



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I577781 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 11 日

(21) 申請案號：104112273

(22) 申請日：中華民國 97 (2008) 年 05 月 05 日

(51) Int. Cl. : C09K11/06 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30) 優先權：2007/12/06 美國

11/951,879

2007/12/10 世界智慧財產權組織

PCT/US07/25353

2008/03/07 美國

12/044,801

(71) 申請人：環球展覽公司 (美國) UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION (US)

美國

(72) 發明人：馬斌 MA, BIN (CN)；亞利尼 伯特 ALLEYNE, BERT (TT)；吳永鋼 WU, YONGGANG (CN)；夏傳軍 XIA, CHUANJUN (CN)；布魯克斯 傑生 BROOKS, JASON (US)；鄭志遠 KWONG, RAYMOND (HK)；斐爾德利索 詹姆斯 FIORDELISO, JAMES (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

CN 1478372A

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：4 共 104 頁

(54) 名稱

發光有機金屬錯合物

LIGHT-EMITTING ORGANOMETALLIC COMPLEXES

(57) 摘要

本發明係關於具有經改良之裝置製造、製作、穩定性、效率、及/或色彩的磷光材料及裝置。

Phosphorescent materials and devices with improved device manufacturing, fabrication, stability, efficiency, and/or color.

指定代表圖：

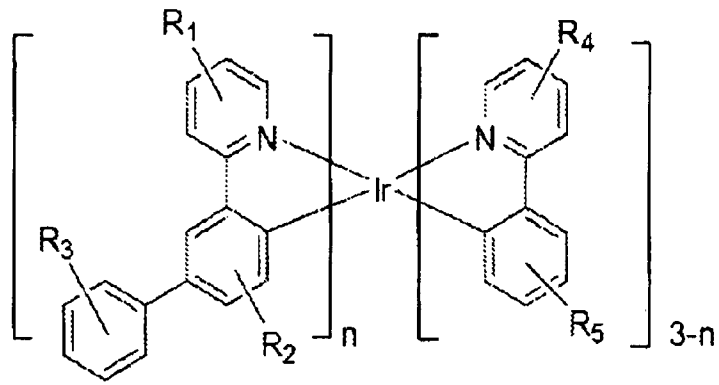
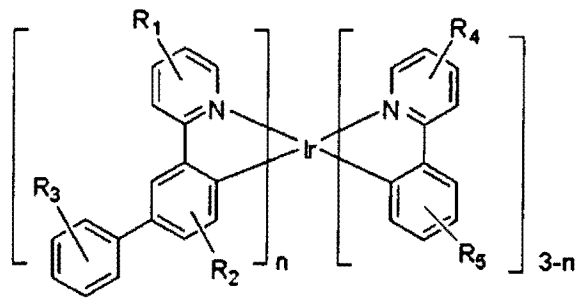


圖 3

特徵化學式：



**公告本****發明摘要**

※ 申請案號：104112273 (由97116553分割)

※ 申請日： 97.5.5 ※IPC 分類：C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

**【發明名稱】**

發光有機金屬錯合物

LIGHT-EMITTING ORGANOMETALLIC COMPLEXES

**【中文】**

本發明係關於具有經改良之裝置製造、製作、穩定性、效率、及/或色彩的磷光材料及裝置。

**【英文】**

Phosphorescent materials and devices with improved device manufacturing, fabrication, stability, efficiency, and/or color.

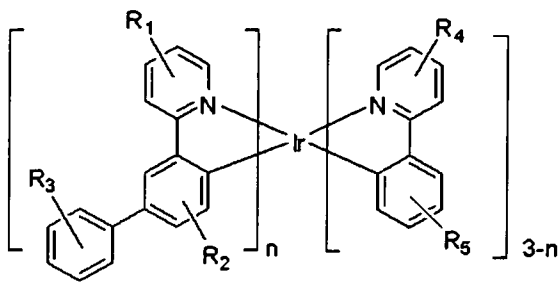
**【代表圖】**

【本案指定代表圖】：第（ 3 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

（無元件符號說明）

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



# 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】

發光有機金屬錯合物

LIGHT-EMITTING ORGANOMETALLIC COMPLEXES

## 【技術領域】

本發明係關於有機發光裝置(OLED)。更特定而言，本發明係關於可具有經改良裝置製造、製作、穩定性、效率、及/或色彩之發光有機金屬材料及裝置。

## 【先前技術】

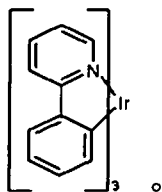
多種原因使得使用有機材料之光電子裝置變得越來越理想。用於製造該等裝置之許多材料價格相對較低廉，因此有機光電子裝置較無機裝置具有成本優勢之潛力。此外，有機材料之固有性質(例如其撓性)使其極適用於特定應用中，例如於撓性基板上之製作。有機光電子裝置之實例包括有機發光裝置(OLED)、有機光電電晶體、有機光伏打電池及有機光檢測器。對於OLED，有機材料可具有優於習用材料之性能優勢。舉例而言，有機發射層所發射光之波長通常可容易地用適當摻雜物進行調整。

OLED使用當在裝置兩端施加電壓時發光之薄有機膜。在諸如平板顯示器、照明及背光等應用中使用OLED正變成越來越令人感興趣之技術。許多OLED材料及構造闡述於美國專利第5,844,363號、第6,303,238號及第5,707,745號中，該等專利之全文皆以引用方式併入本文中。

磷光發射分子之一種應用係全色顯示器。此顯示器之工業標準要求適於發射特定色彩(稱為"飽和"色)之像素。尤其，該等標準要求飽和紅色、綠色及藍色像素。色彩可使用CIE坐標量測，其已為該項

技術習知。

綠色發射分子之一個實例係叁(2-苯基吡啶)銱(標記為Ir(ppy)<sub>3</sub>)，其具有下式I之結構：



在此處及本文隨後圖中，將自氮至金屬(此處Ir)之配位鍵繪示成直線。

本文所用術語"有機物"包括可用於製作有機光電子裝置之聚合物材料以及小分子有機材料。"小分子"意指任何不為聚合物之有機材料，且"小分子"實際上可相當大。在一些情況下，小分子可包括重複單元。舉例而言，使用長鏈烷基作為取代基不能將分子排除在"小分子"類別外。小分子亦可納入聚合物中，例如作為聚合物骨架上之側基或作為骨架之一部分。小分子亦可用作樹枝狀聚合物之核心部分，樹枝狀聚合物由一系列化學殼層構築於核心部分上而構成。樹枝狀聚合物之核心部分可係螢光或磷光小分子發射體。樹枝狀聚合物可係"小分子"，且據信當前用於OLED領域之所有樹枝狀聚合物皆係小分子。

本文所用"頂部"意指距基板最遠的地方，而"底部"意指距基板最近的地方。當第一層闡述為"佈置於"第二層之上時，則該第一層遠離基板而佈置。除非指明該第一層與該第二層"接觸"，否則在該第一與第二層間可能有其他層。舉例而言，陰極可闡述為"佈置於"陽極之上，即使其間有各種有機層。

本文所用"溶液可處理的"意指能於液體介質中溶解、分散或傳送及/或自液體介質沈積，該液體介質呈溶液或懸浮液形式。

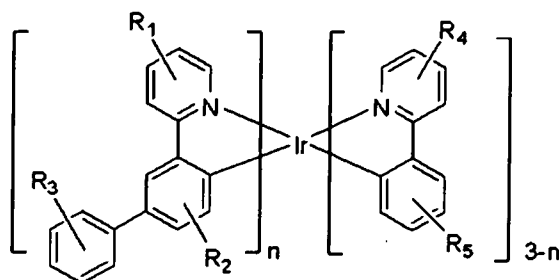
當相信配位基有助於發射材料之光活性性質時，則稱其具有"光活性"。

關於OLED、及上述定義之更詳細內容可在美國專利第7,279,704號中找到，其整體內容皆以引用的方式併入本文中。

### 【發明內容】

本發明提供用於OLED中之材料。該等材料為具有經烷基及/或芳基取代之配位基及異配或均配性質之2-苯基吡啶銱(Irppy)錯合物。該等材料可有利地用於OLED中。

該等材料含有具有下式之異配銱化合物：

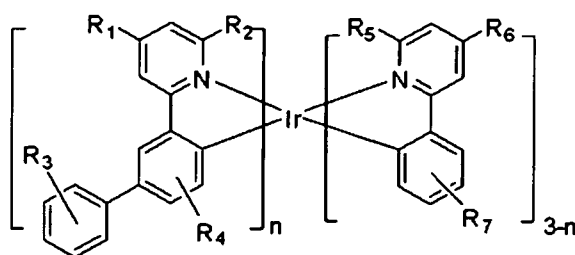


其中 $n=1$ 或 $2$ ；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及 $R_5$ 獨立選自由氫、烷基及芳基組成之群，且其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及 $R_5$ 中每一個皆可代表單、二、三、四或五取代；且

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及 $R_5$ 中至少一個為烷基或芳基。

在一個態樣中，該等材料含有具有下式之異配銱化合物：



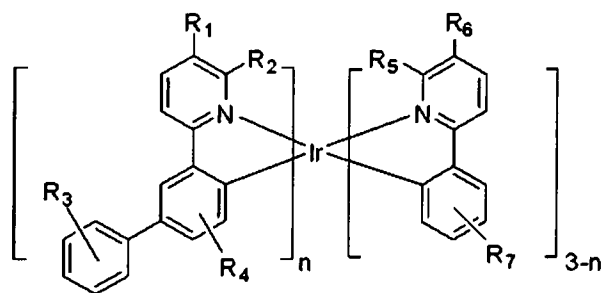
其中 $n=1$ 或 $2$ ；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 獨立選自由氫、烷基及芳基組成之群；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 中至少一個為烷基或芳基；且

$R_3$ 、 $R_4$ 及 $R_7$ 獨立選自由氫、烷基及芳基組成之群，且其中 $R_3$ 、 $R_4$ 及 $R_7$ 可代表單、二、三、四或五取代。

在另一態樣中，該等材料含有具有下式之異配銥化合物：

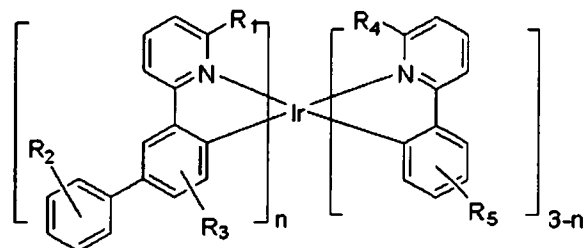


其中  $n=1$  或  $2$ ；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$  及  $R_6$  獨立選自由氫、烷基及芳基組成之群；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$  及  $R_6$  中至少一個為烷基或芳基；且  $R_3$ 、 $R_4$  及  $R_7$  獨立選自由氫、烷基及芳基組成之群，且其中  $R_3$ 、 $R_4$  及  $R_7$  中每一個皆可代表單、二、三、四或五取代。

在另一態樣中，該等材料含有具有下式之異配銥化合物：



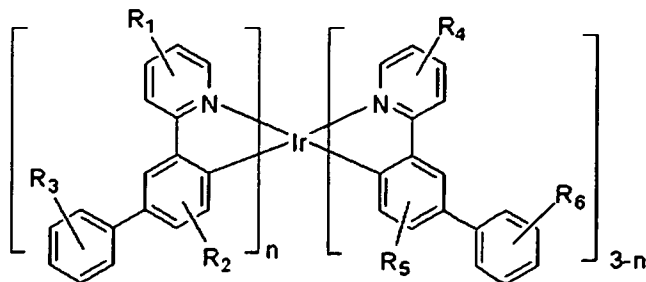
其中  $n=1$  或  $2$ ；

$R_1$  及  $R_4$  獨立選自由氫、烷基及芳基組成之群；

$R_1$  及  $R_4$  中至少一個為烷基或芳基；且

$R_2$ 、 $R_3$  及  $R_5$  獨立選自由氫、烷基及芳基組成之群，且其中  $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_5$  中每一個皆可代表單、二、三、四或五取代。

在另一態樣中，該等材料含有具有下式之異配銥化合物：



其中  $n=1$  或  $2$ ；

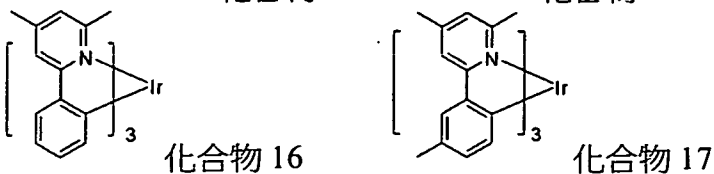
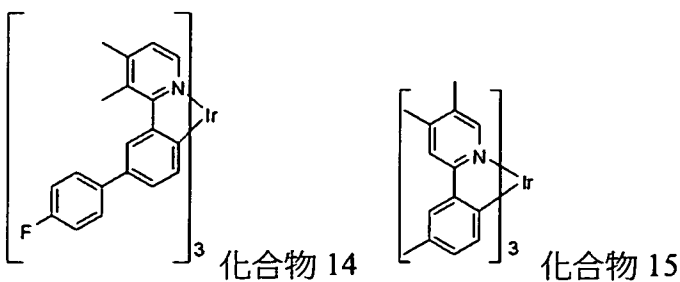
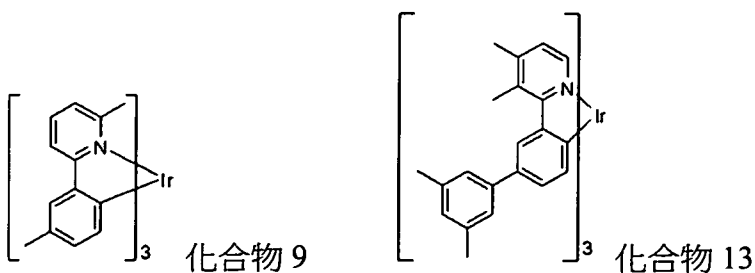
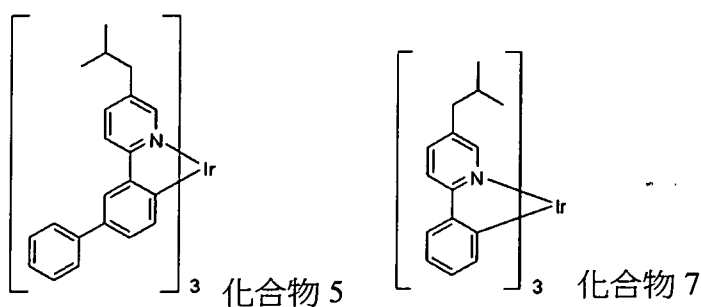
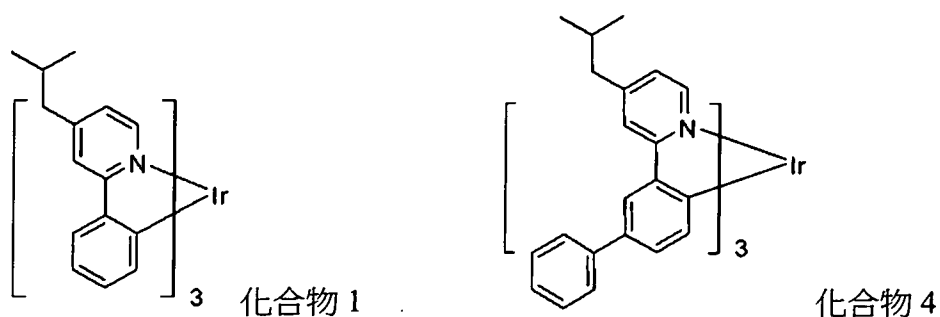
$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及  $R_6$  獨立選自由氫、烷基及芳基組成之群，

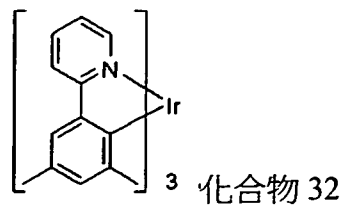
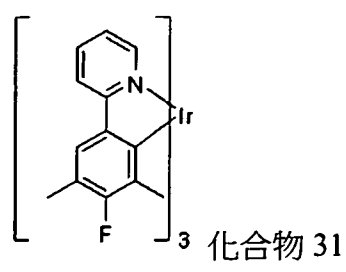
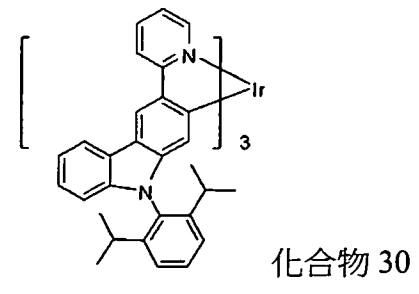
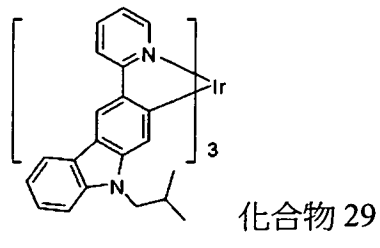
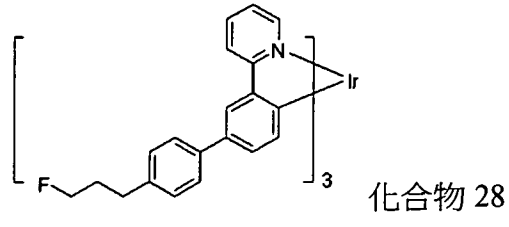
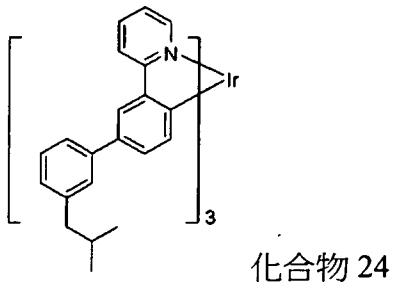
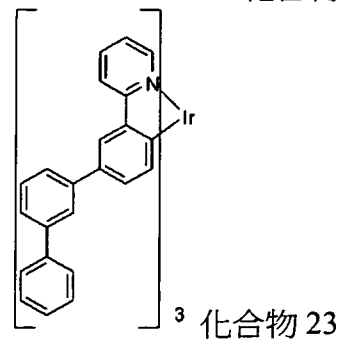
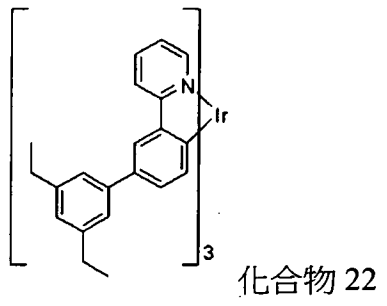
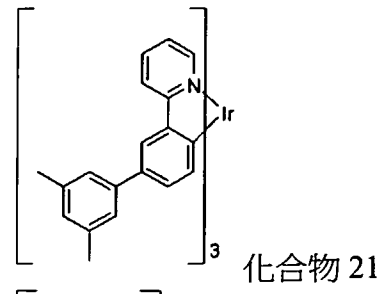
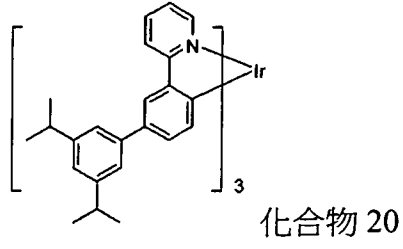
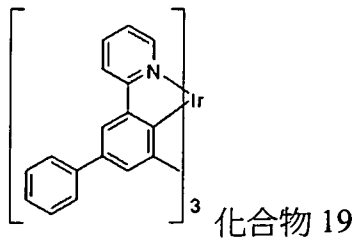
且其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 中每一個皆可代表單、二、三、四或五取代；

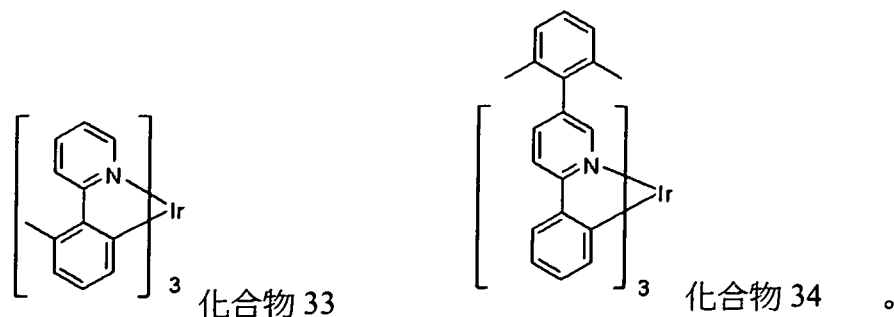
$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及 $R_5$ 中至少一個為烷基或芳基；且

至少 $R_1$ 不同於 $R_4$ ， $R_2$ 不同於 $R_5$ ，或 $R_3$ 不同於 $R_6$ 。

在另一態樣中，該等材料具有選自由以下組成之群之均配銱化合物：



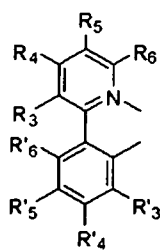




在另一態樣中，該等材料具有包括選自以下群組之配位基的化合物，其中該配位基配位至原子序數大於40之金屬。

此外，本發明提供有機發光裝置。該裝置包含陽極、陰極、及佈置於該陽極與該陰極之間之有機發射層，該有機層進一步包含發射摻雜物，其中上述化合物為該發射摻雜物。該有機發射層進一步包含主體材料。本發明提供包含特定主體材料及特定摻雜物之特定裝置。

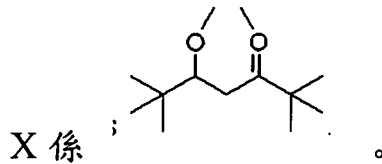
本發明提供以經改良產率製得  $\text{Ir}(\text{L}_a)(\text{L}_b)(\text{L}_c)$  錯合物之方法，該方法包含使具有式  $(\text{L}_a)(\text{L}_b)\text{IrX}$  之中間體與  $\text{L}_c$  反應以產生  $\text{Ir}(\text{L}_a)(\text{L}_b)(\text{L}_c)$  錯合物，其中  $\text{L}_a$ 、 $\text{L}_b$  及  $\text{L}_c$  係光活性且獨立地雙齒環金屬化配位基，其具有下式：



其中  $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}'_3$ 、 $\text{R}'_4$ 、 $\text{R}'_5$  及  $\text{R}'_6$  獨立選自由以下組成之群：氫、烷基、烯基、炔基、烷基芳基、 $\text{CN}$ 、 $\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 $\text{NR}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OR}$ 、鹵基、芳基、雜芳基、經取代芳基、經取代雜芳基或雜環基團；

其中  $\text{R}_6$  或  $\text{R}'_3$  中至少一個不為氫，且  $\text{R}_6$  或  $\text{R}'_3$  係選自由以下組成之群：烷基、烯基、炔基、烷基芳基、 $\text{CN}$ 、 $\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 $\text{NR}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OR}$ 、鹵基、芳基、雜芳基、經取代芳基、經取代雜芳基及雜環

基團；且



### 【圖式簡單說明】

圖1展示有機發光裝置。

圖2顯示不具有單獨的電子傳送層之倒置有機發光裝置。

圖3展示銥錯合物。

圖4展示合成途徑中之反應。

### 【實施方式】

通常，OLED包含至少一個佈置於陽極與陰極之間且與其電連接之有機層。當施加電流時，陽極將電洞注入有機層，且陰極將電子注入有機層。注入之電洞及電子各自向帶相反電荷之電極遷移。當電子及電洞位於同一分子上時，形成"激發子"，即具有激發態之定域電子-電洞對。當該激發子經由光電子發射機制弛豫時，可發射光。在一些情況下，激發子可位於準分子或激態錯合物上。亦可存在非輻射機制(例如熱弛豫)，但其通常認為不理想。

初始OLED使用可自其單重態發光("螢光")之發射分子，如(例如)美國專利第4,769,292號中所揭示，該案之全文以引用的方式併入本文中。螢光發射通常在小於10奈秒之時間訊框內發生。

最近，已證實具有可自三重態發光("磷光")之發射材料的OLED。Baldo等人，"Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices"，Nature，第395卷，151-154, 1998；("Baldo-I")及Baldo等人，"Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence"，Appl. Phys. Lett，第75卷，第1期，4-6 (1999) ("Baldo-II")，其全文皆以引用的方

式併入本文中。磷光更詳細闡述於美國專利第7,279,704號第5-6行中，其以引用的方式併入。

自三重態發出之磷光可藉由將有機分子限制為(較佳經由鍵結)密切接近高原子序數原子來增強超過螢光。被稱為重原子效應之此現象由習知稱作自旋軌道耦合之機制產生。此磷光躍遷可自有機金屬分子(例如，叁(2-苯基吡啶)銻(III))之經激發金屬至配位基電荷轉移(MLCT)態觀測到。

圖1展示有機發光裝置100。該等圖不必按比例繪製。裝置100可包括基板110、陽極115、電洞注入層120、電洞傳送層125、電子阻擋層130、發射層135、電洞阻擋層140、電子傳送層145、電子注入層150、保護層155及陰極160。陰極160係具有第一導電層162及第二導電層164之複合陰極。裝置100可藉由按順序沈積所述層製作。該等各個層之性質及功能以及實例材料更詳細闡述於美國專利第7,279,704號第6-10行中，其以引用的方式併入。

可利用該等層每一層之更多實例。舉例而言，撓性及透明基板-陽極組合揭示於美國專利第5,844,363號中，其整體內容皆以引用的方式併入本文中。經p-摻雜之電洞傳送層之實例係經F.sub.4-TCNQ以50:1之莫耳比摻雜之m-MTDATA，如美國專利申請公開案第2003/0230980號中所揭示，該案之全文以引用的方式併入本文中。發射及主體材料之實例揭示於頒予Thompson等人之美國專利第6,303,238號中，該案之全文以引用的方式併入本文中。經n摻雜電子傳送層之實例係經Li以1:1之莫耳比摻雜之BPhen，如美國專利申請公開案第2003/0230980號中所揭示，其整體內容皆以引用的方式併入本文中。美國專利第5,703,436號及第5,707,745號(其整體內容皆以引用的方式併入本文中)揭示多種陰極實例，其包括具有薄金屬層(例如Mg:Ag)以及上覆透明導電、濺鍍沈積之ITO層的複合陰極。阻擋層之

理論及用途更詳細闡述於美國專利第6,097,147號及美國專利申請公開案第2003/0230980號中，其整體內容皆以引用的方式併入本文中。注入層之實例提供於美國專利申請公開案第2004/0174116號中，其整體內容皆以引用的方式併入本文中。保護層之闡述可在美國專利申請公開案第2004/0174116號中找到，其整體內容皆以引用的方式併入本文中。

圖2展示倒置OLED 200。該裝置包括基板210、陰極215、發射層220、電洞傳送層225及陽極230。裝置200可藉由按順序沈降所述層製作。由於最常用之OLED構造具有佈置於陽極上之陰極，而裝置200具有佈置於陽極230下之陰極215，故裝置200可稱為"倒置"OLED。與彼等針對裝置100所闡述相似之材料可用於裝置200之對應層。圖2提供一個如何自裝置100之結構省略一些層之實例。

以非限制性實例形式提供圖1及2中所示之簡單分層結構，且應瞭解，本發明之實施例可結合各種其他結構使用。所述特定材料及結構實際上具例示性，且可使用其他材料及結構。藉由以不同方式組合所述各個層可達成功能OLED，或基於設計、性能及成本因素，有多個層可完全省略。亦可包括未具體闡述之其他層。可使用不同於彼等特定闡述材料之材料。儘管本文所提供之許多實例闡述各種層包含單一材料，但應瞭解，可使用材料之組合(例如主體材料與摻雜物之混合物)或更通常可使用混合物。此外，該等層可具有各種子層。本文中所提供用於各種層之名稱不欲具有嚴格限制意味。舉例而言，在裝置200中，電洞傳送層225傳送電洞並將電洞注入發射層220中，且其可闡述為電洞傳送層或電洞注入層。在一個實施例中，OLED可闡述為具有佈置於陰極與陽極間之"有機層"。該有機層可包含單一層，或可進一步包含(例如)參照圖1及2所述不同有機材料之多層。

亦可使用未特定闡述之結構及材料，例如由聚合物材料構成之

OLED(PLED)，例如闡述於頒予Friend等人之美國專利第5,247,190號中者，該案之全文以引用的方式併入本文中。進一步舉例而言，可使用具有單一有機層之OLED。OLED可經堆疊，例如在頒予Forrest等人之美國專利第5,707,745號中所述者，該案之全文以引用的方式併入本文中。OLED結構可與圖1及2中所示之簡單分層結構有偏差。舉例而言，基板可包括成角度的反射表面，以改良輸出耦合，例如頒予Forrest等人之美國專利第6,091,195號中所述之臺面結構及/或頒予Bulovic等人之美國專利第5,834,893號中所述之凹坑結構，該等專利之全文皆以引用的方式併入本文中。

除非另有說明，否則各實施例之任何層皆可藉由任何適宜方法沈積。對於有機層而言，較佳方法包括熱蒸發、噴墨(例如在美國專利第6,013,982號及第6,087,196號中所述者，該等專利之全文以引用的方式併入本文中)、有機氣相沈積(OVPD)(例如頒予Forrest等人之美國專利第6,337,102號中所述者，該案之全文以引用的方式併入本文中)及藉由有機物蒸氣噴射印刷(OVJP)沈積(例如闡述於美國專利申請案第10/233,470號中者，該案之全文以引用的方式併入本文中)。其他適宜沈積方法包括旋轉塗佈及其他基於溶液之方法。基於溶液之方法較佳在氮氣或惰性氣氛下實施。對於其他層，較佳方法包括熱蒸發。較佳圖案化方法包括藉助掩模沈積、冷鐳(例如闡述於美國專利第6,294,398號及第6,468,819號中者，該等專利之全文以引用的方式併入本文中)及與一些沈積方法(例如噴墨及OVJD)相關之圖案化方法。亦可使用其他方法。欲沈積之材料可經修飾以使其能適合特定沈積方法。舉例而言，在小分子中可使用諸如具支鏈或無支鏈且較佳包含至少3個碳原子之烷基及芳基等取代基以增強其進行溶液處理之能力。可使用具有20個碳或更多個碳之取代基，且3-20個碳係較佳範圍。具不對稱結構之材料可較彼等具有對稱結構之材料具有更佳溶液處理能

力，此乃因不對稱材料可具有更低重結晶傾向。樹枝狀聚合物取代基可用於增強小分子經受溶液處理之能力。

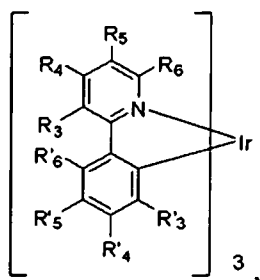
根據本發明之實施例所製作之裝置可納入各種消費產品中，其包括平板顯示器、電腦監測器、電視、廣告牌、內部或外部照明燈及/或信號燈、擡頭顯示器、全透明顯示器、撓性顯示器、雷射印刷機、電話、行動電話、個人數位助理(PDA)、膝上型電腦、數位攝影機、攝錄像機、視野取景器、微顯示器、車輛、大面積牆壁、影院或露天大型運動場顯示屏或招牌。可使用各種控制機制來控制根據本發明所製作之裝置，其包括被動矩陣及主動矩陣。許多裝置意欲用於使人感覺舒適之溫度範圍內，例如18攝氏度至30攝氏度，且更佳於室溫下(20-25攝氏度)。

本文所述材料及結構可在除OLED以外之裝置中使用。舉例而言，其他光電子裝置(例如有機太陽能電池及有機光檢測器)可使用該等材料及結構。更一般而言，有機裝置(例如有機電晶體)可使用該等材料及結構。

術語鹵基、鹵素、烷基、環烷基、烯基、炔基、芳烷基、雜環基團、芳基、芳族基團及雜芳基已為該項技術所習知，且定義於美國專利第7,279,704號第31-32行中，其以引用的方式併入本文中。

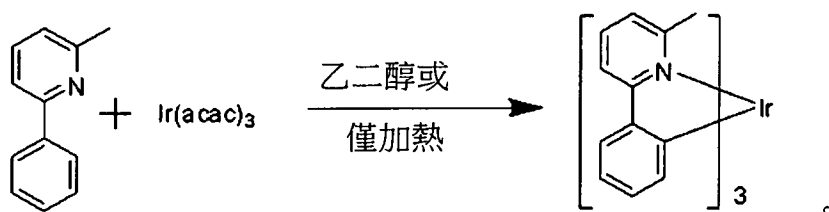
本發明提供包含具有光活性有空間需求之環金屬化配位基之參Ir(III)錯合物的化合物。使用具有諸如烷基及芳基等取代基之配位基的優點在於其可提供發光及裝置性質調節同時僅對裝置運行穩定性造成較小的影響。尤其是，將經芳基及烷基取代之配位基納入參錯合物可用於達成具有高效率及高穩定性之裝置。參見Kwong等人之 *Complexes with phenylpyridine derivatives and their use in organic light-emitting devices*, 2006, WO 2006/014599 及 Kwong 等人之 *Stable and efficient electroluminescent materials*, 2006, WO 2006/014599 A2。

許多可納入基於Ir之磷光體的環金屬化配位基並不能藉由所報道之合成方法獲得叁-配位基錯合物。在許多情況下，叁配位基錯合物作為磷光材料明顯優於具有兩個環金屬化配位基及單一雙齒或兩個單齒輔助配位基之錯合物。不欲受限於理論，認為Ir與環金屬化配位基之間之鍵較穩定，此意味著其不會容易地被置換，從而改良發光效率。參見 Lamansky 等人之 *Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometallated Iridium Complexes*, *Inorg. Chem.*, 40:1704-1711, 2001及 Kwong 等人之 *Organic Light Emitting Devices Having Reduced Pixel Shrinkage*, col. 16, ln. 45-60, 2006、美國專利第 7,087,321 B2號。因此，極其期望提供以經改良產率製備具有選擇用於OLED中之光活性配位基的Ir(III)錯合物的方法。此合成對於具有下式之發射Ir(III)錯合物而言尤其困難：



其中  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R'_3$ 、 $R'_4$ 、 $R'_5$ 及 $R'_6$ 獨立選自由以下組成之群：氫、烷基、烯基、炔基、烷基芳基、CN、 $\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 $\text{NR}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、OR、鹵基、芳基、雜芳基、經取代芳基、經取代雜芳基及雜環基團；且其中 $R_6$ 與 $R'_3$ 中至少一個不為氫，且 $R_6$ 與 $R'_3$ 係選自由以下組成之群：烷基、烯基、炔基、烷基芳基、CN、 $\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 $\text{NR}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、OR、鹵基、芳基、雜芳基、經取代芳基、經取代雜芳基及雜環基團。由於在最終叁環金屬化Ir錯合物中靠近Ir之多個 $R_6$ 及/或 $R'_3$ 使空間擁擠，故該環金屬化配位基與 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 之直接錯合可導致期望產品的產率極低（約10%）。參見 Kwong 等人之 *Complexes with*

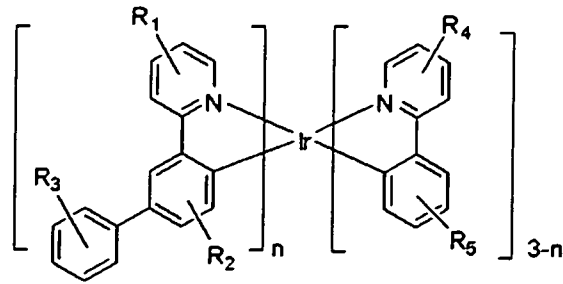
*phenylpyridine derivatives and their use in organic light-emitting devices*, 2006, WO 2006/014599。目前途徑之方案繪示於以下：



據報導此反應具有5.4%產率。

所提供具有烷基及/或芳基取代之錯合物可具有均配或異配性質，其可用於PHOLED裝置中，從而獲得具有較飽和色彩之穩定及有效裝置。該等材料可有利地在PHOLED裝置中用作發射摻雜物。異配錯合物在一些情況中可由於不同配位基賦予期望性質而有利。舉例而言，假設包含 $\text{Ir}(\text{L}_1)_3$ 作為發射體之第一裝置與包含 $\text{Ir}(\text{L}_2)_3$ 作為發射體之第二裝置相當，其中該第一裝置更穩定且兩個裝置發射相似顏色。但若 $\text{L}_1$ 具有比 $\text{L}_2$ 高的分子量，則 $\text{Ir}(\text{L}_1)_3$ 將需要比 $\text{Ir}(\text{L}_2)_3$ 高的真空蒸發溫度，由此降低使用 $\text{Ir}(\text{L}_1)_3$ 之吸引力。在此情況下，異配 $\text{Ir}(\text{L}_1)(\text{L}_2)_2$ 或 $\text{Ir}(\text{L}_1)_2(\text{L}_2)$ 錯合物可具有由各個配位基所賦予之合意特徵(即， $\text{L}_1$ 賦予良好穩定性，而 $\text{L}_2$ 賦予降低之分子量及較低之蒸發溫度)。而且，在另一情況下，若 $\text{Ir}(\text{L}_1)_3$ 不溶而 $\text{Ir}(\text{L}_2)_3$ 溶於大多數有機溶劑，則 $\text{Ir}(\text{L}_1)_3$ 不能用於基於溶液之裝置製作方法(例如噴墨印刷)中。在此情況下，異配 $\text{Ir}(\text{L}_1)(\text{L}_2)_2$ 或 $\text{Ir}(\text{L}_1)_2(\text{L}_2)$ 錯合物可具有良好穩定性(由 $\text{L}_1$ 所賦予)及良好溶解性(由 $\text{L}_2$ 所賦予)二者。具不對稱結構之異配錯合物可具有比彼等具有對稱結構之均配結構者好的溶液處理能力，此乃因不對稱材料具有較低重結晶傾向。因此，異配化合物與均配化合物相比可提供具有經改良製造、製作、穩定性、效率及/或色彩之裝置。

如圖3中所示，提供可有利地用於OLED中之異配化合物，其具有下式：

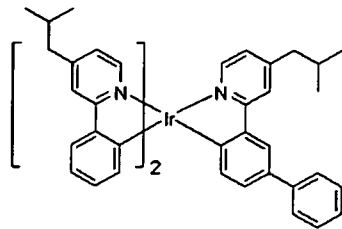


其中 $n=1$ 或 $2$ ；

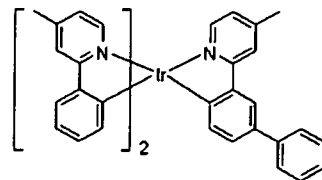
$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及 $R_5$ 獨立選自由氫、烷基及芳基組成之群，且其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及 $R_5$ 中每一個皆可代表單、二、三、四或五取代；  
且

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及 $R_5$ 中至少一個為烷基或芳基。

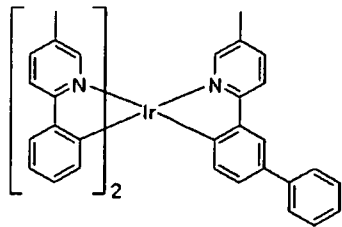
本發明提供可有利地用於OLED中之特定異配化合物：



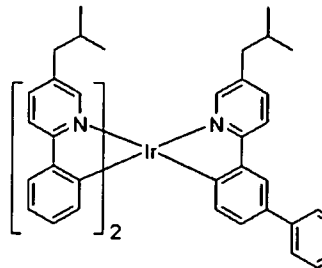
化合物 2



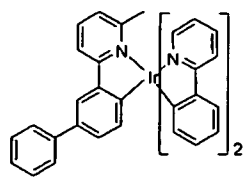
化合物 3



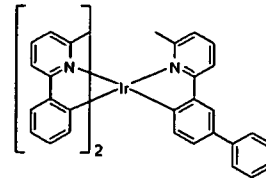
化合物 6



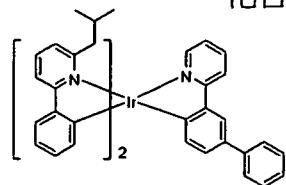
化合物 8



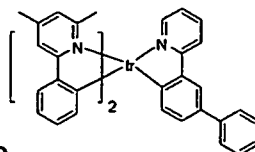
化合物 10



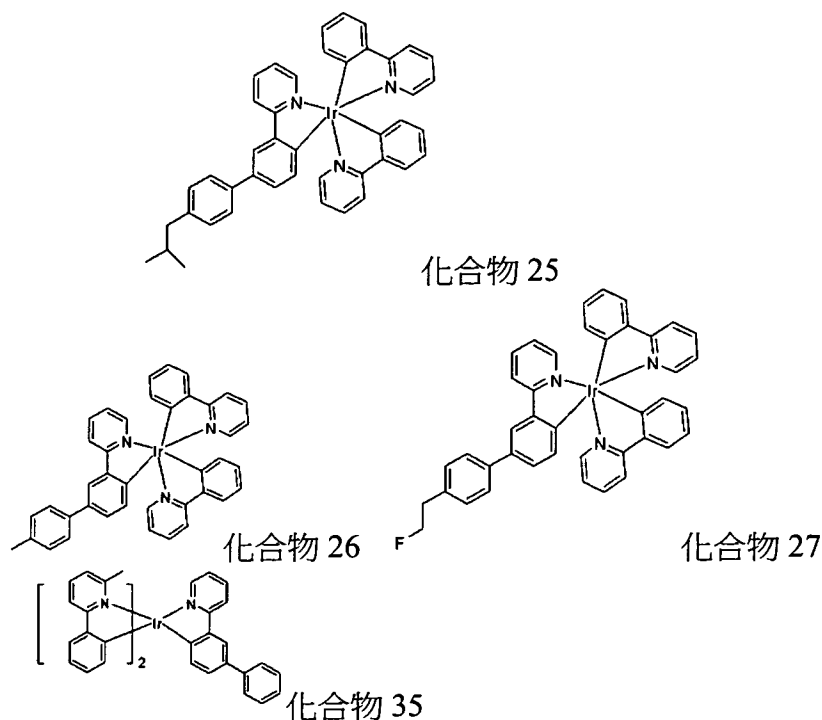
化合物 11



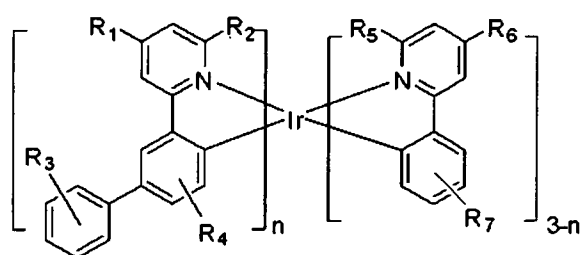
化合物 12



化合物 18



此外，提供可有利地用於 OLED 裝置中之異配化合物，其具有下式：



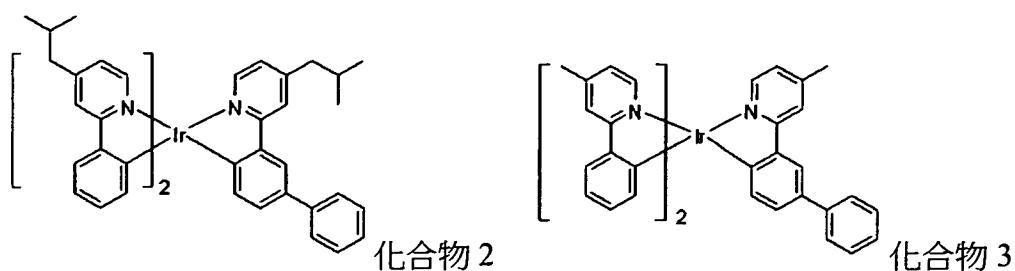
其中  $n=1$  或  $2$ ；

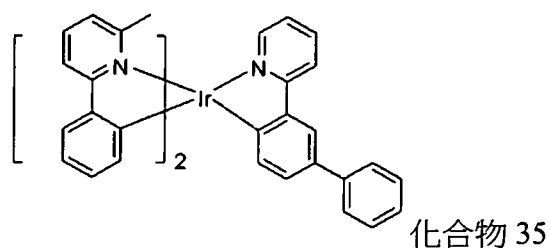
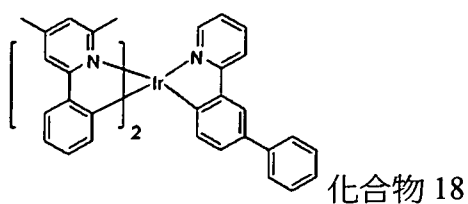
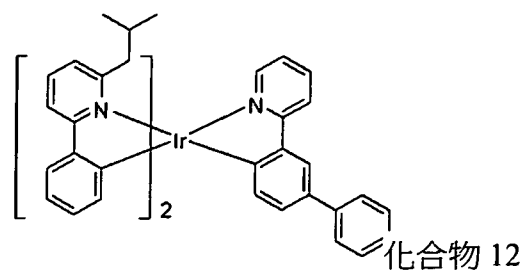
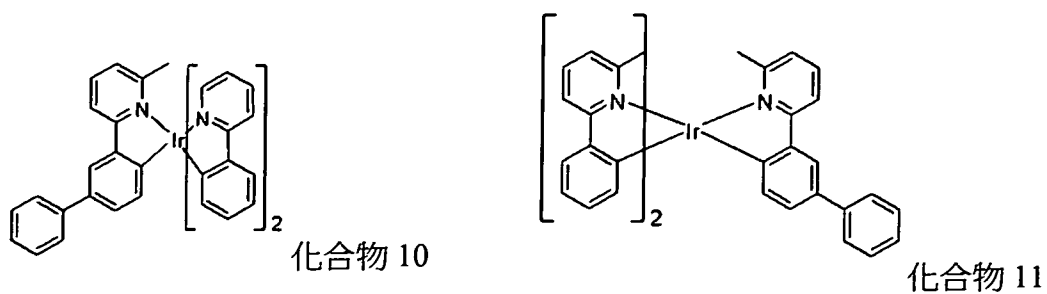
$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$  及  $R_6$  獨立選自由氫、烷基及芳基組成之群；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$  及  $R_6$  中至少一個為烷基或芳基；且

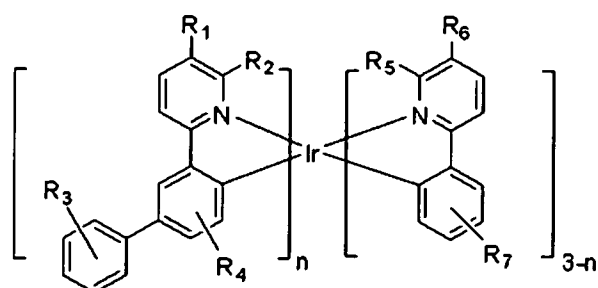
$R_3$ 、 $R_4$  及  $R_7$  獨立選自由氫、烷基及芳基組成之群，且其中  $R_3$ 、 $R_4$  及  $R_7$  可代表單、二、三、四或五取代。

本發明提供可有利地用於 OLED 中之異配化合物：





此外，提供可有利地用於 OLED 裝置中之異配化合物，其具有下式：

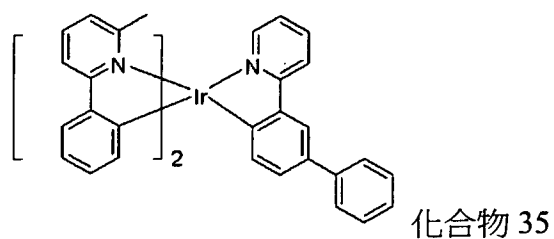
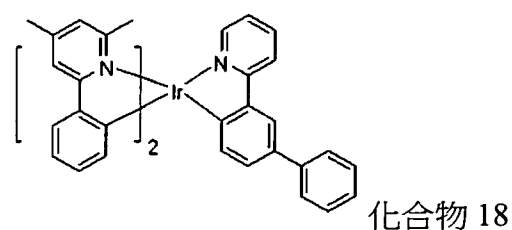
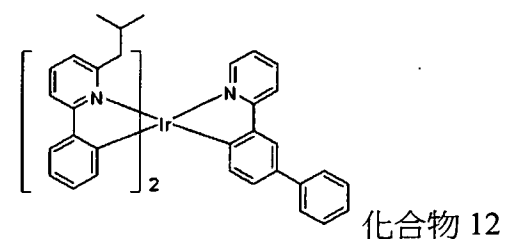
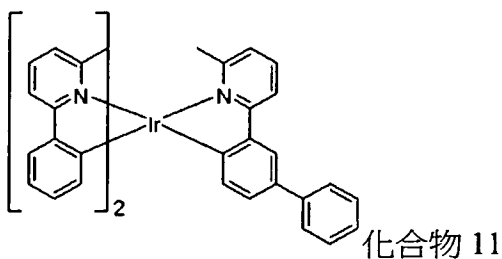
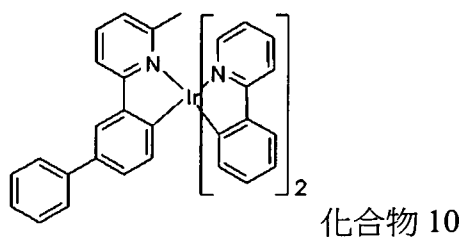
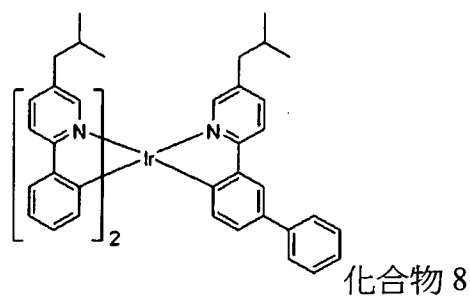
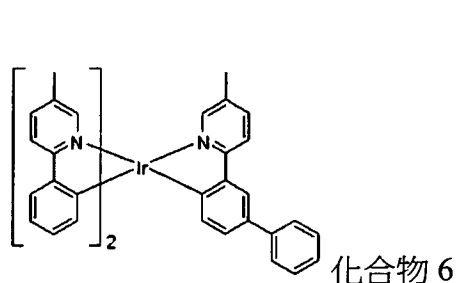


其中  $n=1$  或  $2$ ；

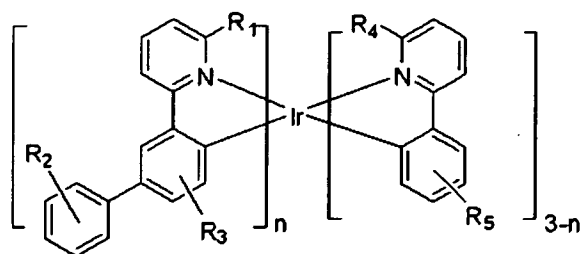
$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$  及  $R_6$  獨立選自由氫、烷基及芳基組成之群；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$  及  $R_6$  中至少一個為烷基或芳基；且  $R_3$ 、 $R_4$  及  $R_7$  獨立選自由氫、烷基及芳基組成之群，且其中  $R_3$ 、 $R_4$  及  $R_7$  中每一個皆可代表單、二、三、四或五取代。

本發明提供可有利地用於OLED中之特定異配化合物：



此外，提供可有利地用於OLED裝置中之異配化合物，其具有下式：



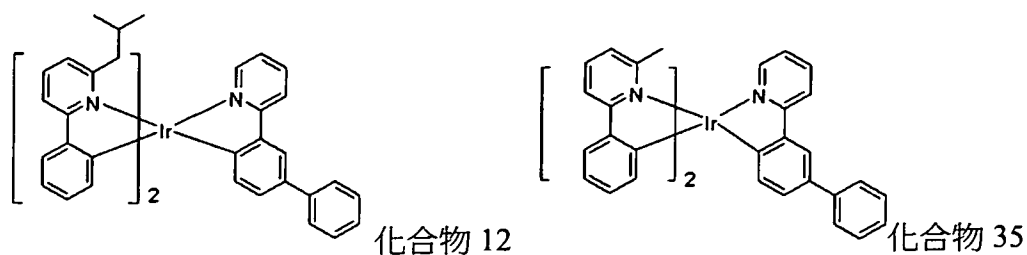
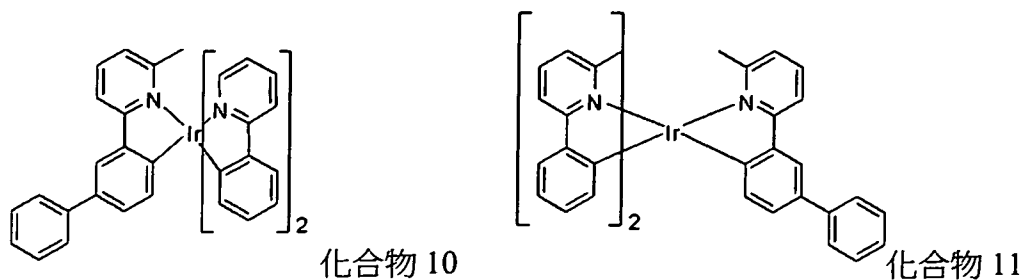
其中  $n=1$  或  $2$  ；

$R_1$  及  $R_4$  獨立選自由氫、烷基及芳基組成之群；

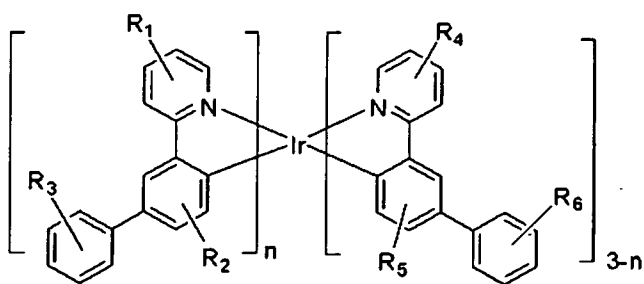
$R_1$  及  $R_4$  中至少一個為烷基或芳基；且  $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_5$  獨立選自由氫、

烷基及芳基組成之群，且其中 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_5$ 中每一個皆可代表單、二、三、四或五取代。

本發明提供可有利地用於OLED中之特定異配化合物：



此外，提供可有利地用於OLED裝置中之異配化合物，其具有下式：

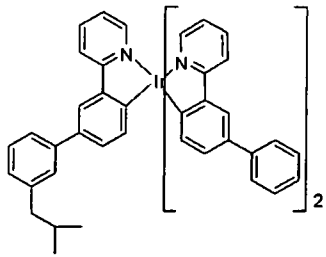


其中 $n=1$ 或 $2$ ；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 獨立選自由氫、烷基及芳基組成之群，且其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 中每一個皆可代表單、二、三、四或五取代；

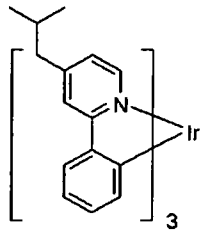
$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及 $R_5$ 中至少一個為烷基或芳基；且至少 $R_1$ 不同於 $R_4$ ， $R_2$ 不同於 $R_5$ 或 $R_3$ 不同於 $R_6$ 。

本發明提供可有利地用於OLED中之特定異配化合物：

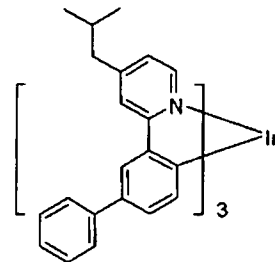


化合物 36。

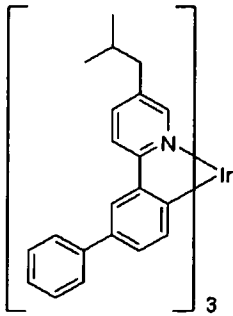
此外，提供可有利地用於 OLED 中之特定均配化合物，其具有下式：



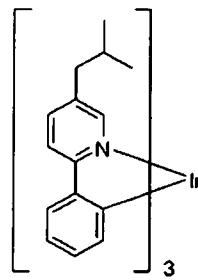
化合物 1



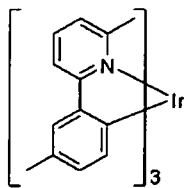
化合物 4



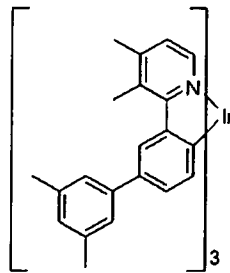
化合物 5



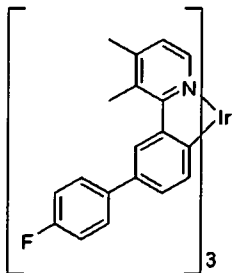
化合物 7



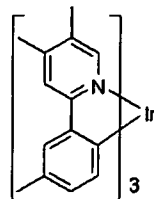
化合物 9



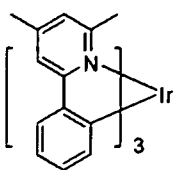
化合物 13



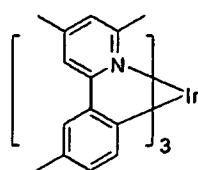
化合物 14



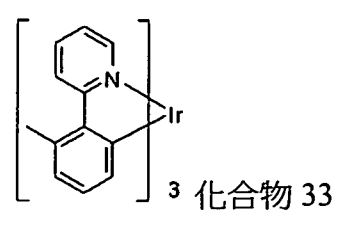
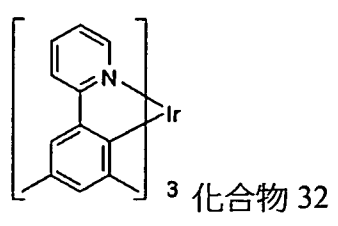
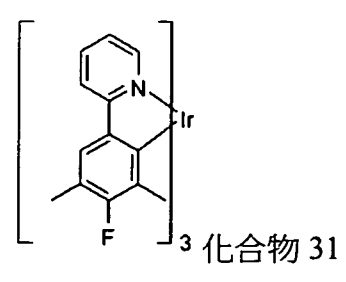
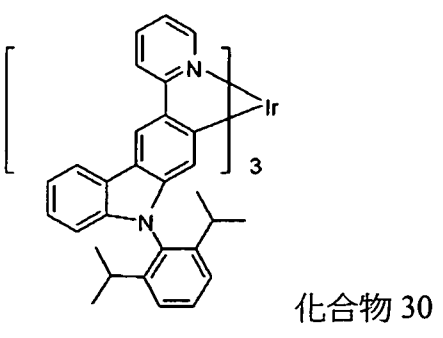
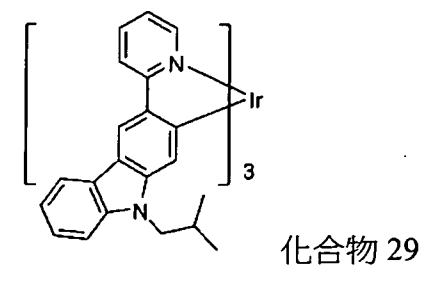
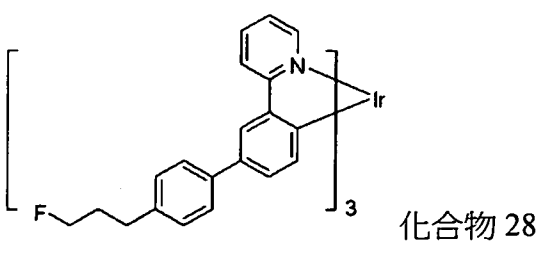
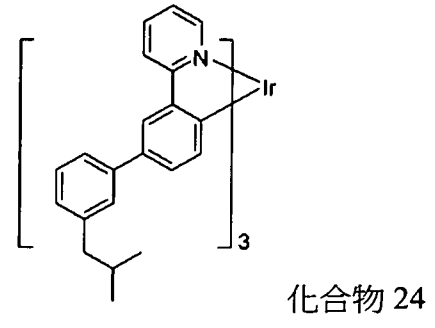
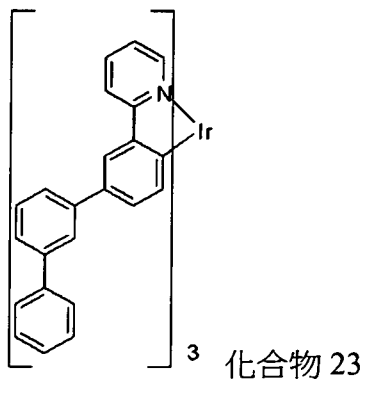
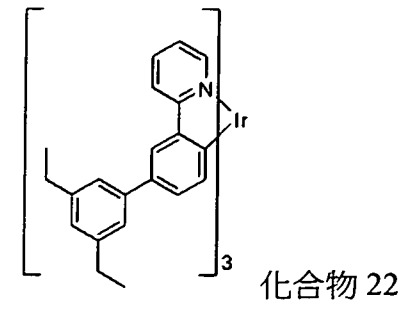
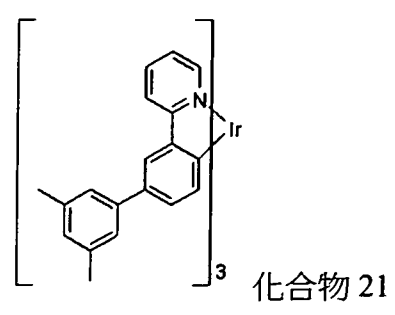
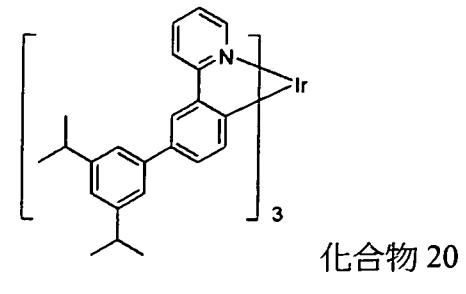
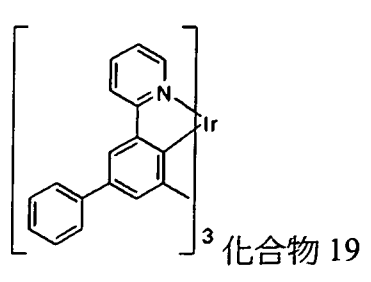
化合物 15

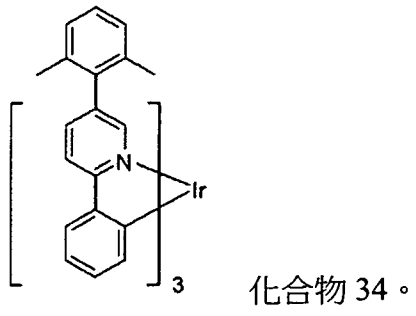


化合物 16

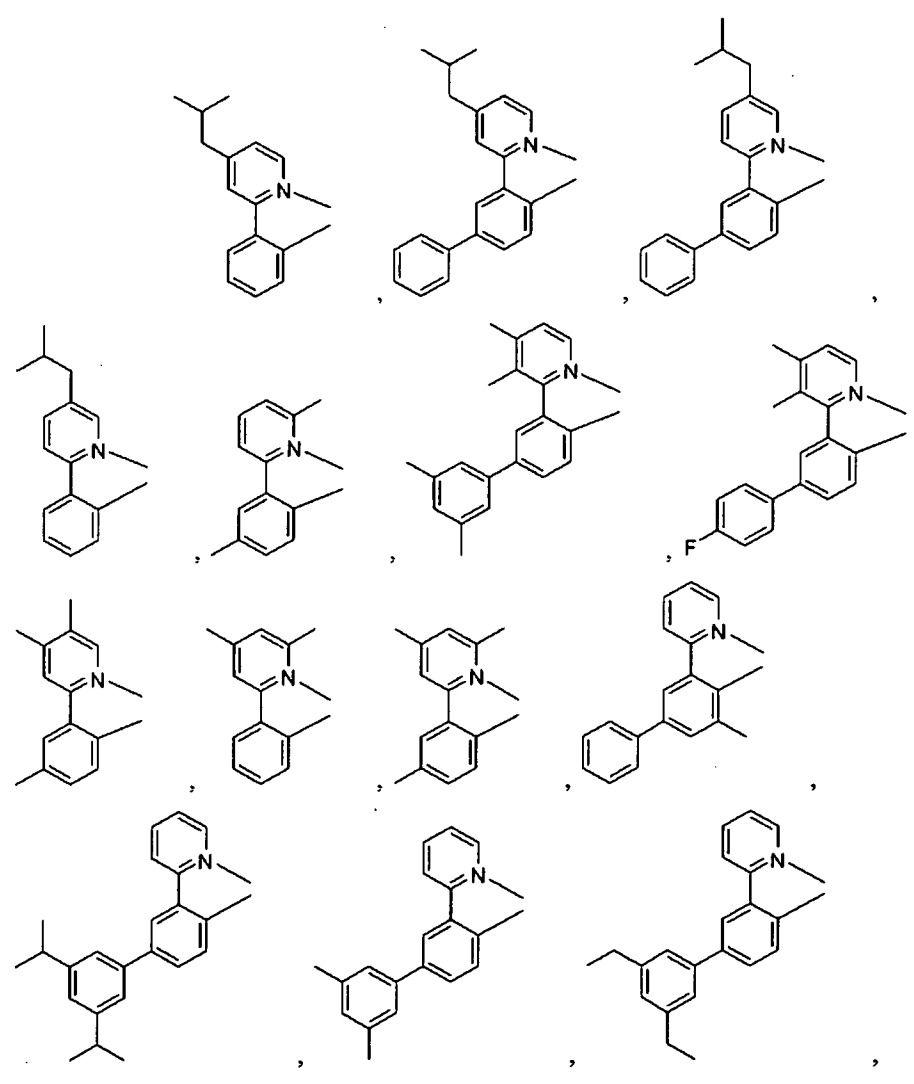


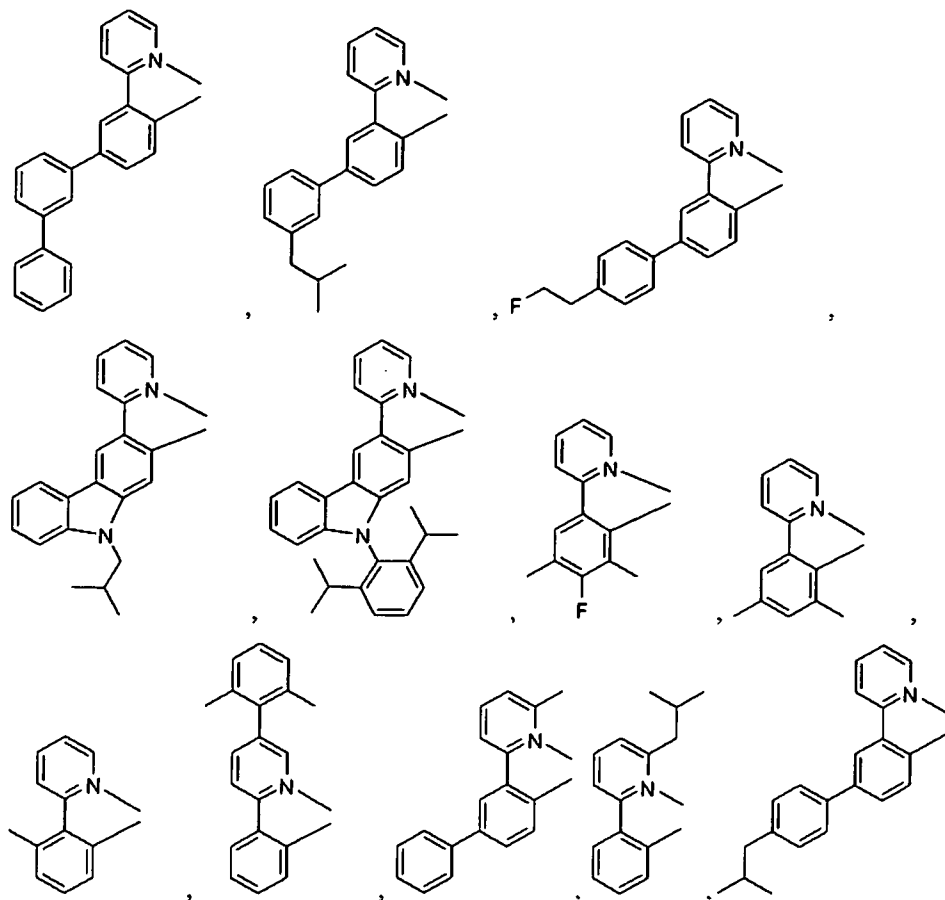
化合物 17





此外，提供其中化合物包括選自由以下組成之群之配位基的化合物：





其中該配位基配位至原子序數大於40之金屬。較佳地，該金屬係銦。

此外，本發明提供有機發光裝置。該裝置包含陽極、陰極及佈置於該陽極與該陰極之間之有機發射層，該有機層進一步包含發射摻雜物，其中上述化合物係該發射摻雜物。該有機發射層進一步包含主體材料，其中該主體材料係包含咪唑基團、聯伸三苯基團或二苯并噻吩基團之化合物。特定而言，該主體材料係化合物H或化合物G。

本發明提供其中化合物11或化合物35為該發射摻雜物且化合物H或化合物G為該主體材料之特定裝置。

亦提供用於OLED發射層之特定發射摻雜物，此可導致具有尤其良好的性能之裝置。特定而言，具有使用化合物25或26作為發射摻雜物之發射層的裝置如下表1中所示。分別使用化合物25及26作為發射體之裝置展示經改良之裝置穩定性，此表明烷基苯基取代可助益。

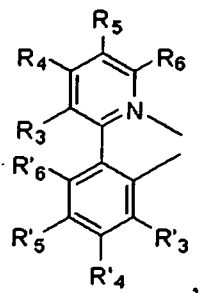
Cmpd.係化合物之縮寫。

5'-苯基上之烷基取代可用於轉變蒸發溫度及穩定性，使發射變窄，且使裝置效率增加。僅具有經取代之2-苯基吡啶中之一的化合物25及26的異配性質使蒸發溫度保持低溫(如表1中所示)，此對於OLED製造很重要，因為需要使該等材料延長加熱，且低蒸發溫度轉移成較少的熱應力，此通常造成較完全之蒸發。5'-苯基上之烷基取代亦可增加溶解性(如表1中所示)，此在基於溶液方法之裝置製作中很關鍵(如噴墨印刷)。5'烷基苯基亦可使發射變窄，以用於顯示器應用之OLED中較佳，因為可達成更飽和的色彩。此外，使用化合物25及26之裝置證明使用異配錯合物可給予高裝置效率。

同樣地，具有使用異配化合物6、35、11、18或2作為摻雜物之發射層的裝置可導致具有尤其良好的性質之裝置。特定而言，裝置具有使用化合物6作為摻雜物之發射層、以化合物35作為摻雜物之發射層、以化合物35作為摻雜物且化合物H作為主體材料之發射層、以化合物35作為摻雜物且化合物G作為主體材料之發射層、以化合物11作為摻雜物且化合物H作為主體材料之發射層、以化合物11作為摻雜物且化合物G作為主體材料之發射層、以化合物18作為摻雜物之發射層、及/或以化合物2作為摻雜物之發射層。該等裝置時常具有一或多項裝置穩定性、發光線寬或裝置效率的改良，如表1中所示。

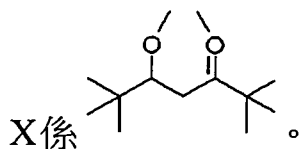
本發明提供特別的Ir(6-烷基ppy)型化合物，其可導致具有特別窄的發光線寬之裝置。特定而言，裝置使用異配化合物35或11作為發射摻雜物，如表1中所示。據信在6位之取代具有此作用，因為其致力空間效應於Ir錯合物，造成相對較長N-Ir鍵，其轉移成較窄的發射。因此，使Ir(ppy)化合物具有6-烷基且以異配性質特別有用於達成窄發光線寬及經改良之裝置穩定性，而與均配對應物相比未顯著增加蒸發溫度。

本發明提供製備  $\text{Ir}(\text{L}_a)(\text{L}_b)(\text{L}_c)$  錯合物之方法，該方法包含使具有式  $(\text{L}_a)(\text{L}_b)\text{IrX}$  之中間體與  $\text{L}_c$  反應以產生  $\text{Ir}(\text{L}_a)(\text{L}_b)(\text{L}_c)$  錯合物，其中  $\text{L}_a$ 、 $\text{L}_b$  及  $\text{L}_c$  獨立為具有下式之雙齒環金屬化配位基：



其中  $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}'_3$ 、 $\text{R}'_4$ 、 $\text{R}'_5$  及  $\text{R}'_6$  獨立選自由以下組成之群：氫、烷基、烯基、炔基、烷基芳基、 $\text{CN}$ 、 $\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 $\text{NR}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OR}$ 、鹵基、芳基、雜芳基、經取代芳基、經取代雜芳基或雜環基團；

其中  $\text{R}_6$  或  $\text{R}'_3$  中至少一個不為氫，且  $\text{R}_6$  或  $\text{R}'_3$  係選自由以下組成之群：烷基、烯基、炔基、烷基芳基、 $\text{CN}$ 、 $\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 $\text{NR}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OR}$ 、鹵基、芳基、雜芳基、經取代芳基、經取代雜芳基及雜環基團；且



製備具有式  $\text{Ir}(\text{L}_a)(\text{L}_b)(\text{L}_c)$  之錯合物的方法實例包括其中  $(\text{L}_a)$ 、 $(\text{L}_b)$  及  $(\text{L}_c)$  係光活性之錯合物。

製備具有式  $\text{Ir}(\text{L}_a)(\text{L}_b)(\text{L}_c)$  之錯合物的方法實例包括其中  $\text{R}'_6$  為氫，且  $\text{R}_3$  係選自由烷基、烯基、炔基、烷基芳基、 $\text{CN}$ 、 $\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 $\text{NR}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OR}$ 、鹵基、芳基、雜芳基、經取代芳基、經取代雜芳基及雜環基團組成之群之  $\text{L}_a$ 、 $\text{L}_b$  及  $\text{L}_c$ 。產率為至少 30% 或至少 50%。

製備具有式  $\text{Ir}(\text{L}_a)(\text{L}_b)(\text{L}_c)$  之錯合物的方法實例包括其中  $\text{R}_3$  為氫，且  $\text{R}'_6$  選自由烷基、烯基、炔基、烷基芳基、 $\text{CN}$ 、 $\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、

$\text{NR}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OR}$ 、鹵基、芳基、雜芳基、經取代芳基、經取代雜芳基及雜環基團組成之群之 $\text{L}_a$ 、 $\text{L}_b$ 及 $\text{L}_c$ 。產率至少為10%。

製備具有式 $\text{Ir}(\text{L}_a)(\text{L}_b)(\text{L}_c)$ 之錯合物的方法實例包括 $\text{L}_a$ 、 $\text{L}_b$ 及 $\text{L}_c$ 相同者。

製備具有式 $\text{Ir}(\text{L}_a)(\text{L}_b)(\text{L}_c)$ 之錯合物的方法實例包括其中 $\text{R}_6$ 為甲基且 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}'_3$ 、 $\text{R}'_4$ 、 $\text{R}'_5$ 及 $\text{R}'_6$ 皆為氫之 $\text{L}_a$ 、 $\text{L}_b$ 及 $\text{L}_c$ 。

製備具有式 $\text{Ir}(\text{L}_a)(\text{L}_b)(\text{L}_c)$ 之錯合物的方法實例包括其中 $\text{R}'_3$ 為甲基、 $\text{R}'_5$ 為甲基、 $\text{R}_4$ 為甲基且 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}'_4$ 及 $\text{R}'_6$ 皆為氫之 $\text{L}_a$ 、 $\text{L}_b$ 及 $\text{L}_c$ 。

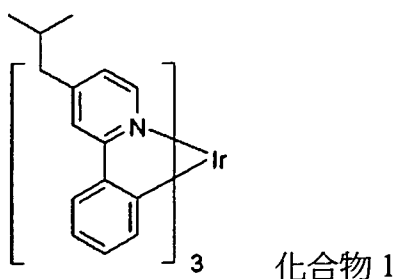
製備具有式 $\text{Ir}(\text{L}_a)(\text{L}_b)(\text{L}_c)$ 之錯合物的方法實例包括其中 $\text{R}'_3$ 為甲基、 $\text{R}'_5$ 為甲基、且 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}'_4$ 、及 $\text{R}'_6$ 皆為氫之 $\text{L}_a$ 、 $\text{L}_b$ 及 $\text{L}_c$ 。

如以上段落中所討論，具有空間需求配位基之銥錯合物的產率可藉由其中使中間體 $\text{Ir}(\text{L}_2)^t\text{Buacac}$ 與 $\text{L}$ 反應以產生 $\text{IrL}_3$ 之方法來改良。舉例而言，該 $\text{Ir}(\text{L}_2)^t\text{Buacac}$ 中間體方法以經改良產率獲得化合物17、化合物32及化合物11合成中之中間體I。自 $\text{Ir}(\text{L}_2)^t\text{Buacac}$ 至 $\text{IrL}_3$ 錯合物之反應展示於圖4中。同樣地，具有式 $\text{Ir}(\text{L}_a)(\text{L}_b)(\text{L}_c)$ 之化合物的經改良產率可藉由使中間體 $\text{Ir}(\text{L}_a)(\text{L}_b)^t\text{Buacac}$ 與 $\text{L}_c$ 反應來改良。

## 實驗

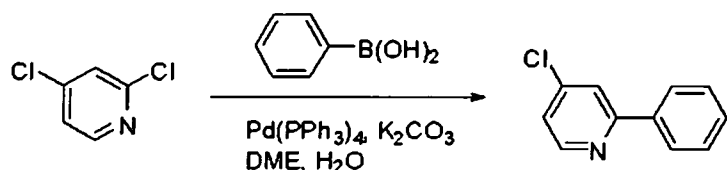
一些均配及異配經烷基及/或芳基取代之銥化合物係如下合成：

### 化合物1

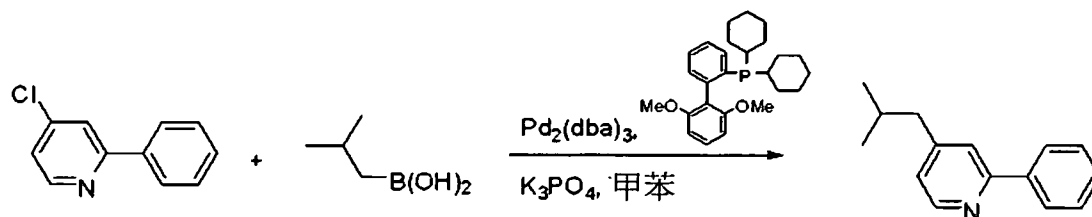


步驟1. 將10克(67.5毫莫耳)2,4-二氯吡啶、9克(74毫莫耳)苯基硼

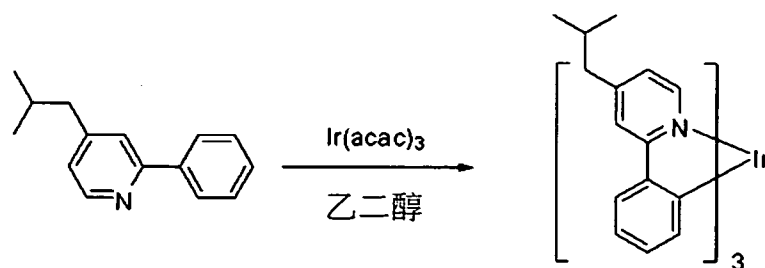
酸、28克(202毫莫耳)碳酸鉀、250毫升二甲氧基乙烷及150毫升水在3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃30分鐘。添加2.3克(2.0毫莫耳) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 並將混合物加熱回流20小時。冷卻至室溫後，將反應混合物用乙酸乙酯萃取並經硫酸鎂乾燥。將產物利用5%乙酸乙酯及己烷進行管柱層析。管柱後獲得9.2(72%產率)產物。



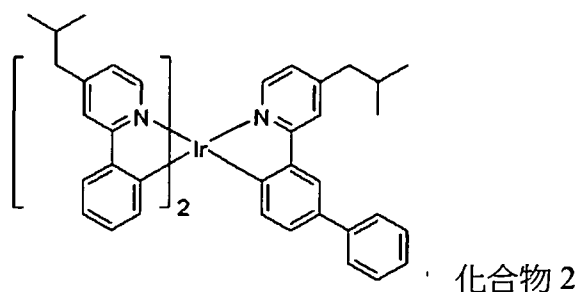
步驟2.將8.8克(46毫莫耳)4-氯-2-苯基吡啶、7克(69毫莫耳)異丁基硼酸、298克(138毫莫耳)磷酸鉀、1.5克(3.68毫莫耳)2-二環己基磷基-2',6'-二甲氧基聯苯、100毫升甲苯在3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃30分鐘。添加0.84克(0.92毫莫耳) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 並將混合物加熱回流4小時。冷卻至室溫後，藉助矽藻土床過濾反應混合物。將產物利用5%乙酸乙酯及己烷進行管柱層析。管柱後獲得8.3克產物(85%產率)。



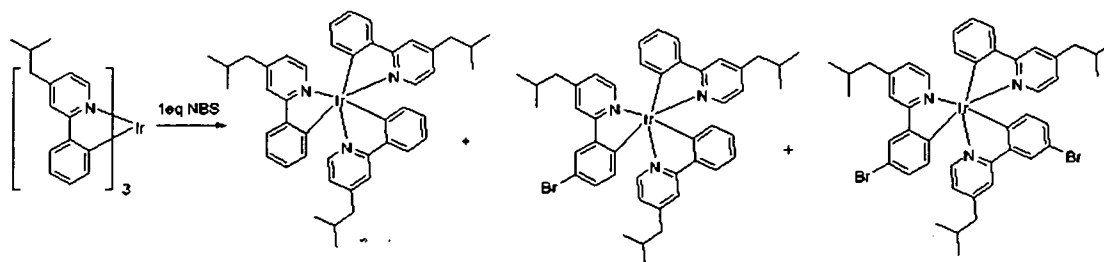
步驟3.將7.3克(34.5毫莫耳)4-異丁基-2-苯基吡啶及3.4克(6.9毫莫耳) $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 於50毫升乙二醇中加熱回流24小時。冷卻至室溫後，添加100毫升甲醇。藉由過濾收集沈澱物。藉由管柱使用1:1二氯甲烷及己烷作為溶析液純化固體。管柱純化後獲得3.1克產物(55%產率)。將產物藉由於240°C下高真空昇華進一步純化。



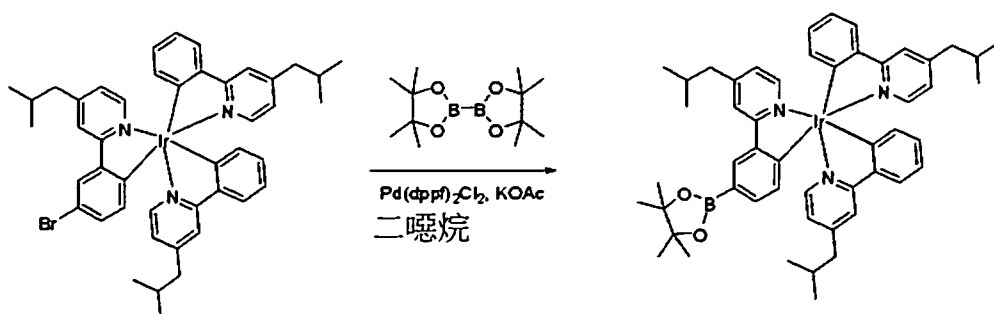
化合物2



步驟1. 將2.1克(2.6毫莫耳)叁[4-異丁基-2-苯基吡啶]銱(III)溶於100毫升二氯甲烷中。向此溶液中逐滴添加0.45克(2.6毫莫耳)於二氯甲烷中之N-溴琥珀醯亞胺。於室溫下攪拌過夜後，將反應濃縮成50毫升溶劑並自甲醇沈澱。將固體在真空下乾燥且未進一步純化即用於下一步驟。收集到2.1克產物，其包含71%的單溴化化合物。

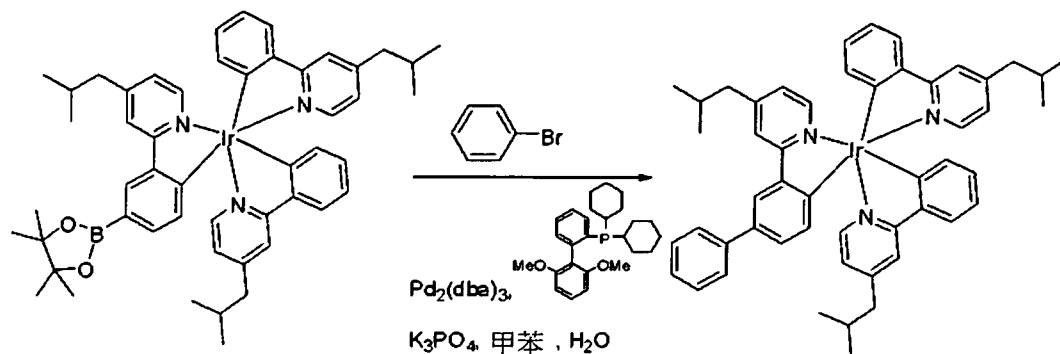


步驟2. 將2.1克來自步驟1之溴化銱錯合物混合物、1.2克(4.6毫莫耳)戊醯二硼、0.68克(6.9毫莫耳)乙酸鉀、100毫升二噁烷在3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃30分鐘。向混合物中添加0.06克(0.07毫莫耳)Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>。將反應於90℃下加熱15小時。藉由TLC監測該反應。反應完成後，蒸發掉溶劑。殘餘物利用1:1二氯甲烷及己烷進行管柱純化。獲得1.1克產物。

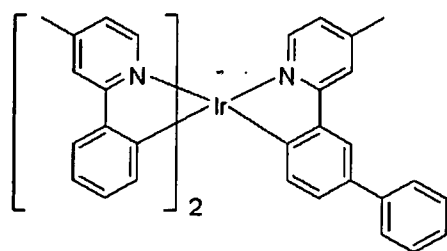


步驟3. 將1.1克(1.16毫莫耳)硼酸酯、0.55克(3.5毫莫耳)溴苯、0.8

克(3.48毫莫耳)磷酸鉀、0.02克(0.046毫莫耳)2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯、60毫升甲苯及6毫升水在3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃30分鐘。添加0.01克(0.01毫莫耳) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 並將混合物加熱回流4小時。冷卻至室溫後，藉助矽藻土床過濾反應混合物。將產物利用1:1二氯甲烷及己烷進行管柱純化。管柱後獲得1.0克產物。將產物藉由於 $260^\circ\text{C}$ 下高真空昇華進一步純化。

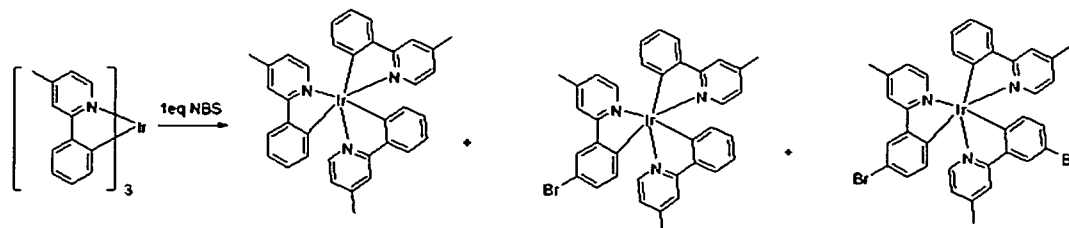


### 化合物3



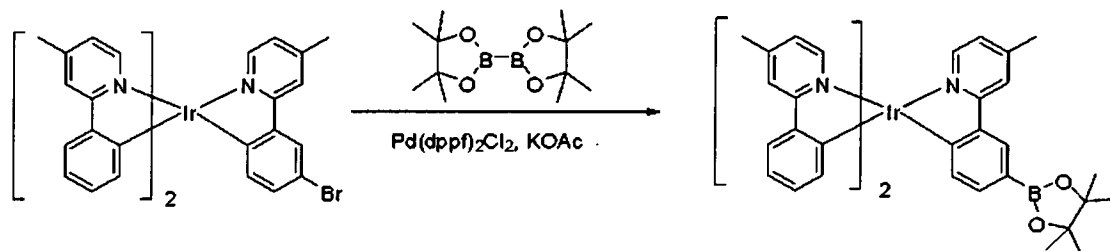
化合物3

步驟1.將叁(4-甲基-2-苯基吡啶)銦(III) (1.3克, 1.9毫莫耳)、*N*-溴琥珀醯亞胺(0.33克, 1.9毫莫耳)溶於400毫升二氯甲烷中。將混合物用氮氣吹掃10分鐘並於室溫下在黑暗中攪拌過夜。在減壓下蒸發掉溶劑。用甲醇洗滌殘餘物。獲得1.4克(95%產率)黃色固體混合物。

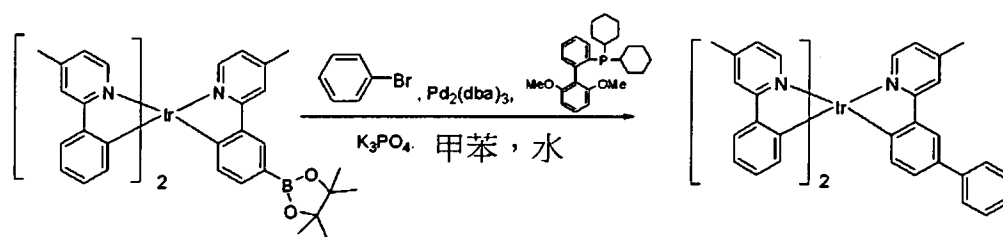


步驟2.將來自步驟1之溴化Ir錯合物混合物(1.3克, 1.7毫莫耳)、戊醯二硼(0.85克, 3.4毫莫耳)、乙酸鉀(0.5克, 5.1毫莫耳)、及無水二

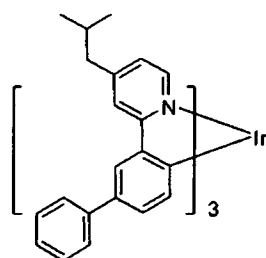
噶烷(100毫升)混合並用氮氣吹掃15分鐘。然後添加Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (42毫克, 0.05毫莫耳)並將混合物用氮氣再吹掃10分鐘。於90°C下加熱過夜後,將混合物冷卻至室溫並在減壓下蒸發。將粗產物藉由二氧化矽管柱利用至多30%於己烷中之CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>純化,獲得0.9克黃色固體(64%產率)。



步驟3.將來自步驟2之產物、溴苯(0.41克, 2.6毫莫耳)、2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯(14.4毫克, 0.035毫莫耳)、磷酸三鉀(557毫克, 2.6毫莫耳)、甲苯(60毫升)及水(20毫升)混合並用氮氣吹掃15分鐘。然後添加Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>並將混合物用氮氣再吹掃10分鐘。回流過夜之後,收集有機層並利用MgSO<sub>4</sub>乾燥。將粗產物藉由二氧化矽管柱利用1:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>及己烷來純化,獲得0.6克黃色固體(89%產率)。將該產物藉由於260°C下高真空昇華進一步純化。



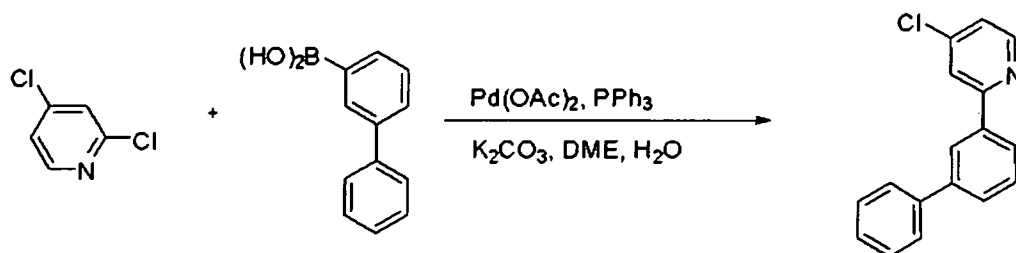
#### 化合物 4



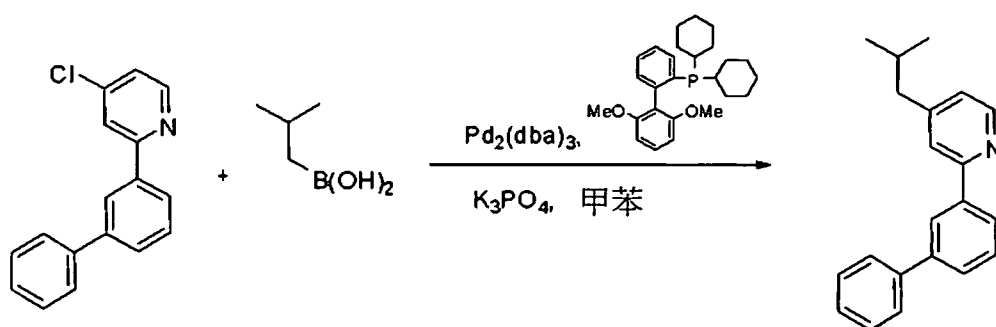
化合物 4

步驟1.將2,4-二氯吡啶(10克, 67.6毫莫耳)、聯苯-3-基硼酸(13.4克, 67.6毫莫耳)、乙酸鉀(0.5克, 2毫莫耳)、三苯基膦(2.1克, 8.1毫

莫耳)、碳酸鉀(28克, 203毫莫耳)、二甲氧基乙烷120毫升及水40毫升在300毫升3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃15分鐘且然後回流過夜。將反應冷卻至室溫後, 收集有機層, 經MgSO<sub>4</sub>乾燥並在減壓下蒸發。將粗產物藉由二氧化矽管柱利用至多10%於己烷中之乙酸乙酯溶析來純化, 獲得12.2克黃色油狀物(68%產率)。

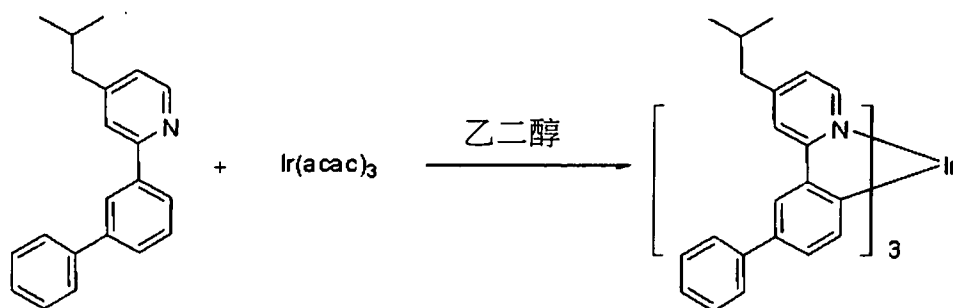


步驟2. 將2-(聯苯-3-基)-4-氯吡啶(12.2克, 45.9毫莫耳)、異丁基硼酸(5.6克, 55.1毫莫耳)、磷酸三鉀(29克, 138毫莫耳)、甲苯(300毫升)混合。將系統用氮氣吹掃15分鐘。然後添加2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯(0.8克, 1.8毫莫耳)及Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.4克, 0.5毫莫耳)。將系統用氮氣再吹掃5分鐘。回流過夜之後, 將反應冷卻至室溫並用水洗滌。經MgSO<sub>4</sub>乾燥合併的有機層並在減壓下蒸發。將粗產物藉由二氧化矽管柱利用至多5%於己烷中之乙酸乙酯溶析來純化, 獲得3.5克黃色油狀物(27%產率)作為產物。

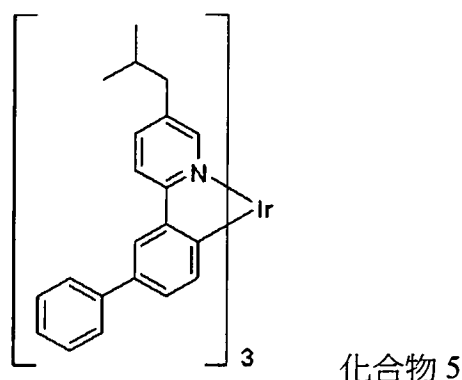


步驟3. 將2-(聯苯-3-基)-4-異丁基吡啶(1克, 3.5毫莫耳)、Ir(acac)<sub>3</sub> (0.4克, 0.9毫莫耳)及乙二醇(10毫升)混合。將系統抽真空並利用氮氣重新充滿, 如此3次。於220°C (沙浴溫度)下加熱過夜後, 將反應冷卻至室溫。藉由過濾收集黃色沈澱物並用甲醇洗滌。將粗產物藉由二氧

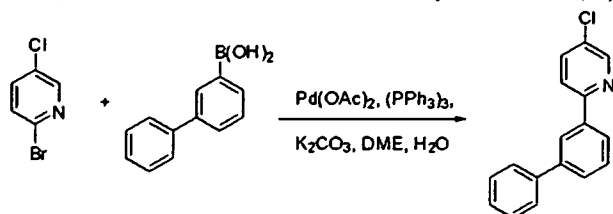
化矽管柱利用1:1二氯甲烷及己烷溶析來純化，獲得440毫克黃色固體(46%產率)。將產物藉由於280°C下高真空昇華進一步純化。



### 化合物5

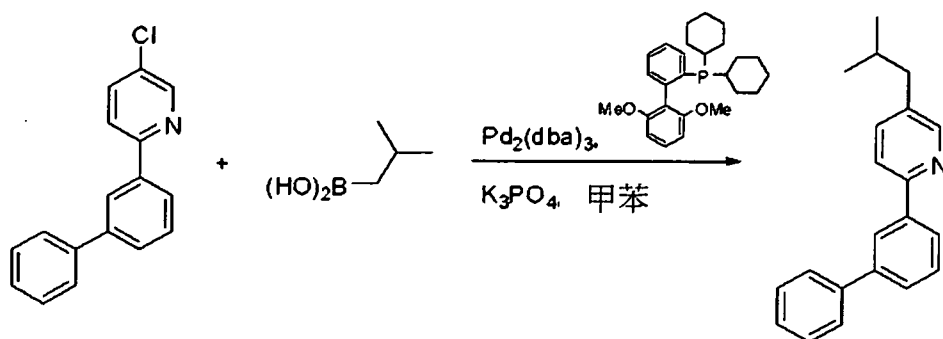


步驟1.將2-溴-5-氯吡啶(12.0克，62.3毫莫耳)、聯苯-3-基硼酸(14.9克，75毫莫耳)、乙酸鈣(0.035克，2.5毫莫耳%)、三苯基膦(0.8克，5毫莫耳%)及碳酸鉀(26.0克，188毫莫耳)放置於500毫升3頸燒瓶中。將150毫升二甲氧基乙烷及150毫升H<sub>2</sub>O添加於該燒瓶中。使氮氣吹掃穿過該溶液持續30分鐘且然後使該溶液於氮氣氣氛中回流8小時。然後使反應冷卻至室溫並將有機相與水相分離。將水相用乙酸乙酯洗滌並將有機部分合併並經硫酸鎂乾燥並在真空下去除溶劑。將產物使用二氧化矽凝膠利用乙酸乙酯及己烷作為溶析液進行層析。去除溶劑，獲得14.5克白色固體(88%產率)。

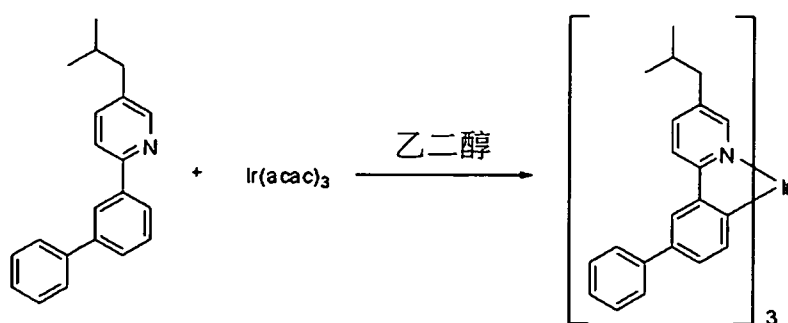


步驟2.將2-(聯苯-3-基)-5-氯吡啶(5.0克，19.0毫莫耳)、異丁基硼

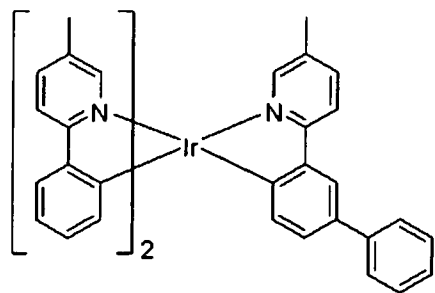
酸(4.0克, 0.38毫莫耳)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.20克, 1莫耳%)、2-二環己基磷基-2',6'-二甲氧基聯苯(0.31克, 4莫耳%)、磷酸鉀單水合物(13克, 57毫莫耳)在250毫升圓底燒瓶中混於100毫升甲苯中。使氮氣吹掃穿過該溶液持續20分鐘並使混合物在氮氣氣氛中回流過夜。將反應混合物冷卻並於真空下去除溶劑。將粗產物使用二氧化矽凝膠管柱利用2%於己烷中之乙酸乙酯作為溶析液進行層析。然後在真空下去除溶劑, 獲得4克產物。



步驟3. 將2-(聯苯-3-基)-5-異丁基吡啶(4.0克, 14.0毫莫耳)及 $\text{Ir}(\text{acac})_3$  (1.7克, 3.5毫莫耳)及10毫升乙二醇放置於100毫升圓底燒瓶中。使反應混合物於 $220^\circ\text{C}$ 下在氮氣氣氛中回流過夜。使反應混合物冷卻並將10毫升甲醇添加於該混合物中。過濾沈澱物並用甲醇洗滌。將產物使用二氧化矽凝膠管柱利用二氯甲烷及己烷(50:50)作為溶析液進行層析。獲得1.3克產物(36%產率)。

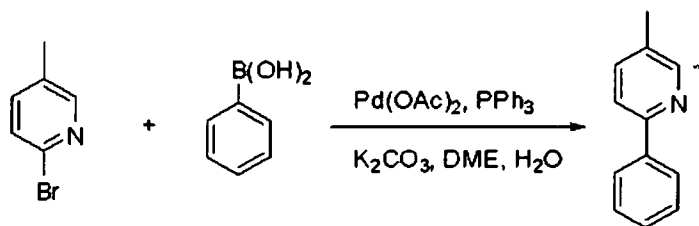


化合物6

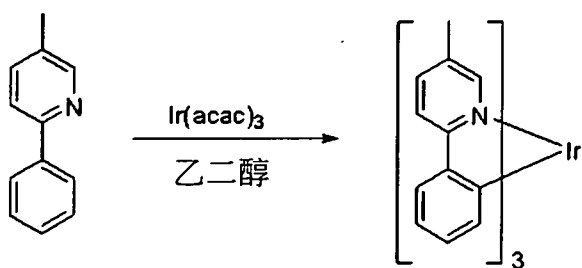


化合物 6

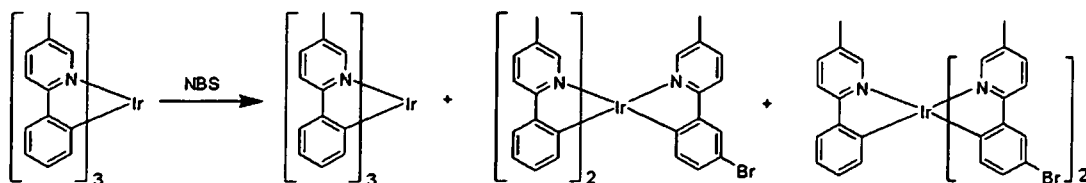
步驟 1. 將 2-溴-5-甲基吡啶(100克, 581 毫莫耳)、苯基硼酸(85.2 克, 700 毫莫耳)、乙酸鈾(0.4 克, 2.5 莫耳%)、三苯基膦(7.6 克, 5 莫耳%)及碳酸鉀(240.0 克, 1740 毫莫耳)於 600 毫升二甲氧基乙烷及 600 毫升水中之混合物用氮氣吹掃 30 分鐘並在氮氣下加熱回流 8 小時。然後使反應冷卻至室溫並將有機相與水相分離。水相用乙酸乙酯洗滌並將有機部分合併並經硫酸鎂乾燥並在真空下去除溶劑。將產物使用二氧化矽凝膠利用乙酸乙酯及己烷作為溶析液進行管柱層析。去除溶劑, 獲得 90.0 克澄清液體(92% 產率)。



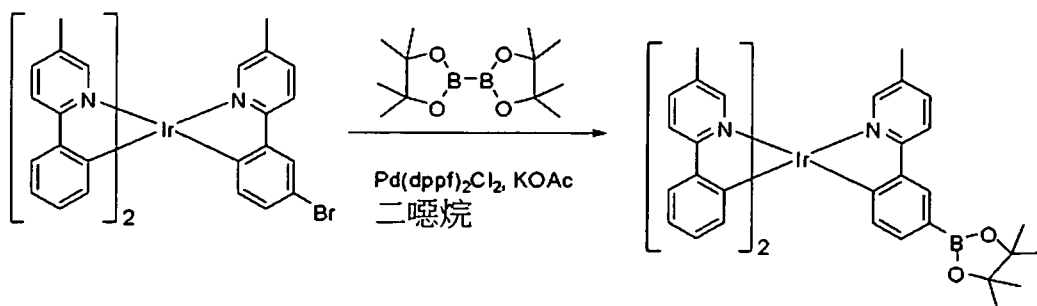
步驟 2. 將 2-苯基-5-甲基吡啶(10.0 克, 59.0 毫莫耳)及 Ir(acac)<sub>3</sub>(10.0 克, 20.4 毫莫耳)及 20 毫升乙二醇放置於 100 毫升圓底燒瓶中。使反應混合物於 220°C 下在氮氣氣氛中回流過夜。使反應混合物冷卻並將 10 毫升甲醇添加於該混合物中。過濾沈澱物並用甲醇洗滌。將產物使用二氧化矽凝膠管柱利用二氯甲烷及己烷(50:50)作為溶析液進行管柱層析。獲得 5.94 克產物(42% 產率)。



步驟3.將叁(2-苯基-4-甲基吡啶)銱(III) (4.4克, 5.4毫莫耳)溶於600毫升二氯甲烷中。在15分鐘時期內逐滴添加於二氯甲烷中之N-溴琥珀醯亞胺(0.96克, 5.4毫莫耳)。將反應混合物於室溫下攪拌2小時。使反應體積減至200毫升並添加200毫升乙醇以使產物沈澱。將固體過濾並空氣乾燥過夜且未經進一步純化即用於下一步驟。收集到4.8克產物, 其包含約71%的單溴化化合物。

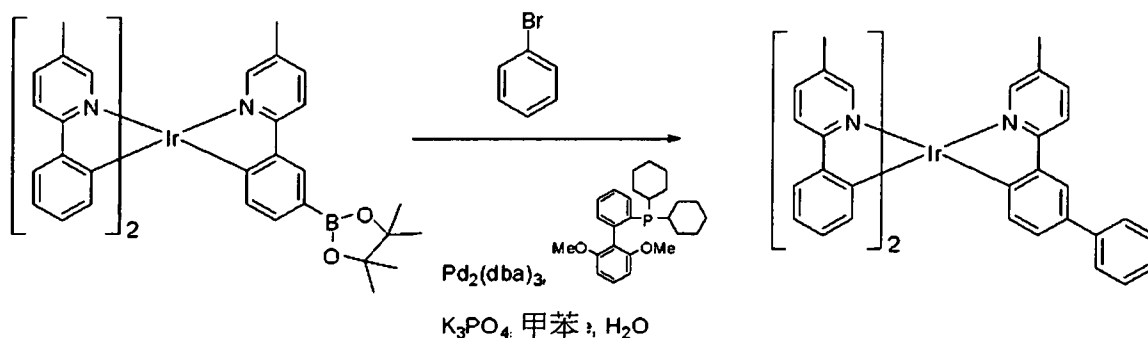


步驟4.將來自步驟3之溴化混合物(5.0克, 6.5毫莫耳)、戊醯二硼(3.27克, 12.9毫莫耳)、乙酸鉀(2.0克, 20毫莫耳)及200毫升二噁烷在3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃30分鐘。然後添加Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(0.16克, 3莫耳%)。將反應於90°C下加熱15小時。反應完成後, 蒸發掉溶劑。將殘餘物使用二氧化矽凝膠管柱首先利用1:1二氯甲烷及己烷作為溶析液、隨後60:40二氯甲烷及己烷進行管柱層析。獲得1.9克產物。

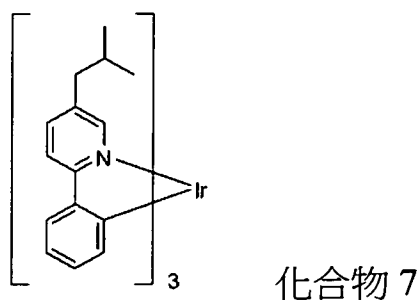


步驟5.將Ir硼酸酯(2.2克, 2.7毫莫耳)、溴苯(0.85克, 5.4毫莫耳)、磷酸鉀(1.86克, 8.1毫莫耳)、2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯(0.06克, 5莫耳%)、100毫升甲苯及10毫升水在3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃30分鐘。將Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(0.02克, 1莫耳%)添加於反應混合物中, 然後使其回流2小時。將反應冷卻至室溫並藉助矽藻土塞過濾。將殘餘物使用二氧化矽凝膠管柱利用1:1二氯甲烷及己烷作為溶

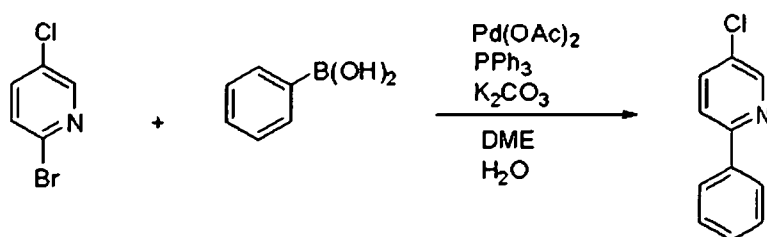
析液進行管柱層析。獲得1.5克產物。



### 化合物7

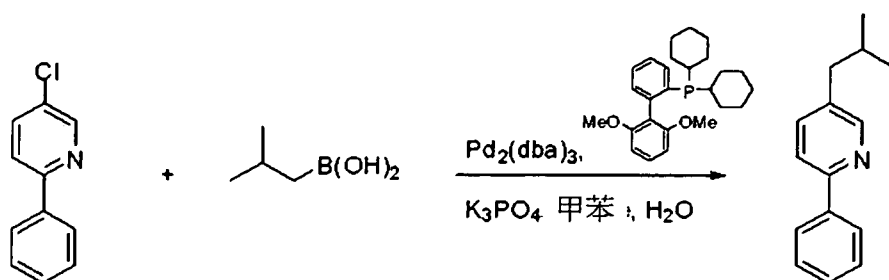


步驟1.將2-溴-5-氯吡啶(15.0克, 77.94毫莫耳)、苯基硼酸(11.4克, 93.53毫莫耳)、三苯基膦(2.04克, 7.79毫莫耳)及碳酸鉀(26.9克, 194.9毫莫耳)於150毫升二甲氧基乙烷及100毫升水中之混合物用氫氣吹掃20分鐘。添加乙酸鈣(0.87克, 3.90毫莫耳)並將反應混合物在氫氣下加熱回流過夜。將反應混合物冷卻並藉助矽藻土過濾。將矽藻土用水及乙酸乙酯洗滌。將該等層分離, 且水層用乙酸乙酯萃取。將有機層經硫酸鎂乾燥、過濾及蒸發, 得到殘餘物。藉由管柱層析利用0至3%乙酸乙酯/己烷溶析來純化該殘餘物。獲得11.8克(80%產率)白色固體。

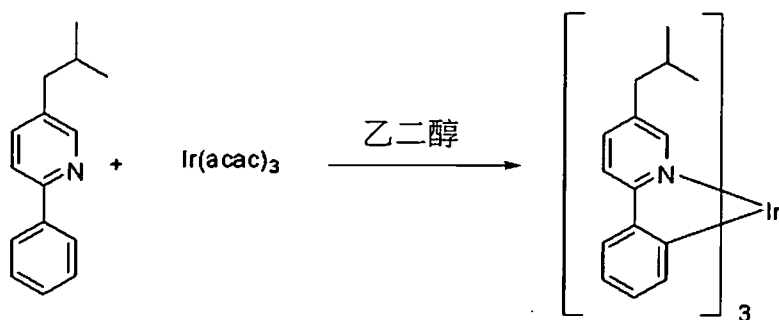


步驟2.將2-苯基-5-氯吡啶(11.8克, 62.22毫莫耳)、異丁基硼酸(12.7克, 124.44毫莫耳)、2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯(1.02

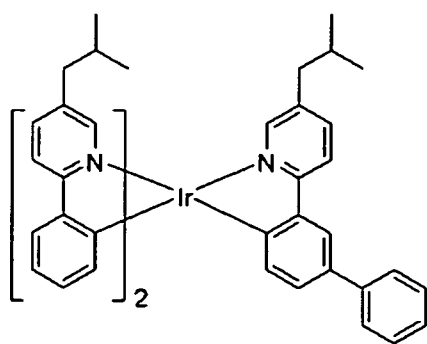
克，2.49毫莫耳)及磷酸三鉀(39.62克，186.66毫莫耳)於300毫升甲苯及100毫升水中之混合物用氮氣吹掃20分鐘，之後添加Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.57克，0.62毫莫耳)。將混合物於氮氣下回流過夜。將冷卻的混合物藉助矽藻土過濾並將矽藻土用水及乙酸乙酯洗滌。將該等層分離且水層用乙酸乙酯萃取。有機層經硫酸鎂乾燥、過濾及蒸發，得到殘餘物。藉由管柱層析利用0及2%乙酸乙酯/己烷溶析來純化該殘餘物。獲得11.05克(84%產率)白色固體。



步驟3.將2-苯基-5-異丁基吡啶(6.86克，32.47毫莫耳)及Ir(acac)<sub>3</sub> (3.16克，6.46毫莫耳)於100毫升乙二醇中之混合物於210°C下加熱過夜。使反應冷卻並添加甲醇且濾出黃色固體。藉由管柱層析利用20與40%二氯甲烷/己烷溶析來純化該固體。獲得3.4克(64%產率)產物。

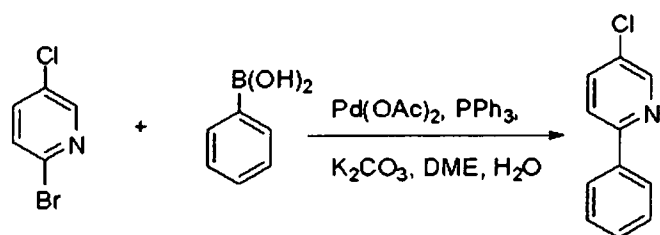


### 化合物8

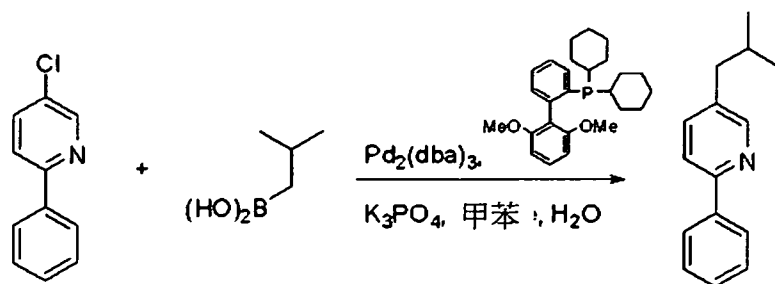


化合物 8

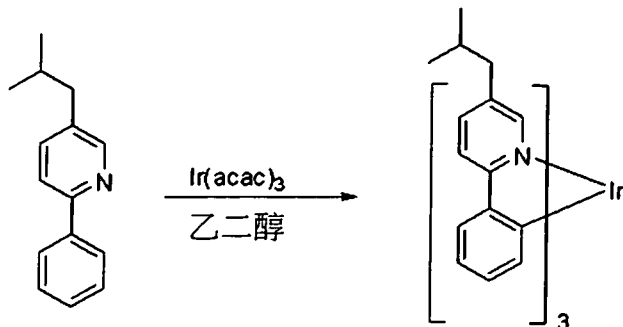
步驟1.將2-溴-5-氯吡啶(15.0克，77.94毫莫耳)、苯基硼酸(11.4克，93.53毫莫耳)、三苯基膦(2.04克，7.79毫莫耳)及碳酸鉀(26.9克，194.9毫莫耳)於150毫升二甲氧基乙烷及100毫升水中之混合物用氮氣吹掃20分鐘。添加乙酸鈣(0.87克，3.90毫莫耳)並將反應混合物在氮氣下加熱回流過夜。將反應混合物冷卻並藉助矽藻土過濾。將矽藻土用水及乙酸乙酯洗滌。將該等層分離，且水層用乙酸乙酯萃取。將有機層經硫酸鎂乾燥、過濾及蒸發，得到殘餘物。藉由管柱層析利用0至3%乙酸乙酯/己烷溶析來純化該殘餘物。獲得11.8克(80%產率)白色固體。



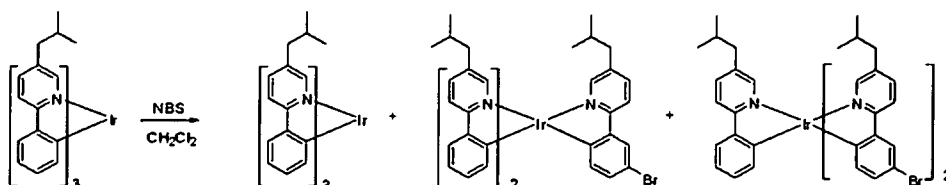
步驟2.將2-苯基-5-氯吡啶(11.8克，62.22毫莫耳)、2-甲基丙基硼酸(12.7克，124.44毫莫耳)、2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯(1.02克，2.49毫莫耳)、磷酸三鉀(39.62克，186.66毫莫耳)於300毫升甲苯及100毫升水中之混合物用氮氣吹掃20分鐘，之後添加Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.57克，0.62毫莫耳)。使混合物於氮氣下回流過夜。將冷卻的混合物藉助矽藻土墊過濾並將矽藻土用水及乙酸乙酯洗滌。將該等層分離，且水層用乙酸乙酯萃取。有機層經硫酸鎂乾燥、過濾及蒸發，得到殘餘物。藉由管柱層析利用0及2%乙酸乙酯/己烷溶析來純化該殘餘物。獲得11.05克(84%產率)白色固體。



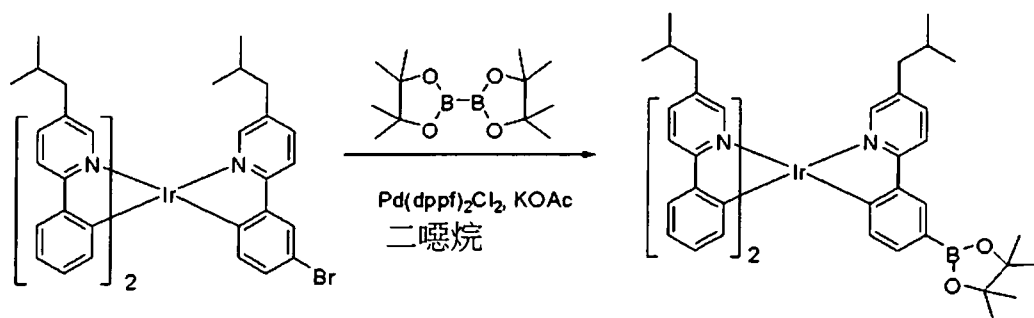
步驟3.將2-苯基-5-異丁基吡啶(6.86克, 32.47毫莫耳)及Ir(acac)<sub>3</sub>(3.16克, 6.46毫莫耳)於100毫升乙二醇中之混合物於210°C下加熱過夜。使反應冷卻並添加甲醇且濾出黃色固體。藉由管柱層析利用20與40%二氯甲烷/己烷溶析來純化該固體, 獲得3.4克產物(64%產率)。



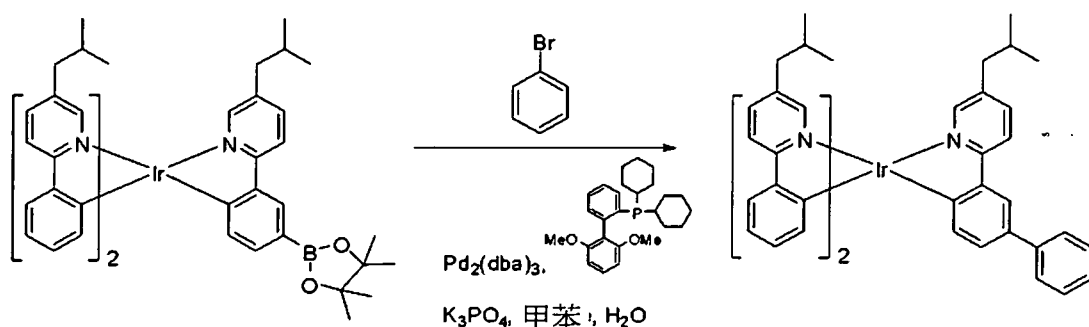
步驟4.將叁(2-苯基-4-異丁基吡啶)銱(III) (4.5克, 6.5毫莫耳)溶於600毫升二氯甲烷中。在15分鐘時期內逐滴添加於二氯甲烷中之N-溴琥珀醯亞胺(1.16克, 6.5毫莫耳)。將反應混合物於室溫下攪拌2小時。使反應體積減至200毫升並添加200毫升乙醇以使產物沈澱。將固體過濾並空氣乾燥過夜且未經進一步純化即用於下一步驟。收集到4.9克產物, 其包含約71%的單溴化化合物。



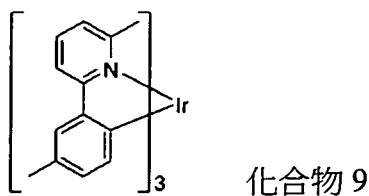
步驟5.將溴化混合物(4.8克, 5.3毫莫耳)、戊醯二硼 (2.71克, 18.7毫莫耳)、乙酸鉀(1.6克, 16.3毫莫耳)及200毫升二噁烷在3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃30分鐘。然後添加Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(0.43克, 0.53毫莫耳)。將反應於90°C下加熱15小時。反應完成後, 蒸發掉溶劑。將殘餘物使用二氧化矽凝膠管柱首先利用1:1二氯甲烷及己烷作為溶析液、隨後60:40二氯甲烷及己烷進行層析, 獲得1.0克產物。



步驟6. 將Ir硼酸酯(0.9克, 0.9毫莫耳)、溴苯(0.70克, 4.7毫莫耳)、磷酸鉀(1.96克, 8.2毫莫耳)、2-二環己基磷基-2',6'-二甲氧基聯苯(0.19克, 5莫耳%)、100毫升甲苯及10毫升水在3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃30分鐘。將Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.01克, 1莫耳%)添加於反應混合物, 然後使其回流2小時。使反應冷卻至室溫並藉助矽藻土塞過濾。使用二氧化矽凝膠管柱利用1:1二氯甲烷及己烷作為溶析液來層析殘餘物。獲得0.5克產物。

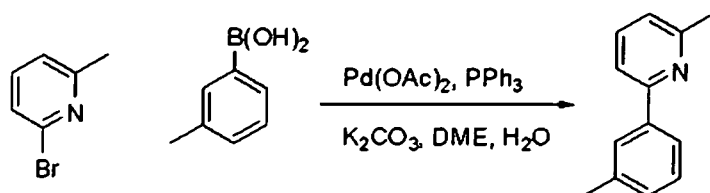


### 化合物9

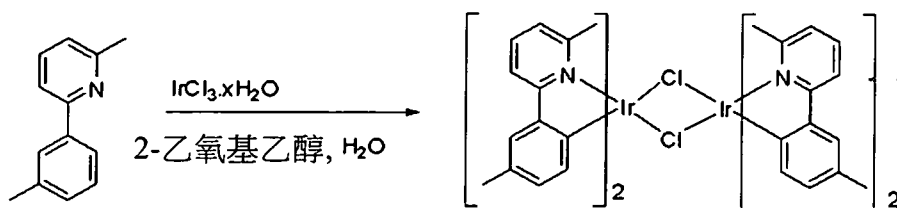


步驟1. 將2-溴-6-甲基吡啶(10.0克, 58.0毫莫耳)、3-甲基苯基硼酸(9.3克, 70毫莫耳)、乙酸鉀(0.6克, 5莫耳%)、三苯基磷(1.5克, 10莫耳%)及碳酸鉀(32.0克, 232毫莫耳)放置於500毫升3頸燒瓶中。將100毫升二甲氧基乙烷及100毫升H<sub>2</sub>O添加於該燒瓶中。氮氣吹掃穿過該溶液持續20分鐘且然後使溶液在氮氣氣氛中回流8小時。然後使反應冷卻至室溫並將有機相與水相分離。水相用乙酸乙酯洗滌並將有機部

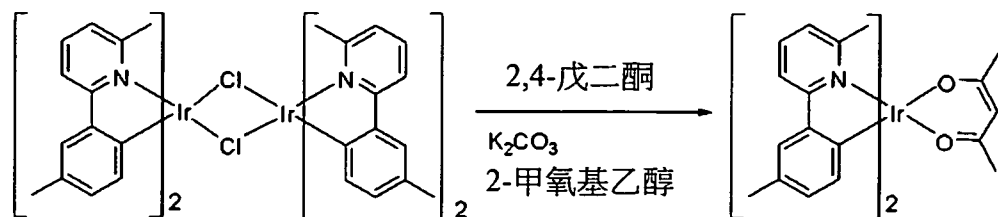
分合併並經硫酸鎂乾燥並在真空下去除溶劑。將產物使用二氧化矽凝膠利用乙酸乙酯及己烷作為溶析液進行層析。去除溶劑，獲得8.08克(76%產率)澄清油狀物。



步驟2.將2-(5-甲基苯基)-6-甲基吡啶(10.0克，54.6毫莫耳)及 $\text{IrCl}_3$ (7.8克，21.8毫莫耳)在250毫升圓底燒瓶溶於100毫升2-乙氧基乙醇與水相應之3:1混合物。氮氣吹掃穿過該溶液持續10分鐘且然後在氮氣下回流16小時。使反應混合物冷卻至室溫且過濾沈澱物並用甲醇洗滌。然後在真空下乾燥二聚體且未經進一步純化即用於下一步驟。真空乾燥後獲得8.6克二聚體。

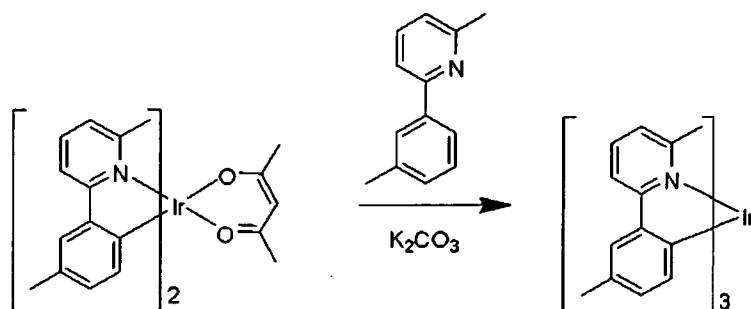


步驟3.將該二聚體(6.0克，5毫莫耳)、2,4-戊二酮(1.5克，15.0毫莫耳)及碳酸鉀(7.0克，50.0毫莫耳)添加於200毫升2-甲氧基乙醇中並回流過夜。在旋轉蒸發器上去除溶劑並將固體重新溶於二氯甲烷中並使用二氧化矽凝膠管柱且二氯甲烷及己烷作為溶析液進行層析。在旋轉蒸發器上去除溶劑且產物用甲醇洗滌並乾燥，獲得5.1克產物。

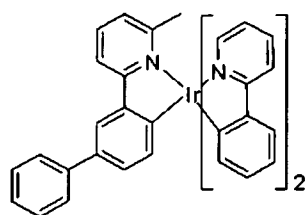


步驟4.將來自步驟3之產物(2.0克，3毫莫耳)、2-(3-甲基苯基)-6-甲基吡啶(3.4克，6毫莫耳當量)及碳酸鉀(2.5克，18毫莫耳)放置於100毫

升圓底燒瓶中。將反應混合物於250°C下加熱8小時。使反應混合物冷卻並將10毫升甲醇添加於該混合物中。過濾沈澱物並用甲醇洗滌。使用二氧化矽凝膠管柱利用二氯甲烷及己烷(50:50)作為溶析液來層析產物。獲得1.1克產物(50%產率)。

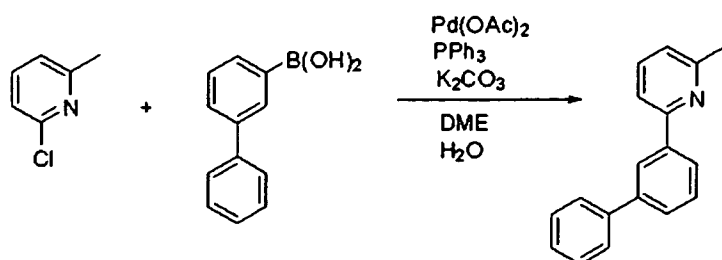


### 化合物10

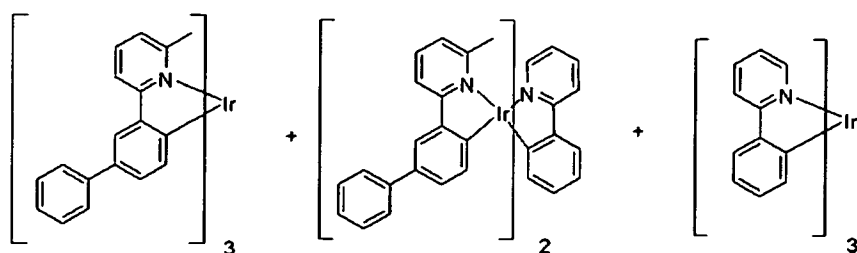
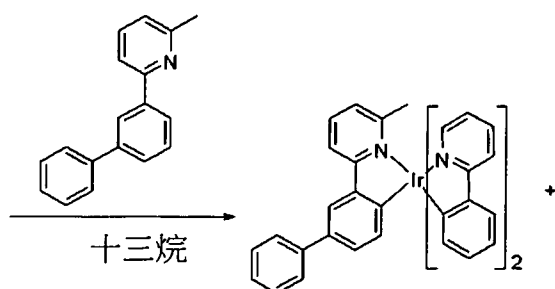
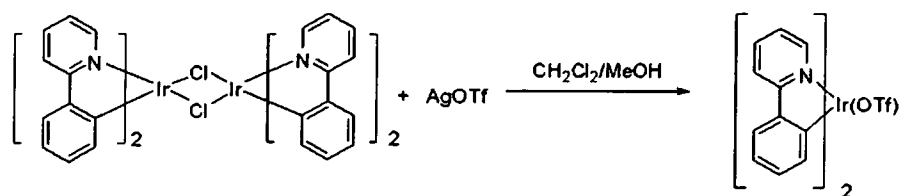


化合物 10

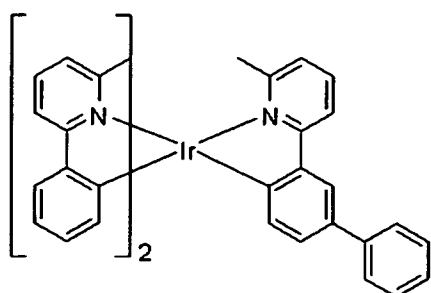
步驟1. 製備2-氯-6-甲基吡啶(4.1克, 32.4毫莫耳)、聯苯-3-基硼酸(7.7克, 38.9毫莫耳)、三苯基膦(0.85克, 3.24毫莫耳)、及碳酸鉀(11.2克, 81.0毫莫耳)於60毫升二甲氧基乙烷及40毫升水中之混合物。將氮氣通入該混合物中持續20分鐘。添加乙酸鈮(0.36克, 1.62毫莫耳)並將反應混合物在氮氣下加熱回流過夜。使反應冷卻並用水及乙酸乙酯進行稀釋。將該等層分離, 且水層用乙酸乙酯萃取。有機層經硫酸鎂乾燥、過濾及蒸發, 得到殘餘物。藉由管柱層析利用0、1及2%乙酸乙酯/己烷溶析來純化該殘餘物。獲得6.9克(87%產率)澄清液體。



製備Ir二聚體(2.0克，1.87毫莫耳)於200毫升二氯甲烷及10毫升甲醇中之混合物。添加三氟甲磺酸銀(1.0克，3.92毫莫耳)並將反應混合物攪拌3小時。濾出綠色固體並用少量二氯甲烷洗滌。將濾液蒸發至乾燥並在高真空下乾燥。將該材料轉移至100毫升燒瓶中並添加來自步驟1之產物(1.8克，7.48毫莫耳)，隨後添加15毫升十三烷。將混合物於190°C下加熱過夜。形成四種化合物。濾出綠色固體並藉由管柱層析利用10、20、40及50%二氯甲烷/己烷溶析純化。獲得0.80克粗化合物34，其進一步藉由管柱層析、自甲苯重結晶及昇華純化，獲得0.26克產物。

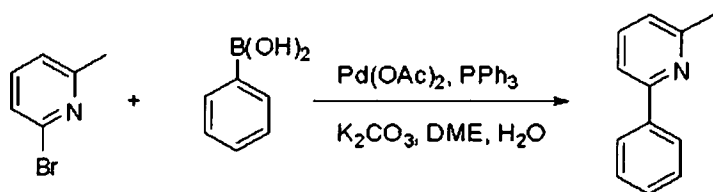


### 化合物11

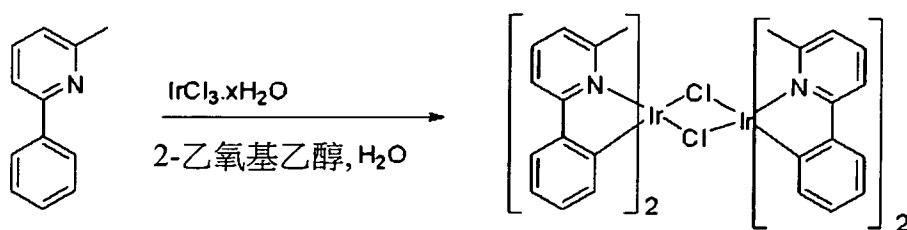


化合物 11

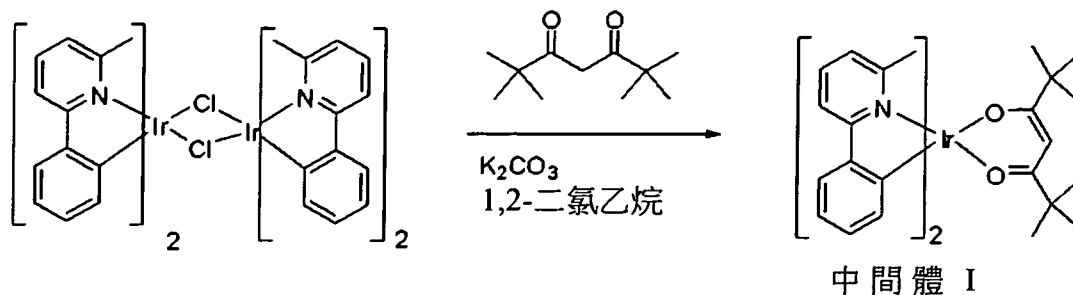
步驟1.將2-溴-6-甲基吡啶(100.0克，580毫莫耳)、苯基硼酸(80.0克，640毫莫耳)、乙酸鈮(3.3克，2.5莫耳%)、三苯基膦(8.0克，5莫耳%)及碳酸鉀(240克，1740毫莫耳)於600毫升二甲氧基乙烷及600毫升水中之混合物用氮氣吹掃30分鐘且然後使溶液在氮氣下回流8小時。然後使反應冷卻至室溫並將有機相與水相分離。水相用乙酸乙酯洗滌並將有機部分合併並經硫酸鎂乾燥並在真空下去除溶劑。將產物使用二氧化矽凝膠利用乙酸乙酯及己烷作為溶析液進行管柱層析。去除溶劑，獲得90.5克澄清液體(92%產率)。



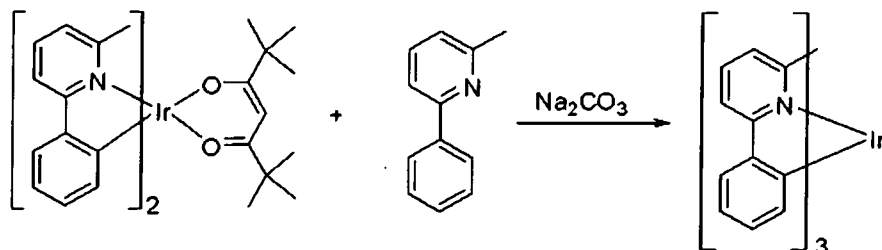
步驟2. 將2-苯基-6-甲基吡啶(24.0克，142毫莫耳)及氯化銱(III)(20.0克，56.8毫莫耳)在500毫升圓底燒瓶中溶於250毫升2-乙氧基乙醇與水之3:1混合物。將混合物用氮氣吹掃10分鐘且然後於氮氣下回流16小時。使反應混合物冷卻至室溫且過濾沈澱物並用甲醇洗滌。然後在真空下乾燥二聚體且未經進一步純化即用於下一步驟。真空乾燥後獲得16.0克二聚體(50%產率)。



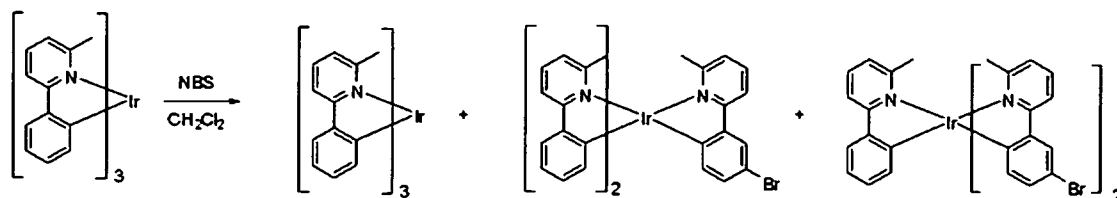
步驟3.將該二聚體(15.0克，13.3毫莫耳)、二新戊醯基甲烷(25.0克，133毫莫耳)、及碳酸鉀(18.0克，133毫莫耳)添加於250毫升1,2-二氯乙烷中並回流24小時。將反應混合物冷卻並於真空下去除溶劑。殘餘物係使用經三乙胺預處理之二氧化矽凝膠進行管柱層析。使用二氯甲烷及己烷(1:1)作為溶析液。獲得17.8克(94%產率)產物。



步驟4. 將該 Ir 錯合物之混合物(10.0克, 14.0毫莫耳)放置於100毫升圓底燒瓶中。將2-苯基-6-甲基吡啶(23.0克, 1360毫莫耳)及碳酸鈉(7.7克, 70.0毫莫耳)在氬氣下在沙浴中(沙溫度為300°C)加熱24小時。然後使反應冷卻並添加甲醇。將混合物過濾並用甲醇洗滌。將粗產物溶於二氯甲烷中並穿過二氧化矽凝膠塞。去除溶劑且產物用甲醇洗滌且然後乾燥, 獲得7.2克產物(74%產率)。

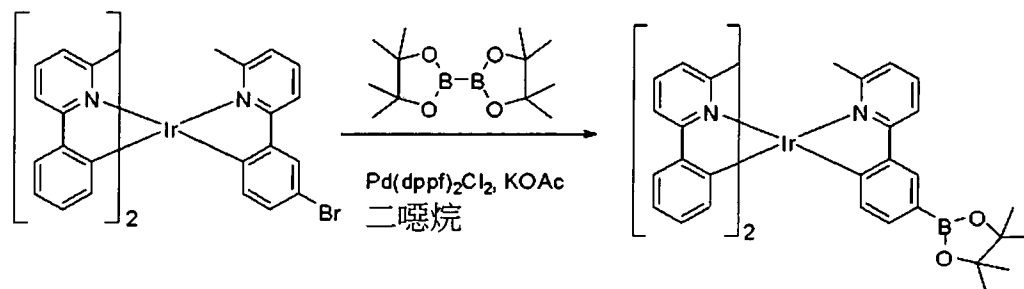


步驟5. 將叁(2-苯基-6-甲基吡啶)銱(III)(5.0克, 7.2毫莫耳)溶於1升二氯甲烷中。在15分鐘時期內逐滴添加於二氯甲烷中之N-溴琥珀醯亞胺(2.6克, 15.6毫莫耳)。將反應混合物於室溫下攪拌2小時。使反應體積減至200毫升並添加200毫升乙醇以使產物沈澱。將固體過濾並空氣乾燥過夜且未經進一步純化即用於下一步驟。收集到6.0克產物, 其包含約71%的單溴化化合物。

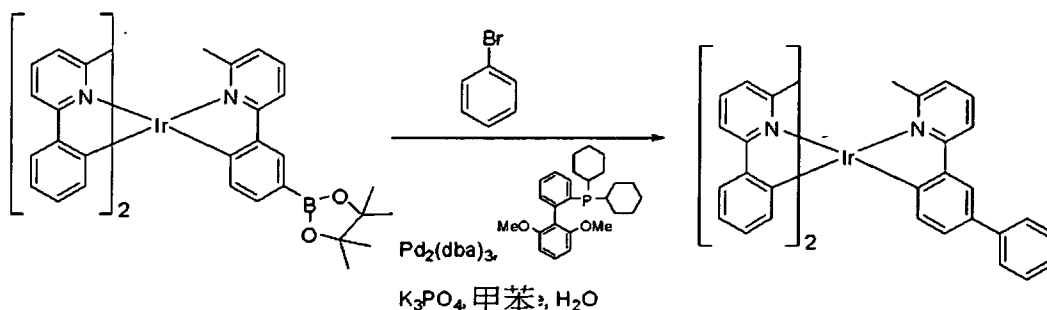


步驟6. 將該溴化混合物(6.2克, 7.3毫莫耳)、戊醯二硼(7.38克, 29毫莫耳)、乙酸鉀(2.14克, 21.8毫莫耳)及300毫升二噁烷在3頸燒瓶中混合。將系統用氬氣吹掃30分鐘。然後將Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.60克,

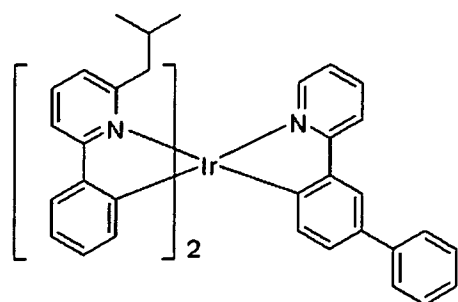
0.74毫莫耳)添加於該反應混合物中。將反應於90°C下加熱15小時。反應完成後，蒸發掉溶劑。使用二氧化矽凝膠管柱首先利用1:1二氯甲烷及己烷作為溶析液隨後60:40二氯甲烷及己烷來層析殘餘物。獲得0.8克產物。



步驟7.將Ir硼酸酯(0.8克，0.8毫莫耳)、溴苯(1.32克，8.4毫莫耳)、磷酸鉀(5.0克，21.7毫莫耳)、2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯(0.30克，10莫耳%)於100毫升甲苯及10毫升水中之混合物用氮氣吹掃30分鐘。將 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.08克，2莫耳%)添加於該反應混合物中，然後使其回流2小時。使反應冷卻至室溫並藉助矽藻土塞過濾使用二氧化矽凝膠管柱利用1:1二氯甲烷及己烷作為溶析液來層析殘餘物。獲得0.7克產物。



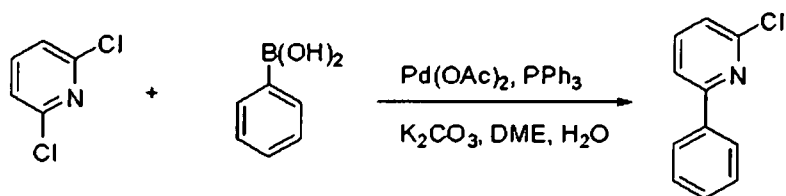
## 化合物12



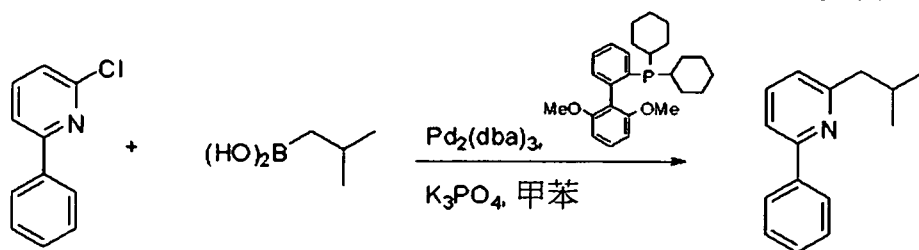
化合物12

步驟1.將2,6-二氯吡啶(25.0克，169毫莫耳)、苯基硼酸(22.7克，

186毫莫耳)、乙酸鈣(0.9克, 2.5莫耳%)、三苯基膦(2.2克, 5莫耳%)及碳酸鉀(70.0克, 507毫莫耳)於300毫升二甲氧基乙烷及300毫升水中之混合物用氮氣吹掃30分鐘且然後使溶液在氮氣下回流8小時。然後使反應冷卻至室溫並將有機相與水相分離。水相用乙酸乙酯洗滌並將有機部分合併並經硫酸鎂乾燥並在真空下去除溶劑。將產物使用二氧化矽凝膠利用乙酸乙酯及己烷作為溶析液進行管柱層析。去除溶劑, 獲得12.0克白色固體(38%產率)。

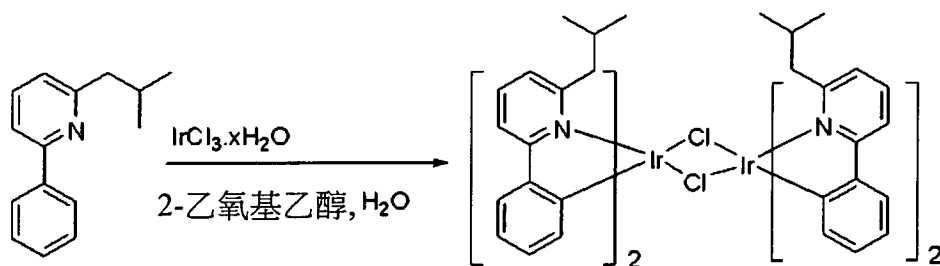


步驟2. 將2-苯基-6-氯吡啶(12.0克, 63.0毫莫耳)、異丁基硼酸(19.5克, 190毫莫耳)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.60克, 1莫耳%)、2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯(0.8克, 3莫耳%)、磷酸鉀單水合物(40.0克, 189毫莫耳)於200毫升甲苯中之混合物在500毫升圓底燒瓶用氮氣吹掃20分鐘並使混合物在氮氣氣氛中回流過夜。將反應混合物冷卻並於真空下去除溶劑。使用二氧化矽凝膠管柱利用2%於己烷中之乙酸乙酯作為溶析液來層析粗產物。然後在真空下去除溶劑, 獲得12克產物。

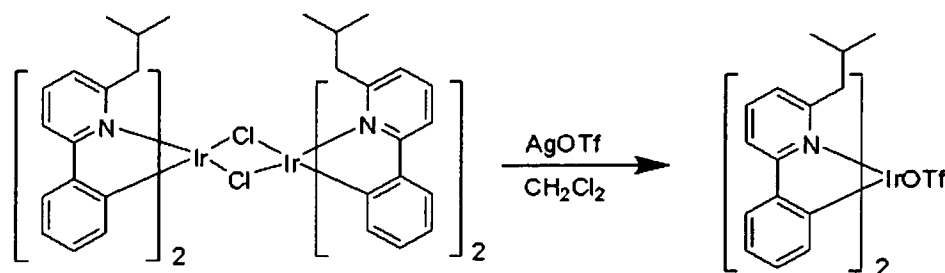


步驟3. 將2-苯基-6-異丁基吡啶(5.0克, 23.7毫莫耳)及氯化銦(III)(2.08克, 5.6毫莫耳)於50毫升2-乙氧基乙醇與水之3:1混合物中之混合物用氮氣吹掃10分鐘且然後在氮氣下回流16小時。使反應混合物冷卻至室溫且過濾沈澱物並用甲醇洗滌。然後在真空下乾燥二聚體且未經進一步純化即用於下一步驟。真空乾燥後獲得3.0克二聚體(40%

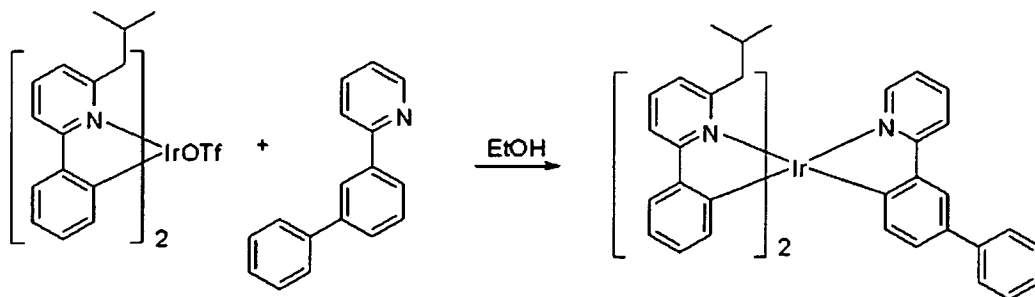
產率)。



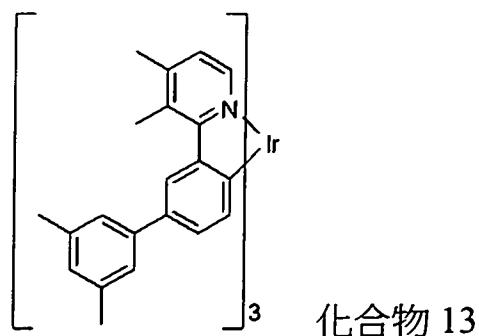
步驟4.將該二聚體(2.5克, 1.9毫莫耳)在500毫升圓底燒瓶中溶於200毫升二氯甲烷中。將三氟甲磺酸銀(1.0克, 3.9毫莫耳)於10毫升甲醇中之溶液添加於該二聚體溶液中。將反應混合物攪拌過夜。將混合物過濾並蒸發濾液, 獲得2.9克期望產物。



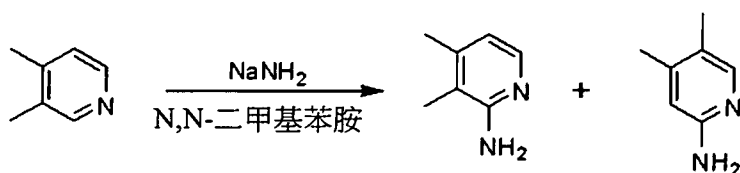
步驟5.將三氟甲磺酸銨(1.0克, 1.3毫莫耳)及2-(聯苯-3-基)吡啶(0.9克, 3.4毫莫耳)放置於100毫升圓底燒瓶中。將10毫升乙醇添加於該燒瓶中。將混合物用氮氣吹掃10分鐘且然後於氮氣下回流16小時。使反應冷卻至室溫並添加異丙醇以使產物沈澱。將反應混合物過濾且殘餘物使用二氧化矽凝膠管柱利用1:1二氯甲烷及己烷作為溶析液進行層析。獲得0.7克產物。



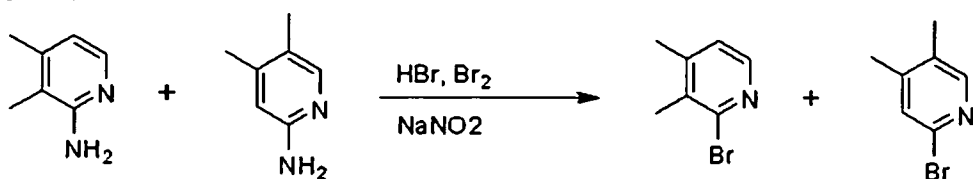
### 化合物13



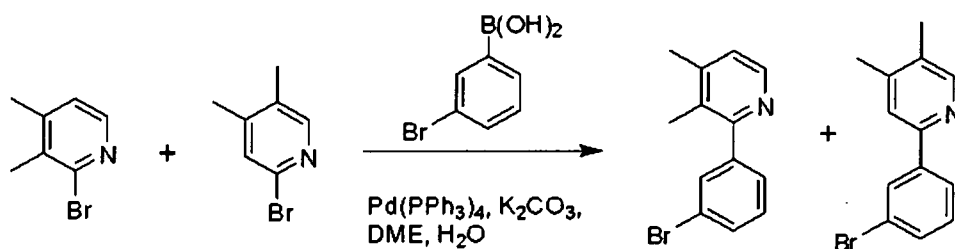
步驟1.將100克(0.94莫耳)3,4-二甲基吡啶及40克(1.0莫耳)胺化鈉添加於240毫升*N,N*-二甲基苯胺中。在氮氣下攪拌的同時將反應混合物於150°C下加熱7小時。冷卻後，將反應混合物添加於400毫升冰水中。用乙酸乙酯萃取該混合物。將有機相濃縮並分級蒸餾。獲得40克(35%產率)2-胺基-3,4-二甲基吡啶(藉由GC約78%)與2-胺基-4,5-二甲基吡啶(藉由GC約22%)之白色固體混合物，其未經進一步純化即用於下一步驟。



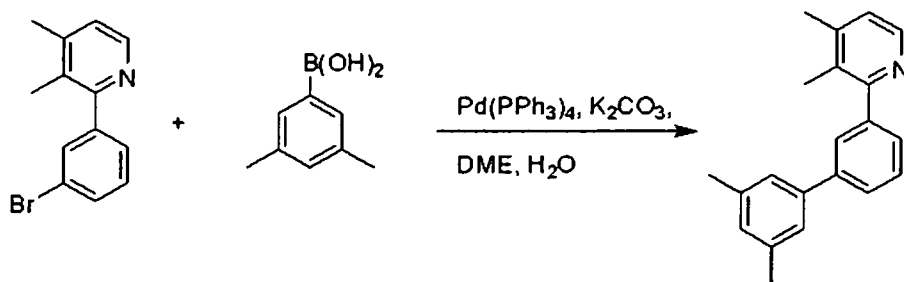
步驟2.將8.0克(0.065莫耳)步驟1混合物添加於約25毫升60% HBr中，然後於-15°C至-17°C下攪拌。逐滴添加31.0克預冷(約0°C)Br<sub>2</sub>(0.2莫耳)並將混合物攪拌20分鐘。於-15°C至-17°C下將11.4克(0.16莫耳)NaNO<sub>2</sub>溶於20毫升水中之預冷(0°C)NaNO<sub>2</sub>溶液逐滴添加於該反應混合物中。添加後，將反應攪拌1小時。緩慢添加冰冷的25% NaOH溶液直至溶液變成鹼性為止。用乙酸乙酯萃取該混合物。將有機萃取物濃縮並在真空下蒸餾。獲得10.7克(88%產率) 2-溴-3,4-二甲基吡啶(約78%)與2-溴-4,5-二甲基吡啶(約22%)之固體混合物，其未經純化即用於下一步驟。



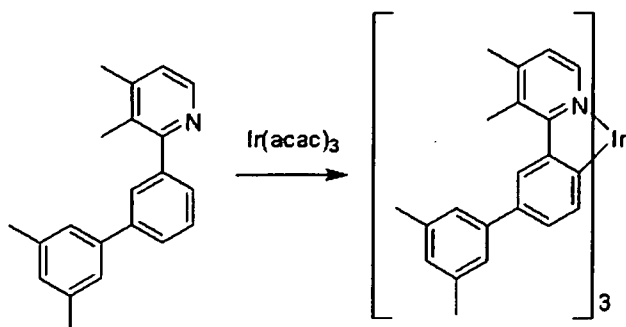
步驟3. 30.0克(162毫莫耳)步驟2混合物、34.0克(167毫莫耳)3-溴苯基硼酸、5.0克(4.3毫莫耳)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、60克(434毫莫耳) $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、130毫升DME及130毫升水。將反應混合物回流20小時並藉由二氧化矽凝膠管柱利用10%於己烷溶劑中之乙酸乙酯作為溶析液、隨後蒸餾來純化有機萃取物。藉由在己烷中重結晶進一步分離兩種異構體。



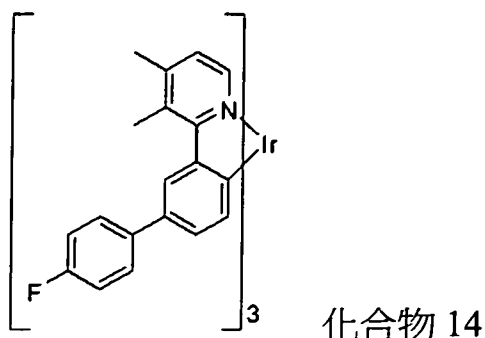
步驟4. 將1.7克(6.5毫莫耳)2-(3-溴苯基)-3,4-二甲基吡啶、1.2克(7.8毫莫耳)3,5-二甲基苯基硼酸、235毫克(0.203毫莫耳) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、2.8克(20.2毫莫耳) $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、50毫升DME及50毫升水填充於200毫升燒瓶中並在氮氣下加熱回流過夜。藉由二氧化矽凝膠管柱利用二氯甲烷作為溶析液來純化有機萃取物。獲得1.5克(81%產率)產物。



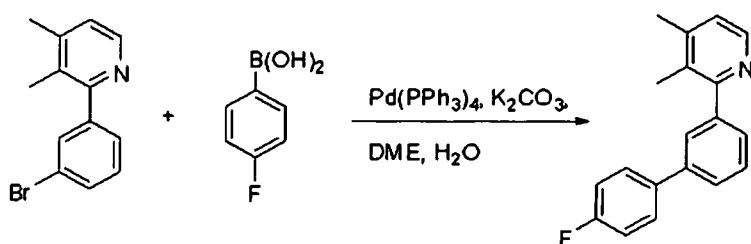
步驟5. 將4.1克(14.2毫莫耳)來自步驟4之配位基、1.4克(2.86毫莫耳) $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 添加於Schlenk試管中。將該試管於 $250^\circ\text{C}$ 下加熱30小時。藉由二氧化矽凝膠管柱純化反應殘餘物。獲得2.2克(66%產率)產物。



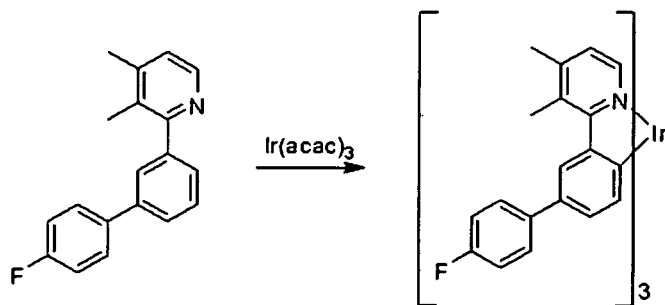
## 化合物14



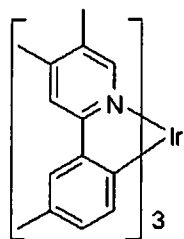
步驟1. 將3.0克(11.4毫莫耳)來自化合物36之步驟3的2-(3-溴苯基)-3,4-二甲基吡啶、1.8克(12.8毫莫耳)4-氟苯基硼酸、0.4克(0.34毫莫耳) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、4.8克(34.7毫莫耳)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、100毫升DME及100毫升水填充於500毫升燒瓶中並於氬氣下加熱回流過夜。藉由二氧化矽凝膠管柱利用二氯甲烷作為溶析液來純化反應混合物。獲得2.5克(80%產率)產物。



步驟5. 將2.3克(8.3毫莫耳)步驟1之配位基、1.02克(2.08毫莫耳) $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 添加於Schlenk試管中。將該試管於250°C下加熱30小時。藉由二氧化矽凝膠管柱純化反應殘餘物。獲得1.3克(63%)固體產物。

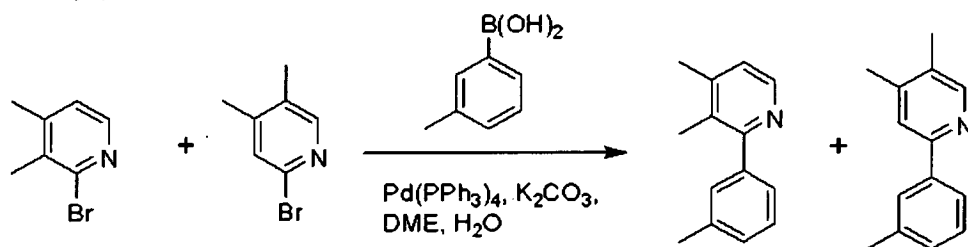


## 化合物15

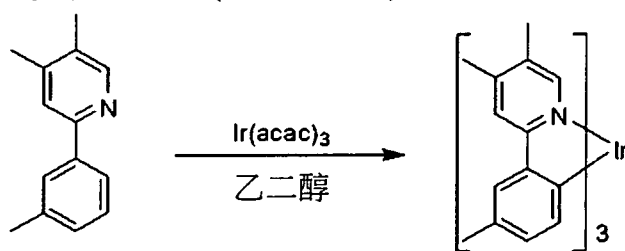


化合物 15

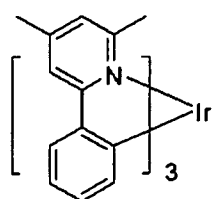
步驟 1. 將 20.0 克 (107.5 莫耳) 來自化合物 36 步驟 2 之混合物、17.7 克 (129 毫莫耳) 3-甲基苯基硼酸、3.7 克 (3.2 莫耳)  $(PPh_3)_4$ 、44 克 (0.321 莫耳)  $K_2CO_3$ 、100 毫升 DME 及 100 毫升水混合並回流 20 小時。藉由二氧化矽凝膠管柱利用 10% 於己烷中之乙酸乙酯作為溶析液來純化有機萃取出。獲得 5.1 克 2-(3-甲基)-4,5-二甲基吡啶，其係藉由 NMR 及 GCMS 證實。



步驟 2. 將 4.95 克 (25.1 毫莫耳) 來自步驟 1 之配位基、2.7 克 (5.57 毫莫耳)  $Ir(acac)_3$  及 40 毫升乙二醇填充於 200 毫升燒瓶中並於氬氣下加熱回流過夜。藉由二氧化矽凝膠管柱利用二氯甲烷作為溶析液純化反應殘餘物。獲得 2.6 克 (60% 產率) 產物。



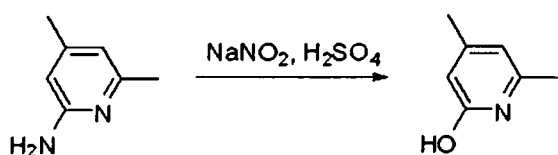
化合物 16



化合物 16

步驟 1. 將濃硫酸 (27 毫升) 溶於 160 毫升水中並冷卻至  $0^\circ C$ 。然後將

4,6-二甲基-2-胺基-吡啶(25克, 205毫莫耳)添加於該溶液中。然後緩慢添加亞硝酸鈉(18.4克, 266毫莫耳)於40毫升水中之溶液(控制溫度低於5°C)。所有亞硝酸鈉添加完後, 將混合物於0°C下攪拌45分鐘, 然後於95°C下加熱15分鐘。反應混合物冷卻至室溫後, 使用50% w/w NaOH/水將pH值調節至6.5-7.0之範圍內。藉由過濾收集沈澱物並重新溶於二氯甲烷中。用二氯甲烷萃取含水濾液。合併有機萃取物並經MgSO<sub>4</sub>乾燥。在減壓下蒸發掉溶劑。將粗產物自400毫升乙酸乙酯重結晶, 獲得19.2克(76%產率)黃色固體。

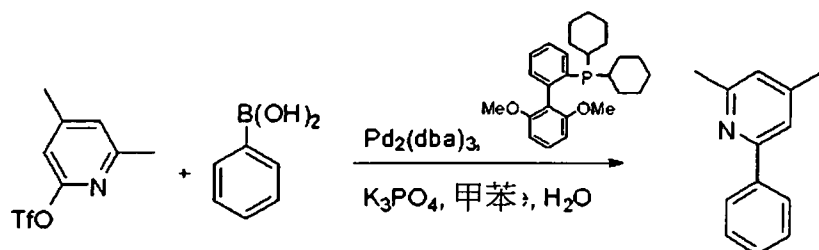


步驟2. 將4,6-二甲基吡啶-2-醇(17克, 138毫莫耳)溶於300毫升吡啶中。藉由丙酮/冰浴將混合物冷卻至-10°C。藉由氮氣鼓泡至溶液中使反應保持在氮氣下。添加三氟甲磺酸酐(47克, 28毫升, 166毫莫耳)。將混合物於0°C下攪拌1小時且然後傾倒於300毫升飽和碳酸氫鈉水溶液中(將釋放出一些氣體)。用二氯甲烷萃取該混合物。有機萃取物經MgSO<sub>4</sub>乾燥並在減壓下濃縮, 獲得33克褐色油狀物(94%產率)。粗產物未進一步純化即用於下一步驟。

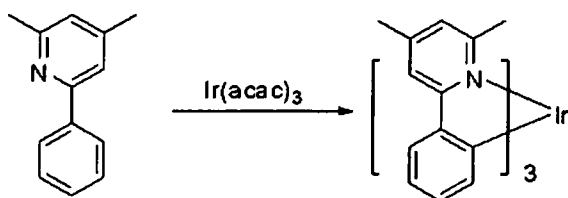


步驟3. 將三氟甲磺酸4,6-二甲基吡啶-2-基酯(18.8克, 74毫莫耳)、苯基硼酸(10.8克, 88毫莫耳)、磷酸三鉀(56克, 264毫莫耳)、甲苯(550毫升)及水(55毫升)在一個1升3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃15分鐘, 然後添加Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.81克, 0.88毫莫耳)及2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯(1.45克, 3.5毫莫耳)。將系統用氮氣再吹掃10分鐘, 然後回流4小時。將反應冷卻至室溫後, 收集有機層, 經

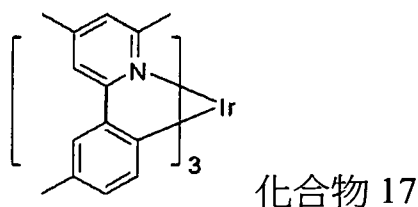
MgSO<sub>4</sub>乾燥並在減壓下蒸發。粗產物藉由二氧化矽管柱利用10%於己烷中之乙酸乙酯溶析來純化，獲得12.0克產物(90%產率)。



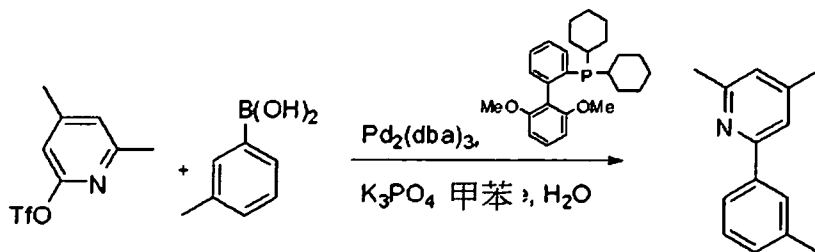
步驟 4. 將 2.0 克 (10.9 毫莫耳) 步驟 3 配位基及 1.1 克 (2.2 毫莫耳) Ir(acac)<sub>3</sub> 填充於 Schlenk 試管中並在氮氣下攪拌的同時於 250°C 下加熱 20 小時。藉由二氧化矽凝膠管柱利用於己烷中之二氯甲烷 50% 作為溶析液來純化反應殘餘物。獲得 0.6 克 (34% 產率) 產物。



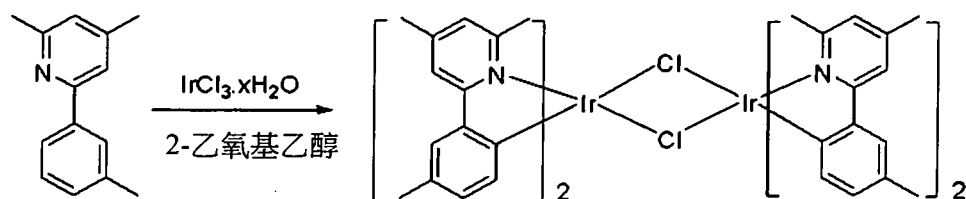
### 化合物 17



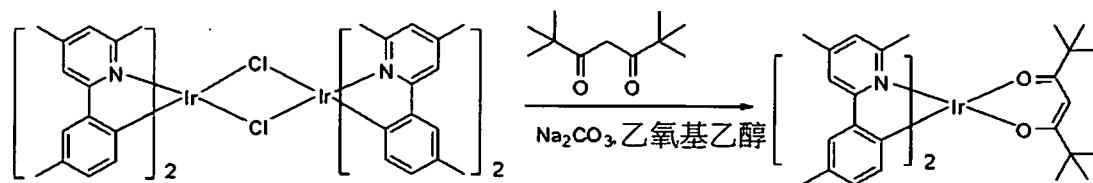
步驟 1. 將三氟甲磺酸 4,6-二甲基吡啶-2-基酯 (18.8 克, 74 毫莫耳)、間-甲苯基硼酸 (12 克, 88 毫莫耳)、磷酸三鉀 (56 克, 264 毫莫耳)、甲苯 (550 毫升) 及水 (55 毫升) 在一個 1 升 3 頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃 15 分鐘, 然後添加 Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.81 克, 0.88 毫莫耳) 及 2-二環己基磷基-2',6'-二甲氧基聯苯 (1.45 克, 3.5 毫莫耳)。將系統用氮氣再吹掃 10 分鐘, 然後回流 4 小時。將反應冷卻至室溫後, 收集有機層, 經 MgSO<sub>4</sub> 乾燥並在減壓下蒸發。藉由二氧化矽管柱利用 2% 於己烷中之乙酸乙酯溶析來純化粗產物, 獲得 13.3 克白色固體 (91% 產率)。



步驟2.將步驟1之產物(10克, 50.6毫莫耳)、氯化銱(4.4克, 12.6毫莫耳)、2-乙氧基乙醇 (180毫升)及水(60毫升)在500毫升3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃15分鐘, 然後回流過夜。反應冷卻至室溫後, 在減壓下蒸發掉溶劑。殘餘物用甲醇洗滌, 獲得3.7克暗紅色固體(24%產率)。

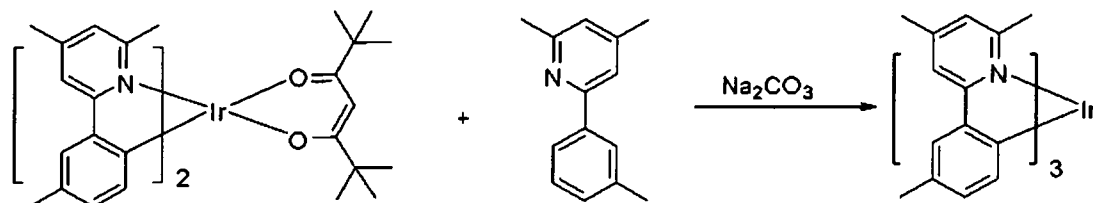


步驟3.將該二聚體(2.7克, 2.2毫莫耳)、二新戊醯基甲烷(4.0克, 4.5毫升, 21.6毫莫耳)、碳酸鈉(2.3克, 21.6毫莫耳)及2-乙氧基乙醇(100毫升)在300毫升3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃20分鐘。然後使反應回流3小時。冷卻至室溫後, 使混合物穿過矽藻土塞並用甲醇洗滌。洗去矽藻土中之黃色後, 使用二氯甲烷洗滌該矽藻土塞直至濾液變成無色為止。收集二氯甲烷濾液並在減壓下蒸發。藉由二氧化矽管柱(藉由20%於己烷中之三乙胺預處理)利用至多100%於己烷中之二氯甲烷純化粗產物, 獲得2克黃色固體(60%產率)。

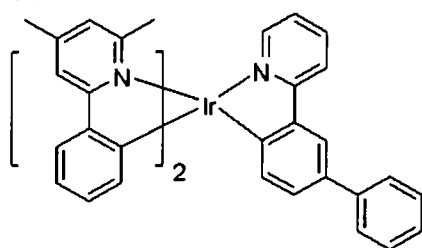


步驟4.將來自步驟3之產物(1.8克, 2.3毫莫耳)、2,4-二甲基-6-間-甲苯基吡啶(4.5克, 22.8毫莫耳)、碳酸鈉(1.2克, 11.4毫莫耳)混合。將系統抽真空並利用氮氣重新充滿, 如此3次。將混合物於270°C (沙

浴溫度)下加熱3小時。冷卻至室溫後，將混合物溶於二氯甲烷中並使其穿過矽藻土塞。用二氯甲烷洗滌該矽藻土塞。將合併的部分在減壓下蒸發。藉由二氧化矽管柱用1:2二氯甲烷及己烷溶析來純化粗產物，獲得1克黃色固體。產物藉由於240°C下高真空昇華進一步純化。

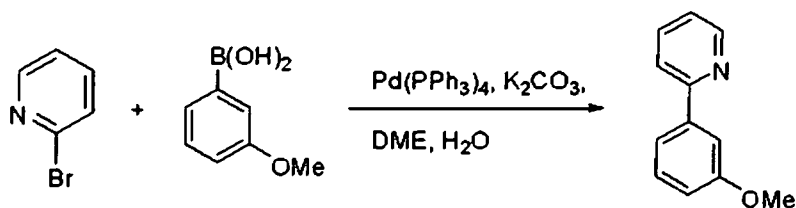


### 化合物 18



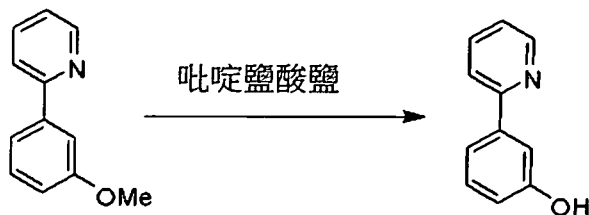
化合物 18

步驟 1.2- 溴吡啶 (8.66 克，54.8 毫莫耳)、3-甲氧基苯基硼酸 (10 克，65.8 毫莫耳)、三苯基膦 (1.44 克，5.48 毫莫耳)、碳酸鉀 (18.9 克，137 毫莫耳) 於 100 毫升二甲氧基乙烷及 66 毫升水中之混合物用氮氣吹掃 20 分鐘。然後添加乙酸鈮 (0.61 克，2.74 毫莫耳)。將反應混合物在氮氣下加熱回流過夜。將反應混合物冷卻並添加水及乙酸乙酯。將該等層分離，且水層用乙酸乙酯萃取。有機萃取物經硫酸鎂乾燥、過濾及蒸發，得到殘餘物。藉由管柱層析利用 0 至 20% 乙酸乙酯/己烷溶析來純化該殘餘物。獲得 9.7 克澄清油狀物 (96% 產率)。

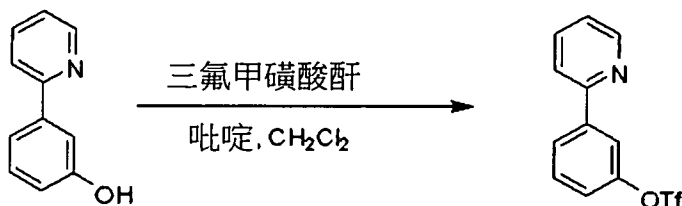


步驟 2. 將 2-(3-甲氧基苯基)吡啶 (9.7 克，52.37 毫莫耳) 及吡啶鹽酸鹽 (72.6 克，628.44 毫莫耳) 之混合物於 220°C 下加熱 2 小時。將水添加於冷卻的混合物中且然後用二氯甲烷萃取兩次。有機萃取物經硫酸鎂

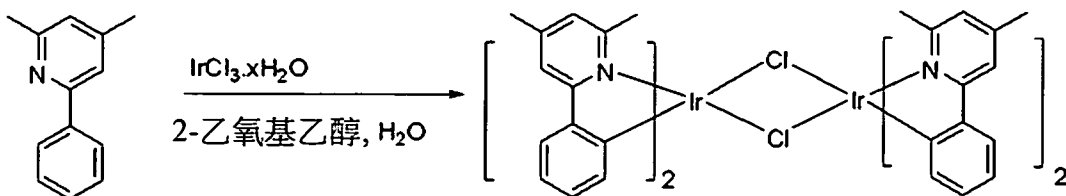
乾燥、過濾及蒸發，得到殘餘物。藉由管柱層析利用0、1及2%甲醇/二氯甲烷溶析、隨後真空蒸餾並自2:1己烷/乙酸乙酯重結晶來純化該殘餘物。獲得5克白色固體(56%產率)。



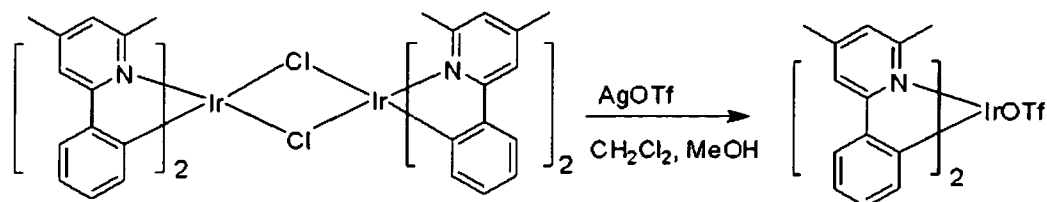
步驟3. 製備3-(吡啶-2-基)苯酚(5克，29.21毫莫耳)於100毫升二氯甲烷中之溶液。向此溶液中添加吡啶(4.7毫升，58.42毫莫耳)並將溶液在冰-鹽浴中冷卻。向此溶液中逐滴添加三氟甲磺酸酐(9.8毫升，58.42毫莫耳)於20毫升二氯甲烷中之溶液。將反應緩慢加熱且2小時後完成。添加水及二氯甲烷並將層分離。用二氯甲烷萃取水層。有機萃取物經硫酸鎂乾燥、過濾及蒸發，得到殘餘物。藉由管柱層析利用5、10、及15%乙酸乙酯/己烷溶析來純化該殘餘物。獲得8克澄清液體(90%產率)。



步驟4. 將10.7克(58.5毫莫耳)2-苯基-4,6-二甲基吡啶、5.4克(14.6毫莫耳)氯化銱、150毫升2-乙氧基乙醇及50毫升水在500毫升3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃15分鐘，然後回流過夜。反應冷卻至室溫後，在減壓下蒸發掉溶劑。將殘餘物用甲醇洗滌，獲得4.1克暗紅色固體(46%產率)。



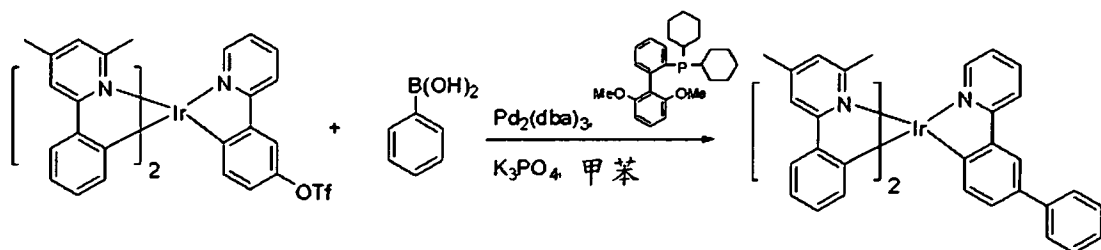
步驟5.將3.0克二聚體(2.5毫莫耳)溶於200毫升二氯甲烷中並添加1.32克(5.1毫莫耳)AgOTf及10毫升甲醇。將反應混合物於室溫下攪拌30分鐘。將殘餘物過濾，用甲醇(2x50毫升)洗滌。將濾液蒸發以獲得黃色固體，其未經任何純化即用於下一步驟。



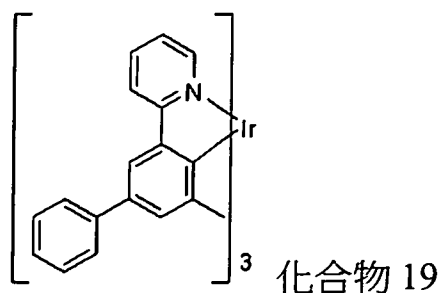
步驟6.將來自步驟5之產物與3.1克(10.0毫莫耳)步驟3之產物及150毫升2-甲氧基乙醇一起添加。將反應混合物於90°C下加熱18小時。將反應混合物冷卻並藉由二氧化矽凝膠管柱利用40%於己烷中之二氯甲烷作為溶析液來純化。獲得1.6克黃色固體。



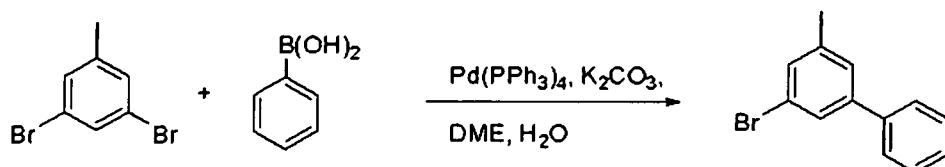
步驟9.將1.6克(1.86毫莫耳)步驟6產物、0.86克(7.0毫莫耳)苯基硼酸、35毫克(0.037毫莫耳)Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>、62毫克(0.149毫莫耳)2-二環己基磷基-2',6'-二甲氧基聯苯、1.3克(5.6毫莫耳)磷酸三鉀單水合物及150毫升無水甲苯填充於3頸燒瓶中。使氮氣吹掃穿過該反應混合物持續40分鐘，然後加熱回流過夜。有機萃取物係藉由二氧化矽凝膠管柱利用30%於己烷中之二氯甲烷作為溶析液來純化。獲得1.3克(約90%產率)產物。



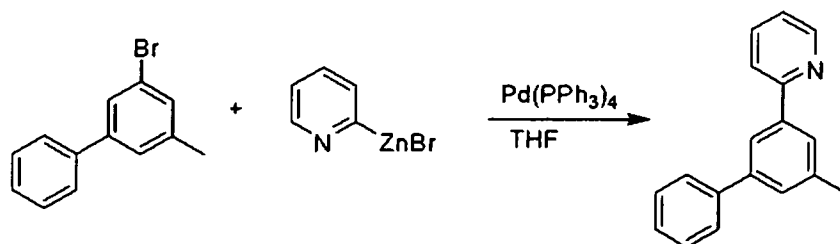
## 化合物19



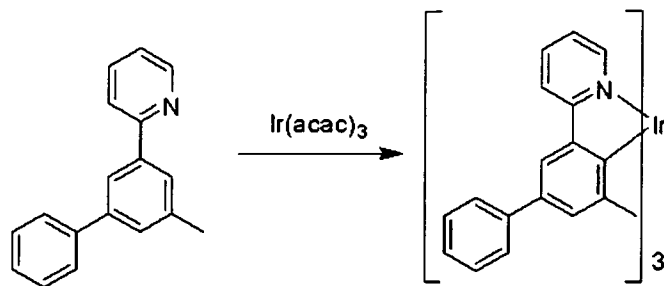
步驟1. 將25克(98毫莫耳)3,5-二溴甲基苯、12.2克(98毫莫耳)苯基硼酸、3.4克(2.9毫莫耳) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、41克(297毫莫耳) $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、150毫升DME及150毫升水填充於500毫升燒瓶中。將反應混合物在氮氣下加熱回流過夜。藉由二氧化矽凝膠管柱純化有機萃取物。獲得16克(66%產率)產物。



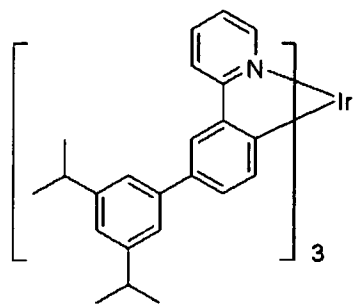
步驟2. 在氮氣下將10.2克(41.4毫莫耳)步驟1產物、100毫升(50毫莫耳)0.5 M於THF中之吡啶鋅溴化物及1.5克(1.29毫莫耳) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 添加於乾燥200毫升燒瓶中。使反應在氮氣下回流5小時且藉由二氧化矽凝膠管柱利用10%於己烷中之乙酸乙酯作為溶析液來純化有機萃取物。獲得8.5克(85%產率)產物。



步驟3. 將5.2克(21.2毫莫耳)步驟2之產物、2克(4.24毫莫耳) $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 填充於Schlenk試管中並在氮氣下於280°C下加熱48小時。藉由二氧化矽凝膠管柱純化反應殘餘物。獲得0.3克(7.6%產率)產物。

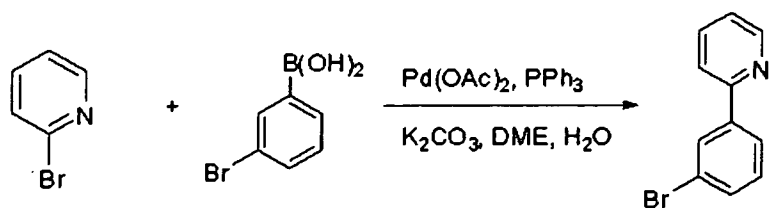


### 化合物20



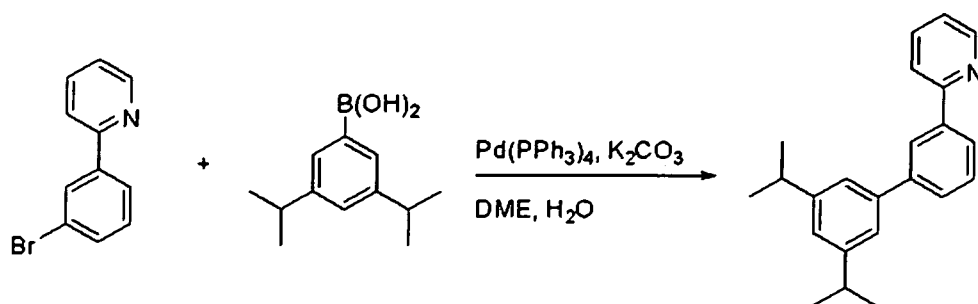
化合物 20

步驟1. 將2-溴吡啶(40克, 253毫莫耳)、3-溴苯基硼酸(61.0克, 303.8毫莫耳)、三苯基膦(6.64克, 25.3毫莫耳)、碳酸鉀(87.4克, 632.5毫莫耳)於300毫升二甲氧基乙烷及200毫升水中之混合物用氮氣吹掃20分鐘。然後添加乙酸鈮(2.84克, 12.65毫莫耳)。將反應混合物在氮氣下加熱回流。將反應混合物冷卻並添加水及乙酸乙酯。將該等層分離, 且水層用乙酸乙酯萃取。有機萃取物經硫酸鎂乾燥、過濾並蒸發, 得到褐色油狀物, 將該褐色油狀物藉由管柱層析利用0至40%乙酸乙酯/己烷溶析、隨後在真空下蒸餾來純化。獲得45.1克(52%產率)產物。

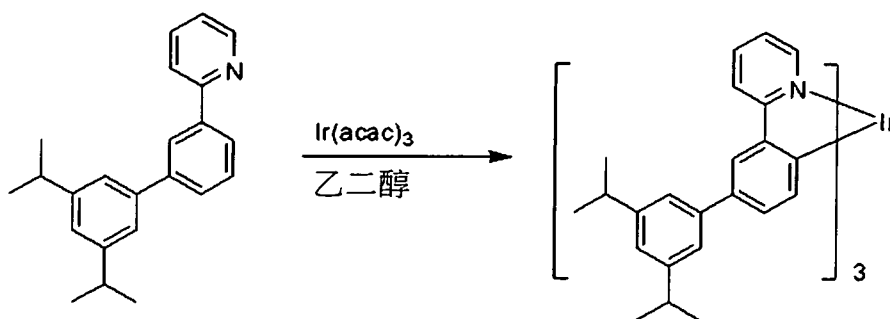


步驟2. 將2.5克(10.7毫莫耳)步驟1產物、2.5克(8.0毫莫耳)3,5-二異丙基苯基硼酸、0.3克(0.259毫莫耳)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、3.6克(26毫莫耳)K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、50毫升DME及50毫升水填充於200毫升燒瓶中。將反應混合物在氮氣下加熱回流過夜。藉由二氧化矽凝膠管柱純化有機萃取

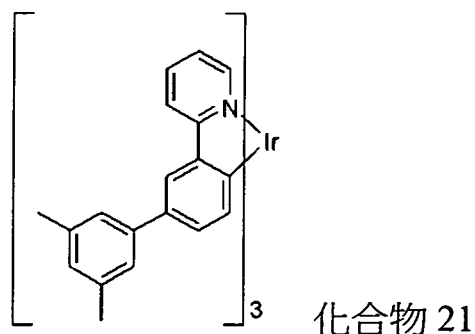
物。獲得1.4克(56%產率)產物。



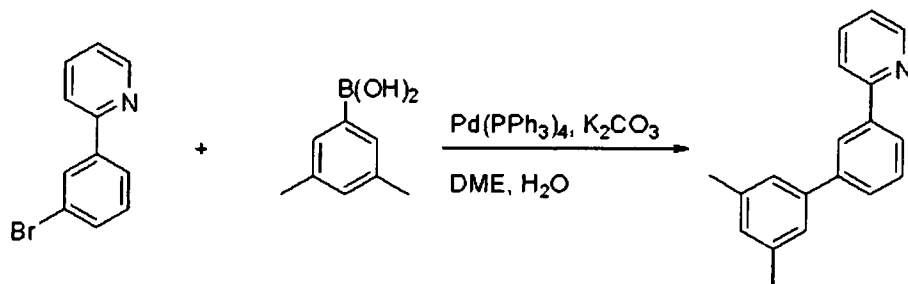
步驟3.將1.3克(4.1毫莫耳)來自步驟2之產物、0.58克(1.17毫莫耳)Ir(acac)<sub>3</sub>及20毫升乙二醇添加於100毫升燒瓶中並加熱回流過夜。藉由二氧化矽凝膠管柱純化有機萃取物。獲得0.7克(56%產率)產物。



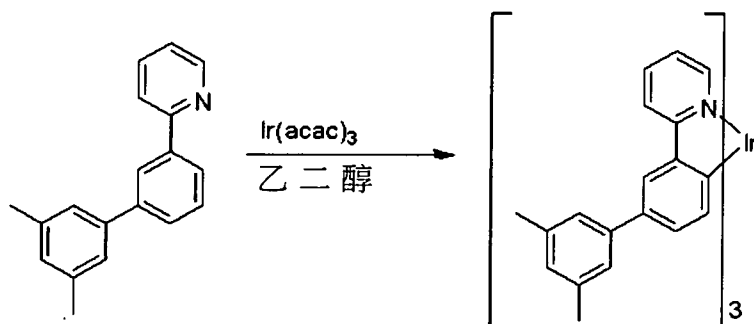
### 化合物21



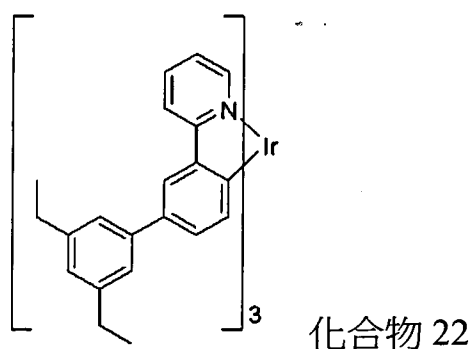
步驟1.將2.5克(10.7毫莫耳)2-(3-溴苯基)吡啶、2.4克(16毫莫耳)3,5-二甲基苯基硼酸、0.37克(0.321毫莫耳)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、4.5克(32.6毫莫耳)K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、50毫升DME及50毫升水填充於200毫升燒瓶中。將反應混合物在氬氣下加熱回流過夜。藉由二氧化矽凝膠管柱純化有機萃取物。獲得2.3克(83%產率)產物。



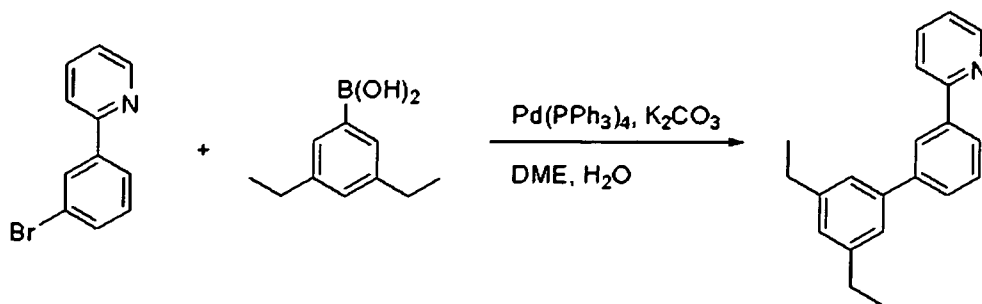
步驟 2. 將 2.0 克 (7.68 毫莫耳) 步驟 1 之產物、1.1 克 (2.14 毫莫耳)  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  及 20 毫升乙二醇添加於 100 毫升燒瓶中並加熱回流過夜。藉由二氧化矽凝膠管柱純化有機萃取物。獲得 1.7 克 (86% 產率) 產物。



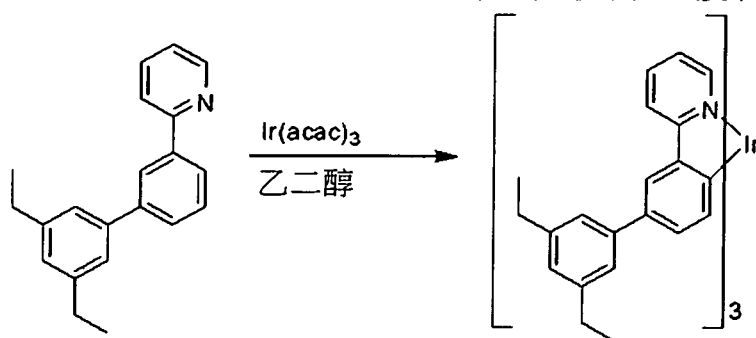
### 化合物 22



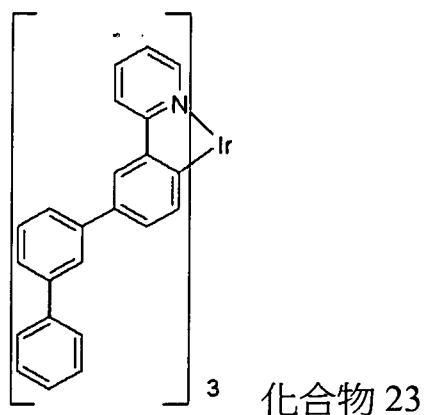
步驟 1. 將 3.5 克 (15.0 毫莫耳) 2-(3-溴苯基)吡啶、3.5 克 (19.7 毫莫耳) 3,5-二乙基苯基硼酸、0.4 克 (0.345 毫莫耳)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、6.2 克 (44.9 毫莫耳)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、100 毫升 DME 及 100 毫升水填充於 250 毫升燒瓶中。將反應混合物在氬氣下加熱回流過夜。藉由二氧化矽凝膠管柱純化有機萃取物。獲得 3.2 克 (74% 產率) 產物。



步驟2.將2.2克(7.64毫莫耳)來自步驟1之產物、1.04克(2.12毫莫耳) $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 及30毫升乙二醇添加於100毫升燒瓶中並加熱回流過夜。藉由二氧化矽凝膠管柱純化有機萃取物。獲得1.5克(67%產率)產物。

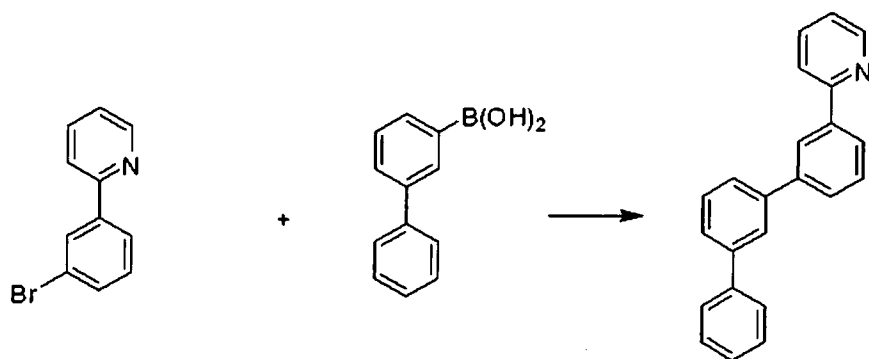


### 化合物23

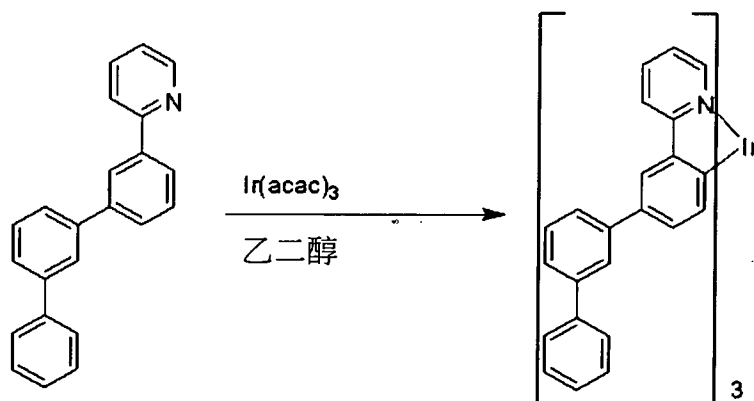


步驟1.將2-(3-溴苯基)吡啶(15克, 64毫莫耳)、3-聯苯硼酸(13.70克, 69毫莫耳)、碳酸鉀(27克, 195毫莫耳)於100毫升二甲氧基乙烷及60毫升水中之混合物用氮氣吹掃20分鐘。然後添加 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (2.3克, 2毫莫耳)並使反應混合物在氮氣下加熱回流過夜。第二天使反應混合物冷卻並用水及乙酸乙酯稀釋。將該等層分離, 且水層用乙酸乙酯萃取。有機層經硫酸鎂乾燥、過濾並蒸發, 得到紅色油狀物。藉由管柱層析利用5至30%乙酸乙酯/己烷溶析來純化該油狀物, 獲得19克澄清

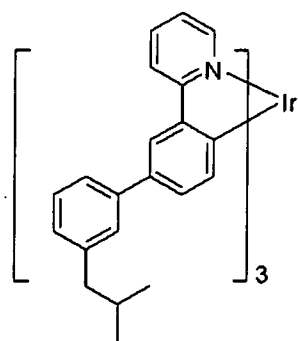
油狀物作為產物。



步驟 2. 將 1.5 克 (4.8 毫莫耳) 步驟 1 配位基、0.68 克 (1.39 毫莫耳)  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  及 25 毫升乙二醇填充於 100 毫升燒瓶中。將反應混合物在氮氣下加熱回流過夜。使反應冷卻並過濾，利用甲醇洗滌 3 次 (3x50 毫升)。藉由二氧化矽凝膠管柱來純化固體，獲得 0.8 克 (51%) 產物。



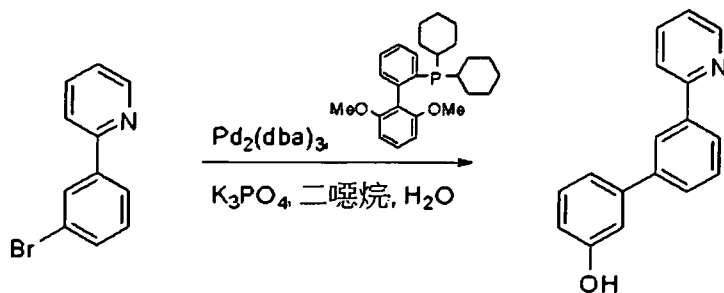
### 化合物 24



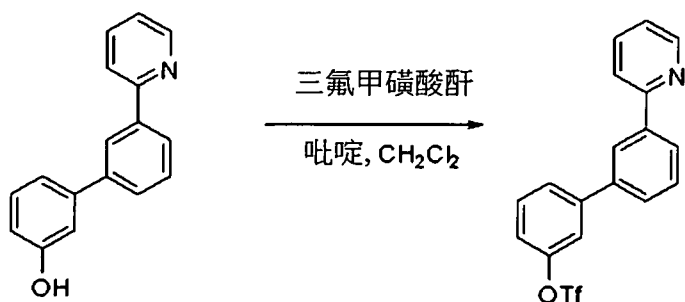
化合物 24

步驟 1. 將 2-(3-溴苯基)吡啶 (12.2 克, 52.10 毫莫耳)、3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼啉-2-基)苯酚 (13.76 克, 62.53 毫莫耳)、2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯 (856 毫克, 2.08 毫莫耳)、磷酸三鉀單水合物 (36 克, 156.3 毫莫耳) 於 180 毫升二噁烷及 18 毫升水中之混合物用氮氣

吹掃20分鐘。然後添加 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (477毫克, 0.52毫莫耳)。將反應混合物在氮氣下於 $100^\circ\text{C}$ 下加熱3小時, 然後使其冷卻至室溫過夜。將水添加於反應混合物中並將混合物用乙酸乙酯萃取3次。有機萃取物經硫酸鎂乾燥、過濾及蒸發, 得到殘餘物。藉由管柱層析利用20及40%乙酸乙酯/己烷溶析來純化該殘餘物, 獲得12.5克黃色油狀物(97%產率)作為產物。

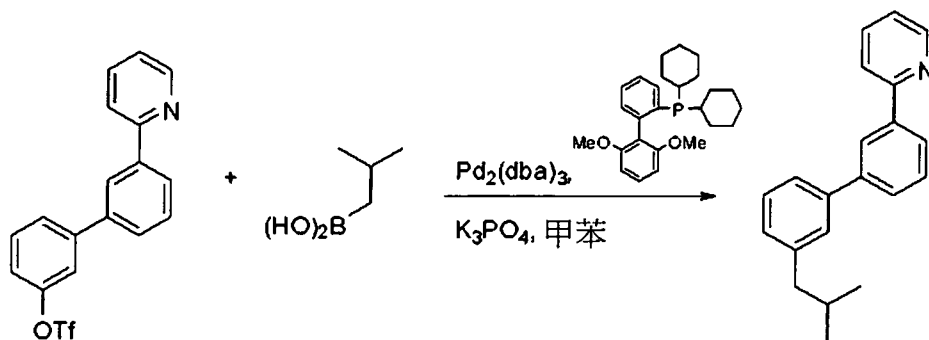


步驟2. 於 $0^\circ\text{C}$ 下將12.5克(50.6毫莫耳)步驟1產物、12毫升吡啶及200毫升二氯甲烷在500毫升圓底燒瓶中混合物。添加14.3克(101.2毫莫耳)三氟甲磺酸酐。將混合物於 $0^\circ\text{C}$ 下攪拌30分鐘並於室溫下攪拌1小時。將反應混合物用水洗滌若干次。蒸發掉溶劑後獲得19.0克(約100%產率)產物。

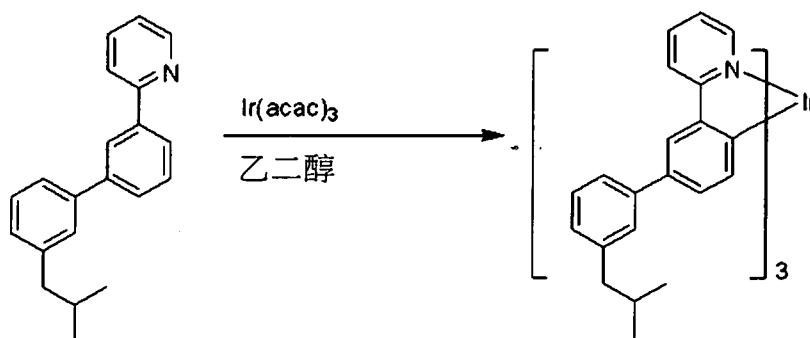


步驟3. 將8.8克(23.2毫莫耳)來自步驟2之產物、4.7克(46毫莫耳)異丁基硼酸、0.02克 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.23毫莫耳)、0.4克(0.965毫莫耳)2-二環己基磷基-2',6'-二甲氧基聯苯、16.7克(72.6毫莫耳) $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及300毫升甲苯填充於500毫升圓底燒瓶中。在攪拌的同時將反應混合物在氮氣下加熱回流過夜。藉由二氧化矽凝膠層析利用10%於己烷中之乙

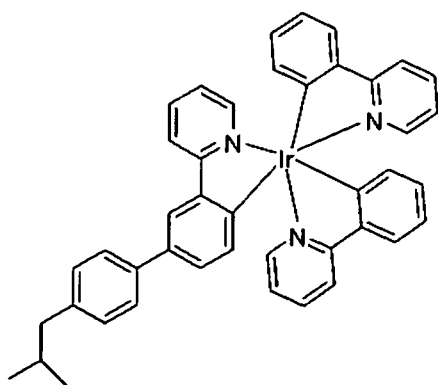
酸乙酯作為溶析液純化反應混合物。獲得5.8克(產率87%)產物。



步驟4.將2.0克(6.9毫莫耳)來自步驟3之配位基、0.97克(2.0毫莫耳)Ir(acac)<sub>3</sub>及25毫升乙二醇填充於100毫升圓底燒瓶中。將反應混合物在氬氣下加熱回流過夜。使反應混合物冷卻並添加100毫升甲醇。將固體過濾，用甲醇洗滌並乾燥。二氧化矽管柱純化後獲得1.3克(62%產率)產物。



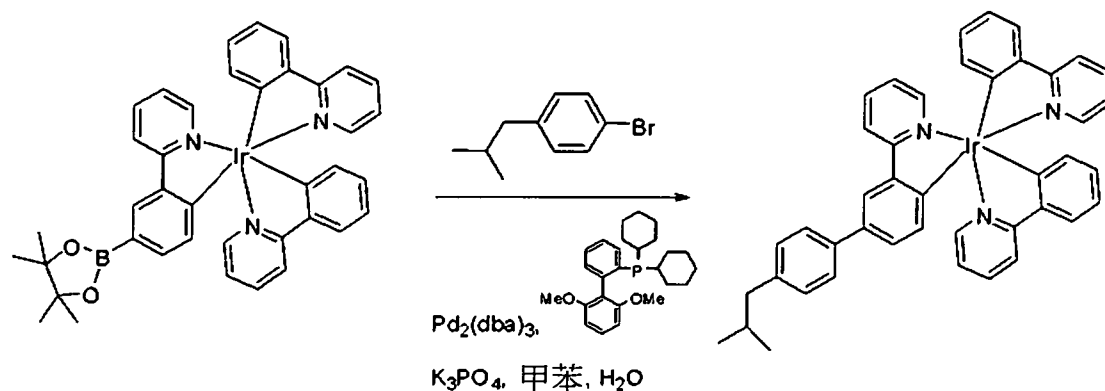
### 化合物25



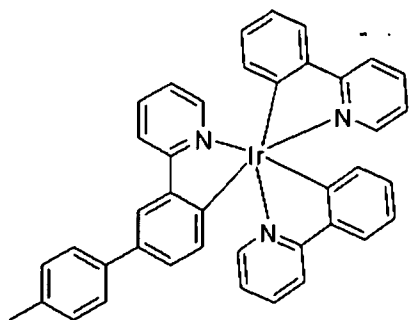
化合物 25

將2.0克(2.55毫莫耳) Ir(ppy)<sub>3</sub>硼酸酯(根據USPTO第11/951,879號製得)、1.6克(7.6毫莫耳)4-異丁基溴苯、0.21克(0.52毫莫耳)2-二環己基磷基-2',6'-二甲氧基聯苯、1.1克(5.1毫莫耳)磷酸鉀、80毫升甲苯及

8毫升水在3頸燒瓶中混合。將混合物用氮氣吹掃30分鐘。向脫氣混合物中添加0.12克(0.127毫莫耳) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 。使反應在氮氣氣氛下回流過夜。冷卻至室溫後，藉助矽藻土床過濾反應混合物。將矽藻土床上之黃色沈澱物用二氯甲烷洗滌。溶液用硫酸鎂乾燥。溶劑蒸發後，藉由管柱使用1:1己烷及二氯甲烷作為溶析液純化殘餘物。獲得1.65克產物。

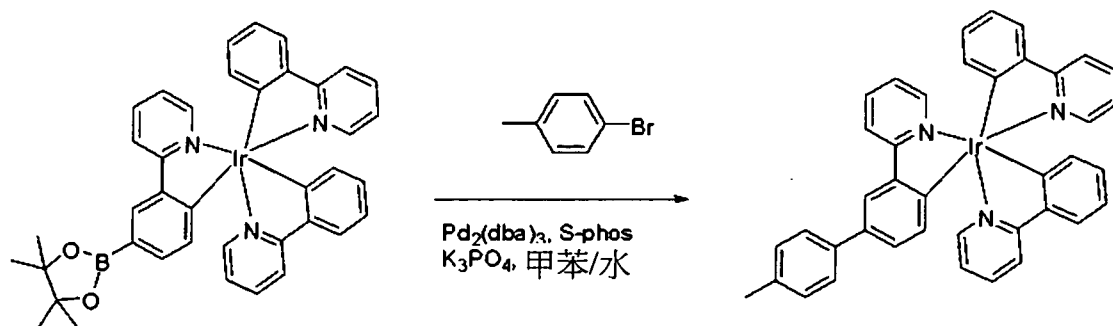


### 化合物26

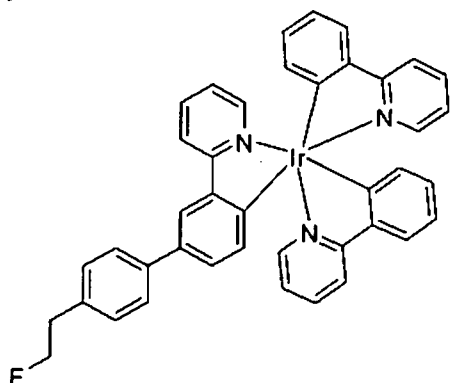


化合物 26

將2.0克(2.55毫莫耳)  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  硼酸酯、1.35克(7.69毫莫耳)4-甲基溴苯、0.21克(0.52毫莫耳)2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯、1.6克(7.5毫莫耳)磷酸鉀、80毫升甲苯及8毫升水在3頸燒瓶中混合。將混合物用氮氣吹掃30分鐘。向脫氣混合物中添加0.12克(0.127毫莫耳) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 。使反應在氮氣氣氛下回流過夜。冷卻至室溫後，藉助矽藻土床過濾反應混合物。將矽藻土床上之黃色沈澱物用二氯甲烷洗滌。溶液用硫酸鎂乾燥。溶劑蒸發後，藉由管柱使用1:1己烷及二氯甲烷作為溶析液純化殘餘物。獲得1.55克(83%產率)產物。

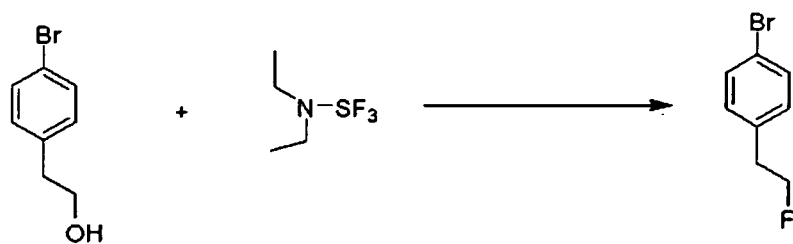


## 化合物27



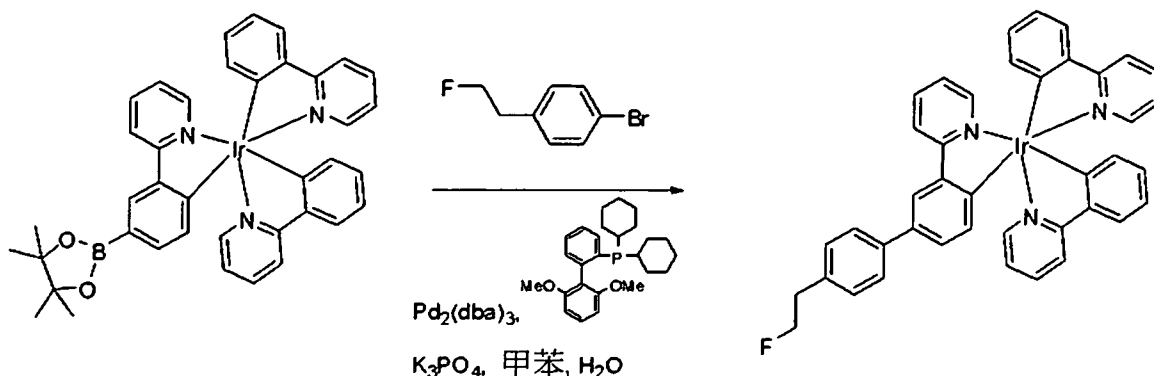
化合物 27

步驟 1. 將 10.0 克 (49.2 毫莫耳) 4- 溴苯乙醇、9.17 克 (54.1 毫莫耳) DAST 與 150 毫升無水二氯甲烷一起填充於乾燥 250 毫升燒瓶中並將反應混合物在氮氣下於室溫下攪拌 20 小時。緩慢添加  $\text{NaHCO}_3$  溶液 (40 克於 300 毫升水中) 以使反應驟冷。添加後，將其再攪拌 2 小時直至無  $\text{CO}_2$  逸出為止。藉由二氧化矽凝膠管柱純化有機萃取物，獲得 9 克 (91% 產率) 產物。

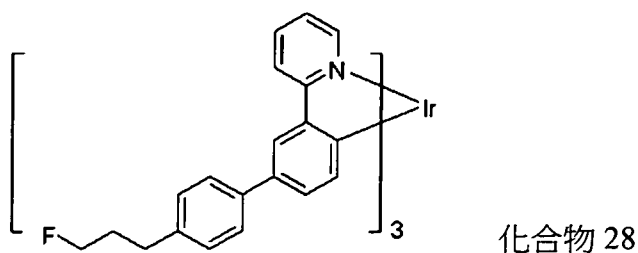


步驟 2. 將 2.0 克 (2.55 毫莫耳)  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  硼酸酯、1.0 克 (5.0 毫莫耳) 步驟 1 產物、0.21 克 (0.52 毫莫耳) 2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯、1.6 克 (7.5 毫莫耳) 磷酸鉀、80 毫升甲苯及 8 毫升水在 3 頸燒瓶中混合。將混合物用氮氣吹掃 30 分鐘。向脫氣混合物中添加 0.12 克 (0.127 毫莫耳)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 。使反應在氮氣氣氛下回流過夜。冷卻至室溫後，藉助

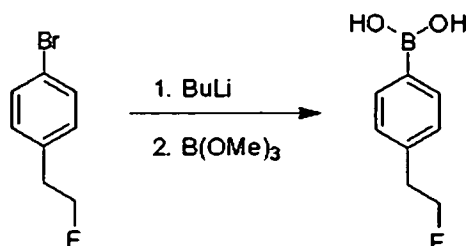
矽藻土床過濾反應混合物。將矽藻土床上之黃色沈澱物用二氯甲烷洗滌。溶液用硫酸鎂乾燥。溶劑蒸發後，藉由管柱使用1:1己烷及二氯甲烷作為溶析液純化殘餘物，獲得1.65克(85%產率)產物。



### 化合物28

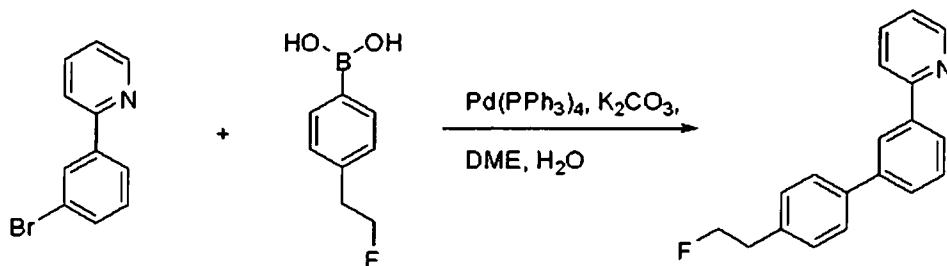


步驟1.於 $-78^\circ\text{C}$ 下將9.5毫升BuLi(23.75毫莫耳；2.5 M於己烷中之BuLi)緩慢添加於4.0克(19.7毫莫耳)於100毫升無水THF中之4-(2-氟乙基)溴苯中。將該混合物於 $-78^\circ\text{C}$ 下攪拌1小時，然後於 $-78^\circ\text{C}$ 下添加2.6毫升(23.7毫莫耳)於10毫升無水THF中之 $\text{B}(\text{OMe})_3$ 。使反應升溫至室溫並攪拌過夜。添加60毫升HCl(1 M)並將混合物攪拌3小時。將乙酸乙酯添加於反應溶液中以萃取有機相。將有機相合併並蒸發。獲得白色固體，將其用己烷洗滌並乾燥。所得硼酸未經進一步純化即用於下一步驟。

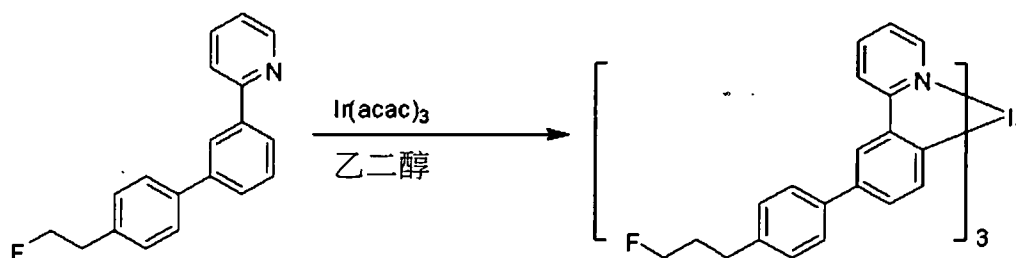


步驟2.將2.5克(14.8毫莫耳)來自步驟1之硼酸、3.0克(13.5毫莫

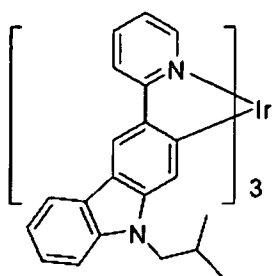
耳)2-(3-溴苯基)吡啶、0.48克(0.415毫莫耳) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、5.6克(40.57毫莫耳) $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、50毫升DME及50毫升水添加於200毫升燒瓶中。將反應混合物在氮氣下加熱回流過夜。藉由二氧化矽凝膠管柱純化有機萃取物。獲得3.2克(86%產率)產物。



步驟3. 將3.0克(10.8毫莫耳)步驟2之配位基、1.3克(2.7毫莫耳) $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 及50毫升乙二醇添加於100毫升燒瓶中並於氮氣下加熱回流過夜。藉由二氧化矽凝膠管柱純化有機萃取物。獲得1.65克(60%產率)產物。



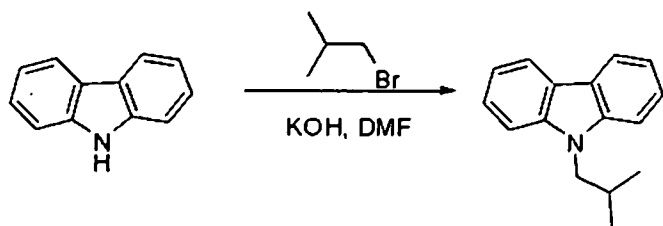
### 化合物29



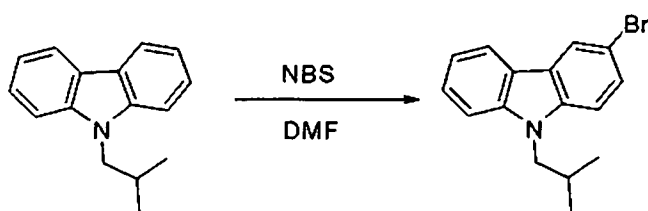
化合物 29

步驟1. 將咪唑(10克, 60毫莫耳)、1-溴-2-甲基丙烷(16.4克, 120毫莫耳)、 $\text{KOH}$  (8.4克, 150毫莫耳)、18-冠-6 (160毫克, 0.6毫莫耳)及DMF 50毫升混合並於室溫下攪拌2天。將混合物用400毫升水稀釋並用二氯甲烷萃取3次。將合併的有機層經 $\text{MgSO}_4$ 乾燥並在減壓下蒸發。藉由二氧化矽管柱利用至多5%於己烷中之 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 來純化粗產

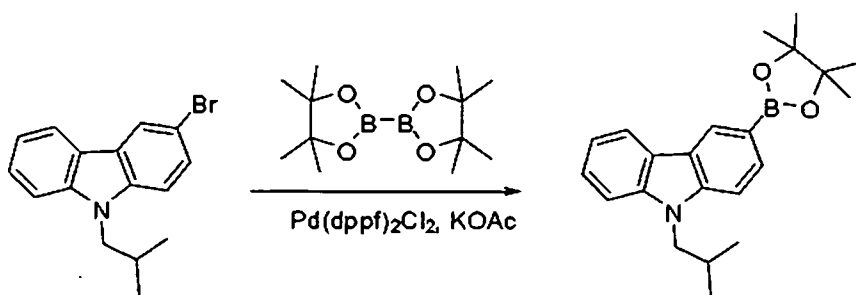
物，提供12克產物(66%產率)。



步驟2. 將9-異丁基-9H-吡啶(12克，53.7毫莫耳)、N-溴琥珀醯亞胺(9.6克，53.7毫莫耳)及300毫升DMF混合並於室溫下攪拌2天。在減壓下蒸發溶劑。將混合物重新溶於二氯甲烷中並用水洗滌。收集有機層並用MgSO<sub>4</sub>乾燥，提供16.7克產物(100%產率)。

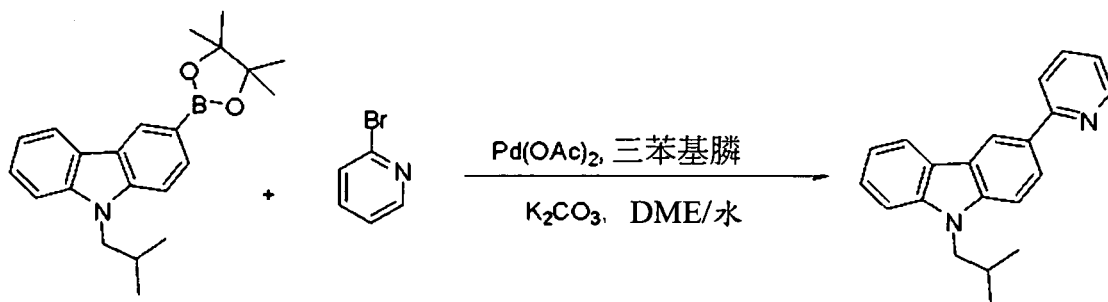


步驟3. 將3-溴-9-異丁基-9H-吡啶(16.7克，55毫莫耳)、戊醯二硼(28克，110毫莫耳)、乙酸鉀(16克，165毫莫耳)及400毫升無水二噁烷混合並用氮氣吹掃20分鐘。然後添加Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>並將系統用氮氣再吹掃15分鐘。於90°C下加熱過夜後，蒸發溶劑。藉由二氧化矽管柱利用至多10%於己烷中之乙酸乙酯純化粗產物，獲得3克純淨產物(16%產率)。

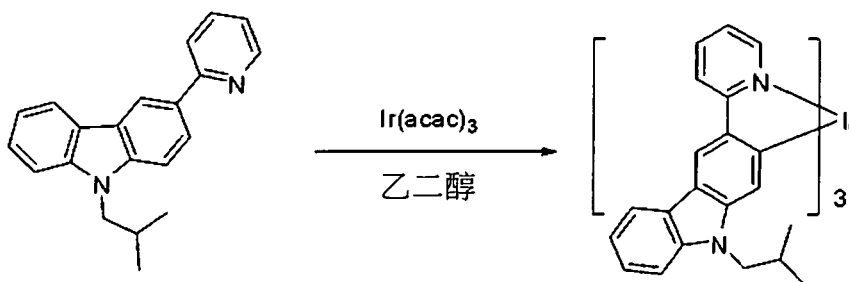


步驟4. 將9-異丁基-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼啉-2-基)-9H-吡啶(3.1克，8.9毫莫耳)、溴吡啶(2.8克，17.8毫莫耳)、碳酸鉀(3.7克，26.6毫莫耳)、三苯基膦(0.28克，1.1毫莫耳)、60毫升二甲氧基乙烷及20毫升水在3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃30分鐘。然後添加乙

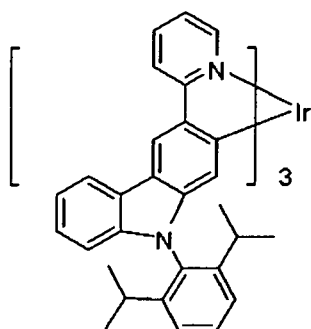
酸鈣(60毫克, 0.27毫莫耳)並將混合物用氮氣再吹掃15分鐘。回流過夜之後, 收集有機層並蒸發掉溶劑。藉由二氧化矽管柱利用至多10%於己烷中之乙酸乙酯純化混合物, 獲得2.1克白色固體(79%產率)。



步驟5. 將3-苯基-9-異丁基-9H-吡啶(2.1克, 7毫莫耳)、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$  (0.86克, 1.7毫莫耳)及20毫升乙二醇混合。將混合物抽真空並用氮氣重新充滿, 如此3次, 且然後於 $220^\circ\text{C}$ 下加熱2天。混合物冷卻至室溫後, 添加甲醇以使錯合物沈澱。收集殘餘物並用甲醇洗滌。藉由二氧化矽管柱利用1:1  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 及己烷來純化粗產物, 獲得1.2克黃色固體(65%產率)。產物藉由於 $290^\circ\text{C}$ 下高真空昇華來進一步純化。



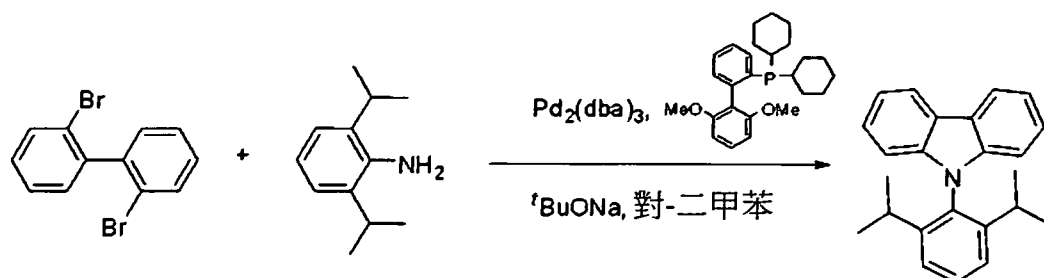
### 化合物30



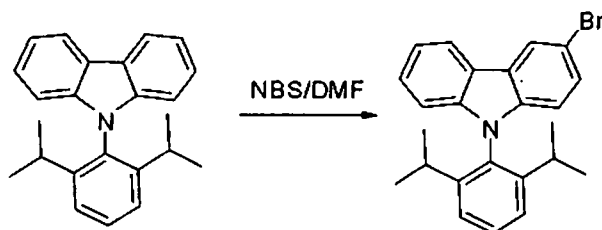
化合物 30

步驟1. 將5.3克(30毫莫耳)2,6-二異丙基苯胺、9.36克(30毫莫耳)2,2'-二溴聯苯、0.99克(2.4毫莫耳)2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯、8.8克(90毫莫耳)第三丁醇鈉及0.55克(0.6毫莫耳) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 在

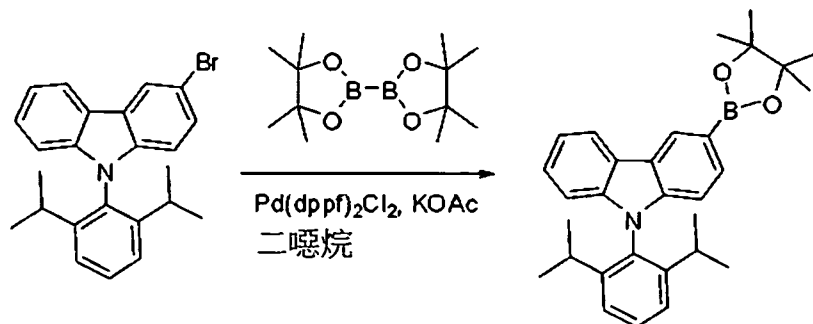
100毫升二甲苯中混合。使混合物在氮氣下回流過夜。冷卻至室溫後，藉助矽藻土床過濾反應混合物。將產物利用己烷進行管柱層析。管柱後獲得5.8克產物(59%產率)。



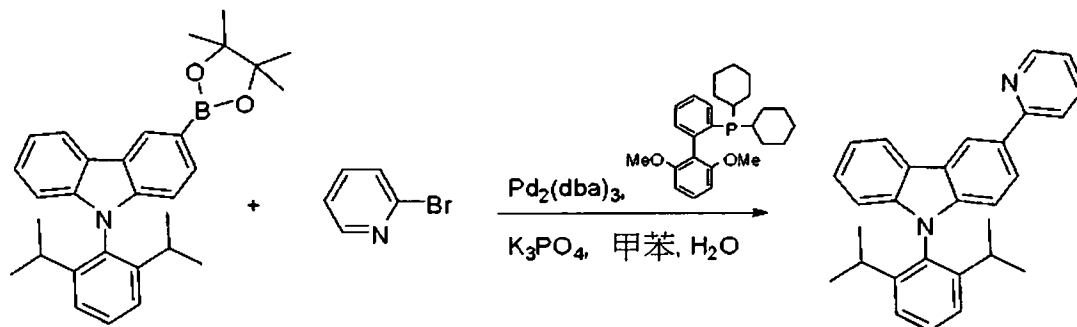
步驟2.將5.7克(17毫莫耳)9-(2,6-二異丙基苯基)-9H-吡啶溶於100毫升DMF中。向該溶液中以小份添加3.1克(17毫莫耳)NBS。使反應反應2小時。添加水以使產物沈澱。將產物用二氯甲烷溶解，用水洗滌，並利用硫酸鎂乾燥。溶劑蒸發後，獲得6.78克產物，根據HPLC其包含約72%產物。產物未經進一步純化直接用於下一步驟。



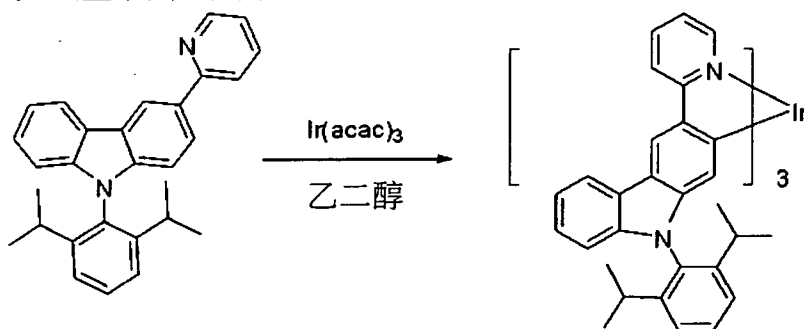
步驟3.將6.78克3-溴-9-(2,6-二異丙基苯基)-9H-吡啶、5.8克(23毫莫耳)戊醯二硼、4.9克(50毫莫耳)乙酸鉀、100毫升DMSO在3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃30分鐘。向混合物中添加0.4克(0.5毫莫耳)Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>。將反應於80°C下加熱15小時。藉由TLC監測該反應。反應完成後，利用300毫升水沈澱產物。將固體利用1:5二氯甲烷及己烷進行管柱層析。獲得4.3克產物(57%產率)。



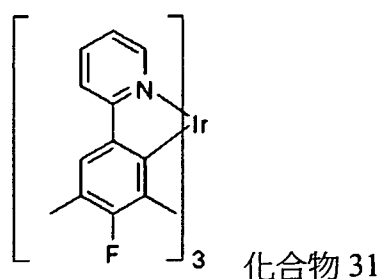
將4.3克(9.5毫莫耳)硼酸酯、1.8克(11.4毫莫耳)2-溴吡啶、6.4克(28.5毫莫耳)磷酸鉀、0.16克(0.38毫莫耳)2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯、100毫升甲苯及10毫升水在3頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃30分鐘。添加0.09克(0.09毫莫耳) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 並將混合物加熱回流過夜。將產物利用5%於己烷中之乙酸乙酯進行管柱層析。管柱後獲得1.0克產物。



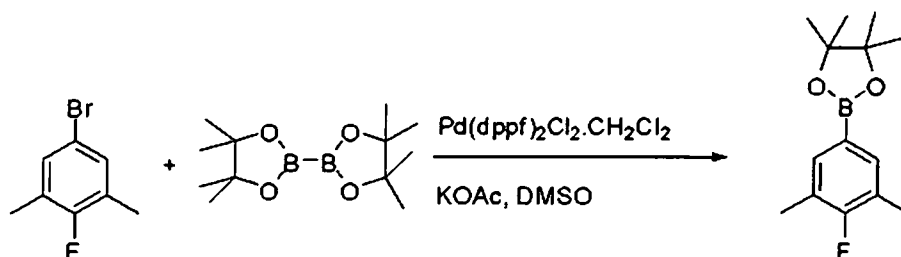
將0.9克(2.2毫莫耳)9-(2,6-二異丙基苯基)-3-(吡啶-2-基)-9H-吡啶及0.22克(0.45毫莫耳) $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 在20毫升乙二醇中加熱回流48小時。冷卻至室溫後，添加100毫升甲醇。藉由過濾收集沈澱物。將固體藉由管柱使用1:1二氯甲烷及己烷作為溶析液來純化。管柱純化後獲得0.07克產物。產物藉由於 $350^\circ\text{C}$ 下高真空昇華進一步純化。



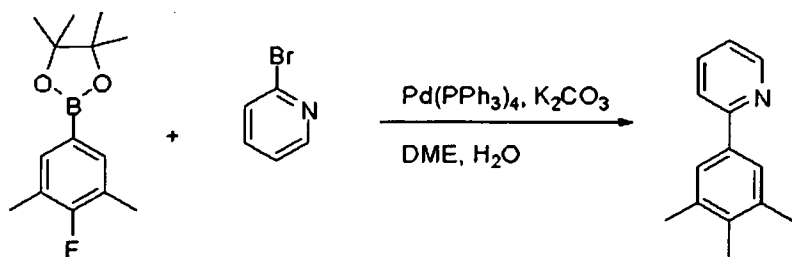
### 化合物31



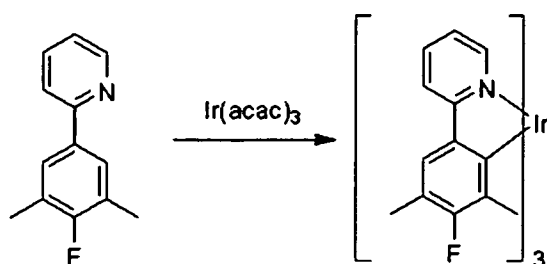
步驟1.將4.5克(21.9毫莫耳)5-溴-2-氟-間-二甲苯、6.2克(24.1毫莫耳)頻哪醇基二硼烷、0.54克(0.66毫莫耳) $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、6.4克(65.7毫莫耳) $\text{KOAc}$ 及100毫升DMSO填充於200毫升燒瓶中。將反應混合物在 $80^\circ\text{C}$ 下在氮氣下加熱過夜。有機萃取物係藉由二氧化矽凝膠管柱利用10%於己烷中之乙酸乙酯作為溶析液來純化。獲得4.3克(79.6%產率)產物。



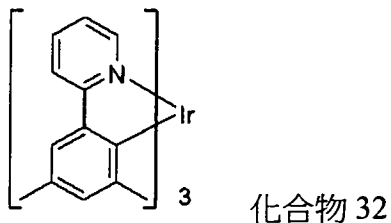
步驟2.將4.0克(16毫莫耳)步驟1產物、2.3克(14.5毫莫耳)溴吡啶、0.51克(0.44毫莫耳) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 及6克(43.3毫莫耳) $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、50毫升DME及50毫升水添加於250毫升燒瓶中。使反應在氮氣下回流5小時。然後將反應利用二氧化矽凝膠管柱利用4%於己烷中之乙酸乙酯作為溶析液進行處理。獲得2.8克(96%產率)產物。



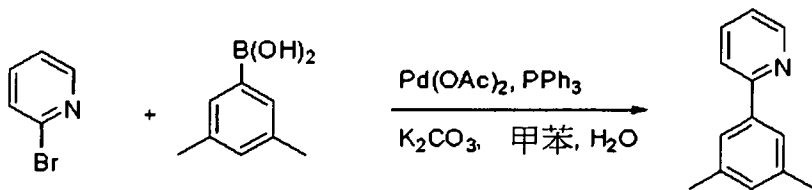
步驟3.將2.1克(10.2毫莫耳)步驟2產物及1.27克(2.6毫莫耳) $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 添加於Schlenk試管中並於 $245^\circ\text{C}$ 下在氮氣下加熱28小時。收集沈澱物並藉由二氧化矽凝膠管柱利用25%於己烷中之二氯甲烷作為溶析液進行純化。獲得0.25克(11%產率)產物。



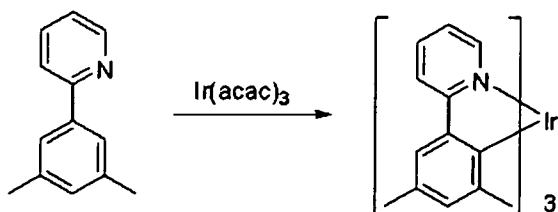
## 化合物32



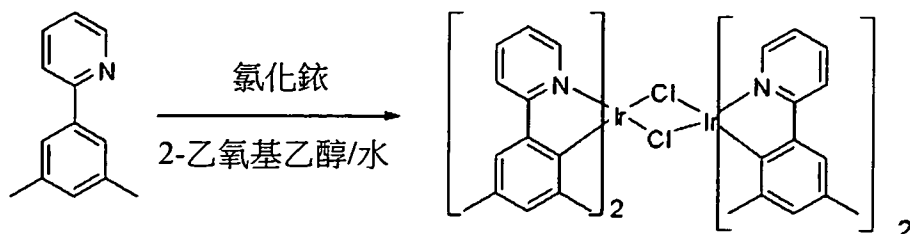
步驟1. 將12.6克(80毫莫耳)2-溴吡啶、12克(80毫莫耳)3,5-苯基硼酸、0.18克(0.8毫莫耳)乙酸鈣、0.84克(3.2毫莫耳)三苯基膦及33克(240毫莫耳)碳酸鉀、80毫升二甲氧基乙烷及50毫升水用氮氣吹掃並加熱回流12小時。冷卻後，將有機層分離，用水洗滌，並經MgSO<sub>4</sub>乾燥。藉由管柱層析使用5%於己烷中之乙酸乙酯作為溶析液分離產物。



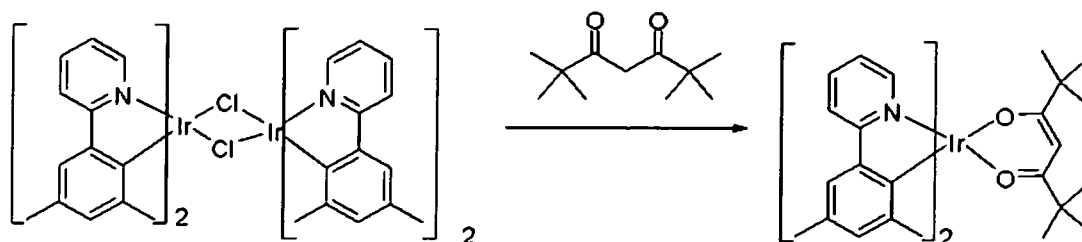
步驟2. 將1克(5.45毫莫耳)2-(3,5-二甲基苯基)吡啶及0.53克(1.09毫莫耳)Ir(acac)<sub>3</sub>之混合物利用沙浴加熱至外部溫度為290°C保持3小時。將混合物冷卻並溶於二氯甲烷中。將產物乾填塞於矽藻土上並藉由管柱層析使用己烷/二氯甲烷作為溶析液(40%二氯甲烷)分離。收集到0.1克產物。



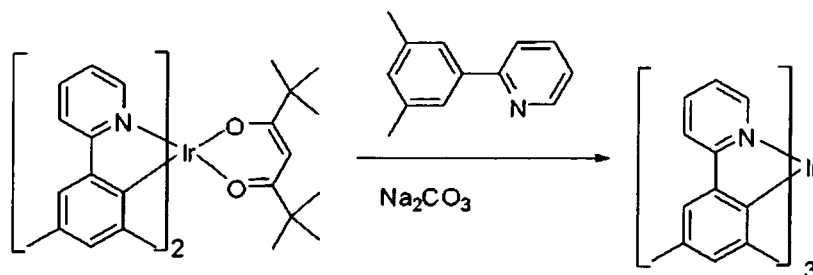
## 化合物32之替代方法



步驟1.將6.6克(36毫莫耳)2-(3,5-二甲基苯基)吡啶及4.23克(12毫莫耳)氯化銱、90毫升2-乙氧基乙醇及30毫升水混合並在氮氣下加熱回流過夜。冷卻至室溫後，藉由過濾收集固體，並利用甲醇及己烷充分洗滌。將固體乾燥且未經進一步純化即用於下一步驟。獲得6克期望產物(84%產率)。



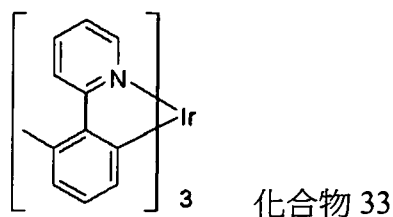
步驟2.將6.0克(5毫莫耳)該二聚體、9.2克(50毫莫耳)2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮、2.7克(25毫莫耳)碳酸鈉及100毫升2-乙氧基乙醇在燒瓶中混合並在氮氣下加熱回流4小時。冷卻至室溫後，藉助矽藻土床過濾混合物。將固體用甲醇充分洗滌。將矽藻土床頂部之固體用二氯甲烷溶解。然後使溶液流過三乙胺處理之二氧化矽凝膠塞。溶劑蒸發後，獲得5.9克期望產物(80%產率)。



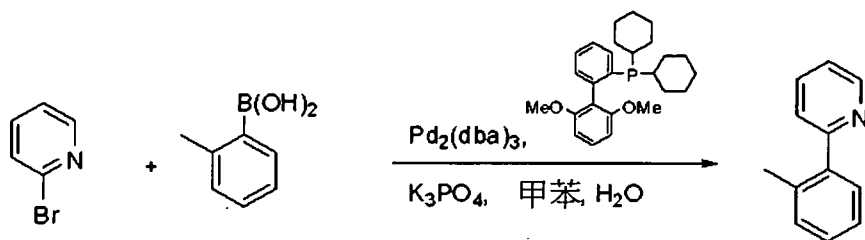
步驟3.將2.95克(4毫莫耳) 'Buacac 錯合物、7.3克(40毫莫耳)2-(3,5-二甲基苯基)吡啶、及2.1克(20毫莫耳)碳酸鈉混合並小心地脫氣。將混合物於270°C下加熱24小時且然後於290°C下6小時。將反應冷卻至室溫。添加30毫升二氯甲烷。將混合物藉助矽藻土過濾。蒸發溶劑並將300毫升己烷添加於殘餘物中。將混合物攪拌過夜。藉由過濾收集固體。去除未反應起始材料。將固體藉由二氧化矽凝膠管柱使用3:1己烷及二氯甲烷作為溶劑進一步純化。純化後獲得0.7克材料。

錯合物藉由高真空昇華進一步純化。獲得0.4克產物。

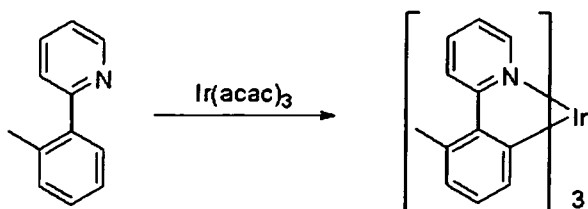
### 化合物33



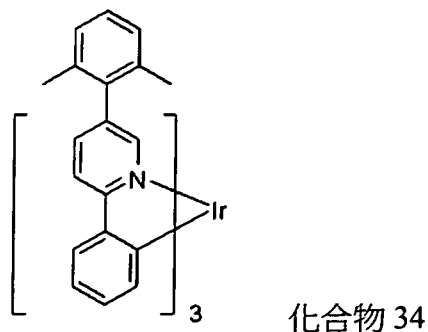
步驟1.將8.1克(51.5毫莫耳)2-溴吡啶、7克(51.5毫莫耳)鄰-甲苯基硼酸、0.47克(0.51毫莫耳) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、0.84克(2.06毫莫耳)2-二環己基磷基-2',6'-二甲氧基聯苯及32克(154.5毫莫耳)磷酸三鉀、100毫升甲苯及30毫升水之混合物用氮氣吹掃。將溶液加熱回流12小時。冷卻後，將有機層分離，並利用 $\text{MgSO}_4$ 乾燥。藉由管柱層析使用己烷/乙酸乙酯(5%乙酸乙酯)作為溶析液分離出產物。藉由旋轉蒸發去除溶劑，並將產物在真空下蒸發，獲得6克(35.5毫莫耳)2-(鄰-甲苯基)吡啶。



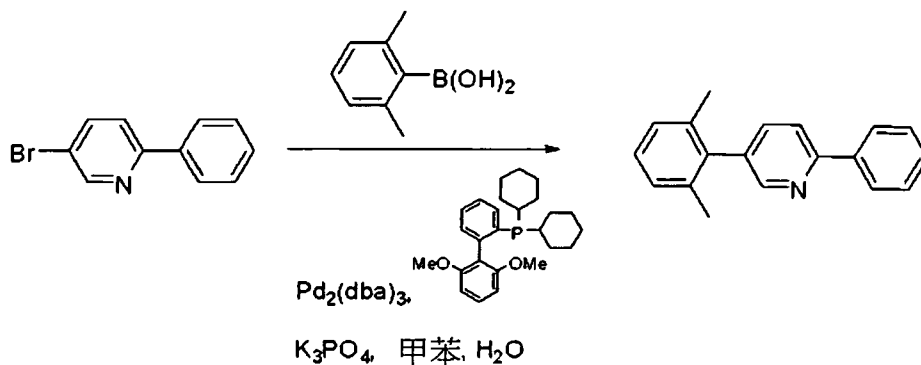
步驟2.將1.5克(8.8毫莫耳)2-(間-甲苯基)吡啶與0.7克(1.45毫莫耳) $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 之混合物利用沙浴加熱至外部溫度為 $290^\circ\text{C}$ 保持12小時。將反應冷卻並溶於二氯甲烷中。將產物乾填塞於矽藻土上並藉由管柱層析使用己烷/二氯甲烷作為溶析液(40%二氯甲烷)分離。收集到0.75克(1.07毫莫耳)產物。



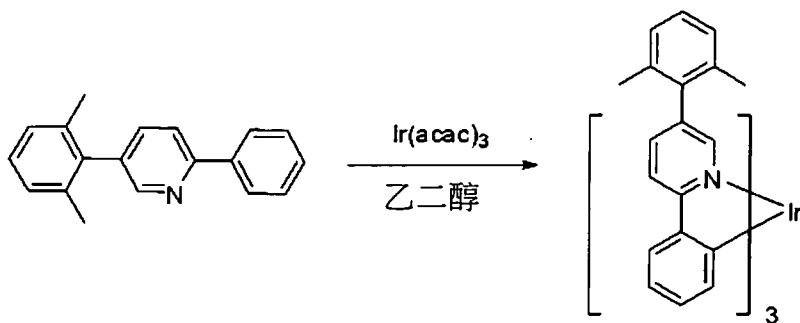
### 化合物34



步驟 1. 將 3.0 克 (12.8 毫莫耳) 5-溴-2-苯基吡啶、2.3 克 (15.4 毫莫耳) 2,6-二甲基苯基硼酸、8.6 克 (38.4 毫莫耳) 磷酸鉀、0.21 克 (0.52 毫莫耳) 2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯、100 毫升甲苯及 10 毫升水在 3 頸燒瓶中混合。將系統用氮氣吹掃 30 分鐘。添加 0.12 克 (0.13 毫莫耳)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  並將混合物加熱回流過夜。冷卻至室溫後，藉助矽藻土床過濾反應混合物。利用 5% 於己烷中之乙酸乙酯將產物進行管柱層析。管柱後獲得 3.0 克產物 (90% 產率)。

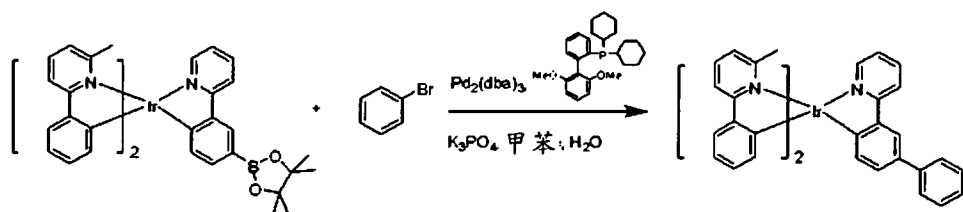


將 3.0 克 (11.6 毫莫耳) 5-(2,6-二甲基苯基)-2-苯基吡啶及 1.1 克 (2.3 毫莫耳)  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  在 30 毫升乙二醇中加熱回流 42 小時。冷卻至室溫後，添加 100 毫升甲醇。藉由過濾收集沈澱物。固體係藉由管柱使用 1:1 二氯甲烷及己烷作為溶析液來純化。獲得 1.0 克產物。產物藉由於  $270^\circ\text{C}$  下高真空昇華進一步純化。



### 化合物35

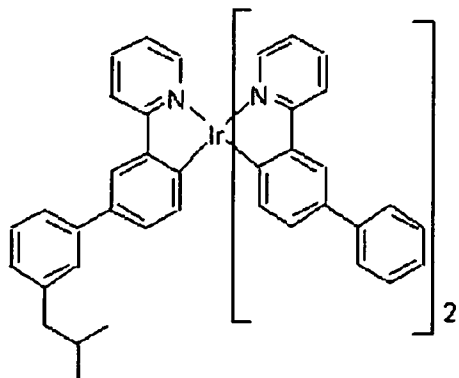
化合物35之合成：將0.52克(0.64毫莫耳)以上單硼酸酯、0.3克(1.93毫莫耳)苯基硼酸、0.006克(0.0064毫莫耳) 叁(二亞苺基丙酮)二鈀(0)  $[Pd_2(dba)_3]$ 、0.10克(0.025毫莫耳) 2-二環己基磷基-2',6'-二甲氧基聯苯(SPhos)及0.4克(1.92毫莫耳)磷酸三鉀( $K_3PO_4$ )稱量於燒瓶中。使用30毫升甲苯及10毫升水作為溶劑並將溶液用氮氣吹掃。將此溶液加熱回流12小時。冷卻後，將有機層分離，並利用 $MgSO_4$ 乾燥。藉由管柱層析使用己烷/二氯甲烷作為溶析液分離出產物。藉由旋轉蒸發去除溶劑，並將產物在真空下乾燥。藉由於 $250^\circ C$ 下高真空昇華進一步純化產物，獲得0.3克(0.39毫莫耳)。



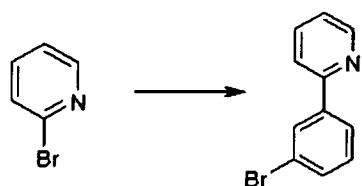
化合物 35

### 化合物36

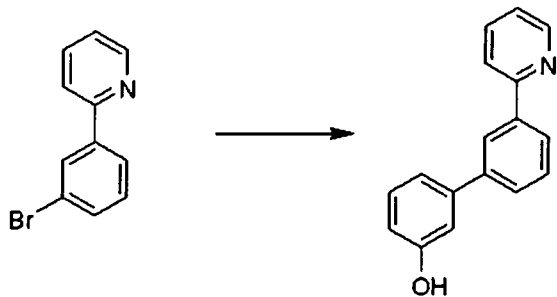
化合物36之合成：



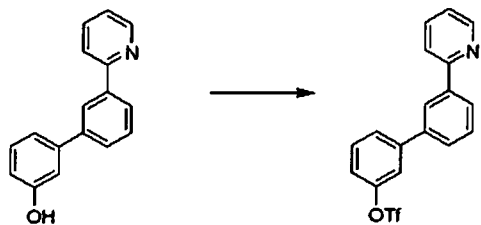
製備2-溴吡啶(40克，253毫莫耳)、3-溴苯基硼酸(61.0克，303.8毫莫耳)、三苯基膦(6.64克，25.3毫莫耳)、碳酸鉀(87.4克，632.5毫莫耳)於300毫升二甲氧基乙烷及200毫升水中之混合物。使氮氣直接鼓泡至混合物中持續20分鐘，然後添加乙酸鈣(2.84克，12.65毫莫耳)。將反應混合物在氮氣下加熱回流。在結束時，藉由TLC檢測到痕量2-溴吡啶。因此，添加額外10克2-溴苯基硼酸並使反應繼續回流過夜。將反應混合物冷卻並添加水以及乙酸乙酯。將該等層分離，且水層用乙酸乙酯萃取。有機層經硫酸鎂乾燥、過濾並蒸發，得到褐色油狀物。藉由管柱層析利用0至40%乙酸乙酯/己烷溶析、隨後在真空下蒸餾來純化該油狀物。獲得45.1克期望產物(52%產率)，如藉由GC-MS所證實。



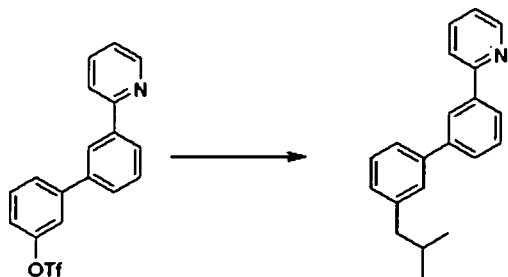
製備2-(3-溴苯基)吡啶(12.2克，52.10毫莫耳)、3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼啉-2-基)苯酚(13.76克，62.53毫莫耳)、2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯(856毫克，2.08毫莫耳)、磷酸三鉀單水合物(36克，156.3毫莫耳)於180毫升二噁烷及18毫升水中之混合物。將氮氣直接鼓泡至混合物中持續20分鐘，然後添加叁(二亞苄基丙酮)二鈣(477毫克，0.52毫莫耳)。將反應混合物在氮氣下於100°C下加熱3小時，然後使其冷卻至室溫過夜。將水添加於反應混合物中並將混合物用乙酸乙酯萃取三次。有機萃取物經硫酸鎂乾燥、過濾及蒸發，得到殘餘物。藉由管柱層析利用20與40%乙酸乙酯/己烷溶析來純化該殘餘物。獲得12.5克黃色油狀物(97%產率)，如藉由GC-MS所證實。



於0°C下將12.5克(50.6毫莫耳)3'-(吡啶-2-基)聯苯-3-醇、12毫升吡啶、及約200毫升二氯甲烷在500毫升圓底燒瓶中混合。向此混合物中添加14.3克(101.2毫莫耳)三氟乙酸酐並於0°C下攪拌30分鐘，然後於室溫下攪拌1小時。將反應混合物用水洗滌若干次。蒸發溶劑後獲得約19克(約100%產率)三氟甲磺酸酯，如藉由GC-MS所證實。

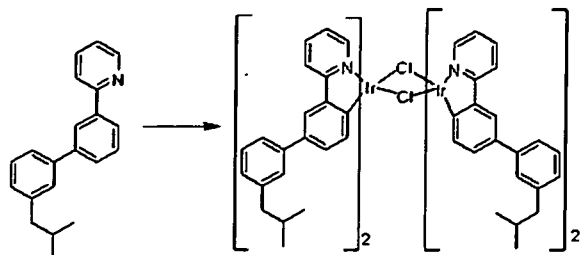


將8.8克(23.2毫莫耳)三氟甲磺酸3'-(吡啶-2-基)聯苯-3-基酯、4.7克(46毫莫耳)異丁烷硼酸、211毫克Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.23毫莫耳)、396毫克(0.965毫莫耳) S-Phos、16.7克(72.6毫莫耳) K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O、及300毫升甲苯填充於500毫升圓底燒瓶中。在攪拌的同時將反應混合物在氬氣下最高加熱至回流過夜。藉由二氧化矽凝膠層析利用10% (v/v)於己烷中之乙酸乙酯作為溶析液來純化反應混合物。獲得約5.8克固體(產率87%)產物，如藉由GC-MS所證實。

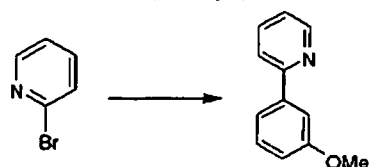


將3.4克(11.8毫莫耳)2-(3'-異丁基聯苯-3-基)吡啶、2.0克(5.3毫莫耳) IrCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O、及150毫升溶劑混合物(2乙氧基乙醇/水:3:1)填充於

250毫升圓底燒瓶中。將反應混合物在氮氣下最高加熱至回流過夜。使反應混合物冷卻並添加約100毫升甲醇，然後過濾。用甲醇洗滌固體並乾燥。獲得大約3.85克氯橋接之銥二聚體且未經進一步純化即用於下一步驟。

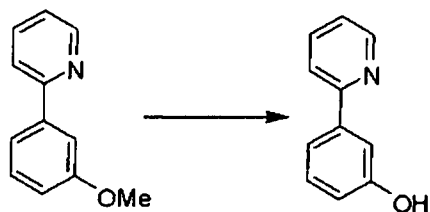


製備2-溴吡啶(8.66克，54.8毫莫耳)、3-甲氧基苯基硼酸(10克，65.8毫莫耳)、三苯基膦(1.44克，5.48毫莫耳)、碳酸鉀(18.9克，137毫莫耳)於100毫升二甲氧基乙烷及66毫升水中之混合物。將氮氣直接鼓泡至混合物中持續20分鐘，然後添加乙酸鈣(0.61克，2.74毫莫耳)。將反應混合物在氮氣下加熱回流過夜。將反應混合物冷卻並添加水以及乙酸乙酯。將該等層分離，且水層用乙酸乙酯萃取。有機層經硫酸鎂乾燥、過濾及蒸發，得到殘餘物。藉由管柱層析利用0至20%乙酸乙酯/己烷溶析來純化該殘餘物。獲得9.7克澄清油狀物(96%產率)，如藉由GC-MS所證實。

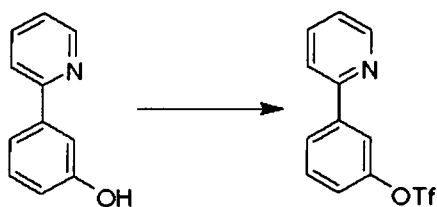


製備2-(3-甲氧基苯基)吡啶(9.7克，52.37毫莫耳)及吡啶鹽酸鹽(72.6克，628.44毫莫耳)之混合物。將混合物加熱至220°C。使反應實施2小時。將水添加於冷卻的混合物中且然後用二氯甲烷萃取兩次。有機萃取物經硫酸鎂乾燥、過濾及蒸發，得到殘餘物。藉由管柱層析利用0、1、及2%甲醇/二氯甲烷溶析、隨後Kugelrohr蒸餾並自2:1己烷/乙酸乙酯重結晶來純化該殘餘物。獲得5克白色固體(56%產率)，如

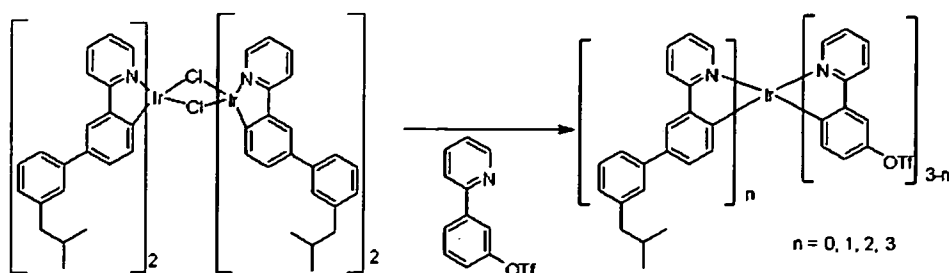
藉由GC-MS所證實。



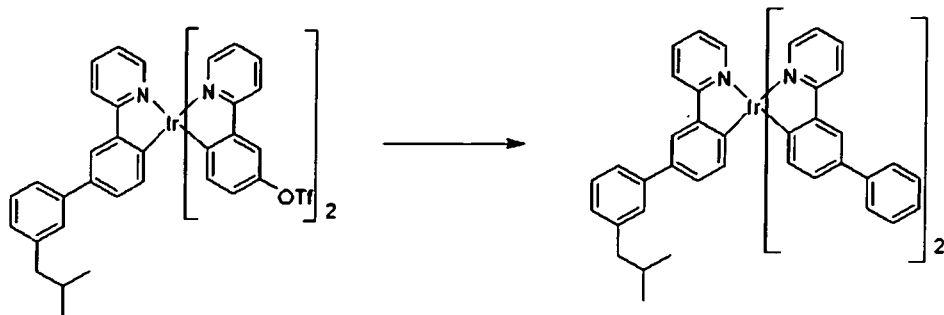
製備3-(吡啶-2-基)苯酚(5克，29.21毫莫耳)於100毫升二氯甲烷中之溶液。向此溶液中添加吡啶(4.7毫升，58.42毫莫耳)並將溶液在冰-鹽浴中冷卻。向此溶液中逐滴添加三氟甲磺酸酐(9.8毫升，58.42毫莫耳)於20毫升二氯甲烷中之溶液。使反應緩慢升溫且2小時後完成。添加水及二氯甲烷並將層分離。用二氯甲烷萃取水層。有機層經硫酸鎂乾燥、過濾及蒸發，得到殘餘物。藉由管柱層析利用5、10及15%乙酸乙酯/己烷溶析來純化該殘餘物。獲得8克澄清液體(90%產率)，如藉由GC-MS所證實。



將3.85克(2.41毫莫耳)上述氯橋接銻二聚體、1.42克(5.3毫莫耳)三氟甲磺酸銀  $\text{AgOSOCF}_3$ 、2.93克(9.64毫莫耳)三氟甲磺酸3-(吡啶-2-基)苯基酯及約300毫升2-乙氧基乙醇在500毫升圓底燒瓶中混合。將混合物在氮氣下最高加熱至回流持續24小時。將反應混合物在二氧化矽凝膠上利用50%於己烷中之二氯甲烷來純化。自該反應混合物分離出約900毫克產物，其包含四配位基雜混銻錯合物。產物係藉由LC-MS來證實。可藉助管柱層析獲得期望部分。



將700毫克(0.647毫莫耳)三氟甲磺酸酯銥錯合物、394毫克(3.23毫莫耳)苯基硼酸、60毫克Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.065毫莫耳)、110毫克(0.268毫莫耳)S-Phos、840毫克(3.65毫莫耳) K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O及50毫升無水甲苯填充於100毫升三頸燒瓶中。將反應混合物氮氣鼓泡30分鐘，然後在氮氣下最高加熱至回流持續20小時。在二氧化矽凝膠管柱上分離反應混合物。獲得610毫克固體(99%產率)，如藉由NMR及LC-MS所證實。



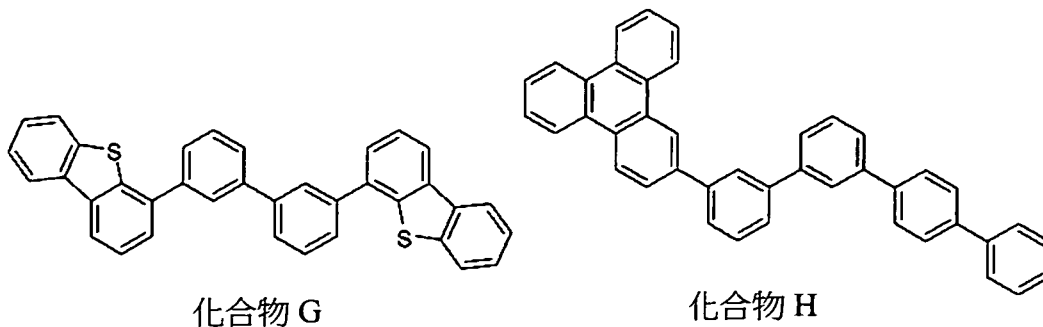
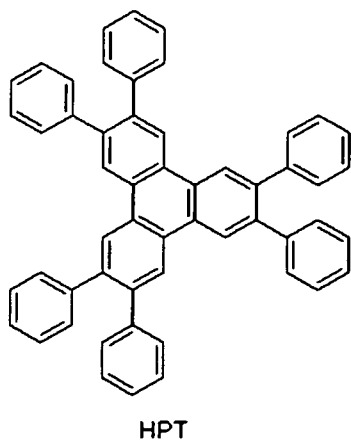
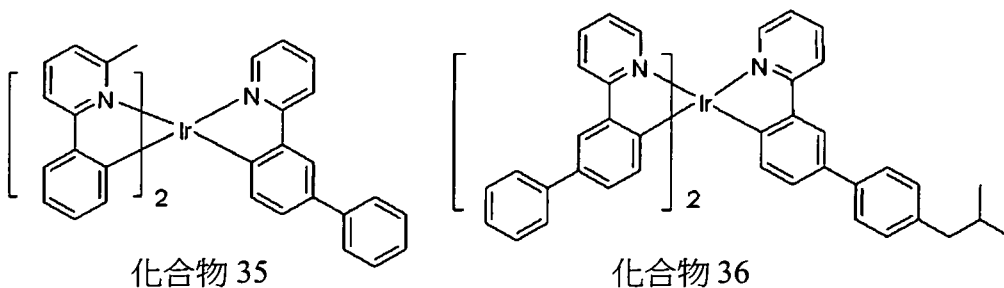
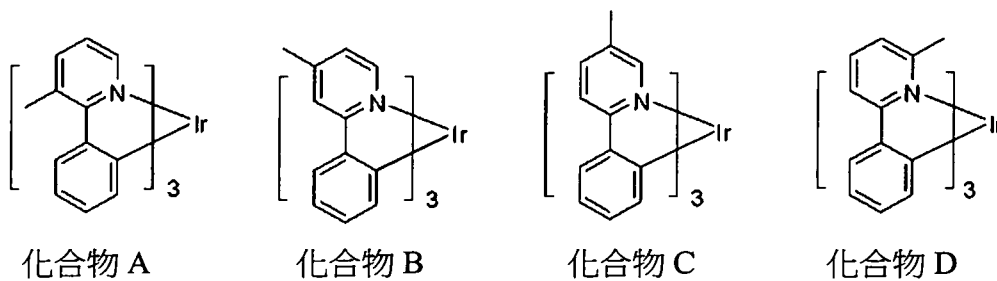
所有裝置皆由高真空(<10<sup>-7</sup>托)熱蒸發製作。陽極電極係約1200埃之氧化銦錫(ITO)。陰極係由10埃LiF隨後1,000埃Al構成。製作後立即在氮氣手套箱(<1 ppm H<sub>2</sub>O及O<sub>2</sub>)中用經環氧樹脂密封之玻璃蓋封裝所有裝置，且在包裝內納入水分吸收劑。

所有裝置實例皆具有有機堆疊，該等有機堆疊自ITO表面開始依次由以下組成：100埃厚的酞菁銅(CuPc)或化合物A作為電洞注入層(HIL)、300埃4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]聯苯(α-NPD)作為電洞傳送層(HTL)、300埃摻雜有6-10 wt%摻雜物發射體(本發明化合物及比較化合物)之4,4'-雙(N-咔唑基)聯苯(CBP)、化合物G或化合物H作為發射層(EML)。電子傳送層(ETL)係由50埃作為ETL2之HTP及450埃作為ETL1之叁(8-羥基喹啉根基)鋁(Alq<sub>3</sub>)、或100埃作為ETL2之化合物H及400埃作為ETL1之Alq<sub>3</sub>組成。量測電流-電壓-亮度(IVL)特性、電致發光性質[發射最大值 (Em<sub>max</sub>)、半峰全寬(FWHM)及CIE坐標]及運行壽命且匯總於下表1中。對於綠色發光裝置選擇1000 cd/m<sup>2</sup>之典型顯示器亮度級用於不同裝置間之比較。對於裝置作業穩定性，所有裝置實

例及比較裝置實例皆在 $40 \text{ mA/cm}^2$ 之恆定電流密度(J)及室溫下測試。  
於 $J=40 \text{ mA/cm}^2$ 下於室溫下之初始亮度( $L_0$ )提供於下表1中。

本發明提供其中化合物11或化合物35為該發射摻雜物且化合物H  
或化合物G為該主體材料之特定裝置。

如本文所用，以下化合物具有以下結構：



亦提供用於OLED發射層之特定發射摻雜物，此可獲得具有尤其佳性能之裝置。特定而言，發射層中使用化合物25或26作為發射摻雜物之裝置如下表1中所示。分別使用化合物25及26作為發射體之裝置展示經改良之裝置穩定性，此表明烷基苯基取代可係有益的。Cmpd. 係化合物之縮寫。

表1.

裝置 實例	化合物	摻雜 %	HIL	主體 材料	ETL2	$T_{\text{evap}}(^{\circ}\text{C})$ 在 $0.2\text{\AA}/\text{s}$ 下	$J=10\text{ mA}/\text{cm}^2$				在 $L=1000\text{ cd}/\text{m}^2$ 下				在室溫下在 $J=40\text{ mA}/\text{cm}^2$ 下	
							$E_{\text{max}}$ (nm)	FWHM (nm)	CIE x	CIE y	V(V)	LE ( $\text{cd}/\text{A}$ )	EQE (%)	PE( $\text{lm}/\text{W}$ )	$L_0(\text{cd}/\text{m}^2)$	$T_{80\%}$ (hr)
比較1	Ir(ppy) <sup>3</sup>	9	A	CBP	HPT	230	515	74	0.315	0.620	5.8	50.2	14.2	27.2	13,750	59
1	25	10	A	CBP	HPT	237	521	68	0.326	0.626	6.6	55.7	15.2	26.5	13,913	83
2	26	10	A	CBP	HPT	237	521	70	0.330	0.624	6.1	59.1	16.1	30.4	15,917	90
3	27	10	A	CBP	HPT	236	521	79	0.346	0.609	8.7	36.7	10.2	13.2	9,493	47
比較2	B	10	A	CBP	HPT	240	512	74	0.307	0.619	5.5	59	16.9	33.7	15,535	63
4	3	10	A	CBP	HPT	240	517	74	0.321	0.618	5.4	59.8	16.9	34.8	15,572	47
比較3	C	6	CuPc	CBP	HPT	240	514	72	0.3013	0.6292	7.3	41.4	11.6	17.8077	10,970	12
5	6	10	A	CBP	HPT	262	519	72	0.322	0.624	5.5	58.5	16.2	33.4	16,582	46
比較4	D	10	A	CBP	HPT	213	507	68	0.294	0.615	5.8	44.2	13.1	23.9	13,930	14
6	35	10	A	CBP	HPT	246	517	68	0.317	0.625	5.8	56.2	15.6	30.4	15,369	18
7	35	10	A	H	H	246	519	69	0.316	0.625	6.5	52.1	14.5	25.2	14,985	85
8	11	10	A	H	H	241	512	66	0.298	0.626	6.5	48.1	13.7	23.2	13,115	38
9	17	10	A	CBP	HPT	211	518	74	0.314	0.625	6.2	22.7	6.3	11.5	9,216	7
10	18	10	A	CBP	HPT	221	519	71	0.321	0.626	6.2	26.6	7.4	13.5	10,085	3
11	1	10	A	CBP	HPT	207	513	76	0.312	0.619	5.8	36.3	10.3	19.7	11,430	14
12	2	10	A	CBP	HPT	205	519	74	0.32	0.623	5.5	43.6	12.2	24.9	12,976	14
13	34	10	A	H	H	235	520	69	0.328	0.624	6.7	49.4	13.5	23.2	13,402	34
14	29	10	A	H	H	279	522	71	0.327	0.621	7.9	44.0	12.0	17.5	12,335	200
15	16	10	A	H	H	227	507	76	0.305	0.604	6.4	40.4	12.2	19.8	10,719	30
16	35	10	A	G	H	230	516	70	0.313	0.625	6.6	56	15.7	26.6	15,555	210
17	11	10	A	G	H	235	511	65	0.290	0.630	6.1	56.3	16.1	29.0	16,151	117

5'-苯基上之烷基取代可用於轉變蒸發溫度及穩定性，使發射變窄，且使裝置效率增加。僅具有經取代之2-苯基吡啶中之一的25及26的異配性質使蒸發溫度保持低溫(如表1中所示)，此對於OLED製造很重要，因為需要使該等材料延長加熱，且低蒸發溫度轉移成較少的熱

應力，此通常造成較完全之蒸發。5'-苯基上之烷基取代亦可增加溶解性(如表1中所示)，此在基於溶液方法之裝置製作中很關鍵(如噴墨印刷)。5'烷基苯基亦可使發射變窄，以用於顯示器應用之OLED中較佳，因為可達成更飽和的色彩。此外，使用化合物25及26之裝置證明使用異配錯合物可給予高裝置效率。

同樣地，具有使用異配化合物6、35、11、18或2作為摻雜物之發射層的裝置可導致具有尤其良好的性質之裝置。特定而言，裝置使用化合物6作為摻雜物之發射層、以化合物35作為摻雜物之發射層、以化合物35作為摻雜物且化合物H作為主體材料之發射層、以化合物11作為摻雜物且化合物H作為主體材料之發射層、以化合物18作為摻雜物之發射層、及/或以化合物2作為摻雜物之發射層。該等裝置時常具有一或多項裝置穩定性、發光線寬或裝置效率的改良，如表1中所示。

本發明提供特別的Ir(6-烷基ppy)型化合物，其可導致具有特別窄的發光線寬之裝置。特定而言，裝置使用異配化合物35或11作為發射摻雜物，如表1中所示。據信在6位之取代具有此作用，因為其致力空間效應於Ir錯合物，造成相對較長N-Ir鍵，其轉移成較窄的發射。因此，使Ir(ppy)化合物具有6-烷基且以異配性質特別有用於達成窄發光線寬及經改良之裝置穩定性，而與均配對應物相比未顯著增加蒸發溫度。

表1係裝置數據的匯總。比較實例1及裝置實例1-2具有相同裝置結構，只是比較實例1使用Ir(ppy)<sub>3</sub>作為發射體，而裝置實例1-3分別使用化合物25及26作為發射體。化合物25在5'位具有異丁基苯基及化合物26在5'位具有甲基苯基。比較實例1及裝置實例1-2分別具有59、83及90小時之T<sub>80%</sub>(其定義為初始亮度L<sub>0</sub>下降至其初始亮度的80%所花費的時間)。該結果表明，烷基苯基取代可助益於裝置穩定性，如美國

專利第20050119485A1號中所假定。然而，僅具有經取代之2-苯基吡啶中之一的化合物25及26的異配性質使蒸發溫度保持低溫，僅比 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 高數 $^{\circ}\text{C}$ 。低蒸發溫度對於OLED製造很重要，因為需要使該等材料延長加熱，且低蒸發溫度轉移成較少的熱應力，此通常造成較完全之蒸發。5'-苯基上之烷基取代可進一步用於轉變蒸發溫度及溶解性。在基於溶液方法之裝置製作中(如噴墨印刷)，具有高溶解性很關鍵。該結果亦顯示5'-烷基苯基亦可使發射變窄。比較實例1具有74奈米之FWHM，而裝置實例1及2分別具有68及70奈米之FWHM。因為可達成更飽和色彩，故窄發射以用於顯示器應用之OLED中較佳。此外，比較實例1及裝置實例1及2在 $1000\text{ cd/m}^2$ 下分別具有50、56及59  $\text{cd/A}$ 之裝置效率。此表明使用異配錯合物可給予高裝置效率。

基於結構相似之配位基的更多均配及異配之比較可發現於表1中。比較實例2(具有均配化合物B)及裝置實例4(具有異配化合物3)分別具有63及47小時之 $T_{80\%}$ 。FWHM皆為74奈米且裝置效率皆為約60  $\text{cd/A}$ 。在此情況下，異配性質並不提供助益。比較實例3(具有均配化合物C，揭示於WO06014599A2中)及裝置實例5(具有異配化合物6)分別具有12及46小時之 $T_{80\%}$ 。FWHM皆為72奈米，且裝置效率分別為41及59  $\text{cd/A}$ 。在此情況下，該異配性質提供助益於裝置穩定性及效率。比較實例4(具有均配化合物D，揭示於WO06014599A2中)、裝置實例6(具有異配化合物35)、裝置實例7(具有異配化合物35及化合物H作為主體材料)及裝置實例8(具有異配化合物11及化合物H作為主體材料)分別具有14、18、85及38小時之 $T_{80\%}$ 。FWHM分別為68、68、69及66奈米，且裝置效率分別為44、56、52及48  $\text{cd/A}$ 。在此情況下，該異配性質提供助益於裝置穩定性。比較實例9(具有均配化合物17)及裝置實例10(具有異配化合物18)分別具有7及3小時之 $T_{80\%}$ 。FWHM分別為74及71奈米，且裝置效率分別為約23及27  $\text{cd/A}$ 。在此情況

下，該異配性質提供助益於發光線寬及裝置效率。比較實例11(具有均配化合物1)及裝置實例12(具有異配化合物2)皆具有4小時之 $T_{80\%}$ 。FWHM分別為76及74奈米，且裝置效率分別為約35及44 cd/A。在此情況下，該異配性質提供助益於發光線寬及裝置效率。總結裝置結果，基於使用異配類似物作為摻雜物發射體之裝置，時常有一或多項裝置穩定性、發光線寬或裝置效率的改良。

Ir(6-烷基ppy)型錯合物具有尤其窄的發光線寬。裝置實例6、7及8之FWHM分別為68、69及66奈米。據信在6位之取代具有此作用，因為其致力空間效應於Ir錯合物，造成相對較長N-Ir鍵，其轉移成較窄的發射。因此，使Ir(ppy)錯合物具有6-烷基且以異配性質特別有用於達成窄發光線寬及經改良之裝置穩定性，而與均配對應物相比未顯著增加蒸發溫度。

如自表1中所看出，主體材料及ETL2材料在影響裝置性能及壽命方面亦很重要。舉例而言，裝置實例6使用化合物35作為發射體、CBP作為主體材料且HTP作為ETL2，裝置實例7使用化合物35作為發射體、化合物H作為主體材料且化合物H作為ETL2，且裝置實例16使用化合物35作為發射體、化合物G作為主體材料且化合物H作為ETL2。效率分別為56、52及56 cd/A。 $T_{80\%}$ 在約 $L_0=15000$  cd/m<sup>2</sup>下分別為18、85及210小時。FWHM分別為68、69及70奈米。CIE分別為(0.317, 0.625)、(0.316, 0.625)及(0.313, 0.625)。儘管效率、FWHM及CIE相似，但具有化合物H及化合物G作為主體材料之裝置具有經改良壽命，其與具有CBP作為主體材料之裝置相比分別增加約5及12倍。同樣地，裝置實例8使用化合物11作為發射體、化合物H作為主體材料且化合物H作為ETL2，且裝置實例17使用化合物11作為發射體、化合物G作為主體材料且化合物H作為ETL2。效率分別為48及56 cd/A。 $T_{80\%}$ 分別為在 $L_0=13000$  cd/m<sup>2</sup>下38小時及在 $L_0=16000$  cd/m<sup>2</sup>下117小

時。FWHM分別為66及65奈米。CIE分別為(0.298, 0.626)及(0.290, 0.630)。在此情況下，使用化合物G作為主體材料使效率及CIE略有改良，且與化合物H作為主體材料具有之裝置相比使裝置壽命改良至少3倍。基於作為磷光OLED主體材料之聯伸三苯化合物(美國申請案第61/017,506號)的化合物H作為主體材料可優於咪唑。此外，基於作為磷光OLED主體材料之二苯并噻吩化合物(美國申請案第61/017,480號)的化合物G作為主體材料可係有利地。使用聯伸三苯主體材料及聯伸三苯ETL2組合可尤其有利。使用二苯并噻吩主體材料及聯伸三苯ETL2組合可甚至更有利。

可能難以藉由配位基與 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 之直接錯合合成具有6-烷基之Irppy錯合物。舉例而言，WO 2006/014599A2中報導在化合物11之製備中中間體I之合成。配位基與 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 之直接錯合僅獲得5.4%的中間體I。然而，在化合物11之製備中，藉助 $\text{Ir}(\text{L})_2^t\text{Buacac}$ 合成中間體I。最後步驟之產率明顯較佳(74%)。同樣地，化合物17及化合物32係藉助 $\text{Ir}(\text{L})_2^t\text{Buacac}$ 途徑以與直接錯合方法相比經改良之產率來合成。不欲受限於理論，據信 $^t\text{Buacac}$ 配位基係比 $\text{acac}$ 配位基好的離去基團，此使得在叁Ir錯合物形成中更易於被第三配位基置換。此方法提供用於OLED中具有光活性空間需求之環金屬化配位基的叁錯合物的高產率合成。

應瞭解，本文所述之各種實施例僅用於舉例說明，且其不欲限制本發明之範圍。舉例而言，許多本文所述材料及結構可由其他材料及結構代替，此並不背離本發明之精神。因此，所申請之本發明可包括本文所述特定實例及較佳實施例之變體，如熟悉該項技術者將顯而易見。應瞭解，關於本發明為何可行之各種理論不欲具有限制性。

### 【符號說明】

100 有機發光裝置

110	基板
115	陽極
120	電洞注入層
125	電洞傳送層
130	電子阻擋層
135	發射層
140	電洞阻擋層
145	電子傳送層
150	電子注入層
155	保護層
160	陰極
162	第一導電層
164	第二導電層
200	倒置OLED
210	基板
215	陰極
220	發射層
225	電洞傳送層
230	陽極

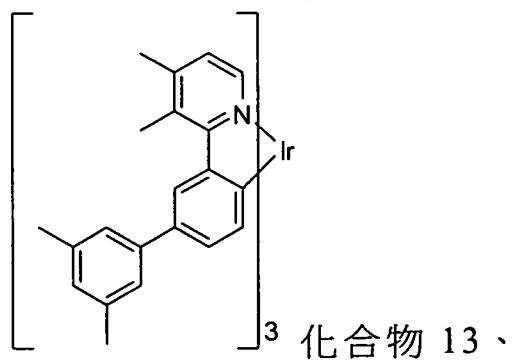
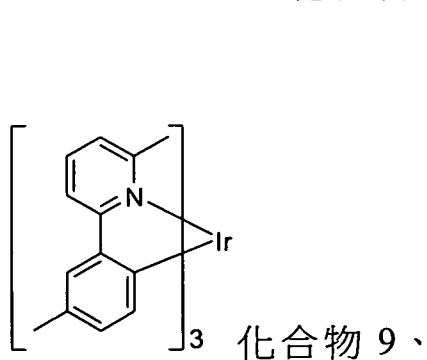
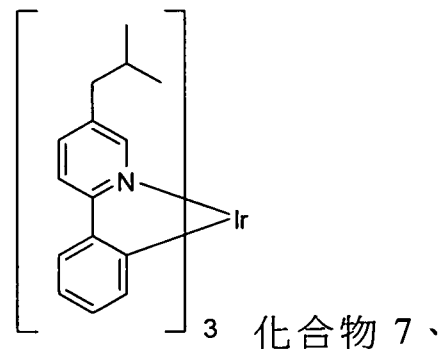
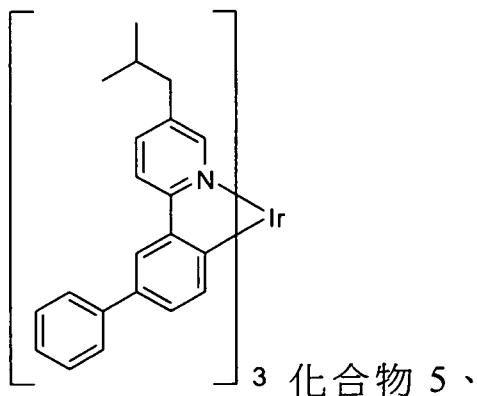
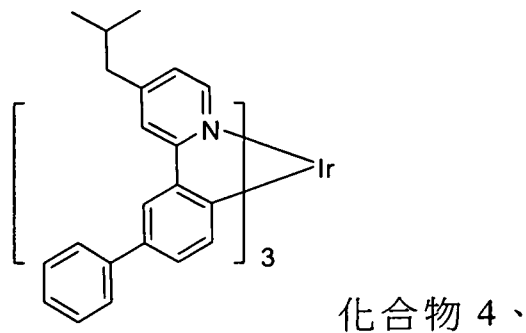
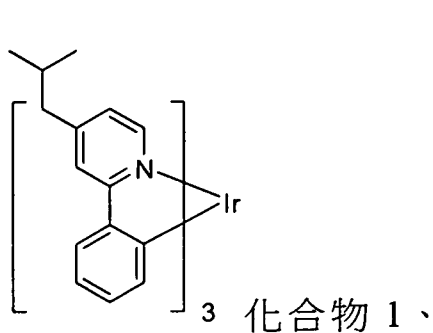
## 申請專利範圍

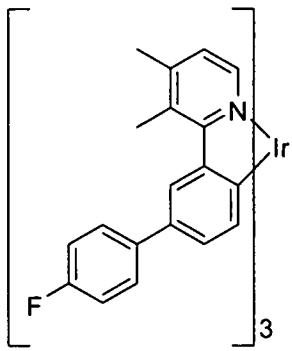
1. 一種有機發光裝置，其包含：

陽極；

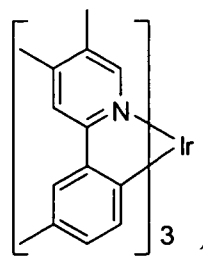
陰極；及

有機發射層，其佈置於該陽極與該陰極之間，該有機層包含主體材料及選自由下列組成之群的化合物：

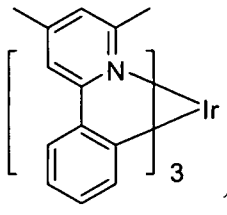




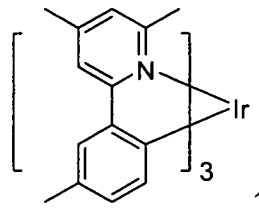
化合物 14、



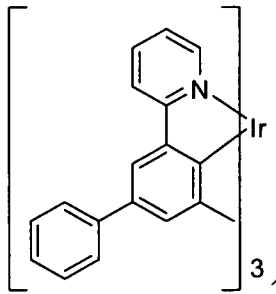
化合物 15、



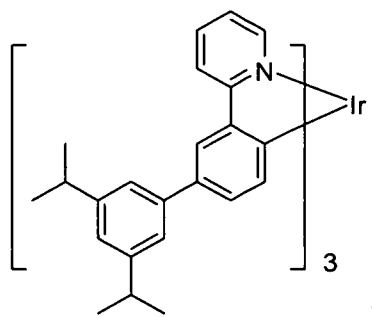
化合物 16、



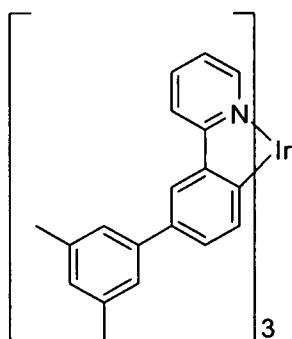
化合物 17、



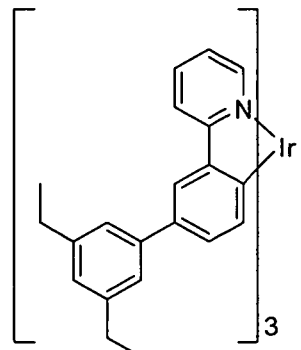
化合物 19、



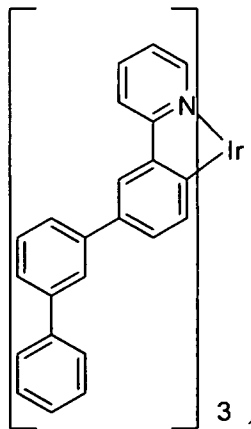
化合物 20、



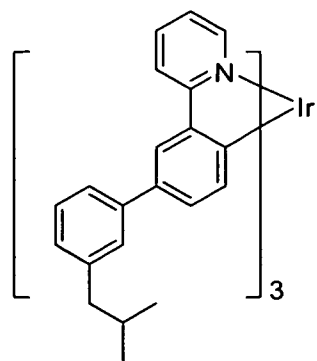
化合物 21、



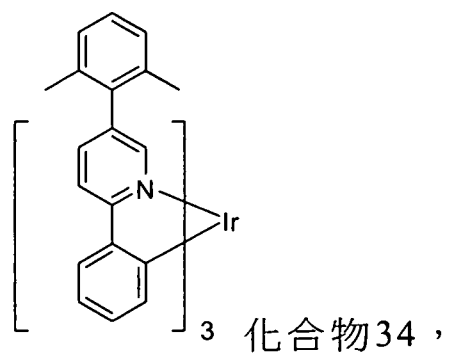
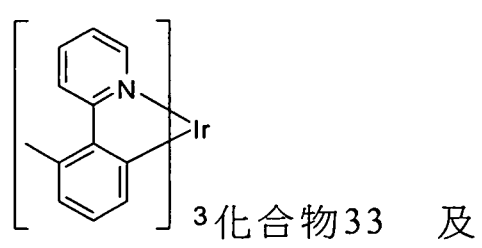
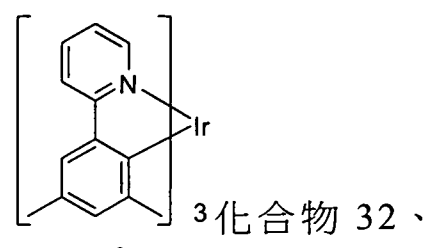
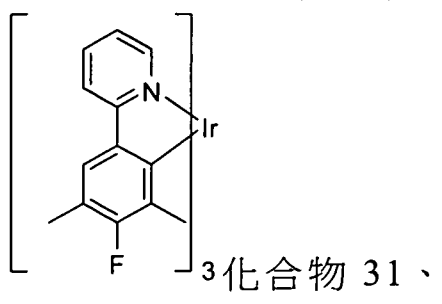
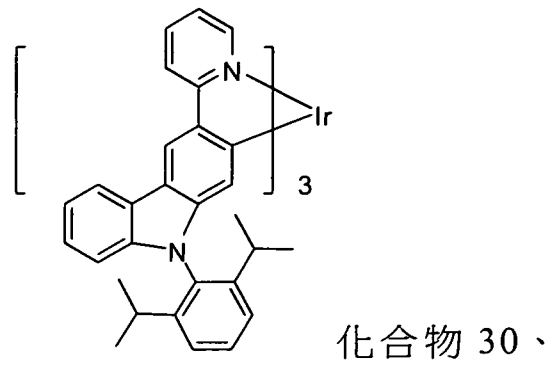
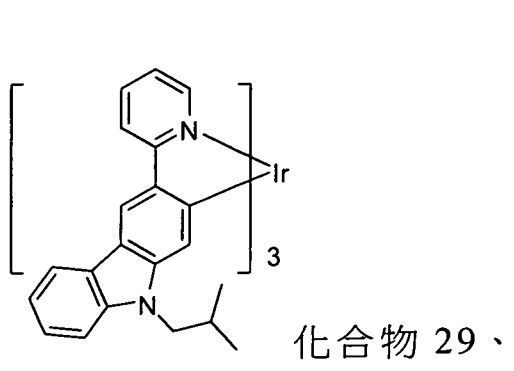
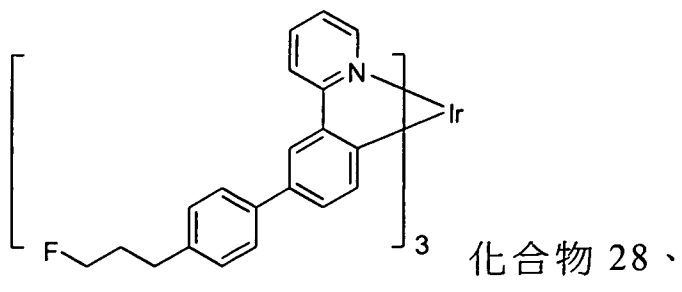
化合物 22、



化合物 23、

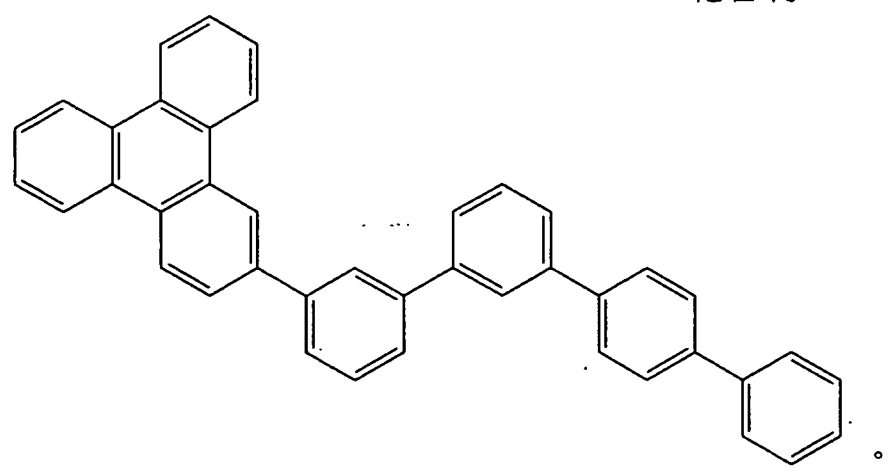


化合物 24、



其中該主體材料為化合物H：

化合物H

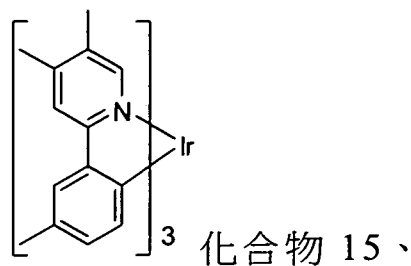
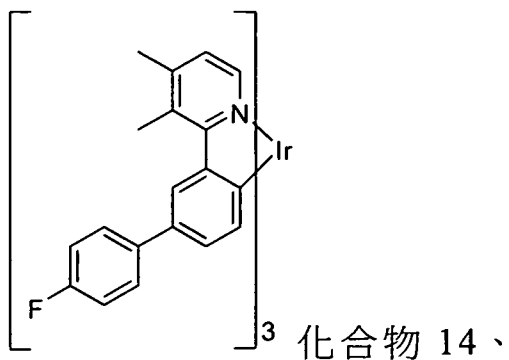
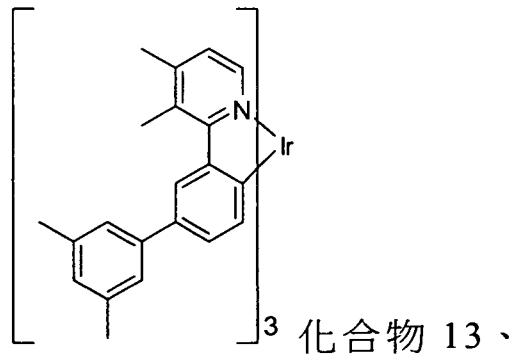
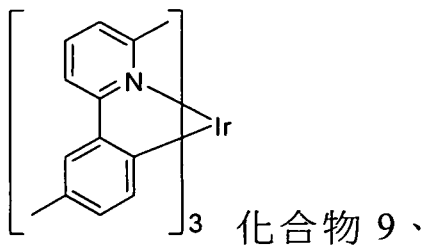
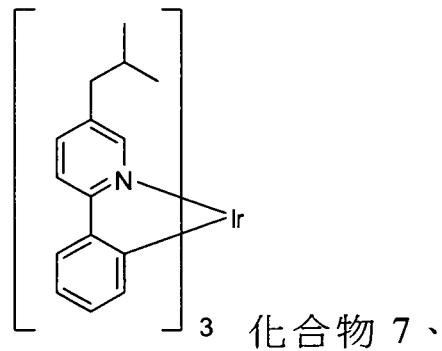
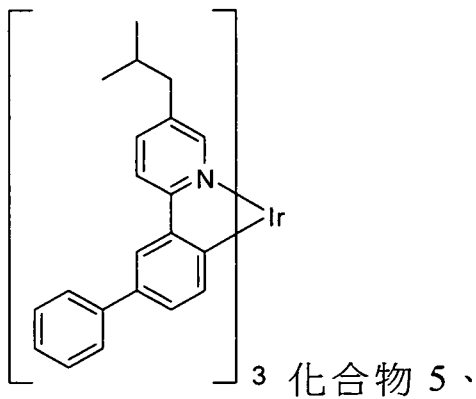
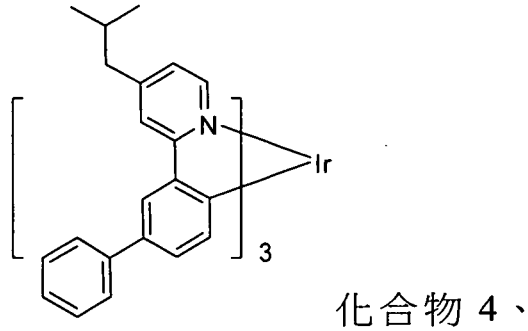
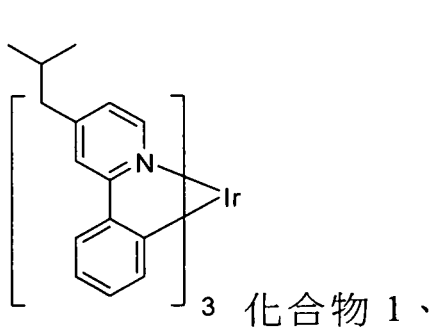


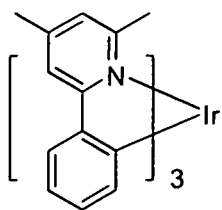
2. 一種有機發光裝置，其包含：

陽極；

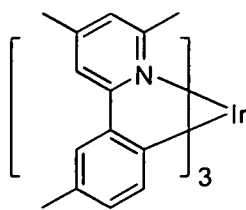
陰極；及

有機發射層，其佈置於該陽極與該陰極之間，該有機層包含主體材料及選自由下列組成之群的化合物：

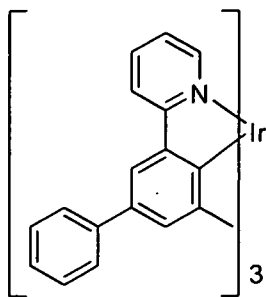




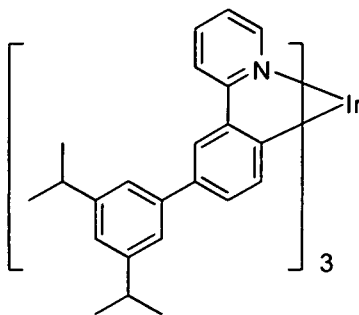
化合物 16、



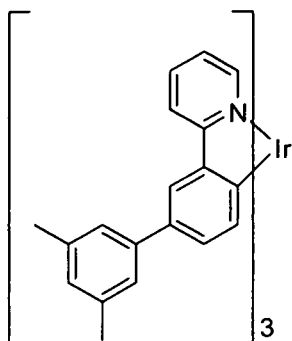
化合物 17、



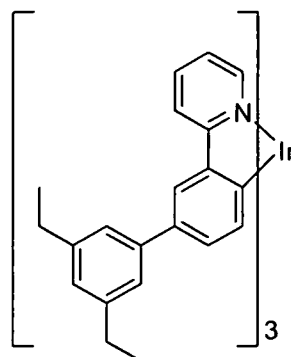
化合物 19、



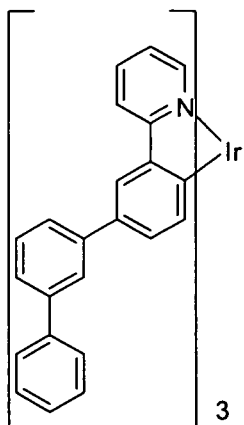
化合物 20、



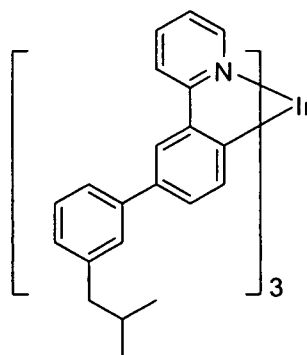
化合物 21、



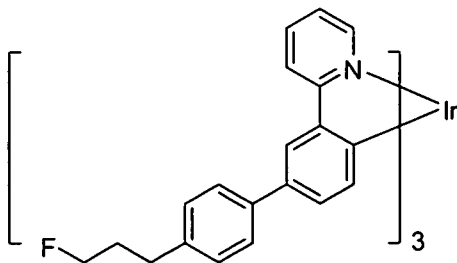
化合物 22、



化合物 23、



化合物 24、



化合物 28、



圖式

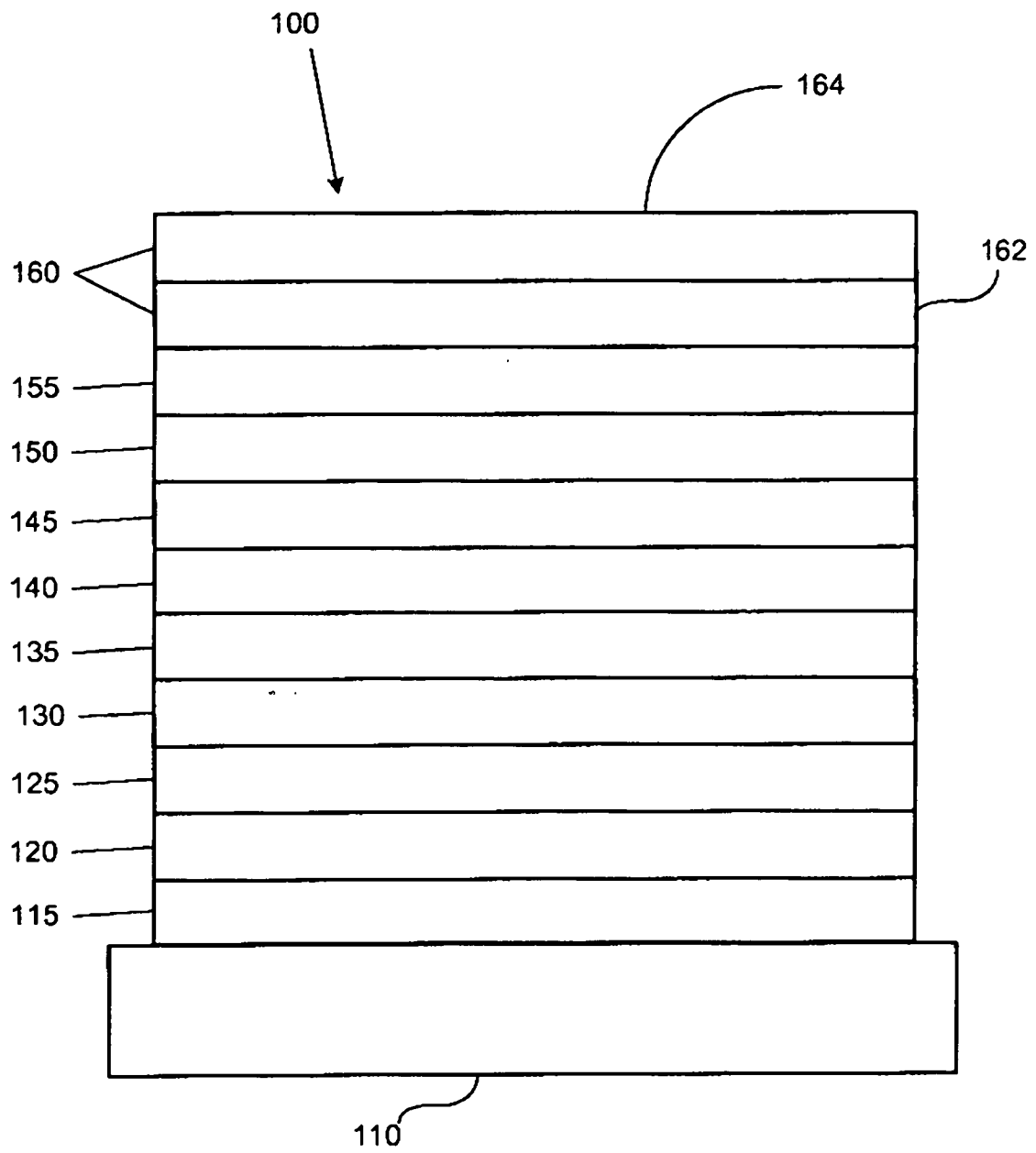


圖 1

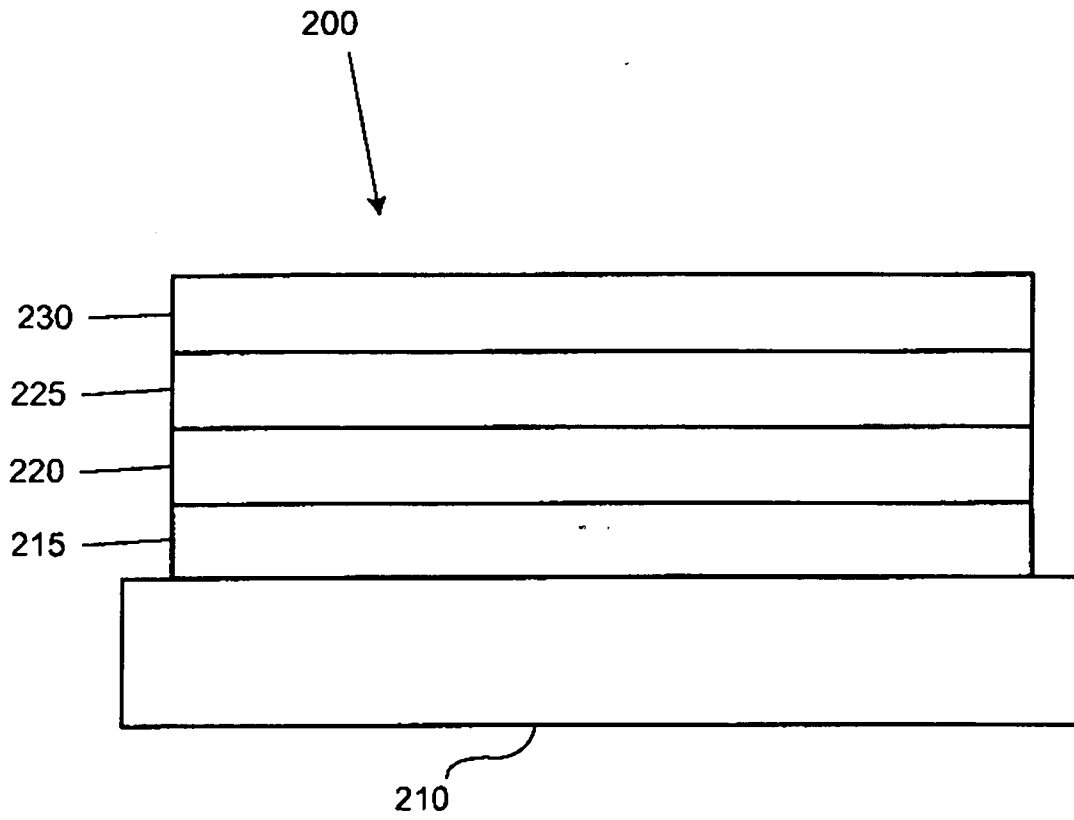
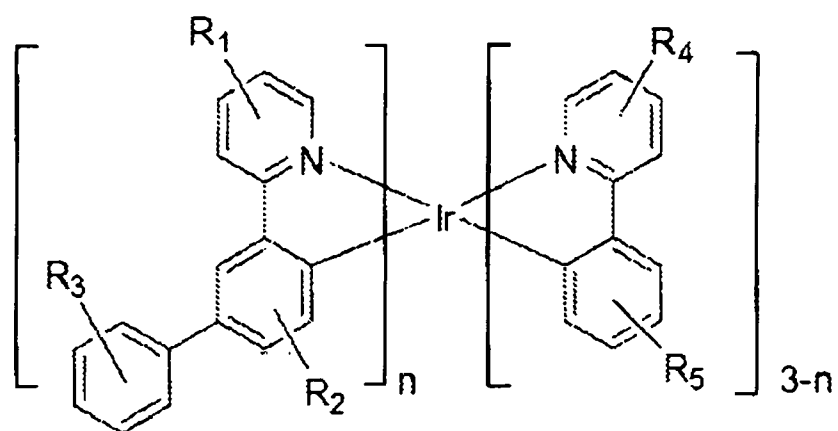


圖 2



3

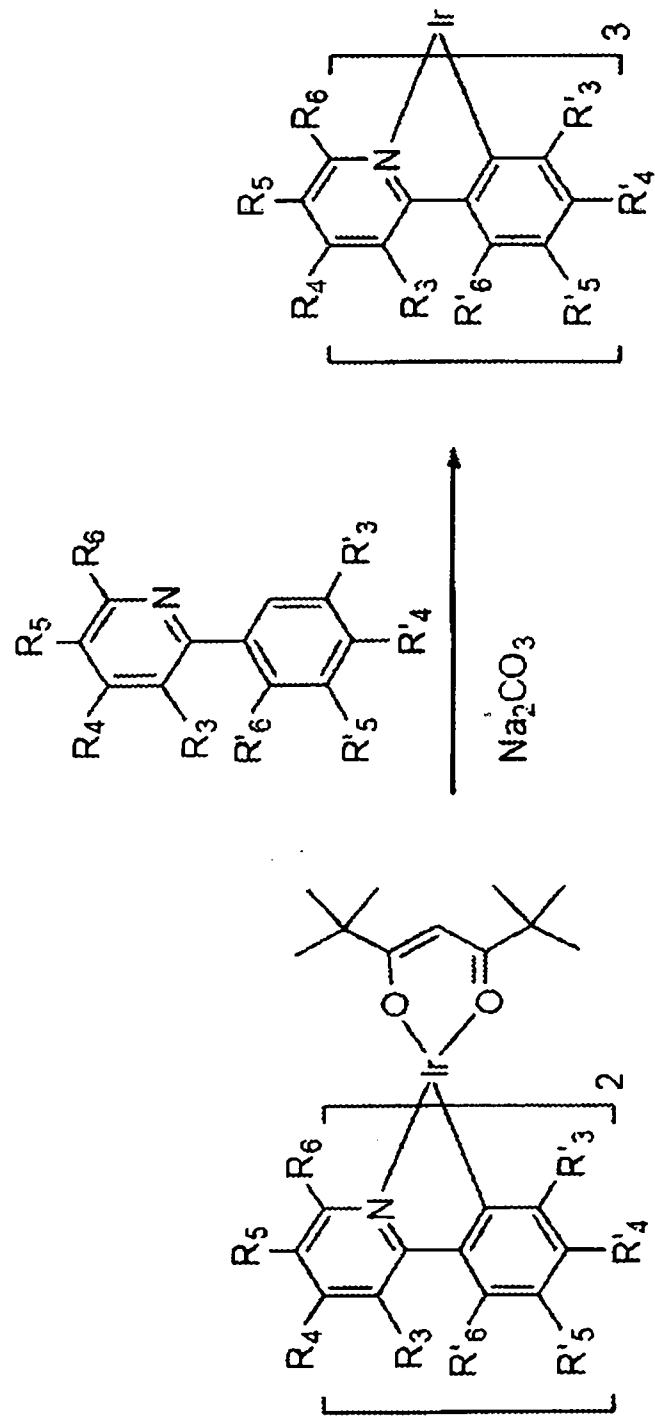


圖 4