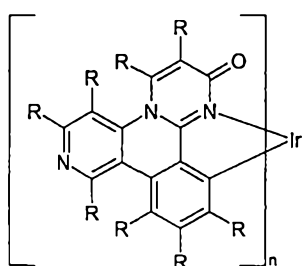
式 (13-2)



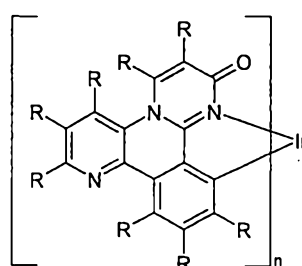
式 (13-3)



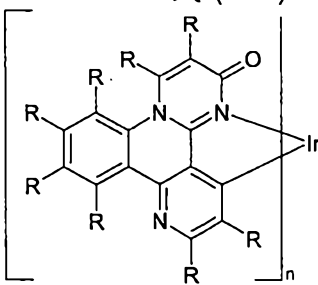
式 (13-4)



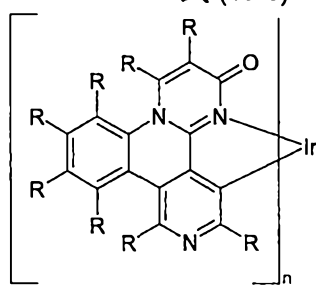
式 (13-5)



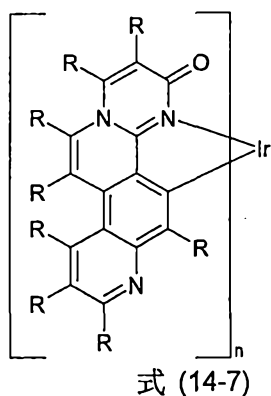
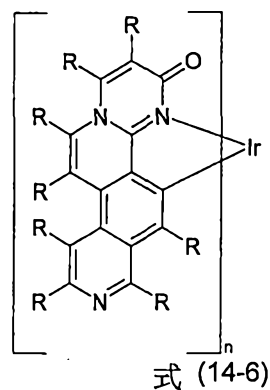
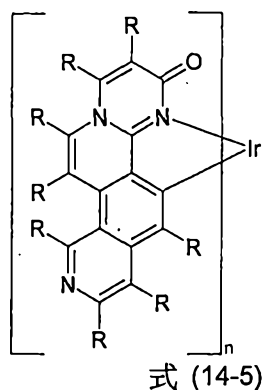
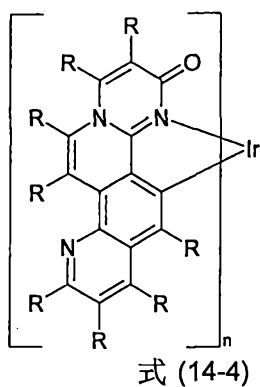
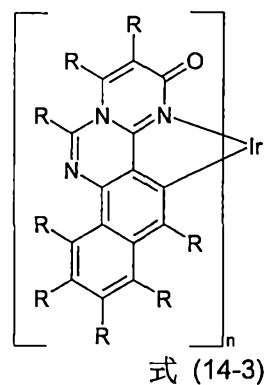
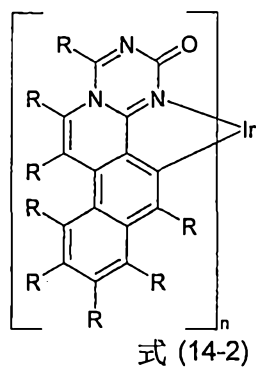
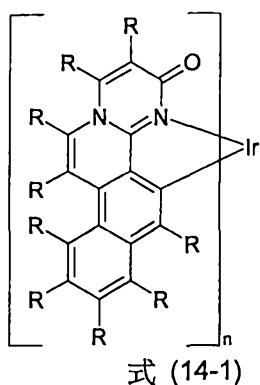
式 (13-6)



式 (13-7)



式 (13-8)



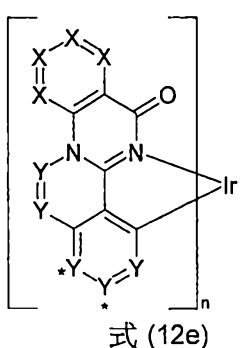
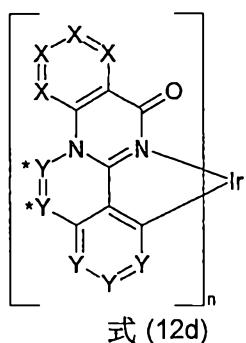
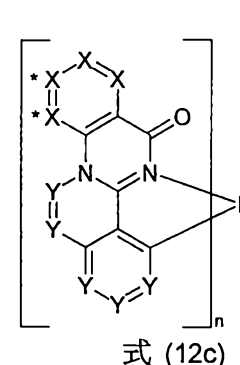
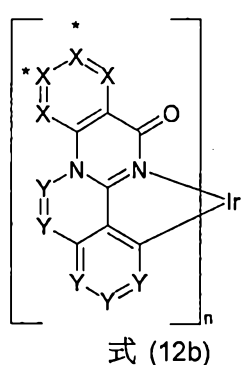
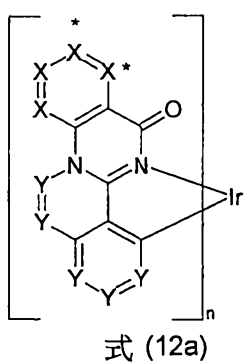
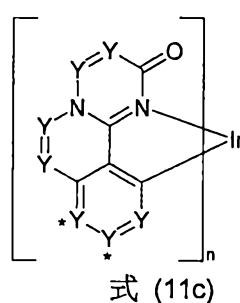
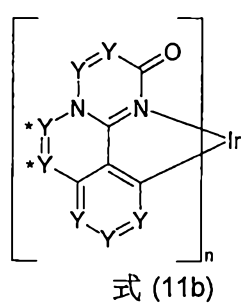
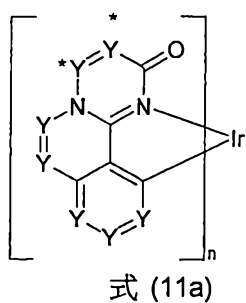
其中所使用的該等符號和下標具有申請專利範圍第 1 項中所給出之意義。

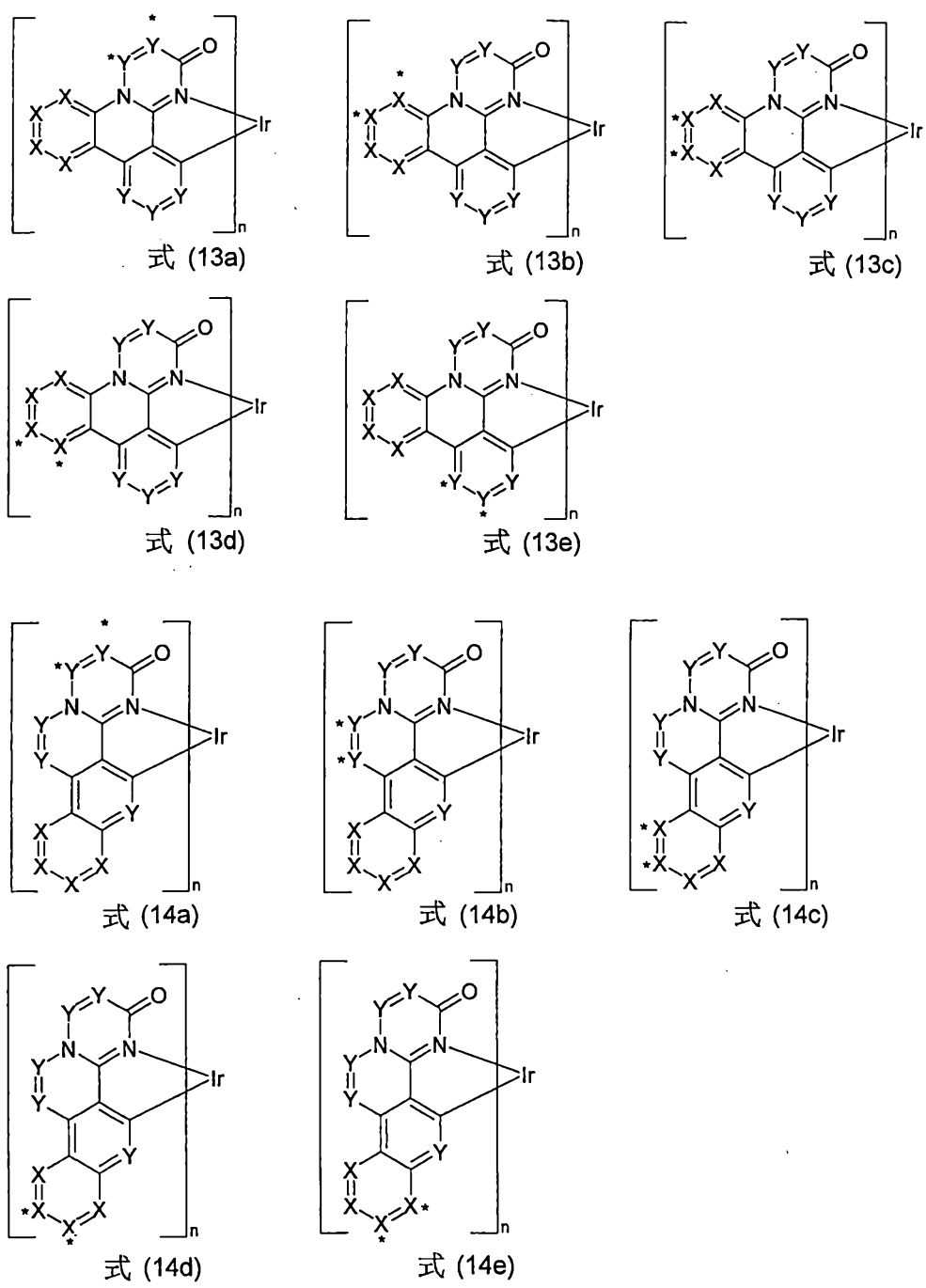
6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中若 Y 原子中之一代表 N 及/或若存在的 X 代表 N，則不等於 H 或 D 的基團 R 經鍵結為與此 N 原子相鄰的取代基。

7. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中與 N 原子相鄰的取代基 R 係選自 CF_3 、 OCF_3 ，具有 1 至 10 個

C 原子之烷基或烷氧基，具有 2 至 10 個 C 原子之二烷基胺基，芳族或雜芳族環系統，或芳烷基或雜芳烷基，或其中 R 基與相鄰的 R 基形成式(4)至(10)中之一的環。

8. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中該式(2)之部分係選自式(11a)至(14e)，



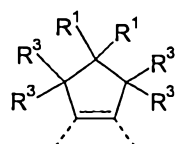


其中所使用的該等符號和下標具有申請專利範圍第 1 項中所給出之意義，及在各情況中的*表示兩個相鄰的基團 Y 或 X 代表 CR 的位置，且各個 R 基與 C 原子一起形成式 (4)至(10)中之一的環。

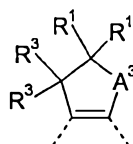
9.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中該等基團 A¹、A²和 A³中最多一個代表雜原子，及其他基團代

表 $C(R^3)_2$ 或 $C(R^1)_2$ ，或 A^1 和 A^3 於每次出現係相同或不同地代表 O 或 NR^3 ，及 A^2 代表 $C(R^1)_2$ 。

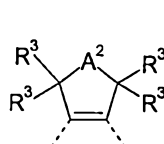
10. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中該式(4)之結構係選自式(4-A)至(4-F)之結構，



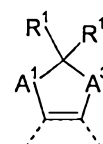
式 (4-A)



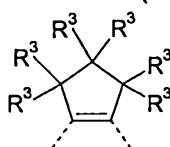
式 (4-B)



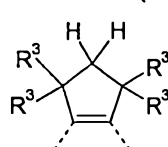
式 (4-C)



式 (4-D)

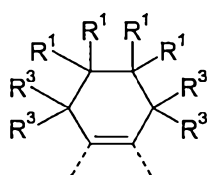


式 (4-E)

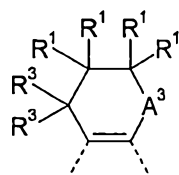


式 (4-F)

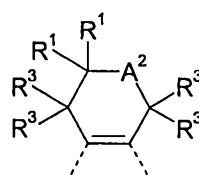
及其中該式(5)之結構係選自式(5-A)至(5-F)之結構，



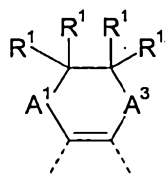
式 (5-A)



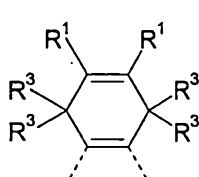
式 (5-B)



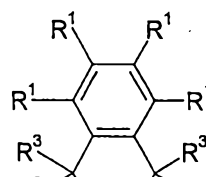
式 (5-C)



式 (5-D)

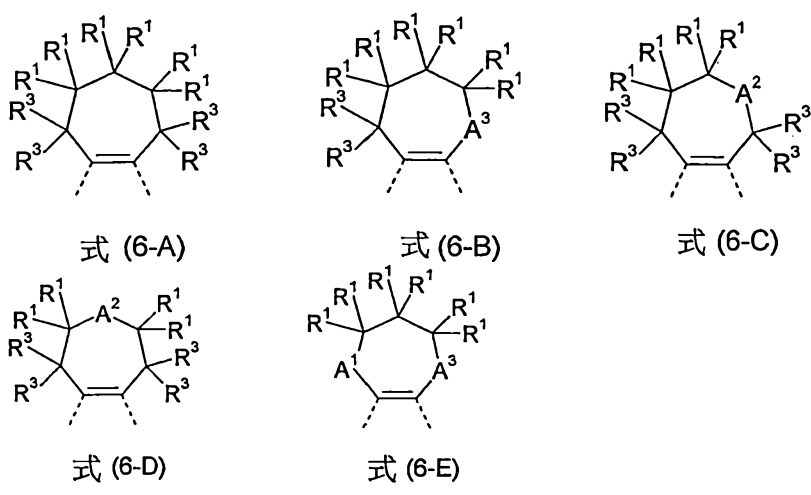


式 (5-E)

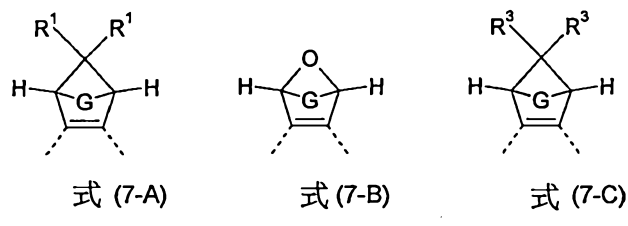


式 (5-F)

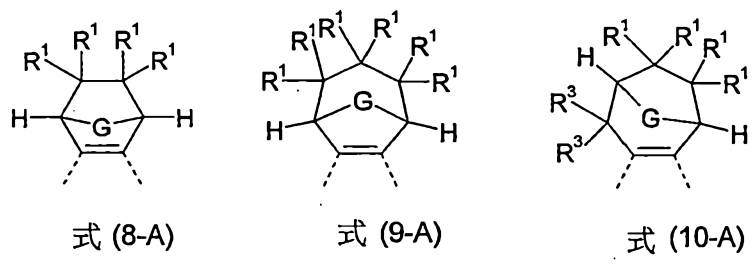
及其中該式(6)之結構係選自式(6-A)至(6-E)之結構，



及其中該式(7)之結構係選自式(7-A)至(7-C)之結構，



及其中式(8)、(9)和(10)之結構係選自式(8-A)、(9-A)和(10-A)之結構，

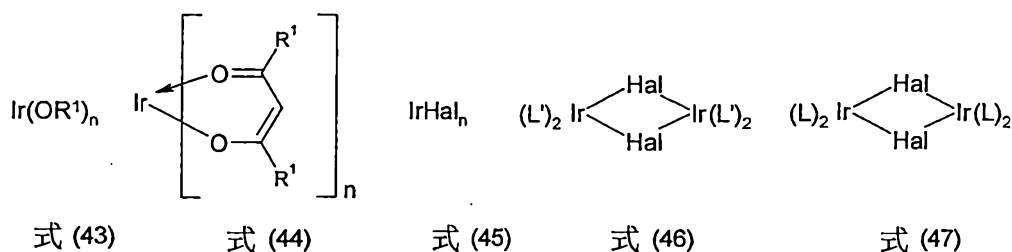


其中 R^1 、 R^3 和 G 在各情況中具有申請專利範圍第 1 項中所給出之意義，及 A^1 、 A^2 和 A^3 於每次出現係相同或不同地代表 O 或 NR^3 。

11.一種含有至少一種根據申請專利範圍第 1 至 10 項中之一或多項之化合物的寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其中代替一或多個基的該化合物具有至該寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物之鍵。

12.一種製備根據申請專利範圍第 1 至 10 項中之一或

多項之化合物的方法，其係藉由將自由配位基與式(43)之烷氧化銱、式(44)之酮基酮酸銱、式(45)之鹵化銱，式(46)或(47)之二聚合性銱錯合物或攜有烷氧化物及/或鹵化物及/或羥基及亦攜有酮基酮酸基二者之銱化合物反應，



其中該等符號和下標具有申請專利範圍第 1 項中所表示之意義，及 Hal = F、Cl、Br 或 I。

13.一種調合物，其包含根據申請專利範圍第 1 至 10 項中之一或多項之化合物及/或根據申請專利範圍第 11 項之一或多種寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物及至少一種另外的化合物。

14.一種根據申請專利範圍第 1 至 10 項中之一或多項之化合物，或根據申請專利範圍第 11 項之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，或根據申請專利範圍第 12 項之調合物的用途，其係用在電子裝置中，或用於產生單態氧 (singlet oxygen)，或用於光催化，或用在氧感測器中。

15.一種電子裝置，其包含至少一種根據申請專利範圍第 1 至 10 項中之一或多項之化合物，及/或至少一種根據申請專利範圍第 11 項之寡聚物、聚合物及/或樹枝狀聚合物，及/或根據申請專利範圍第 13 項之調合物。

16.根據申請專利範圍第 15 項之電子裝置，其為有機電致發光裝置，其中該根據申請專利範圍第 1 至 10 項中

第 102146914 號

民國 107 年 2 月 13 日修正

之一或多項之化合物被用作為一或多個發光層中的發光化合物。