



(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 I769231 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：107110258

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 26 日

(51)Int. Cl. : **C09K11/06 (2006.01)****C07F15/00 (2006.01)****H01L51/50 (2006.01)**

(30)優先權：2017/03/29 歐洲專利局

17163531.1

2017/12/04 歐洲專利局

17205103.9

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

德國

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

(DE)；梅 佛克 MAY, FALK (DE)；費斯特 喬勤 PFISTER, JOCHEN (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201700489A

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 314 頁

(54)名稱

金屬錯合物

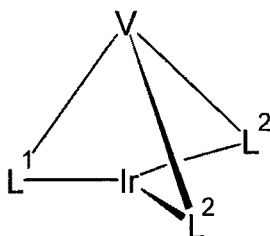
(57)摘要

本發明係關於適合用於有機電致發光裝置(尤其係作為發光體)的銱錯合物。

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

特徵化學式：

式 (1)



式 (1)



# 公告本

I769231

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

金屬錯合物

### 【英文發明名稱】

METAL COMPLEXES

### 【中文】

本發明係關於適合用於有機電致發光裝置(尤其係作為發光體)的銱錯合物。

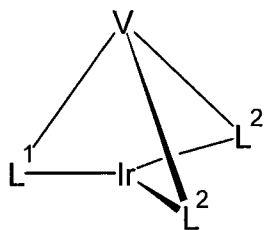
### 【英文】

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

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 式(1)



式(1)

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

金屬錯合物

## 【英文發明名稱】

METAL COMPLEXES

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於適合用於有機電致發光裝置(尤其係作為發光體)的銱錯合物。

## 【先前技術】

【0002】根據先前技藝，用於磷光有機電致發光裝置(OLEDs)的三重態發光體尤其係銱錯合物，特別指具有芳族配位基的雙-及參-鄰位-金屬化錯合物，其中經由帶負電的碳原子及未帶電的氮原子或是經由帶負電的碳原子及未帶電的碳烯碳原子，該配位基係鍵結至金屬。如是錯合物的例子有參(苯基吡啶基)銱(III)及其衍生物，以及眾多的相關錯合物，例如具有1-或3-苯基異喹啉配位基的錯合物或具有與2-苯基喹啉配位基的錯合物。此類之與多足配位基的錯合物亦係已知的，例如，如記述於WO 2016/124304者。即使此等具有多足配位基之錯合物顯示出優於雖具有相同配位基結構但其中之個別配位基不具有多足橋聯之錯合物的優點，但是仍需要有所改良。這尤其係指化合物之



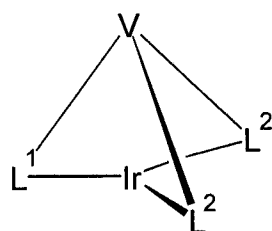
發光效率，藉此亦可能達到較長的壽命。

【0003】因此，本發明透過提供適合作為用於改良的 OLEDs 之發光體的金屬錯合物來解決問題。詳而言之，本發明透過提供金屬錯合物來解決問題，該金屬錯合物在作為 OLEDs 內之發光體時可導致改良的 EQE 以及改良的功率效率，且因而其結果係還亦可導致改良的壽命。

【0004】吾人出乎意料地發現到，此問題可藉由帶有六牙三足配位基(其具有下文所述之結構)之金屬錯合物來解決，該金屬錯合物具有非常好之用於有機電致發光裝置的適用性。本發明因此係提供此等金屬錯合物以及包含此等錯合物之有機電致發光裝置。

#### 【發明內容】

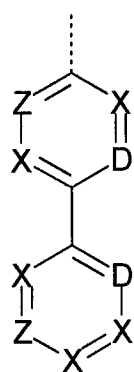
【0005】本發明因此提供了式(1)化合物



式(1)

其中所使用的記號如下：

$L^1$  示下列式(2)之子配位基，其係經由二個 D 基團配位至銦且係經由虛線鍵與 V 鍵結，



式 (2)

其中：

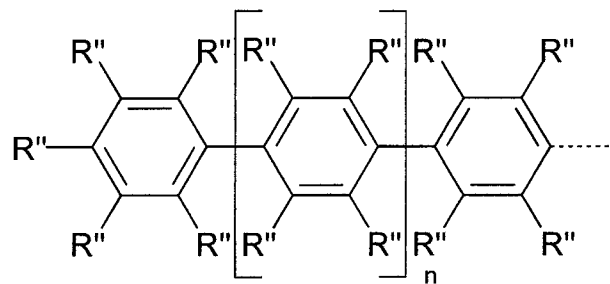
D 示 C 或 N，先決條件為：一個 D 示 C 且另一個 D 示 N；

X 在各情況下係相同或互異且示 CR 或 N；

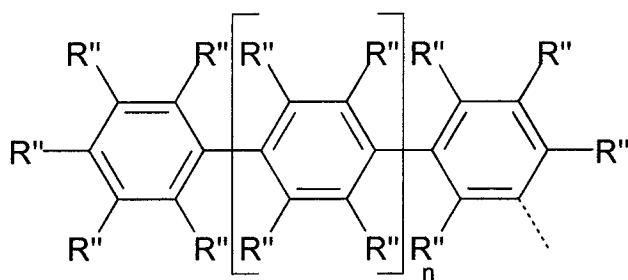
Z 示 CR'、CR 或 N，先決條件為：只有一個 Z 示 CR' 且另一個 Z 示 CR 或 N；

其中每一個環內最多有一個記號 X 或 Z 示 N；

R' 示下列式 (3) 或 (4) 之基團：



式 (3)



式 (4)

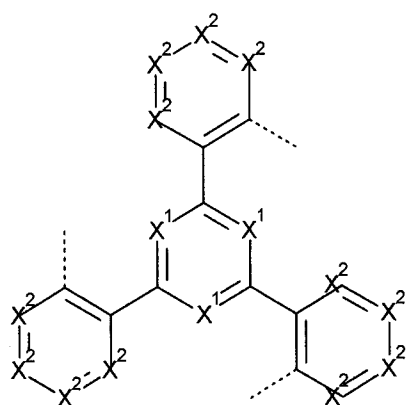
其中虛線鍵示基團的鍵聯；

$R''$  在各情況下係相同或互異且示 H、D、F、CN、具有 1 至 10 個碳原子的直鏈烷基基團(其中一或多個氫原子亦可被 D 或 F 所替代)、或是具有 3 至 10 個碳原子的支鏈或環狀烷基基團(其中一或多個氫原子亦可被 D 或 F 所替代)、或是具有 2 至 10 個碳原子的烯基基團(其中一或多個氫原子亦可被 D 或 F 所替代)；同時，二個相鄰的  $R''$  原子團或是在相鄰苯基基團上的二個  $R''$  原子團亦可一起形成一環系統；或是在相鄰苯基基團上的二個  $R''$  一起示選自 O 及 S 的基團，因而該二個苯基環與橋聯的基團一起示二苯並呋喃或二苯並噻吩，且其他的  $R''$  係如前文所定義；

$n$  示 0、1、2、3、4 或 5；

$L^2$  在各情況下係相同或互異且示雙牙的單陰離子性子配位基，其係經由一個碳原子及一個氮原子或經由二個碳原子或經由二個氮原子與銦配位且其可經一或多個 R 原子團所取代；

V 示式(5)之基團，其中虛線鍵表示子配位基  $L^1$  及  $L^2$  之鍵聯的位置，



式(5)

其中：

$X^1$  在各情況下係相同或互異且示CR或N；

$X^2$  在各情況下係相同或互異且示CR或N；

R 在各情況下係相同或互異且示H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^1)_2$ 、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、CN、 $NO_2$ 、COOH、 $C(=O)N(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OR^1)_2$ 、 $C(=O)R^1$ 、 $P(=O)(R^1)_2$ 、 $S(=O)R^1$ 、 $S(=O)_2R^1$ 、 $OSO_2R^1$ 、具有1至20個碳原子的直鏈烷基基團或具有2至20個碳原子之烯基或炔基基團或具有3至20個碳原子的支鏈或環狀烷基團(其中該烷基、烯基或炔基在各情況下可經一或多個 $R^1$ 原子團所取代且其中一或多個非相鄰的 $CH_2$ 基團可被 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $NR^1$ 、O、S或 $CONR^1$ 所替代)、或是具有5至10個芳族環原子且在各情況下可經一或多個非芳族 $R^1$ 原子團取代的芳基或雜芳基基團；同時，二個R原子團亦可一起形成一環系統；

$R^1$  在各情況下係相同或互異且示H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^2)_2$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、CN、 $NO_2$ 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(R^2)_2$ 、 $S(=O)R^2$ 、 $S(=O)_2R^2$ 、

$\text{OSO}_2\text{R}^2$ 、具有1至20個碳原子的直鏈烷基基團或具有2至20個碳原子之烯基或炔基基團或具有3至20個碳原子的支鏈或環狀烷基基團(其中該烷基、烯基或炔基基團在各情況下可經一或多個 $\text{R}^2$ 原子團所取代且其中一或多個非相鄰的 $\text{CH}_2$ 基團可被 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{NR}^2$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 或 $\text{CONR}^2$ 所替代)、或是具有5至10個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 $\text{R}^2$ 原子團取代的芳基或雜芳基基團；同時，二或多個 $\text{R}^1$ 原子團亦可一起形成一環系統；

$\text{R}^2$  在各情況下係相同或互異且示 $\text{H}$ 、 $\text{D}$ 、 $\text{F}$ 或具有1至20個碳原子之脂族有機原子團(尤指烴基原子團)，其中一或多個氫原子亦可被 $\text{F}$ 所替代；

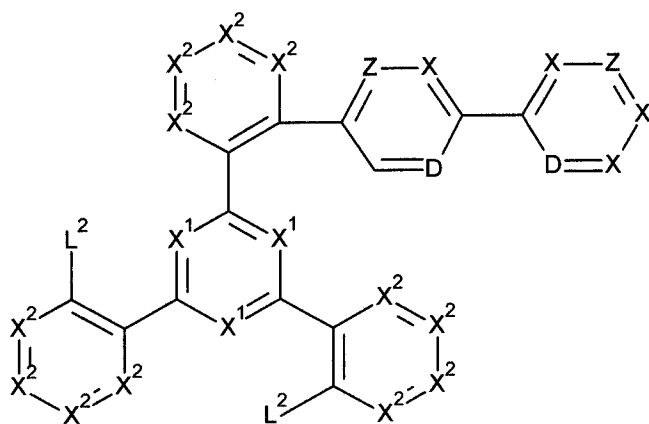
同時，三個雙牙子配位基 $\text{L}^1$ 及 $\text{L}^2$ 除了藉由架橋 $\text{V}$ 之外，亦可藉由另外的架橋閉合形成穴狀化合物。

**【0006】**根據本發明，該配位基因此係具有一個雙牙子配位基 $\text{L}^1$ 及二個雙牙子配位基 $\text{L}^2$ 的六牙三足配位基。

「雙牙」係指在錯合物內的特定子配位基經由二個配位位置配位或結合至銻。「三足」意指配位基具有鍵結至架橋 $\text{V}$ 或式(5)之架橋的三個子配位基。由於配位基具有三個雙牙子配位基，所以整體結果係六牙的配位基，亦即經由六個配位位置配位或結合至銻的配位基。在本申請案之內容中的表現「雙牙子配位基」意指 $\text{L}^1$ 或 $\text{L}^2$ 在各情況下可為雙牙配位基，如果架橋 $\text{V}$ 或式(5)之架橋不存在。然而，由於從此雙牙配位基正式抽離氫原子並接附至架橋 $\text{V}$ 或式(5)之架橋的結果，其不再是個別的配位基，而成為因而所產生

之六牙配位基的一部分，且因此使用了「子配位基」一詞。

【0007】本發明化合物之配位基因而具有下列結構：

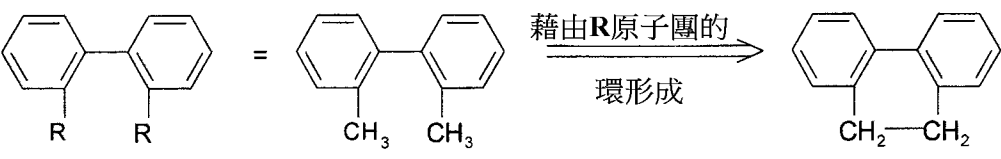


【0008】當在本申請案中提到配位基或子配位基係配位至或結合至銨時，在本申請案之內容中，這意指配位基或子配位基與銨之任何種類的鍵，不論鍵的共價成分如何。

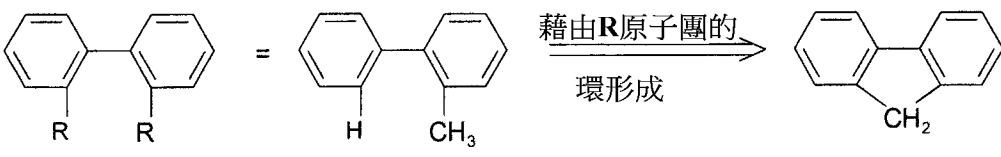
【0009】當二個  $R$  或  $R^1$  原子團一起形成一環系統時，其可為單-或多環的以及脂族、雜脂族、芳族或雜芳族的。在此情況下，一起形成環系統之此等原子團可為相鄰的，意謂此等原子團可結合至相同的碳原子或是直接相互鍵結的碳原子，或是彼等可進一步地相互移除。較佳的是此類結合至直接相互鍵結之碳原子上之原子團的環形成。當式(3)或式(4)內之二個  $R''$  原子團相互形成一環系統時，此乃脂族環系統。在相鄰苯基基團上的二個取代基  $R''$  之環形成的情況下，結果係茛或菲或聯伸三苯。如前文所述地，在相鄰的苯基基團上的二個  $R''$  一起同樣可能為選自 O

及S的基團，因而二個苯基環連同橋接的基團為二苯並呋喃或二苯並噻吩。

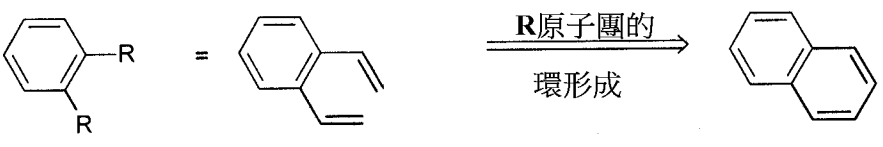
【0010】在本說明的內容中，二或多個原子團可一同形成環的措辭應被理解為特別意指二個原子團藉由一化學鍵相互連接，正式脫去二個氫原子。此乃例示於下文的流程：

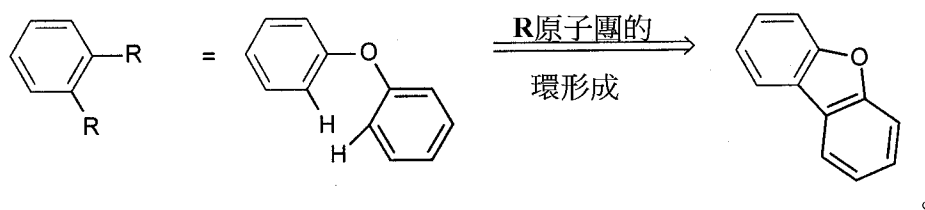


【0011】此外，前述措辭亦應被理解於意指若二個原子團之中有一者為氫，則第二個原子團係鍵結至該氫原子所鍵結的位置，而形成一環。這例示於下文的流程：



【0012】此外，前述措辭亦應被理解為意指若二個原子團為烯基基團時，彼等原子團一起形成一環，而形成稠合的芳基基團。類似地，在芳氧基取代基的情況下，稠合的苯並呋喃基團的形成係可能的，而在芳胺基取代基的情況下係稠合的吲哚基團。這可由下列的流程所例示：





【0013】在本發明的內容中，環狀烷基、烷氧基或硫烷氧基基團應理解為意指單環、雙環或多環的基團。

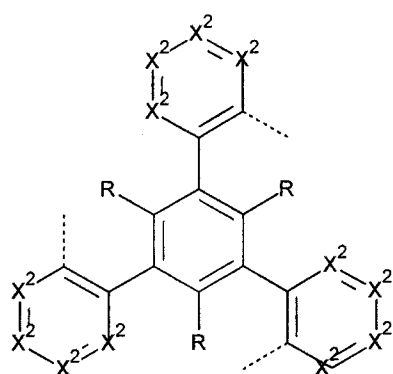
【0014】在本發明的內容中， $C_1$ -至 $C_{20}$ -烷基基團(其中各個氫原子或 $CH_2$ 基團亦可經前述基團所取代)應理解為意指，例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、2-甲基丁基、正戊基、第二戊基、第三戊基、2-戊基、新戊基、環戊基、正己基、第二己基、第三己基、2-己基、3-己基、新己基、環己基、1-甲基環戊基、2-甲基戊基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、環庚基、1-甲基環己基、正辛基、2-乙基己基、環辛基、1-雙環[2.2.2.]辛基、2-雙環[2.2.2]辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、金剛烷基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1-二甲基-正己-1-基、1,1-二甲基-正庚-1-基、1,1-二甲基-正辛-1-基、1,1-二甲基-正癸-1-基、1,1-二甲基-正十二-1-基、1,1-二甲基-正十四-1-基、1,1-二甲基-正十六-1-基、1,1-二甲基-正十八-1-基、1,1-二乙基-正己-1-基、1,1-二乙基-正庚-1-基、1,1-二乙基-正辛-1-基、1,1-二乙基-正癸-1-基、1,1-二乙基-正十二-1-基、1,1-二乙基-正十四-1-基、1,1-二乙基-正十六-1-基、1,1-二乙基-正十八-1-基、1-(正丙基)環己-1-基、1-(正丁基)環己-1-基、1-(正己基)環己-



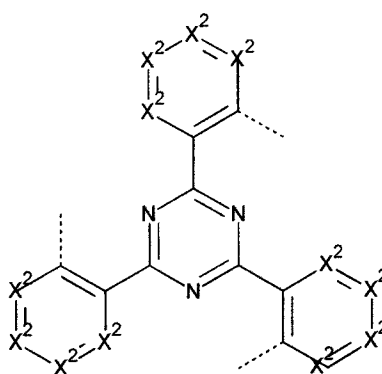
1-基、1-(正辛基)環己-1-基及1-(正癸基)環己-1-基之原子團。烯基基團應被理解為意指，例如，乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基或環辛二烯基。炔基基團應被理解為意指，例如，乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。OR<sup>1</sup>基團應理解為意指，例如，甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基或2-甲基丁氧基。

【0015】本發明內容中之芳基基團含有6至10個碳原子；本發明內容中之雜芳基基團含有2至10個碳原子以及至少一個雜原子，先決條件是：碳原子與雜原子之總和至少為5。雜原子宜選自N、O及/或S。在此情況下，雜芳基基團宜含有三個以下的雜原子。芳基基團或雜芳基基團應理解為意指單一芳族環或單一雜芳族環，或是稠合的芳基或雜芳基基團。本發明之芳基或雜芳基基團之例子係衍生自下列的基團：苯、萘、呋喃、苯並呋喃、噻吩、苯並噻吩、吡咯、吡啶、吡嗪、嘧啶、吡嗪、喹啉、異喹啉、喹啉、喹啉、喹啉、吡啶、咪唑、苯並咪唑、吡啶並咪唑(pyridimidazole)、吡嗪並咪唑(pyrazinimidazole)、嘧啶、苯並嘧啶、1,2-噻唑、1,3-噻唑以及苯並噻唑。

【0016】下文所陳述的係橋頭V(亦即式(5)的結構)之較佳實施例。式(5)之基團的較佳實施例係下列式(6)及(7)的結構：



式 (6)



式 (7)

其中所使用的記號具有前文所給定的定義。

【0017】於本發明之一較佳實施例中，式(5)基團中的所有 $X^1$ 基團示CR，且因而式(5)之中央三價環係苯。

【0018】在式(6)之三價中央苯環上的較佳R原子團係如下：

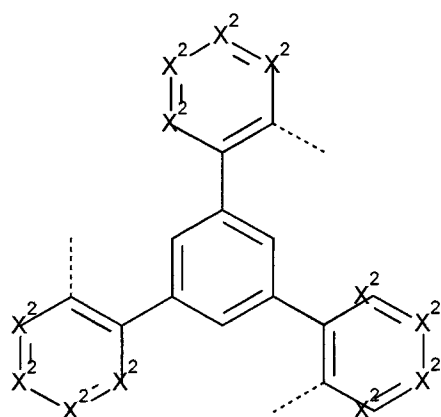
R 在各情況下係相同或互異且示H、D、F、CN、 $OR^1$ 、具有1至10個碳原子的直鏈烷基基團(宜具有1至4個碳原子)、或具有2至10個碳原子的烯基基團(宜具有2至4個碳原子)、或是具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(宜具有3至6個碳原子)(其中烷基或烯基基團在各情況下可經一或多個 $R^1$ 原子團所取代，但宜為未經取代的)、或是苯基基團(可經一或多個非芳族的 $R^1$ 原子團所取代)、或是雜芳基基團(具有5或6個芳族環原子且可經一或多個非芳族的 $R^1$ 原子團所取代)；

$R^1$  在各情況下係相同或互異且示H、D、F、CN、 $OR^2$ 、具有1至10個碳原子的直鏈烷基基團(宜具有1至4個碳原子)、或具有2至10個碳原子的烯基基團(宜具有2至4

個碳原子)、或是具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(宜具有3至6個碳原子)(其中烷基或烯基基團在各情況下可經一或多個 $R^2$ 原子團所取代,但宜為未經取代的)、或是苯基基團(可經一或多個 $R^2$ 原子團所取代)、或是雜芳基基團(具有5或6個芳族環原子且可經一或多個 $R^2$ 原子團所取代);同時,二或多個相鄰的 $R^1$ 原子團可一起形成一環系統;

$R^2$  在各情況下係相同或互異且示H、D、F或具有1至10個碳原子的脂族有機原子團(宜為具有1至4個碳原子的脂族烴原子團),其中一或多個氫原子亦可被F所替代。

【0019】更佳的是,在式(6)之中間環內的所有取代基R皆為H。更佳的是,式(6)之基團因而係下列式(6')之結構:



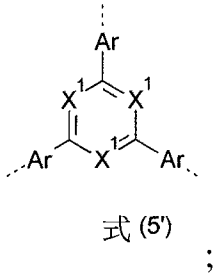
式(6')

其中所使用之記號具有前文所給定的定義。

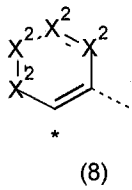
【0020】接下來的是如出現於式(5)、(6)及(7)之較佳二價伸芳基或伸雜芳基單元的敘述。如由式(5)至(7)之結構顯而易見的,此等結構含有三個鄰位鍵結的二價伸芳基

或伸雜芳基單元。

【0021】式(5)之基團可形式上表示為下列式(5')，其中式(5)及(5')代表相同的結構：



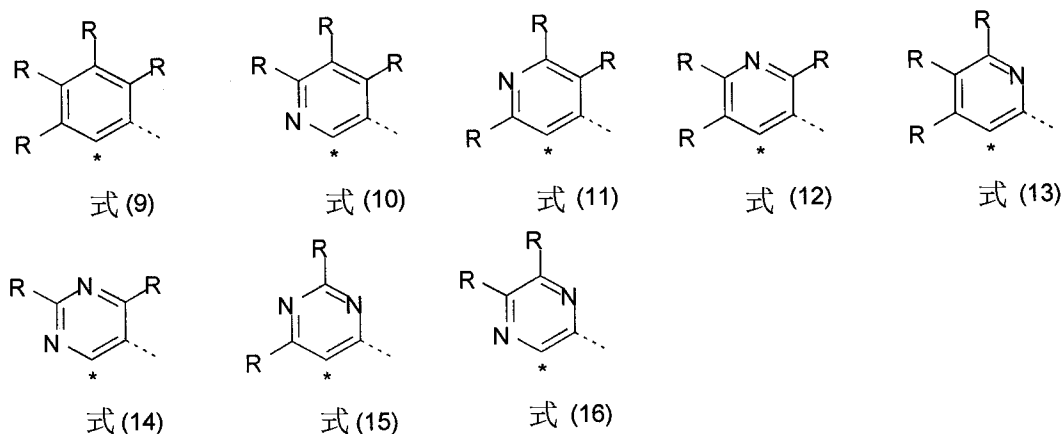
其中 Ar 在各情況下係相同或互異且係下列式(8)之基團：



其中在各情況下，虛線鍵係代表雙牙子配位基 L¹ 或 L² 與此結構之鍵的位置，\* 代表式(8)之單元與中央三價芳基或雜芳基基團之鍵聯的位置且 X² 具有前文所給定的定義。當 X²=CR 時，式(8)之基團內的較佳取代基係選自前述的取代基 R。

【0022】式(8)之基團係芳族或雜芳族的六員環。於本發明之一較佳實施例中，式(8)之基團在芳基或雜芳基基團內含有不超過一個雜原子。這不表示與此基團鍵結之任何取代基不可亦含有雜原子。此外，此定義並不意謂藉由取代基的環形成不能產生稠合的芳族或雜芳基結構，例如，萘、苯並咪唑等。式(8)之基團宜選自：苯、吡啶、嘧啶、吡嗪及噻吩。

【0023】式(8)之基團的較佳實施例係下列式(9)至(16)的結構：



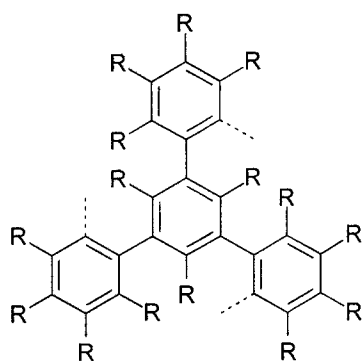
其中所使用的記號具有前文所給定的定義。

【0024】特別較佳的是式(9)至(13)之任意經取代的六員芳族環及六員雜芳族環。非常特別較佳的是鄰-伸苯基，亦即式(9)之基團。

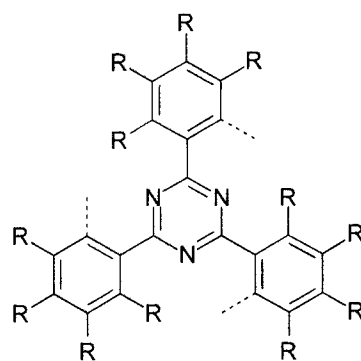
【0025】同時，如亦詳述於前文之取代基說明中者，相鄰取代基亦可能一起形成一環系統，而可形成稠合的結構，包括稠合的芳基及雜芳基基團，例如，萘、喹啉、苯並咪唑、呋唑、二苯並呋喃或二苯並噻吩。

【0026】在此情況下，出現於式(5)、(6)及(7)或式(5')中的三個式(8)基團可相同或互異。於本發明之一較佳實施例中，式(8)中的所有三個基團係相同的且還具有相同的取代基。

【0027】更佳的是，式(6)及(7)之結構係選自下列式(6a)及(7a)的結構：



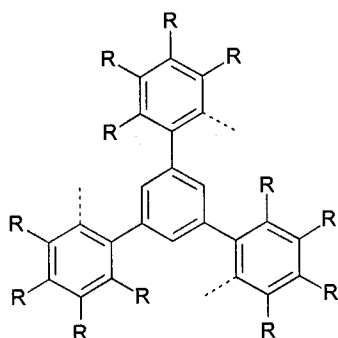
式 (6a)



式 (7a)

其中所用的記號具有前文所給定的定義。

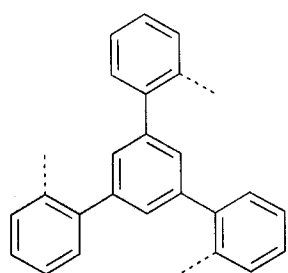
【0028】式(6a)之較佳實施例係下列式(6a')的結構：



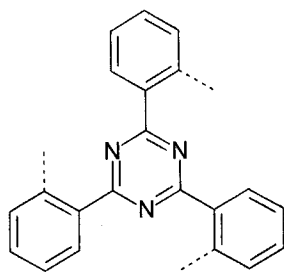
式 (6a')

其中所使用的記號具有前文所給定的定義。

【0029】更佳的是，式(6)、(6a)、(6a')、(7)及(7a)中的R基團在各情況下係相同或互異且示H、D或具有1至4個碳原子的烷基基團。最佳的是，R=H。因此，非常特別較佳的是下列式(6b)及(7b)的結構：



式 (6b)

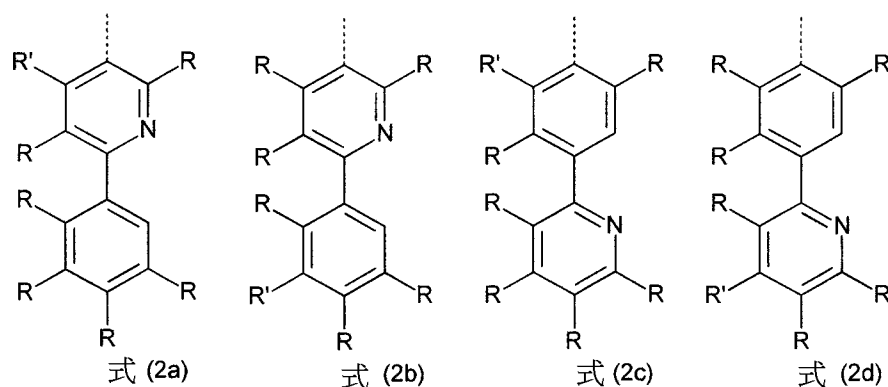


式 (7b)

其中所使用的記號係如前文所定義者。

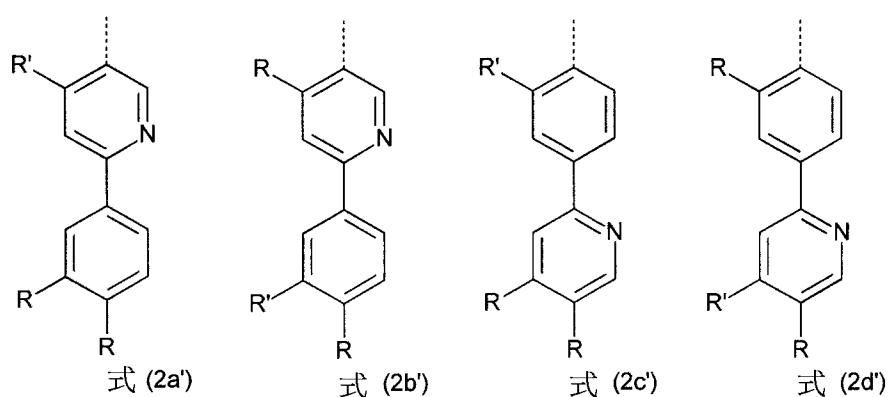
【0030】接下來是雙牙子配位基 $L^1$ 的說明。如前文所述地，子配位基 $L^1$ 具有式(2)之結構且可被正好一個式(3)或(4)基團所取代。

【0031】於本發明之一較佳實施例中，X在各情況下係相同或互異且示CR。另外較佳的是，一個Z基團示CR且另一個Z基團示CR'。更佳的是，在式(2)之子配位基中，X基團在各情況下係相同或互異且示CR，且同時，一個Z基團示CR而另一個Z基團示CR'。子配位基 $L^1$ 宜具有下列式(2a)至(2d)中之一的結構：



其中所使用的記號具有前文所給定的定義。

【0032】更佳的是，式(2)之子配位基具有下列式(2a')至(2d')中之一的結構：



其中所使用的記號具有前文所給定的定義。

【0033】式(2)或式(2a)至(2d)或式(2a')至(2d')之子配位基 $L^1$ 內的R原子團宜選自：H、D、CN、 $OR^1$ 、具有1至6個碳原子之直鏈烷基基團(宜具有1至3個碳原子)、或具有3至6個碳原子之支鏈或環狀烷基基團或具有2至6個碳原子之烯基基團(宜具有2至4個碳原子)(彼等各可經一或多個 $R^1$ 原子團所取代)、或是可經一或多個非芳族 $R^1$ 原子團取代的苯基基團所組成的群組。在此，二或多個相鄰的R原子團亦可能一起形成一環系統。

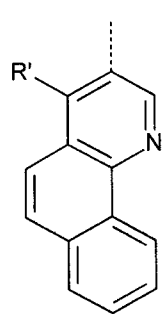
【0034】在此情況下，鍵結至同時與配位原子及與V之鍵聯或與式(5)基團呈鄰位位置的取代基R宜選自：H、D、F及甲基，更佳為H、D及甲基，且尤指H及D所組成的群組。

【0035】此外，較佳的是當在與 $R'$ 呈鄰位位置上之所有取代基R係H或D之時。

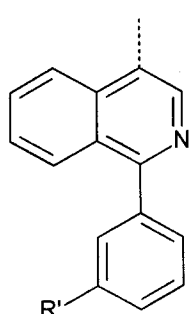
【0036】當子配位基 $L^1$ 內的R原子團一起形成一環系統時，其宜為脂族、雜脂族或雜芳族環系統。此外，較佳的是子配位基 $L^1$ 之二個環上之二個R原子團之間的環形



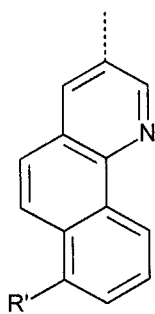
成，宜形成啡啶，或是可還含有其他氮原子的啡啶。當 R 原子團一起形成雜芳族環系統時，宜形成選自下列的結構：喹啉、異喹啉、二苯並呋喃、二苯並噻吩及吡啶所組成的群組，彼等各可經一或多個  $R^1$  原子團所取代，且其中二苯並呋喃、二苯並噻吩及吡啶內的個別碳原子亦可被 N 所替代。特別較佳的是喹啉、異喹啉、二苯並呋喃及氮雜二苯並呋喃。在此，稠合結構可鍵結於任何可能的位置。帶有稠合苯並基團之較佳子配位基  $L^1$  係下文所示之式 (2e) 至 (2l) 的結構：



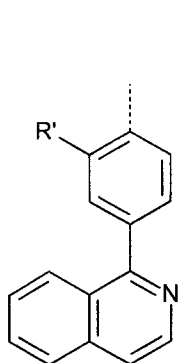
式 (2e)



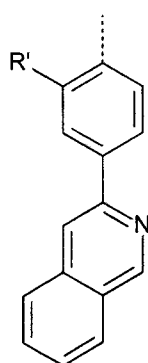
式 (2f)



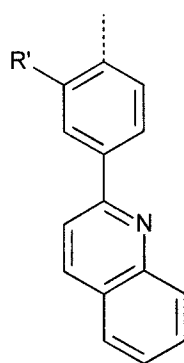
式 (2g)



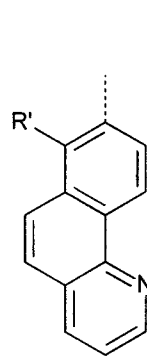
式 (2h)



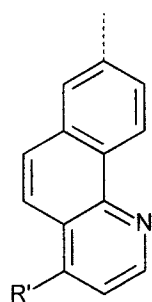
式 (2i)



式 (2j)



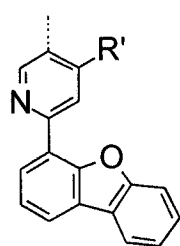
式 (2k)



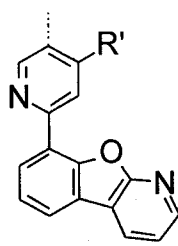
式 (2l)

其中配位基亦可各自經一或多個其他 R 原子團所取代且稠合結構可經一或多個 R<sup>1</sup> 原子團所取代。較佳的是，沒有其他 R 或 R<sup>1</sup> 原子團存在。

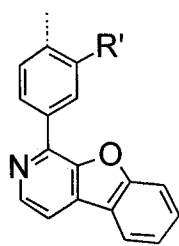
【0037】較佳之帶有稠合苯並呋喃或氮雜苯並呋喃基團之子配位基 L<sup>1</sup> 係下文所示之式 (2m) 至 (2bb) 的結構：



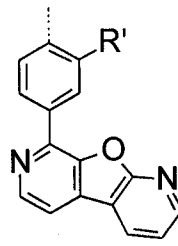
式 (2m)



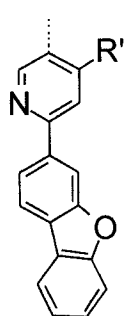
式 (2n)



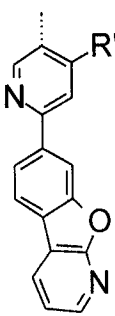
式 (2o)



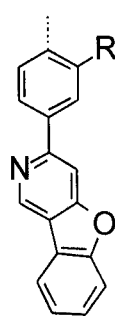
式 (2p)



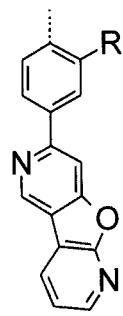
式 (2q)



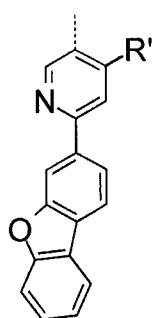
式 (2r)



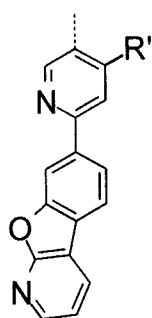
式 (2s)



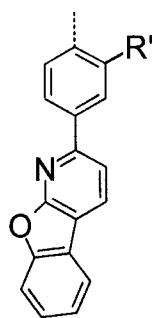
式 (2t)



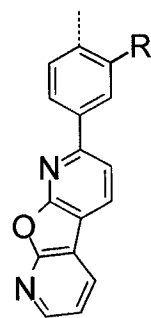
式 (2u)



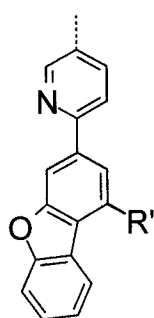
式 (2v)



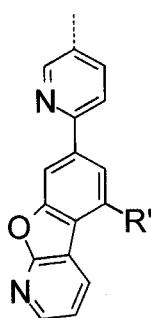
式 (2w)



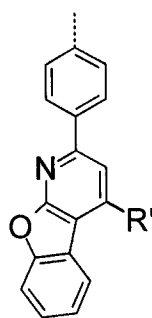
式 (2x)



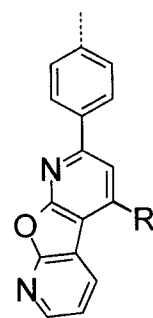
式 (2y)



式 (2z)



式 (2aa)



式 (2bb)

其中配位基亦可各自經一或多個其他 R 原子團所取代且稠合結構可經一或多個 R<sup>1</sup> 原子團所取代。較佳的是，沒有其他 R 或 R<sup>1</sup> 原子團存在。在此等結構內的 O 同樣可能被 S 或 NR<sup>1</sup> 所替代。

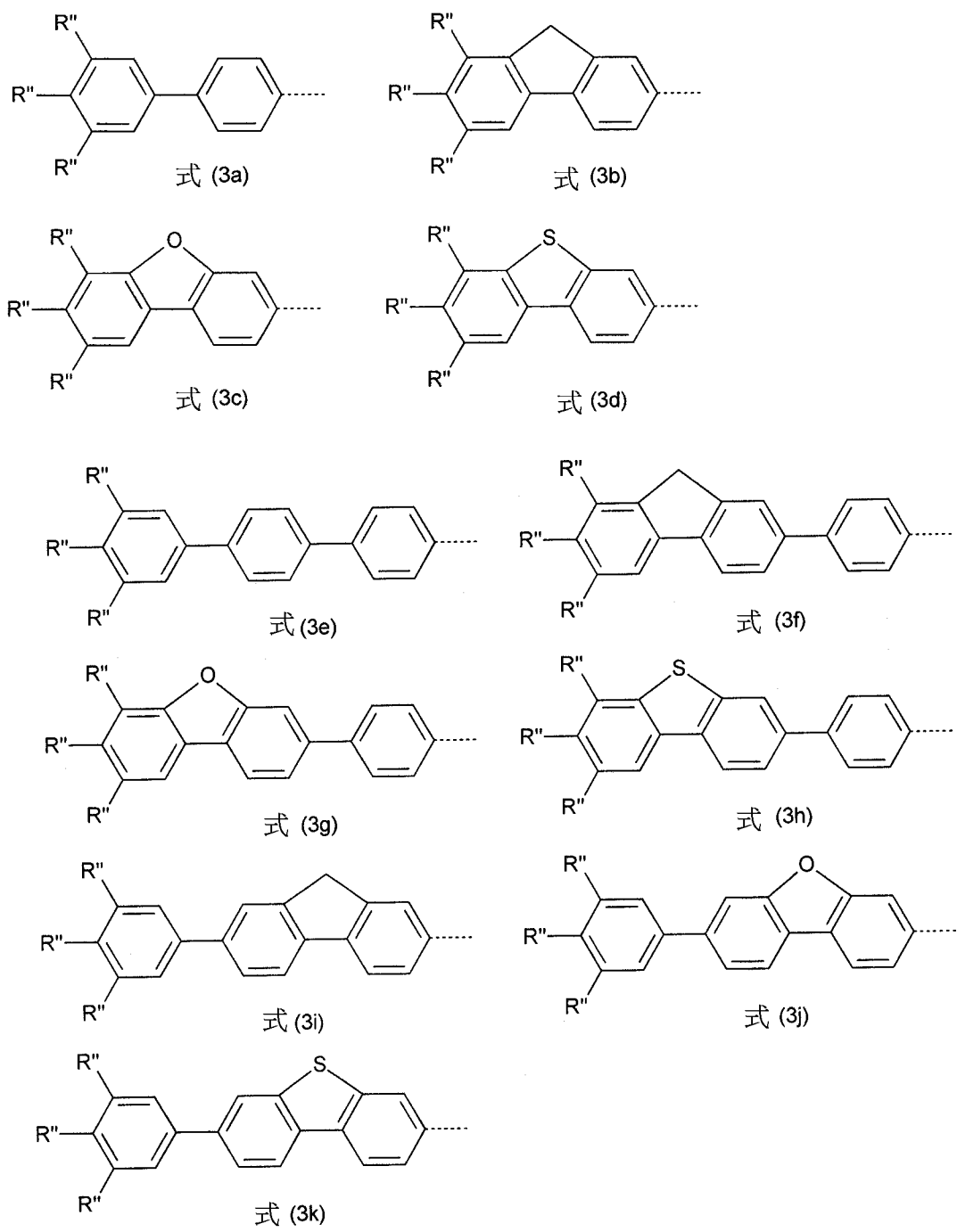
【0038】如前文所敘述地，R' 係式 (3) 或 (4) 之基團。在此，該二基團的差異僅在於式 (3) 之基團係鍵結於子配位基 L<sup>1</sup> 之對位位置，而式 (4) 之基團則在間位位置上。

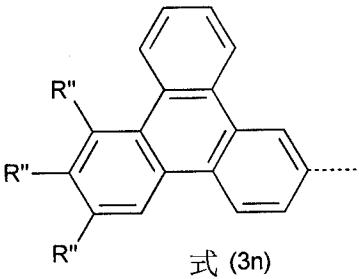
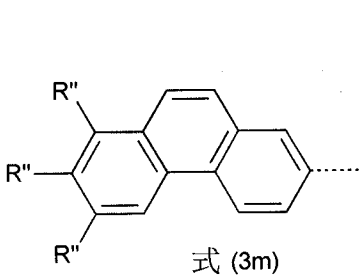
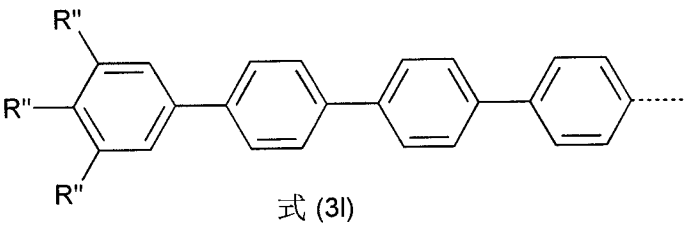
【0039】於本發明之一較佳實施例中，n = 0、1 或 2，宜為 0 或 1 且最佳為 0。

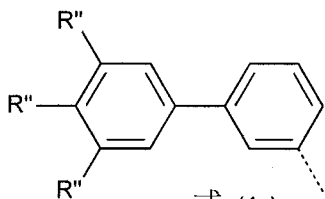
【0040】於本發明之另一較佳實施例中，鍵結於與式 (3) 或 (4) 基團鍵結至苯基吡啶配位基所經由之碳原子呈鄰位之二取代基 R'' 係相同或互異且示 H 或 D。

【0041】式 (3) 之結構的較佳實施例係式 (3a) 至 (3n) 的

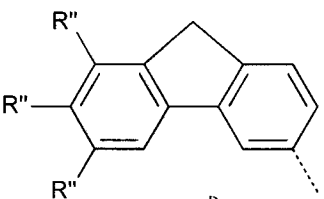
結構，且式(4)之結構的較佳實施例係式(4a)至(4n)的結構：



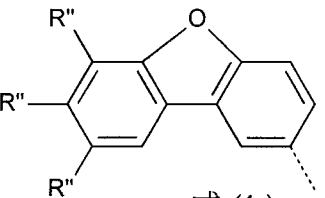




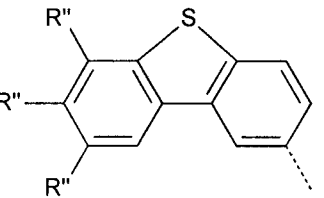
式 (4a)



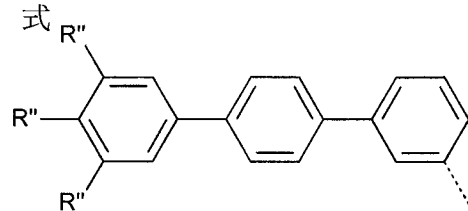
式 (4b)



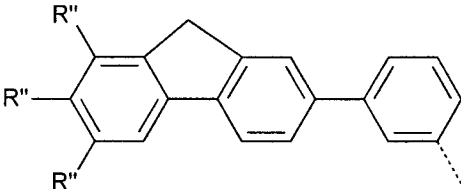
式 (4c)



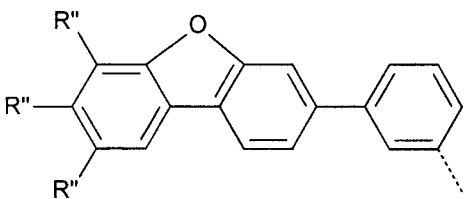
式 (4d)



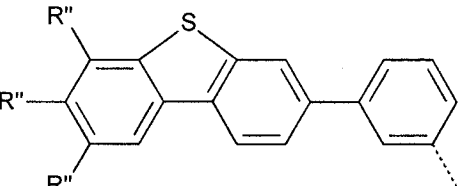
式 (4e)



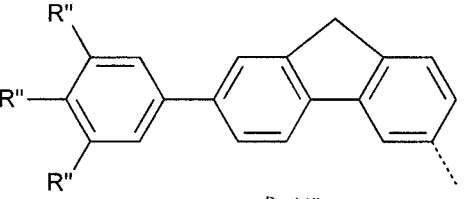
式 (4f)



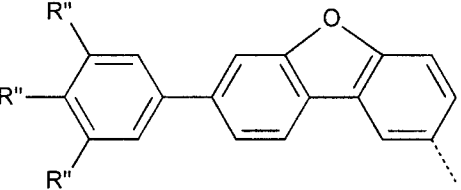
式 (4g)



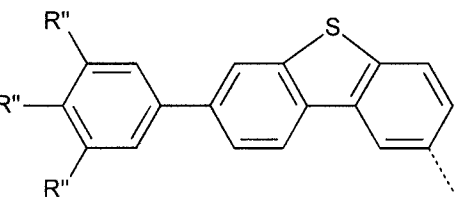
式 (4h)



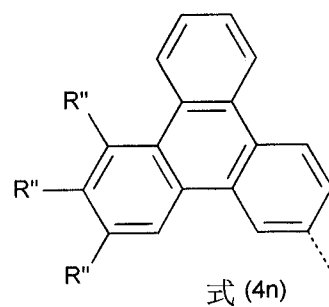
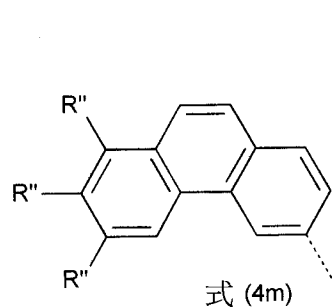
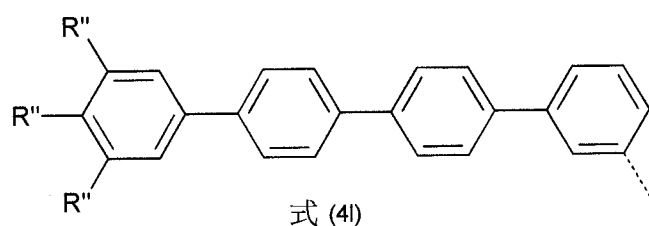
式 (4i)



式 (4j)



式 (4k)



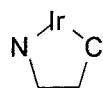
其中所使用的記號具有前文所給定的定義且其中在9位置的茚基團可經一或多個具有1至6個碳原子的烷基基團(宜具有1至4個碳原子)所取代，宜經二個甲基基團所取代。

【0042】在式(3)或(4)之基團或較佳實施例內的較佳取代基R''係選自：H、D、CN、以及具有1至4個碳原子的烷基基團，更佳為H、D或甲基。

【0043】接下來是雙牙子配位基 $L^2$ 的說明。如前文所敘述地，經由一個碳原子及一個氮原子或經由二個碳原子或經由二個氮原子，子配位基 $L^2$ 係配位至銦。當 $L^2$ 經由二個碳原子配位至銦時，該二個碳原子之一係碳烯碳原子。當 $L^2$ 經由二個氮原子配位至銦時，該二個氮原子之一係未帶電的而另一者係陰離子性的。此外， $L^2$ 和 $L^1$ 係不同的，因為 $L^1$ 具有式(3)或(4)之取代基，而 $L^2$ 僅可被相對較小的芳基或雜芳基基團所取代，而非聯苯基團或寡聚伸苯基基團。於本發明之一較佳實施例中，二個子配位基 $L^2$ 係相等的。

【0044】較佳的是，至少有一個子配位基  $L^2$  具有一個碳原子及一個氮原子或是二個碳原子作為配位原子。更佳的是，二個子配位基  $L^2$  皆具有一個碳原子及一個氮原子或二個碳原子作為配位原子。最佳的是，二個子配位基  $L^2$  皆各具有一個碳原子及一個氮原子作為配位原子。

【0045】還更佳的是當由銱形成之金屬環錯合物 (metallacycle) 及子配位基  $L^2$  為五員環時。這示意地顯示於下文：



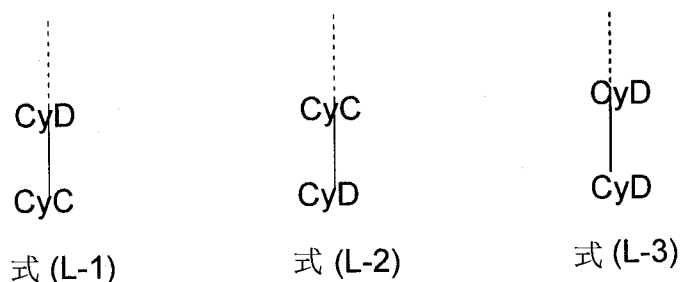
五員環

其中 N 示配位的氮原子且 C 示配位的碳原子，而所顯示的碳原子係子配位基  $L^2$  的原子。

【0046】於本發明之一較佳實施例中，結構片段  $Ir(L^2)$  較結構片段  $Ir(L^1)$  具有較高的三重態能量。這達到了來自錯合物之發光主要來自結構片段  $Ir(L^1)$  的效應，導致產生較高的效率。三重態能量係藉由量子-化學計算法決定的，如下文之實施例段落中概括記載者。在此，較佳的是當結構片段  $Ir(L^2)$  的三重態能量較結構片段  $Ir(L^1)$  者高至少 0.025 eV 時，更佳的是高至少 0.05 eV，又更佳的是高至少 0.1 eV 且還更佳的是高至少 0.2 eV。

【0047】在本發明之一較佳實施例中，子配位基  $L^2$  在各情況下係相同或互異 (以相同較佳)，且係下列 (L-1)、(L-2) 或 (L-3) 的結構：





其中虛線鍵代表與架橋 V(亦即式(5)之架橋)之子配位基的鍵結，且所用的其他記號係如下：

CyC 在各情況下係相同或互異且示經取代或未經取代的芳基或雜芳基基團，具有 5 至 14 個芳族環原子且在各情況下經由碳原子配位至金屬並且經由一共價鍵鍵結至 CyD；

CyD 在各情況下係相同或互異且示經取代或未經取代的雜芳基基團，具有 5 至 14 個芳族環原子且經由氮原子或碳烯碳原子配位至金屬並且經由一共價鍵鍵結至 CyC；

同時，二或多個任意的取代基可一起形成一環系統；任意的原子團宜選自前述的 R 原子團。

【0048】 CyD 經由未帶電的氮原子或經由碳烯碳原子配位於 (L-1) 及 (L-2)，且經由一個未帶電的及一個陰離子性氮原子配位於 (L-3)。此外，CyC 係經由一個陰離子性碳原子配位。

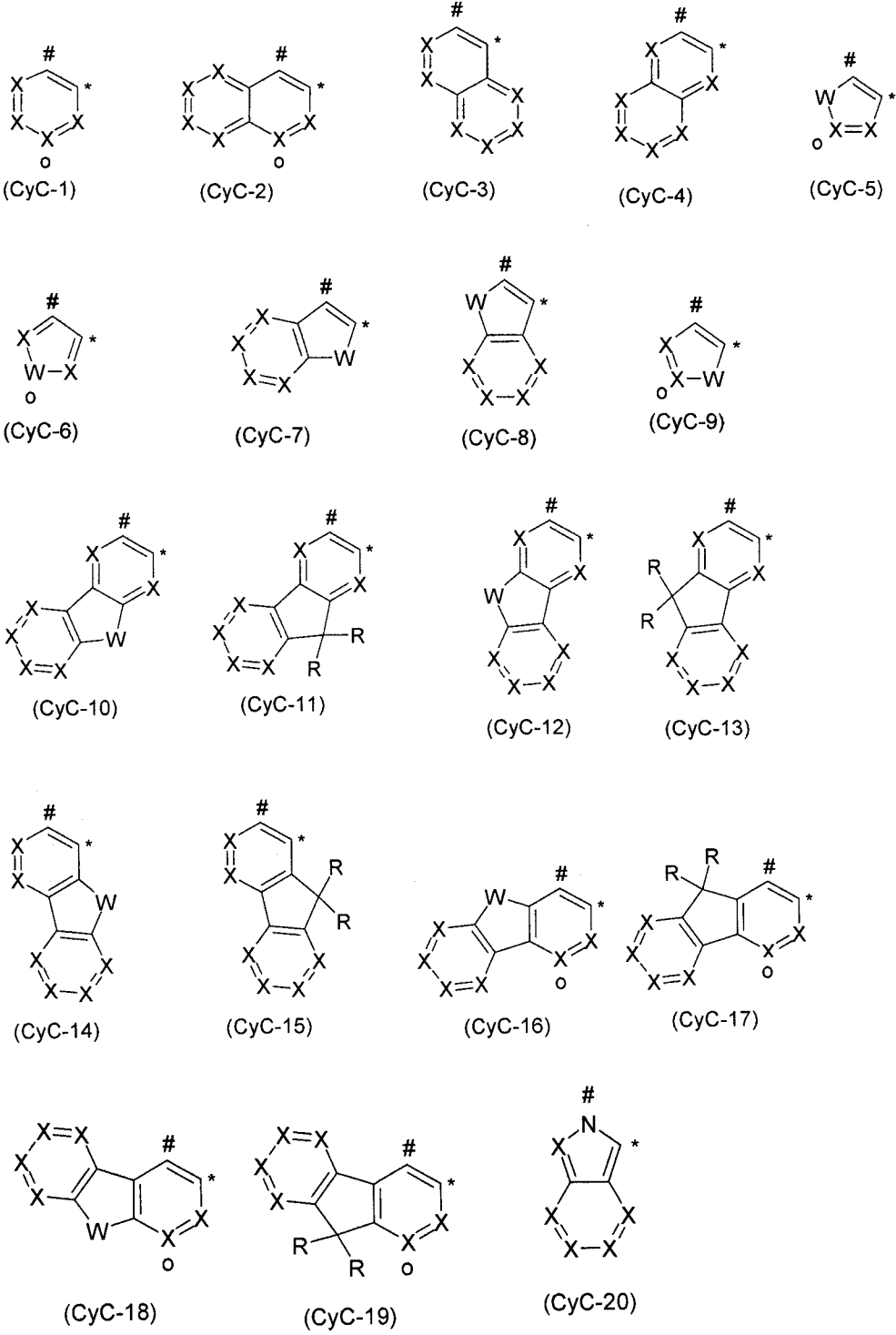
【0049】 當二或多個取代基(尤指二或多個 R 原子團)一起形成一環系統時，環系統可能係由直接鍵結至相鄰碳原子上的取代基所形成的。此外，CyC 及 CyD 上的取代基或是在二個 CyD 基團上的取代基亦可能一起形成一環，其結果是 CyC 及 CyD 亦可一起形成單一的稠合芳基或雜芳基

基團作為雙牙配位基。

【0050】較佳的是，二個子配位基 $L^2$ 皆具有式(L-1)的結構，或是二個子配位基 $L^2$ 皆具有式(L-2)的結構，或是一個子配位基 $L^2$ 具有式(L-1)之結構而另一個子配位基具有(L-2)的結構，或是二個子配位基 $L^2$ 皆具有式(L-3)的結構。較佳的是，二個子配位基 $L^2$ 係相同的。

【0051】在本發明之一較佳實施例中，CyC係具有6至13個芳族環原子的芳基或雜芳基基團(更佳係具有6至10個芳族環原子，最佳係具有6個芳族環原子)，其係經由碳原子配位至金屬，其可經一或多個R原子團所取代且係經由一共價鍵鍵結至CyD。

【0052】CyC基團之較佳實施例係下列式(CyC-1)至(CyC-19)的結構，其中CyC基團在各情況下係於標示為#的位置鍵結至CyD且於標示為\*的位置鍵結至銱，



其中 R 具有前文所給定的定義且所使用之其他記號係如下：

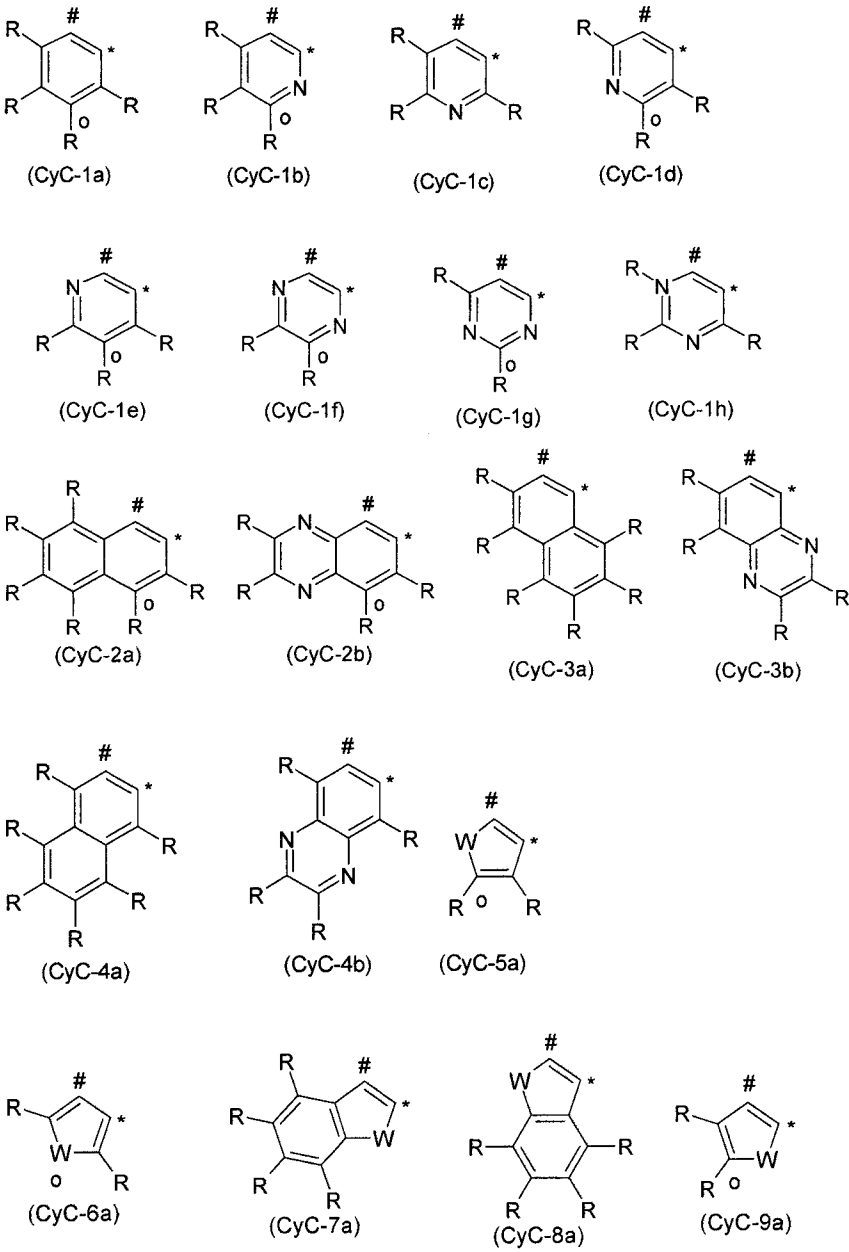
X 在各情況下係相同或互異且示 CR 或 N，先決條件是：每一個環中沒有二個以上的記號 X 示 N；

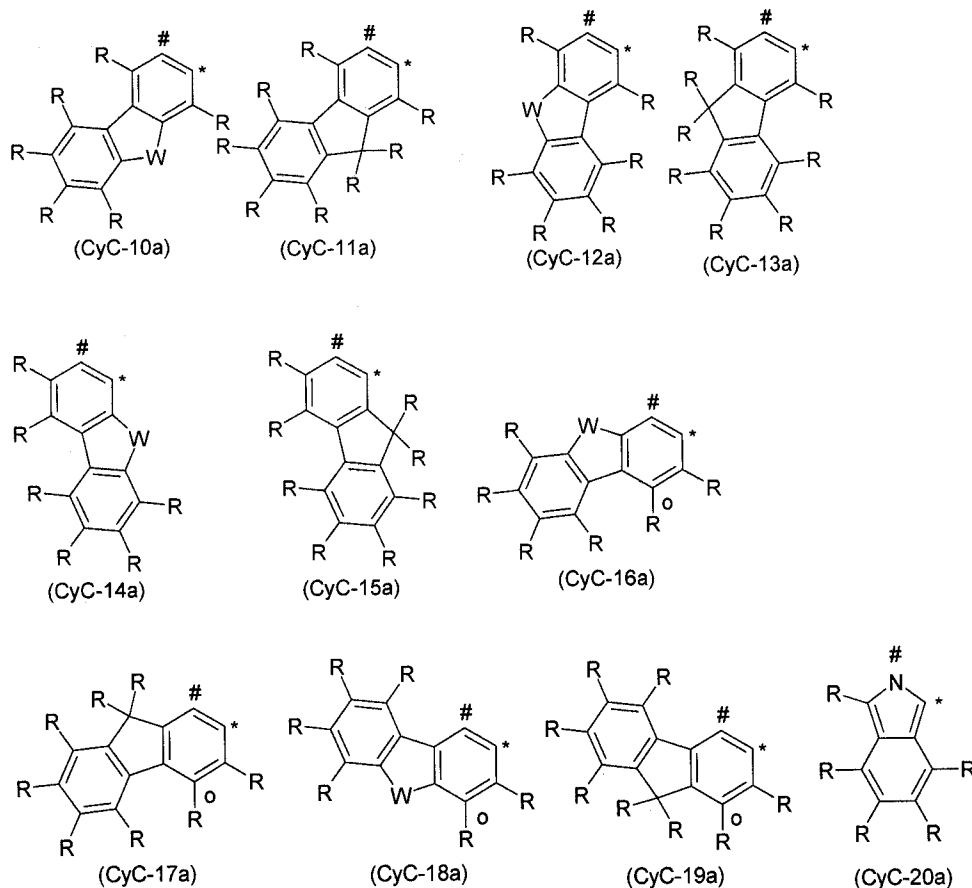
W 在各情況下係相同或互異且示NR、O或S；

先決條件是：當架橋V或式(5)之架橋鍵結至CyC時，一個記號X示C且式(5)之架橋係鍵結至此碳原子。當CyC基團係鍵結至式(5)之架橋時，該鍵結宜經由在前文所描繪之化學式內標示為「o」的位置，且因而在該情況下，「o」所標示的記號X宜示C。未含有任何「o」所標記之記號X之前文所描繪的結構宜不直接鍵結至架橋V或式(5)之架橋，因為出於立體(steric)的理由，如是之與架橋的鍵結係不利的。

【0053】較佳的是，在CyC中總共有不多於二個記號X示N，更佳的是，CyC中有不多於一個記號X示N，且最佳的是，所有記號X皆示CR，先決條件：當架橋V或式(5)之架橋鍵結至CyC時，一個記號X示C且架橋V或式(5)之架橋係鍵結至此碳原子。

【0054】特別較佳的CyC基團係下列式(CyC-1a)至(CyC-20a)的基團：



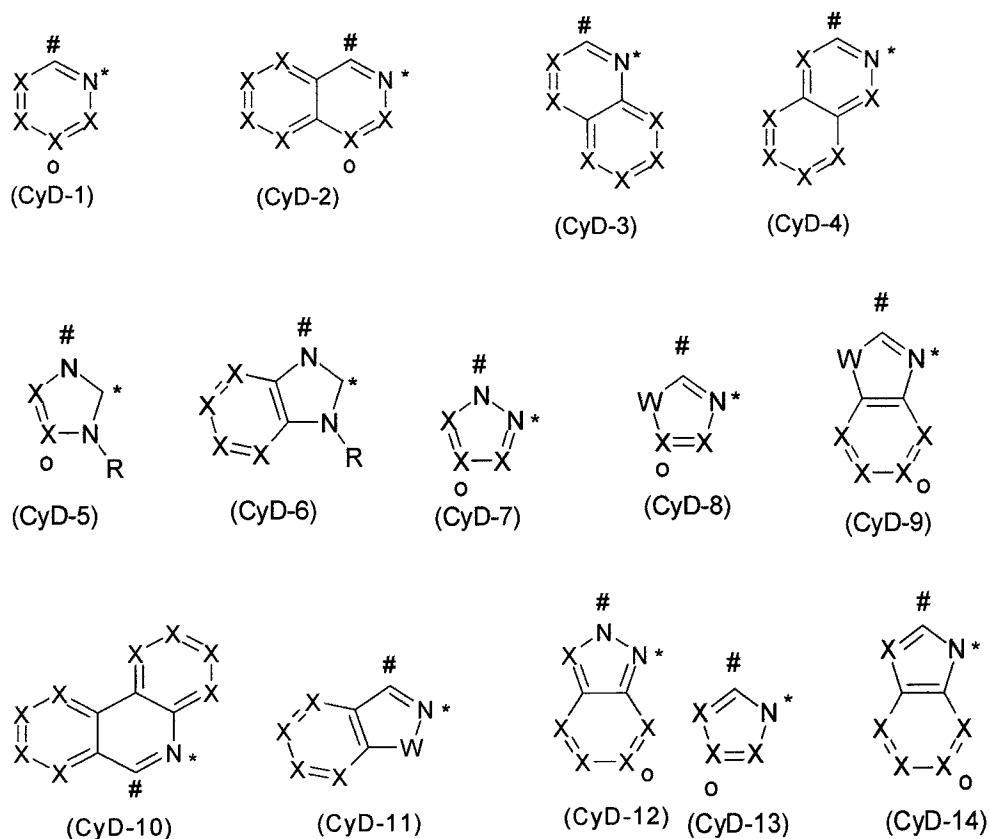


其中所使用之記號具有前文所給定的定義，且當架橋 V 或式 (5) 之架橋鍵結至 CyC 時，一個 R 原子團不存在且式 (5) 之架橋係鍵結至對應的碳原子。當 CyC 基團係鍵結至式 (5) 之架橋時，該鍵結宜經由在前文所描繪之通式內標示為「o」之位置，且在該情況下，在該位置之 R 原子團因而宜不存在。不含任何標示為「o」之任何碳原子之前文所描繪的結構宜不直接鍵結至架橋 V 或式 (5) 之架橋。

【0055】在 (CyC-1) 至 (CyC-19) 基團中的較佳基團係 (CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13) 及 (CyC-16) 基團，且特別較佳的是 (CyC-1a)、CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a) 及 (CyC-16a) 基團。

【0056】在本發明之另一較佳實施例中，CyD係具有5至13個芳族環原子之雜芳基基團，更佳為具有6至10個芳族環原子者，其係經由未帶電的氮原子或碳烯碳原子配位至金屬且其可經一或多個R原子團所取代且其係經由一共價鍵鍵結至CyC。

【0057】CyD基團之較佳實施例係下列(CyD-1)至(CyD-14)的結構，其中在各情況下，CyD係於標示為#的位置鍵結至CyC且係於標示為\*的位置上配位至銨，



其中X、W及R具有前文所給定的定義，先決條件是：當架橋V或式(5)之架橋鍵結至CyD時，一個記號X示C且架橋V或式(5)之架橋係鍵結至此碳原子。當CyD基團係鍵結至架橋V或式(5)之架橋時，該鍵結宜經由在前文所描繪之化學

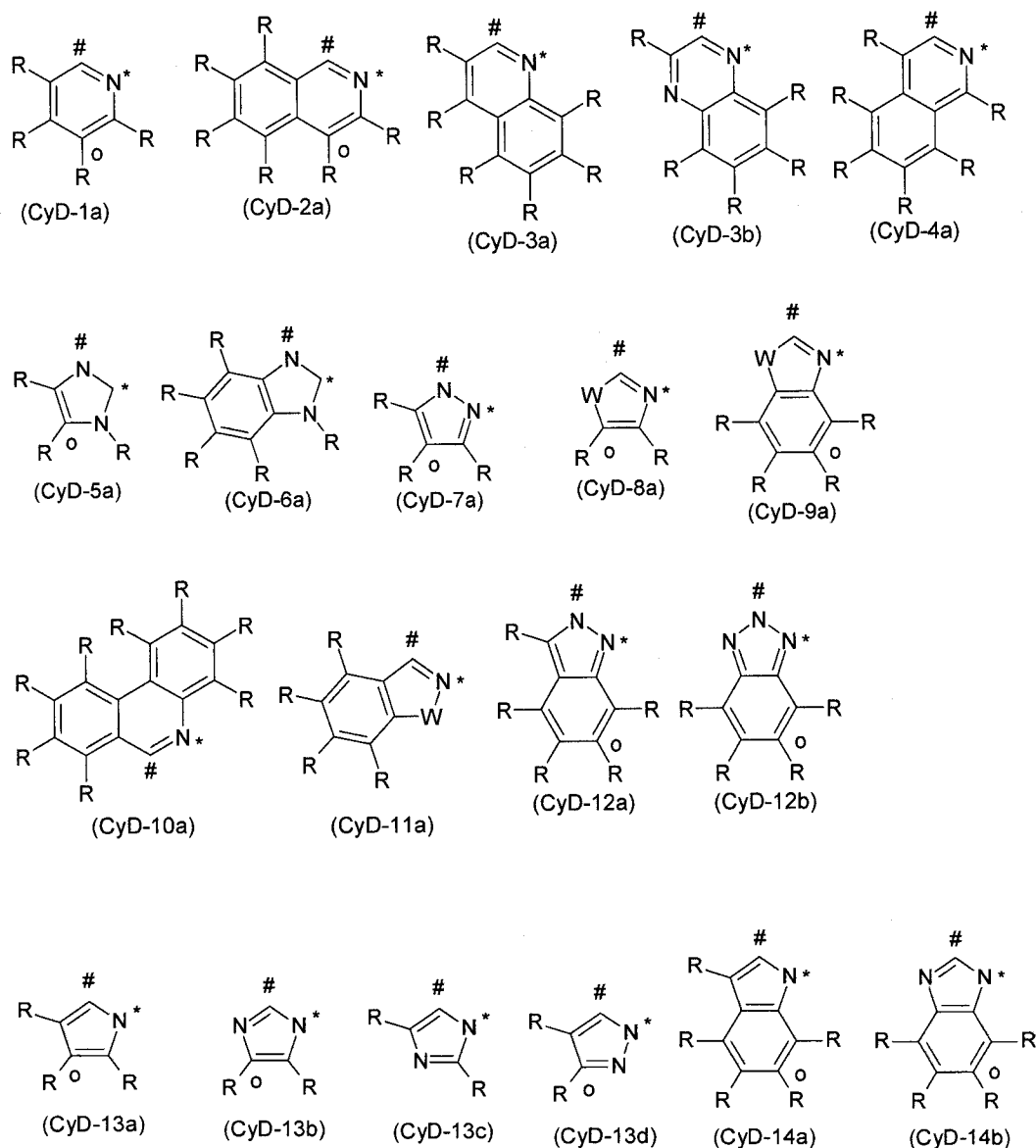
式內標示為「o」的位置，且因而在該情況下，「o」所標示的記號X宜示C。未含有任何「o」所標示之記號X之前文所描繪的結構宜不直接鍵結至式(5)之架橋，因為出於立體的理由，如是之與架橋的鍵結係不利的。

【0058】在此情況下，(CyD-1)至(CyD-4)及(CyD-7)至(CyD-12)基團係經由未帶電的氮原子配位至銨，且(CyD-5)及CyD-6)基團係經由碳烯碳原子配位至銨。(CyD-13)及(CyD-14)基團係經由陰離子性氮原子配位至銨。

【0059】較佳的是，在CyD中總共有不多於二個記號X示N，更佳的是，CyD中有不多於一個記號X示N，且尤其較佳的是，所有記號X皆示CR，先決條件：當式(5)之架橋鍵結至CyD時，一個記號X示C且式(5)之架橋係鍵結至此碳原子。

【0060】特別較佳之CyD基團係下列式(CyD-1a)至(CyD-14b)的基團：





其中所使用之記號具有前文所給定的定義，當架橋 V 或式 (5) 之架橋係鍵結至 CyD 時，一個 R 原子團不存在且式 (5) 之架橋係鍵結至對應的碳原子。當 CyD 基團係鍵結至架橋 V 或式 (5) 之架橋時，該鍵結宜經由在前文所描繪之通式內標示為「o」之位置，且在該情況下，在該位置之 R 原子團因而宜不存在。不含任何標示為「o」之碳原子之前文所描繪的結構宜不直接鍵結至式 (5) 之架橋。

【0061】在 (CyD1) 至 (CyD-12) 基團之中的較佳基團係

(CyD-1)、(CyD-2)、(CyD-3)、(CyD-4)、(CyD-5)及(CyD-6)基團，尤指(CyD-1)、(CyD-2)及(CyD-3)，且特別較佳的是(CyD-1a)、CyD-2a)、(CyD-3a)、(CyD-4a)、(CyD-5a)及(CyD-6a)基團，尤指(CyD-1a)、CyD-2a)及(CyD-3a)。

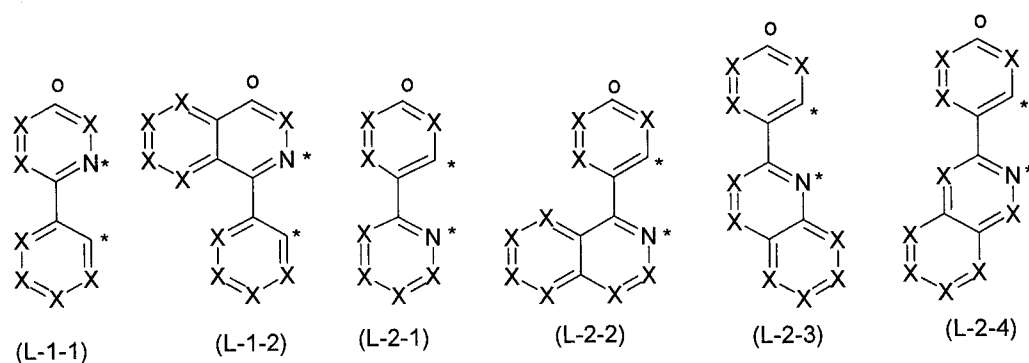
【0062】在本發明之一較佳實施例中，CyC係具有6至13個芳族環原子之芳基或雜芳基基團，且同時，CyD係具有5至13個芳族環原子之雜芳基基團。更佳的是，CyC係具有6至10個芳族環原子之芳基或雜芳基基團，且同時，CyD係具有5至10個芳族環原子之雜芳基基團。最佳的是，CyC係具有6個芳族環原子之芳基或雜芳基基團，且CyD係具有6至10個芳族環原子之雜芳基基團。同時，CyC及CyD可經一或多個R原子團所取代。

【0063】前述之較佳的(CyC-1)至(CyC-20)及(CyD-1)至(CyD-12)基團可視需要相互併合，先決條件為：至少有一個CyC或CyD基團具有附接至架橋V或式(5)之架橋的適當附接點，適當的附接點在前文所給定的通式中標示為「o」。

【0064】尤其較佳的是當前文中特定為特別較佳之CyC及CyD基團(亦即式(CyC-1a)至(CyC-20a)的基團)與式(CyD1-a)至(CyD-14b)的基團相互併合時，先決條件是：至少有一個較佳的CyC或CyD基團具有附接至架橋V或式(5)之架橋的適當附接點，適當的附接點在前文所給定的通式中標示為「o」。其中CyC及CyD都沒有如是之對於式(5)之架橋適當的附接點的組合因而係非較佳的。

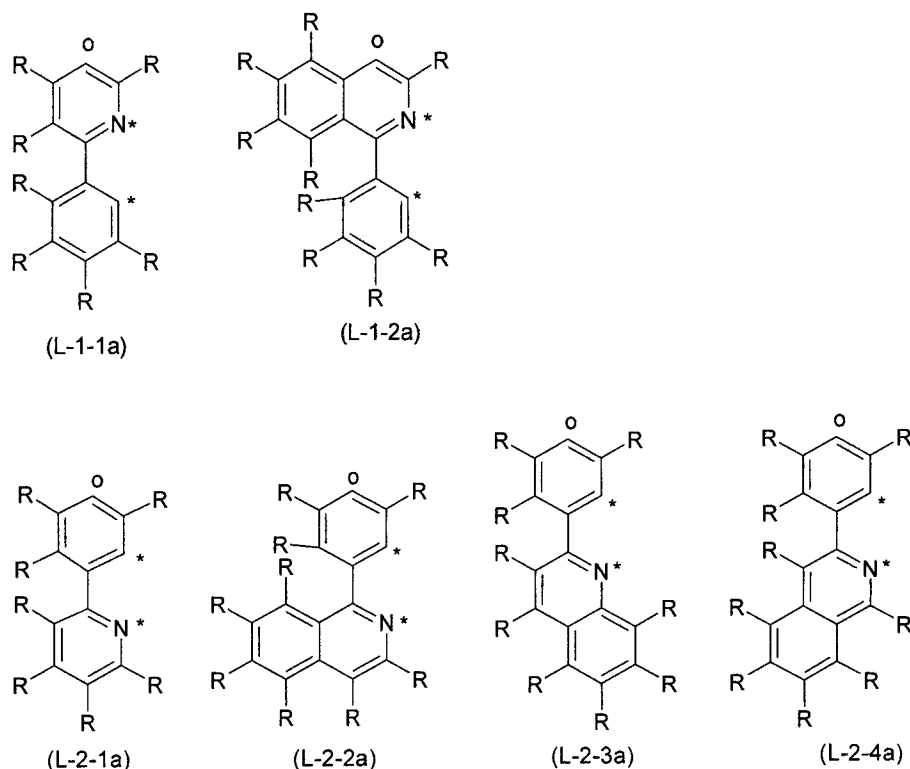
【0065】非常特別較佳的是當(CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13)及(CyC-16)基團(尤指(CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a)及(CyC-16a)基團)之一與(CyD-1)、(CyD-2)及(CyD-3)基團中之一者(尤指(CyD-1a)、(CyD-2a)及(CyD-3a)基團中之一者)併合時。

【0066】較佳的子配位基(L-1)係式(L-1-1)及(L-1-2)的結構，且較佳的子配位基(L-2)係式(L-2-1)至(L-2-4)的結構：



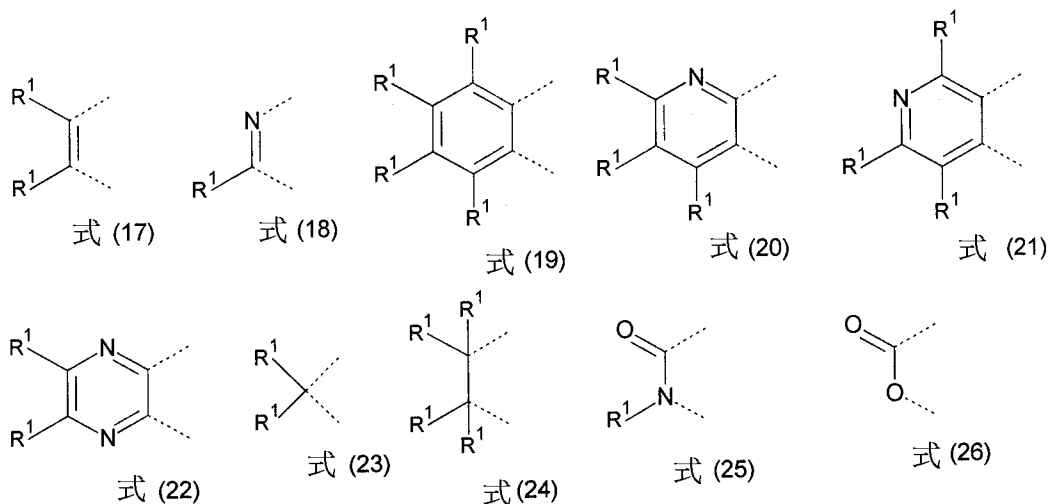
其中所使用的記號具有前文所給定的定義且「o」代表與架橋V或式(5)之架橋的鍵結位置。

【0067】特別較佳的子配位基(L-1)係式(L-1-1a)及(L-1-2b)的結構，且特別較佳的子配位基(L-2)係式(L-2-1a)至(L-2-4a)的結構：



其中所使用的記號具有前文所給定的定義且「o」代表與架橋V或式(5)之架橋的鍵結位置。

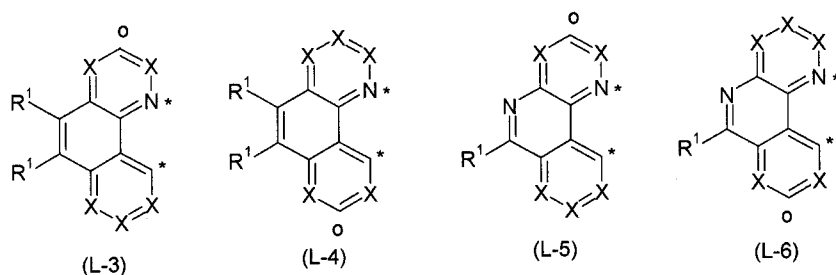
【0068】當二個R原子團(其中之一者鍵結至CyC且另一者鍵結至CyD)一起形成一芳族環系統時，這可導致產生橋接的子配位基，在該情況下，某些此等橋接的子配位基整體形成單一的較大雜芳基基團，例如，苯並[h]喹啉等。CyC及CyD上之取代基之間的環宜藉由下列式(17)至(26)之一的基團形成：

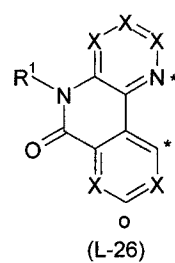
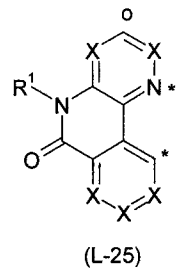
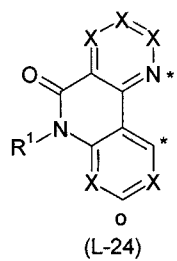
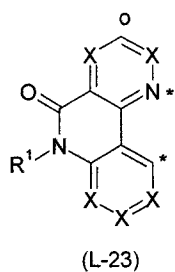
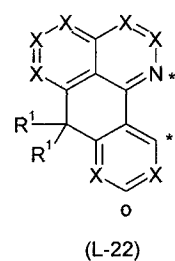
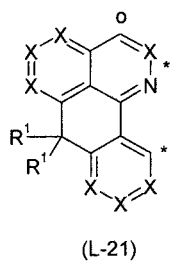
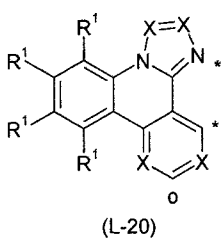
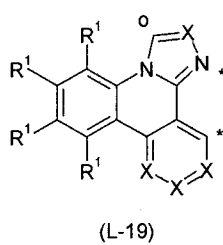
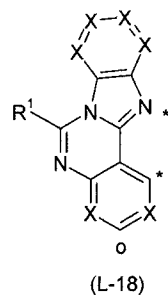
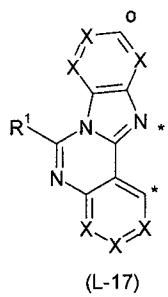
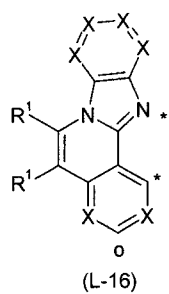
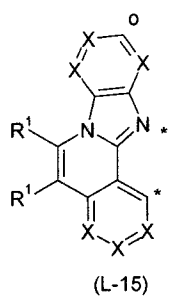
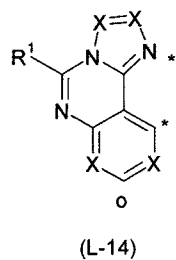
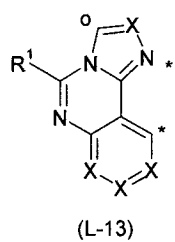
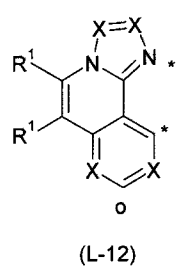
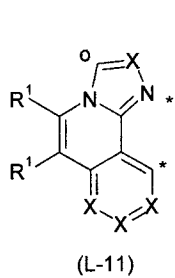
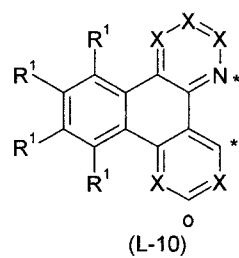
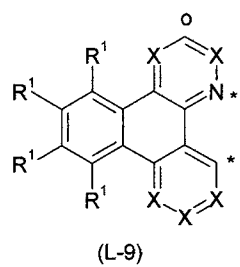
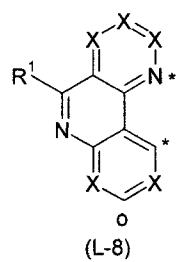
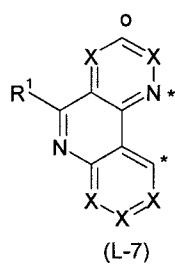


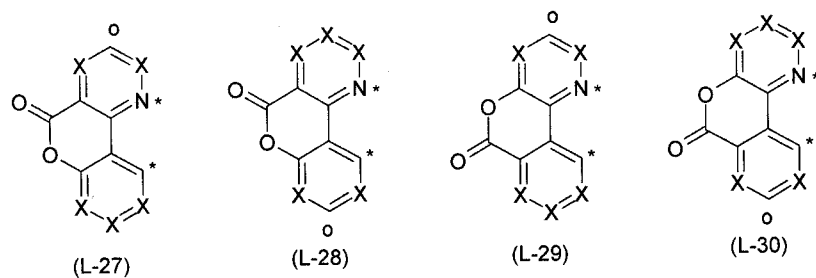
其中 R<sup>1</sup> 具有前文所給定的定義且虛線鍵表示與 CyC 或 CyD 的鍵結。在此，前文所述基團中的不對稱基團可能依二個方式中之一者併入。例如，在式 (26) 之基團的情況下，氧原子可鍵結至 CyC 基團且羰基團鍵結至 CyD 基團，或氧原子可鍵結至 CyD 基團且羰基團鍵結至 CyC 基團。

【0069】同時，式 (23) 之基團係特別較佳的，當這會，例如，藉由式 (L-21) 及 (L-22)，導致環形成，而產生如下文所示的六員環時。

【0070】透過在不同環內之二個 R 原子團之間的環形成所產生之較佳配位基係下文所示之式 (L-3) 至 (L-30) 的結構：







其中所使用的記號係如前文所給定的定義且「o」示此子配位基連接至式(5)之基團的位置。

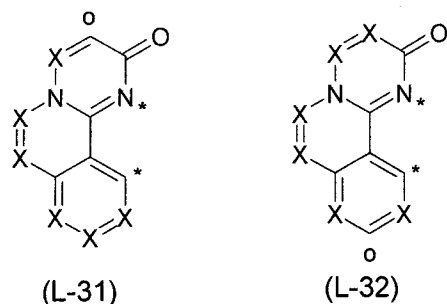
【0071】於式(L-3)至(L-30)之子配位基的較佳實施例中，總共有一個記號X示N，且其他的記號X示CR，或是所有的記號X皆示CR。

【0072】於本發明之另一實施例中，較佳的是，如果當鍵結為與此氮原子相鄰之取代基的R基團不為氫或氖時，基團(CyC-1)至(CyC-20)或(CyD-1)至(CyD-14)中或是子配位基(L-3)至(L-30)中，有一個原子X示N。這同樣適用於較佳結構(CyC-1a)至(CyC-20a)或(CyD-1a)至(CyD-14b)，其中與非配位氮原子相鄰鍵結之取代基宜為非氫或氖的R基團。

【0073】在此情況下，該取代基R宜為選自下列的基團：CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、具有1至10個碳原子的烷基基團(尤指具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基基團)、OR<sup>1</sup>(其中R<sup>1</sup>示具有1至10個碳原子之烷基基團，尤指具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基基團)、具有2至10個碳原子之二烷基胺基基團或具有5至10個芳族環原子的芳基或雜芳基基團。此等基團係高立體阻礙的基團(sterically demanding groups)。更佳的是，此R原子團亦可與相鄰的R原子團形

成一環。

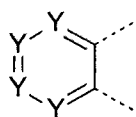
【0074】其他適當的雙牙子配位基係下列式(L-31)或(L-32)所示的子配位基：



其中R具有前文所給定的定義，\*示配位至銨的位置，「o」示子配位基與V或式(5)基團之鍵聯的位置且所使用的其他的記號係如下：

X 在各情況下係相同或互異且示CR或N，先決條件是：每一環內沒有一個以上的X記號示N。

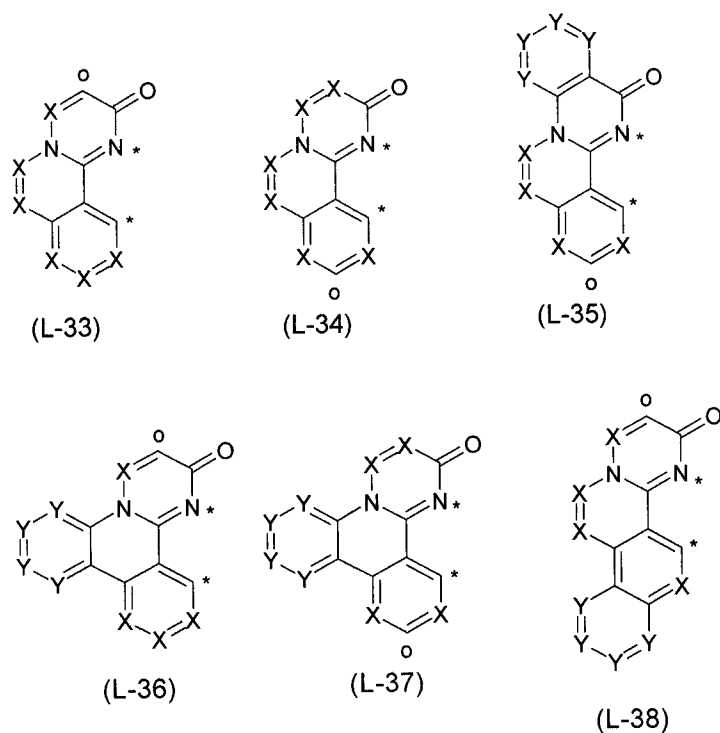
【0075】當鍵結至子配位基(L-31)及(L-32)內之相鄰碳原子的二個R原子團互相形成一芳族環時，此環連同該二個相鄰的碳原子宜為下式的結構：



其中虛線鍵象徵此基團在子配位基內的鍵聯且Y在各情況下係相同或互異且示CR<sup>1</sup>或N且較佳的是，沒有一個以上的記號Y示N。

【0076】於子配位基(L-31)或(L-32)之較佳實施例中，沒有一個以上之如是稠合基團存在。因此，該子配位基宜為下列式(L-33)至(L-38)之子配位基：

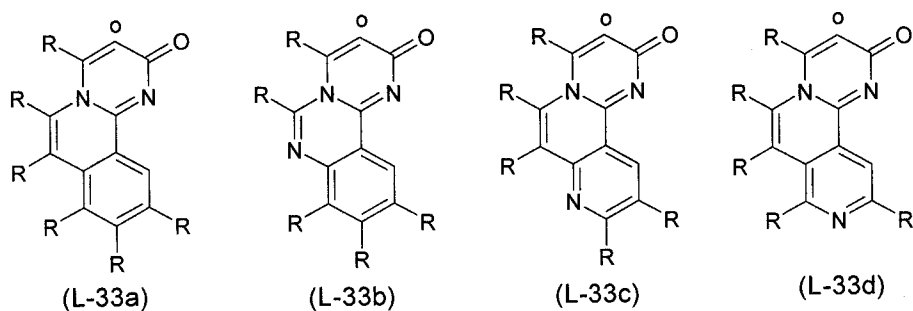


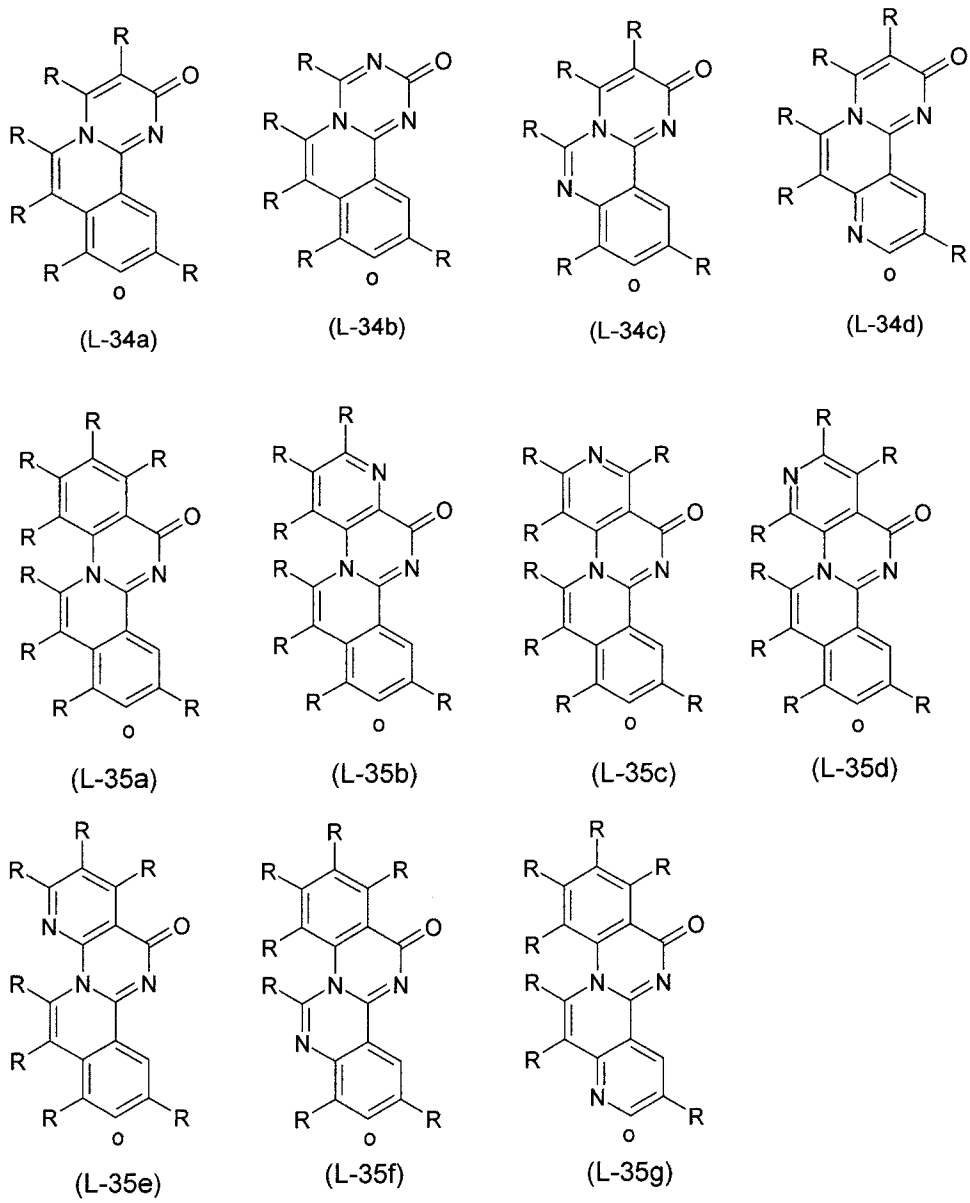


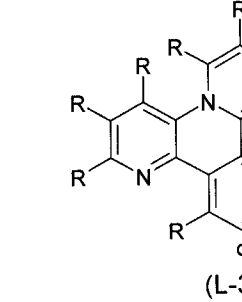
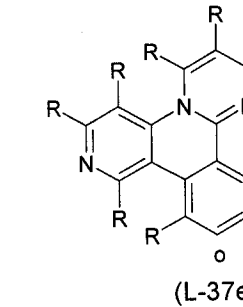
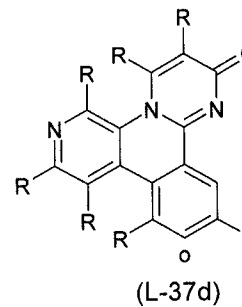
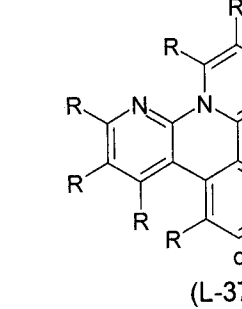
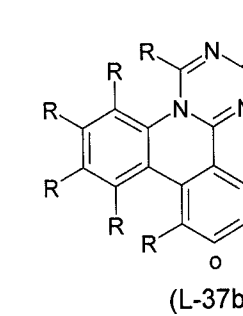
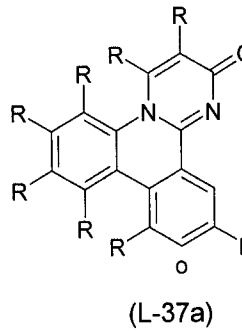
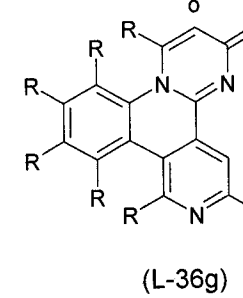
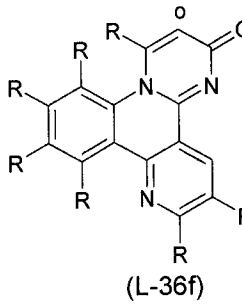
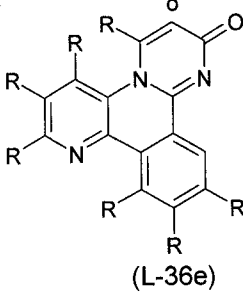
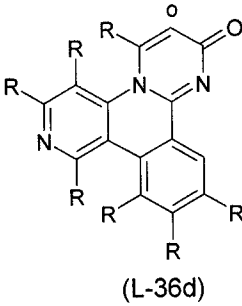
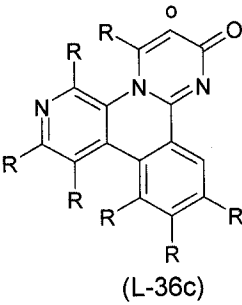
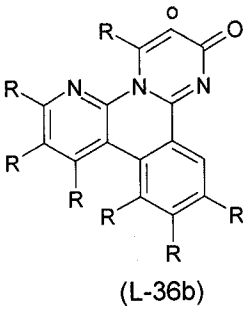
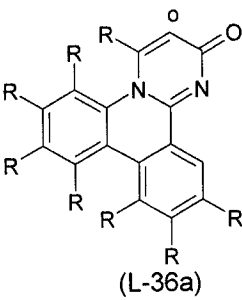
其中 X 在各情況下係相同或互異且示 CR 或 N，但是 R 原子團不一起形成芳族或雜芳族環系統且其他的記號具有前文所給定的定義。

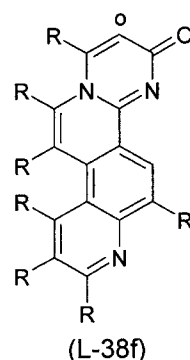
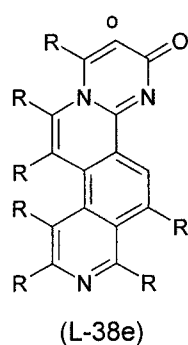
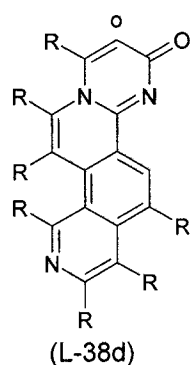
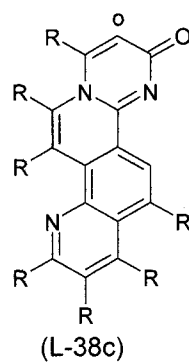
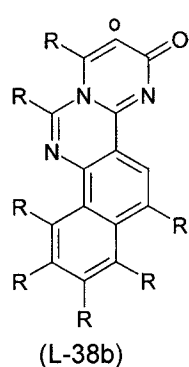
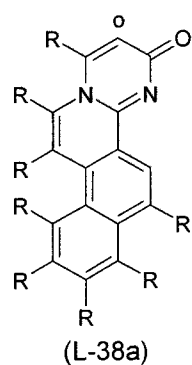
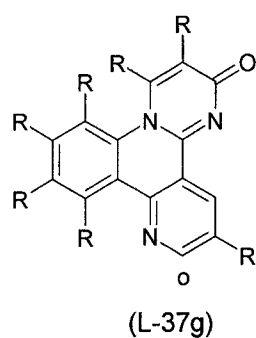
【0077】於本發明之一較佳實施例中，在式 (L-31) 至 (L-38) 的子配位基中，總共有 0、1 或 2 個記號 X 及 Y (若有存在) 示 N。更佳的是，總共有 0 或 1 個記號 X 及 Y (若有存在) 示 N。

【0078】式 (L-33) 至 (L-38) 的較佳實施例係下列式 (L-33a) to (L-38f) 的結構：









其中所使用的記號具有前文所給定的定義且「o」示與式(5)基團鍵聯的位置。

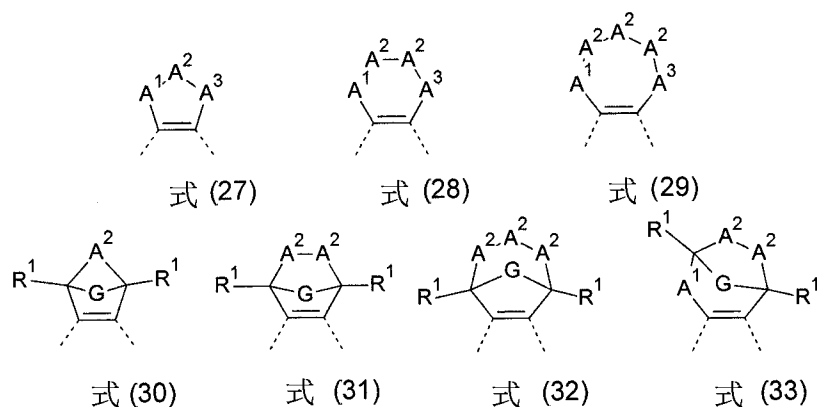
【0079】於本發明之一較佳實施例中，在與金屬之配位呈鄰位之位置上的X基團示CR。在此原子團中，鍵結至與金屬之配位呈鄰位位置上的R宜選自：H、D、F及甲基所組成之群組。

【0080】於本發明之另一實施例中，較佳的是如果當與該氮原子相鄰鍵結之取代基不為H或D之R基團時，原子

X之一或Y(若有存在)示N。在此情況下，此取代基R宜係選自下列的基團： $\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_3$ 、具有1至10個碳原子的烷基基團(尤指具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基基團)、 $\text{OR}^1$ (其中 $\text{R}^1$ 示具有1至10個碳原子之烷基基團，尤指具有3至10個碳原子的支鏈或環狀烷基基團)、具有2至10個碳原子之二烷基胺基基團或具有5至10個芳族環原子的芳基或雜芳基基團。此等基團係高立體阻礙的基團。更佳的是，此R原子團亦可與相鄰的R原子團形成一環。

【0081】接下來是如可出現於前述子配位基 $\text{L}^1$ 及/或 $\text{L}^2$ 之較佳取代基的敘述，該較佳的取代基亦可出現於式(5)至(7)之結構內(亦即於式(8)之結構內)的二價伸芳基或伸雜芳基基團上。

【0082】於本發明之另一實施例中，本發明之金屬錯合物含有二個R取代基或二個 $\text{R}^1$ 取代基，彼等係鍵結至相鄰的碳原子且一起形成根據下文所敘述之通式之一的脂族環。在此情況下，形成該脂族環的二個R取代基可出現於式(5)之架橋上及/或一或多個雙牙子配位基上。藉由二個R取代基一起之環形成或二個 $\text{R}^1$ 取代基一起之環形成所形成的脂族環宜由下列式(27)至(33)所描述：



其中  $R^1$  及  $R^2$  具有前文所給定的定義，虛線鍵表示配位基內二個碳原子的鍵聯，且此外：

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

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

G 示具有 1、2 或 3 個碳原子且可經一或多個  $R^2$  原子團所取代的伸烷基基團、 $-CR^2=CR^2-$  或具有 5 或 6 個芳族環原子且可經一或多個  $R^2$  原子團所取代的鄰位鍵結伸芳基或伸雜芳基；

$R^3$  在各情況下係相同或互異且示 H、F、 $OR^2$ 、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基基團、具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團（其中烷基基團在各情況下可經一或多個  $R^2$  原子團所取代，其中一或多個非相鄰之  $CH_2$  基團可被  $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $NR^2$ 、O、S 或  $CONR^2$  替代）、或是具有 5 或 6 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個  $R^2$  原子團所取代的芳基或雜芳基基團；同時，鍵結至相同碳原子之二個  $R^3$  原子團可一起形成一脂族環系統且因而形成螺環系統；此外， $R^3$  連同相鄰的 R 或  $R^1$  原子團可形

成一脂族環系統；

先決條件是：此等基團內沒有二個雜原子互相直接鍵結且沒有二個  $C=O$  基團互相直接鍵結。

【0083】在前文所描述之式(27)至(33)之結構以及特定為較佳之此等結構的其他實施例中，雙鍵形式上的意義係描繪於二個碳原子之間。此乃化學結構的簡化，當此等二碳原子係併入芳族或雜芳族系統且因而此等二碳原子之間的鍵形式上係在一單鍵的鍵結層次(bonding level)以及一雙鍵的鍵結層次之間。因此，形式雙鍵的圖示不應被解讀用來限制該結構；反之，習於此藝之士可顯而易知此乃一芳族鍵。

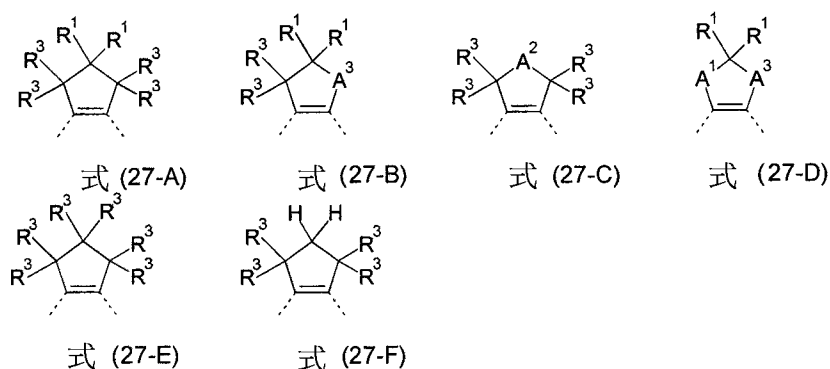
【0084】當本發明之結構內的相鄰原子團形成脂族環系統時，較佳的是當後者不具有任何酸性苺基質子時。苺基質子應理解為意指鍵結至與配位基直接鍵結之碳原子的質子。這可憑藉直接鍵結至芳基或雜芳基基團(經完全取代且不含任何鍵結的氫原子)之脂族環系統內的碳原子而達成。因此，憑藉  $A^1$  及  $A^3$  (當彼等示  $C(R^3)_2$  時，定義使得  $R^3$  不為氫)，可達到式(27)至(29)內之酸性苺基質子的缺失。這另外亦可憑藉直接鍵結至芳基或雜芳基基團(二-或多環結構內的橋頭)之脂族環系統內的碳原子而達成。由於二-或多環之空間結構，鍵結至橋頭碳原子之質子較並非鍵結於二-或多環結構內之碳原子上的苺基質子明顯地酸性較低，且在本發明之內容中被視為非酸性的質子。因此，式(30)至(33)內酸性苺基質子的缺失可憑藉彼等為雙環結構

來達成，結果由於二環結構之對應陰離子並非共振安定的，而導致 $R^1$ (當其示H時)之酸性遠小於苺基質子。即使當式(30)至(33)內的 $R^1$ 示H時，在本發明之內容中，其因而為非酸性質子。

【0085】於本發明之一較佳實施例中， $R^3$ 不為H。

【0086】於式(27)至(33)結構之較佳實施例中， $A^1$ 、 $A^2$ 及 $A^3$ 基團中沒有一者以上示雜原子(尤指O或 $NR^3$ )，而其他的基團示 $C(R^3)_2$ 或 $C(R^1)_2$ ，或是 $A^1$ 及 $A^3$ 在各情況下係相同或互異且示O或 $NR^3$ 且 $A^2$ 示 $C(R^1)_2$ 。於本發明之一特別較佳實施例中， $A^1$ 及 $A^3$ 在各情況下係相同或互異且示 $C(R^3)_2$ ，且 $A^2$ 示 $C(R^1)_2$ ，更佳為 $C(R^3)_2$ 或 $CH_2$ 。

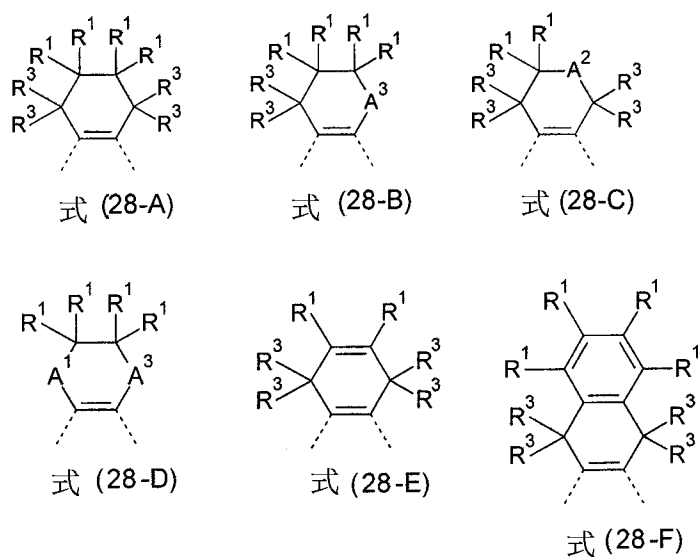
【0087】式(27)之較佳實施例因此係式(27-A)、(27-B)、(27-C)及(27-D)的結構，且式(27-A)之特別較佳實施例係式(27-E)及(27-F)的結構：



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

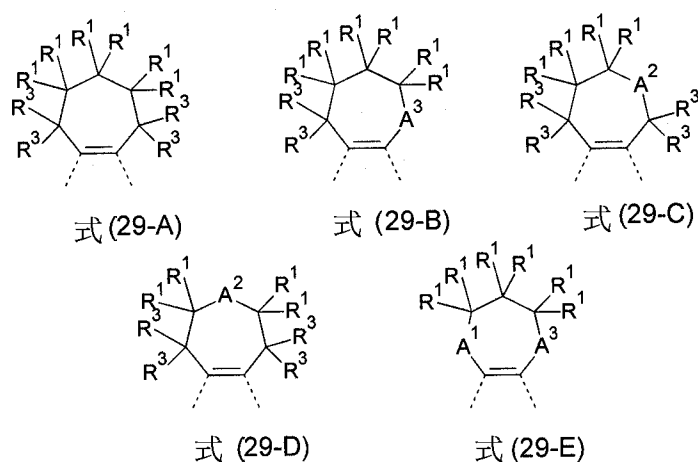
【0088】式(28)之較佳實施例係下列式(28-A)至(28-F)的結構：





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

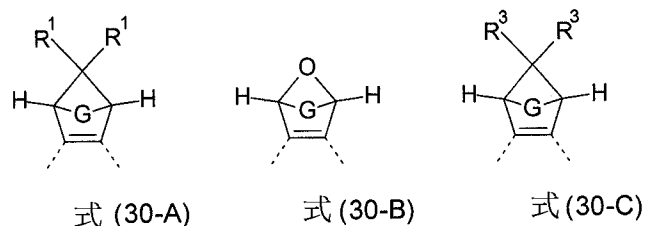
【0089】式 (29) 之較佳實施例係下列式 (29-A) 至 (29-E) 的結構：



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

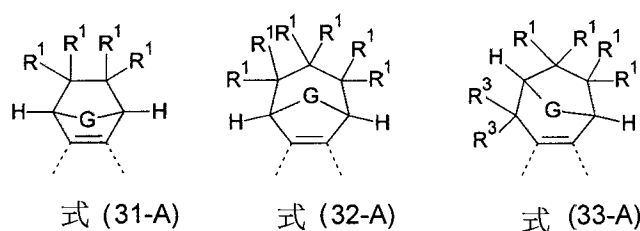
【0090】於式 (30) 之結構的較佳實施例中，鍵結至橋頭的  $R^1$  原子團係 H、D、F 或  $CH_3$ 。進一步較佳的是， $A^2$  示  $C(R^1)_2$  或 O，且更佳的是示  $C(R^3)_2$ 。式 (48) 之較佳實施例因此係式 (30-A) 及 (30-B) 的結構且式 (30-A) 之特別較佳實施

例係式(30-C)的結構：



其中所使用的記號具有前文所給定的定義。

【0091】於式(31)、(32)及(33)之結構的較佳實施例中，鍵結至橋頭的R<sup>1</sup>原子團示H、D、F或CH<sub>3</sub>。進一步較佳的是，A<sup>2</sup>示C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>。式(31)、(32)及(33)之較佳實施例因此係式(31-A)、(32-A)及(33-A)的結構：



所使用的記號具有前文所給定的定義。

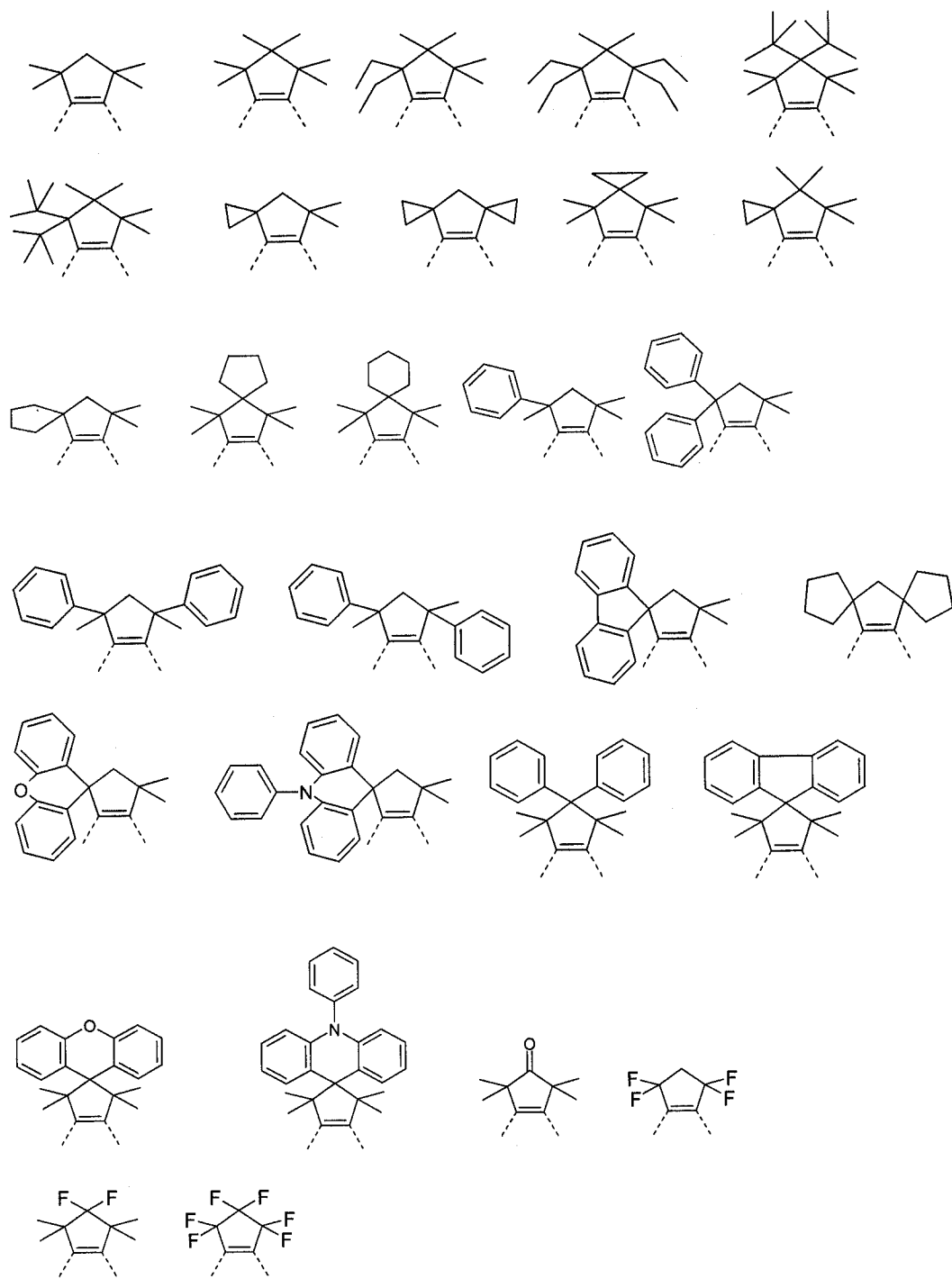
【0092】進一步較佳的是，式(30)、(30-A)、(30-B)、(30-C)、(31)、(31-A)、(32)、(32-A)、(33)及(33-A)內的G基團示可經一或多個R<sup>2</sup>原子團取代的1,2-伸乙基，其中R<sup>2</sup>宜在各情況下係相同或互異的且示H或具有1至4個碳原子之烷基基團、或是具有6至10個碳原子且可經一或多個R<sup>2</sup>原子團取代的鄰位-伸芳基基團(但宜為未經取代的)，尤指可經一或多個R<sup>2</sup>原子團取代的鄰位-伸苯基(但宜為未經取代的)。

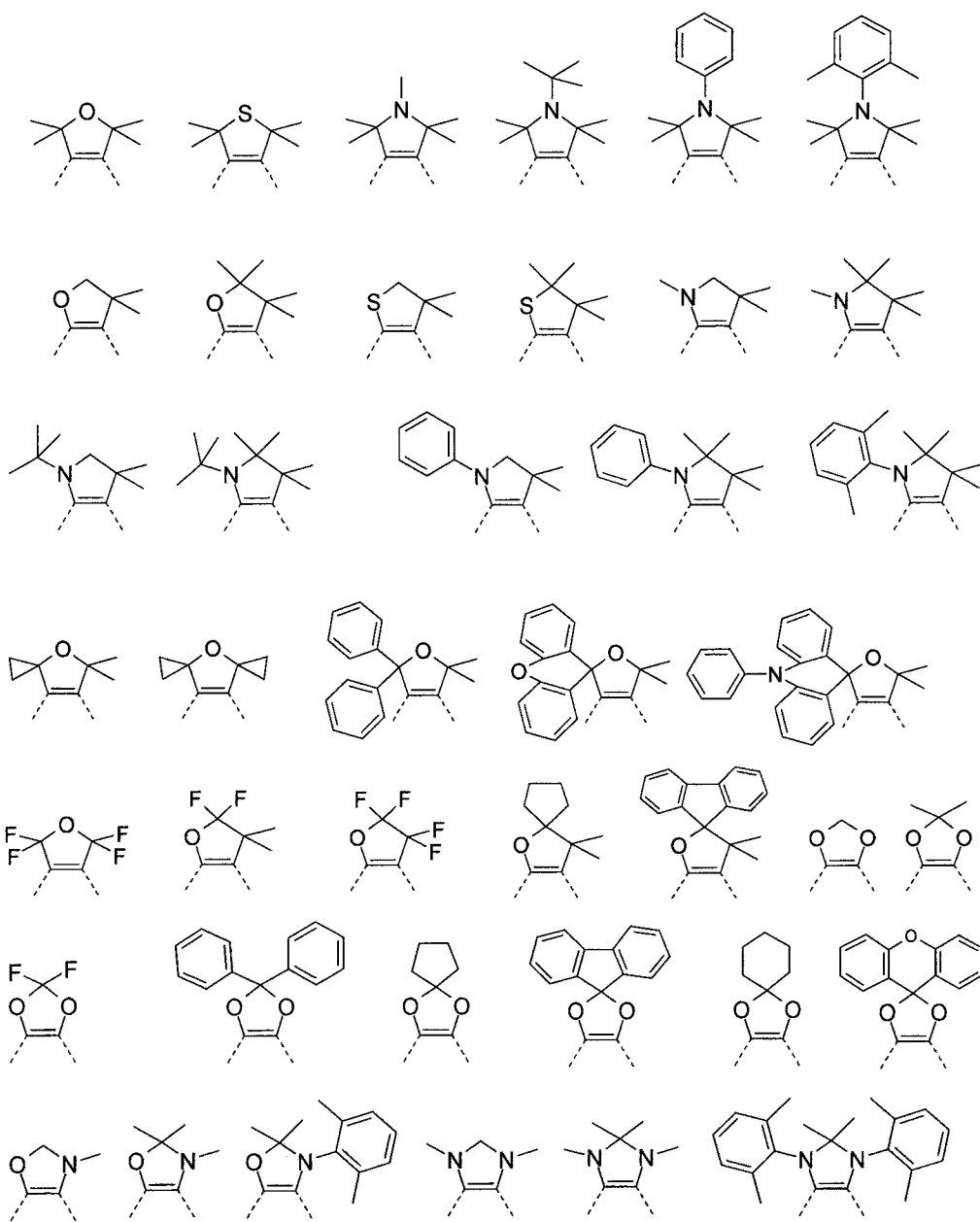
【0093】於本發明之另一較佳實施例中，在式(27)至(33)之基團內以及在較佳實施例內之R<sup>3</sup>在各情況下係相同

或互異的且示F、具有1至10個碳原子之直鏈烷基基團或具有3至20個碳原子之支鏈或環狀烷基基團，其中一或多個非相鄰的 $\text{CH}_2$ 基團在各情況下可被 $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$ 所替代且一或多個氫原子可被D或F所替代、或是可經一或多個 $\text{R}^2$ 原子團取代的苯基所取代；同時，鍵結至相同碳原子之二個 $\text{R}^3$ 原子團可一起形成脂族或芳族的環系統且因此形成螺環系統；此外， $\text{R}^3$ 可與相鄰的R或 $\text{R}^1$ 原子團形成脂族環系統。

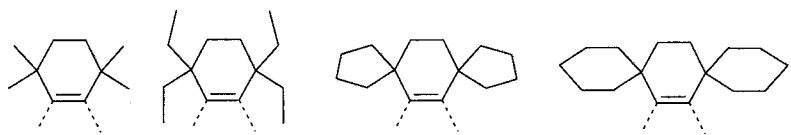
【0094】於本發明之一特別較佳實施例中，在式(27)至(33)之基團內以及在較佳實施例內之 $\text{R}^3$ 在各情況下係相同或互異的且示F、具有1至3個碳原子之直鏈烷基基團(尤指甲基)、或是可經一或多個 $\text{R}^2$ 原子團取代的苯基(但宜未經取代)；同時，鍵結至相同碳原子之二個 $\text{R}^3$ 原子團可一起形成脂族或芳族的環系統且因此形成螺環系統；此外， $\text{R}^3$ 可與相鄰的R或 $\text{R}^1$ 原子團形成脂族環系統。

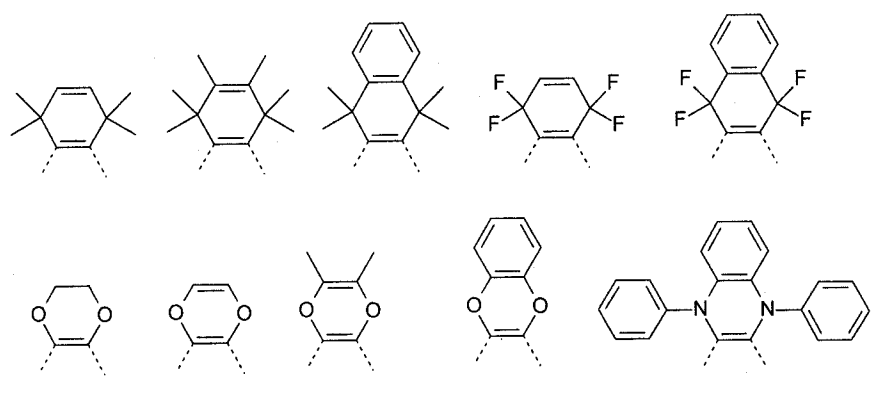
【0095】式(27)之特別適當基團的例子係列於下文的結構：



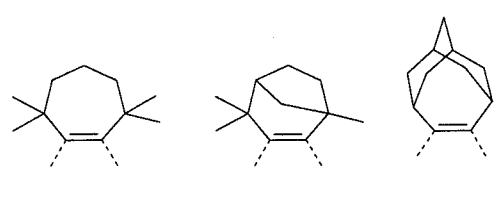


【 0096 】 式 (28) 之特別適當基團的例子係列於下文的結構：

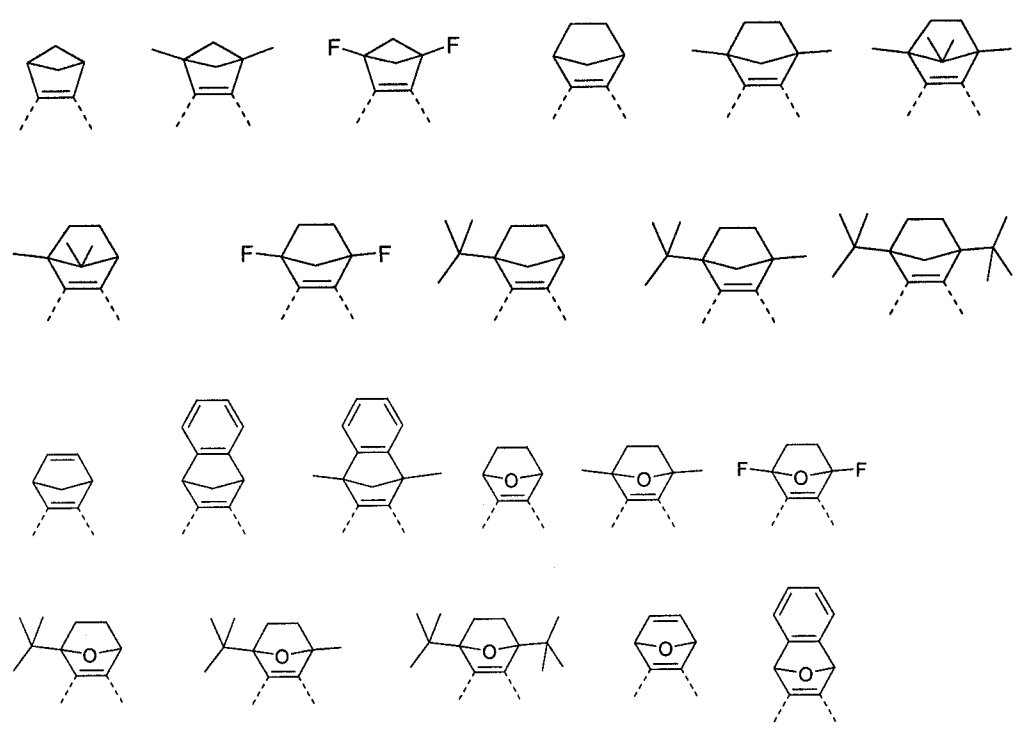




【 0097 】 式 (29)、(32)及(33)之特別適當基團的例子係列於下文的結構：

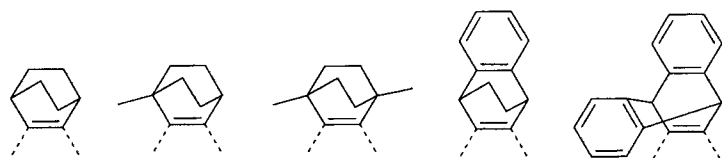


【 0098 】 式 (30)之特別適當基團的例子係列於下文的結構：



【 0099 】 式 (31)之特別適當基團的例子係列於下文的

結構：



【0100】當R原子團係鍵結於雙牙子配位基 $L^1$ 或 $L^2$ 或於鍵結在式(5)至(7)或較佳實施例內之式(8)的雙牙伸芳基或伸雜芳基基團時，此等R原子團在各情況下係相同或互異且宜選自下列：H、D、F、Br、I、 $N(R^1)_2$ 、CN、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OR^1)_2$ 、 $C(=O)R^1$ 、具有1至10個碳原子的直鏈烷基基團或具有2至10個碳原子之烯基基團或具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其中該烷基或烯基基團在各情況下可經一或多個 $R^1$ 原子團所取代)、或是可經一或多個非芳族 $R^1$ 原子團所取代的苯基、或是具有5或6個芳族環原子且可經一或多個非芳族 $R^1$ 原子團所取代的雜芳基基團；同時，二個相鄰的R原子團一起或是R連同 $R^1$ 亦可形成單-或多環的脂族或芳族環系統所組成之群組。更佳的是，此等R原子團在各情況下係相同或互異且係選自：H、D、F、 $N(R^1)_2$ 、具有1至6個碳原子之直鏈烷基基團或是具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其中一或多個氫原子可被D或F所替代)、或是可被一或多個 $R^1$ 原子團所取代的苯基、或是具有6個芳族環原子且可經一或多個非芳族 $R^1$ 原子團所取代的雜芳基基團；同時，二個相鄰的R原子團或是R連同 $R^1$ 亦可形成單-或多環的脂族或芳族環系統所組成的群組。

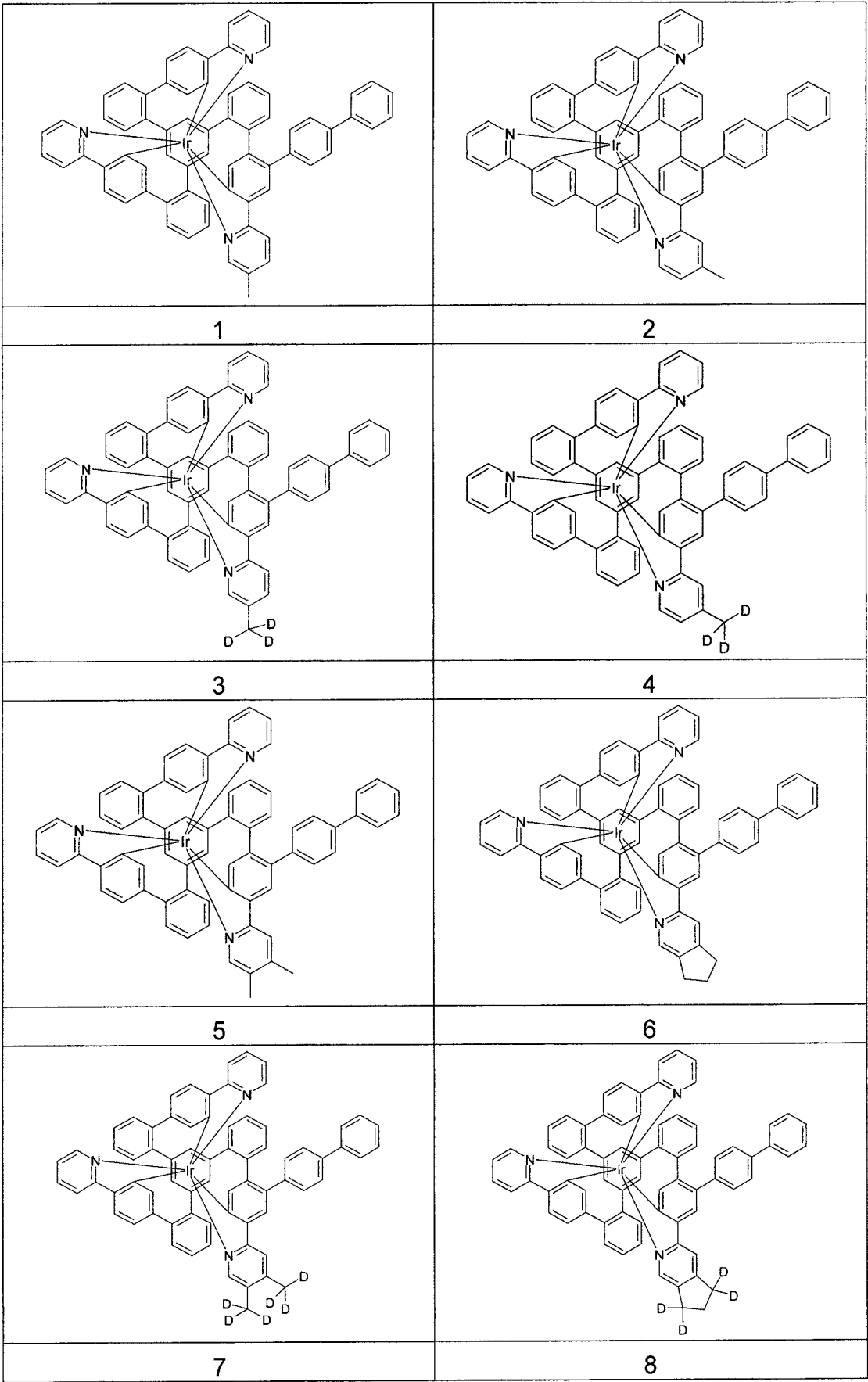
【0101】鍵結至R的較佳 $R^1$ 原子團在各情況下係相同或互異且示H、D、F、 $N(R^2)_2$ 、CN、具有1至10個碳原子之直鏈烷基基團或是具有2至10個碳原子之烯基基團或是具有3至10個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其中烷基基團在各情況下可經一或多個 $R^2$ 原子團所取代)、或是可經一或多個 $R^2$ 原子團所取代的苯基基團、或是具有5或6個芳族環原子且可經一或多個 $R^2$ 原子團取代的雜芳基基團；同時，二或多個相鄰的 $R^1$ 原子團可一起形成單-或多環的脂族環系統。鍵結至R的特別較佳 $R^1$ 原子團在各情況下係相同或互異且示H、F、CN、具有1至5個碳原子之直鏈烷基基團或是具有3至5個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(彼等各可經一或多個 $R^2$ 原子團所取代)、或是可經一或多個 $R^2$ 原子團所取代的苯基基團、或是具有5或6個芳族環原子且可經一或多個 $R^2$ 原子團取代的雜芳基基團；同時，二或多個相鄰的 $R^1$ 原子團可一起形成單-或多環的脂族環系統。

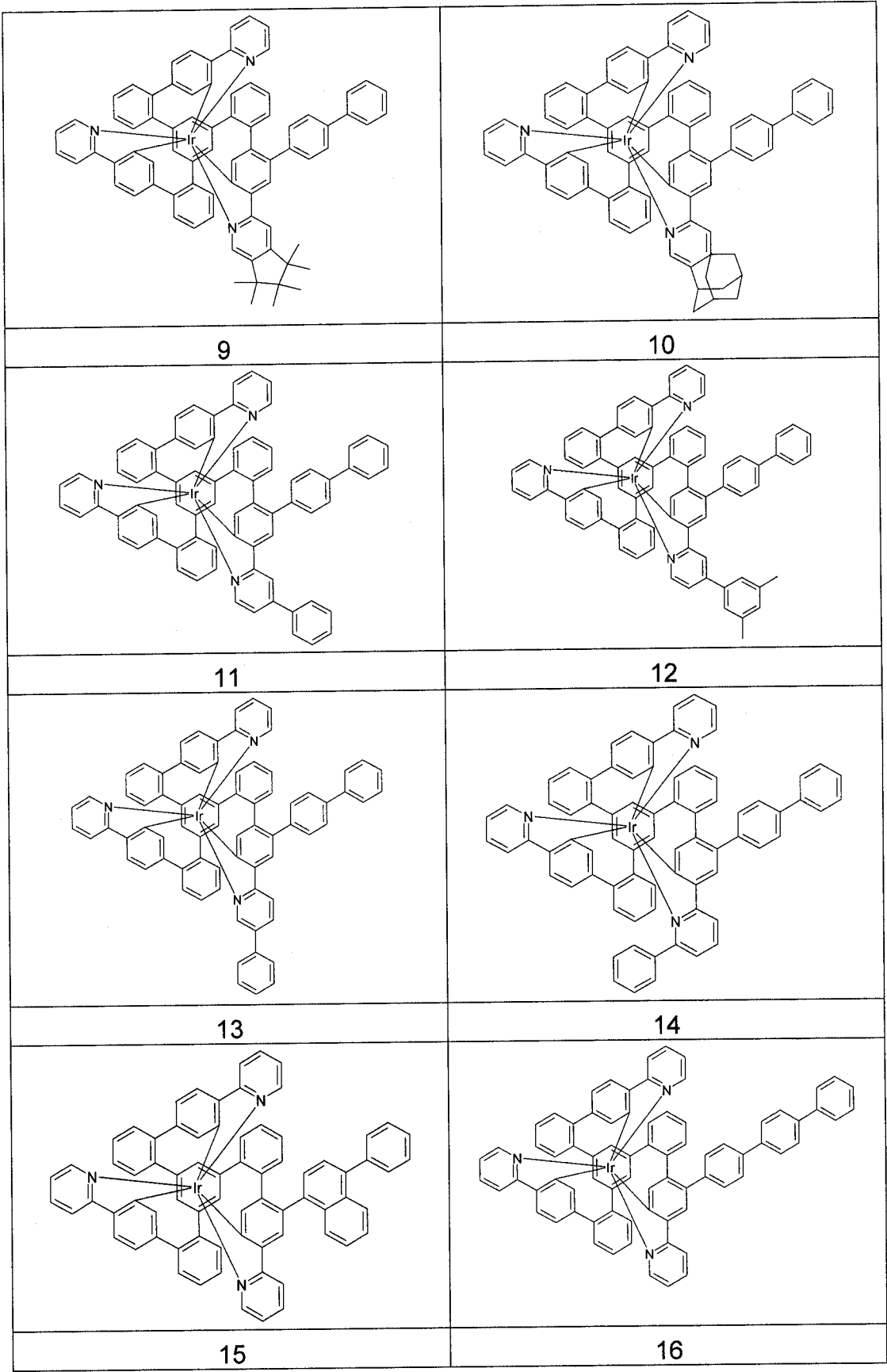
【0102】較佳的 $R^2$ 原子團在各情況下係相同或互異且示H、F或具有1至5個碳原子之脂族烴原子團或是具有6至12個碳原子之芳族烴原子團；同時，二或多個 $R^2$ 取代基亦可一起形成單-或多環的脂族環系統。

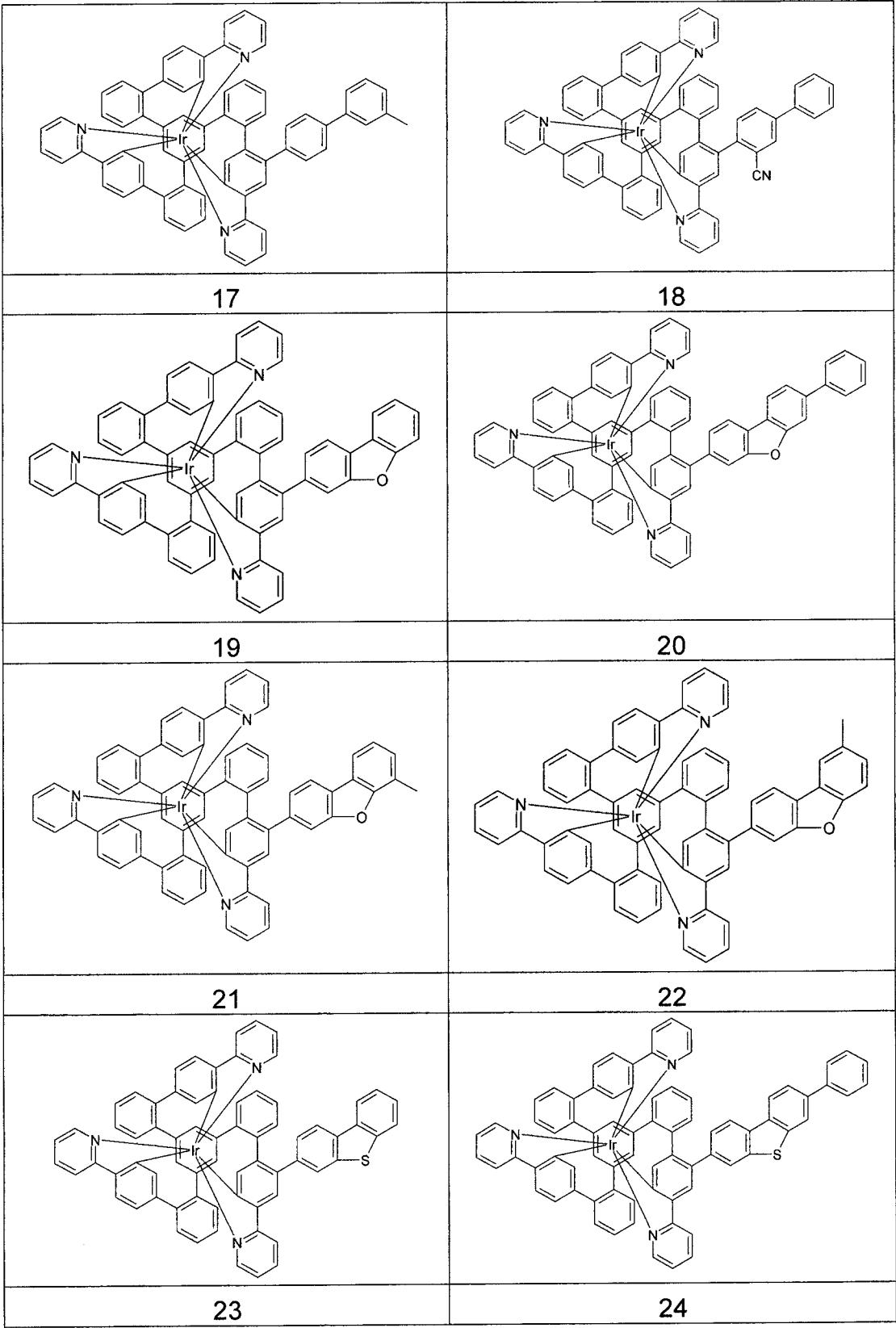
【0103】前述較佳的實施例可視需要在申請專利範圍第1項的範圍內相互併合。於本發明之一特別較佳實施例中，前述較佳實施例係同時應用。

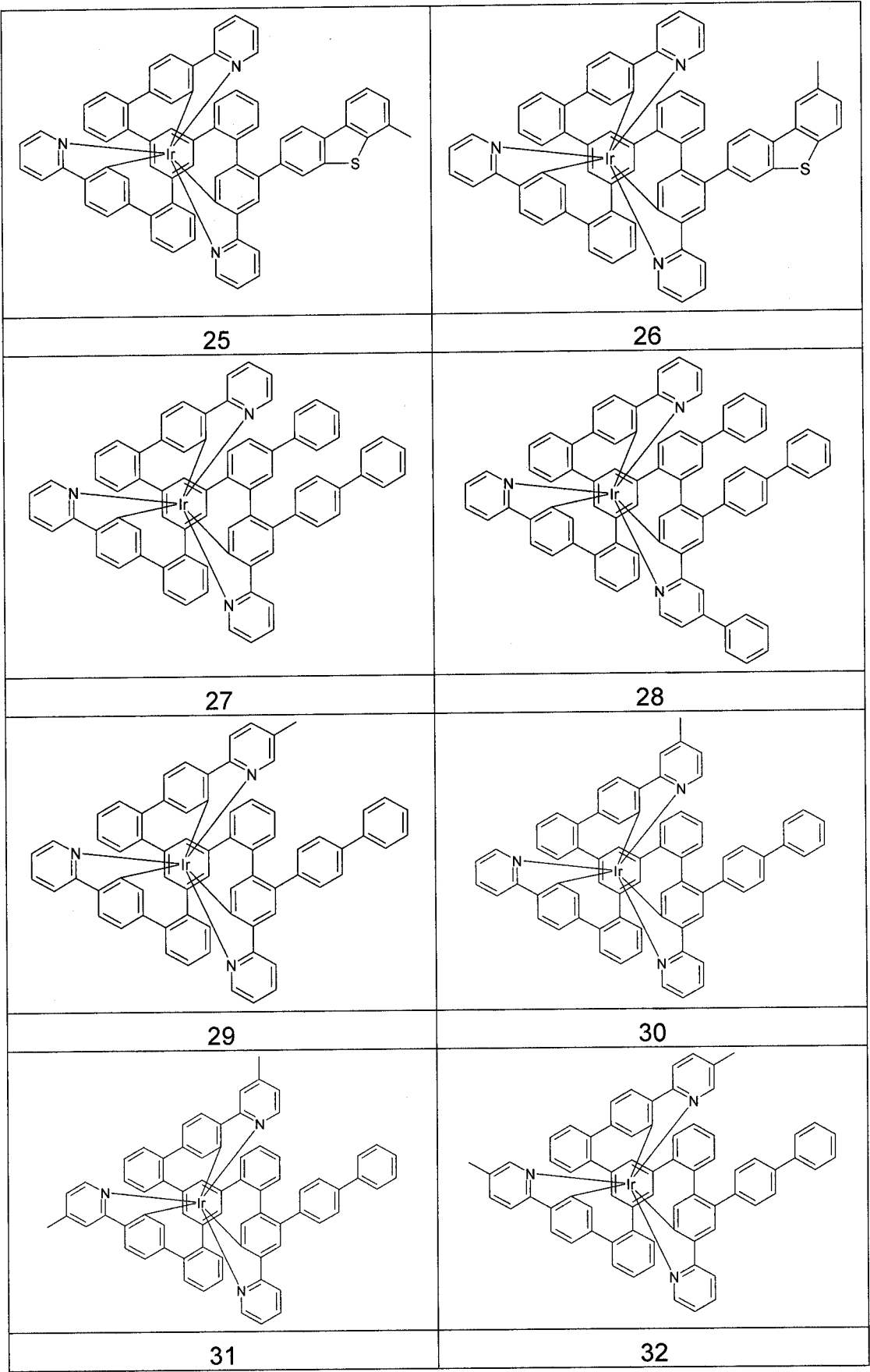
【0104】本發明之適當結構的例子係描繪於下文的化合物。

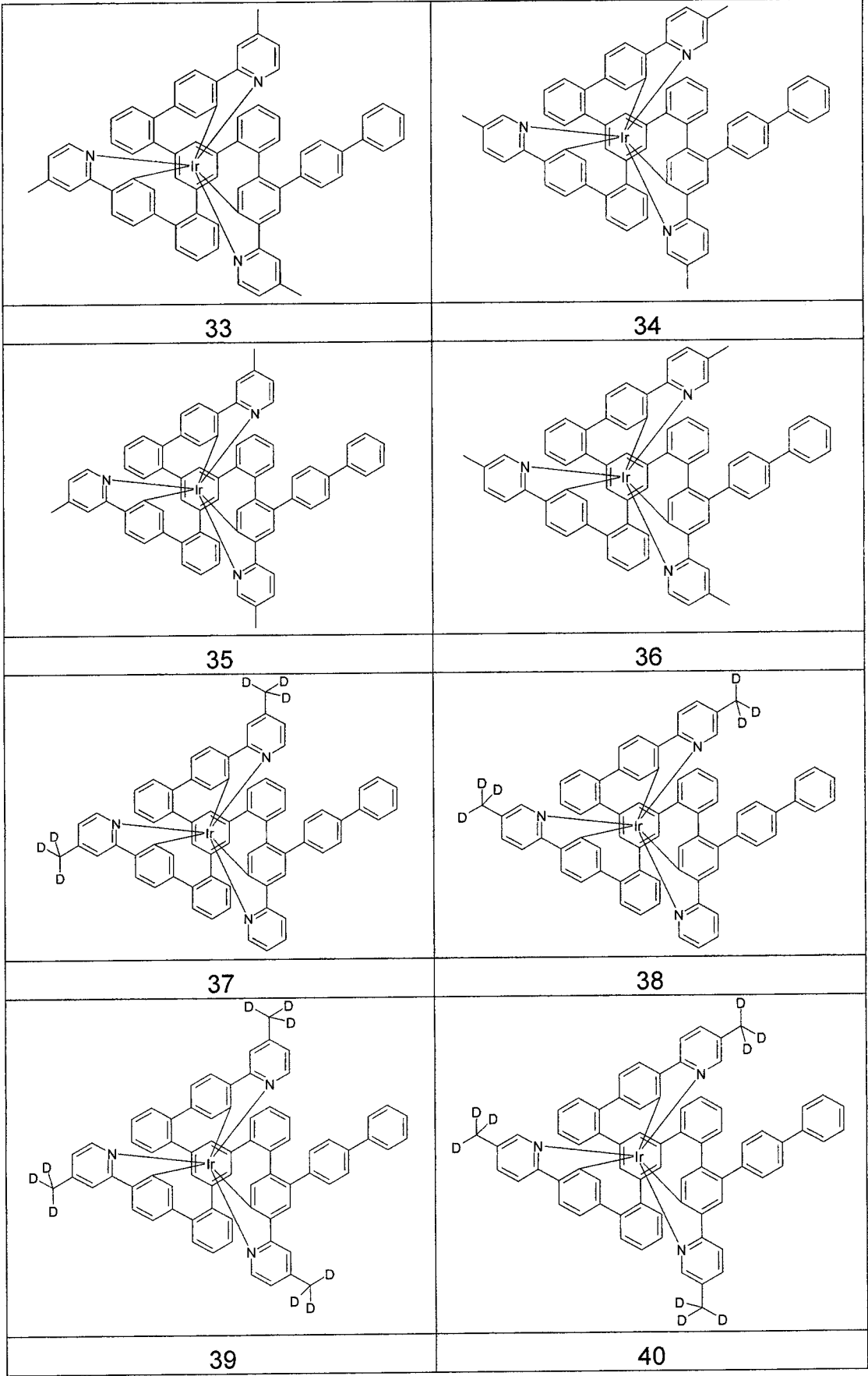


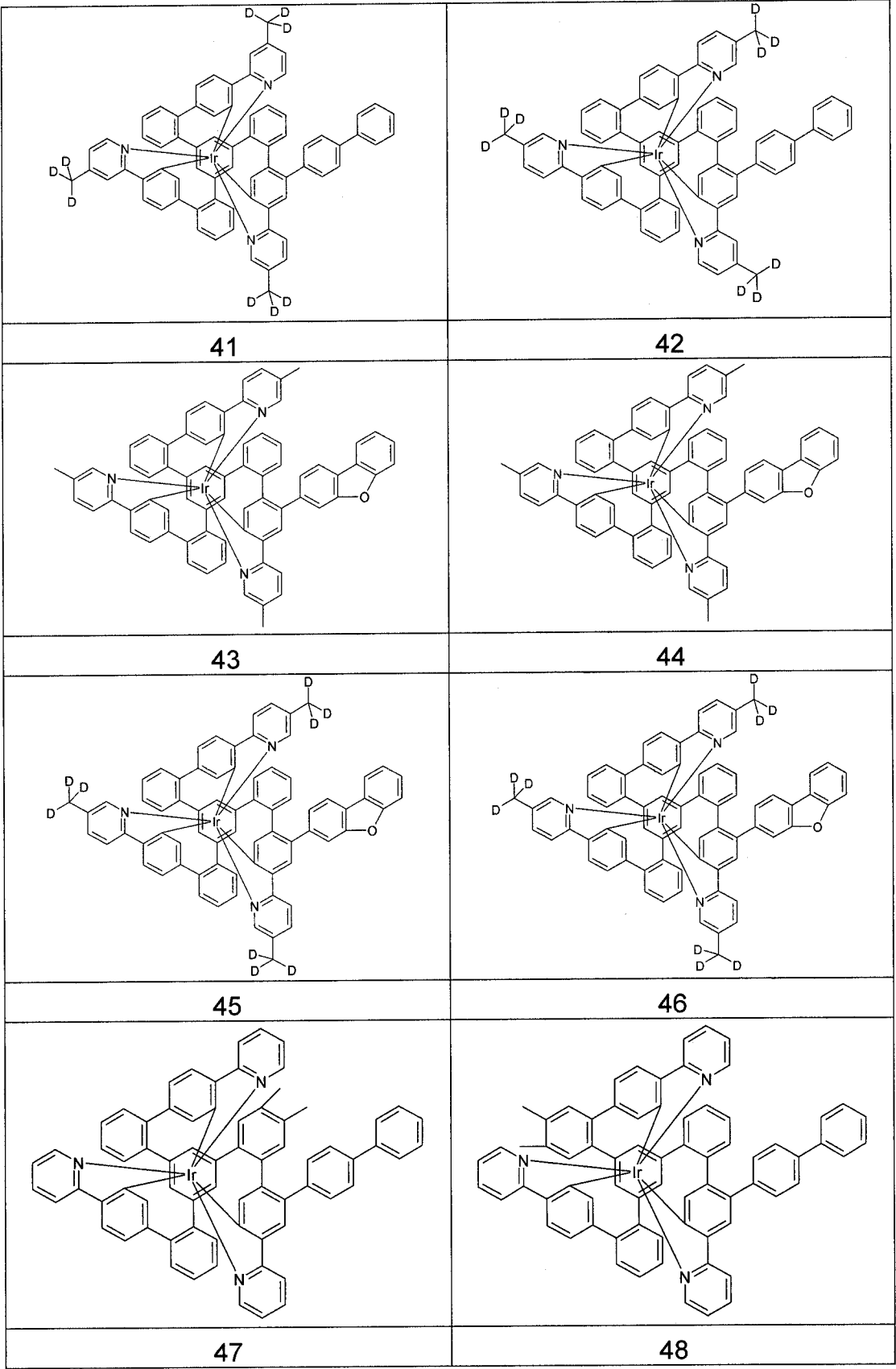


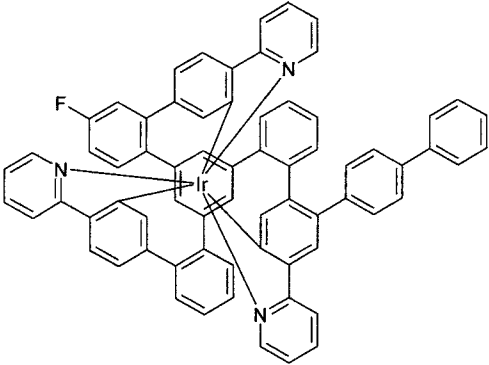
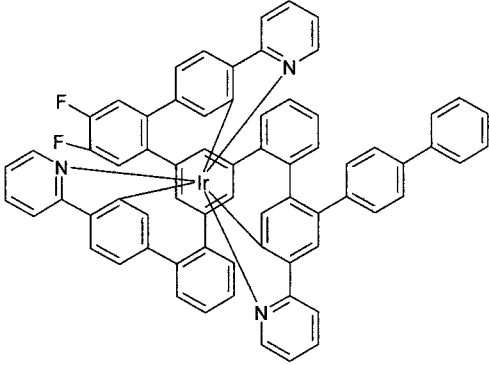
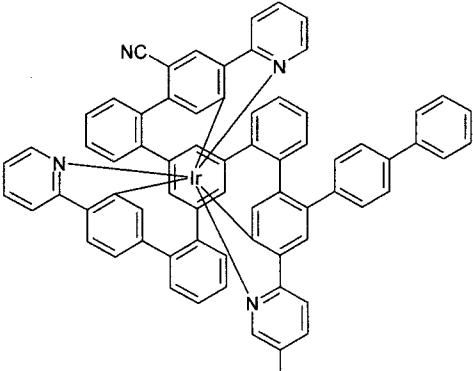
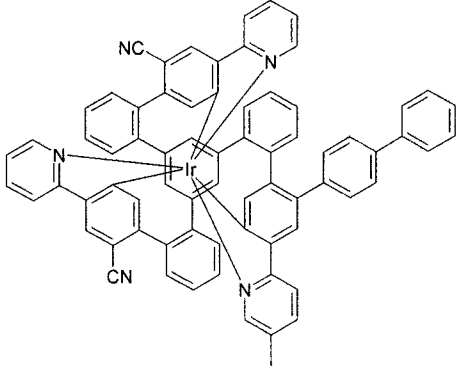
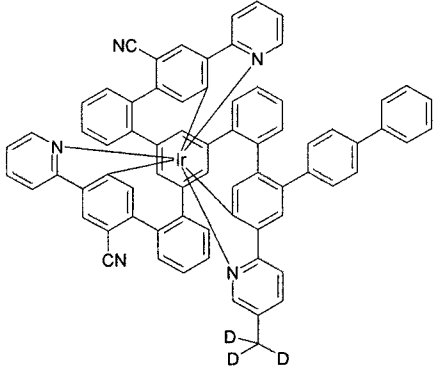
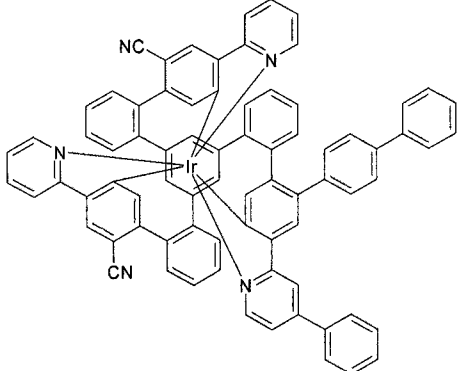
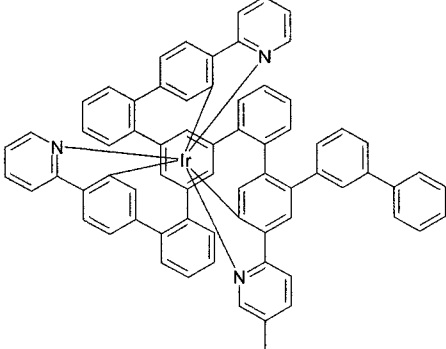
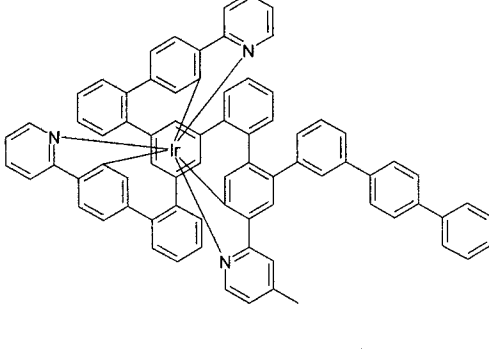


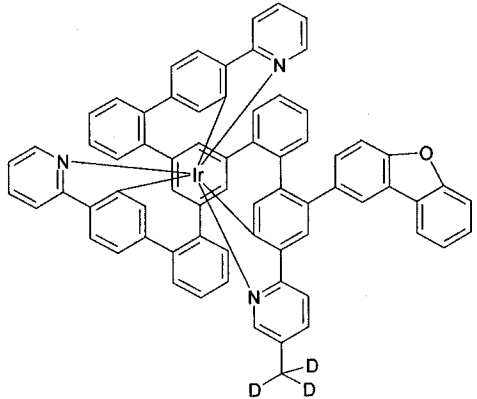
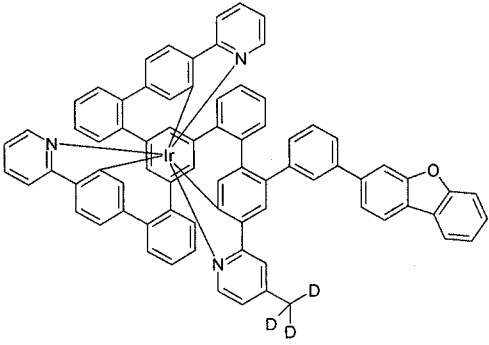
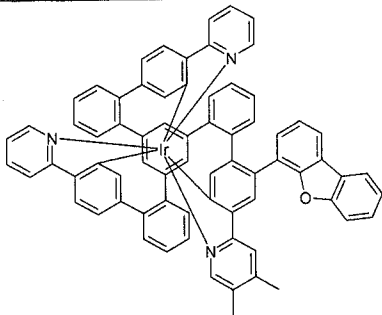
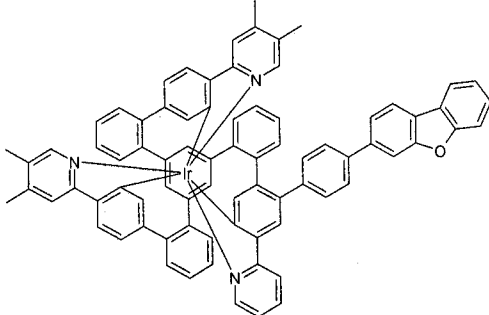
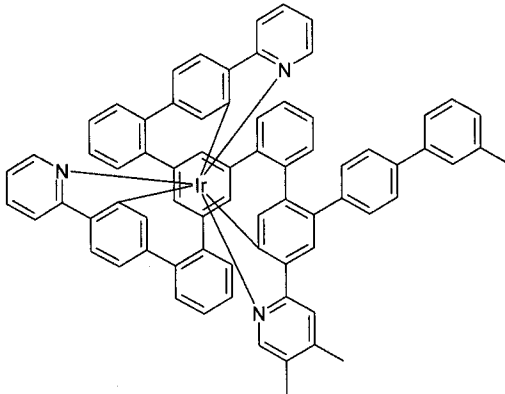
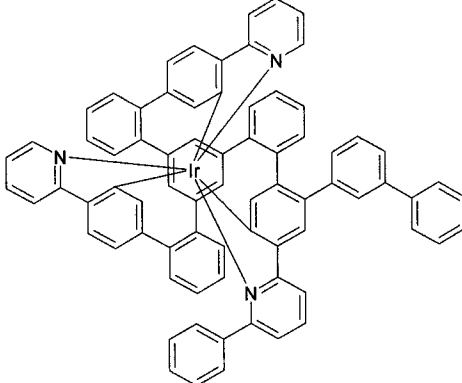
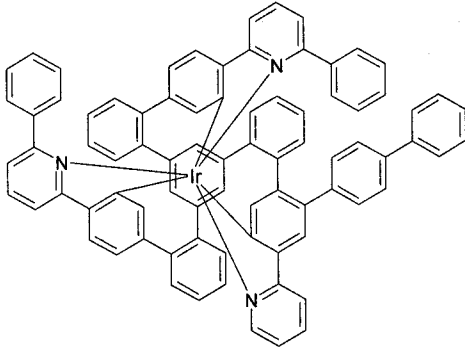
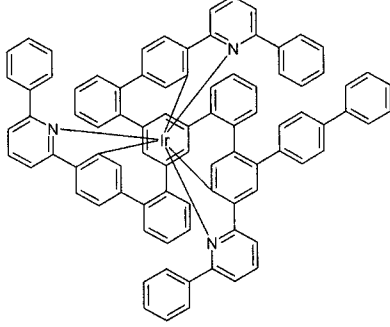




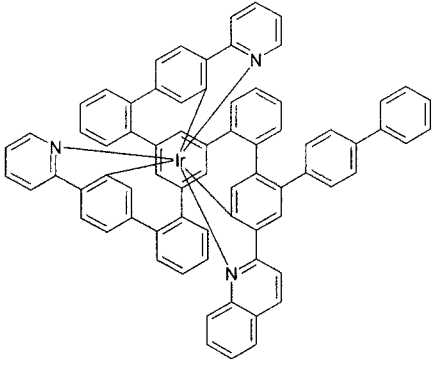
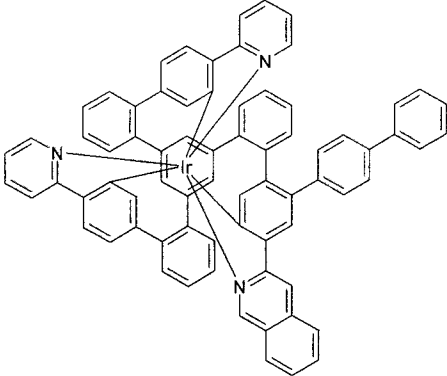
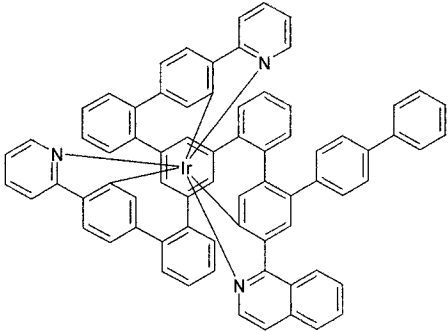
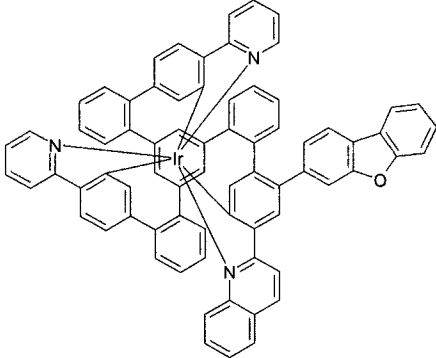
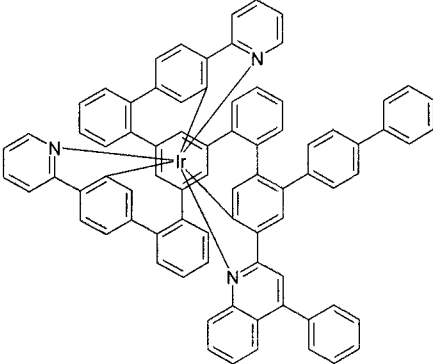
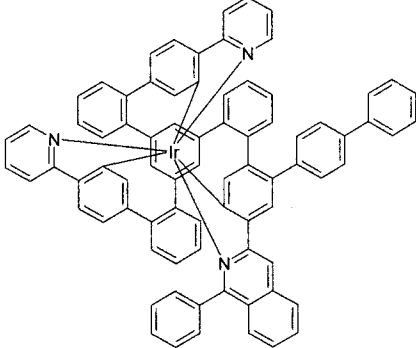
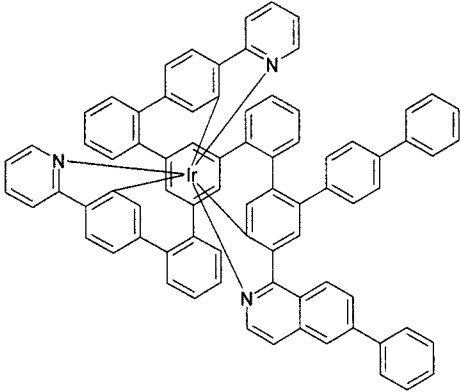
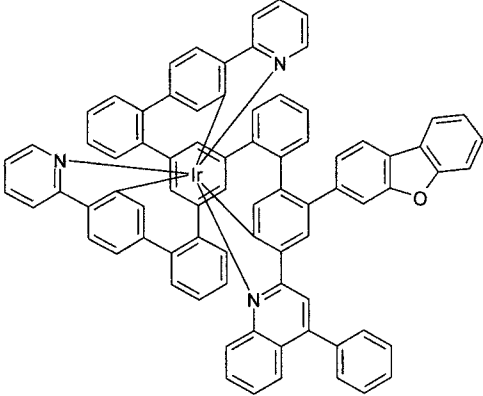


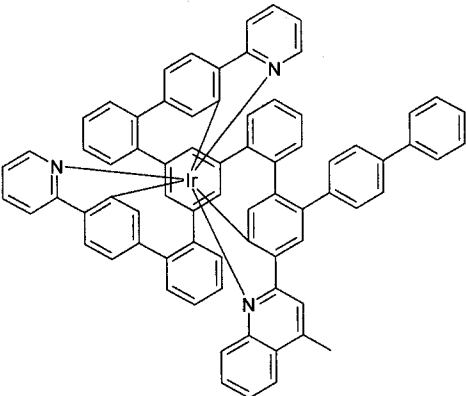
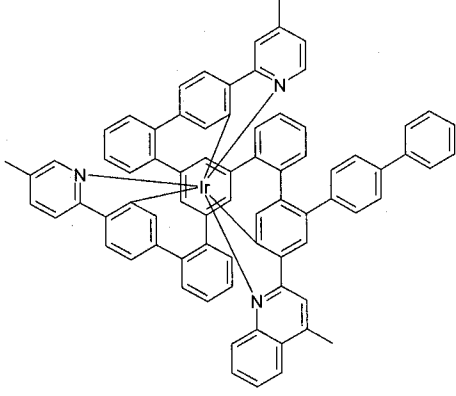
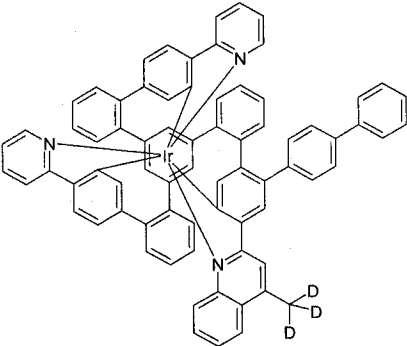
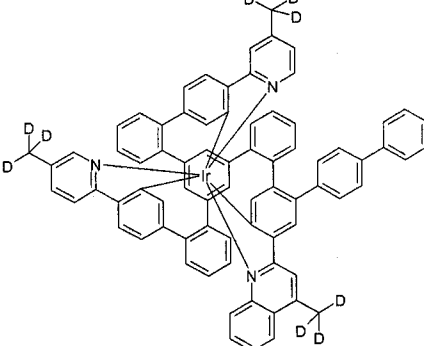
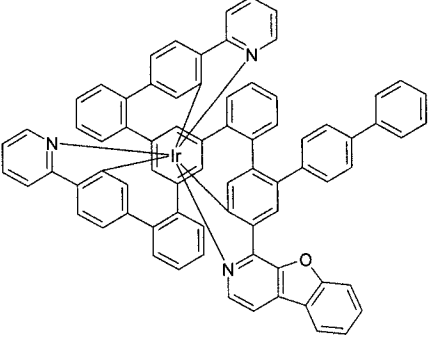
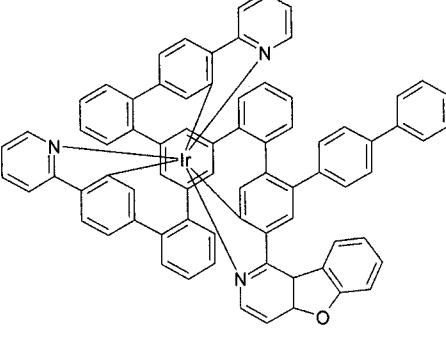
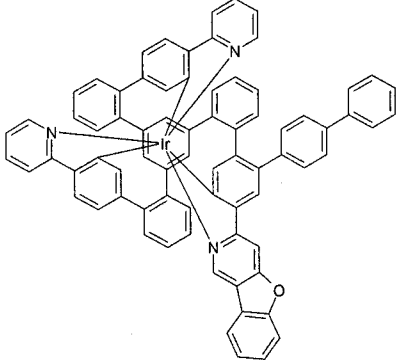
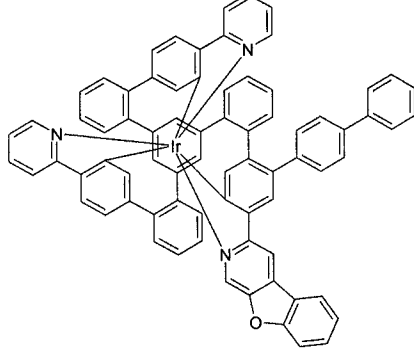


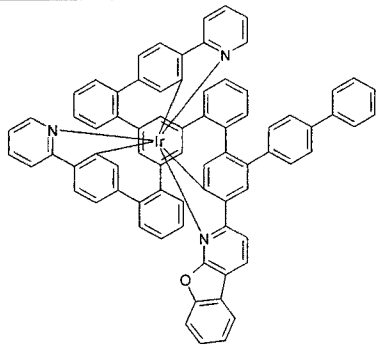
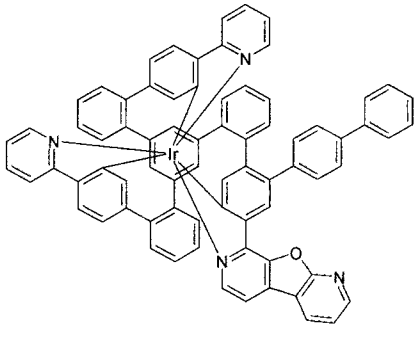
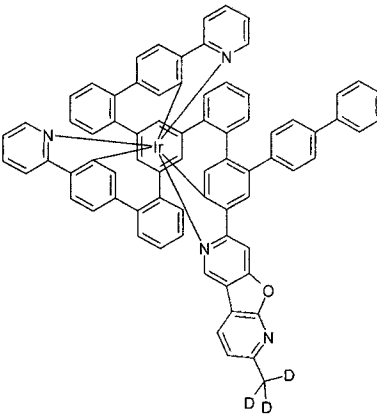
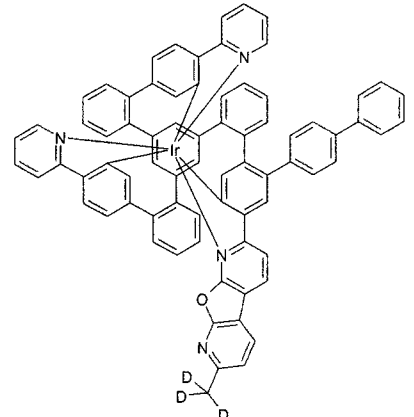
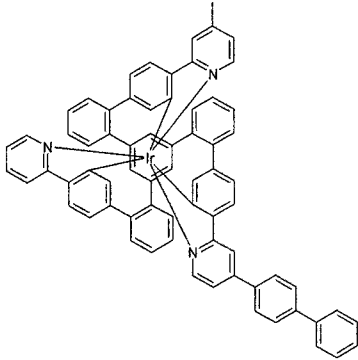
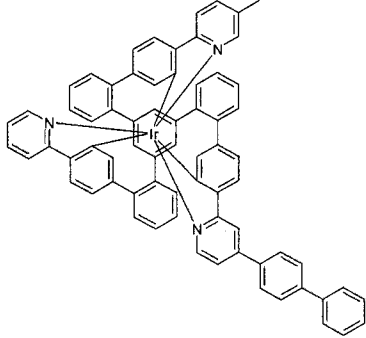
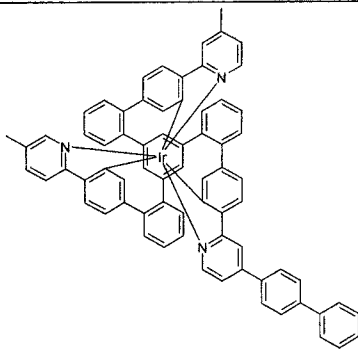
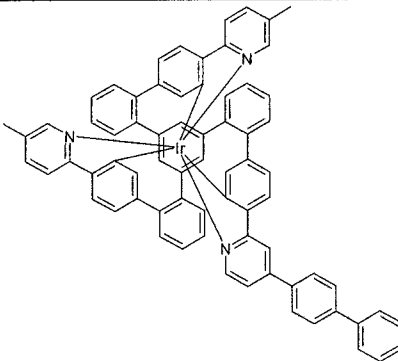
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 49                                                                                  | 50                                                                                   |
|   |   |
| 51                                                                                  | 52                                                                                   |
|  |  |
| 53                                                                                  | 54                                                                                   |
|  |  |
| 55                                                                                  | 56                                                                                   |

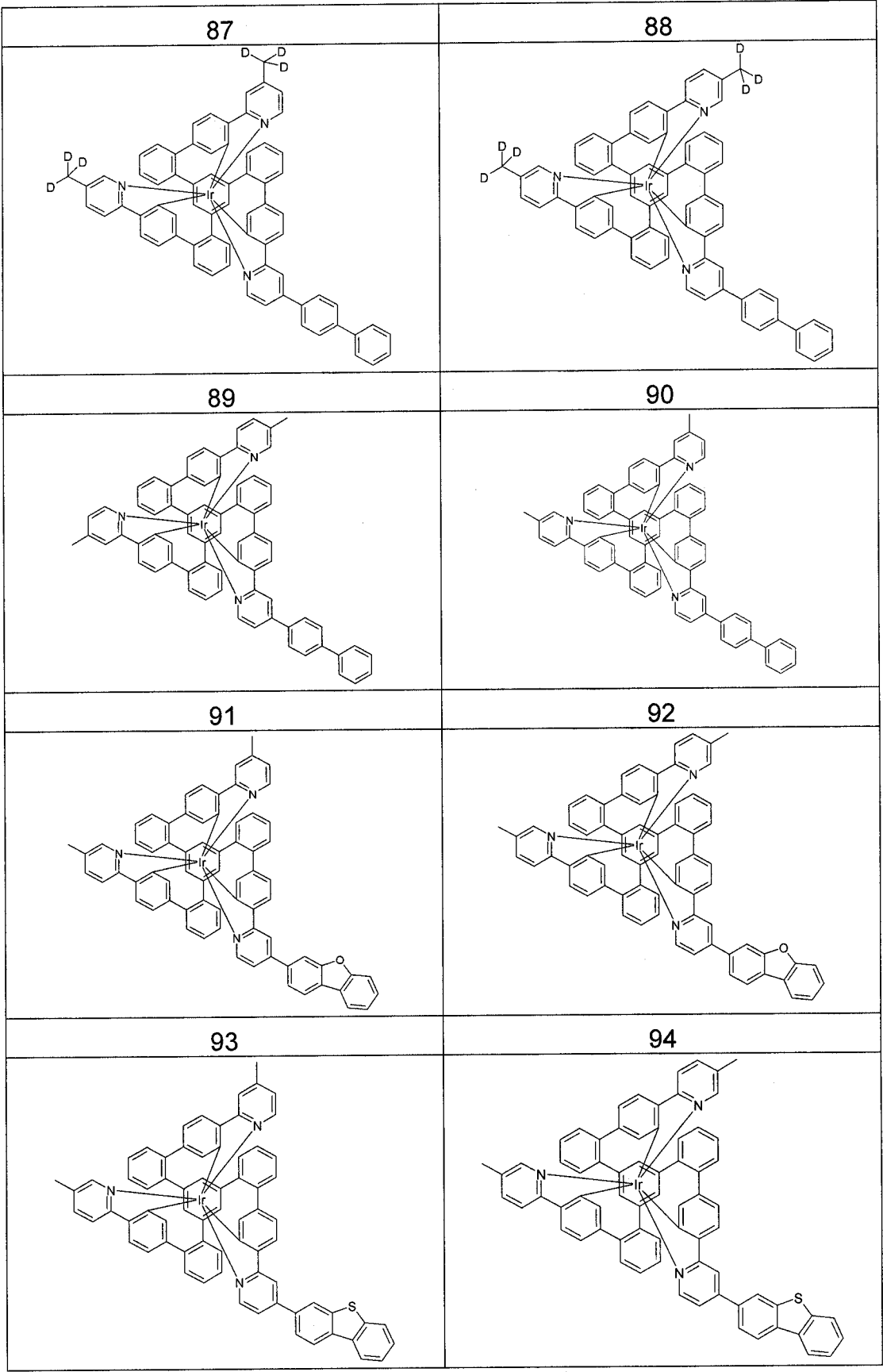
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 57                                                                                  | 58                                                                                   |
|   |   |
| 59                                                                                  | 60                                                                                   |
|  |  |
| 61                                                                                  | 62                                                                                   |
|  |  |
| 63                                                                                  | 64                                                                                   |

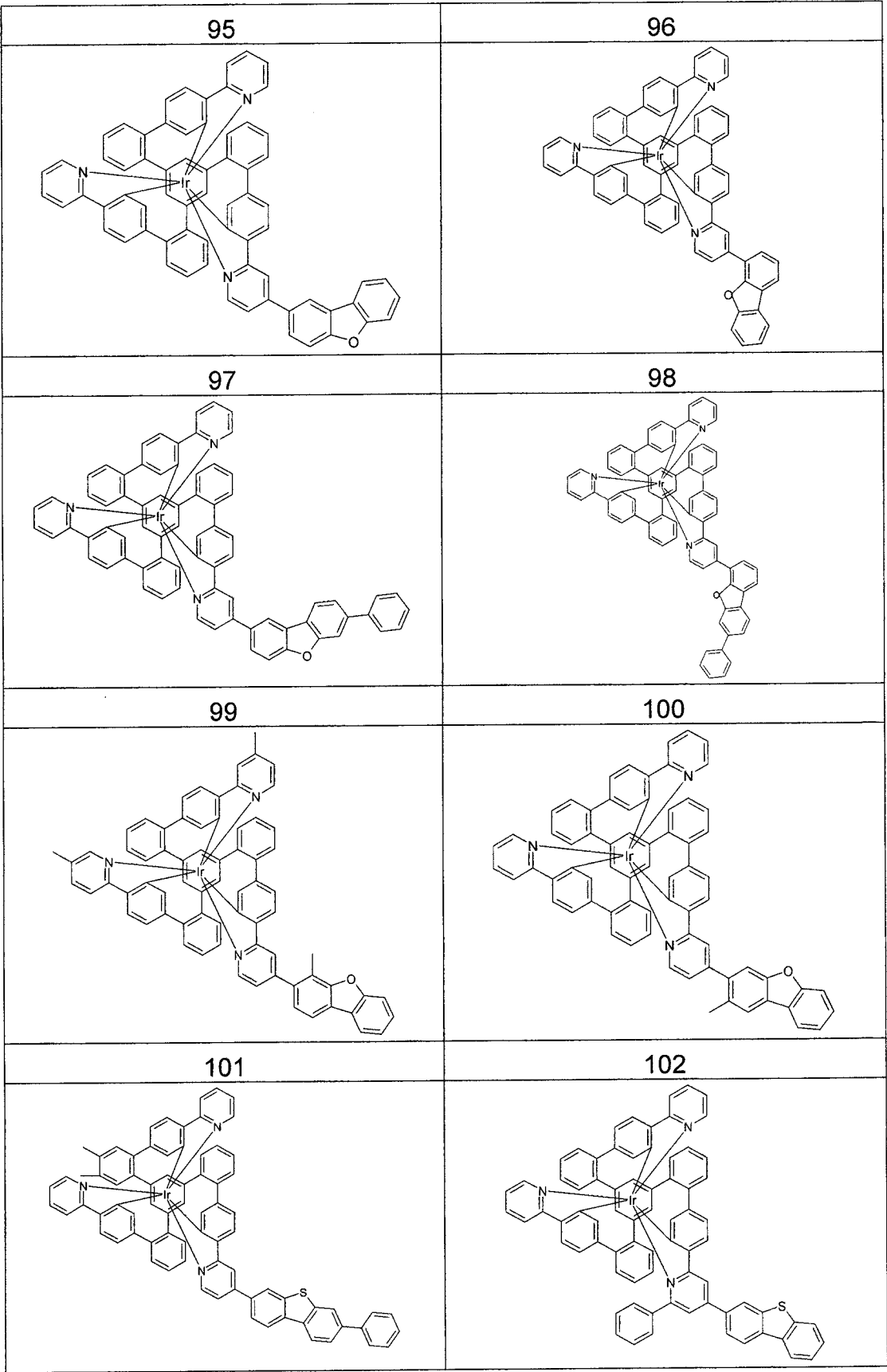


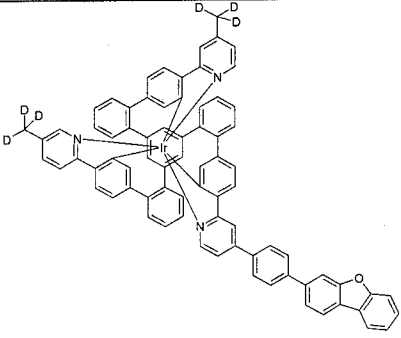
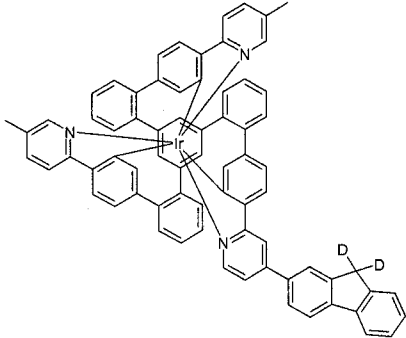
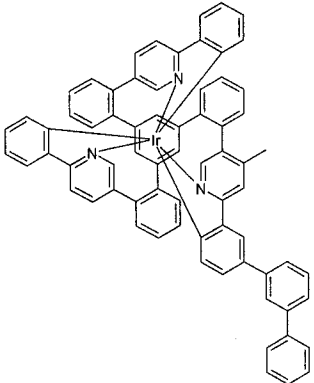
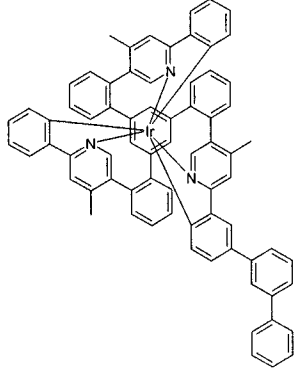
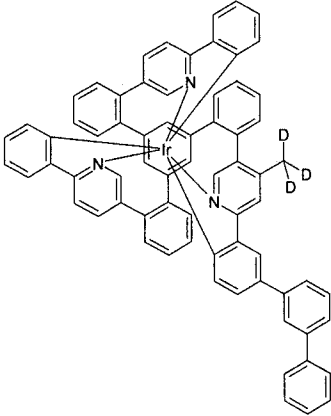
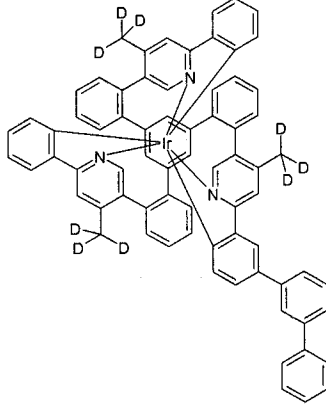
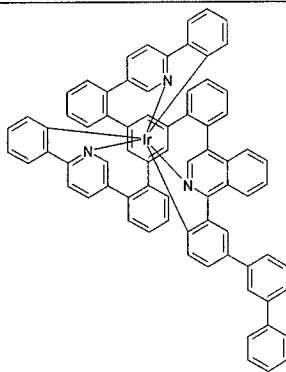
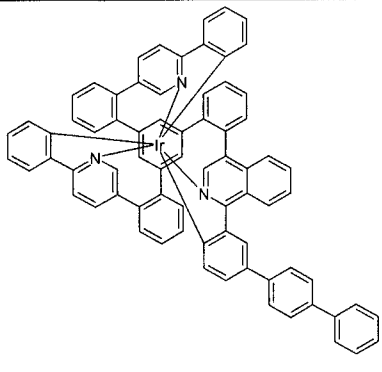
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 65                                                                                  | 66                                                                                   |
|   |   |
| 67                                                                                  | 68                                                                                   |
|  |  |
| 69                                                                                  | 70                                                                                   |
|  |  |

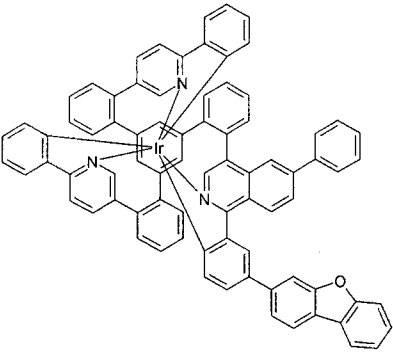
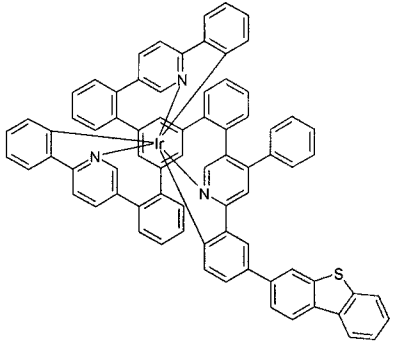
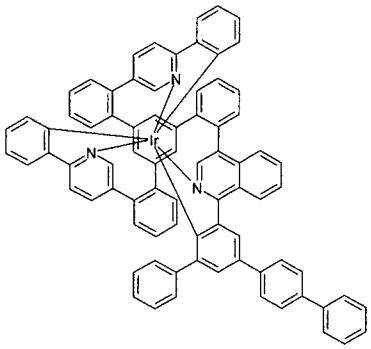
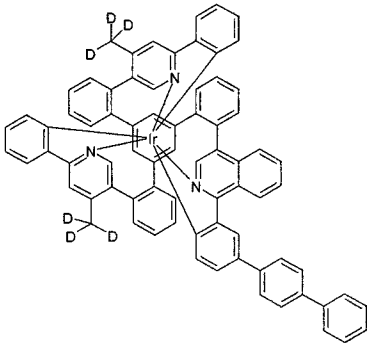
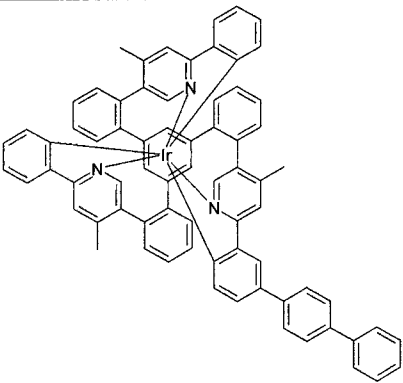
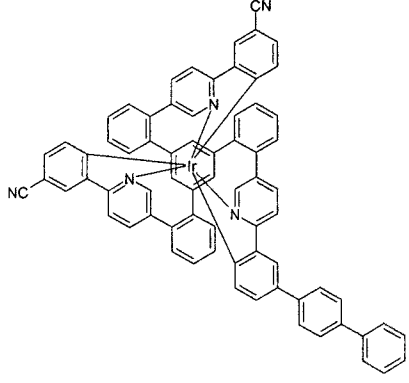
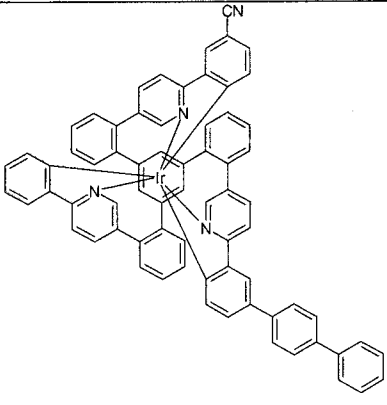
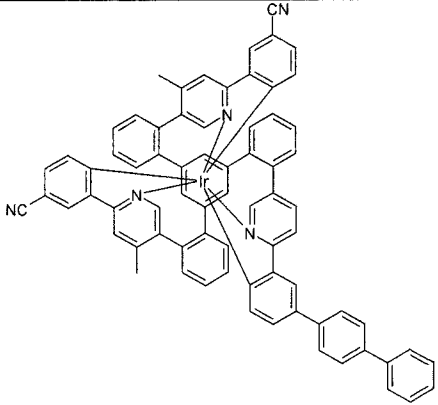
|                                                                                               |                                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>71</p>    | <p>72</p>    |
| <p>73</p>   | <p>74</p>   |
| <p>75</p>  | <p>76</p>  |
| <p>77</p>  | <p>78</p>  |

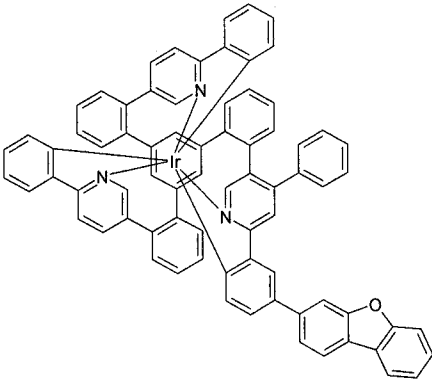
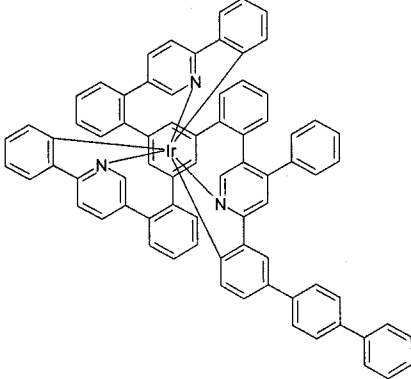
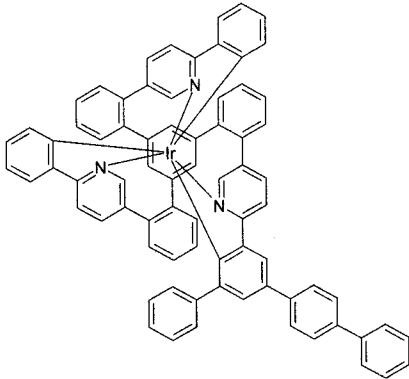
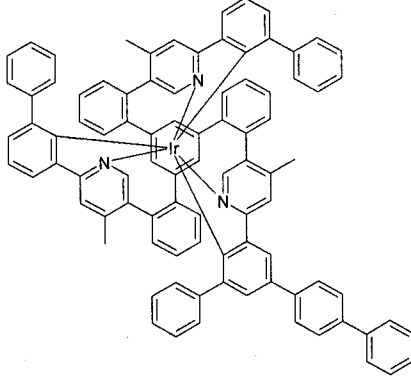
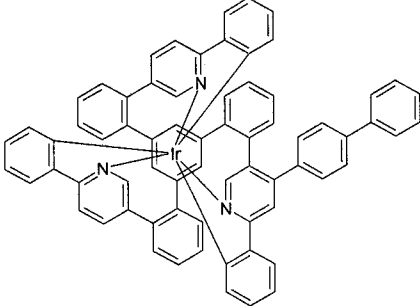
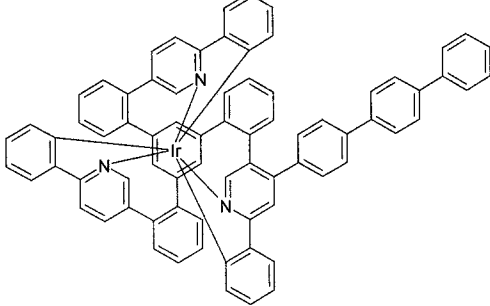
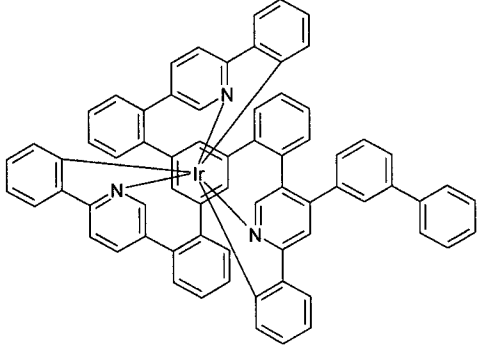
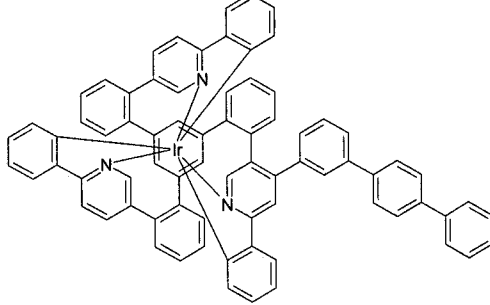
|                                                                                               |                                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>79</p>    | <p>80</p>    |
| <p>81</p>   | <p>82</p>   |
| <p>83</p>  | <p>84</p>  |
| <p>84</p>  | <p>86</p>  |



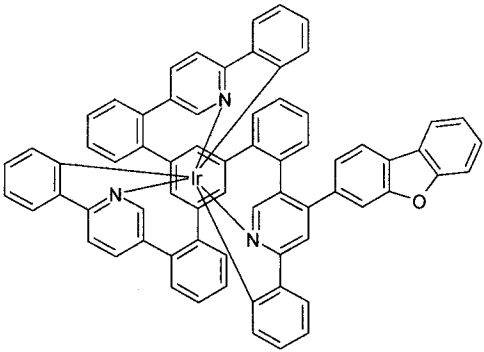
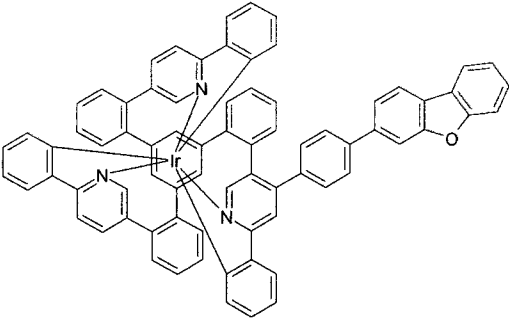
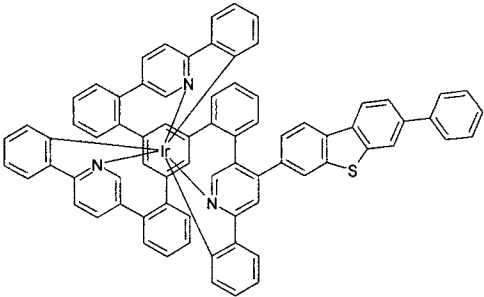
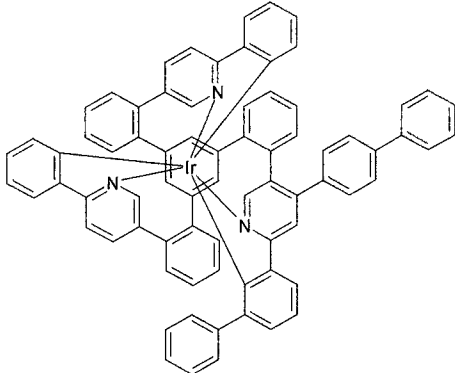
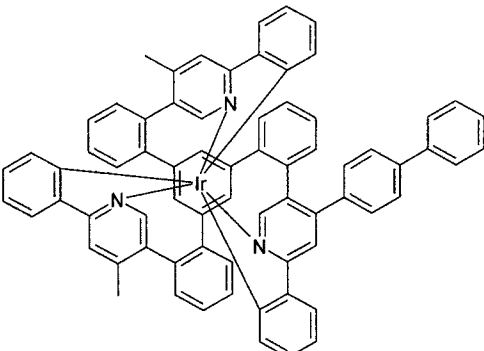
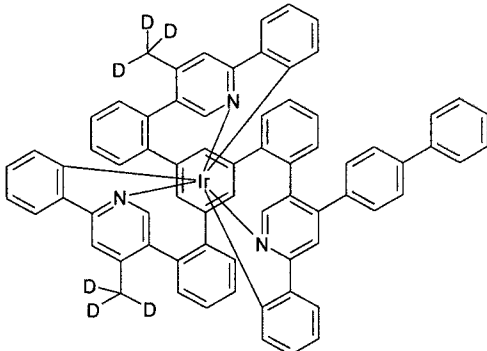
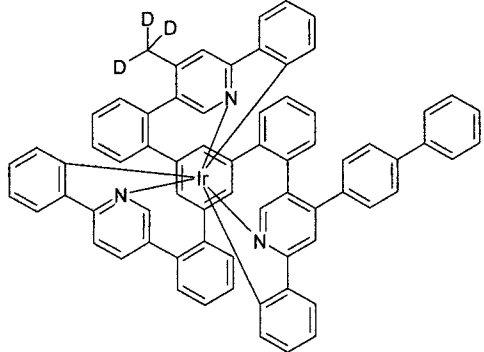
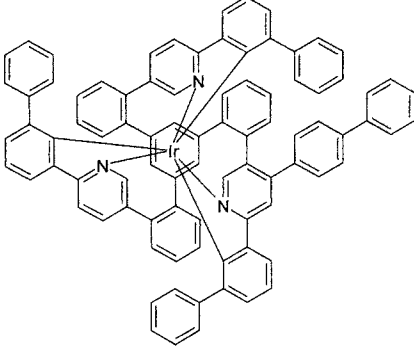


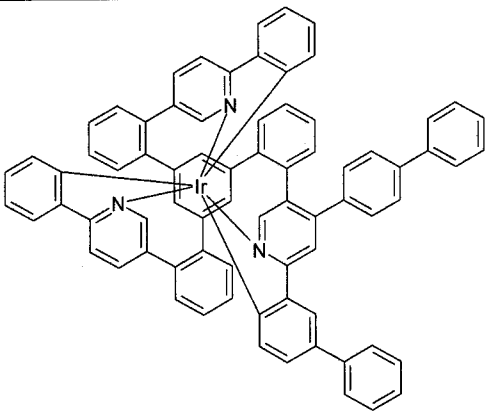
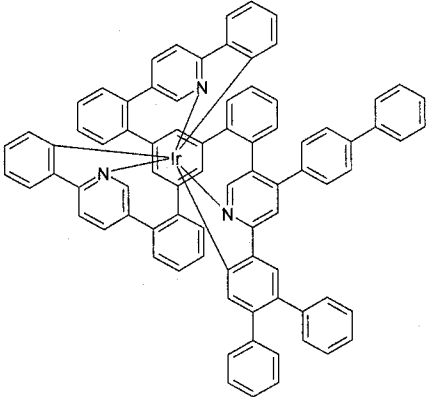
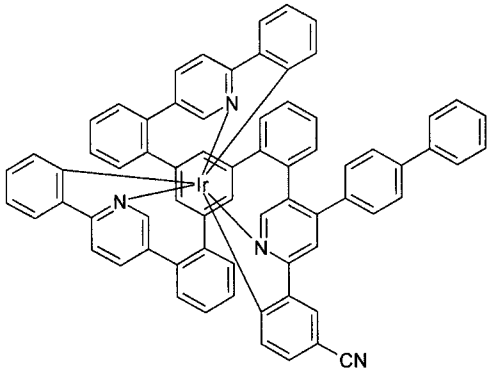
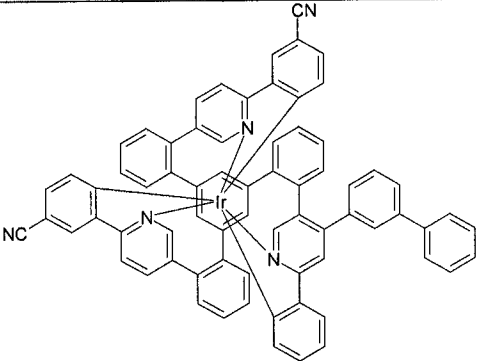
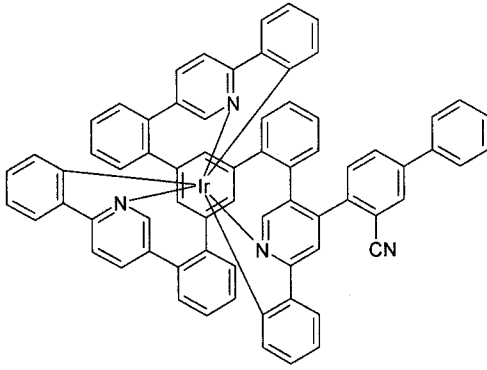
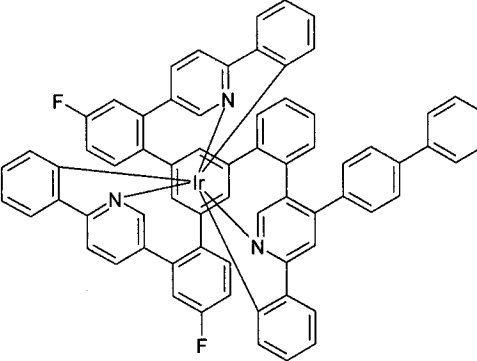
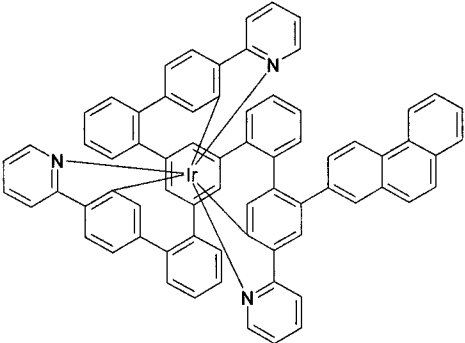
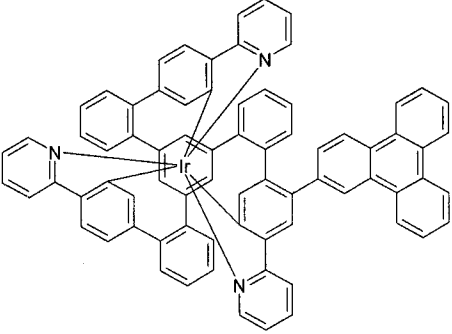
|                                                                                                |                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>103</p>    | <p>104</p>    |
| <p>105</p>   | <p>106</p>   |
| <p>107</p>  | <p>108</p>  |
| <p>109</p>  | <p>110</p>  |

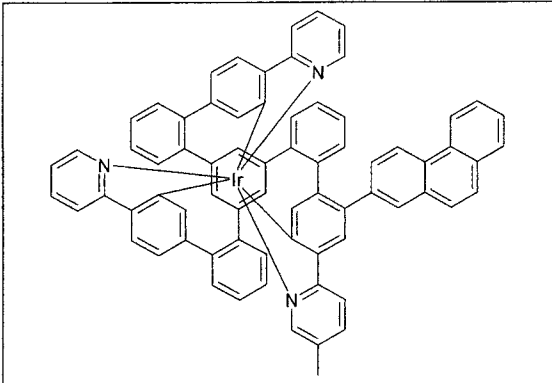
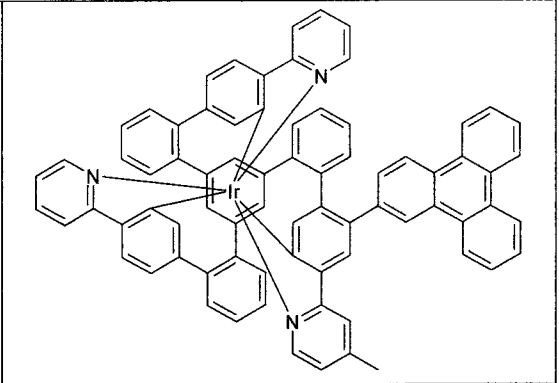
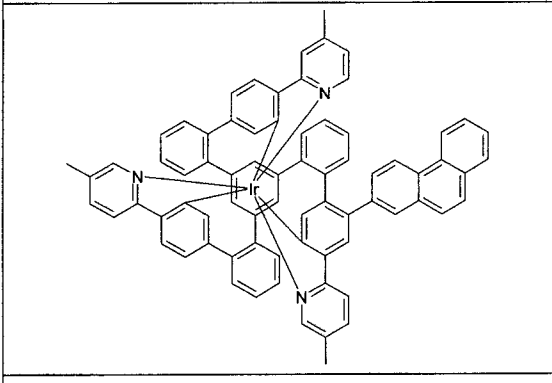
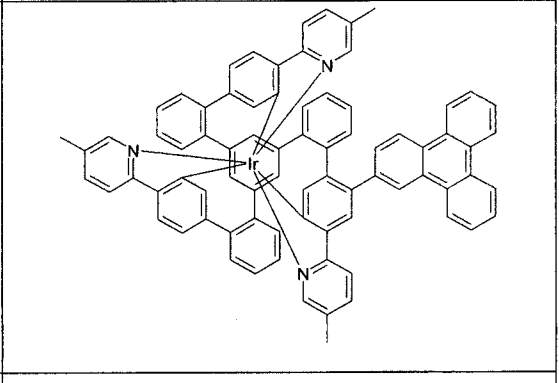
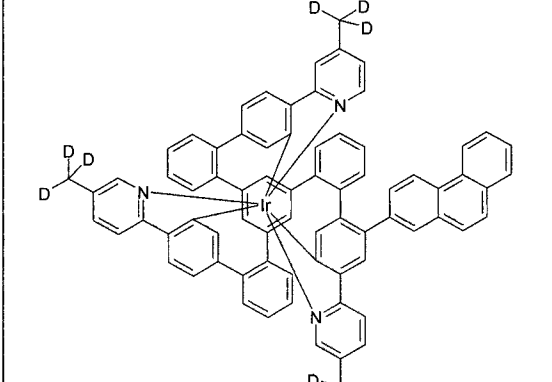
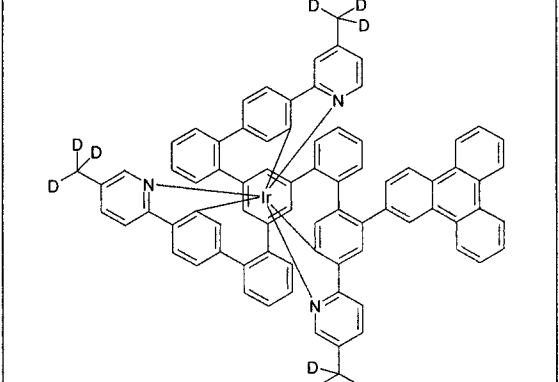
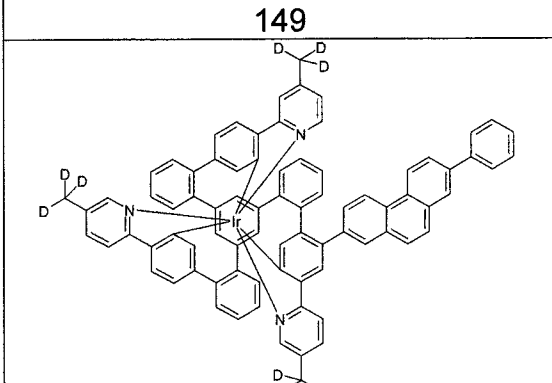
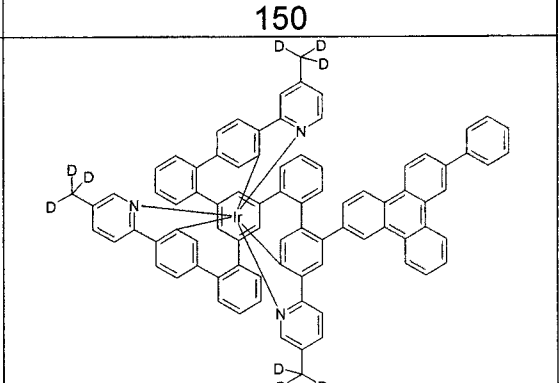
|                                                                                                |                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>111</p>    | <p>112</p>    |
| <p>113</p>   | <p>114</p>   |
| <p>115</p>  | <p>116</p>  |
| <p>117</p>  | <p>118</p>  |

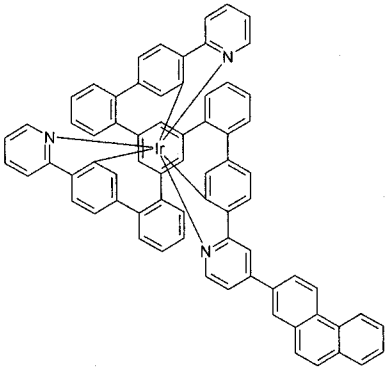
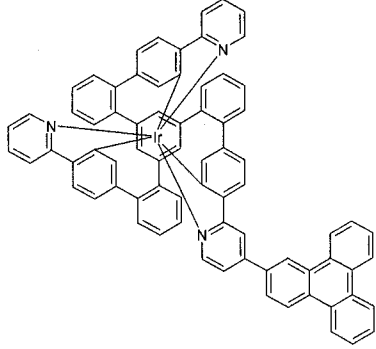
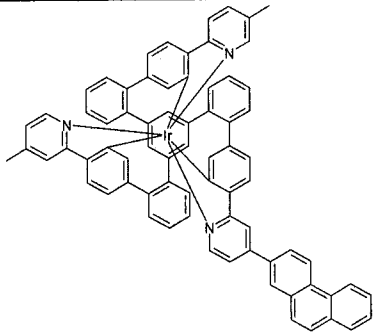
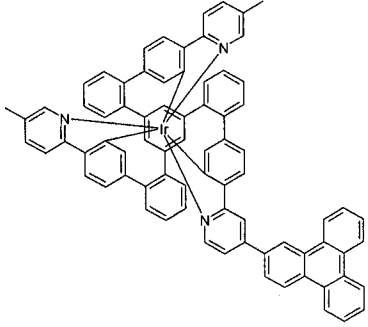
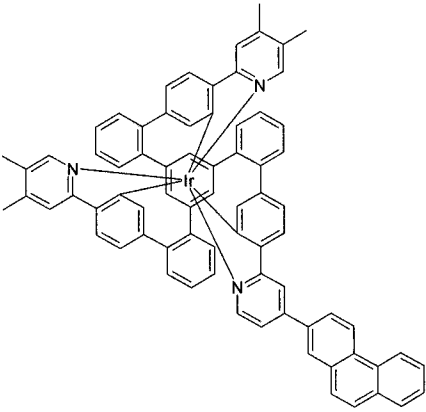
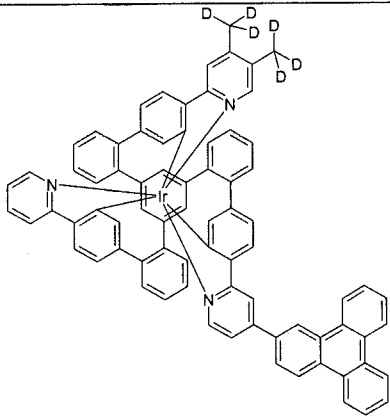
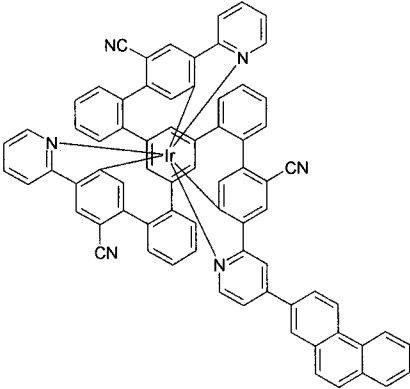
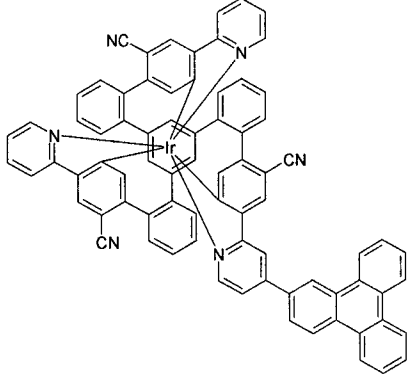
|                                                                                                               |                                                                                                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <div>119</div> <div></div>   | <div>120</div> <div></div>   |
| <div>121</div> <div></div>  | <div>122</div> <div></div>  |
| <div>123</div> <div></div> | <div>124</div> <div></div> |
| <div>125</div> <div></div> | <div>126</div> <div></div> |
| <div>127</div>                                                                                                | <div>128</div>                                                                                                 |

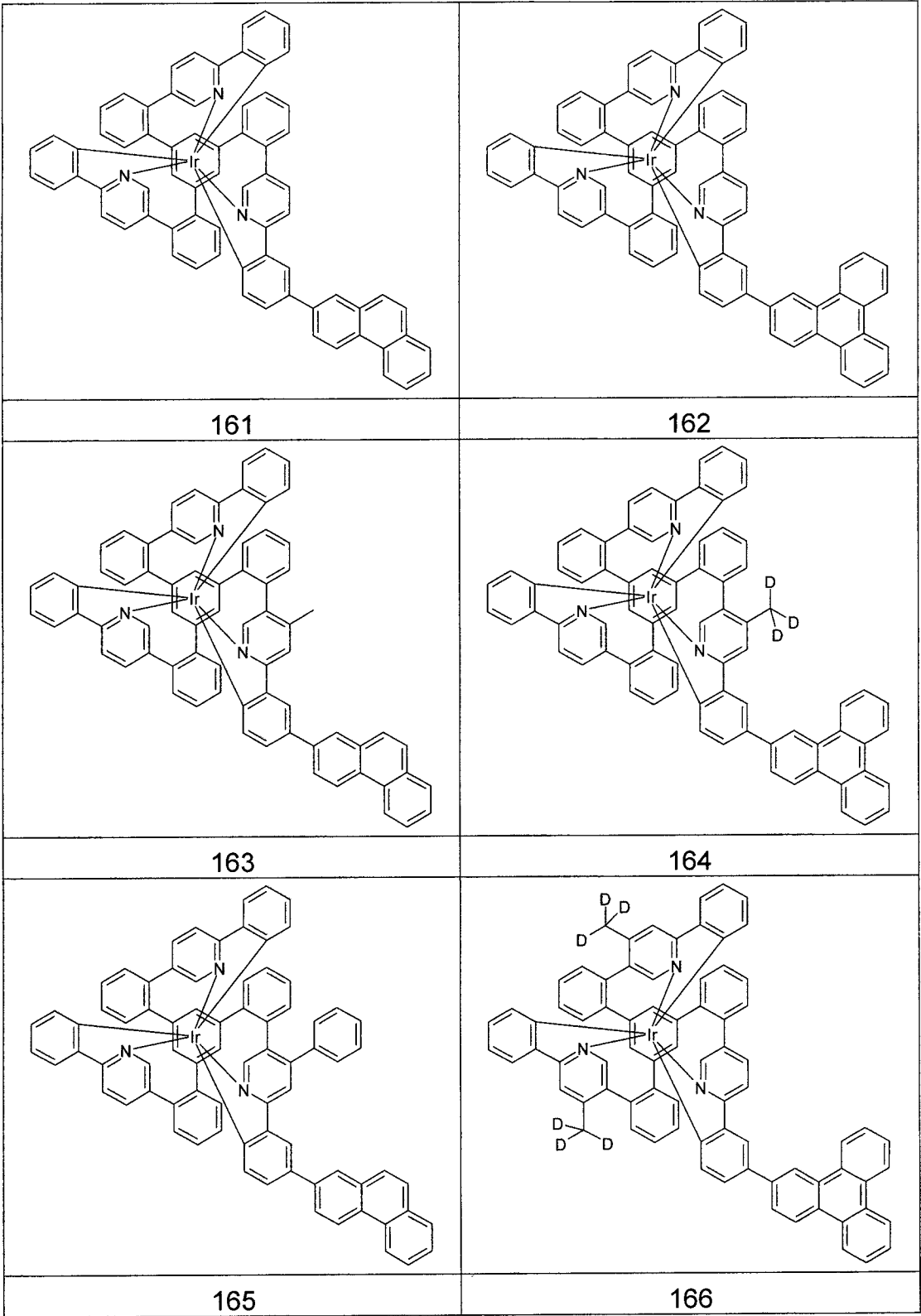


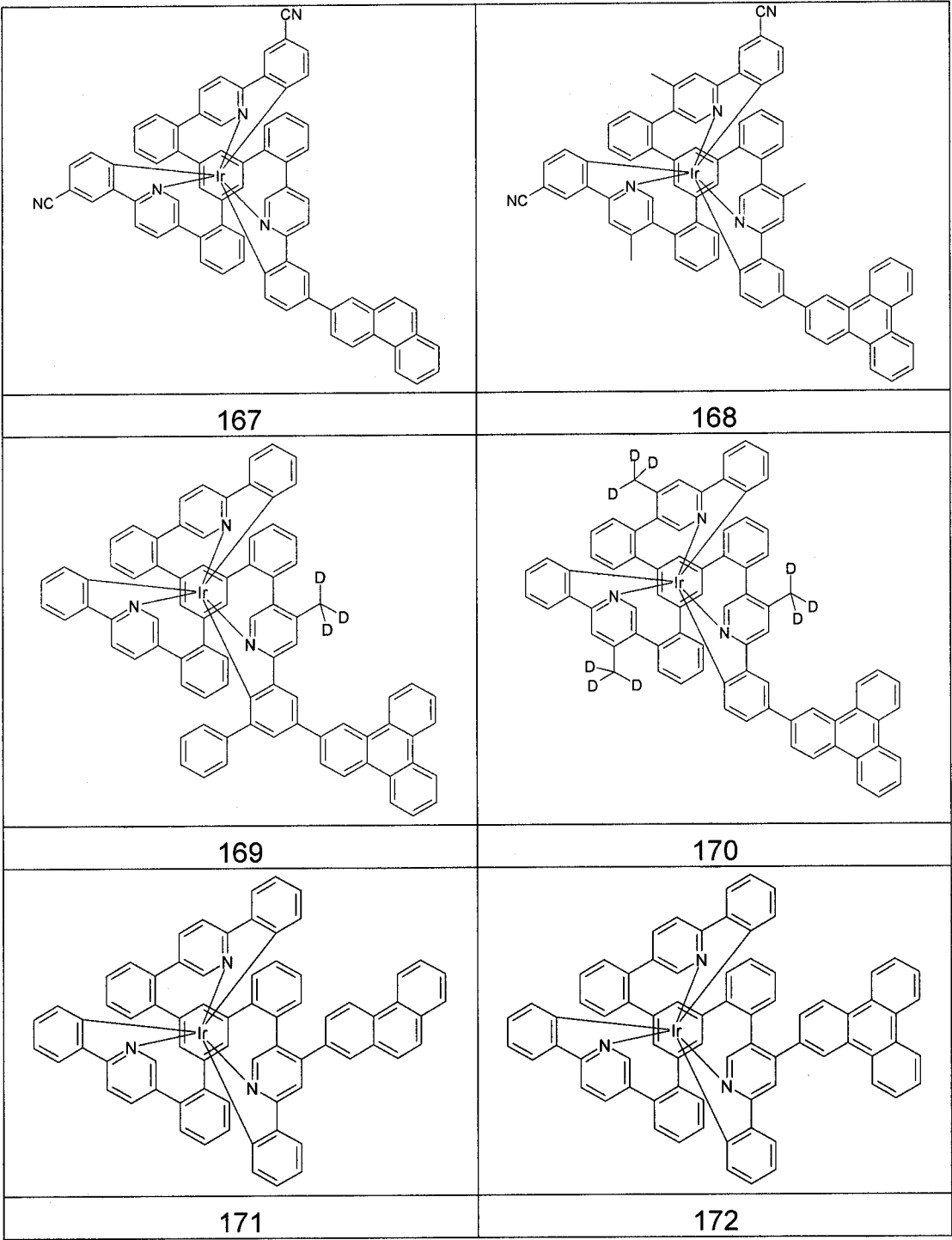
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 129                                                                                 | 130                                                                                  |
|    |   |
| 131                                                                                 | 132                                                                                  |
|  |  |
| 133                                                                                 | 134                                                                                  |
|  |  |
| 135                                                                                 | 136                                                                                  |

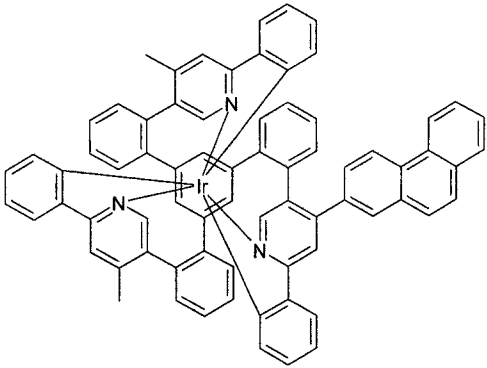
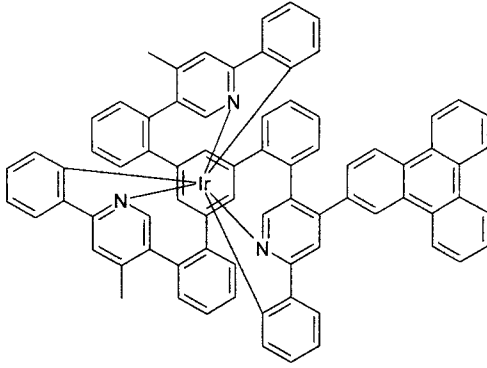
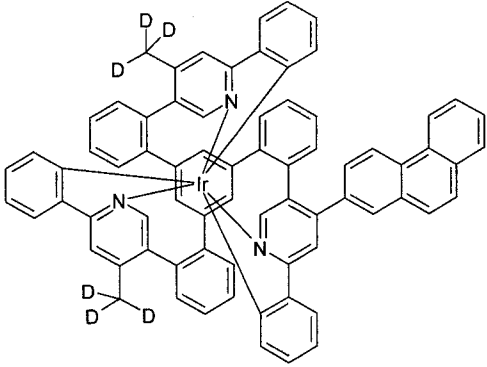
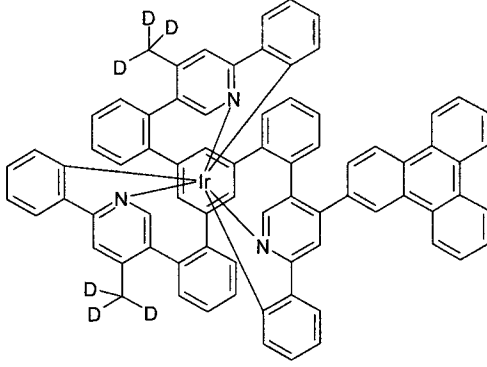
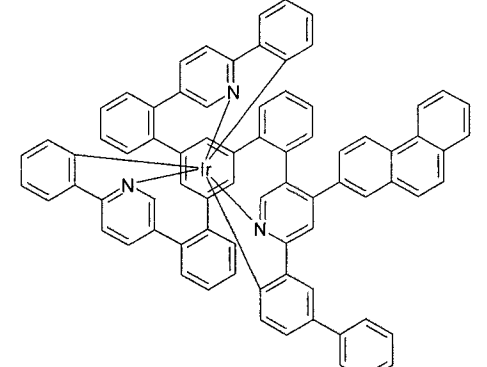
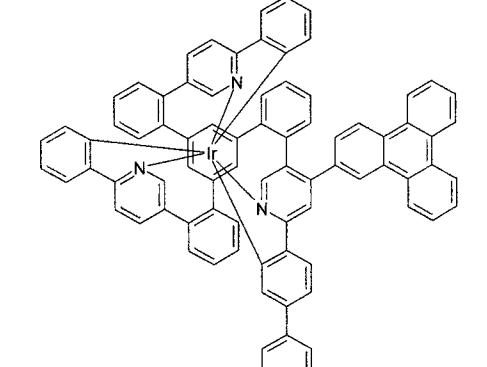
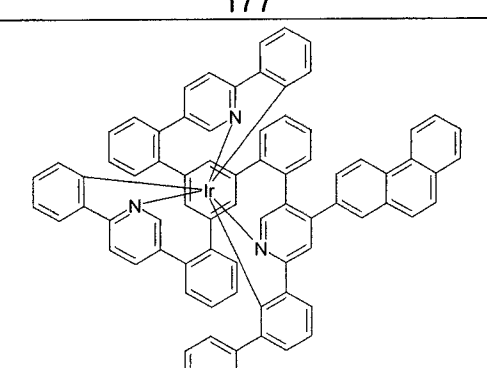
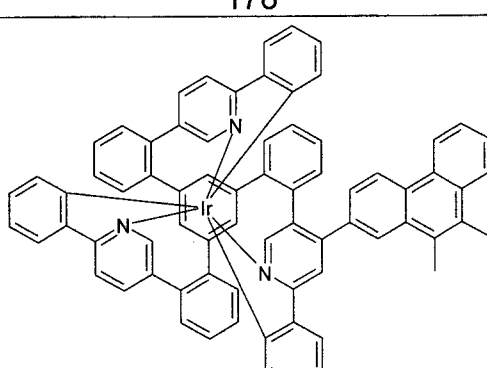
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 137                                                                                 | 138                                                                                  |
|   |   |
| 139                                                                                 | 140                                                                                  |
|  |  |
| 141                                                                                 | 142                                                                                  |
|  |  |
| 143                                                                                 | 144                                                                                  |

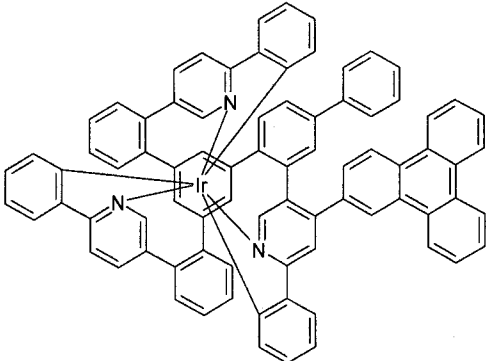
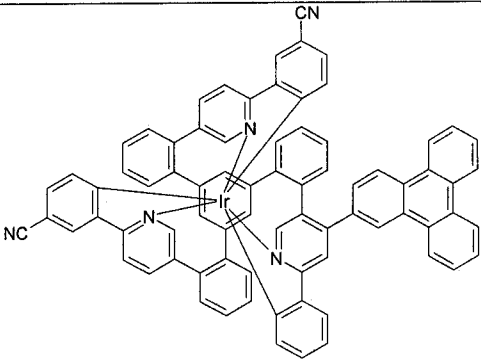
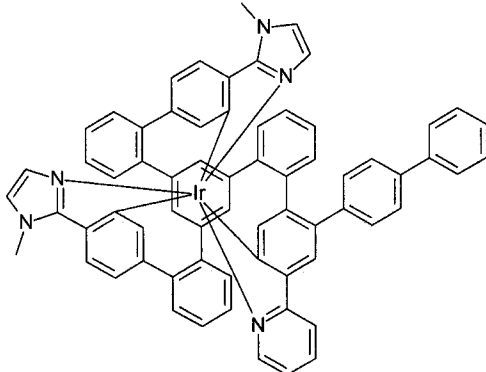
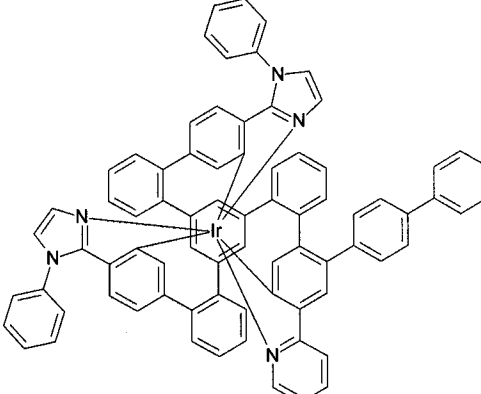
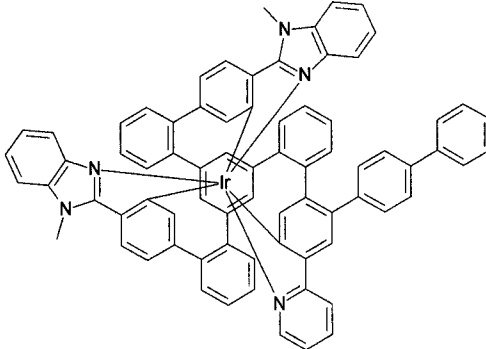
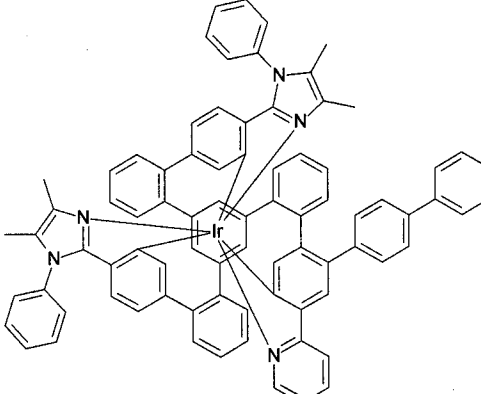
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 145                                                                                 | 146                                                                                  |
|   |   |
| 147                                                                                 | 148                                                                                  |
|  |  |
| 149                                                                                 | 150                                                                                  |
|  |  |
| 151                                                                                 | 152                                                                                  |

|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 153                                                                                 | 154                                                                                  |
|   |   |
| 155                                                                                 | 156                                                                                  |
|  |  |
| 157                                                                                 | 158                                                                                  |
|  |  |
| 159                                                                                 | 160                                                                                  |

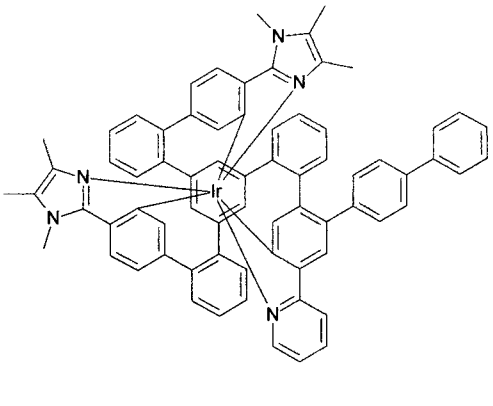
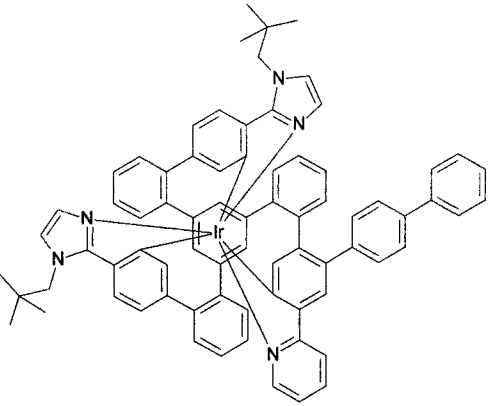
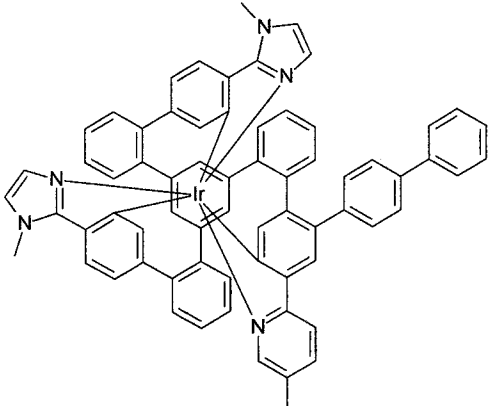
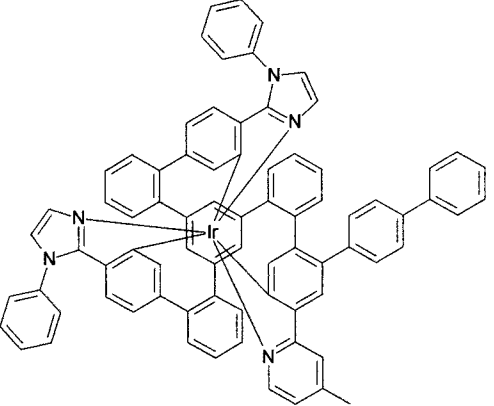
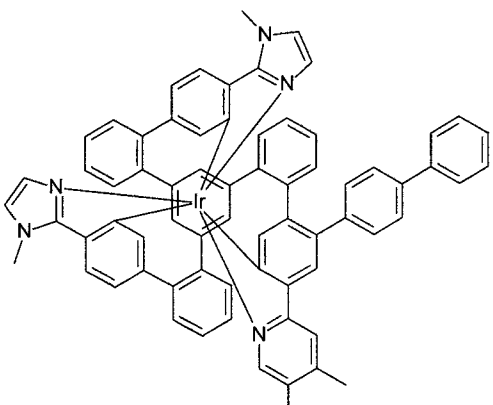
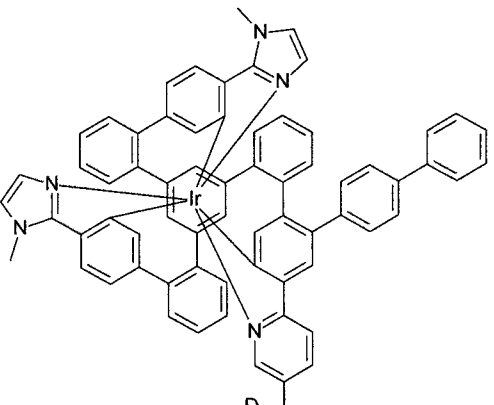


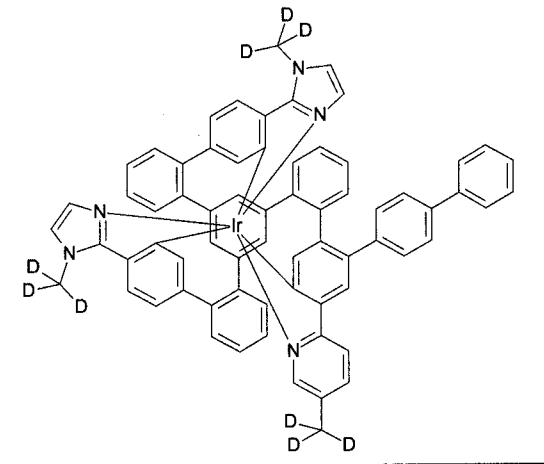
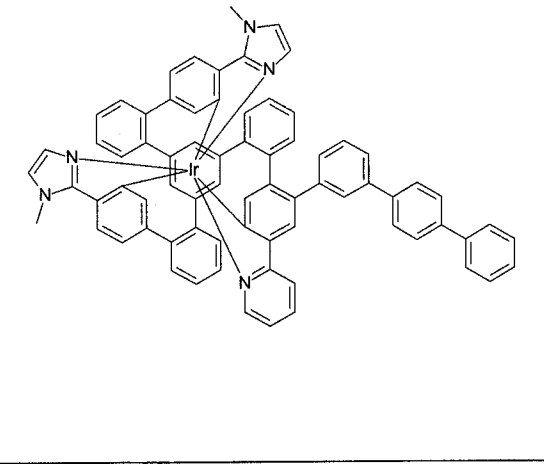
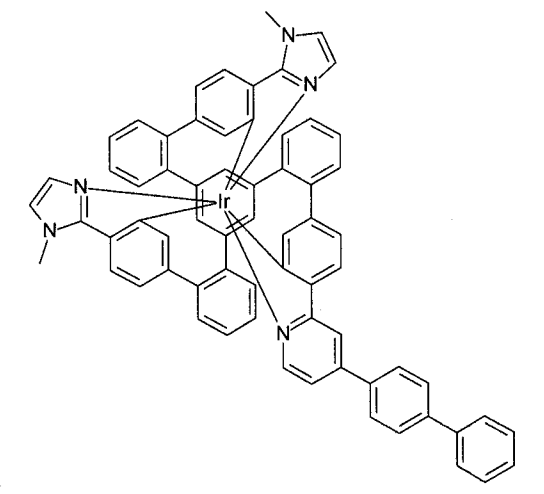
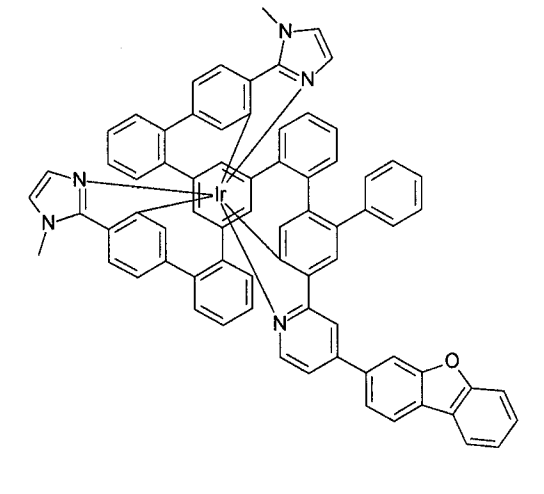
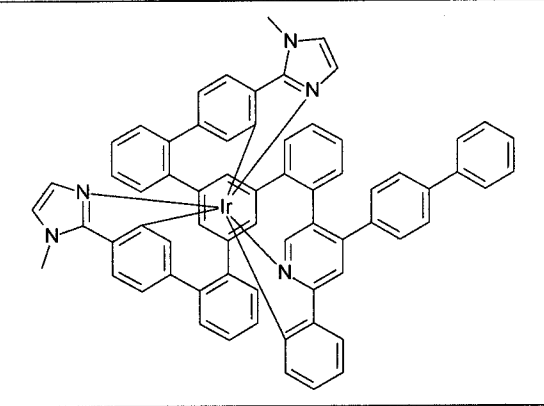
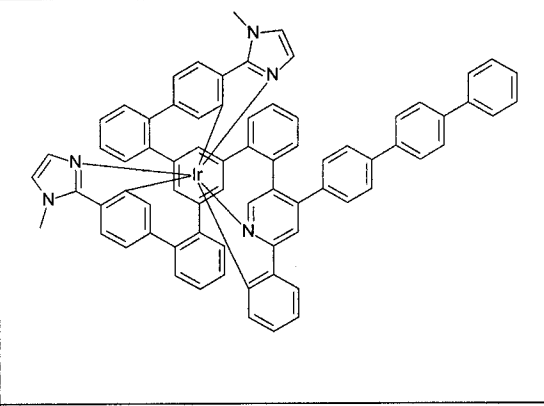


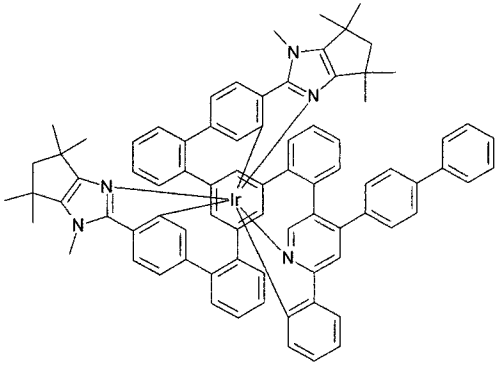
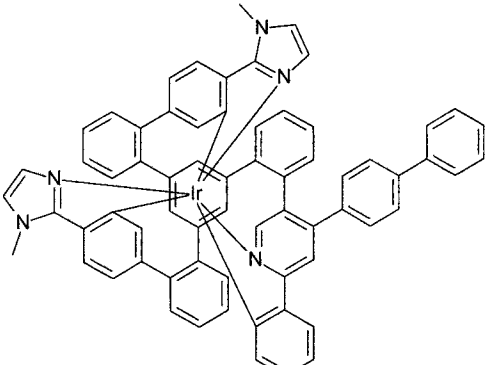
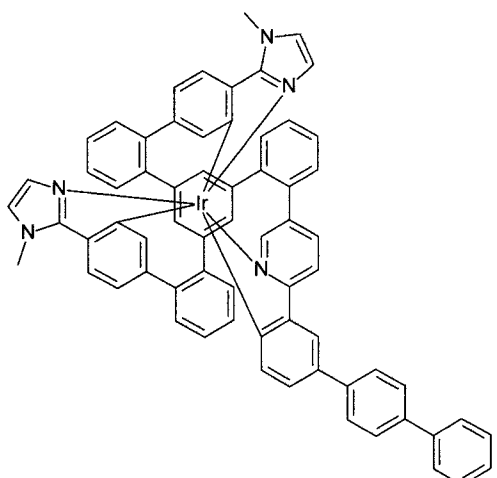
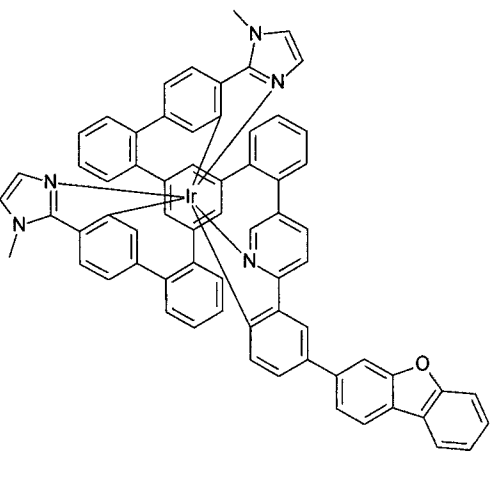
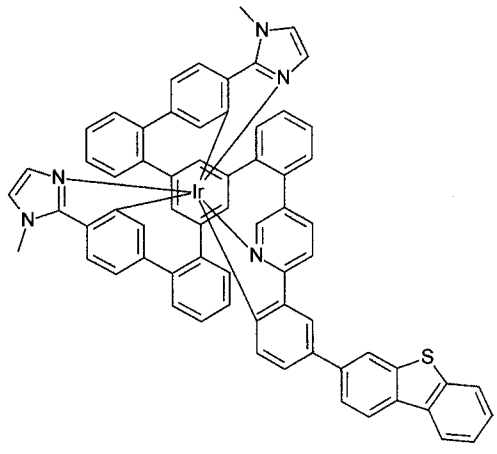
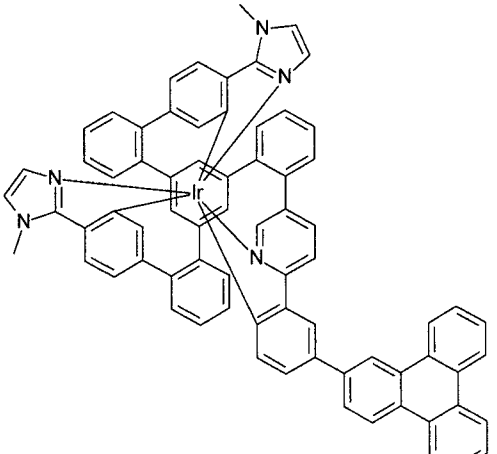
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 173                                                                                 | 174                                                                                  |
|   |   |
| 175                                                                                 | 176                                                                                  |
|  |  |
| 177                                                                                 | 178                                                                                  |
|  |  |
| 179                                                                                 | 180                                                                                  |

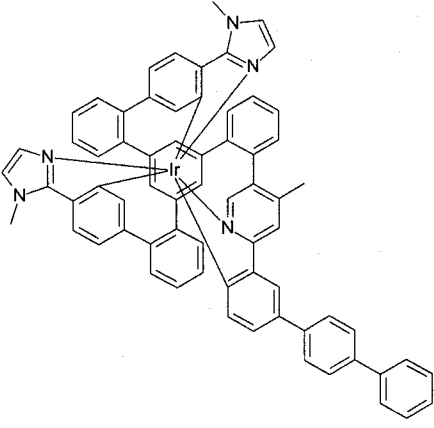
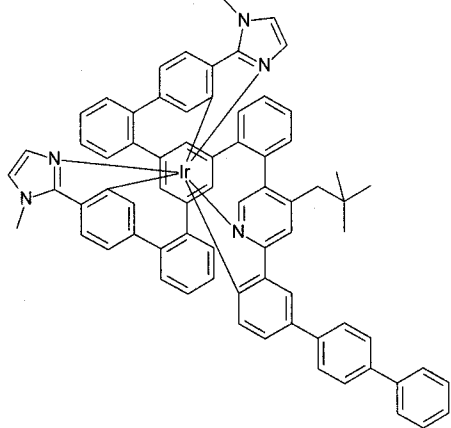
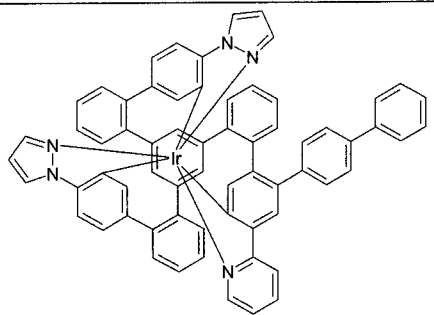
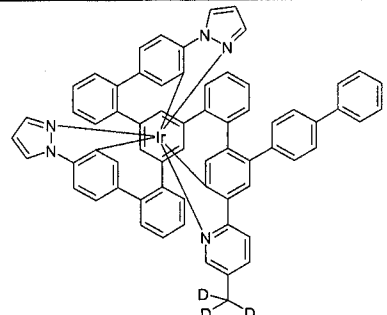
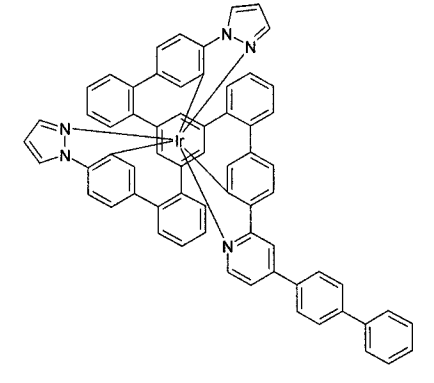
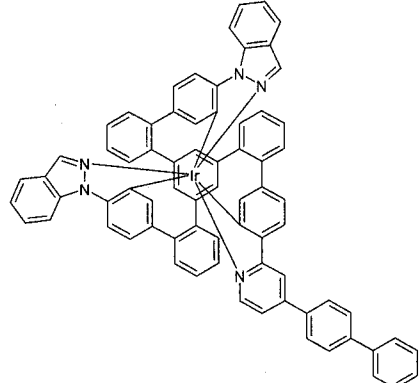
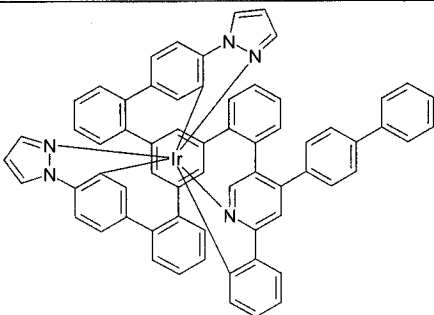
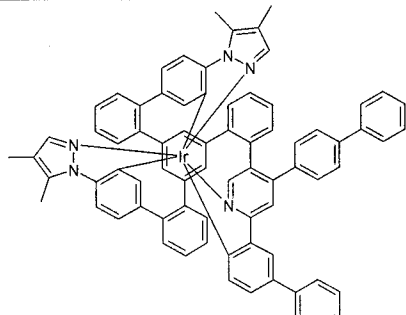
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 181                                                                                 | 182                                                                                  |
|   |   |
| 183                                                                                 | 184                                                                                  |
|  |  |
| 185                                                                                 | 186                                                                                  |

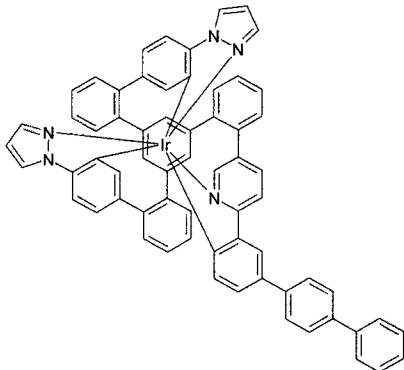
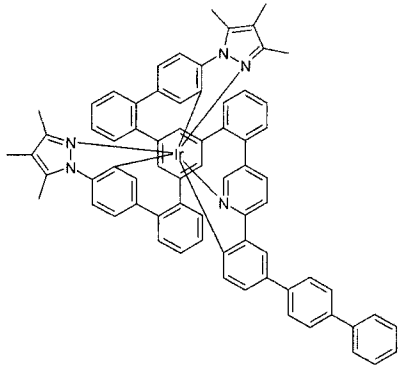
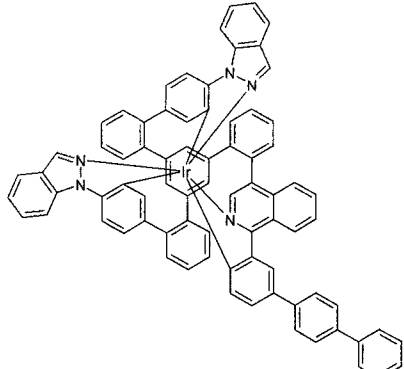
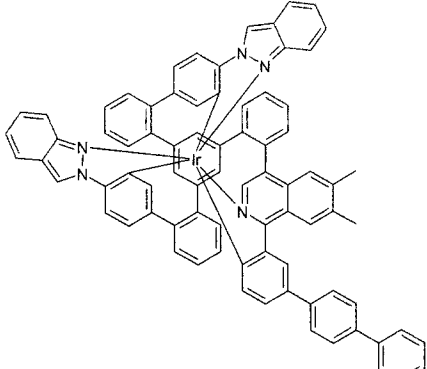
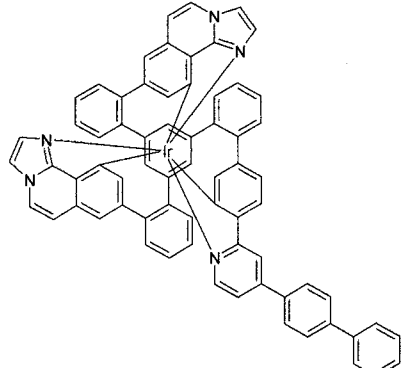
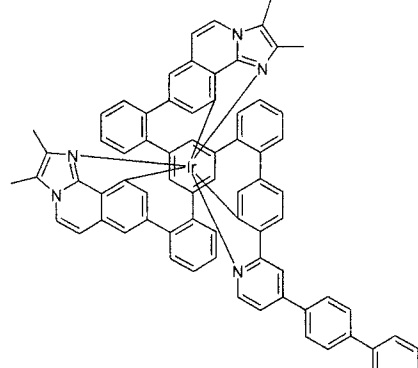
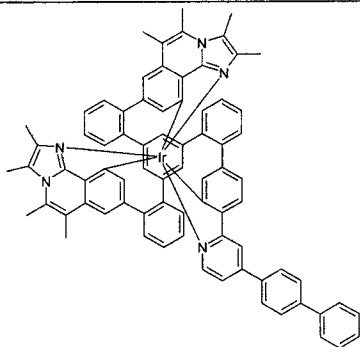
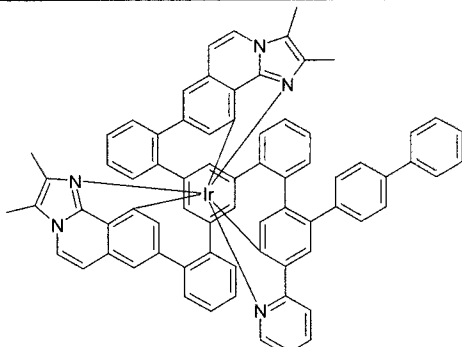


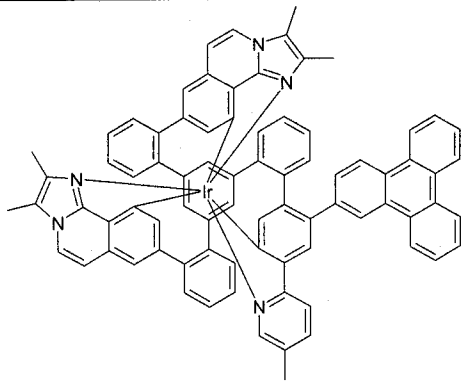
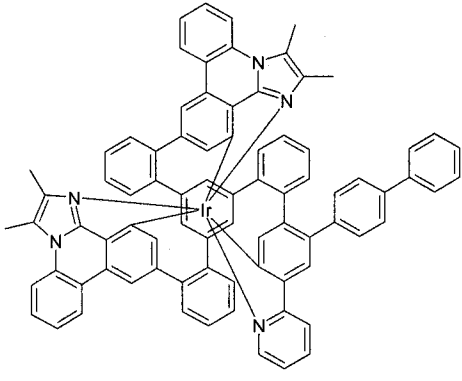
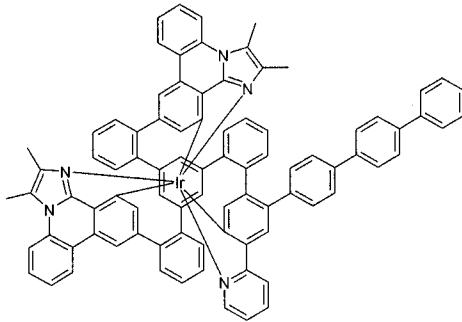
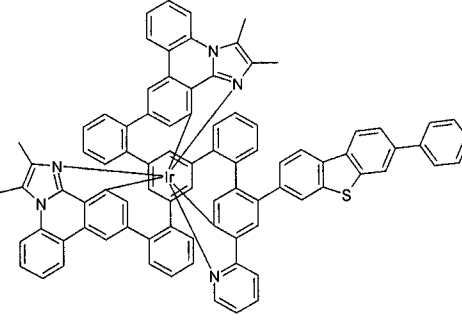
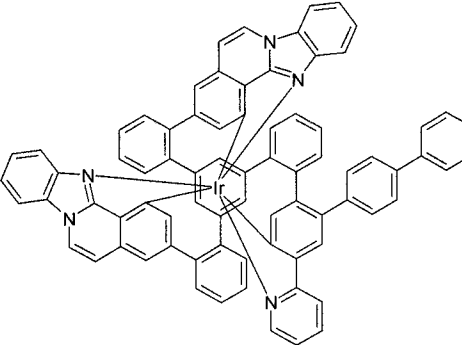
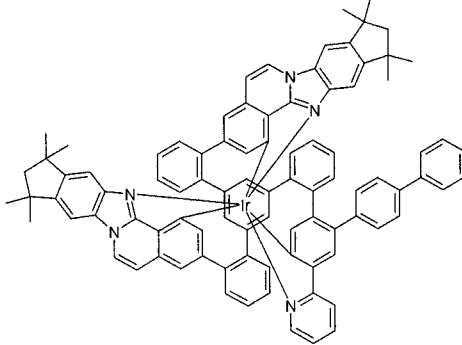
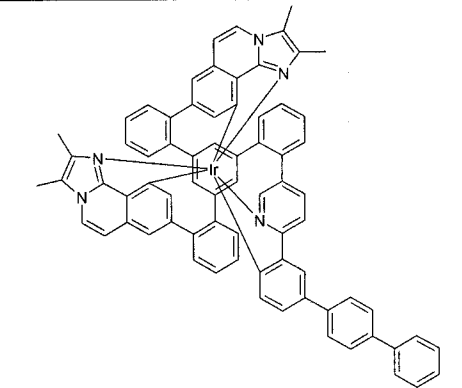
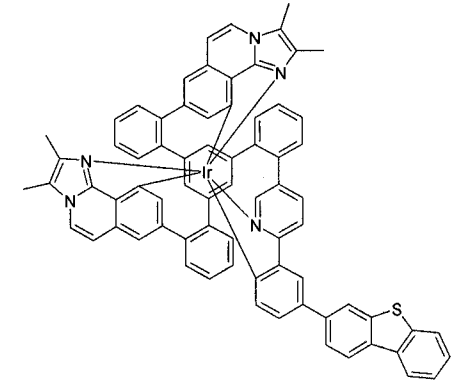
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 187                                                                                 | 188                                                                                  |
|   |   |
| 189                                                                                 | 190                                                                                  |
|  |  |
| 192                                                                                 | 192                                                                                  |

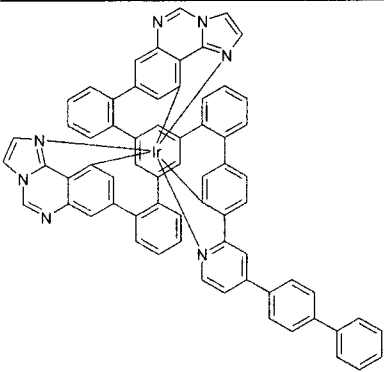
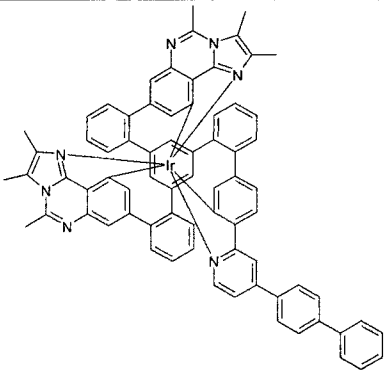
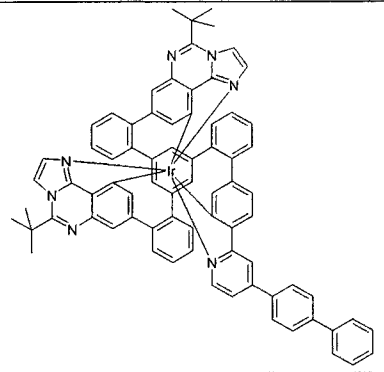
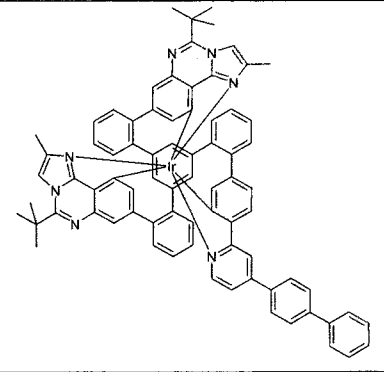
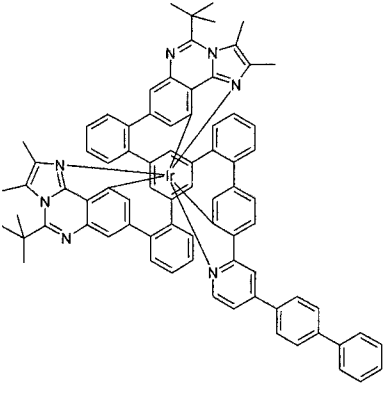
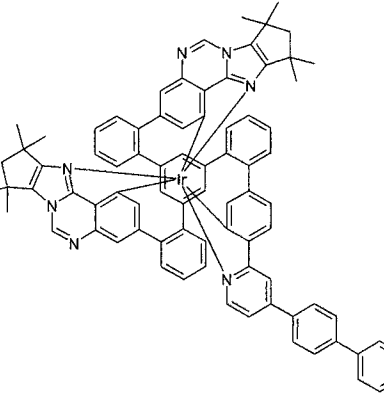
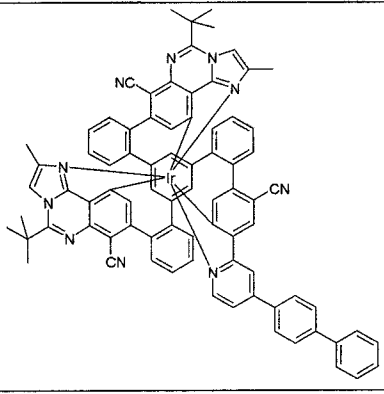
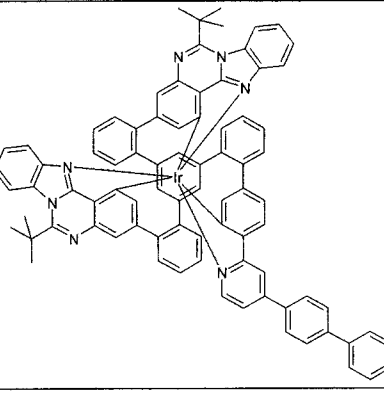
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 193                                                                                 | 194                                                                                  |
|   |   |
| 194                                                                                 | 196                                                                                  |
|  |  |
| 197                                                                                 | 198                                                                                  |

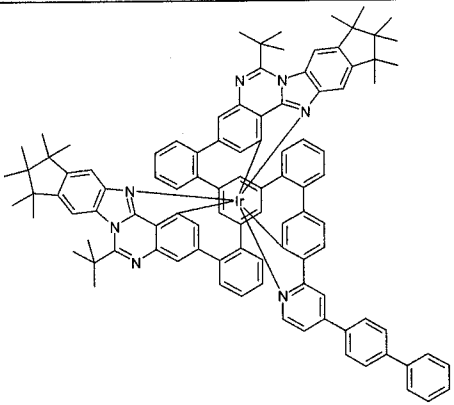
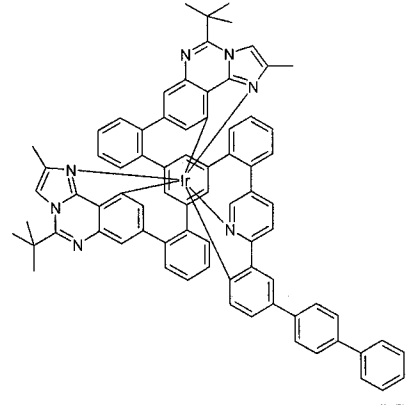
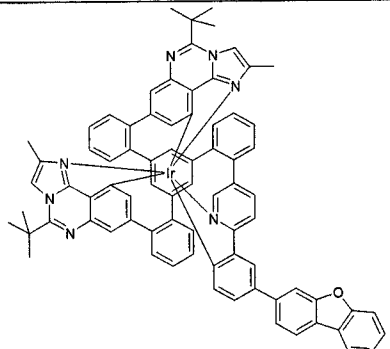
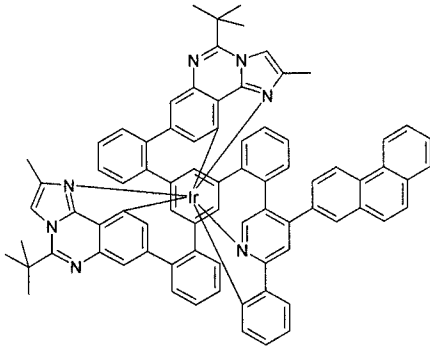
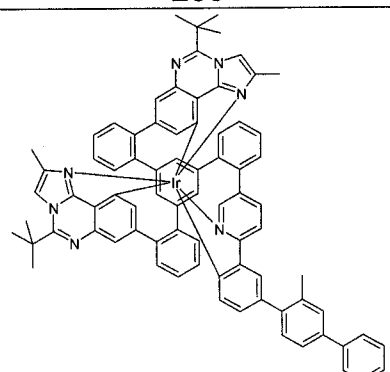
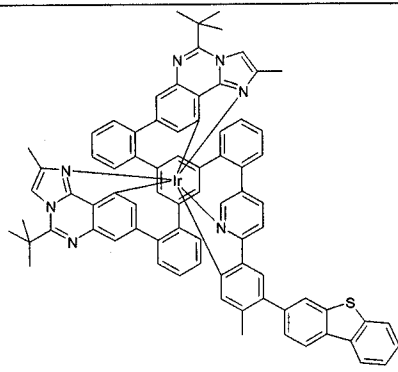
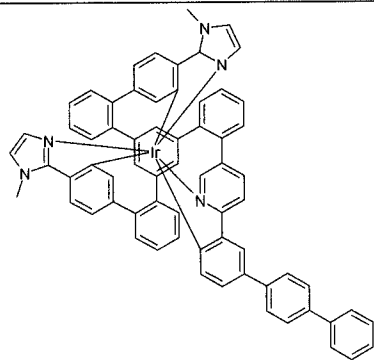
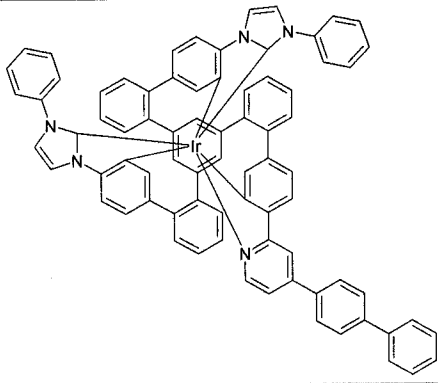
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 199                                                                                 | 200                                                                                  |
|   |   |
| 201                                                                                 | 202                                                                                  |
|  |  |
| 203                                                                                 | 204                                                                                  |

|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 205                                                                                 | 206                                                                                  |
|   |   |
| 207                                                                                 | 208                                                                                  |
|  |  |
| 209                                                                                 | 210                                                                                  |
|  |  |
| 211                                                                                 | 212                                                                                  |

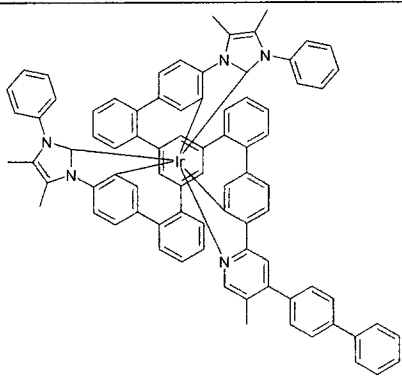
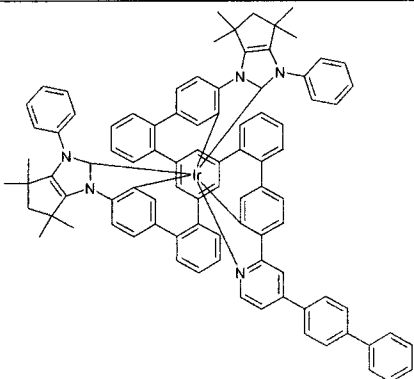
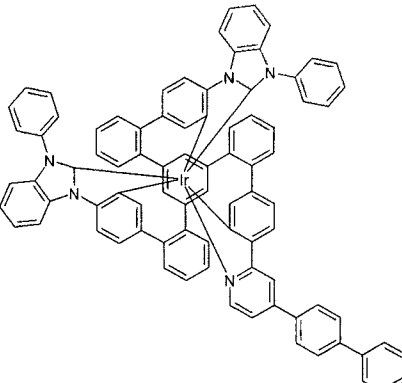
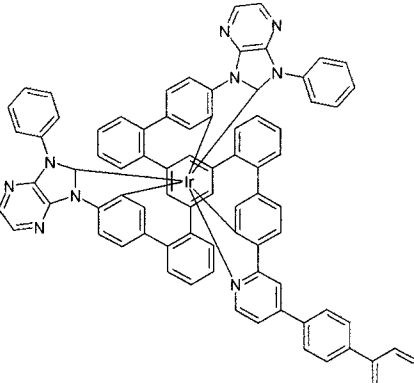
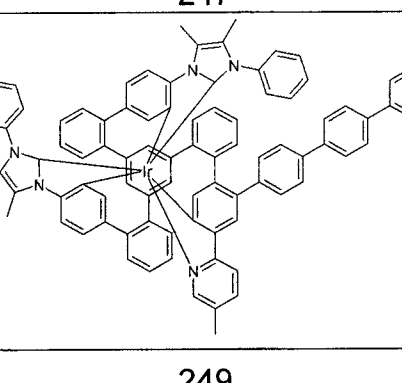
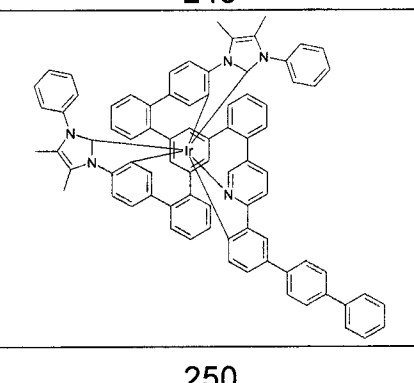
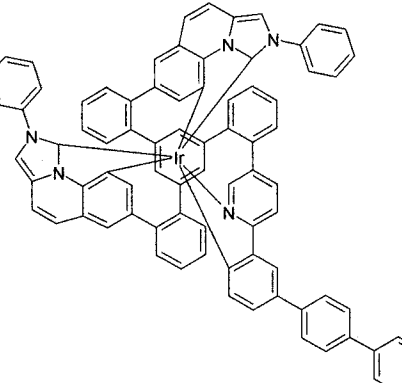
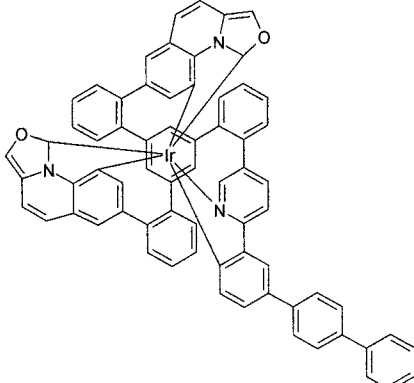
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 213                                                                                 | 214                                                                                  |
|   |   |
| 215                                                                                 | 216                                                                                  |
|  |  |
| 217                                                                                 | 218                                                                                  |
|  |  |
| 219                                                                                 | 220                                                                                  |

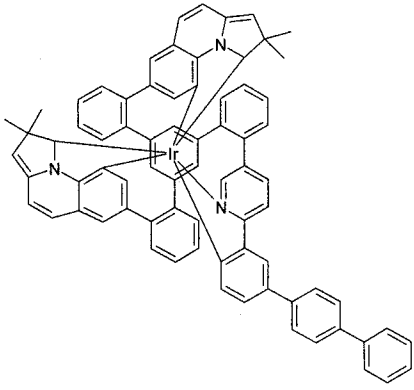
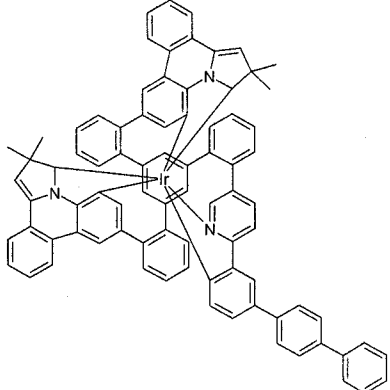
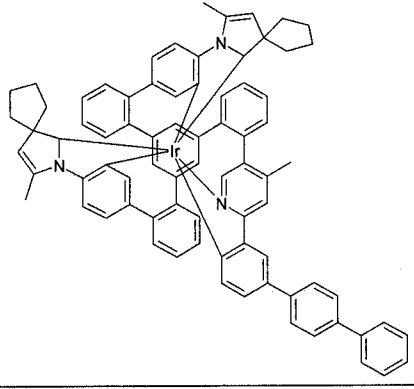
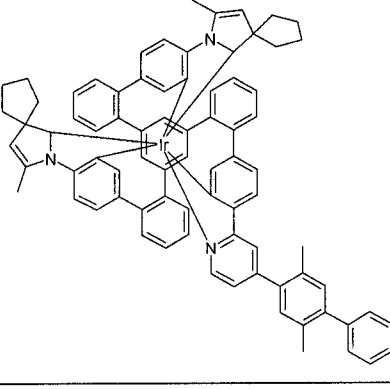
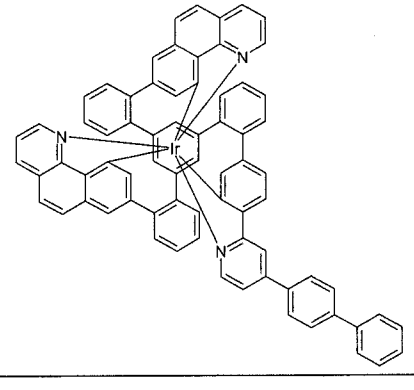
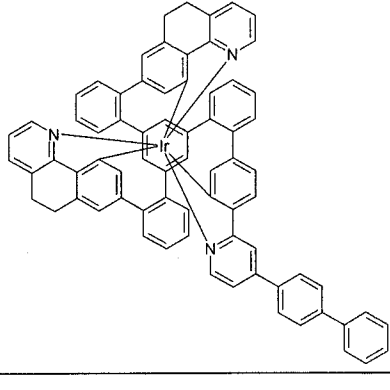
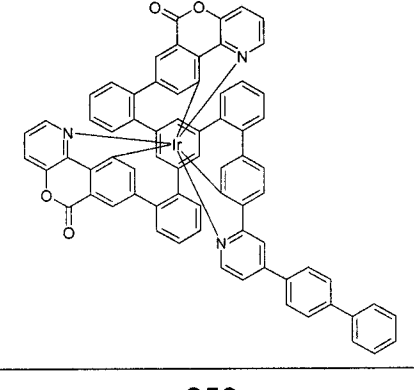
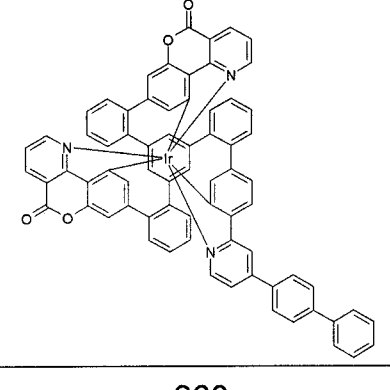
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 221                                                                                 | 222                                                                                  |
|    |    |
| 223                                                                                 | 224                                                                                  |
|  |  |
| 225                                                                                 | 226                                                                                  |
|  |  |
| 227                                                                                 | 228                                                                                  |

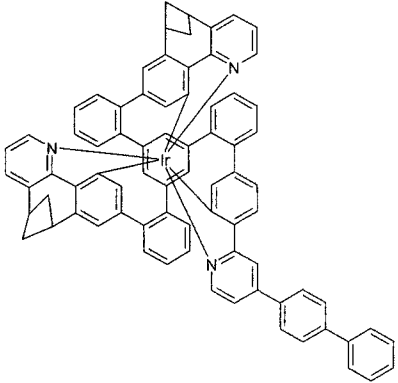
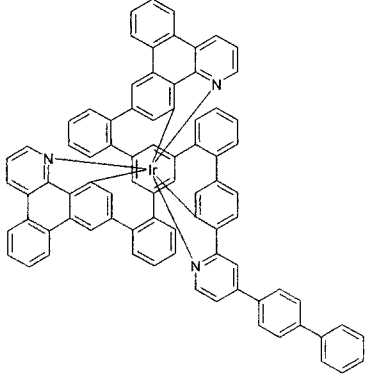
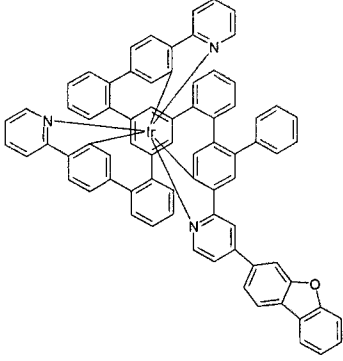
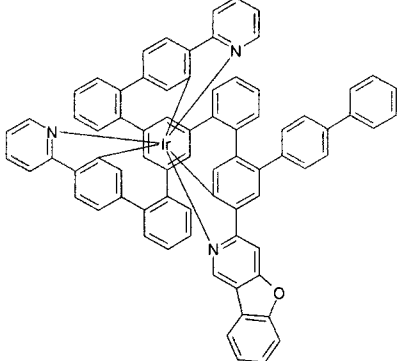
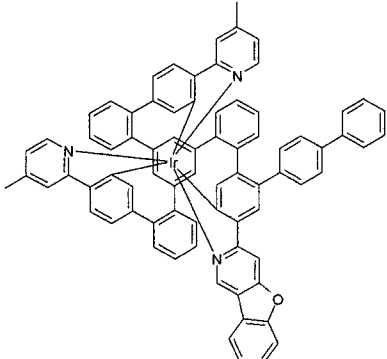
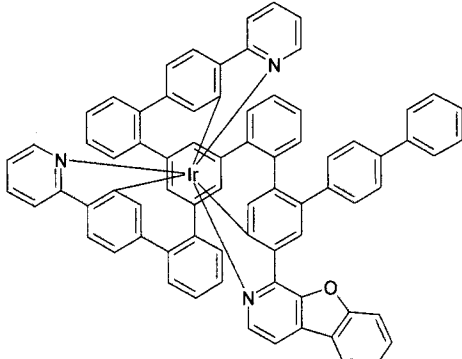
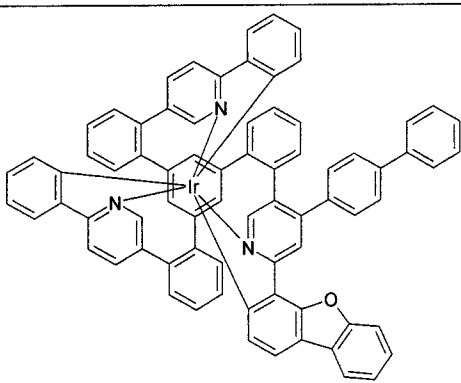
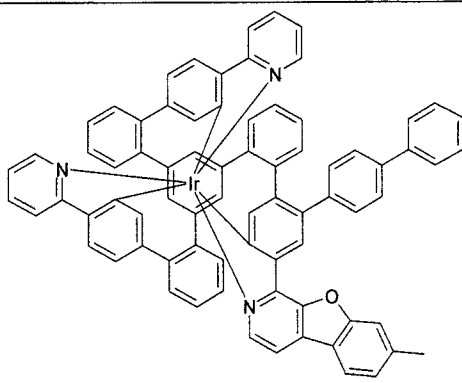
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 229                                                                                 | 230                                                                                  |
|   |   |
| 231                                                                                 | 232                                                                                  |
|  |  |
| 233                                                                                 | 234                                                                                  |
|  |  |
| 235                                                                                 | 236                                                                                  |

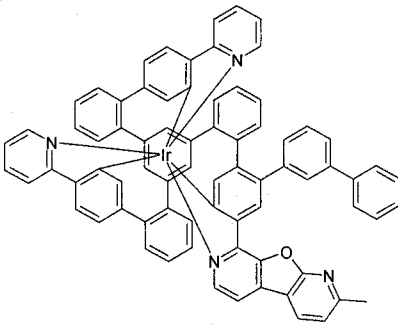
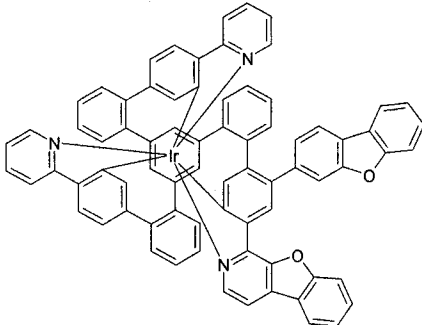
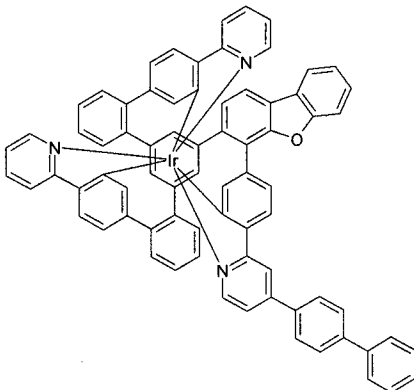
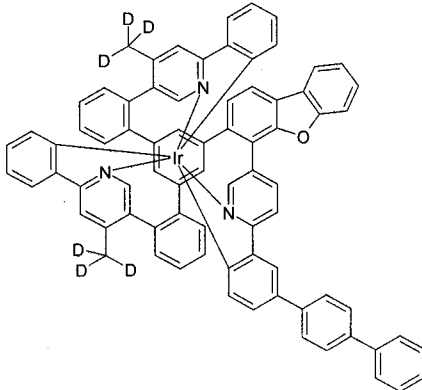
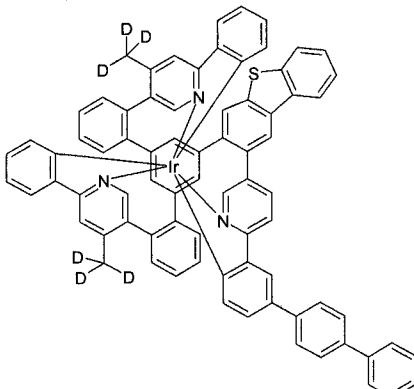
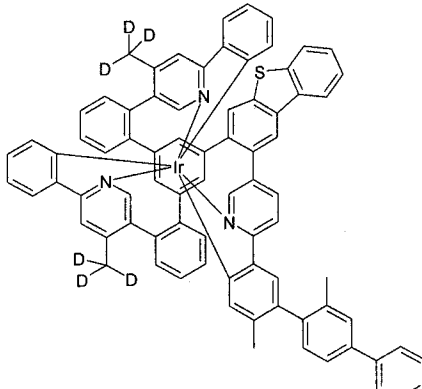
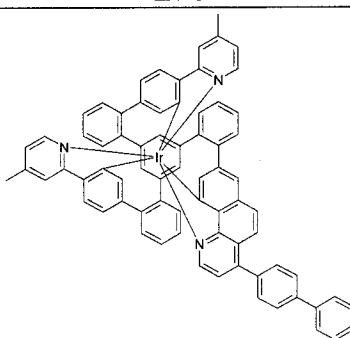
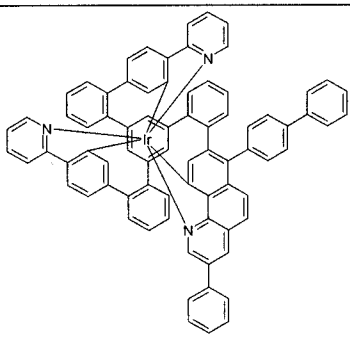
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 237                                                                                 | 238                                                                                  |
|   |   |
| 239                                                                                 | 240                                                                                  |
|  |  |
| 241                                                                                 | 242                                                                                  |
|  |  |
| 243                                                                                 | 244                                                                                  |

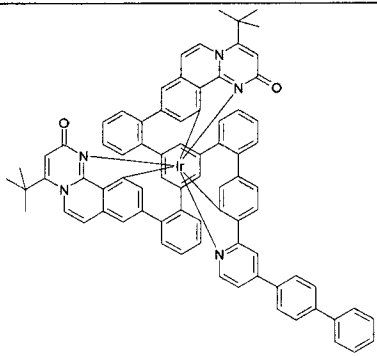
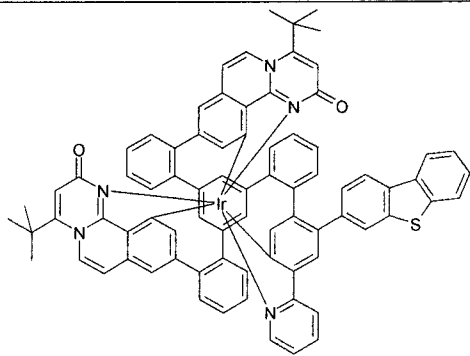
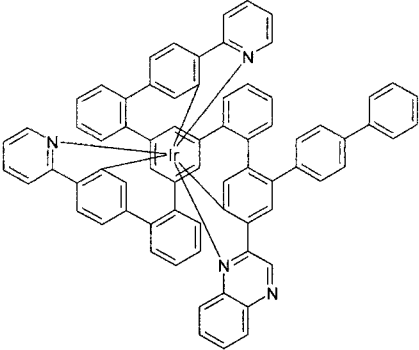
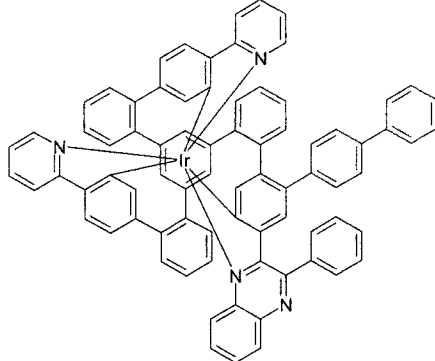
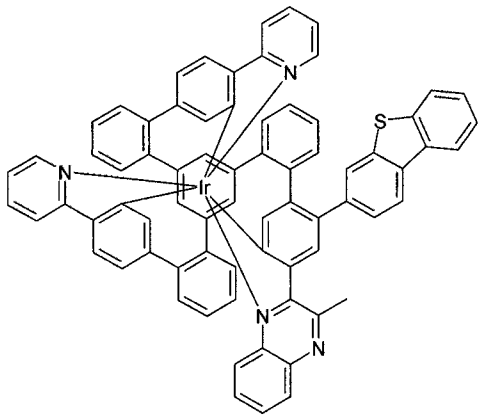
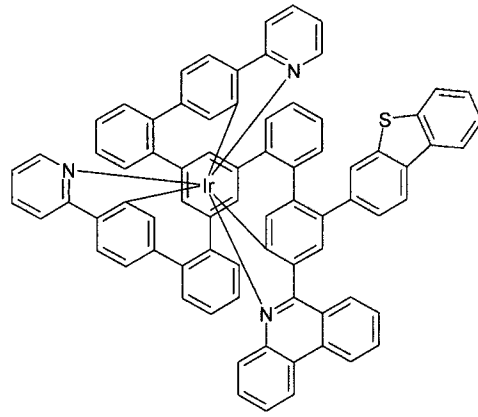
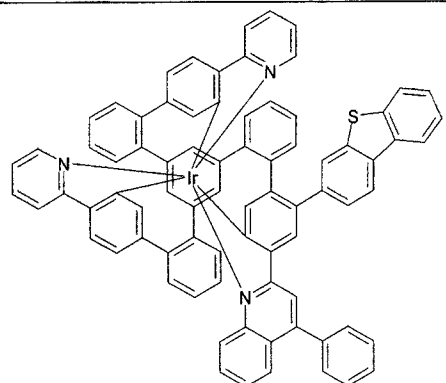
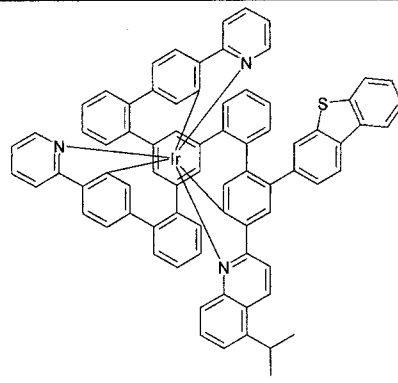


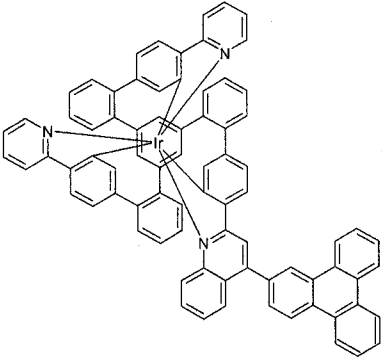
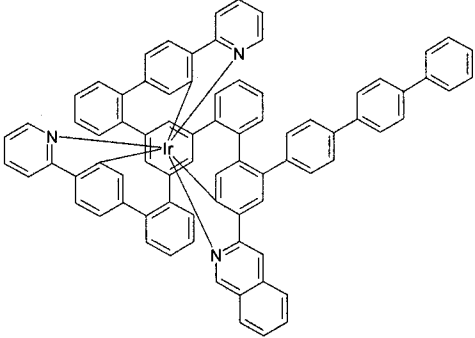
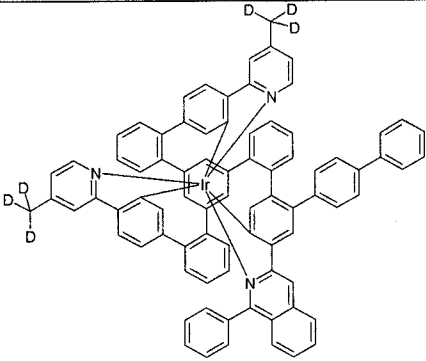
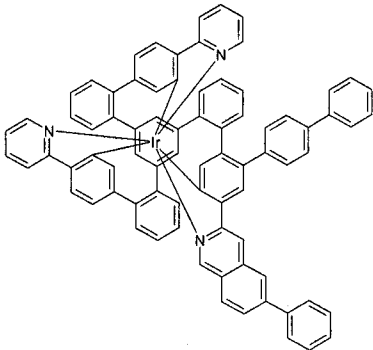
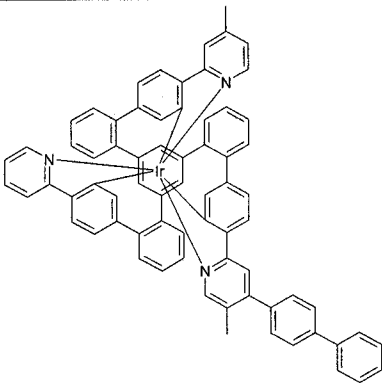
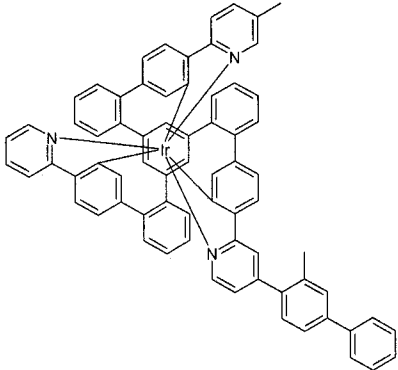
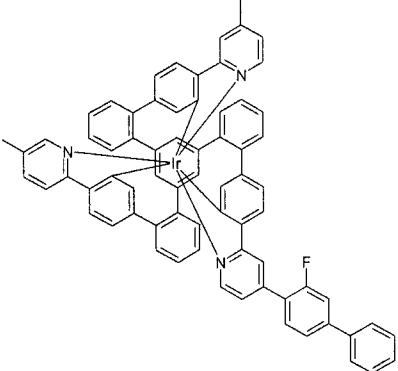
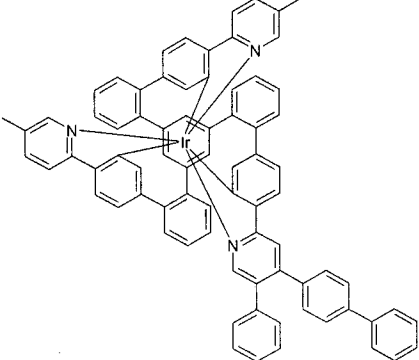
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 245                                                                                 | 246                                                                                  |
|   |   |
| 247                                                                                 | 248                                                                                  |
|  |  |
| 249                                                                                 | 250                                                                                  |
|  |  |
| 251                                                                                 | 252                                                                                  |

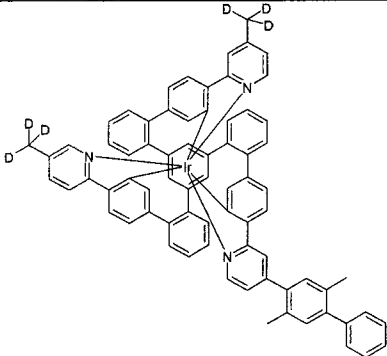
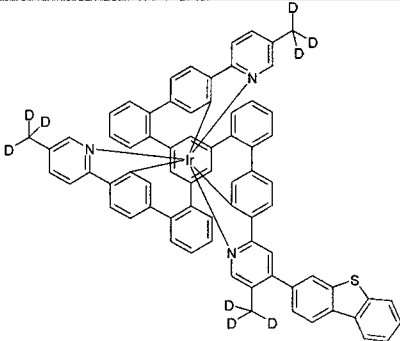
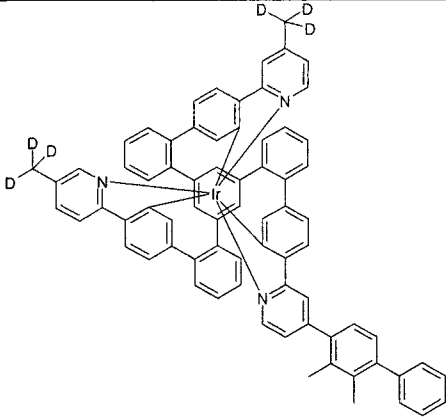
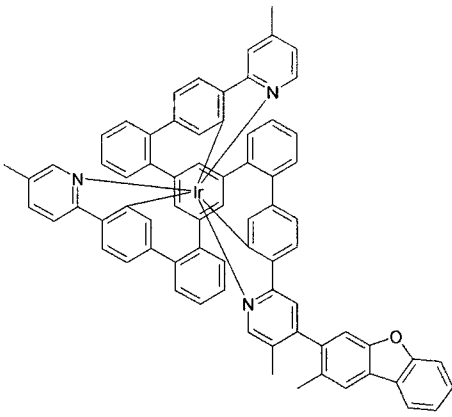
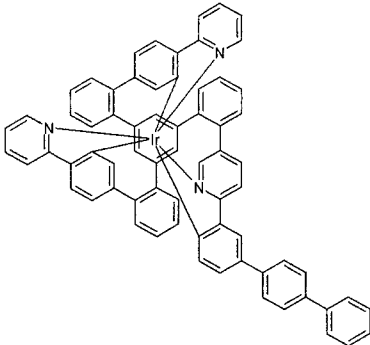
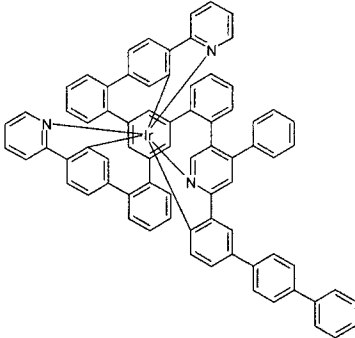
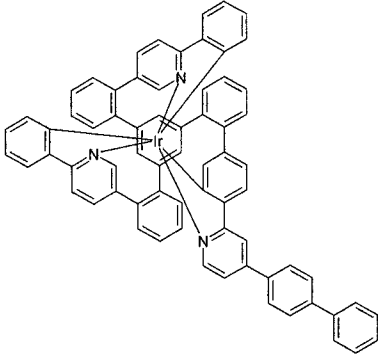
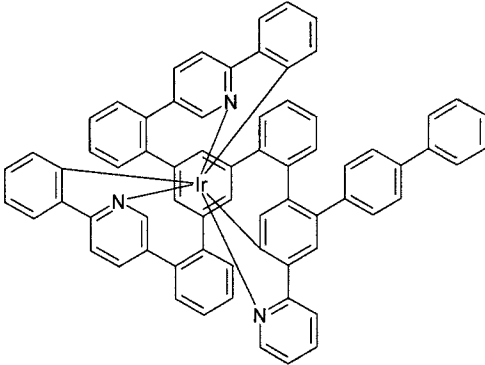
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 253                                                                                 | 254                                                                                  |
|   |   |
| 255                                                                                 | 256                                                                                  |
|  |  |
| 257                                                                                 | 258                                                                                  |
|  |  |
| 259                                                                                 | 260                                                                                  |

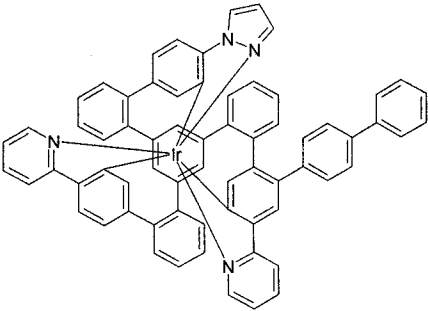
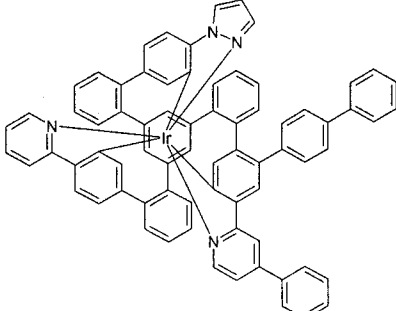
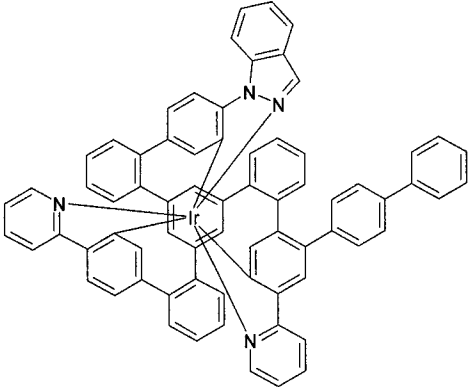
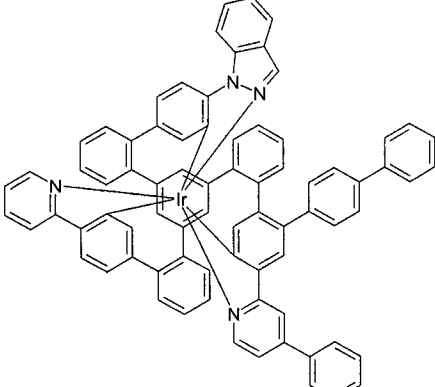
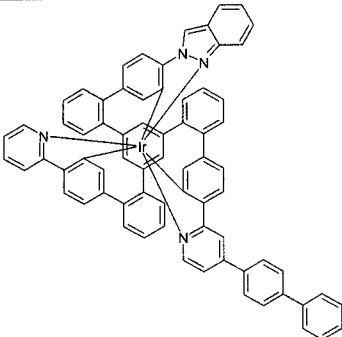
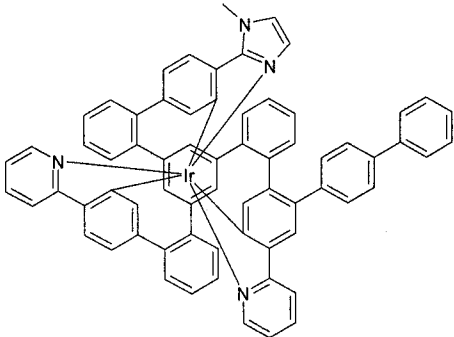
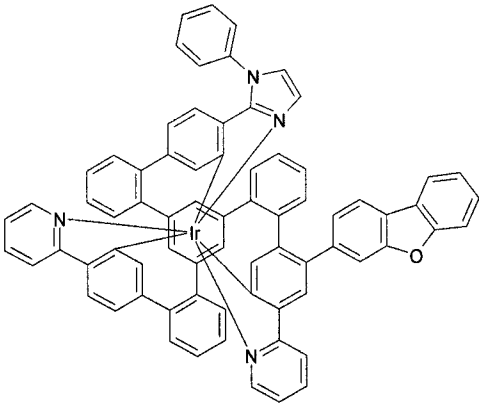
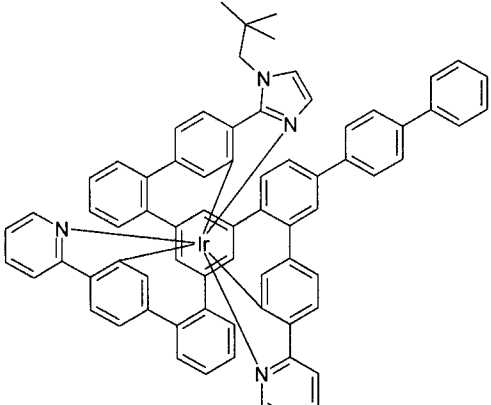
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 261                                                                                 | 262                                                                                  |
|   |   |
| 263                                                                                 | 264                                                                                  |
|  |  |
| 265                                                                                 | 266                                                                                  |
|  |  |
| 267                                                                                 | 268                                                                                  |

|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 269                                                                                 | 270                                                                                  |
|   |   |
| 271                                                                                 | 272                                                                                  |
|  |  |
| 273                                                                                 | 274                                                                                  |
|  |  |
| 275                                                                                 | 276                                                                                  |

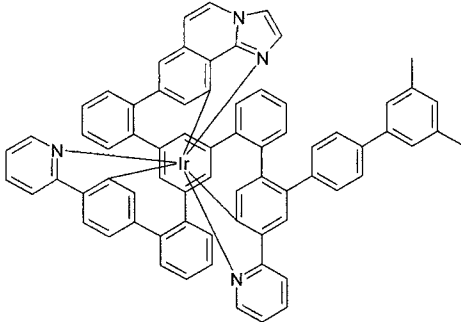
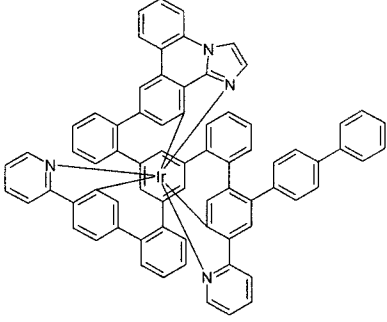
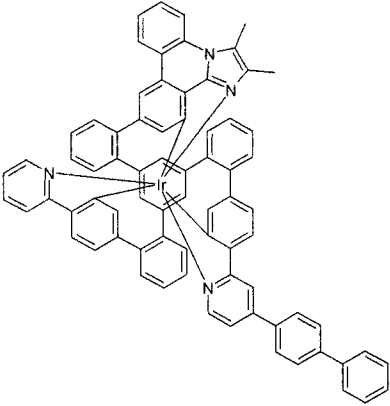
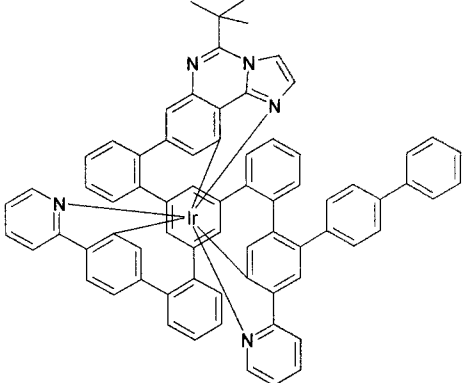
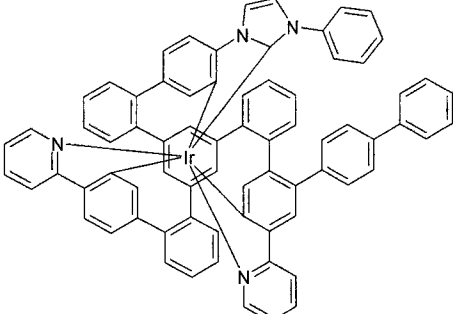
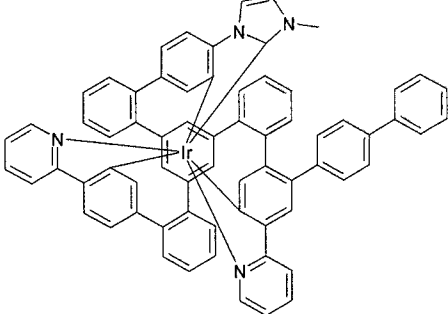
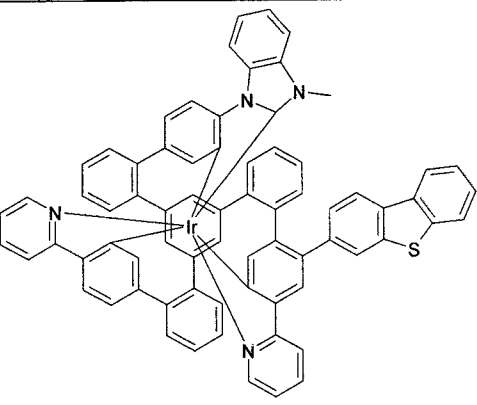
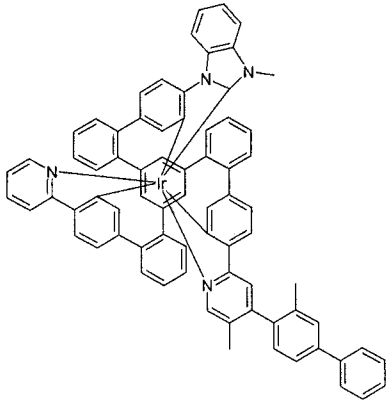
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 277                                                                                 | 278                                                                                  |
|   |   |
| 279                                                                                 | 280                                                                                  |
|  |  |
| 281                                                                                 | 282                                                                                  |
|  |  |

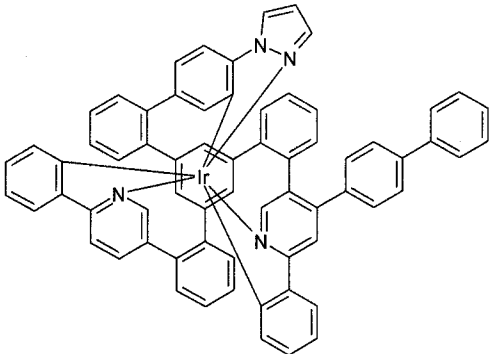
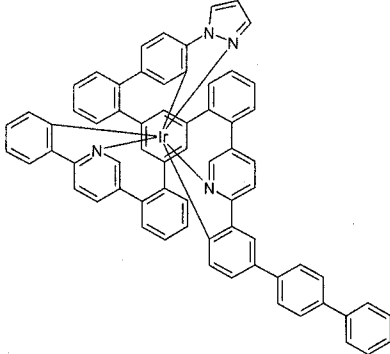
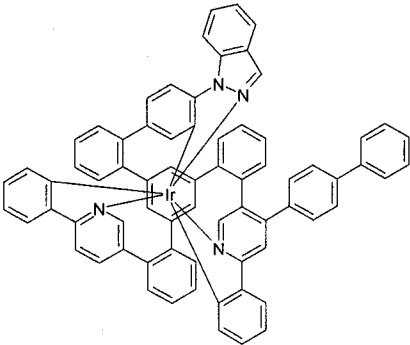
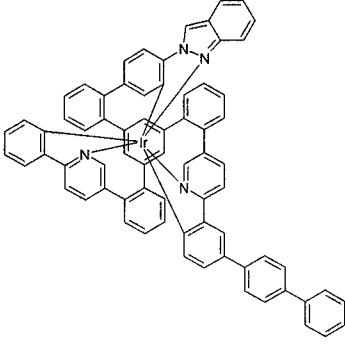
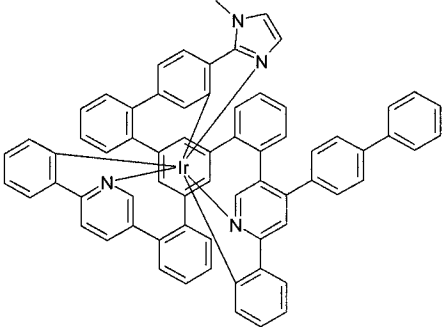
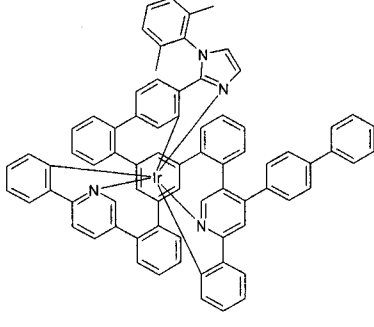
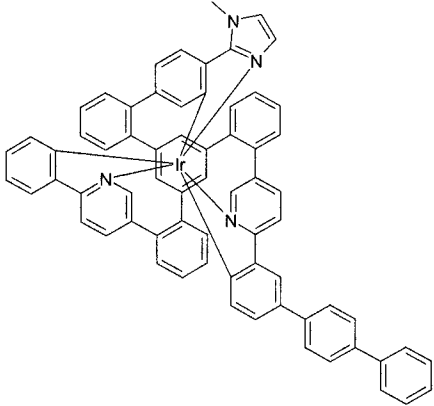
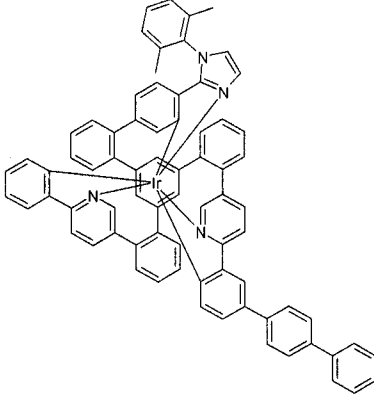
|                                                                                                |                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>283</p>    | <p>284</p>    |
| <p>285</p>   | <p>286</p>   |
| <p>287</p>  | <p>288</p>  |
| <p>289</p>  | <p>290</p>  |

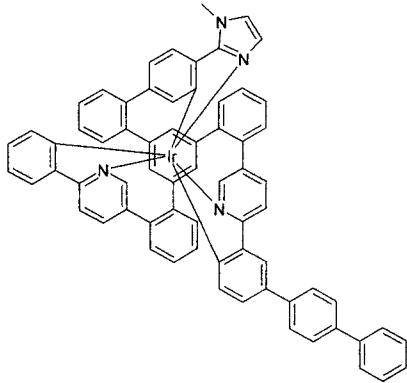
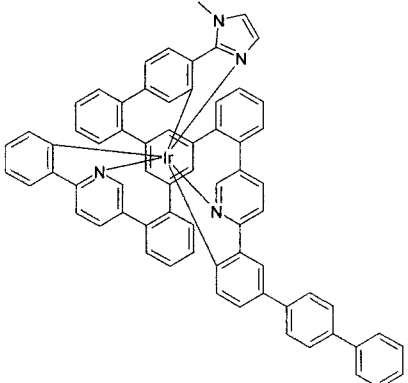
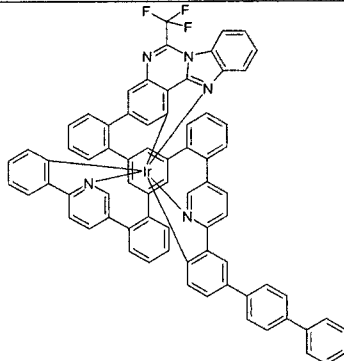
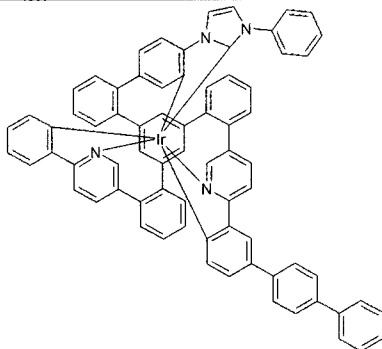
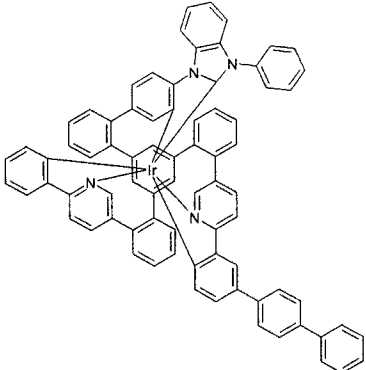
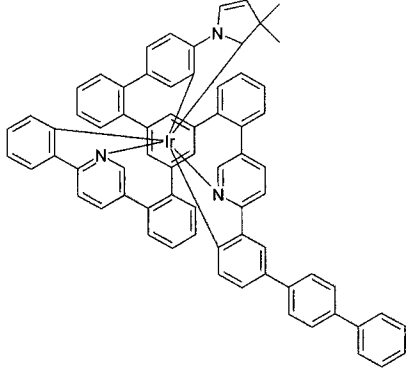
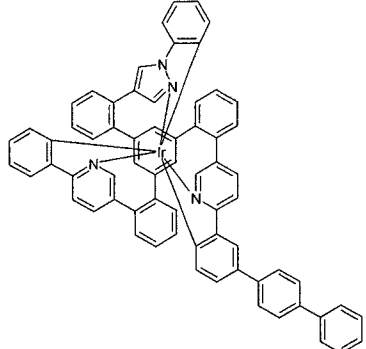
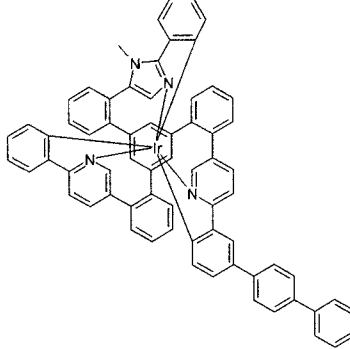
|                                                                                                |                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>291</p>    | <p>292</p>    |
| <p>293</p>   | <p>294</p>   |
| <p>295</p>  | <p>296</p>  |
| <p>297</p>  | <p>298</p>  |

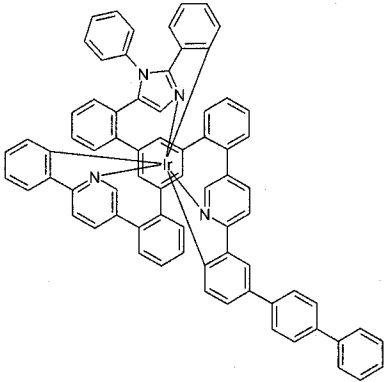
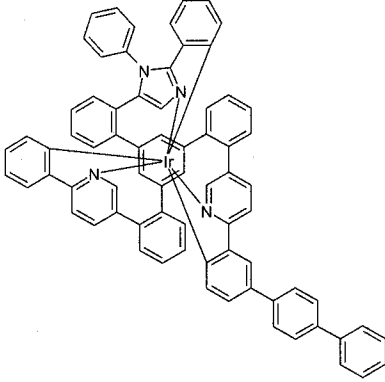
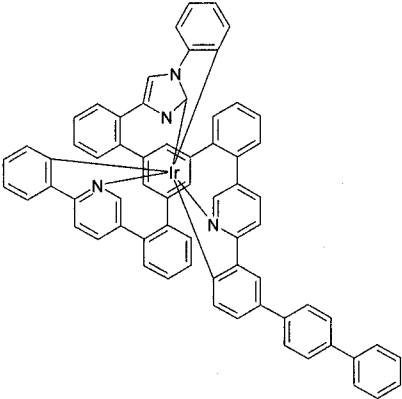
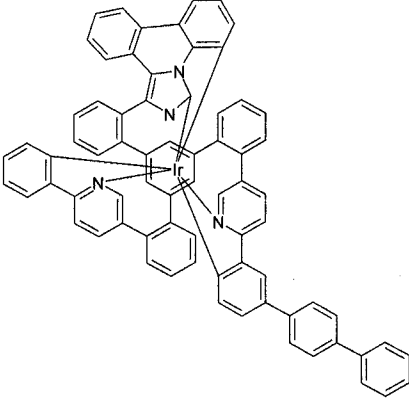
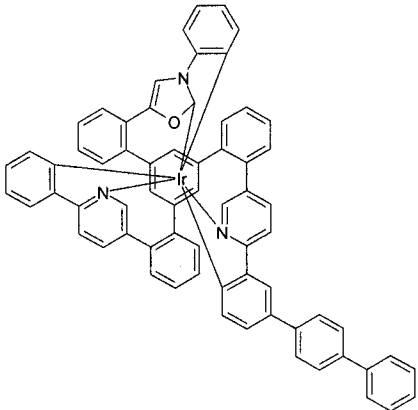
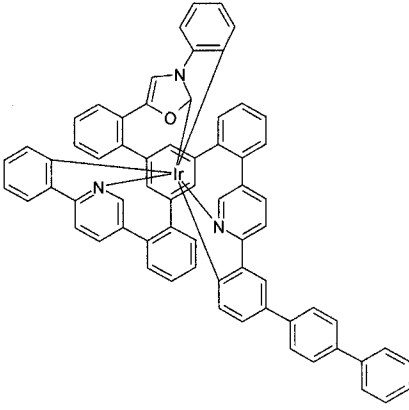
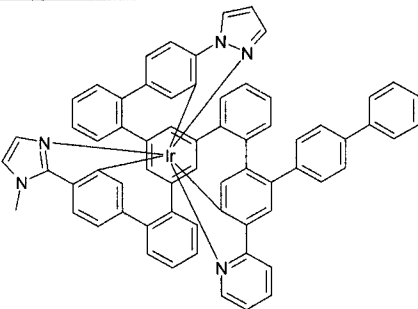
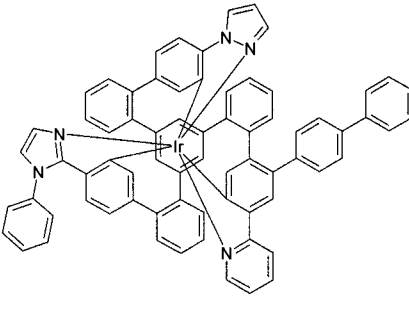
|                                                                                                |                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>299</p>    | <p>300</p>    |
| <p>301</p>   | <p>302</p>   |
| <p>303</p>  | <p>304</p>  |
| <p>305</p>  | <p>306</p>  |

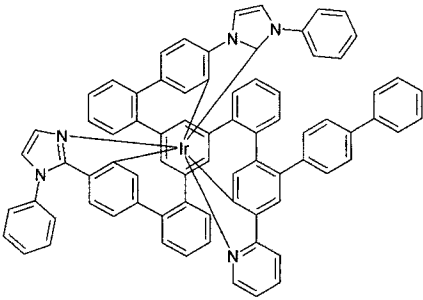
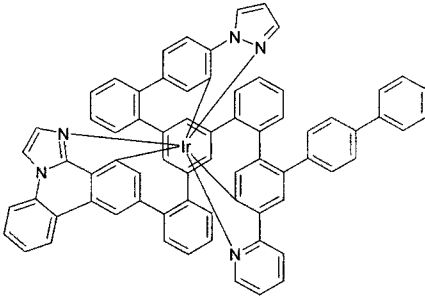
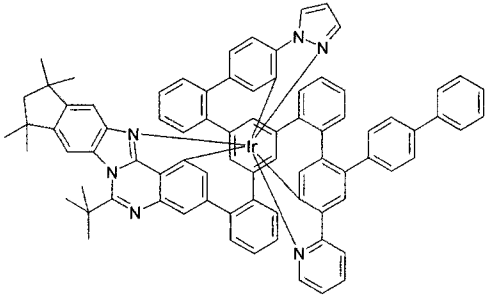
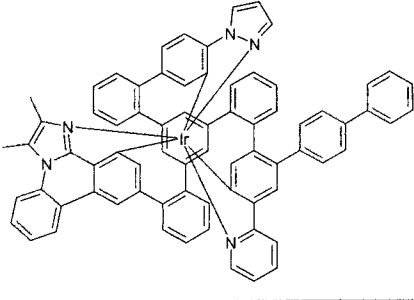
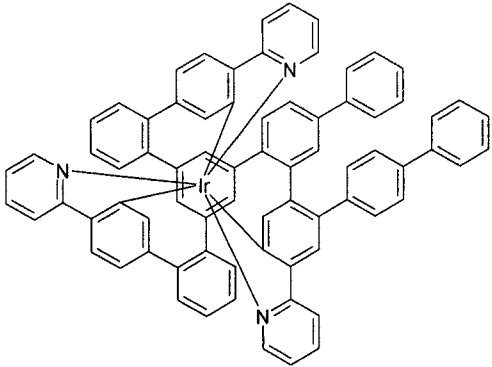
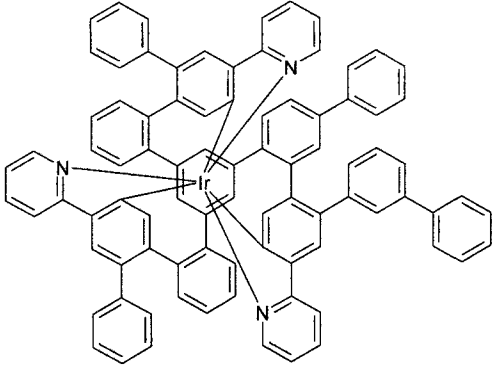
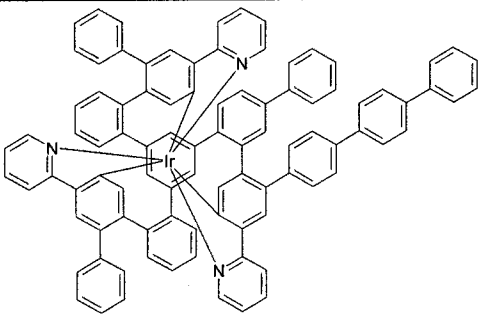
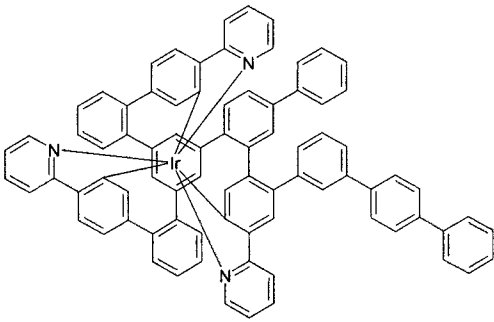


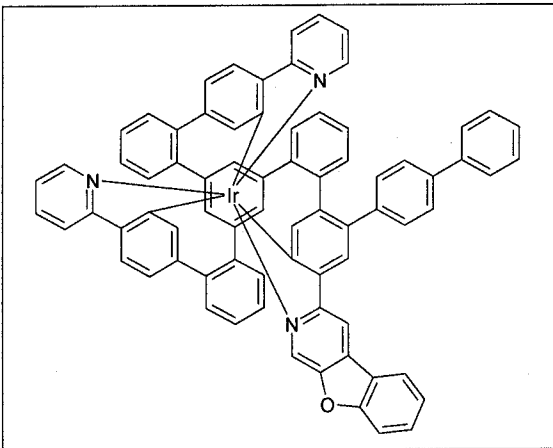
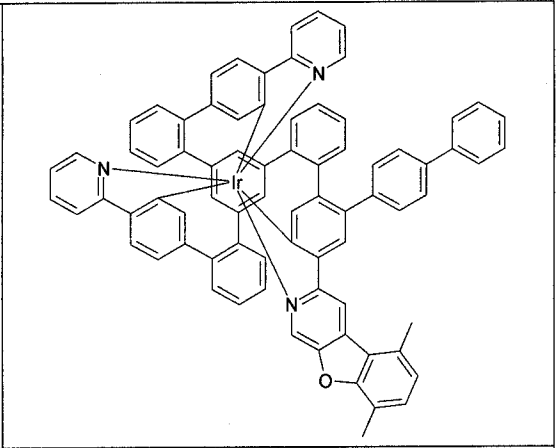
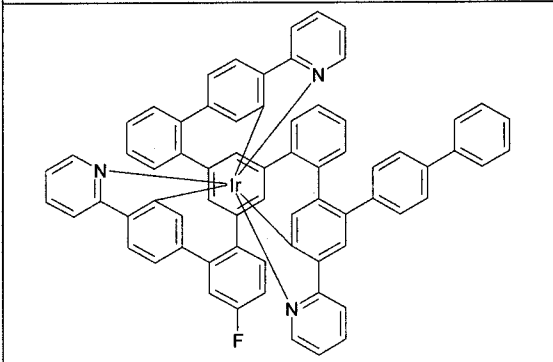
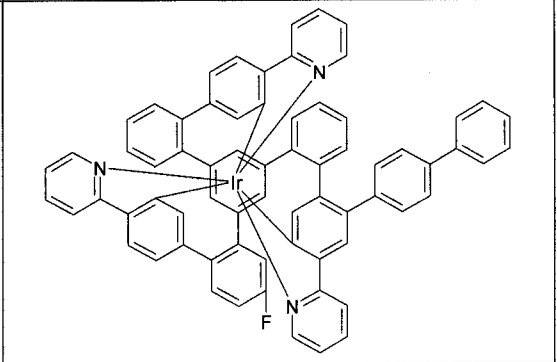
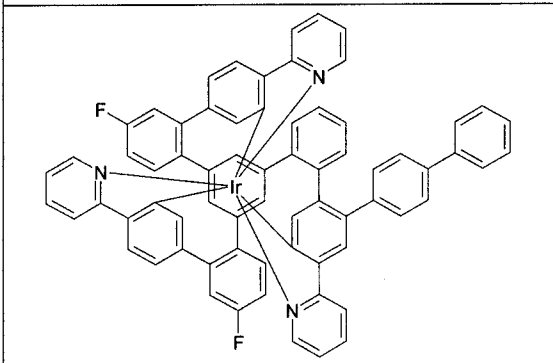
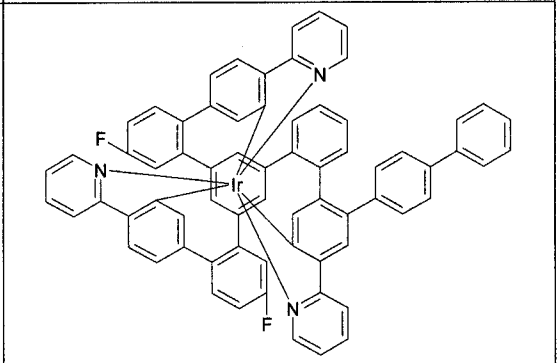
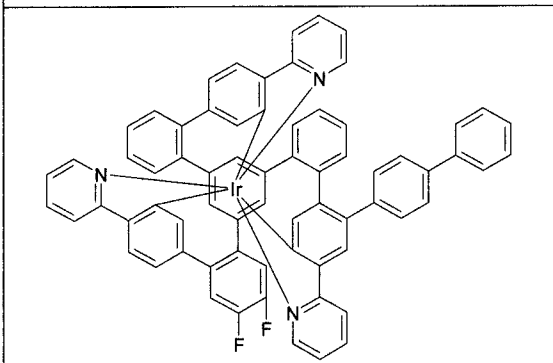
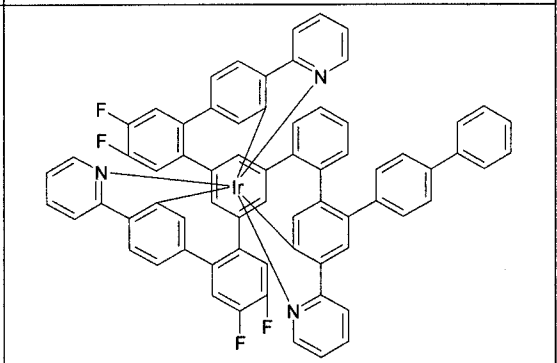
|                                                                                                |                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>307</p>    | <p>308</p>    |
| <p>309</p>   | <p>310</p>   |
| <p>311</p>  | <p>312</p>  |
| <p>313</p>  | <p>314</p>  |
| <p>315</p>                                                                                     | <p>316</p>                                                                                      |

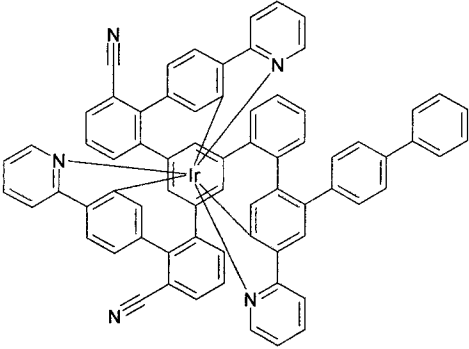
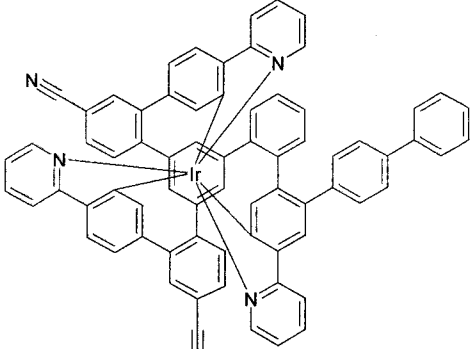
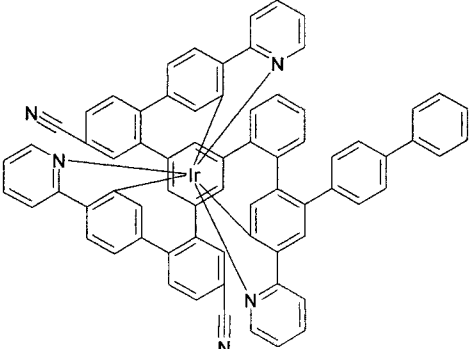
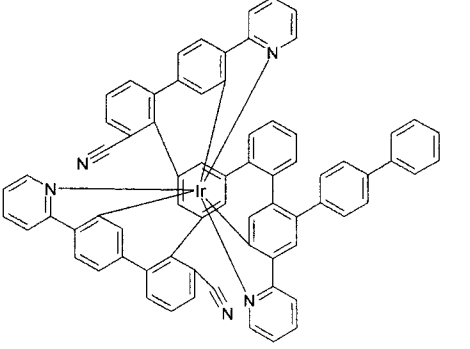
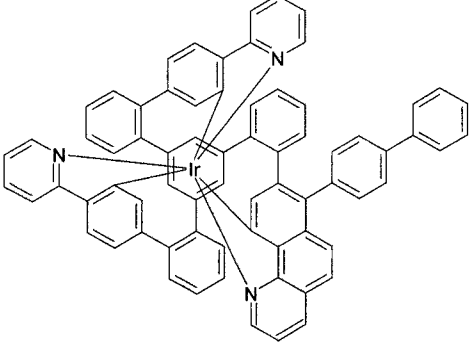
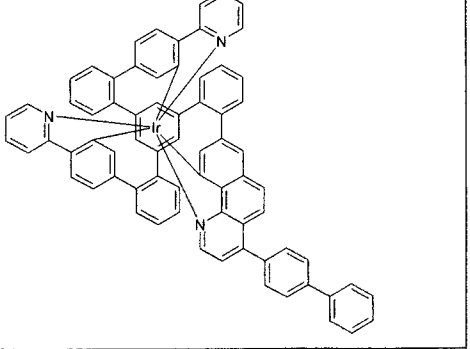
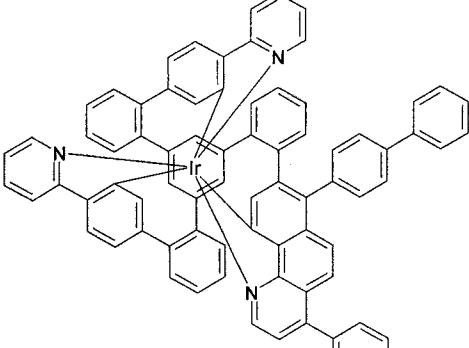
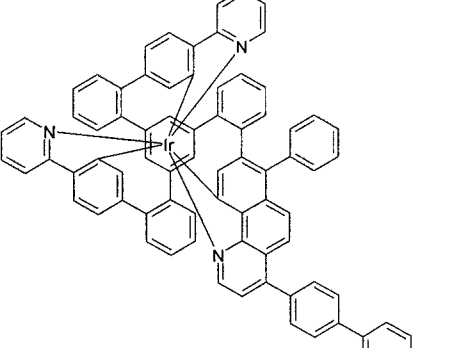
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 317                                                                                 | 318                                                                                  |
|   |   |
| 319                                                                                 | 320                                                                                  |
|  |  |
| 321                                                                                 | 322                                                                                  |
|  |  |
| 323                                                                                 | 324                                                                                  |

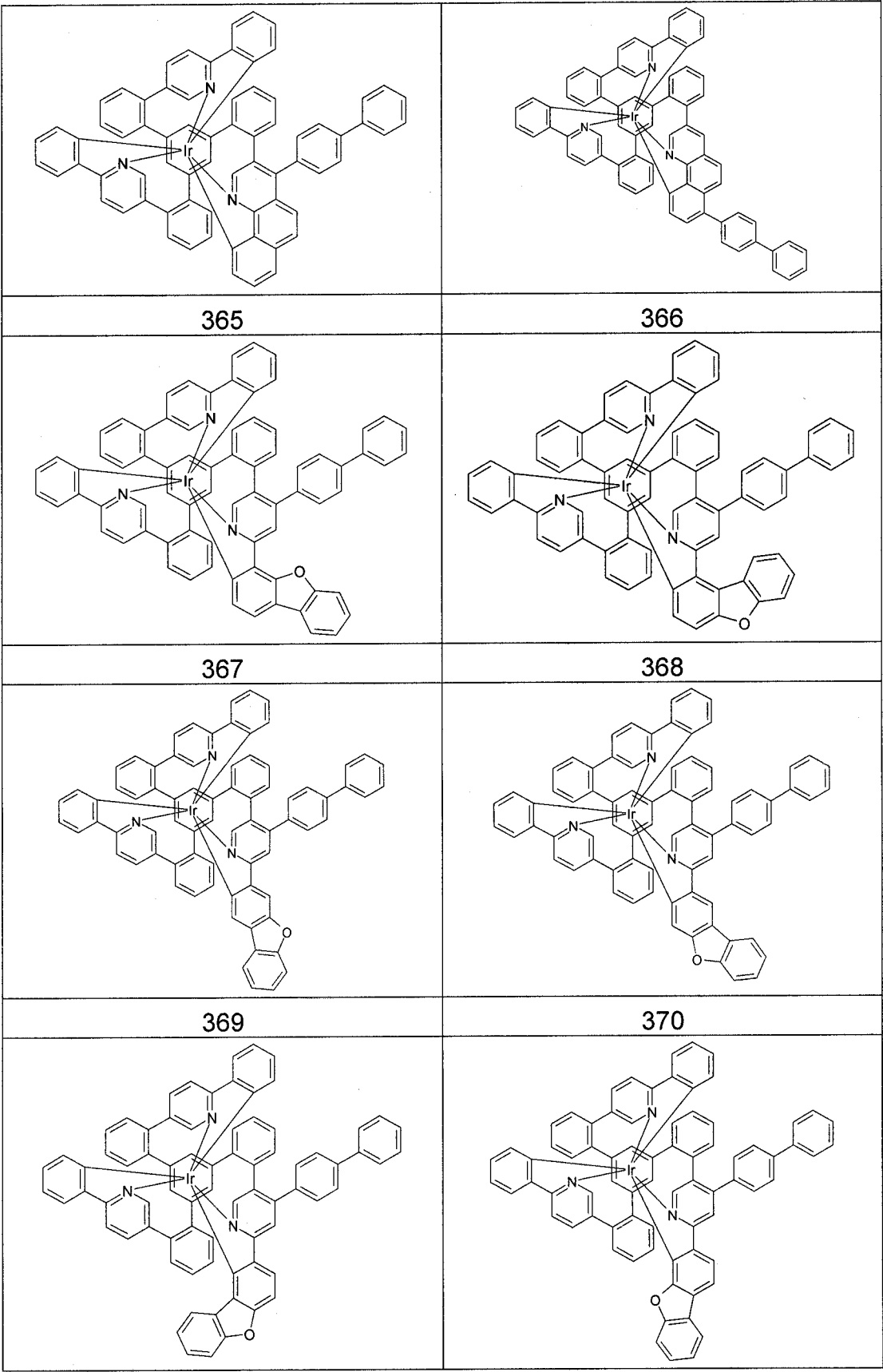
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 325                                                                                 | 326                                                                                  |
|   |   |
| 327                                                                                 | 328                                                                                  |
|  |  |
| 329                                                                                 | 330                                                                                  |
|  |  |
| 331                                                                                 | 332                                                                                  |

|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 333                                                                                 | 334                                                                                  |
|   |   |
| 335                                                                                 | 336                                                                                  |
|  |  |
| 337                                                                                 | 338                                                                                  |
|  |  |
| 339                                                                                 | 340                                                                                  |

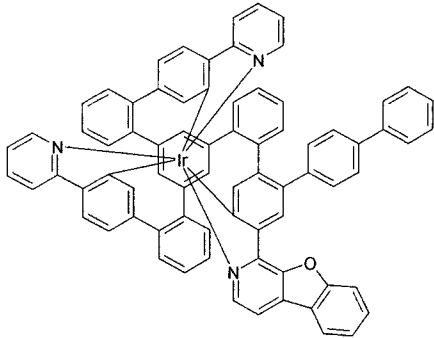
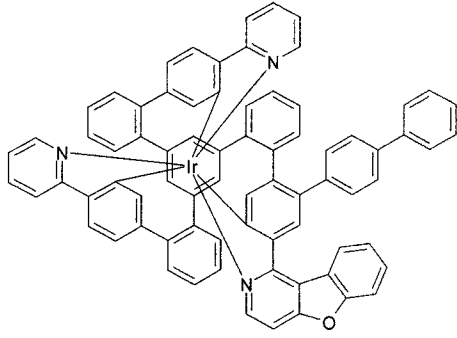
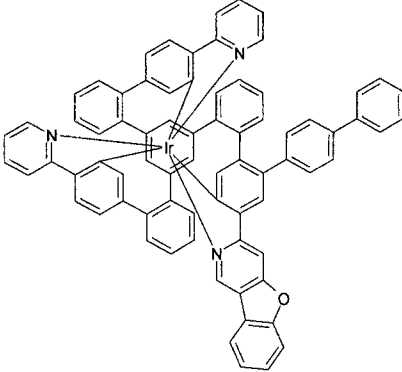
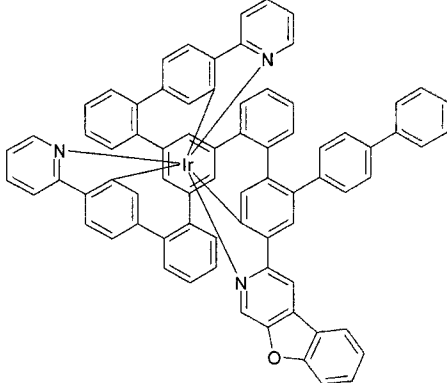
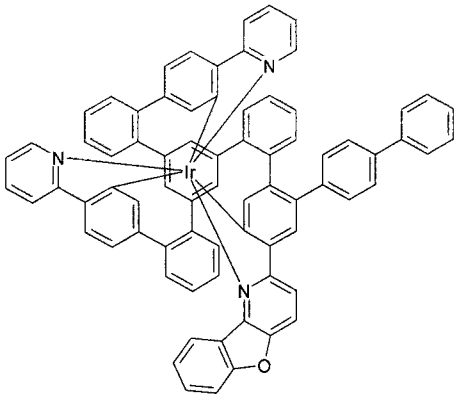
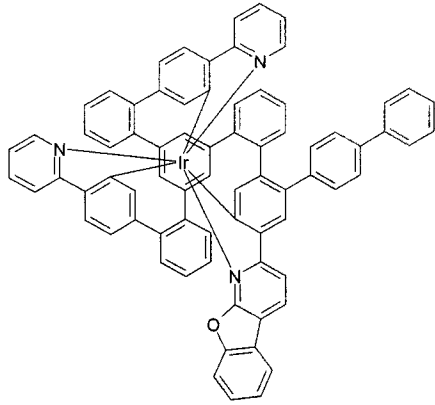
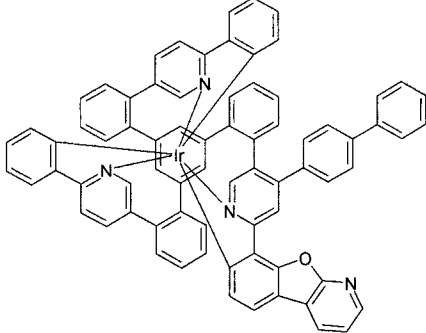
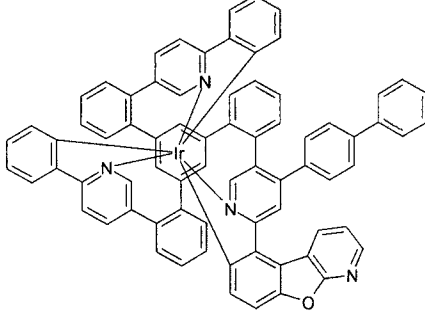
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 341                                                                                 | 342                                                                                  |
|    |    |
| 343                                                                                 | 344                                                                                  |
|   |   |
| 345                                                                                 | 346                                                                                  |
|  |  |
| 347                                                                                 | 348                                                                                  |

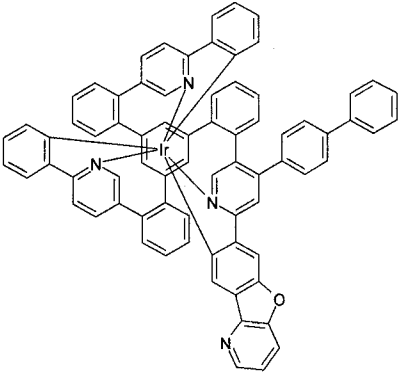
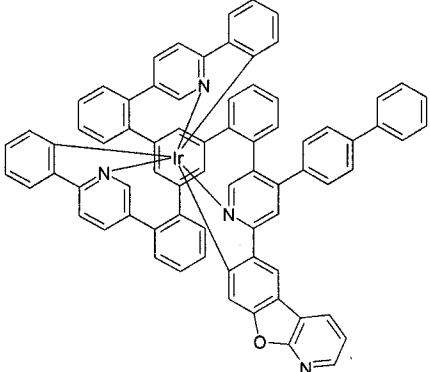
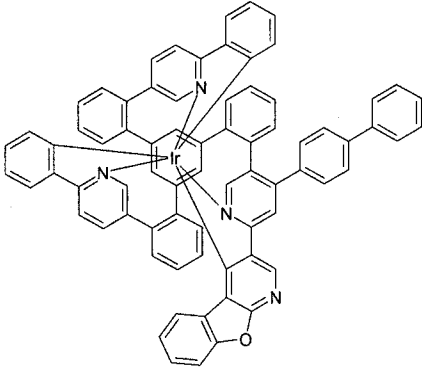
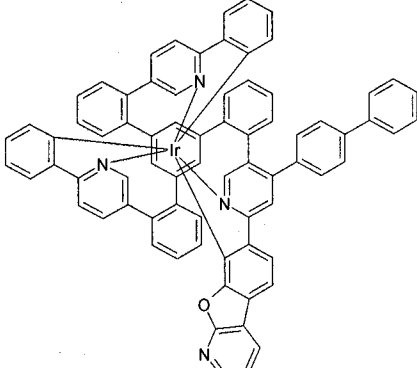
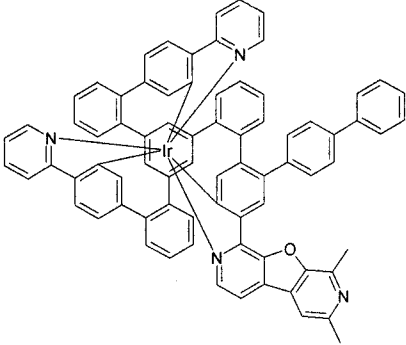
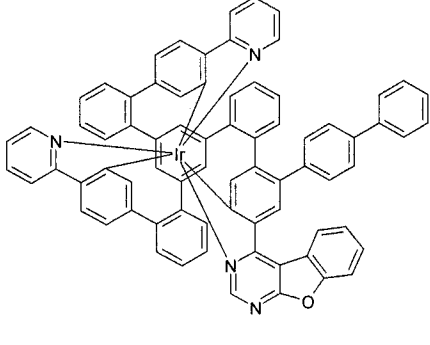
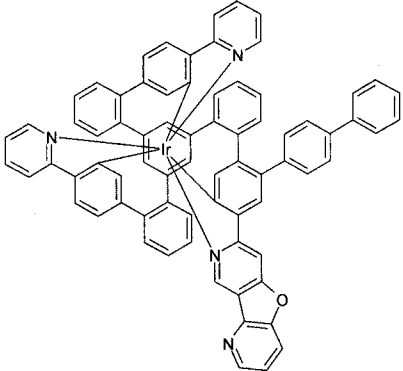
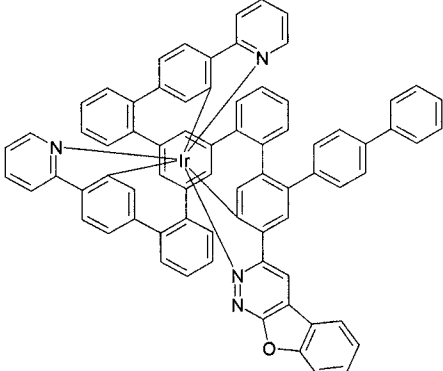
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 349                                                                                 | 350                                                                                  |
|   |   |
| 351                                                                                 | 352                                                                                  |
|  |  |
| 353                                                                                 | 354                                                                                  |
|  |  |
| 355                                                                                 | 356                                                                                  |

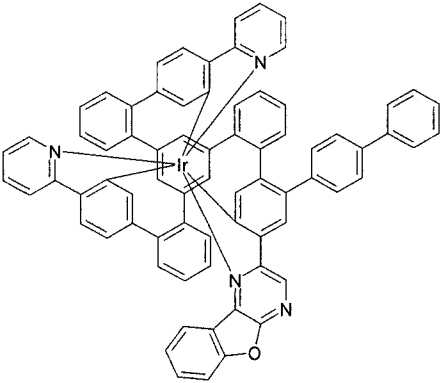
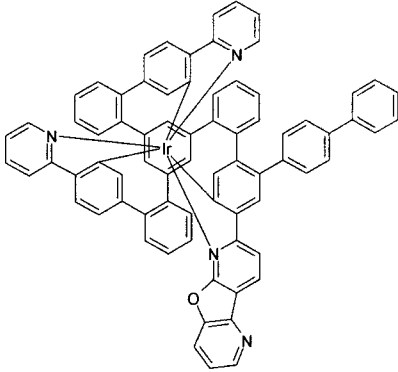
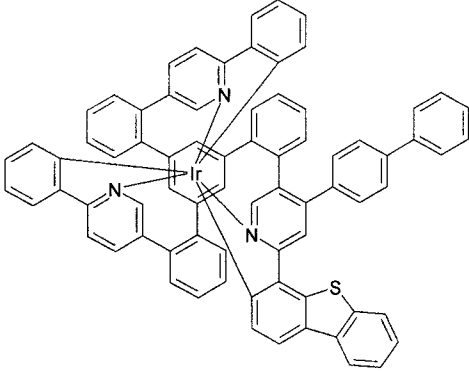
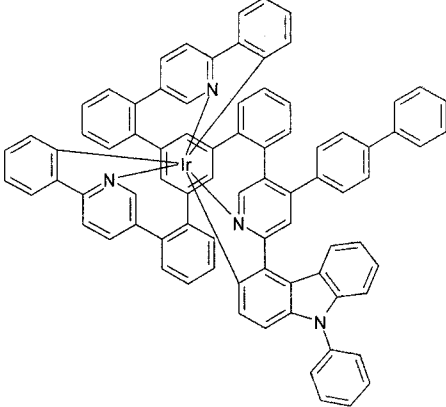
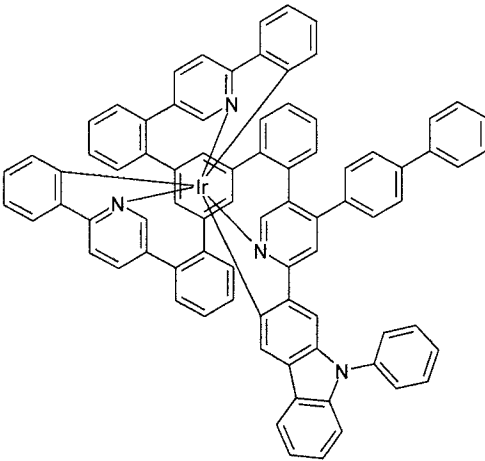
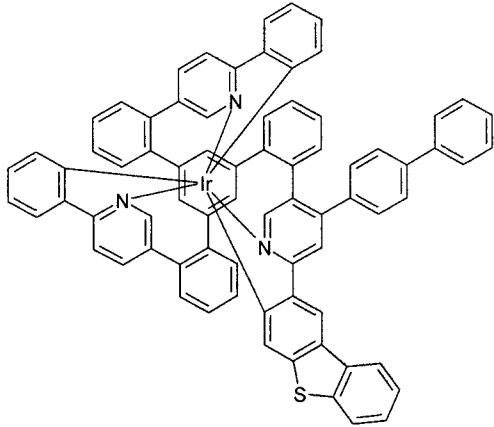
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 357                                                                                 | 358                                                                                  |
|   |   |
| 359                                                                                 | 360                                                                                  |
|  |  |
| 361                                                                                 | 362                                                                                  |
|  |  |
| 363                                                                                 | 364                                                                                  |

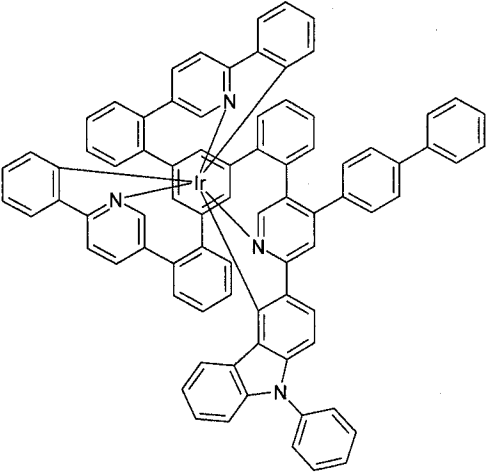
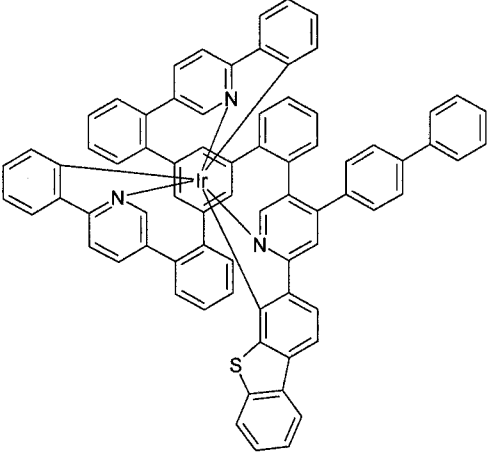
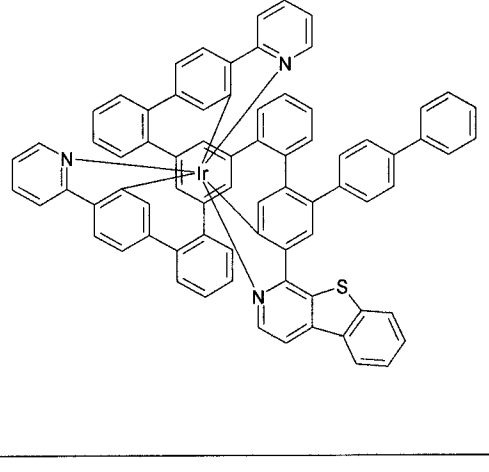
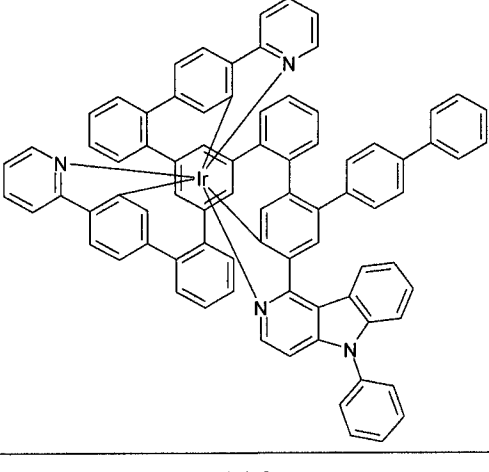
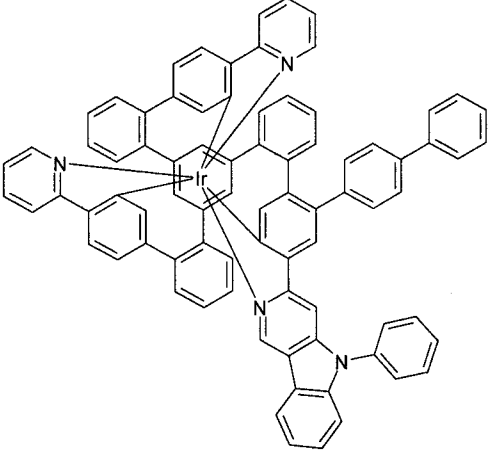
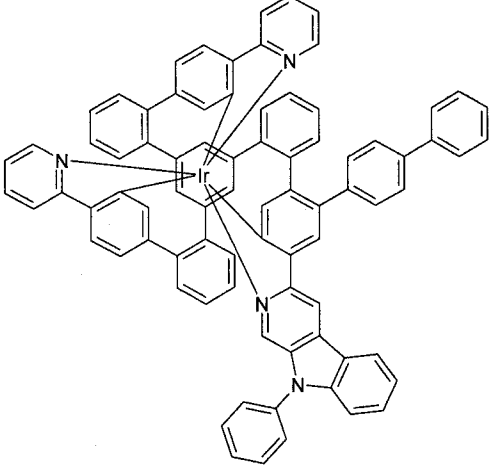


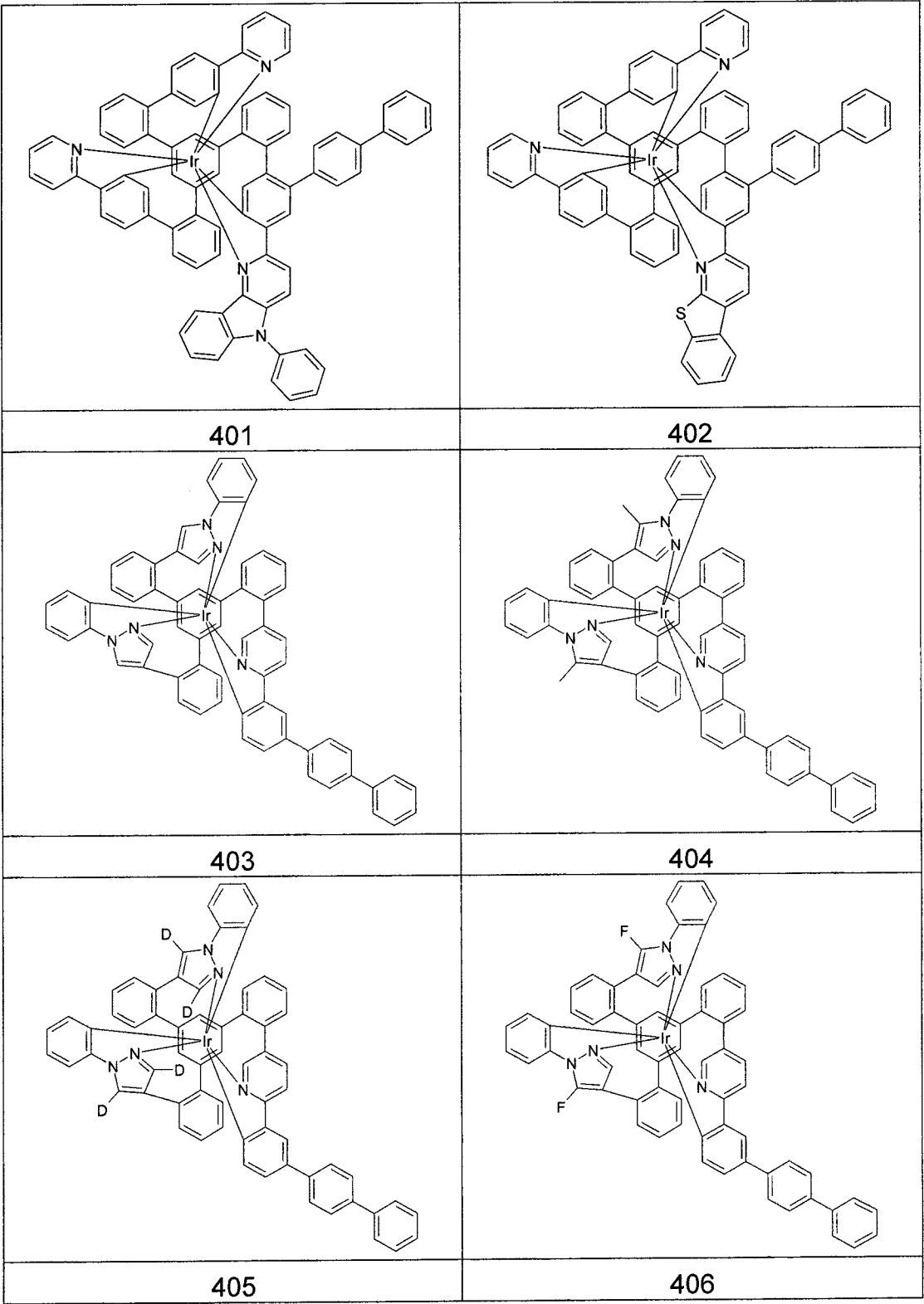


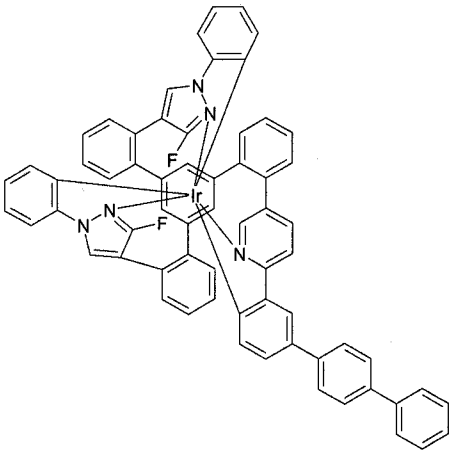
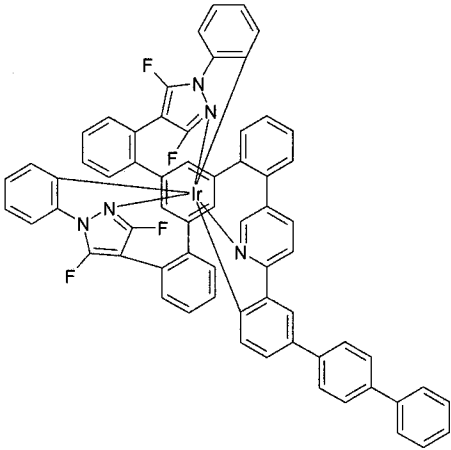
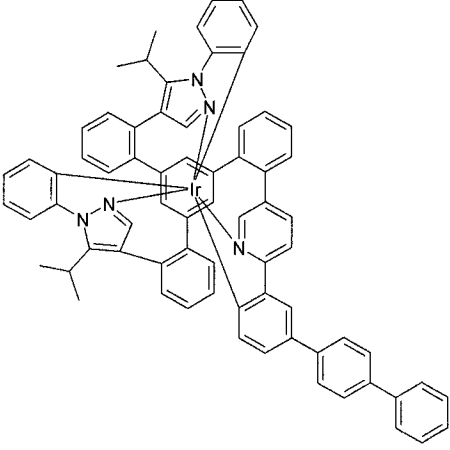
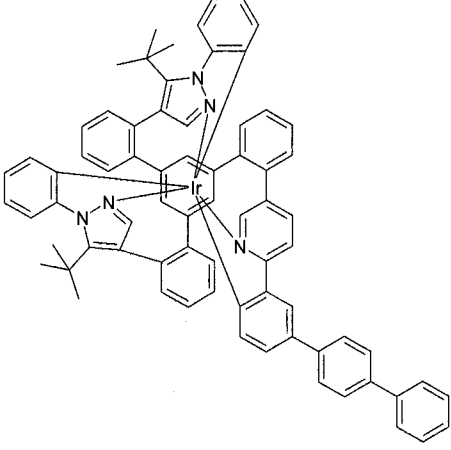
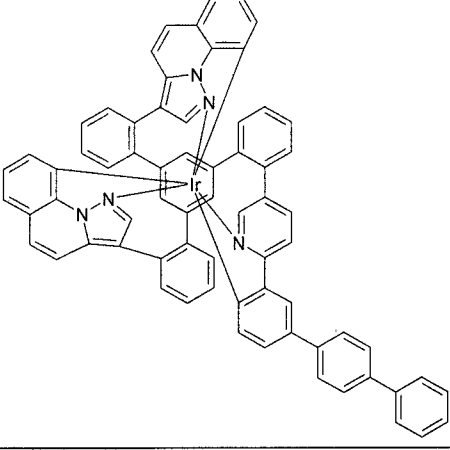
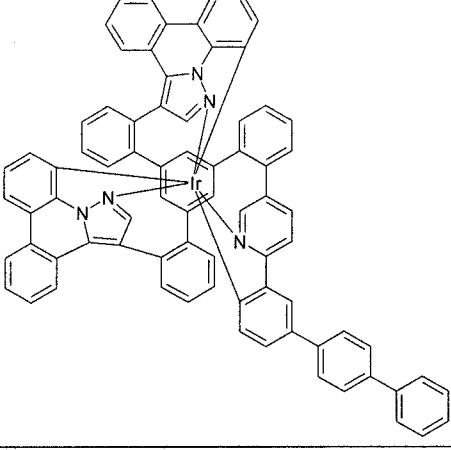
|                                                                                                |                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>371</p>    | <p>372</p>    |
| <p>373</p>   | <p>374</p>   |
| <p>375</p>  | <p>376</p>  |
| <p>377</p>  | <p>378</p>  |

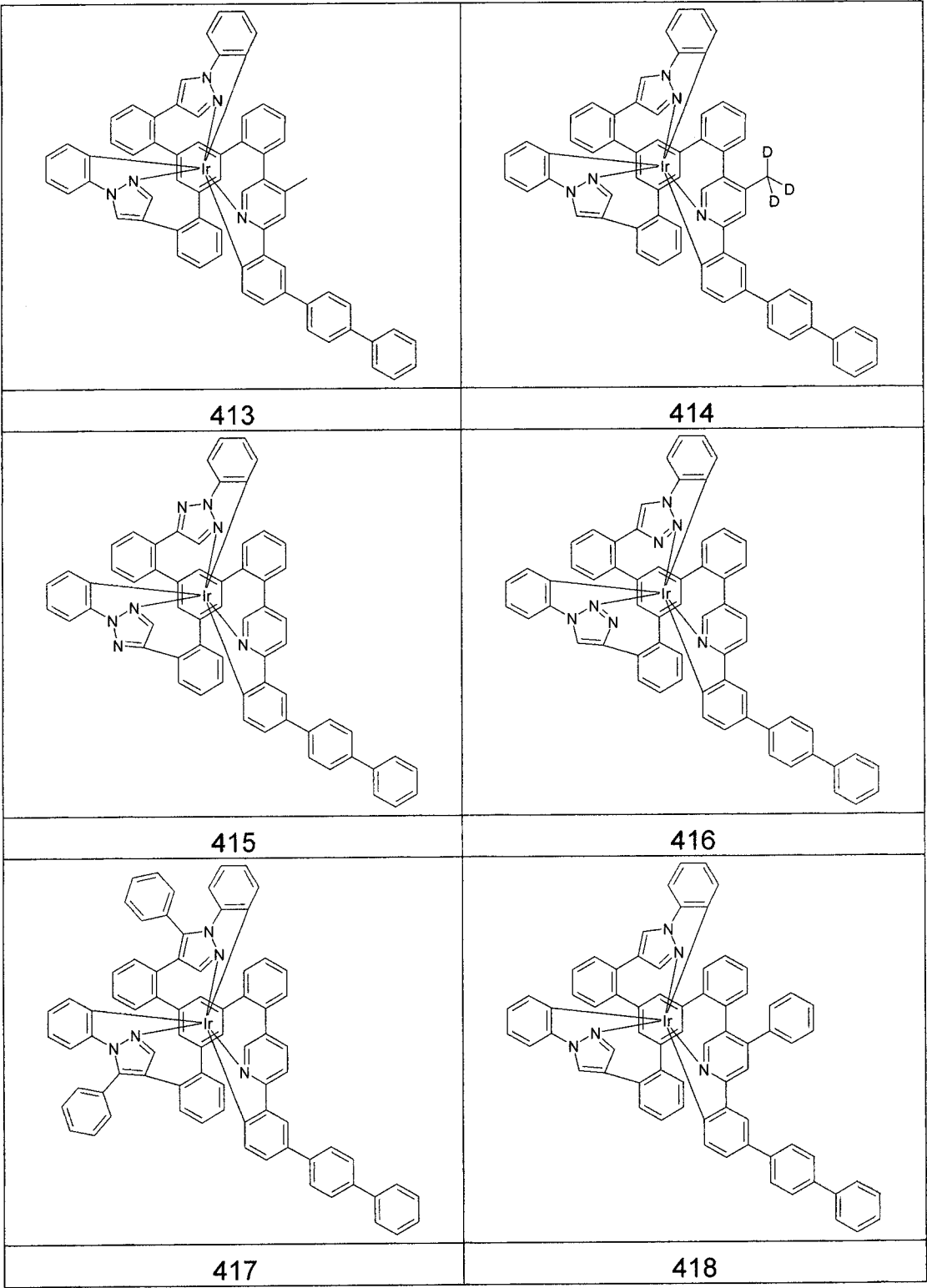
|                                                                                                |                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>379</p>    | <p>380</p>    |
| <p>381</p>   | <p>382</p>   |
| <p>383</p>  | <p>384</p>  |
| <p>385</p>  | <p>386</p>  |

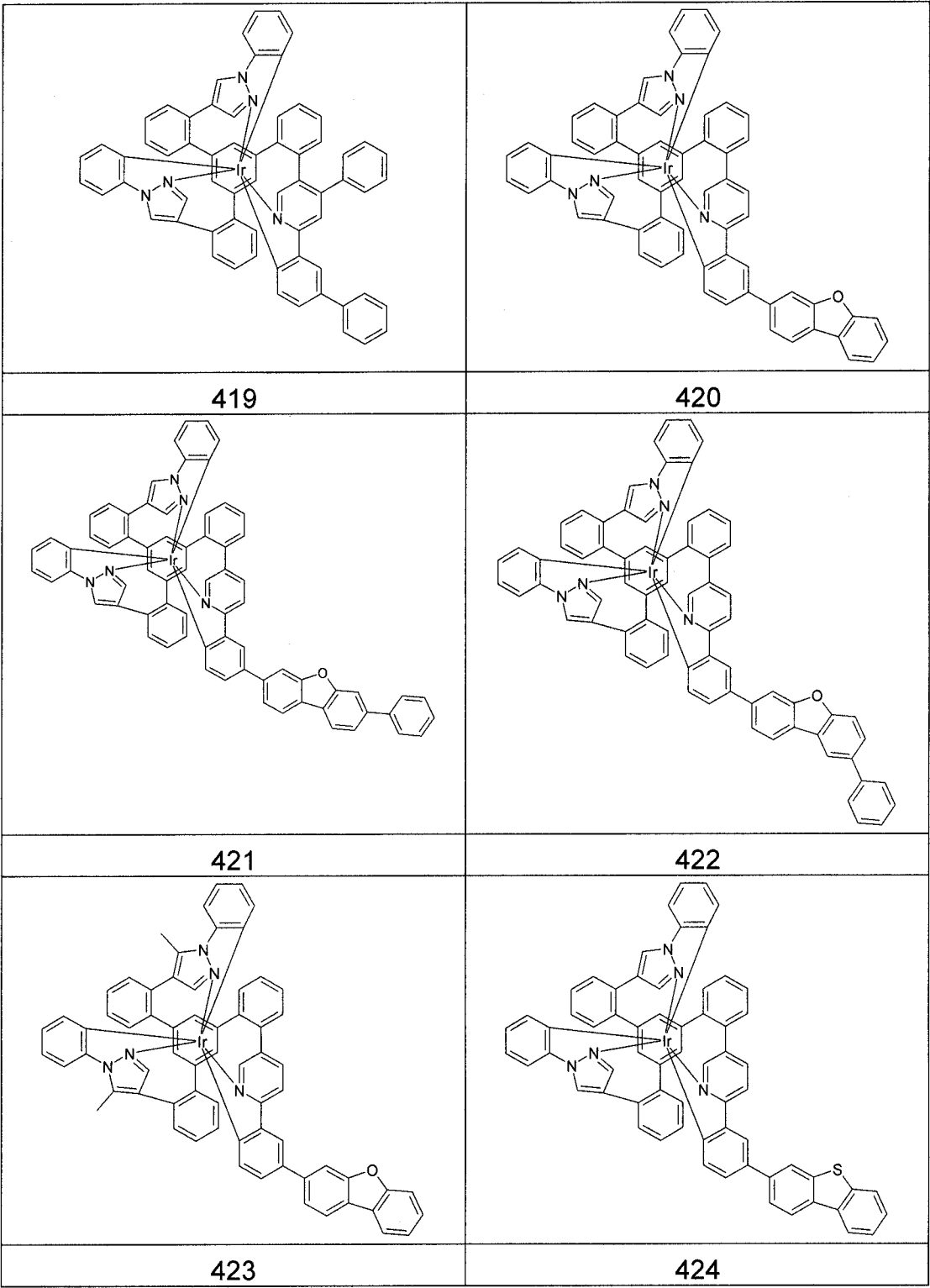
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 387                                                                                 | 388                                                                                  |
|    |    |
| 389                                                                                 | 390                                                                                  |
|   |   |
| 391                                                                                 | 392                                                                                  |
|  |  |
| 393                                                                                 | 394                                                                                  |

|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 395                                                                                 | 396                                                                                  |
|   |   |
| 397                                                                                 | 398                                                                                  |
|  |  |
| 399                                                                                 | 400                                                                                  |

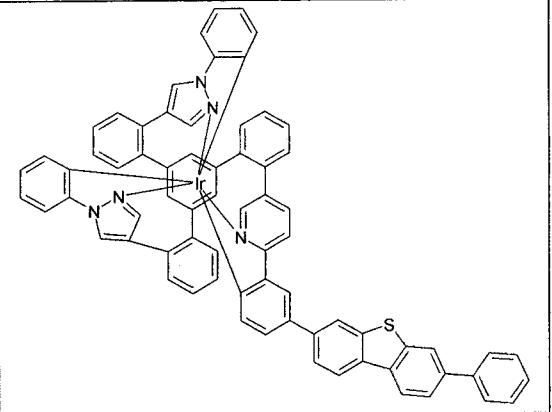
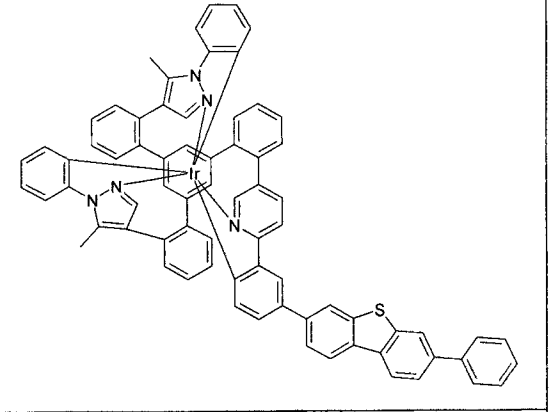
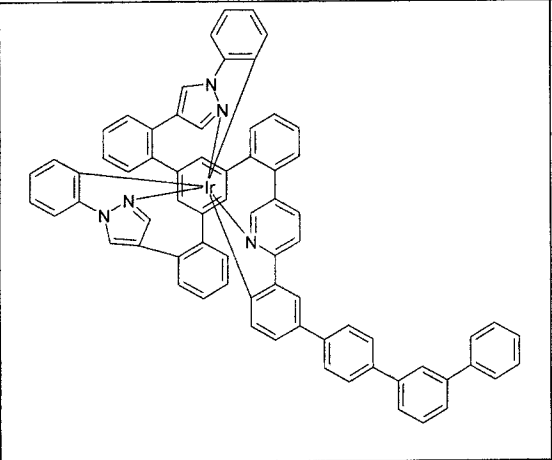
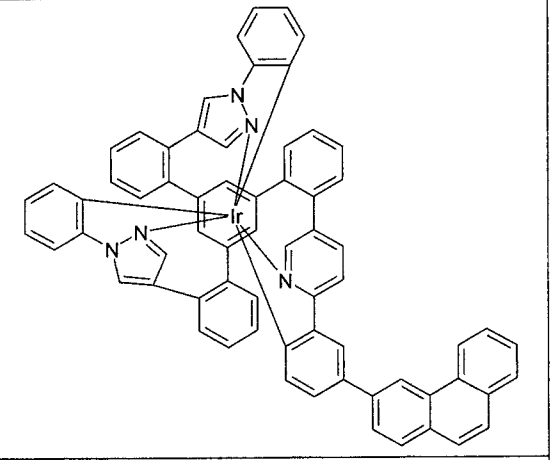
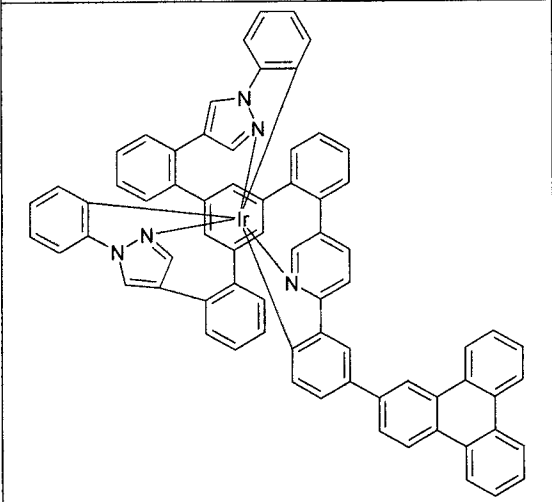
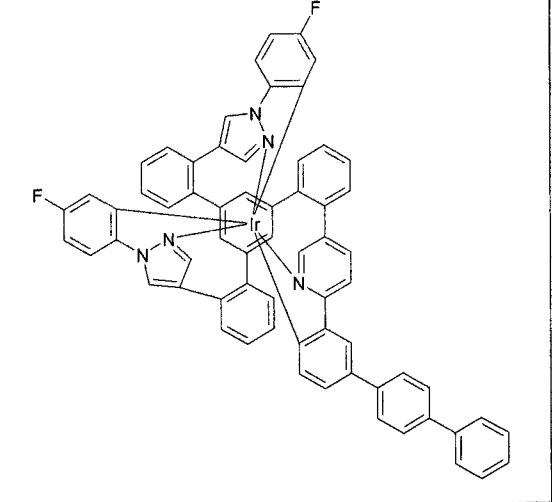


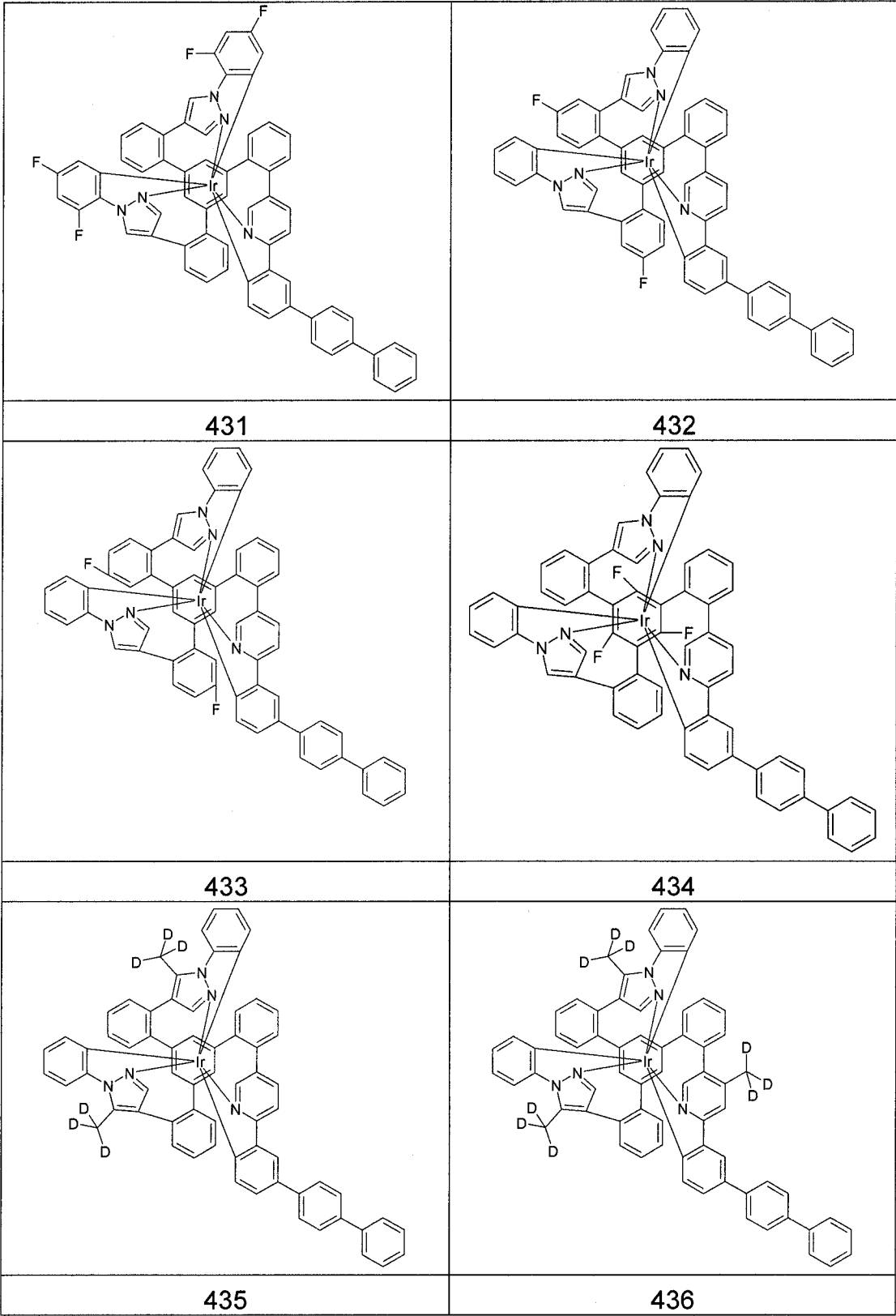
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 407                                                                                 | 408                                                                                  |
|   |   |
| 409                                                                                 | 410                                                                                  |
|  |  |
| 411                                                                                 | 412                                                                                  |

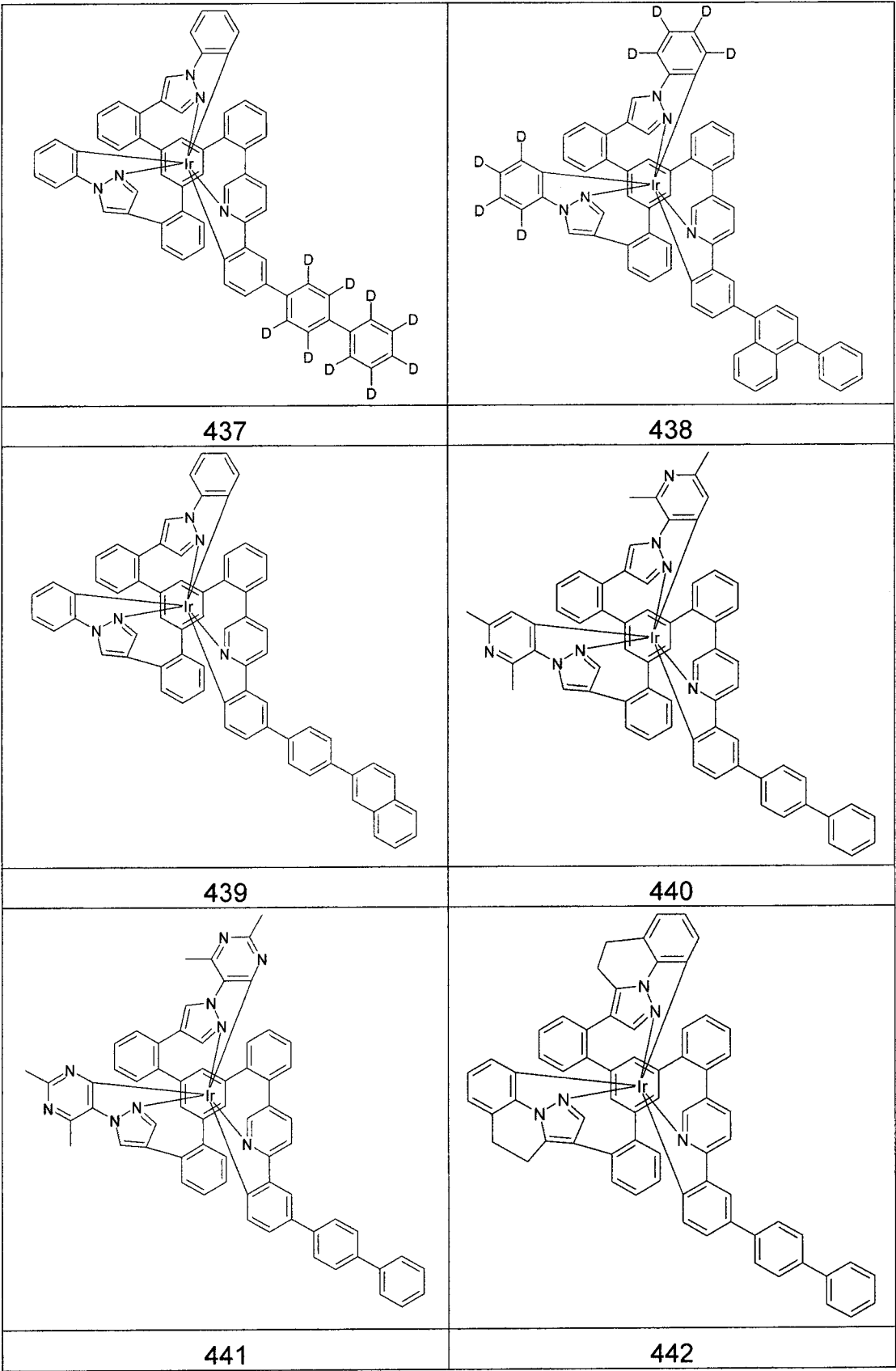


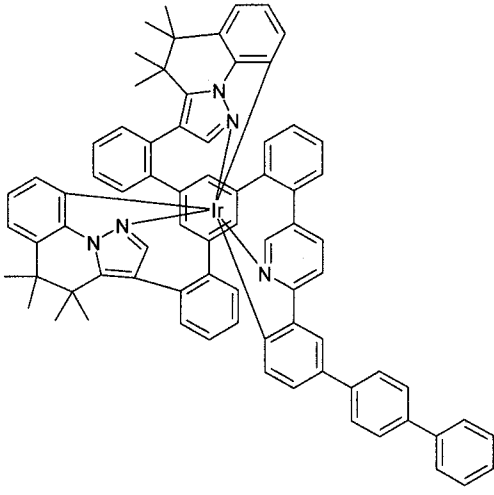
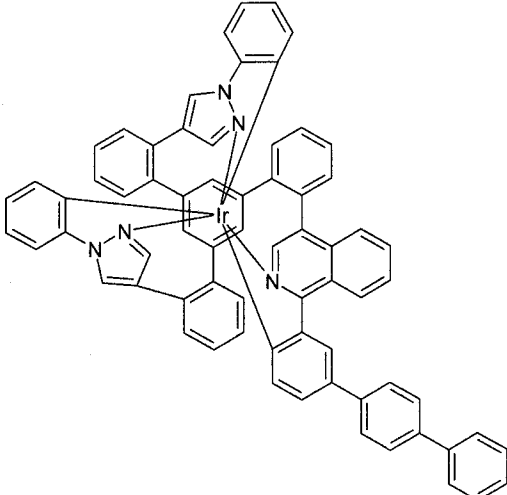
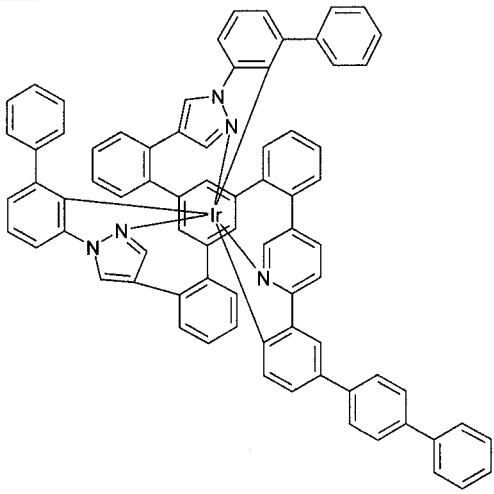
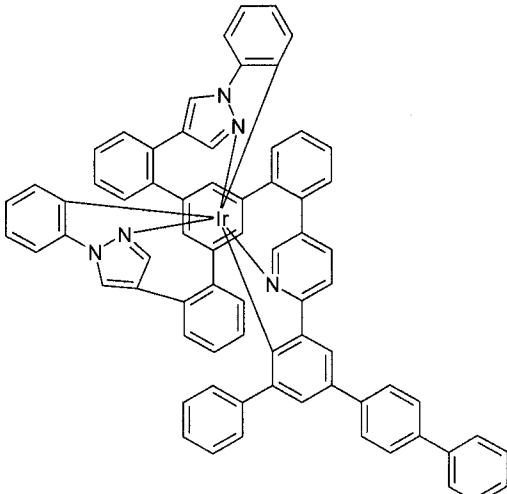
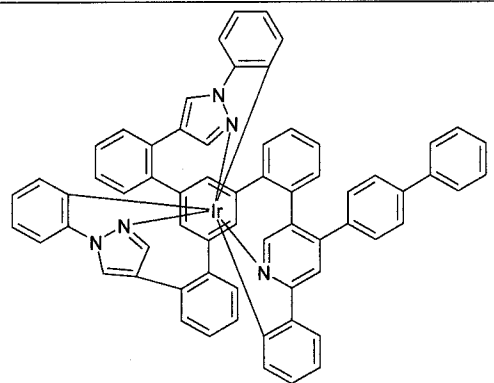
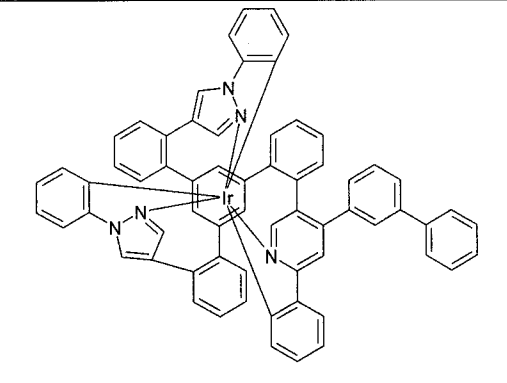


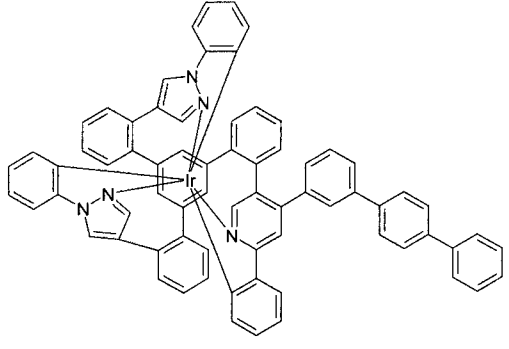
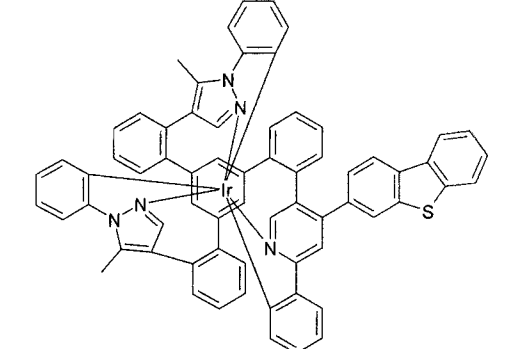
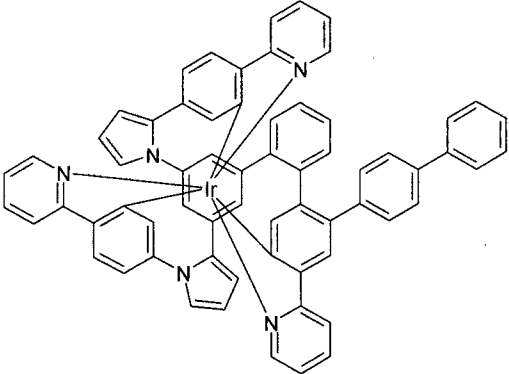
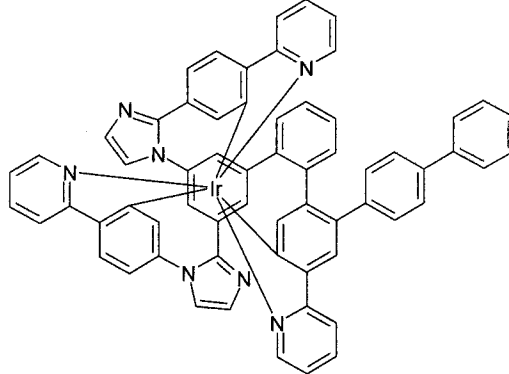
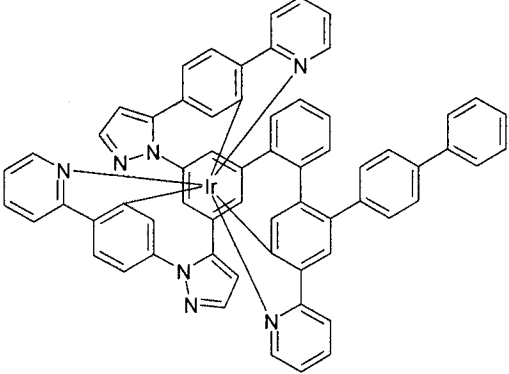
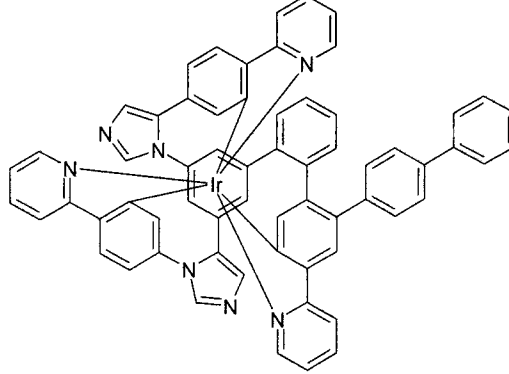


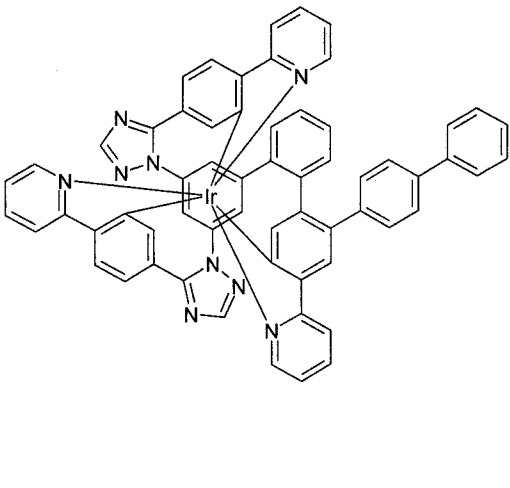
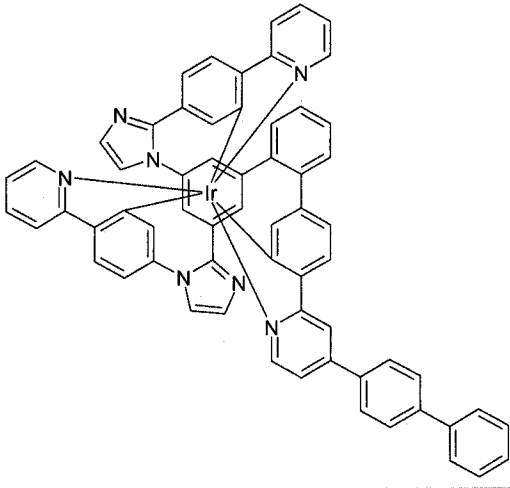
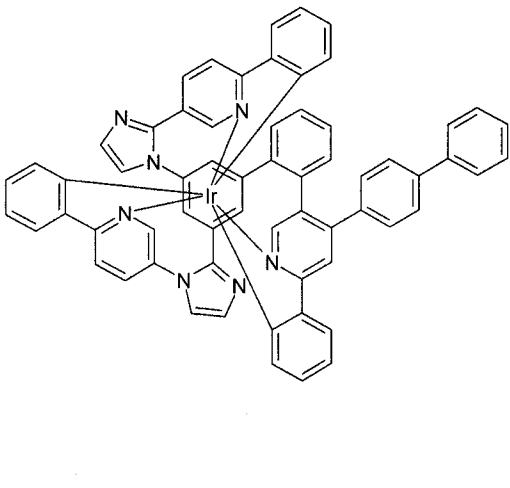
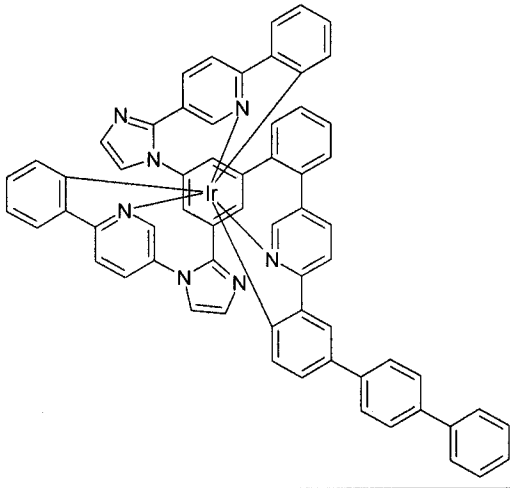
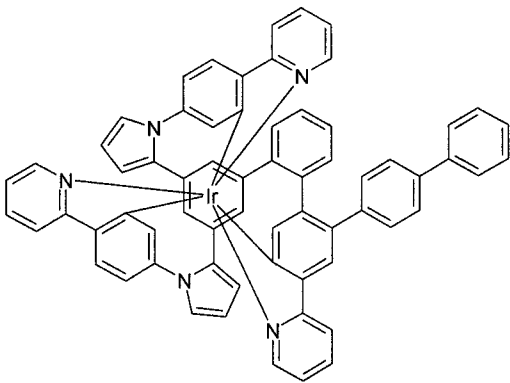
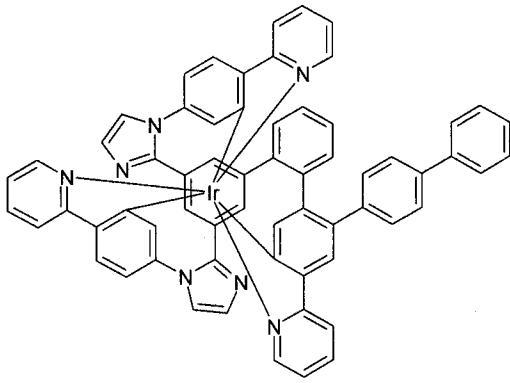
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 425                                                                                 | 426                                                                                  |
|   |   |
| 427                                                                                 | 428                                                                                  |
|  |  |
| 429                                                                                 | 430                                                                                  |

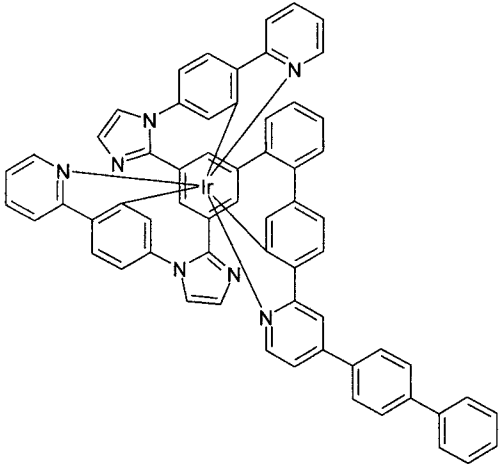
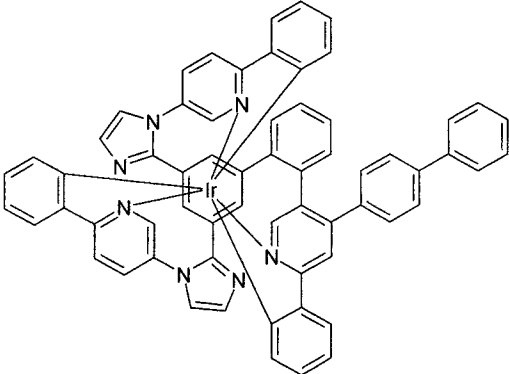
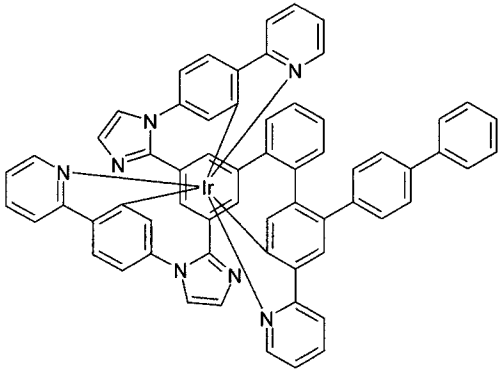
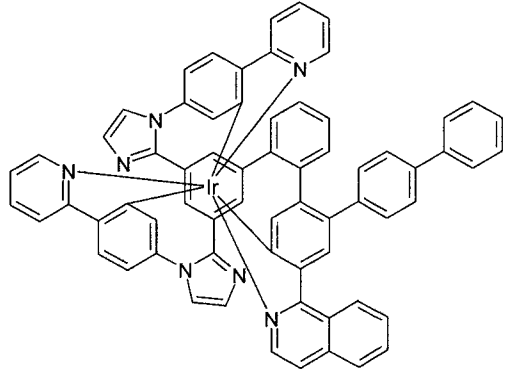
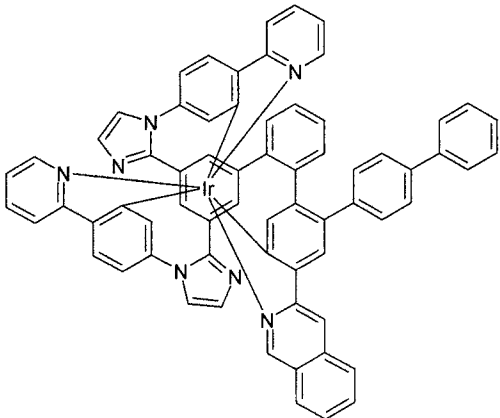
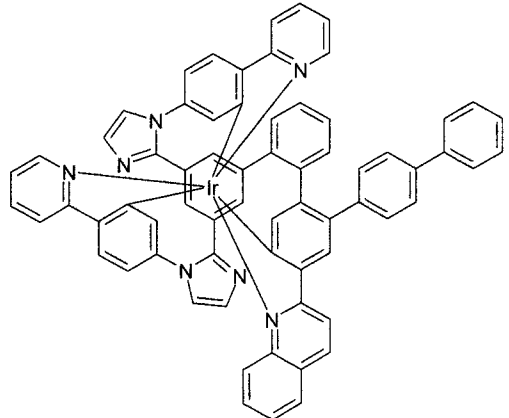


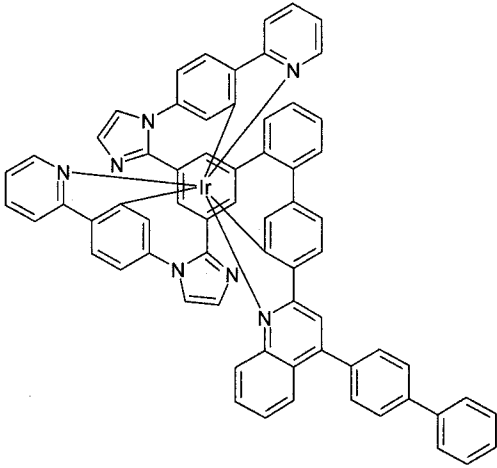
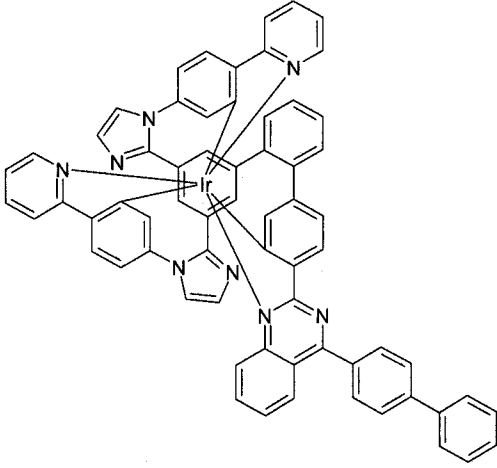
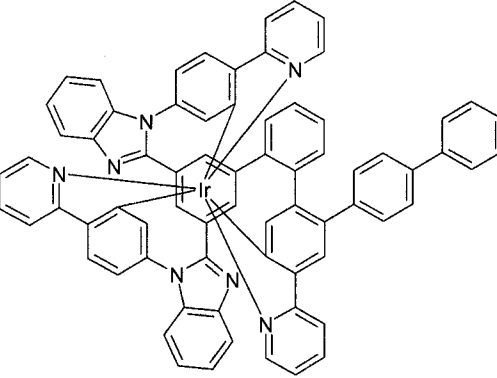
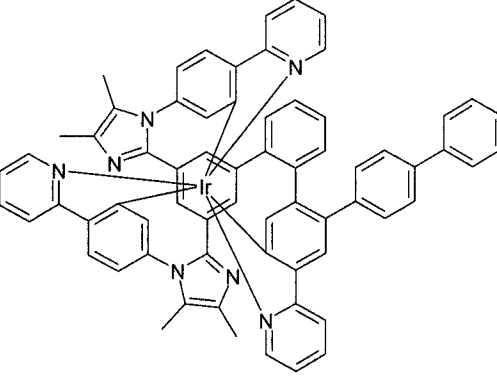
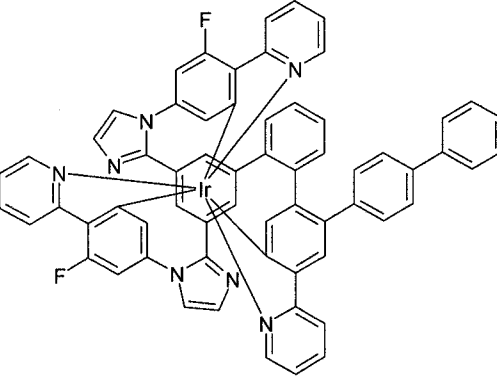
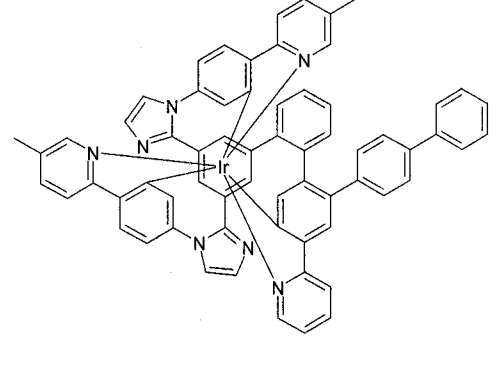


|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 443                                                                                 | 444                                                                                  |
|   |   |
| 445                                                                                 | 446                                                                                  |
|  |  |
| 447                                                                                 | 448                                                                                  |

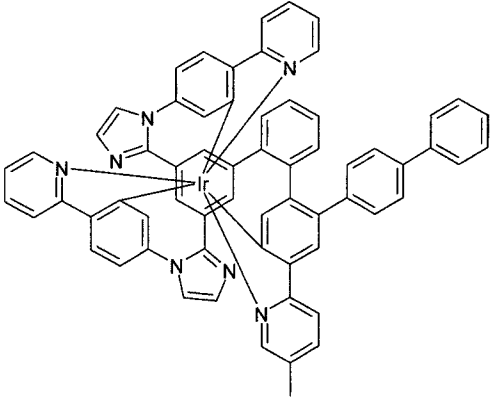
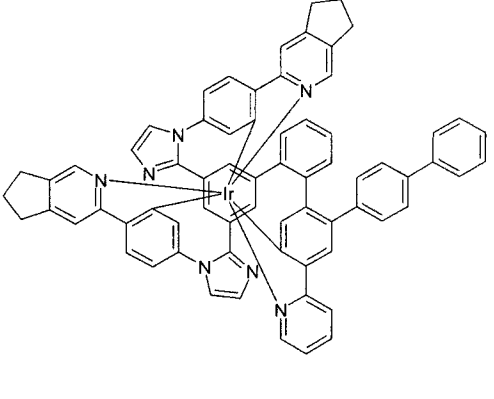
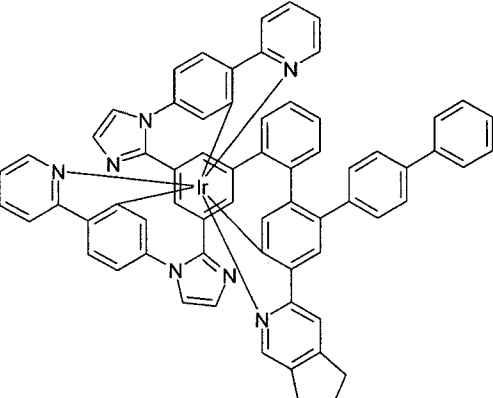
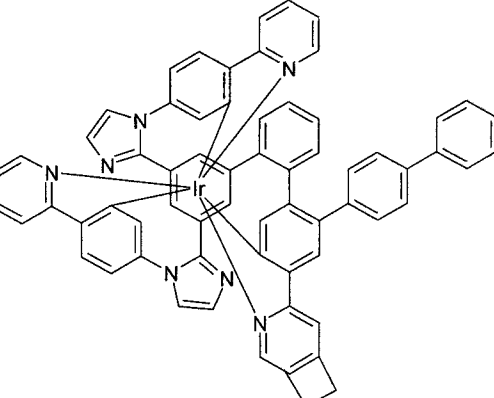
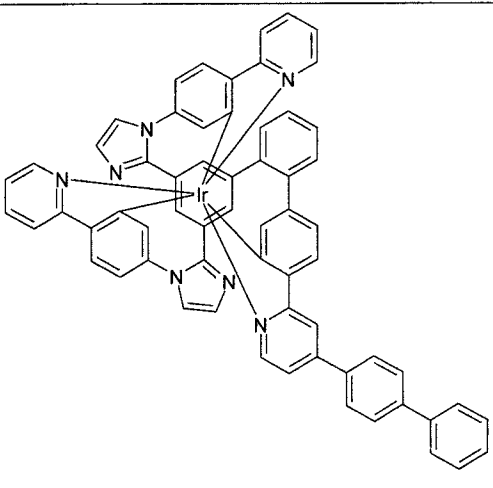
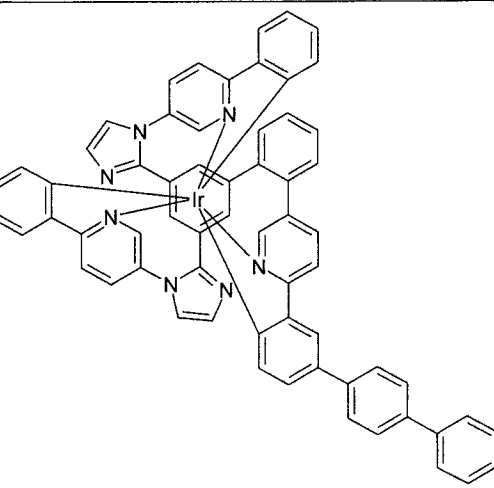
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 449                                                                                 | 450                                                                                  |
|   |   |
| 451                                                                                 | 452                                                                                  |
|  |  |
| 453                                                                                 | 454                                                                                  |

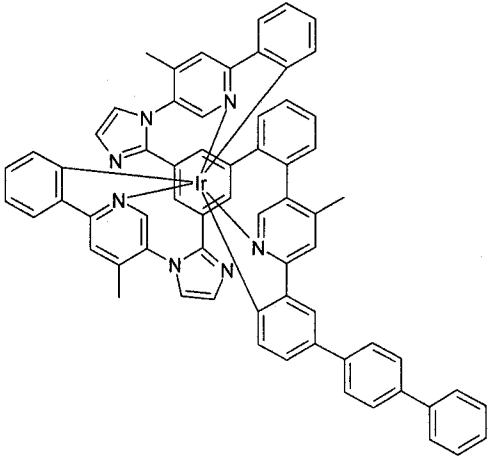
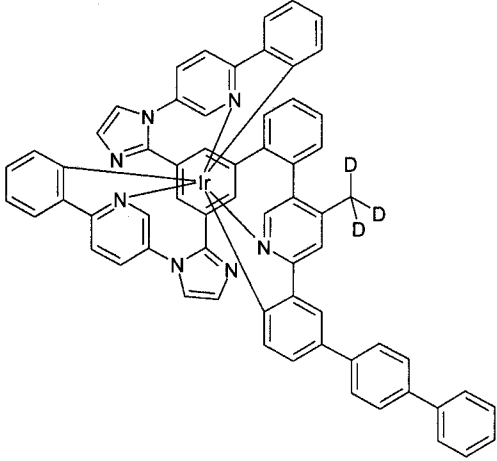
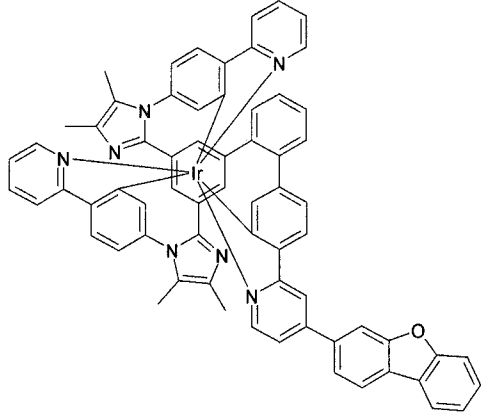
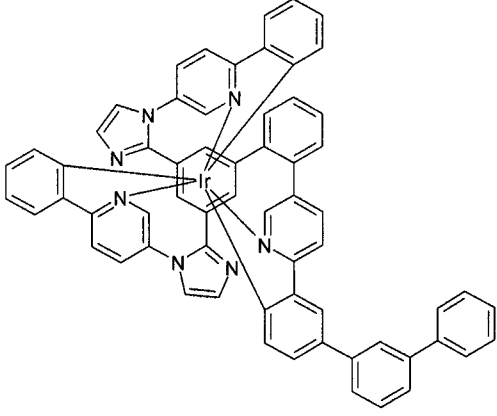
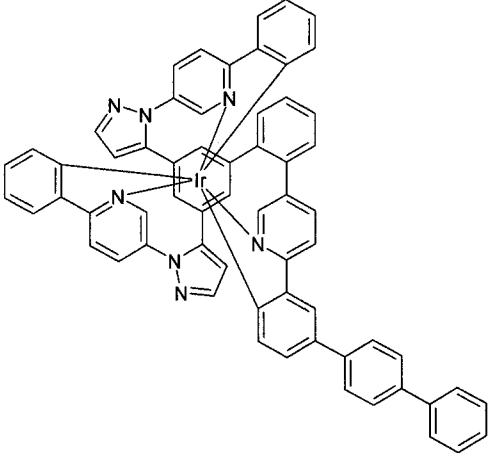
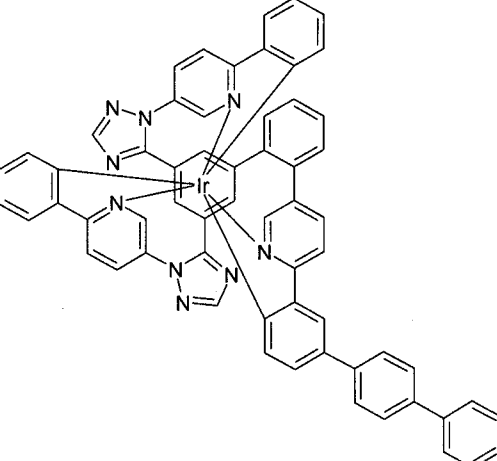
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 455                                                                                 | 456                                                                                  |
|   |   |
| 457                                                                                 | 458                                                                                  |
|  |  |
| 459                                                                                 | 460                                                                                  |

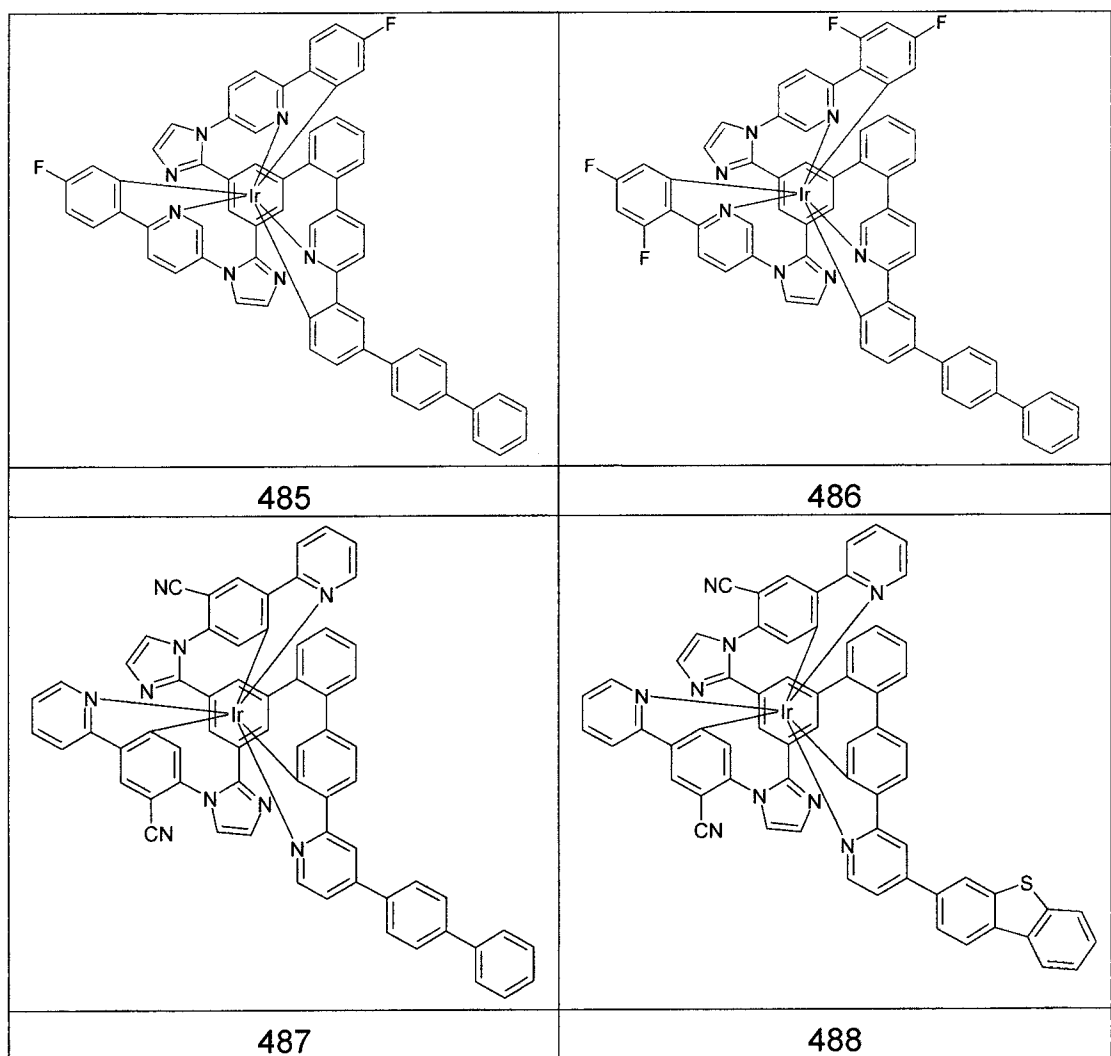
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 461                                                                                 | 462                                                                                  |
|   |   |
| 463                                                                                 | 464                                                                                  |
|  |  |
| 465                                                                                 | 466                                                                                  |

|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 467                                                                                 | 468                                                                                  |
|   |   |
| 469                                                                                 | 470                                                                                  |
|  |  |
| 471                                                                                 | 472                                                                                  |



|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 473                                                                                 | 474                                                                                  |
|   |   |
| 475                                                                                 | 476                                                                                  |
|  |  |
| 477                                                                                 | 478                                                                                  |

|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
| 479                                                                                 | 480                                                                                  |
|   |   |
| 481                                                                                 | 482                                                                                  |
|  |  |
| 483                                                                                 | 484                                                                                  |

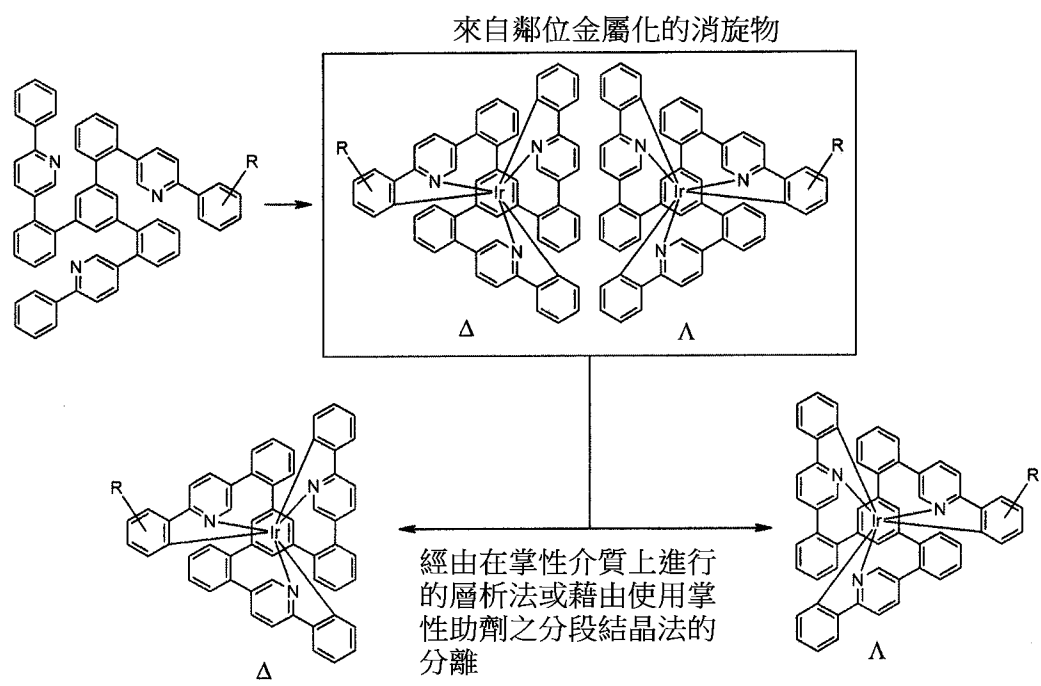


【0105】本發明之金屬錯合物係掌性結構。若錯合物之三足配位基另外亦為掌性的，則非鏡像異構物及複數鏡像異構物對的形成係可能的。在該情況下，本發明的錯合物同時包括不同之非鏡像異構物或對應之消旋物的混合物以及個別的單離非鏡像異構物或鏡像異構物。

【0106】如果具有二個相同子配位基 $L^2$ 的配位基被用於鄰位金屬化(ortho-metallation)，所得到的通常係 $C_1$ -對稱錯合物之消旋混合物，亦即 $\Delta$ 及 $\Lambda$ 鏡像異構物的消旋混合物。如流程1所示地，彼等可藉由標準方法(掌性物質/管柱上進行的層析法或是藉由結晶法進行的光學離析)分

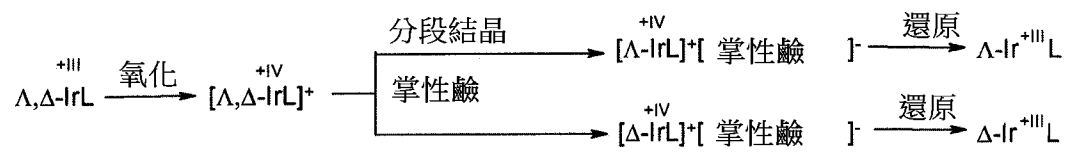
離，其中 R 係式 (3) 或 (4) 之基團。

流程 1：



【0107】經由非鏡像異構鹽對之分段結晶的光學離析可藉由慣用的方法來執行。達到此目的之一選擇係將未帶電的 Ir(III) 錯合物氧化 (例如，使用過氧化物或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或是藉由電化學的方式)、將鏡像異構地純的單陰離子性鹼 (掌性鹼) 添加至因而所產生的陽離子性 Ir(IV) 錯合物、藉由分段結晶法分離出因而所產生的非鏡像異構鹽類，然後藉助還原劑 (例如，鋅、胂水合物、抗壞血酸等) 將彼等還原生成鏡像異構地純的未帶電錯合物，如流程 2 所示。

流程 2：



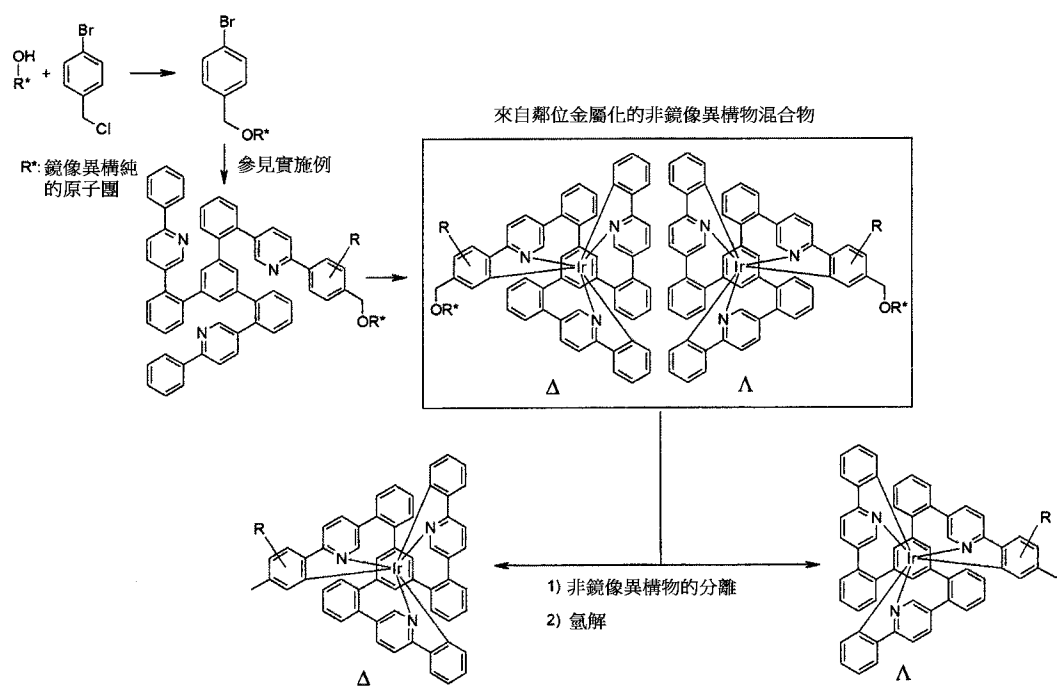
【0108】此外，鏡像異構地純的或鏡像異構地濃化的

合成可藉由在掌性介質(例如，R-或S-1,1-聯萘酚)內進行的錯合反應來進行。

【0109】若將具有三個不同子配位基 $L^1$ 及 $L^2$ 用於錯合反應，則通常可得到的是錯合物之非鏡像異構物的混合物，該混合物可藉由標準方法(層析法、結晶法等)加以分離。

【0110】鏡像異構地純的 $C_1$ -對稱錯合物亦可選擇性地合成，如流程3所示的。為達此目的，茲製備且錯合鏡像異構地純的 $C_1$ -對稱配位基，將所得之非鏡像異構物混合物分離，然後令掌性基團脫離。

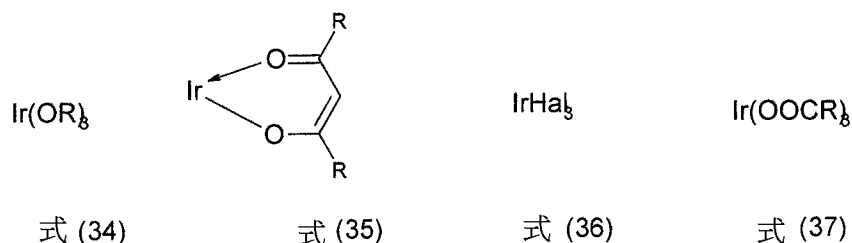
流程3：



【0111】原則上，本發明之化合物可藉由各種方法製備。一般而言，銻鹽係與對應的自由配位基反應，以達此目的。

【0112】因此，本發明還提供了製備本發明之化合物

的方法，藉令適當的自由配位基與式(34)之烷氧化銱、與式(35)之二酮酸銱(iridium ketoketonates)、與式(36)之鹵化銱或與式(37)之羧酸銱反應



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

【0113】同樣可能使用同時帶有烷氧化物及/或鹵化物及/或羥基以及二酮酸根(ketoketonate)原子團的銱化合物。此等化合物亦可為帶電的。特別適合作為起始物的對應銱化合物揭示於WO 2004/085449。特別適當的是 $[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]^-$ ，例如， $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$ ，帶有乙醯丙酮酸衍生物作為配位基之金屬錯合物，例如， $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 或參(2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮酸)銱、以及 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，其中，x通常示2至4之間的數目。

【0114】錯合物的合成宜如於WO 2002/060910以及於WO2004/085449所述者來進行。在此情況下，亦可藉由，例如，熱或光化學方法及/或藉由微波輻射，使合成活化。此外，合成還可於壓力增大及/或溫度升高的熱壓器內進行。

【0115】反應可在未將溶劑或熔化助劑添加至有待鄰

位金屬化之對應配位基之熔體的情況下進行。視需要，可添加溶劑或熔化助劑。適當的溶劑係質子或非質子溶劑，諸如，脂族及/或芳族醇類(甲醇、乙醇、異丙醇、第三丁醇等等)、寡聚-及多元醇類(乙二醇、1,2-丙二醇、甘油等)；醇醚類(乙氧基乙醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇等)；醚類(二-及三乙二醇二甲醚、二苯醚等)；芳族、雜芳族及/或脂族烴類(甲苯、二甲苯、對稱三甲苯、氯基苯、吡啶、二甲吡啶、喹啉、異喹啉、十三烷、十六烷等)；醯胺類(DMF、DMAC等)；內醯胺類(NMP)；亞砜類(DMSO)或砜類(二甲亞砜、環丁砜等等)。適當的熔化助劑係於室溫下為固體形式但在加熱反應混合物時會熔化且會溶解反應物而形成均質熔體形式的化合物。特別適合者係聯苯、間聯三苯、聯伸三苯、R-或S-聯萘酚或對應的消旋物、1,2-、1,3-或1,4-雙苯氧基苯、氧化三苯基磷、18-冠醚-6、酚、1-萘酚、氫醌等。在此，特別較佳的是使用氫醌。

【0116】此等方法(如果需要可續接純化，例如，再結晶或昇華)使得本發明之式(1)化合物可以高純度，宜大於99%(藉由<sup>1</sup>H-NMR及/或HPLC測定得)獲得。

【0117】藉由適當的取代，例如，經相對較長的烷基基團(約4至20個碳原子，尤指支鏈的烷基基團)所取代，亦可使根據本發明之化合物具可溶性。導致金屬錯合物之溶解度有明顯改良之另一特定方法係使用稠合脂族基團，例如，如前文所揭示之式(27)至(33)所顯示的。如是化合

物因而可於室溫下，溶於標準有機溶劑內，例如，甲苯或二甲苯，呈足以能夠由溶液加工該錯合物的濃度。此等可溶性化合物具有特別優良的溶解度，適於由溶液所進行的加工，例如，印刷方法。

【0118】對於由液相藉由例如是旋轉塗佈或印刷加工來進行本發明之銻錯合物的加工而言，需要有本發明之銻錯合物的調配物。此等調配物可為，例如是溶液、分散液或乳液。就此目的而言，較佳的是使用二或多種溶劑的混合物。適當且較佳的溶劑係，例如，甲苯、苯甲醚、鄰-、間或對二甲苯、苯甲酸甲酯、對稱三甲苯、四氫萘、藜蘆醚、THF、甲基-THF、THP、氯基苯、二噁烷、苯氧基甲苯(尤指3-苯氧基甲苯)、(-)-葑酮、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、1-甲基萘、2-甲基苯並噻唑、2-苯氧基乙醇、2-吡咯啉酮、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、3,4-二甲基苯甲醚、3,5二甲基苯甲醚、苯乙酮、 $\alpha$ -萜品醇、苯並噻唑、苯甲酸丁酯、異丙苯、環己醇、環己酮、環己基苯、十氫萘、十二烷基苯、苯甲酸乙酯、茚烷、NMP、對-異丙基甲苯、苯基乙基醚、1,4-二異丙基苯、二苄基醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、三乙二醇二甲基醚、二乙二醇單丁基醚、三丙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚、2-異丙基萘、戊基苯、己基苯、庚基苯、辛基苯、1,1-雙(3,4-二甲基苯基)乙烷、六甲基茚烷、2-甲基聯苯、3-甲基聯苯、1-甲基萘、1-乙基萘、辛酸乙酯、癸二酸二乙酯、辛酸辛酯、庚基



苯、異戊酸薄荷腦基酯、己酸環己酯或此等溶劑的混合物。

【0119】因此，本發明還進一步提供一調配物，其包含至少一個本發明之化合物以及至少一個其他的化合物。該其他的化合物可為例如是溶劑，尤指前述溶劑中之一者或此等溶劑之混合物。該其它化合物亦可為其它的有機或無機化合物，其同樣可用於電子裝置，例如，基質材料。此其他的化合物亦可為聚合性的。

【0120】本發明之化合物可用於電子裝置作為活性元件(active component)，宜作為發光層內的發光體或作為電洞-或電子-傳輸層內的電洞或電子傳輸材料，或是作為氧敏化劑或是作為光起始劑或光觸媒。本發明因此還提供了本發明之化合物用於電子裝置或作為氧敏化劑或作為光起始劑或光觸媒的用途。本發明之鏡像異構地純的銥錯合物適合作為掌性光誘導合成的光觸媒。

【0121】本發明還又提供了包含至少一個本發明之化合物的電子裝置。

【0122】電子裝置應理解為意指包含陽極、陰極或至少一層的任何裝置，其中該層包含至少一個有機或有機金屬化合物。因此，本發明之電子裝置包含陽極、陰極以及至少一層包含至少一個本發明之銥化合物的層。較佳的電子裝置係選自由下列所組成的群組：有機電致發光裝置(OLEDs，PLEDs)、有機積體電路(O-ICs)、有機場效電晶體(O-FETs)、有機薄膜電晶體(O-TFTs)、有機發光電晶體

(O-LETs)、有機太陽能電池(O-SCs)、有機太陽能電池應理解為同時意指純有機太陽電池及染料敏化太陽電池、有機光學偵檢器、有機光接收器、有機場淬滅裝置(O-FQDs)、發光電化學電池(LECs)、氧感測器及有機雷射二極體(O-雷射)，在至少一層內包含至少一個本發明之化合物。在紅外線發光的化合物適合用於有機紅外線電致發光裝置及紅外線感測器。特別較佳的是有機電致發光裝置。活化元件通常係有機或無機的物質，彼等係導入於陽極及陰極之間，例如，電荷注入、電荷傳輸或電荷阻擋材料，但是，尤指發光材料及基質材料。本發明之化合物在作為有機電致發光裝置之發光材料上，呈現出特別優良的性質。因此，本發明之一較佳實施例係有機電致發光裝置。此外，本發明之化合物可用於產生單重態氧或用於光催化作用。

【0123】該有機電致發光裝置包含陰極、陽極及至少一層發光層。除了此等層之外，其還可包含其他的層，例如在各情況下可為：一或多層電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子注入層、激子阻擋層、電子阻擋層、電荷產生層及/或有機或無機p/n型接面。在此情況下，一或多個電洞傳輸層有可能係p-摻雜的，例如，經金屬氧化物(諸如， $\text{MoO}_3$ 或 $\text{WO}_3$ )，或是經(全)氟化的缺電子芳族化合物或經氰基取代之缺電子的雜芳族化合物所摻雜(例如，根據JP 4747558、JP 2006-135145、US 2006/0289882、WO 2012/095143)、或經醌型系統摻雜(例

如，根據EP1336208)或經路易士酸類摻雜、或經硼烷類摻雜(例如，根據US 2003/0006411、WO 2002/051850、WO 2015/049030)或經主族元素3、4或5之羧酸鹽摻雜(WO 2015/018539)、且/或一或多層電子傳輸層可能為n-摻雜的。

【0124】於二層發光層之間同樣可能導入間層，彼等具有例如是激子阻擋功能及/或控制電致發光裝置內的電荷平衡及/或產生電荷(電荷產生層，例如，在具有二或多個發光層的層系統內，如，在發白光的OLED元件內)。然而，應指出的是，各個此等層係不一定要存在的。

【0125】在此情況下，有機電致發光裝置可能含有一層發光層或是含有多層發光層。若有多層發光層存在，則彼等宜具有在380 nm及750 nm間整體為多個的發光最大值，而整體導致白色發光；換言之，可發螢光或發磷光的各種發光化合物被用於發光層。尤其較佳的是三層系統，其中該三層呈現出藍色、綠色及橘色或紅色的發光(有關基本的結構，參見例如WO 2005/011013)；或是具有三層以上發光層的系統。該系統亦可為混合系統，其中有一或多層係發螢光且有一或多層其他係發磷光的。一較佳的實施例係串聯式OLEDs。發白光之有機電致發光裝置可用於照明的應用或是連同濾色器用於全彩顯示器。

【0126】於本發明之一較佳實施例中，有機電致發光裝置包含本發明之銥錯合物作為一或多層發光層內的發光化合物。

【0127】當本發明之銥錯合物用於發光層作為發光化合物時，宜與一或多個基質材料併用。基於包含發光體及基質材料之整體混合物，本發明之銥錯合物與基質材料之混合物係含有0.1與99體積%(宜為1與90體積%，更佳為3與40體積%，且尤指5與15體積%)之間的本發明的銥錯合物。相對應地，基於包含發光體及基質材料之整體混合物，該混合物包含99.9與1體積%(宜為99與10體積%，更佳為97與60體積%，且尤指95與85體積%)之間的基質材料。

【0128】所使用之基質材料通常可為根據先前技藝已知可供此目地之用的任何材料。基質材料的三重態能階宜高於發光體的三重態能階。

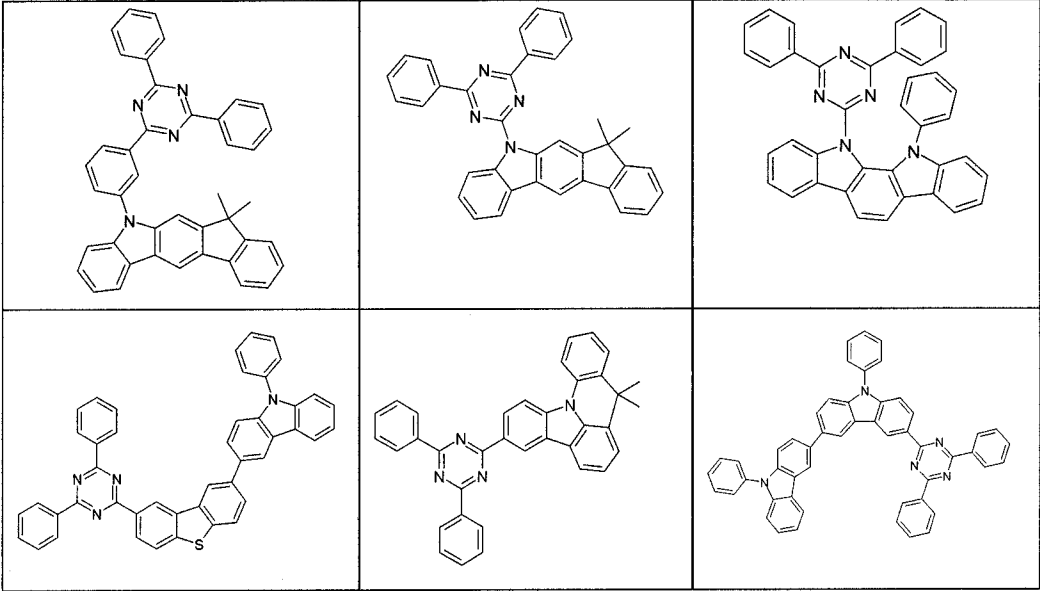
【0129】對於本發明之化合物適合的基質材料係：酮類；膈氧化物；亞砷及砷類，例如，根據WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680者；三芳基胺類；咔唑衍生物，例如，CBP (N,N-雙咔唑基聯苯)、m-CBP或揭示於WO2005/039246、US2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851或US 2009/0134784的咔唑衍生物；雙咔唑衍生物；吲哚並咔唑衍生物，例如，根據WO 2007/063754或WO 2008/056746者；茛並咔唑衍生物，例如，根據WO 2010/136109或WO 2011/000455者；氮雜咔唑衍生物，例如，根據EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160者；雙極性基質材料，例如，根據WO 2007/137725者；矽烷類，例如，根據WO 2005/111172

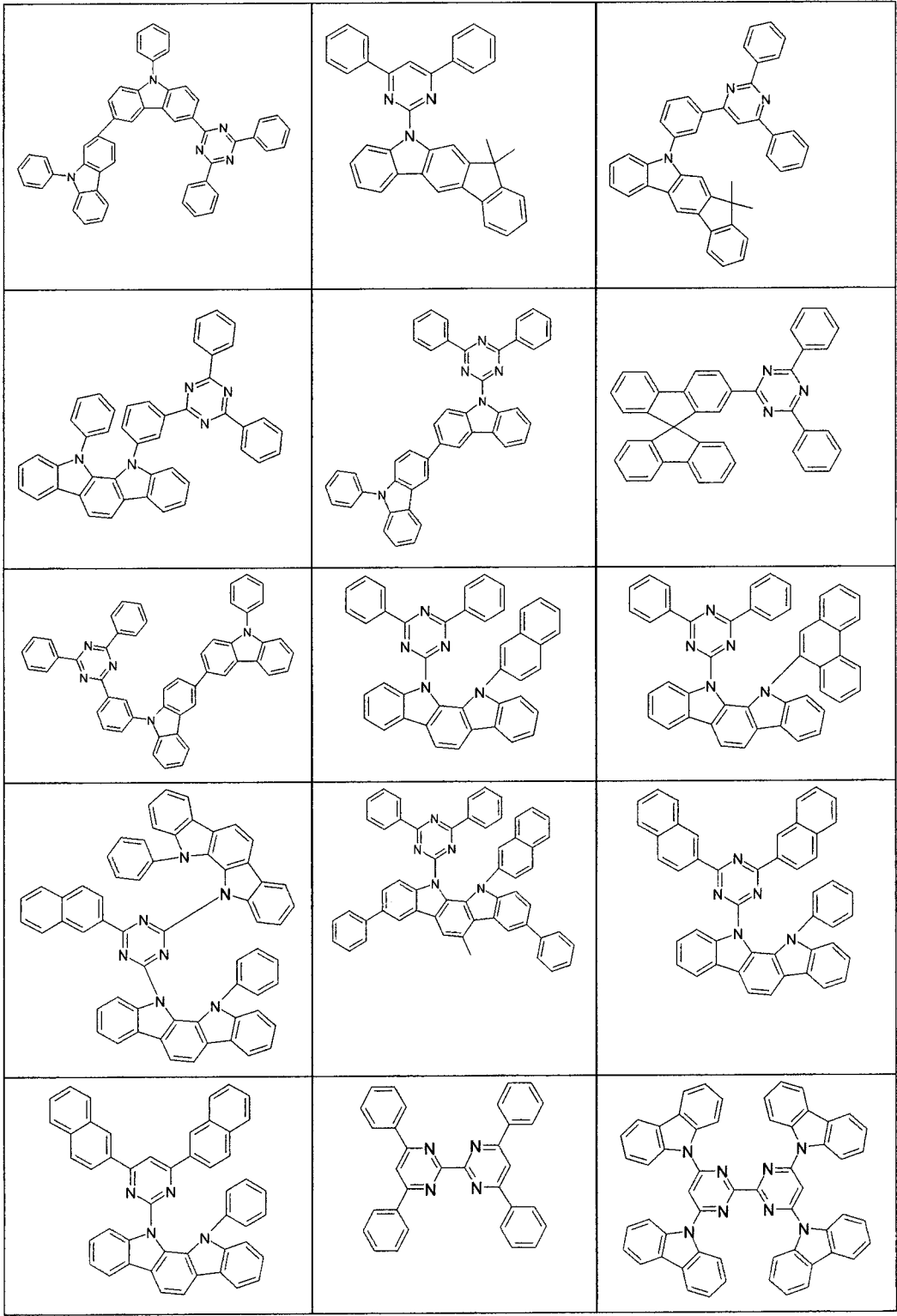
者；氮雜硼雜環戊烯類(azaboroles)或硼酸酯類，例如，根據 WO 2006/117052 者；二氮雜矽雜環戊二烯(diazasilole)衍生物，例如，根據 WO 2010/054729 者；二氮雜磷雜環戊二烯(diazaphosphole)衍生物，例如，根據 WO 2010/054730 者；三嗪衍生物，例如，根據 WO 2010/015306、WO 2007/063754 或 WO 2008/056746 者；鋅錯合物，例如，根據 EP 652273 或 WO 2009/062578 者；二苯並呋喃衍生物，例如，根據 WO 2009/148015、WO 2015/169412、WO 2017/148564 或 WO 2017/148565 者；或是橋聯的卟啉衍生物，例如，根據 US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107 或 WO 2011/088877 者。

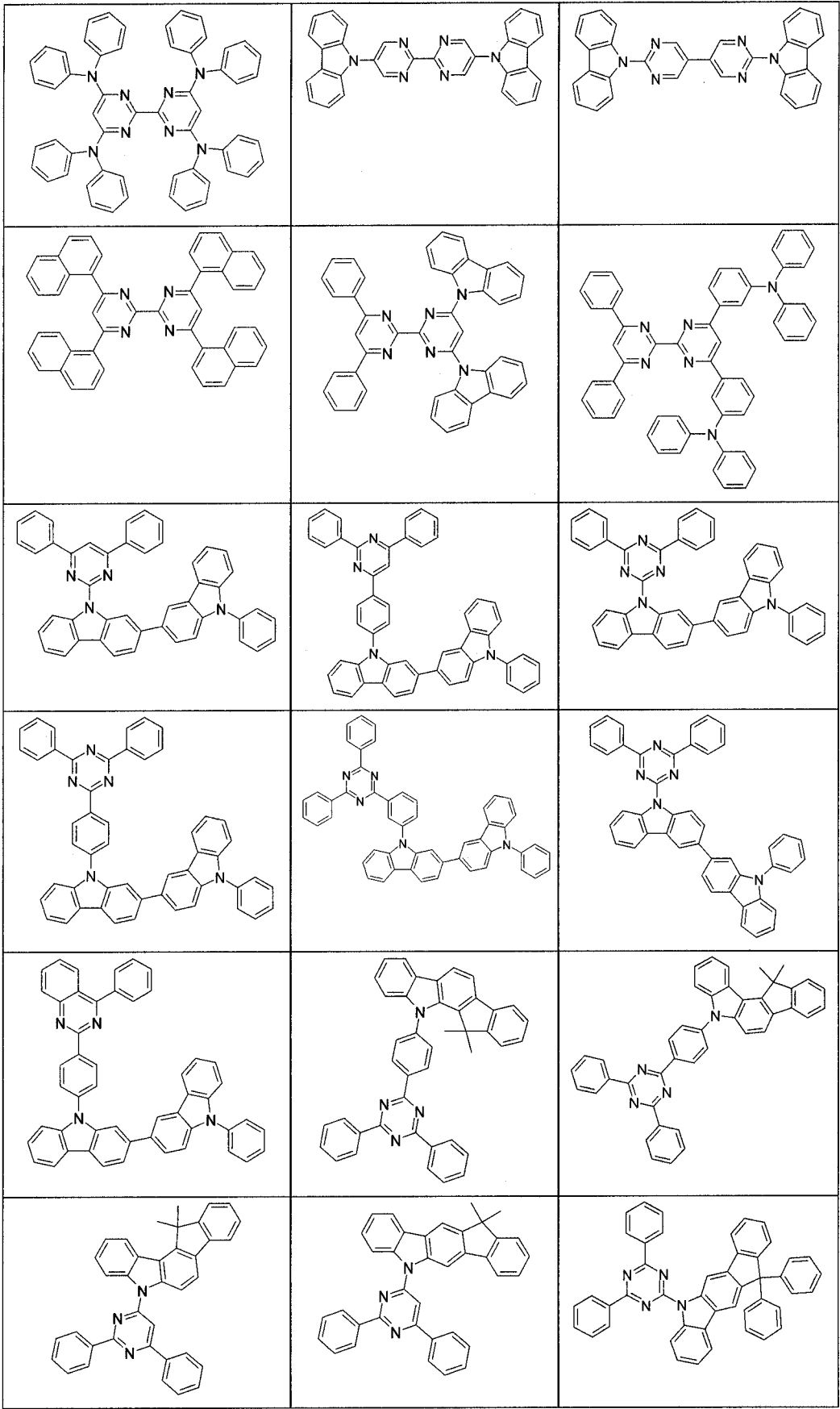
【0130】亦較佳的是，採用呈混合物形式之數個不同的基質材料，尤指至少一個電子傳導基質材料以及至少一個電洞傳導基質材料。較佳的組合為，例如，使用芳族酮、三嗪衍生物或氧化膦衍生物與三芳基胺衍生物或卟啉衍生物作為本發明之金屬錯合物的混合基質。同樣較佳的是使用電荷傳輸基質材料與電惰性的基質材料(稱作為「寬能帶間隙主體」，其未顯著(若有)涉及電荷傳輸的混合物，如例如 WO 2010/108579 或 WO 2016/184540 所敘述者。同樣較佳的是使用二個電子傳輸基質材料，例如三嗪衍生物及內醯胺衍生物，如例如 WO 2014/094964 所敘述的。

【0131】下文所描述的是適合作為本發明化合物之基質材料的化合物。

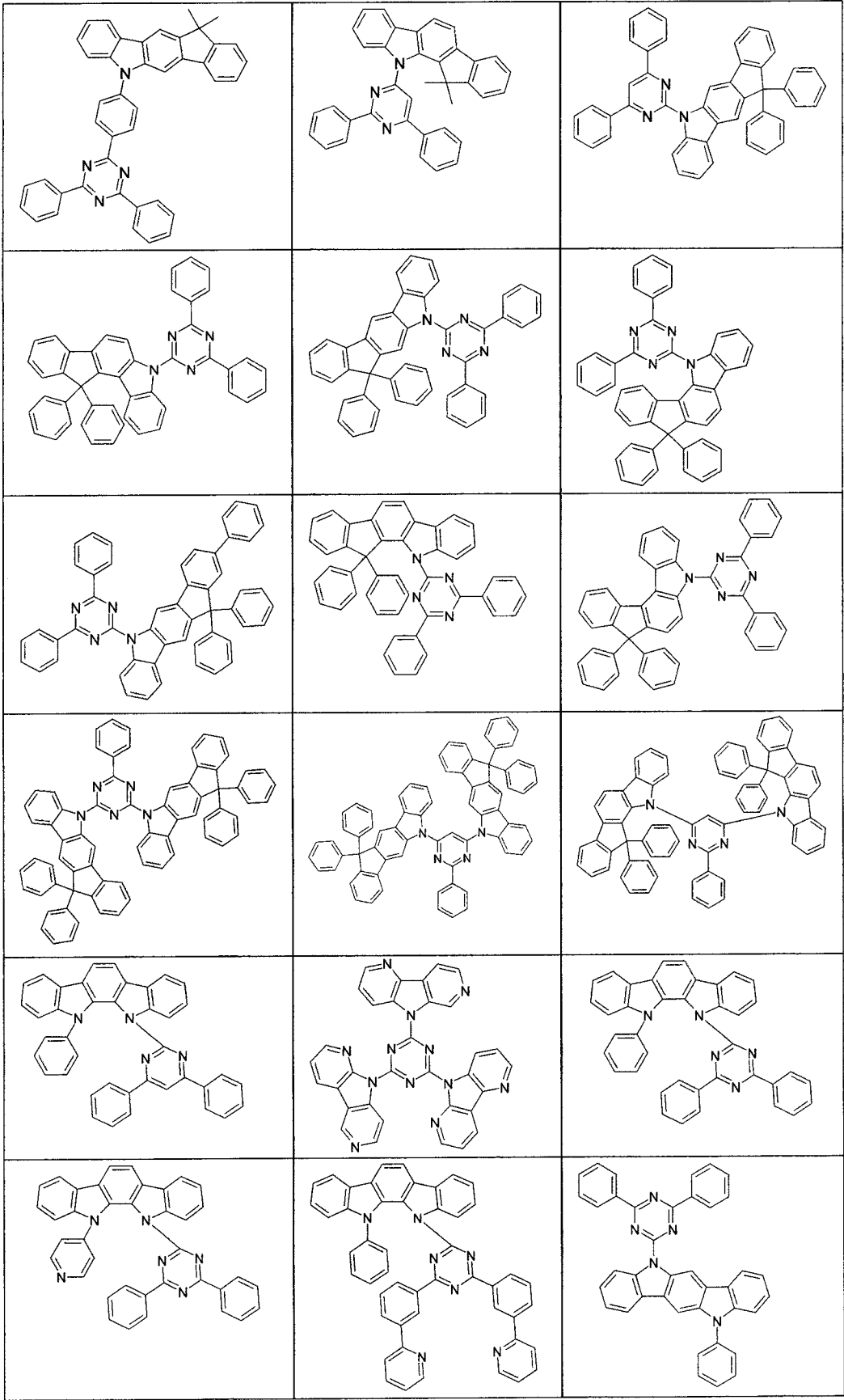
【0132】可用作為電子傳輸基質材料之三嗪類及嘧啶類的例子係下列結構：

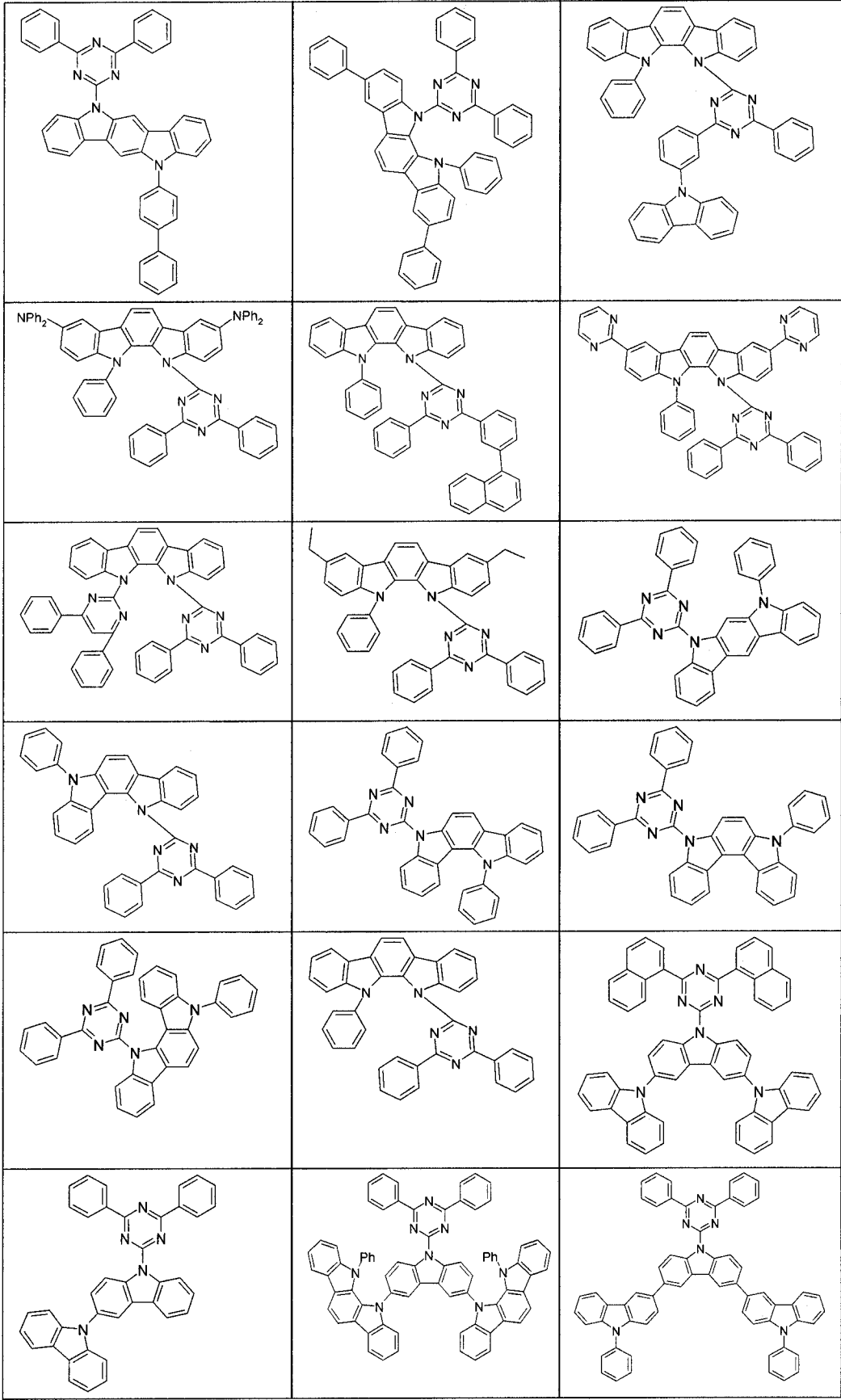


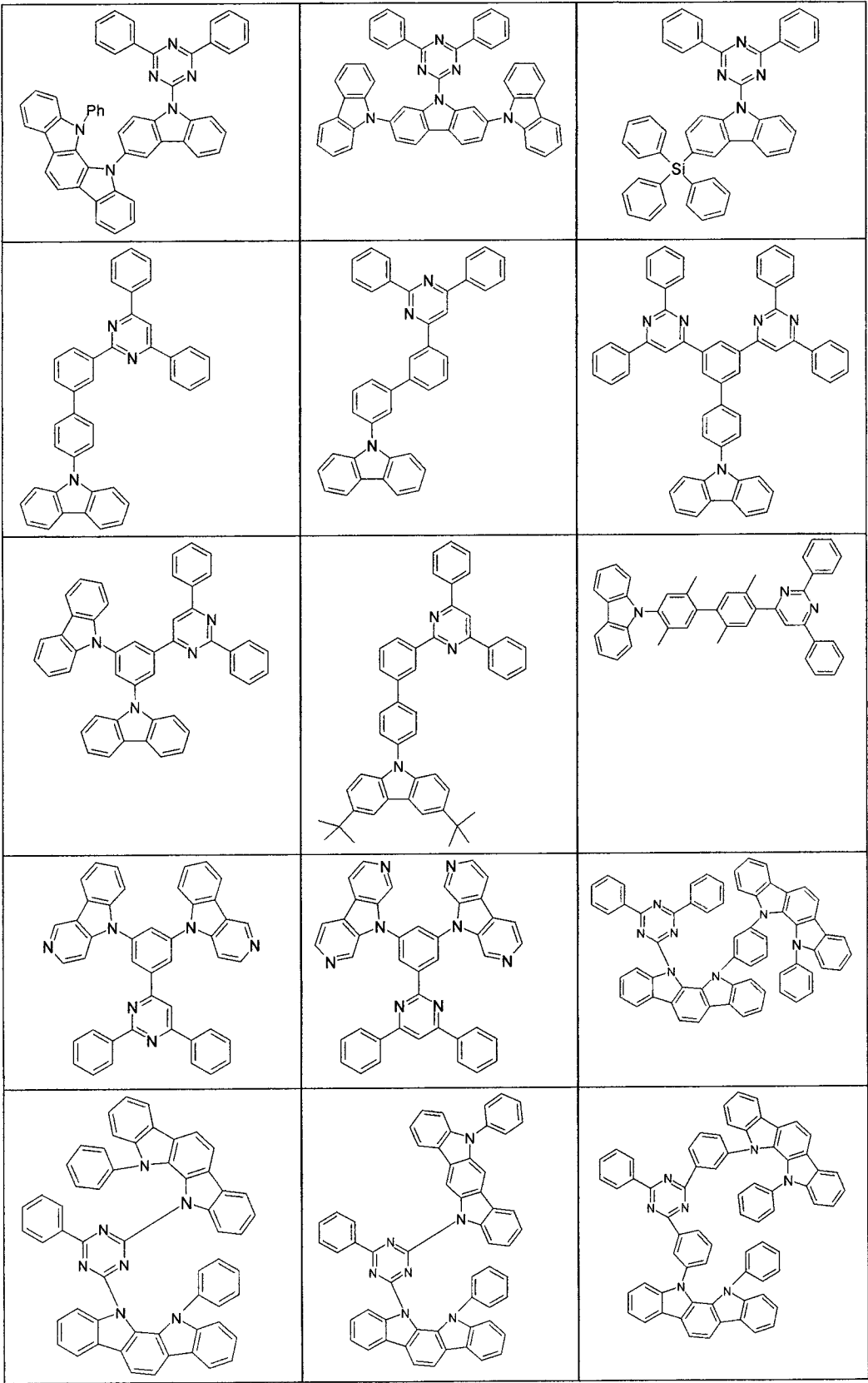


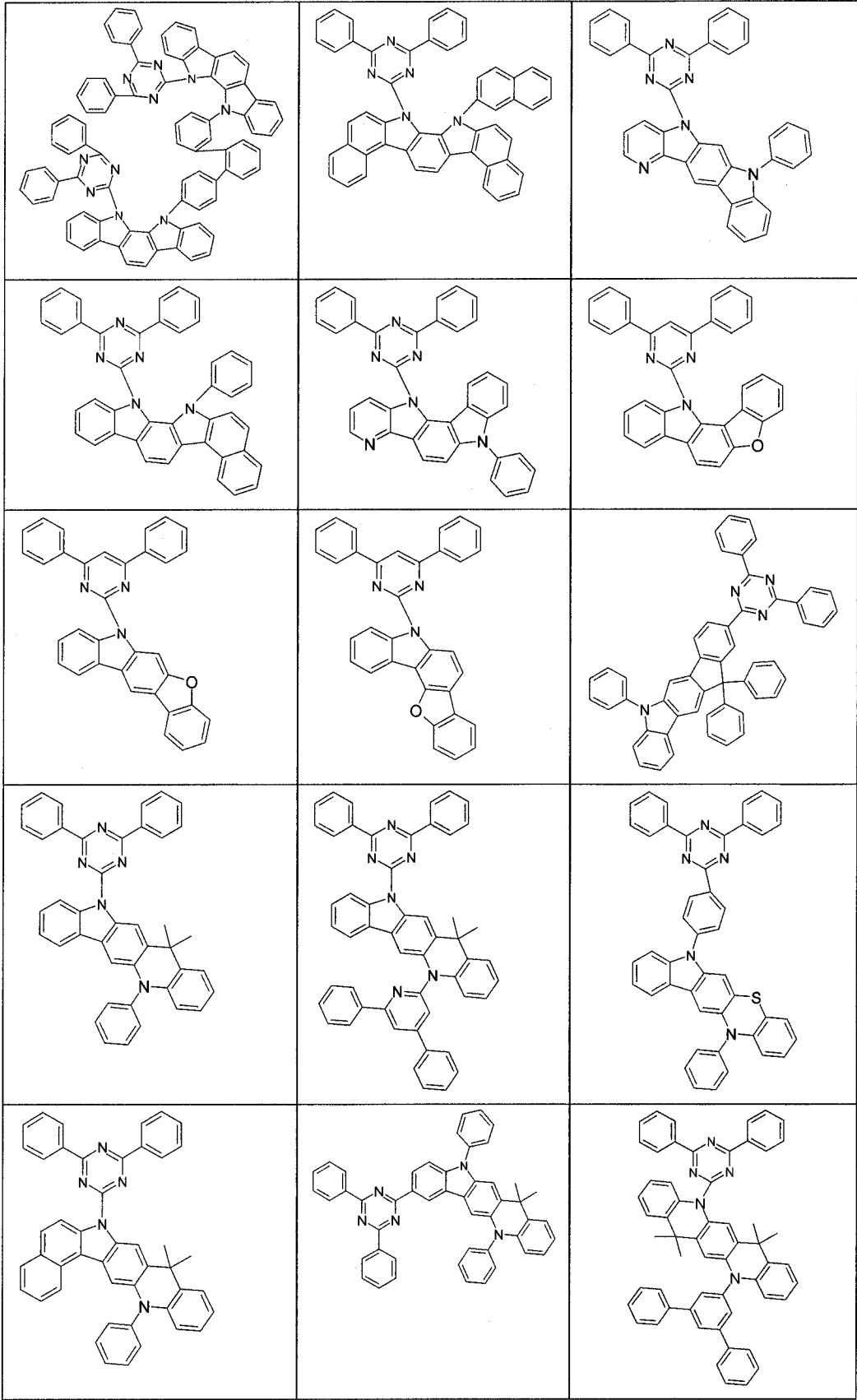


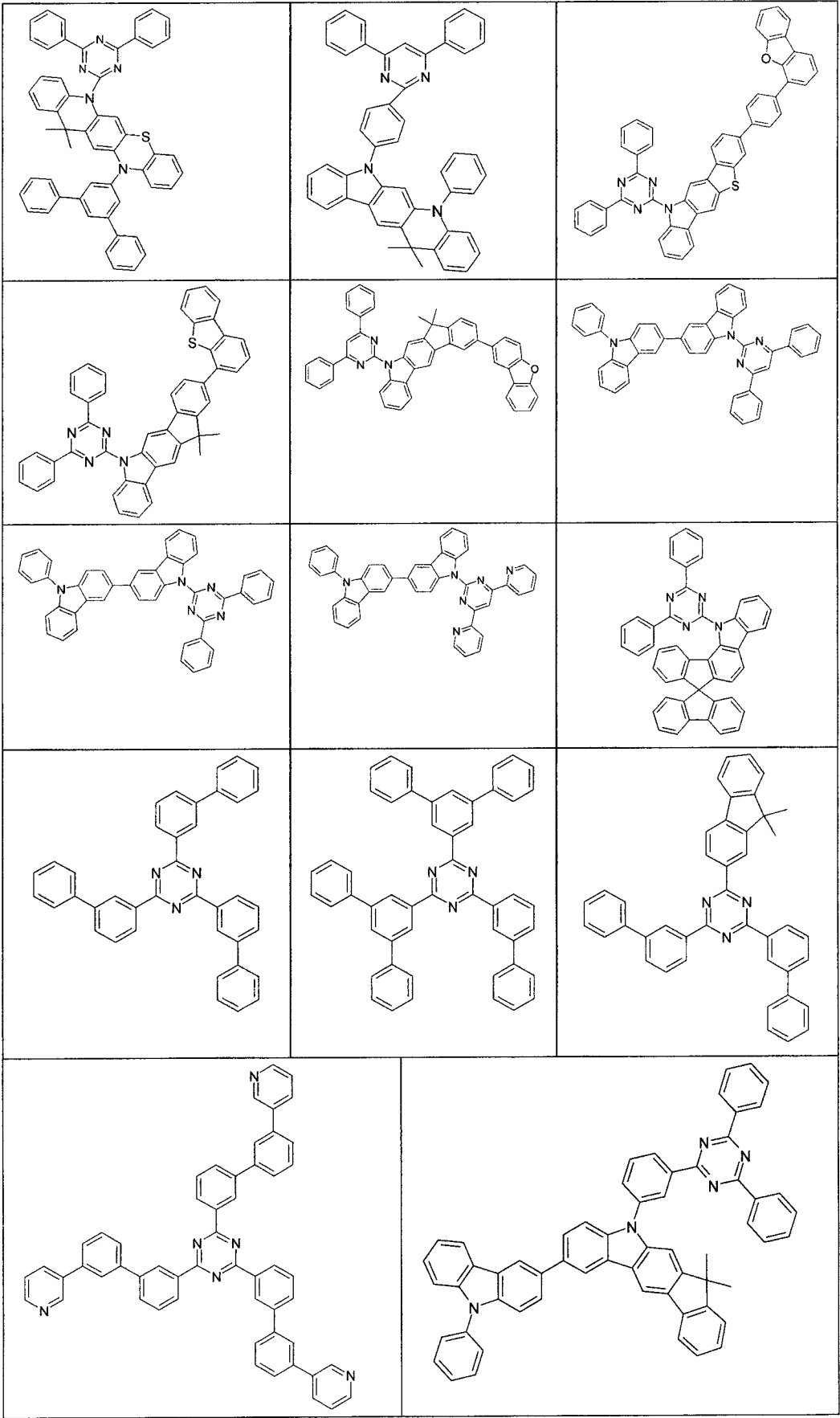


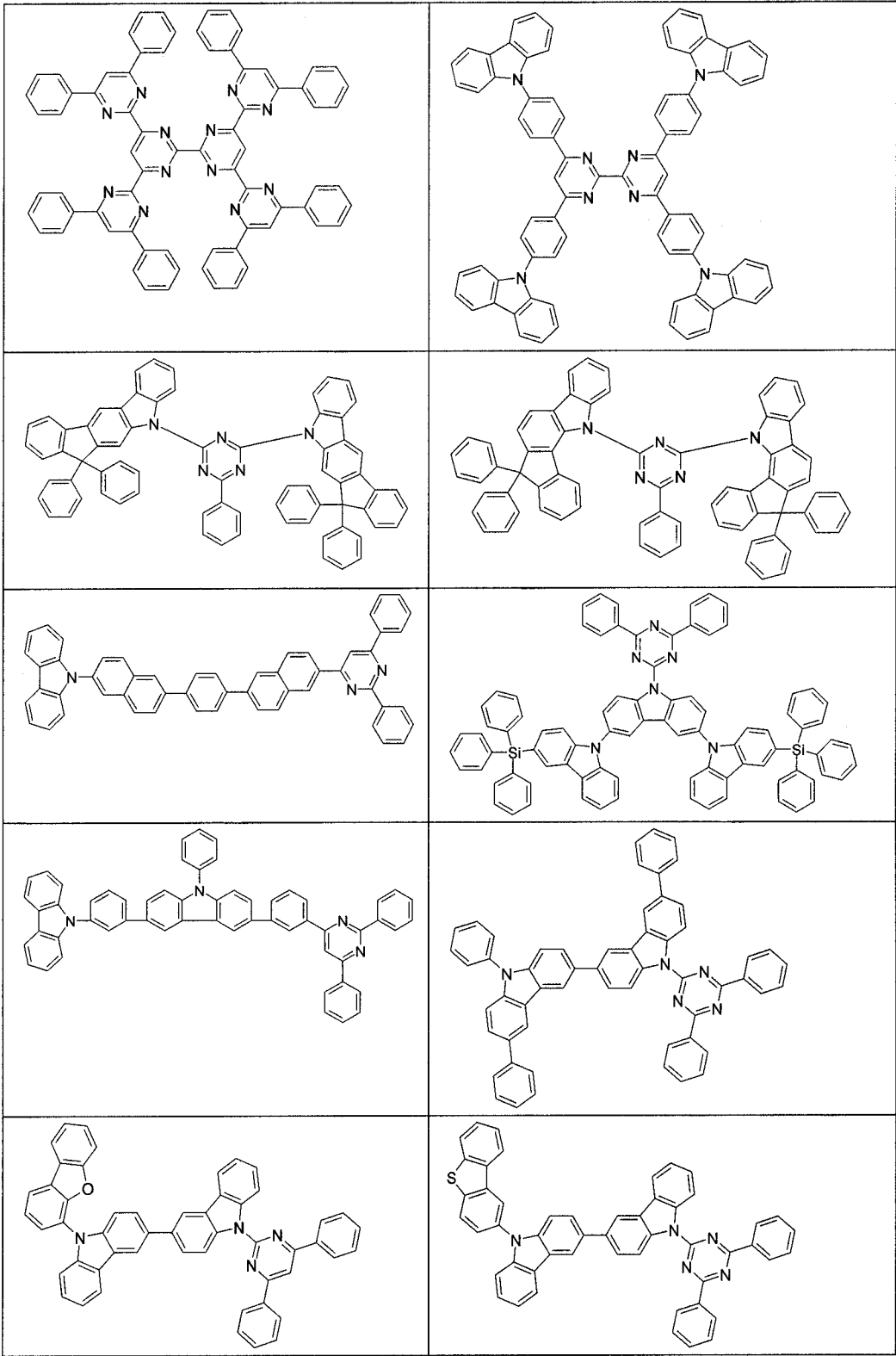


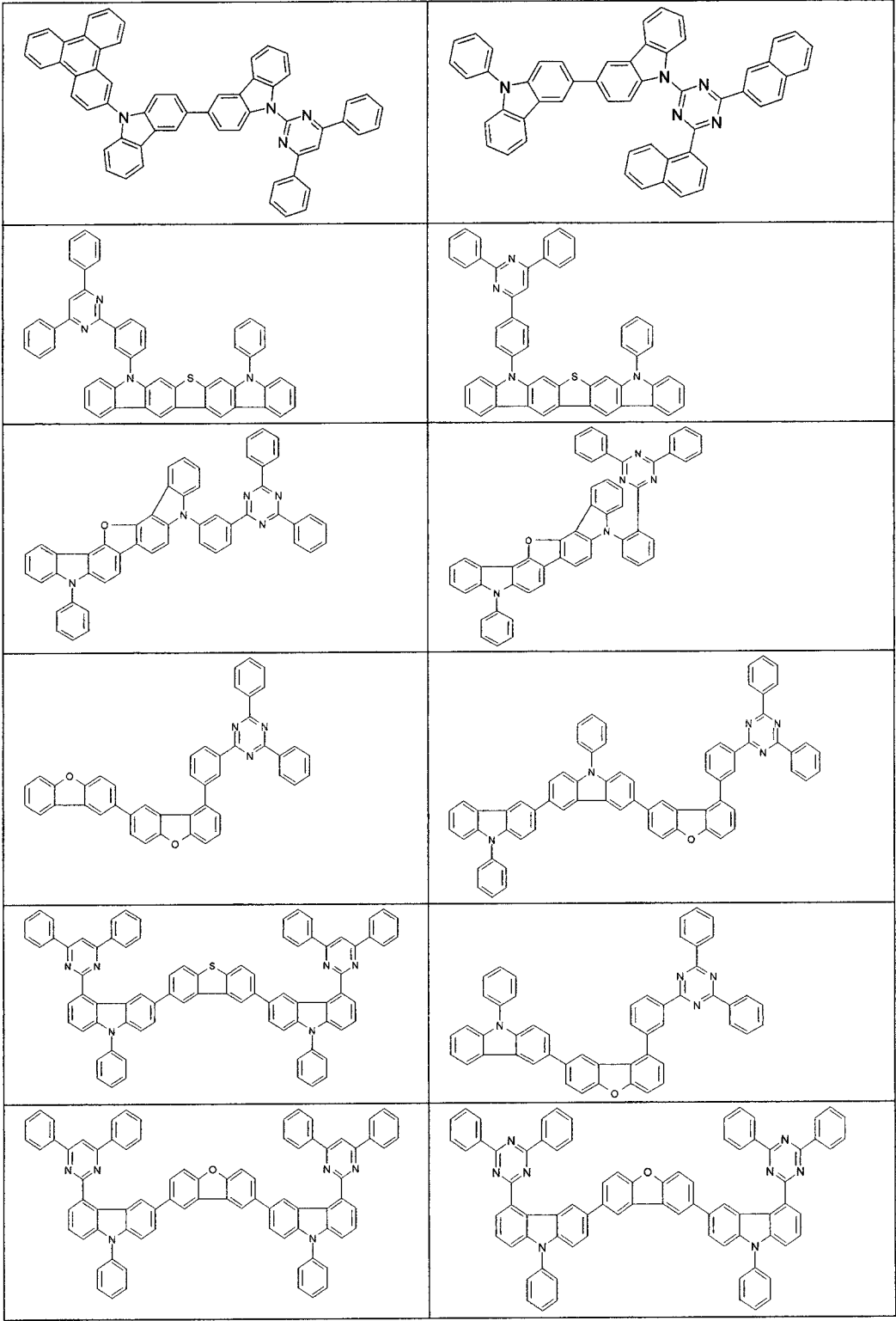


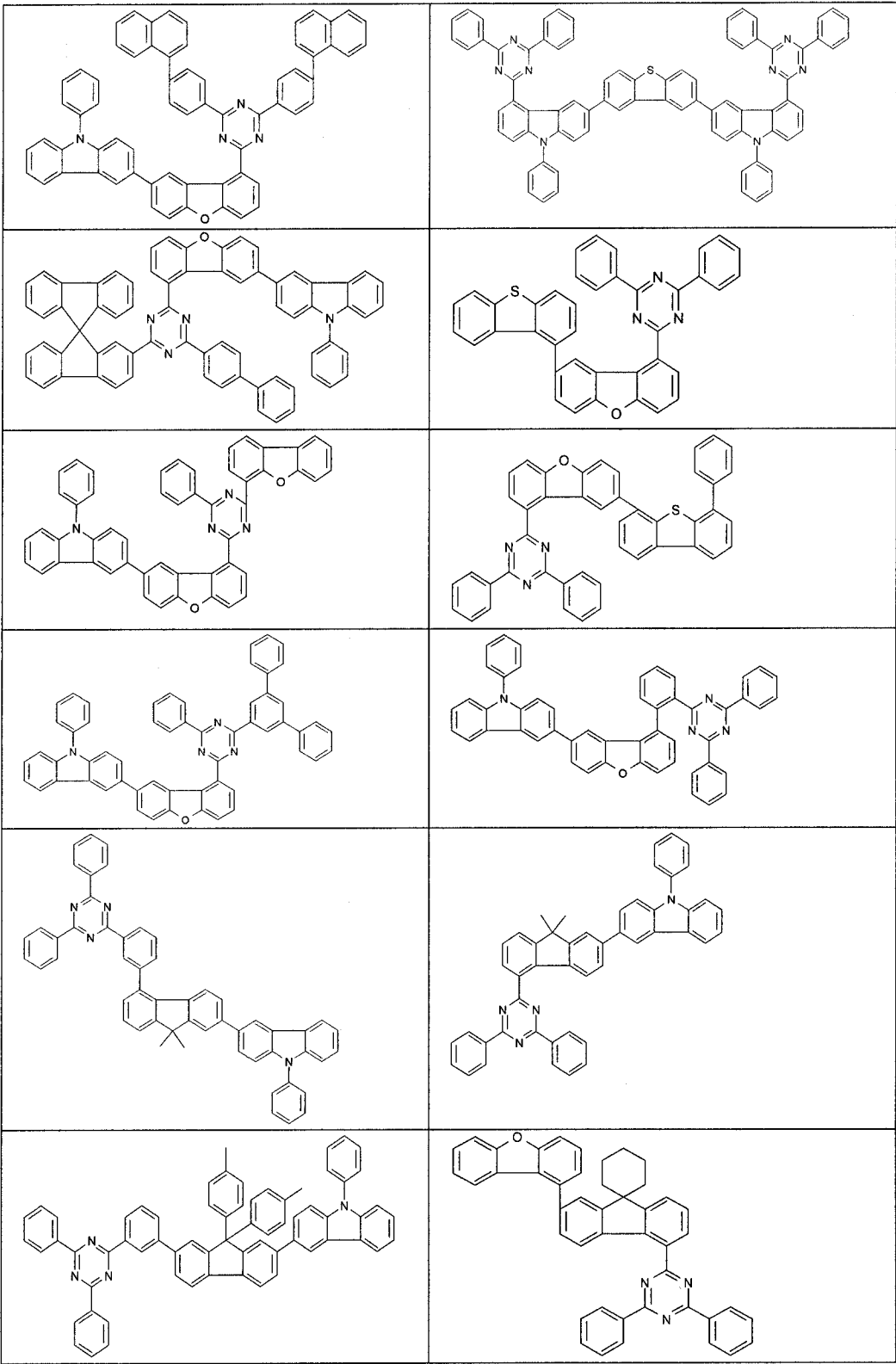




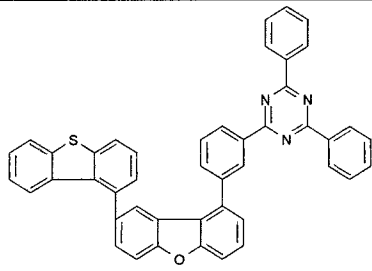
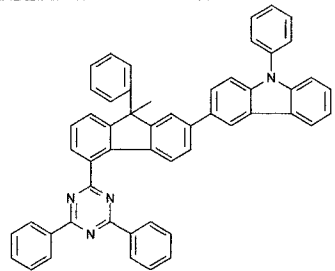
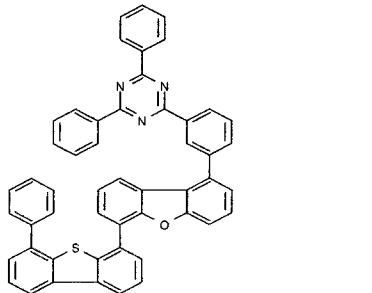
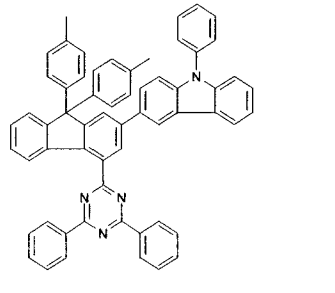
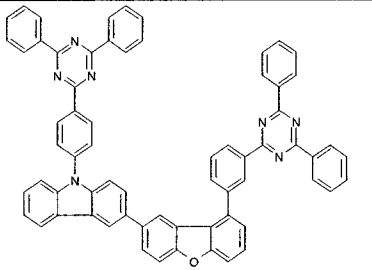
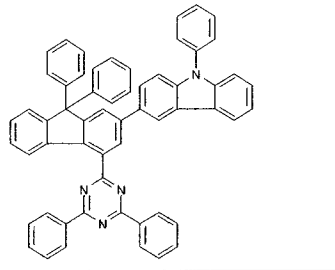
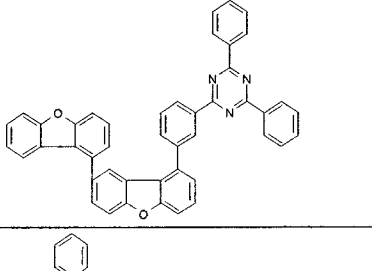
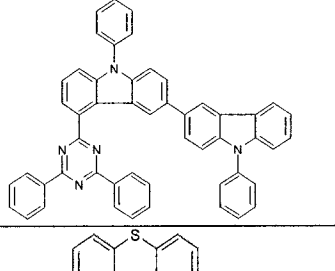
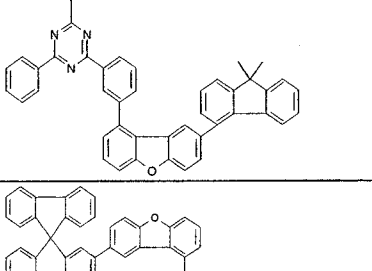
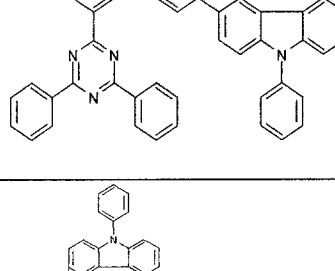
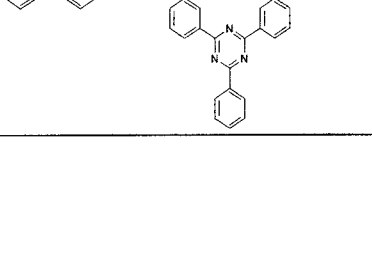
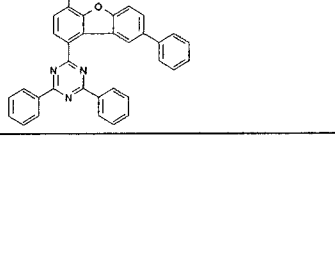


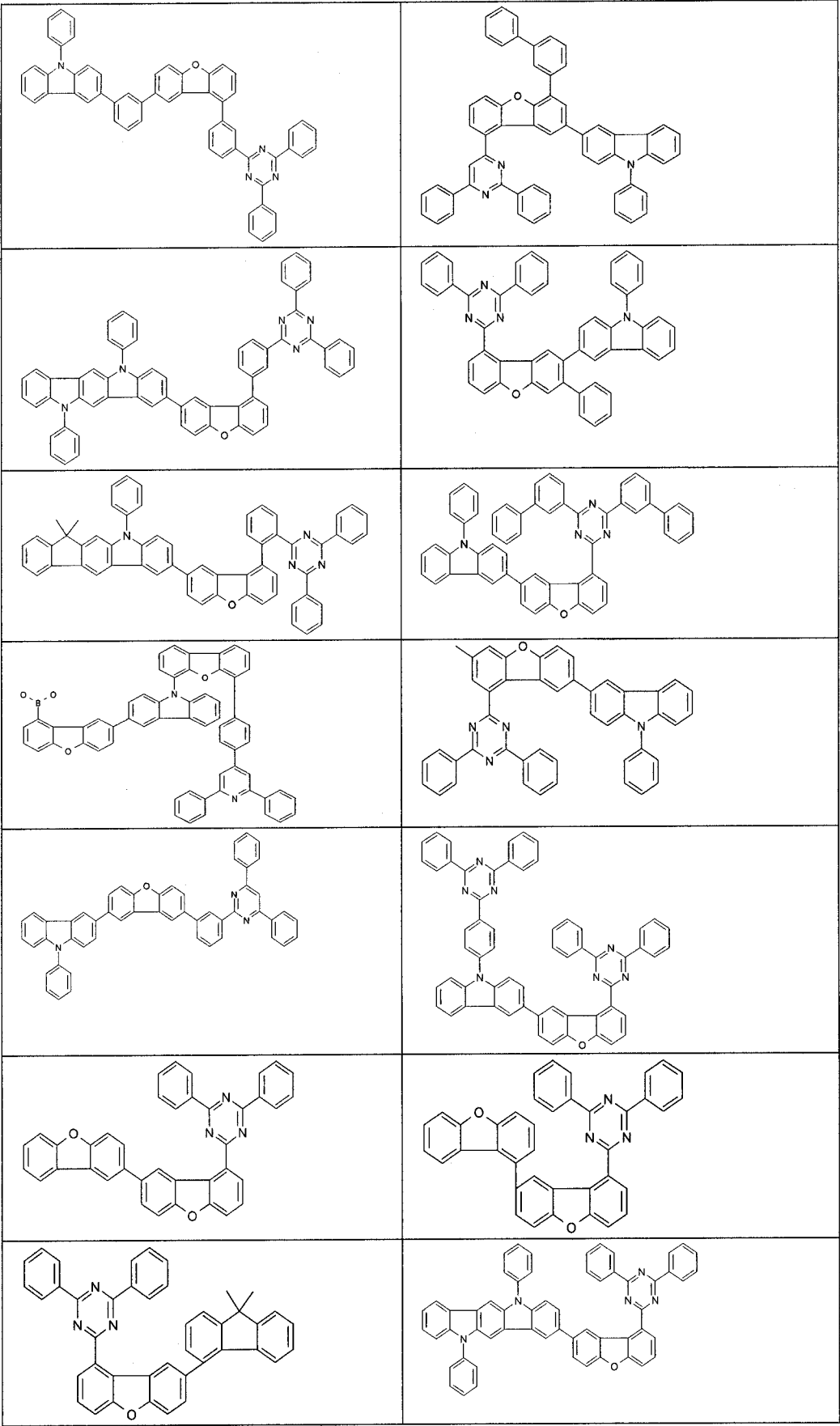


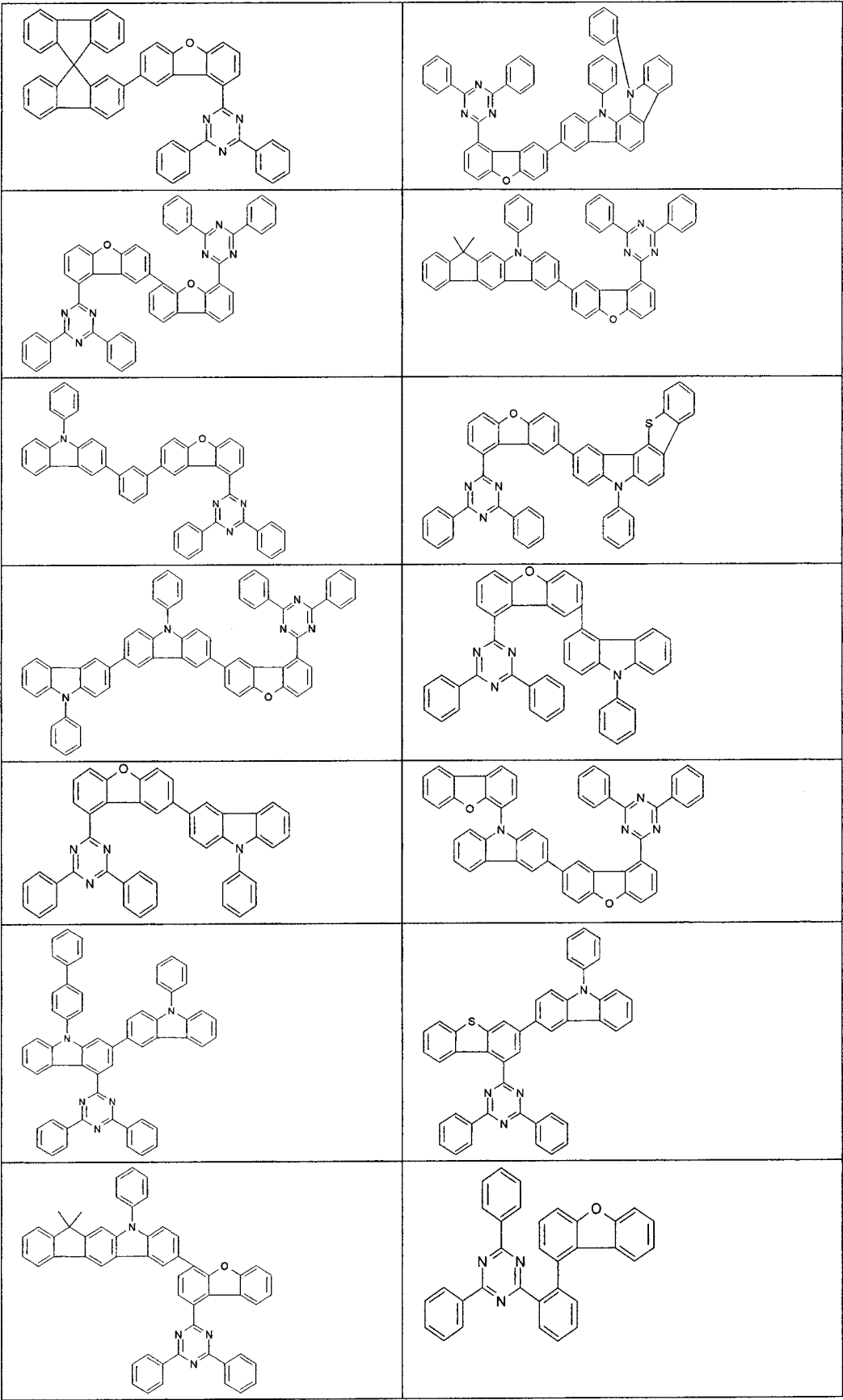


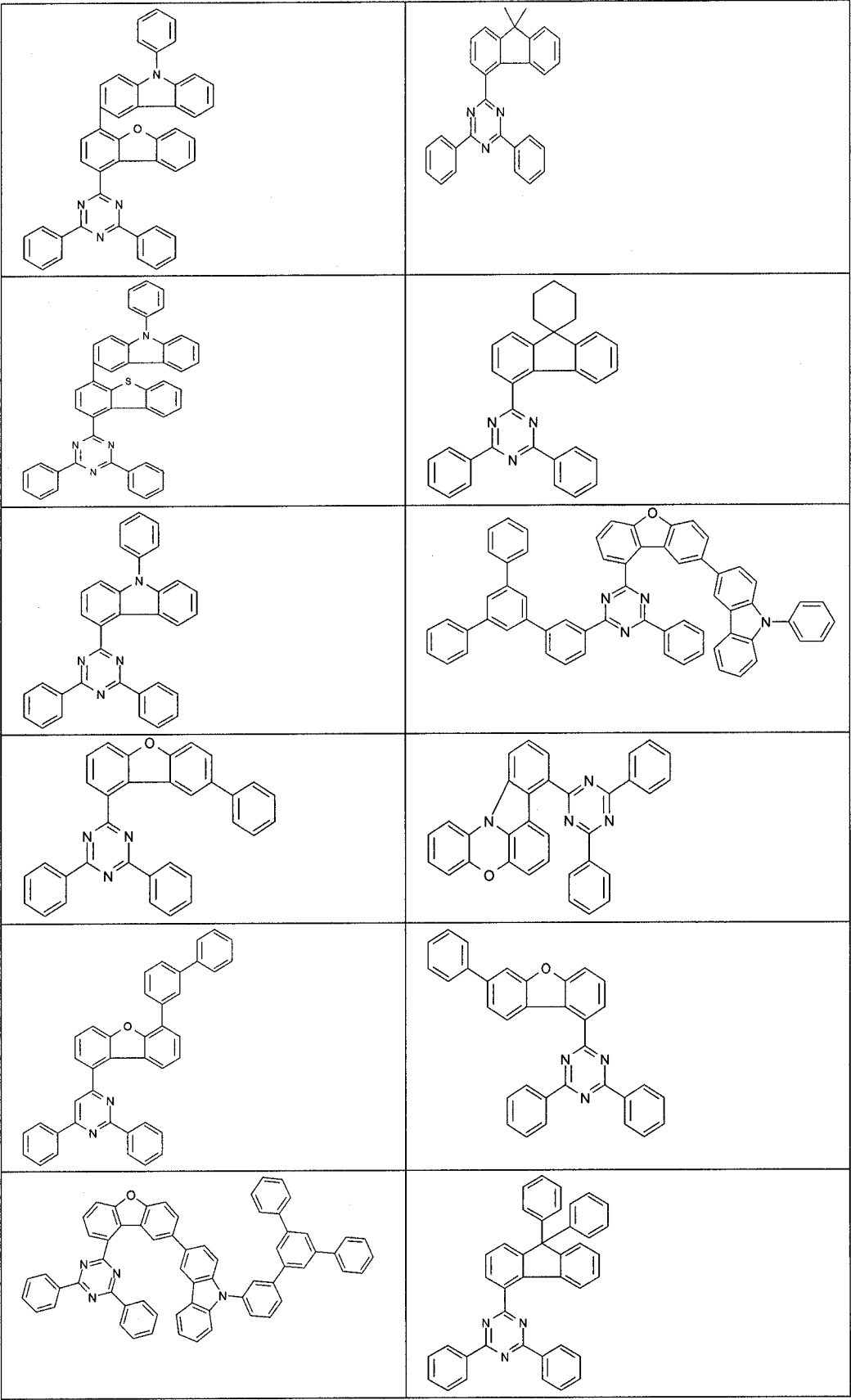




|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
|    |    |
|   |   |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

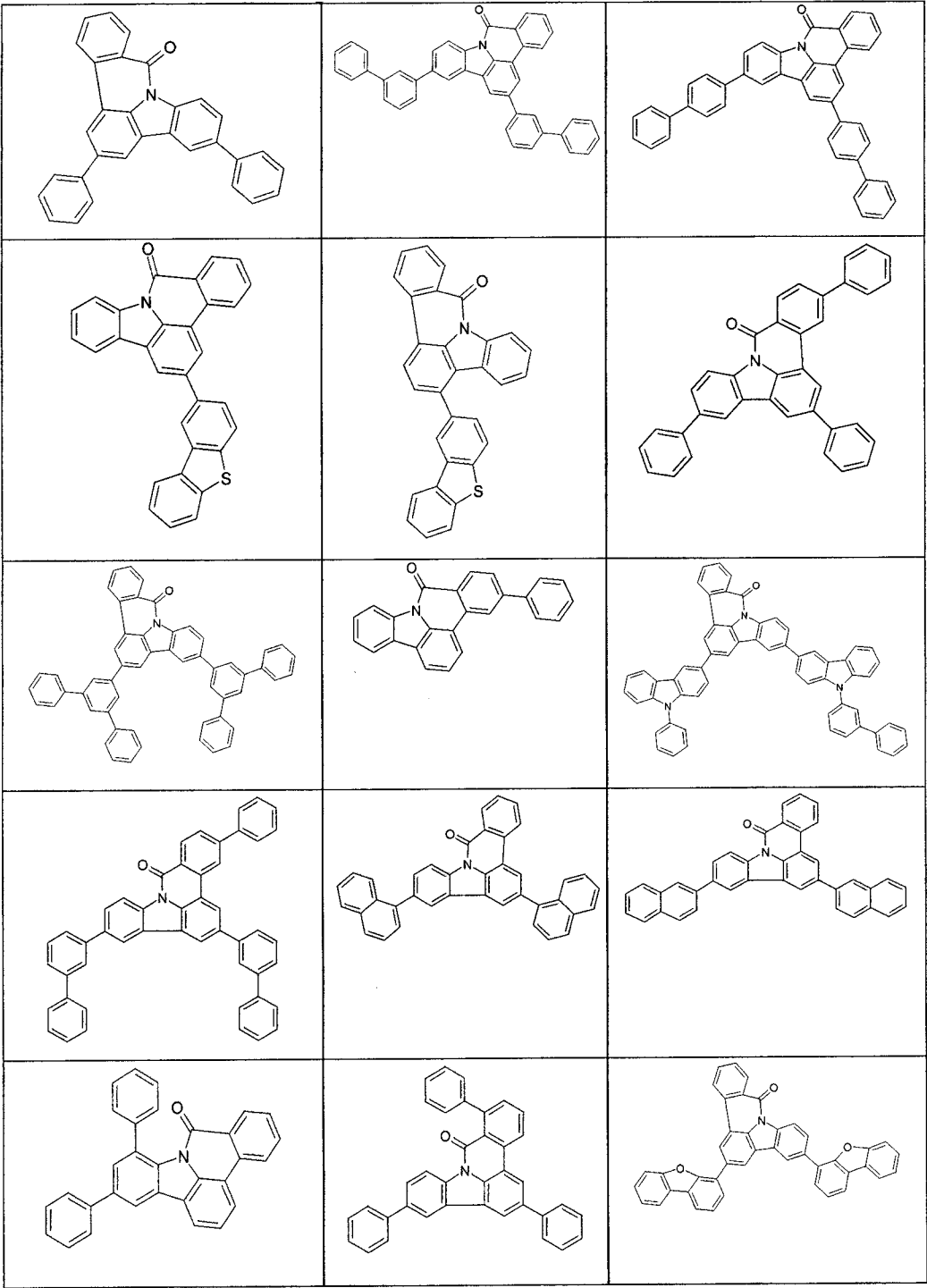


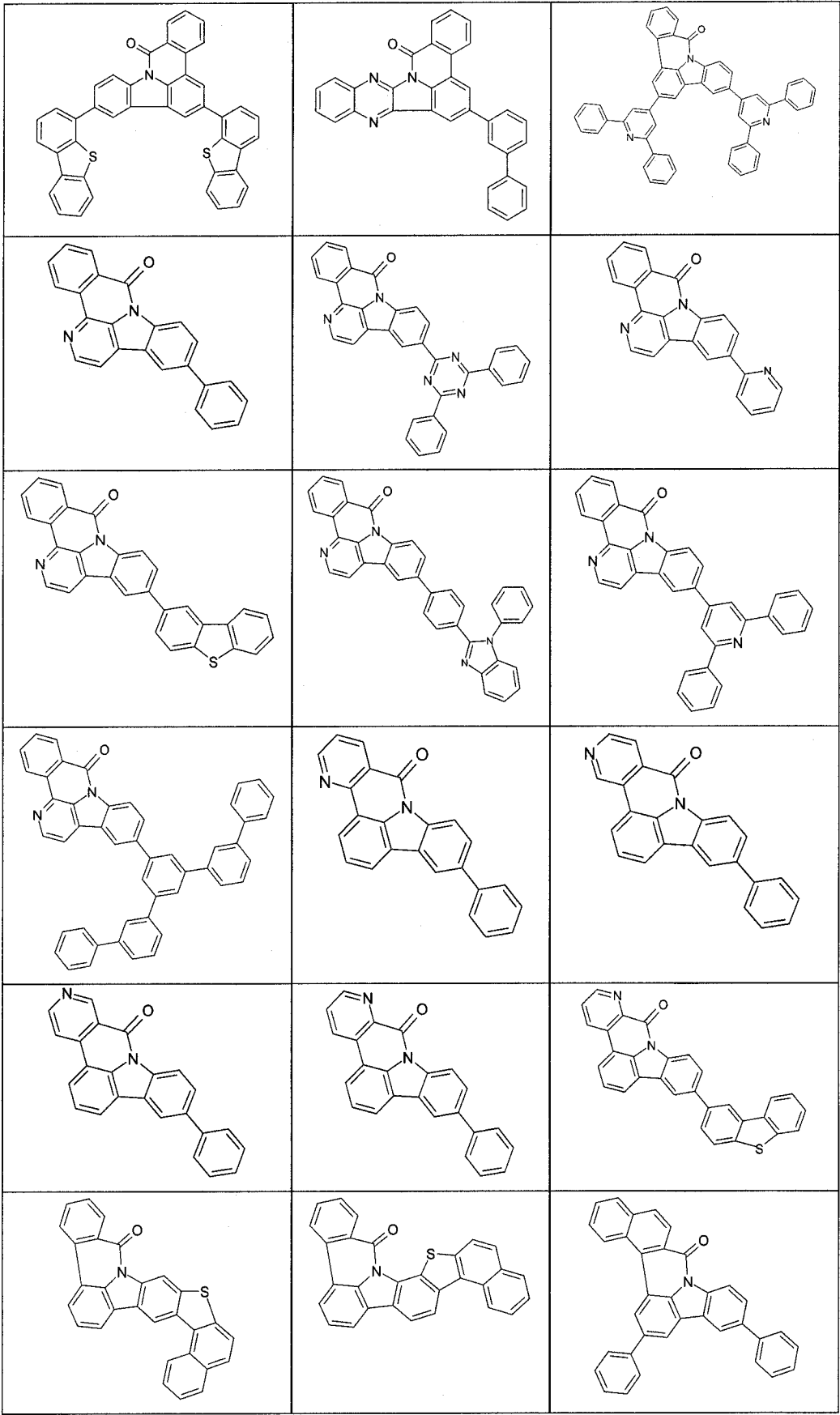


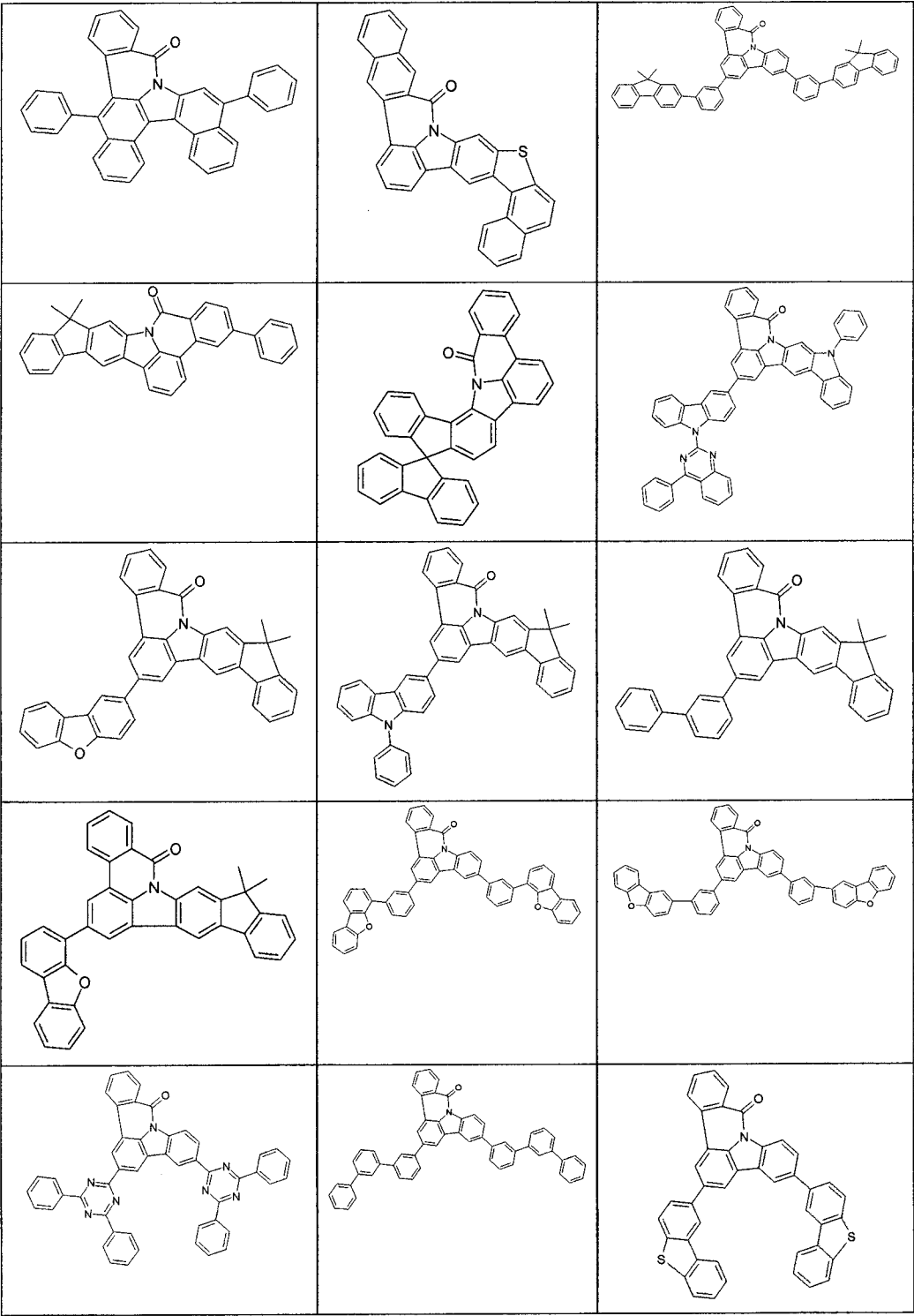


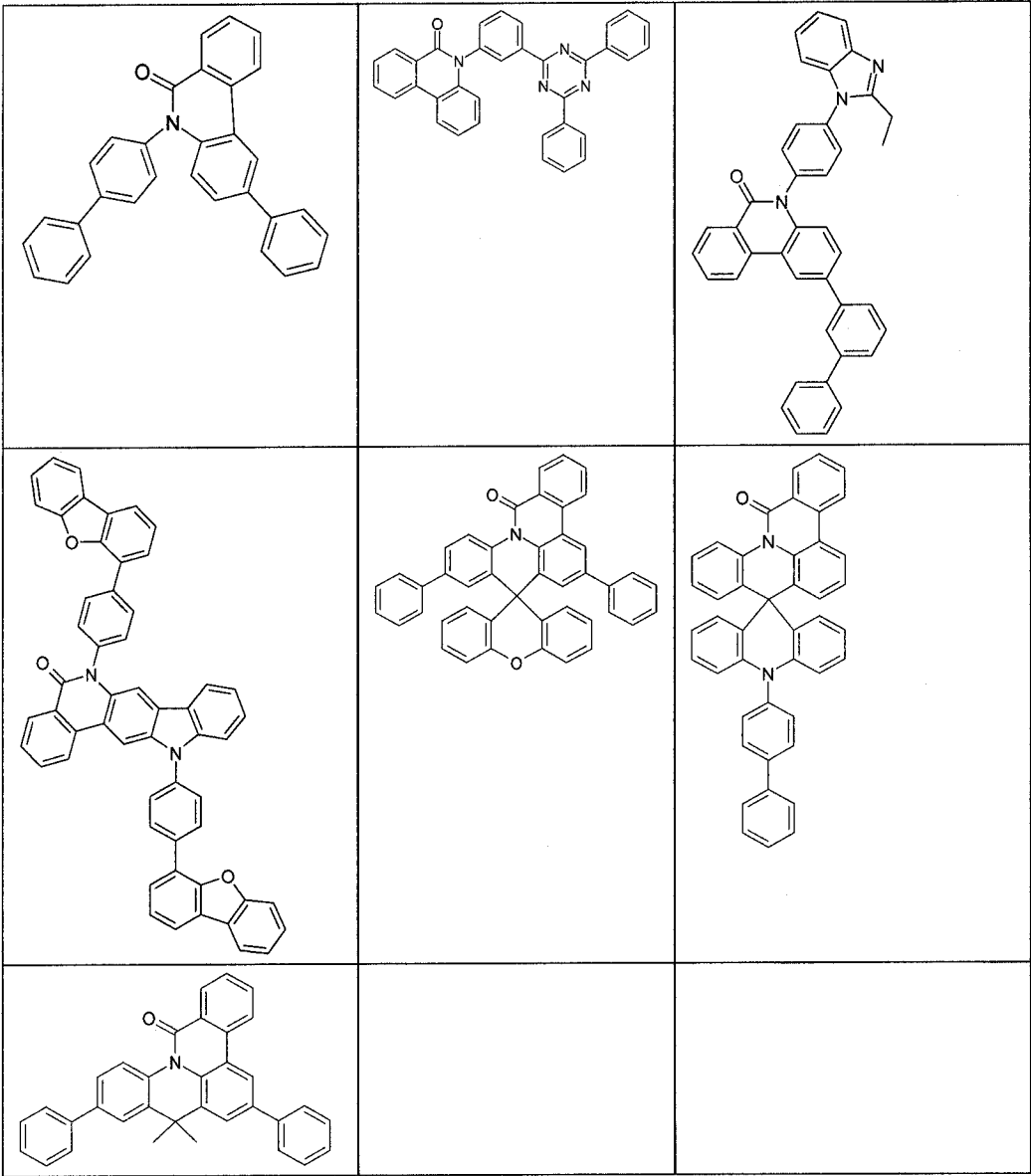
【 0133 】 可用作為電子傳輸基質材料之內醯胺的例子

係下列結構：

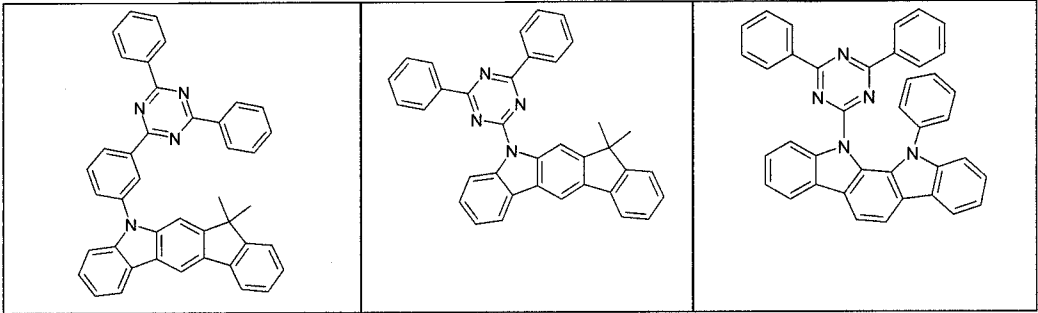




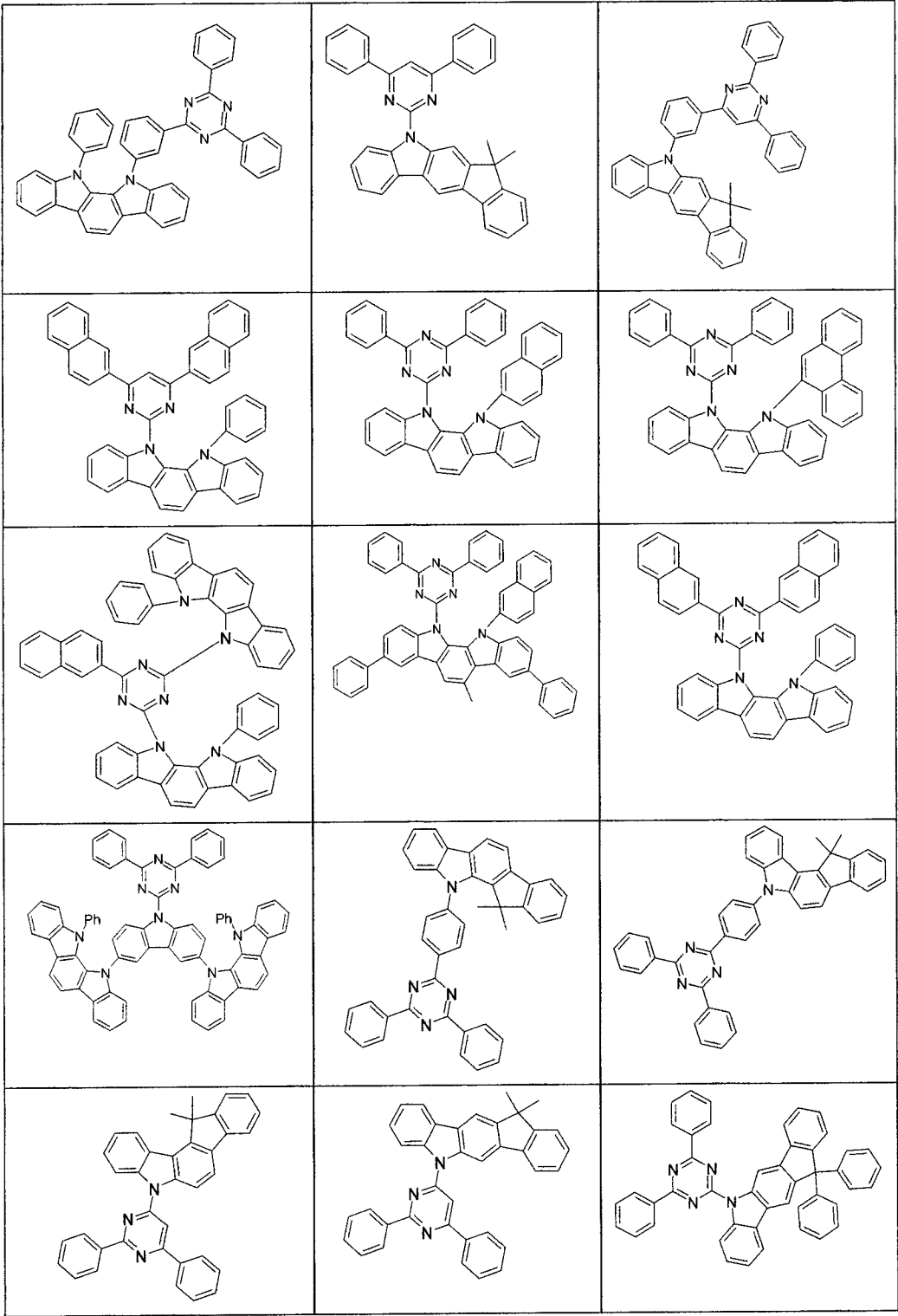


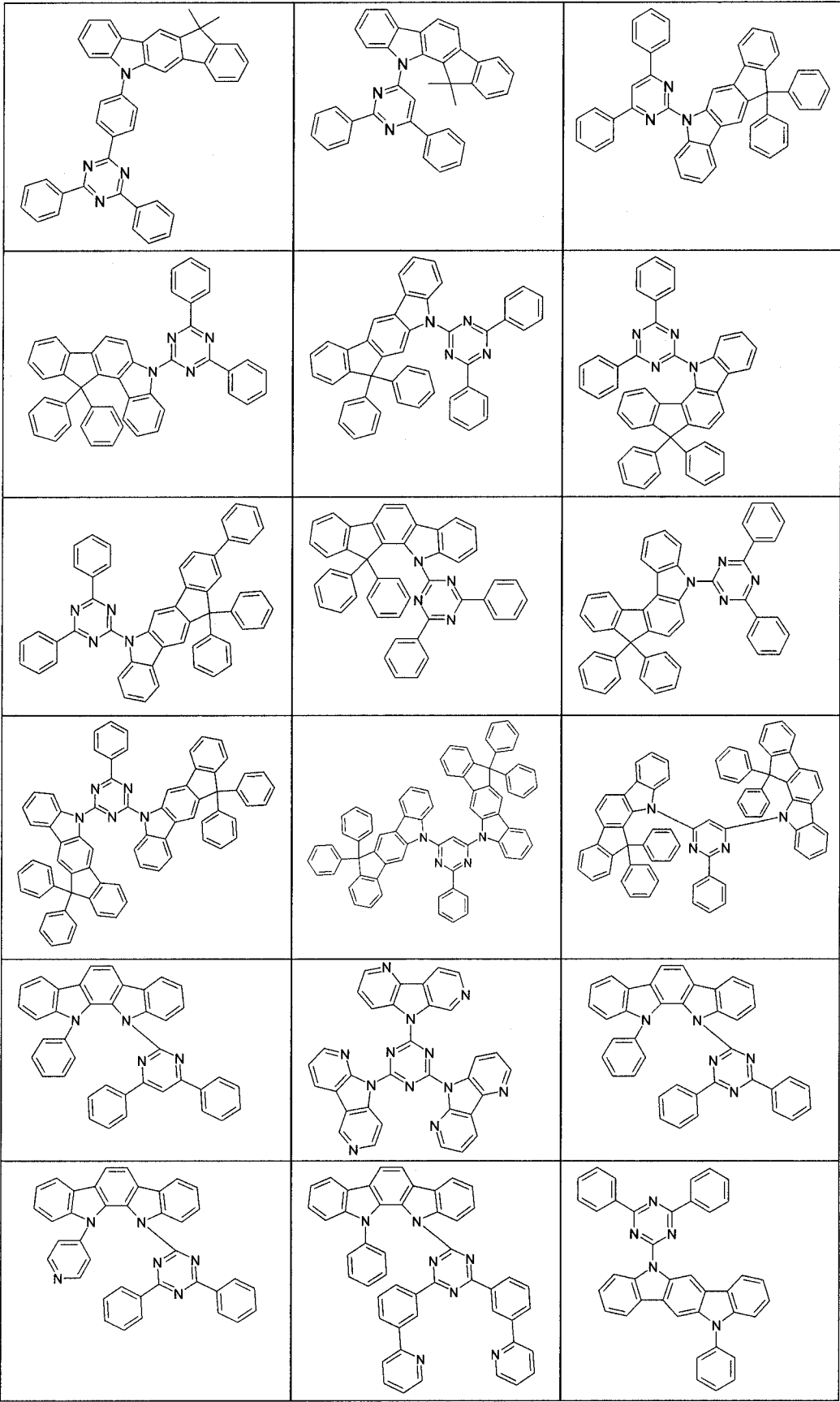


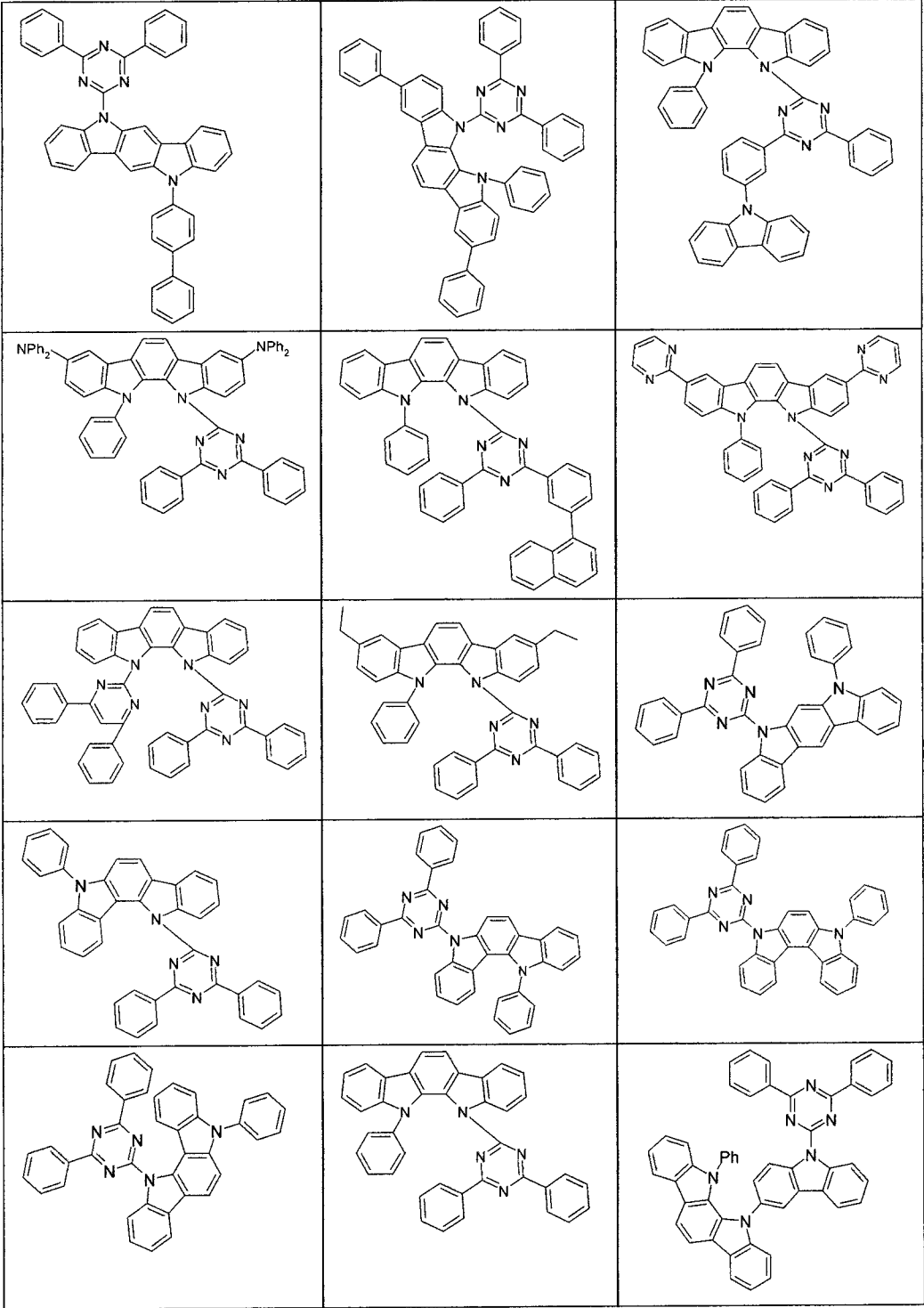
【0134】根據取代的類型，可用作為電洞-或電子傳輸基質材料之最廣義的吡啶並-及茛並吡啶衍生物的例子係下列結構：

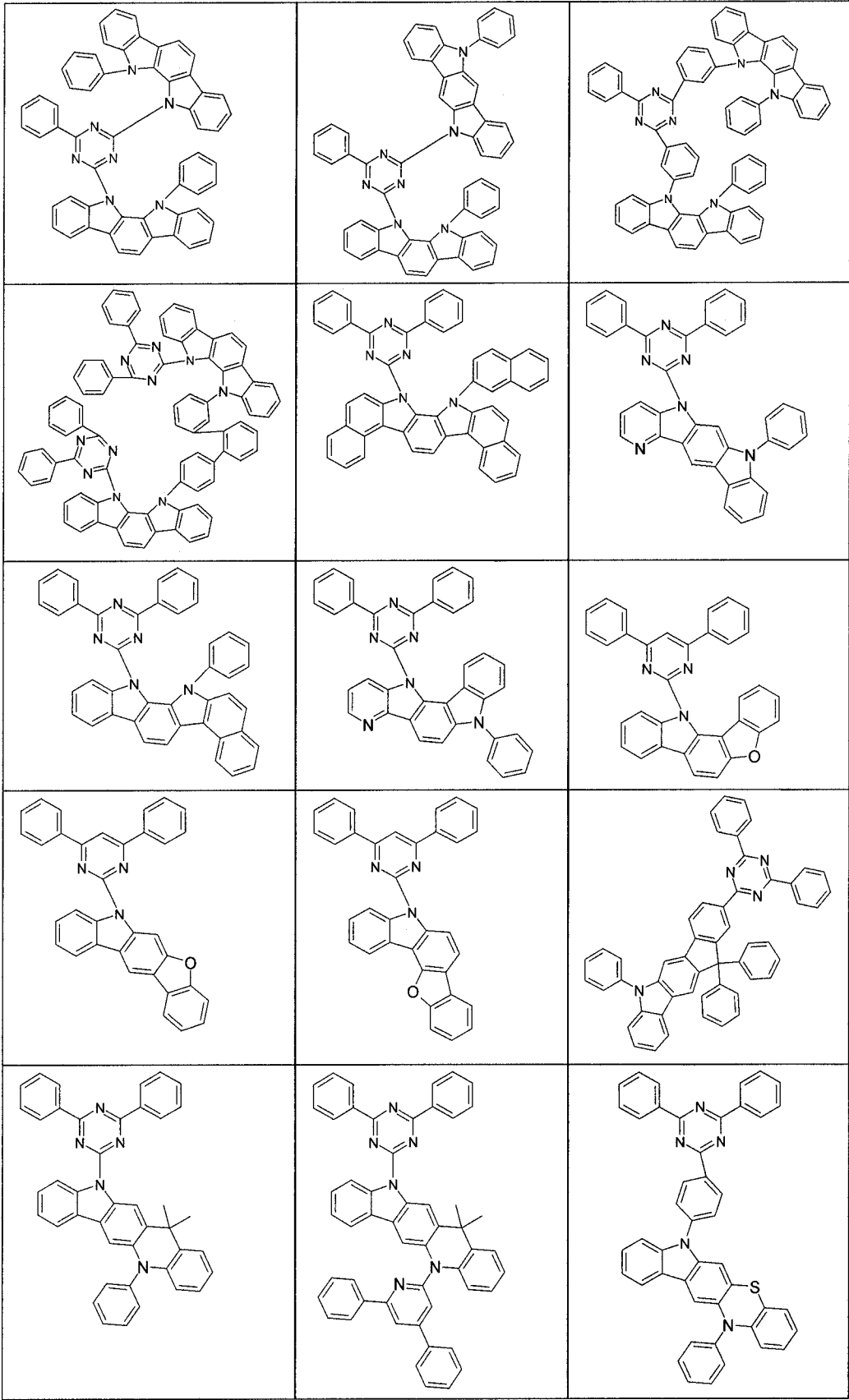


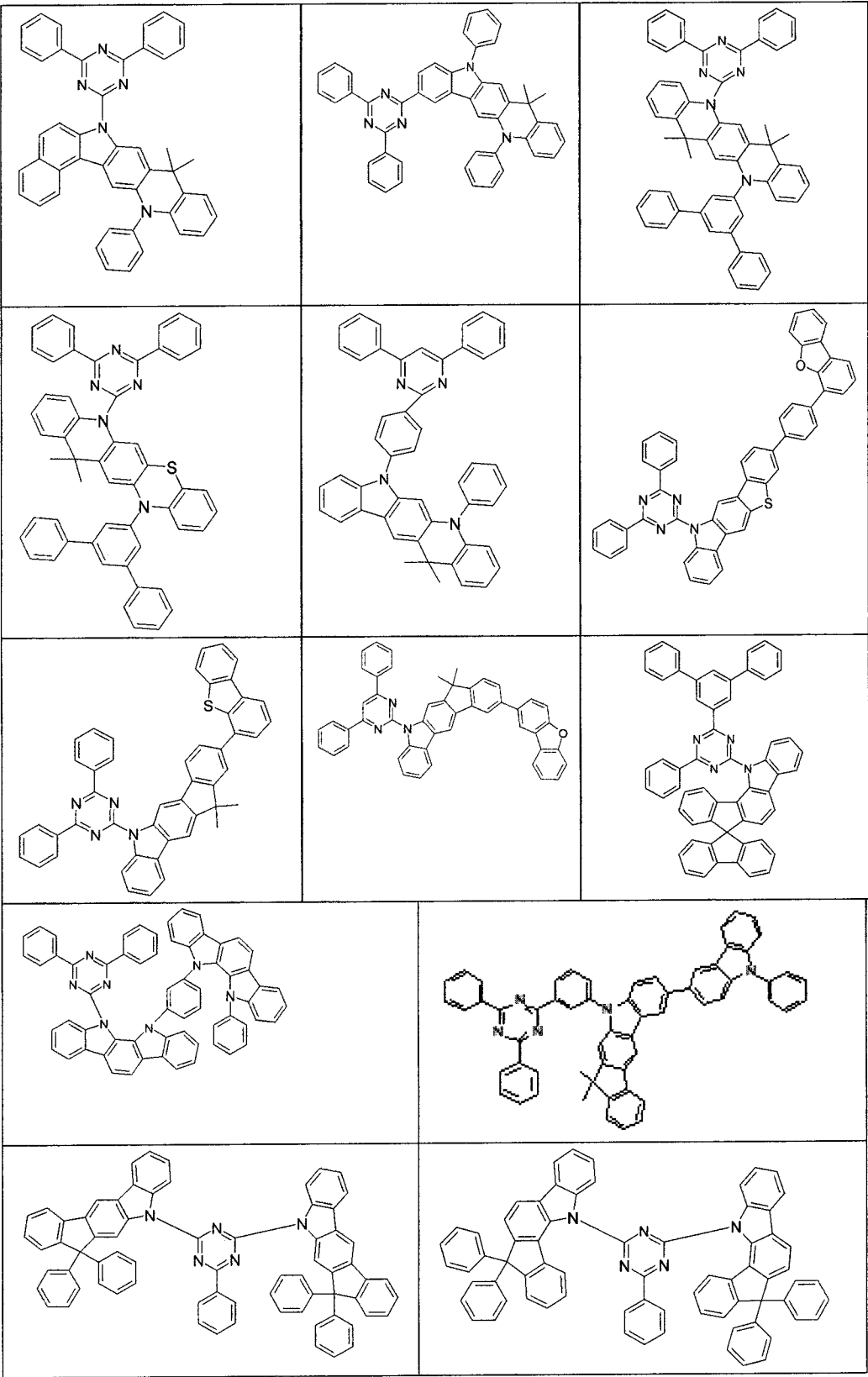


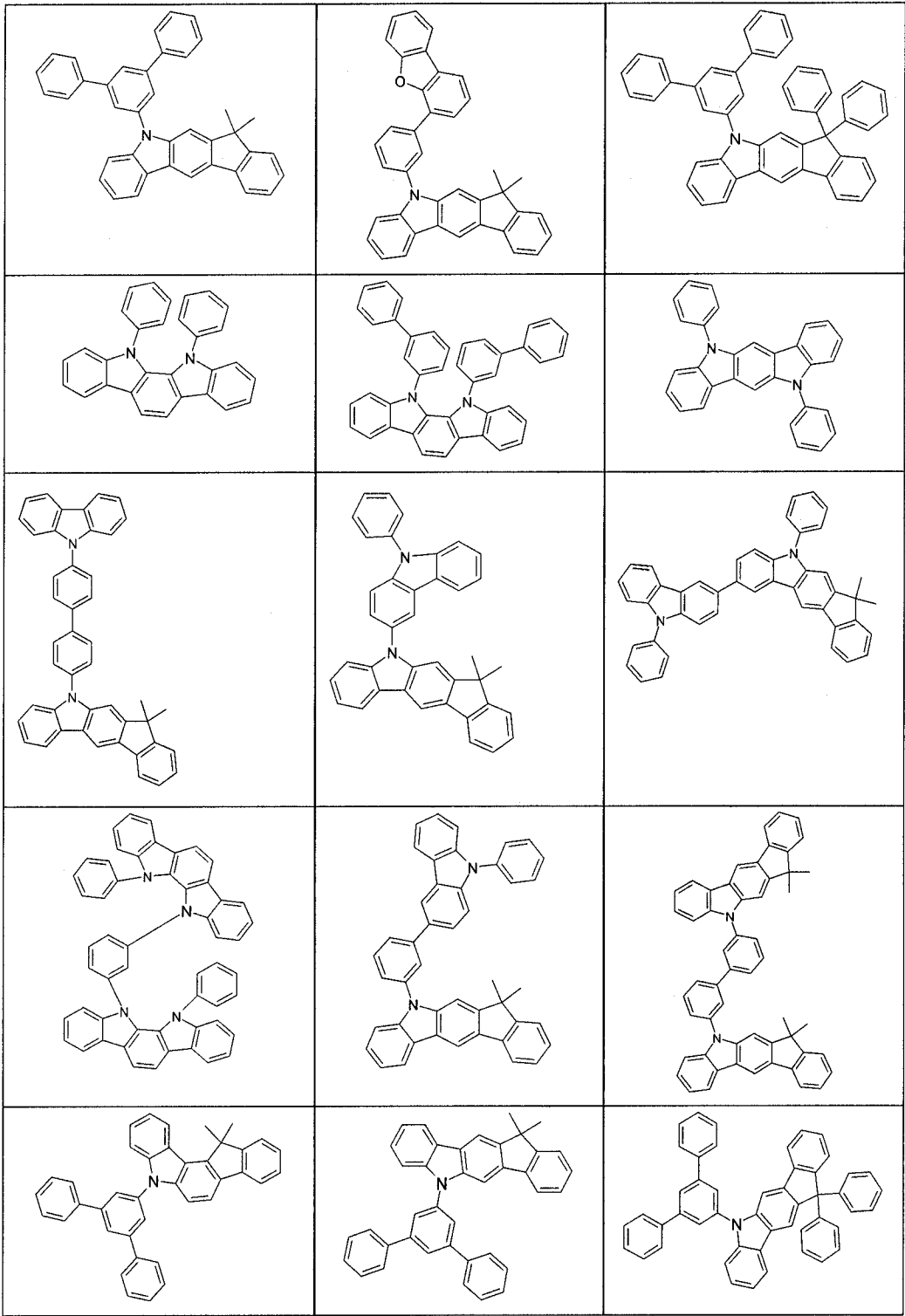


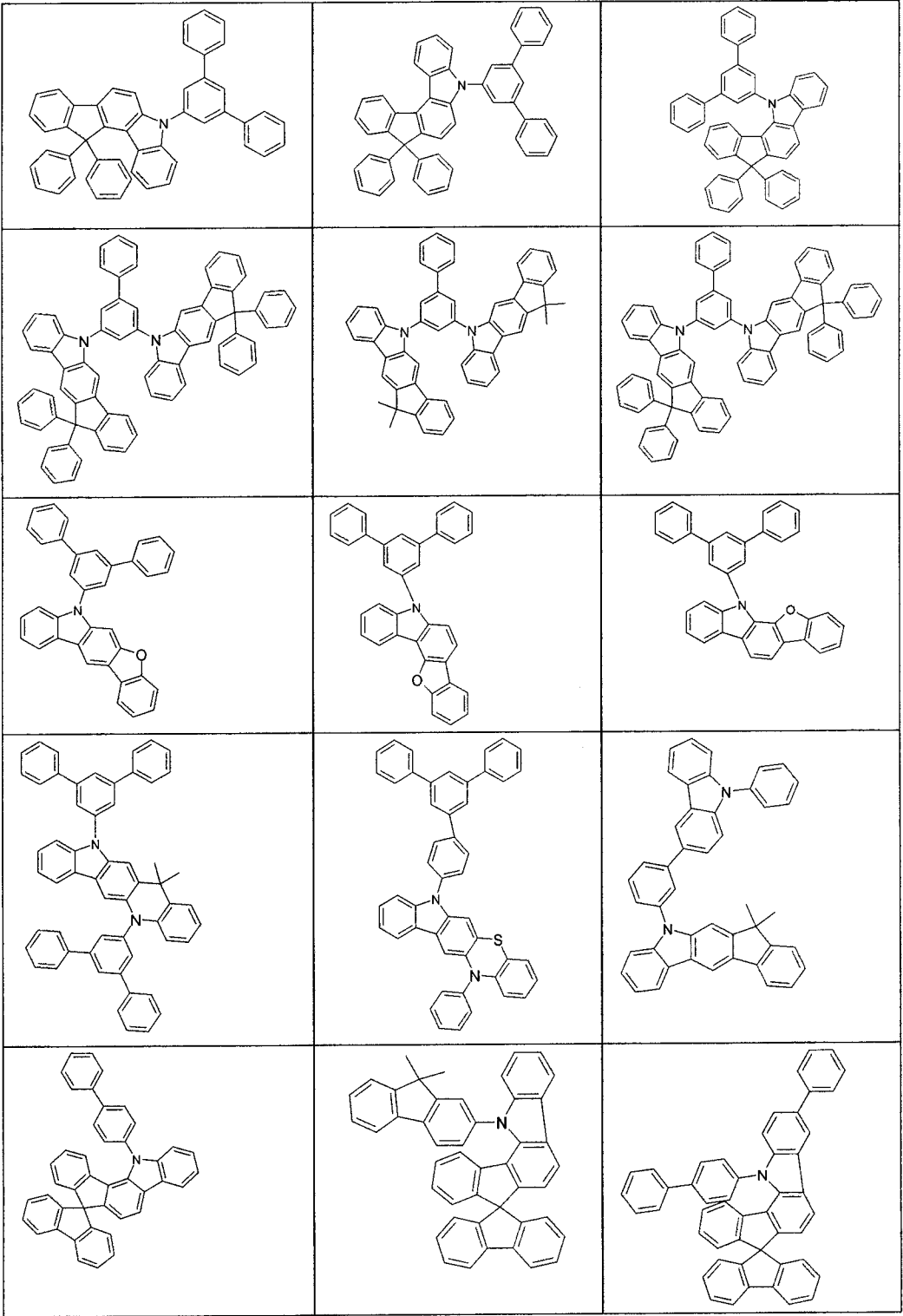


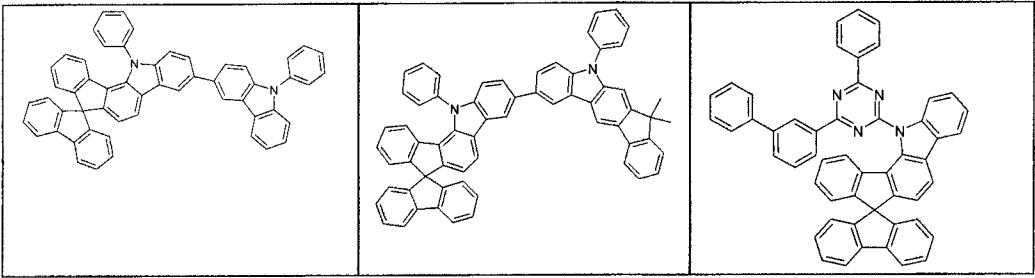




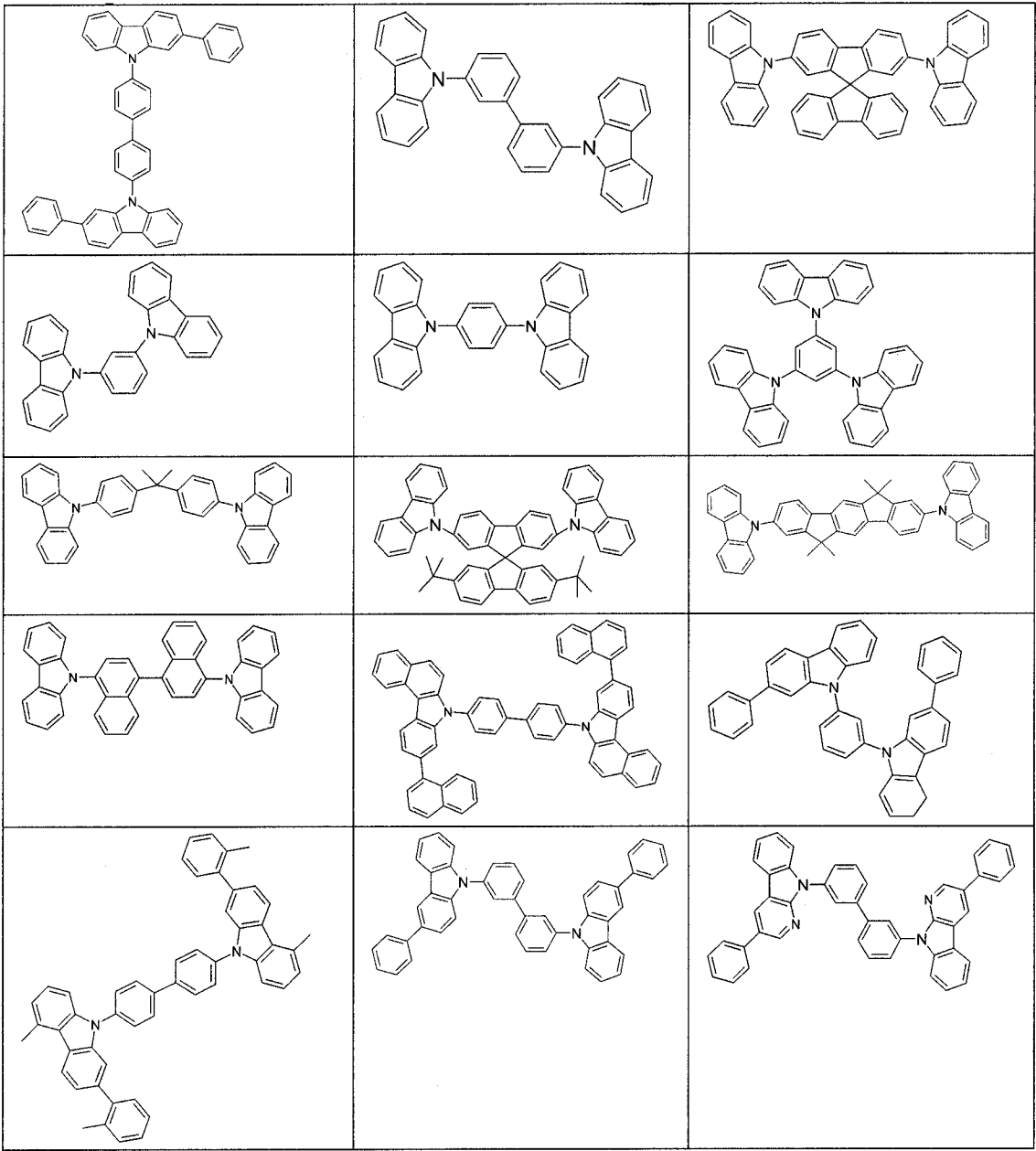




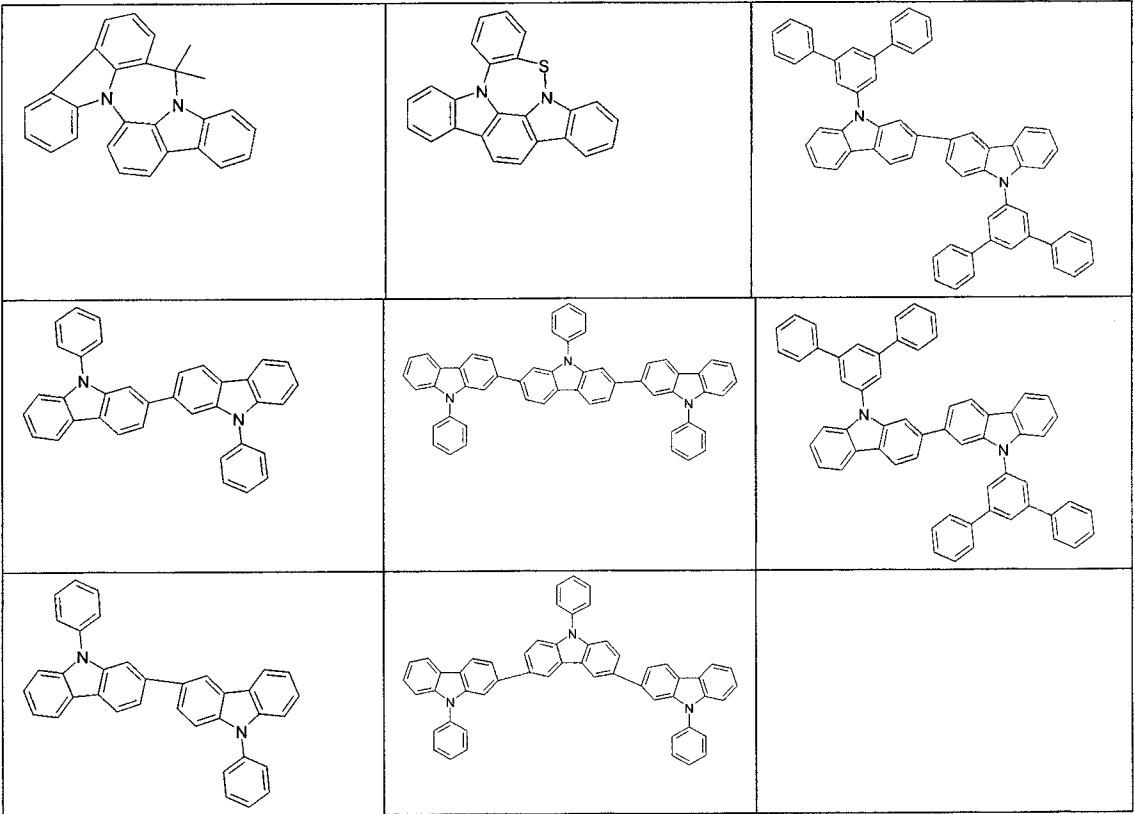




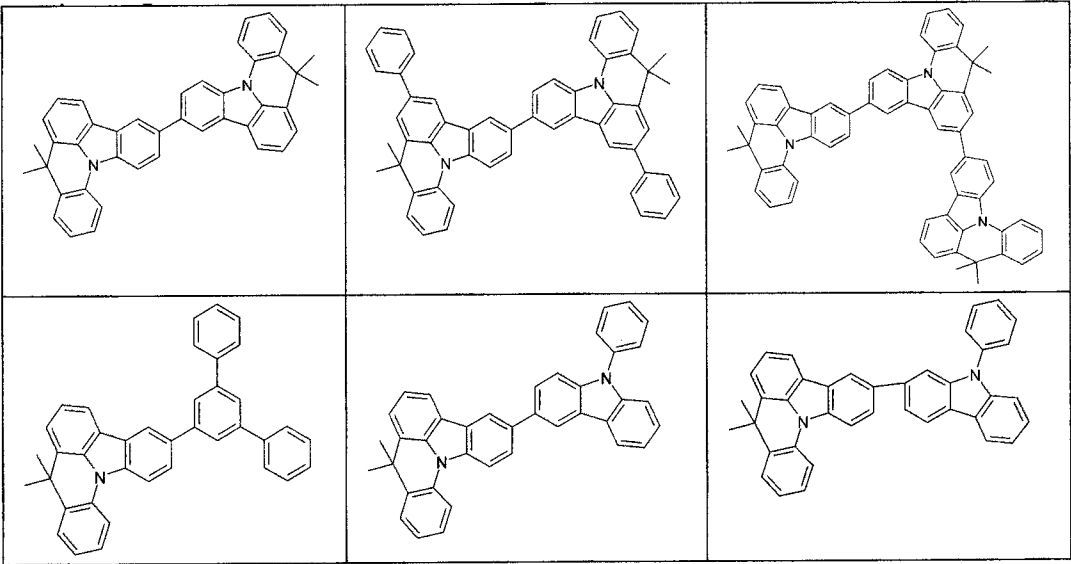
【0135】根據取代類型，可用作為電洞-或電子傳輸基質材料之卟啉衍生物的例子係下列結構：

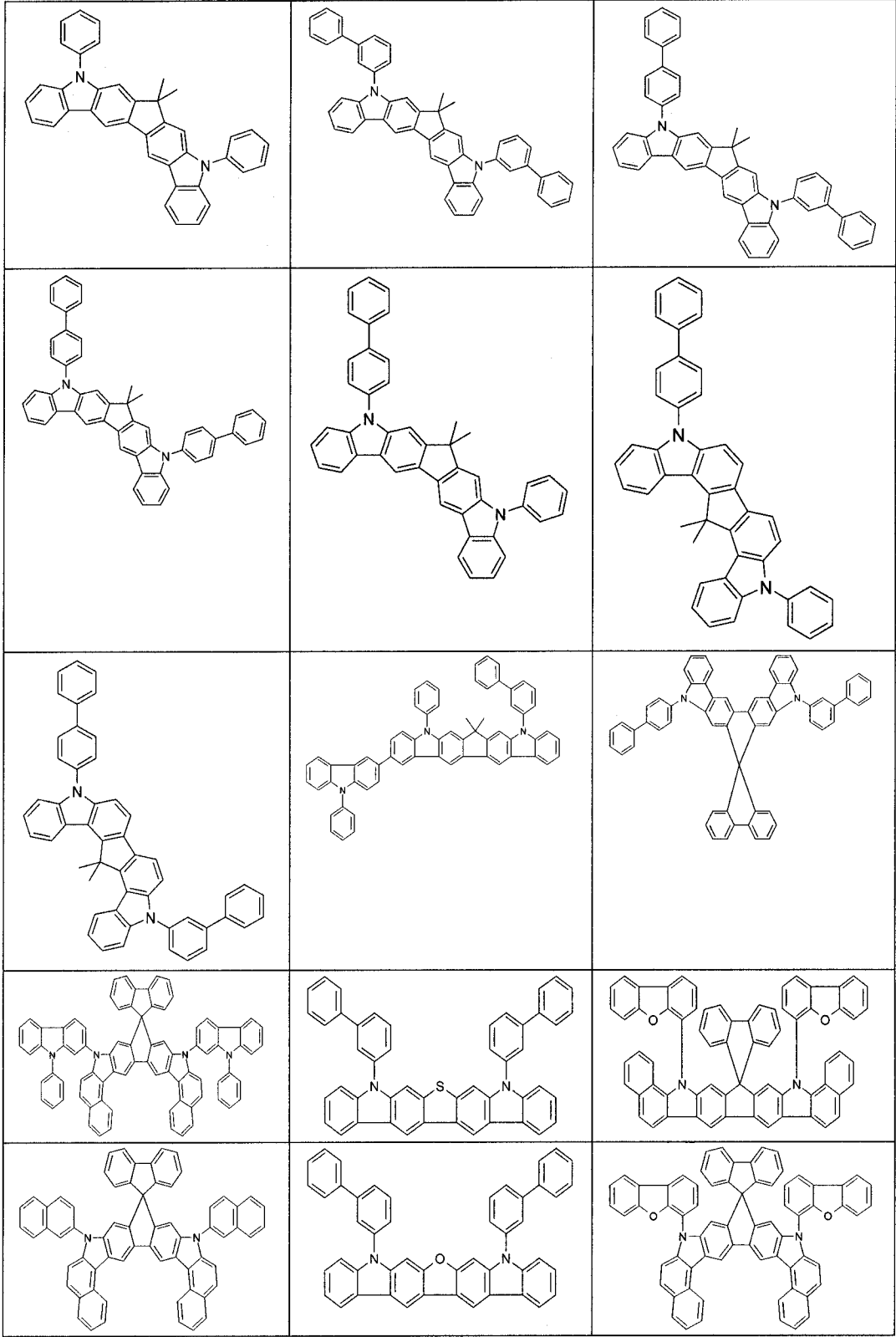


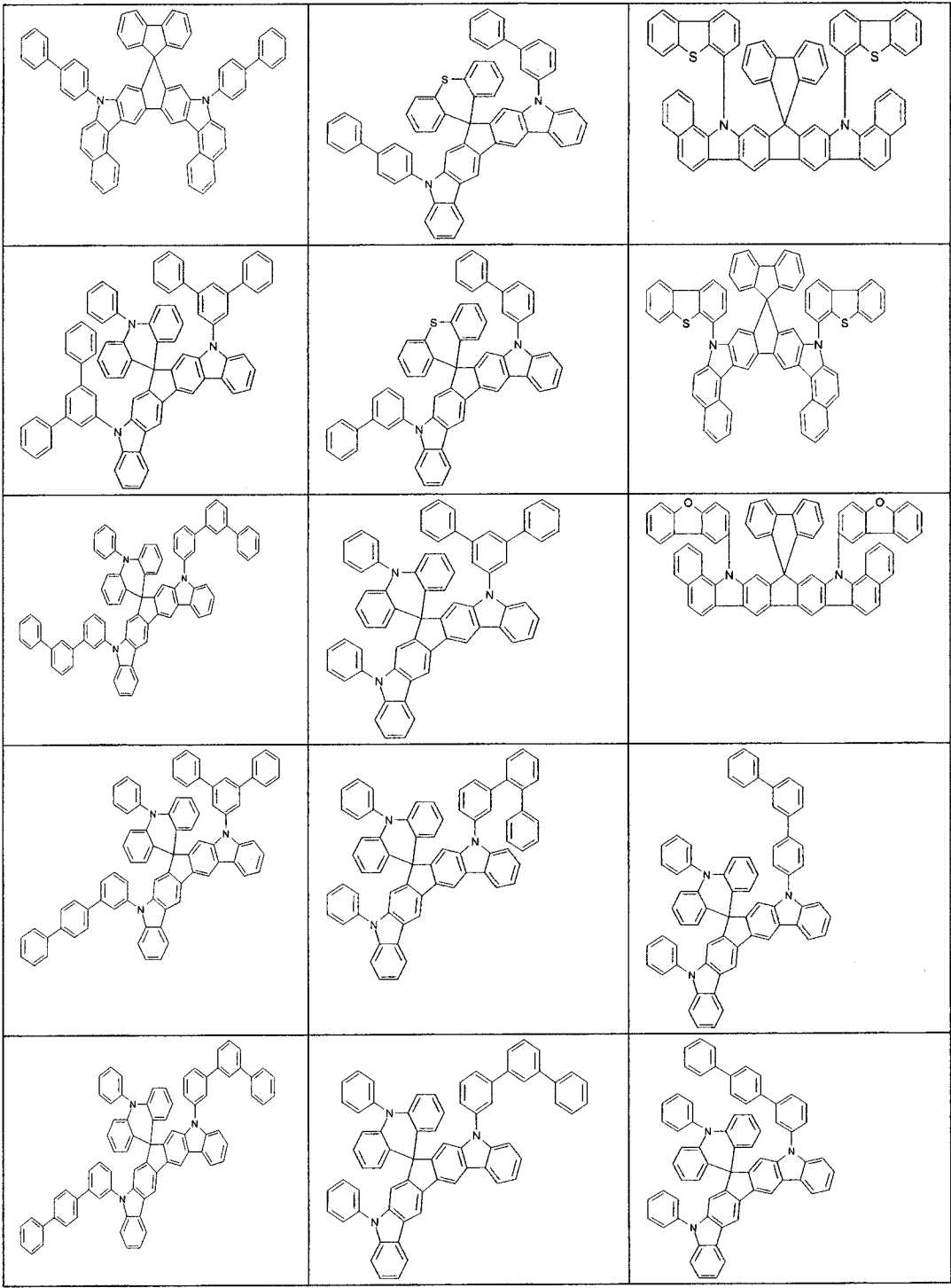


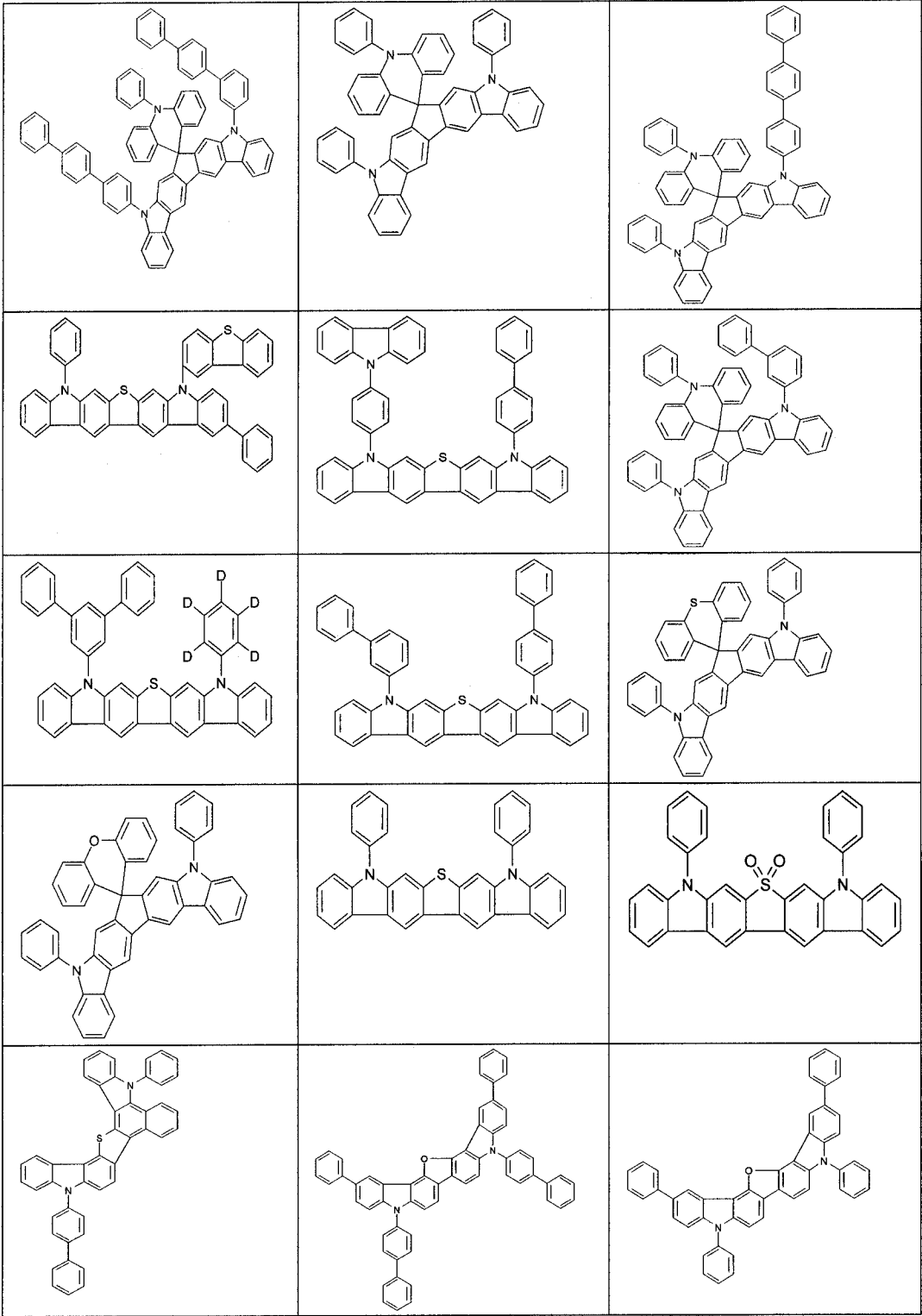


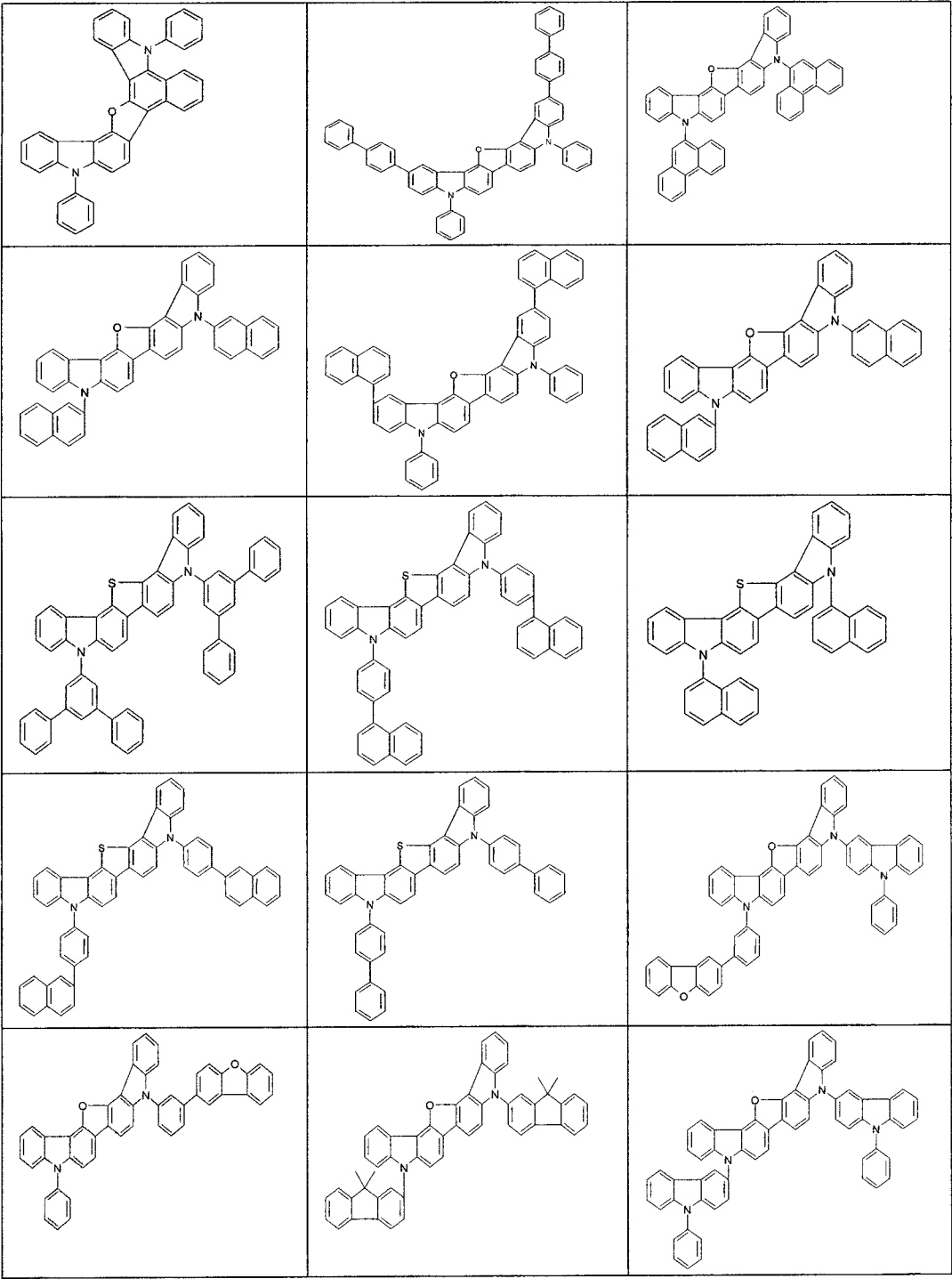
【0136】可用作為電洞傳輸基質材料之橋聯吡啶衍生  
物的例子：



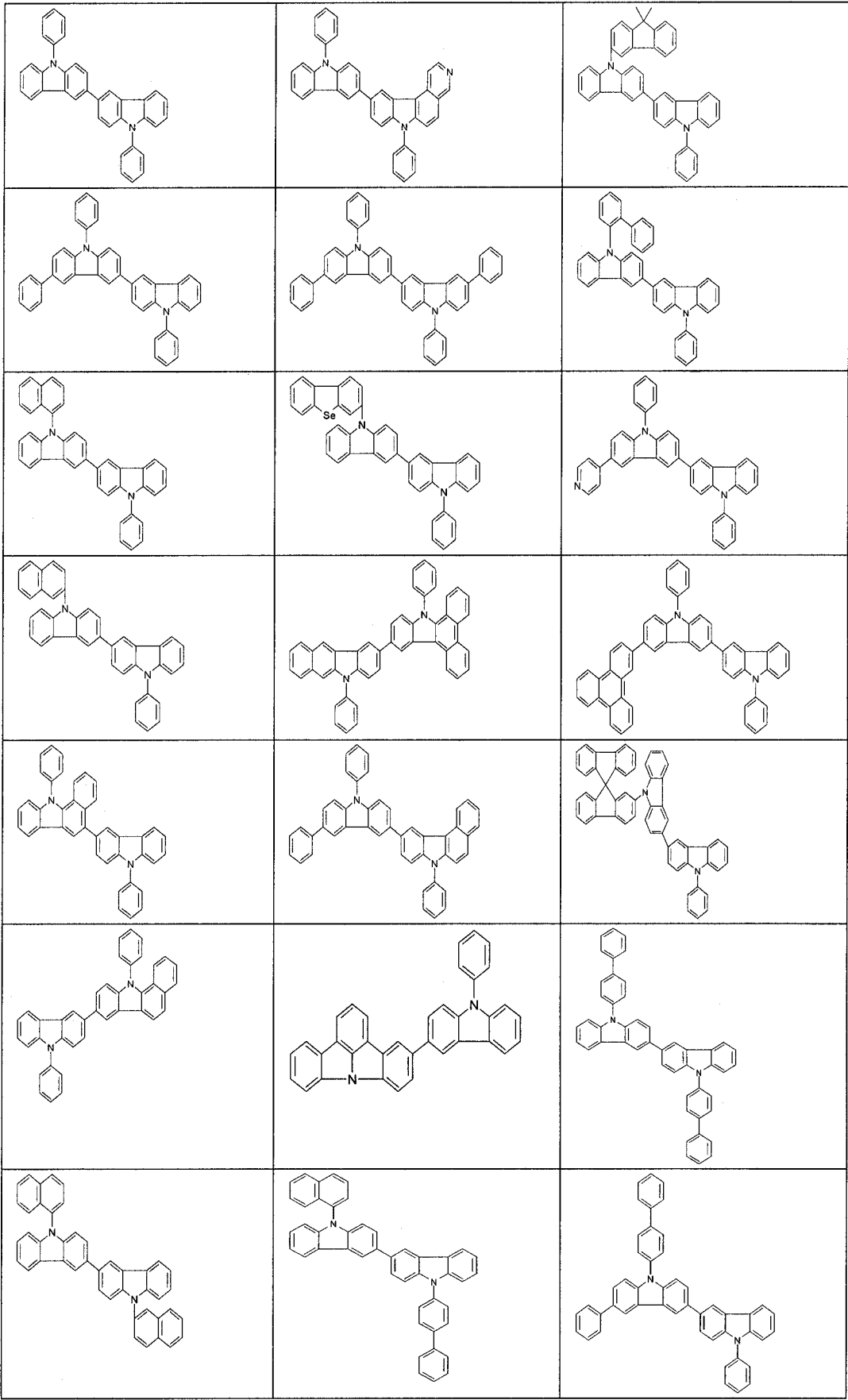


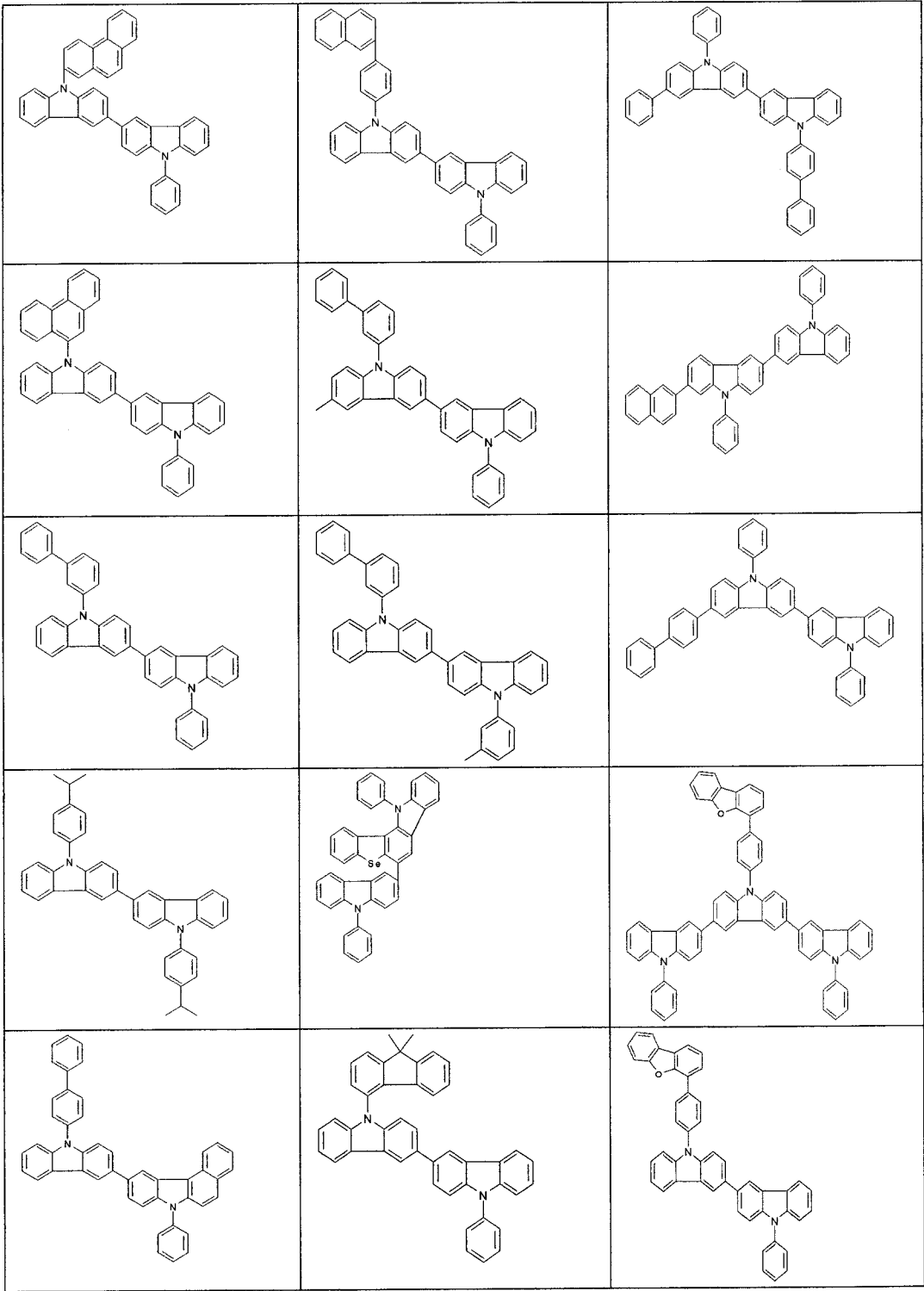


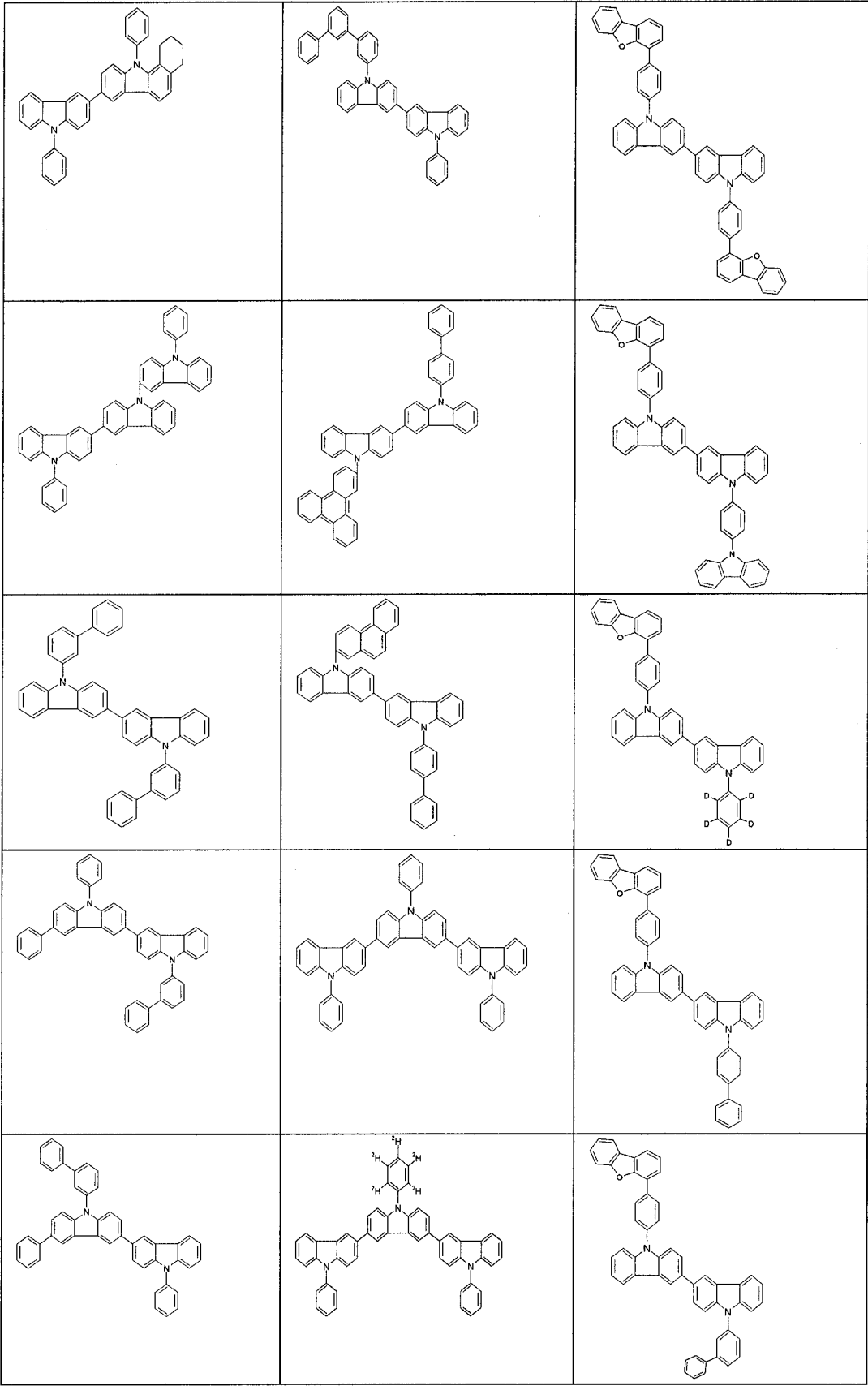




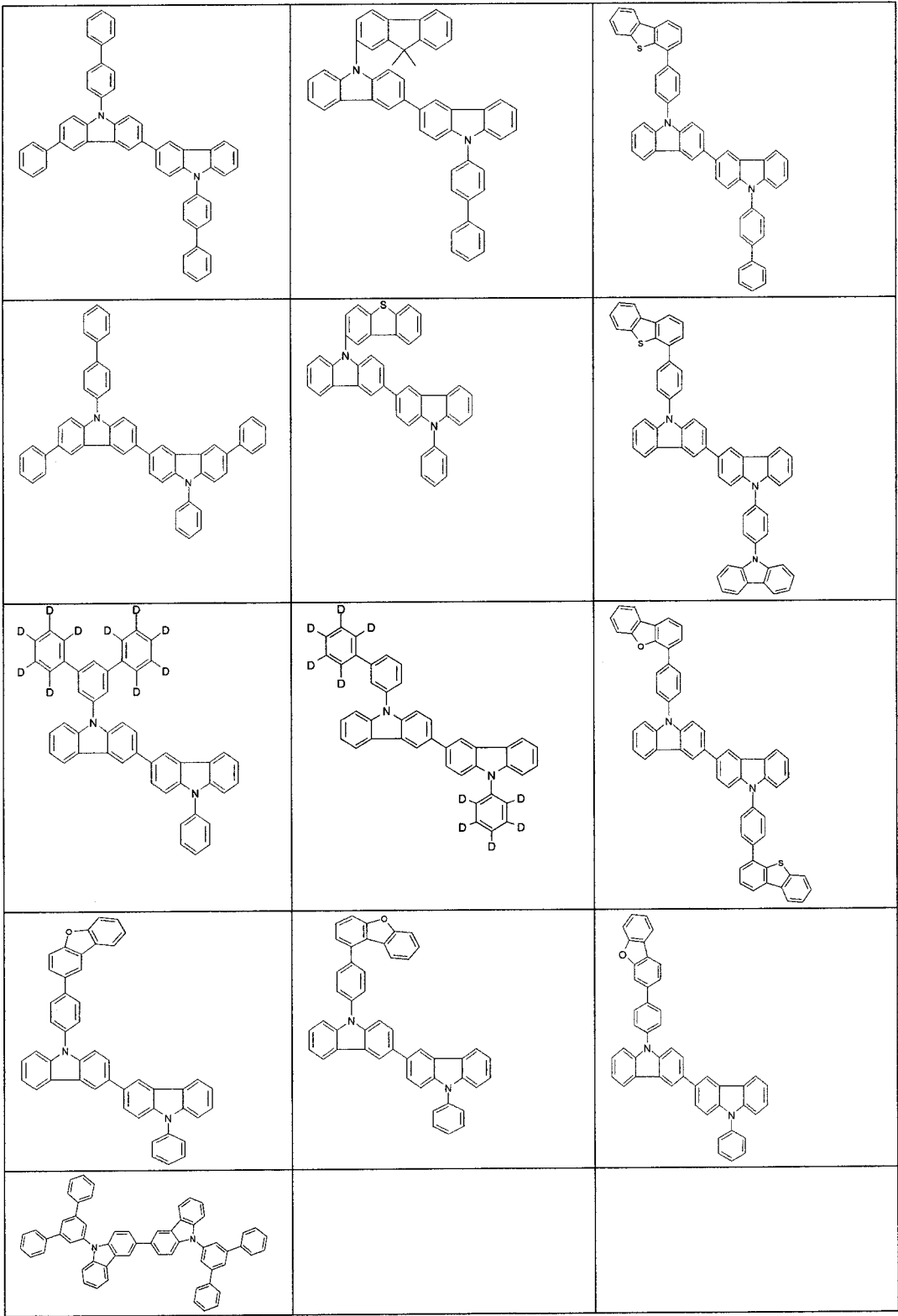
【0137】 可用作為電洞傳輸基質材料之雙呋啞衍生物的例子：



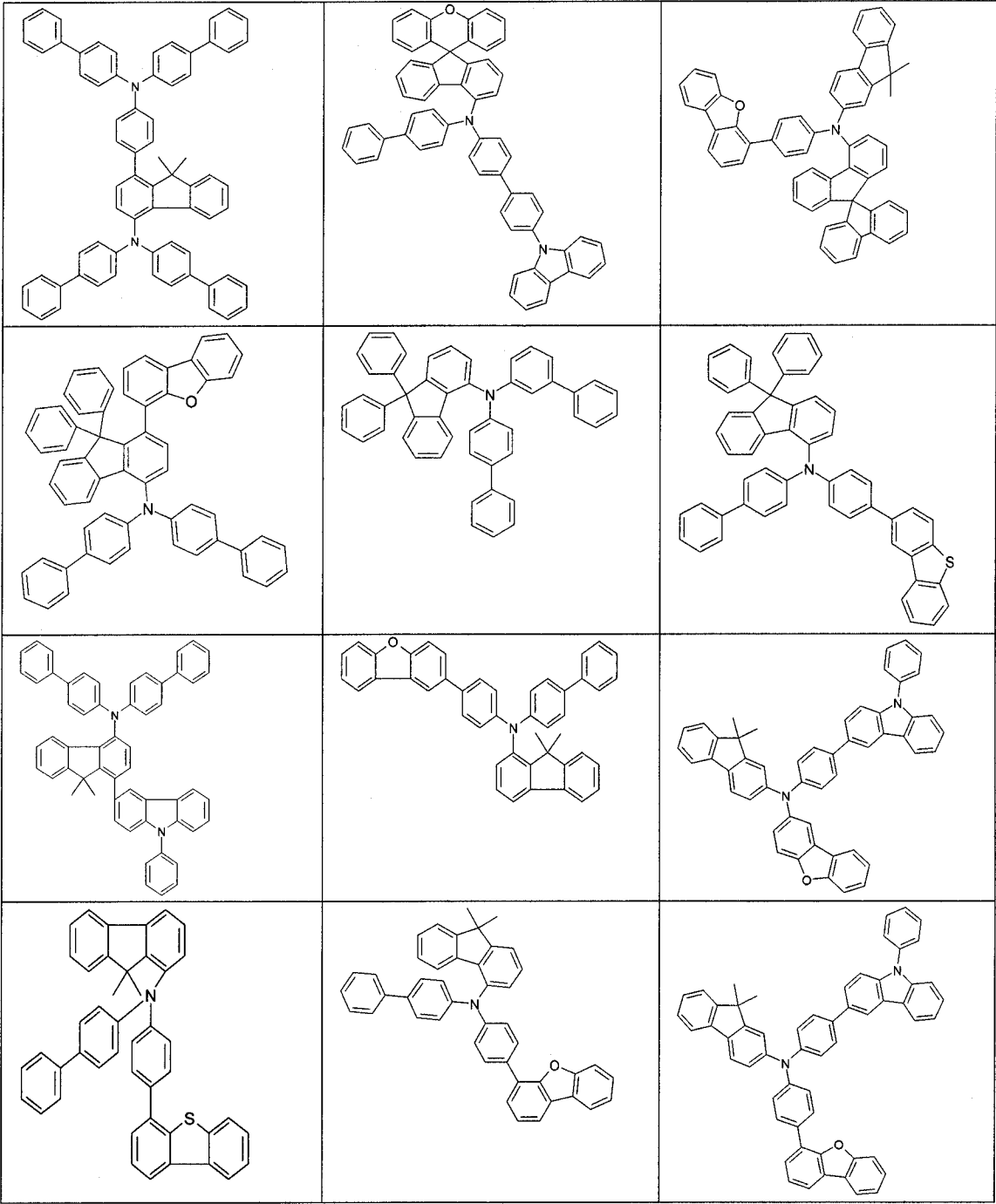


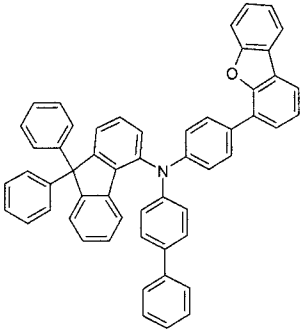
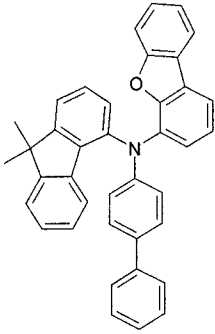
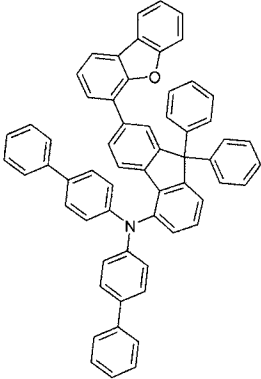
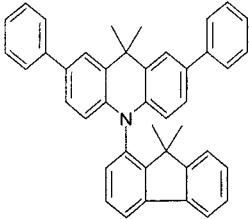
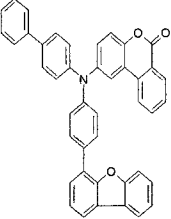
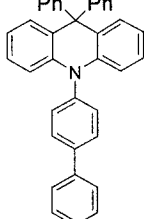
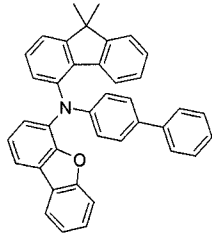
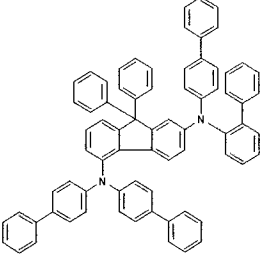
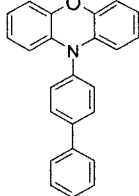
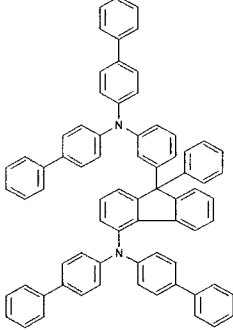
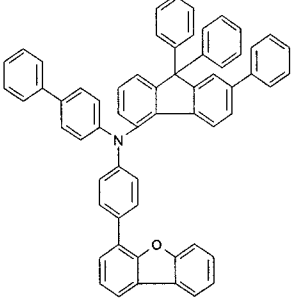
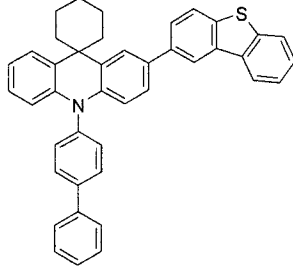
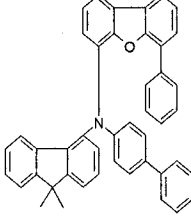
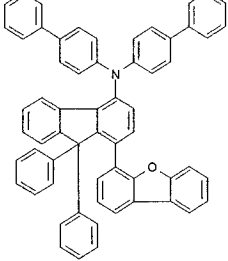
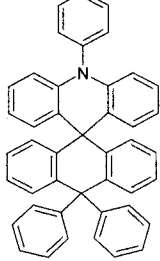


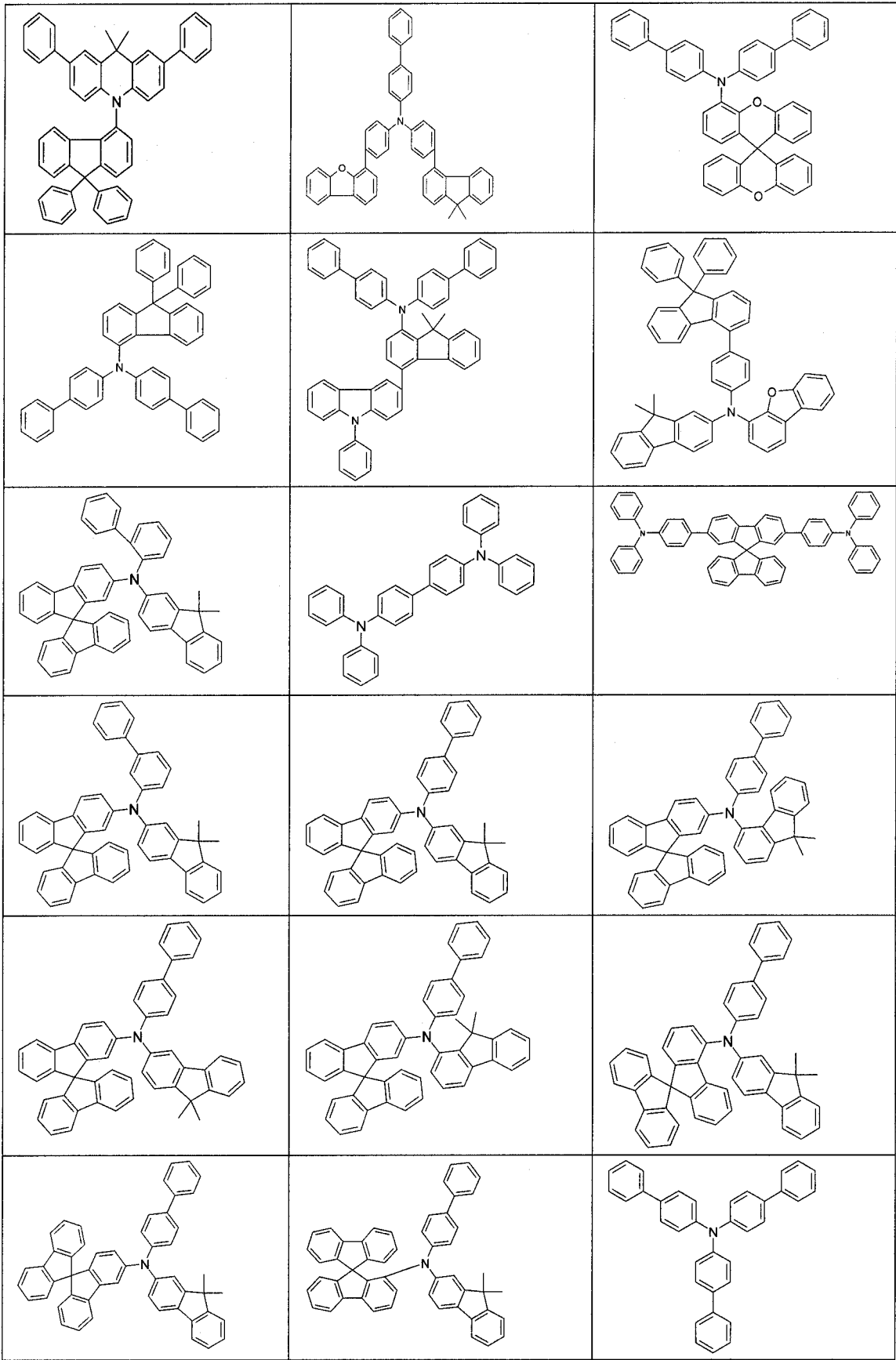


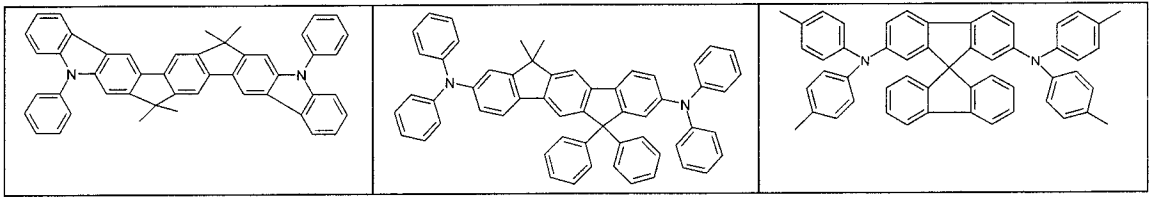


【0138】可用作為電洞傳輸基質材料之胺類的例子：

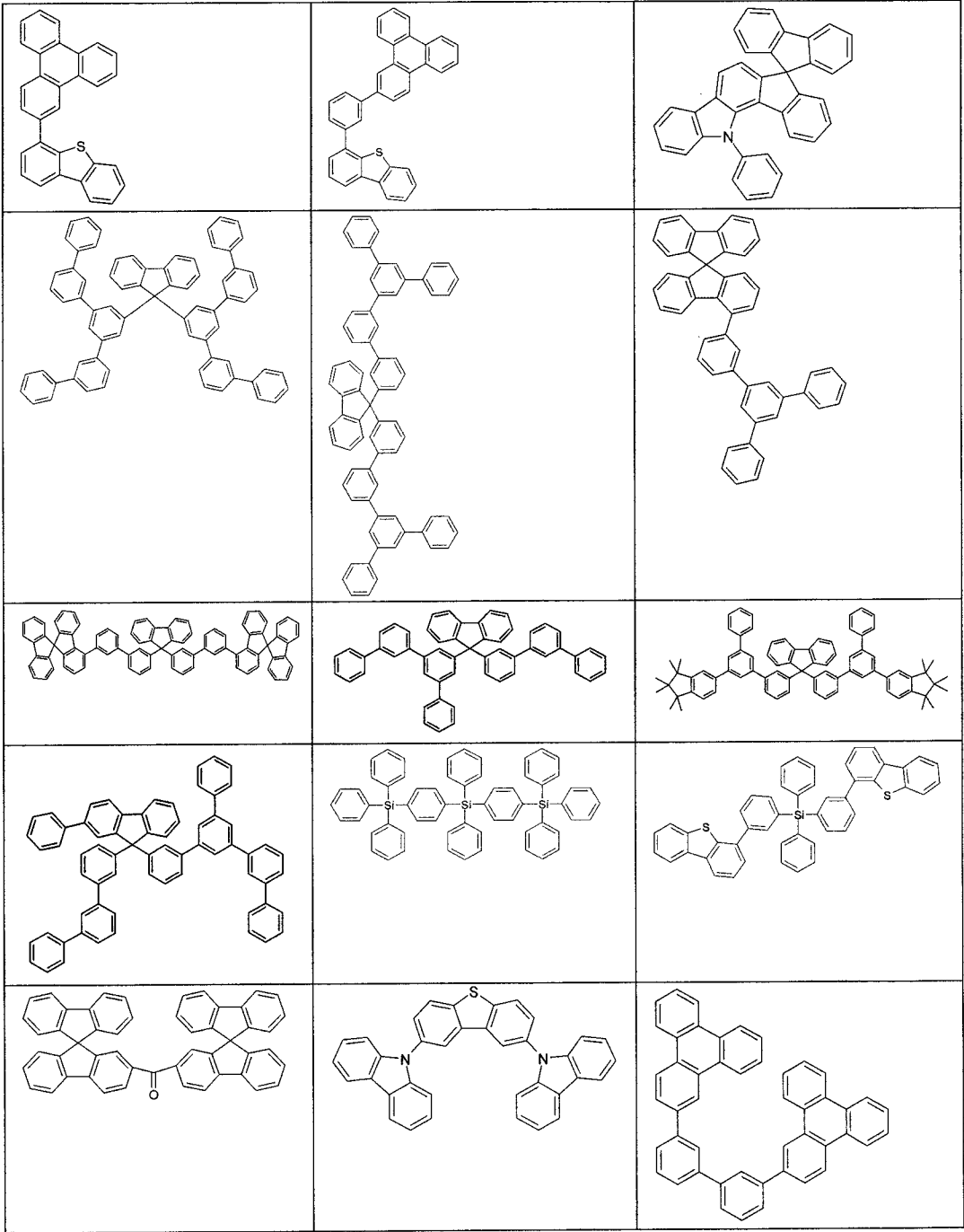


|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |    |
|    |    |    |
|   |   |   |
|  |  |  |
|  |  |  |





【 0139 】 可用作能帶間隙基質材料之材料的例子：



【 0140 】 進一步較佳的是使用二或多個三重態發光體  
(尤指二或三個三重態發光體)連同一或多個基質材料的混

合物。在此情況下，具有較短波發光光譜的三重態發光體係充作為具有較長波發光光譜之三重態發光體的共基質(co-matrix)。例如，本發明之金屬錯合物可與在較短波長下發光之金屬錯合物(例如，藍-、綠-或黃色-發光的金屬錯合物)合併為共基質。例如，亦可能使用本發明之金屬錯合物作為在較常波長下發光之三重態發光體(例如，發紅光的三重態發光體)的共基質。在此情況下，亦可為較佳的是較短波長及較長波長發光的金屬錯合物皆為本發明之化合物。在使用三個三重態發光體之混合物的情況下的一較佳實施例係當二個發光體用作為共主體(co-host)而一個作為發光材料時。此等三重態發光體宜具有綠色、黃色及紅色或是藍色、綠色及橘色的發光色。

【0141】發光層內之較佳混合物包含：電子傳輸主體材料(稱作為「寬能帶間隙」主體材料，其由於其電子性質，未以顯著的程度涉及(若有涉及)層內的電荷傳輸)，共摻雜劑(其係在較本發明化合物較短之波長發光的三重態發光體)、以及本發明之化合物。

【0142】發光層內之另一較佳混合物包含電子傳輸主體材料[稱作為「寬能量帶間隙」主體材料，其因其電子性質而未以顯著的程度涉及(若有涉及)層內的電荷傳輸]、電動傳輸主體材料、共摻雜劑(其係較本發明之化合物在較短波長下發光的三重態發光體)、以及本發明之化合物。

【0143】本發明之化合物亦可用於電子裝置之其他功

能，例如，於電洞注入或傳輸層中作為電洞傳輸材料、作為電荷產生材料、作為電子阻擋材料、作為電洞阻擋材料或作為電子傳輸材料(例如，於電子傳輸層內)。本發明之化合物同樣可能用於其他磷光金屬錯合物的發光層內作為基質材料。

【0144】較佳的陰極係具有低功函數之金屬、金屬合金或是由各種金屬所組成的多層結構，例如，鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鑰系元素(例如，Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)。其他適合的係由鹼金屬或鹼土金屬及銀所組成的合金，例如，鎂及銀所組成的合金。在多層結構的情況下，除了所提及的金屬之外，其他具有相對較高功函數的金屬(例如是銀)亦可能使用，在該情況下，通常係使用金屬的組合物，諸如，Mg/Ag、Ca/Ag或Ba/Ag。亦較佳的是，將具有高介電常數之材料的薄間層導入金屬陰極與有機半導體之間。對此目的而言，適當的材料係鹼金屬或鹼土金屬氟化物的例子，還有對應的氧化物或碳酸鹽(例如，LiF、Li<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF、CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等等)。有機鹼金屬錯合物，例如，Liq[喹啉酸鋰(lithium quinolate)]，同樣亦適合此目的。此層的層厚度宜在0.5至5 nm之間。

【0145】較佳的陽極係具有高功函數的材料。陽極宜具有大於4.5 eV vs真空的功函數。首先，具有高還原氧化電位的金屬適於此目的，例如，銀、鉑或金。其次，金屬/金屬氧化物電極(例如，Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>)亦為較佳

者。就某些應用而言，至少有一個電極必須是透明的或部分透明的，以允許有機金屬(O-SC)的照射或光的發射(OLED/PLED，O-雷射)。在此，較佳的陽極材料係導電性的混合金屬氧化物。特別較佳的是銦錫氧化物(ITO)或銦鋅氧化物(IZO)。進一步較佳的是導電性的摻雜有機材料，尤指導電性的摻雜聚合物，例如，PEDOT、PANI或此等聚合物的衍生物。進一步較佳的是當p-摻雜之電洞傳輸材料係應用於陽極作為電洞注入層時，在該情況下，適當的p-摻雜劑係金屬氧化物(例如， $\text{MoO}_3$ 或 $\text{WO}_3$ )、或是(全)氟化缺電子芳族化合物。其他適當的p-摻雜劑係HAT-CN(六氟基六氮雜聯伸三苯)或Novaled的化合物NPD9。如是之層簡化了具有低HOMO(亦即，量級上大的HOMO)之材料的電洞注入。

【0146】在其他層內，通常可能使用根據先前技藝用於層的任何材料，且習於此藝之士能夠在無創新步驟的情況下，將各個此等材料與本發明的材料併用於電子裝置。

【0147】可用於本發明之有機電致發光裝置的電洞注入或電洞傳輸層或電子阻擋層或電子傳輸層的適當電荷傳輸材料係例如，揭示於Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010的化合物，或是根據先前技藝用於此等層的其他材料。可用於本發明之電致發光裝置內之電洞傳輸、電洞注入或電子阻擋層之較佳電洞傳輸材料係茚並萘胺衍生物(例如，根據WO 06/122630或WO 06/100896者)、揭示於EP 1661888的胺衍生物、六氮雜聯三苯衍生物(例



如，根據 WO 01/049806 者)、具有稠合芳族系統的胺衍生物(例如，根據 US 5,061,569 者)、揭示於 WO 95/09147 的胺衍生物、單苯並茛並萸胺類(例如，根據 WO 08/006449 者)、二苯並茛並萸胺類(例如，根據 WO 07/140847 者)、螺環聯萸胺類(例如，根據 WO 2012/034627、WO 2014/056565 者)、萸胺類(例如，根據 EP 2875092、EP 2875699 及 EP 2875004 者)、螺環二苯並哌喃胺類(例如，根據 EP 2780325 者)及二氫吡啶衍生物(根據 WO 2012/150001 者)。

【0148】裝置係相應地結構化(structured)(視應用而定)，設置觸點且最後進行密閉地密封，因為，在有水及/或空氣存在下，如是裝置的壽命會大幅地縮短。

【0149】進一步較佳的是有機電致發光裝置，其特徵在於：有一或多層藉由昇華程序進行塗佈。在此情況下，該材料係藉由在真空昇華系統內，於通常小於  $10^{-5}$  毫巴(宜小於  $10^{-6}$  毫巴)之初壓力下的氣相沈積。初壓力亦可能甚至更低或甚至更高，例如，低於  $10^{-7}$  毫巴。

【0150】同樣較佳的是下列有機電致發光裝置，其特徵在於：有一或多層藉助 OVPD(有機氣相沉積)方法或藉助載體氣體昇華法塗覆。在此情況下，該材料係於  $10^{-5}$  毫巴至 1 巴的壓力下塗佈。此方法之一特別例子為 OVJP(有機蒸氣噴印)方法，其中該材料係透過噴嘴直接塗佈且因而結構化。

【0151】另外較佳的是有機電致發光裝置，其特徵在

於：有一或多層係由溶液製造而得的，例如，藉由旋轉塗佈法，或是藉助於任何印刷方法，例如，網版印刷法、柔版印刷法、平版印刷法或噴嘴印刷[特別較佳為LITI(光誘致熱成像法、熱轉印法)]或是噴墨印刷法。就此目的而言，可溶性化合物係必需的，彼等可透過，例如，適當的取代而得到。

【0152】有機電致發光裝置亦可藉由自溶液施加一或多層且藉由氣相沈積施加一或多層其他的層之混合系統(hybrid system)製造而得。例如，可能自溶液施加包含本發明之金屬錯合物以及基質材料的發光層，且藉由在減壓下氣相沈積，於發光層上施加電洞阻擋層及/或電子傳輸層。

【0153】此等方法一般而言對於習於此藝之士而言係已知的且可被習於此藝之士毫無困難地應用於包含式(1)化合物或前文詳述之較佳實施例的有機電致發光裝置。

【0154】本發明之電子裝置(尤指有機電致發光裝置)以優於先前技藝之一或多個下列出人意外的優點而引人注目：

1. 本發明之金屬錯合物在用於有機電致發光裝置作為發光體時，具有非常高的EQE(外部量子效率)以及非常高的功率效率，且呈現定向的發光(oriented emission)。詳而言之，與雖具有相同的配位基結構但不具有任何式(3)或(4)之取代基的金屬化合物相較之下，效率高得多。與雖具有相同配位基結構但在三個子配位基中的每一個配位

基上具有式(3)或(4)之取代基的金屬錯合物相較之下，效率同樣高得多的。

2. 本發明之金屬錯合物在用於有機電致發光裝置作為發光體時，具有非常良好的壽命。詳而言之，與雖具有相同的配位基結構但不具有任何式(3)或(4)之取代基的金屬化合物相較之下，在定亮度下的壽命較高。與雖具有相同配位基結構但在三個子配位基中的每一個配位基上具有式(3)或(4)之取代基的金屬錯合物相較之下，在定亮度下的壽命同樣係較高的。

【0155】前文所提及之此等優點並不伴隨有其他電子性質的減損。

【0156】茲藉由下文的實施例，對本發明進行更詳盡的說明，無意藉此而限制本發明。習於此藝之士能夠使用所給定的細節，在未行使創新的技藝下，製造出本發明之其他電子裝置，且因而能夠實施整個請求專利範圍的發明。

## 【實施方式】

【0157】除非另有指明，下面的合成係於無水溶劑內、保護氣體氣氛中進行的。金屬錯合物另外係於排除光或於黃色光下處置。溶劑及試劑可購自，例如，Sigma-ALDRICH或ABCR。於方括號內的各別數字或標明個別化合物的數字係相關文獻上已知化合物的CAS編號。在可顯示出多個互變異構體形式之化合物的情況下，代表性地顯

示出一個互變異構形式。

測定軌道能量及電子態的通用方法

【0158】為了測定結構片段  $\text{Ir}(\text{L}^2)$  是否較結構片段  $\text{Ir}(\text{L}^1)$  具有較高的三重態能量，茲進行量子-化學計算。為達此目的，測定個別之假全同配位體錯合物 (pseudohomoleptic complexes) 的三重態能量，亦即具有式 (1) 但具有三個子配位基  $\text{L}^1$  之錯合物的三重態能量以及具有式 (1) 但具有三個子配位基  $\text{L}^2$  之錯合物的三重態能量，其中錯合物各具有相同結構，除了子配位基  $\text{L}^1$  及  $\text{L}^2$  之外。

【0159】經由量子-化學計算法，決定  $\text{C}_3$ -對稱、參-假全同配位體金屬錯合物的三重態能階 (= 三重態能量 =  $\text{E}(\text{T1})$ )。然而，本文所敘述的方法與所使用之套裝軟體無關且一直都產生相同的結果。就此目的而言常用的程式例子係「Gaussian09」(Gaussian Inc.) 及 Q-Chem 4.1 (Q-Chem, Inc.)。在目前的情況下，能量係使用套裝軟體「Gaussian09, Revision D.01」(Gaussian Inc.) 來計算的。

【0160】藉由哈催-佛克法以及 LanL2MB 基組 (高斯輸入列「# HF/LanL2MB opt」)(電荷 0，多重性 1)，最佳化幾何圖形。接著，基於經最佳化的幾何圖形，針對於電子基態及三重態能量進行(單點)能量計算。

【0161】此乃使用 TDDFT(含時密度函數理論)方法 B3PW91，對除了銨之外的所有原子採用 6-31G(d) 基組 (高斯輸入列「# B3PW91/6-31G(d) td=(50-50」，

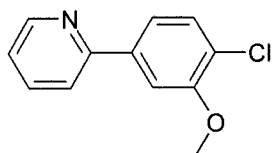
nstates=4)」)(電荷0，多重性1)，來進行的。就銥原子而言，使用「LanL2DZ」基組(高斯輸入列「#B3PW91/genpseudo=lanl2 td=(50-50，nstates=4)」)。

【0162】材料之三重態能量係定義為具有經量子-化學能量計算法所發現到之最低能量之三重態的相對激發能(eV)。

【0163】當由含有子配位基 $L^2$ 之假全同配位體錯合物的計算所得到之三重態能量大於含有子配位基 $L^1$ 之假全同配位體錯合物的三重態能量時，本發明之內容中的結構片段 $Ir(L^2)$ 將具有較結構片段 $Ir(L^1)$ 高的三重態能量。

A：合成子S的合成：

實施例S1：



變型A：2-溴基吡啶的耦合，S1

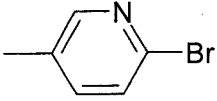
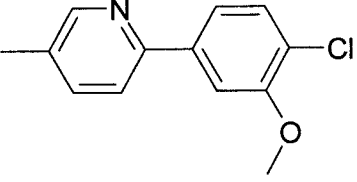
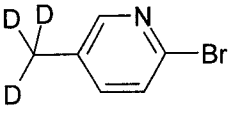
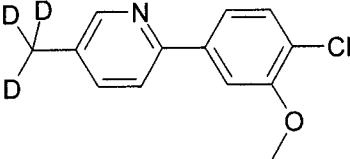
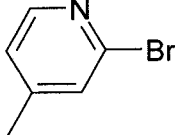
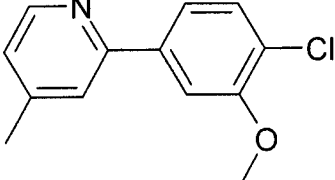
【0164】在非常好的攪拌下，將1.2 g (1 mmol)之肆(三苯基膦基)鈹(0)添加至26.9 g (100 mmol)之2-(4-氯基-3-甲氧基苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷[627525-96-6]、19.0 g (120 mmol)之2-溴基吡啶、21.2 g (200 mmol)之碳酸鈉、200 ml甲苯、50 ml乙醇及100 ml水的混合物中，然後，將該混合物加熱回流24小時。冷卻後，移出有機相並且用300 ml水予以清洗一次且用300 ml

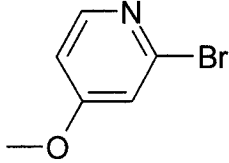
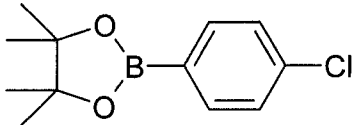
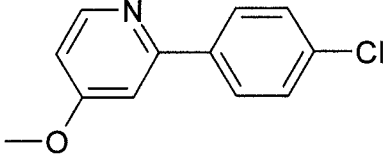
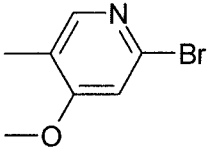
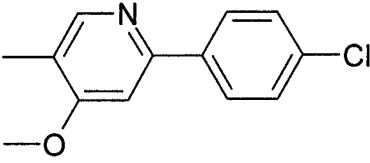
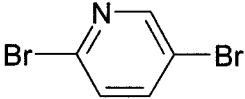
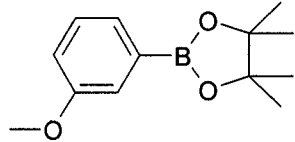
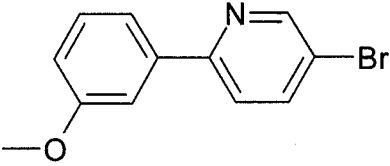
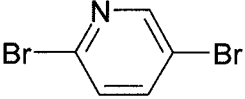
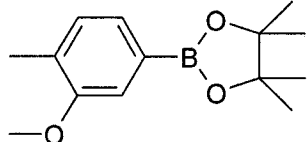
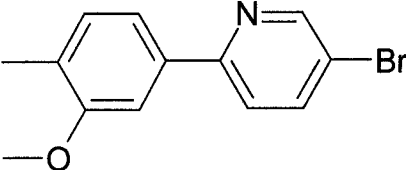
飽和的氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥。過濾出乾燥劑，於減壓下，將濾液完全濃縮並且對殘留物進行庫格羅荷蒸餾(Kugelrohr distillation)(壓力 $\sim 10^{-2}$ 毫巴，溫度 $\sim 200^{\circ}\text{C}$ )。產量：19.8 g (90 mmol)，90%；純度：約95%(藉由 $^1\text{H}$  NMR)。

變型B：2,5-二溴基吡啶的偶合，S7

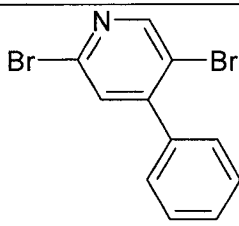
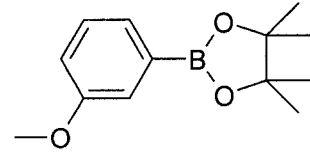
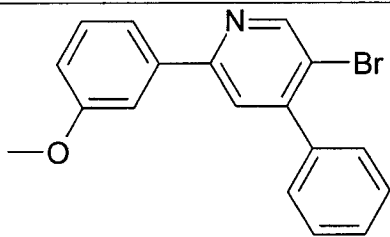
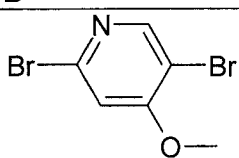
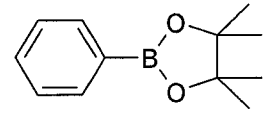
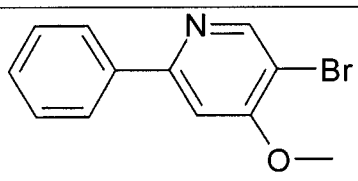
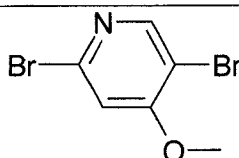
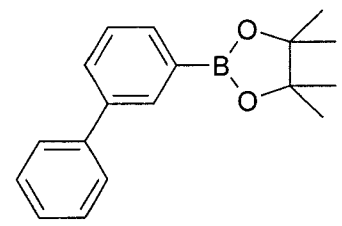
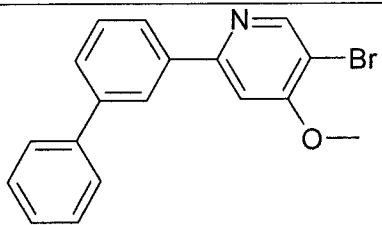
【0165】在良好攪拌下，將23.7 g (100 mmol)之2,5-二溴基吡啶[624-28-2]、23.4 g (100 mmol)之2-(3-甲氧基苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷[325142-84-5]、27.6 g (200 mmol)之碳酸鉀、50 g玻璃珠(直徑3 mm)、526 mg (2 mmol)之三苯基膦、225 mg (1 mmol)之乙酸鈣(II)、200 ml乙腈與100 ml甲醇的混合物加熱回流16小時。冷卻後，於減壓下，將溶劑大部分移除，並且將殘留物納入500 ml乙酸乙酯內，用水清洗三次(每次200 ml)並且用300 ml飽和的氯化鈉清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥。濾除乾燥劑，將濾液濃縮至乾並且令固體自乙腈再結晶析出。產量：18.3 g (68 mmol)，68%；純度：約95%(藉由 $^1\text{H}$  NMR)。

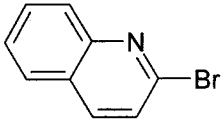
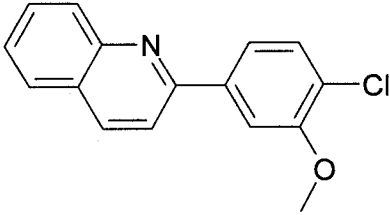
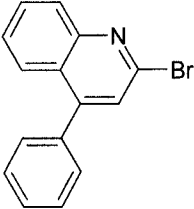
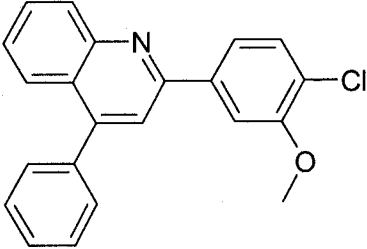
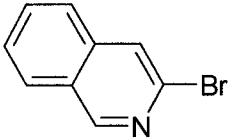
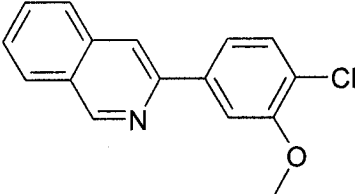
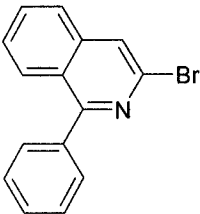
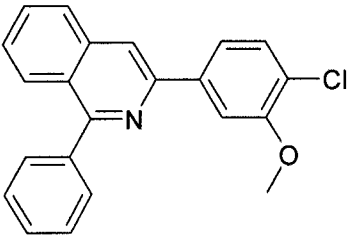
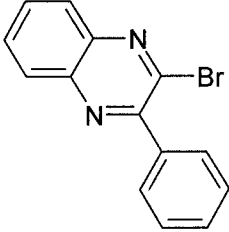
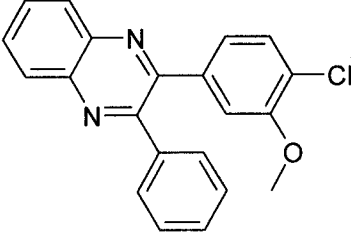
【0166】依類似的方式，可能製備得下列化合物：

| 實施例 | 反應物<br>變型                                                                                                                 | 產物                                                                                  | 產率  |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S2  | <br><br>3510-66-5<br>627525-96-6<br>A    |   | 83% |
| S3  | <br><br>1185306-03-9<br>627525-96-6<br>A |   | 85% |
| S4  | <br><br>4926-28-7<br>627525-96-6        |  | 88% |

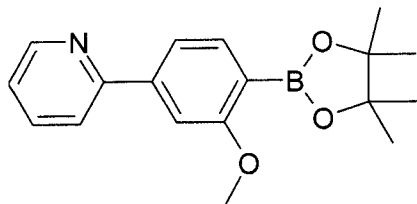
|    |                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                 |     |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|    | A                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                 |     |
| S5 | <div><br/>89488-29-9<br/><br/>195062-61-4<br/>A</div>    | <div></div>   | 74% |
| S6 | <div><br/>1227574-33-5<br/>195062-61-4<br/>A</div>                                                                                        | <div></div>   | 70% |
| S7 | <div><br/>624-28-2<br/><br/>325142-84-5<br/>B</div>  | <div></div> | 65% |
| S8 | <div><br/>624-28-2<br/><br/>1417036-28-2<br/>B</div> | <div></div> | 69% |



|     |                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                           |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| S9  | <div><p>1381937-40-1</p><div><p>325142-84-5</p></div><p>B</p></div>     | <div><p>67%</p></div>   |
| S10 | <div><p>1211520-71-6</p><div><p>24388-23-6</p></div><p>B</p></div>     | <div><p>65%</p></div>   |
| S11 | <div><p>1211520-71-6</p><div><p>912844-88-3</p></div><p>B</p></div> | <div><p>70%</p></div> |

|     |                                                                                                                             |                                                                                                 |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| S12 | <br><br>2005-43-8<br>627525-96-6<br>A      | <br><br>73%   |
| S13 | <br><br>857206-12-3S<br>627525-96-6<br>A   | <br><br>77%   |
| S14 | <br><br>34784-02-6<br>627525-96-6<br>A    | <br><br>77%  |
| S15 | <br><br>2073111-76-7<br>627525-96-6<br>A | <br><br>77% |
| S16 | <br><br>1195563-58-6<br>627525-96-6<br>A | <br><br>73% |

實施例 S50：



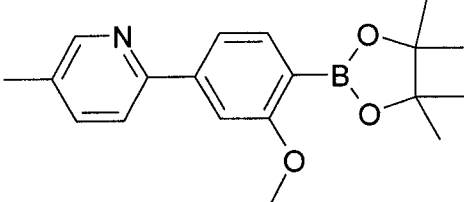
變型 A：

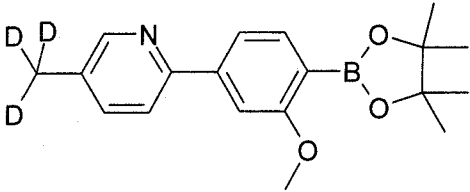
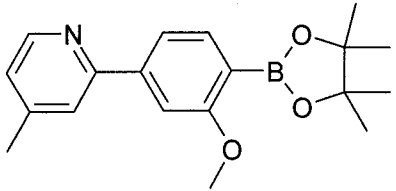
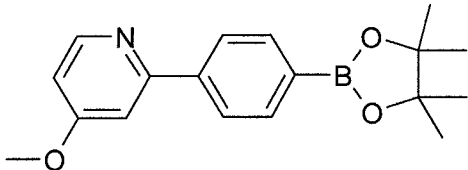
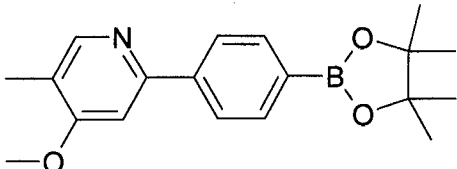
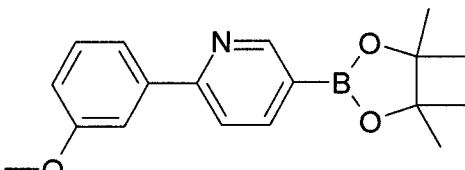
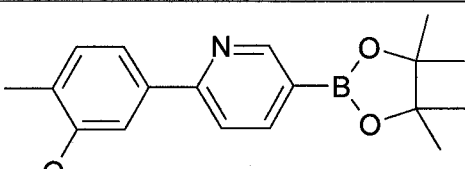
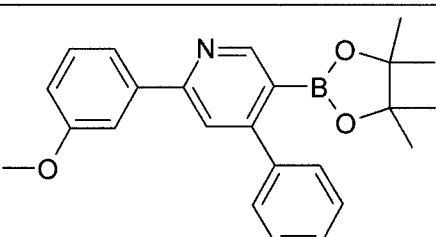
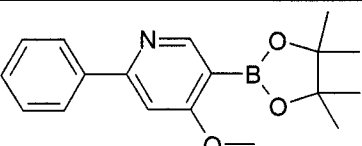
【0167】在良好攪拌下，先後將 821 mg (2 mmol) 之 SPhos 及 225 mg (1 mmol) 之乙酸鈹(II)，添加至 22.0 g (100 mmol) 之 S1、26.7 g (105 mmol) 之聯硼酸頻那醇酯、29.4 g (300 mmol) 之乙酸鉀(無水)、50 g 玻璃珠(直徑 3 mm) 以及 300 ml THF 的混合物中，並且將該混合物加熱回流 16 小時。冷卻後，藉由通過呈 THF 漿體形式之矽藻土床的抽氣過濾(使用少量的 THF 洗滌)，以移出該鹽類及玻璃珠，並且將濾液濃縮至乾燥。將殘留物納入 100 ml 甲醇並且於溫熱的溶劑內予以攪拌，並且抽氣過濾出結晶的產物，用甲醇(每次 30 ml)清洗二次，並且於減壓下乾燥。產量：27.4 g (88 mmol)，88%；純度：約 95%(藉由  $^1\text{H}$  NMR)。

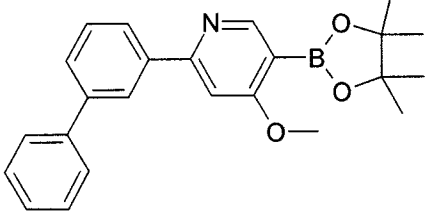
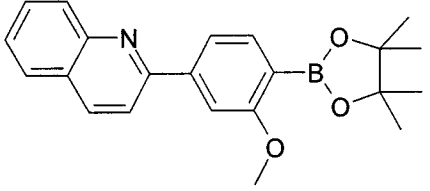
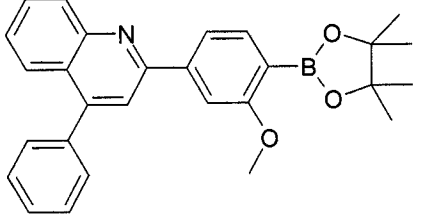
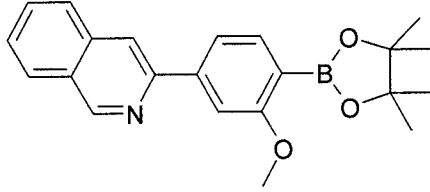
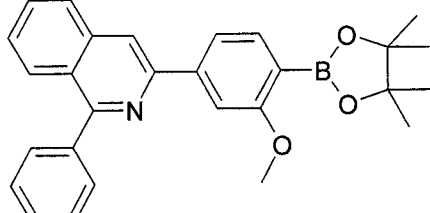
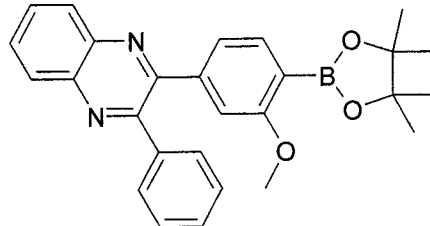
變型 B：

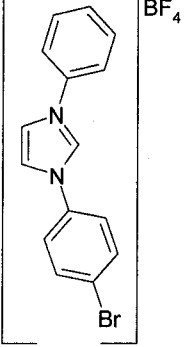
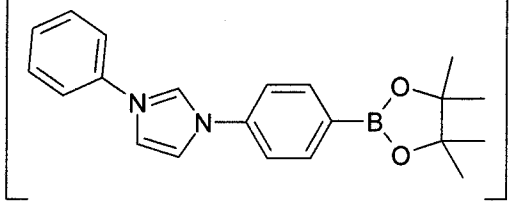
【0168】與變型 A 類似的程序，但用三環己基膦取代 SPhos。

【0169】依類似的方式，可製備得下列化合物：

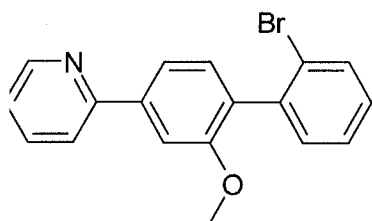
| 實施例 | 反應物<br>變型 | 產物                                                                                 | 產率  |
|-----|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S51 | S2<br>A   |  | 90% |

|     |          |                                                                                      |     |
|-----|----------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S52 | S3<br>A  |    | 89% |
| S53 | S4<br>A  |    | 87% |
| S54 | S5<br>A  |    | 90% |
| S55 | S6<br>A  |   | 87% |
| S56 | S7<br>A  |  | 84% |
| S57 | S8<br>A  |  | 88% |
| S58 | S9<br>B  |  | 85% |
| S59 | S10<br>A |   | 87% |

|     |          |                                                                                      |     |
|-----|----------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S60 | S11<br>A |    | 90% |
| S61 | S12<br>A |    | 94% |
| S62 | S13<br>A |    | 91% |
| S63 | S14<br>A |   | 90% |
| S64 | S15<br>A |  | 90% |
| S65 | S16<br>A |  | 90% |

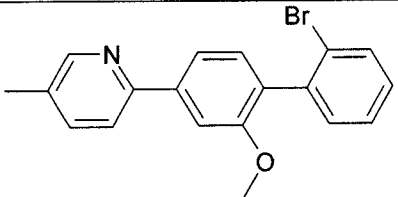
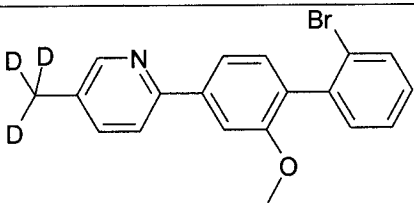
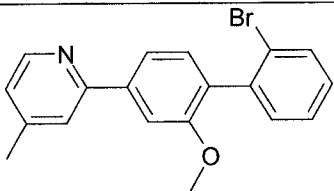
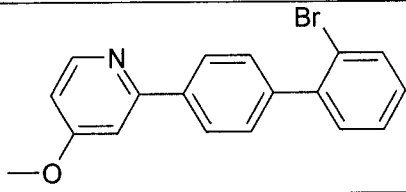
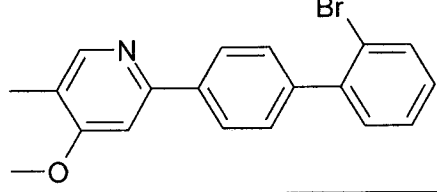
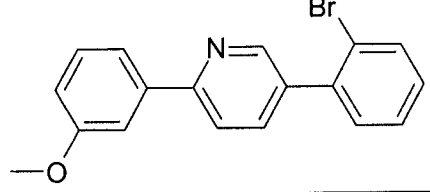
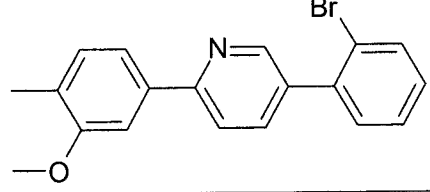
|     |                                                                                                        |                                                                                             |     |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S66 | <br>1434057-17-6<br>A | <br>用乙腈攪拌 | 55% |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

實施例 S100：

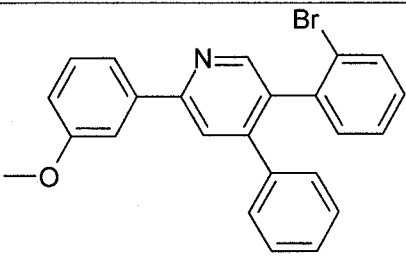
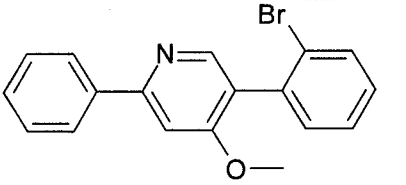
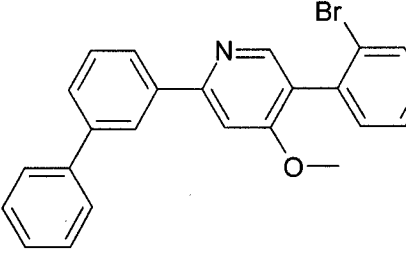
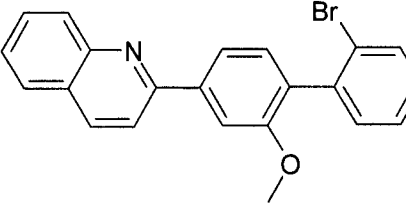
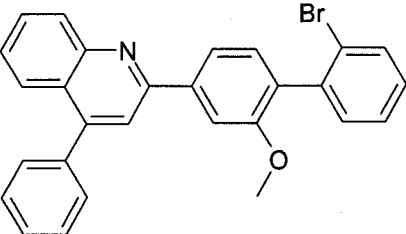
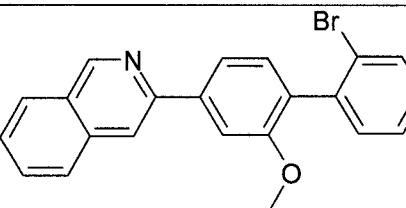
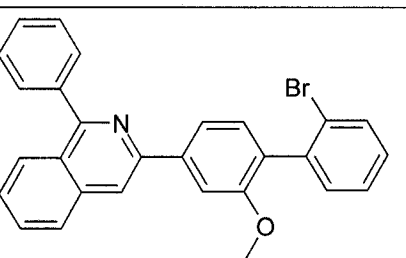


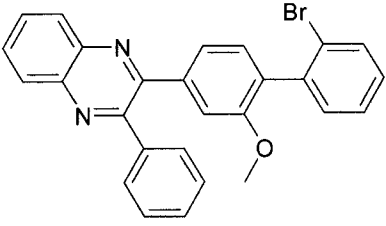
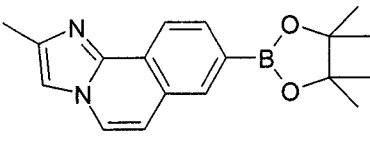
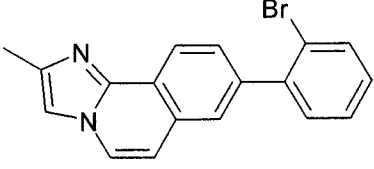
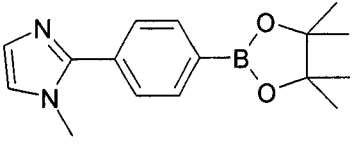
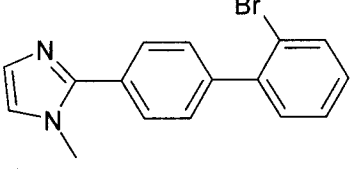
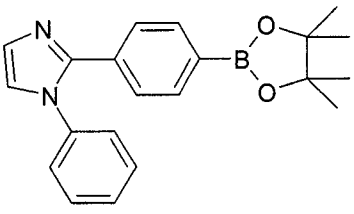
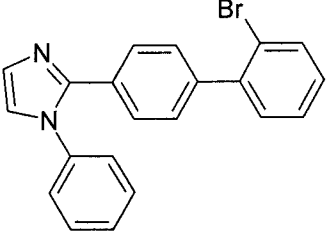
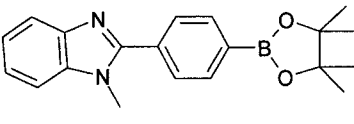
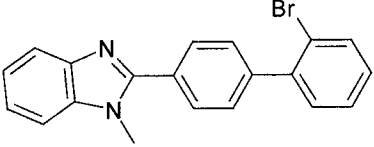
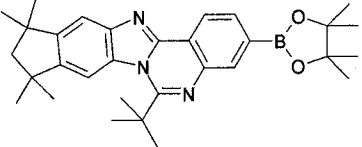
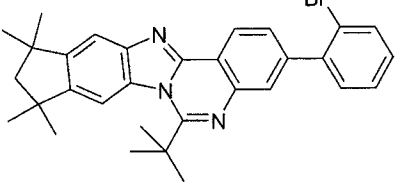
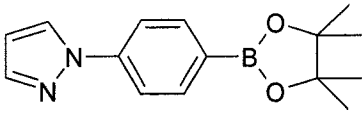
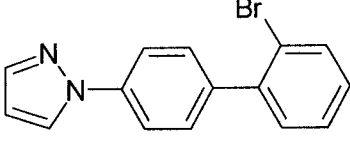
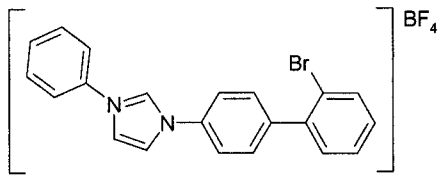
【0170】在非常良好的攪拌下，先後將 788 mg (3 mmol) 之三苯基膦及 225 mg (1 mmol) 之乙酸鈣 (II)，添加至 31.1 g (100 mmol) 之 S50、28.3 g (100 mmol) 之 1-溴基-2-碘基苯、31.8 g (300 mmol) 之碳酸鈉、200 ml 甲苯、70 ml 乙醇以及 200 ml 水的混合物中，並且將該混合物加熱回流 48 小時。冷卻後，移出有機相並且用 300 ml 水清洗一次且用 300 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥。濾除乾燥劑並且於減壓下，將濾液完全濃縮。對殘留物進行快速層析 (來自 A. Semrau 的 Torrent 自動管柱系統)。產量：32.3 g (95 mmol)，95%；純度：約 97% (藉由  $^1\text{H}$  NMR)。

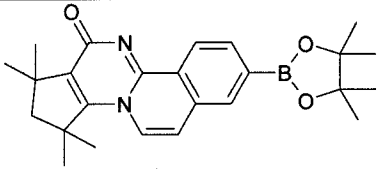
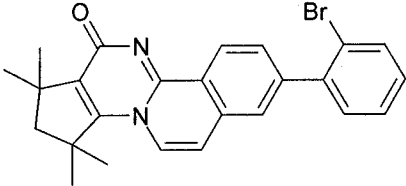
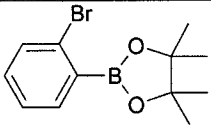
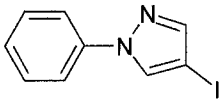
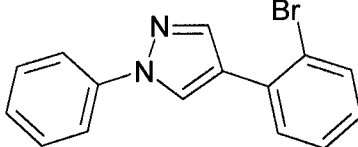
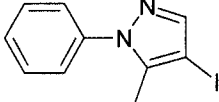
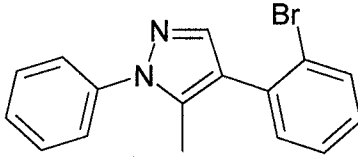
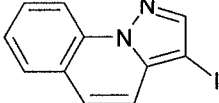
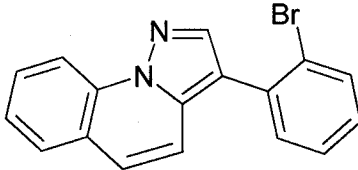
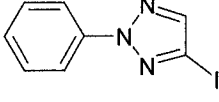
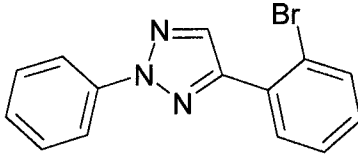
【0171】依類似的方式，可製備得下列化合物：

| 實施例  | 反應物 | 產物                                                                                   | 產率  |
|------|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S101 | S51 |    | 90% |
| S102 | S52 |    | 87% |
| S103 | S53 |    | 91% |
| S104 | S54 |   | 86% |
| S105 | S55 |  | 93% |
| S106 | S56 |  | 86% |
| S107 | S57 |  | 86% |

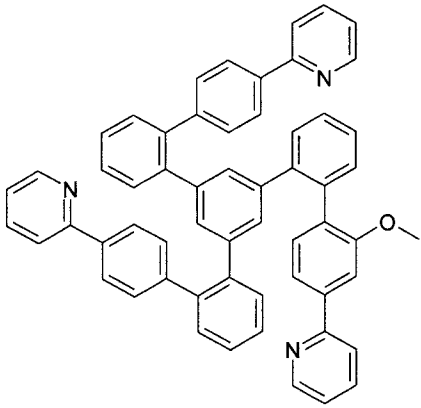


|      |     |                                                                                      |     |
|------|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S108 | S58 |    | 89% |
| S109 | S59 |    | 87% |
| S110 | S60 |    | 90% |
| S111 | S61 |   | 88% |
| S112 | S62 |  | 85% |
| S113 | S63 |  | 83% |
| S114 | S64 |  | 80% |

|      |                                                                                                     |                                                                                                                    |     |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S115 | S65                                                                                                 |                                  | 76% |
| S116 | <br>1989597-11-6   |                                  | 80% |
| S117 | <br>1394374-23-2   |                                  | 89% |
| S118 | <br>1621467-82-0  |                                 | 86% |
| S119 | <br>1466412-09-8 |                                | 85% |
| S120 | <br>1989597-13-8 |                                | 77% |
| S121 | <br>1312478-63-9 |                                | 80% |
| S122 | S66                                                                                                 | <br>使用二氯甲烷萃取水相；粗製產物自乙腈/甲醇再結晶析出 | 67% |

|      |                                                                                                                                                                                                      |                                                                                             |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| S123 | <br>1989597-91-2                                                                                                    | <br>85%   |
| S124 | <br>1164112-16-6<br><br>23889-85-2 | <br>67%   |
| S125 | 1164112-16-6<br><br>342405-19-0                                                                                     | <br>65%   |
| S126 | 1164112-16-6<br><br>1422280-82-7                                                                                  | <br>53% |
| S127 | 1164112-16-6<br><br>95907-08-3                                                                                    | <br>58% |

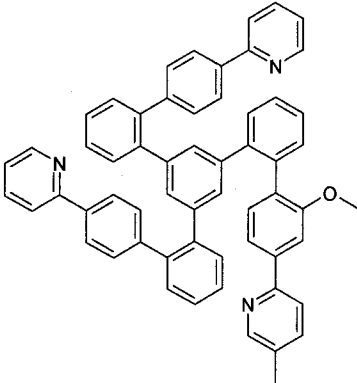
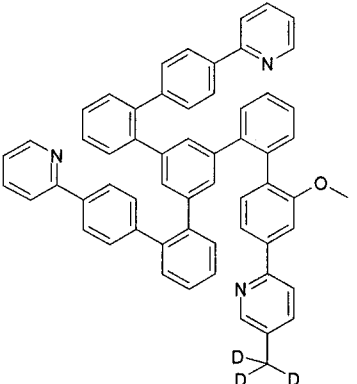
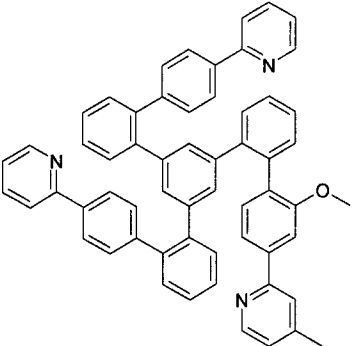
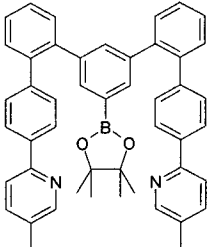
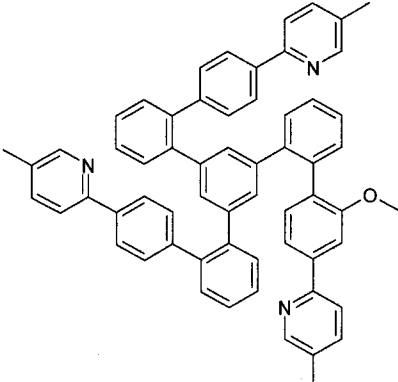
實施例 S150：

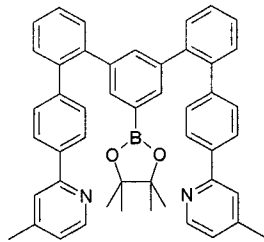
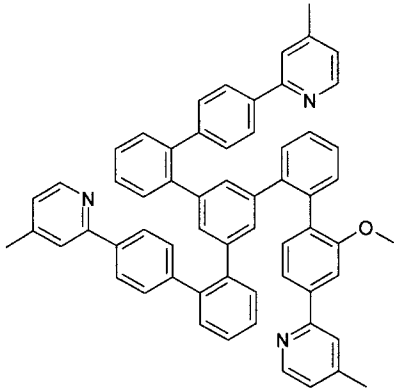
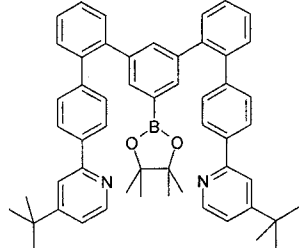
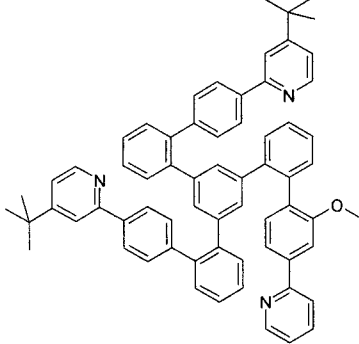
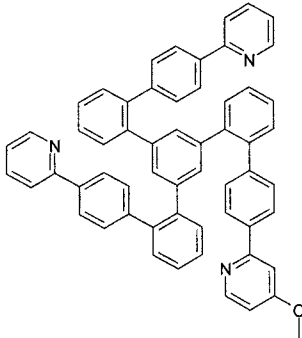
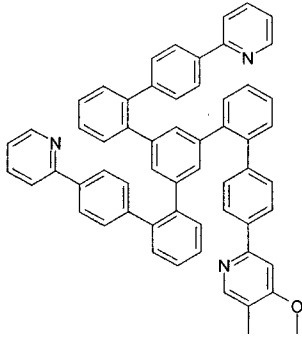


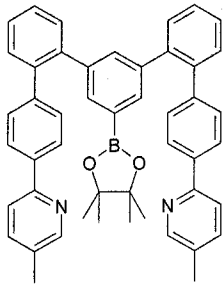
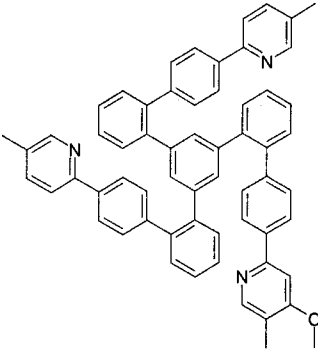
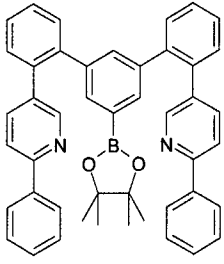
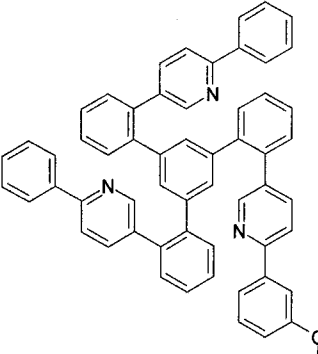
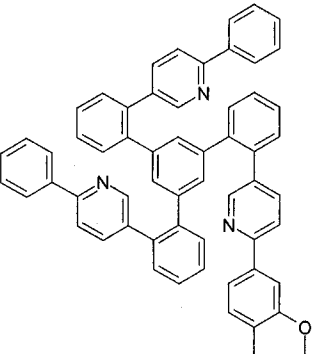
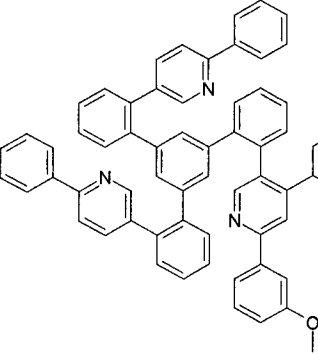
【 0172 】 在良好攪拌下，先後將 1.64 g (4 mmol)之

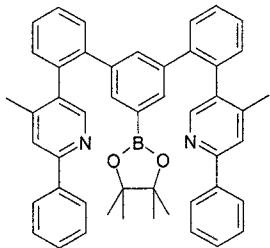
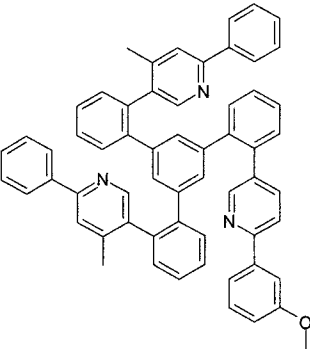
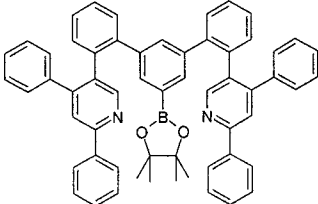
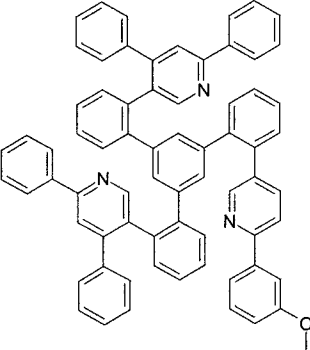
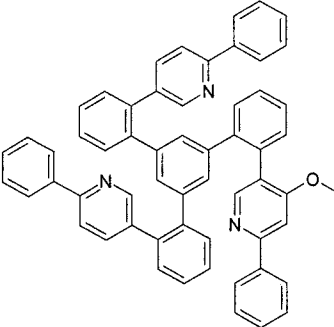
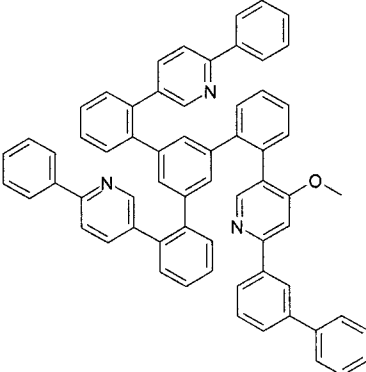
SPhos及449 mg (2 mmol)之乙酸鈹(II)，添加至66.3 g (100 mmol)之2,2'-[5''-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氮雜硼雜環戊烷-2-基)][1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''-五苯基]-4,4''''-二基]雙吡啶[1989597-72-9]、34.0 g (100 mmol)之S100、63.7 g (300 mmol)之磷酸三鉀、300 ml甲苯、150 ml二噁烷及300 ml水的混合物中，然後將該混合物加熱回流24小時。冷卻後，移出有機相並且用水(每次300 ml)清洗二次且用300 ml飽和的氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥。將乾燥劑濾除，於減壓下，將濾液濃縮至乾並且令玻璃狀的粗製產物在沸騰下，自乙腈(~ 100 ml)(添加了乙酸乙酯(~20 ml))再結晶析出，然後，自乙酸丁酯再次再結晶析出。產量：68.5 g (86 mmol)，86%；純度：約95% 藉由<sup>1</sup>H NMR。

【0173】依類似的方式，可製備得下列化合物：

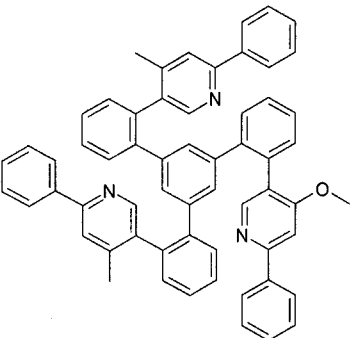
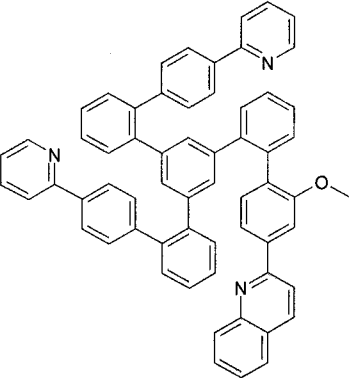
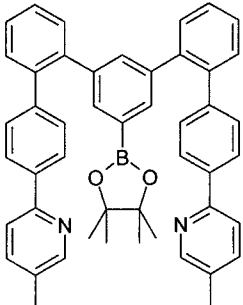
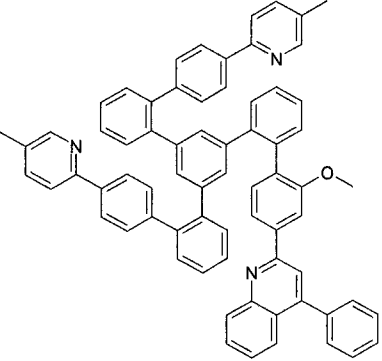
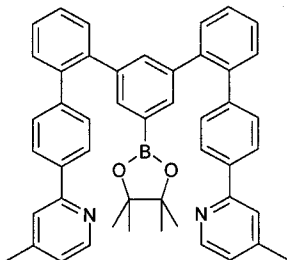
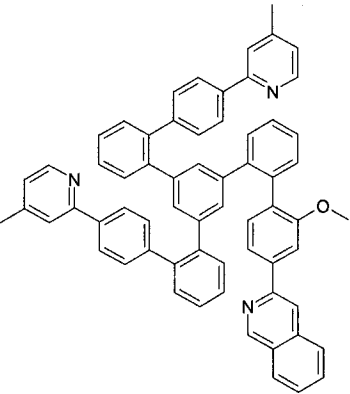
| 實施例  | 反應物                                                                                                                                                  | 產物                                                                                   | 產率  |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S151 | 1989597-72-9<br>S101                                                                                                                                 |    | 83% |
| S152 | 1989597-72-9<br>S102                                                                                                                                 |   | 80% |
| S153 | 1989597-72-9<br>S103                                                                                                                                 |  | 85% |
| S154 | <br><br>與1989597-72-9類似的製備，按照WO 2016/124304，使用2-溴基-5-甲基吡啶<br>S101 |  | 87% |

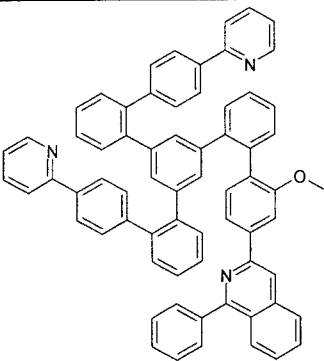
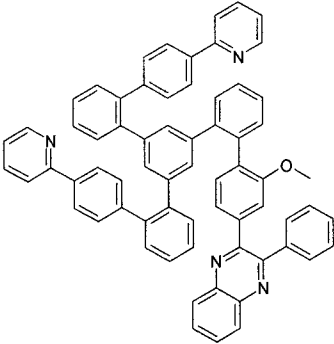
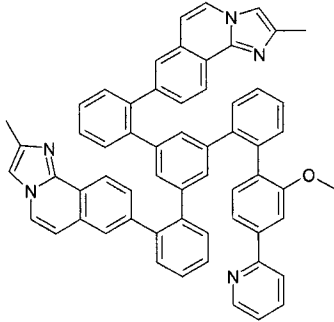
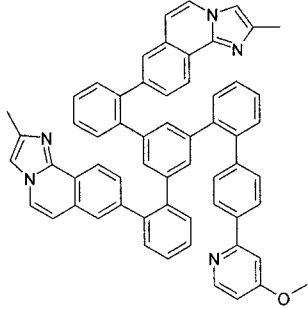
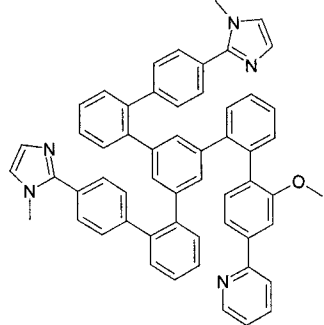
|      |                                                                                                                                                        |                                                                                                 |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| S155 |  <p>與1989597-72-9類似的製備，按照WO 2016/124304，使用2-溴基-4-甲基吡啶</p> <p>S103</p> |  <p>85%</p>   |
| S156 |  <p>1989597-75-2</p> <p>S100</p>                                      |  <p>88%</p>  |
| S157 | 1989597-72-9                                                                                                                                           |  <p>81%</p> |
| S158 | 1989597-72-9                                                                                                                                           |  <p>78%</p> |

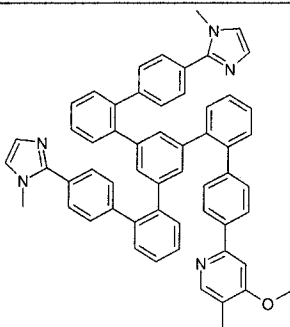
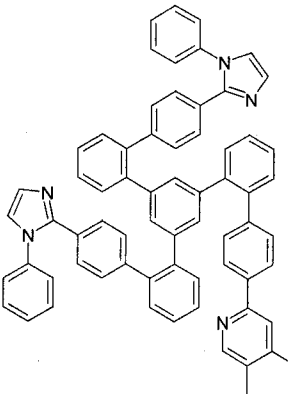
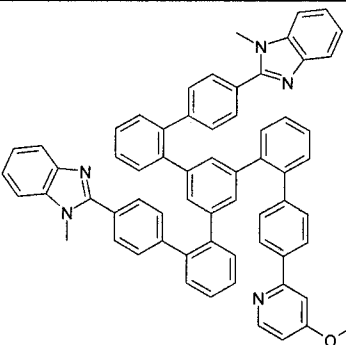
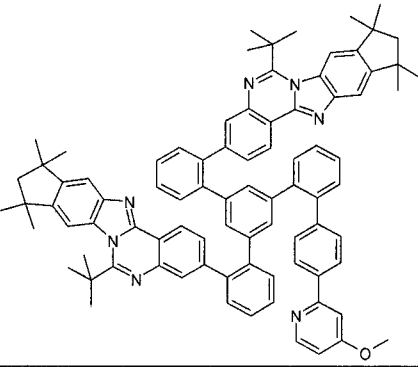
|      |                                                                                                           |                                                                                             |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| S159 | <br>S105                 | <br>80%   |
| S160 | <br>1989597-70-7<br>S106 | <br>80%   |
| S161 | 1989597-70-7<br>S107                                                                                      | <br>78%  |
| S162 | 1989597-70-7<br>S108                                                                                      | <br>86% |

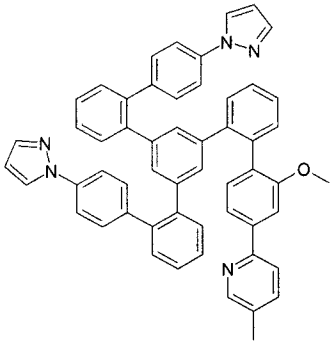
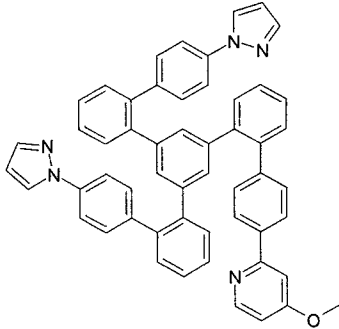
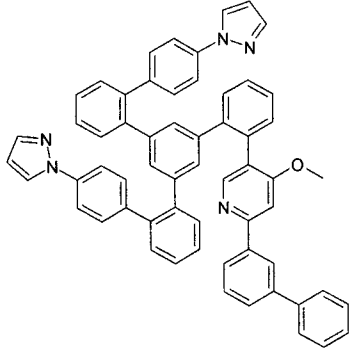
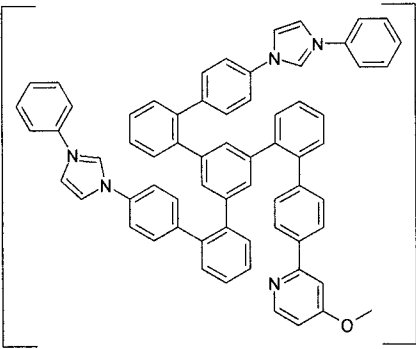
|      |                                                                                                           |                                                                                      |     |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S163 | <br>1989597-71-8<br>S106 |    | 77% |
| S164 | <br>1989597-74-1<br>S106 |    | 81% |
| S165 | 1989597-70-7<br>S109                                                                                      |   | 80% |
| S166 | 1989597-70-7<br>S110                                                                                      |  | 82% |

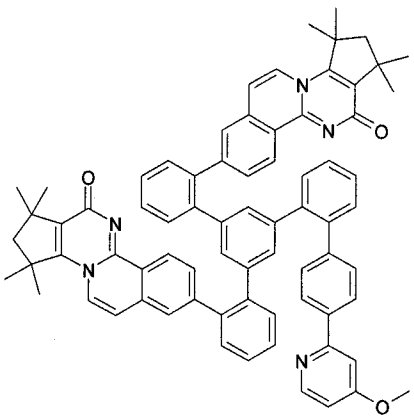
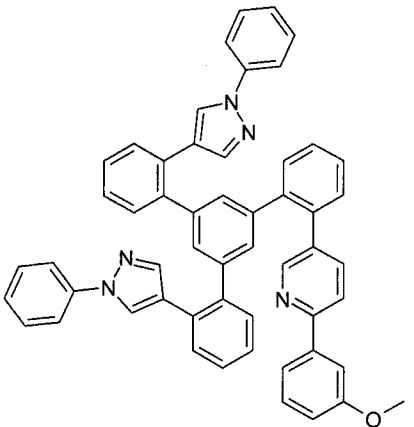
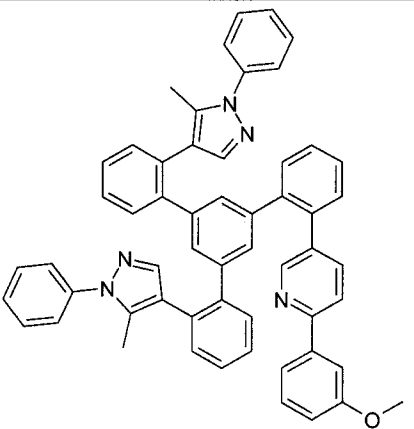
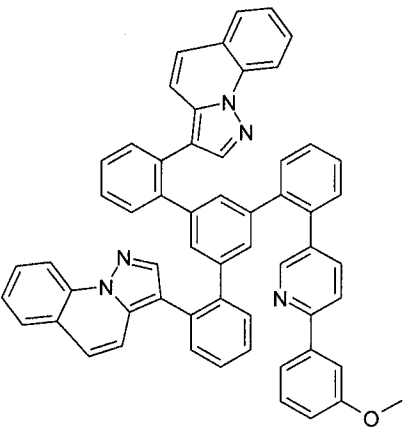


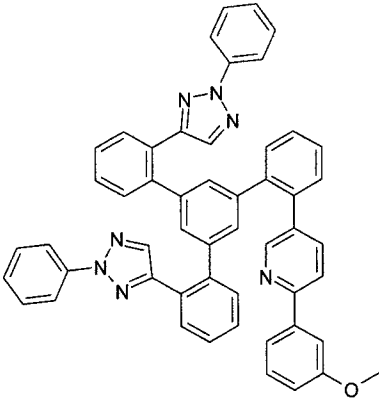
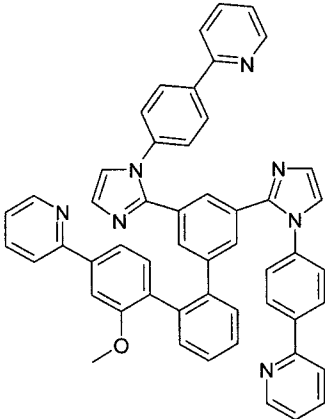
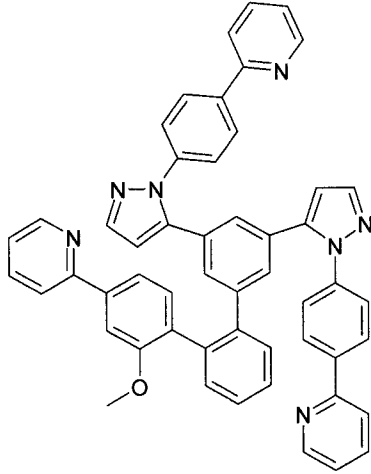
|      |                                                                                             |                                                                                      |     |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S167 | 1989597-71-8<br>S109                                                                        |    | 86% |
| S168 | 1989597-72-9<br>S111                                                                        |    | 80% |
| S169 | <br>S112  |   | 86% |
| S170 | <br>S113 |  | 88% |

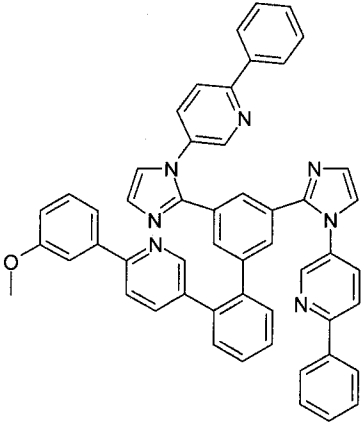
|      |                      |                                                                                      |     |
|------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S171 | 1989597-72-9<br>S114 |    | 85% |
| S172 | 1989597-72-9<br>S115 |    | 83% |
| S173 | S350<br>S100         |   | 77% |
| S174 | S350<br>S104         |  | 80% |
| S175 | S351<br>S100         |  | 83% |

|      |              |                                                                                      |     |
|------|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S176 | S351<br>S105 |    | 85% |
| S177 | S352<br>S105 |    | 79% |
| S178 | S353<br>S104 |   | 83% |
| S179 | S354<br>S104 |  | 74% |

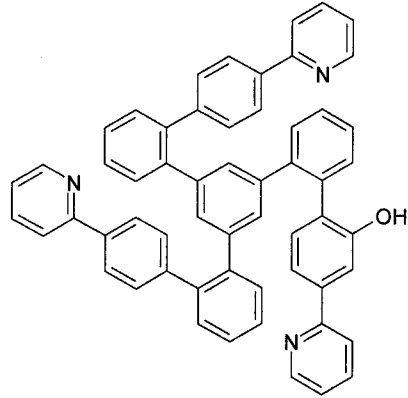
|      |              |                                                                                                                                          |     |
|------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S180 | S355<br>S101 |                                                        | 86% |
| S181 | S355<br>S104 |                                                        | 86% |
| S182 | S355<br>S110 |                                                       | 80% |
| S183 | S356<br>S104 | <div><sup>2 BF<sub>4</sub></sup><br/>使用DCM萃取水相</div> | 67% |

|      |              |                                                                                      |     |
|------|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S184 | S357<br>S104 |    | 81% |
| S185 | S358<br>S106 |   | 85% |
| S186 | S359<br>S106 |  | 80% |
| S187 | S360<br>S106 |  | 84% |

|      |              |                                                                                      |     |
|------|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S188 | S361<br>S106 |    | 77% |
| S189 | S362<br>S100 |   | 80% |
| S190 | S363<br>S100 |  | 74% |

|      |              |                                                                                    |     |
|------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S191 | S364<br>S106 |  | 80% |
|------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|

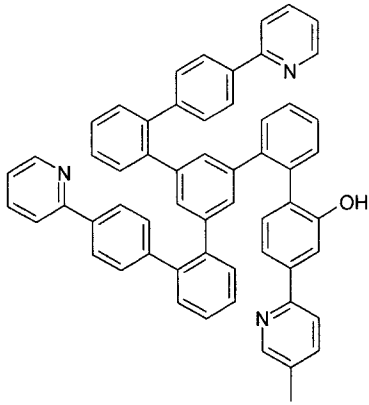
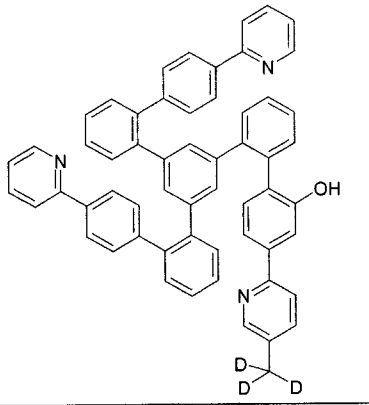
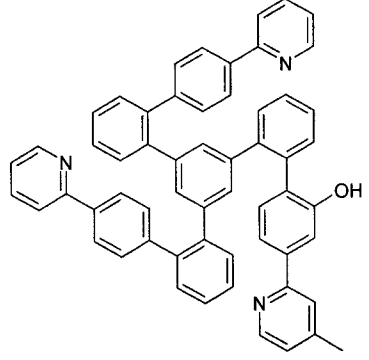
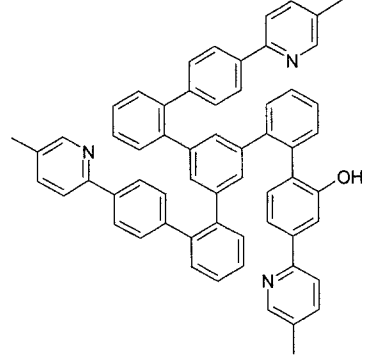
實施例 S200：



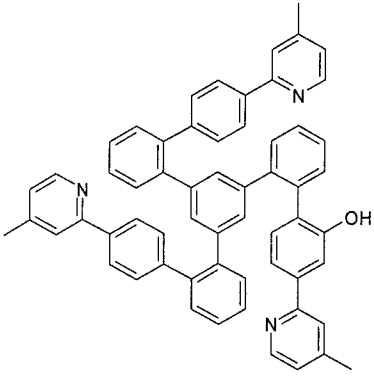
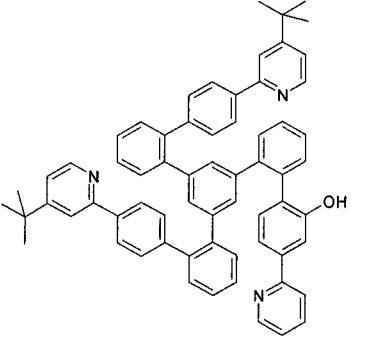
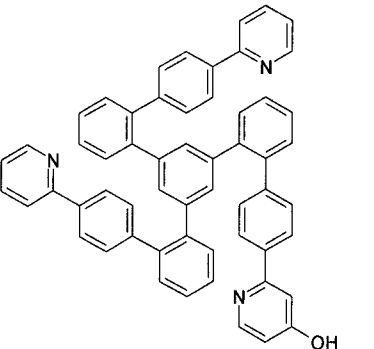
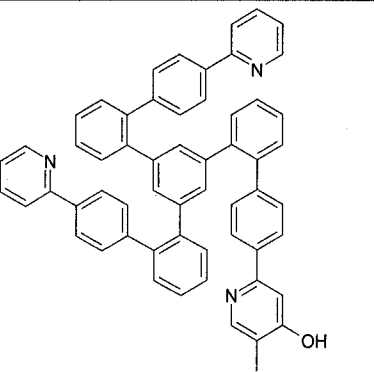
【0174】在水分離器上，將79.6 g (100 mmol)之S150及115.6 g (1 mol)之吡啶鹽酸鹽的混合物加熱至220℃(加熱包)，歷時4小時，不時地排出餾出物。讓該反應混合物冷卻，自~150℃的溫度開始逐滴添加500 ml水(注意：延遲的沸騰)並且持續攪拌至隔夜。抽氣過濾出米色固體並且令其懸浮於700 ml的甲醇中，在攪拌的同時，藉由添加三乙基胺，將混合物中和並且予以攪拌另外5小時，視需要，再次添加三乙胺直到有中和的反應液為止。抽氣過濾出固體，用甲醇(每次100 ml)清洗三次並且於減壓下進行乾燥。產量：74.3 g (95 mmol)，95%；純度：約95% (藉

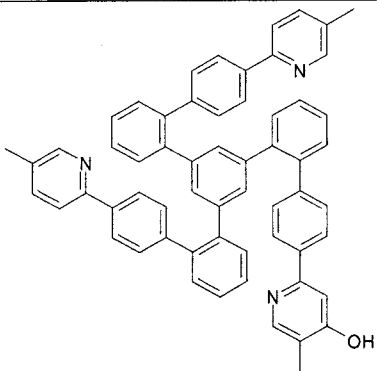
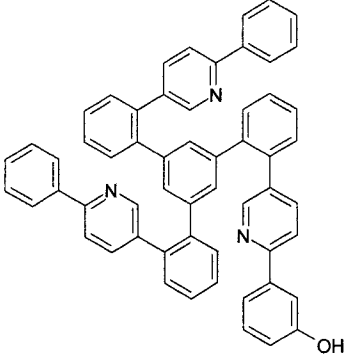
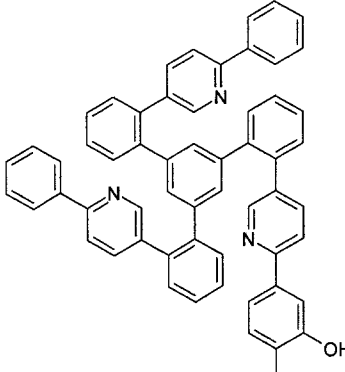
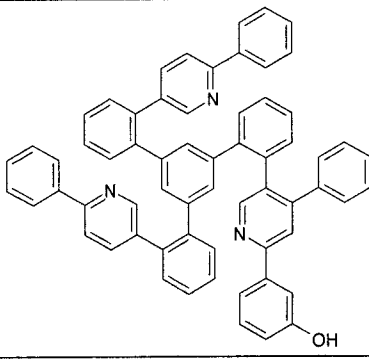
由 <sup>1</sup>H NMR)。

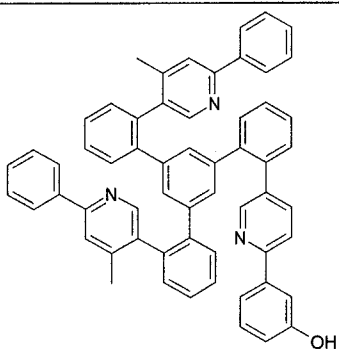
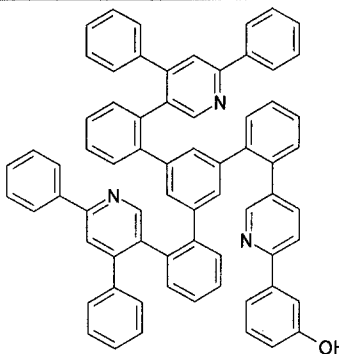
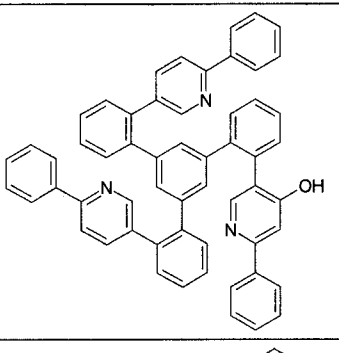
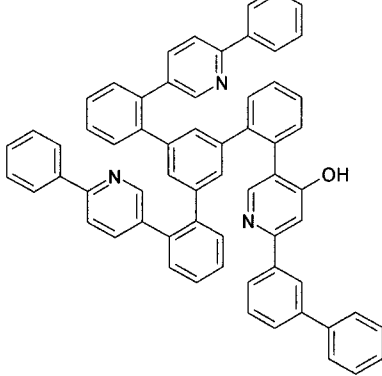
【0175】依類似的方式，可製備得下列化合物：

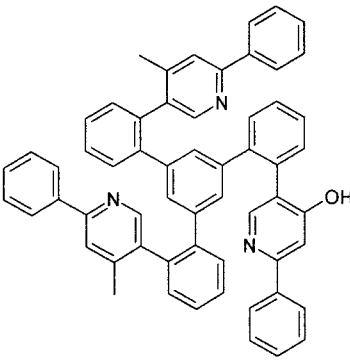
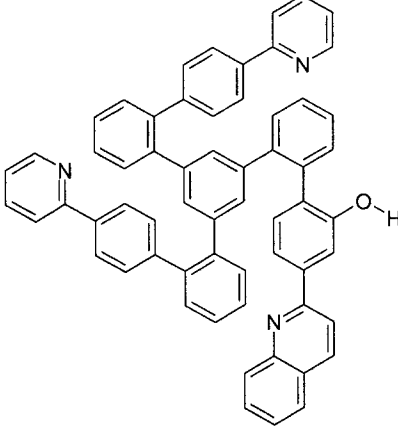
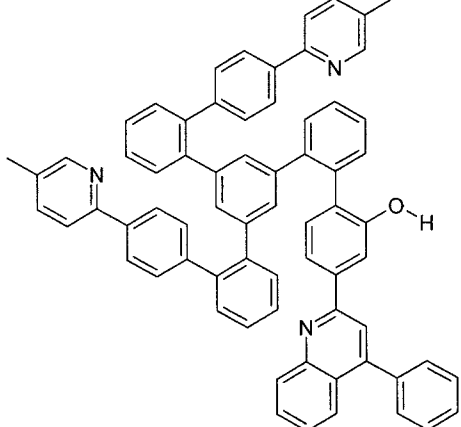
| 實施例  | 反應物  | 產物                                                                                  | 產率  |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S201 | S151 |    | 90% |
| S202 | S152 |   | 92% |
| S203 | S153 |  | 94% |
| S204 | S154 |  | 90% |

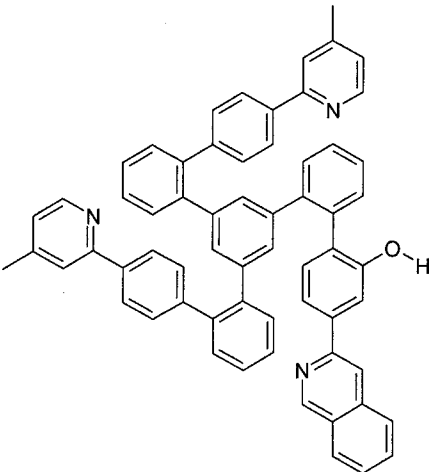
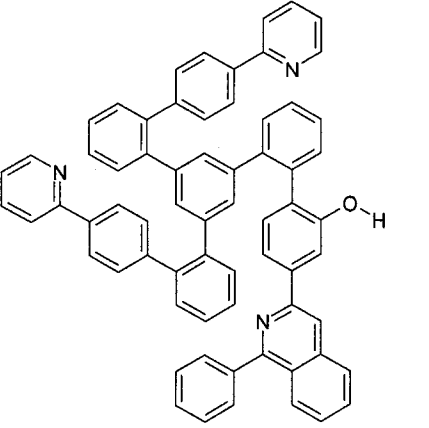
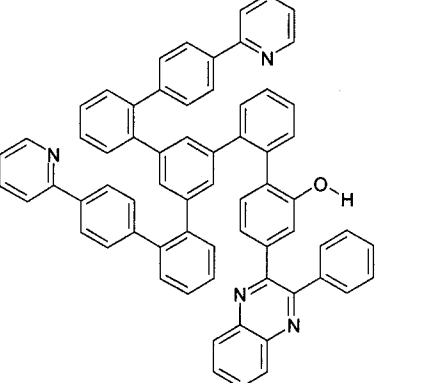
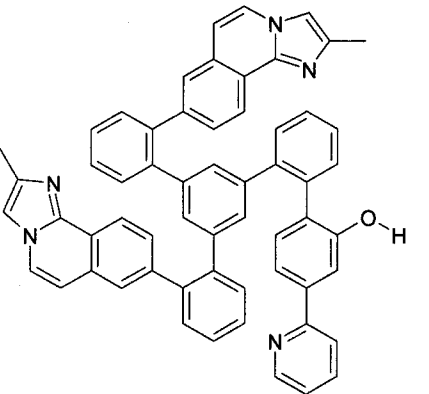


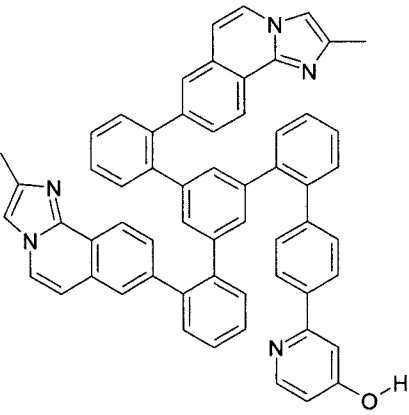
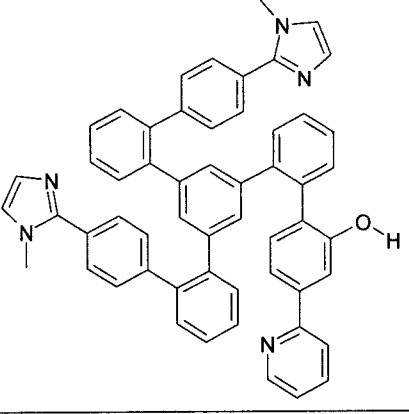
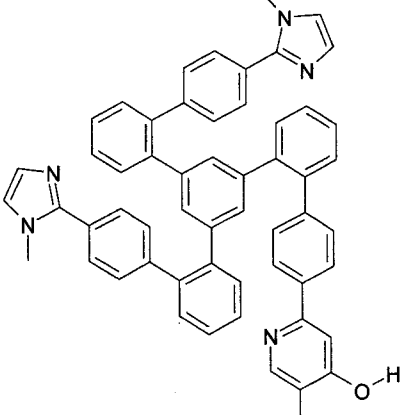
|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S205 | S155 |    | 94% |
| S206 | S156 |    | 90% |
| S207 | S157 |   | 95% |
| S208 | S158 |  | 95% |

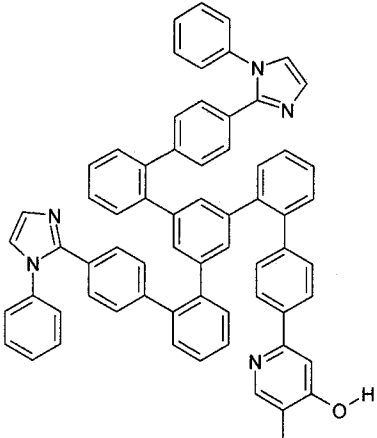
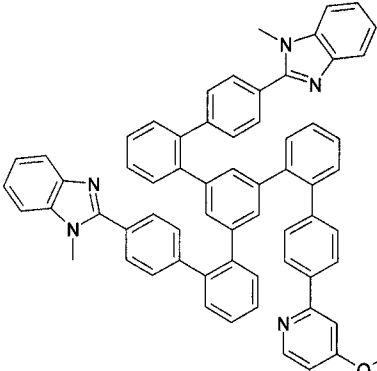
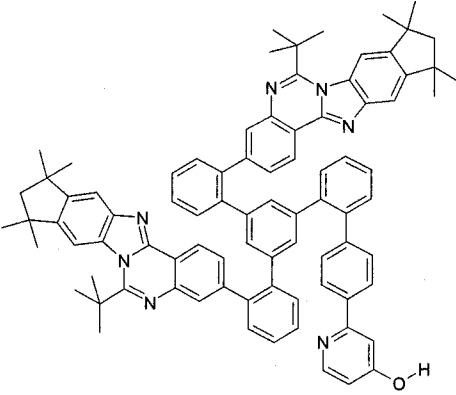
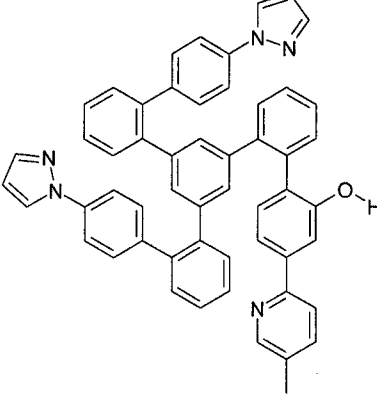
|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S209 | S159 |    | 95% |
| S210 | S160 |    | 90% |
| S211 | S161 |   | 90% |
| S212 | S162 |  | 89% |

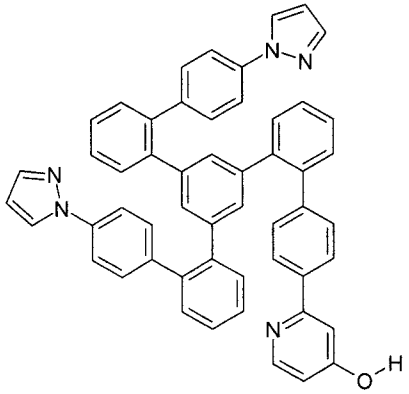
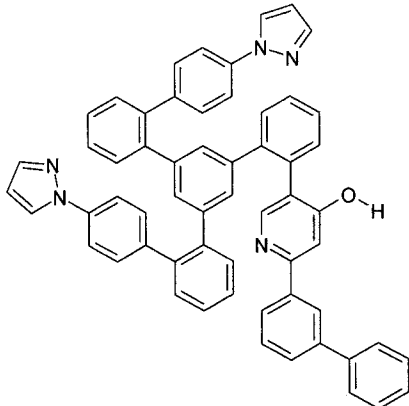
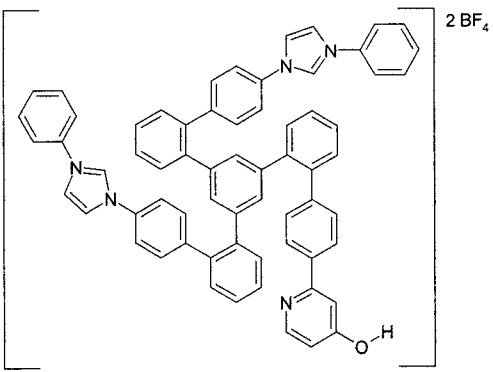
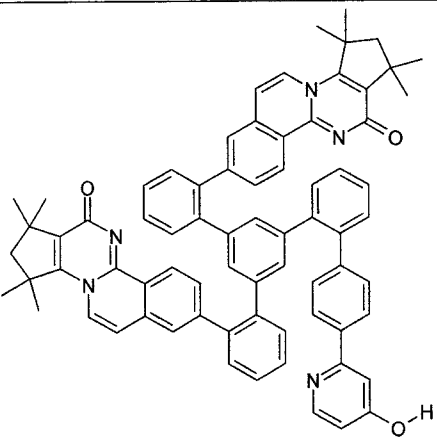
|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S213 | S163 |    | 90% |
| S214 | S164 |    | 93% |
| S215 | S165 |   | 90% |
| S216 | S166 |  | 91% |

|      |      |                                                                                      |     |
|------|------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S217 | S167 |     | 95% |
| S218 | S168 |    | 92% |
| S219 | S169 |  | 95% |

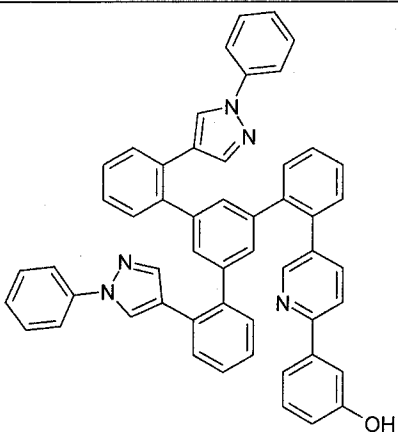
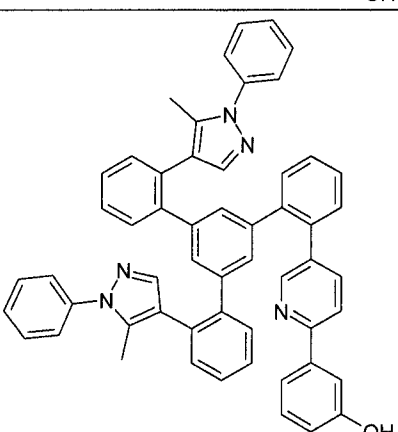
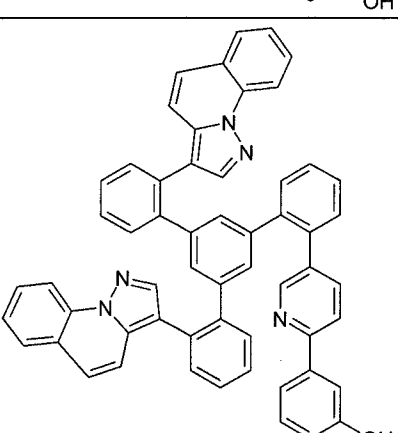
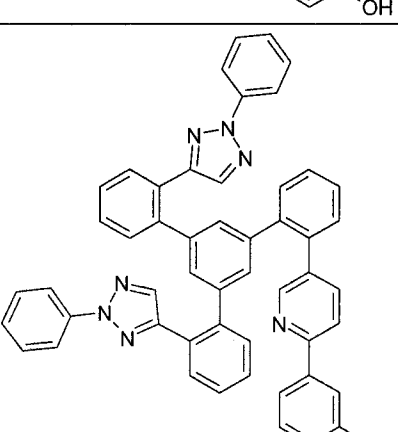
|      |      |                                                                                      |     |
|------|------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S220 | S170 |    | 92% |
| S221 | S171 |   | 95% |
| S222 | S172 |  | 93% |
| S223 | S173 |  | 90% |

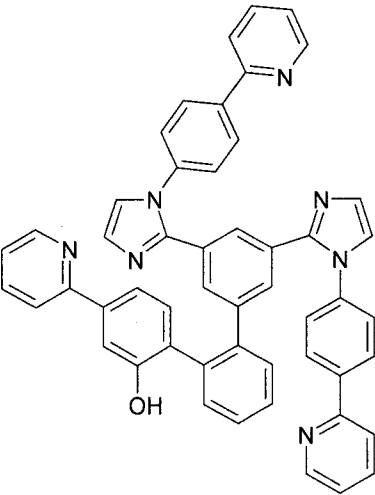
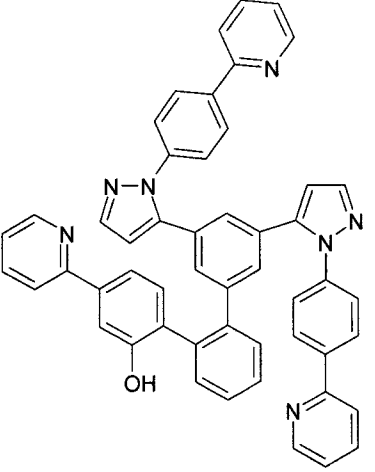
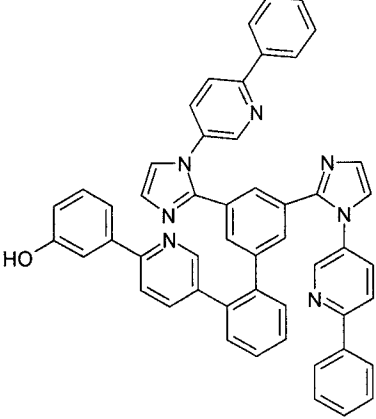
|      |      |                                                                                      |     |
|------|------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S224 | S174 |    | 90% |
| S225 | S175 |   | 92% |
| S226 | S176 |  | 89% |

|      |      |                                                                                      |     |
|------|------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S227 | S177 |     | 90% |
| S228 | S178 |    | 93% |
| S229 | S179 |  | 91% |
| S230 | S180 |   | 90% |

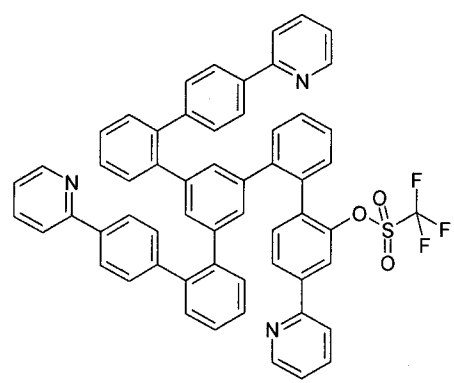
|      |      |                                                                                      |     |
|------|------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S231 | S181 |     | 95% |
| S232 | S182 |    | 93% |
| S233 | S183 |  | 62% |
| S234 | S184 |  | 90% |



|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S235 | S185 |    | 87% |
| S236 | S186 |   | 85% |
| S237 | S187 |  | 88% |
| S238 | S188 |  | 67% |

|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S239 | S189 |    | 81% |
| S240 | S190 |   | 78% |
| S241 | S191 |  | 80% |

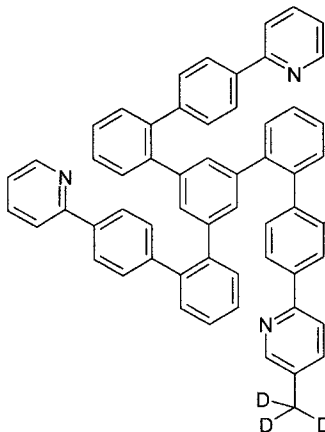
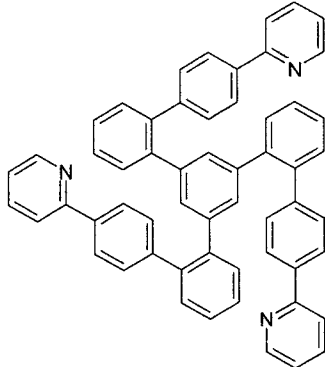
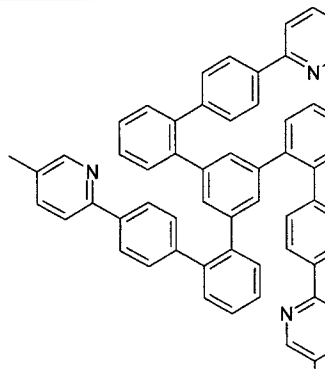
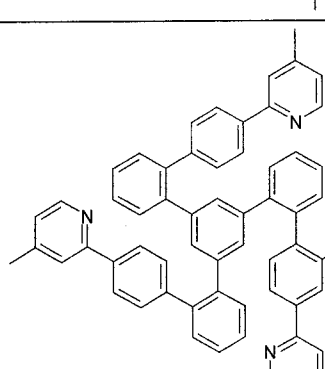
實施例 S250：

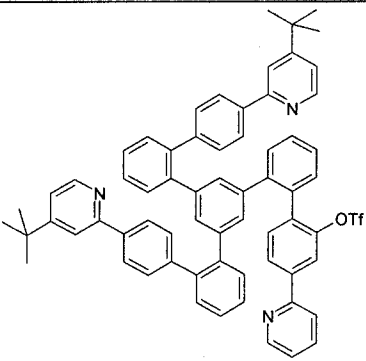
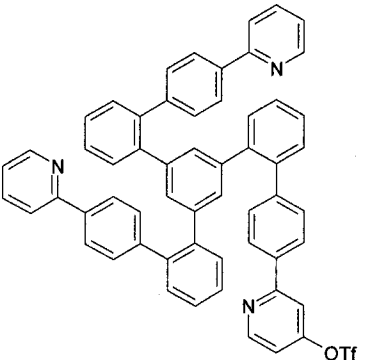
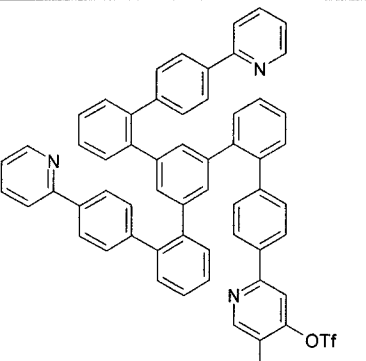
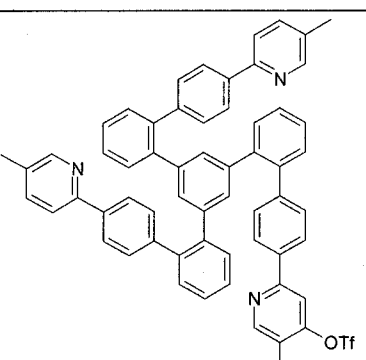


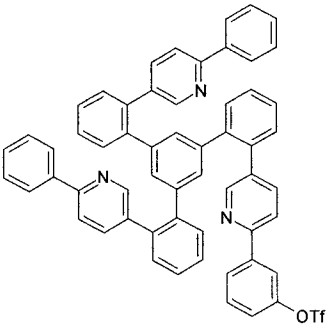
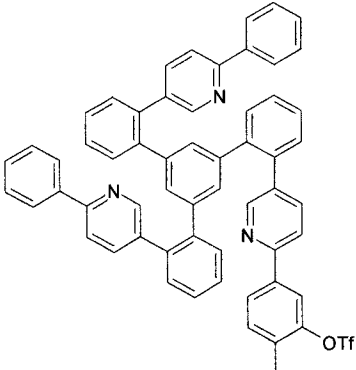
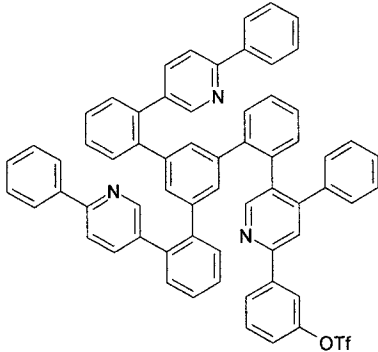
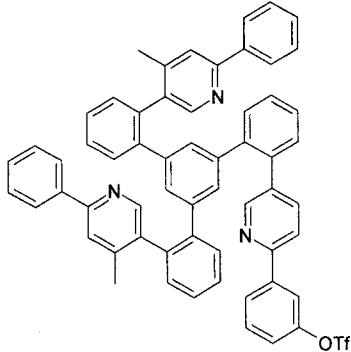
【 0176 】 於 0℃ 下用冰冷卻且良好攪拌的同時，將 23.7 ml (300 mmol)吡啶添加至 78.2 g (100 mmol)之 S200 於 1000 ml DCM 所形成的懸浮液中，然後逐滴添加 33.6 ml (200 mmol)之三氟甲磺酸酐。於 0℃ 下，將該混合物攪拌 1 小時，然後在室溫下攪拌 4 小時。將反應溶液倒入 3L 的冰水中並且攪拌另外 15 分鐘，移出有機相，用 300 ml 冰水清洗一次且用 300 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥；過濾出乾燥劑，將濾液濃縮至乾燥並且令泡沫狀物自沸騰的乙酸乙酯再結晶析出。產率：68.6 g (75 mmol)，75%；純度：約 95%(藉由 <sup>1</sup>H NMR)。

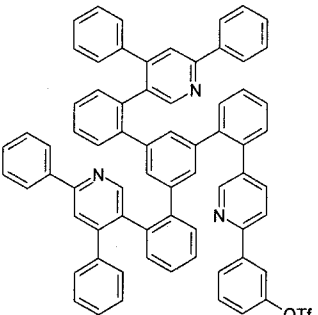
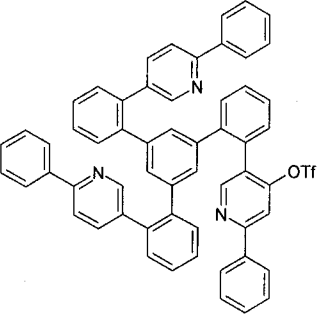
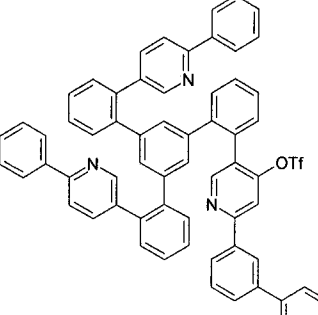
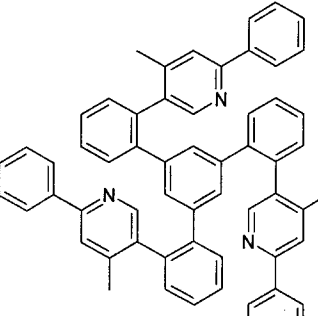
【 0177 】 依類似的方式，可製備得下列化合物：

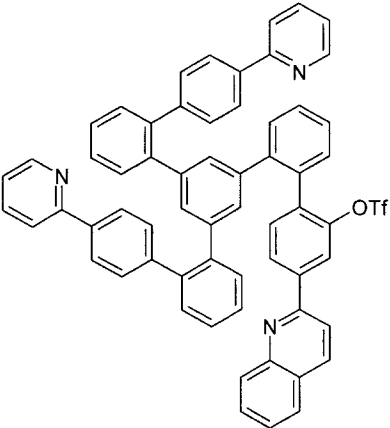
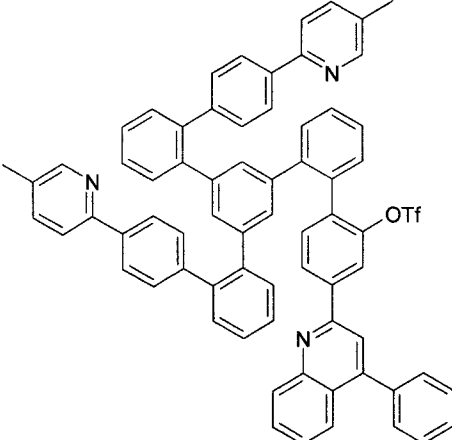
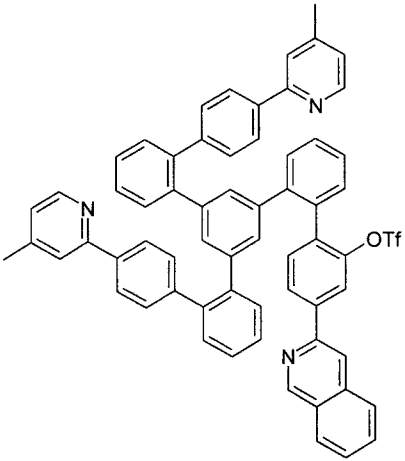
| 實施例  | 反應物  | 產物 | 產率  |
|------|------|----|-----|
| S251 | S201 |    | 79% |

|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S252 | S202 |    | 75% |
| S253 | S203 |   | 77% |
| S254 | S204 |  | 70% |
| S255 | S205 |  | 68% |

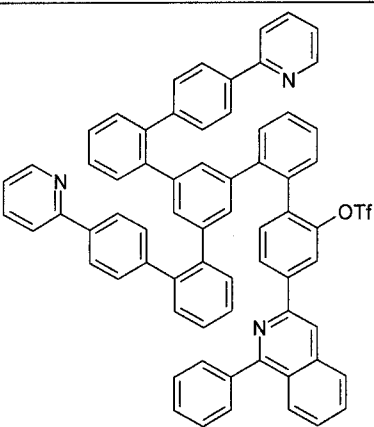
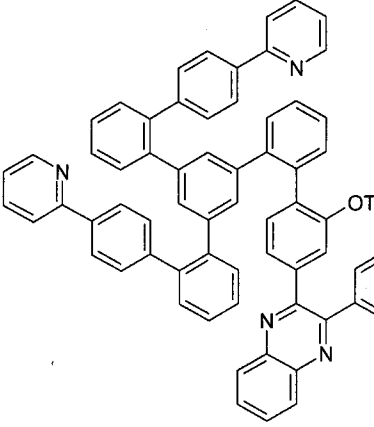
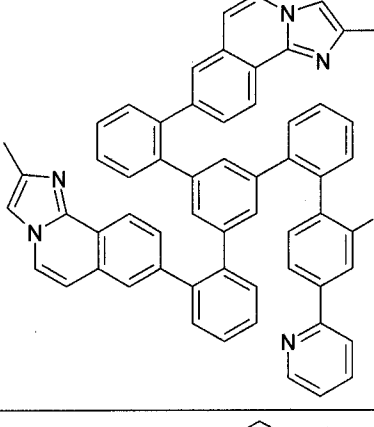
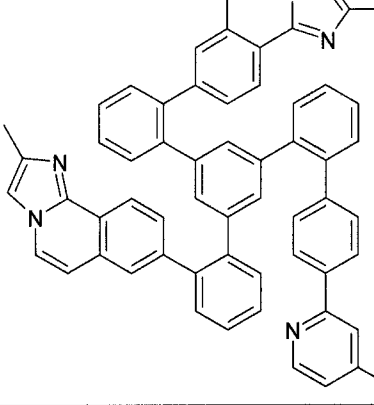
|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S256 | S206 |    | 73% |
| S257 | S207 |    | 80% |
| S258 | S208 |   | 77% |
| S259 | S209 |  | 76% |

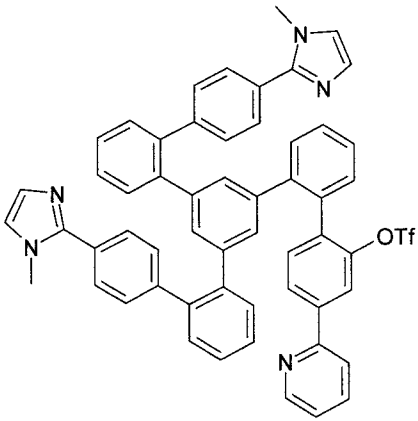
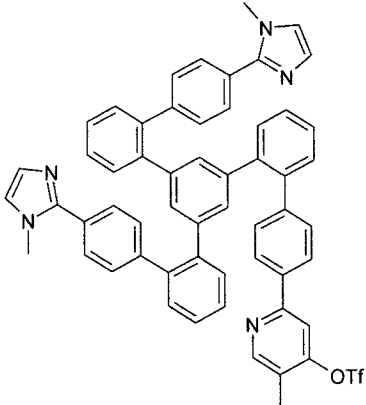
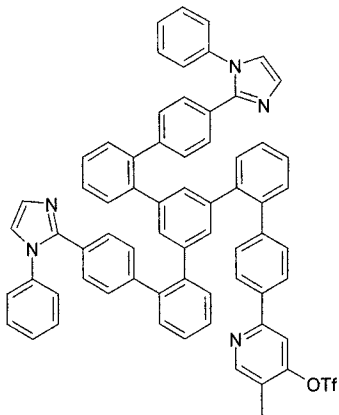
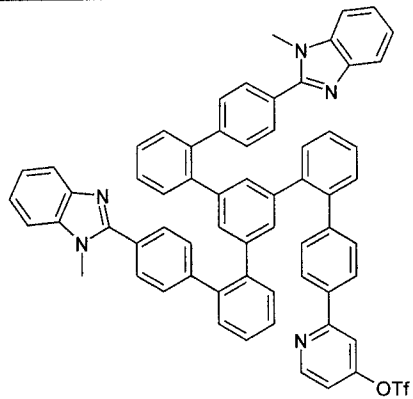
|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S260 | S210 |    | 91% |
| S261 | S211 |    | 84% |
| S262 | S212 |   | 86% |
| S263 | S213 |  | 80% |

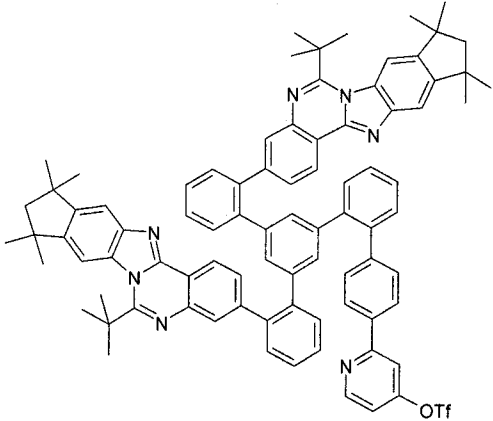
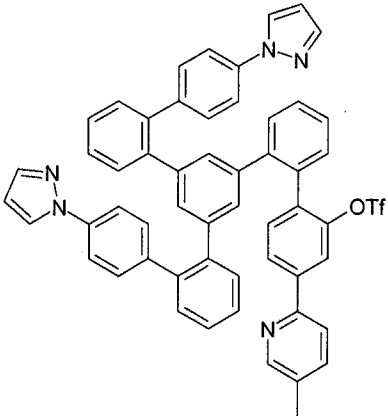
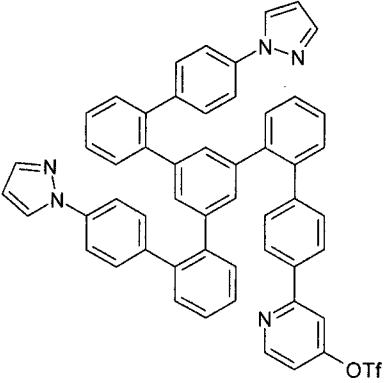
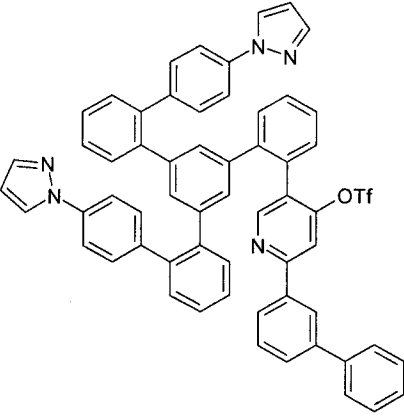
|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S264 | S214 |    | 81% |
| S265 | S215 |    | 79% |
| S266 | S216 |   | 76% |
| S267 | S217 |  | 78% |

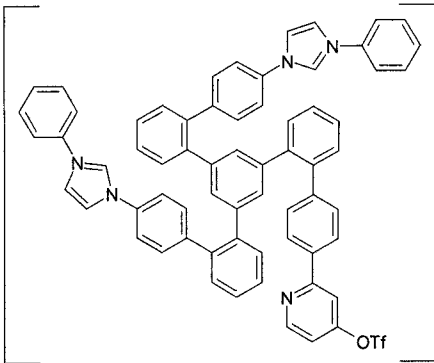
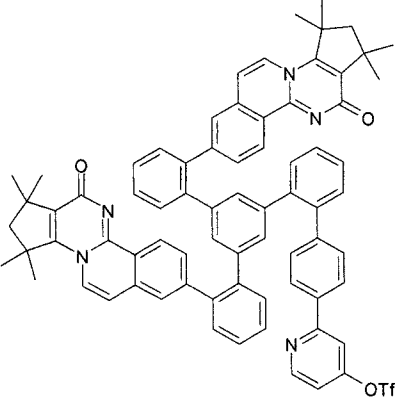
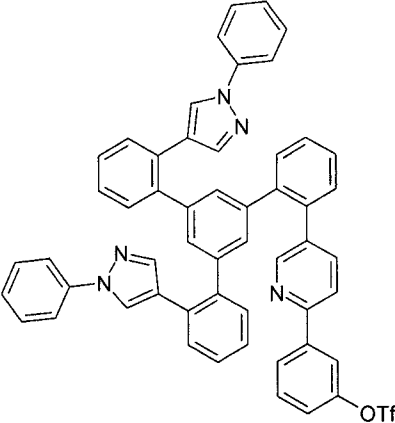
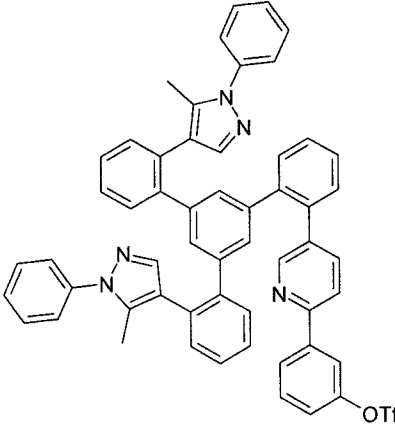
|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S268 | S218 |    | 76% |
| S269 | S219 |  | 79% |
| S270 | S220 |  | 82% |

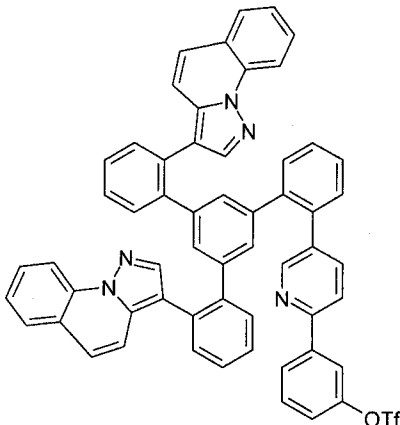
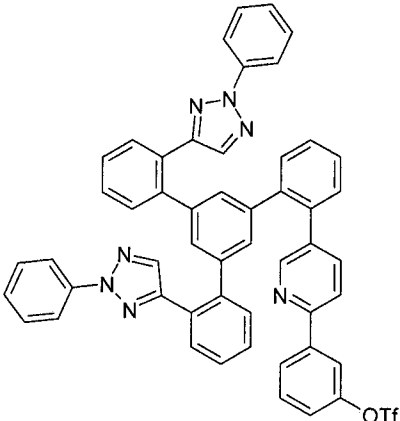
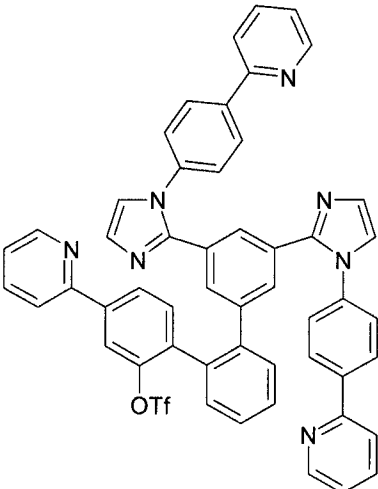


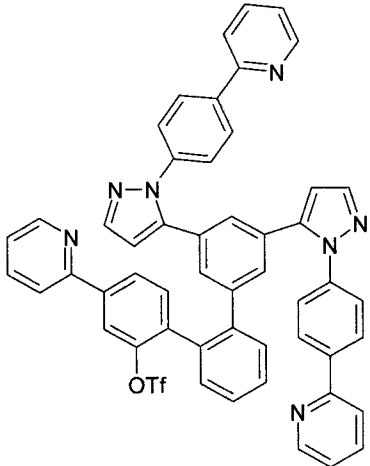
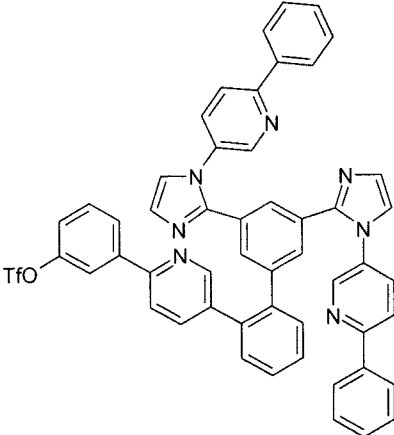
|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S271 | S221 |    | 85% |
| S272 | S222 |   | 80% |
| S273 | S223 |  | 85% |
| S274 | S224 |  | 80% |

|      |      |                                                                                      |     |
|------|------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S275 | S225 |    | 78% |
| S276 | S226 |    | 84% |
| S277 | S227 |   | 79% |
| S278 | S228 |  | 83% |

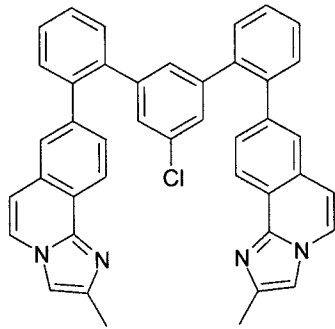
|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S279 | S229 |   | 75% |
| S280 | S230 |   | 80% |
| S281 | S231 |  | 88% |
| S282 | S232 |  | 79% |

|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S283 | S233 |   | 80% |
| S284 | S234 |   | 82% |
| S285 | S235 |  | 76% |
| S286 | S236 |  | 79% |

|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S287 | S237 |    | 81% |
| S288 | S238 |   | 75% |
| S289 | S239 |  | 68% |

|      |      |                                                                                    |     |
|------|------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S290 | S240 |   | 70% |
| S291 | S241 |  | 75% |

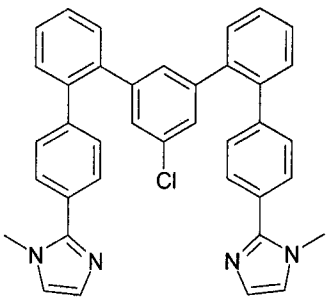
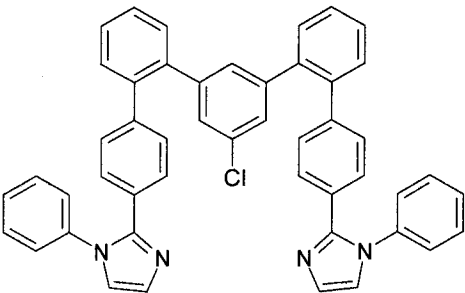
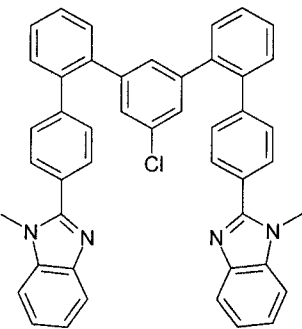
實施例 S300：

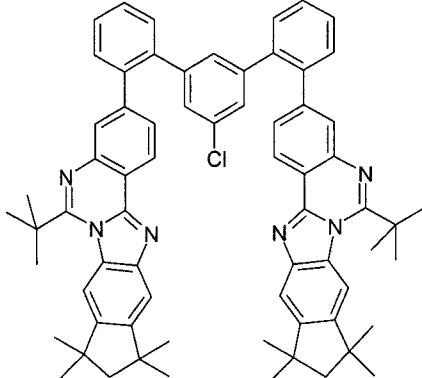
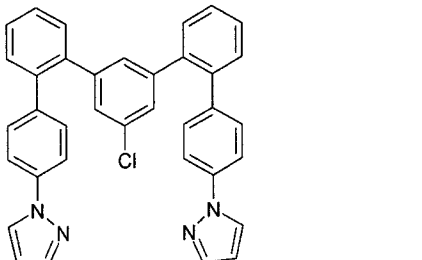
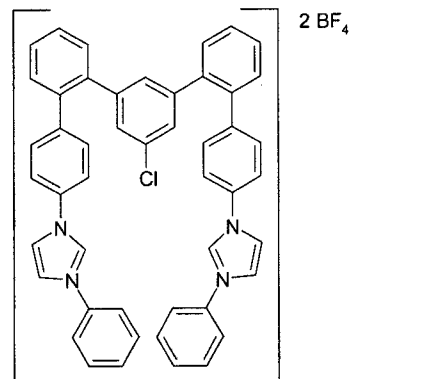
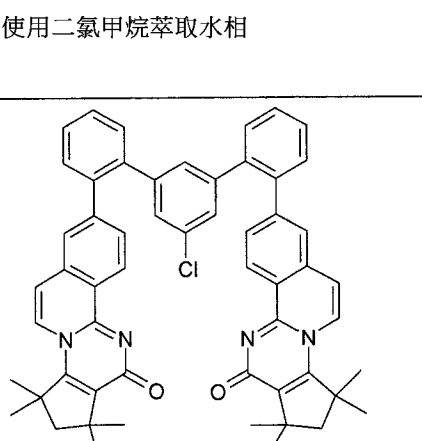


【0178】先後將 1.57 g (6 mmol)之三苯基膦及 449 mg (2 mmol)之乙酸鈣，添加至 67.4 g (200 mmol)之 S116、36.5 g (100 mmol)之 2,2'-(5-氯基-1,3-伸苯基)雙[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷[1417036-49-7]、63.6 g (600 mmol)之碳酸鈉、500 ml 甲苯、250 ml 乙醇與 500 ml 水之已

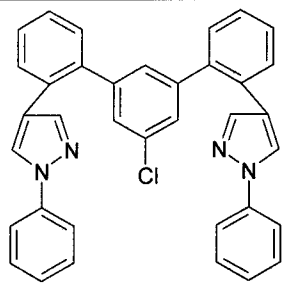
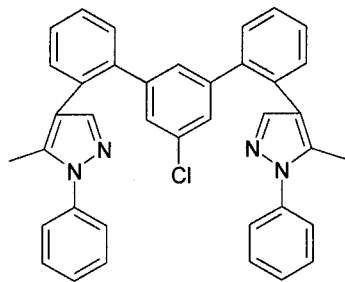
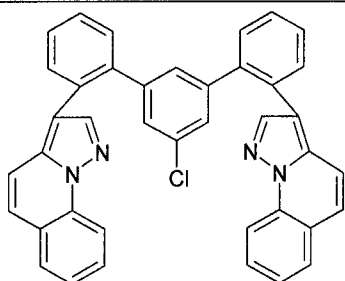
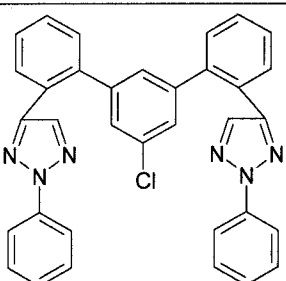
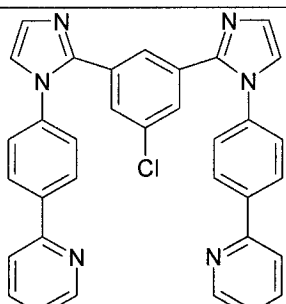
充分攪拌的混合物中，並且將該混合物加熱回流 24 小時。冷卻後，移出有機相並且用水(每次 300 ml)清洗二次且用 300 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥。過濾出乾燥劑，於減壓下，將濾液濃縮至乾燥並且令玻璃狀的粗製產物在沸騰下自乙腈(約 150 ml，添加了乙酸乙酯(~20 ml))再結晶析出。產量： 55.0 g (88 mmol)，88%；純度：約 95%(藉由 <sup>1</sup>H NMR)。

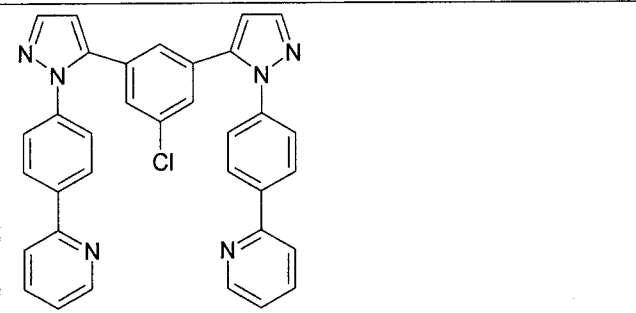
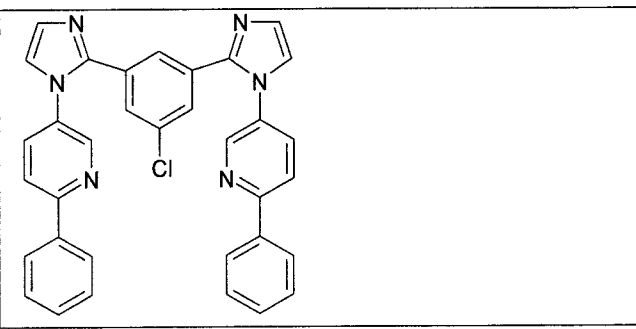
【0179】依類似的方式，可製備得下列化合物：

| 實施例  | 反應物  | 產物                                                                                  | 產率  |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S301 | S117 |   | 83% |
| S302 | S118 |  | 83% |
| S303 | S119 |  | 85% |

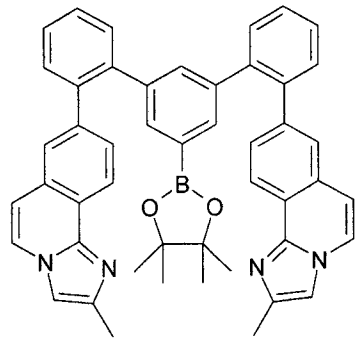
|      |      |                                                                                                  |     |
|------|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S304 | S120 |                 | 89% |
| S305 | S121 |                 | 88% |
| S306 | S122 | <br>使用二氯甲烷萃取水相 | 60% |
| S307 | S123 |               | 86% |



|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S308 | S124 |    | 78% |
| S309 | S125 |    | 80% |
| S310 | S126 |   | 74% |
| S311 | S127 |  | 67% |
| S312 | S400 |  | 79% |

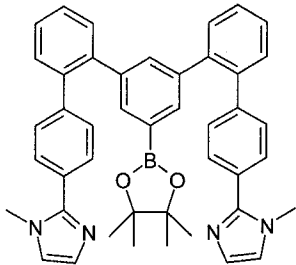
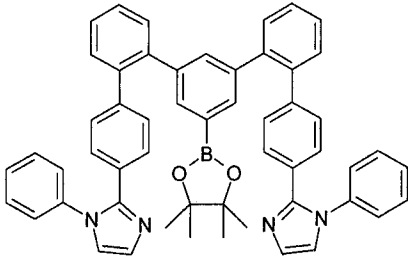
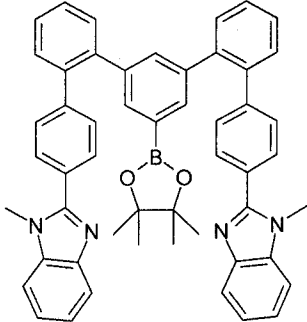
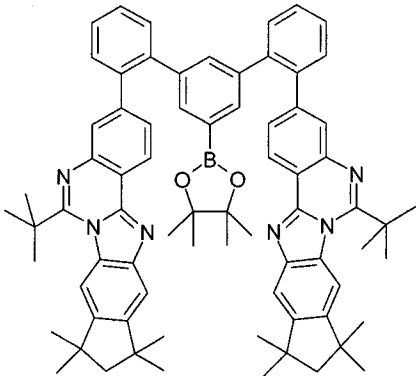
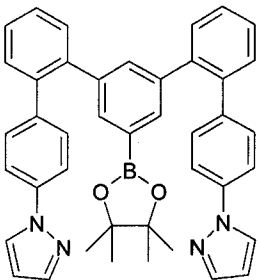
|      |      |                                                                                    |     |
|------|------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S313 | S450 |  | 82% |
| S314 | S401 |  | 76% |

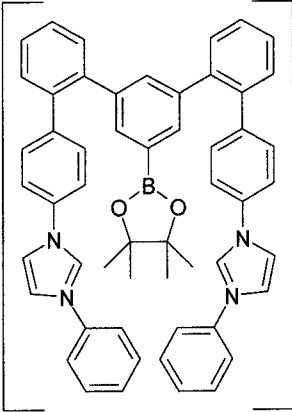
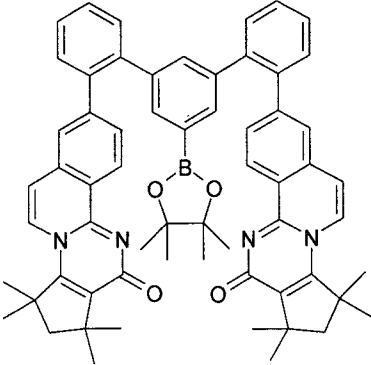
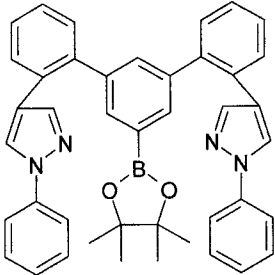
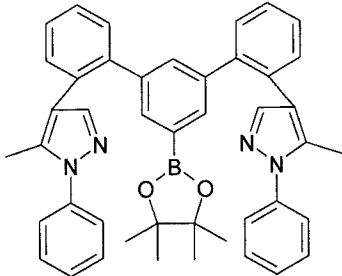
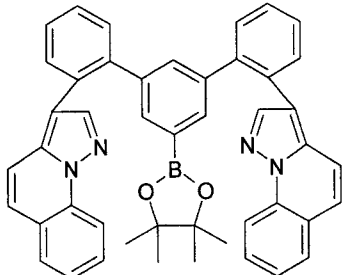
實施例 S350：

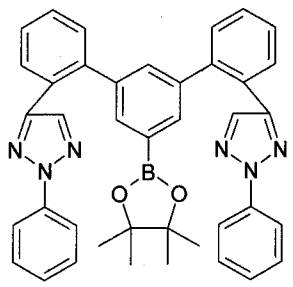
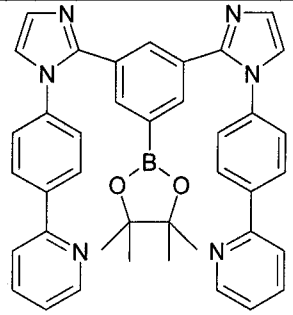
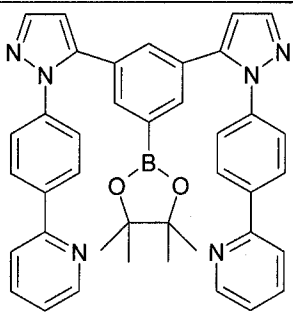
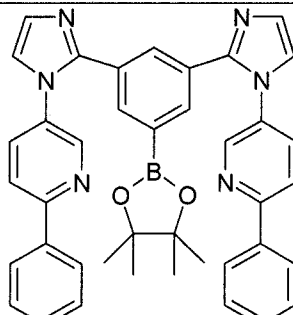


【0180】與實施例 S50，變型 A類似的製備。使用 62.5 g (100 mmol)之 S300。產量： 64.5 g (90 mmol)，90%；純度：約95%(藉由 <sup>1</sup>H NMR)。

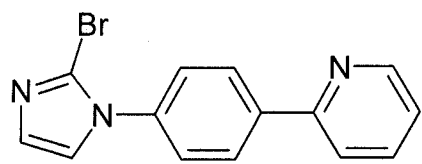
【0181】依類似的方式，可製備得下列化合物：

| 實施例  | 反應物  | 產物                                                                                  | 產率  |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S351 | S301 |    | 87% |
| S352 | S302 |    | 84% |
| S353 | S303 |   | 86% |
| S354 | S304 |  | 89% |
| S355 | S305 |  | 86% |

|      |      |                                                                                                                          |     |
|------|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S356 | S306 | <div></div> <div>2 BF<sub>4</sub></div> | 56% |
| S357 | S307 | <div></div>                            | 90% |
| S358 | S308 | <div></div>                           | 84% |
| S359 | S309 | <div></div>                           | 86% |
| S360 | S310 | <div></div>                           | 81% |

|      |      |                                                                                     |     |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| S361 | S311 |    | 85% |
| S362 | S312 |    | 76% |
| S363 | S313 |   | 72% |
| S364 | S314 |  | 70% |

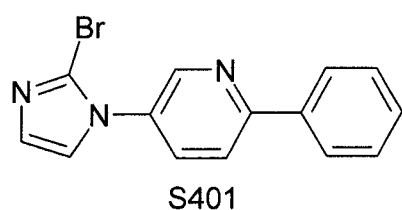
實施例 S400：



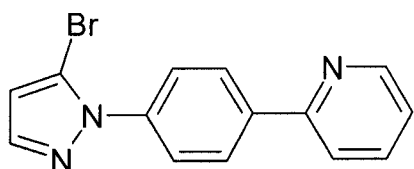
【 0182 】 將 23.4 g (100 mmol)之 2-(4- 溴 苯 基 )吡 啶 [63996-36-1]、 7.5 g (110 mmol)咪 唑 [288-32-4]、 26.6 g (200 mmol)碳 酸 鉀 、 1.8 g (10 mmol) 9,10-啡 啉 、 716 mg

(5 mmol) 氧化銅 (I)、100 g 玻璃珠 (直徑 3 mm) 與 300 ml DMF 的混合物加熱至 150°C，歷時 24 小時。令該反應混合物冷卻至 60°C，使用 DMF，將鹽類經由矽藻土床吸走，於真空中將濾液蒸發並且經由快速層析法 (Company A. Semrau 之 Combi-Flash Säulenautomat) 將殘留物純化。在回流下，於 200 ml 乙腈中，將如此所得到之咪唑 (14.8 g, 67 mmol) 與 15.5 g (87 mmol) NBS 攪拌 6 小時。冷卻後，於真空中將乙腈蒸發，將殘留物溶於 300 ml 乙酸乙酯，用 300 ml 水清洗有機相三次，用 300 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次，然後令其經硫酸鎂乾燥。濾除乾燥劑，於真空中將濾液濃縮並且藉由快速層析法 (Company A. Semrau 的 Combi-Flash 自動管柱層析系統) 將殘留物純化。產量：15.3 g (51 mmol)，51%；純度：大約 95% (藉由  $^1\text{H-NMR}$ )。

【0183】類似地，藉由使用 5-溴基-2-苯基-吡啶 [27012-25-5]，可合成得 S401，產率 65%。



實施例 S450：

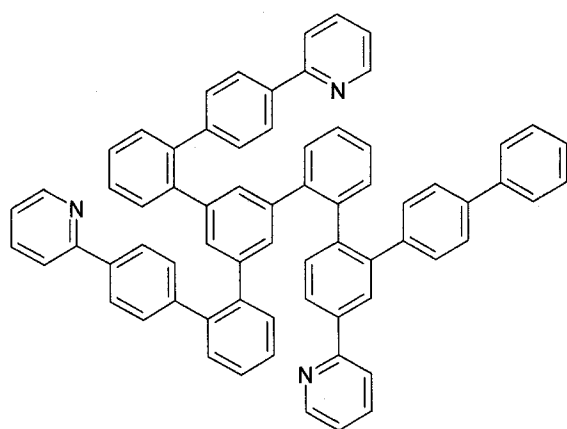


【0184】將 28.1 g (100 mmol) 2-(4-碘基苯)吡啶 [871012-88-3]、16.7 g (110 mmol) 3-溴基-1H-吡唑 [14521-

80-3]、27.6 g (200 mmol)碳酸鉀、1.8 g (10 mmol) 9,10-啡啉、716 mg (5 mmol)氧化銅(I)、100 g玻璃珠(直徑3 mm)及300 ml鄰二甲苯的混合物加熱回流24小時。讓反應混合物冷卻至60℃，使用鄰二甲苯經由矽藻土床吸走鹽類，於真空下將濾液蒸發至乾並且經由快速層析法(Company A. Semrau的Combi-Flash自動管柱層析系統)，將殘留物純化。產量：9.6 g (32 mmol)，32%；純度：大約95%(藉由<sup>1</sup>H-NMR)。

B：配位基L的合成：

實施例L1：

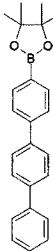
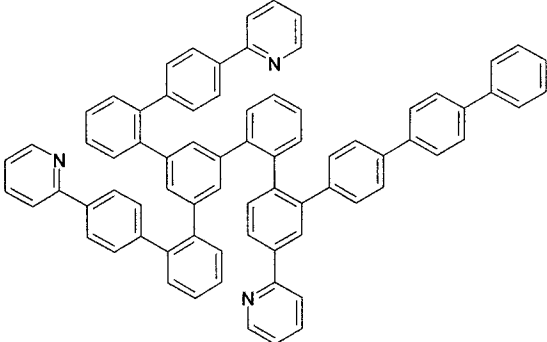
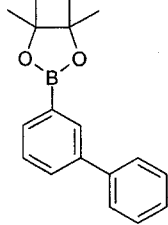
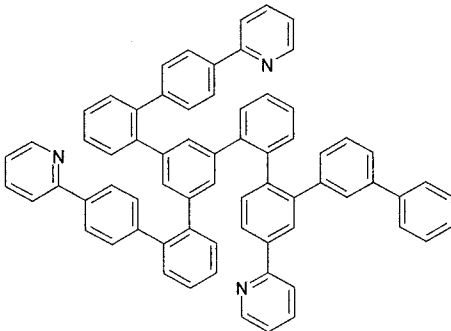
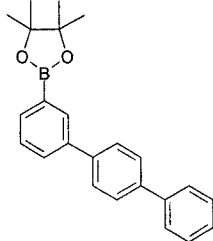
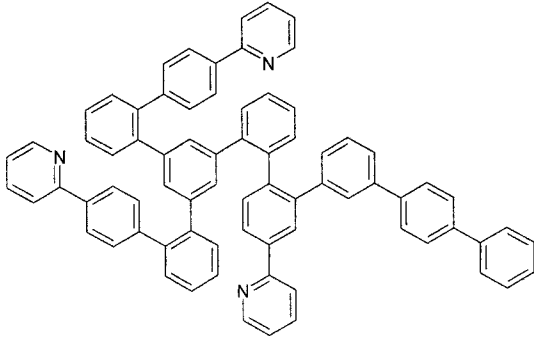
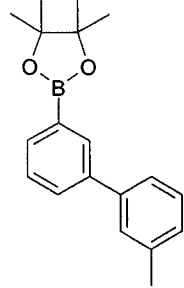
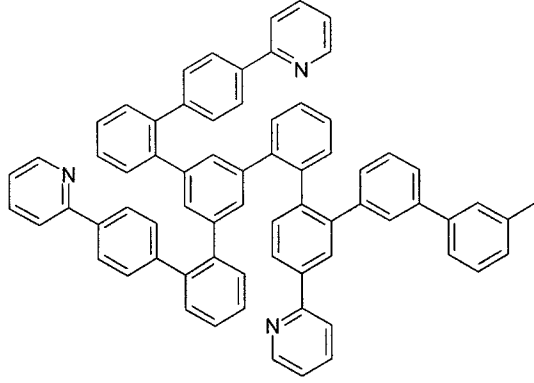


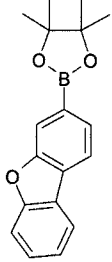
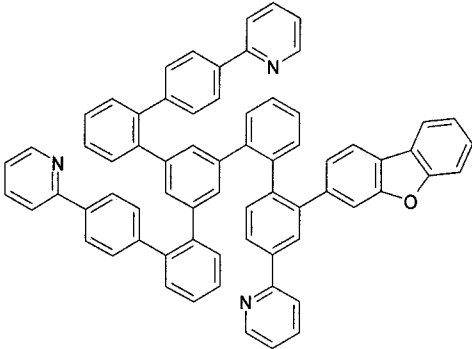
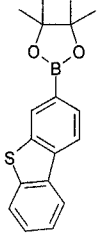
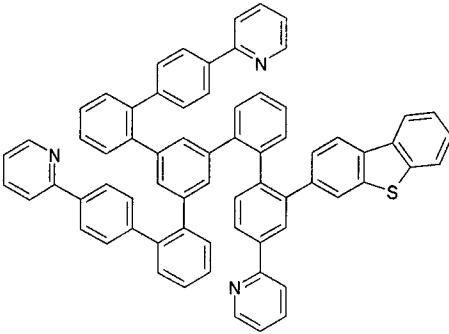
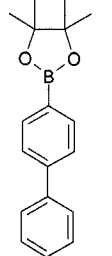
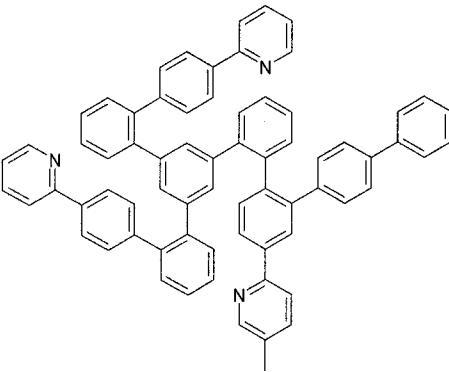
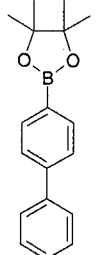
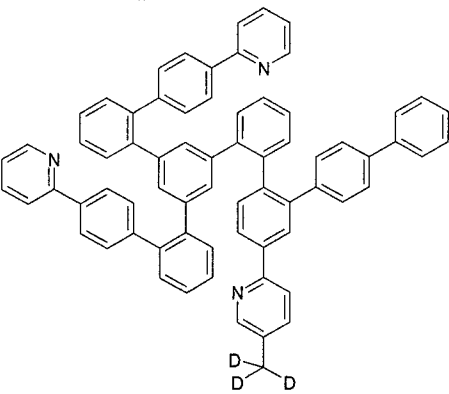
【0185】在激烈攪拌下，先後將1.64 g (4 mmol)之SPhos及449 mg (2 mmol)的乙酸鈣(II)，添加至91.4 g (100 mmol)之S250、30.6 g (110 mmol)之2-[1,1'-聯苯]-4-基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜氮雜環戊烷[144432-80-4]、53.1 g (250 mmol)之磷酸三鉀、800 ml之THF與200 ml水的混合物中，並且將該混合物加熱回流16小時。冷卻後，移出水相，將有機相實質地濃縮，將殘留物納入500 ml乙

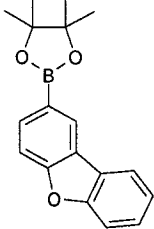
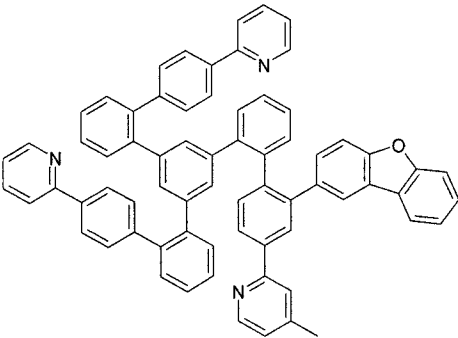
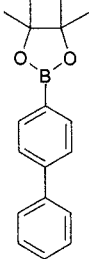
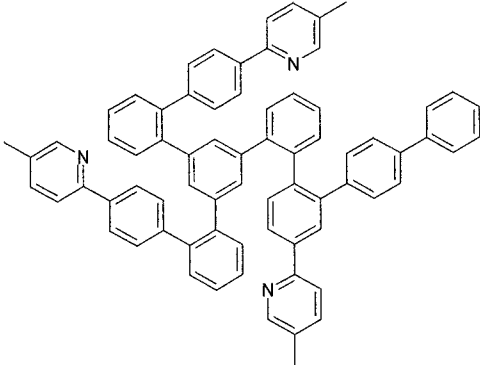
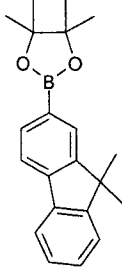
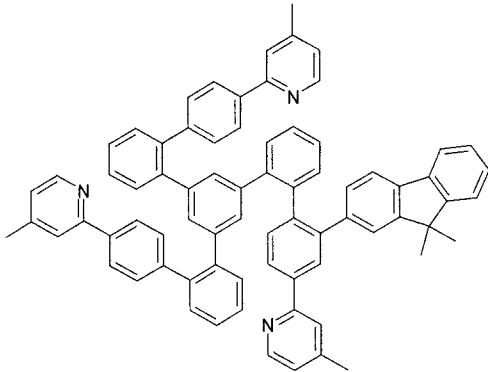
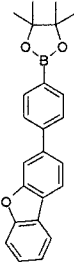
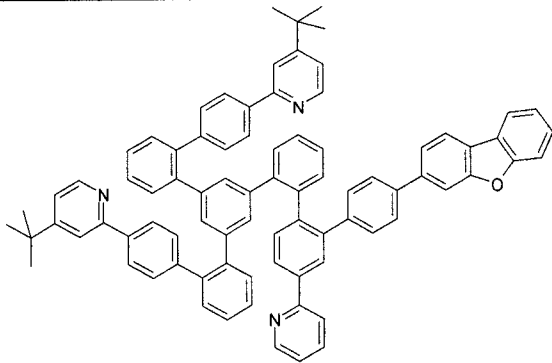
酸乙酯，並且用水(每次 300 ml)清洗有機相二次，用 2% 的 N-乙醯基半胱胺酸水溶液清洗一次，以及且用 300 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥。藉著呈乙酸乙酯漿體形式之矽膠床，過濾出沉澱物(使用乙酸乙酯洗滌)，將濾液濃縮至乾燥並且在沸騰時令殘留物自約 200 ml 乙腈(添加了約 50 ml 乙酸乙酯)再結晶析出。產量：70.5 g (77 mmol)，77%；純度：約 97% (藉由  $^1\text{H}$  NMR)。

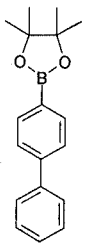
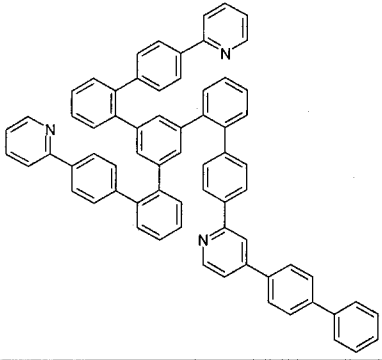
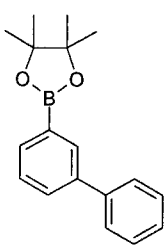
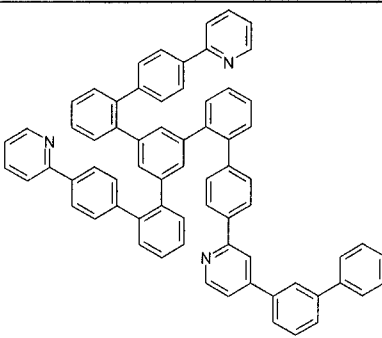
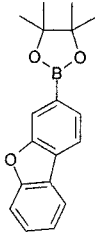
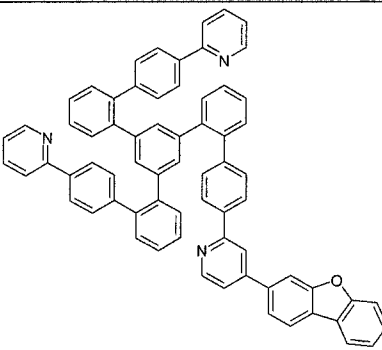
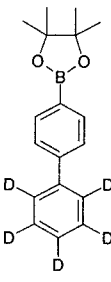
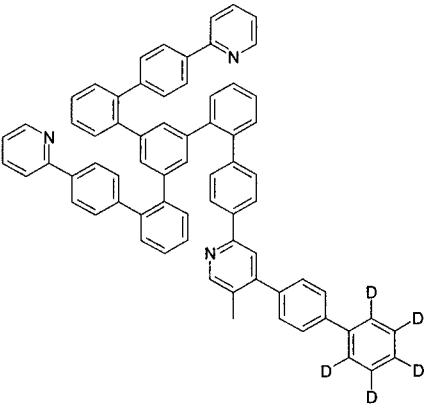
【0186】依類似的方式，可製備得下列化合物：

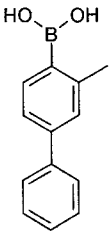
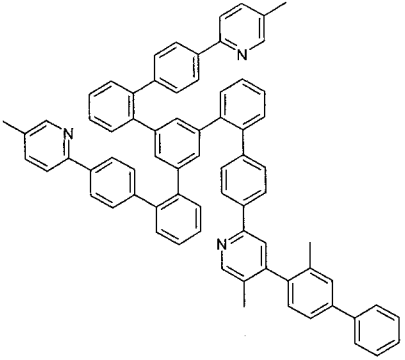
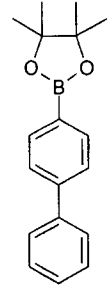
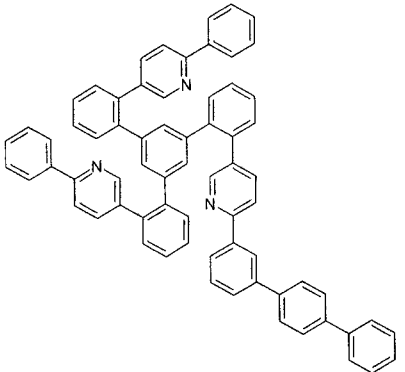
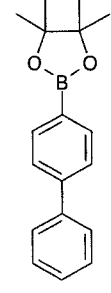
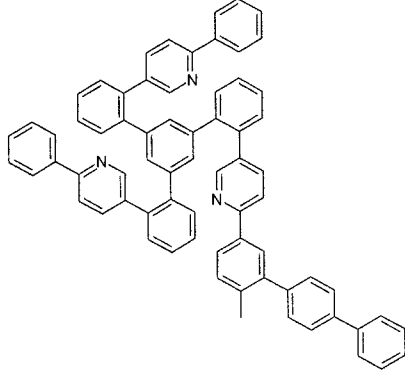
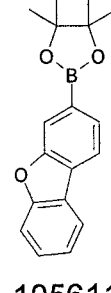
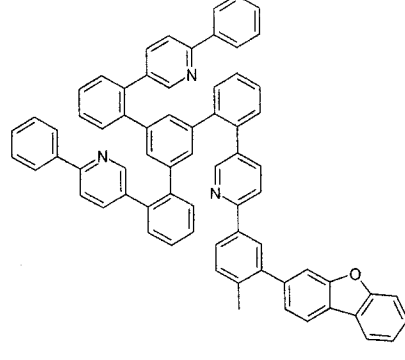


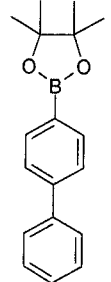
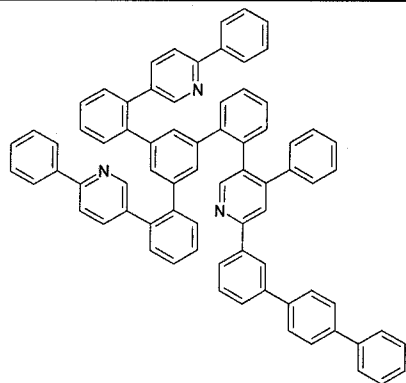
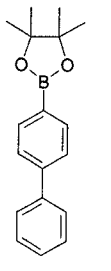
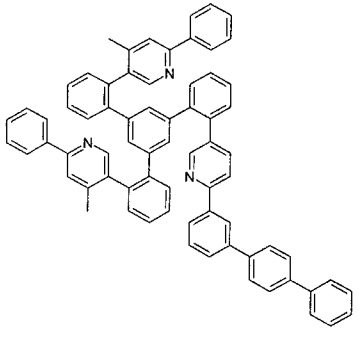
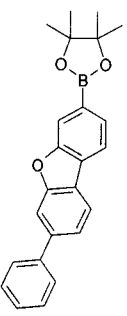
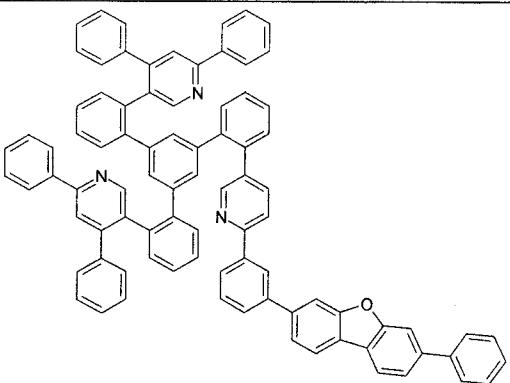
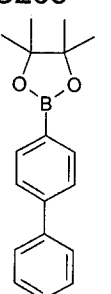
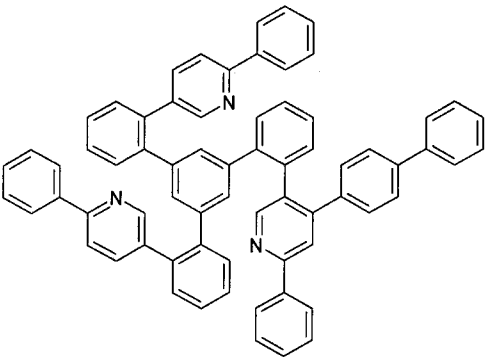
| 實施例 | 反應物                                                                                                                                    | 產物                                                                                              | 產率  |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| L2  | <div>S250</div> <div></div> <div>1080632-76-3</div>   | <div></div>   | 75% |
| L3  | <div>S250</div> <div></div> <div>912844-88-3</div>    | <div></div>  | 73% |
| L4  | <div>S250</div> <div></div> <div>1401577-23-8</div> | <div></div> | 75% |
| L5  | <div>S250</div> <div></div> <div>2142662-96-0</div> | <div></div> | 70% |

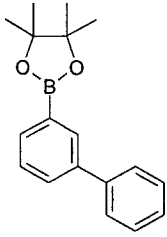
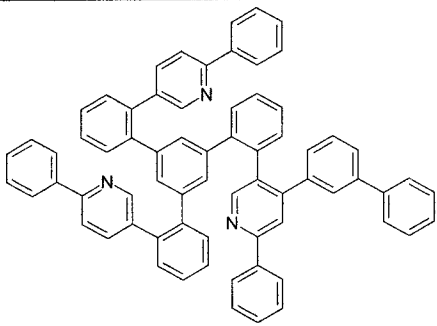
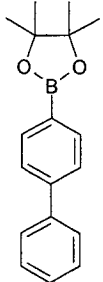
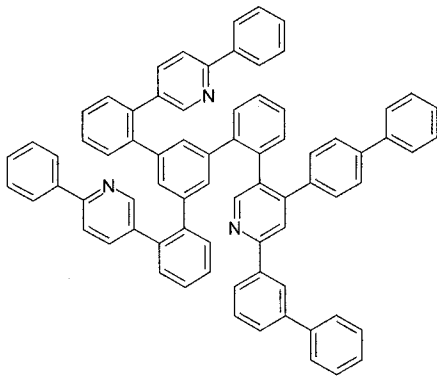
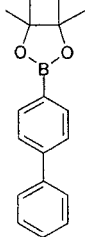
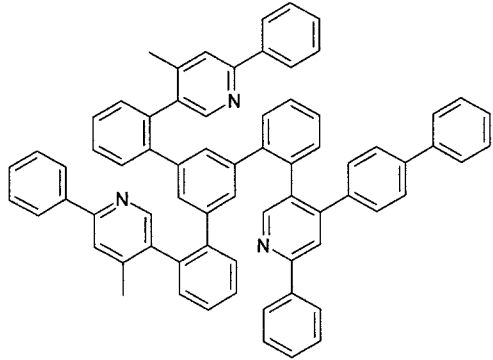
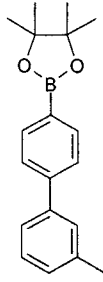
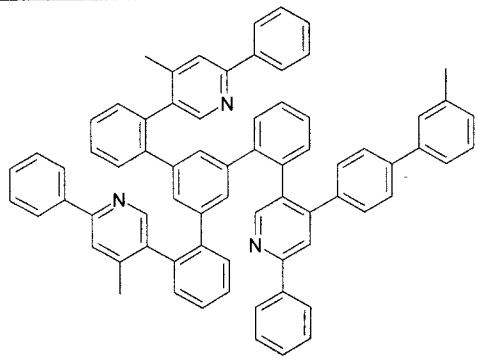
|    |                                                                                                                                       |                                                                                                 |     |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| L6 | <div>S250</div> <div></div> <div>1056113-50-8</div>  | <div></div>   | 83% |
| L7 | <div>S250</div> <div></div> <div>1362691-15-3</div>  | <div></div>   | 85% |
| L8 | <div>S251</div> <div></div> <div>144432-80-4</div> | <div></div>  | 80% |
| L9 | <div>S252</div> <div></div> <div>144432-80-4</div> | <div></div> | 74% |

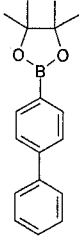
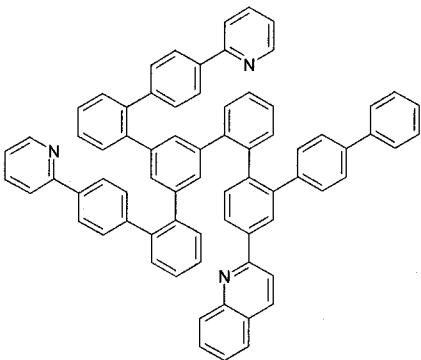
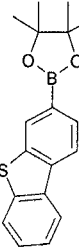
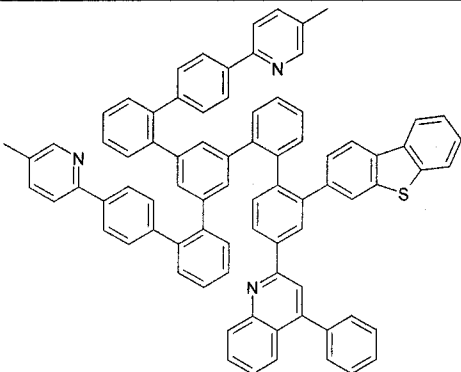
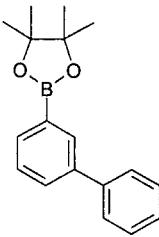
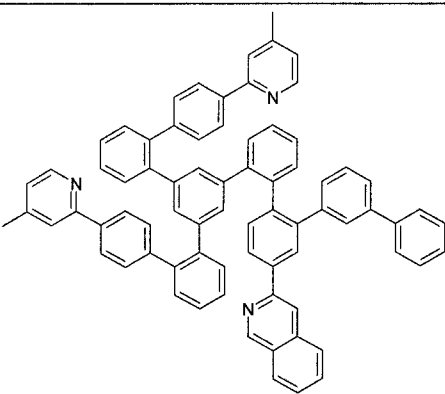
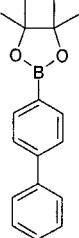
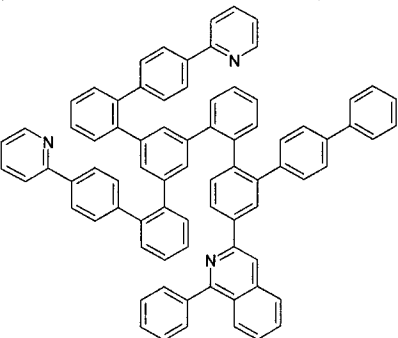
|     |                                                                                                                                        |                                                                                                 |     |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| L10 | <div>S253</div> <div></div> <div>197770-80-1</div>    | <div></div>   | 73% |
| L11 | <div>S254</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>    | <div></div>   | 77% |
| L12 | <div>S255</div> <div></div> <div>569343-09-5</div>  | <div></div>  | 80% |
| L13 | <div>S256</div> <div></div> <div>2007912-69-6</div> | <div></div> | 70% |

|     |                                                                                                                                        |                                                                                                 |     |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| L14 | <div>S257</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>    | <div></div>    | 88% |
| L15 | <div>S257</div> <div></div> <div>912844-88-3</div>    | <div></div>    | 81% |
| L16 | <div>S257</div> <div></div> <div>1056113-50-8</div>  | <div></div>   | 80% |
| L17 | <div>S258</div> <div></div> <div>1197180-12-3</div> | <div></div> | 76% |

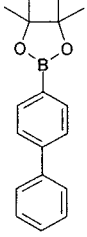
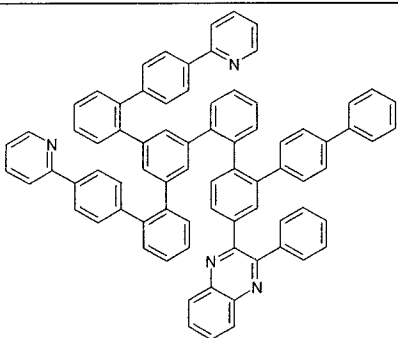
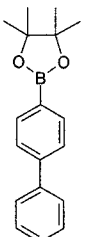
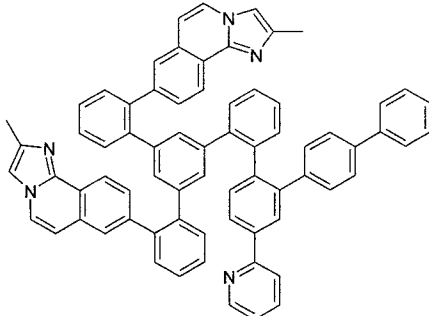
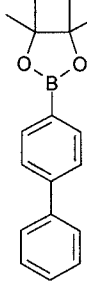
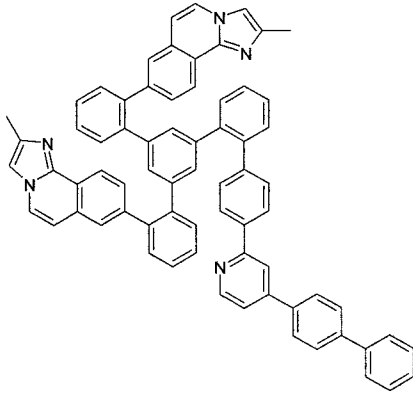
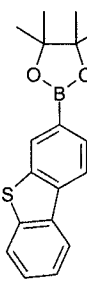
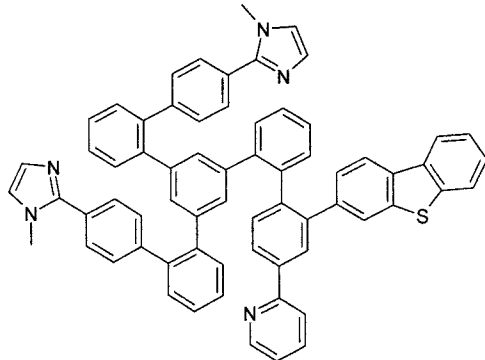
|     |                                                                                                                                        |                                                                                      |     |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| L18 | <div>S259</div> <div></div> <div>1383628-42-9</div>   |    | 74% |
| L19 | <div>S260</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>    |    | 84% |
| L20 | <div>S261</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>  |  | 79% |
| L21 | <div>S261</div> <div></div> <div>1056113-50-8</div> |  | 78% |

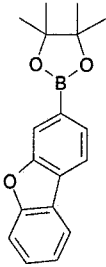
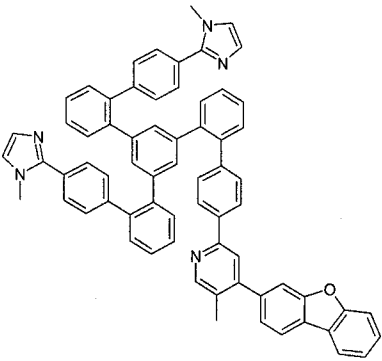
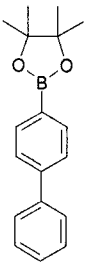
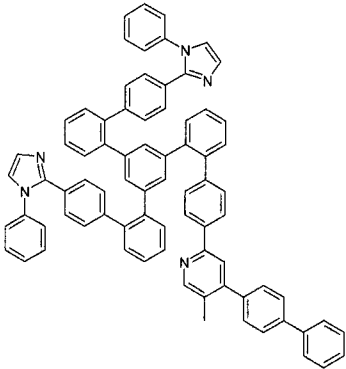
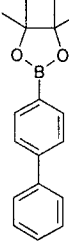
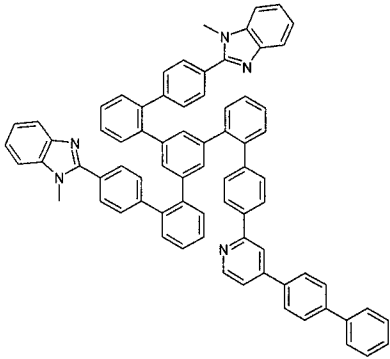
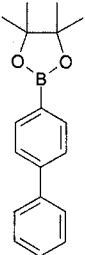
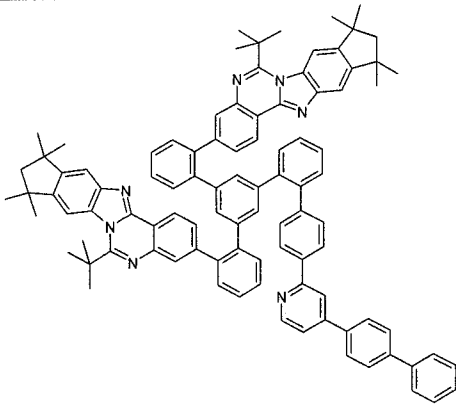
|     |                                                                                                                                        |                                                                                                 |     |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| L22 | <div>S262</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>    | <div></div>   | 83% |
| L23 | <div>S263</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>    | <div></div>    | 85% |
| L24 | <div>S264</div> <div></div> <div>1959608-16-2</div> | <div></div>  | 79% |
| L25 | <div>S265</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>  | <div></div> | 75% |

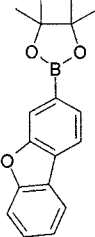
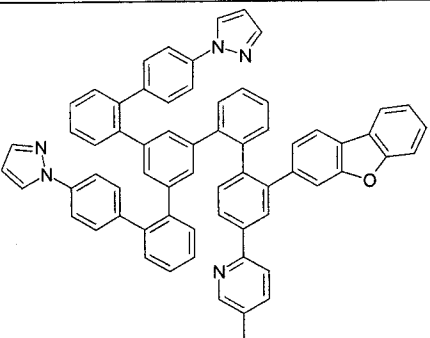
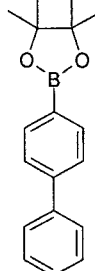
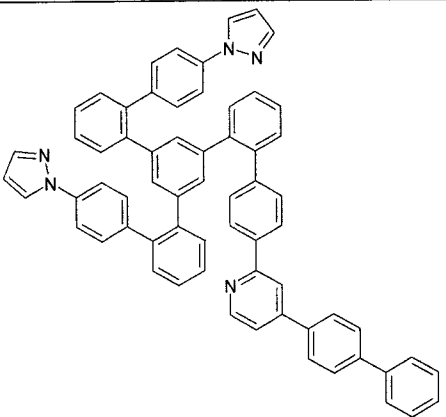
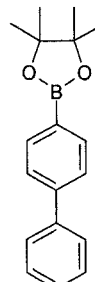
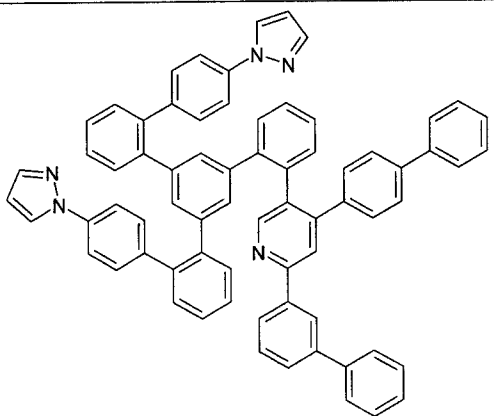
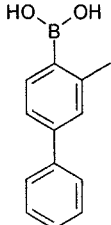
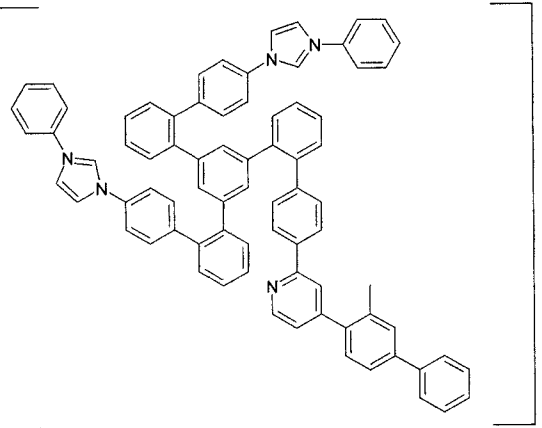
|     |                                                                                                                                        |                                                                                                 |     |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| L26 | <div>S265</div> <div></div> <div>912844-88-3</div>    | <div></div>   | 71% |
| L27 | <div>S266</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>    | <div></div>   | 76% |
| L28 | <div>S267</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>  | <div></div>  | 75% |
| L29 | <div>S267</div> <div></div> <div>1381960-59-3</div> | <div></div> | 77% |

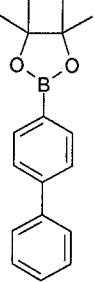
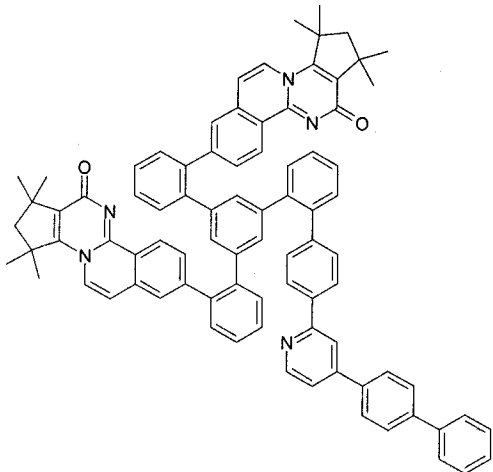
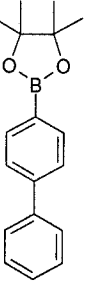
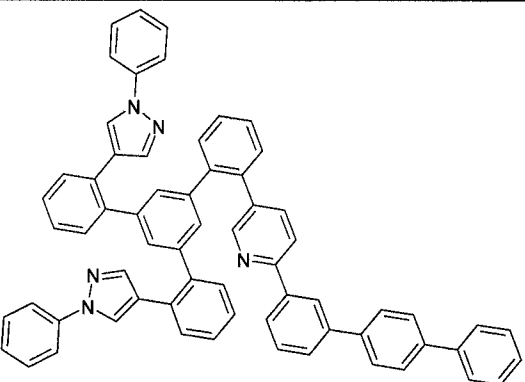
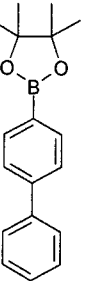
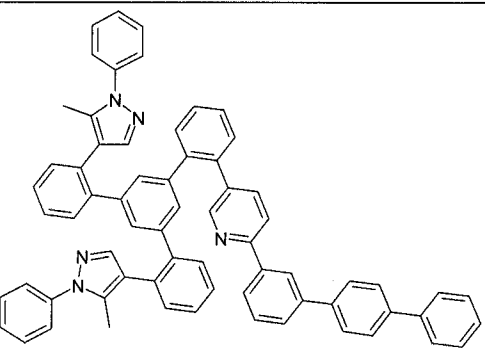
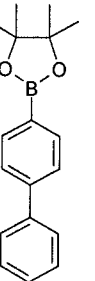
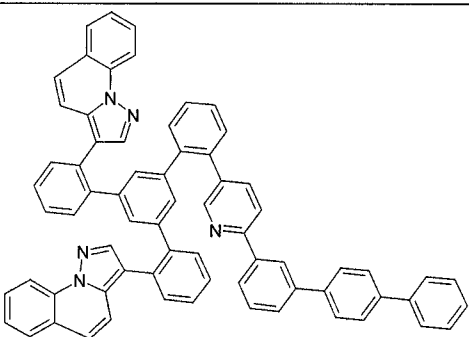
|     |                                                                                                                                       |                                                                                                |     |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| L30 | <div>S268</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>   | <div></div>  | 75% |
| L31 | <div>S269</div> <div></div> <div>1362691-15-3</div>  | <div></div>  | 73% |
| L32 | <div>S270</div> <div></div> <div>912844-88-3</div> | <div></div> | 76% |
| L33 | <div>S271</div> <div></div> <div>144432-80-4</div> | <div></div> | 77% |

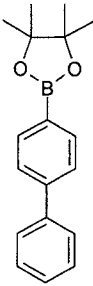
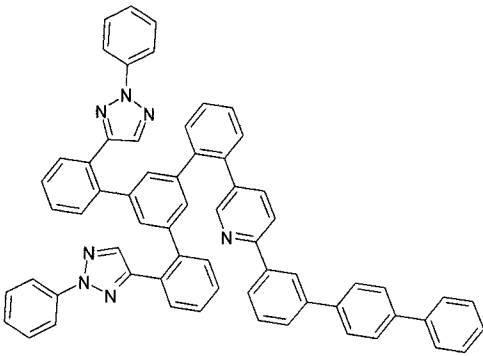
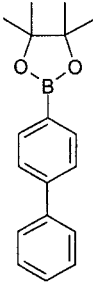
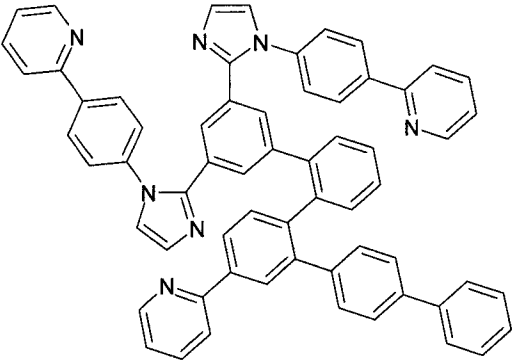
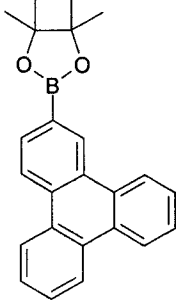
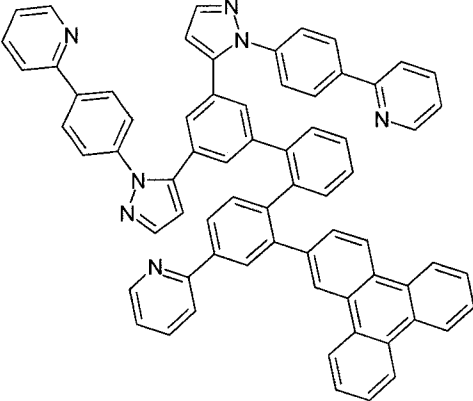
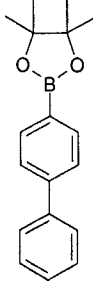
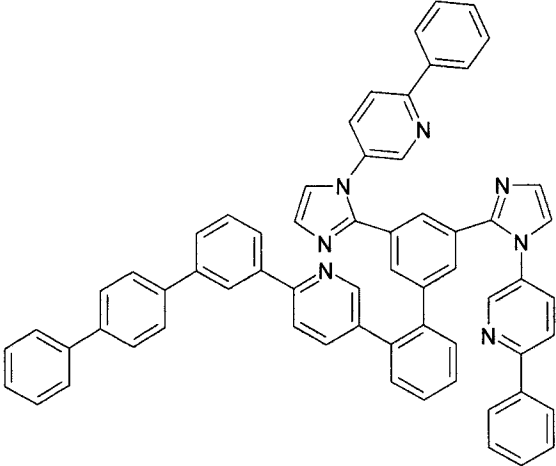


|     |                                                                                                                                        |                                                                                                 |     |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| L34 | <div>S272</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>    | <div></div>    | 73% |
| L35 | <div>S273</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>    | <div></div>   | 70% |
| L36 | <div>S274</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>   | <div></div>  | 74% |
| L37 | <div>S275</div> <div></div> <div>1362691-15-3</div> | <div></div> | 76% |

|     |                                                                                                                            |                                                                                      |     |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| L38 | <div>S276</div>  <div>1056113-50-8</div>  |     | 71% |
| L39 | <div>S277</div>  <div>144432-80-4</div>   |     | 68% |
| L40 | <div>S278</div>  <div>144432-80-4</div> |    | 70% |
| L41 | <div>S279</div>  <div>144432-80-4</div> |  | 74% |

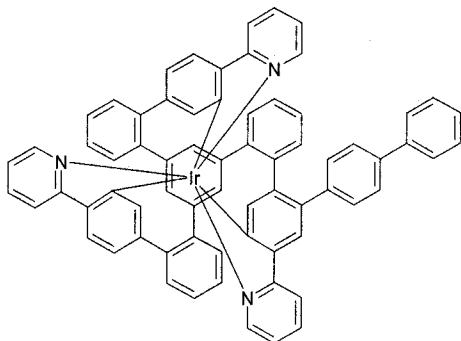
|     |                                                                                                                                        |                                                                                                                            |     |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| L42 | <div>S280</div> <div></div> <div>1056113-50-8</div>   | <div></div>                              | 77% |
| L43 | <div>S281</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>    | <div></div>                             | 76% |
| L44 | <div>S282</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>  | <div></div>                            | 75% |
| L45 | <div>S283</div> <div></div> <div>1383628-42-9</div> | <div></div> <div><sub>2 BF</sub></div> | 57% |

|     |                                                                                                                                       |                                                                                                 |     |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| L46 | <div>S284</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>   | <div></div>   | 72% |
| L47 | <div>S285</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>  | <div></div>  | 74% |
| L48 | <div>S286</div> <div></div> <div>144432-80-4</div> | <div></div> | 77% |
| L49 | <div>S287</div> <div></div> <div>144432-80-4</div> | <div></div> | 72% |

|     |                                                                                                                                       |                                                                                                 |     |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| L50 | <div>S288</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>   | <div></div>   | 66% |
| L51 | <div>S289</div> <div></div> <div>144432-80-4</div>   | <div></div>   | 70% |
| L52 | <div>S290</div> <div></div> <div>890042-13-4</div> | <div></div> | 68% |
| L53 | <div>S291</div> <div></div> <div>144432-80-4</div> | <div></div> | 70% |

C：金屬錯合物的製備

實施例 Ir(L1)：



變型 A：

【0187】將 9.18 g (10 mmol) 之配位基 L1、4.90 g (10 mmol) 之參乙醯基丙酮基銦 (III) [15635-87-7] 及 120 g 氫醌 [123-31-9] 的混合物先裝填入 1000 ml 雙頸圓底燒瓶 (裝備有玻璃套管磁芯)。該燒瓶配備了水分離器 (供密度低於水的介質所用) 以及空氣冷凝器 (帶有氬圍包 (argon blanketing))。該燒瓶置於金屬加熱包內且經由氬氣圍包系統，由頂部開始沖洗裝置 15 分鐘，讓氬氣由該雙頸燒瓶的側頸流出去。通過雙頸燒瓶的側頸，將玻璃套管 Pt-100 熱電偶導入燒瓶並且讓末端剛好位於磁攪拌棒核心的上方。用家庭用鋁箔紙寬鬆地纏繞數圈以使該裝置絕熱，該絕熱係執行上到水分離器的垂直上升管中間。然後，使用加熱的實驗攪拌器系統將該裝置快速加熱至 250-255°C (使用浸入在熔化之已攪拌反應混合物內的 Pt-100 熱感器測量)。在接下來的 1 小時期間，將該反應混合物維持在 250-255°C，於該期間有少量的冷凝液蒸餾出並將其收集於水分離器內。1 小時後，令該混合物冷卻至 190°C，移走加熱包，然

後逐滴添加 100 ml 乙二醇。冷卻至 100°C 後，緩慢地逐滴添加 400 ml 甲醇。令如是所得到的米色懸浮液通過雙端玻料(double-ended frit)過濾。用 50 ml 甲醇清洗該米色的固體三次，然後，於減壓下進行乾燥(粗製產量：定性)。將如此所得到的固體溶於 200 ml 二氯甲烷並且於黑暗中、排除空氣的情況下，令其過濾通過約 1 kg 之呈二氯甲烷漿體形式的矽膠(管柱直徑約 18 cm)，將黑色的成份留在起點。截出核心部份(core fraction)並且於旋轉式蒸發器上進行濃縮，同時連續地逐滴添加甲醇，直到結晶析出為止。在抽氣過濾後，用少量甲醇清洗並且於減壓下乾燥，在小心排除空氣及光的情況下，藉由使用二氯甲烷/異丙醇 1：1(vv)進行連續熱萃取四次以及使用二氯甲烷/乙腈進行熱萃取四次(在各情況下，起始裝填的量係約 200 ml，萃取套筒：Whatman 之纖維素所製之標準 Soxhlet 套筒)，進一步純化該橘色產物。經由二氯甲烷(低沸點物及良好的溶解劑)：異丙醇或乙腈(高沸點物及不良的溶解劑)的比例，可調節母液內的損失。其典型上應為所使用之量的 3-6 重量%。熱萃取液可使用其他溶劑，諸如，甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等來完成。最後，令產物在高真空下(壓力~  $10^{-6}$  毫巴且溫度~ 400-450°C)進行分昇華(fractional sublimation)。產量：6.65 g (6.0 mmol)，60%；純度：> 99.9%(藉由 HPLC)。

變型 B：

【0188】與Ir(L1)變型A類似的程序，但是使用300 ml 乙二醇[111-46-6]，而非120 g 氫醌且混合物係於190℃下攪拌16小時。冷卻至70℃後，用300 ml乙醇稀釋混合物，並且抽氣過濾出固體(P3)，用乙醇(每次100 ml)清洗三次，然後於減壓下乾燥。如變型A所敘述地，執行進一步的純化。產量：6.32 g (5.7 mmol)，57%；純度：>99.9%(藉由HPLC)。

變型C：

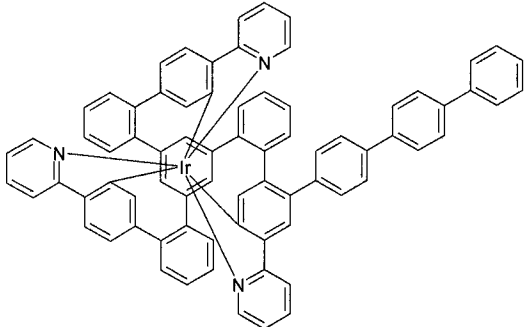
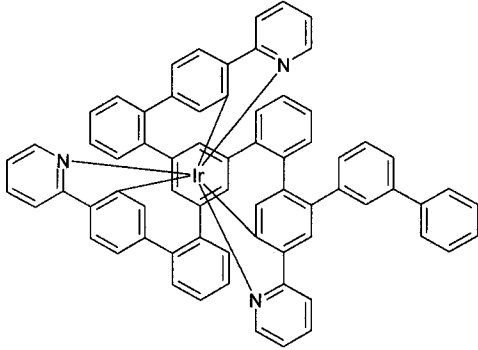
【0189】與Ir(L1)變型B類似的程序，但是使用3.53 g (10 mmol)氯化銨(III) $\times$  n H<sub>2</sub>O (n係約3)，而非4.90 g (10 mmol)之參乙醯基丙酮基銨(III)[15635-87-7]，並且使用300 ml之2-乙氧基乙醇/水(3：1，vv)，而非120 g 氫醌，並且於攪拌熱壓器內，在190℃下，將混合物攪拌30小時。冷卻後，抽氣過濾出固體(P3)，用乙醇(每次30 ml)清洗三次，然後在減壓下乾燥。如變型B所敘述地執行進一步純化。產量：6.01 g (5.5 mmol)，55%；純度：>99.9%(藉由HPLC)。

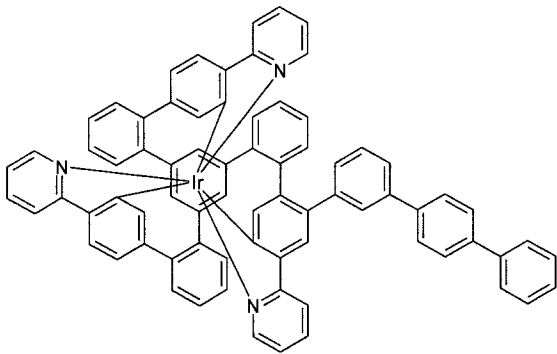
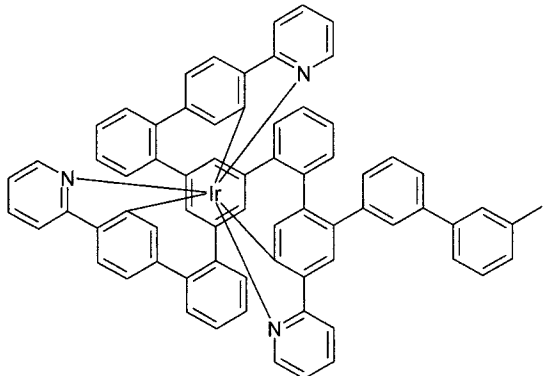
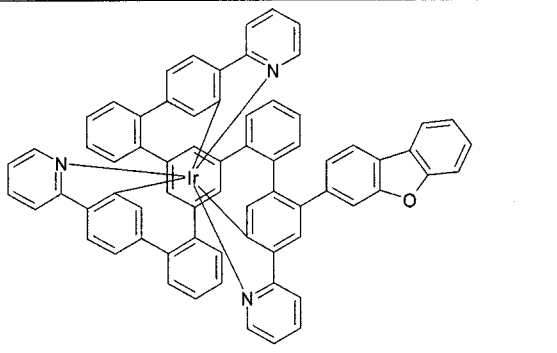
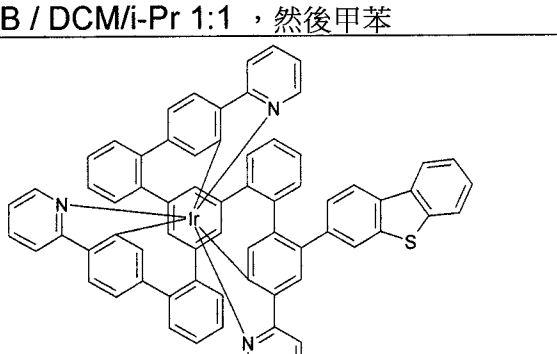
【0190】金屬錯合物通常係以 $\Lambda$ 及 $\Delta$ 異構物/鏡像異構物之1：1混合物的形式得到。下文所舉出之錯合物的圖像通常係僅顯示一個異構物。若使用具有三個不同子配位基的配位基，或使用掌性配位基作為消旋物，則衍生的金屬錯合物係以非鏡像異構物混合物的形式得到。彼等可藉由分段結晶法或層析法分離，例如，使用自動管柱系統(A.

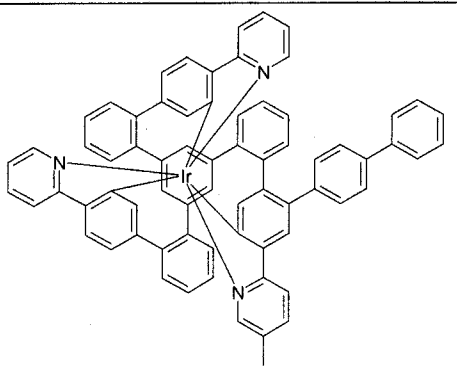
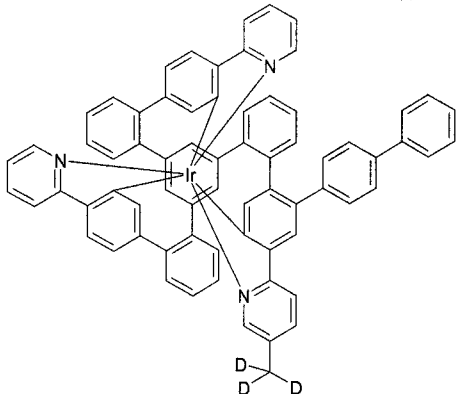
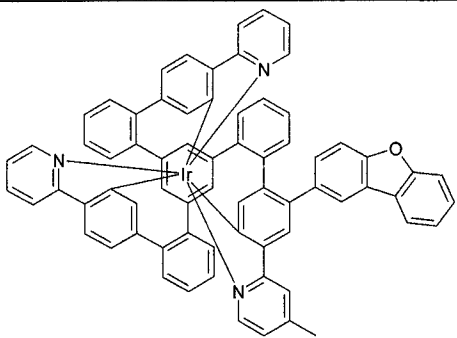
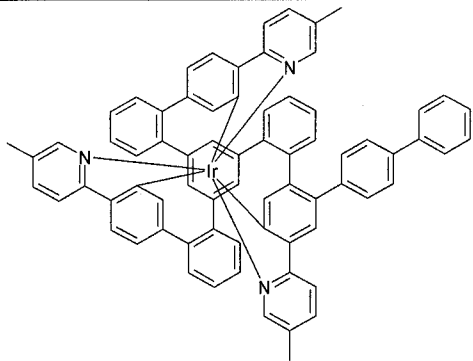


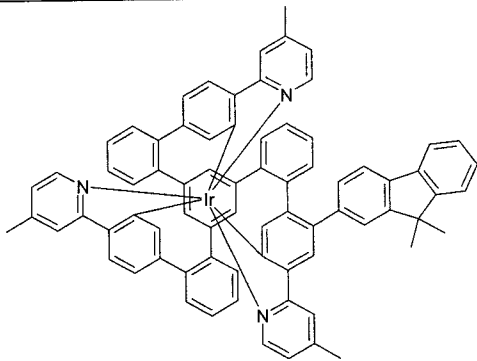
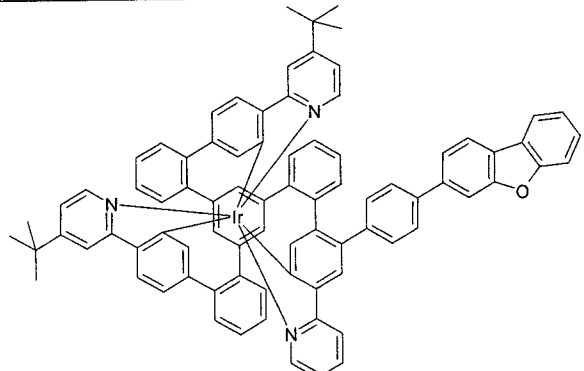
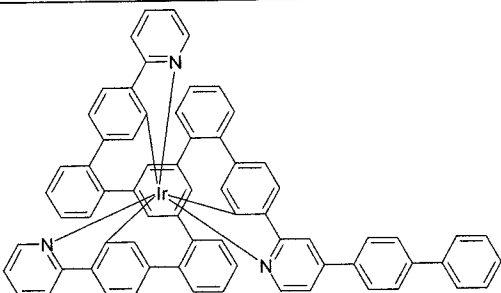
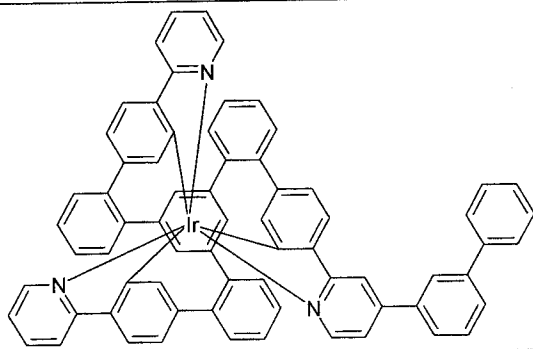
Semrau之 CombiFlash)。若掌性配位基係以鏡像異構地純的形式使用，則衍生的金屬錯合物係以非鏡像異構物混合物的形式得到，其藉由分段結晶法或層析法的分離可導致產生純鏡像異構物。分離出的非鏡像異構物或鏡像異構物可如前文所述地進一步純化，例如，藉由熱萃取法。

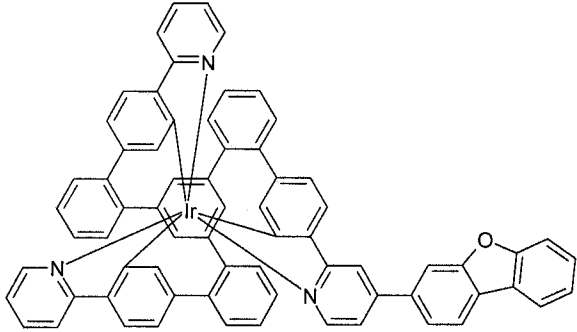
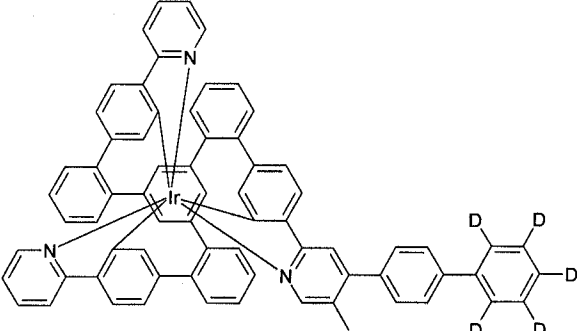
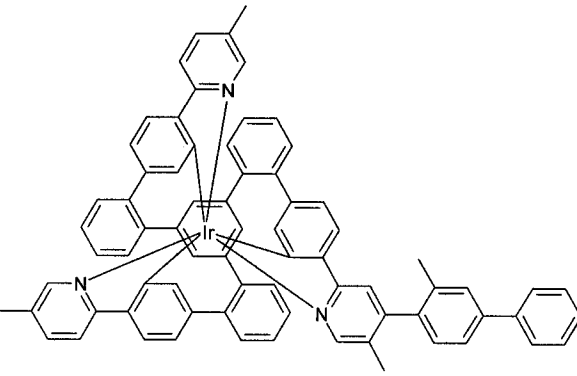
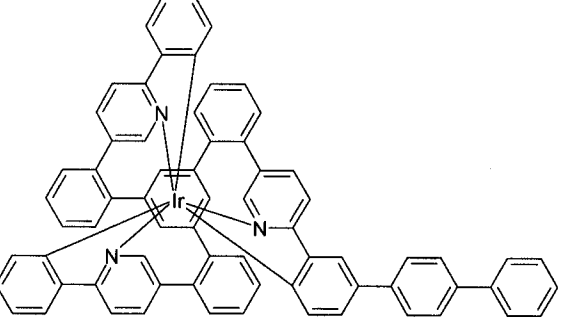
【 0191 】 依類似的方式，可製備得下列化合物：

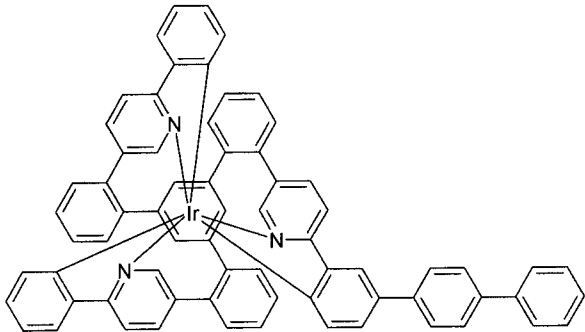
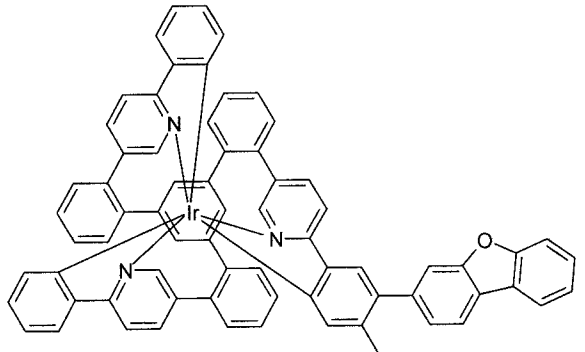
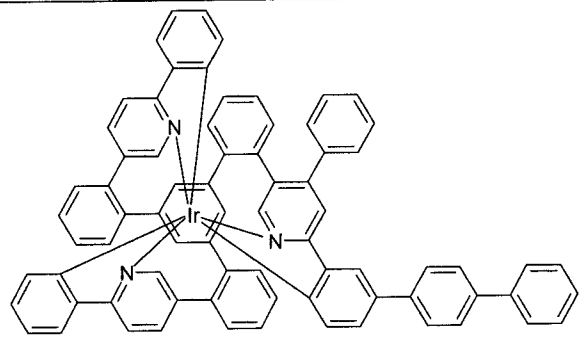
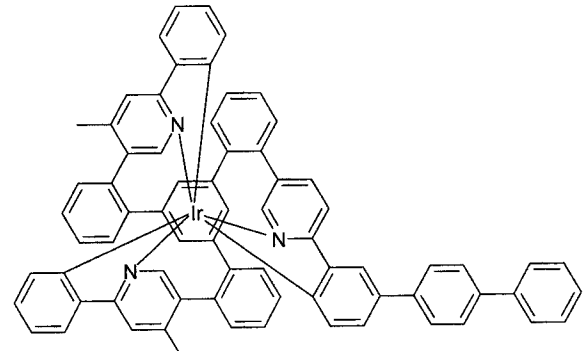
| 實施例    | 配位基 | 產物<br>變型/萃取劑*                                                                       | 產率  |
|--------|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L2) | L2  |  | 65% |
| Ir(L3) | L3  |  | 67% |

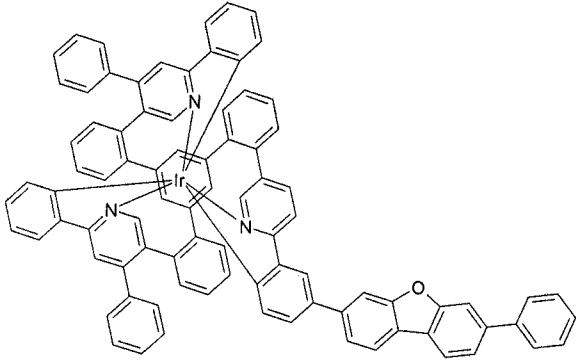
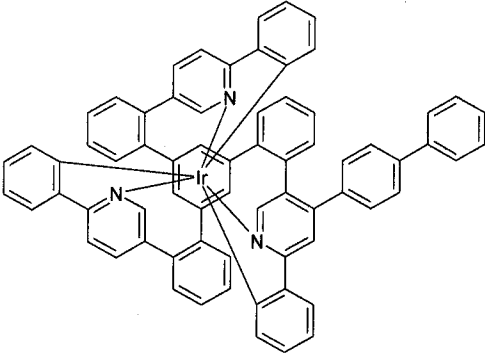
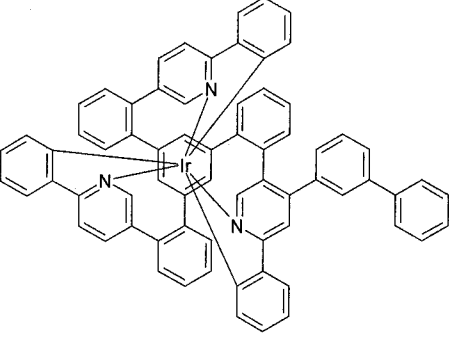
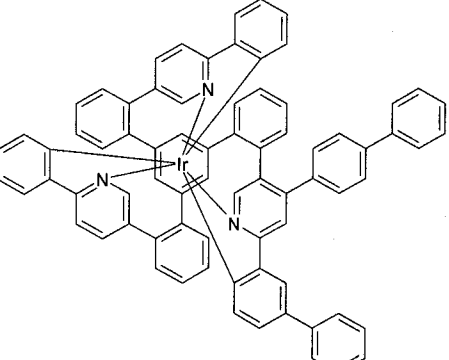
|        |    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|--------|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L4) | L4 |  <p>The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine ligands. One bipyridine ligand is substituted with a 4-phenylphenyl group, and another is substituted with a 4-phenylphenyl group.</p>                                           | 62% |
| Ir(L5) | L5 |  <p>The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine ligands. One bipyridine ligand is substituted with a 4-(4-methylphenyl)phenyl group, and another is substituted with a 4-phenylphenyl group.</p>                                 | 59% |
| Ir(L6) | L6 |  <p>The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine ligands. One bipyridine ligand is substituted with a 4-(benzofuran-2-yl)phenyl group, and another is substituted with a 4-phenylphenyl group.</p> <p>B / DCM/i-Pr 1:1 ，然後甲苯</p> | 60% |
| Ir(L7) | L7 |  <p>The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine ligands. One bipyridine ligand is substituted with a 4-(benzothiophen-2-yl)phenyl group, and another is substituted with a 4-phenylphenyl group.</p>                           | 61% |

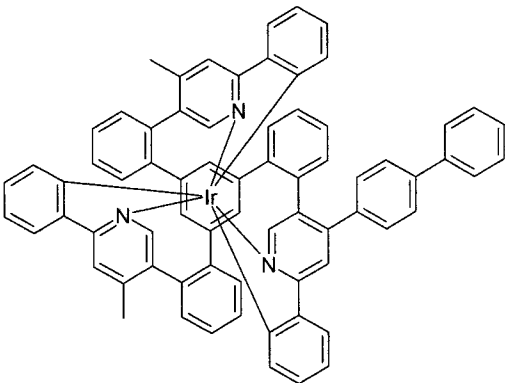
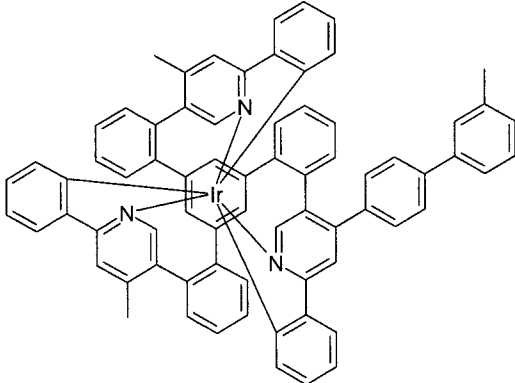
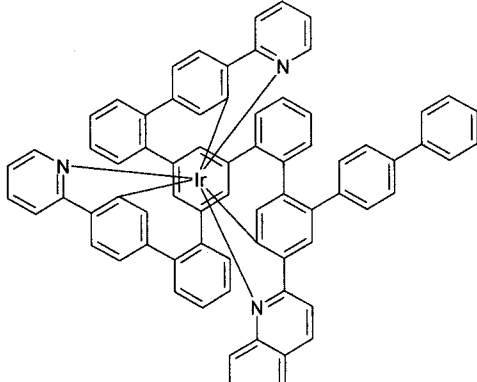
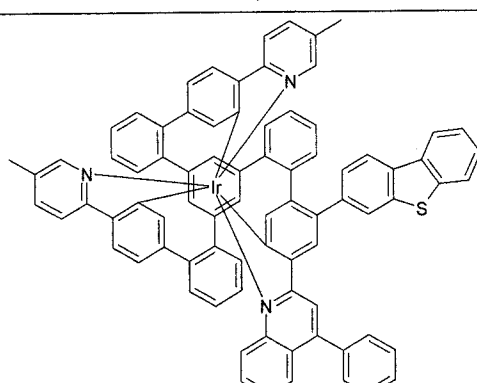
|         |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|---------|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L8)  | L8  |  <p>The chemical structure of Ir(L8) features an iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine ligands. The central iridium atom is bonded to three nitrogen atoms of the bipyridine ligands. The ligands are substituted with phenyl groups and a biphenyl group. The structure is shown in a perspective view.</p>    | 65% |
| Ir(L9)  | L9  |  <p>The chemical structure of Ir(L9) is similar to Ir(L8), but the biphenyl group is replaced by a 4,4'-dideutero-1,1'-biphenyl group, indicated by 'D' labels on the biphenyl rings.</p>                                                                                                                                    | 59% |
| Ir(L10) | L10 |  <p>The chemical structure of Ir(L10) features an iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine ligands. The central iridium atom is bonded to three nitrogen atoms of the bipyridine ligands. The ligands are substituted with phenyl groups and a fluorene group.</p>                                               | 66% |
| Ir(L11) | L11 |  <p>The chemical structure of Ir(L11) features an iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine ligands. The central iridium atom is bonded to three nitrogen atoms of the bipyridine ligands. The ligands are substituted with phenyl groups and a biphenyl group. The structure is shown in a perspective view.</p> | 62% |

|         |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|---------|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L12) | L12 | <br>The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by a terphenyl-based ligand and two pyridine rings. The terphenyl ligand has a 4-tert-butylphenyl group at the 2-position and a 4-(tert-butylphenyl)phenyl group at the 6-position. The pyridine rings are 4-methylpyridine.                                   | 60% |
| Ir(L13) | L13 | <br>The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by a terphenyl-based ligand and two pyridine rings. The terphenyl ligand has a 4-tert-butylphenyl group at the 2-position and a 4-(4-benzofuran-2-ylphenyl)phenyl group at the 6-position. The pyridine rings are 4-tert-butylpyridine.<br>DCM/i-Pr 1:1，然後乙酸乙酯 | 58% |
| Ir(L14) | L14 | <br>The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by a terphenyl-based ligand and two pyridine rings. The terphenyl ligand has a 4-phenylphenyl group at the 2-position and a 4-(4-phenylphenyl)phenyl group at the 6-position. The pyridine rings are 4-phenylpyridine.                                       | 64% |
| Ir(L15) | L15 | <br>The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by a terphenyl-based ligand and two pyridine rings. The terphenyl ligand has a 4-phenylphenyl group at the 2-position and a 4-(4-phenylphenyl)phenyl group at the 6-position. The pyridine rings are 4-phenylpyridine.                                       | 62% |

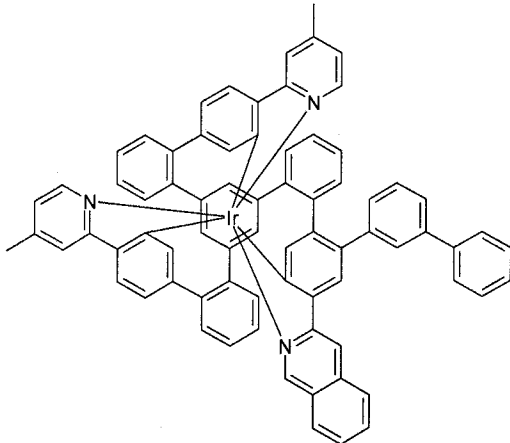
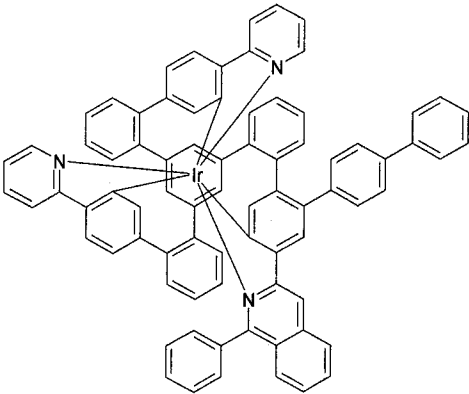
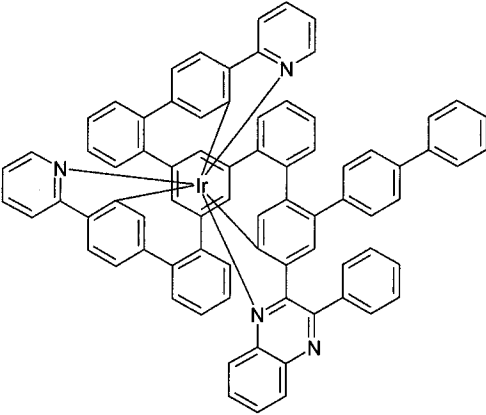
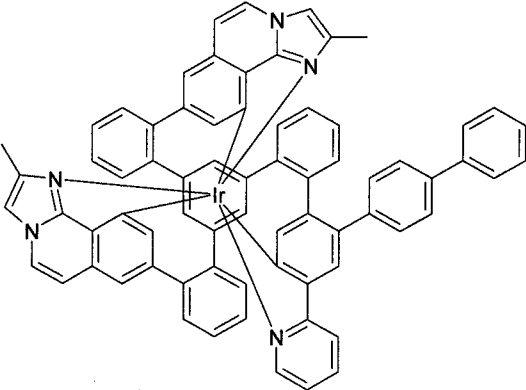
|         |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|---------|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L16) | L16 |  <p>The chemical structure of Ir(L16) features an iridium (Ir) center coordinated by a terpyridine-like ligand (three phenyl rings fused to a central pyridine ring) and two additional ligands. One ligand is a 2-phenylpyridine, and the other is a 2-(benzo[b]furan-4-yl)pyridine.</p> | 63% |
| Ir(L17) | L17 |  <p>The chemical structure of Ir(L17) features an iridium (Ir) center coordinated by a terpyridine-like ligand and two additional ligands. One ligand is a 2-phenylpyridine, and the other is a 2-(4-(2,3,4,5-tetradeuteriophenyl)phenyl)pyridine.</p>                                    | 64% |
| Ir(L18) | L18 |  <p>The chemical structure of Ir(L18) features an iridium (Ir) center coordinated by a terpyridine-like ligand and two additional ligands. One ligand is a 2-phenylpyridine, and the other is a 2-(4-phenylphenyl)pyridine.</p>                                                          | 61% |
| Ir(L19) | L19 |  <p>The chemical structure of Ir(L19) features an iridium (Ir) center coordinated by a terpyridine-like ligand and two additional ligands. One ligand is a 2-phenylpyridine, and the other is a 2-(4-phenylphenyl)pyridine.</p>                                                         | 70% |

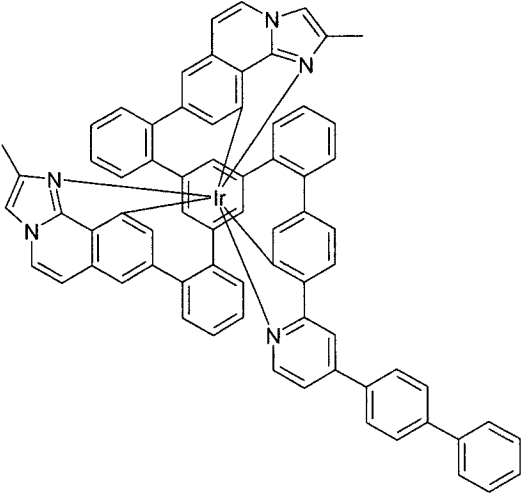
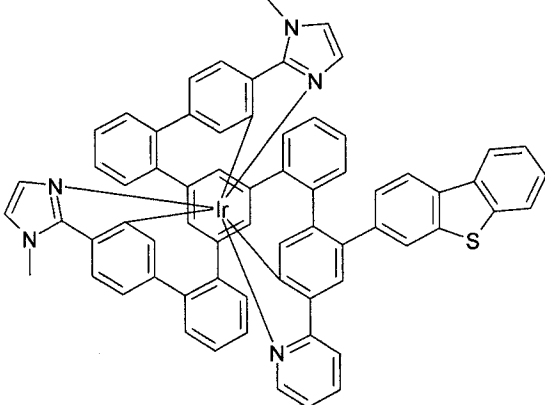
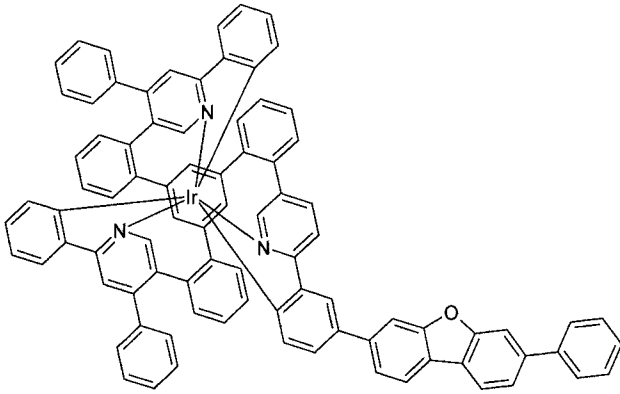
|         |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|---------|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L20) | L20 |  <p>The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine-like ligands. One ligand is a 2,2':6',2''-terphenyl-4,4',4''-tricarboxylic acid derivative. The other two are 2,2':6',2''-terphenyl-4,4',4''-tricarboxylic acid derivatives with a 4-phenylphenyl group at the 4' position.</p>                             | 67% |
| Ir(L21) | L21 |  <p>The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine-like ligands. One ligand is a 2,2':6',2''-terphenyl-4,4',4''-tricarboxylic acid derivative. The other two are 2,2':6',2''-terphenyl-4,4',4''-tricarboxylic acid derivatives with a 4-(benzofuran-2-yl)phenyl group at the 4' position.</p>                  | 64% |
| Ir(L22) | L22 |  <p>The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine-like ligands. One ligand is a 2,2':6',2''-terphenyl-4,4',4''-tricarboxylic acid derivative. The other two are 2,2':6',2''-terphenyl-4,4',4''-tricarboxylic acid derivatives with a 4-phenylphenyl group at the 4' position.</p> <p>DCM/i-Pr 2:1，然後鄰二甲苯</p> | 71% |
| Ir(L23) | L23 |  <p>The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine-like ligands. One ligand is a 2,2':6',2''-terphenyl-4,4',4''-tricarboxylic acid derivative. The other two are 2,2':6',2''-terphenyl-4,4',4''-tricarboxylic acid derivatives with a 4-phenylphenyl group at the 4' position.</p>                           | 63% |

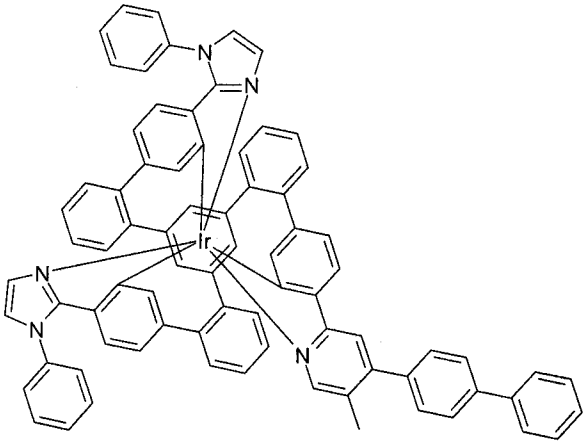
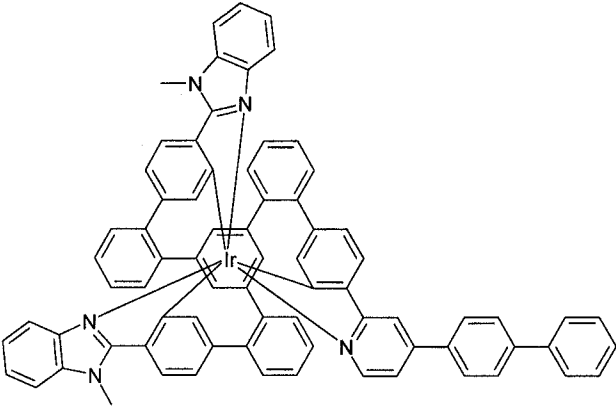
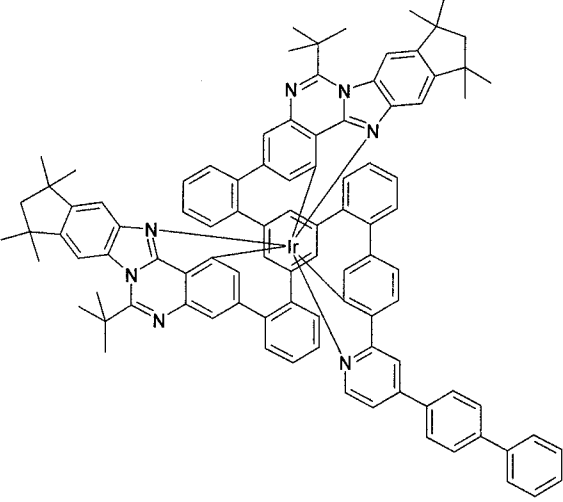
|         |     |                                                                                     |     |
|---------|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L24) | L24 |   | 60% |
| Ir(L25) | L25 |   | 65% |
| Ir(L26) | L26 |   | 61% |
| Ir(L27) | L27 |  | 68% |

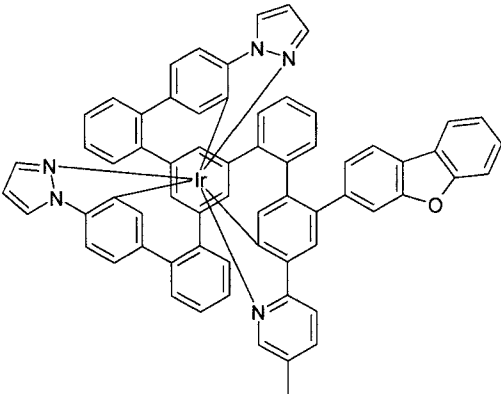
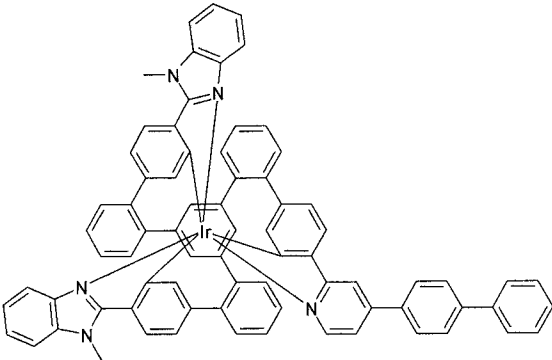
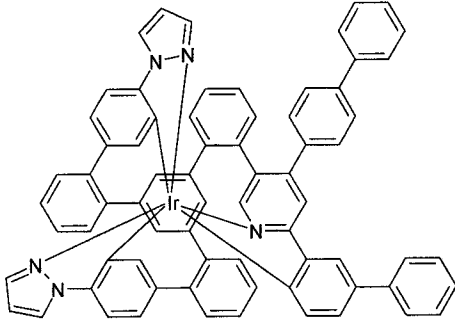
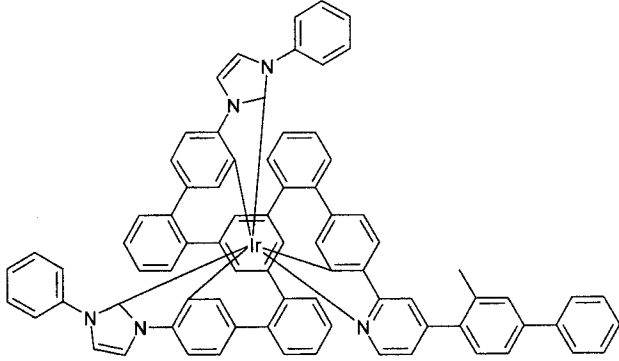
|         |     |                                                                                      |     |
|---------|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L28) | L28 |    | 62% |
| Ir(L29) | L29 |   | 64% |
| Ir(L30) | L30 |  | 59% |
| Ir(L31) | L31 |  | 64% |

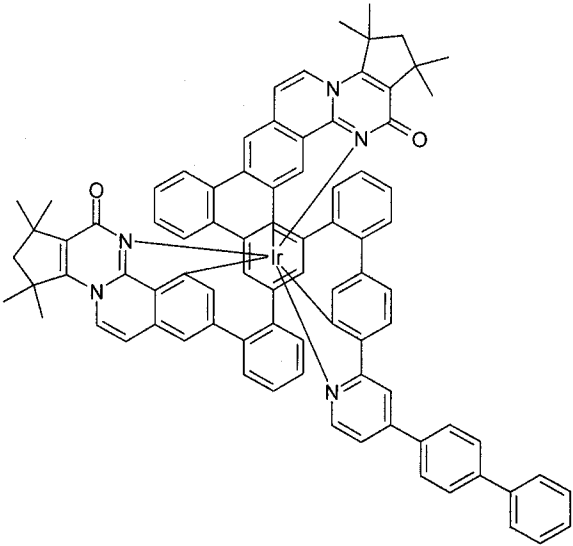
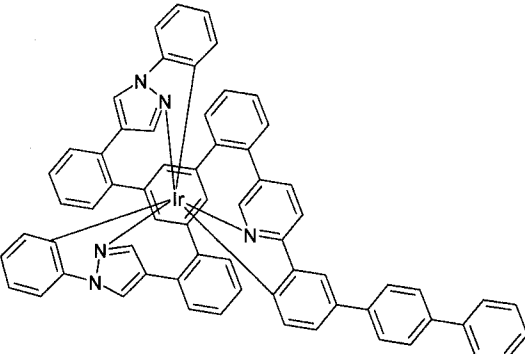
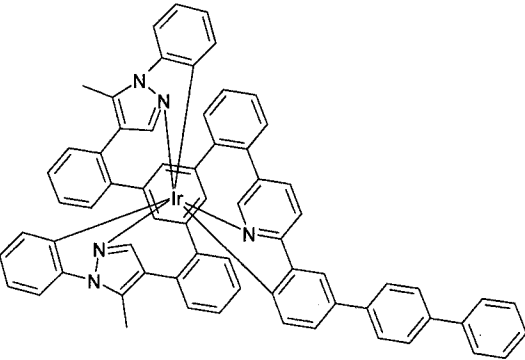
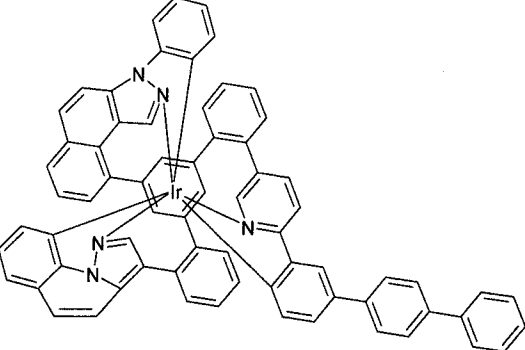


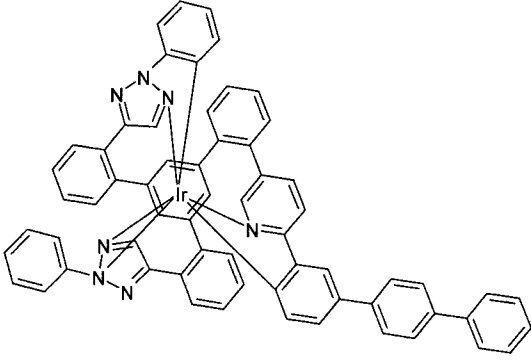
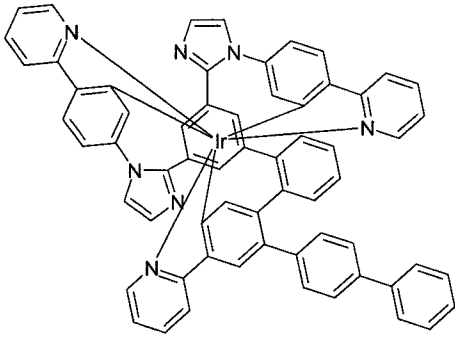
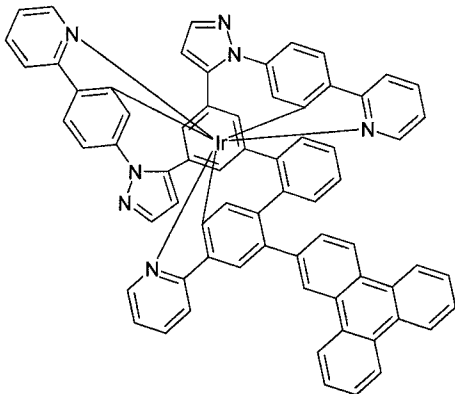
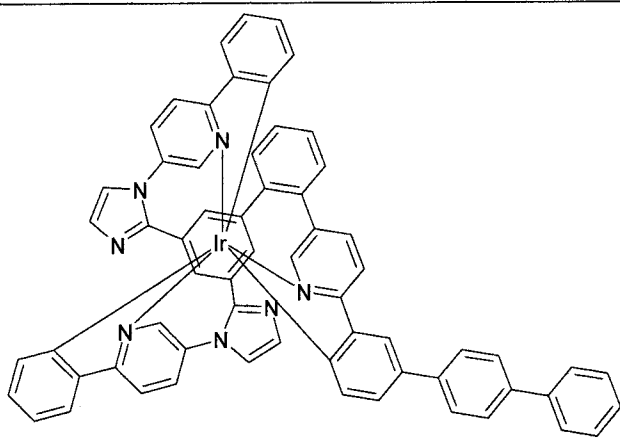
|         |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L32) | L32 |  <p>The chemical structure of Ir(L32) features an iridium (Ir) center coordinated by three bidentate ligands. One ligand is a 1,10-phenanthroline derivative with a methyl group at the 2-position. The other two ligands are 2,2'-bipyridine derivatives with various phenyl and biphenyl substituents. The iridium center is also coordinated by a chloride ligand.</p>   | 67% |
| Ir(L33) | L33 |  <p>The chemical structure of Ir(L33) features an iridium (Ir) center coordinated by three bidentate ligands. One ligand is a 1,10-phenanthroline derivative. The other two ligands are 2,2'-bipyridine derivatives with various phenyl and biphenyl substituents. The iridium center is also coordinated by a chloride ligand.</p>                                        | 68% |
| Ir(L34) | L34 |  <p>The chemical structure of Ir(L34) features an iridium (Ir) center coordinated by three bidentate ligands. One ligand is a 1,10-phenanthroline derivative. The other two ligands are 2,2'-bipyridine derivatives with various phenyl and biphenyl substituents. The iridium center is also coordinated by a chloride ligand.</p>                                       | 66% |
| Ir(L35) | L35 |  <p>The chemical structure of Ir(L35) features an iridium (Ir) center coordinated by three bidentate ligands. One ligand is a 1,10-phenanthroline derivative with a methyl group at the 2-position. The other two ligands are 2,2'-bipyridine derivatives with various phenyl and biphenyl substituents. The iridium center is also coordinated by a chloride ligand.</p> | 69% |

|         |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|---------|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L36) | L36 |  <p>The chemical structure of Ir(L36) features an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and one terpyridine ligand. The terpyridine ligand is substituted with a 4-phenylpyridin-2-yl group. The bipyridine ligands are also substituted with phenyl groups. The overall structure is a complex, multi-ring system with a central iridium atom.</p>  | 67% |
| Ir(L37) | L37 |  <p>The chemical structure of Ir(L37) features an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and one terpyridine ligand. The terpyridine ligand is substituted with a 2-benzothiophen-5-yl group. The bipyridine ligands are also substituted with phenyl groups. The overall structure is a complex, multi-ring system with a central iridium atom.</p> | 63% |
| Ir(L38) | L38 |  <p>The chemical structure of Ir(L38) features an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and one terpyridine ligand. The terpyridine ligand is substituted with a 2-benzofuran-5-yl group. The bipyridine ligands are also substituted with phenyl groups. The overall structure is a complex, multi-ring system with a central iridium atom.</p>   | 68% |

|         |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|---------|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L39) | L39 |  <p>The chemical structure of Ir(L39) features an iridium (Ir) center coordinated by a terphenyl-based ligand and two other ligands. One ligand is a 1-phenyl-1H-imidazole-2-yl group, and the other is a 4-(4-phenylphenyl)pyridine group. The iridium center is also coordinated to a hydrogen atom.</p>                      | 64% |
| Ir(L40) | L40 |  <p>The chemical structure of Ir(L40) features an iridium (Ir) center coordinated by a terphenyl-based ligand and two other ligands. One ligand is a 1-methyl-1H-imidazole-2-yl group, and the other is a 4-(4-phenylphenyl)pyridine group. The iridium center is also coordinated to a hydrogen atom.</p>                     | 65% |
| Ir(L41) | L41 |  <p>The chemical structure of Ir(L41) features an iridium (Ir) center coordinated by a terphenyl-based ligand and two other ligands. One ligand is a 1,3-bis(4-tert-butylphenyl)isobenzofuran-5-yl group, and the other is a 4-(4-phenylphenyl)pyridine group. The iridium center is also coordinated to a hydrogen atom.</p> | 67% |

|         |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|---------|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L42) | L42 |  <p>The structure of Ir(L42) features an iridium center coordinated by two bipyridine ligands and two pyridine ligands. One bipyridine ligand is substituted with a 2-phenyl-2H-benzofuran group, and the other is substituted with a 4-methylphenyl group.</p>                                   | 70% |
| Ir(L43) | L43 |  <p>The structure of Ir(L43) features an iridium center coordinated by two bipyridine ligands and two pyridine ligands. One bipyridine ligand is substituted with a 2-methyl-2H-benzofuran group, and the other is substituted with a 4-phenylphenyl group.</p>                                  | 68% |
| Ir(L44) | L44 |  <p>The structure of Ir(L44) features an iridium center coordinated by two bipyridine ligands and two pyridine ligands. One bipyridine ligand is substituted with a 2-phenyl-2H-benzofuran group, and the other is substituted with a 4-phenylphenyl group.</p>                                  | 66% |
| Ir(L45) | L45 |  <p>The structure of Ir(L45) features an iridium center coordinated by two bipyridine ligands and two pyridine ligands. One bipyridine ligand is substituted with a 2-phenyl-2H-benzofuran group, and the other is substituted with a 4-phenylphenyl group.</p> <p>添加25 mmol之NaO-t-Bu至反應混合物</p> | 46% |

|         |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|---------|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L46) | L46 |  <p>The chemical structure of Ir(L46) features an iridium (Ir) center coordinated by two bidentate ligands. Each ligand consists of a phenylpyridine moiety and a 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-pyridinedicarboxylate (TTPDC) moiety. The TTPDC groups are linked to the phenylpyridine groups via their carboxylate groups, forming a complex, multi-ring system. A biphenyl group is attached to the phenylpyridine moiety of one of the ligands.</p>   | 65% |
| Ir(L47) | L47 |  <p>The chemical structure of Ir(L47) features an iridium (Ir) center coordinated by two bidentate ligands. Each ligand consists of a phenylpyridine moiety and a 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-pyridinedicarboxylate (TTPDC) moiety. The TTPDC groups are linked to the phenylpyridine groups via their carboxylate groups, forming a complex, multi-ring system. A biphenyl group is attached to the phenylpyridine moiety of one of the ligands.</p>  | 58% |
| Ir(L48) | L48 |  <p>The chemical structure of Ir(L48) features an iridium (Ir) center coordinated by two bidentate ligands. Each ligand consists of a phenylpyridine moiety and a 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-pyridinedicarboxylate (TTPDC) moiety. The TTPDC groups are linked to the phenylpyridine groups via their carboxylate groups, forming a complex, multi-ring system. A biphenyl group is attached to the phenylpyridine moiety of one of the ligands.</p> | 60% |
| Ir(L49) | L49 |  <p>The chemical structure of Ir(L49) features an iridium (Ir) center coordinated by two bidentate ligands. Each ligand consists of a phenylpyridine moiety and a 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-pyridinedicarboxylate (TTPDC) moiety. The TTPDC groups are linked to the phenylpyridine groups via their carboxylate groups, forming a complex, multi-ring system. A biphenyl group is attached to the phenylpyridine moiety of one of the ligands.</p> | 27% |

|         |     |                                                                                      |     |
|---------|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L50) | L50 |    | 36% |
| Ir(L51) | L51 |     | 65% |
| Ir(L52) | L52 |    | 62% |
| Ir(L53) | L53 |  | 69% |

\* 若與標準程序不同

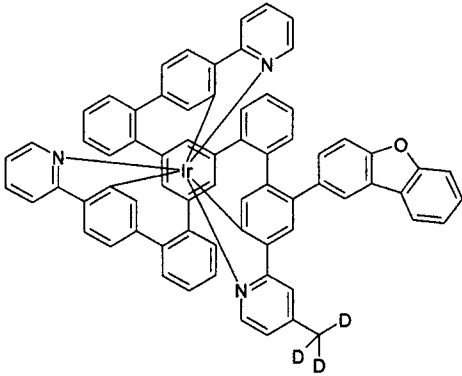
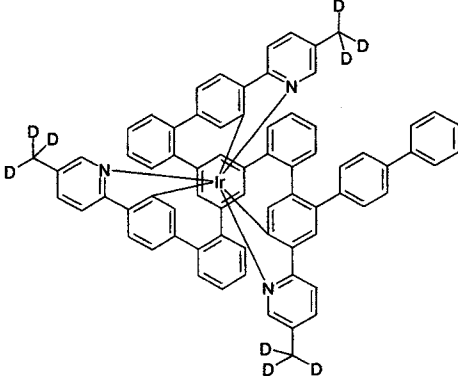
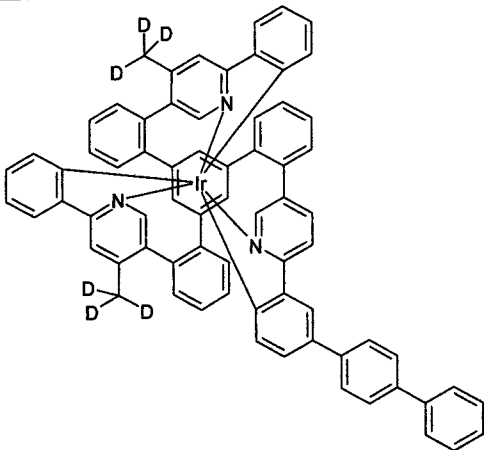
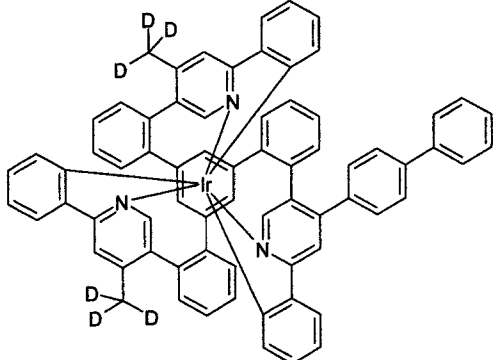
D：金屬錯合物的官能化

1)金屬錯合物的氙化

## A) 甲基基團的氘化

【0192】將 0.2 mmol 之氫化鈉添加至 1 mmol 純淨之具有  $x$  個甲基基團 ( $x = 1, 2, 3$ ) 的錯合物 (純度  $> 99.9\%$ ) 於 50 ml DMSO- $d_6$  (氘化程度  $> 99.8\%$ ) 與 5 ml 甲醇- $d_1$  (氘化程度  $> 99.8\%$ ) 之混合物所形成的懸浮液中，然後在攪拌的同時，加熱該混合物 (約  $100^\circ\text{C}$ )，直到形成澄清的黃-橘色溶液為止。就具有與吡啶氮呈對位之甲基基團的錯合物而言，持續攪拌另外 5 分鐘，或是對於具有與吡啶氮呈間位之甲基基團的錯合物而言，則持續攪拌另外 30 分鐘，藉助於冷水浴，將混合物冷卻，由約  $60^\circ\text{C}$  開始，逐滴添加 5 ml 之 1N DCl (於  $\text{D}_2\text{O}$  中)，將該混合物攪拌另外 1 小時，抽氣過濾出固體並且用  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  (1 : 1, vv) (每次 10 ml) 清洗三次，然後用甲醇 (每次 10 ml) 清洗三次並且於減壓下乾燥。使用 DCM，令固體過濾通過矽膠。於減壓下，將濾液濃縮，同持逐滴添加甲醇，以誘發結晶析出。最後，如「C：金屬錯合物的製備，變型 A」所敘述地執行分昇華。產率通常為 80-90%，氘化程度  $> 95\%$ 。

【0193】依類似的方式，可製備得下列的氘化錯合物：

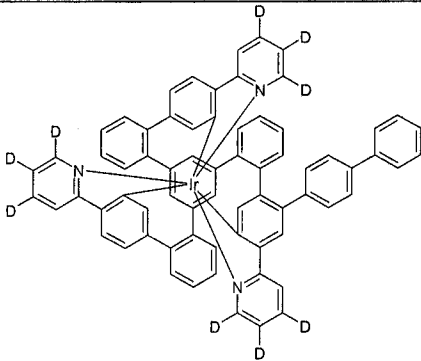
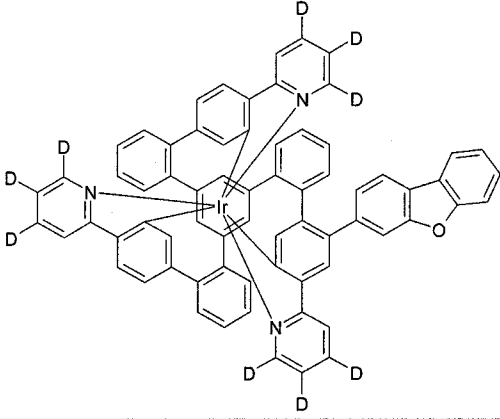
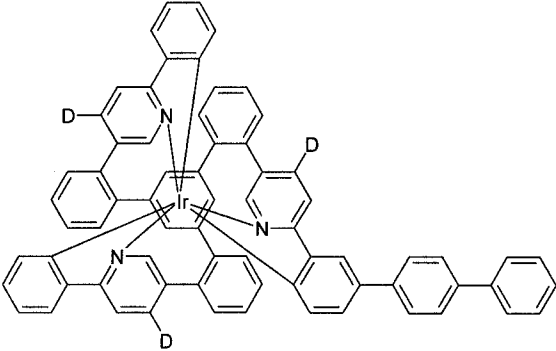
| 實施例        | 反應物     | 產物                                                                                   | 產率  |
|------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L10-D3) | Ir(L10) |    | 86% |
| Ir(L11-D9) | Ir(L11) |   | 92% |
| Ir(L23-D6) | Ir(L23) |  | 94% |
| Ir(L28-D6) | Ir(L28) |  | 90% |



## B)吡啶上的環氙化

【0194】將3 mmol氫化鈉添加至1 mmol純淨的錯合物(純度> 99.9%)於50 ml DMSO-d<sub>6</sub>(氙化程度> 99.8%)與0.5 ml甲醇-d<sub>1</sub>(氙化程度> 99.8%)之混合物所形成的懸浮液中，然後在攪拌的同時，將該混合物加熱至140℃。在140℃下，將該混合物攪拌另外6小時，藉助於冷水浴，將澄清的橘色溶液冷卻，從60℃開始，逐滴添加5 ml之1N DCl(於D<sub>2</sub>O中)，將該混合物攪拌另外1小時，抽氣過濾出固體並且用H<sub>2</sub>O/MeOH (1：1，vv)(每次10 ml)清洗三次，然後，用甲醇(每次10 ml)清洗三次並且於減壓下乾燥。使用DCM令固體過濾通過矽膠。於減壓下，將濾液濃縮，同時逐滴添加甲醇，以誘發結晶析出。最後，如「C：金屬錯合物的製備，變型A」所敘述地執行分昇華。產率通常為80-90%。

【0195】依前文所述的方式，可製備得下列氙化錯合物：

| 實施例        | 反應物     | 產物                                                                                   | 產率  |
|------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L1-D6)  | Ir(L1)  |     | 93% |
| Ir(L6-D6)  | Ir(L6)  |   | 95% |
| Ir(L19-D3) | Ir(L19) |  | 89% |

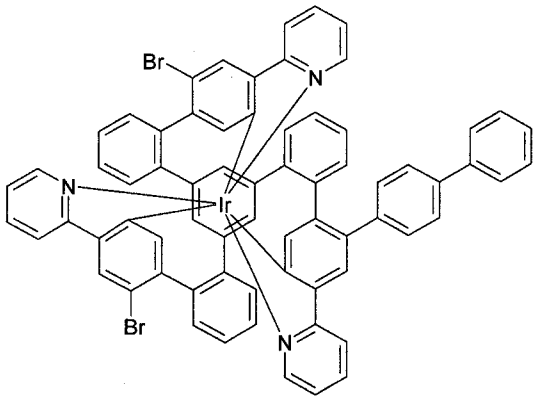
2)金屬錯合物的溴化

【0196】於黑暗中且排除空氣的情況下，在-30至+30℃下，將A × 10.5 mmol之N-鹵代琥珀醯亞胺(鹵素：氯、溴、碘)，添加至10 mmol之在與銱呈對位的位置上帶有A × C-H基團(A=1、2、3)的錯合物於500 ml至2000 ml(根據金屬錯合物的溶解度)二氯甲烷所形成的溶液或懸浮液，並且將該混合物攪拌20小時。在DCM內的溶解度很低的錯

合物亦可在其他溶劑(TCE、THF、DMF、氯基苯等等)內及高溫下轉化。接著，於減壓下，將溶劑實質移除。令殘留物與100 ml甲醇一起煮沸。抽氣過濾出固體，用30 ml甲醇清洗三次並且於減壓下乾燥。這會產生在與銨呈對位之位置上溴化的錯合物。具有約-5.1至-5.0 eV且量級較小之HOMO (CV)的錯合物有氧化傾向( $\text{Ir(III)} \rightarrow \text{Ir(IV)}$ )，氧化劑係自NBS釋出的溴。此氧化反應可由發光體之反應為黃色至紅色之溶液/懸浮液內的明顯綠色色調而顯而易見。在如是情況下，可添加另外當量的NBS。為了進行後處理，茲添加300-500 ml甲醇以及2 mmol胍水合物作為還原劑，這會使綠色溶液/懸浮液變為黃色( $\text{Ir(IV)} \rightarrow \text{Ir(III)}$ 的還原)。然後，在減壓下，實質地脫去溶劑，添加300 ml甲醇，並且抽氣過濾出固體，用甲醇(每次100 ml)清洗三次並且於減壓下乾燥。

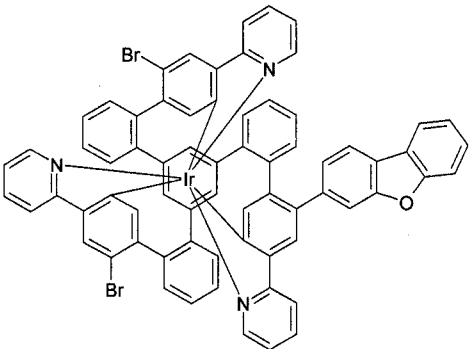
【0197】在與銨呈對位之位置上具有3個C-H基團之錯合物的次化學計量的溴化反應，例如，單-及二溴化反應，較化學計量之溴化反應進行的選擇性低。此等溴化的粗製產物可藉由層析法(A. Semrau之CombiFlash Torrent)分離。

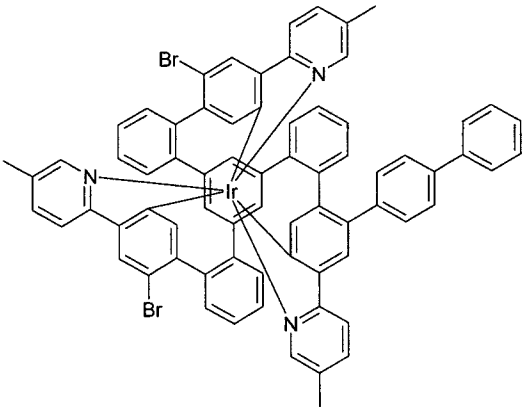
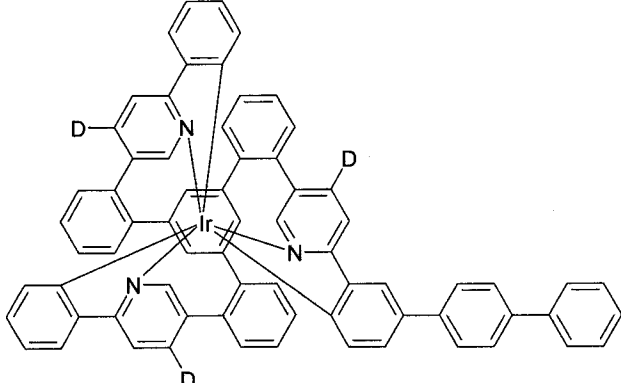
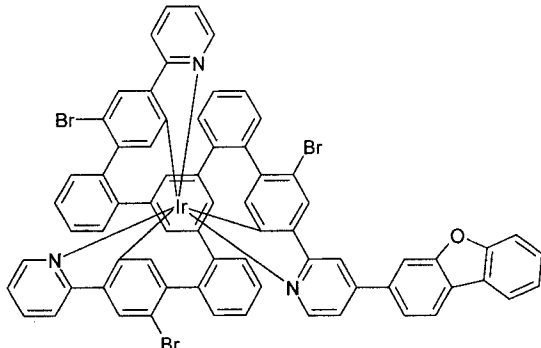
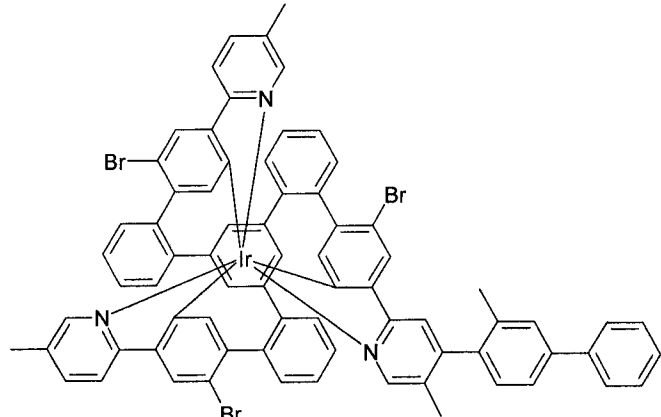
### Ir(L1-2Br)的合成

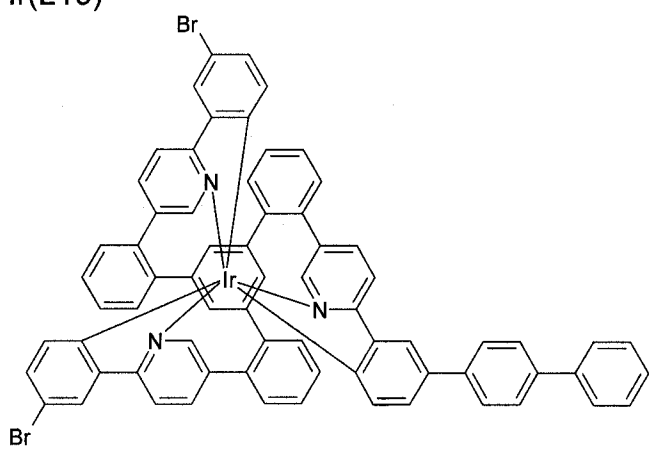
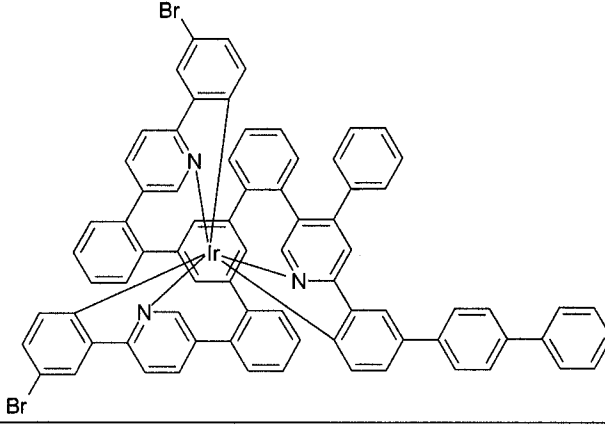
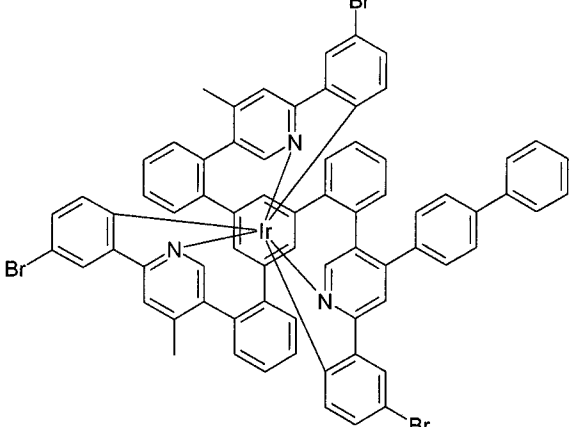


【0198】將3.7 g (21.0 mmol)之N-溴基琥珀醯亞胺一次全部添加至已於0℃下攪拌之11.1 g (10 mmol) Ir(L1)於500 ml DCM所形成的懸浮液，然後，將該混合物攪拌20小時。於減壓下去除約450 ml DCM後，將100 ml甲醇添加至該黃色懸浮液中。抽氣過濾出固體，用約50 ml甲醇清洗三次並且於減壓下乾燥。產量：12.3 g (9.7 mmol)，97%；純度：> 99.0% (藉由NMR)。

【0199】依類似的方式，可製備得下列化合物：

| 實施例        | 反應物<br>溴化產物                                                                                   | 產率  |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L6-2Br) | Ir(L6)<br> | 95% |
| I(L11-2Br) | Ir(L11)                                                                                       | 95% |

|             |                                                                                                 |     |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|             |                |     |
| Ir(L14-3Br) | <br>Ir(L14)  | 92% |
| Ir(L16-3Br) | <br>Ir(L16) | 96% |
| Ir(L18-3Br) | <br>Ir(L18) | 94% |

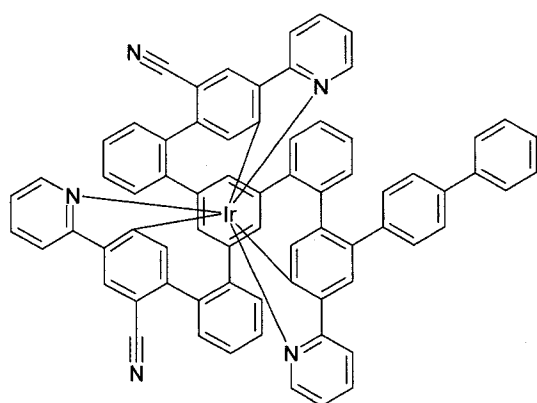
|             |                                                                                                             |     |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L19-2Br) | <div>Ir(L19)<br/></div>   | 95% |
| Ir(L22-2Br) | <div>Ir(L22)<br/></div>  | 95% |
| Ir(L28-3Br) | <div>Ir(L28)<br/></div> | 93% |

3)金屬化合物的氰化

【0200】在180℃下，將10 mmol之溴化錯合物、20 mmol氰化銅(I)(相對於每一溴官能)與300 ml NMP的混合物攪拌40小時。冷卻後，於減壓下移除溶劑，將殘留物納

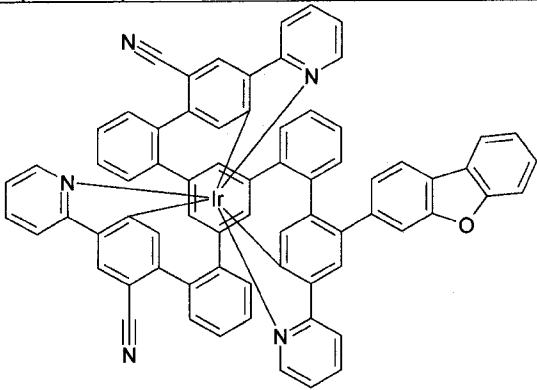
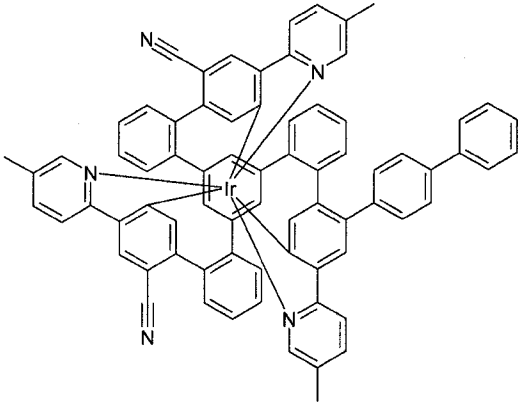
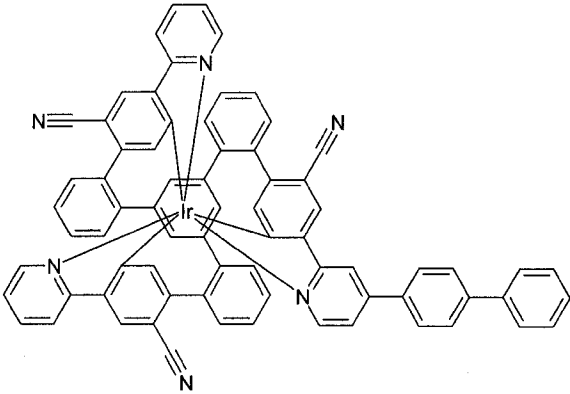
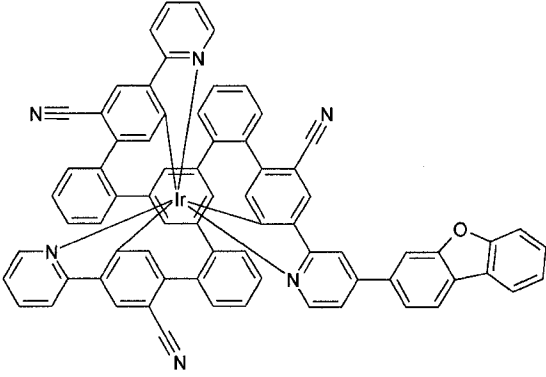
入 500 ml 二氯甲烷，使用矽藻土過濾出銅鹽，於減壓下將二氯甲烷濃縮至幾乎乾燥，添加 100 ml 乙醇，並且抽氣過濾出沉澱的固體，用乙醇(每次 50 ml)清洗二次並且於減壓下乾燥。藉由層析法及/或熱萃取法，將粗製的產物純化。在高真空(壓力約  $10^{-6}$  毫巴)下、約 200-300℃ 的溫度範圍內執行熱處理。在高真空(壓力約  $10^{-6}$  毫巴)下、約 350-450℃ 的溫度範圍內，執行昇華，昇華宜以分昇華的形式進行。

#### Ir(L1-2CN)的合成

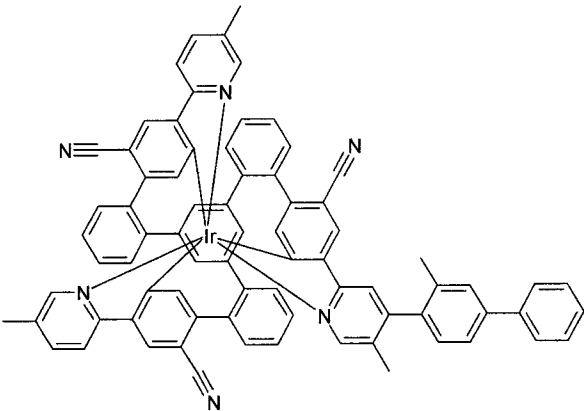
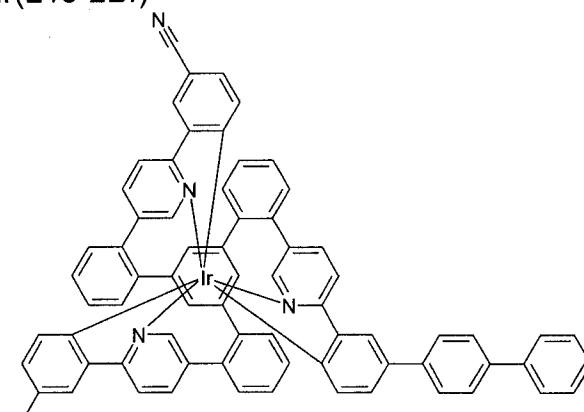
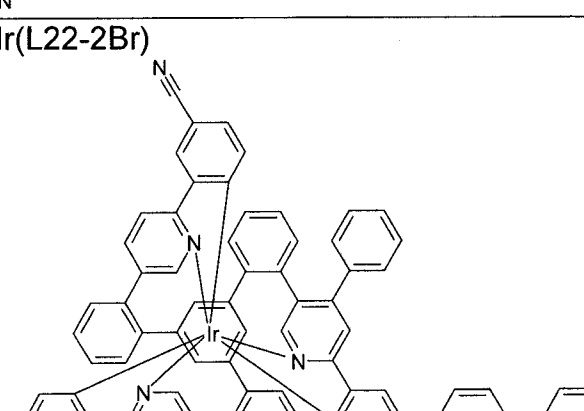
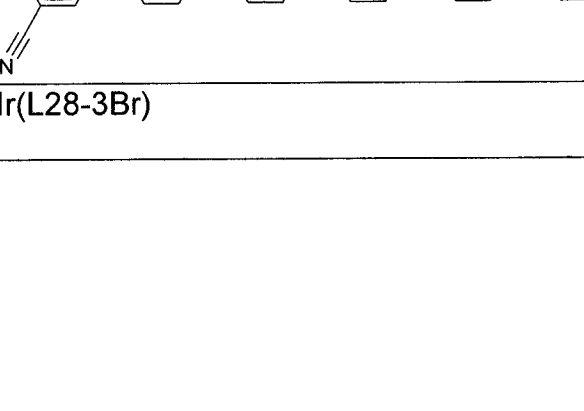


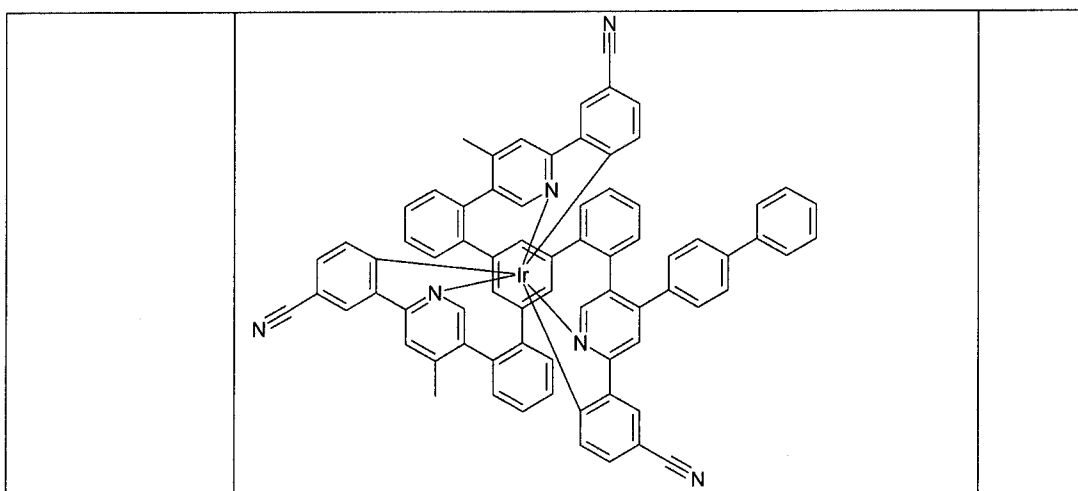
【0201】使用 12.7 g (10 mmol) 之 Ir(L1-2Br) 及 3.6 g (40 mmol) 的氰化銅(I)。使用二氯甲烷進行矽膠層析，用二氯甲烷/乙腈(2:1, vv)熱萃取四次，昇華。產量：6.4 g (5.5 mmol)，55%；純度：約 99.9%(藉由 HPLC)。

【0202】依類似的方式，可製備得下列化合物：

| 實施例         | 反應物<br>氰化產物                                                                                         | 產率  |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L6-2CN)  | Ir(L6-2Br)<br>     | 58% |
| Ir(L11-2CN) | Ir(L11-2Br)<br>   | 55% |
| Ir(L14-3CN) | Ir(L14-3Br)<br> | 51% |
| Ir(l16-3CN) | Ir(l16-3Br)<br> | 56% |



|             |                                                                                                     |     |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L18-3CN) | Ir(L18-3Br)<br>   | 53% |
| Ir(L19-2CN) | Ir(L19-2Br)<br>  | 60% |
| Ir(L22-2CN) | Ir(L22-2Br)<br> | 58% |
| Ir(L28-3CN) | Ir(L28-3Br)<br> | 59% |



### 實施例：OLEDs的製造

#### 1) 真空加工的裝置：

【0203】本發明之 OLEDs 及根據先前技藝之 OLEDs 係藉由根據 WO 2004/058911 的通用程序製造而得的，該程序已經過調整適用於本文所敘述的情況(層厚度的變化，所使用的材料)。

【0204】各種 OLEDs 的結果呈現於下文的實施例。用 UV 臭氧(UVP 之 PR-100 UV 臭氧發生器)預處理經厚度 50 nm 之結構化 ITO(銦錫氧化物)塗覆之乾淨的玻璃板(於實驗室的玻璃清潔器內清洗，Merck Extran 清潔劑)25 分鐘，而且在 30 分鐘之內，用 20 nm PEDOT:PSS(聚(3,4-乙二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸酯)，購自 Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland 的 CLEVIOS™ P VP AI 4083，由水溶液旋轉塗佈)塗覆，以改善製備方法，然後在 180°C 下烘烤 10 分鐘。此等經塗覆的玻璃板形成 OLEDs 所施用的基板。OLEDs 基本上具有下列層結構：基板/電洞注入層 1(HIL1)，由經 5% NDP-9(購自 Novaled)摻雜的 HTM1 所組

成，20 nm/電洞傳輸層1(HTL1)，由 HTM1所組成，就綠色/黃色裝置而言為220 nm，就紅色裝置而言為110 nm/電洞傳輸層2(HTL2)/發光層(EML)/電洞阻擋層(HBL)/電子傳輸層(ETL)/任意的電子注入層(EIL)以及最後的陰極。該陰極係由厚度100 nm的鋁層所形成的。

【0205】首先，對真空加工的OLEDs進行說明。為達此目地，於真空室中，藉由氣相沈積，塗佈所有的材料。在此情況下，發光層經常係由至少一基質材料(主體材料)及發光摻雜劑(發光體)所組成，該摻雜劑係藉由共蒸鍍法，以特定的體積比例添加至基質材料或複數個基質材料。在此，於諸如M1：M2：Ir(L2) (55%：35%：10%)之形式所給定的詳細信息意指材料M1係以55體積%比出現於該層中，M2係以35體積%的比例出現在該層中，且Ir(L2)係以10體積%的比例出現於該層中。類似地，電子傳輸層亦可由二種材料的混合物所組成。OLEDs的精確結構見於表1。用於製造OLEDs的材料示於表4。

【0206】OLEDs係藉由標準方法特性化。為達此目的，茲由電流-電壓-發光強度特性線(IUL特性線)，假設朗伯輻射特性(Lambertian radiation characteristics)，計算出與發光強度呈函數關係之電流效率(以cd/A測得)、功率效率(以lm/W測得)以及外部量子效率(EQE，以百分比測得)，且同時測定出壽命。電致發光光譜係在1000 cd/m<sup>2</sup>的發光強度下測定的，且由其計算出CIE 1931 x及y色座標。壽命LT90係定義為操作發光強度降至起始光度為

10000  $\text{cd/m}^2$ 之初始發光強度的90%的時間。OLEDs最初亦可在不同的起始發光強度下操作。然後，藉助於習於此藝之士已知的轉換公式，可將壽命的數值轉換為其他初始發光密度的數字(figure)。

本發明之化合物作為磷光OLEDs內之發光體材料的用途

【0207】本發明化合物之一用途係用於OLEDs的發光層作為磷光發光體材料。將根據表4的銦錯合物用作為根據先前技藝的對照。OLEDs的結果彙整於表2。

表1：OLEDs的結構

| 實施例   | HTL2<br>厚度    | EML<br>厚度                                 | HBL<br>厚度     | ETL<br>厚度                       |
|-------|---------------|-------------------------------------------|---------------|---------------------------------|
| 參考D1  | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir-參考1<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| 參考D2  | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir-參考2<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| 參考D3  | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir-參考3<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| 參考D4  | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir-參考4<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| 參考D5  | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir-參考5<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| 參考D6  | HTM2<br>10 nm | M6:Ir-參考6<br>(88%:12%)<br>40 nm           | ETM1<br>10nm  | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D1A   | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L1)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D1B   | HTM2<br>10 nm | M1:M7:Ir(L1)<br>(49%:29%:22%)<br>30 nm    | ETM1<br>10nm  | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D1C   | HTM2<br>10 nm | M1:M8:Ir(L1)<br>(68%:25%:7%)<br>30 nm     | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D1D   | HTM2<br>10 nm | M1:M9:Ir(L1)<br>(58%:35%:7%)<br>30 nm     | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D1E   | HTM2<br>10 nm | M1:M9:Ir(L1)<br>(46%:50%:4%)<br>30 nm     | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D1-D6 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L1-D6)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |

|        |               |                                            |               |                                 |
|--------|---------------|--------------------------------------------|---------------|---------------------------------|
| D2     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L2)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm     | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D3     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L3)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm     | ETM1<br>10nm  | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D4     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L4)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm     | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D5     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L5)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm     | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D6     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L6)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm     | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D6-D6  | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L6-D6)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm  | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D6-2CN | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L6-2CN)<br>(29%:59%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D7     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L7)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm     | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D8     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L8)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm     | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D9     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L9)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm     | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D10    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L10)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D10-D3 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L10-D3)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D11    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L11)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D11-D9 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L11-D9)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D12    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L12)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D13    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L13)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |

|         |               |                                                |               |                                 |
|---------|---------------|------------------------------------------------|---------------|---------------------------------|
| D14A    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L14)<br>(62%:31%:7%)<br>30 nm         | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D14B    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L14)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm        | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D14C    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L14)<br>(56%:27%:17%)<br>30 nm        | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D14D    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L14)<br>(41.5%:41.5%:17%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D14E    | HTM2<br>10 nm | M1:M7:Ir(L14)<br>(26%:52%:22%)<br>30 nm        | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D14-3CN | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L14-3CN)<br>(29%:59%:12%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D15     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L15)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm        | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D16     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L16)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm        | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D17     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L17)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm        | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D18     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L18)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm        | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D19     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L19)<br>(41.5%:41.5%:17%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D19-D3  | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L19-D3)<br>(41.5%:41.5%:17%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D20     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L20)<br>(41.5%:41.5%:17%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D21     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L21)<br>(41.5%:41.5%:17%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D22     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L22)<br>(41.5%:41.5%:17%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D23     | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L23)<br>(41.5%:41.5%:17%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |

|        |               |                                                |               |                                 |
|--------|---------------|------------------------------------------------|---------------|---------------------------------|
| D23-D6 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L23-D6)<br>(41.5%:41.5%:17%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D24    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L24)<br>(41.5%:41.5%:17%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D25    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L25)<br>(41.5%:41.5%:17%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D26    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L26)<br>(41.5%:41.5%:17%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D27    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L27)<br>(41.5%:41.5%:17%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D28    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L28)<br>(41.5%:41.5%:17%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D28-D6 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L28-D6)<br>(41.5%:41.5%:17%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D29    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L29)<br>(41.5%:41.5%:17%)<br>30 nm    | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D30    | HTM2<br>10 nm | M6:Ir(L30)<br>(88%:12%)<br>40 nm               | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D31    | HTM2<br>10 nm | M6:Ir(L31)<br>(88%:12%)<br>40 nm               | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D32    | HTM2<br>10 nm | M6:Ir(L32)<br>(88%:12%)<br>40 nm               | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D33    | HTM2<br>10 nm | M6:Ir(L33)<br>(88%:12%)<br>40 nm               | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D34    | HTM2<br>10 nm | M6:Ir(L34)<br>(88%:12%)<br>40 nm               | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D35    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L35)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm        | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D36    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L36)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm        | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D37    | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L37)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm        | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |



|     |               |                                         |               |                                 |
|-----|---------------|-----------------------------------------|---------------|---------------------------------|
| D38 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L38)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D39 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L39)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D40 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L40)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D41 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L41)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D42 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L42)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D43 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L43)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D44 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L44)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D45 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L45)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D46 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L46)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D47 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L47)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D48 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L48)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D49 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L49)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D50 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L50)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D51 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L51)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D52 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L52)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |
| D53 | HTM2<br>10 nm | M1:M2:Ir(L53)<br>(59%:29%:12%)<br>30 nm | ETM1<br>10 nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30 nm |

表2：真空加工OLEDs的結果

| 實施例    | EQE (%)<br>1000 cd/m <sup>2</sup> | 電壓 (V)<br>1000 cd/m <sup>2</sup> | CIE x/y<br>1000 cd/m <sup>2</sup> | LT90 (h)<br>10000 cd/m <sup>2</sup> |
|--------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 參考D1   | 17.5                              | 3.2                              | 0.31/0.63                         | 60                                  |
| 參考D2   | 20.2                              | 3.1                              | 0.32/0.64                         | 250                                 |
| 參考D3   | 19.3                              | 3.1                              | 0.40/0.59                         | 150                                 |
| 參考D4   | 24.0                              | 3.1                              | 0.45/0.55                         | 400                                 |
| 參考D5   | 20.9                              | 3.2                              | 0.34/0.62                         | 120                                 |
| 參考D6   | 17.5                              | 3.0                              | 0.41/0.52                         | 120                                 |
| D1A    | 22.3                              | 3.2                              | 0.34/0.64                         | 850                                 |
| D1B    | 22.6                              | 3.3                              | 0.34/0.64                         | 1200                                |
| D1C    | 20.4                              | 2.8                              | 0.34/0.64                         | 900                                 |
| D1D    | 22.6                              | 3.1                              | 0.33/0.64                         | 1000                                |
| D1E    | 22.9                              | 3.0                              | 0.33/0.65                         | 700                                 |
| D1-D6  | 22.2                              | 3.2                              | 0.33/0.64                         | 1000                                |
| D2     | 23.5                              | 3.1                              | 0.34/0.63                         | 850                                 |
| D3     | 20.9                              | 3.1                              | 0.33/0.64                         | 800                                 |
| D4     | 21.5                              | 3.1                              | 0.33/0.64                         | 920                                 |
| D5     | 21.4                              | 3.1                              | 0.33/0.64                         | 910                                 |
| D6     | 22.8                              | 3.2                              | 0.34/0.64                         | 960                                 |
| D6-D6  | 23.8                              | 3.2                              | 0.33/0.64                         | 990                                 |
| D6-2CN | 21.5                              | 3.5                              | 0.27/0.62                         | 280                                 |
| D7     | 24.0                              | 3.2                              | 0.34/0.64                         | 940                                 |
| D8     | 23.0                              | 3.2                              | 0.34/0.63                         | 920                                 |
| D9     | 23.4                              | 3.2                              | 0.34/0.63                         | 950                                 |
| D10    | 22.0                              | 3.1                              | 0.36/0.61                         | 880                                 |
| D10-D3 | 22.2                              | 3.1                              | 0.36/0.62                         | 800                                 |

|         |      |     |           |      |
|---------|------|-----|-----------|------|
| D11     | 22.5 | 3.2 | 0.35/0.63 | 850  |
| D11-D9  | 22.9 | 3.2 | 0.34/0.63 | 900  |
| D12     | 21.2 | 3.2 | 0.34/0.64 | 820  |
| D13     | 23.5 | 3.2 | 0.34/0.64 | 920  |
| D14A    | 29.0 | 3.0 | 0.46/0.53 | 800  |
| D14B    | 28.8 | 3.1 | 0.48/0.52 | 1100 |
| D14C    | 27.8 | 3.2 | 0.49/0.51 | 1400 |
| D14D    | 27.9 | 3.1 | 0.49/0.51 | 1800 |
| D14E    | 25.3 | 3.1 | 0.49/0.50 | 4400 |
| D14-3CN | 26.6 | 3.6 | 0.35/0.62 | 250  |
| D15     | 27.0 | 3.0 | 0.45/0.54 | 1000 |
| D16     | 29.1 | 3.1 | 0.50/0.49 | 1200 |
| D17     | 24.8 | 3.2 | 0.36/0.62 | 450  |
| D18     | 24.9 | 3.3 | 0.35/0.63 | 400  |
| D19     | 23.7 | 3.3 | 0.37/0.61 | 900  |
| D19-D3  | 22.8 | 3.3 | 0.37/0.61 | 1000 |
| D20     | 23.2 | 3.3 | 0.35/0.62 | 550  |
| D21     | 21.5 | 3.2 | 0.36/0.62 | 4500 |
| D22     | 22.7 | 3.3 | 0.36/0.62 | 1300 |
| D23     | 23.7 | 3.3 | 0.35/0.62 | 1100 |
| D23-D6  | 23.9 | 3.3 | 0.35/0.63 | 1150 |
| D24     | 22.6 | 3.2 | 0.38/0.61 | 900  |
| D25     | 24.0 | 3.1 | 0.41/0.58 | 1100 |
| D26     | 21.5 | 3.1 | 0.40/0.58 | 850  |
| D27     | 25.4 | 3.2 | 0.42/0.57 | 1200 |
| D28     | 24.3 | 3.2 | 0.40/0.59 | 1400 |
| D28-D6  | 24.5 | 3.1 | 0.39/0.60 | 1500 |

|     |      |     |           |      |
|-----|------|-----|-----------|------|
| D29 | 22.7 | 3.2 | 0.38/0.61 | 900  |
| D30 | 22.4 | 2.9 | 0.63/0.37 | 1500 |
| D31 | 24.2 | 2.9 | 0.67/0.33 | 2100 |
| D32 | 24.0 | 3.0 | 0.65/0.35 | 2400 |
| D33 | 24.3 | 3.0 | 0.66/0.34 | 2300 |
| D34 | 17.1 | 3.0 | 0.70/0.30 | 2100 |
| D35 | 22.4 | 3.1 | 0.40/0.60 | 440  |
| D36 | 22.3 | 3.0 | 0.44/0.55 | 600  |
| D37 | 23.1 | 3.1 | 0.40/0.60 | 540  |
| D38 | 25.8 | 3.2 | 0.33/0.62 | 700  |
| D39 | 24.0 | 3.1 | 0.41/0.58 | 500  |
| D40 | 25.1 | 3.1 | 0.40/0.59 | 600  |
| D41 | 21.5 | 3.1 | 0.34/0.63 | 500  |
| D42 | 24.5 | 3.1 | 0.33/0.63 | 700  |
| D43 | 25.5 | 3.0 | 0.40/0.58 | 800  |
| D44 | 24.9 | 3.0 | 0.49/0.50 | 1100 |
| D45 | 21.8 | 3.1 | 0.27/0.64 | 500  |
| D46 | 23.9 | 3.1 | 0.48/0.50 | 550  |
| D47 | 24.7 | 3.0 | 0.38/0.59 | 900  |
| D48 | 25.4 | 3.0 | 0.39/0.59 | 750  |
| D49 | 25.0 | 3.2 | 0.39/0.58 | 800  |
| D50 | 23.7 | 3.2 | 0.37/0.61 | 500  |
| D51 | 24.6 | 3.0 | 0.32/0.64 | 1000 |
| D52 | 24.6 | 3.1 | 0.32/0.63 | 850  |
| D53 | 27.3 | 3.1 | 0.33/0.62 | 900  |

溶液加工裝置：

A：由低分子量的可溶性官能性材料開始

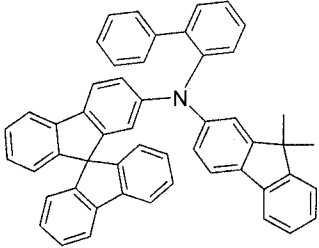
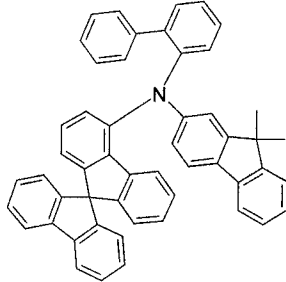
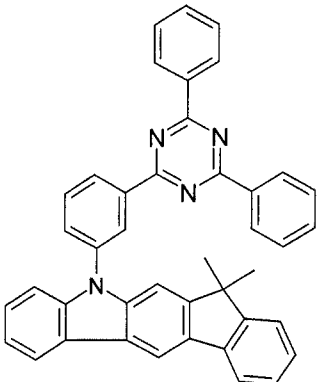
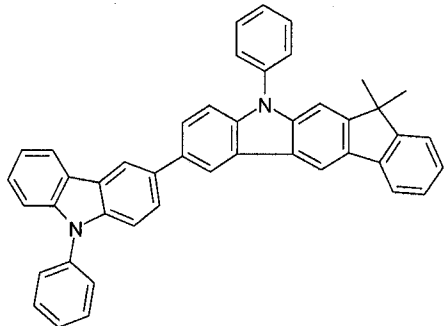
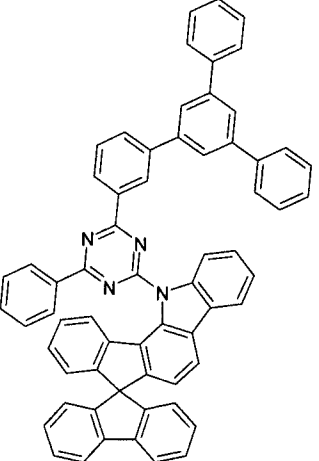
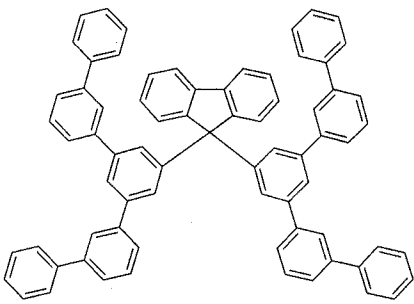
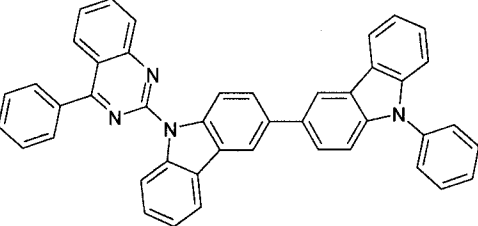
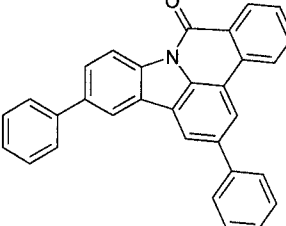
【0208】本發明之銦錯合物亦可由溶液進行加工且於該情況下，導致產生與真空加工 OLEDs 相較之下在製程上較簡單，然而卻具有優良的性質的 OLEDs。如是元件的製造係基於聚合性發光二極體 (PLEDs) 的製造，其已記載於文獻中多次(例如，於 WO 2004/037887 中)。該結構係由基板/ITO/電洞注入層(60 nm)/間層(20 nm)/發光層(60 nm)/電洞阻擋層(10 nm)/電子傳輸層(40 nm)/陰極所組成。為此目的，茲採用 Technoprint 的基板(鈉鈣玻璃)，於其上塗佈 ITO 結構(銦錫氧化物，透明的導電陽極)。於一潔淨的室內，用去離子水及清潔劑(Deconex 15 PF)，將基板清潔乾淨，然後，藉由 UV/臭氧電漿處理予以活化。然後，同樣於潔淨室內，藉由旋轉塗佈法，塗佈 20 nm 的電洞注入層。所需之旋轉速度係取決於稀釋的程度以及特定旋轉塗佈機的幾何形狀。在 200℃ 的加熱板上烘烤基板 30 分鐘，以便自層去除殘留的水。間層係用來供電洞注入之用；在此情況下，係使用 Merck 的 HL-X。間層另外亦可被僅需符合不會因後續之由溶液進行 EML 沉積的加工步驟而再次脫離之條件的一或多層所取代。將本發明之三重態發光體連同基質材料溶於甲苯或氯苯中，以便製造發光層。如是溶液內的典型固體含量係在 16 至 25 g/l 之間，如同在本文中，對於裝置而言典型的 60 nm 厚度係藉由旋轉塗佈法達成的。溶液加工的裝置類型 1 含有一發光層，其係由 M4：M5：IrL (18%：60%：22%) 所組成，且類型 2 者含有一發光層，其係由 M4：M5：IrLa：IrLb (30%：34%：28%：

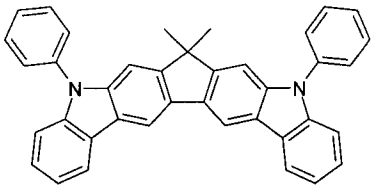
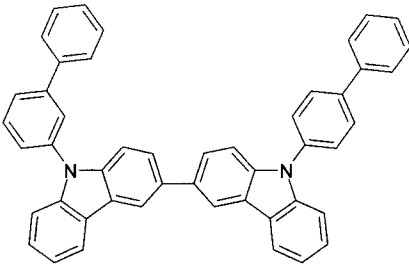
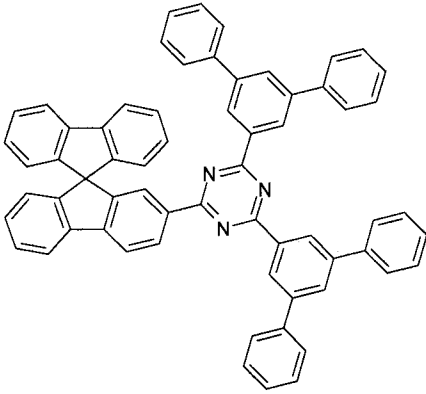
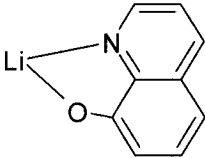
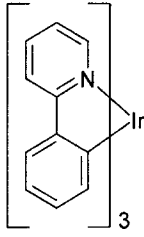
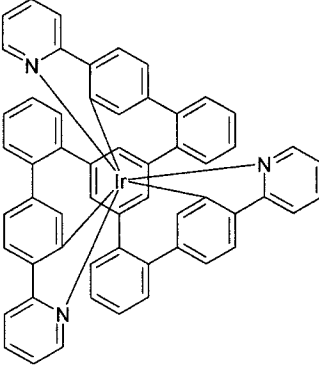
8%)所組成；換言之，彼等含有不同的銦錯合物。發光層係於惰性氣氛中(在目前的情況下係氬氣)，旋轉塗佈，並且在160℃下烘烤10分鐘。氣相沈積於後者的係電洞阻擋層(10 nm ETM1)及電子傳輸層(40 nm ETM1 (50%)/ETM2 (50%))(來自Lesker的氣相沈積系統或類似者，典型的氣相沈積壓力 $5\times10^{-6}$ 毫巴)。最後，藉由氣相沈積，塗佈鋁的陰極(100 nm)(來自Aldrich的高純度金屬)。為了將裝置與空氣及大氣水分阻隔，最後，將裝置囊封，然後進行特性化。所引用之OLED實施例尚未最佳化；表3彙整所得到的數據。壽命LT50係定義為操作發光強度降低至起始光度為1000 cd/m<sup>2</sup>之初始發光強度的50%的時間。

表3：溶液加工材料的結果

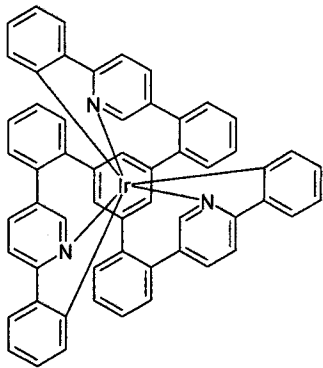
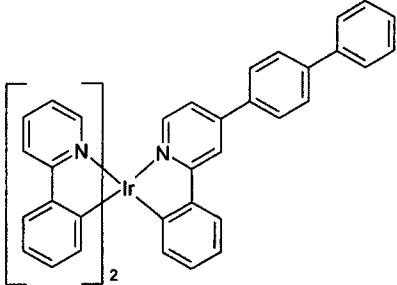
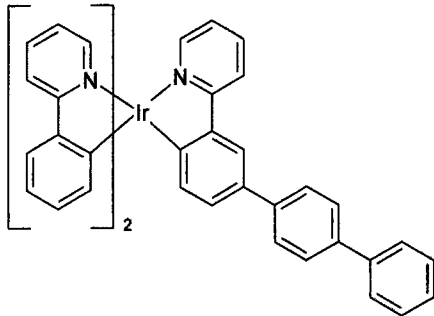
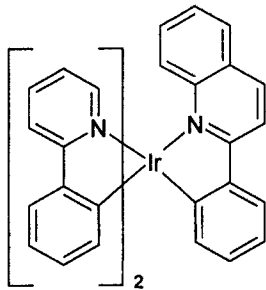
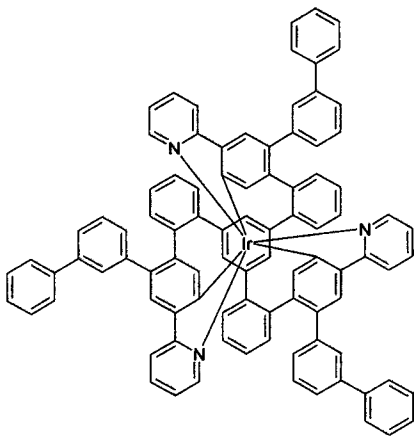
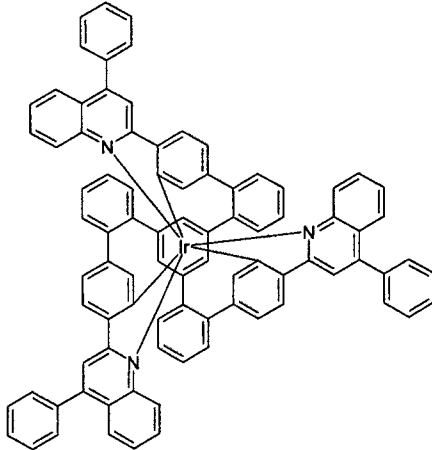
| 實施例              | 發光體裝置                                            | EQE (%)<br>1000 cd/m <sup>2</sup> | 電壓 (V)<br>1000 cd/m <sup>2</sup> | CIE x/y   | LT50 (h)<br>1000 cd/m <sup>2</sup> |
|------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------|------------------------------------|
| 綠色、黃色、橘色及紅色OLEDs |                                                  |                                   |                                  |           |                                    |
| Sol-參考綠色 D1      | Ir-Sol-參考1                                       | 21.8                              | 4.5                              | 0.34/0.62 | 360000                             |
| Sol-綠色 D1        | Ir(L4)<br>類型1                                    | 23.3                              | 4.2                              | 0.35/0.63 | 400000                             |
| Sol-綠色 D2        | Ir(L18)<br>類型1                                   | 23.2                              | 4.2                              | 0.34/0.63 | 390000                             |
| Sol-綠色 D3        | Ir(L11-2CN)<br>類型1<br>M9:M5:IrL<br>(25%:55%:20%) | 21.9                              | 4.5                              | 0.27/0.61 | 60000                              |
| Sol-綠色 D4        | Ir(L14-3CN)<br>M9:M5:IrL<br>(25%:55%:20%)        | 22.0                              | 4.8                              | 0.23/0.53 | 40000                              |
| Sol-黃色 D1        | Ir(L15)<br>類型1                                   | 22.9                              | 4.3                              | 0.45/0.54 | 550000                             |
| Sol-參考紅色 D1      | Ir(15)<br>Ir-Sol-參考2                             | 18.4                              | 4.6                              | 0.66/0.34 | 120000                             |
| Sol-紅色 D1        | Ir(L15)<br>Ir(L31)<br>類型2                        | 20.5                              | 4.6                              | 0.67/0.33 | 430000                             |

表4：所使用之材料的結構式

|                                                                                                                 |                                                                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>HTM1<br/>[136463-07-5]</p> |  <p>HTM2<br/>[1450933-44-4]</p> |
|  <p>M1<br/>[1257248-13-7]</p> |  <p>M2<br/>[1357150-54-9]</p>   |
|  <p>M4<br/>1616231-60-7</p>  |  <p>M5<br/>1246496-85-4</p>   |
|                              |                               |

|                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <div>M6<br/>1398395-92-0</div> <div></div> <div>M8<br/>1257248-72-8</div> | <div>M7<br/>1915695-76-5</div> <div></div> <div>M9<br/>1643479-47-3</div> |
| <div></div> <div>ETM1 = M10<br/>[1233200-52-6]</div>                     | <div></div> <div>ETM2<br/>[25387-93-3]</div>                               |
| <div></div> <div>Ir-參考1<br/>[94928-86-6]</div>                          | <div></div> <div>Ir-參考2<br/>[1989600-78-3]</div>                        |

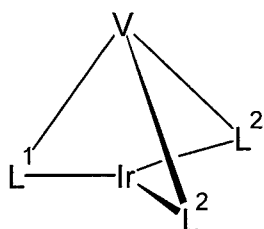


|                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>Ir-参考3<br/>[1989600-75-0]</p>                                   |  <p>Ir-参考4<br/>與[1215281-24-5]類似地，使用[1810861-59-6]按照WO 2010/027583進行製備</p> |
|  <p>Ir-参考5<br/>使用[454454-89-8]及[5122-94-1]，按照WO 2004/026886的製備</p> |  <p>Ir-参考6<br/>1327278-60-3</p>                                           |
|  <p>Ir-Sol-参考1<br/>[1989601-89-9]</p>                             |  <p>Ir-Sol-参考2<br/>[1989605-98-2]</p>                                    |

# 【發明申請專利範圍】

## 【第 1 項】

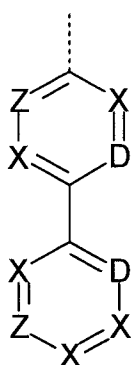
一種式 (1) 之化合物



式 (1)

其中所使用的記號如下：

$L^1$  示下列式 (2) 之子配位基，其係經由二個 D 基團配位至銱且係經由虛線鍵與 V 鍵結，



式 (2) ；

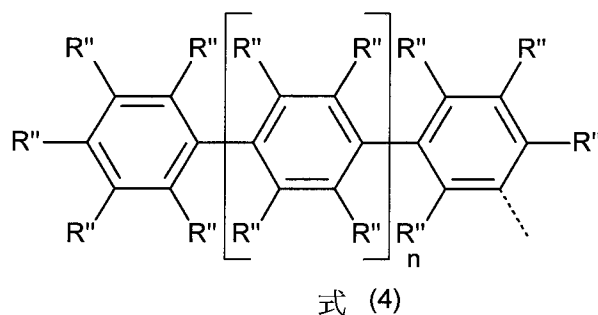
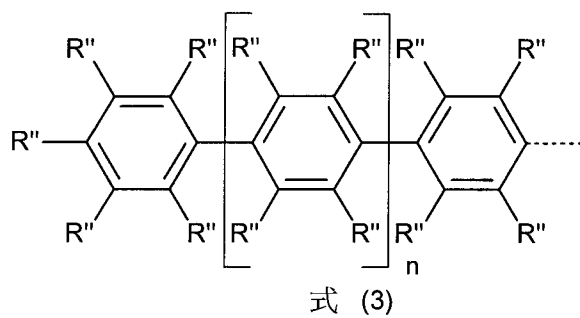
D 示 C 或 N，先決條件為：一個 D 示 C 且另一個 D 示 N；

X 在各情況下係相同或互異且示 CR 或 N；

Z 示 CR'、CR 或 N，先決條件為：只有一個 Z 示 CR' 且另一個 Z 示 CR 或 N；

其中每一個環內最多有一個記號 X 或 Z 示 N；

R' 示下列式 (3) 或 (4) 之基團：



其中虛線鍵示基團的鍵聯；

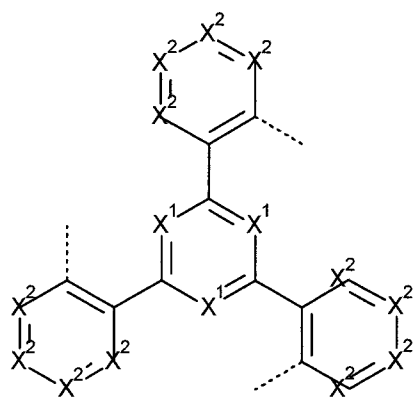
$R''$  在各情況下係相同或互異且示 H、D、F、CN、具有 1 至 10 個碳原子的直鏈烷基基團(其中一或多個氫原子亦可被 D 或 F 所替代)、或是具有 3 至 10 個碳原子的支鏈或環狀烷基基團(其中一或多個氫原子亦可被 D 或 F 所替代)、或是具有 2 至 10 個碳原子的烯基基團(其中一或多個氫原子亦可被 D 或 F 所替代)；同時，二個相鄰的  $R''$  原子團或是在相鄰苯基基團上的二個  $R''$  原子團亦可一起形成一環系統；或是在相鄰苯基基團上的二個  $R''$  一起示選自 O 及 S 的基團，因而該二個苯基環與橋聯的基團一起示二苯並呋喃或二苯並噻吩，且其他的  $R''$  係如前文所定義；

$n$  示 0、1、2、3、4 或 5；

$L^2$  在各情況下係相同或互異且示雙牙的單陰離子性子配位基，該子配位基係經由一個碳原子及一個氮原子或

經由二個碳原子或經由二個氮原子與銨配位且其可經一或多個 R 原子團所取代；

V 示式(5)之基團，其中虛線鍵表示子配位基  $L^1$  及  $L^2$  之鍵聯的位置，



式 (5)

；

$X^1$  在各情況下係相同或互異且示 CR 或 N；

$X^2$  在各情況下係相同或互異且示 CR 或 N；

R 在各情況下係相同或互異且示 H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^1)_2$ 、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、CN、 $NO_2$ 、COOH、 $C(=O)N(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OR^1)_2$ 、 $C(=O)R^1$ 、 $P(=O)(R^1)_2$ 、 $S(=O)R^1$ 、 $S(=O)_2R^1$ 、 $OSO_2R^1$ 、具有 1 至 20 個碳原子的直鏈烷基基團或具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基基團或具有 3 至 20 個碳原子的支鏈或環狀烷基基團(其中該烷基、烯基或炔基在各情況下可經一或多個  $R^1$  原子團所取代且其中一或多個非相鄰的  $CH_2$  基團可被  $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $NR^1$ 、O、S 或  $CONR^1$  所替代)、或是具有 5 至 10 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個非芳族  $R^1$  原子團取代的芳基或雜芳基基團；同時，二個 R 原子團亦可一起形成一環系統；

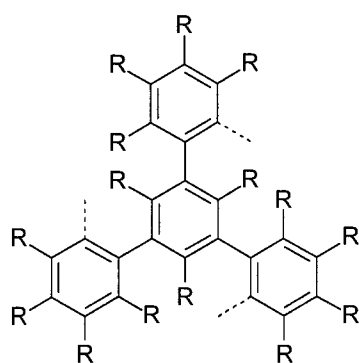
$R^1$  在各情況下係相同或互異且示 H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^2)_2$ 、 $OR^2$ 、 $SR^2$ 、CN、 $NO_2$ 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(R^2)_2$ 、 $S(=O)R^2$ 、 $S(=O)_2R^2$ 、 $OSO_2R^2$ 、具有 1 至 20 個碳原子的直鏈烷基基團或具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基基團或具有 3 至 20 個碳原子的支鏈或環狀烷基基團(其中該烷基、烯基或炔基基團在各情況下可經一或多個  $R^2$  原子團所取代且其中一或多個非相鄰的  $CH_2$  基團可被  $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $NR^2$ 、O、S 或  $CONR^2$  所替代)、或是具有 5 至 10 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個  $R^2$  原子團取代的芳基或雜芳基基團；同時，二或多個  $R^1$  原子團亦可一起形成一環系統；

$R^2$  在各情況下係相同或互異且示 H、D、F 或具有 1 至 20 個碳原子之脂族有機原子團，其中一或多個氫原子亦可被 F 所替代；

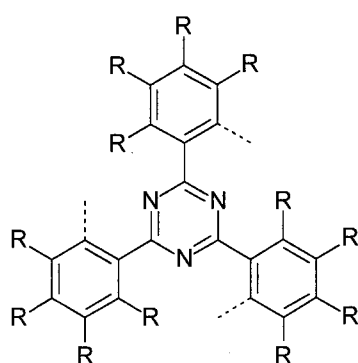
同時，三個雙牙子配位基  $L^1$  及  $L^2$  除了藉由架橋 V 之外，亦可藉由另外的架橋閉合形成穴狀化合物。

### 【第 2 項】

如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中：V 基團係選自式 (6a) 及 (7a) 的結構



式 (6a)

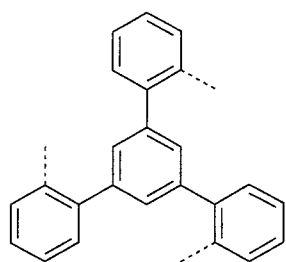


式 (7a)

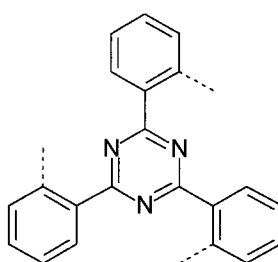
其中所使用之記號具有申請專利範圍第 1 項所給定的定義。

【第 3 項】

如申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中：V 基團係選自式 (6b) 及 (7b) 的結構



式 (6b)

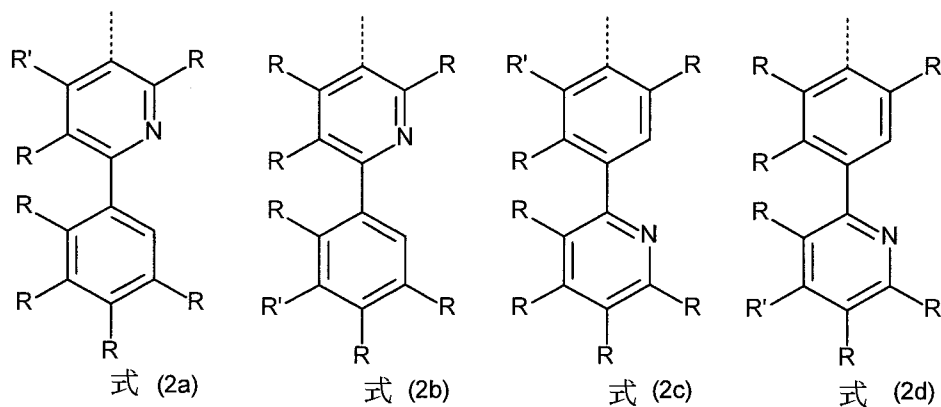


式 (7b)

其中所使用的記號具有申請專利範圍第 1 項所給定的定義。

【第 4 項】

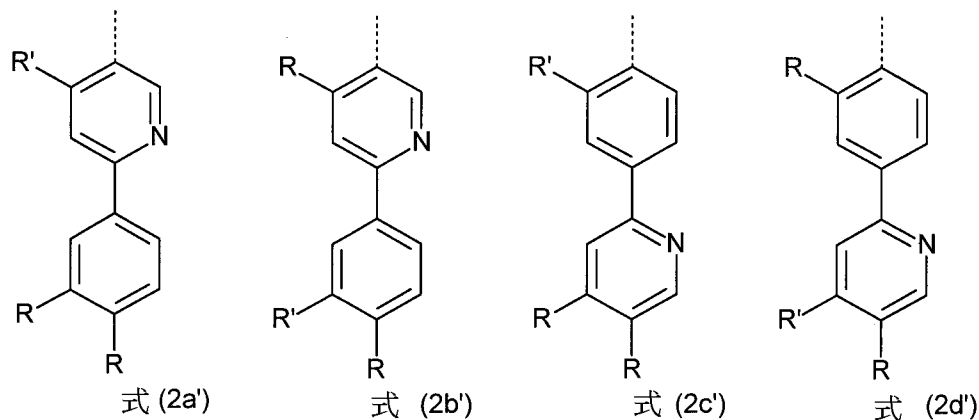
如申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中：子配位基  $L^1$  具有式 (2a) 至 (2d) 中之一的結構



其中所使用的記號具有申請專利範圍第1項所給定的定義且子配位基係經由氮原子及未經取代的碳原子鍵結至銨。

### 【第5項】

如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中： $L^1$ 具有式(2a')至(2d')中之一的結構



其中所使用的記號具有申請專利範圍第1項所給定的定義。

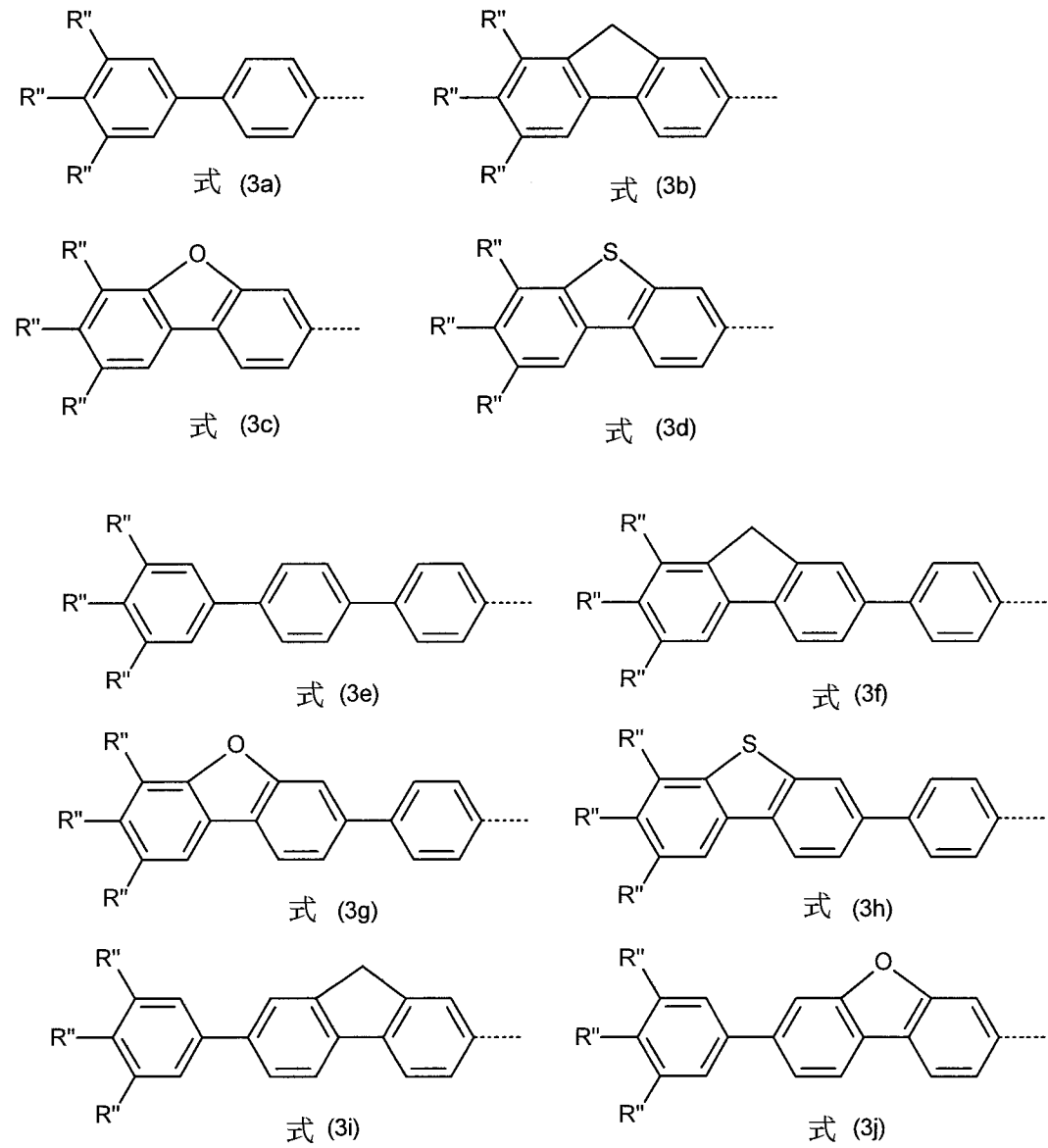
### 【第6項】

如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中：鍵結於與式(3)或(4)基團鍵結至該基團內之苯基吡啶配位基所經由的碳原子呈鄰位的二個取代基 $R''$ 係相同或互異且示H或

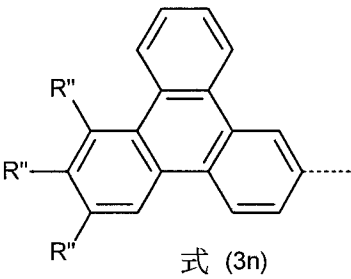
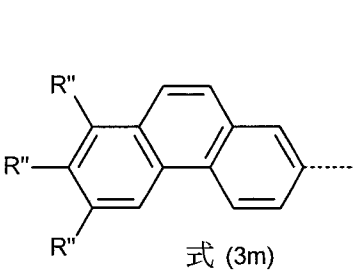
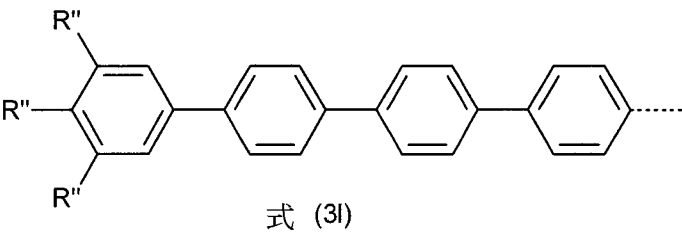
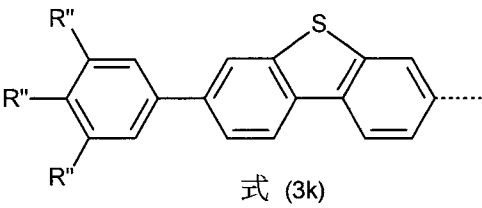
D。

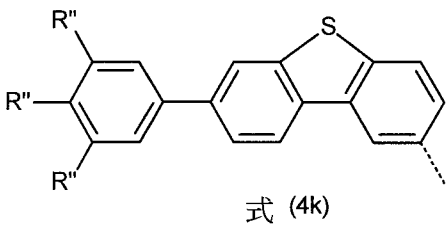
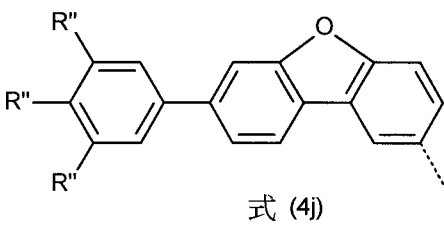
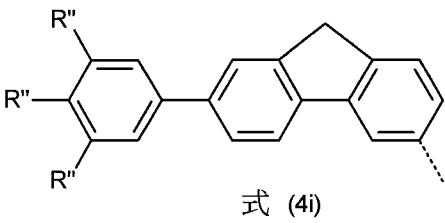
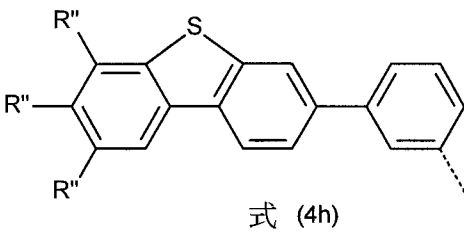
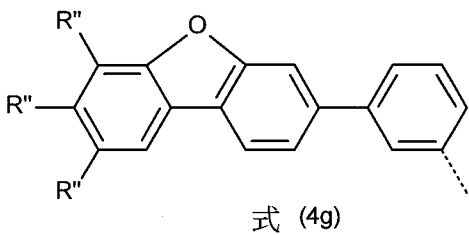
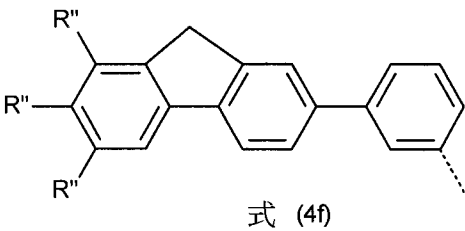
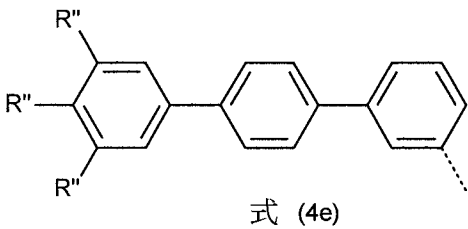
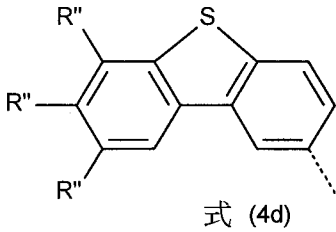
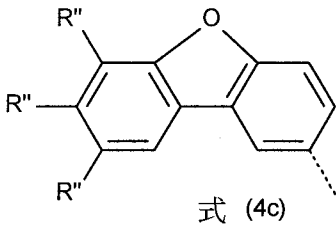
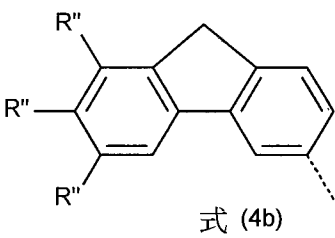
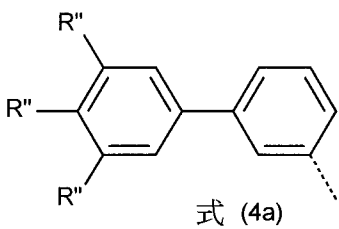
【第7項】

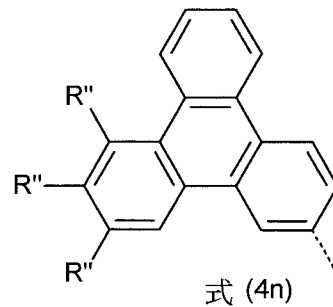
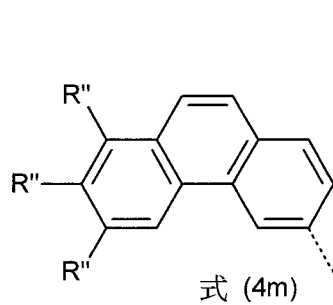
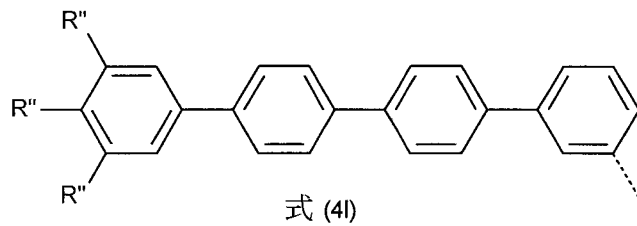
如申請專利範圍第6項之化合物，其中：式(3)之結構係選自式(3a)至(3n)的結構且式(4)之結構係選自式(4a)至(4n)的結構











其中所使用的記號具有申請專利範圍第1項所給定的定義且其中在9位置上的萸基團亦可經一或二個各具有1至6個碳原子的烷基基團取代。

### 【第8項】

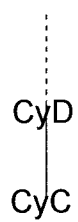
如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中：取代基  $R''$  在各情況下係相同或互異且係選自  $H$ 、 $D$ 、 $CN$  以及具有1至4個碳原子的烷基基團所組成的群組。

### 【第9項】

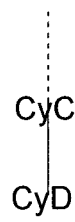
如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中：結構片段  $Ir(L^2)$  較結構片段  $Ir(L^1)$  具有較高的三重態能量。

### 【第10項】

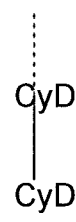
如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中： $L^2$ 在各情況下係相同或互異且係式(L-1)、(L-2)或(L-3)的結構



式(L-1)



式 (L-2)



式 (L-3)

其中虛線鍵代表子配位基與V的鍵結且所用的其他記號係如下：

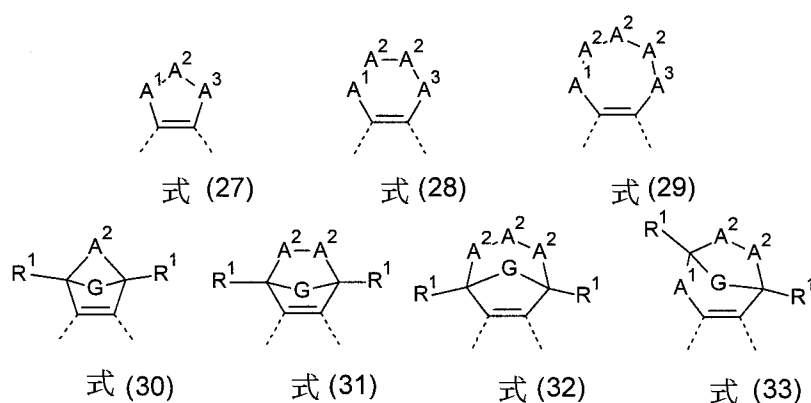
CyC 在各情況下係相同或互異且示經取代或未經取代具有5至14個芳族環原子的芳基或雜芳基基團，且在各情況下經由碳原子配位至金屬並且經由一共價鍵鍵結至CyD；

CyD 在各情況下係相同或互異且示經取代或未經取代具有5至14個芳族環原子的雜芳基基團，且經由氮原子或碳烯碳原子配位至金屬並且經由一共價鍵鍵結至CyC；

同時，二或多個任意的取代基可一起形成一環系統。

### 【第11項】

如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中：該化合物具有二個取代基R或二個取代基R<sup>1</sup>，該些取代基鍵結至相鄰的碳原子且一起形成式(27)至(33)中之一環



其中  $R^1$  及  $R^2$  具有申請專利範圍第 1 項所給定的定義，虛線鍵表示配位基內二個碳原子的鍵聯，且此外：

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

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

$G$  示具有 1、2 或 3 個碳原子且可經一或多個  $R^2$  原子團所取代的伸烷基基團、 $-CR^2=CR^2-$  或具有 5 或 6 個芳族環原子且可經一或多個  $R^2$  原子團所取代的鄰位鍵結伸芳基或伸雜芳基；

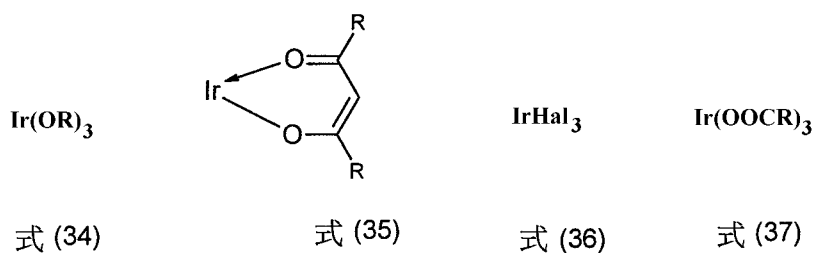
$R^3$  在各情況下係相同或互異且示  $H$ 、 $F$ 、 $OR^2$ 、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基基團、具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團（其中烷基基團在各情況下可經一或多個  $R^2$  原子團所取代，其中一或多個非相鄰之  $CH_2$  基團可被  $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $NR^2$ 、 $O$ 、 $S$  或  $CONR^2$  替代）、或是具有 5 或 6 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個  $R^2$  原子團所取代的芳基或雜芳基基團；同時，鍵結至相同碳原子之二個  $R^3$  原子團可一起形成一脂族環系統且因而形成螺環系統；此外， $R^3$  連同相鄰的  $R$  或  $R^1$  原子團可形

成一脂族環系統；

先決條件是：沒有二個雜原子互相直接鍵結且沒有二個 C=O 基團互相直接鍵結。

【第 12 項】

一種製備申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之化合物的方法，其係藉令適當的配位基與式 (34) 之烷氧化銱、式 (35) 之二酮酸銱、式 (36) 之鹵化銱、式 (37) 之羧酸銱或同時帶有烷氧化物及 / 或鹵化物及 / 或羥基及二酮酸根原子團之銱化合物反應，



其中 R 具有申請專利範圍第 1 項所給定的定義，Hal = F、Cl、Br 或 I 且銱反應物亦可呈對應水合物的形式。

【第 13 項】

一種調配物，其包含至少一個申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項的化合物以及至少一個溶劑及 / 或基質材料。

【第 14 項】

一種申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之化合物的用途，其係用於電子裝置或是作為氧敏化劑或是作為光起始劑或光觸媒。

【第 15 項】

一種電子裝置，其包含至少一個申請專利範圍第 1 至

11項中任一項的化合物。

**【第16項】**

如申請專利範圍第15項之電子裝置，其中：其係有機電致發光裝置且申請專利範圍第1至11項中任一項的化合物係與基質材料一起出現於一或多層的發光層內。