



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201722980 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：105126790

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 22 日

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

(30)優先權：2015/08/25 歐洲專利局 15182264.0

(71)申請人：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)；柯尼恩 尼爾斯 KOENEN, NILS (DE)；艾倫瑞區 克里斯汀 EHRENREICH, CHRISTIAN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 242 頁

(54)名稱

金屬錯合物

METAL COMPLEXES

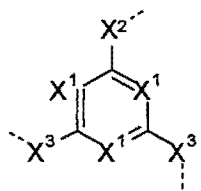
(57)摘要

本發明係關於金屬錯合物以及關於電子裝置，尤其是包含此等金屬錯合物的有機電致發光裝置。

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

特徵化學式：

式(1)



式 (1)

發明摘要

※申請案號：105126790

※申請日：105 年 08 月 22 日

※IPC 分類：G07F15/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

金屬錯合物

Metal complexes

【中文】

本發明係關於金屬錯合物以及關於電子裝置，尤其是包含此等金屬錯合物的有機電致發光裝置。

【英文】

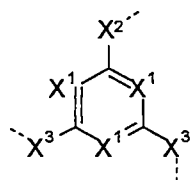
The present invention relates to metal complexes and to electronic devices, especially organic electroluminescent devices, comprising these metal complexes.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：式(1)



式 (1)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

金屬錯合物

Metal complexes

【技術領域】

本發明係關於適於用作為有機電致發光裝置(organic electroluminescent device)之發光體(emitter)的金屬錯合物。

【先前技術】

根據先前技術，用於磷光有機電致發光裝置(OLED)之三重態發光體(triplet emitter)特別為銦錯合物，尤其是具有芳族配位基(aromatic ligand)的雙-及參-鄰位-金屬化錯合物，其中該配位基係經由帶負電的碳原子及未荷電的(uncharged)氮原子或是經由帶負電的碳原子及未荷電的碳烯碳原子而鍵結至金屬。此等錯合物的實例為參(苯基吡啶基)銦(III)(tris(phenylpyridyl)銦(III))及其衍生物。其他已知者為許多相關配位基及銦錯合物，例如具有 1-或 3-苯基異喹啉配位基、具有 2-苯基喹啉(2-phenylquinoline)或具有苯基碳烯(phenylcarbene)之錯合物。

錯合物之安定性的改善可藉由採用多足配位基(polypodal ligand)而達成，如於例如 WO 2004/081017、

WO 2006/008069 或 US 7,332,232 中所描述。即使具有多足配位基的此等錯合物，與具有相同配位基結構但其中的個別配位基不具有多足橋聯(polypodal bridging)的錯合物相較，顯示出優點，卻仍然需要改良。這尤其係基於化合物之更複雜的合成使得例如錯合反應(complexation reaction)需要非常長的反應時間及高反應溫度。此外，在具有多足配位基的錯合物情況下也一樣，仍然希望在與用於有機電致發光裝置相關之性質上的改良，尤其是關於效率、電壓及/或壽命。

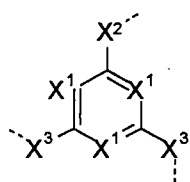
因此，本發明解決之問題為提供適於作為用於 OLED 之發光體的新穎金屬錯合物。一具體目標為提供發光體其在效率、操作電壓(operating voltage)及/或壽命方面展現改良的性質。本發明之另一目標係提供在各情況下與具有結構上相當(structurally comparable)之配位基的錯合物相比係可在較溫和合成條件(尤指反應時間及反應溫度)下合成的金屬錯合物。本發明之又一目標為提供不會呈現出任何面式-經式異構化(facial-meridional isomerization)(其在根據先前技術之錯合物的情況下會構成問題)的金屬錯合物。

出乎意料地發現到此目標可藉由具有六牙三足配位基(hexadentate tripodal ligand)的金屬錯合物來達成(其中接合個別子配位基(sub-ligand)之配位基的架橋(bridge)具有下文所述的結構)，該錯合物極為適用於有機電致發光裝置。因此本發明提供此等金屬錯合物以及含此等錯合物之

有機電致發光裝置。

【發明內容】

因此本發明提供含有六牙三足配位基(hexadentate tripodal ligand)之單金屬的金屬錯合物(monometallic metal complex)，其中有三個雙牙子配位基(bidentate sub-ligand)(彼等可相同或相異)係配位(coordinate)至金屬且該三個雙牙子配位基係經由下式(1)的架橋(bridge)彼此接合(join)：



式 (1)

其中，虛線鍵表示雙牙子配位基與此結構的鍵結，所使用的符號係如下：

X^1 在各情況下係相同或相異的且為 CR 或 N；

X^2 在各情況下係相同或相異的且為 $-\text{CR}'=\text{CR}'-$ 、 $-\text{CR}'=\text{N}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}''-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{S})-\text{NR}''-$ 或 $-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-$ ；

X^3 在各情況下係相同或相異的且為 X^2 或 $-\text{CR}=\text{CR}-$ 基團；

R、R' 在各情況下係相同或相異的且為 H、D、F、Cl、Br、I、 $\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、CN、 NO_2 、 OR^1 、 SR^1 、COOH、 $\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{Si}(\text{R}^1)_3$ 、 $\text{B}(\text{OR}^1)_2$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{S}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^1$ 、 OSO_2R^1 、具有

1 至 20 個碳原子的直鏈烷基或者具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基或者具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基，其中烷基、烯基或炔基在各情況下可經一或多個 R^1 基取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^1 、 O 、 S 或 $CONR^1$ 置換，或者為芳族或雜芳族環系統，其具有 5 至 40 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 基取代；同時，兩個 R' 基係於 $X^2=-CR'=CR'$ -時亦可一起形成脂族或雜脂族(heteroaliphatic)環系統；此外，兩個 R 基係於 $X^3=-CR=CR$ -時亦可一起形成脂族、雜脂族、芳族或雜芳族環系統；

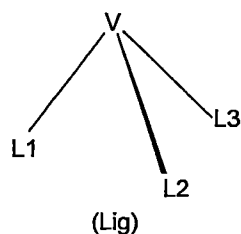
R'' 在各情況下係相同或相異的且為 H 、 D 、具有 1 至 20 個碳原子的直鏈烷基或具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基，其中烷基在各情況下可經一或多個 R^1 基取代以及其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $Si(R^1)_2$ 置換；或者芳族或雜芳族環系統，其具有 5 至 40 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 基取代；

R^1 在各情況下係相同或相異的且為 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $N(R^2)_2$ 、 CN 、 NO_2 、 OR^2 、 SR^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或具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基或具有 3 至

20 個碳原子之支鏈或環狀烷基，其中烷基、烯基或炔基在各情況下可經一或多個 R^2 基取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 置換；或者芳族或雜芳族環系統，其具有 5 至 40 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基取代；並且，二或多個 R^1 取代基亦可一起形成脂族、雜脂族、芳族或雜芳族環系統；

R^2 在各情況下係相同或相異的且為 H 、 D 、 F 或者脂族、芳族及/或雜芳族有機基團(organic radical)(尤其是烴基(hydrocarbyl radical))其具有 1 至 20 個碳原子，其中一或多個氫原子亦可被 F 置換；並且，三個雙牙配位基(bidentate ligand)(被式(1)之架橋(bridge)隔開)，亦可藉另一架橋而閉環(ring-closed)以形成穴狀化合物(cryptate)。

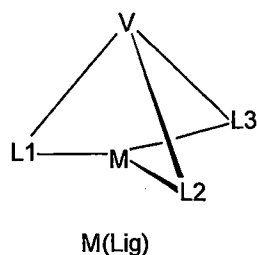
根據本發明，配位基因此為具有三個雙牙子配位基的六牙三足配位基。六牙三足配位基之結構係以下式(Lig)圖示之：



其中， V 表示式(1)的架橋且 $L1$ 、 $L2$ 及 $L3$ 在各情況下係相同或相異的且各為雙牙子配位基。"雙牙(bidentate)"意

指錯合物內的特定子配位基係經由二個配位位置(coordination site)配位或鍵結至金屬。"三足(tripodal)"意指配位基具有三個鍵結至架橋 V 或式(1)之架橋的子配位基。由於配位基具有三個雙牙子配位基，所以總體結果為六牙配位基，亦即，經由六個配位位置(coordination site)配位或鍵結至金屬的配位基。於本申請案內容中，"雙牙子配位基"之表述意指若式(1)之架橋不存在的話則此單元會是雙牙配位基。然而，因為於此雙牙配位基之氫原子形式抽離(formal abstraction)以及附接至式(1)之架橋的結果，其不再是獨立配位基(separate ligand)，而是因此形成之六牙配位基的一部分，因而使用"子配位基(sub-ligand)"一詞。

與此式(Lig)之配位基形成的金屬錯合物 $M(\text{Lig})$ 因此可以下式示意表示：



其中，V 表示式(1)的架橋，L1、L2 及 L3 在各情況下係相同或相異的且各為雙牙子配位基，以及 M 為金屬。可由示意圖示得出，在本發明之化合物中的各情況下所有三個雙牙子配位基係經由兩配位位置配位至金屬。

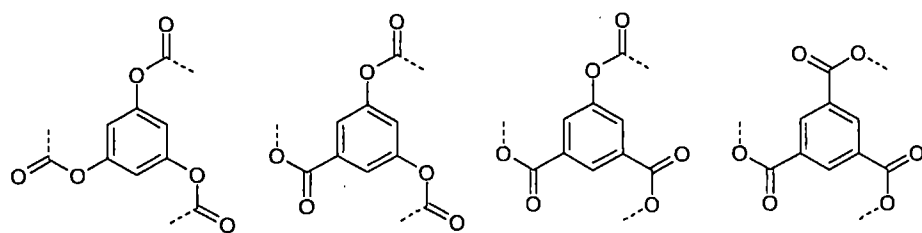
於本發明之內容中，"單金屬(monometallic)"意指金屬錯合物含有恰好單個金屬原子，如亦以 $M(\text{Lig})$ 示意表示。因此，其中，例如，三個雙牙子配位基的各者係配位

至不同金屬原子的金屬錯合物並不涵蓋於本發明中。

配位基至金屬的鍵結可為配位鍵(coordinate bond)或共價鍵(covalent bond)，或者該鍵結的共價分率(covalent fraction)可隨著配位基及金屬而變化。當於本申請案中提到配位基或子配位基係配位或鍵結至金屬時，於本申請案的內容中此係指配位基或子配位基與該金屬之任何類型的鍵結，不論鍵結的共價分率如何。

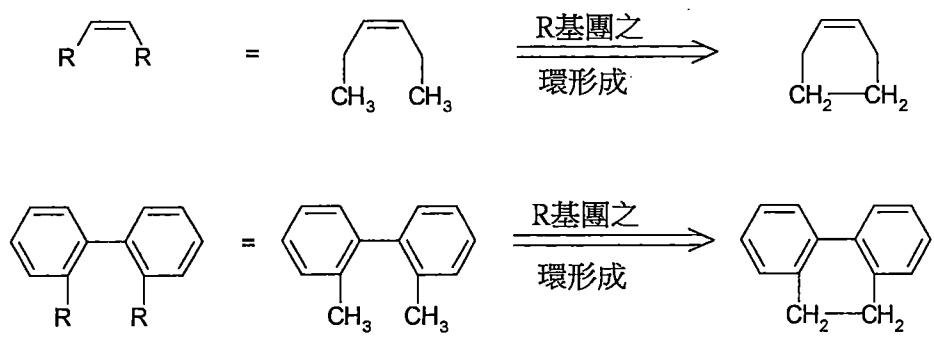
較佳地，本發明之化合物的特徵在於彼等係未荷電的(uncharged)，亦即，電中性的(electrically neutral)。這係以簡單的方式達成，其係藉由選擇三個雙牙子配位基的電荷以使彼等可補償所錯合之金屬原子的電荷。因此，例如，若使用為+3 氧化態(oxidation state)的金屬原子，則可利用三個雙牙子配位基各為單陰離子性(monoanionic)來達成電荷中性(charge neutrality)。

式(1)之基團的較佳實施態樣係於下文詳述。 X^2 基團可為烯基、亞胺基(imine group)、醯胺基(amide group)、酯基(ester group)或醯胺基和酯基之對應的硫類似物(corresponding sulphur analogue)。 X^3 基團，當 X^3 為 $-CR=CR-$ 且該等 R 基一起形成芳族或雜芳族環系統時，亦可為鄰位鍵結之芳基(ortho-bonded aryl)或雜芳基(heteroaryl group)。在不對稱之 X^2 或 X^3 基團的情況下，基團的任何方位(orientation)是可能的。此於後文中以實例 $X^2=X^3=-C(=O)-O-$ 示之。此造成下列可能的 X^2 和 X^3 之方位，該等全部為本發明所涵蓋：

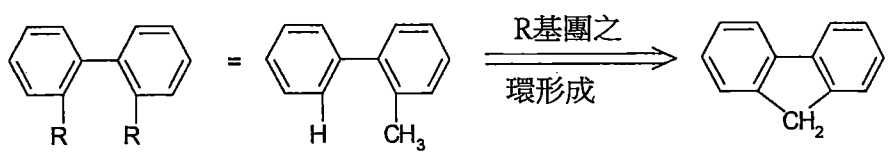


X^2 或 X^3 為烯基或亞胺基時，這些為順式鍵結(cis-bonded)之烯基或亞胺基。

二或多個基團可一起形成環之措辭，在本說明之內容中，應理解為尤其意指二個基團藉由化學鍵而彼此接合(且形式脫去(formal elimination)兩氫原子)。這係由以下圖解例示：



此外，前述措辭亦應理解為意指若該二個基團中有一者為氫則第二個基團係鍵結至該氫原子鍵結的位置，而形成環。這係由以下圖解例示：



於本發明之內容中，芳基係含有 6 至 40 個碳原子；
於本發明之內容中，雜芳基係含有 2 至 40 個碳原子及至少一個雜原子，前提為碳原子與雜原子之總和至少為 5。

雜原子較佳係選自 N、O 及/或 S。於此，芳基或雜芳基係理解為意指單芳族環(simple aromatic cycle)，即，苯，或者單雜芳族環(simple heteroaromatic cycle)，例如吡啶、嘧啶、噻吩等等，或者稠合的芳基或雜芳基，例如萘、蒽、菲、喹啉、異喹啉等等。

於本發明之內容中，芳族環系統係於環系統中含有 6 至 40 個碳原子。於本發明之內容中，雜芳族環系統係於環系統中含有 1 至 40 個碳原子及至少一個雜原子，前提為碳原子與雜原子之總和至少為 5。雜原子較佳係選自 N、O 及/或 S。於本發明之內容中，芳族或雜芳族環系統應理解為意指未必僅含有芳基或雜芳基，而是其中亦可有二或多個芳基或雜芳基係被非芳族單元(較佳為少於 10% 之非 H 的原子)例如碳、氮或氧原子或羰基所中斷的系統。例如，如 9,9'-螺聯茚(9,9'-spirobifluorene)、9,9'-二芳基茚(9,9-diarylfluorene)、三芳胺、二芳基醚、二苯乙烯(stilbene)等等的系統應亦可視為於本發明之內容中的芳族環系統，且其中二或多個芳基係例如以直鏈或環狀烷基或以矽基(silyl group)中斷的系統亦然。此外，其中二或多個芳基或雜芳基彼此直接鍵結的系統，例如，聯苯(biphenyl)、聯三苯(terphenyl)、聯四苯(quaterphenyl)或聯吡啶(bipyridine)也應視為芳族或雜芳族環系統。

於本發明之內容中，環狀烷基、烷氧基或烷硫基(thioalkoxy)係理解為意指單環、雙環或多環基團。

於本發明之內容中，其中個別氫原子或 CH₂ 基團亦可

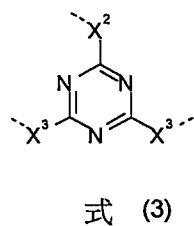
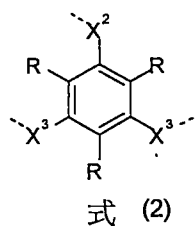
被上述基團置換之 C_1 -至 C_{20} -烷基係理解為意指，例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、環丁基、2-甲基丁基、正戊基、二級戊基、三級戊基、2-戊基、新戊基、環戊基、正己基、二級己基、三級己基、2-己基、3-己基、新己基、環己基、1-甲基環戊基，2-甲基戊基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、環庚基、1-甲基環己基、正辛基、2-乙基己基、環辛基、1-雙環[2.2.2]辛基、2-雙環[2.2.2]辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、金剛烷基(adamantyl)、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1-二甲基-正己-1-基(1,1-dimethyl-n-hex-1-yl)，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-dimethyl-n-dodec-1-yl)，1,1-二甲基-正十四-1-基(1,1-dimethyl-n-tetradec-1-yl)，1,1-二甲基-正十六-1-基(1,1-dimethyl-n-hexadec-1-yl)，1,1-二甲基-正十八-1-基(1,1-dimethyl-n-octadec-1-yl)，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-基以及 1-(正癸基)環己-1-基。烯基係理解為意指，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

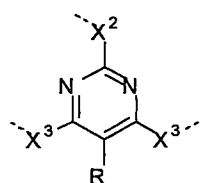
或環辛二烯基(cyclooctadienyl)。炔基係理解為意指，例如，乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。C₁-至 C₄₀-烷氧基係理解為意指，例如，甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基或 2-甲基丁氧基。

具有 5-40 個芳族環原子且在各情況下亦可經上述基團取代、以及可經由任何所欲位置與芳族或雜芳族系統連結的芳族或雜芳族環系統，係理解為意指例如衍生自下列者之基團：苯、萘、蒽、苯並蒽(benzanthracene)、菲、苯并菲(benzophenanthrene)、芘、蒽(chrysene)、芘、丙二烯合芘(fluoranthene)、苯并丙二烯合芘(benzofluoranthene)、稠四苯(naphthacene)、稠五苯(pentacene)、苯并芘(benzopyrene)、聯苯、聯伸二苯(biphenylene)、聯三苯(terphenyl)、聯伸三苯(terphenylene)、芘、螺聯芘(spirobifluorene)、二氫菲、二氫芘、四氫芘、順-或反-茛并芘、順-或反-單苯并茛並芘(monobenzoindenofluorene)、順-或反-二苯并茛並芘、參茛並苯(truxene)、異參茛並苯(isotruxene)、螺參茛並苯(spirotruxene)、螺異參茛並苯(spiroisotruxene)、呋喃、苯并呋喃、異苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、異苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吲哚、異吲哚、咔唑、吲哚并咔唑(indolocarbazole)、茛并咔唑(indenocarbazole)、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶(acridine)、啡啶(phenanthridine)、苯并-5,6-喹啉(benzo-

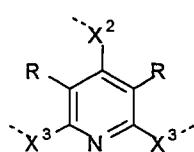
5,6-quinoline)、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、啡噻
 吡(phenothiazine)、啡噁吡(phenoxazine)、吡啉、吡啉、咪
 啉、苯并咪啉、萘并咪啉(naphthimidazole)、啡并咪啉
 (phenanthrimidazole)、吡啶并咪啉(pyridimidazole)、吡
 并咪啉(pyrazinimidazole)、喹噁啉并咪啉(quinoxalinimidazole)、
 噁啉、苯并噁啉、萘并噁啉(naphthoxazole)、蒽并噁啉
 (anthroxazole)、菲并噁啉(phenanthroxazole)、異噁啉、
 1,2-噻啉、1,3-噻啉、苯并噻啉、嗒吡、苯并嗒吡、噻啉、
 苯并噻啉、喹噁啉、1,5-二氮雜蒽(1,5-diazaanthracene)、
 2,7-二氮雜芘、2,3-二氮雜芘、1,6-二氮雜芘、1,8-二氮雜-
 芘、4,5-二氮雜芘、4,5,9,10-四氮雜芘、吡啶、啡啶、啡
 噁吡、啡噻吡、螢紅環(fluorubine)、喹啉(naphthyridine)、
 氮雜吡啉(azacarbazole)、苯并吡啉(benzocarboline)、菲啉
 (phenanthroline)、1,2,3-三啉、1,2,4-三啉、苯并三啉、
 1,2,3-噁二啉、1,2,4-噁二啉、1,2,5-噁二啉、1,3,4-噁
 二啉、1,2,3-噻二啉、1,2,4-噻二啉、1,2,5-噻二啉、1,3,4-噻
 二啉、1,3,5-三吡、1,2,4-三吡、1,2,3-三吡、四啉、
 1,2,4,5-四吡、1,2,3,4-四吡、1,2,3,5-四吡、嘌呤、喋啉
 (pteridine)、吡吡(indolizine)及苯并噻二啉。

式(1)之基團的合適實施態樣係下式(2)至(5)之結構：





式 (4)



式 (5)

其中所使用的符號具有前文所給出的定義。

於本發明之一較佳實施態樣中，式(1)基團中的所有 X^1 基團為 CR，因此式(1)之中心三價環(trivalent cycle)為視需要經取代之苯(optionally substituted benzene)。更佳地，所有 X^1 基團為 CH。於本發明之另一較佳實施態樣中，所有 X^1 基團為氮原子，因此式(1)之中心三價環為三吡(triazine)。式(1)之較佳實施態樣因而為式(2)及(3)之結構。

於 X^1 且尤其是於式(2)之三價中心苯環的較佳 R 基如下：

R 在各情況下係相同或相異的且為 H、D、F、CN、
OR¹、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或具有 2 至 10 個碳原子的烯基或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基，其各可經一或多個 R¹ 基取代；或芳族或雜芳族環系統，其具有 5 至 24 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R¹ 基取代；

R¹ 在各情況下係相同或相異的且為 H、D、F、CN、
OR²、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或具有 2 至 10 個碳原子的烯基或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基，其各可經一或多個 R² 基取代；或芳族或

雜芳族環系統，其具有 5 至 24 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基取代；

R^2 在各情況下係相同或相異的且為 H、D、F 或具有 1 至 20 個碳原子之脂族、芳族及/或雜芳族有機基團，其中一或多個氫原子亦可被 F 置換。

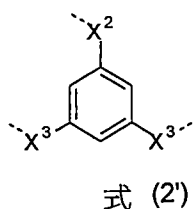
於 X^1 且尤其是於式(2)之三價中心苯環的尤佳 R 基如下：

R 在各情況下係相同或相異的且為 H、D、F、CN、具有 1 至 4 個碳原子之直鏈烷基或具有 3 至 6 個碳原子之支鏈或環狀烷基，其各可經一或多個 R^1 基取代；或芳族或雜芳族環系統，其具有 6 至 12 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 基取代；

R^1 在各情況下係相同或相異的且為 H、D、F、CN、具有 1 至 4 個碳原子之直鏈烷基或具有 3 至 6 個碳原子之支鏈或環狀烷基，其各可經一或多個 R^2 基取代；或芳族或雜芳族環系統，其具有 6 至 12 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基取代；

R^2 在各情況下係相同或相異的且為 H、D、F 或具有 1 至 12 個碳原子之脂族或芳族烴基 (hydrocarbyl radical)。

更佳地，式(2)之結構尤其為下式(2')之結構：



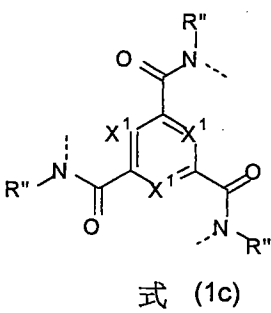
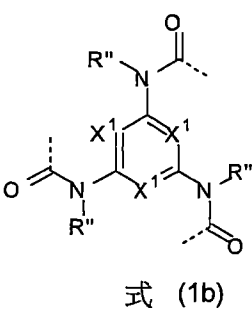
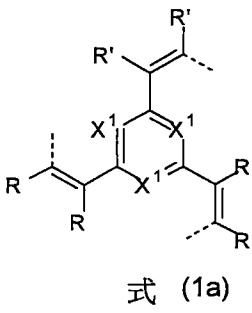
其中所使用的符號具有前文所給出的定義。

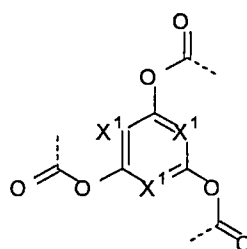
以下描述如出現於式(1)至(5)之結構中的較佳二價 X^2 或 X^3 基團。

於本發明之一較佳實施態樣中，符號 X^2 在各情況下係相同或相異的且為 $-CR'=CR'-$ 、 $-C(=O)-O-$ 或 $-C(=O)-NR''-$ 。於本發明之另一較佳實施態樣中，符號 X^3 在各情況下係相同或相異的且為 $-CR'=CR'-$ 、 $-C(=O)-O-$ 或 $-C(=O)-NR''-$ 。較佳的 X^2 和 X^3 之組合為：

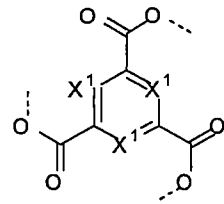
X^2	X^3	X^3
$-CR'=CR'-$	$-CR=CR-$	$-CR=CR-$
$-C(=O)-O-$	$-C(=O)-O-$	$-C(=O)-O-$
$-C(=O)-O-$	$-C(=O)-O-$	$-CR=CR-$
$-C(=O)-O-$	$-CR=CR-$	$-CR=CR-$
$-C(=O)-NR''-$	$-C(=O)-NR''-$	$-C(=O)-NR''-$
$-C(=O)-NR''-$	$-C(=O)-NR''-$	$-CR=CR-$
$-C(=O)-NR''-$	$-CR=CR-$	$-CR=CR-$

式(1)之基團較佳可由下式(1a)至(1m)表示：

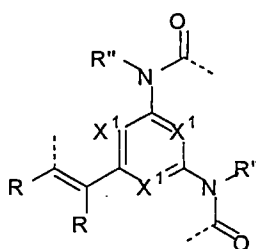




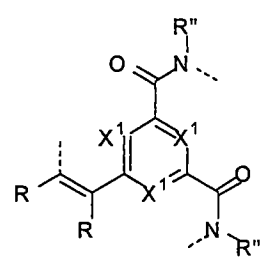
式 (1d)



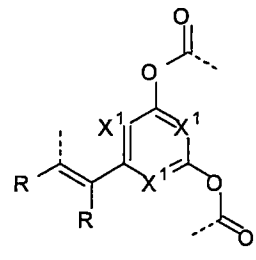
式 (1e)



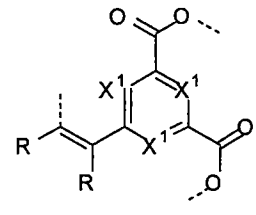
式 (1f)



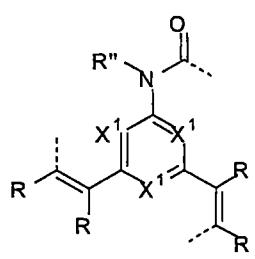
式 (1g)



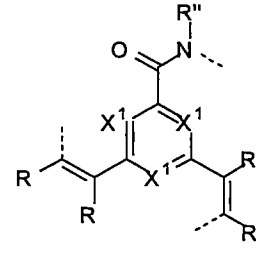
式 (1h)



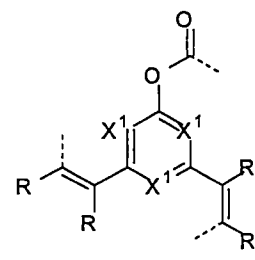
式 (1i)



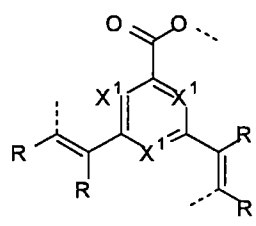
式 (1j)



式 (1k)



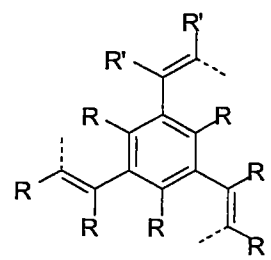
式 (1l)



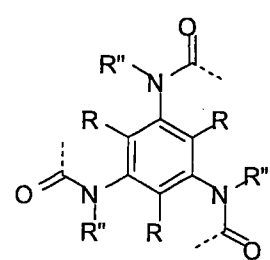
式 (1m)

其中該等符號具有前文所給出的定義。並且，式(1f)至(1m)中的 R 基較佳彼此形成芳族或雜芳族環系統。

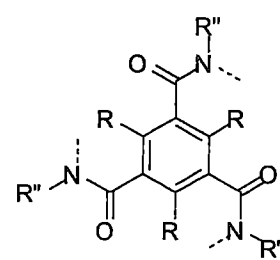
式(2)至(5)之基團係對應地較佳選自下式(2a)至(5e)的群組：



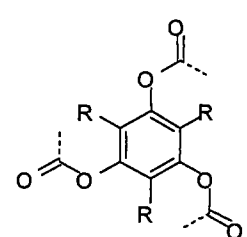
式 (2a)



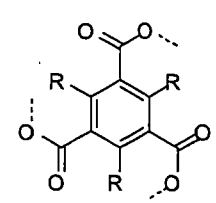
式 (2b)



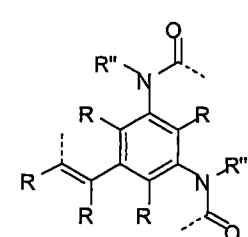
式 (2c)



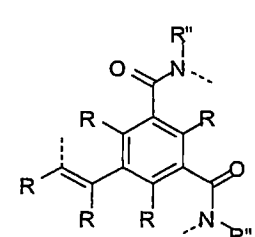
式 (2d)



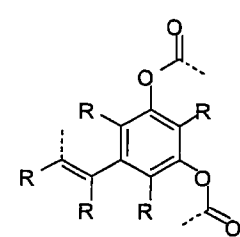
式 (2e)



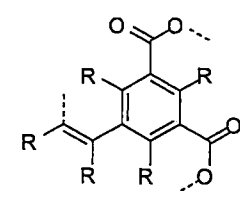
式 (2f)



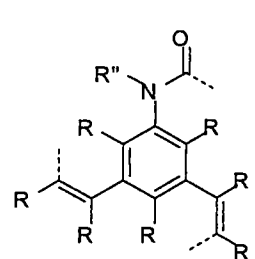
式 (2g)



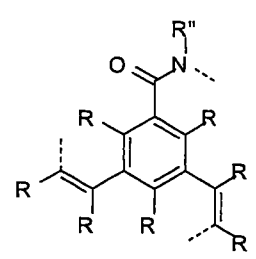
式 (2h)



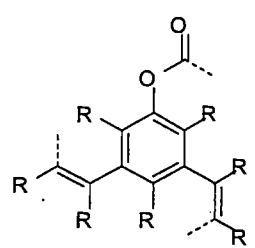
式 (2i)



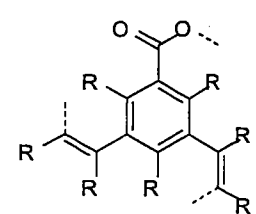
式 (2j)



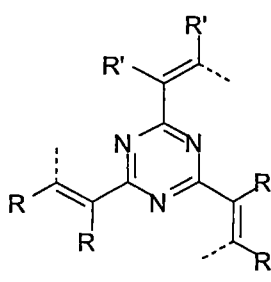
式 (2k)



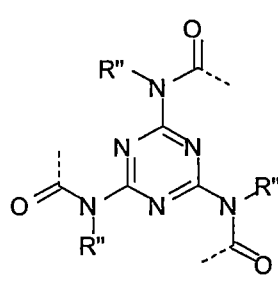
式 (2l)



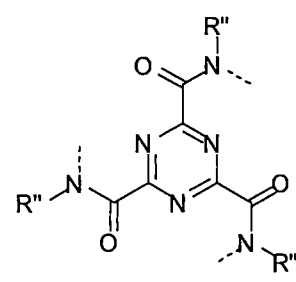
式 (2m)



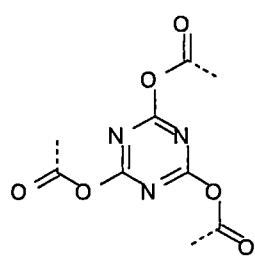
式 (3a)



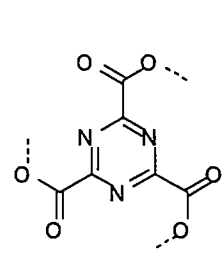
式 (3b)



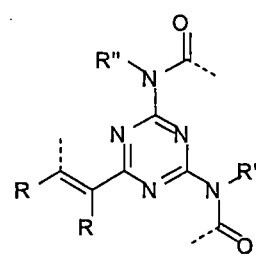
式 (3c)



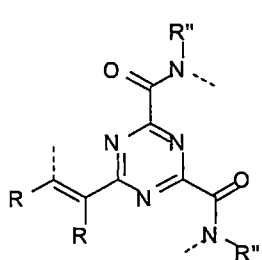
式 (3d)



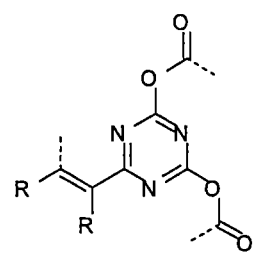
式 (3e)



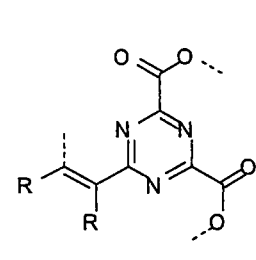
式 (3f)



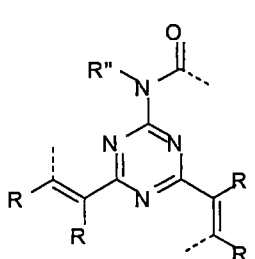
式 (3g)



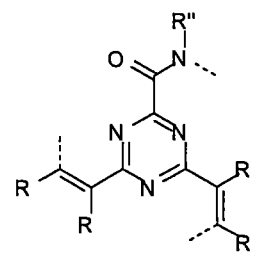
式 (3h)



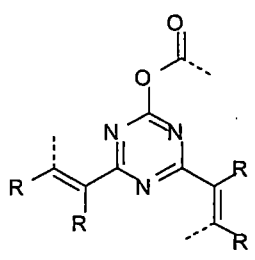
式 (3i)



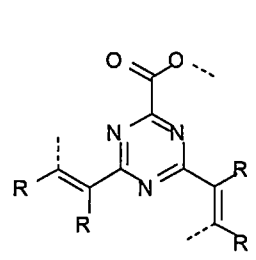
式 (3j)



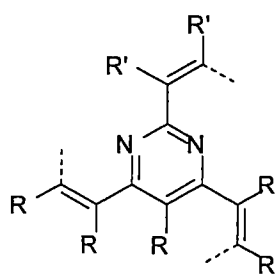
式 (3k)



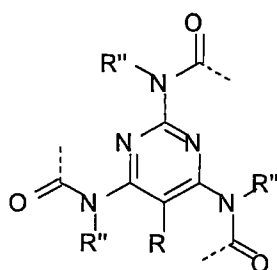
式 (3l)



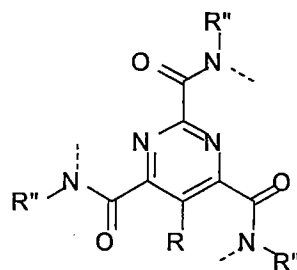
式 (3m)



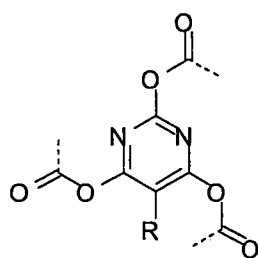
式 (4a)



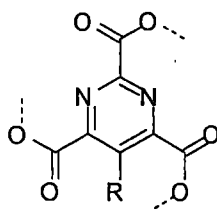
式 (4b)



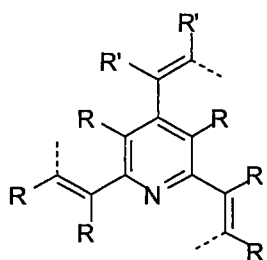
式 (4c)



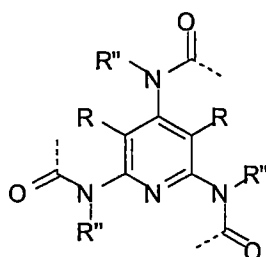
式 (4d)



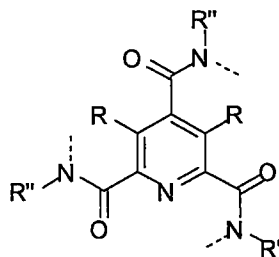
式 (4e)



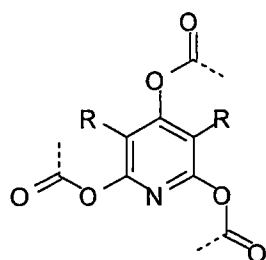
式 (5a)



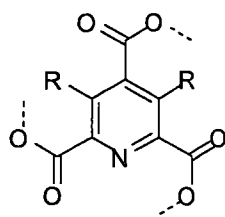
式 (5b)



式 (5c)



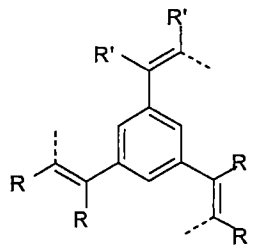
式 (5d)



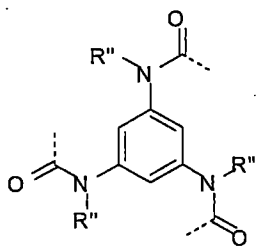
式 (5e)

其中該等符號具有前文所給出的定義。並且，式(2f)至(2m)及(3f)至(3m)中的 R 基較佳彼此形成芳族或雜芳族環系統。

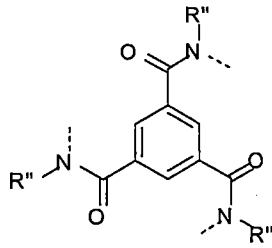
尤佳者為下式(2a')至(2m')的基團：



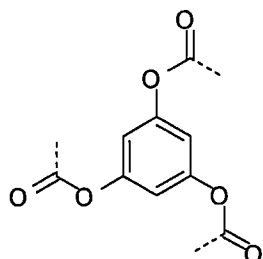
式 (2a')



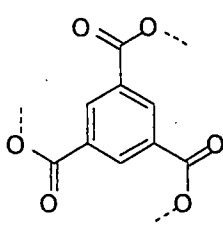
式 (2b')



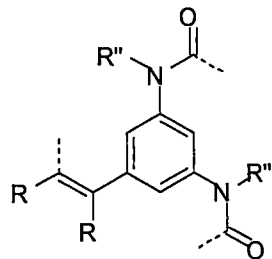
式 (2c')



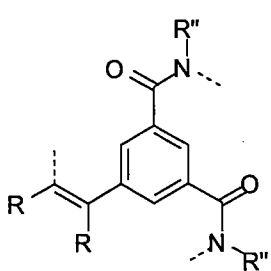
式 (2d')



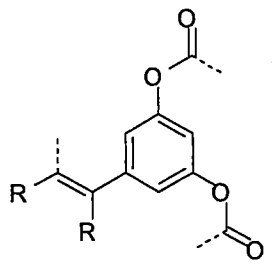
式 (2e')



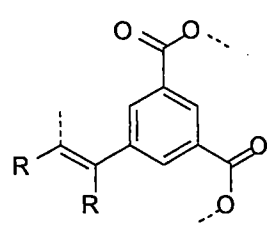
式 (2f')



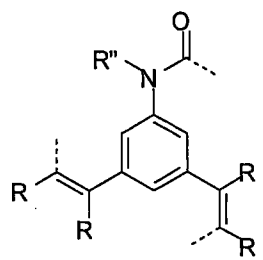
式 (2g')



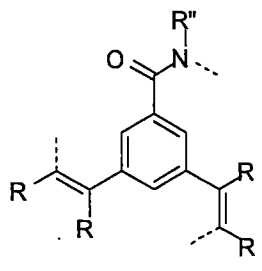
式 (2h')



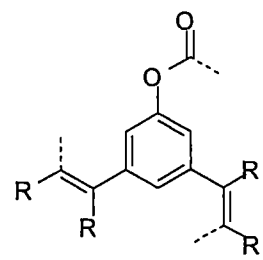
式 (2i')



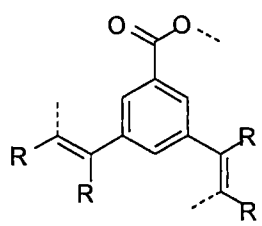
式 (2j')



式 (2k')



式 (2l')



式 (2m')

其中該等符號具有前文所給出的定義。並且，式(2f')至(2m')中的 R 基較佳彼此形成芳族或雜芳族環系統。

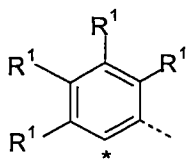
X^2 或 X^3 為 $-C(=O)-NR''$ -時， R'' 較佳於各情況下係相同或相異的且為具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基或具有 6 至 24 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其各可經一或多個 R^1 基取代。更佳地， R'' 在各情況下係相同或相異的且為具有 1 至 5 個碳原子之直鏈烷基或具有 3 至 6 個碳原子之支鏈或環狀烷基或具有 6 至 12 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其各可經一或多個 R^1 基取代，但較佳為未經取代。

X^2 基團為順式鍵結(cis-bonded)之烯基 $-CR'=CR'$ -時，可較佳者係 R' 基彼此形成脂族或雜脂族環系統時。取代基形成這樣的環的方式係詳述於後文。

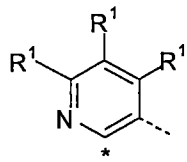
X^3 基團為烯基 $-CR=CR-$ 且 R 基並未彼此形成芳族或雜芳族環系統時，基團之較佳實施態樣係如同前文或後文中針對 X^2 所詳述者。

X^3 為 $-CR=CR-$ 且 R 取代基彼此形成芳族或雜芳族環系統時，基團較佳為芳基或雜芳基其具有 5 至 13 個芳族環原子且較佳含有不超過兩個雜原子，更佳為不超過一個雜原子，其中該雜原子係選自 N、O 及 S，較佳為 N 及 O，更佳為 N。此並非意指鍵結至此基團的任何取代基亦不可含有雜原子。

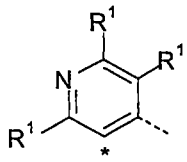
$X^3 = -CR=CR-$ (其中，取代基形成芳族或雜芳族環系統)
的較佳實施態樣係如下式(6)至(22)之結構：



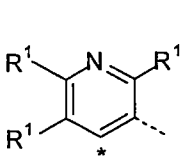
式 (6)



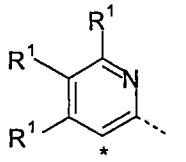
式 (7)



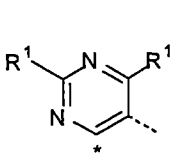
式 (8)



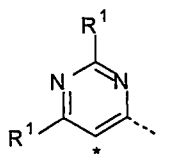
式 (9)



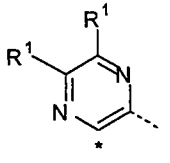
式 (10)



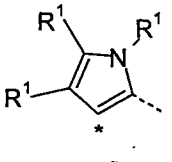
式 (11)



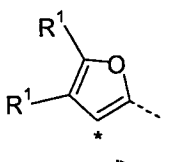
式 (12)



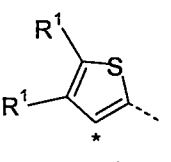
式 (13)



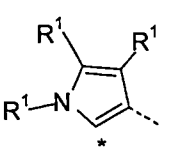
式 (14)



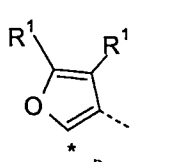
式 (15)



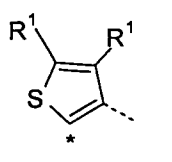
式 (16)



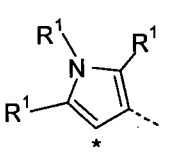
式 (17)



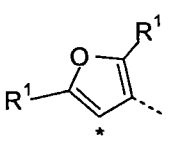
式 (18)



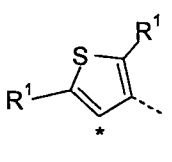
式 (19)



式 (20)



式 (21)



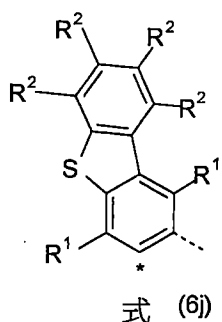
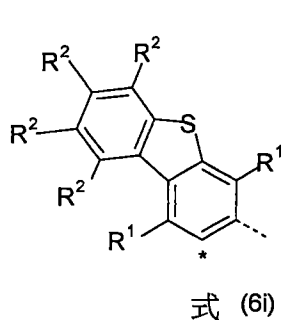
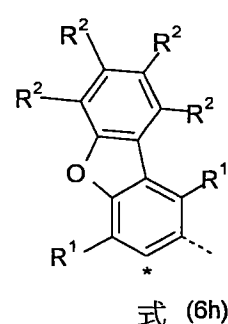
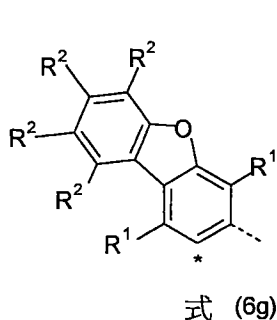
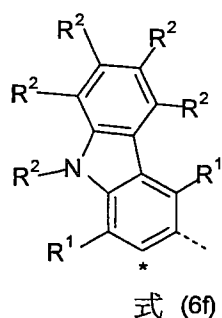
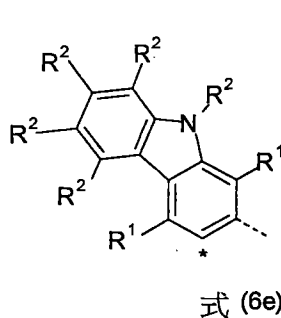
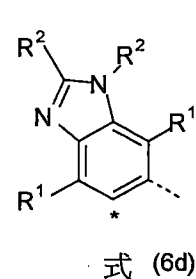
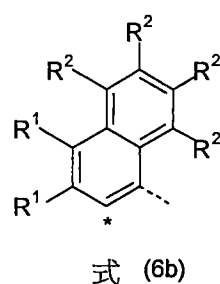
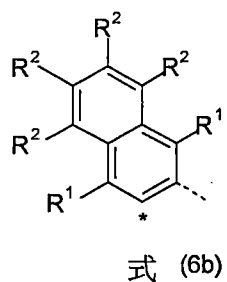
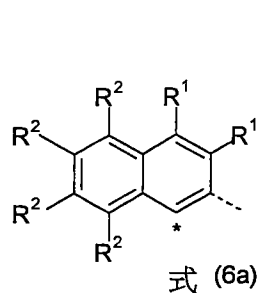
式 (22)

其中，虛線鍵表示各情況下雙牙子配位基與此結構鍵結的位置，*表示式(6)至(22)之單元與中心三價芳基或雜芳基鍵連的位置，所使用之其他符號具有如前文給出的定義。

尤佳者為視需要經取代的以上所示之式(6)至(10)的六員芳族環及六員雜芳族環。特佳者為鄰位伸苯基(ortho-phenylene)，即，前述式(6)之基團。

並且，如亦於上文所述，亦可為相鄰之取代基一起形

成環系統，因而可形成稠合結構(fused structure)，包括稠合的芳基及雜芳基，例如蔡、喹啉、苯并咪唑、呋唑、二苯并呋喃或二苯并噻吩(dibenzothiophene)。這樣的環形成係圖示如下，於前述式(6)之基團中，其導致下式(6a)至(6j)的基團：



其中所使用的符號具有前文所給出的定義。

通常情況為存在於式(1)至(5)之單元中的三個 X^2 和 X^3 基團可為相同或相異的。於本發明之一較佳實施態樣中，所有三個 X^2 和 X^3 基團係相同的且亦具有相同的取代。此較佳者之理由為較好的可合成性(synthetic

accessibility)。於本發明之另一較佳實施態樣中， X^2 和 X^3 基團係相異的，其中兩個 X^3 基團也可為相同或相異的。此較佳者之理由為較好的溶解度(solubility)以及通常較低的化合物昇華溫度(sublimation temperature)。

以下描述本發明之金屬錯合物中的較佳金屬。於本發明之一較佳實施態樣中，金屬為過渡金屬(其中，於本發明之內容中，過渡金屬不包括鐳系元素(lanthanides)及錒系元素(actinides))，或為主族金屬(main group metal)。金屬為主族金屬時，其較佳選自第 3 及第 4 主族的金屬，較佳為 Al(III)、In(III)、Ga(III)或 Sn(IV)，尤其是 Al(III)。金屬為過渡金屬時，其較佳選自由下列所組成之群組：鉻、鉬、鎢、鎳、鈦、鐵、鎳、鈷、鎳、鈮、鉑、銅、銀及金；尤其是鉬、鎢、鎳、鈦、鐵、鈷、銅、鉑及金。特佳者為鈷。金屬可以不同的氧化態存在。較佳者係上述金屬呈下列氧化態：Cr(0)、Cr(III)、Cr(VI)、Mo(0)、Mo(III)、Mo(VI)、W(0)、W(III)、W(VI)、Re(I)、Re(III)、Re(IV)、Ru(II)、Ru(III)、Os(II)、Os(III)、Os(IV)、Rh(III)、Ir(III)、Ir(IV)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Ni(II)、Ni(IV)、Pt(IV)、Cu(II)、Cu(III)、Au(III)及 Au(V)。特佳者為 Mo(0)、W(0)、Re(I)、Ru(II)、Os(II)、Rh(III)及 Ir(III)。極特佳為 Ir(III)。尤其在使用重過渡金屬(heavy transition metal)例如 Ir(III)的情況中，本發明之化合物為磷光化合物(phosphorescent compound)。

尤佳為當如下文中詳列之子配位基及式(1)之架橋的較佳實施態樣係與金屬的較佳實施態樣組合時。尤佳者因此係其中該金屬為 Ir(III)且其具有式(2)至(5)或(2a)至(5e)之架橋以及式(2)至(5)或較佳實施態樣中的 X^2 或 X^3 基團係具有上文詳述之較佳實施態樣的金屬錯合物。

以下描述接合至式(1)之架橋或前述較佳實施態樣的雙牙子配位基。雙牙子配位基的較佳實施態樣尤其取決於所使用的特定金屬。三個雙牙子配位基可為相同或相異的。當所選擇的全部三個雙牙子配位基為相同時，此獲致 C_3 -對稱金屬錯合物(當式(1)單元亦具有 C_3 對稱性(C_3 symmetry)時)，就配位基的合成而言，此乃有利的。然而，亦可為有利者係選擇三個不同的雙牙子配位基或是選擇二個相同的子配位基及一個不同的第三子配位基，以致產生 C_1 -對稱(C_1 -symmetric)金屬錯合物，因為這使得有較大可能之配位基變化(variation)，而使錯合物之所欲性質(例如，HOMO 及 LUMO 位置或發光顏色(emission colour))可更易於變化。再者，錯合物的溶解度因此亦可獲得改良而毋須使用長的脂族或芳族之賦予溶解度的基團(solubility-imparting group)。此外，不對稱的錯合物(unsymmetric complex)，與類似的對稱錯合物相比，常具有較低的昇華溫度。

於本發明之一較佳實施態樣中，三個雙牙子配位基係選為相同的，或者是雙牙子配位基中的兩個係選為相同的而第三個雙牙子配位基係與前兩個雙牙子配位基不同。於

此內容中，"相同的子配位基"意指第一，所選之配位基結構本身為相同的，以及第二，此等結構亦具有同樣的取代。

於本發明之一較佳實施態樣中，各雙牙子配位基係相同或相異的且為單陰離子性(monoanionic)或未荷電的(uncharged)。更佳地，各雙牙子配位基為單陰離子性。

於本發明之另一較佳實施態樣中，雙牙子配位基的配位原子(coordinating atom)係在各情況下為相同或相異的且係選自 C、N、P、O、S 及/或 B，更佳為 C、N 及/或 O。

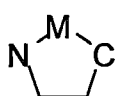
當金屬係選自主族金屬時，雙牙子配位基的配位原子較佳在各情況下係相同或相異的且係選自 N、O 及/或 S。更佳地，雙牙子配位基係具有兩個氮原子或兩個氧原子或者一個氮原子與一個氧原子(每個子配位基)作為配位原子。於此情況下，三個子配位基各者之配位原子可為相同的、或彼等可為相異的。

當金屬係選自過渡金屬時，雙牙子配位基的配位原子在各情況下較佳為相同或相異的且係選自 C、N、O 及/或 S，更佳為 C、N 及/或 O，最佳為 C 及/或 N。雙牙子配位基較佳具有一個碳原子與一個氮原子或兩個碳原子或兩個氮原子或兩個氧原子或一個氧原子與一個氮原子(每個子配位基)作為配位原子。於此情況下，三個子配位基各者之配位原子可為相同的、或彼等可為相異的。更佳地，雙牙子配位基之至少一者具有一個碳原子與一個氮原子或兩

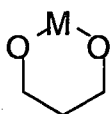
個碳原子作為配位原子，尤其是一個碳原子與一個氮原子。最佳地，雙牙子配位基之至少兩者，尤其是全部的三個雙牙子配位基，係具有一個碳原子與一個氮原子或兩個碳原子作為配位原子，尤其是一個碳原子與一個氮原子。當金屬為 Ir(III)時，更是如此。當金屬為 Ru、Co、Fe、Os、Cu 或 Ag 時，雙牙子配位基中之特佳的配位原子亦為兩個氮原子。

於本發明之一特佳實施態樣中，金屬為 Ir(III)且雙牙子配位基之兩者係各經由一個碳原子與一個氮原子而配位至銱，且第三個雙牙子配位基係經由一個碳原子與一個氮原子或經由兩個氮原子或經由一個氮原子與一個氧原子或經由兩個氧原子，尤其是經由一個碳原子與一個氮原子，而配位至銱。特佳者因此為其中全部的三個雙牙子配位基係鄰位-金屬化(ortho-metallated)(即，與銱形成金屬環(metallacycle)，其中存在有金屬-碳鍵結(metal-carbon bond))的銱錯合物。

另較佳者為，當金屬環(其係由金屬及雙牙子配位基所形成)係 5 員環時，其特佳為當配位原子係 C 與 N、N 與 N、或 N 與 O 時。當配位原子為 O 時，六員金屬環亦可為較佳的。此係以圖示意如後：



五員環

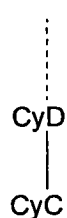


六員環

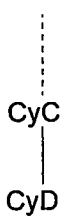
其中 M 為金屬，N 為配位氮原子，C 為配位碳原子，O 表示配位氧原子，所示之碳原子為雙牙配位基的原子。

以下描述之雙牙子配位基(其在金屬為過渡金屬時係較佳的)的結構。

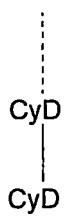
於本發明之一較佳實施態樣中，雙牙子配位基的至少一者、更佳為雙牙子配位基的至少兩者、最佳為全部的三個雙牙子配位基，係於各情況下為相同或相異的且為下式 (L-1)、(L-2)、(L-3) 及 (L-4) 的結構：



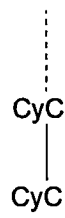
式 (L-1)



式 (L-2)



式 (L-3)



式 (L-4)

其中，虛線鍵表示子配位基到式 (1) 至 (5) 或較佳實施態樣之架橋(bridge)的鍵結(bond)，其他所使用的符號如下：

CyC 在各情況下係相同或相異的且為視需要經取代之芳基或雜芳基，其具有 5 至 14 個芳族環原子且於各情況下係經由碳原子配位至金屬且其係於各情況下經由共價鍵而鍵結至 CyD；

CyD 在各情況下係相同或相異的且為視需要經取代之雜芳基，其具有 5 至 14 個芳族環原子且經由氮原子或經由碳烯(carbene)碳原子配位至金屬且其係經由共價鍵而鍵結至 CyC；

並且，二或更多的視需要(optional)之取代基可一起形成環

系統；此外，視需要的基團較佳係選自前述之 R 基。

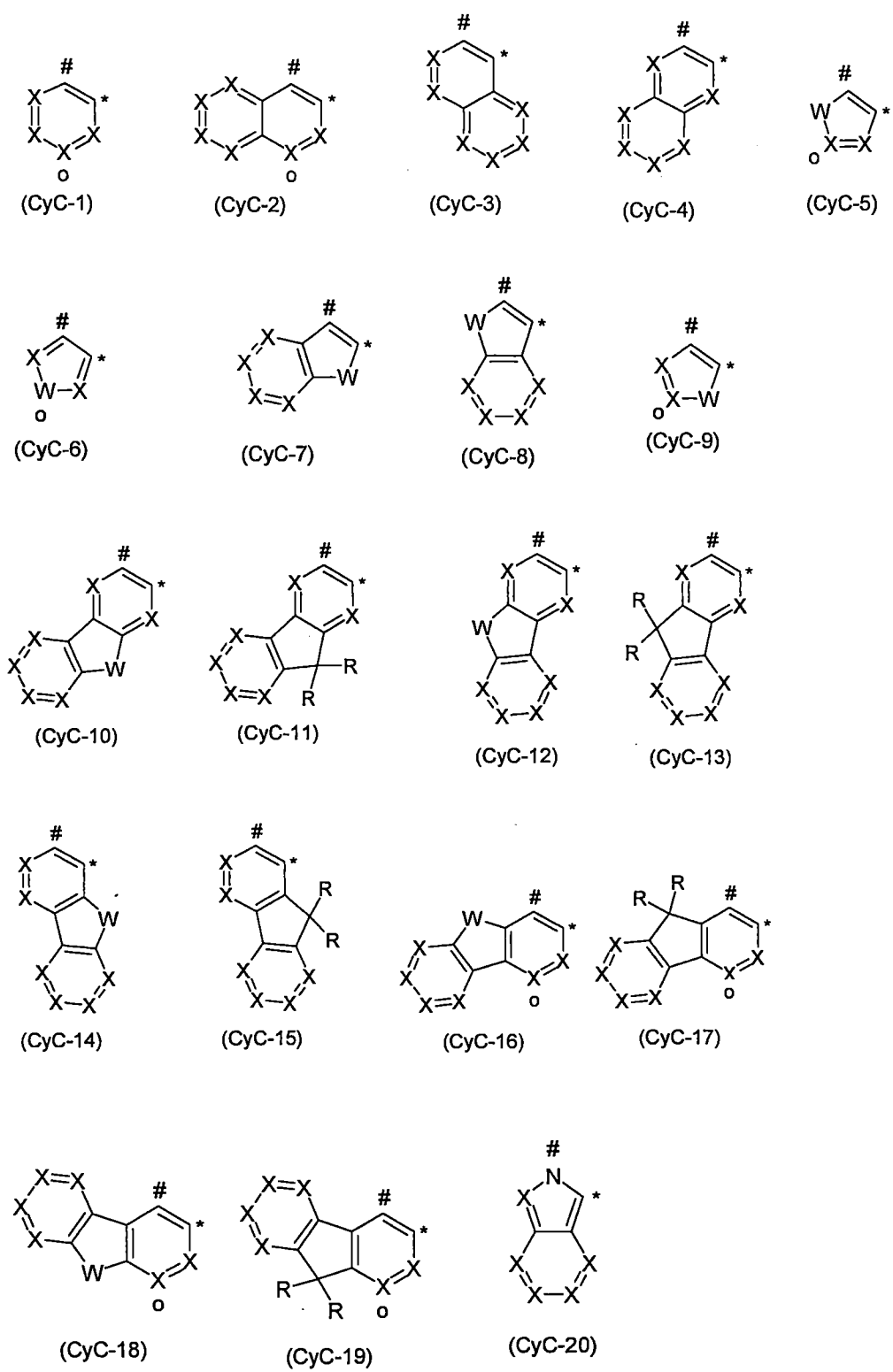
並且，式(L-1)及(L-2)子配位基中的 CyD 較佳係經由未荷電的氮原子或經由碳烯碳原子而配位。又較佳地，式(L-3)之配位基中的兩 CyD 基團中之一者係經由未荷電的氮原子而配位而兩 CyD 基團中之另一者則係經由陰離子性(anionic)氮原子。另較佳地，式(L-1)、(L-2)及(L-4)子配位基中的 CyC 係經由陰離子性碳原子而配位。

特佳者為式(L-1)及(L-2)的雙牙子配位基。

當二或更多取代基，尤其是二或更多 R 基，一起形成環系統時，環系統有可能由直接鍵結至相鄰碳原子的取代基形成。此外，亦有可能的是，於式(L-1)及(L-2)中之 CyC 和 CyD 上的取代基或是於式(L-3)中之兩 CyD 基團上的取代基或是於式(L-4)中之兩 CyC 基團上的取代基係一起形成環，結果為 CyC 與 CyD 或是兩 CyD 基團或是兩 CyC 基團亦可一起形成單稠合的(single fused)芳基或雜芳基作為雙牙配位基。

於本發明一較佳實施態樣中，CyC 為具有 6 至 13 個芳族環原子的芳基或雜芳基，更佳為具有 6 至 10 個芳族環原子，最佳為具有 6 個芳族環原子，其係經由碳原子配位至金屬，其可經一或多個 R 基取代且其係經由共價鍵鍵結至 CyD。

CyC 基團之較佳實施態樣為下式(CyC-1)至(CyC-20)的結構：



其中，該基團於各情況下鍵結至(L-1)或(L-2)中的 CyD、或(L-4)中的 CyC 的位置標為#，且係於標為*的位置配位至金屬，R 具有如前文給出的定義，所使用之其他符號如

下：

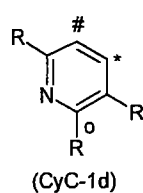
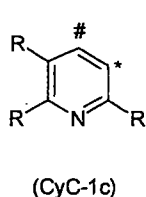
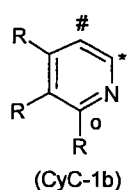
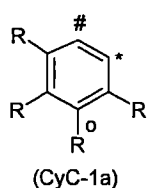
X 在各情況下係相同或相異的且為 CR 或 N，前提為每個環有不超過二個符號 X 為 N；

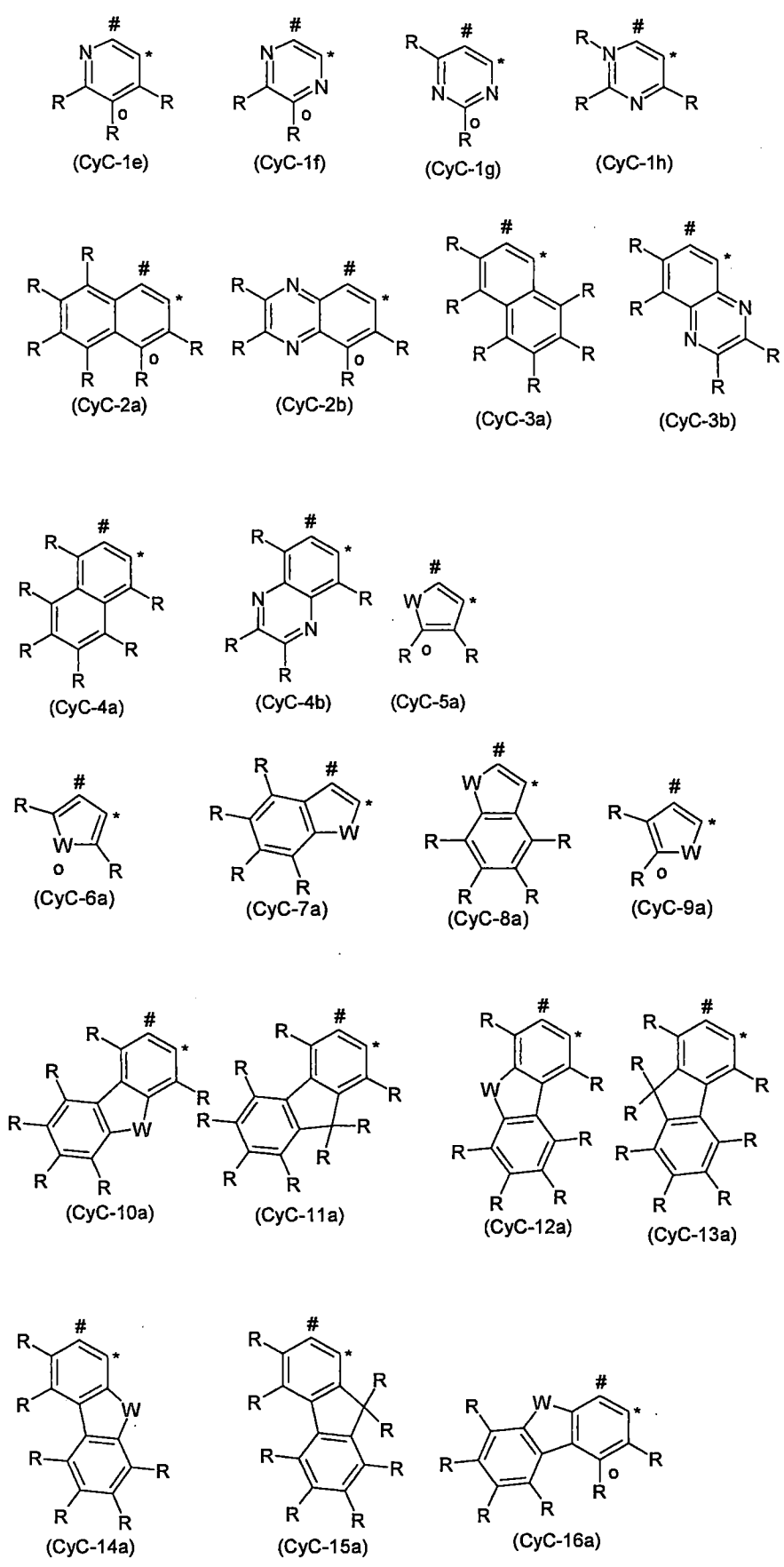
W 在各情況下係相同或相異的且為 NR、O 或 S；

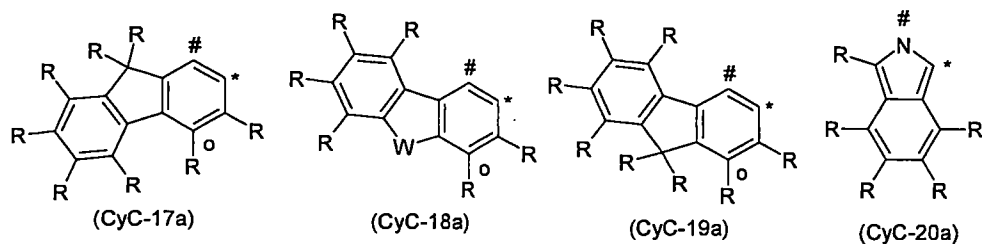
前提為，當式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋(bridge)係鍵結至 CyC 時，一符號 X 為 C 且式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至此碳原子。當 CyC 基團係鍵結至式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋時，該鍵結較佳係經由以上所繪之式中標記為"o"的位置，且因而於該情況下標記有"o"的符號 X 較佳為 C。以上所繪之不含任何標記有"o"之符號 X 的結構係較佳不直接鍵結至式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋，因為就空間緣故(steric reason)，此與架橋的鍵結係不利的。此等 CyC 基團較佳僅於式(L-1)中引入，或者為式(L-4)中之下方基團。

較佳地，CyC 中總計不超過兩個符號 X 為 N，更佳為 CyC 中不超過一個符號 X 為 N，最佳為所有符號 X 為 CR，前提是，當式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至 CyC 時，一個符號 X 為 C 以及式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至此碳原子。

特佳的 CyC 基團為下式(CyC-1a)至(CyC-20a)的基團：





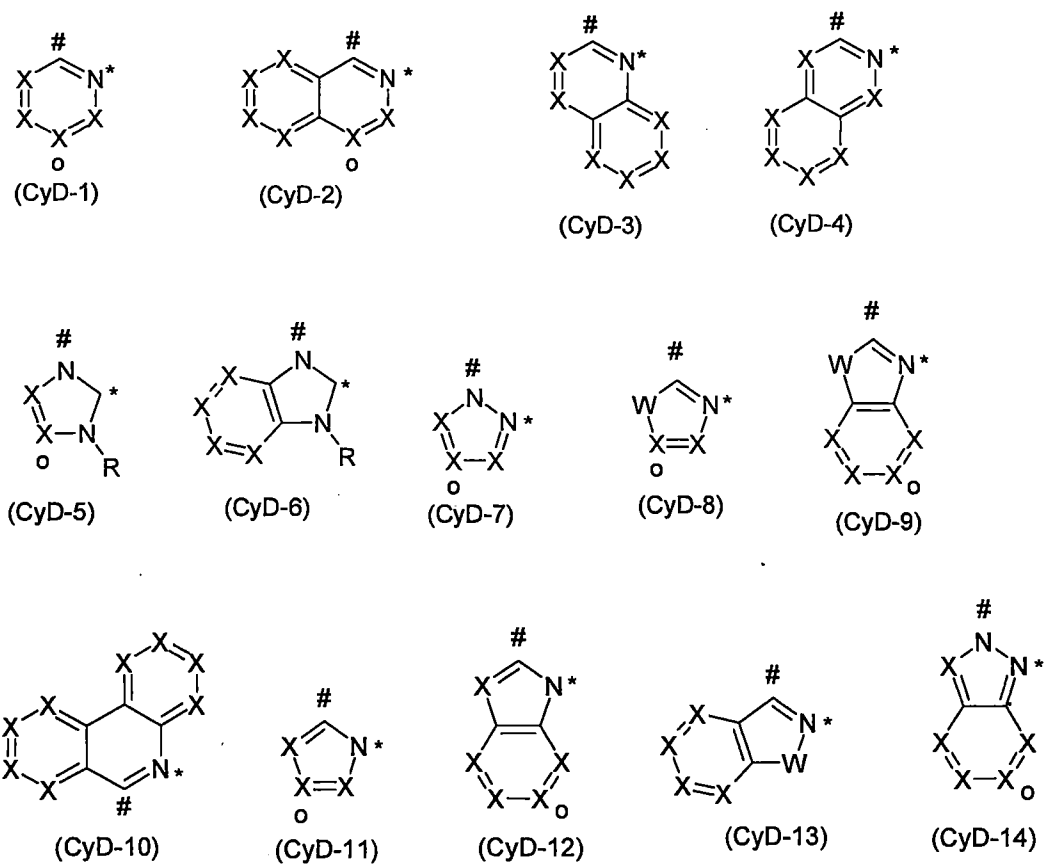


其中所使用的符號具有前文所給出的定義，以及當式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至 CyC 時，一 R 基並未存在且式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至對應的碳原子。當 CyC 基團係鍵結至式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋時，該鍵結較佳係經由以上所繪之式中標記為 "o" 的位置，因而於該情況下在此位置的 R 基較佳不存在。以上所繪之不含任何標記有 "o" 之碳原子的結構較佳係不直接鍵結至式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋。

(CyC-1)至(CyC-19)基團中較佳的基團為(CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13)及(CyC-16)基團，特佳為(CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a)及(CyC-16a)基團。

於本發明之另一較佳實施態樣中，CyD 為具有 5 至 13 個芳族環原子、更佳為具有 6 至 10 個芳族環原子的雜芳基，其經由未荷電的氮原子或經由碳烯碳原子配位至金屬且其可經一或多個 R 基取代且其係經由共價鍵鍵結至 CyC。

CyD 基團的較佳實施態樣為下式(CyD-1)至(CyD-14)的結構：



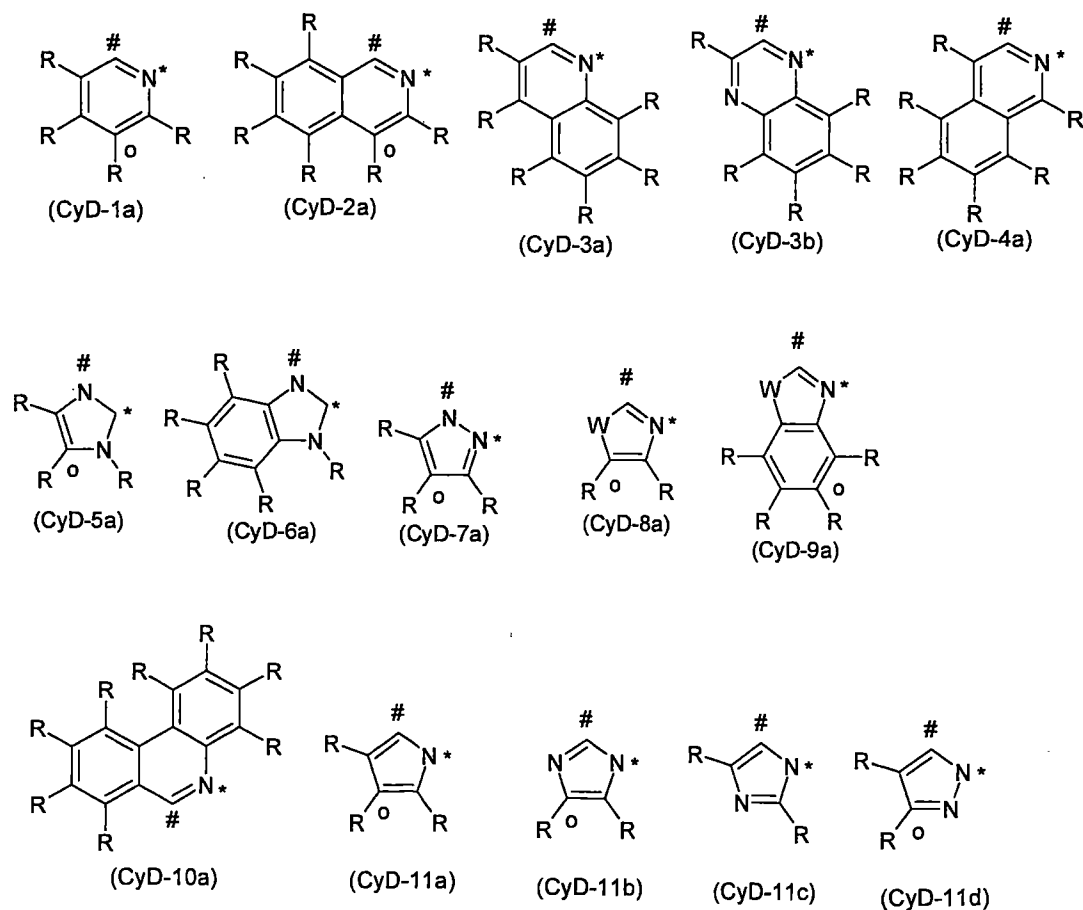
其中，該基團於各情況下鍵結至(L-1)或(L-2)中的 CyC、或(L-3)中的 CyD 的位置標為#，且係於標為*的位置配位至金屬，其中 X、W 及 R 具有如前文給出的定義，前提為，當式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至 CyD 時，一符號 X 為 C 且式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至此碳原子。當 CyD 基團係鍵結至式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋時，該鍵結較佳係經由以上所繪之式中標記為"o"的位置，且因而於該情況下標記有"o"的符號 X 較佳為 C。以上所繪之不含任何標記有"o"之符號 X 的結構係較佳不直接鍵結至式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋，因為就立體緣故(steric reason)，此與架橋的鍵結係不利的。此等 CyD 基團較佳僅於式(L-2)中引入，或者為式(L-

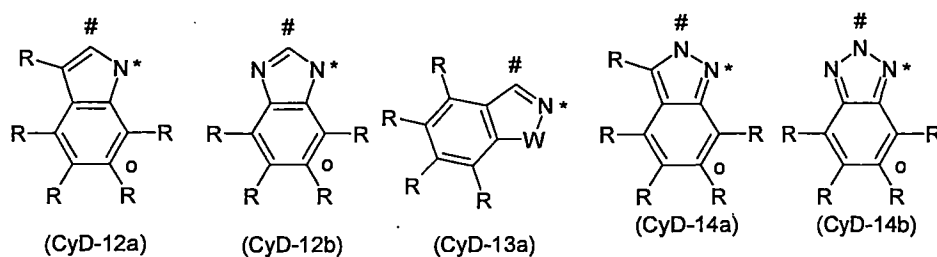
3)中之下方基團。

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

較佳地，CyD 中總計不超過兩個符號 X 為 N，更佳為 CyD 中不超過一個符號 X 為 N，尤佳為所有符號 X 為 CR₃ 前提是，當式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至 CyD 時，一個符號 X 為 C 以及式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至此碳原子。

特佳的 CyD 基團為下式(CyD-1a)至(CyD-14b)的基團：





其中所使用的符號具有前文所給出的定義，以及當式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至 CyD 時，一 R 基並未存在且式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋係鍵結至對應的碳原子。當 CyD 基團係鍵結至式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋時，該鍵結較佳係經由以上所繪之式中標記為"o"的位置，因而於該情況下在此位置的 R 基較佳不存在。以上所繪之不含任何標記有"o"之碳原子的結構較佳係不直接鍵結至式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋。

(CyD-1)至(CyD-10)基團中較佳的基團為(CyD-1)、(CyD-2)、(CyD-3)、(CyD-4)、(CyD-5)及(CyD-6)基團，尤其是(CyD-1)、(CyD-2)及(CyD-3)，特佳為(CyD-1a)、(CyD-2a)、(CyD-3a)、(CyD-4a)、(CyD-5a)及(CyD-6a)基團，尤其是(CyD-1a)、(CyD-2a)及(CyD-3a)。

於本發明一較佳實施態樣中，CyC 為具有 6 至 13 個芳族環原子的芳基或雜芳基，並且 CyD 為具有 5 至 13 個芳族環原子的雜芳基。更佳地，CyC 為具有 6 至 10 個芳族環原子的芳基或雜芳基，並且 CyD 為具有 5 至 10 個芳族環原子的雜芳基。最佳地，CyC 為具有 6 個芳族環原子的芳基或雜芳基，且 CyD 為具有 6 至 10 個芳族環原子的

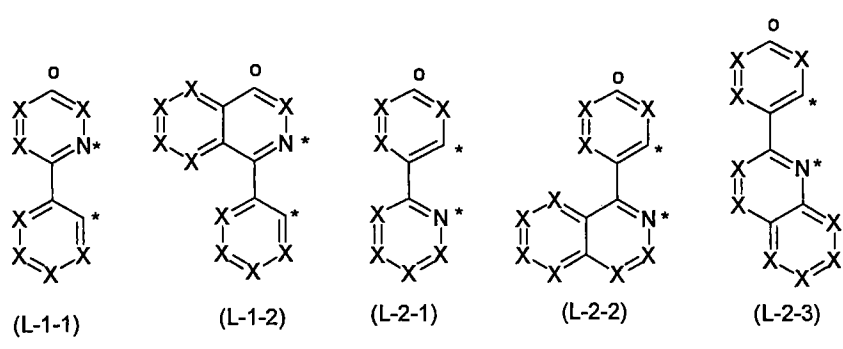
雜芳基。並且，CyC 及 CyD 可經一或多個 R 基取代。

前述較佳的 (CyC-1) 至 (CyC-20) 以及 (CyD-1) 至 (CyD-14) 基團係可彼此組合如於式 (L-1) 及 (L-2) 子配位基中所想要者，前提為 CyC 或 CyD 基團中至少一者具有適合與式 (1) 至 (5) 或較佳實施態樣的架橋附接的位置，適合的附接位置 (suitable attachment site) 係於上述式中標為 "o"。

尤其較佳為當前文所指為特佳之 CyC 及 CyD 基團 (即，式 (CyC-1a) 至 (CyC-20a) 之基團以及式 (CyD1-a) 至 (CyD-14b) 之基團) 係彼此組合時，前提為，此等基團中之至少一者具有適合與式 (1) 至 (5) 或較佳實施態樣的架橋附接的位置，適合的附接位置係於上述式中標為 "o"。因此，不論 CyC 或 CyD 皆不具有此等適合與式 (1) 至 (5) 或較佳實施態樣的架橋附接的位置的組合係非較佳的。

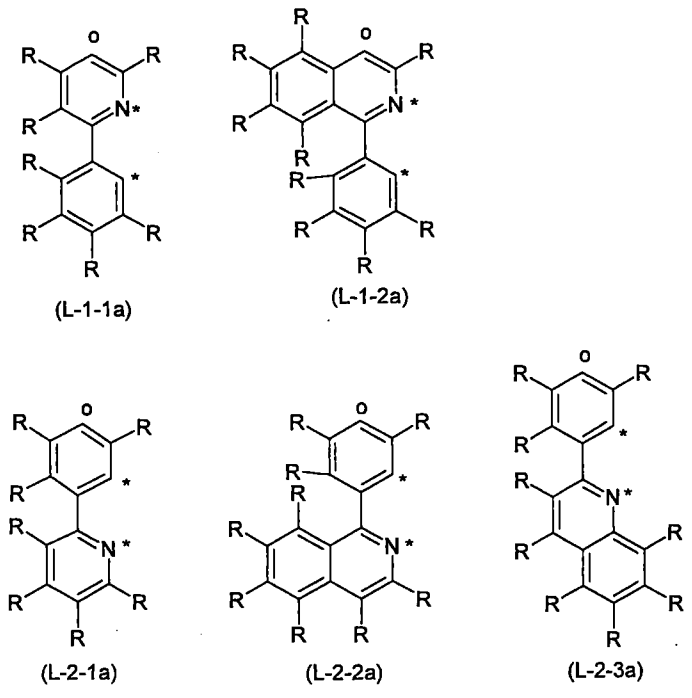
極特佳者為，當 (CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13) 及 (CyC-16) 基團 (尤其是 (CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a) 及 (CyC-16a) 基團) 中的一者係與 (CyD-1)、(CyD-2) 及 (CyD-3) 基團中的一者 (尤其是與 (CyD-1a)、(CyD-2a) 及 (CyD-3a) 基團中的一者) 組合時。

較佳的子配位基 (L-1) 為下式 (L-1-1) 及 (L-1-2) 的結構，較佳的子配位基 (L-2) 為下式 (L-2-1) 至 (L-2-3) 的結構：



其中所使用的符號具有前文所給出的定義且"o"表示與該式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋之鍵結的位置。

特佳的子配位基(L-1)為下式(L-1-1a)及(L-1-2b)的結構，特佳的子配位基(L-2)為下式(L-2-1a)至(L-2-3a)的結構：



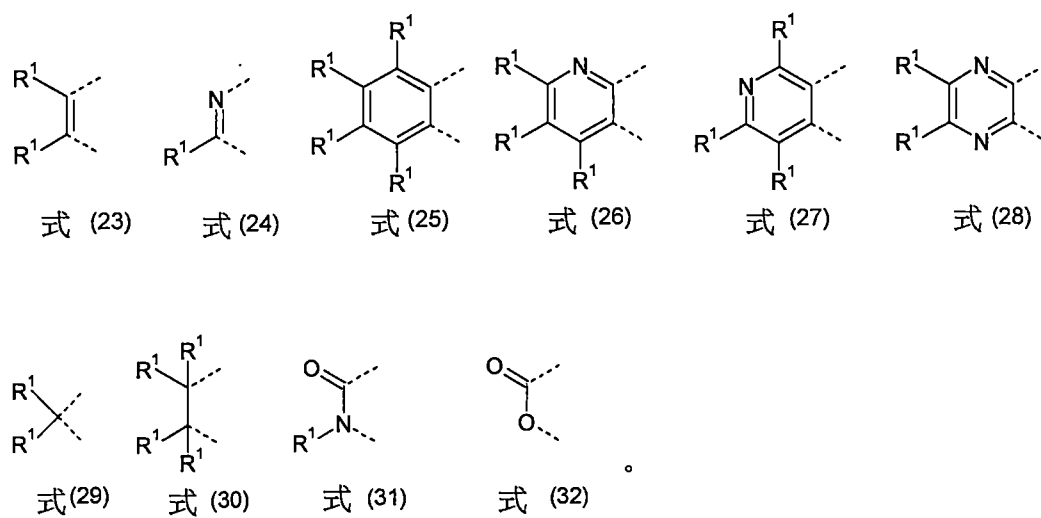
其中所使用的符號具有前文所給出的定義且"o"表示到該式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋之鍵結的位置。

式(L-3)之子配位基中，前述較佳之 CyD 基團也可依

需彼此組合，較佳為將未荷電的 CyD 基團(即，(CyD-1)至(CyD-10)、(CyD-13)或(CyD-14)基團)與陰離子性的 CyD 基團(即，(CyD-11)或(CyD-12)基團)組合，前提為，較佳之 CyD 基團中至少一者具有適合與式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋附接的位置，適合的附接位置係於上述式中標為"o"。

式(L-4)之子配位基中，前述較佳之 CyC 基團也可依需彼此組合，前提為，較佳之 CyC 基團中之至少一者具有適合與式(1)至(5)或較佳實施態樣的架橋附接的位置，適合的附接位置係於上述式中標為"o"。

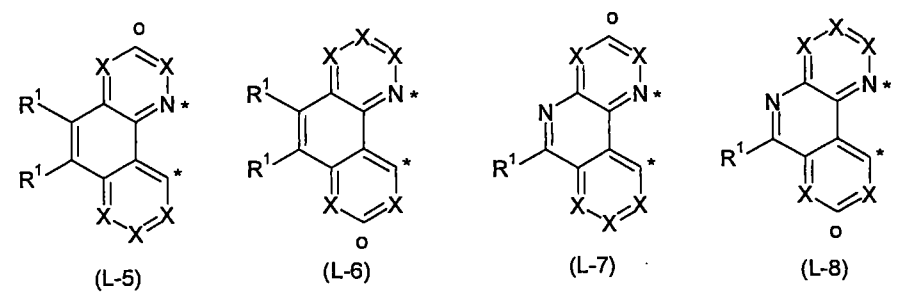
當兩個 R 基，其中一者鍵結至 CyC 而另一者鍵結至 CyD(於式(L-1)及(L-2)中)或者其中一者鍵結至一 CyD 基團而另一者鍵結至另一 CyD 基團(於式(L-3)中)或者其中一者鍵結至一 CyC 基團而另一者鍵結至另一 CyC 基團(於式(L-4)中)，係彼此形成環系統時，此可獲致橋接的(bridged)子配位基且，例如，亦獲致總體表示單一較大雜芳基(例如，苯並[h]喹啉(benzo[h]quinoline)等等)的子配位基。式(L-1)及(L-2)中於 CyC 和 CyD 上的取代基之間或者式(L-3)中於兩個 CyD 基團上的取代基之間或者式(L-4)中於兩個(CyC)基團上的取代基之間的環形成，較佳係經由根據下式(23)至(32)之一者的基團：

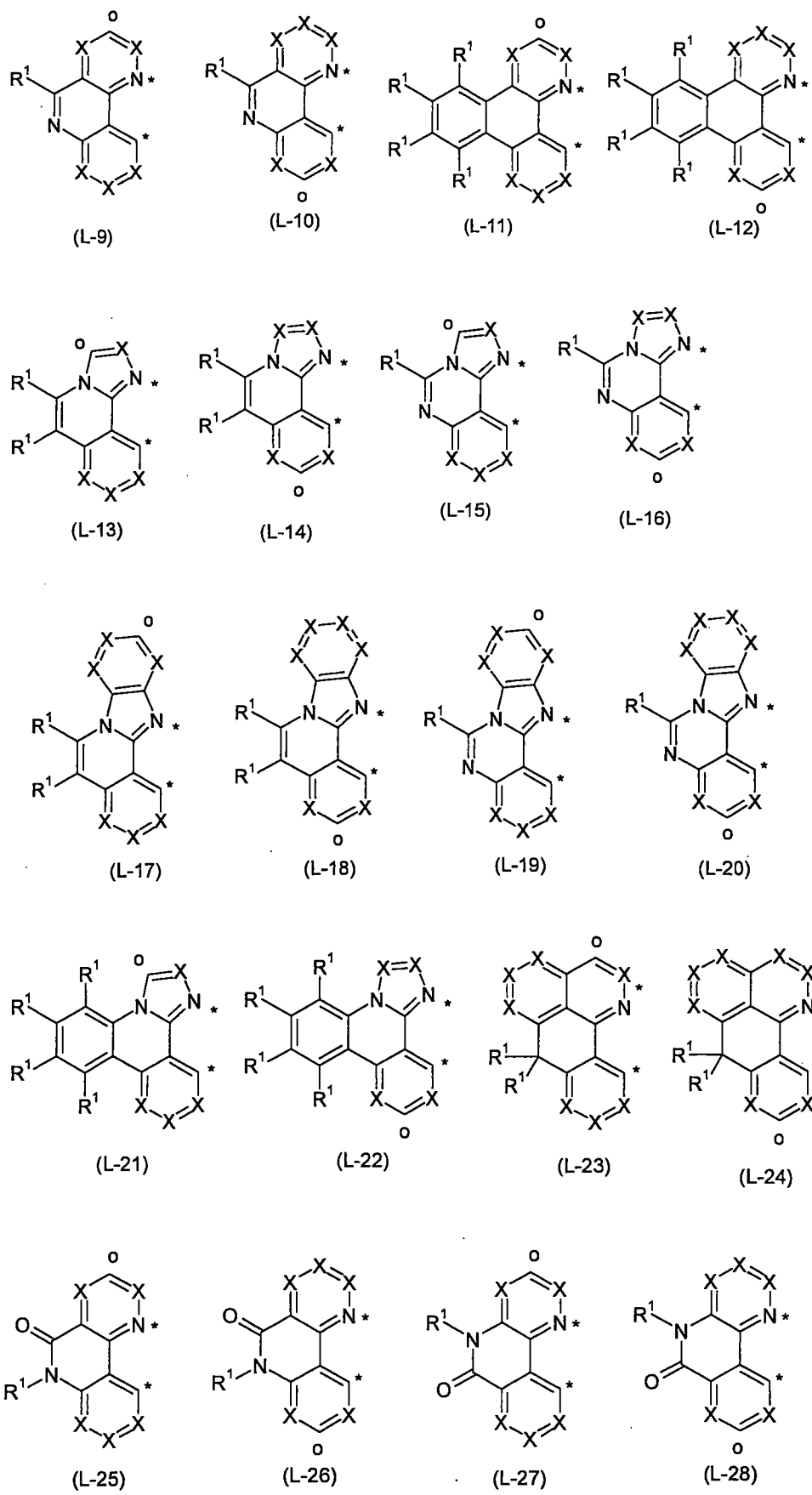


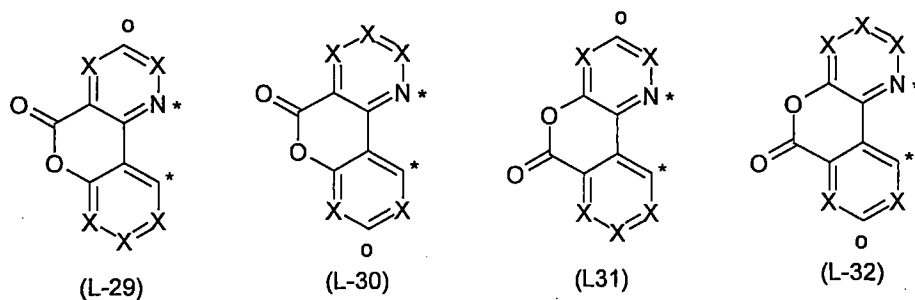
其中 R^1 具有前文所給出的定義且虛線鍵表示與 CyC 或 CyD 的鍵結。並且，前述者中不對稱的基團可以二個可能選擇中的各者併入；例如，在式(32)的基團中，氧原子可鍵結至 CyC 基團且羰基鍵結至 CyD 基團，或者氧原子可鍵結至 CyD 基團且羰基鍵結至 CyC 基團。

並且，式(29)之基團特佳係當此導致環形成以產生六員環(如下所示)時(例如，藉由式(L-23)及(L-24))。

透過於不同環中的兩 R 基之間的環形成而產生的較佳配位基為下示之式(L-5)至(L-32)的結構：







其中所使用的符號具有前文所給出的定義且 "o" 表示此子配位基連接至式 (1) 至 (5) 或較佳實施態樣之基團的位置。

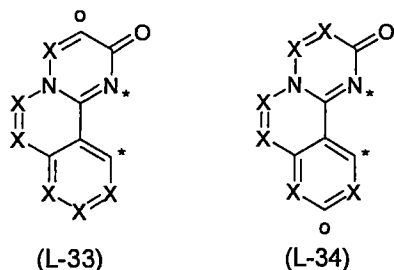
於式 (L-5) 至 (L-32) 子配位基之一較佳實施態樣中，總共有一個符號 X 為 N 且其他符號 X 為 CR，或者所有符號 X 為 CR。更佳為，所有符號 X 為 CR。

於本發明另一實施態樣中，較佳者為，在基團 (CyC-1) 至 (CyC-20) 或 (CyD-1) 至 (CyD-14) 中或在子配位基 (L-5) 至 (L-32) 中，若原子 X 中之一者為 N (當鍵結為與此氮原子相鄰之取代基的 R 基團不為氫或氘時)。這類似地適用於較佳結構 (CyC-1a) 至 (CyC-20a) 或 (CyD-1a) 至 (CyD-14b)，其中與非配位氮原子相鄰鍵結的取代基較佳為非氫或氘的 R 基團。

此取代基 R 較佳為選自下列的基團：CF₃、OCF₃、具有 1 至 10 個碳原子之烷基或烷氧基 (尤其是具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基)、具有 2 至 10 個碳原子之二烷基胺基 (dialkylamino group)、芳族或雜芳族環系統或芳烷基 (aralkyl) 或雜芳烷基 (heteroaralkyl)。此等基團為空間苛求基團 (sterically demanding group)。又較佳

地，此 R 基亦可與相鄰 R 基形成環。

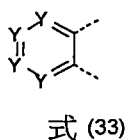
其中之金屬係過渡金屬之其他適於金屬錯合物的雙牙子配位基為下式(L-33)或(L-34)的子配位基：



其中，R 具有前文所給出的定義，*表示配位至金屬的位置，"o"表示子配位基與式(1)至(5)或較佳實施態樣之基團的連結的位置，其他所使用的符號如下：

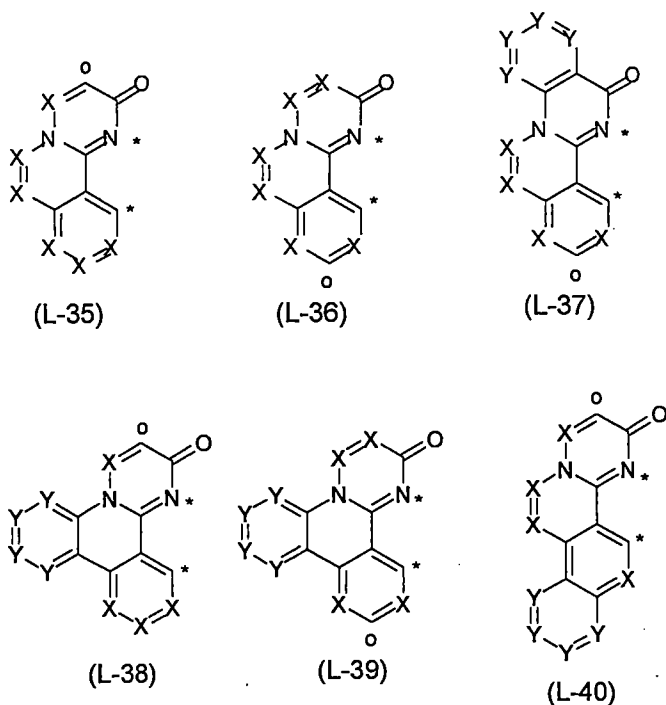
X 在各情況下係相同或相異的且為 CR 或 N，前提為，每個環有不超過一個符號 X 為 N，以及前提為，一個符號 X 為 C 且式(1)至(5)或較佳實施態樣之基團係鍵結至此碳原子。

當子配位基(L-33)及(L-34)中鍵結至相鄰碳原子的兩個 R 基彼此形成芳族環時，此環連同該兩相鄰碳原子較佳為下式(33)之結構：



其中，虛線鍵標示子配位基內此基團之鍵連，以及 Y 在各情況下係相同或相異的且為 CR¹ 或 N 且較佳為不超過一個符號 Y 為 N。

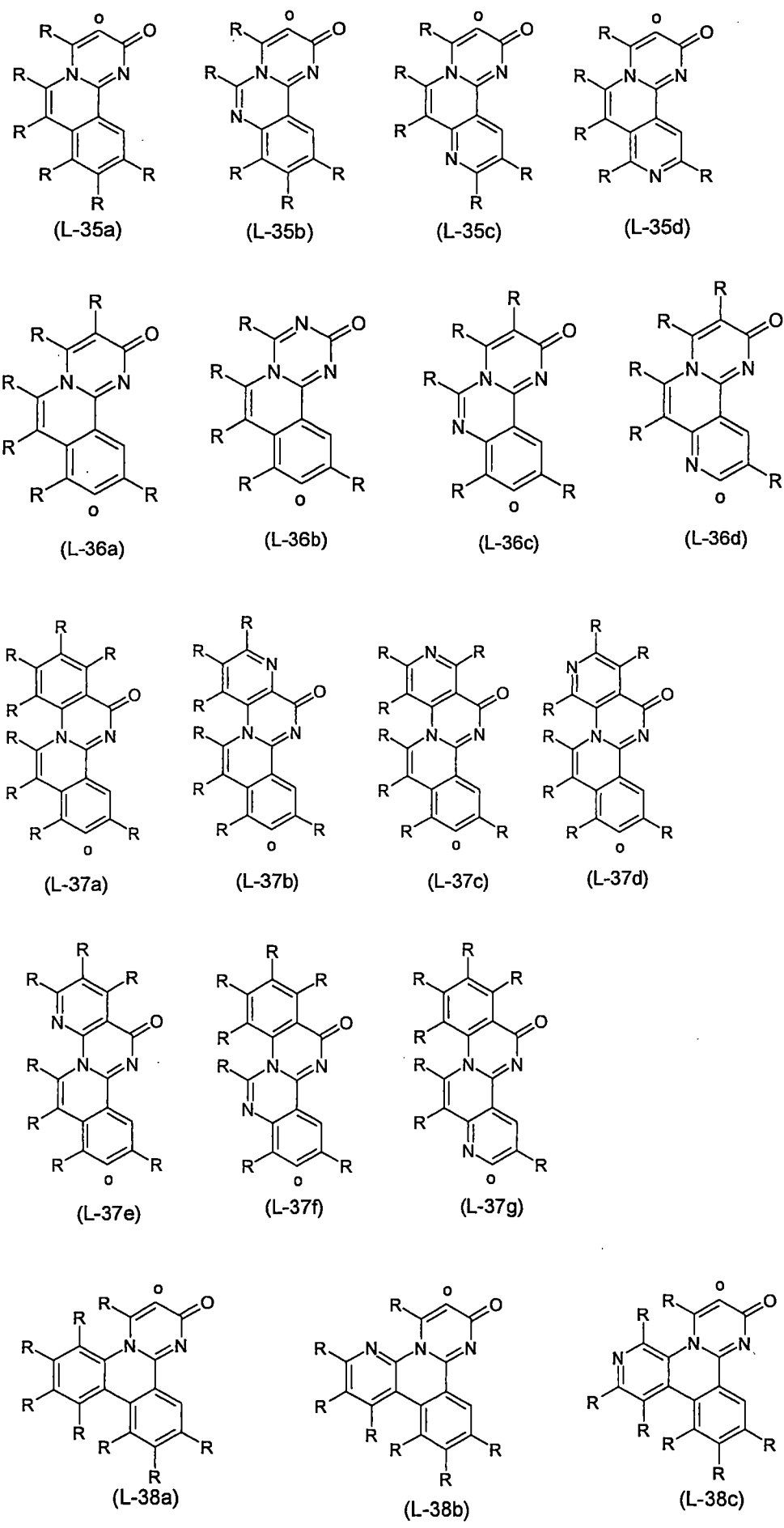
於子配位基(L-33)或(L-34)之一較佳實施態樣中，存在不超過一個式(33)之基團。子配位基因此較佳為下式(L-35)至(L-40)的子配位基：

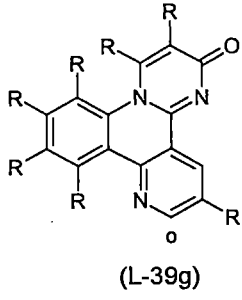
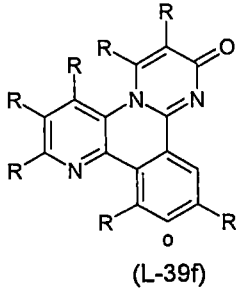
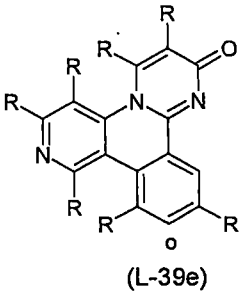
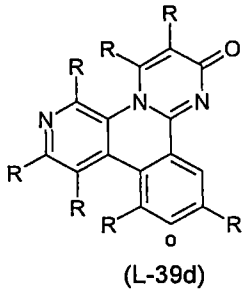
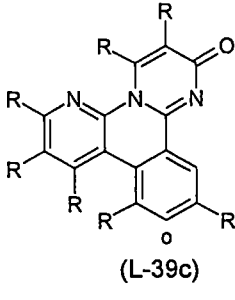
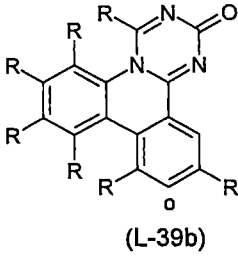
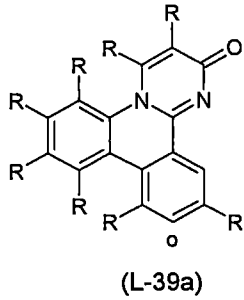
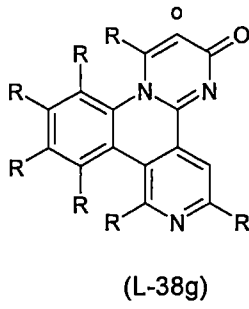
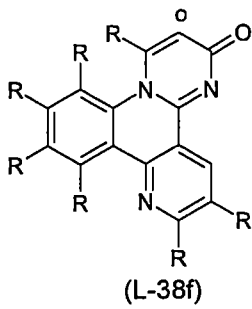
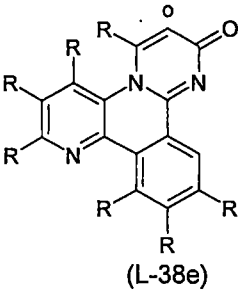
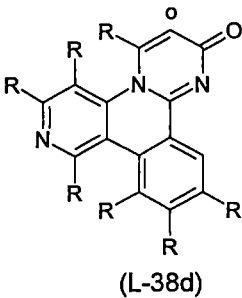


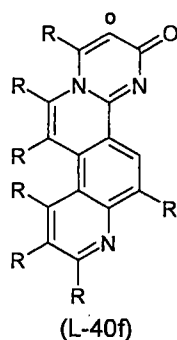
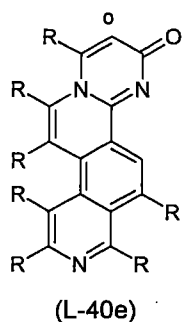
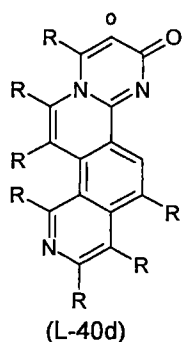
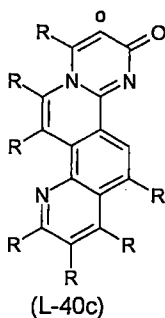
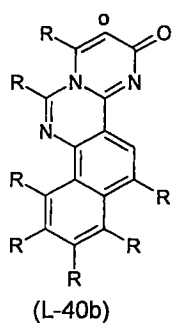
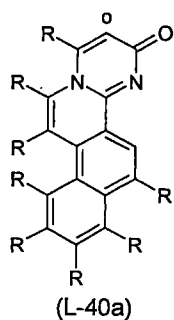
其中，X 在各情況下係相同或相異的且為 CR 或 N，但 R 基一起不形成芳族或雜芳族環系統且其他符號具有前文所給出的定義。

於本發明之一較佳實施態樣中，式(L-33)至(L-40)的子配位基中，總共有 0、1 或 2 個符號 X 以及 Y(若存在的話)為 N。更佳地，總共有 0 或 1 個符號 X 以及 Y(若存在的話)為 N。

式(L-35)至(L-40)的較佳實施態樣為下式(L-35a)至(L-40f)的結構：







其中，所使用的符號具有前文所給出的定義且"o"表示與式(1)至(5)或較佳實施態樣之基團的鍵連的位置。

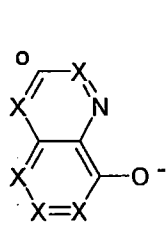
於本發明之一較佳實施態樣中，對於與金屬之配位呈鄰位位置的 X 基團為 CR。於此基團中，鍵結在對於與金屬之配位呈鄰位之位置的 R 較佳係選自下列所組成之群組：H、D、F 及甲基。

於本發明另一實施態樣中，較佳為(若原子 X 之一者或 Y(若存在的話)之一者為 N)，當與此氮原子相鄰之鍵結的取代基係非氫或氘的 R 基團時。

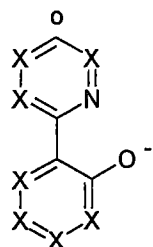
此取代基 R 較佳為選自下列的基團：CF₃、OCF₃、具有 1 至 10 個碳原子之烷基或烷氧基(尤其是具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基)、具有 2 至 10 個碳

原子之二烷基胺基、芳族或雜芳族環系統或芳烷基或雜芳烷基。此等基團為空間苛求基團 (sterically demanding group)。又較佳地，此 R 基亦可與相鄰 R 基形成環。

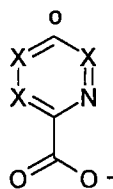
當本發明之錯合物中的金屬為主族金屬 (尤其是 Al 或 Ga) 時，較佳為至少一個雙牙子配位基、較佳為至少兩個雙牙子配位基、更佳為全部三個雙牙子配位基係於各情況下為相同或相異的且係選自下式 (L-41) 至 (L-44) 的子配位基：



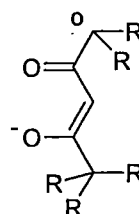
(L-41)



(L-42)



(L-43)



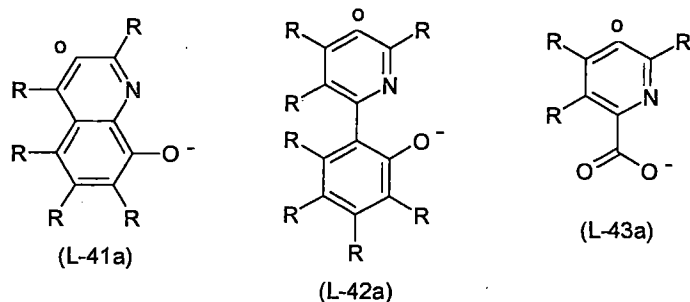
(L-44)

其中，子配位基 (L-41) 至 (L-43) 係各經由明確所示的氮原子及帶負電荷的氧原子配位至金屬，且子配位基 (L-44) 係經由二個氧原子配位，X 具有前文所給出的定義以及 "o" 表示子配位基連結至式 (1) 至 (5) 或較佳實施態樣之基團所經由的位置。

此等子配位基亦可為較佳的用於過渡金屬與係經由一個碳原子及一個氮原子或者經由兩個碳原子配位至金屬的兩個子配位基 (尤其是子配位基 (L-1) 至 (L-40)) 組合。

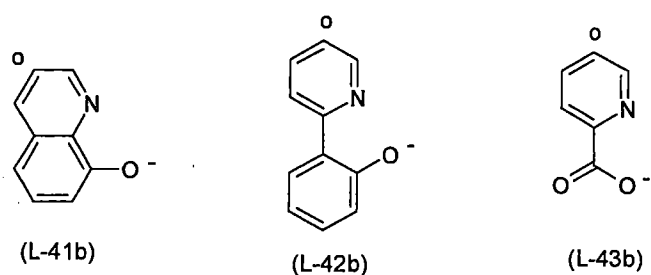
於式 (L-41) 至 (L-43) 的子配位基中，較佳為不超過兩個符號 X 為 N，更佳為不超過一個符號 X。最佳為全部的符號 X 為 CR。較佳的式 (L-41) 至 (L-43) 之子配位基因此為

下式(L-41a)至(L-43a)的子配位基：



其中所使用的符號具有前文所給出的定義以及"o"表示子配位基連結至式(1)至(5)或較佳實施態樣之基團所經由的位置。

更佳地，於此等式中，R 為氫，其中"o"表示子配位基連結至式(1)至(5)或較佳實施態樣之基團所經由的位置，因而此等結構為下式(L-41b)至(L-43b)者：

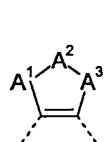


其中所使用的符號具有前文所給出的定義。

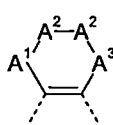
以下描述可存在於上述子配位基中的較佳取代基。此等取代基另亦可存在為 X^2 或 X^3 基團上的取代基。更具體地，亦較佳者為當下述之脂族(aliphatic)或雜脂族(heteroaliphatic)環結構係存在於 X^2 及/或 X^3 基團時。

於本發明之一較佳實施態樣中，本發明之金屬錯合物

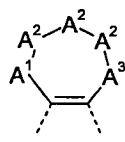
含有二個 R 或 R' 取代基，其係鍵結至相鄰碳原子且一起形成根據下文所述之式之一者的脂族或雜脂族環。並且，形成此脂族環的兩個 R 取代基可存在於一或多個雙牙子配位基。也可為兩個 R 或 R' 取代基係存在於一或多個 X^2 及 / 或 X^3 基團。由二個 R 取代基一起或二個 R' 取代基一起的環形成 (ring formation) 所形成之脂族或雜脂族環較佳為由下式 (34) 至 (40) 中一者所述：



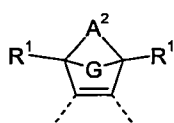
式 (34)



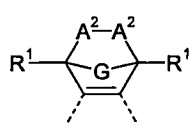
式 (35)



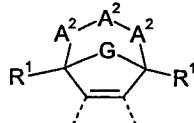
式 (36)



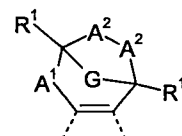
式 (37)



式 (38)



式 (39)



式 (40)

其中 R^1 及 R^2 具有如前文所給出的定義，虛線鍵表示二個碳原子於配位基中的鍵連，此外：

A^1 、 A^3 在各情況下係相同或相異的且為 $C(R^3)_2$ 、O、S、 NR^3 或 $C(=O)$ ；

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

G 為伸烷基 (alkylene group) (其具有 1、2 或 3 個碳原子且可經一或多個 R^2 基取代)、 $-CR^2=CR^2-$ 或鄰位鍵結 (ortho-bonded) 之伸芳基 (arylene) 或伸雜芳基 (heteroarylene) (其具有 5 至 14 個芳族環原子且可經一或多個 R^2 基取代)；

R^3 在各情況下係相同或相異的且為 H、D、F、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 10 個碳原子的支鏈或環狀烷基或烷氧基(其中該烷基或烷氧基在各情況下可經一或多個 R^2 基取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、O、S 或 $CONR^2$ 置換)、或者芳族或雜芳族環系統(其具有 5 至 24 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基取代)、或者芳氧基(aryloxy)或雜芳氧基(heteroaryloxy)(其具有 5 至 24 個芳族環原子且可經一或多個 R^2 基取代)；並且，鍵結至相同碳原子之二個 R^3 基可一起形成脂族或芳族環系統且因此形成螺環系統(spiro system)；此外， R^3 與相鄰的 R 或 R^1 基可形成脂族環系統；

前提為，此等基團中沒有二個雜原子係彼此直接鍵結且沒有二個 $C=O$ 基團係彼此直接鍵結。

於本發明之一較佳實施態樣中， R^3 不是 H 或 D。

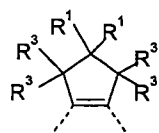
於以上所繪之式(34)至(40)的結構以及指為較佳之此等結構的其他實施態樣中，雙鍵就形式上(in a formal sense)係形成於二個碳原子之間。此乃當此等二碳原子係併入芳族或雜芳族系統時之化學結構的簡化且因而此二碳原子之間的鍵係形式上介於單鍵的鍵結等級(bonding level)及雙鍵的鍵結等級之間。因此，形式雙鍵(formal double bond)之圖式不應解讀使該結構受限；而是，習於此藝之士會瞭解此為芳族鍵。

當本發明之結構中的相鄰基團形成脂族環系統時，較佳者為後者不具有任何酸性苺基質子 (acidic benzylic proton) 時。苺基質子係理解為意指鍵結至與配位基直接鍵結之碳原子的質子。這可利用在脂族環系統內之直接鍵結至芳基或雜芳基 (係經完全取代且不含任何鍵結氫原子) 的碳原子來達成。因此，式 (34) 至 (36) 中不存在酸性苺基質子係可藉由 A^1 及 A^3 (當彼等為 $C(R^3)_2$ 時) 係定義為使得 R^3 不為氫來達成。此另亦可利用在脂族環系統內之直接鍵結至芳基或雜芳基的碳原子係在雙環或多環狀結構內為橋頭 (bridgehead) 來達成。由於雙-或多環的空間結構 (spatial structure)，鍵結至橋頭碳原子的質子，比起並非鍵結於雙-或多環結構內之碳原子上的苺基質子而言其酸性顯著較低，且在本發明之內容中係視為非酸性質子 (non-acidic proton)。因此，式 (37) 至 (40) 中不存在酸性苺基質子係可藉由此為雙環結構而達成，因為其 R^1 (當其為 H 時) 係較苺基質子之酸性小很多 (因為雙環結構之對應陰離子並非共振安定的 (mesomerically stabilized))。即使當式 (37) 至 (40) 中的 R^1 為 H 時，此因而於本發明之內容中為非酸性質子。

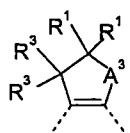
於式 (34) 至 (40) 之結構的一較佳實施態樣中， A^1 、 A^2 及 A^3 基團中不超過一者為雜原子 (尤其是 O 或 NR^3)，且其他基團為 $C(R^3)_2$ 或 $C(R^1)_2$ ，或者 A^1 及 A^3 係於各情況下為相同或相異的且為 O 或 NR^3 以及 A^2 為 $C(R^1)_2$ 。於本發明之一特佳實施態樣中， A^1 及 A^3 係於各情況下為相同或

相異的且為 $C(R^3)_2$ ，以及 A^2 為 $C(R^1)_2$ 且更佳為 $C(R^3)_2$ 或 CH_2 。

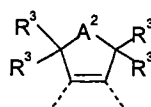
式(34)的較佳實施態樣因此為式(34-A)、(34-B)、(34-C)及(34-D)的結構，式(34-A)之一較佳實施態樣為式(34-E)及(34-F)的結構：



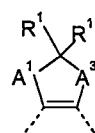
式 (34-A)



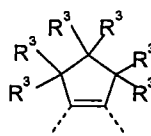
式 (34-B)



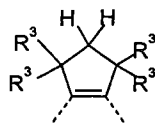
式 (34-C)



式 (34-D)



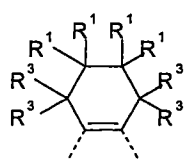
式 (34-E)



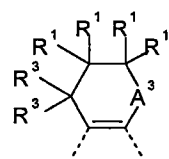
式 (34-F)

其中， R^1 及 R^3 具有前文所給出的定義以及 A^1 、 A^2 及 A^3 係於各情況下為相同或相異的且為 O 或 NR^3 。

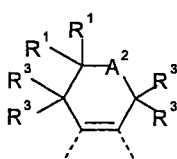
式(35)的較佳實施態樣為下式(35-A)至(35-F)的結構：



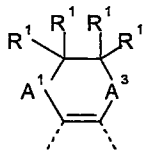
式 (35-A)



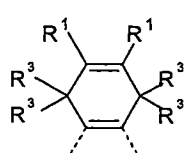
式 (35-B)



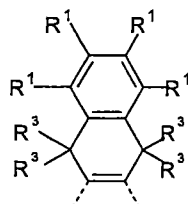
式 (35-C)



式 (35-D)



式 (35-E)

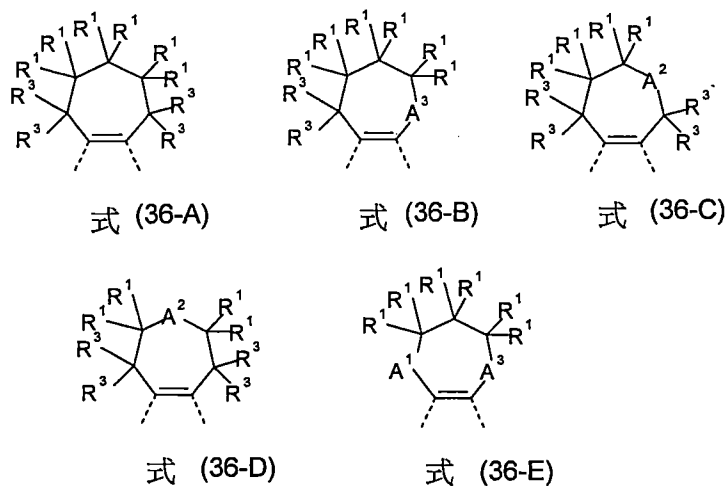


式 (35-F)

其中， R^1 及 R^3 具有前文所給出的定義以及 A^1 、 A^2 及 A^3

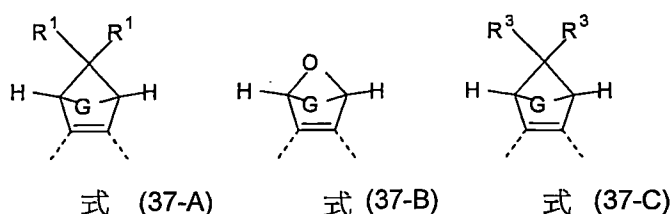
係於各情況下為相同或相異的且為 O 或 NR^3 。

式 (36) 的較佳實施態樣為下式 (36-A) 至 (36-E) 的結構：



其中， R^1 及 R^3 具有前文所給出的定義以及 A^1 、 A^2 及 A^3 係於各情況下為相同或相異的且為 O 或 NR^3 。

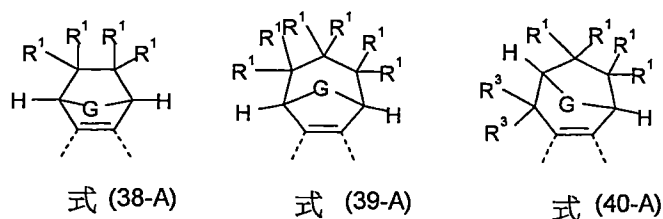
於式 (37) 之結構的一較佳實施態樣中，鍵結至橋頭的 R^1 基為 H、D、F 或 CH_3 。又較佳地， A^2 為 $\text{C}(\text{R}^1)_2$ 或 O，更佳為 $\text{C}(\text{R}^3)_2$ 。式 (37) 的較佳實施態樣因此為式 (37-A) 及 (37-B) 之結構，式 (37-A) 之一特佳實施態樣為式 (37-C) 的結構：



其中所使用的符號具有前文所給出的定義。

於式 (38)、(39) 及 (40) 之結構的一較佳實施態樣中，鍵結至橋頭 (bridgehead) 的 R^1 基為 H、D、F 或 CH_3 。又較

佳地， A^2 為 $C(R^1)_2$ 。式(38)、(39)及(40)的較佳實施態樣因此為式(38-A)、(39-A)及(40-A)的結構：



其中所使用的符號具有前文所給出的定義。

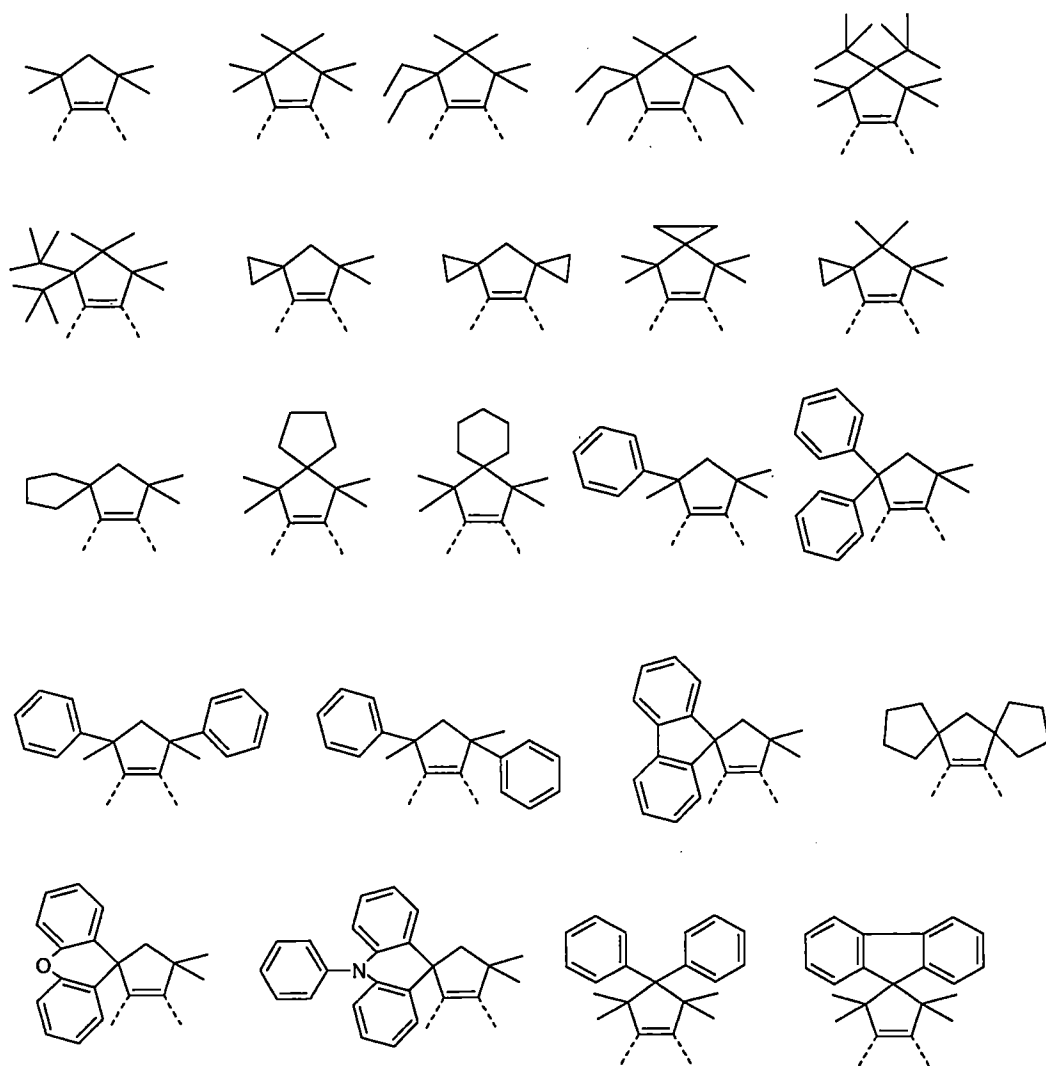
又較佳地，式(37)、(37-A)、(37-B)、(37-C)、(38)、(38-A)、(39)、(39-A)、(40)及(40-A)中的 G 基團為 1,2-伸乙基(1,2-ethylene group)其可經一或多個 R^2 基取代(其中 R^2 較佳係在各情況下為相同或相異的且為 H 或具有 1 至 4 個碳原子的烷基)，或者為鄰伸芳基(ortho-arylene group)其具有 6 至 10 個碳原子且可經一或多個 R^2 基取代(但較佳為未經取代的)，尤其是可經一或多個 R^2 基取代的鄰伸苯基(ortho-phenylene group)(但較佳為未經取代的)。

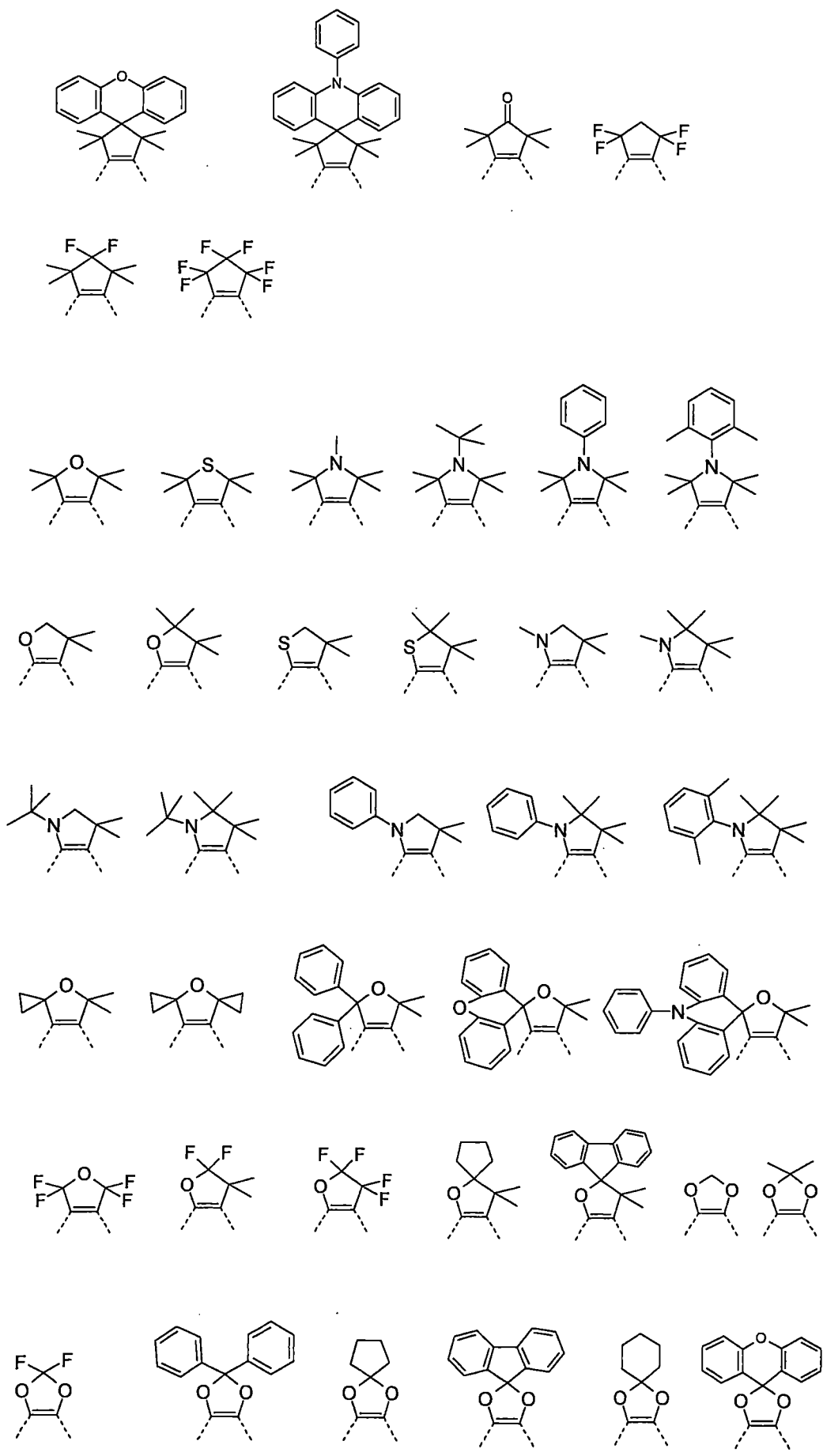
於本發明之另一較佳實施態樣中，於式(34)至(40)之基團中及於較佳實施態樣中的 R^3 係在各情況下為相同或相異的且為 F、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基(其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團在各情況下可被 $R^2C=CR^2$ 置換以及一或多個氫原子可被 D 或 F 置換)、或芳族或雜芳族環系統其具有 5 至 14 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基取代；並且，鍵結至相同碳原子的兩個 R^3 基可一起形成脂族或芳族環系統且因而形成螺環系統(spiro system)；此外， R^3

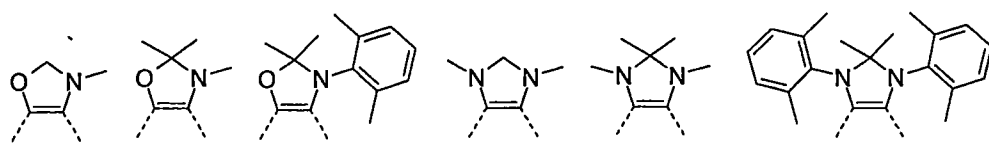
可與相鄰的 R 或 R^1 基形成脂族環系統。

於本發明之一特佳實施態樣中，於式(34)至(40)之基團中以及於較佳實施態樣中的 R^3 在各情況下係相同或相異的且為 F、具有 1 至 3 個碳原子之直鏈烷基(尤其是甲基)、或芳族或雜芳族環系統其具有 5 至 12 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基取代(但較佳為未經取代的)；並且，鍵結至相同碳原子的兩個 R^3 基可一起形成脂族或芳族環系統且因而形成螺環系統(spiro system)；此外， R^3 可與相鄰的 R 或 R^1 基形成脂族環系統。

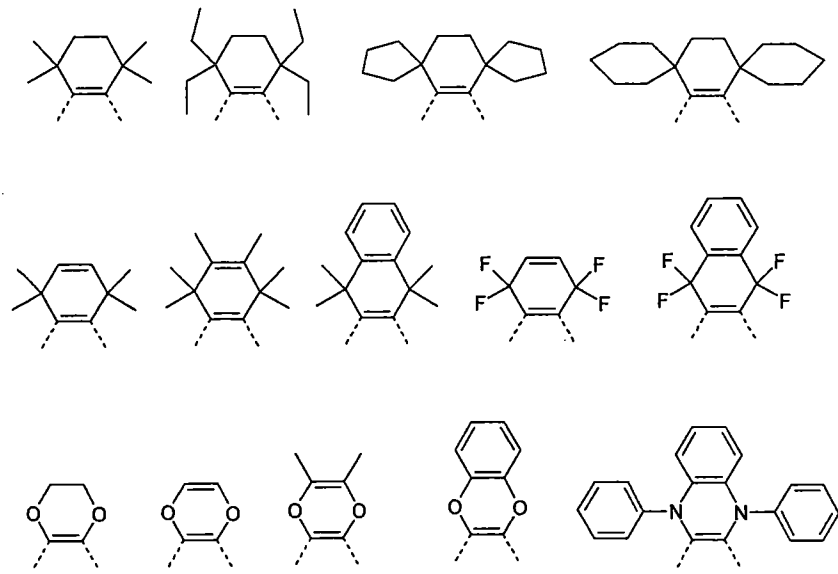
式(34)之特別合適基團的實例為如下所列之結構：



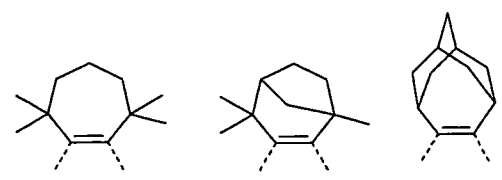




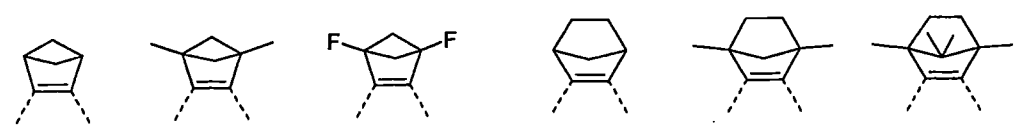
式(34)之特別合適基團的實例為如下所列之結構：

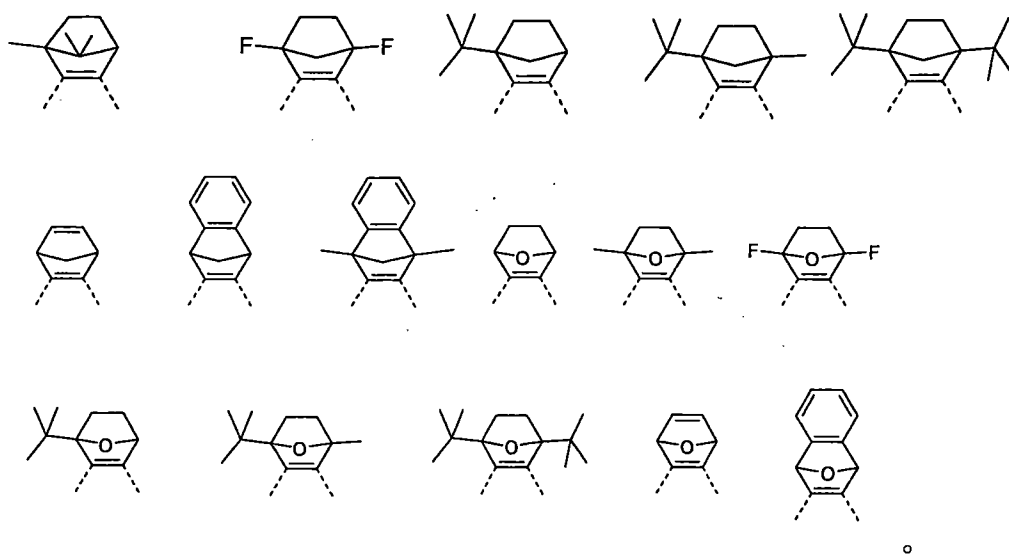


式(36)、(39)及(40)之特別合適基團的實例為如下所列之結構：

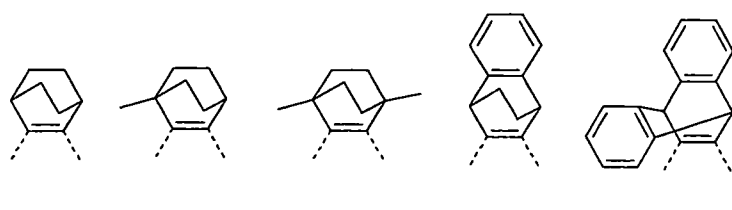


式(37)之特別合適基團的實例為如下所列之結構：





式(38)之特別合適基團的實例為如下所列之結構：



當 R 基係併入雙牙子配位基中時，此等 R 基係於各情況下為相同或相異的且較佳係選自下列所組成之群組：
 H 、 D 、 F 、 Br 、 I 、 $N(R^1)_2$ 、 CN 、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OR^1)_2$ 、 $C(=O)R^1$ 、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或具有 2 至 10 個碳原子的烯基或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基(其中該烷基或烯基係於各情況下可經一或多個 R^1 基取代)、或芳族或雜芳族環系統(其具有 5 至 30 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 基取代)；並且，二個相鄰的 R 基一起或者 R 與 R^1 一起係亦可形成單-或多環、脂族或芳族環系統。更佳地，此等 R 基係於各情況下為相

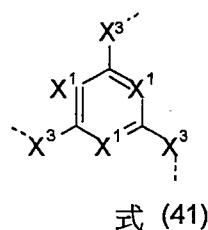
同或相異的且係選自下列所組成之群組：H、D、F、 $N(R^1)_2$ 、具有 1 至 6 個碳原子之直鏈烷基或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基(其中，一或多個氫原子可被 D 或 F 置換)、或芳族或雜芳族環系統(其具有 5 至 24 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 基取代)；並且，二個相鄰的 R 基一起或者 R 與 R^1 一起係亦可形成單-或多環、脂族或芳族環系統。

鍵結至 R 之較佳的 R^1 基係於各情況下為相同或相異的且為 H、D、F、 $N(R^2)_2$ 、CN、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或具有 2 至 10 個碳原子的烯基或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基(其中，該烷基係於各情況下可經一或多個 R^2 基取代)、或芳族或雜芳族環系統(其具有 5 至 24 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基取代)；並且，二或多個相鄰的 R^1 基一起可形成單-或多環之脂族環系統。鍵結至 R 之特佳的 R^1 基係於各情況下為相同或相異的且為 H、F、CN、具有 1 至 5 個碳原子之直鏈烷基或具有 3 至 5 個碳原子之支鏈或環狀烷基(其各可經一或多個 R^2 基取代)、或芳族或雜芳族環系統(其具有 5 至 13 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基取代)；同時，二或多個相鄰的 R^1 基一起可形成單-或多環之脂族環系統。

較佳的 R^2 基係於各情況下為相同或相異的且為 H、F 或具有 1 至 5 個碳原子之脂族烴基(aliphatic hydrocarbyl radical)或具有 6 至 12 個碳原子之芳族烴基(aromatic

hydrocarbyl radical)；同時，二或多個 R^2 取代基一起亦可形成單-或多環之脂族環系統。

本發明之化合物亦可以第二橋聯單元(second bridging unit)閉合以形成穴狀化合物(cryptate)。於此例中，第二橋聯單元鍵結至三個雙牙子配位基各者。於本發明一較佳實施態樣中，第二橋聯單元(其閉合該化合物以形成穴狀化合物)為下式(41)之基團：

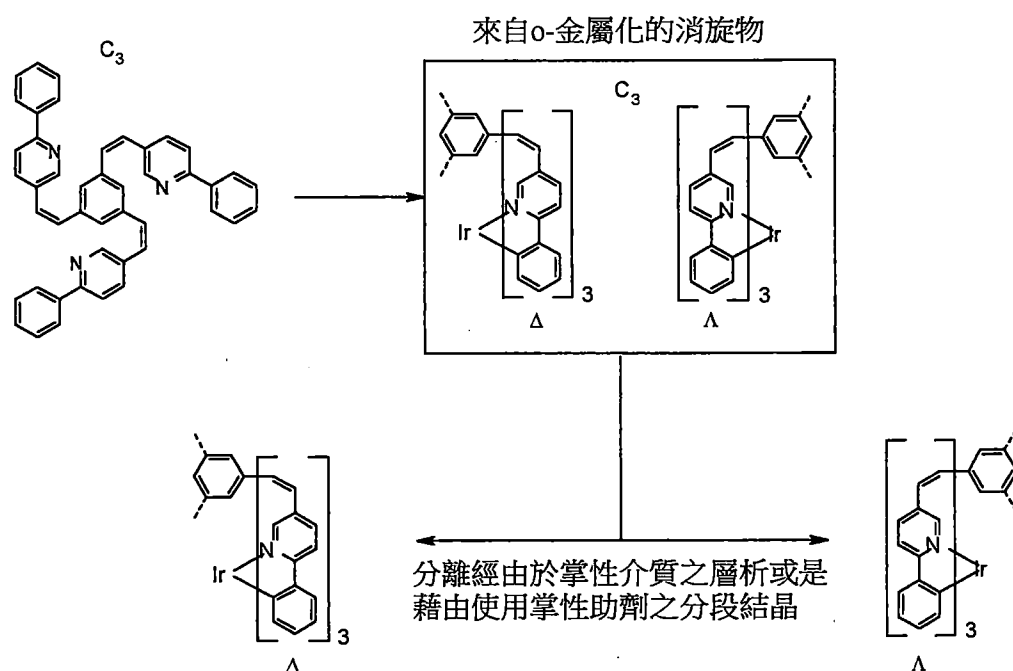


其中所使用的符號具有前文所給出的定義。較佳地，式(41)中的 X^1 為 CR，更佳為 CH。此外，較佳地，式(41)中的 X^3 係在各情況下為相同或相異的且為 $-CR=CR-$ ，其中該等 R 基一起形成芳族或雜芳族環系統、 $-C(=O)-O-$ 或 $-C(=O)-NR''-$ 。

本發明之金屬錯合物為掌性結構(chiral structures)。若錯合物之三足配位基另外亦為掌性的，則可能形成非鏡像異構物(diastereomer)及多個鏡像異構物對(enantiomer pair)。在該情況下，本發明之錯合物既包括不同非鏡像異構物或對應消旋物(racemate)的混合物，也包括個別單離之非鏡像異構物或鏡像異構物。

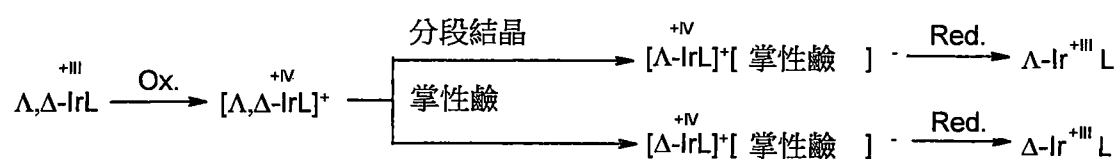
若 C_3 -或 C_{3v} -對稱配位基係用於鄰位-金屬化(ortho-metallation)，則所得到者通常為 C_3 -對稱錯合物(C_3 -

symmetric complex)(即， Δ 及 Λ 鏡像異構物)之消旋混合物 (racemic mixture)。此等係可藉標準方法(於掌性 (chiral)物質/管柱的層析法 (chromatography)或是藉由結晶 (crystallization)的光學離析 (optical resolution))分離。這係示於以下的流程，使用帶有三個苯基吡啶 (phenylpyridine)子配位基之 C_3 -對稱配位基的例子且亦類似地應用於所有其他的 C_3 -或 C_{3v} -對稱配位基。



經由非鏡像異構鹽對 (diastereomeric salt pair) 之分段結晶 (fractional crystallization) 的光學離析係可藉由慣用的方法來執行。就此目的而言之一選擇為：將未荷電的 Ir(III) 錯合物氧化 (例如，使用過氧化物 (peroxide) 或 H_2O_2 或藉由電化學手段)，將鏡像異構純的 (enantiomerically pure) 單陰離子鹼 (monoanionic base) (掌性鹼 (chiral base)) 的鹽

添加至因此所產生的陽離子性 Ir(IV)錯合物，利用分段結晶(fractional crystallization)來分離如此產生的非鏡像異構鹽(diastereomeric salt)，然後藉助於還原劑(例如，鋅、水合肼(hydrazine hydrate)、抗壞血酸等等)將彼等還原以獲得鏡像異構純的未荷電錯合物，如以下圖示：

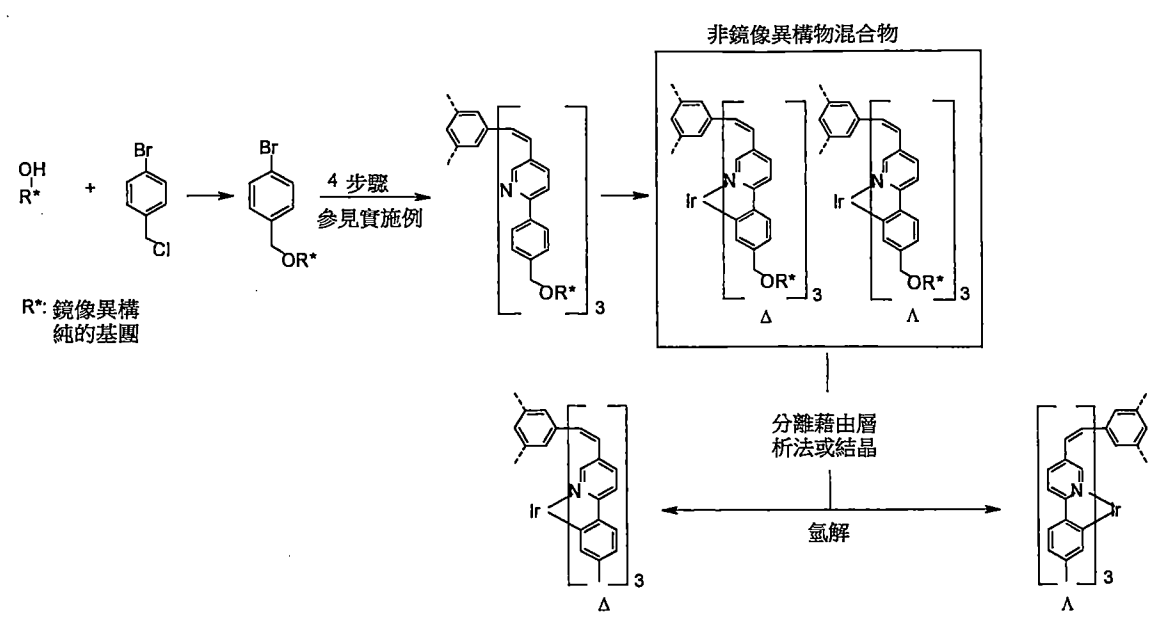


此外，藉由於掌性介質(chiral medium)(例如，R-或S-1,1-聯萘酚(S-1,1-binaphthol))的錯合化(complexation)，鏡像異構純的(enantiomerically pure)或富含鏡像異構的(enantiomerically enriching)合成是可能的。

使用 C_s -對稱配位基之錯合物亦可進行類似的方法。

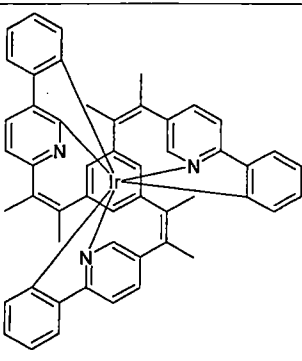
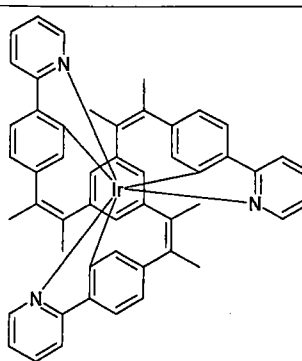
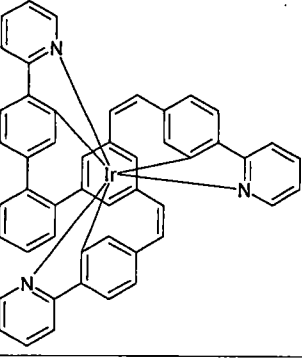
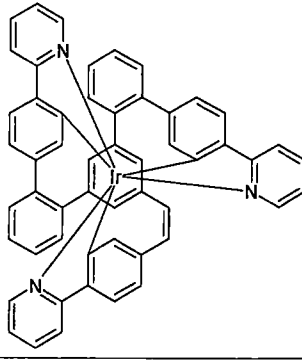
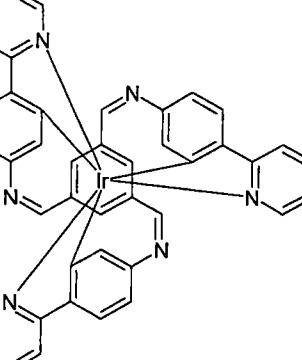
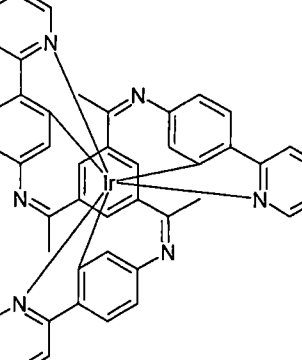
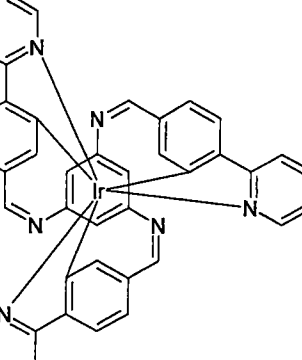
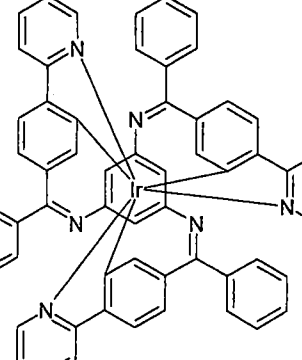
若將 C_1 -對稱配位基用於錯合化(complexation)，所得者通常為錯合物的非鏡像異構物混合物，彼等可藉由標準方法(層析法(chromatography)、結晶法(crystallization))分離。

鏡像異構純的 C_3 -對稱錯合物亦可選擇性地合成，如以下的流程圖所示。為達此目的，係製備(prepare)及錯合(complex)鏡像異構純的 C_3 -對稱配位基，所得到的非鏡像異構物混合物係被分離然後分開(detach)掌性基團(chiral group)。

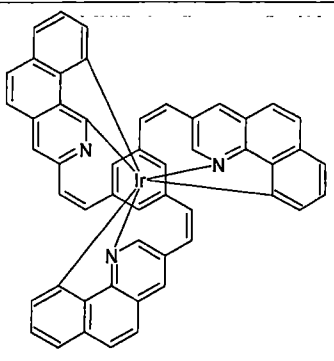
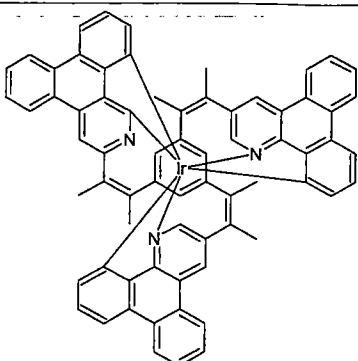
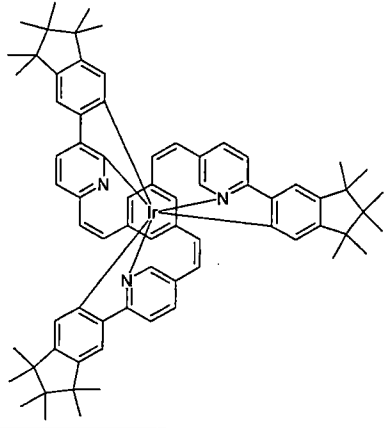
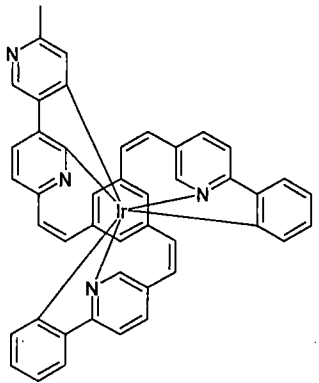
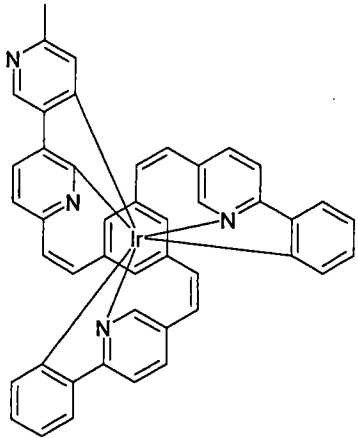
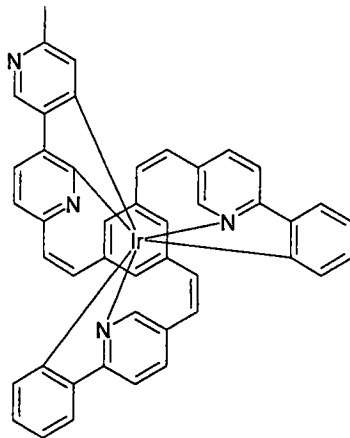


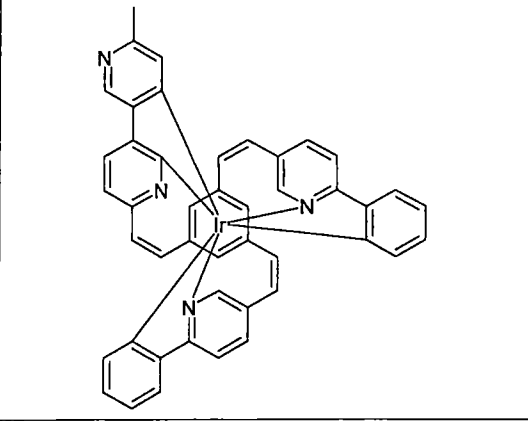
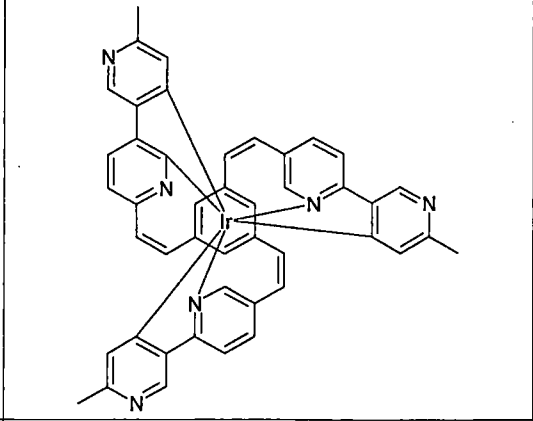
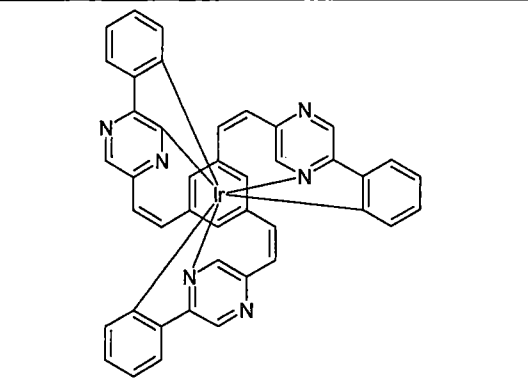
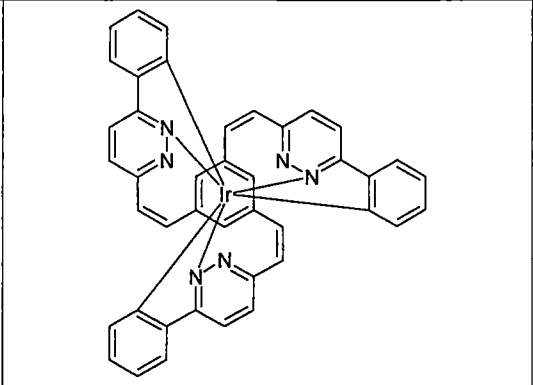
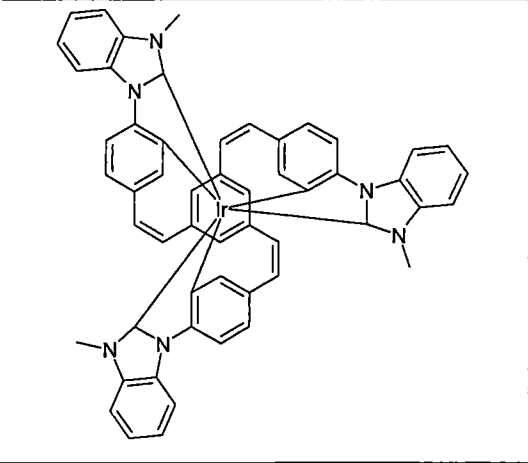
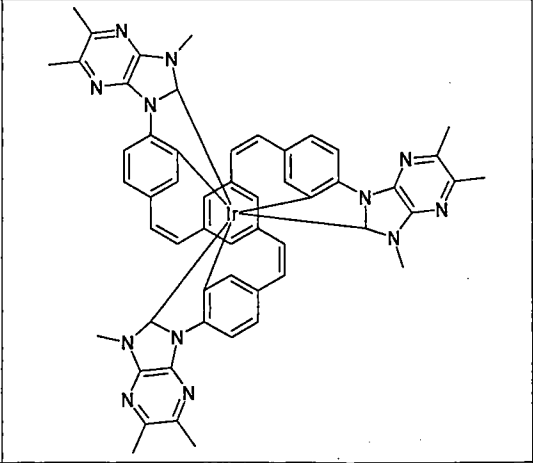
前述較佳實施態樣可依需彼此結合。於本發明之一特佳實施態樣中，前述較佳實施態樣係同時應用。

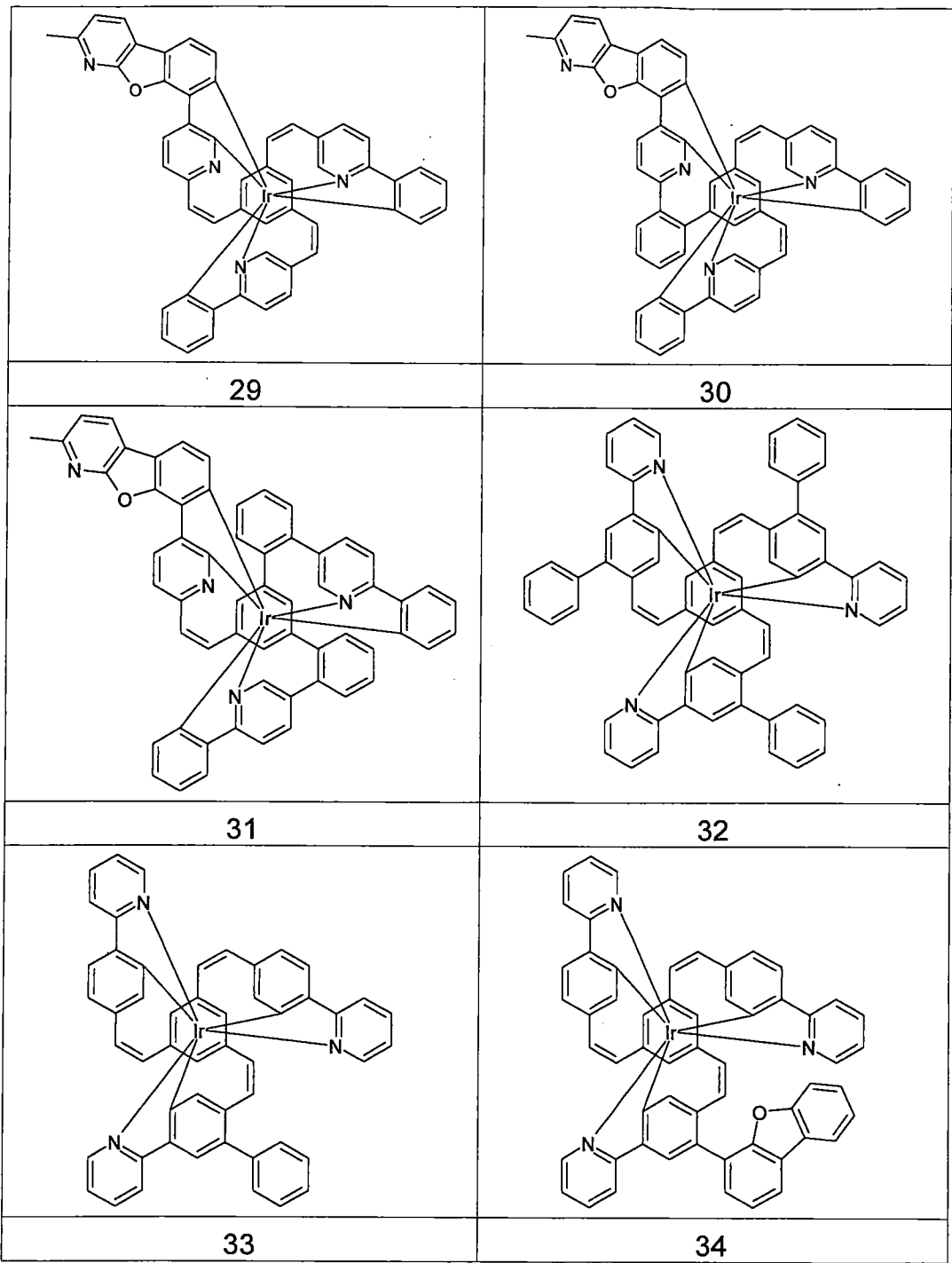
本發明之合適的金屬錯合物的實例係例舉如後。

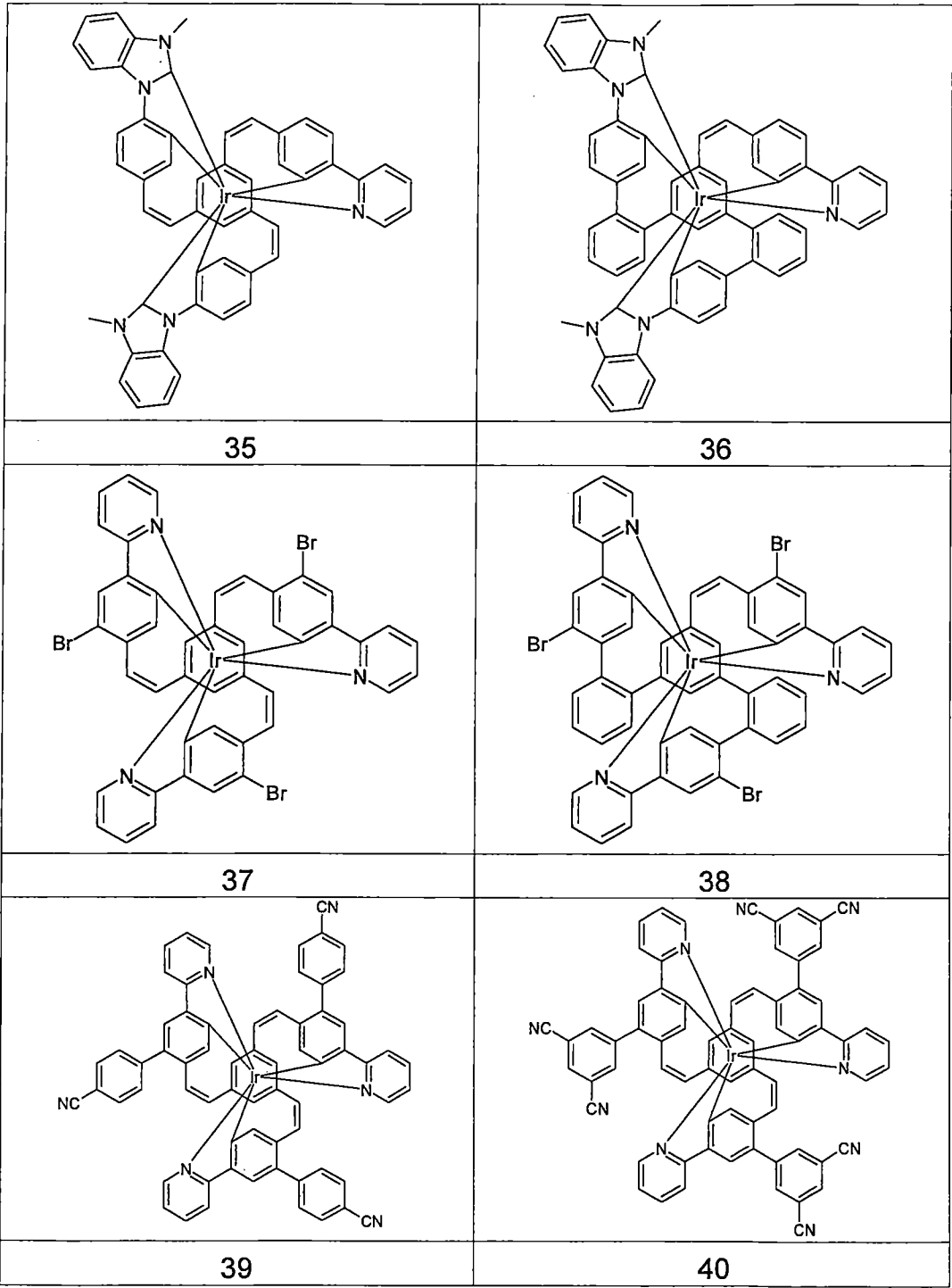
	
1	2
	
3	4
	
5	6
	
7	8

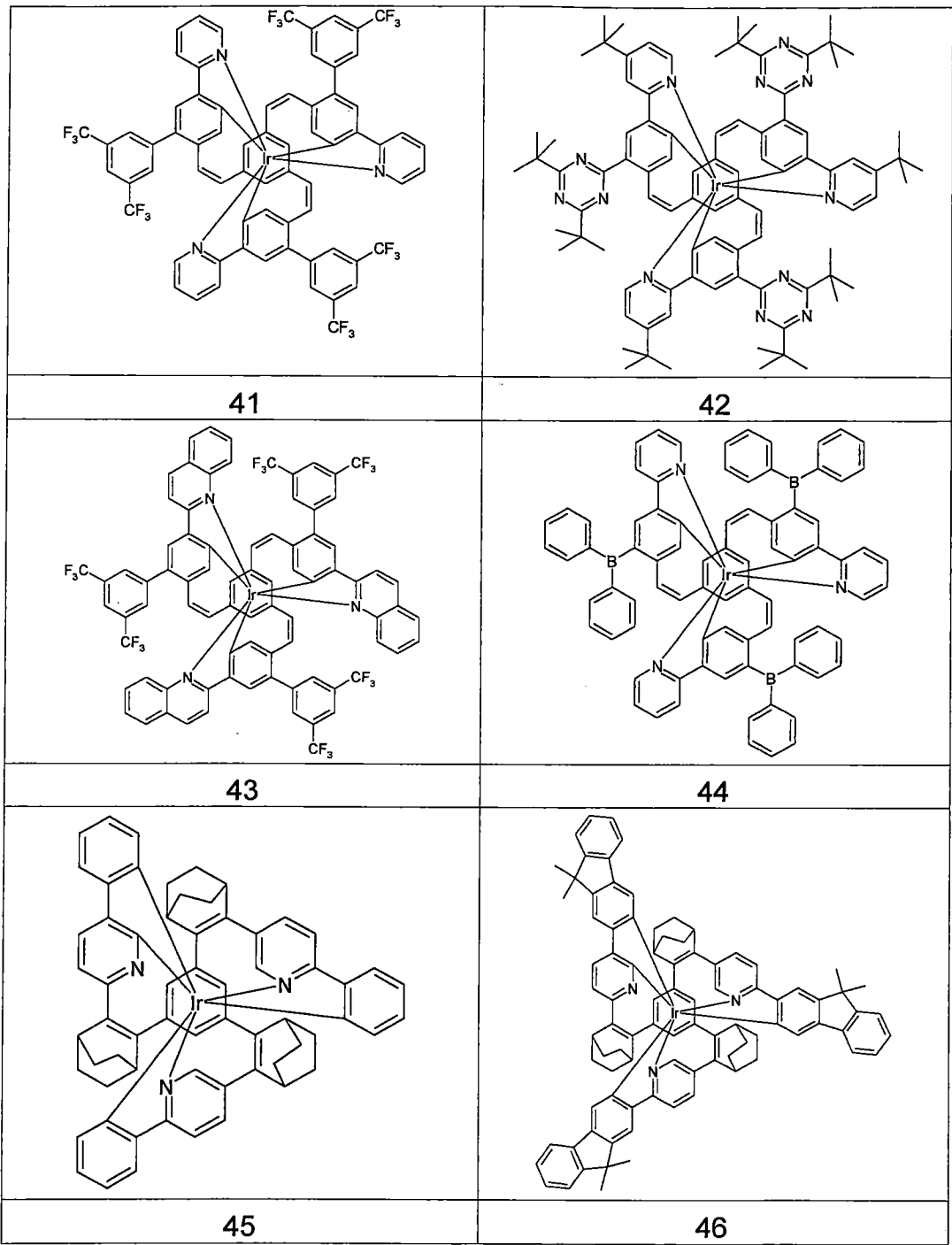
9	10
11	12
13	14
15	16

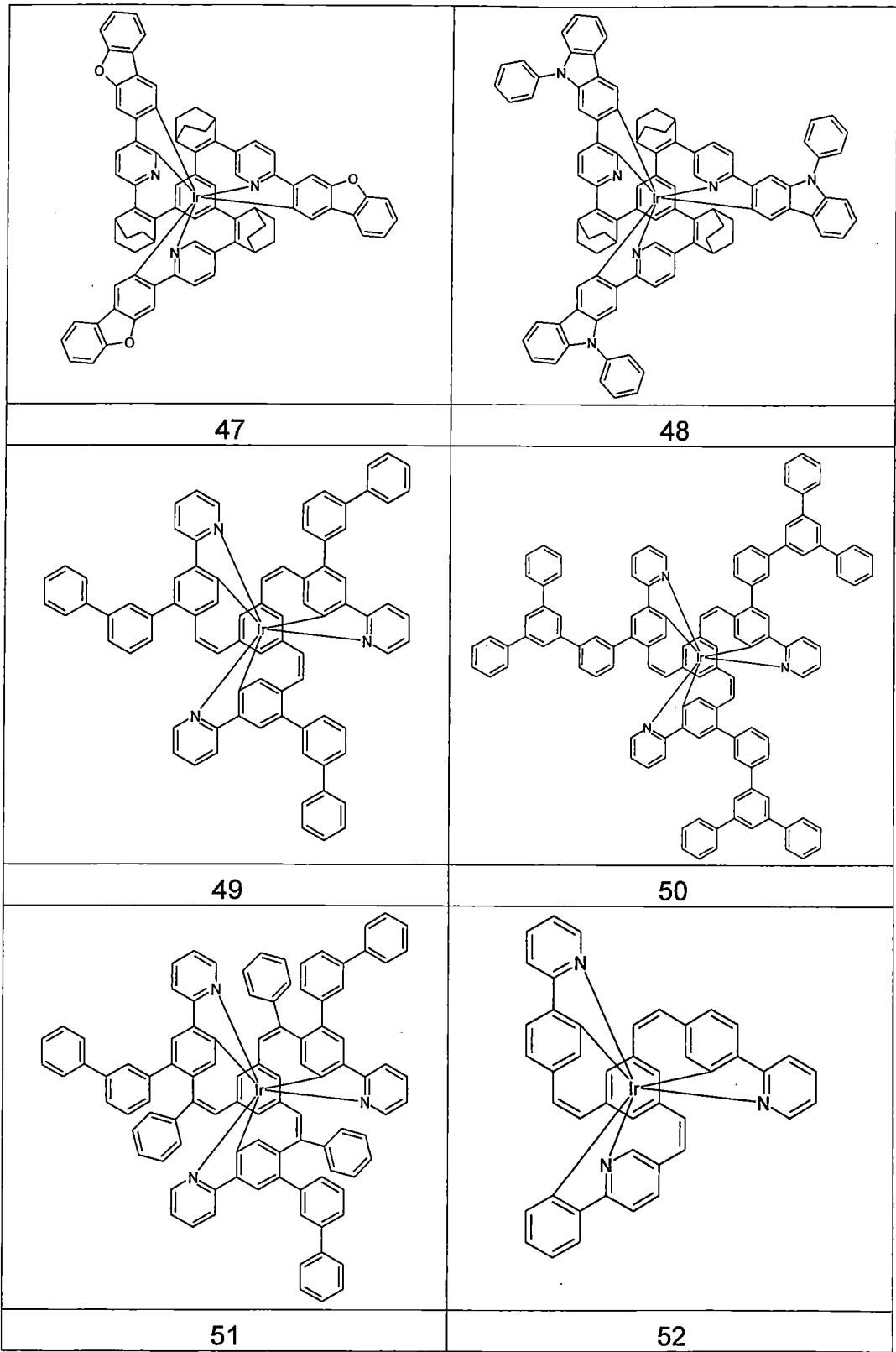
	
17	18
	
19	20
	
21	22

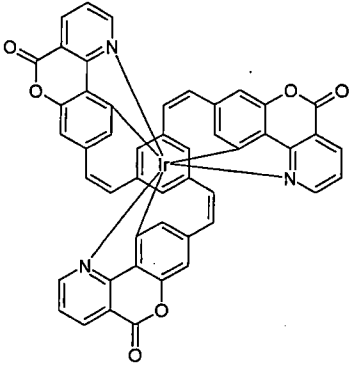
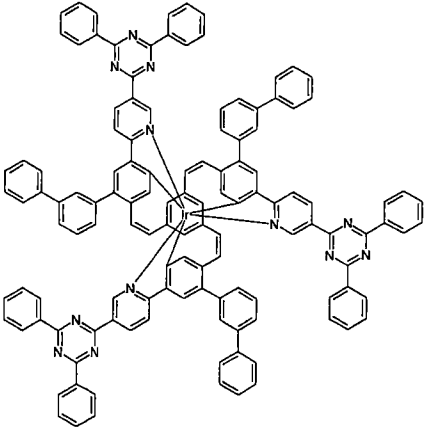
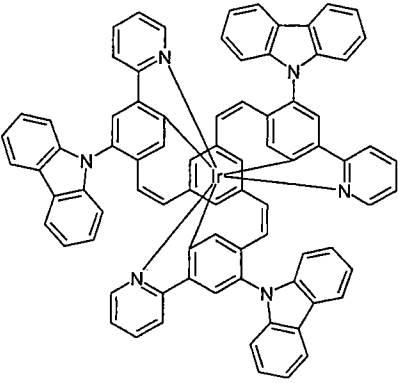
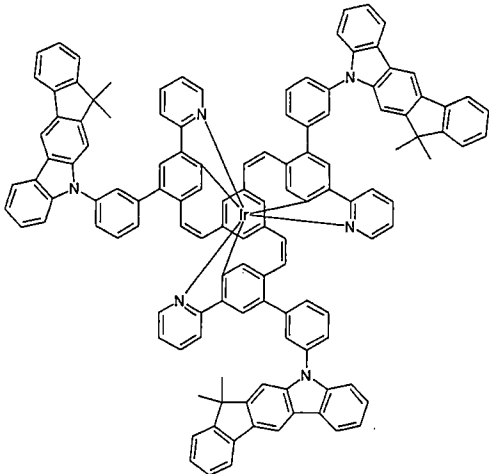
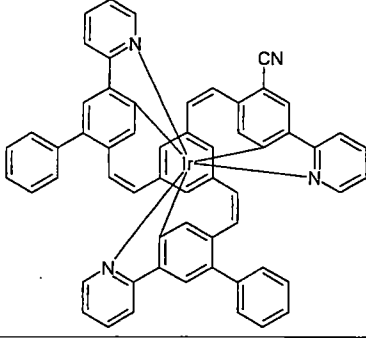
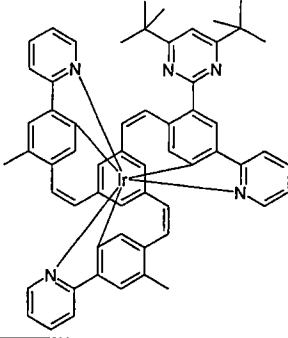
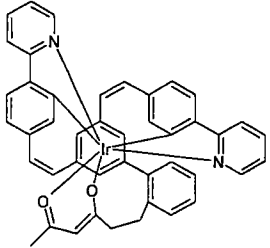
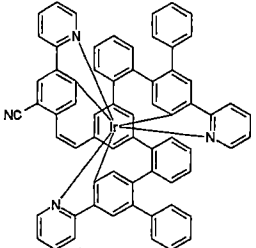
	
23	24
	
25	26
	
27	28

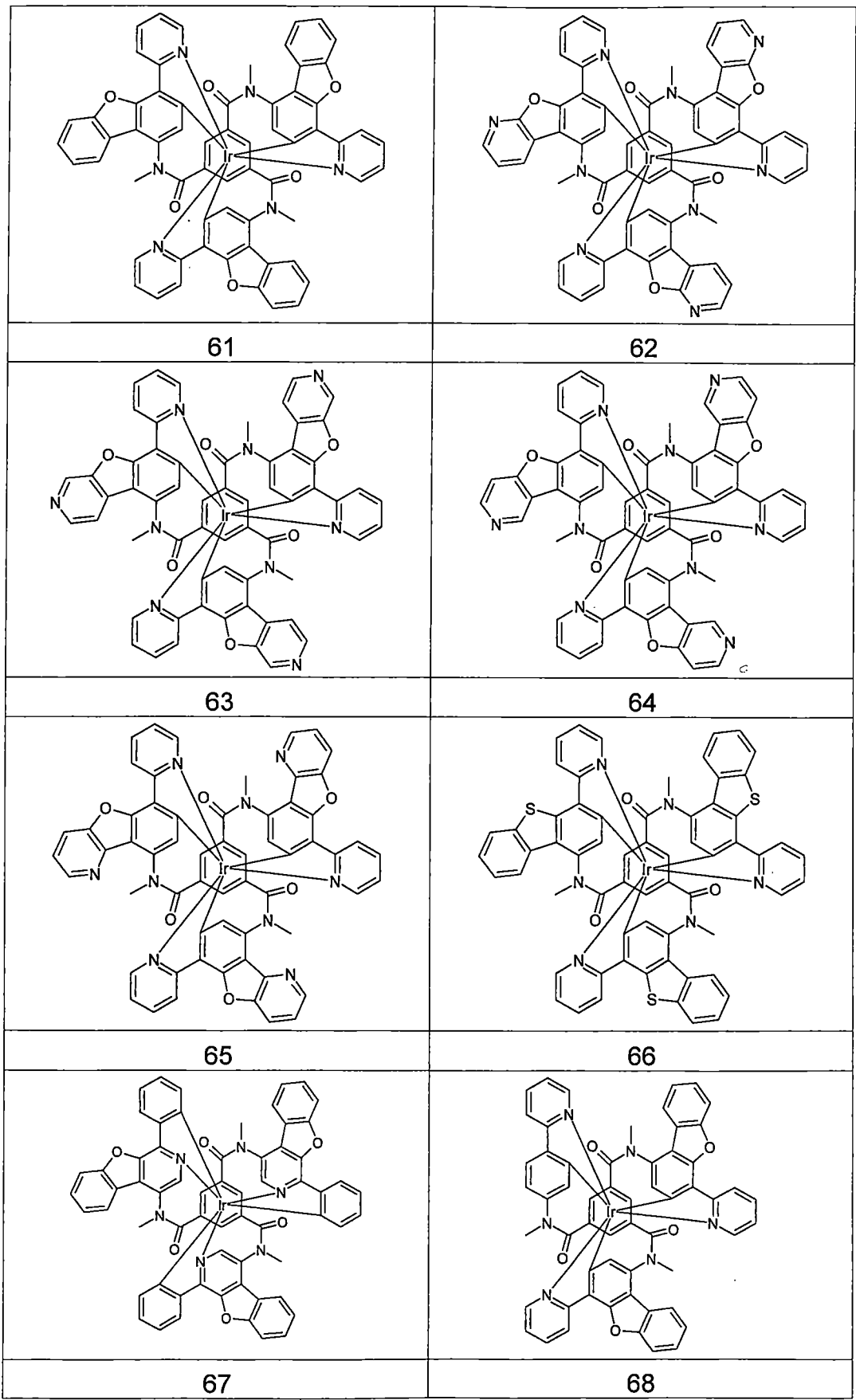


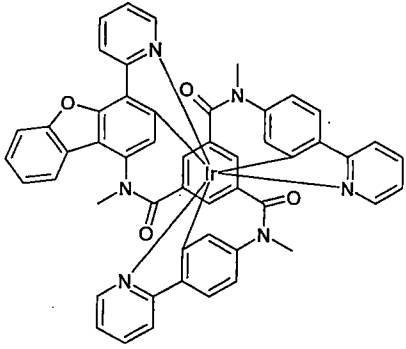
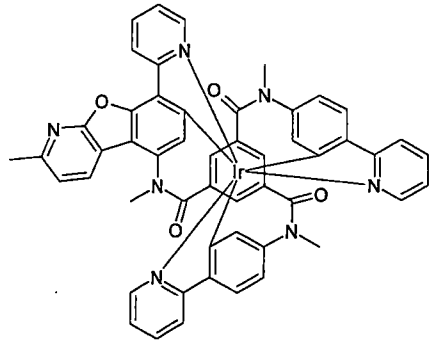
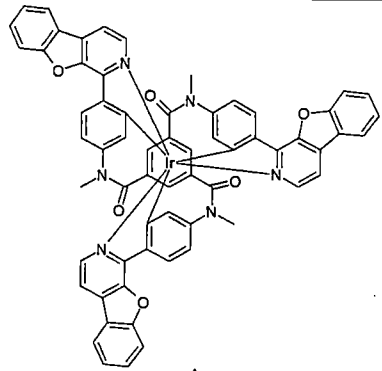
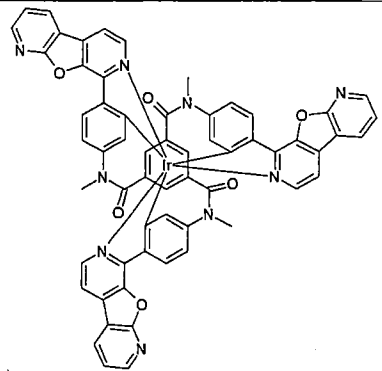
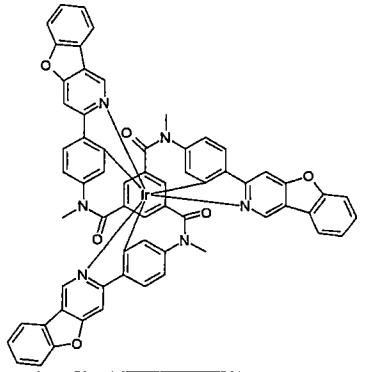
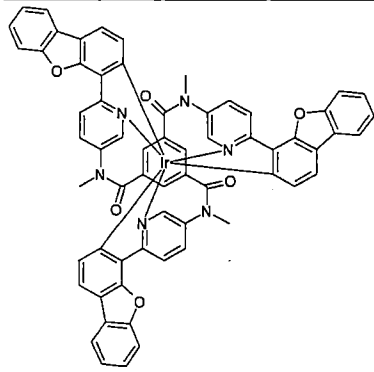
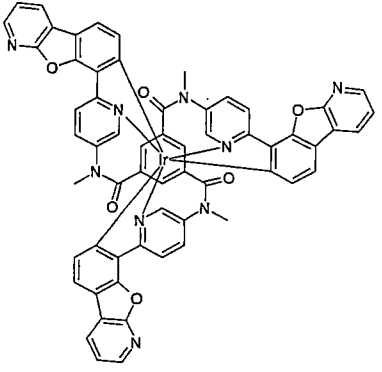
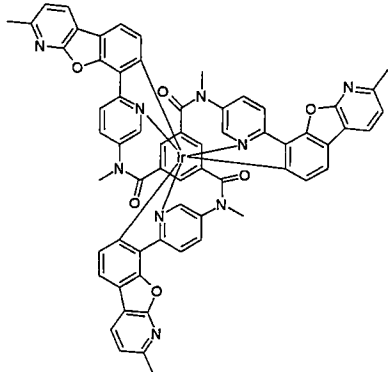


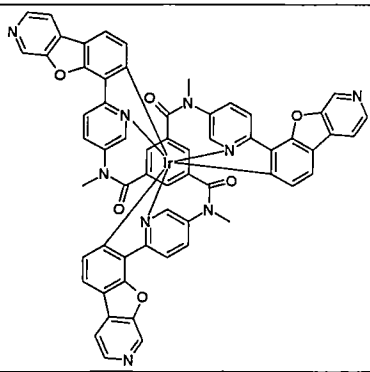
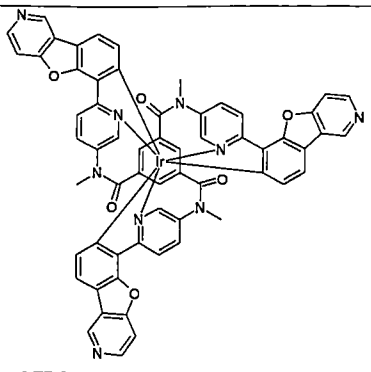
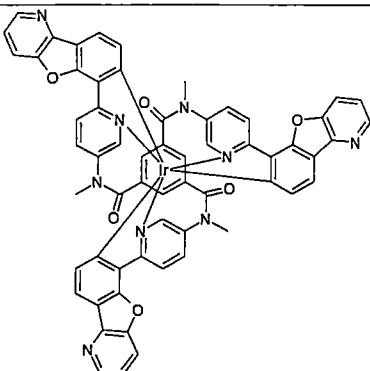
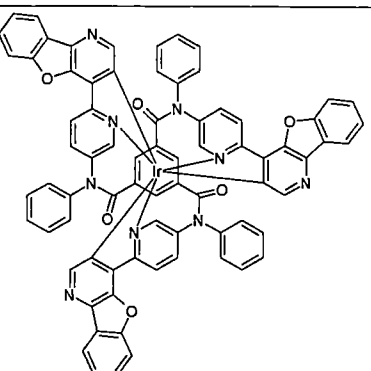
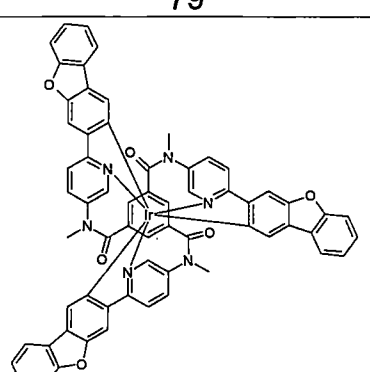
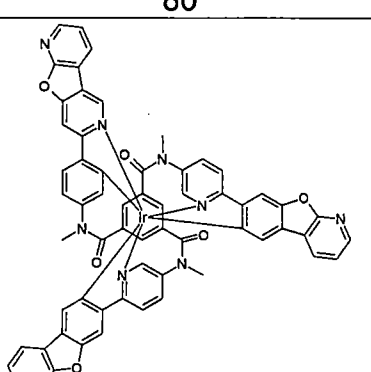
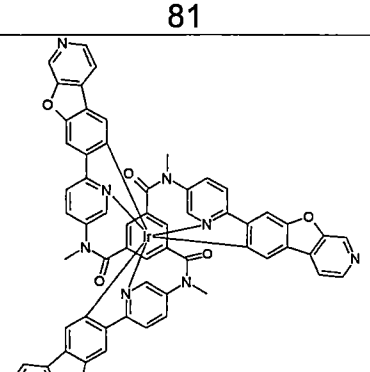
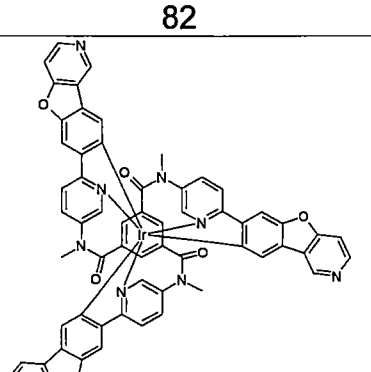


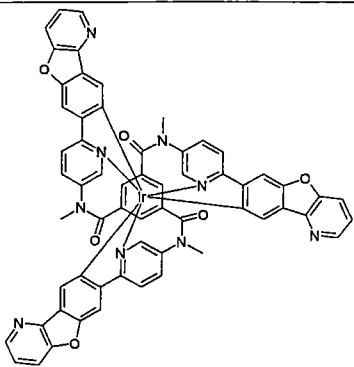
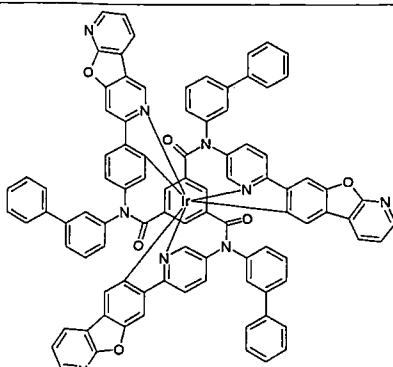
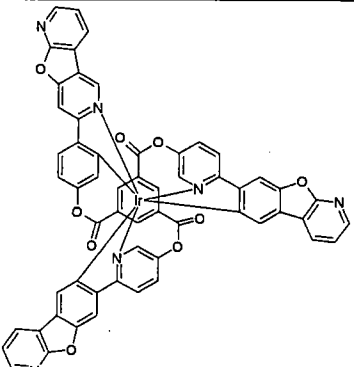
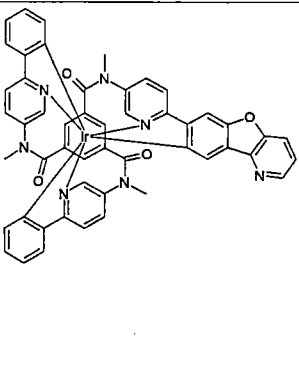
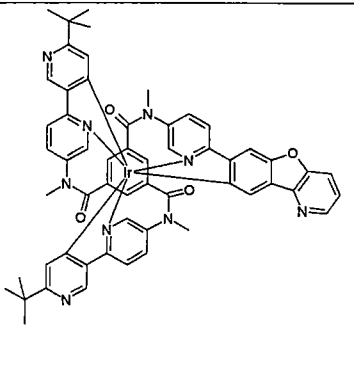
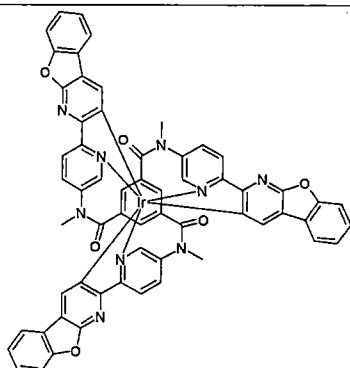
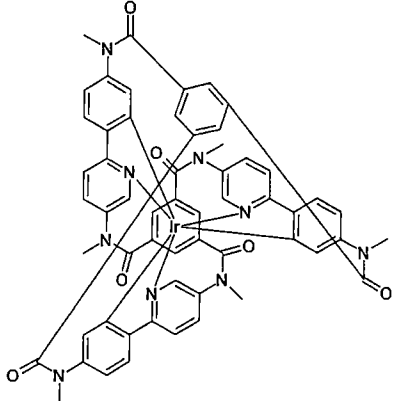
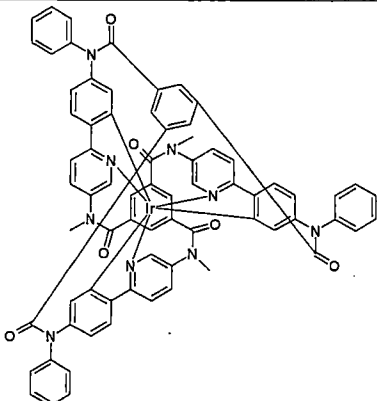


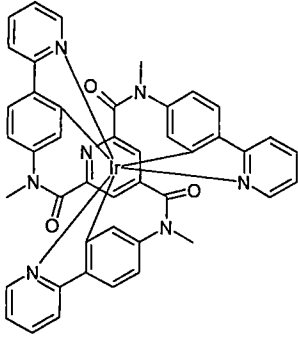
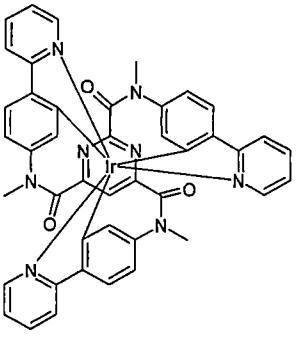
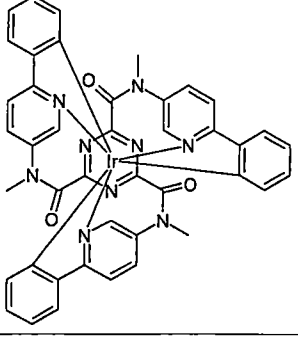
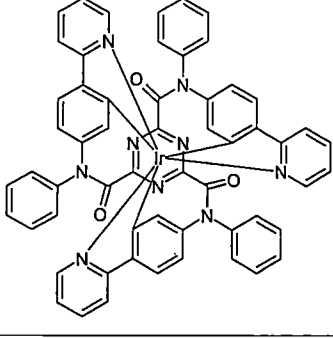
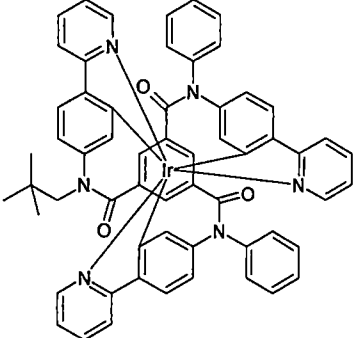
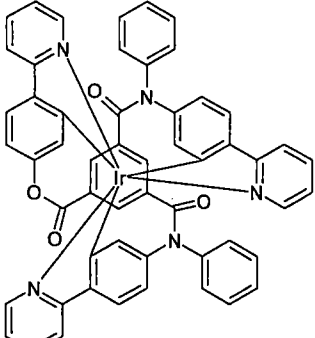
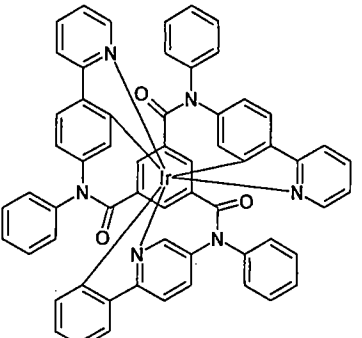
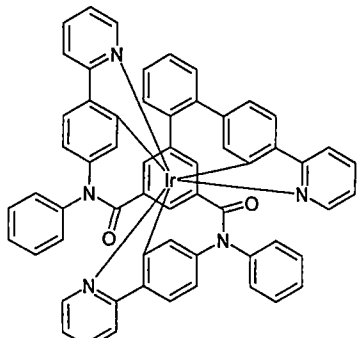
	
53	54
	
55	56
	
57	58
	
59	60

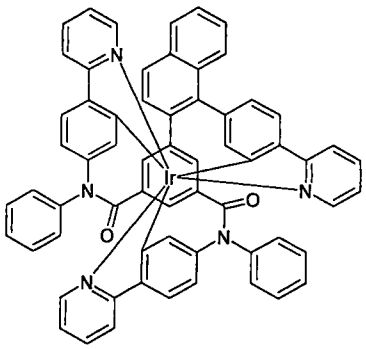
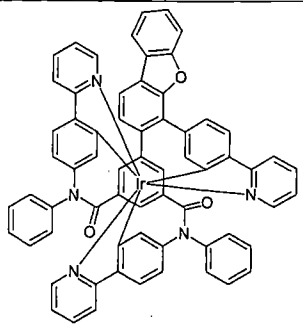
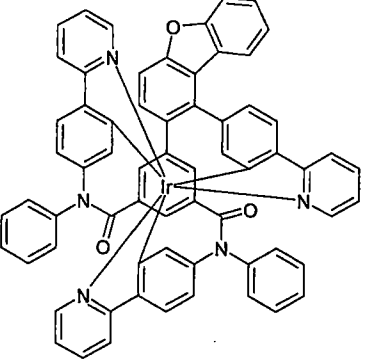
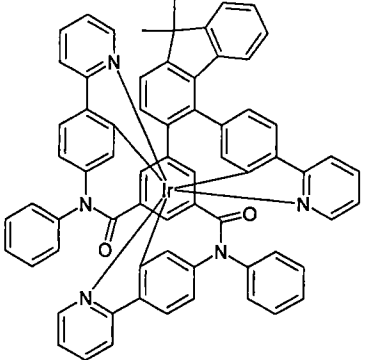
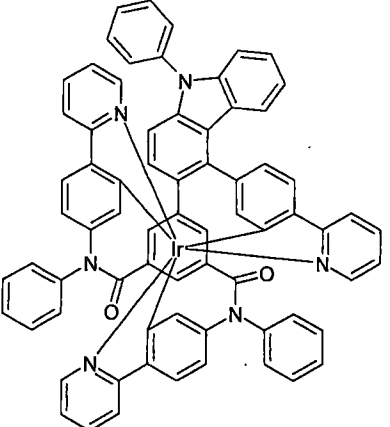
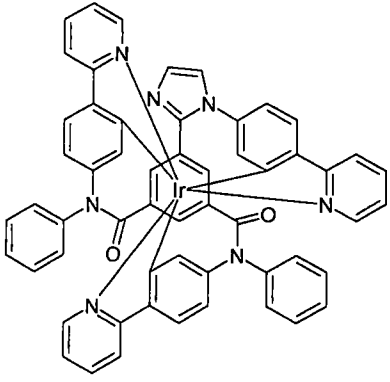
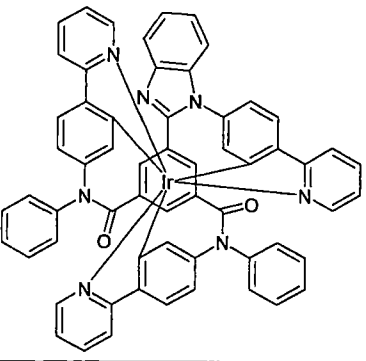
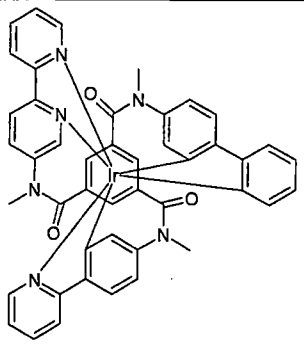


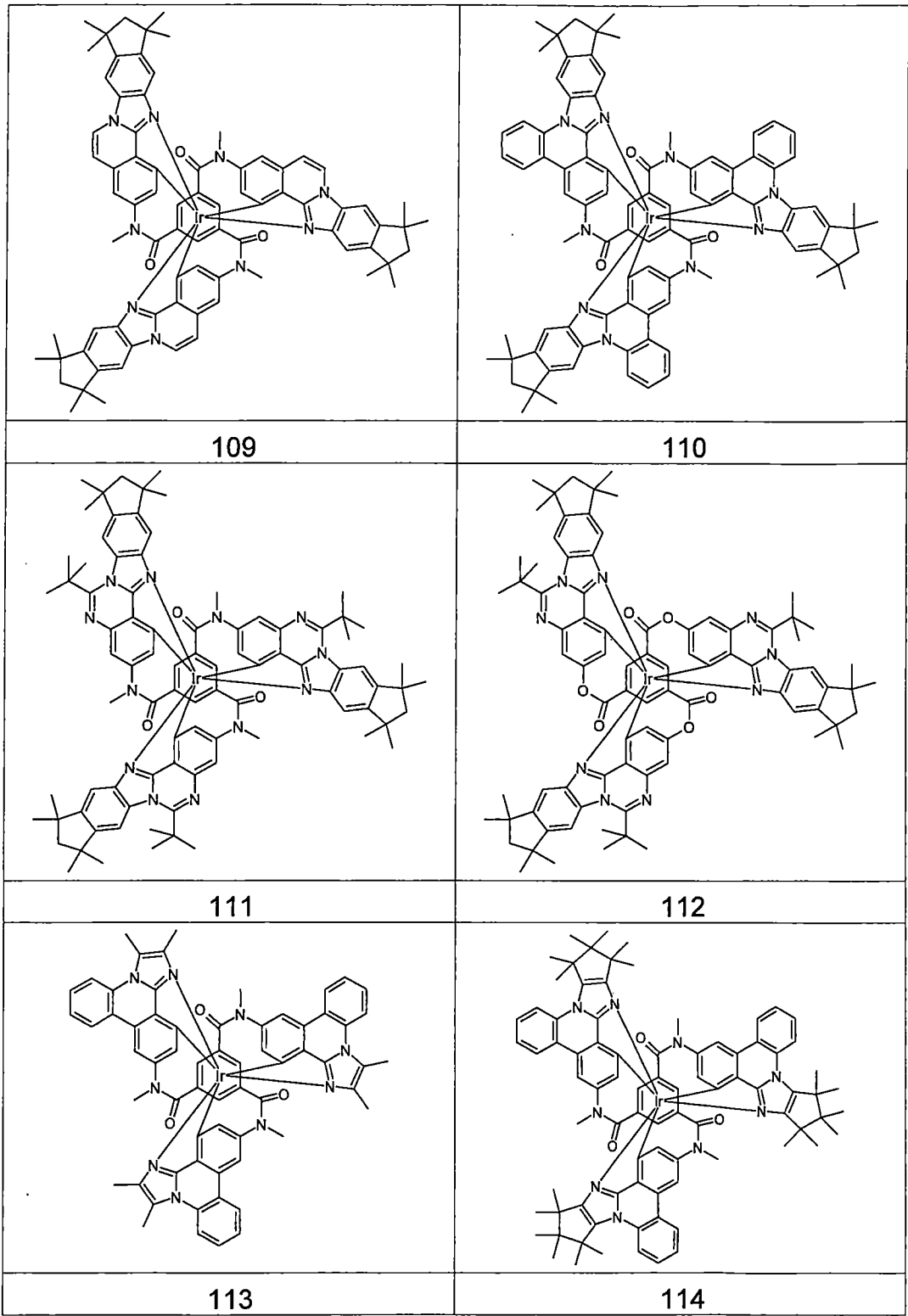
	
69	70
	
71	72
	
73	74
	
75	76

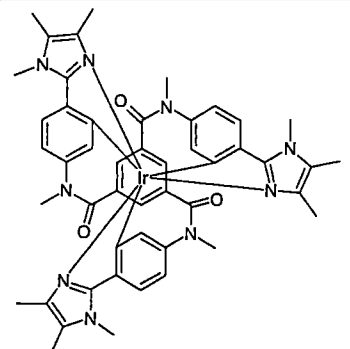
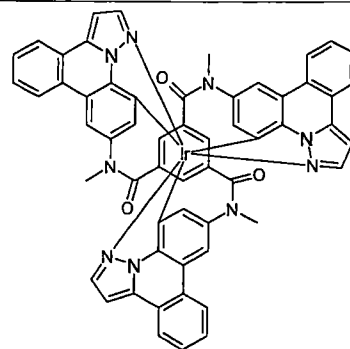
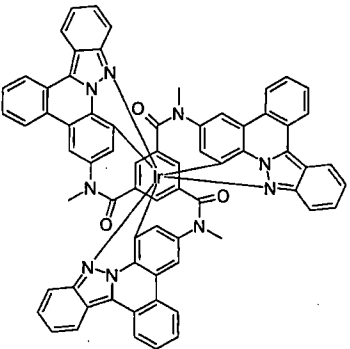
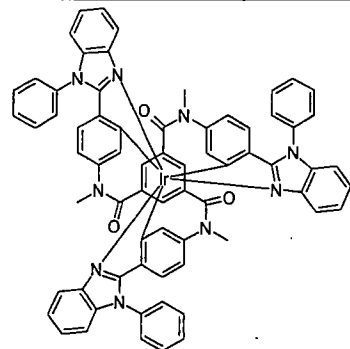
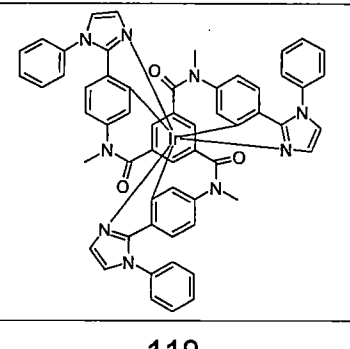
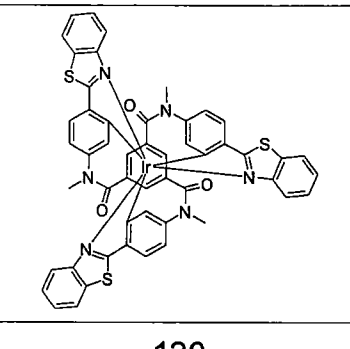
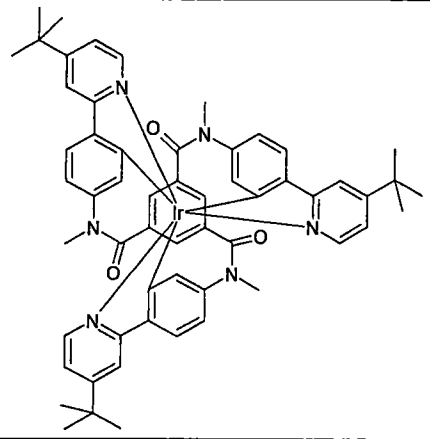
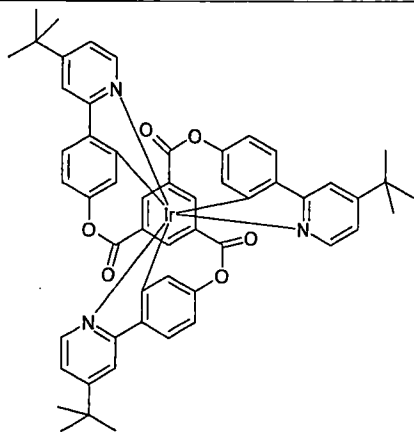
	
77	78
	
79	80
	
81	82
	
83	84

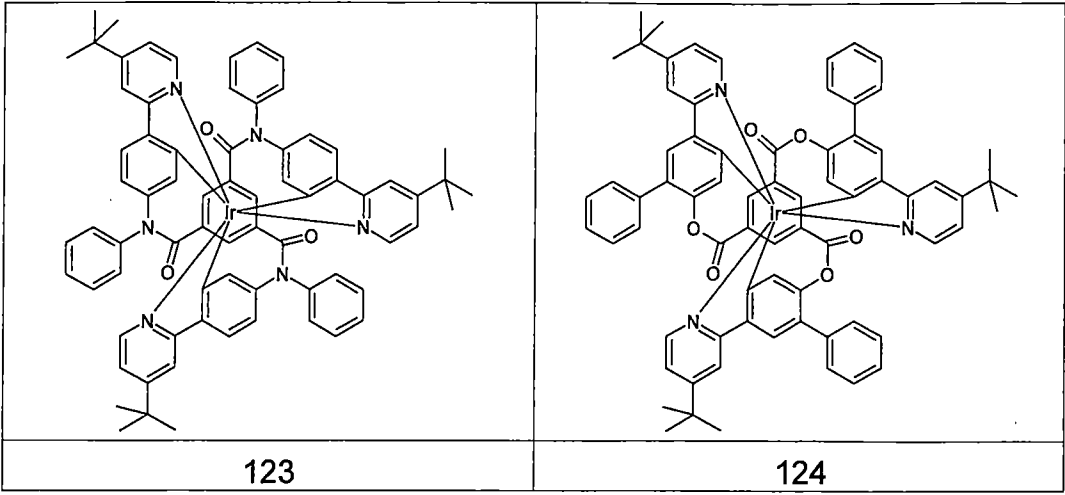
	
85	86
	
87	88
	
89	90
	
91	92

	
93	94
	
95	96
	
97	98
	
99	100

	
101	102
	
103	104
	
105	106
	
107	108

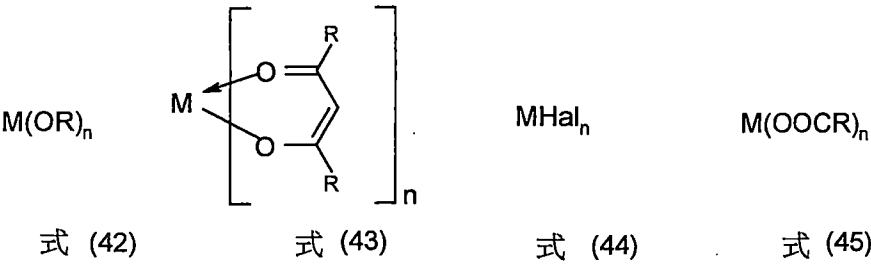


	
115	116
	
117	118
	
119	120
	
121	122



本發明之金屬錯合物原則上可以各種方法製備。一般而言，為達此目的，金屬鹽或金屬化合物係與對應的自由配位基(free ligand)反應。

因此，本發明進一步提供用於製備本發明之金屬錯合物的方法，係藉由使對應的自由配位基(free ligand)與式(42)之金屬烷氧化物(metal alkoxide)反應、與式(43)之金屬酮酮化物(metal ketoketonate)反應、與式(44)之金屬鹵化物(metal halide)反應或與式(45)之金屬羧酸鹽(metal carboxylate)反應



其中，M 為於所合成之本發明的金屬錯合物中的金

屬， n 為金屬 M 的價數(valency)， R 具有前文所給出的定義， $\text{Hal}=\text{F}$ 、 Cl 、 Br 或 I ，且金屬反應物亦可以對應水合物(hydrate)的形式存在。 R 於此係較佳為具有 1 至 4 個碳原子的烷基。

也可使用金屬化合物(尤其是銱化合物)，其帶有烷氧化物及/或鹵化物及/或羥基基團以及酮酮化物基團(ketoketonate radical)兩者。此等化合物亦可為荷電的。特別適合作為反應物的對應銱化合物係揭示於 WO 2004/085449。特別適合的為 $[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]^-$ (例如 $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$)、有乙醯丙酮酸衍生物(acetylacetonate derivative)作為配位基之金屬錯合物(例如 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 或三(2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮酸)銱(tris(2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionato)銱))、以及 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (其中， x 通常為 2 至 4 的數目)。

錯合物的合成較佳如於 WO 2002/060910 以及於 WO 2004/085449 中所述般進行。在此情況下，合成亦可例如藉由熱或光化學手段及/或藉由微波輻射而加以活化。在此情況，合成亦可例如藉由熱或光化學手段及/或藉由微波輻射而加以活化。此外，合成亦可於加壓及/或升溫的高壓釜(autoclave)中進行。

反應可在未將溶劑或熔化助劑(melting aid)添加至待 o -金屬化(o -metallate)之對應配位基之熔體(melt)的情況下進行。視需要地可添加溶劑或熔化助劑。合適的溶劑係質子(protic)或非質子(aprotic)溶劑諸如：脂族及/或芳族醇類

(甲醇、乙醇、異丙醇、三級丁醇等等)，寡-及多元醇類 (oligo- and polyalcohol)(乙二醇、1,2-丙二醇(propane-1,2-diol)、甘油等等)，醇醚類(alcohol ether)(乙氧基乙醇(ethoxyethanol)、二乙二醇(diethylene glycol)、三乙二醇(triethylene glycol)、聚乙二醇等等)，醚類(二-及三乙二醇二甲醚、二苯基醚(diphenyl ether)等等)，芳族、雜芳族及/或脂族烴類(甲苯、二甲苯、萊(mesitylene)、氯苯(chlorobenzene)、吡啶、二甲吡啶(lutidine)、喹啉、異喹啉、十三烷、十六烷(hexadecane)等等)，醯胺類(DMF、DMAC 等等)，內醯胺類(NMP)，亞砜類(sulphoxide)(DMSO)或砜類(sulphone)(二甲砜(dimethyl sulphone)、環丁砜(sulpholane)等等)。合適的熔化助劑係於室溫為固體形式但在加熱反應混合物時熔化且會溶解反應物而形成均質熔體(homogeneous melt)的化合物。特別合適者為聯苯(biphenyl)，間聯三苯(m-terphenyl)，聯三苯類(triphenyls)，R-或 S-聯萘酚或是對應消旋物，1,2-、1,3-或 1,4-雙苯氧基苯(1,4-bisphenoxybenzene)，氧化三苯膦(triphenylphosphine oxide)，18-冠醚-6(18-crown-6)，酚(phenol)，1-萘酚(1-naphthol)，氫醌(hydroquinone)等等。在此，特佳為使用氫醌。

可藉由此等方法(若需要可接著純化例如再結晶或昇華)以高純度(較佳大於 99%(藉由 ^1H NMR 及/或 HPLC 測定))獲得本發明之式(1)化合物。

本發明之金屬錯合物亦可利用適當的取代而成為可溶

的，例如利用相對較長的烷基(約 4 至 20 個碳原子)(尤其是支鏈烷基)、或視需要經取代之芳基(例如，荏基(xylyl)、萊基(mesityl)或是支鏈的聯三苯基或聯四苯基)。另一使得金屬錯合物的溶解度有明顯改進的具體方法為使用稠合上的脂族基團(fused-on aliphatic group)，例如，如前文所揭示之式(34)至(40)所示。此等化合物因而可於室溫下以足以能由溶液處理錯合物的濃度溶於標準的有機溶劑(例如，甲苯或二甲苯)內。此等可溶性化合物特佳地適於由溶液進行的處理(加工)(processing from solution)，例如，印刷方法(printing method)。

本發明之金屬錯合物亦可與聚合物混合。也可將此等金屬錯合物共價地併入聚合物。這對於經反應性離去基團(reactive leaving group)(諸如，溴、碘、氯、硼酸或硼酯(boronic ester))取代、或經反應性可聚合的基團(reactive polymerizable group)(諸如，烯烴類或氧坦類(oxetane))取代的化合物而言尤其可能。彼等可用作為單體以供製造對應的寡聚物、樹枝狀聚合物(dendrimer)或聚合物。低聚合(oligomerization)或聚合(polymerization)較佳經由鹵素官能性(halogen functionality)或硼酸官能性(boronic acid functionality)或經由可聚合的基團來進行。另可經由此類基團將聚合物交聯。本發明之化合物及聚合物可以交聯(crosslinked)或未交聯(uncrosslinked)的層的形式使用。

因此，本發明進一步提供含有一或更多前文詳述之本發明之金屬錯合物的寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其

中有一或多個本發明之金屬錯合物與聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物的鍵結(bond)存在，而非一或多個氫原子及/或取代基。因此，依本發明之金屬錯合物的鍵連(linkage)，係因而形成寡聚物或聚合物的側鏈或者係併入主鏈中。聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物可為共軛的(conjugated)、部分共軛的(partly conjugated)或非共軛的(nonconjugated)。寡聚物或聚合物可為直鏈的(linear)、支鏈的(branched)或樹枝狀的(dendritic)。如前所述之相同的較佳者係適用於寡聚物、樹枝狀聚合物及聚合物內之本發明之金屬錯合物的重複單元。

本發明的單體係與其他單體均聚合(homopolymerize)或共聚合(copolymerize)，以製備寡聚物或聚合物。較佳者為共聚物，其中本發明之金屬錯合物存在的量為 0.01 至 99.9 mol%，較佳為 5 至 90 mol%，更佳為 5 至 50 mol%。形成聚合物主鏈(polymer base skeleton)的合適及較佳共聚單體係選自：萸類(例如，根據 EP 842208 或 WO 2000/022026)，螺聯萸類(spirobifluorene)(例如，根據 EP 707020、EP 894107 或 WO 2006/061181)，對伸苯類(paraphenylene)(例如，根據 WO 92/18552)，呋啞類(例如，根據 WO 2004/070772 或 WO 2004/113468)，噻吩類(例如，根據 EP 1028136)，二氫菲類(dihydrophenanthrene)(例如，根據 WO 2005/014689)，順-及反-茛並萸類(cis- and trans-indenofluorene)(例如，根據 WO 2004/041901 或 WO 2004/113412)，酮類(例如，根據 WO 2005/040302)，

菲類(例如，根據 WO 2005/104264 或 WO 2007/017066)或是多個此等單元。聚合物、寡聚物及樹枝狀聚合物可又含有其他單元例如電洞傳輸單元(hole transport unit)(尤其是基於三芳胺類(triarylamine)者)、及/或電子傳輸單元。

為了本發明之金屬錯合物的從液相之處理(加工)(例如，藉由旋塗 (spin-coating) 或印刷方法 (printing method))，本發明之金屬錯合物的調配物係需要的。此等調配物可為例如溶液、分散液或乳液。為此目的，可較佳者為使用二或更多溶劑的混合物。合適及較佳的溶劑為例如：甲苯，茴香醚(anisole)，鄰-、間-或對-二甲苯，苄酸甲酯，萊(mesitylene)，四氫萘(tetralin)，藜蘆素(veratrole)，THF，甲基-THF，THP，氯苯，二噁呋，苯氧基甲苯(phenoxytoluene)(尤其是 3-苯氧基甲苯(3-phenoxytoluene))，(-)-葑酮，1,2,3,5-四甲基苯，1,2,4,5-四甲基苯，1-甲基萘，2-甲基苯并噻唑，2-苯氧基乙醇，2-吡咯啉酮，3-甲基茴香醚，4-甲基茴香醚，3,4-二甲基茴香醚，3,5-二甲基茴香醚，乙醯苯(acetophenone)， α -萜品醇(α -terpineol)，苯并噻唑，苄酸丁酯，異丙苯(cumene)，環己醇，環己酮，環己基苯，十氫萘，十二烷基苯，苄酸乙酯，二氫茚(indane)，苄酸甲酯，NMP，對-異丙甲苯(p-cymene)，苯乙醚(phenetole)，1,4-二異丙基苯(1,4-diisopropylbenzene)，二苄基醚(dibenzyl ether)，二乙二醇丁基甲醚(diethylene glycol butyl methyl ether)，三乙二醇丁基甲醚(triethylene glycol butyl methyl ether)，

二乙二醇二丁醚(diethylene glycol dibutyl ether)，三乙二醇二甲醚(triethylene glycol dimethyl ether)，二乙二醇單丁醚(diethylene glycol monobutyl ether)，三丙二醇二甲醚(tripropylene glycol dimethyl ether)，四乙二醇二甲醚(tetraethylene glycol dimethyl ether)，2-異丙基萘(2-isopropyl naphthalene)，戊基苯，己基苯，庚基苯，辛基苯，1,1-雙(3,4-二甲基苯基)乙烷(1,1-bis(3,4-dimethylphenyl)ethane)、六甲基二氫茚(hexamethylindane)或該等溶劑之混合物。

因此，本發明進一步提供調配物，其包含至少一本發明之金屬錯合物或者至少一本發明之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物以及至少一其他的化合物。該其他的化合物可為例如溶劑，尤其是前述溶劑中之一者或此等溶劑之混合物。或者，該其他的化合物可為其他的也可用於電子裝置之有機或無機化合物，例如基質材料(matrix material)。此其他的化合物亦可為聚合性的(polymeric)。

上述之本發明的金屬錯合物或前文所詳述之較佳實施態樣可用作為電子裝置中的活性組件(active component)，或可用作為光觸媒(photocatalyst)或作為氧敏化劑(oxygen sensitizer)。因此，本發明進一步提供本發明之化合物用於電子裝置或作為光觸媒或作為氧敏化劑的用途。本發明又進一步提供包含至少一本發明之化合物的電子裝置。

電子裝置係理解為意指包括陽極、陰極及至少一層的任何裝置，該層係包含至少一有機化合物或有機金屬化合

物。因此本發明之電子裝置係包括陽極、陰極以及含有至少一本發明之金屬錯合物的至少一層。較佳的電子裝置係選自下列所組成之群組：於至少一層包含至少一本發明之金屬錯合物的有機電致發光裝置(OLED、PLED)、有機積體電路(O-IC)、有機場效電晶體(O-FET)、有機薄膜電晶體(O-TFT)、有機發光電晶體(O-LET)、有機太陽能電池(O-SC)(後者係理解為意指純有機太陽能電池(purely organic solar cell)及染料敏化太陽能電池(dye-sensitized solar cell)兩者)、有機光學偵測器(organic optical detector)、有機感光體(organic photoreceptor)、有機場淬滅裝置(organic field-quench device)(O-FQD)、發光電化學電池(light-emitting electrochemical cell)(LEC)、氧感測器(oxygen sensor)以及有機雷射二極體(organic laser diode)(O-雷射)。尤佳者為有機電致發光裝置。當金屬為銦或鋁時更是如此。活性組件通常為導入於陽極與陰極之間的有機的或無機的材料，例如，電荷注入(charge injection)、電荷傳輸(charge transport)或電荷阻擋(charge blocker)材料，但尤指發光材料(emission material)及基質材料(matrix material)。本發明之化合物展現特佳性質作為有機電致發光裝置中的發光材料。本發明之一較佳實施態樣因此為有機電致發光裝置。此外，本發明之化合物可用於產生單重態氧(singlet oxygen)或用於光催化(photocatalysis)。尤其係當金屬為鈦時，較佳的是用作為染料敏化太陽能電池(“Grätzel 電池”)內的光敏化劑(photosensitizer)。

有機電致發光裝置包括陰極、陽極以及至少一發光層(emitting layer)。除此等層外，其亦可包括其他層，例如於各情況下：一或多個電洞注入層(hole injection layer)、電洞傳輸層(hole transport layer)、電洞阻擋層(hole blocker layer)、電子傳輸層(electron transport layer)、電子注入層(electron injection layer)、激子阻擋層(exciton blocker layer)、電子阻擋層(electron blocker layer)、電荷產生層(charge generation layer)及/或有機或無機 p/n 接面(p/n junction)。並且，一或多個電洞傳輸層可為 p-摻雜的(p-doped)(例如使用金屬氧化物諸如 MoO_3 或 WO_3 或是使用(全)氟化缺電子芳族系統((per)fluorinated electron-deficient aromatic system))，及/或一或多層電子傳輸層可為 n-摻雜的(n-doped)。也可為將中間層(interlayer)導入兩發光層之間，該等具有例如激子阻擋功能(exciton-blocking function)及/或控制電致發光裝置中的電荷平衡(charge balance)。惟應指出並非該等層的每一者皆必須存在。

於此例中，有機電致發光裝置可包含一發光層或其可包含複數個發光層(emitting layer)。若有複數個發光層，此等較佳總共具有介於 380 nm 至 750 nm 間之數個最大發光(emission maxima)，以使整體結果為白色發光；換言之，於發光層中使用可發螢光或磷光之各種發光化合物。尤佳者為三層系統，其中該三層具有藍色、綠色以及橙或紅色發光(基本結構參見，例如，WO 2005/011013)，或者

為具有多於三個發光層的系統。系統亦可為混合系統 (hybrid system)，其中一或多個層發螢光且一或多個其他層發磷光。白光有機電致發光裝置可用於照明應用或者與濾色器 (colour filter) 用於全彩顯示器 (full-colour display)。

於本發明之一較佳實施態樣中，有機電致發光裝置包含本發明之金屬錯合物作為一或多個發光層中的發光化合物。

本發明之金屬錯合物用作為發光層中之發光化合物 (emitting compound) 時，較佳係與一或更多基質材料 (matrix material) 組合使用。本發明之金屬錯合物與基質材料的混合物係含有 0.1 體積%至 99 體積%、較佳為 1 體積%至 90 體積%、更佳為 3 體積%至 40 體積%、尤其是 5 體積%至 15 體積%的本發明之金屬錯合物(以發光體與基質材料整體混合物為基準計)。對應地，混合物係含有 99.9 體積%至 1 體積%、較佳為 99 體積%至 10 體積%、更佳為 97 體積%至 60 體積%、尤其是 95 體積%至 85 體積%的基質材料(以發光體與基質材料整體混合物為基準計)。

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用的任何材料。基質材料的三重態能階(triplet level)較佳高於發光體的三重態能階。

適於本發明之化合物的基質材料為酮類，膦氧化物類 (phosphine oxide)，亞砷類及砷類例如根據 WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627 或 WO 2010/006680，

三芳胺類，咔唑衍生物例如 CBP(N,N-二咔唑基聯苯(N,N-biscarbazolylbiphenyl))、m-CBP 或揭示於 WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851 或 US 2009/0134784 的咔唑衍生物，吲哚并咔唑衍生物(indolocarbazole derivative)例如根據 WO 2007/063754 或 WO 2008/056746，茚并咔唑衍生物(indenocarbazole derivative)例如根據 WO 2010/136109 或 WO 2011/000455，氮雜咔唑(azacarbazole)例如根據 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160，雙極性基質材料(bipolar matrix material)例如根據 WO 2007/137725，矽烷類例如根據 WO 2005/111172，氮雜硼雜環戊二烯類(azaborole)或硼酯類(boronic ester)例如根據 WO 2006/117052，二氮雜矽雜環戊二烯衍生物(diazasilole derivative)例如根據 WO 2010/054729，二氮雜磷雜環戊二烯衍生物(diazaphosphole derivative)例如根據 WO 2010/054730，三吡啶衍生物例如根據 WO 2010/015306、WO 2007/063754 或 WO 2008/056746，鋅錯合物例如根據 EP 652273 或 WO 2009/062578，二苯并呋喃衍生物(dibenzofuran derivative)例如根據 WO 2009/148015 或 WO 2015/169412，或者橋聯的咔唑衍生物(bridged carbazole derivative)例如根據 US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107 或 WO 2011/088877。

亦可較佳的是，使用多種不同基質材料為混合物，尤其是，至少一電子傳導基質材料(electron-conducting

matrix material) 以及至少一電洞傳導基質材料 (hole-conducting matrix material)。較佳的組合為，例如，使用芳族酮 (aromatic ketone)、三吡啶衍生物或膦氧化物衍生物與三芳胺衍生物或咪唑衍生物作為本發明之金屬錯合物的混合基質。也較佳的是使用電荷傳輸基質材料與電惰性基質材料 (electrically inert matrix material) (未顯著涉及 (若有的話) 電荷傳輸) 的混合物，例如，如於 WO 2010/108579 所述者。也較佳的是使用二種電子傳輸基質材料，例如，三吡啶衍生物與內醯胺 (lactam) 衍生物，例如，如於 WO 2014/094964 所述者。

又較佳的是使用二或更多三重態發光體連同基質的混合物。在此情況下，具有較短波之發射光譜 (shorter-wave emission spectrum) 的三重態發光體係作為具有較長波發射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用作為較長波發光 (longer-wave-emitting) 之三重態發光體 (例如，綠色-或紅色-發光三重態發光體) 的共基質。在此情況下，亦可較佳的是當較短波-及較長波-發光之金屬錯合物均為本發明之化合物時。

根據金屬的選擇以及配位基的確實結構而定，本發明之金屬錯合物亦可用於電子裝置之其他功能，例如，在電洞注入或傳輸層中作為電洞傳輸材料、作為電荷產生材料、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)。本發明之金屬錯合物為鋁錯合物時，其較佳用於電子傳輸層。也可使用本發明之

金屬錯合物於發光層中作為其他磷光金屬錯合物的基質材料。

較佳的陰極為具有低功函數(work function)之金屬、金屬合金或由各種金屬(例如，如鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鑼系元素(例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm 等等))構成的多層結構。亦合適者為由鹼金屬或鹼土金屬以及銀構成之合金，例如由鎂以及銀構成之合金。在多層結構之例中，除了所述金屬以外，亦可使用具有較高功函數的其他金屬例如 Ag，於此例中通常使用金屬的組合諸如，例如 Mg/Ag、Ca/Ag 或 Ba/Ag。較佳者亦可為在金屬陰極與有機半導體之間引入具有高介電常數(dielectric constant)之材料的薄中間層。適於此目的之材料的實例為鹼金屬氟化物或鹼土金屬氟化物，但亦可為對應之氧化物或碳酸鹽(例如 LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃ 等等)。同樣適於此目的者為有機鹼金屬錯合物，例如 Liq(喹啉鋰(lithium quinolate))。此層之層厚度較佳為 0.5 至 5 nm。

較佳的陽極為具有高功函數之材料。較佳地，陽極具有相對於真空為大於 4.5 eV 之功函數。首先，具有高還原氧化電位(redox potential)之金屬係適於此目的，例如 Ag、Pt 或 Au。其次，金屬/金屬氧化物電極(例如 Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)亦可為較佳者。於某些應用中，電極中之至少一者必須為透明或部分透明以便促進有機材料之照射(O-SC)或光的發射(OLED/PLED、O-雷射)。於此，

較佳的陽極材料為導電性混合型金屬氧化物(conductive mixed metal oxide)。特佳者為銦錫氧化物(ITO)或銦鋅氧化物(IZO)。此外較佳者為導電性、摻雜型有機材料(conductive doped organic material)，尤其是導電性、摻雜型聚合物(conductive doped polymer)，例如 PEDOT、PANI 或此等聚合物之衍生物。又較佳者為 p-摻雜型電洞傳輸材料係用於陽極作為電洞注入層時，其中，合適的 p-摻雜劑為金屬氧化物例如 MoO_3 或 WO_3 ，或是(全)氟化缺電子芳族系統((per)fluorinated electron-deficient aromatic system)。其他合適的 p-摻雜劑為 HAT-CN(六氰基六氮雜聯伸三苯(hexacyano hexaazatriphenylene))或來自 Novaled 的化合物 NPD9。此層簡化了電洞注入至具低 HOMO 之材料(即，就量級(magnitude)而言為大的 HOMO)。

於其他的層中，通常可使用根據先前技藝用於該等層的任何材料，且習於此藝之士能夠在無運用創新技藝的情況下將任何此等材料與本發明的材料組合於電子裝置。

裝置係相應地(視應用而定)建構(structure)，接點連接(contact-connected)且最終密封，因為在水及/或空氣的存在下會使此等裝置之壽命大幅縮短。

此外較佳者為其特徵在於利用昇華方法塗布一或多層的有機電致發光裝置。在此情況下，材料係在真空昇華系統(vacuum sublimation system)內，於通常小於 10^{-5} mbar (較佳小於 10^{-6} mbar)的起始壓力下，藉由蒸鍍(vapour deposition)施加之。起始壓力亦可甚至更低或甚至更高，

例如，小於 10^{-7} mbar。

同樣較佳的是其特徵在於利用 OVPD(有機氣相沉積(organic vapour phase deposition))方法或藉助載體氣體昇華(carrier gas sublimation)以塗布一或多層的有機電致發光裝置。在此情況下，該材料係於 10^{-5} mbar(毫巴)至 1 bar(巴)的壓力施加。此方法之一特別例子為 OVJP(有機蒸氣噴印(organic vapour jet printing))方法，其中該材料係透過噴嘴直接施加且因而結構化(例如 M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 053301)。

此外較佳者為特徵如下之有機電致發光裝置：由溶液製造一或多層，例如藉由旋塗(spin-coating)，或藉由任何印刷法諸如網版印刷(screen printing)、快乾印刷(flexographic printing)、平版印刷(offset printing)或噴嘴印刷(nozzle printing)，但更佳為 LITI(光誘導熱成像(light-induced thermal imaging)、熱轉移印刷(thermal transfer printing))或噴墨印刷(inkjet printing)。為達此目的，需要可溶性化合物，其係藉由例如適當取代而獲得。

有機電致發光裝置亦可藉由由溶液施加一或多層以及藉由蒸鍍法施加一或多層其他層而以混合系統(hybrid system)製得。例如，可由溶液施加包含本發明之金屬錯合物與基質材料的發光層，並且利用減壓蒸鍍於其施加電洞阻擋層及/或電子傳輸層。

此等方法一般對於習於此藝之士而言係已知者且可由習於此藝之士無困難地應用於包含式(1)之化合物或前文

所詳述之較佳實施態樣的有機電致發光裝置。

本發明之電子裝置，尤其是有機電致發光裝置，因下列一或多個出乎意料的優點而優於先前技術：

1. 本發明之金屬錯合物可在極短的反應時間及相對低的反應溫度下，以非常高的產率及非常高的純度合成。
2. 本發明之金屬錯合物，尤其是其中 X^2 為醯胺基或酯基者，係在極性溶劑(諸如酯類例如乙酸乙酯、乙酸丁酯或乙酸己酯或苧酸酯類(benzoic ester)，醯胺類例如 DMF 或 DMAC，內酯類或內醯胺類例如 NMP)中具有極佳的溶解度。
3. 本發明之金屬錯合物具有極佳的熱安定性(thermal stability)，這亦顯現於錯合物的昇華。
4. 本發明之金屬錯合物未呈現熱或光化學 fac/mer 或 mer/fac 異構化，這造成使用此等錯合物的優點。
5. 一些本發明之金屬錯合物具有非常窄的發射光譜(emission spectrum)，此獲致高色純度(colour purity)的發光，這尤其是顯示器應用所要的。
6. 包含本發明之金屬錯合物的有機電致發光裝置作為發光材料係具極佳的壽命。
7. 包含本發明之金屬錯合物的有機電致發光裝置作為發光材料係具有優異的效率。

以上所述之此等優點並不伴隨有其他電子性質的劣化。

【實施方式】

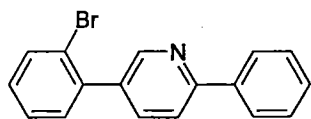
藉由下文的實施例詳細說明本發明，但並非藉此對其有所限制。習於此藝之士能夠利用上文詳述者而無運用創新技藝便製得本發明之其他電子裝置且因而實現整個請求保護範圍之發明。

實施例：

除非另有指明，以下的合成係在保護氣體氣氛(protective gas atmosphere)中於無水溶劑(dried solvent)進行。金屬錯合物係另於排除光或於黃色光下處理。溶劑及試劑可購自例如 Sigma-ALDRICH 或 ABCR。於中括弧內的各數字或者為個別化合物所括註的數目係相關於文獻上已知的化合物之 CAS 編號。至於於烯烴或亞胺鍵的彼等之構形(conformation)，後文中之配位基係以如其於金屬錯合物中所存在般的以立體形式(pictorial form)示之，無論彼等是由合成獲得為 E 型(E form)、Z 型(Z form)或為混合物。

合成組元(synthon)S 的合成：

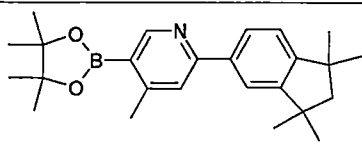
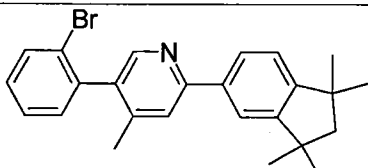
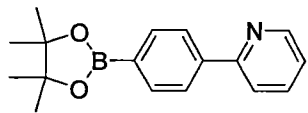
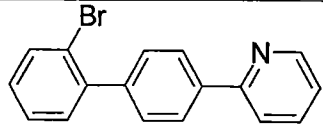
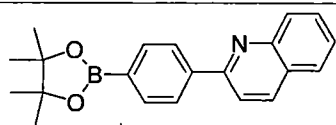
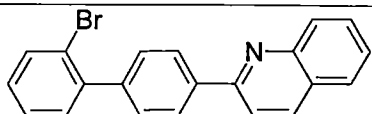
實施例 S1：



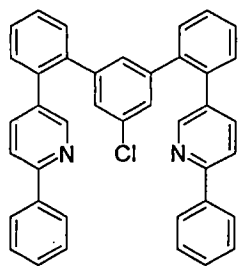
28.1 g(100 mmol)的 2-苯基-5-[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷-2-基)吡啶(2-phenyl-5-[4,4,5,5-

tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyridine)[879291-27-7]、28.2 g(100 mmol)的 1-溴基-2-碘苯(1-bromo-2-iodobenzene)[583-55-1]、31.8 g (300 mmol)的碳酸鈉、787 mg (3 mmol)的三苯膦(triphenylphosphine)、225 mg (1 mmol)的乙酸鈰(II)(palladium(II) acetate)、300 ml 的甲苯、150 ml 的乙醇及 300 ml 的水的混合物，係於回流(reflux)下加熱 24 h。冷卻後，以 500 ml 的甲苯展開(extend)混合物，移出有機相(organic phase)，以 500 ml 的水清洗一次以及以 500 ml 的氯化鈉飽和溶液(saturated sodium chloride solution)清洗一次並且經硫酸鎂乾燥。移除溶劑後，所餘者係從乙酸乙酯/正庚烷再結晶(recrystallize)或於矽膠(silica gel)(甲苯/乙酸乙酯，9:1 v/v)進行層析(chromatograph)。產率：22.7 g (73 mmol)，73%。純度：約 97%(藉由 ^1H NMR)。

以類似方式，可合成以下化合物：

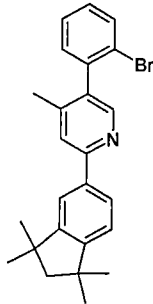
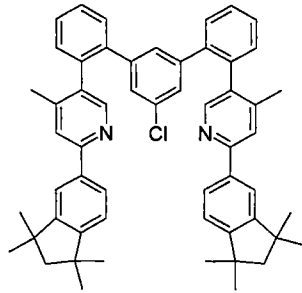
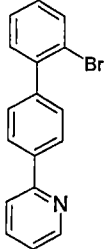
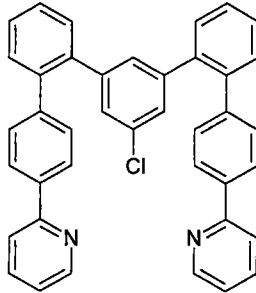
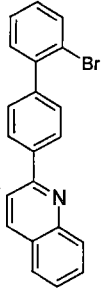
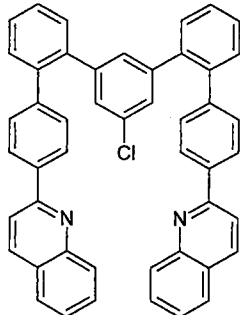
實施例	硼酯(Boronic ester)	產物	產率
S2	 1870010-74-4	 	51 %
S3	 908350-80-1	 	72 %
S4	 1383803-71-1	 	68 %

實施例 S5：

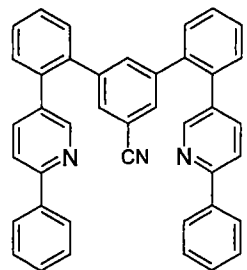


36.4 g (100 mmol) 的 2,2'-(5-氯-1,3-伸苯基)雙[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷] (2,2'-(5-chloro-1,3-phenylene)bis[4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane]) [1417036-49-7]、65.2 g (210 mmol) 的 S1、42.4 g (400 mmol) 的碳酸鈉、1.57 g (6 mmol) 的三苯膦、500 mg (2 mmol) 的乙酸鈣(II)、500 ml 的甲苯、200 ml 的乙醇以及 500 ml 的水的混合物，係於回流 (reflux) 下加熱 48 h。冷卻後，以 500 ml 的甲苯展開 (extend) 混合物，移出有機相，以 500 ml 的水清洗一次以及以 500 ml 的氯化鈉飽和溶液清洗一次並且經硫酸鎂乾燥。移除溶劑後，所餘者於矽膠 (正庚烷/乙酸乙酯，2:1 v/v) 進行層析。產率：41.4 g (68 mmol)，68%。純度：約 95% (藉由 ^1H NMR)。

以類似方式，可合成以下化合物：

實施例	溴化物(Bromide)	產物	產率
S6	 S2		70 %
S7	 S3		67 %
S8	 S4		74 %

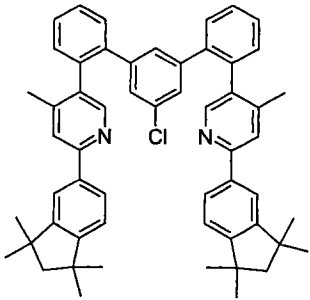
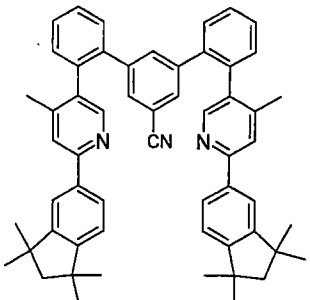
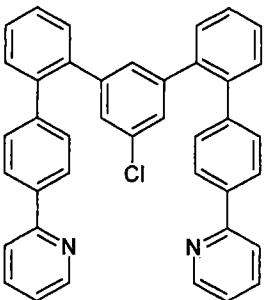
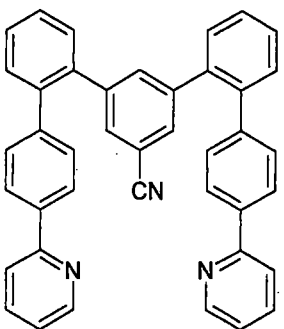
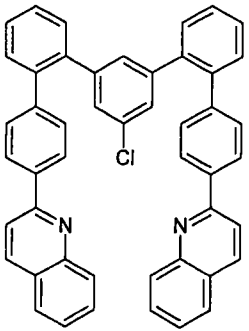
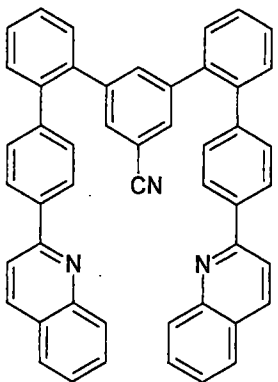
實施例 S20：



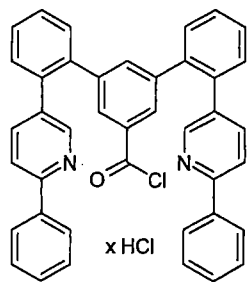
28.6 g (50 mmol)的 S5、7.2 g (80 mmol)的氰化銅(I)(copper(I) cyanide)[544-92-3]、30 g 的玻璃珠(直徑 3 mm)以及 150 ml 的 NMP 的混合物係加熱至 190℃ 伴隨良

好的攪拌 24 h。冷卻後，添加 300 ml 的二氯甲烷，鹽類係利用抽吸(suction)通過矽藻土床(Celite bed)而濾出(以二氯甲烷漿液之形式)。濾液(filtrate)係每次以 200 ml 5%氨溶液(ammonium solution)清洗共五次且以 200 ml 的氯化鈉飽和溶液清洗一次，減壓下移除二氯甲烷且所餘者藉由攪拌以 50 ml 的乙酸乙酯和 100 ml 的甲醇的熱混合物萃取。產率：19.9 g (36 mmol)，71%。純度：約 95%(藉由 ^1H NMR)。

以類似方式，可合成以下化合物：

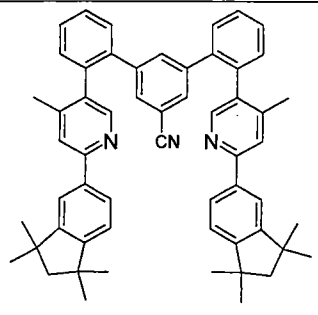
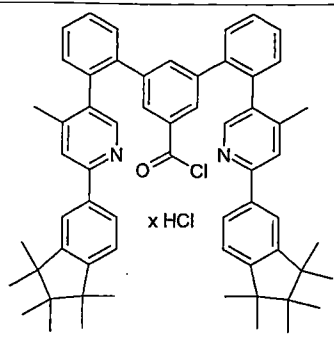
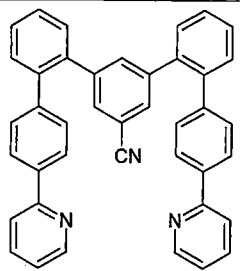
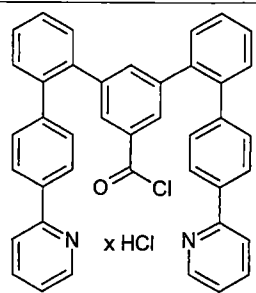
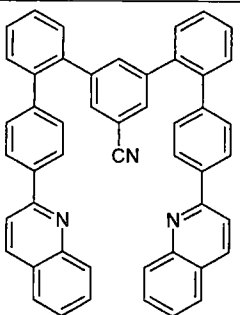
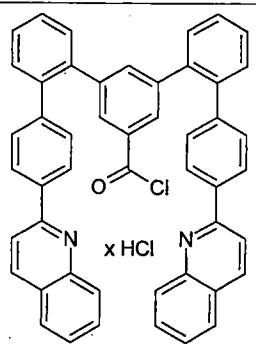
實施例	反應物	產物	產率
S21	 S6		73 %
S22	 S7		69 %
S23	 S8		64 %

實施例 S40 :

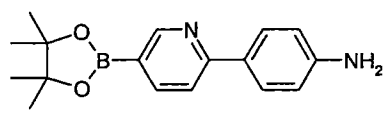


28.1 g (50 mmol)的 S20、8.0 g (200 mmol)的 NaOH、20 ml 的水以及 100 ml 的乙醇之混合物係於回流(reflux)下加熱 16 h。冷卻後，藉由添加 10%鹽酸將混合物調整為 pH 7，減壓下移除乙醇，沈澱之羧酸類(carboxylic acid)係利用抽吸(suction)濾出且以稍許冷水清洗一次。藉由抽吸而乾燥後，將羧酸類懸浮於 300 ml 的甲苯，減壓下移除甲苯。此共沸乾燥(azeotropic drying)操作係再重複兩次。乾燥之羧酸類係懸浮於 300 ml 的二氯甲烷，然後逐滴添加 5.2 ml (60 mmol)的草醯氯。在氣體釋出(evolution)結束後，混合物係於回流(reflux)下再加熱 30 min。移除二氯甲烷後所得之殘餘物係進行轉化(convert)而無需進一步純化。產率：20.7 g (33 mmol)，65%。純度：約 95%(藉由 ^1H NMR)。

以類似方式，可合成以下化合物：

實施例	反應物	產物	產率
S41	 S21	 x HCl	68 %
S42	 S22	 x HCl	59 %
S43	 S23	 x HCl	61 %

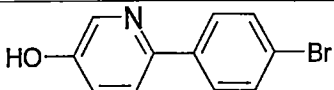
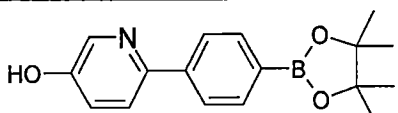
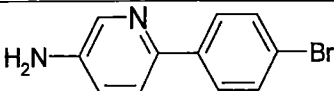
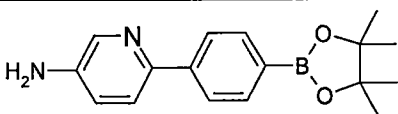
實施例 S60 :



24.9 g (100 mmol)的 2-(4-胺基苯基)-5-溴吡啶(2-(4-aminophenyl)-5-bromopyridine)[1264652-77-8]、 26.7 g (105 mmol)的聯硼酸頻那醇酯(bis(pinacolato)diborane)[73183-34-3]、 29.5 g (300 mmol)的無水乙酸鉀、 561 mg

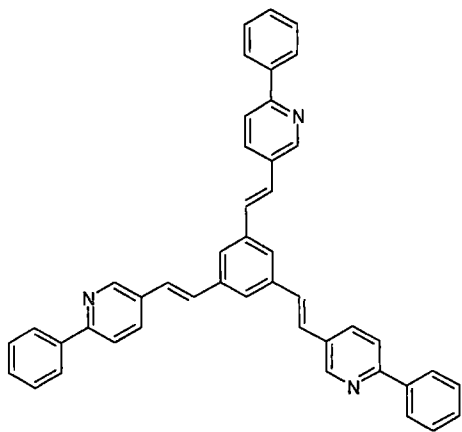
(2 mmol)的三環己膦(tricyclohexylphosphine)、224 mg (1 mmol)的乙酸鈮(II)以及 500 ml 的二噁呋(dioxane)之混合物係於 90℃ 加熱 16 h。減壓移除溶劑後，所餘者納(take up)於 500 ml 的乙酸乙酯且通過矽藻土床(Celite bed)過濾，濾液係減壓濃縮直到開始結晶(crystallization)以及最後逐滴添加約 100 ml 的甲醇以完成結晶。產率：20.1 g (68 mmol)，68%；純度：約 95%(藉由 ¹H NMR)。

以類似方式，可合成以下化合物：

實施例	反應物	產物	產率
S61	 150595-78-1		63 %
S62	 1367930-24-2		58 %

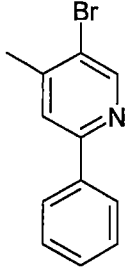
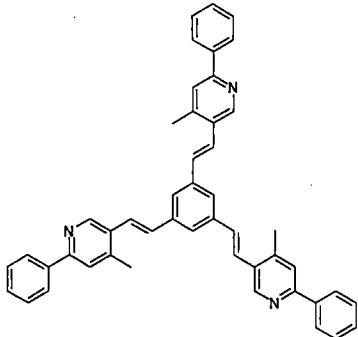
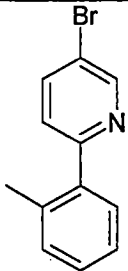
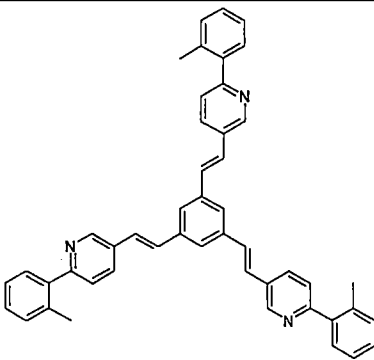
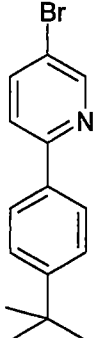
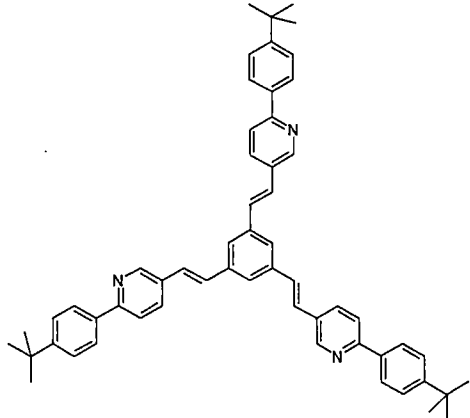
A：配位基 L 的合成：

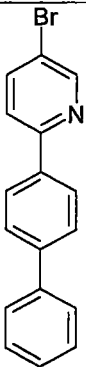
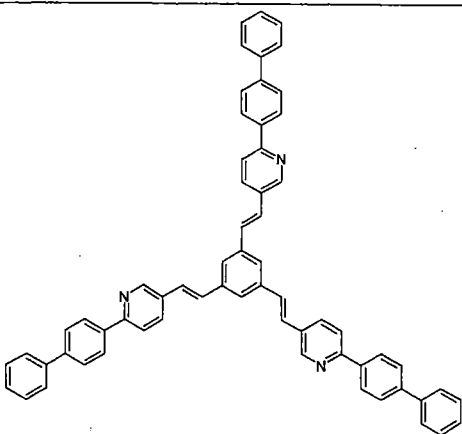
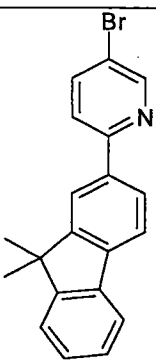
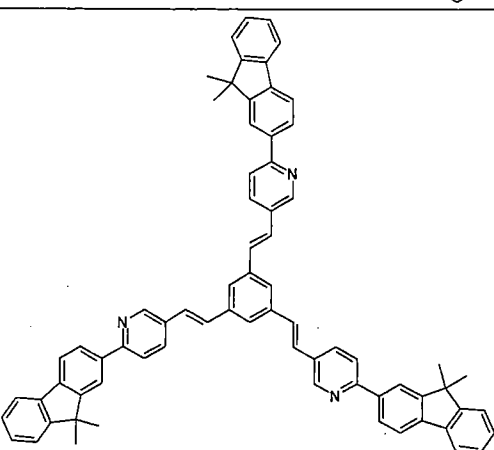
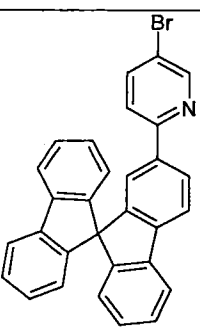
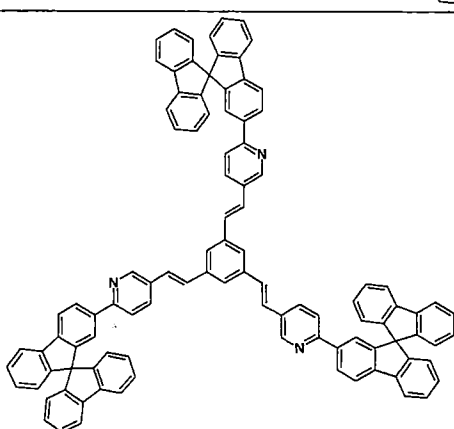
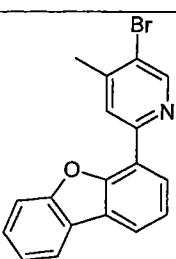
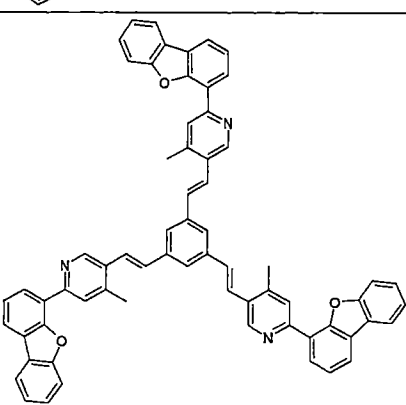
實施例 L1：



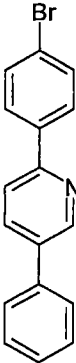
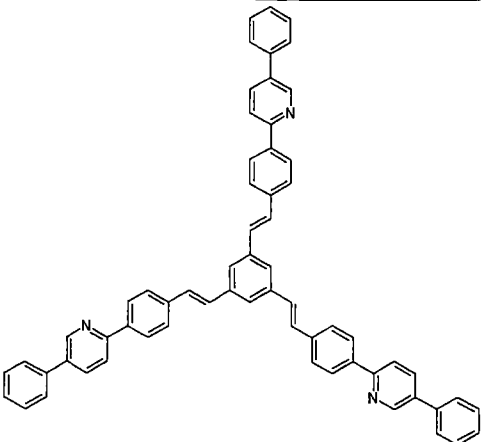
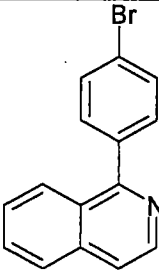
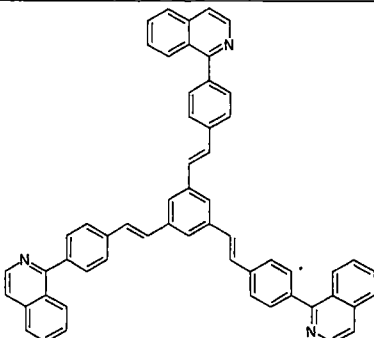
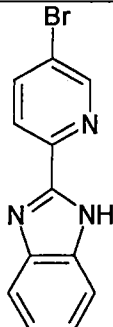
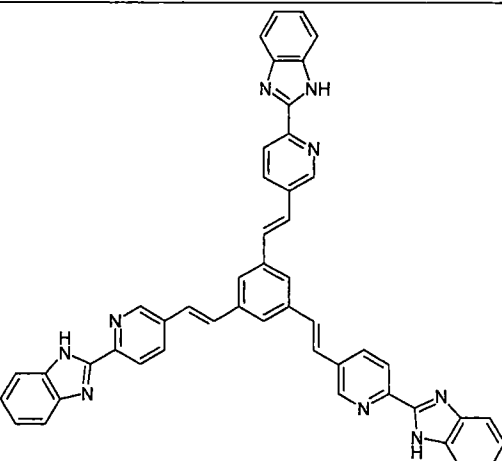
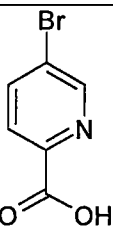
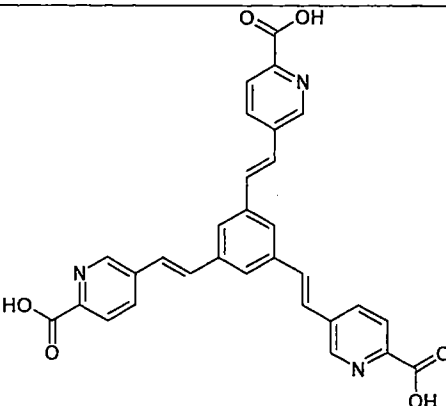
於 4.7 g (30 mmol) 的 1,3,5-三乙烯基苯 (1,3,5-trivinylbenzene) [3048-52-0] 及 23.4 g (100 mmol) 的 5-溴基-2-苯吡啶 [27012-25-5] (於 300 ml 的 THF 中) 之溶液中相繼添加 3.1 g (3 mmol) 的 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ [52552-40-4]、2.6 g (9 mmol) 的 $[(t\text{-Bu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$ [131274-22-1] 以及 78.1 g (400 mmol) 的二環己基甲胺 (dicyclohexylmethylamine) [7560-83-0]，隨後混合物係於回流 (reflux) 下加熱 24 h。冷卻後，減壓下移除所有揮發性組分，所餘者納 (take up) 於 500 ml 的二氯甲烷以及每次使用 300 ml 的水清洗共三次且使用 300 ml 的氯化鈉溶液清洗一次，有機相係經硫酸鎂乾燥且通過矽膠床 (silica gel bed) 過濾，產物係以二氯甲烷溶析 (elute) 然後於減壓下濃縮至乾燥。如此獲得之粗產物係自二氯甲烷/甲醇再結晶兩次。產率：11.3 g (6.1 mmol)，61%；純度：約 98% (藉由 ^1H NMR)。

可使用類似方式製備以下化合物，可藉由 Kugelrohr 蒸餾、再結晶 (recrystallization) 或層析 (chromatography) 來純化粗產物。若使用了溴化物之混合物，以及對稱性配位基 (symmetric ligand)，則亦可藉由層析分離 (chromatographic separation) (CombiFlash Torrent, from Axel Semrau GmbH & Co KG) 而獲得具有不同雙牙子配位基的配位基 (參見實施例 L18 至 L27 以及 L28)。

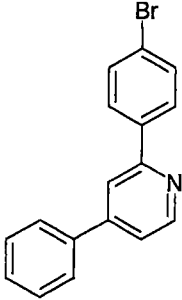
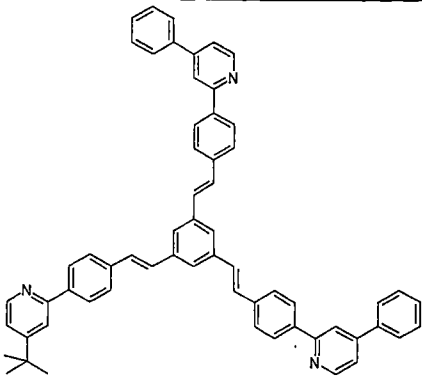
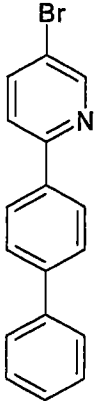
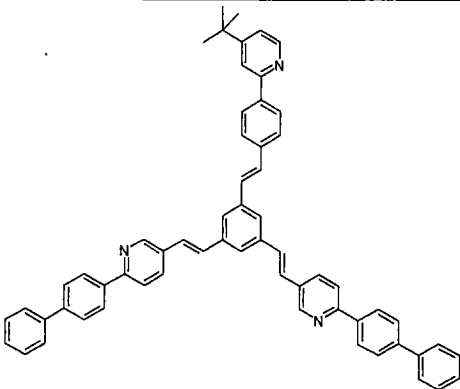
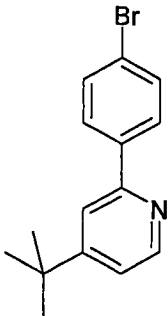
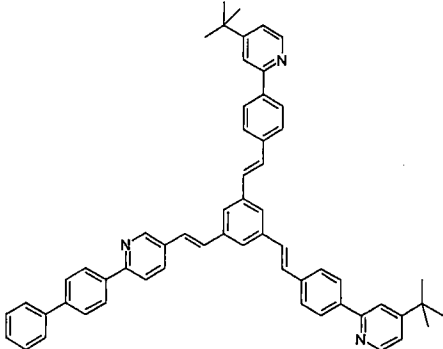
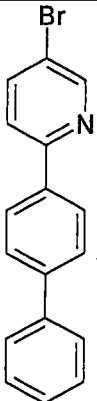
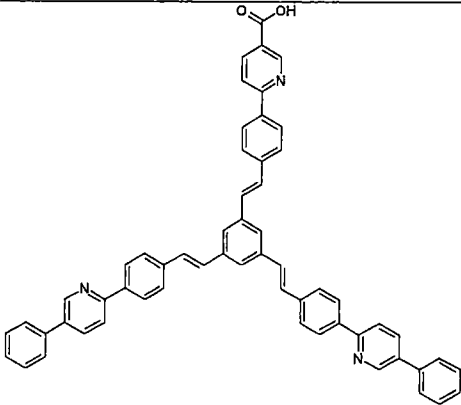
實施 例	溴化物 反應物 烯烴*	產物	產率
L2	 31686-64-3		64 %
L3	 88345-94-2		56 %
L4	 1215073-34-9		71 %

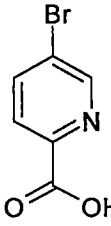
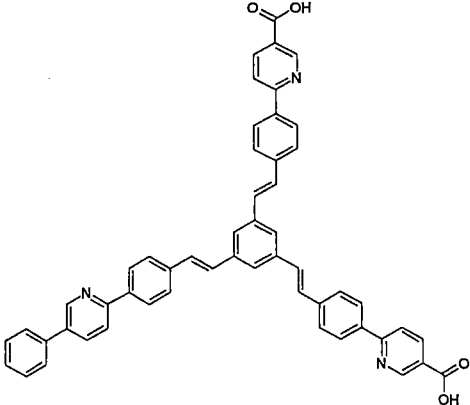
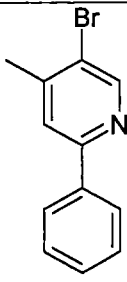
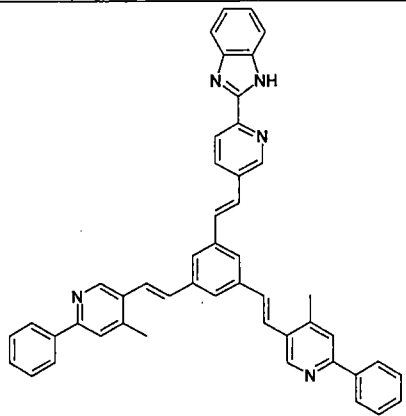
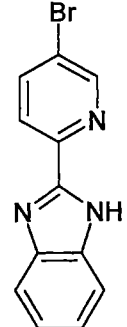
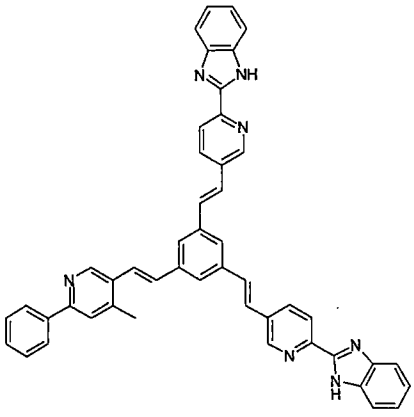
L5	 1035556-84.3		74 %
L6	 1486482-87-4		68 %
L7	 148682-88-5		70 %
L8	 1414352-87-6		59 %

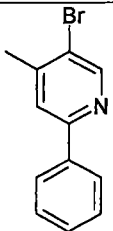
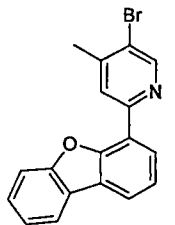
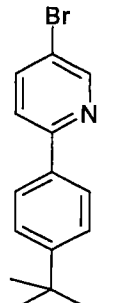
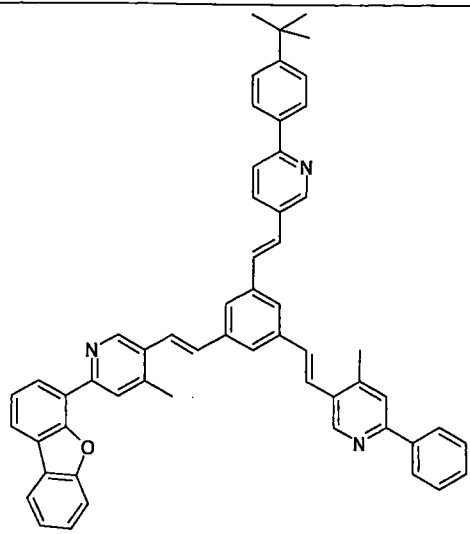
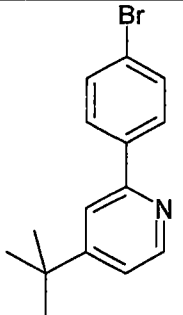
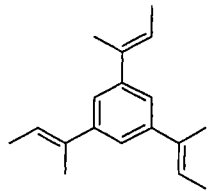
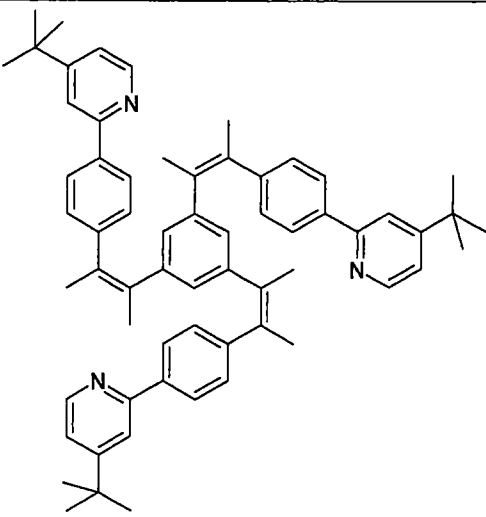
L9	 22960-25-4		65 %
L10	 63996-36-1		71 %
L11	 1246851-70-6		64 %
L12	 504413-43-8		57 %

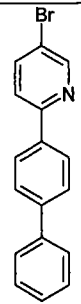
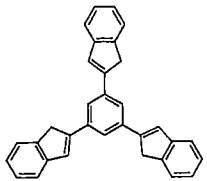
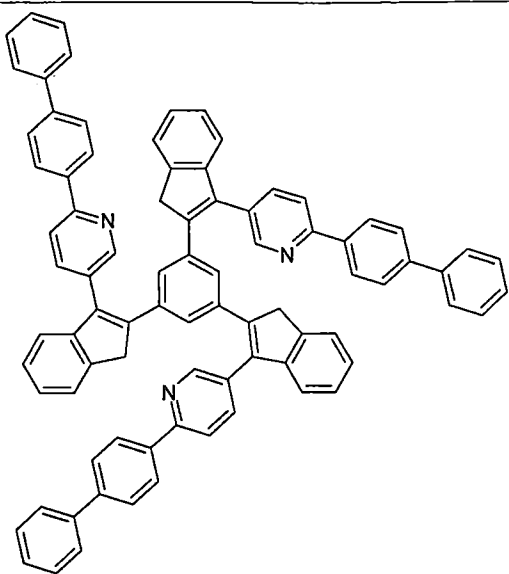
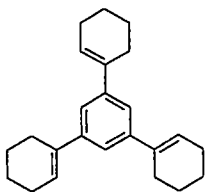
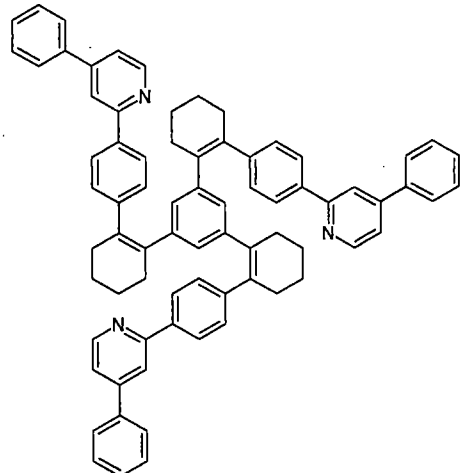
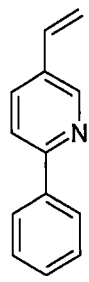
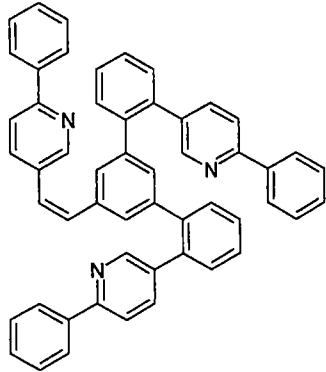
L13	 927898-46-2		69 %
L14	 936498-10-1		64 %
L15	 1339934-28-9		71 %
L16	 30766-11-1		38 %

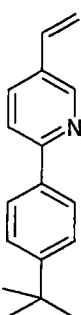
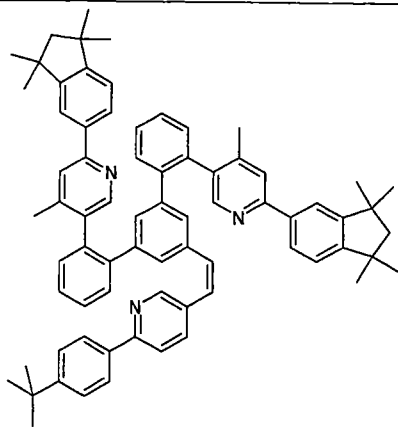
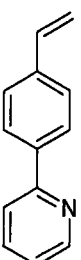
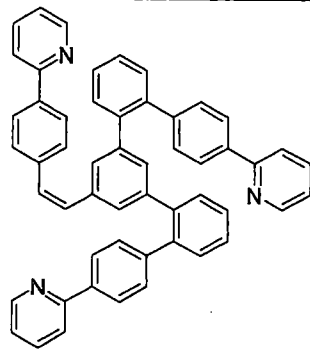
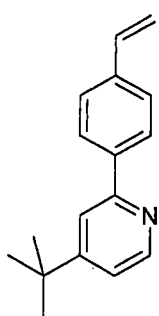
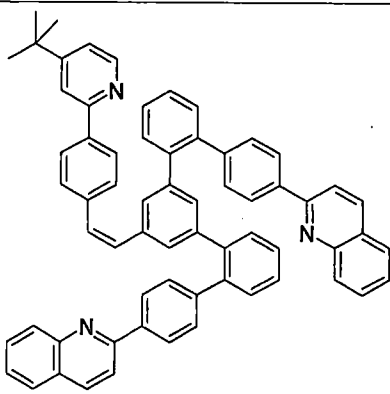
10

	 504413-43-8	 L21	12 %
L22 及 L23	 1035556-84-3	 L22	11 %
	 1246851-70-6	 L23	12 %
L24 及 L25	 1035556-84.3	 L24	10 %

	 30766-11-1	 L25	12 %
L26 及 L27	 31686-64-3	 L26	16 %
	 1339934-28-9	 L27	15 %

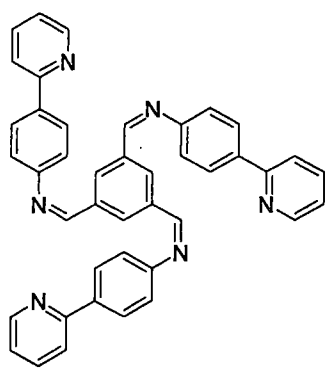
L28  31686-64-3  1414352-87-6  1215073-34-9	 L28	16 %
L29  1246851-70-6  52385-35-0		19 %

L30	 1035556-84.3  1421374-63-1		21 %
L31	504413-43-8  52467-23-9		24 %
L50	S5  1132943-42-0		44 %

L51	S6  1094356-87-2		46 %
L52	S7  69135-05-3		39 %
L53	S8  1011301-24-8		37

* 若不同於1,3,5-三乙烯基苯(1,3,5-trivinylbenzene)

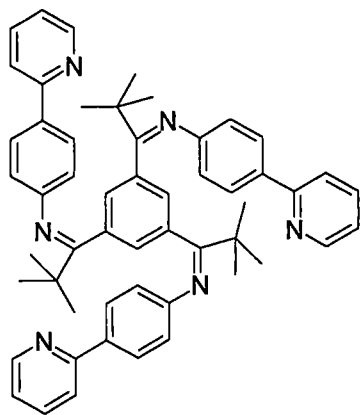
實施例 L100 :



變化(Variant)A，用於醛類：

程序係類似於 J. G. Muntaner et al., Org. & Biomol. Chem., 2014, 12, 286。於 24.3 g (100 mmol)的 4-(2-吡啶基)苯胺二鹽酸鹽(4-(2-pyridyl)anilinium dihydrochloride) [856849-12-2]之 200 ml 的乙醇溶液中添加 97 ml 的 2 N 乙氧化鈉的乙醇溶液(2 N sodium ethoxide solution in ethanol)。然後添加 4.9 g (30 mmol)的均苯三甲醛(1,3,5-benzenetricarboxaldehyde)[3163-76-6]且混合物係於回流(reflux)下加熱 6 h。接著，蒸餾掉乙醇至幾乎乾燥，油狀剩餘物係納(take up)於 300 ml 的 DCM，不溶的餾分(fraction)係使用矽藻土床(Celite bed)濾出(以 DCM 漿液之形式)，減壓移除 DCM 且使粗產物自乙腈/環己烷再結晶。產率：15.5 g (25 mmol)，83%。純度：約 97%(藉由 ^1H NMR)。

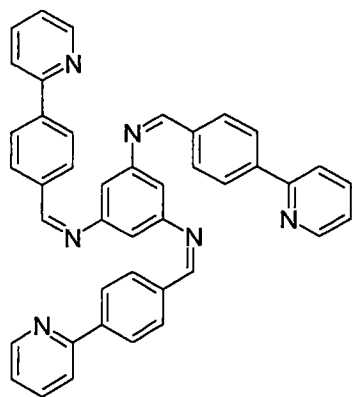
實施例 L101：



變化 B，用於酮類：

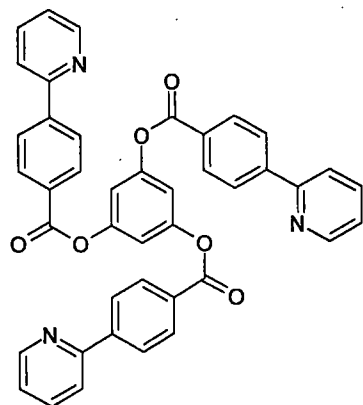
程序係類似於 P. Sulmon et al., Synthesis 1985, 192。於 24.3 g (100 mmol) 的 4-(2-吡啶基)苯胺二鹽酸鹽之 200 ml 的二乙醚(diethyl ether)懸浮液中添加三滴甲醇然後逐份(in portions)添加 8.0 g (200 mmol) 的氫化鈉(60 重量%礦油分散液)(注意：釋放氫！)。於室溫 3 h 後，氫之釋放結束。添加 10.1 g (30 mmol) 的 1,3,5-參三甲基乙醯基苯(1,3,5-tripivaloylbenzene)[23471-32-1]且使反應混合物於冰/鹽浴(ice/salt bath)中冷卻至 0°C。然後逐滴添加 95 ml 的 1 N 四氯化鈦之 DCM 溶液，再攪拌混合物 2 h，使回溫至室溫然後於回流(reflux)下加熱 18 h。冷卻後，沈澱固體係以抽吸(suction)濾出且以 100 ml 的 DCM 清洗三次，濾液係濃縮至乾燥，油狀剩餘物係納(take up)於 300 ml 的 DCM，每次以 100 ml 的 2 N KOH 水溶液清洗共三次隨後經硫酸鎂乾燥。減壓移除 DCM 且所餘者係以環己烷:乙酸乙酯:三乙胺(90:9:1, v/v)於矽膠(以三乙胺去活化(deactivate))進行層析(chromatograph)。產率：4.9 g (6 mmol)，21%。純度：約 97%(藉由 ^1H NMR)。

實施例 L102：



3.7 g (30 mmol) 的 1,3,5-三胺苯 (1,3,5-triaminobenzene) [108-72-5]、18.3 g (100 mmol) 的 4-(2-吡啶基)苯甲醛 (4-(2-pyridinyl)benzaldehyde) [127406-56-8]、951 mg (5 mmol) 的 4-甲苯磺酸單水合物 (4-toluenesulphonic acid monohydrate) [6192-52-5] 以及 300 ml 的 萊 (mesitylene) 之混合物係於回流 (reflux) 下加熱直至水的分離完成。冷卻後，減壓移除 萊 (mesitylene) 且所餘者係以環己烷：乙酸乙酯：三乙胺 (90:9:1, v/v) 於矽膠 (以三乙胺去活化 (deactivate)) 進行層析 (chromatograph)。產率：14.3 g (23 mmol)，77%。純度：約 97% (藉由 ^1H NMR)。

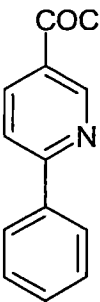
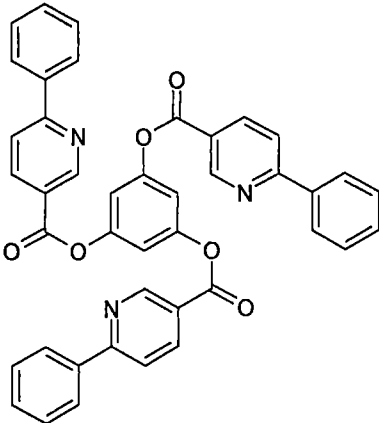
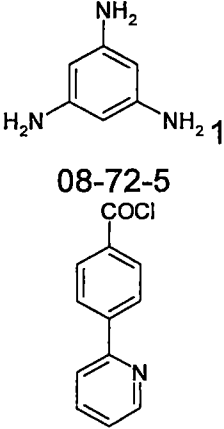
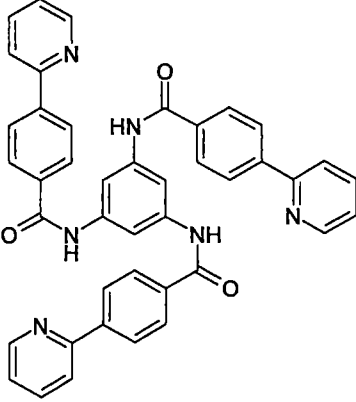
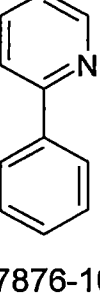
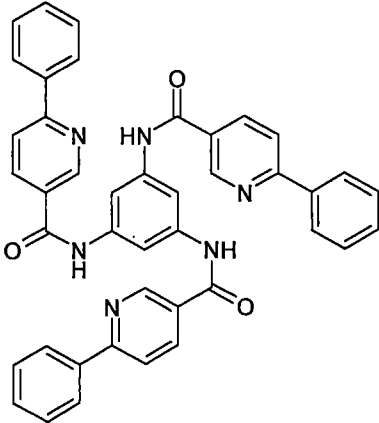
實施例 L200：

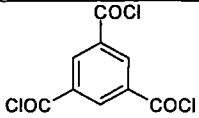
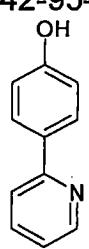
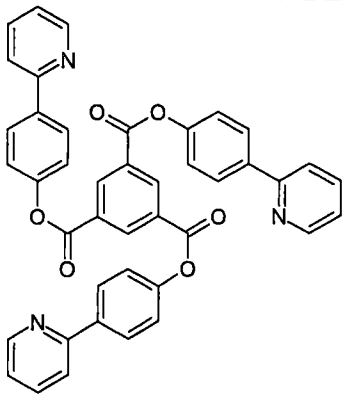
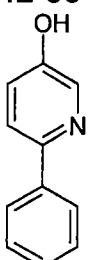
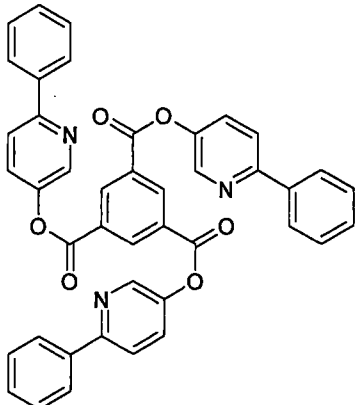
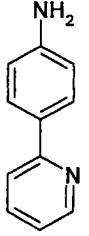
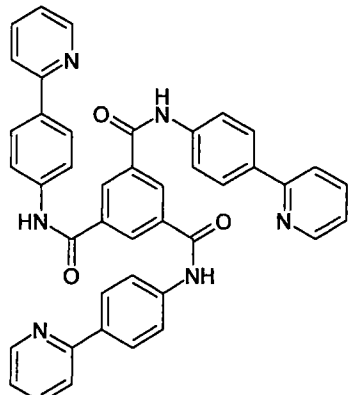
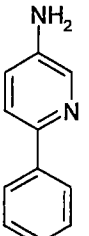
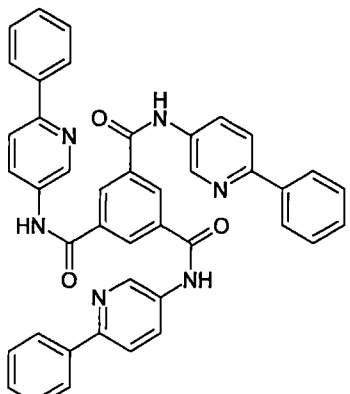


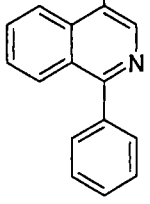
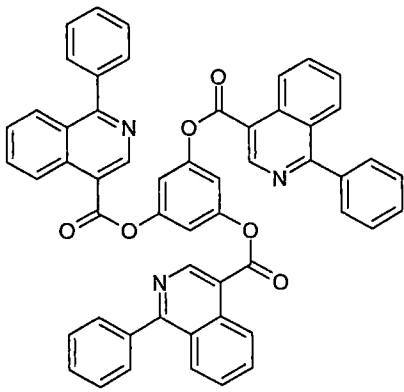
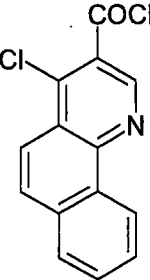
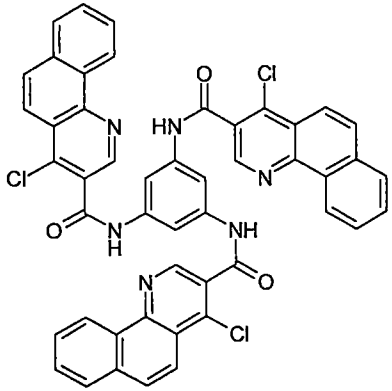
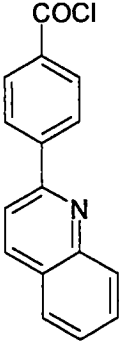
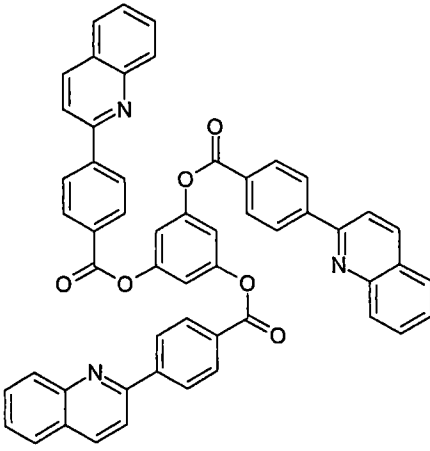
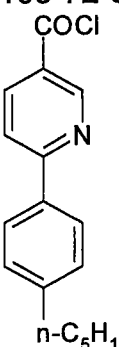
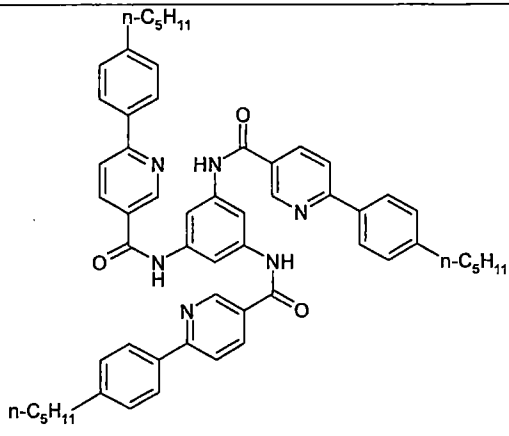
於充分攪拌之 3.8 g (30 mmol) 的 苯-1,3,5-三酚 (benzene-1,3,5-triol) [108-73-6] 之 100 ml 二氯甲烷溶液中添加 28 ml 的三乙胺，然後逐滴添加 21.8 g (100 mmol) 的 4-(2-吡啶基)氯化苯甲醯 (4-(2-pyridinyl)benzoyl chloride) [190850-37-4] 之 100 ml 二氯甲烷溶液，隨後使混合物於回流 (reflux) 下攪拌 12 h。冷卻後，減壓下移除揮發性組

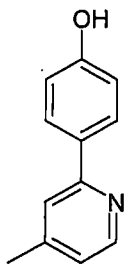
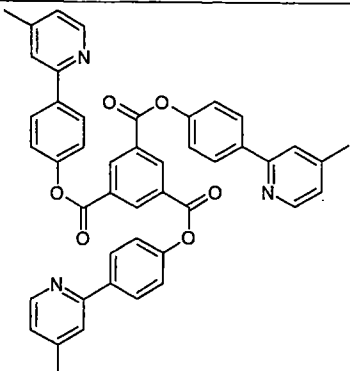
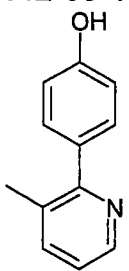
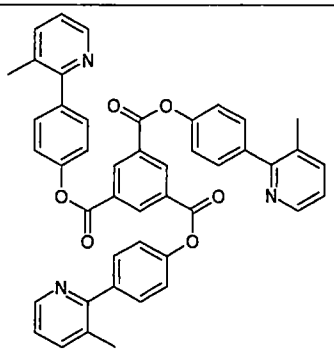
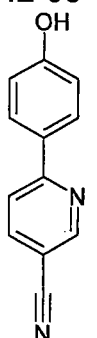
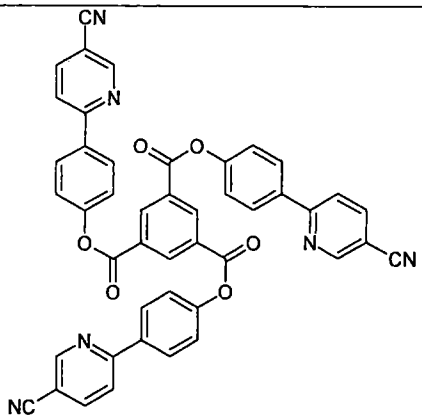
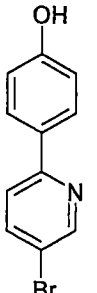
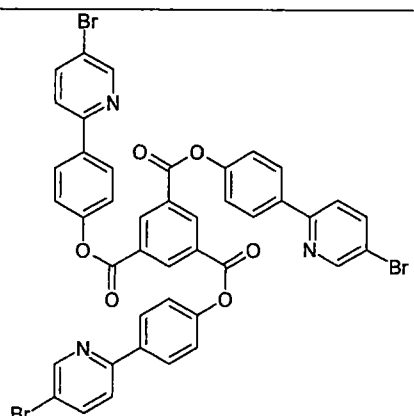
分，且所餘者係藉由攪拌以 300 ml 的熱甲醇萃取，產物係藉抽吸(suction)濾出，每次以 50 ml 甲醇清洗共三次，最後自乙酸乙酯/甲醇再結晶。產率：14.7 g (22 mmol)，73%。純度：約 97%(藉由 ^1H NMR)。

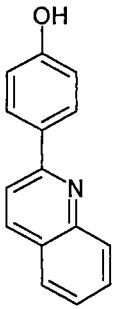
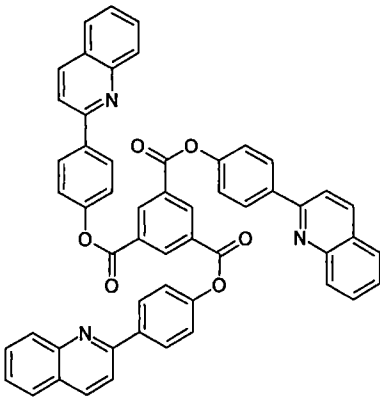
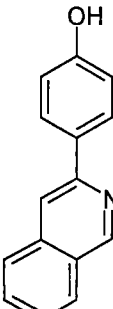
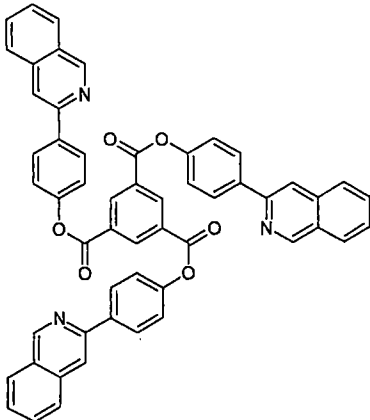
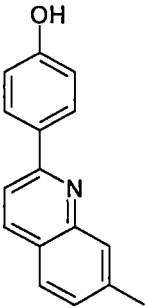
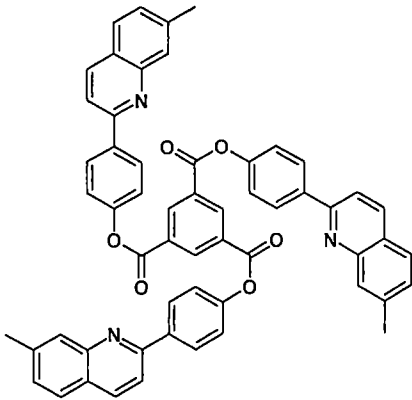
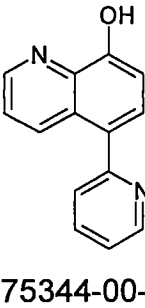
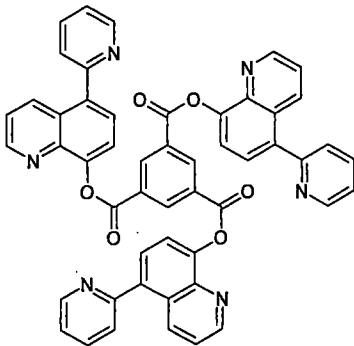
可以類似方式製備以下化合物，可藉由 Kugelrohr 蒸餾、再結晶(recrystallization)或層析(chromatography)來純化粗產物。若使用了醇類、胺類或酸之氯化物(acid chloride)的混合物，以及對稱性配位基(symmetric ligand)，則亦可藉由層析分離(chromatographic separation)(CombiFlash Torrent, from Axel Semrau GmbH&Co KG)而獲得具有不同雙牙子配位基的配位基。

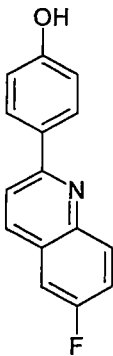
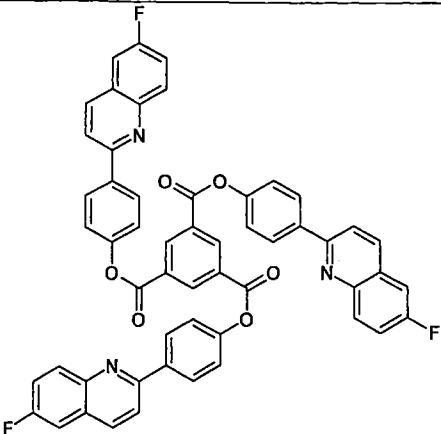
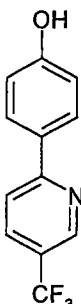
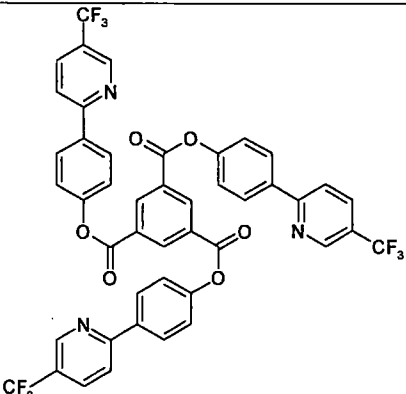
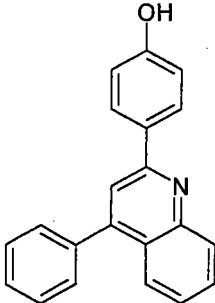
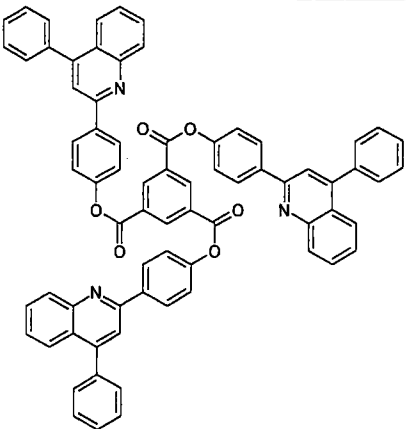
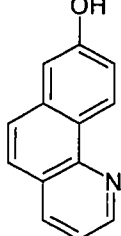
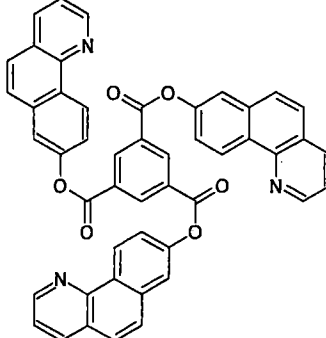
實施例	反應物	產物	產率
L201	108-73-6  257876-10-3		68 %
L202	08-72-5  190850-37-4		75 %
L203	108-72-5  257876-10-3		71 %

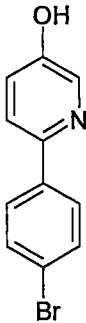
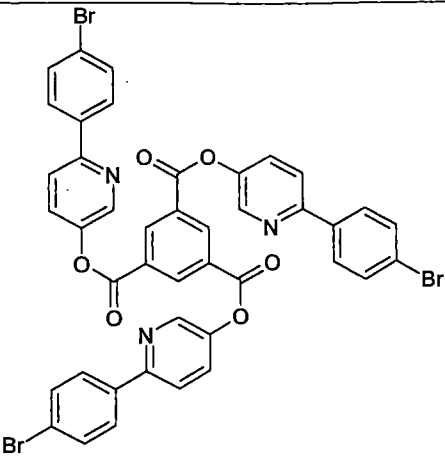
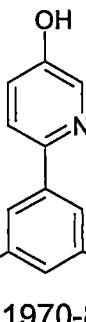
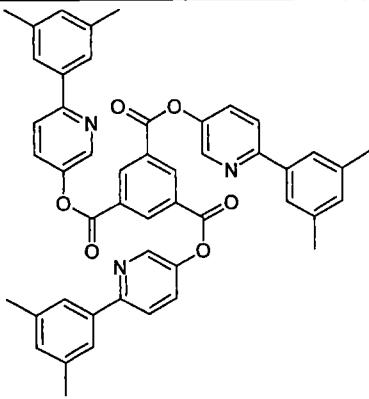
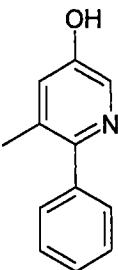
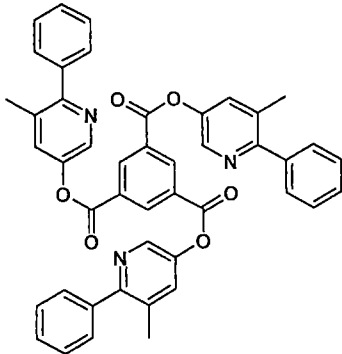
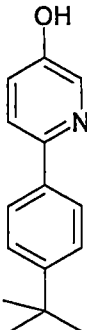
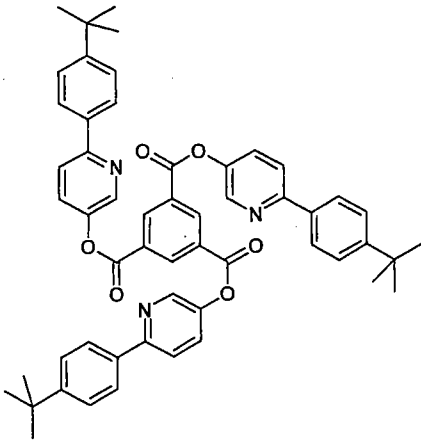
L204	 442-95-1  51035-40-6		64 %
L205	442-95-1  66131-77-9		68 %
L206	442-95-1  18471-73-3		71 %
L207	442-95-1  126370-67-0		75 %

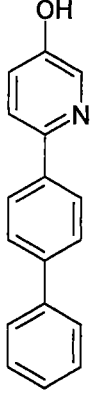
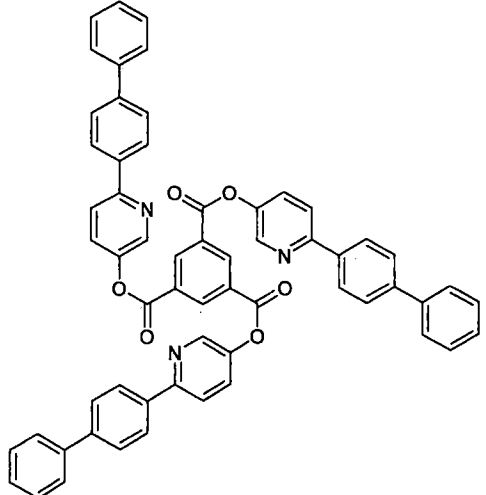
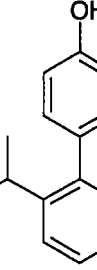
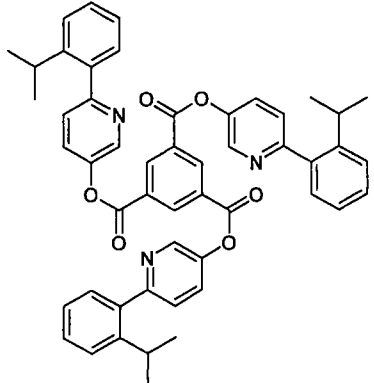
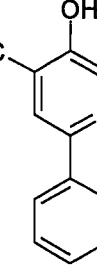
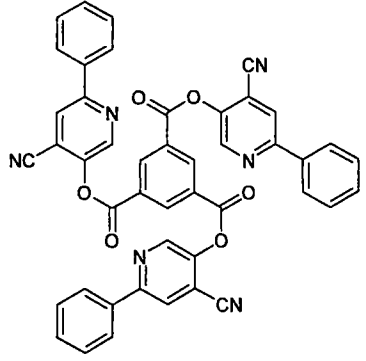
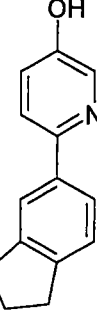
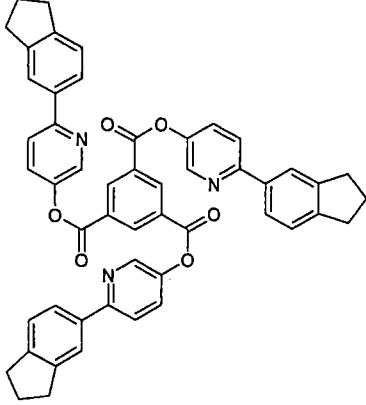
L208	108-73-6 COCl  90828-20-2		66%
L209	108-72-5 COCl  37041-29-5		69 %
L210	108-73-6 COCl  854167-98-9		71 %
L211	108-72-5 COCl  111647-50-8		58 %

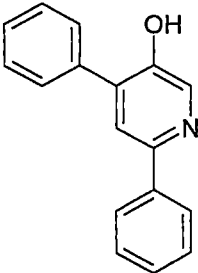
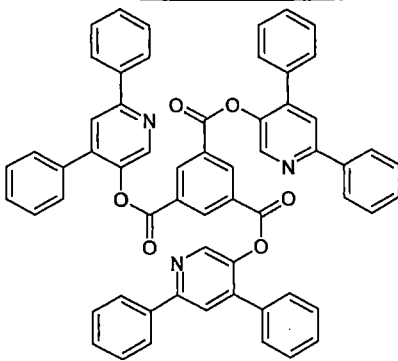
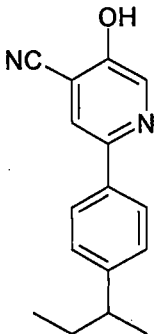
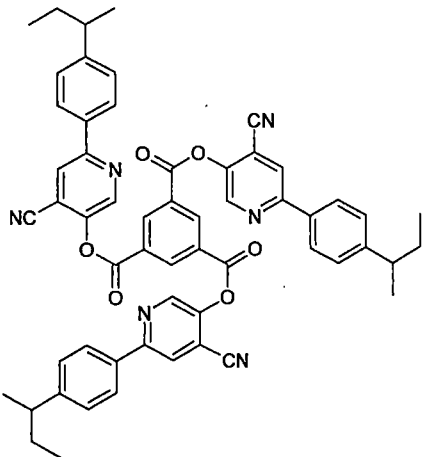
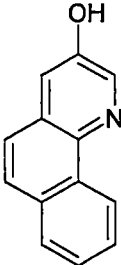
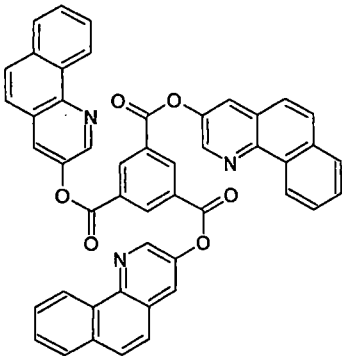
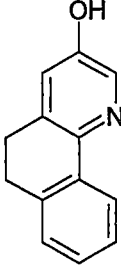
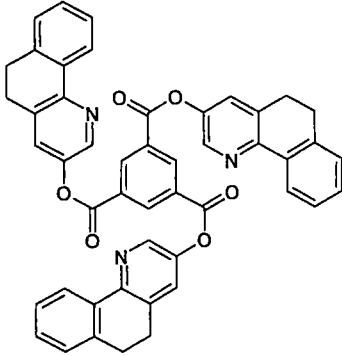
L212	442-95-1  53164-95-7		61 %
L213	442-95-1  371201-06-8		60 %
L214	442-95-1  149353-76-4		66 %
L215	442-95-1  1032825-10-7		68 %

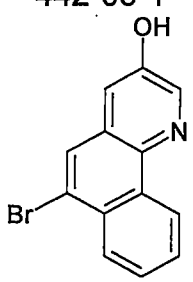
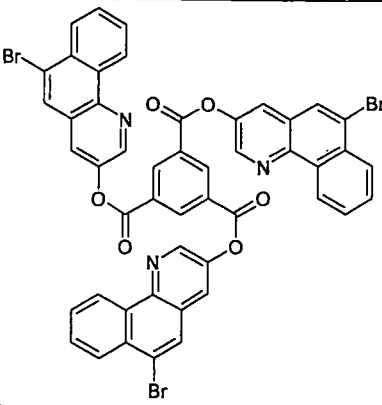
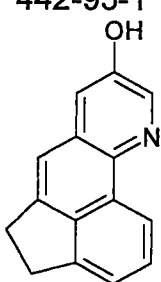
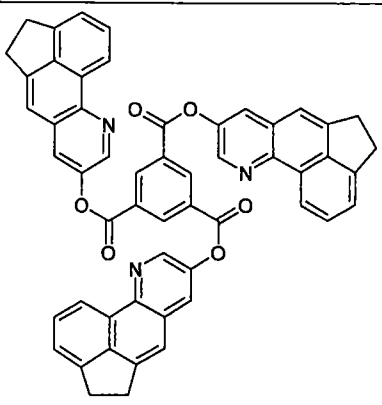
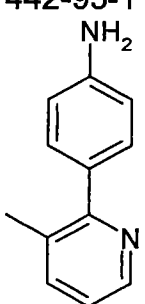
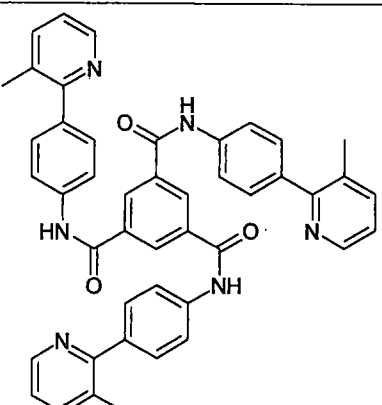
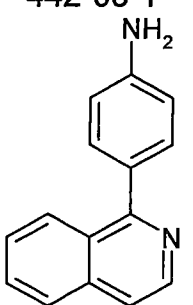
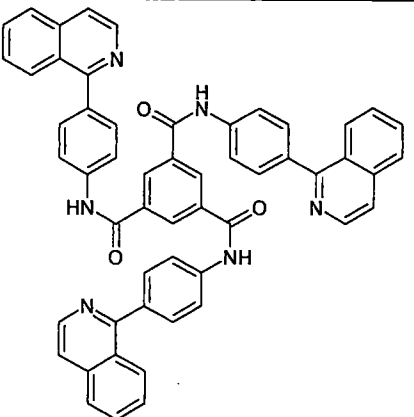
L216	442-95-1  30696-03-8		67 %
L217	442-95-1  884500-88-3		73 %
L218	442-95-1  855839-55-3		69 %
L219	442-95-1  775344-00-8		70 %

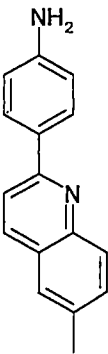
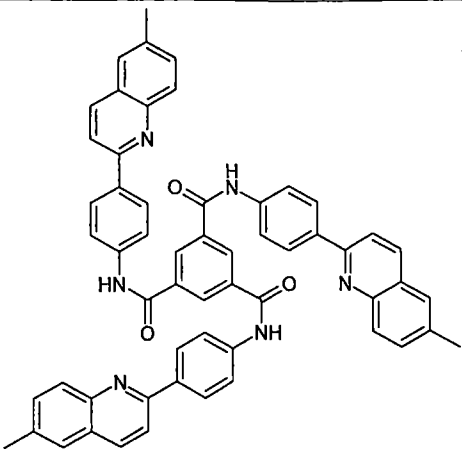
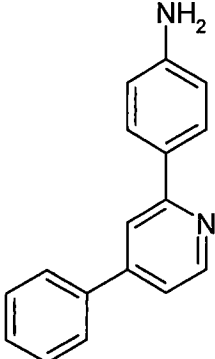
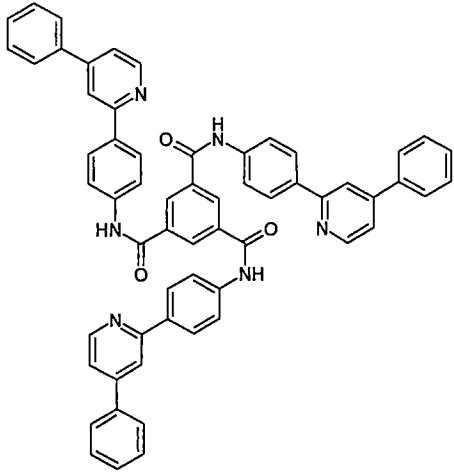
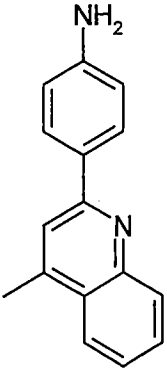
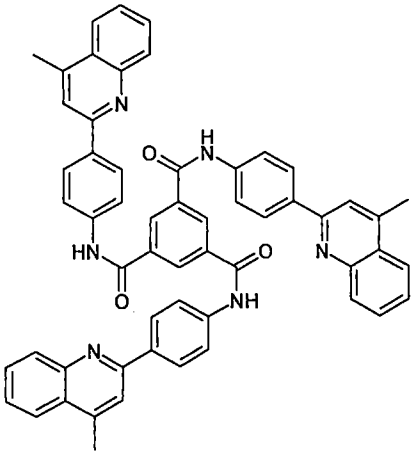
L220	442-95-1  54231-47-9		67 %
L221	442-95-1  139218-75-0		55 %
L222	442-95-1  1087269-19-9		58 %
L223	442-95-1  57442-05-4		72 %

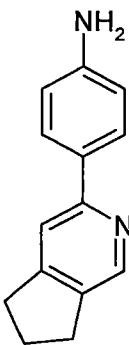
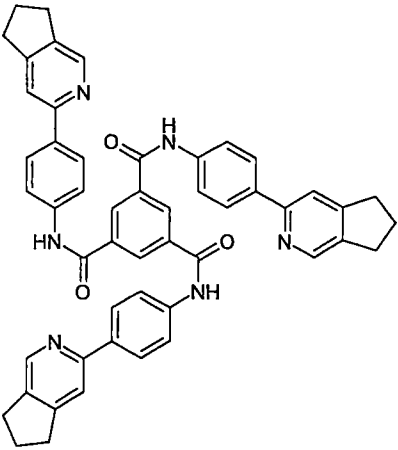
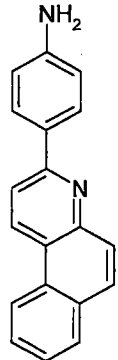
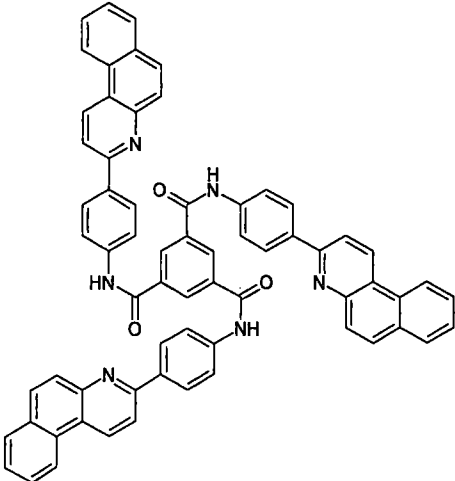
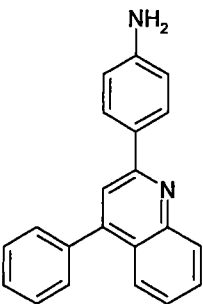
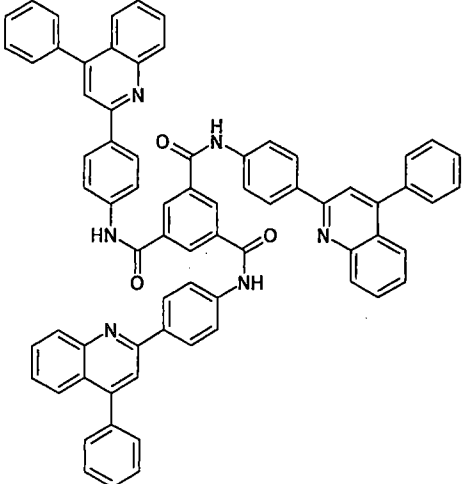
L224	442-95-1  150595-78-1		69 %
L225	442-95-1  1261970-83-5		64 %
L226	442-95-1  942134-44-3		61 %
L227	442-95-1  906101-30-2		70 %

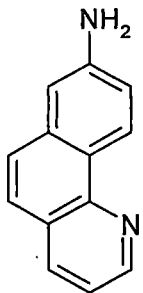
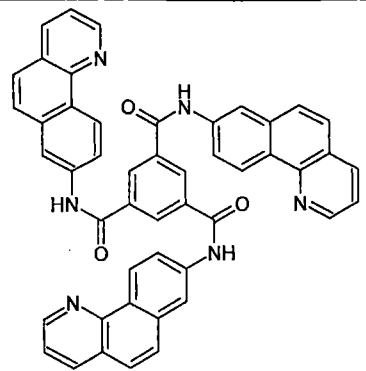
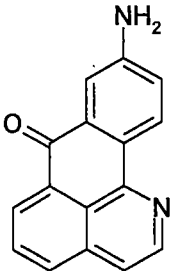
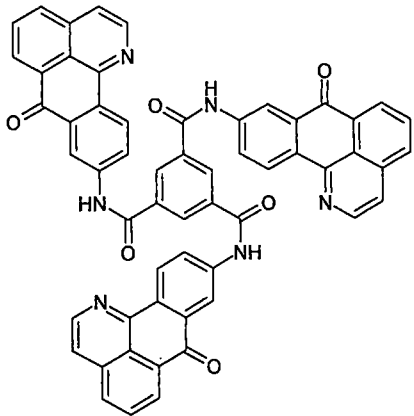
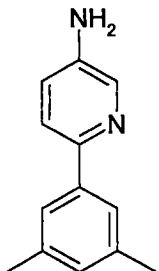
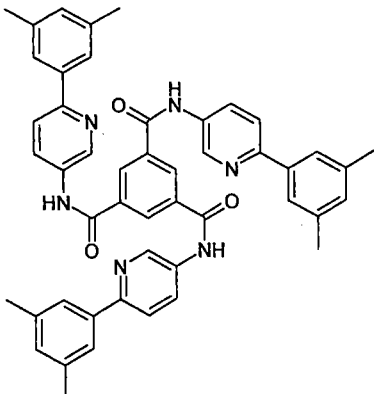
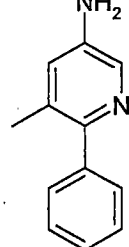
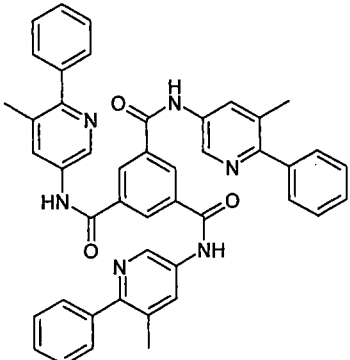
L228	442-95-1  1551357-67-5		75 %
L229	442-95-1  1876770-00-1		57 %
L230	442-95-1  1903525-21-2		70 %
L231	442-95-1  1698352-04-3		66 %

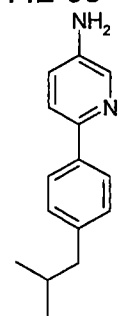
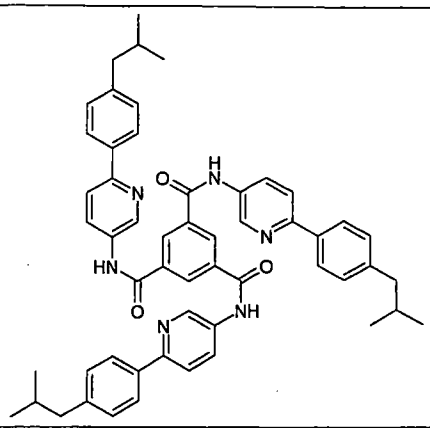
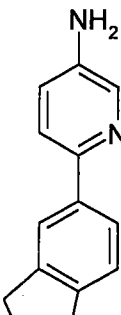
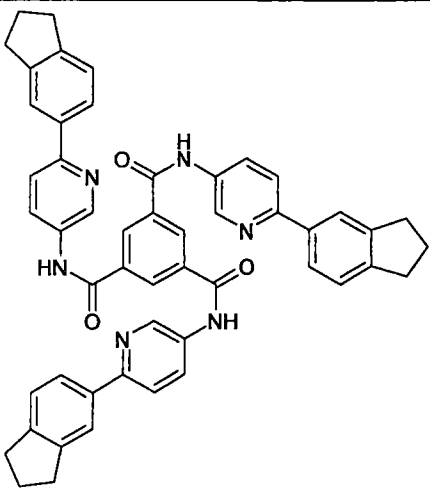
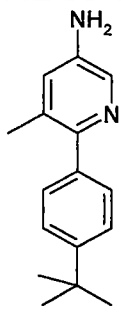
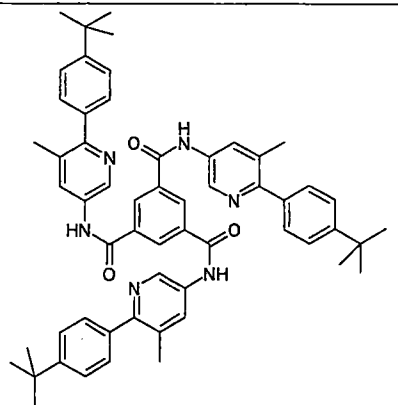
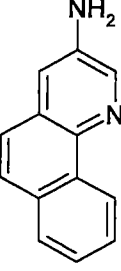
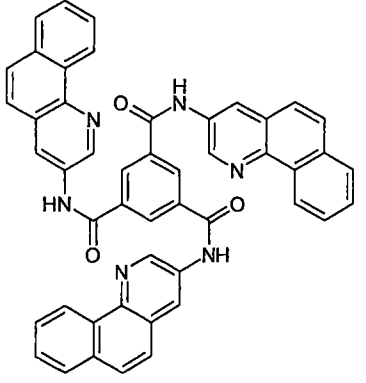
L232	442-95-1  76570-31-5		71 %
L233	442-95-1  1894503-17-3		64 %
L234	442-95-1  91804-13-6		68 %
L235	442-95-1  84731-41-9		63 %

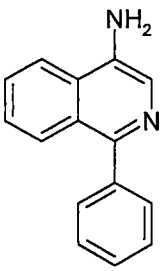
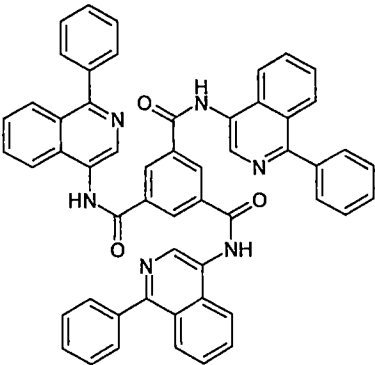
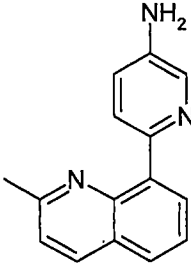
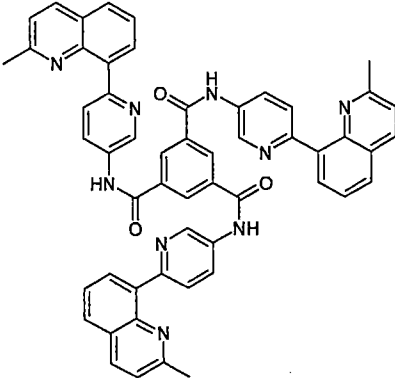
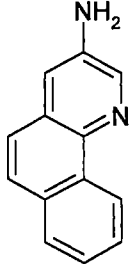
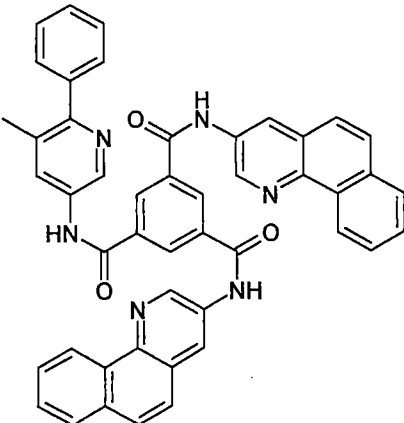
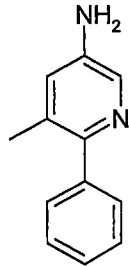
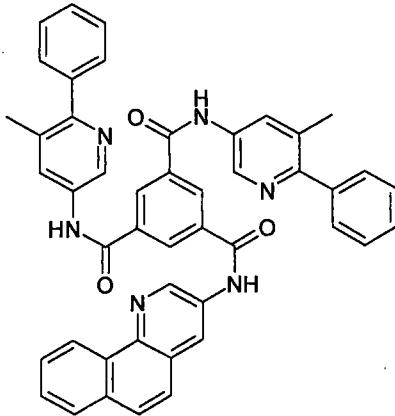
L236	442-95-1  1702400-65-4		72 %
L237	442-95-1  66404-96-4		69 %
L238	442-95-1  885955-74-8		70 %
L239	442-95-1  58992-84-0		76 %

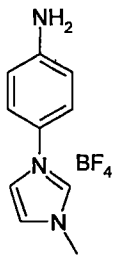
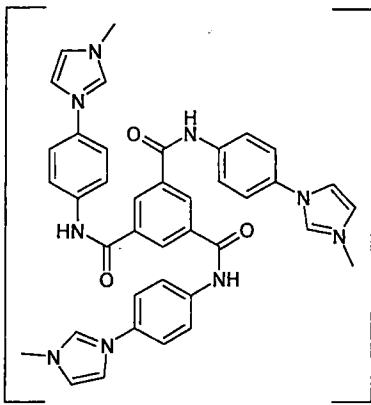
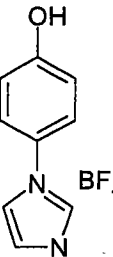
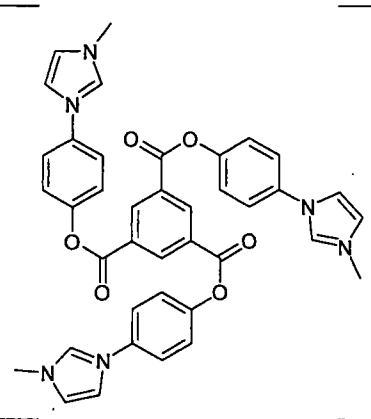
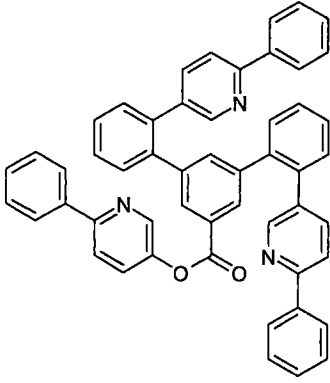
L240	442-95-1  1224953-47-2		75 %
L241	442-95-1  1351665-31-0		69 %
L242	442-95-1  580-38-1		71 %

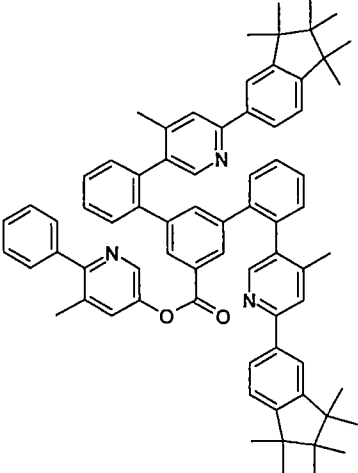
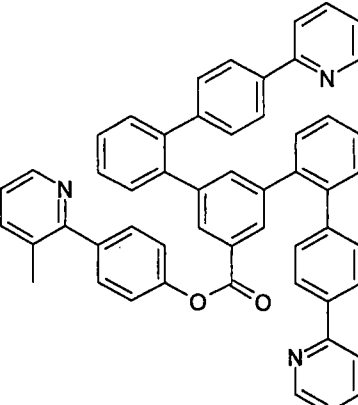
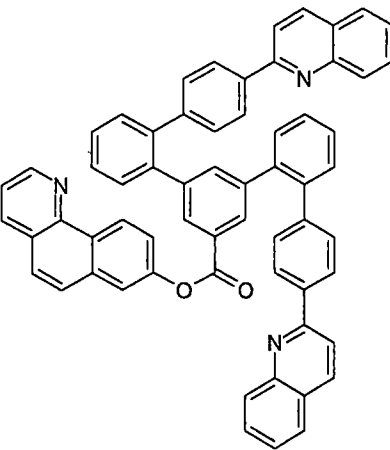
L243	442-95-1  1798331-49-3		64 %
L244	442-95-1  94211-88-8		76 %
L245	442-95-1  530086-92-1		72 %

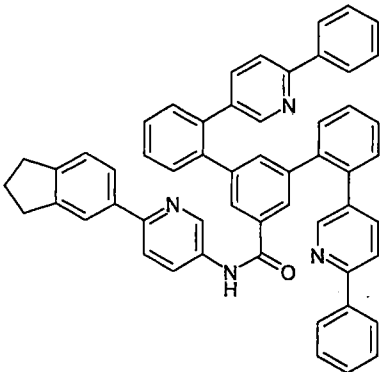
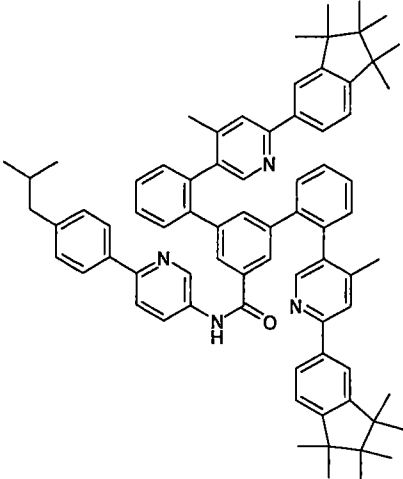
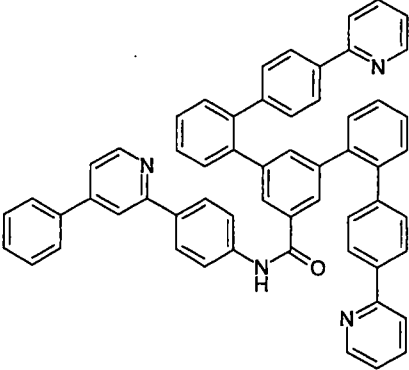
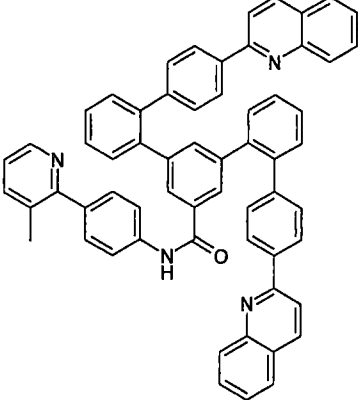
L246	442-95-1  344285-96-7		75 %
L247	442-95-1  13102354-6		67 %
L248	442-95-1  1159407-94-9		69 %
L249	442-95-1  126370-67-0		67 %

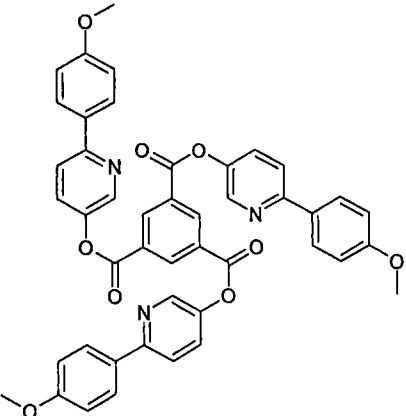
L250	442-95-1  1554504-03-8		63 %
L251	442-95-1  1551869-82-9		68 %
L252	442-95-1  1192165-48-2		69 %
L253	442-95-1  151585-47-6		74 %

L254	442-95-1  66728-99-2		77 %
L255	442-95-1  1357166-67-6		73 %
L256	442-95-1  151585-47-6		17 %
L257	 126370-67-0		15 %

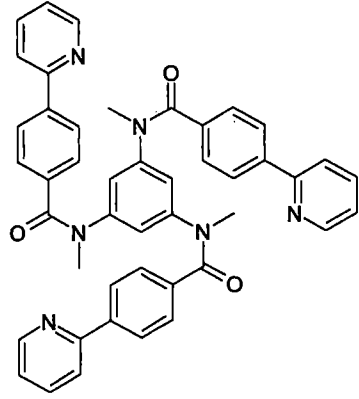
L258	442-95-1  1870003-70-5 以DMF溶液添加	 3BF₄ 30 %
L259	442-95-1  1870003-72-7 以DMF溶液添加	 3BF₄ 38 %
L260	S40 126370-67-0	 3BF₄ 70 %

L261	S41 942134-44-3		67 %
L262	S42 371201-06-8		72 %
L263	S43 57442-05-4		76 %

L264	S40 1551869-82-9		75 %
L265	S41 1554504-03-8		68 %
L266	S42 1351665-31-0		73 %
L267	S43 885955-74-8		76 %

L268	442-95-1 1255636-82-8		68 %
------	--------------------------	--	------

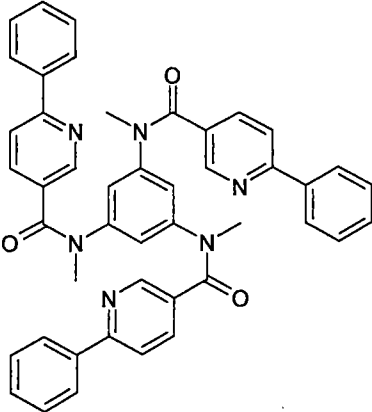
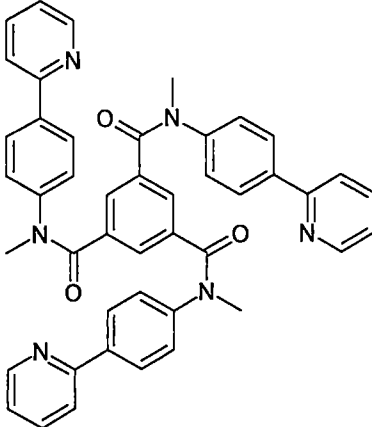
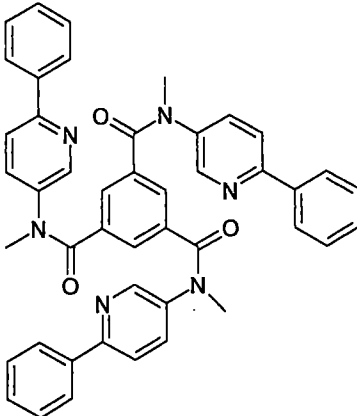
實施例 L300：

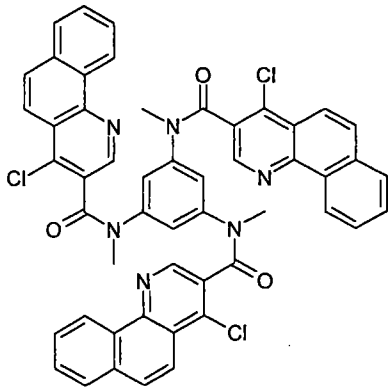
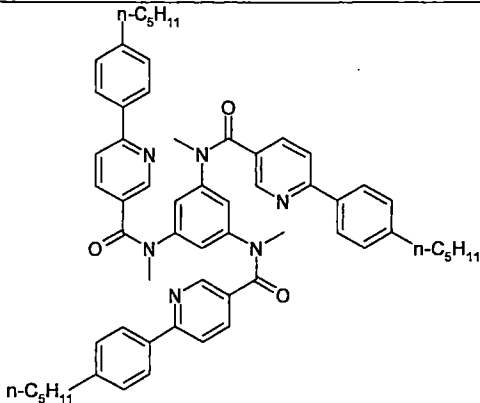
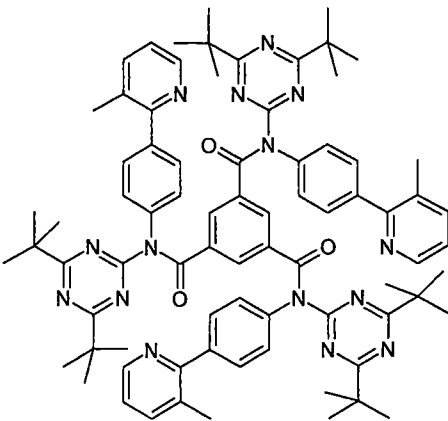
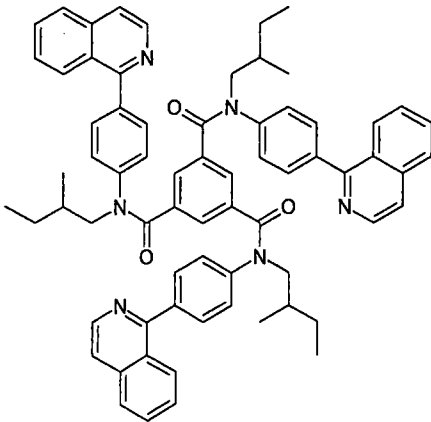


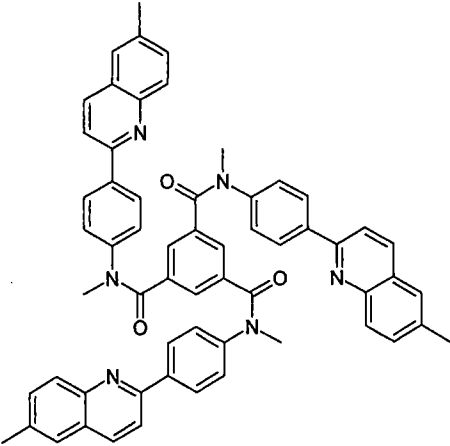
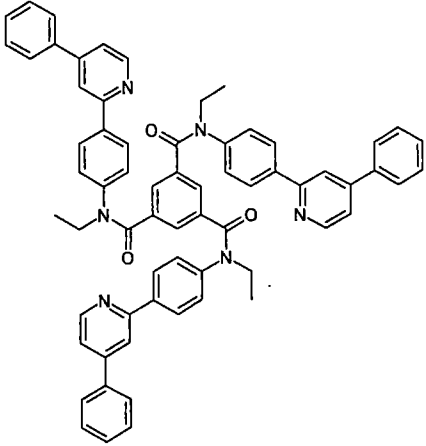
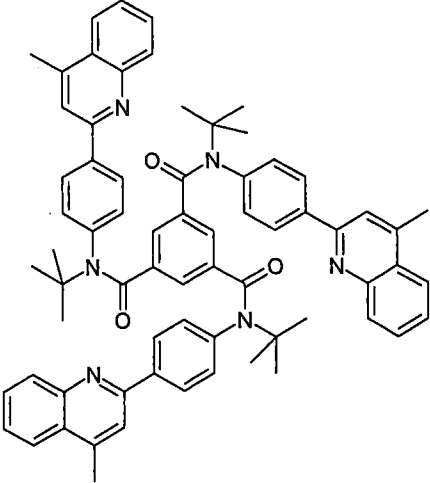
於 6.7 g (10 mmol)的 L202 之 150 ml 二甲基乙醯胺 (dimethylacetamide)懸浮液中逐份添加 1.2 g (50 mmol)的 氫化鈉，混合物於室溫攪拌 30 min。隨後添加 2.1 ml (33 mmol)的 碘甲烷(methyl iodide)[74-88-4]且使混合物加熱至 60 °C 達 16 h。逐滴添加 20 ml 的濃縮氨溶液 (conc. ammonia solution)，再攪拌混合物 30 min，溶劑係於減壓下實質移除，所餘者係納 (take up)於 300 ml 的二氯甲烷，以 200 ml 的 5 重量%氨水清洗一次，每次以 100 ml 的水清洗共兩次，且以 100 ml 的氯化鈉飽和溶液清洗一次，

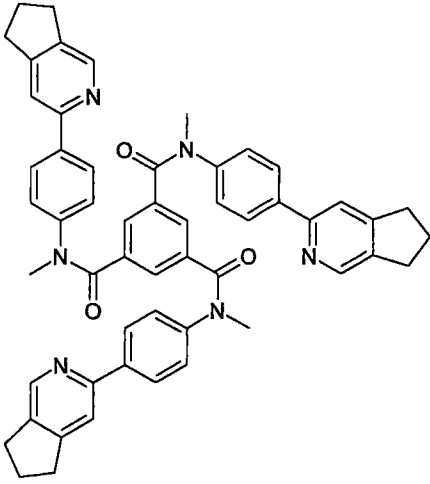
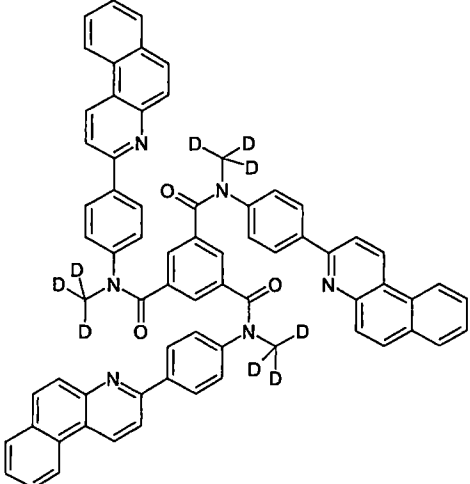
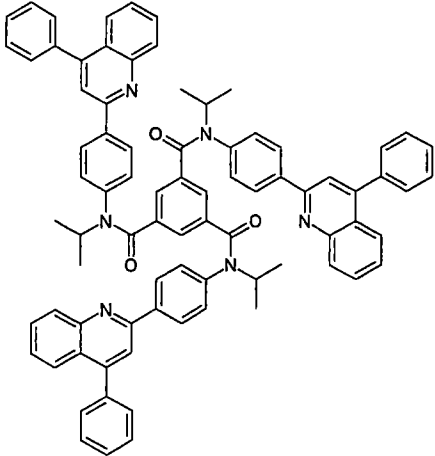
然後經硫酸鎂乾燥。減壓下移除二氯甲烷，粗產物係自乙酸乙酯/甲醇再結晶。產率：4.2 g (7.3 mmol)，73%。純度：約 97%(藉由 ^1H NMR)。

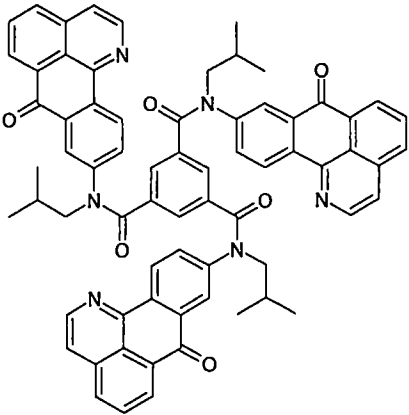
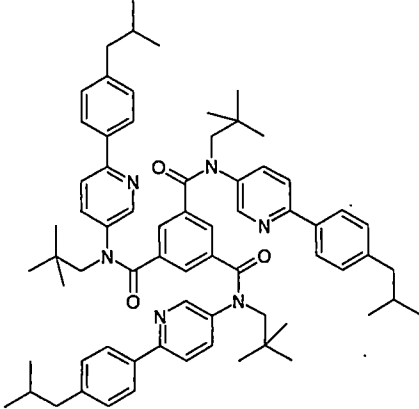
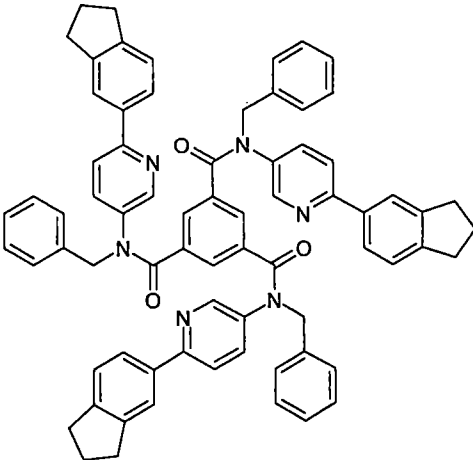
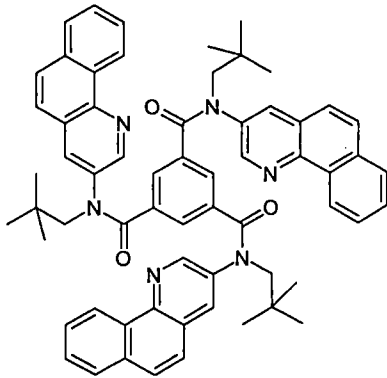
可以類似方式製備以下化合物，使用所指之親電子劑(electrophile)取代碘甲烷(methyl iodide)。至於使用二級鹵烷(secondary alkyl halide)者，係使用 60 mmol 之 NaH 以及 60 mmol 之二級烷化劑(secondary alkylating agent)。可藉由 Kugelrohr 蒸餾、再結晶(recrystallization)或層析(chromatography)來純化粗產物。

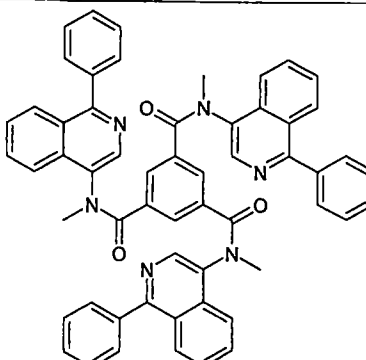
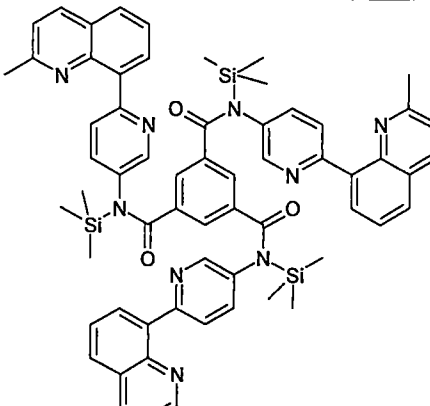
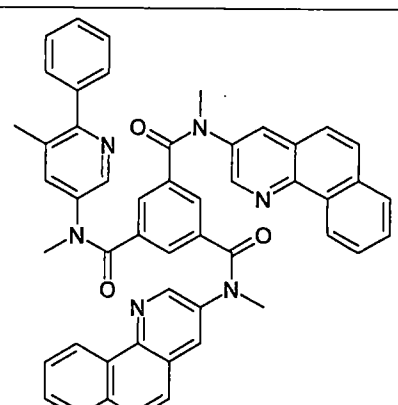
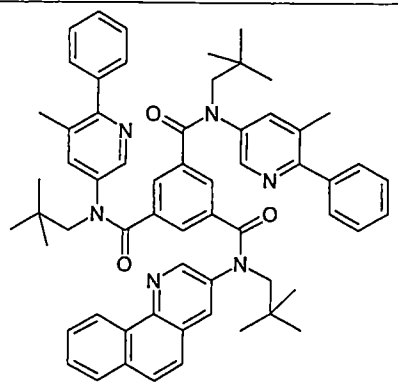
實施例	反應物	產物	產率
L301	L203 74-88-4		78 %
L302	L206 74-88-4		70 %
L303	L207 74-88-4		68 %

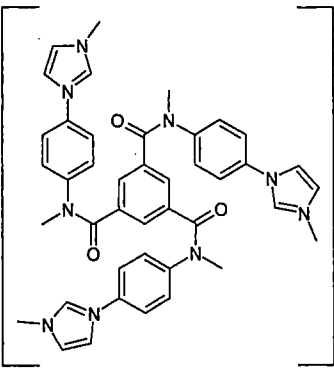
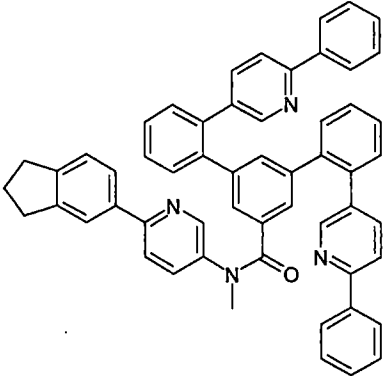
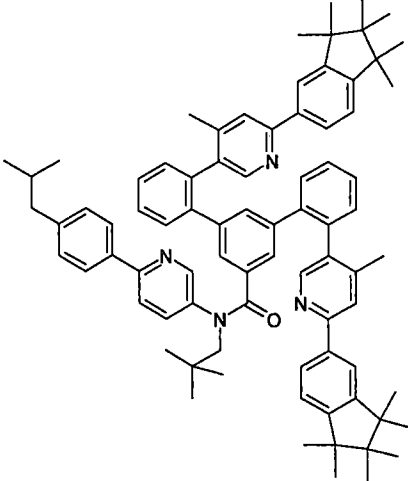
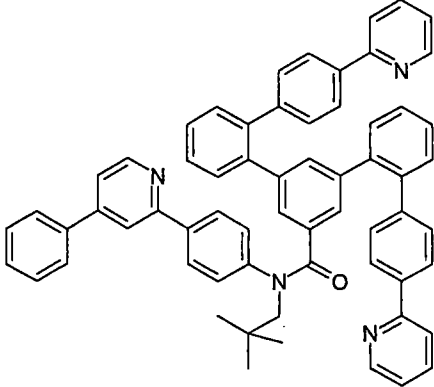
L304	L209 74-88-4		70 %
L305	L211 74-88-4		68 %
L306	L238 73084-03-4		46 %
L307	L239 29394-58-9		64 %

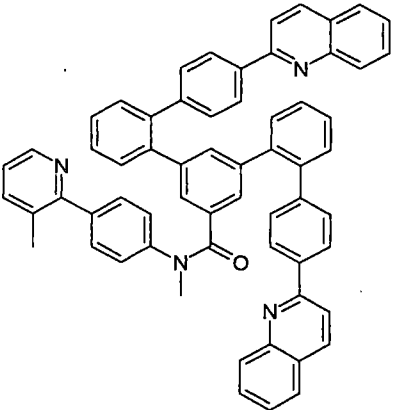
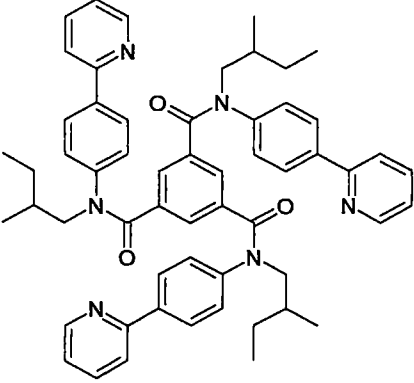
L308	L240 74-88-4		73 %
L309	L241 75-03-6		69 %
L310	L242 24424-99-5		23 %

L311	L243 74-88-4		76 %
L312	L244 865-50-9		74 %
L313	L245 75-26-3		38 %

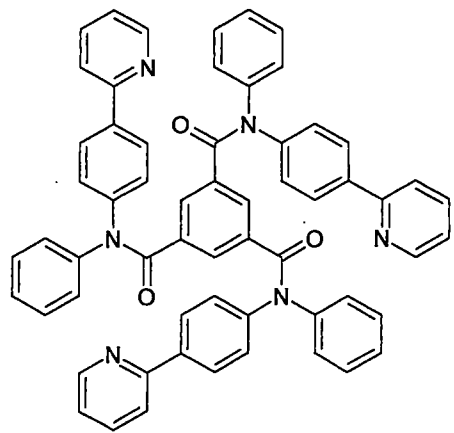
L314	L247 513-38-2		63 %
L315	L250 15501-33-4		66 %
L316	L251 620-05-3		72 %
L317	L253 15501-33-4		64 %

L318	L254 74-88-4		70 %
L319	L255 75-77-4		58 %
L320	L256 74-88-4		73 %
L321	L257 15501-33-4		65 %

L322	L258 74-88-4 Cs ₂ CO ₃ 鹼 丙酮溶劑	 3BF ₄	43 %
L323	L264 12 mmol 74-88-4 15 mmol NaH		71 %
L324	L265 10 mmol 15501-33-4 15 mmol NaH		68 %
L325	L266 12 mmol 15501-33-4 15 mmol NaH		66 %

L326	L267 12 mmol 74-88-4 15 mmol NaH		79 %
L327	L206 534-00-9		70%

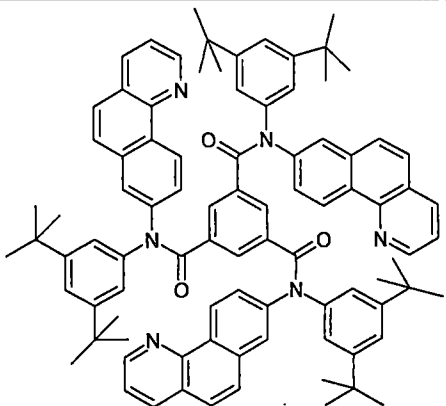
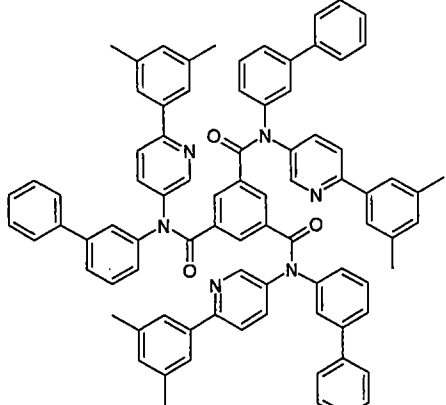
實施例 L400：

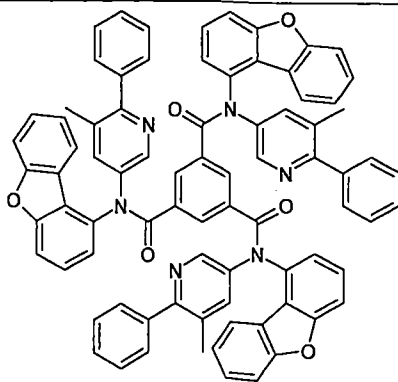
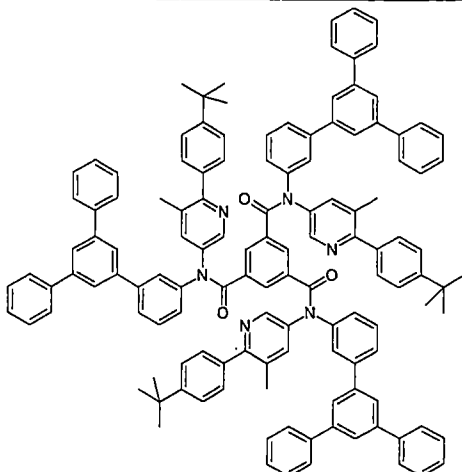
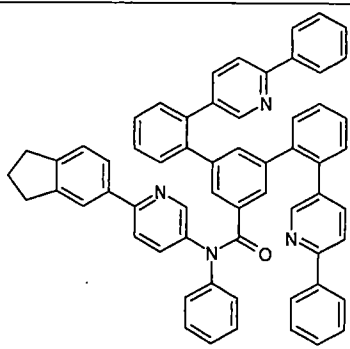
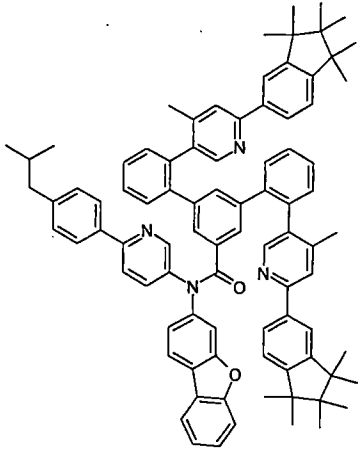


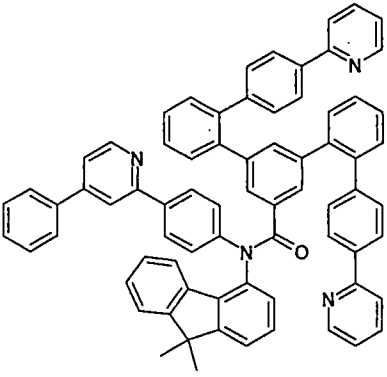
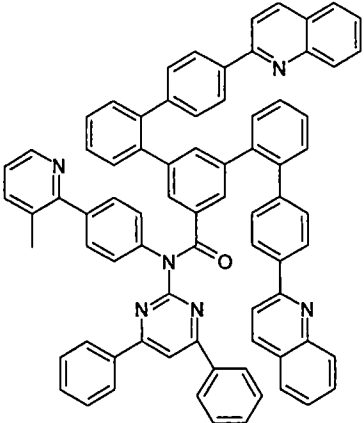
6.7 g (10 mmol)的 L206、4.5 ml(40 mmol)的碘苯 (iodobenzene)[591-50-4]、12.7 g(60 mmol)的磷酸三鉀 (tripotassium phosphate)、292 mg(1.5 mmol)的碘化銅(I)、553 mg(3 mmol)的 2,2,6,6-四甲基-3,5-己二酮 (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione)[1118-71-4]、50 g 的玻璃珠

(直徑 3 mm)以及 150 ml 的鄰二甲苯(o-xylene)之混合物係加熱至 130℃ 歷經 24 h。冷卻後，減壓移除溶劑，所餘者係納(take up)於 500 ml 的二氯甲烷，使用矽藻土床(Celite bed)將鹽類濾出(以漿液(slurry)之形式)，濾液(filtrate)係以 100 ml 的 5 重量%氨溶液(ammonia solution)清洗三次且以 100 ml 的水清洗一次，隨後經硫酸鎂乾燥。移除溶劑後所得之粗產物係從乙酸乙酯/甲醇再結晶。產率：6.1 g (6.8 mmol)，68%。純度：約 97%(藉由 ¹H NMR)。

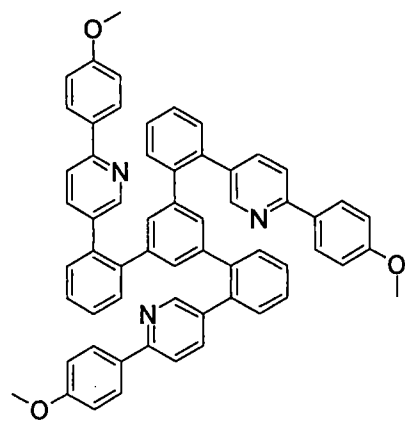
可以類似方式、且調整反應物之化學計量(stoichiometry)至 NH 官能基(NH function)數量，而製備以下化合物。可藉由 Kugelrohr 蒸餾、再結晶(recrystallization)或層析(chromatography)來純化粗產物。

實施例	反應物	產物	產率
L401	L246 37055-53-1		55 %
L402	L248 20442-79-9		58 %

L403	L249 857784-97-5		31 %
L404	L252 1643766-87-3		60 %
L405	L264 591-50-4		73 %
L406	L265 5896-29-7		64 %

L407	L266 1778649-24-3		37 %
L408	L267 374077-23-3		56 %

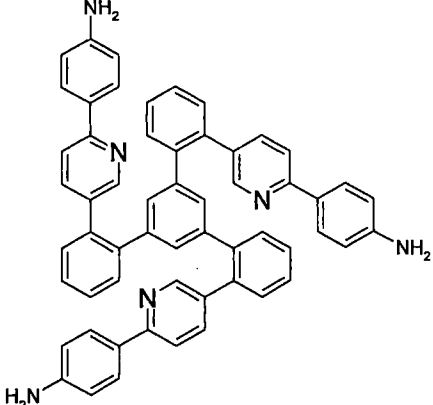
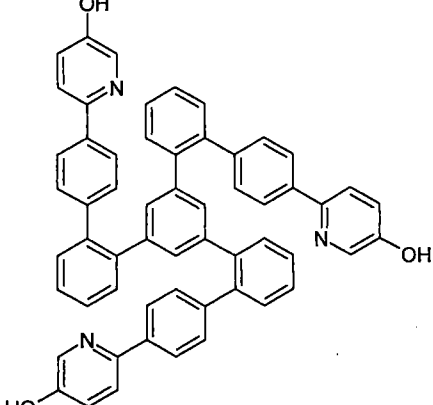
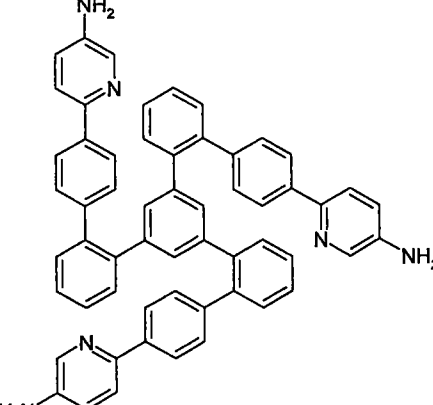
實施例 L500：



充分攪拌之 16.3 g (30 mmol)的 1,3,5-三(2-溴苯基)苯 (1,3,5-tris(2-bromophenyl)benzene)[380626-56-2]、31.1 g (100 mmol)的 2-(4-甲氧苯基)-5-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷-2-基)吡啶 (2-(4-methoxyphenyl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane-2-yl)pyridine)

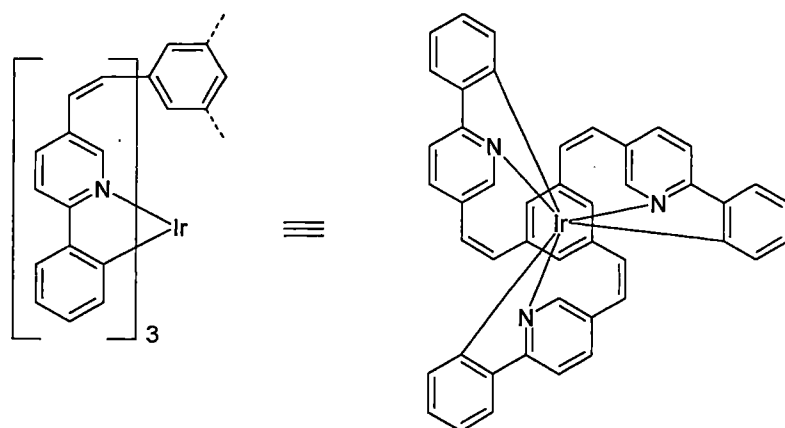
tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl) pyridine)[1374263-53-2]、42.5 g (200 mmol)的磷酸三鉀 (tripotassium phosphate)、534 mg (1.3 mmol)的 S-Phos [657408-07-6]、224 mg (1.0 mmol)的乙酸鈮(II)、300 ml 的甲苯、100 ml 的二噁咢(dioxane)以及 300 ml 的水之混合物係於回流 (reflux)下加熱 16 h。冷卻後，移除水相 (aqueous phase)且將有機相濃縮至乾燥。將棕色泡沫納 (take up)於 300 ml 的乙酸乙酯且過濾通過矽膠床 (silica gel bed)(直徑 15 cm，長 20 cm)(以乙酸乙酯漿液之形式)以移除棕色成分。濃縮至 100 ml 後，將 300 ml 的甲醇逐滴添加至溫溶液中並充分攪拌，在此期間結晶出米色 (beige)固體。固體係以抽吸 (suction)濾出，每次以 100 ml 甲醇共清洗兩次並減壓乾燥 (dried under reduced pressure)。產率：20.5 g (24 mmol)，80%。純度：約 95%(藉由 ^1H NMR)。

以類似方式，可製備以下化合物：

實施例	反應物	產物	產率
L501	L60		54 %
L502	L61		57 %
L503	L62		49 %

B：金屬錯合物之合成：

實施例 Ir(L1)：



變化 A：

6.16 g (10 mmol)的配位基 L1、4.90 g (10 mmol)的參乙醯基丙酮基銱(III)(trisacetylacetonatoiridium(III)) [15635-87-7]以及 150 g 的氫醌[123-31-9]之混合物係先裝入 500 ml 雙頸圓底燒瓶(有玻璃套管磁芯(glass-sheathed magnetic core))。燒瓶配備有水分離器(water separator)(供密度低於水的介質用)及空氣冷凝器(air condenser)(有氬氣圍包(argon blanketing))且置於金屬加熱浴(metal heating bath)內。透過氬氣圍包系統(argon blanketing system)，以氬氣由頂部沖洗裝置 15 min(分鐘)，讓氬氣由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(glass-sheathed Pt-100 thermocouple)導入燒瓶並且讓末端剛好位於磁攪拌芯(magnetic stirrer core)的上方。然後，以家用鋁箔紙(domestic aluminium foil)寬鬆地纏繞數圈以使該裝置隔絕熱(thermally insulated)，該隔絕係往上至水分離器(water separator)的上升管(riser tube)中間。隨後使用加熱的實驗攪拌器系統將該裝置快速加熱至 250 °C (使用浸入熔化之經攪拌反應混合物的 Pt-100 熱感器

(Pt-100 thermal sensor)測量)。在接下來的 1.5 h(小時)期間，將反應混合物維持在 250°C，在此期間有少量的冷凝液(condensate)蒸餾出並將之收集於水分離器內。冷卻後，將熔融餅狀物(melt cake)機械粉碎(mechanically comminute)並且藉由與 500 ml 的甲醇一起沸騰進行萃取。使如此獲得之米色懸浮液通過雙端玻料(double-ended frit)過濾，並且以 50 ml 的甲醇清洗該米色固體一次然後減壓乾燥。如此獲得之米色固體係溶於 200 ml 的二氯甲烷且過濾通過約 1 kg 之矽膠(silica gel)(以二氯甲烷漿液之形式)(管柱直徑約 18 cm)(於黑暗中排除空氣(exclusion of air))，將黑色的成份留在起點。截出核心部份(core fraction)且於旋轉蒸發器(rotary evaporator)上進行濃縮，同時連續地逐滴添加 MeOH 直到結晶。在藉由抽吸(suction)移出後，用少量 MeOH 清洗並於減壓下乾燥，橘色產物之進一步純化係藉由用甲苯/乙腈 3 : 1(v/v)連續熱萃取五次以及用乙酸乙酯熱萃取(hot extraction)二次(於各情況下，起始加料的量係約 150 ml，萃取套筒(extraction thimble)：由 Whatman 之纖維素所製之標準 Soxhlet 套筒)(並且小心排除空氣及光)。最後，產物係在高真空(high vacuum)於 280°C 進行熱處理或者是於約 340°C 進行分昇華(fractional sublimation)。產率：2.66 g(3.3 mmol)，33%。純度：> 99.9%(藉由 HPLC)。

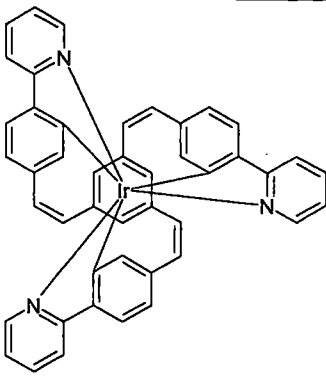
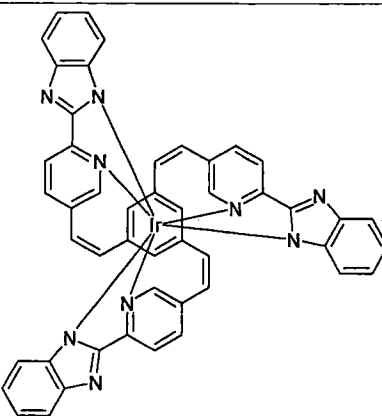
以下所示之金屬錯合物原則上可藉由層析(chromatography)、再結晶(recrystallization)、熱萃取(hot extraction)來純

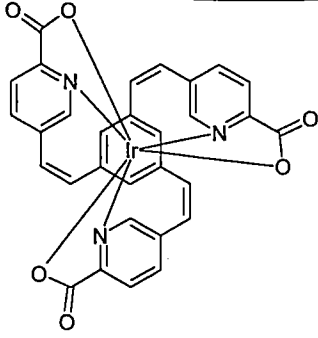
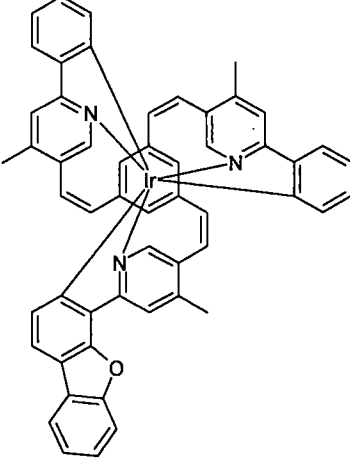
化。殘餘溶劑之移除以及進一步的純化係可藉由在減壓/高真空下於通常為 250-330°C 之處理而進行，或者是藉由昇華/分昇華。

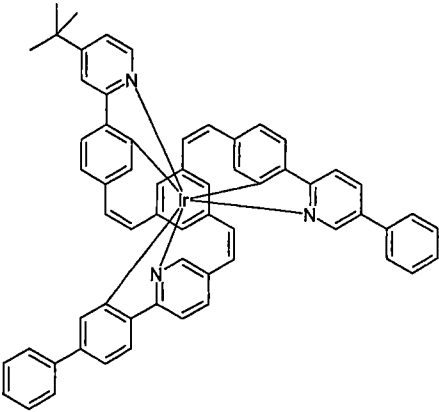
所得之金屬錯合物通常係呈 Λ 與 Δ 異構物/鏡像異構物之 1:1 混合物。下文所舉之錯合物的像通常僅顯示一異構物。若使用具有三個不同子配位基之配位基，或使用掌性配位基(chiral ligand)作為消旋物(racemate)，則衍生之金屬錯合物係以非鏡像異構物混合物(diastereomer mixture)的形式得到。彼等可藉由分段結晶(fractional crystallization)或藉由層析方式加以分離。若掌性配位基係以鏡像異構純的形式(enantiomerically pure form)來使用，則衍生之金屬錯合物係以非鏡像異構物混合物而得到，其藉由分段結晶或層析加以分離係獲致純的鏡像異構物。

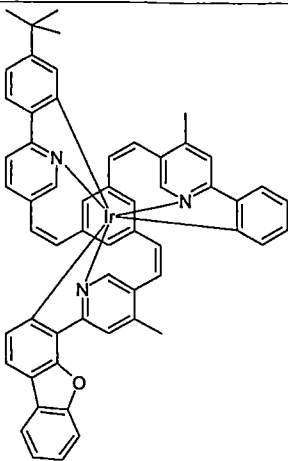
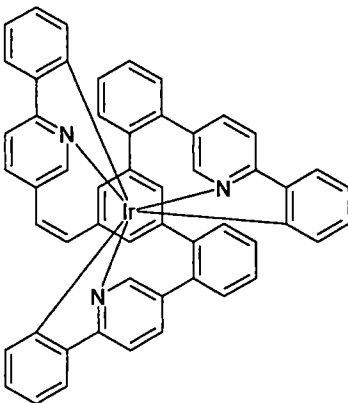
以類似方式，可製備下列化合物：

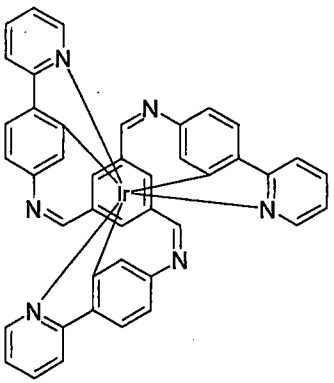
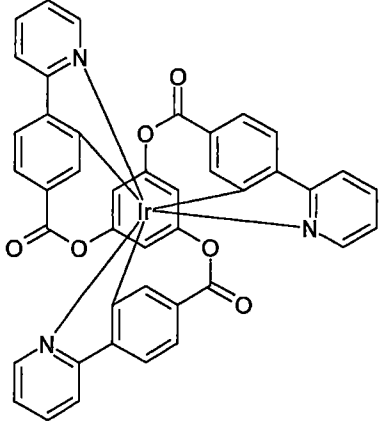
實施例	配位基	產物 變化(Variant) 反應時間* 反應溫度* 萃取劑(Extractant)*	產率
Ir(L2)	L2	Ir(L2) 如 A	35 %
Ir(L3)	L3	Ir(L3) 如 A	27 %
Ir(L4)	L4	Ir(L4) 250°C 2 h 乙酸丁酯	39 %
Ir(L5)	L5	Ir(L5) 如 A	33 %
Ir(L6)	L6	Ir(L6) 如 A	29 %
Ir(L7)	L7	Ir(L7) 260°C 2 h 甲苯	31 %
Ir(L8)	L8	Ir(L8) 250°C 2 h 鄰二甲苯(o-xylene)	25 %
Ir(L9)	L9	Ir(L9) 240°C 2 h DCM	37 %

Ir(L10)	L10	 Ir(L10) 如 A	35 %
Ir(L11)	L11	Ir(L11) 如 A	35 %
Ir(L12)	L12	Ir(L12) 如 A	38 %
Ir(L13)	L13	Ir(L13) 如 A	31 %
Ir(L14)	L14	Ir(L14) 250°C 1.5 h DCM	28 %
Ir(L15)	L15	 Ir(L15) 240°C 2 h 鄰二甲苯(o-xylene)	21 %

Ir(L16)	L16	 Ir(L16) 240°C 2 h 乙酸丁酯	41 %
Ir(L17)	L17	Ir(L17) 240°C 2 h DCM	43 %
Ir(L18)	L18	 Ir(L18) 250°C 1.5 h 乙酸乙酯	36 %
Ir(L19)	L19	Ir(L19) 如 Ir(L18)	39 %
Ir(L20)	L20	Ir(L20) 如 Ir(L18)	36 %
Ir(L21)	L21	Ir(L21) 如 Ir(L18)	35 %

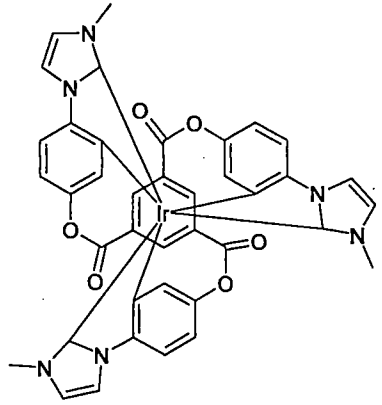
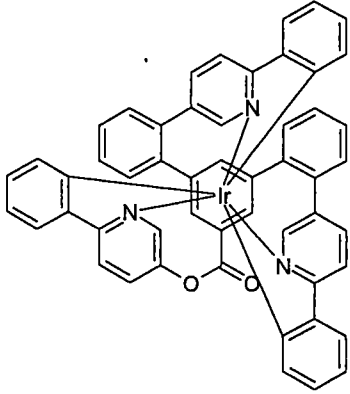
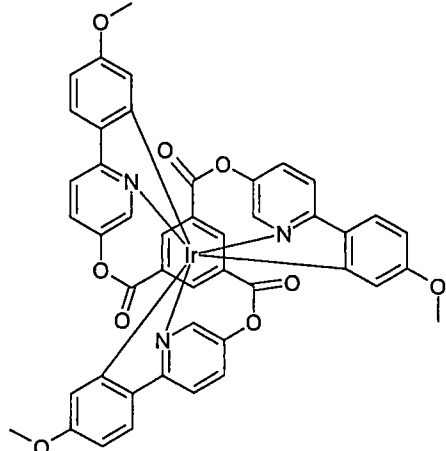
Ir(L22)	L22	 Ir(L22) 如 Ir(L18)	30 %
Ir(L23)	L23	Ir(L23) 如 Ir(L18)	33 %
Ir(L24)	L24	Ir(L24) 250°C 1.5 h DCM	27 %
Ir(L25)	L25	Ir(L25) 250°C 1.5 h 茴香醚(anisole)	29 %
Ir(L26)	L26	Ir(L26) 250°C 1.5 h DCM	30 %
Ir(L27)	L27	Ir(L27) 如 Ir(L26)	28 %

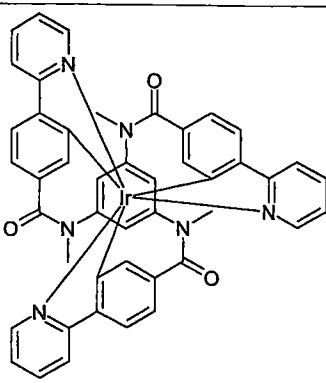
Ir(L28)	L28	 Ir(L28) 250°C 1.5 h 非鏡像異構物之層析分離 甲苯:DCM 90:10 矽膠	22 % 17 %
Ir(L29)	L29	Ir(L29) 如 Ir(L18)	12 %
Ir(L30)	L30	Ir(L30) 如 Ir(L18)	46 %
Ir(L31)	L31	Ir(L31) 如 Ir(L18)	31 %
Ir(L50)	L50	 Ir(L50) 250°C 1.5 h DCM	45 %
Ir(L51)	L51	Ir(L51) 如 Ir(L50)	40 %

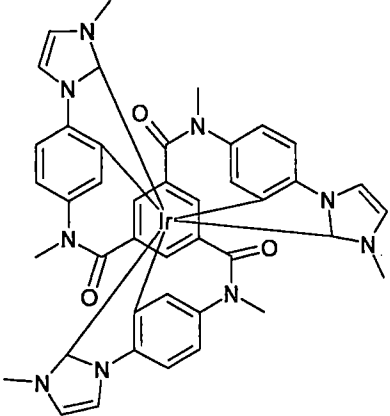
Ir(L52)	L52	Ir(L52) 如 Ir(L50)	43 %
Ir(L53)	L53	Ir(L53) 如 Ir(L50)	36 %
Ir(L100)	L100	 Ir(L100) 270°C 3 h DCM	18 %
Ir(L101)	L101	Ir(L101) 如 Ir(L100)	23 %
Ir(L102)	L102	Ir(L102) 如 Ir(L100)	15 %
Ir(L200)	L200	 Ir(L200) 250°C 2 h DCM	32 %
Ir(L201)	L201	Ir(L201) 如 Ir(L200)	38 %

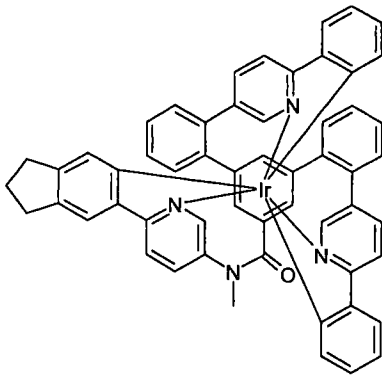
Ir(L204)	L204	Ir(L204) 如 Ir(L200)	43 %
Ir(L205)	L205	Ir(L205) 如 Ir(L200)	35 %
Ir(L208)	L208	Ir(L208) 如 Ir(L200)	43 %
Ir(L209)	L209	Ir(L209) 260°C 2 h 鄰二甲苯(o-xylene)	23 %
Ir(L210)	L210	Ir(L210) 260°C 2 h 甲苯	27 %
Ir(L211)	L211	Ir(L211) 如 Ir(L200)	46%
Ir(L212)	L212	Ir(L212) 如 Ir(L200)	38 %
Ir(L213)	L213	Ir(L213) 如 Ir(L200)	35 %
Ir(L214)	L214	Ir(L214) 如 Ir(L200)	24 %
Ir(L215)	L215	Ir(L215) 如 Ir(L200)	41 %
Ir(L216)	L216	Ir(L216) 如 Ir(L210)	27 %
Ir(L217)	L217	Ir(L217) 如 Ir(L200)	39 %
Ir(L218)	L218	Ir(L218) 如 Ir(L210)	28 %
Ir(L219)	L219	Ir(L219) 如 Ir(L200)	39 %
Ir(L220)	L220	Ir(L220) 如 Ir(L210)	28 %
Ir(L221)	L221	Ir(L221) 如 Ir(L200)	41 %

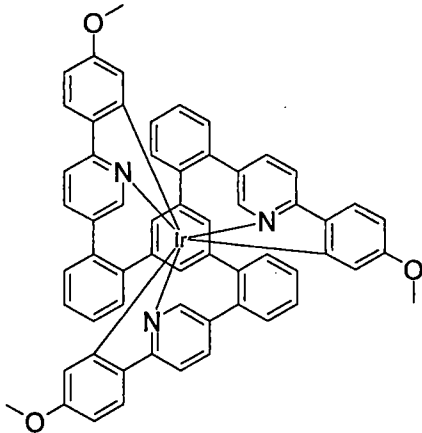
Ir(L222)	L222	Ir(L222) 如 Ir(L210)	27 %
Ir(L223)	L223	Ir(L223) 如 Ir(L209)	27 %
Ir(L224)	L224	Ir(L224) 如 Ir(L200)	44 %
Ir(L225)	L225	Ir(L225) 如 Ir(L210)	28 %
Ir(L226)	L226	Ir(L226) 如 Ir(L200)	36 %
Ir(L227)	L227	Ir(L227) 如 Ir(L200)	36 %
Ir(L228)	L228	Ir(L228) 如 Ir(L200)	43 %
Ir(L229)	L229	Ir(L229) 如 Ir(L210)	25 %
Ir(L230)	L230	Ir(L230) 如 Ir(L210)	27 %
Ir(L231)	L231	Ir(L231) 如 Ir(L200)	39 %
Ir(L332)	L232	Ir(L332) 如 Ir(L200)	40 %
Ir(L233)	L233	Ir(L233) 如 Ir(L210) 乙酸乙酯	26 %
Ir(L234)	L234	Ir(L234) 如 Ir(L209)	26 %
Ir(L235)	L235	Ir(L235) 如 Ir(L209)	23 %
Ir(L236)	L236	Ir(L236) 如 Ir(L209)	25 %
Ir(L237)	L237	Ir(L237) 如 Ir(L209)	25 %

Ir(L259)	L259	 Ir(L259) 添加 33 mmol 之 NaO-t-Bu 250°C 2 h 甲苯	16 %
Ir(L260)	L260	 Ir(L260) 如 Ir(L200)	64 %
Ir(L268)	L268	 Ir(L268) 如 Ir(L200)	48 %

Ir(L300)	L300	 Ir(L300) 250°C 2 h DCM	49 %
Ir(L301)	L301	Ir(L301) 如 Ir(L300)	57 %
Ir(L302)	L302	Ir(L302) 如 Ir(L300)	38 %
Ir(L303)	L303	Ir(L303) 如 Ir(L300)	52 %
Ir(L304)	L304	Ir(L304) 260°C 2 h 鄰二甲苯(o-xylene)	34 %
Ir(L305)	L305	Ir(L305) 如 Ir(L300)	46 %
Ir(L306)	L306	Ir(L306) 如 Ir(L300)	47 %
Ir(L307)	L307	Ir(L307) 如 Ir(L300)	44 %
Ir(L308)	L308	Ir(L308) 260°C 2 h 甲苯	32 %
Ir(L309)	L309	Ir(L309) 如 Ir(L300)	40 %
Ir(L310)	L310	Ir(L310) 如 Ir(L308)	33 %

Ir(L311)	L311	Ir(L311) 如 Ir(L300)	43 %
Ir(L312)	L312	Ir(L312) 如 Ir(L308)	30 %
Ir(L313)	L313	Ir(L313) 如 Ir(L308)	35 %
Ir(L314)	L314	Ir(L314) 如 Ir(L308)	36 %
Ir(L315)	L315	Ir(L315) 如 Ir(L300)	45 %
Ir(L316)	L316	Ir(L316) 如 Ir(L300)	47 %
Ir(L317)	L317	Ir(L317) 如 Ir(L304)	31 %
Ir(L318)	L318	Ir(L318) 如 Ir(L300)	41 %
Ir(L319)	L319	Ir(L319) 如 Ir(L300)	43 %
Ir(L320)	L320	Ir(L320) 如 Ir(L304)	30 %
Ir(L321)	L321	Ir(L321) 如 Ir(L304)	33 %
Ir(L322)	L322	 Ir(L322) 添加 33 mmol 之 NaO-t-Bu 250°C 2 h 甲苯	21 %

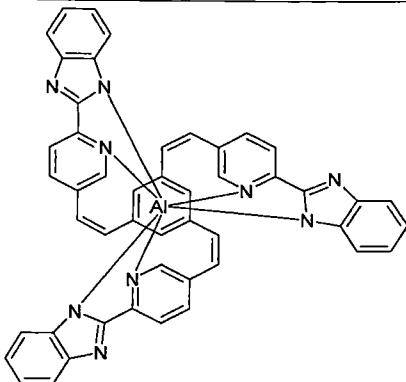
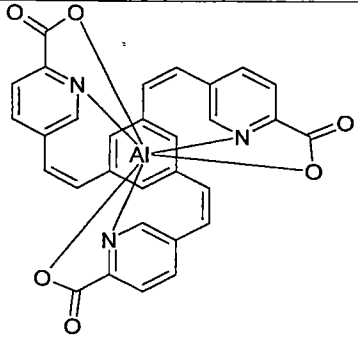
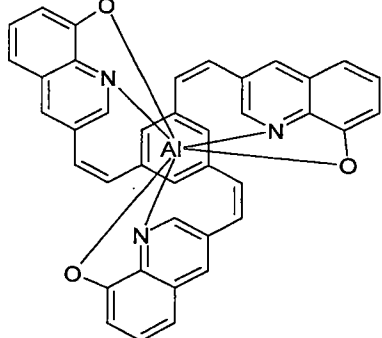
Ir(L323)	L323	 Ir(L322) 如 Ir(L300)	56 %
Ir(L324)	L324	Ir(L324) 如 Ir(L300)	60 %
Ir(L325)	L325	Ir(L325) 如 Ir(L300)	55 %
Ir(L326)	L326	Ir(L326) 如 Ir(L300)	57 %
Ir(L327)	L327	Ir(L327) 如 Ir(L300) 非鏡像異構物混合物	55 %
Ir(L400)	L400	Ir(L400) 如 Ir(L300)	56 %
Ir(L401)	L401	Ir(L401) 如 Ir(L300)	55 %
Ir(L402)	L402	Ir(L402) 如 Ir(L300)	50 %
Ir(L403)	L403	Ir(L403) 如 Ir(L300)	37 %
Ir(L404)	L404	Ir(L404) 如 Ir(L300)	52 %
Ir(L405)	L405	Ir(L405) 如 Ir(L300)	49 %
Ir(L406)	L406	Ir(L406) as Ir(L300)	51 %
Ir(L407)	L407	Ir(L407) 如 Ir(L300)	47 %
Ir(L408)	L408	Ir(L408) as Ir(L300)	34 %

Ir(L500)	L(500)	 Ir(L500) 250°C 1.5 h 粗產物之1 x熱萃取，以DCM	85 %
Ir(L501)	L(501)	Ir(L501) 如 Ir(L500)	56 %
Ir(L502)	L(502)	Ir(L502) 如 Ir(L500)	49 %
Ir(L503)	L(503)	Ir(L503) 如 Ir(L500)	46 %

*: 若有不同

配位基 L15、L16、L17 之金屬錯合物：

程序類似於實施例 Ir(L1)，使用表中所指出之金屬化合物。使用乙酸乙酯或二氯甲烷熱萃取。

實施例	配位基 金屬鹽	產物	產率
Al(L15)	L15 $\text{Al}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ [555-31-7]	 Al(L15)	23 %
Al(L16)	L16 $\text{Al}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$	 Al(L16)	27 %
Al(L17)	L17 $\text{Al}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$	 Al(L17)	22 %
Ga(L17)	L17 $\text{Ga}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ [4452-61-3]	Ga(L17)	37 %
La(L16)	L16 LaCl_3	La(L16)	41 %
Fe(L15)	L15 FeCl_3	Fe(L15)	46 %
Fe(L16)	L16 FeCl_3	Fe(L16)	44 %
Ru(L15)	L15 RuCl_3	Ru(L15)	38 %

D：金屬錯合物之官能化(functionalization)：

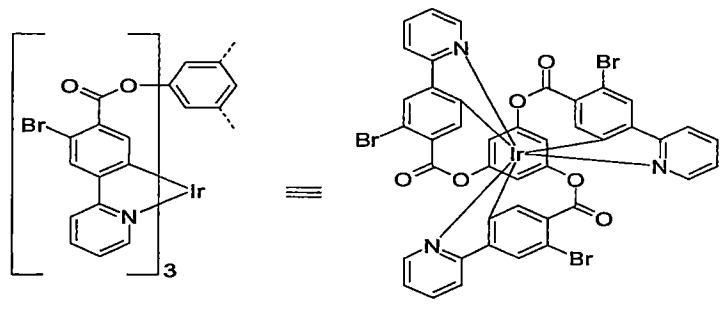
1) 銻錯合物的鹵化(halogenation)：

於 10 mmol 之在與銱呈對位的位置上帶有 $A \times C-H$ 基團 ($A=1, 2, 3$) 的錯合物之 500 ml 至 2000 ml 的二氯甲烷 (取決於金屬錯合物的溶解度) 溶液或懸浮液中 (在黑暗中且排除空氣) 於 -30 至 $+30^\circ\text{C}$ 添加 $A \times 10.5$ mmol 之 N -鹵基琥珀鹽亞胺 (N -halosuccinimide) (鹵素: Cl, Br, I), 且將該混合物攪拌 20 h (小時)。微溶於 DCM 的錯合物亦可在其他溶劑 (TCE、THF、DMF、氯苯等等) 中且於升溫下轉化。接著, 於減壓下將溶劑實質移除。所餘者係藉由與 100 ml 的甲醇一起沸騰來進行萃取, 且以抽吸 (suction) 濾出固體, 以 30 ml 的甲醇清洗三次然後於減壓下乾燥。這會產生在與銱呈對位之位置溴化 (brominate) 的銱錯合物。具有 HOMO (CV) 為約 -5.1 至 -5.0 eV 且為較小量級 (magnitude) 的錯合物傾向於氧化 ($Ir(III) > Ir(IV)$), 氧化劑為從 NBS 釋出的溴。此氧化反應由與發光體另否則為黃至紅色的溶液/懸浮液有所不同的綠色色調而為明顯的。於此等情況下, 添加另外當量的 NBS。為了後處理 (workup), 添加 300-500 ml 的甲醇及 2 ml 的水合肼 (hydrazine hydrate) (作為還原劑), 這使得綠色溶液/懸浮液變為黃色 (還原 $Ir(IV) > Ir(III)$)。然後於減壓下將溶劑實質地移出, 添加 300 ml 的甲醇, 且以抽吸 (suction) 濾出固體, 每次以 100 ml 甲醇清洗共三次且於減壓下乾燥。

次化學計量溴化 (substoichiometric bromination), 例如在與銱呈對位之位置具有 3 個 $C-H$ 基團的錯合物之單-及二溴化 (mono- and dibromination), 通常係以較化學計

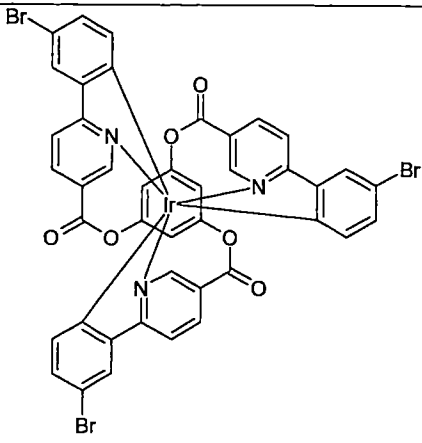
量溴化(stoichiometric bromination)還低的選擇性來進行。此等溴化反應的粗產物可藉由層析法來分離(CombiFlash Torrent, 來自 A. Semrau)。

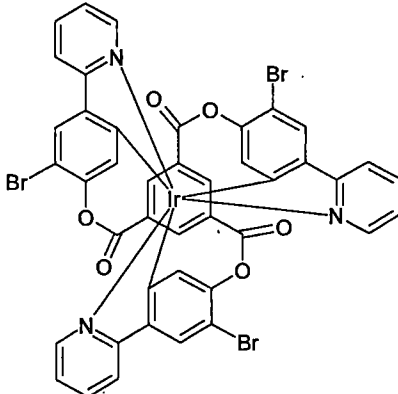
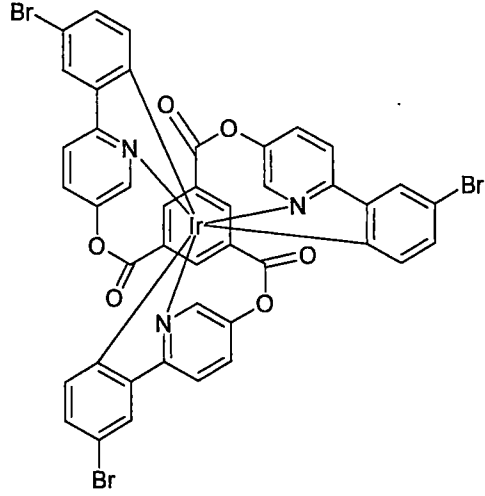
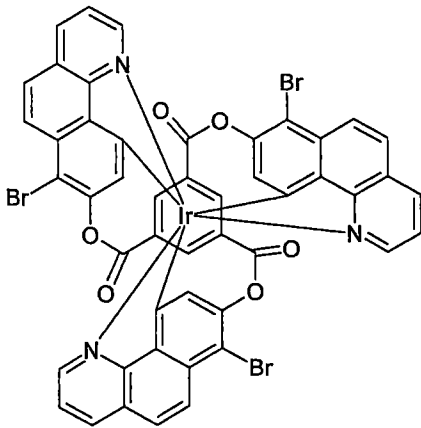
Ir(L200-3Br)之合成：

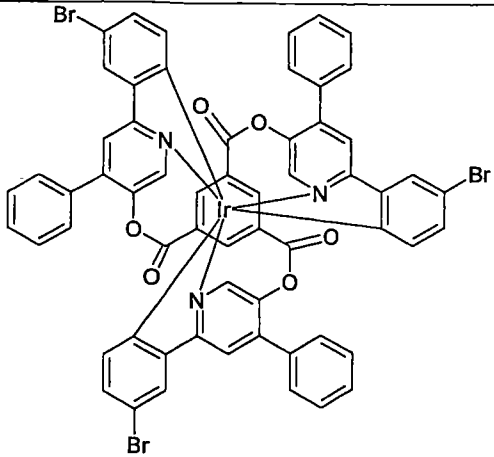
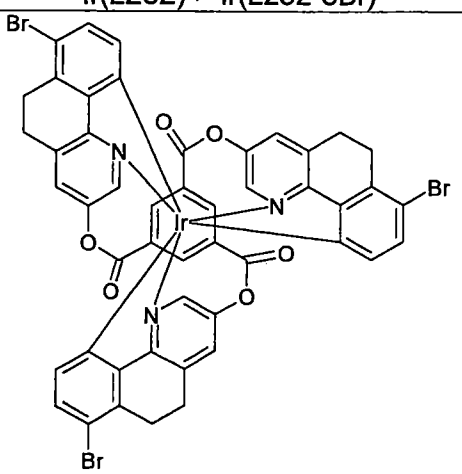
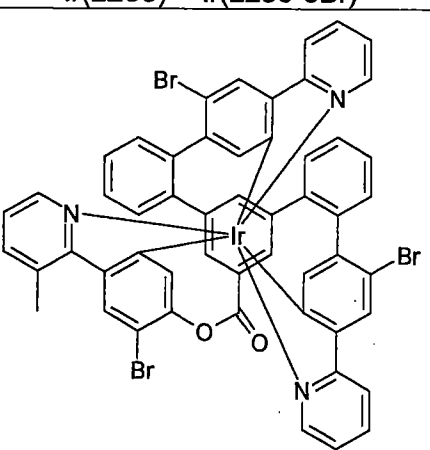


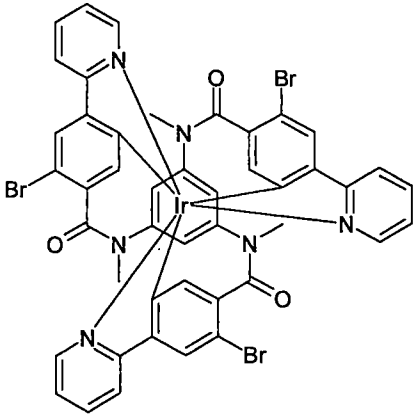
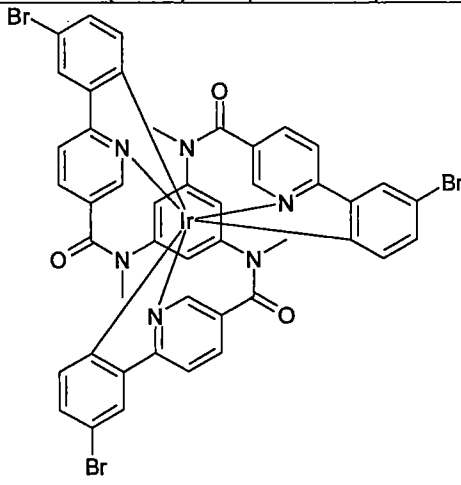
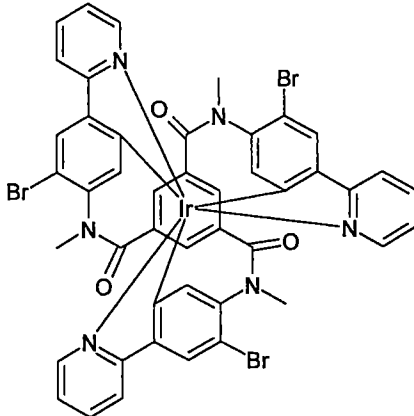
於 8.6 g (10 mmol)的 Ir(L200)之 500 ml 的 DCM 懸浮液(已於室溫攪拌)中，一次添加所有的 5.6 g (31.5 mmol)之 N-溴基琥珀醯亞胺(N-bromosuccinimide)，然後再攪拌混合物 20 h。於減壓下移除約 400 ml 的 DCM 之後，將 200 ml 的甲醇添加至黃色懸浮液中，以抽吸(suction)濾出固體，每次以約 50 ml 的甲醇清洗共三次，然後於減壓下乾燥。產率：10.6 g (9.3 mmol)，93%；純度：> 99.0%(藉由 NMR)。

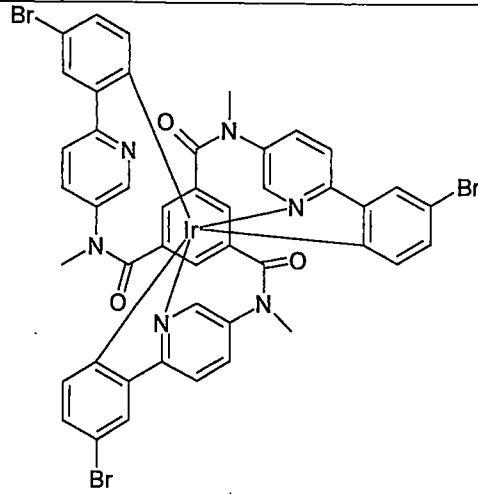
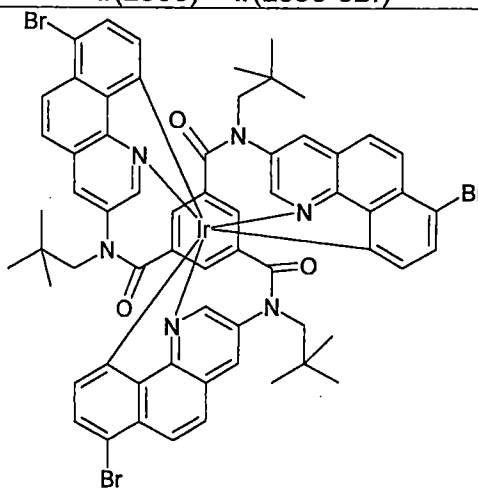
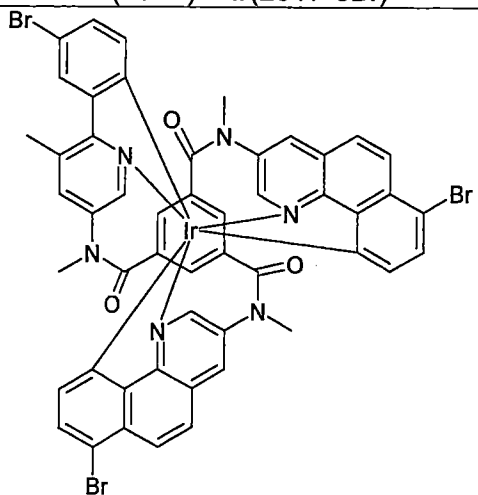
以類似之方式，可製備以下化合物：

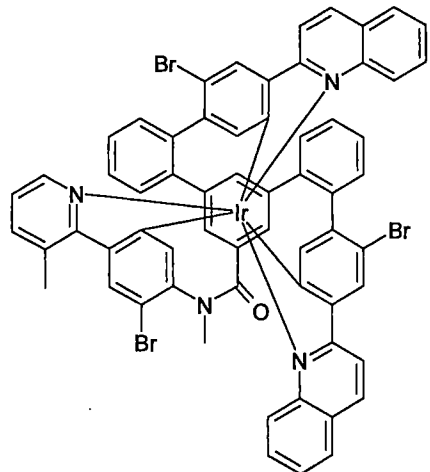
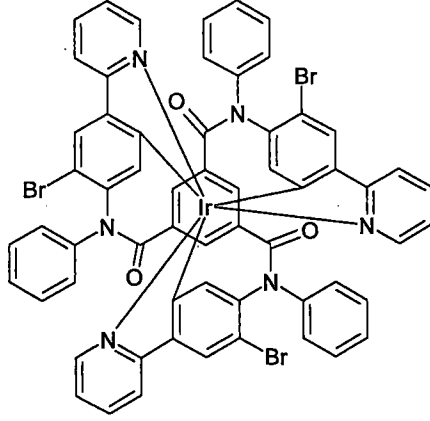
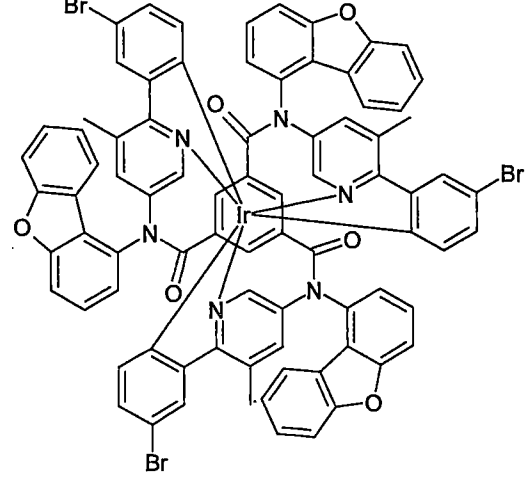
實施例	反應物 > 溴化錯合物	產率
	三溴化(Tribromination)	
Ir(L201-3Br)	 Ir(L201) > Ir(L201-3Br)	94 %

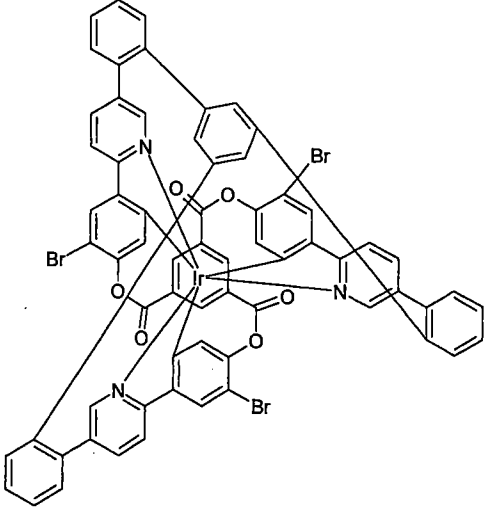
Ir(L204-3Br)	 Ir(L204) > Ir(L204-3Br)	90 %
Ir(L205-3Br)	 Ir(L205) > Ir(L205-3Br)	95 %
Ir(L223-3Br)	 Ir(L223) > Ir(L223-3Br)	92 %

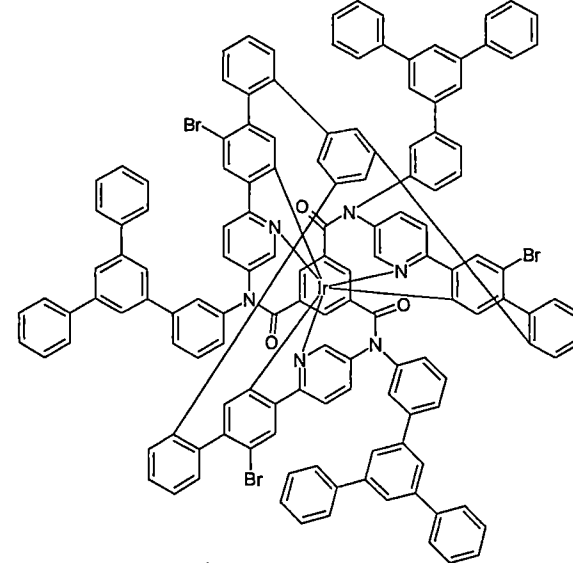
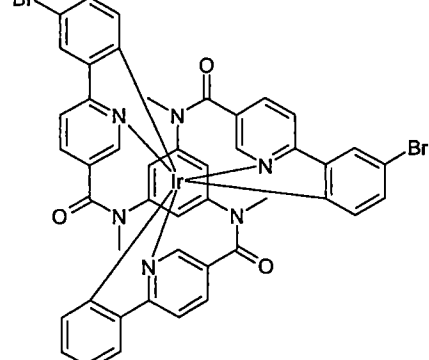
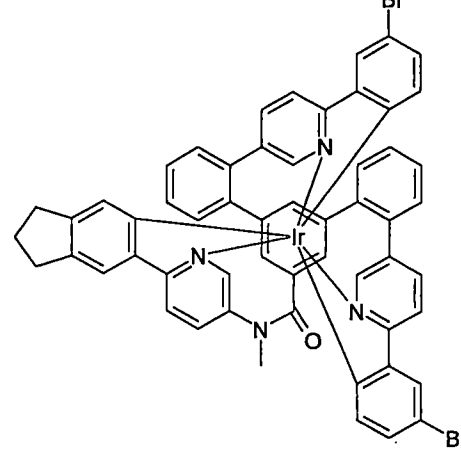
Ir(L232-3Br)	 Ir(L232) > Ir(L232-3Br)	91 %
Ir(L235-3Br)	 Ir(L235) > Ir(L235-3Br)	88 %
Ir(L262-3Br)	 Ir(L262) > Ir(L262-3Br)	91 %

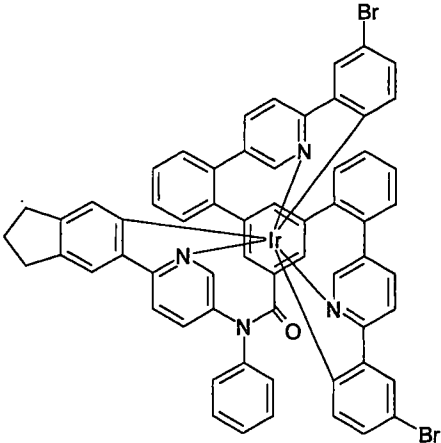
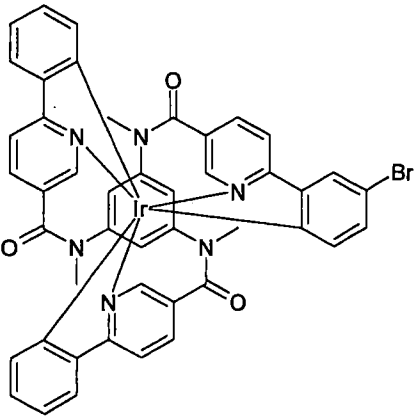
Ir(L300-3Br)	 Ir(L300) > Ir(L300-3Br)	90 %
Ir(L301-3Br)	 Ir(L301) > Ir(L301-3Br)	93 %
Ir(L302-3Br)	 Ir(L302) > Ir(L302-3Br)	87 %

Ir(L303-3Br)	 Chemical structure of Ir(L303-3Br) complex. The central Irodium (Ir) atom is coordinated by three bidentate ligands (L303) and three bromide (Br) atoms. Each L303 ligand consists of a 2-quinolinecarboxamidepyridine ligand where the quinoline ring is substituted with a bromine atom at the 8-position. The pyridine ring is substituted with a methyl group at the 4-position. The amide group is also substituted with a methyl group. The bromine atoms are located at the 8-positions of the quinoline rings.	92 %
Ir(L317-3Br)	 Chemical structure of Ir(L317-3Br) complex. The central Irodium (Ir) atom is coordinated by three bidentate ligands (L317) and three bromide (Br) atoms. Each L317 ligand consists of a 2-quinolinecarboxamidepyridine ligand where the quinoline ring is substituted with a bromine atom at the 8-position. The pyridine ring is substituted with a methyl group at the 4-position. The amide group is also substituted with a methyl group. The bromine atoms are located at the 8-positions of the quinoline rings.	93 %
Ir(L320-3Br)	 Chemical structure of Ir(L320-3Br) complex. The central Irodium (Ir) atom is coordinated by three bidentate ligands (L320) and three bromide (Br) atoms. Each L320 ligand consists of a 2-quinolinecarboxamidepyridine ligand where the quinoline ring is substituted with a bromine atom at the 8-position. The pyridine ring is substituted with a methyl group at the 4-position. The amide group is also substituted with a methyl group. The bromine atoms are located at the 8-positions of the quinoline rings.	87 %

Ir(L326-3Br)	 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by three bidentate ligands. Each ligand consists of a 2-quinolinecarboxamide-5-phenylpyridine core, with a bromine (Br) atom at the 4-position of the phenyl ring. The ligands are coordinated through the pyridine nitrogen and the amide carbonyl oxygen.	88 %
Ir(L400-3Br)	 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by three bidentate ligands. Each ligand consists of a 2-quinolinecarboxamide-5-phenylpyridine core, with a bromine (Br) atom at the 4-position of the phenyl ring. The ligands are coordinated through the pyridine nitrogen and the amide carbonyl oxygen.	76 %
Ir(L403-3Br)	 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by three bidentate ligands. Each ligand consists of a 2-quinolinecarboxamide-5-phenylpyridine core, with a bromine (Br) atom at the 4-position of the phenyl ring. The ligands are coordinated through the pyridine nitrogen and the amide carbonyl oxygen.	86 %

IrK1-3Br	 IrK1 > IrK1-3Br
-----------------	--

IrK21-3Br	 IrK21 > IrK21-3Br	88 %
二溴化物(Dibromide)		
Ir(L301-2Br)	 Ir(L301) > Ir(L301-2Br) 2 eq NBS, DCM, 0°C 使用DCM於矽膠進行層析	26 %
Ir(L323-2Br)	 Ir(L323) > Ir(L323-2Br)	90 %

Ir(L405-2Br)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine-like ligands. One ligand has a phenyl group at the 4-position of one ring and a bromine atom at the 4-position of the other ring. The other ligand has a phenyl group at the 4-position of one ring and a bromine atom at the 4-position of the other ring. The Ir center is also coordinated by two nitrogen atoms from a bipyridine-like ligand, one of which is part of a quinoline system.	92 %
Ir(L405) > Ir(405-2Br) 單溴化物(Monobromide)		
Ir(L301-2Br)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine-like ligands. One ligand has a phenyl group at the 4-position of one ring and a bromine atom at the 4-position of the other ring. The other ligand has a phenyl group at the 4-position of one ring and a bromine atom at the 4-position of the other ring. The Ir center is also coordinated by two nitrogen atoms from a bipyridine-like ligand, one of which is part of a quinoline system.	22 %
Ir(L301) > Ir(L301-1Br) 1 eq NBS, DCM, 0°C 使用DCM於矽膠進行層析		

2)與溴化銦錯合物之鈴木偶合(Suzuki coupling)：

變化 A，二相(biphasic)反應混合物：

在 10 mmol 之溴化錯合物(brominated complex)、12-20 mmol 之硼酸或硼酯(boronic ester)(相對於每一溴官能基(Br function))以及 40-80 mmol 之磷酸三鉀(tripotassium phosphate)於 300 ml 甲苯、100 ml 二噁啉(dioxane)和 300 ml 水之混合物中的懸浮液中，添加 0.6 mmol 之三鄰甲基膦(tri-o-tolylphosphine)然後是 0.1 mmol 的乙酸鈣(II)，

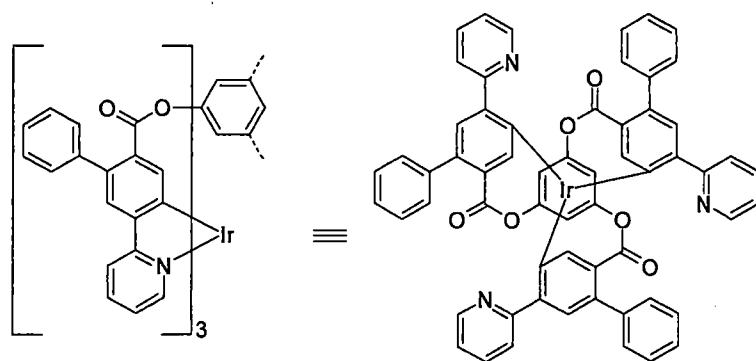
混合物係於回流(reflux)下加熱 16 h。冷卻後，添加 500 ml 的水及 200 ml 的甲苯，移除水相，有機相係以 200 ml 的水清洗三次並以 200 ml 的氯化鈉飽和溶液清洗一次，且經硫酸鎂乾燥。混合物通過矽藻土床(Celite bed)過濾且通過甲苯清洗，於減壓下幾乎完全移除甲苯，添加 300 ml 的甲醇，沈澱之粗產物係以抽吸(suction)濾出，每次以 50 ml 的甲醇清洗共三次且於減壓下乾燥。粗產物係於矽膠進行管柱層析(column)。最後，金屬錯合物進行熱處理或昇華。熱處理係在高真空(p 為約 10^{-6} mbar(毫巴))下於約 200-300°C 的溫度範圍內執行。昇華係在高真空(p 為約 10^{-6} mbar)下於約 300-400°C 的溫度範圍內執行，昇華較佳係以分昇華的形式進行。

變化 B，單相(monophasic)反應混合物：

在 10 mmol 之溴化錯合物、12-20 mmol 之硼酸或硼酯(相對於每一溴官能基(Br function))及 60-100 mmol 之鹼(氟化鉀、磷酸三鉀(無水或單水合物或三水合物(trihydrate))、碳酸鉀、碳酸銫等等)以及 100 g 的玻璃珠(直徑 3 mm)於 100 ml-500 ml 的非質子溶劑(THF、二噁呋、二甲苯、萊(mesitylene)、二甲基乙醯胺(dimethylacetamide)、NMP、DMSO 等等)的懸浮液中，添加 0.6 mmol 之三鄰甲苯基膦(tri-*o*-tolylphosphine)然後是 0.1 mmol 的乙酸鈣(II)，混合物係於升溫(90-130°C)或於回流下加熱 1-24 h。或者，可使用其他膦類(phosphine)諸

如三苯膦 (triphenylphosphine)、三-三級丁基膦 (tri-tert-butylphosphine)、Sphos、Xphos、RuPhos、XanthPhos 等等，在此等膦類的情況下，較佳的膦：鈀比例係 3:1 至 1.2:1。減壓移除溶劑，產物係納 (take up) 於適當溶劑 (甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯等等) 且如變化 A 中所述般進行純化。

Ir100 之合成：



變化 A：

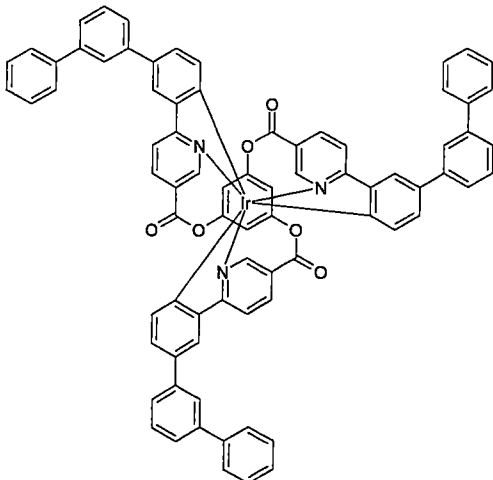
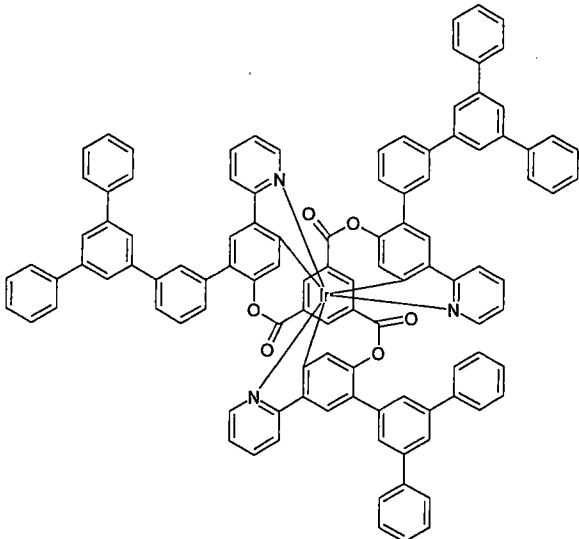
使用 11.0 g (10.0 mmol) 的 Ir(L200-3Br) 以及 7.3 g (60.0 mmol) 的苯基硼酸 (phenylboronic acid) [98-80-6]、12.7 g (60 mmol) 的磷酸三鉀 (無水)、183 mg (0.6 mmol) 的三鄰甲苯基膦 (tri-o-tolylphosphine) [6163-58-2]、23 mg (0.1 mmol) 的乙酸鈹 (II)、300 ml 的甲苯、100 ml 的二噁呋喃 (dioxane) 及 300 ml 的水，回流，16 h。以甲苯/乙酸乙酯 (7 : 3, v/v) 於矽膠進行層析分離 (chromatographic separation)，接著使用乙酸乙酯進行熱萃取 (hot extraction) 五次。產率：5.7 g (5.2 mmol)，52%；純度：約 99.9% (藉

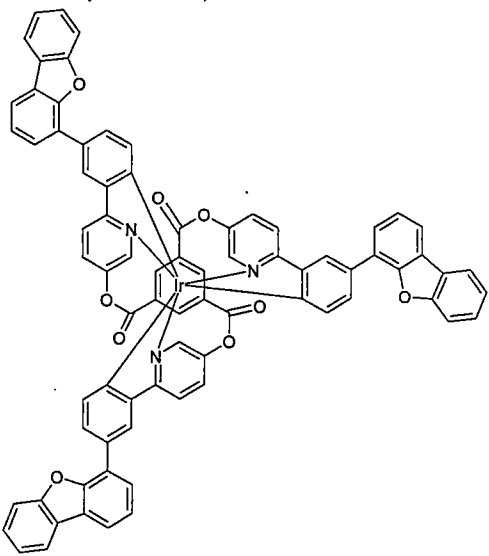
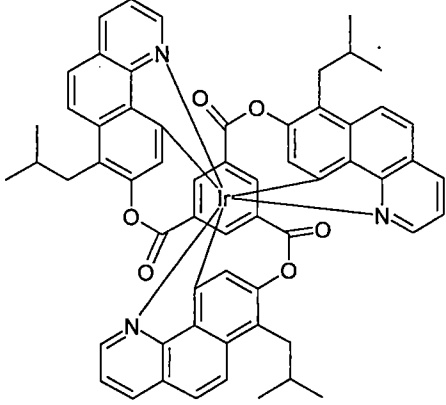
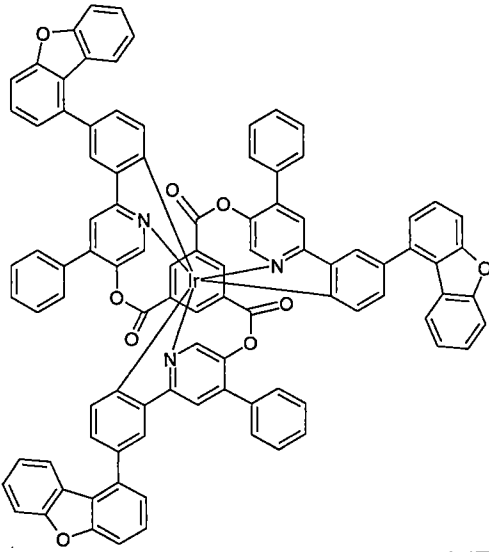
由 HPLC)。

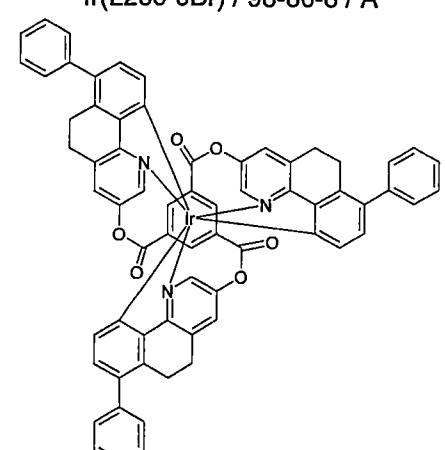
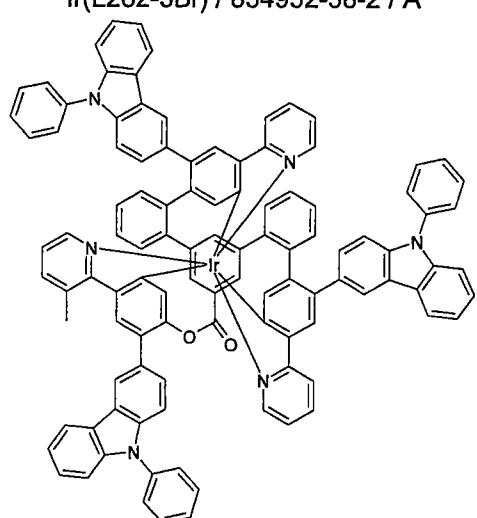
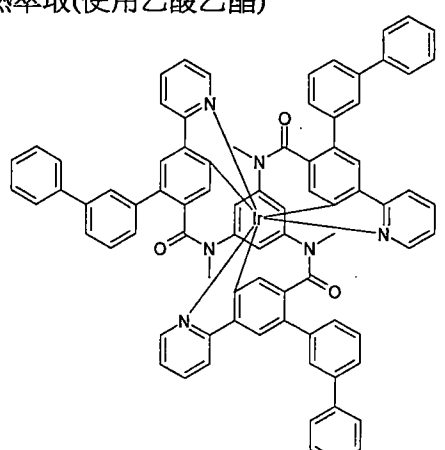
變化 (Variant) B :

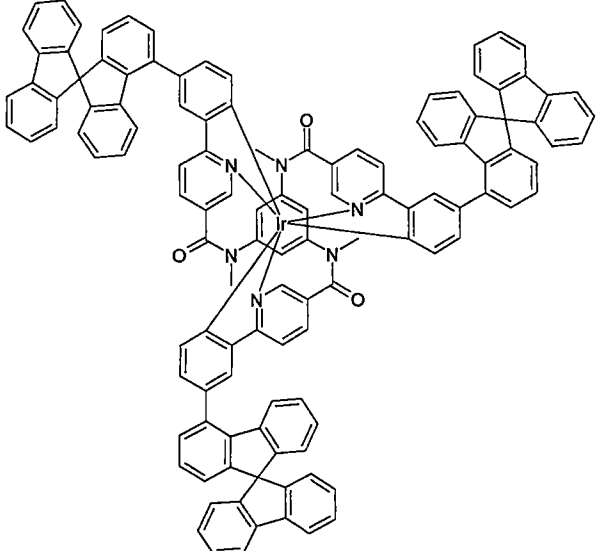
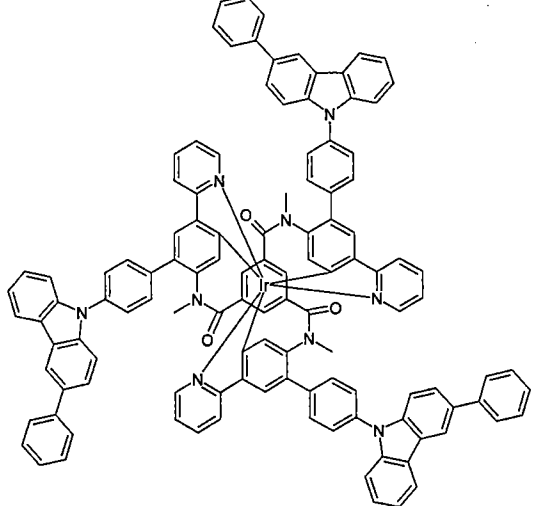
如同 A，除了係使用 13.8 g (60 mmol) 的磷酸三鉀單水合物 (tripotassium phosphate monohydrate)、693 g (0.6 mmol) 的四 (三苯基膦) 鈀 (0) (tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0))、150 ml 的 DMSO，於 90℃，24 h。冷卻後，倒入 500 ml 的甲醇，以抽吸 (suction) 濾出固體，每次以 50 ml 甲醇清洗共三次且於減壓下乾燥固體。進一步純化之執行係藉由層析 (chromatography) 及經由熱萃取 (hot extraction)，如前所述。產率：6.2 g (5.7 mmol)，62%；純度：約 99.9% (藉由 HPLC)。

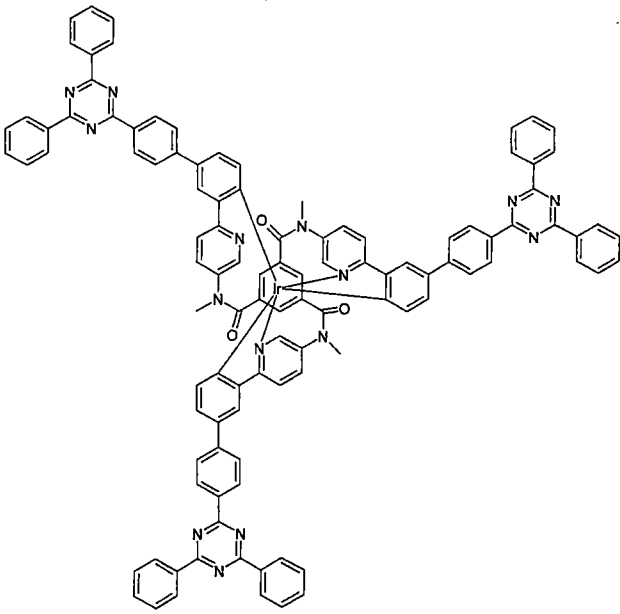
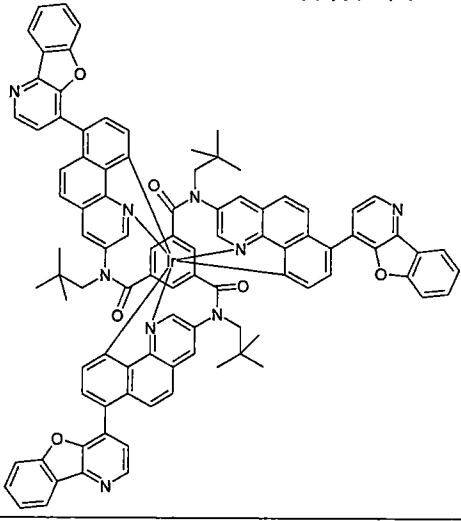
以類似方式，可製備以下化合物：

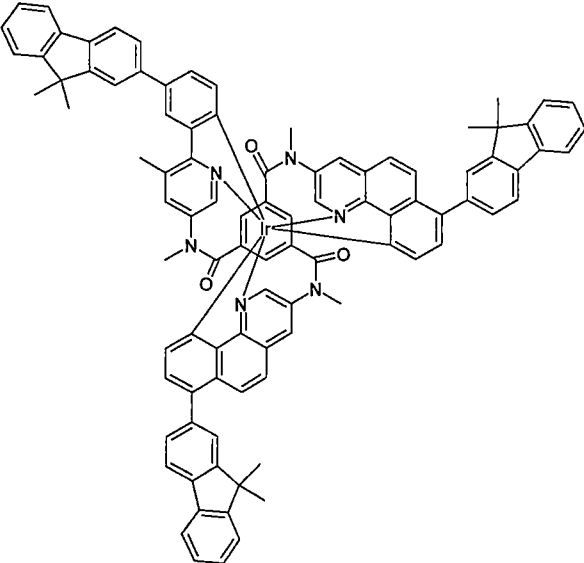
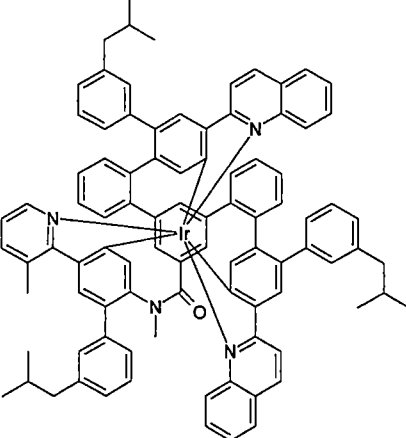
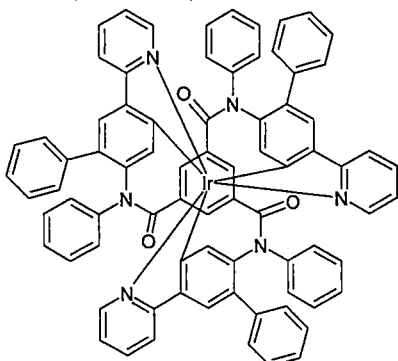
實施例	溴化物/硼酸/變化 產物	產率
Ir101	Ir(201-3Br) / 5122-95-2 / A  The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine-like ligands. Each ligand consists of two pyridine rings connected by a central benzene ring. The ligands are substituted with phenyl groups at various positions. The Iridium center is also coordinated by three bromide (Br) atoms, indicated by the '3Br' in the formula.	60 %
Ir102	Ir(L204-3Br) / 1233200-59-3 / A  The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine-like ligands. Each ligand consists of two pyridine rings connected by a central benzene ring. The ligands are substituted with phenyl groups at various positions. The Iridium center is also coordinated by three bromide (Br) atoms, indicated by the '3Br' in the formula.	62 %

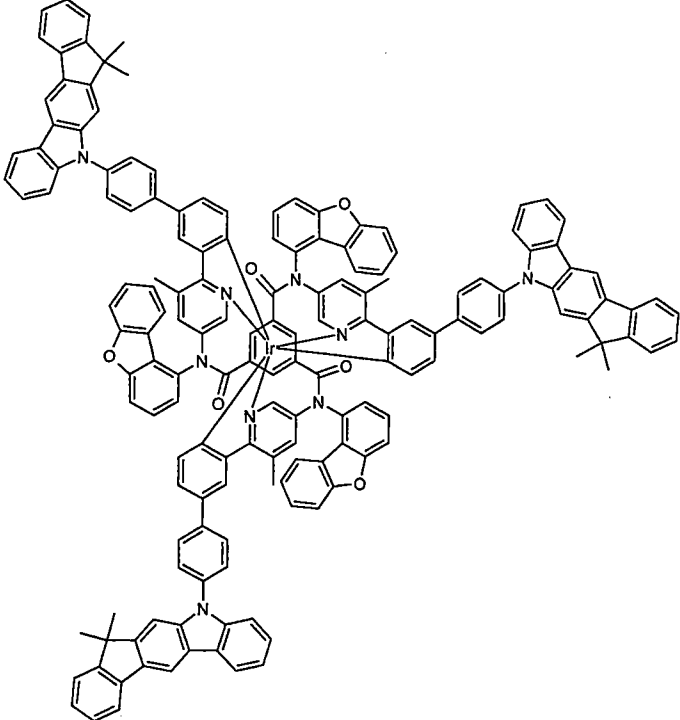
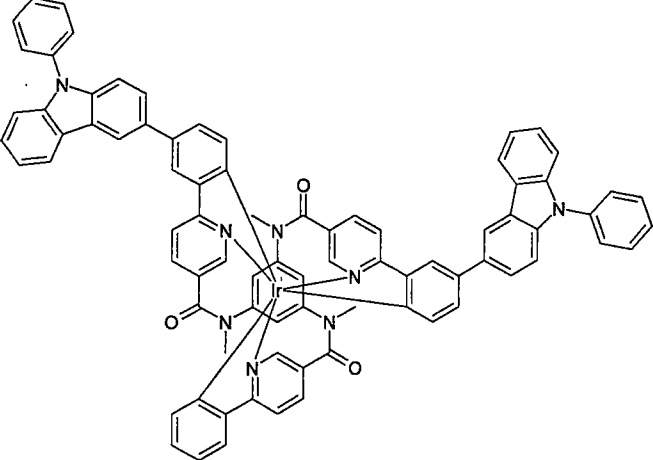
Ir103	Ir(L205-3Br) / 100124-06-9 / A 	58 %
Ir104	Ir(L223-3Br) / 84110-40-7 / B SPhos: Pd(ac)₂ / 2:1 / K₃PO₄ * 3H₂O 甲苯/使用甲苯層析分離 	46 %
Ir105	Ir(L232-3Br) / 162607-19-4 / A 	68 %

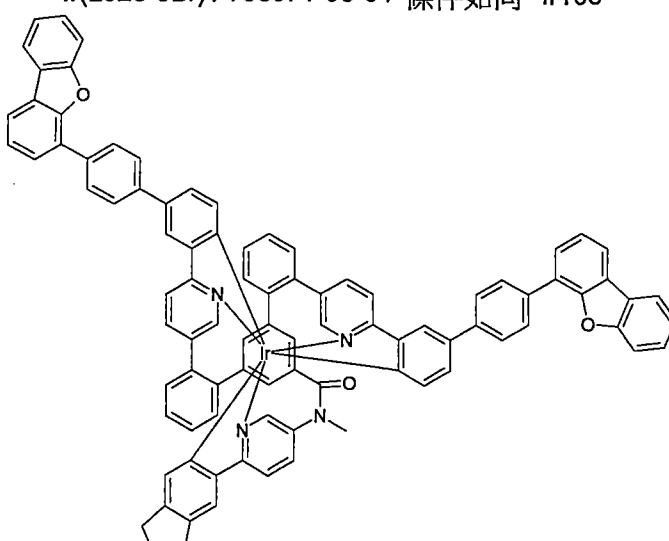
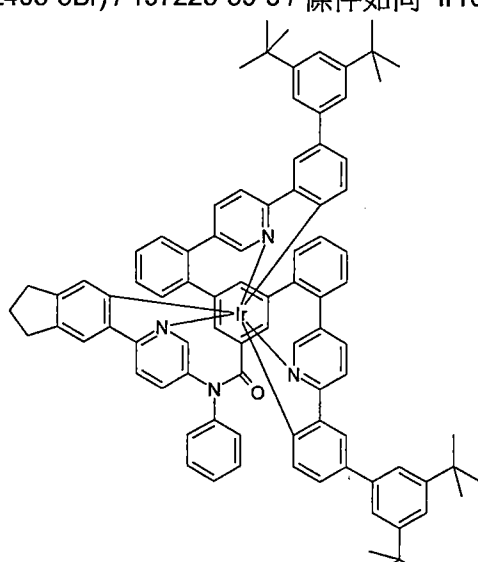
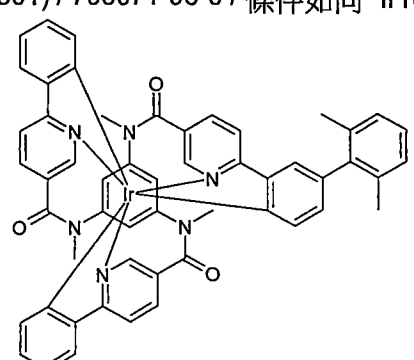
Ir106	Ir(L235-3Br) / 98-80-6 / A 	55 %
Ir107	Ir(L262-3Br) / 854952-58-2 / A 	57 %
Ir108	Ir(L300-3Br) / 5122-95-2 / B 9 mol% Pd(PPh₃)₄ / K₃PO₄ x 1 H₂O / DMSO / 80°C / 60 h 使用DCM層析純化(Chromatographic purification) 以及5 x熱萃取(使用乙酸乙酯) 	47 %

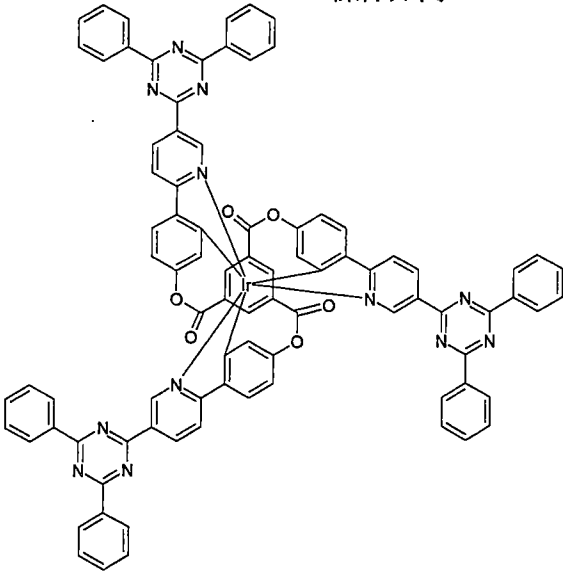
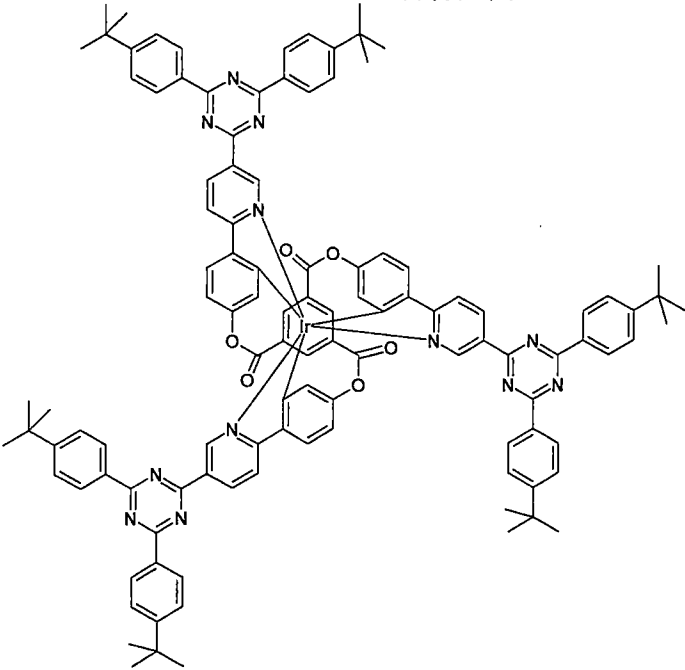
Ir109	Ir(L301-3Br) / 1421789-05-0 / 條件如同 Ir108 	66 %
Ir110	Ir(L302-3Br) / 1703019-86-6 / 條件如同 Ir110 使用甲苯熱萃取 	45 %

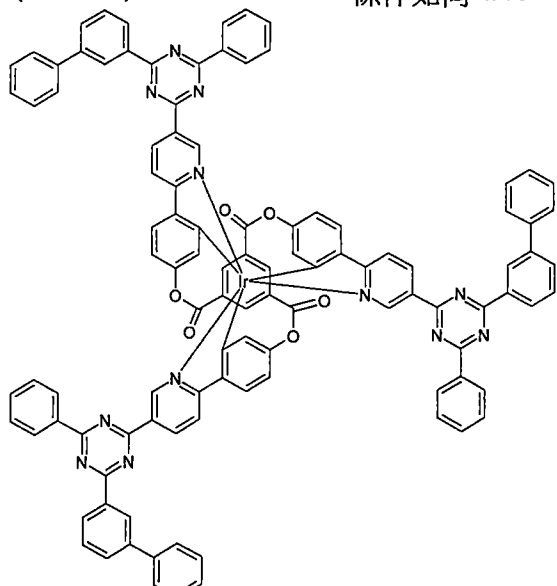
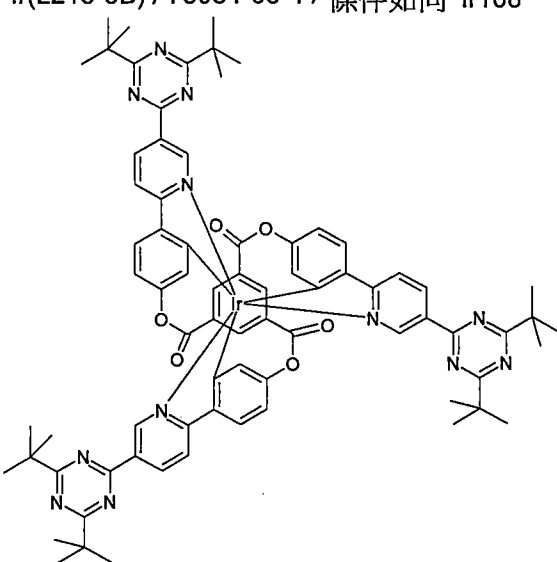
Ir111	Ir(L303-3Br) / 1313018-07-3 / A 	69 %
Ir112	Ir(L317-3Br) / 1680179-22-9 / 條件如同 Ir108 	65 %

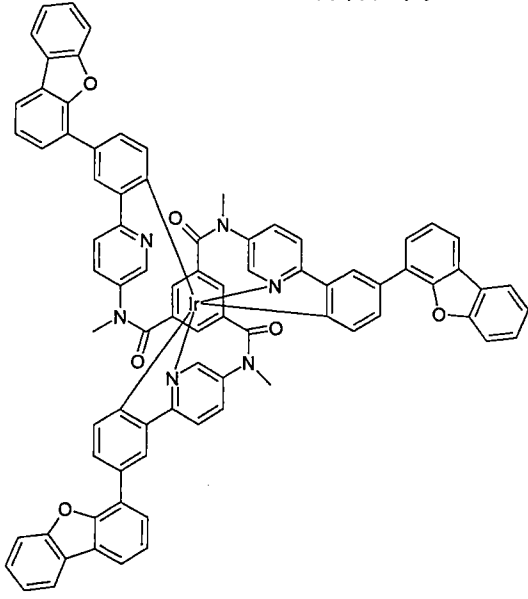
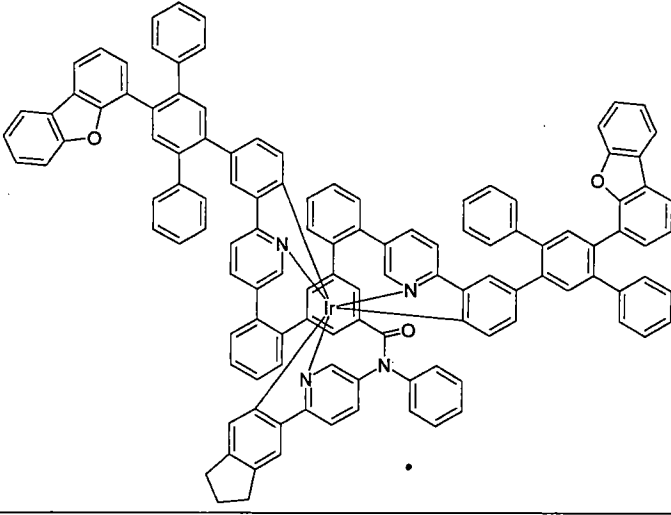
Ir113	Ir(L320-3Br) / 333432-28-3 / 條件如同 Ir108 	68 %
Ir114	Ir(L326)-3Br / 153624-42-1 / 條件如同 Ir108 	47 %
Ir115	Ir(L400-3Br) / 98-80-6 / A 	38 %

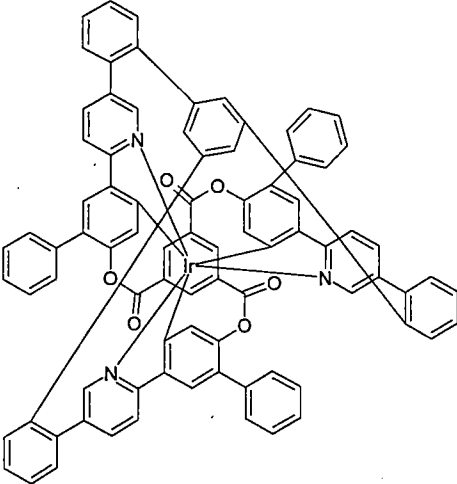
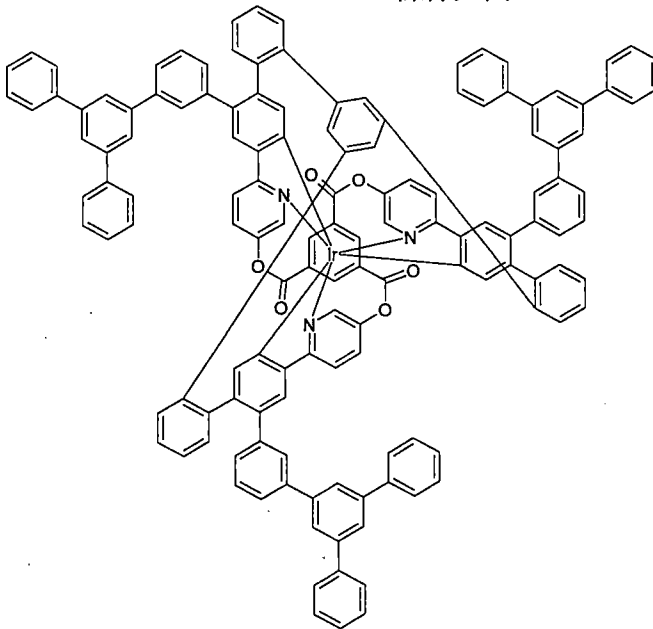
Ir116	Ir(L403-3Br) / 1357066-50-2 / 	59 %
Ir117	Ir(L301-2Br) / 854952-58-2 / 條件如同 Ir108 	62 %

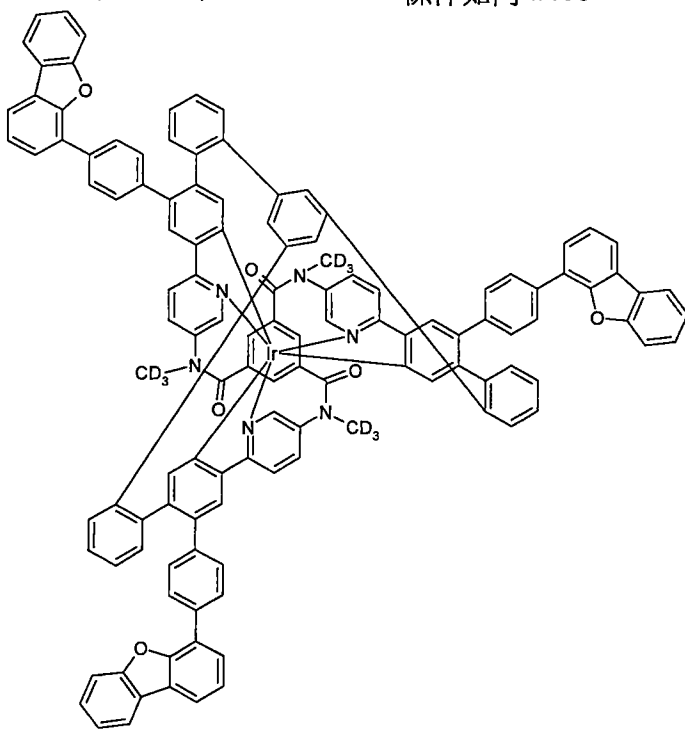
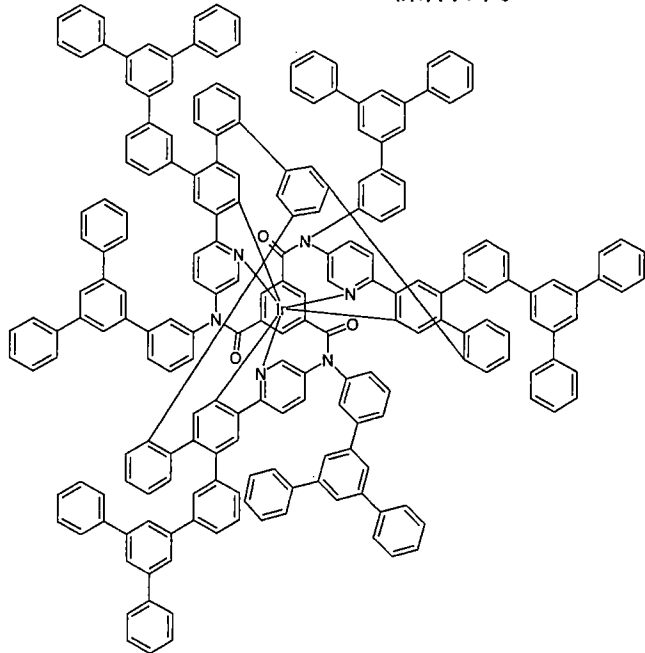
Ir118	Ir(L323-3Br) / 796071-96-0 / 條件如同 Ir108 	63 %
Ir119	Ir(L405-3Br) / 197223-39-5 / 條件如同 Ir108 	57 %
Ir120	Ir(L301) / 796071-96-0 / 條件如同 Ir108 	49 %

Ir121	Ir(L215-3B) / 3842-55-5 / 條件如同 Ir108 	59 %
Ir122	Ir(L215-3B) / 253158-13-3 / 條件如同 Ir108 	63 %

Ir123	Ir(L215-3B) / 1689576-03-1 / 條件如同 Ir108 	60 %
Ir124	Ir(L215-3B) / 73084-03-4 / 條件如同 Ir108 	65 %

Ir125	Ir(L303-3B) / 89827-45-2 / 條件如同 Ir108 	67 %
Ir126	Ir(L405-2B) / 1802584-76-4 / 條件如同 Ir108 	47 %

Ir127	Ir(K1-3Br) // 98-80-6 / 條件如同 Ir108 	39 %
Ir128	Ir(K4-3Br) // 1233200-59-3 / 條件如同 Ir108 	45 %

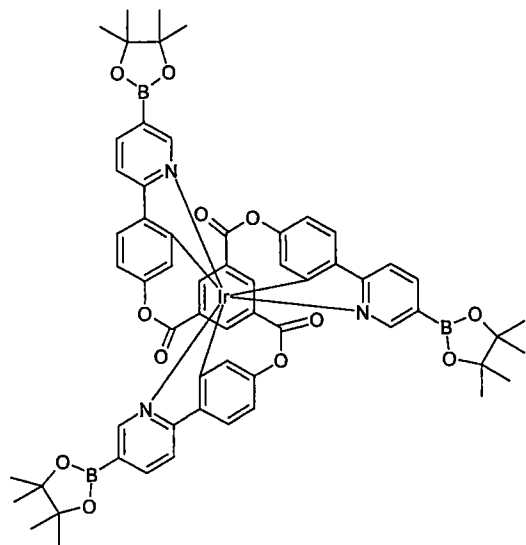
Ir129	Ir(K12-3Br) / 796071-96-0 / 條件如同 Ir108 	43 %
Ir130	Ir(K21-3Br) / 1233200-59-3 / 條件如同 Ir108 	37 %

3) 銱錯合物的氧硼基化(Borylation)：

10 mmol 之溴化錯合物、12 mmol 之聯硼酸頻那醇酯 (bis(pinacolato)diborane)[73183-34-3](相對於每一溴官能

基(bromine function))、30 mmol 之無水乙酸鉀(相對於每一溴官能基)、0.2 mmol 之三環己膦(tricyclohexylphosphine)、0.1 mmol 的乙酸鈮(II)以及 300 ml 的溶劑(二噁咢(dioxane)、DMSO、NMP、甲苯等等)之混合物，係於 80-160°C 攪拌 4-16 h。減壓下移除溶劑後，所餘者係納(take up)於 300 ml 的二氯甲烷、THF 或乙酸乙酯，且通過矽藻土床(Celite bed)過濾，濾液係於減壓下濃縮直到開始結晶，最後逐滴添加約 100 ml 的甲醇以完成結晶。化合物可從二氯甲烷、乙酸乙酯或 THF 再結晶(添加甲醇)。

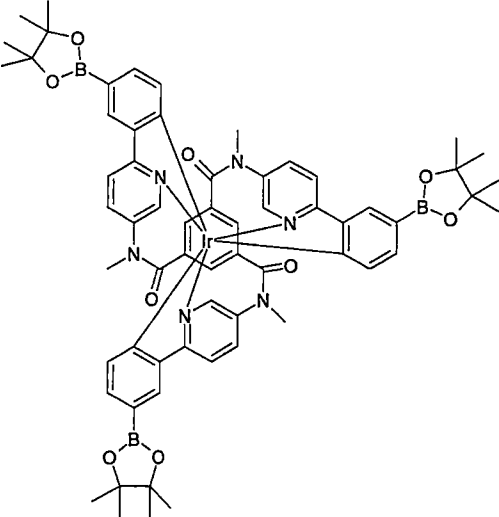
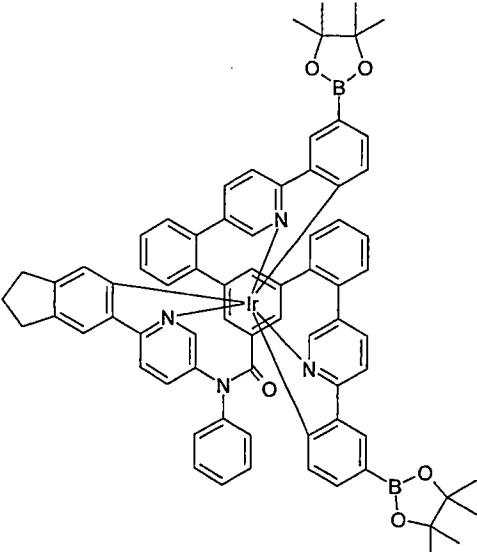
Ir(L215-3B)之合成：



使用 11.0 g (10 mmol)的 Ir(L215)以及 9.1 g (36 mmol)的聯硼酸頻那醇酯(bis(pinacolato)diborane)[73183-34-3]、二噁咢/甲苯 1 : 1 v/v，於 120°C，16 h，納(taking up)於 THF 且進行矽藻土過濾(Celite filtration)，從乙酸乙酯:甲醇再結晶。產率：7.3 g (6.0 mmol)，60%；純度：約

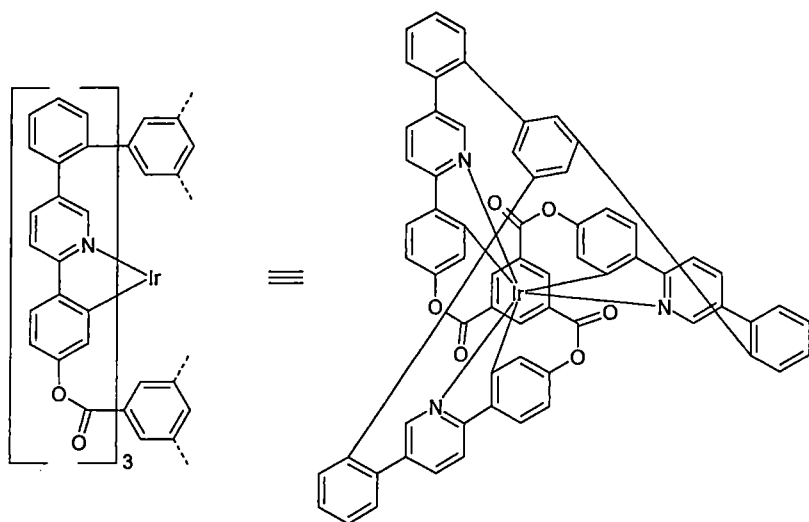
99.8%(藉由 HPLC)。

以類似的方式，可製備以下化合物：

實施例	產物 反應物	產率
Ir(L303-3B)	 Ir(L303-3Br)	49 %
Ir(L405-2B)	 Ir(L405-2Br)	57 %

4)穴狀化合物(cryptate)的合成：

IrK1



步驟 A：

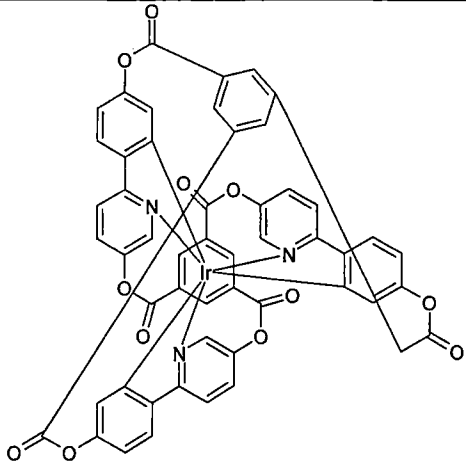
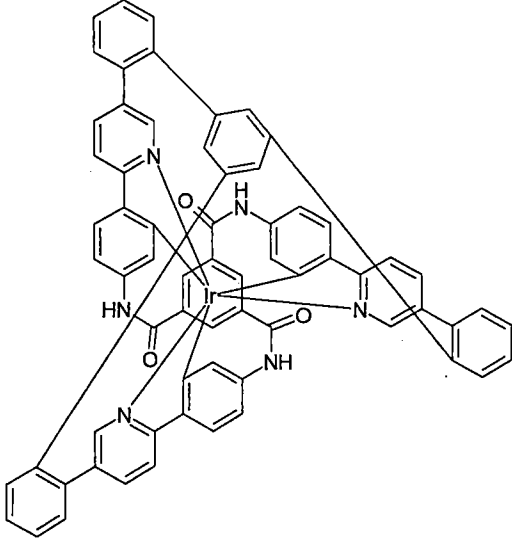
5.2 g (5 mmol) 的 Ir(L500) 及 100 g 的鹽酸吡啶 (pyridinium hydrochloride) 之混合物係加熱至 190°C 並且良好的攪拌 5 h。冷卻至 80°C 後，逐滴添加 300 ml 水及 20 ml 乙酸的混合物，一邊攪拌混合物使其冷卻，沈澱之固體係以抽吸 (suction) 濾出，用水清洗三次且於減壓下乾燥。為了共沸乾燥 (azeotropic drying)，將固體懸浮於 200 ml 的乙醇，且於旋轉蒸發器排除乙醇。共沸乾燥 (azeotropic drying) 係再重複兩次 (每次使用 200 ml 的甲苯)，接著固體係與 300 ml 的熱正庚烷一起進行萃取式攪拌 (extractive stirring)，以抽吸 (suction) 濾出，以少量正庚烷清洗然後在減壓下於 150°C 乾燥。

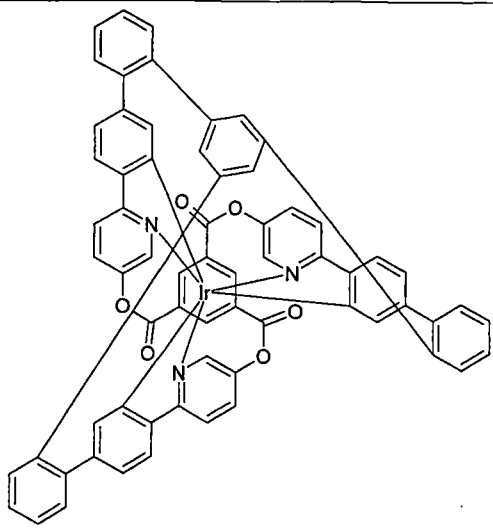
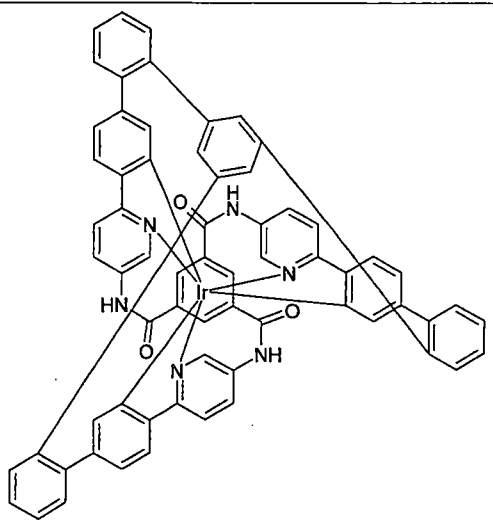
步驟 B：

如此獲得之三酚 (triphenol) (4.7 g, 4.7 mmol, 93%) 係溶於 300 ml 的 THF 及 10 ml 的吡啶之混合物，且冷卻至

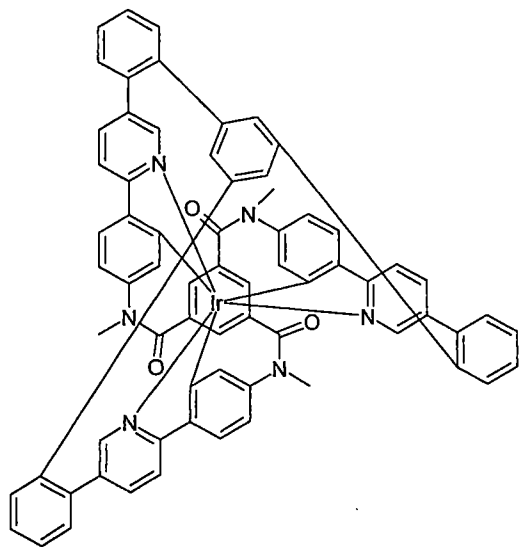
0°C，隨後逐滴添加 1.3 g(4.8 mmol)的 1,3,5-苯三甲醯氯 (benzene-1,3,5-tricarbonyl trichloride)[4422-95-1] 之 100 ml 的 THF 溶液。使混合物回溫至室溫，再攪拌 2 h，隨後加熱至 40°C 且再攪拌 16 h。然後減壓移除溶劑，所餘者係藉攪拌以 200 ml 的甲醇萃取，且以抽吸(suction)濾出固體，每次以 50 ml 的甲醇清洗共三次且於減壓下乾燥。產物之進一步純化係藉由連續熱萃取五次，使用乙酸乙酯 (於各情況下，起始加料的量係約 150 ml，萃取套筒 (extraction thimble)：由 Whatman 之纖維素所製之標準 Soxhlet 套筒)(並且小心排除空氣及光)。最後，產物係於約 360°C 分昇華(fractionally sublime)。產率：2.8 g (2.4 mmol)，48%。純度：> 99.9%(藉由 HPLC)。

以類似的方式，可製備以下化合物：

實施例	產物 反應物	產率
IrK2	 Ir(L268)	36 %
IrK3	 Ir(L501) 僅步驟B	

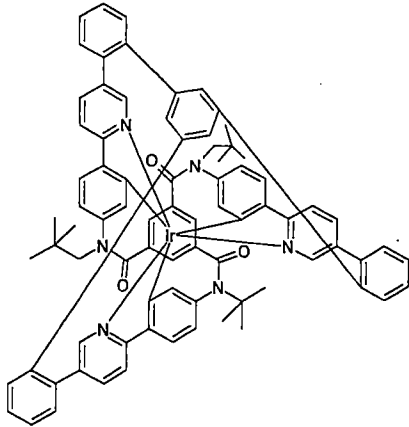
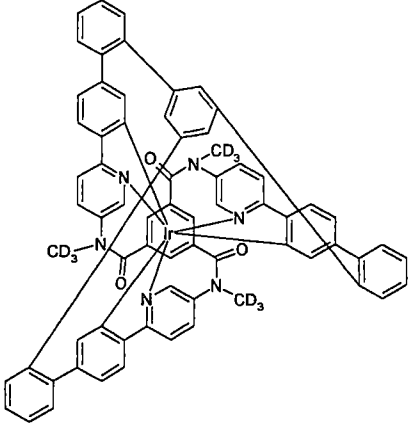
IrK4	 Ir(L502) 僅步驟B	
IrK5	 Ir(L503) 僅步驟B	

IrK10 : IrK3 之 烷化 (Alkylation)

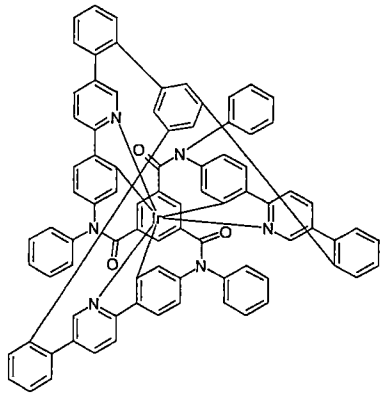


烷化之進行係類似於 L300 之合成。產率 71%。

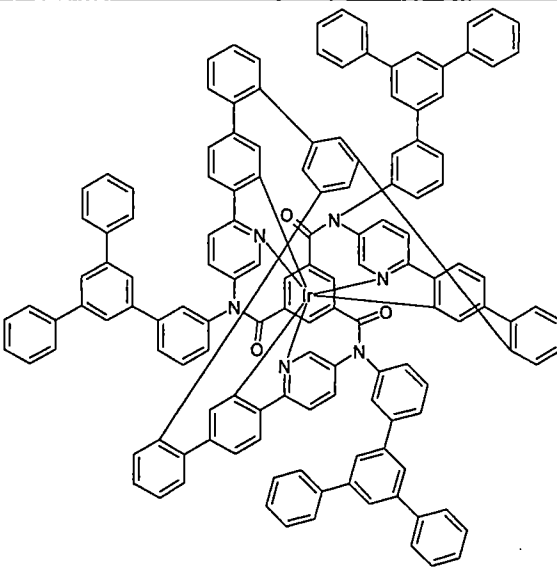
以類似的方式，可製備以下化合物：

實施例	產物 反應物	產率
IrK11	 IrK3 15501-33-4	62 %
IrK12	 IrK5 865-50-9	69 %

IrK20：IrK3 之芳基化(Arylation)



芳基化之進行係類似於 L300 之合成。產率 51%。
以類似的方式，可製備以下化合物：

實施例	產物 反應物	產率
IrK21	 IrK5 1643766-87-3	55 %

5) Ir(L327)之非鏡像異構物的分離：

5.0 g 的 Ir(L327)之非鏡像異構物混合物係使用甲苯：乙酸乙酯 (9：1)於矽膠 (約 600 g，管柱幾何 (column geometry)約 8 x 70 cm)分離成二個鏡像異構純的非鏡像異構物 Δ-Ir(L327) (2.2 g)及 Λ-Ir(L327) (2.3 g)。

實施例：熱與光物理 (photophysical)性質以及氧化與還原電位

表 1 彙整了比較材料 IrPPy、Ir1 至 5(結構參見表 2)以及所選之本發明材料的熱與光化學性質以及氧化與還原電位 (CV、Ox.於 DCM，Red.於 THF)。

與根據先前技術的材料相比，本發明之化合物具有改良的熱安定性 (thermal stability) 及光安定性 (photostability)。根據先前技術之材料在 360℃ 熱儲存 7 天後呈現出棕色的變色 (discolouration) 及灰化 (ashing) 且可於 ^1H NMR 偵測到在 >1 mol% 之區域的次級組份 (secondary component)，而本發明之錯合物則在此等條件下係實質惰性的 (inert)。此熱穩固性 (thermal robustness) 對在高真空 (蒸氣小分子裝置 (vapour small-molecule device)) 下之材料加工而言為特別重要的。此外，本發明之化合物在無水 C_6D_6 溶液內、於波長約 455 nm 的光照射下具有極佳的光安定性。更具體地，相對於含有雙牙配位基的先前技術錯合物，並未於 ^1H NMR 偵測出面式-經式異構化 (facial-meridional isomerisation)。如由表 1 可知，本發明之化合物於溶液中 (室溫，脫氣之溶液 (degassed solution)) 普遍顯現出非常高的 PL 量子效率 (PL quantum efficiencies)。

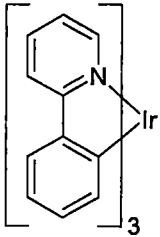
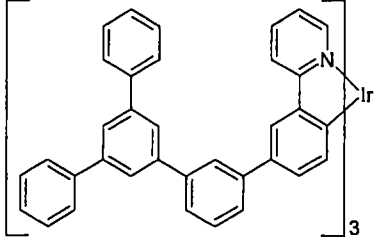
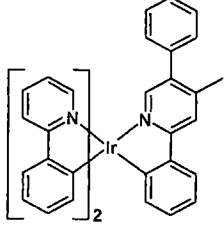
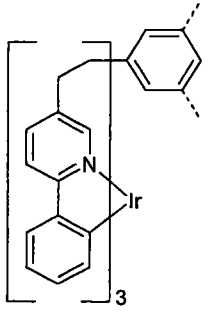
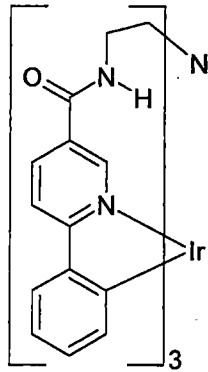
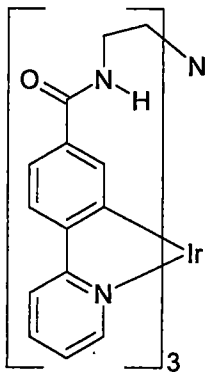
表 1：

錯合物	Therm. stab. Photo. stab.	PL-max.	PLQE Lömi	HOMO LUMO
比較實施例，結構參見表13				
IrPPy	分解 分解	509	0.97 甲苯	--- ---
Ir1	--- ---	513	0.97 甲苯	-5.09 -1.99
Ir2	分解 分解	516	0.97 甲苯	-5.05 -1.71
Ir3*	分解 分解	510	0.76 BuCN	--- ---
Ir4**	分解 分解	580	0.54 DMF	--- ---
Ir5**	分解 分解	532	0.81 DMF	--- ---
發明之實施例				
Ir(L204)	未分解 未分解	495	0.94 甲苯	-5.54 -2.40
Ir(L302)	未分解 未分解	513	0.96 甲苯	-5.26 -2.10
Ir(L200)	未分解 未分解	552	0.94 甲苯	-5.66 -2.64
Ir(L300)	未分解 未分解	539	0.95 甲苯	-5.34 -2.29
Ir(L205)	未分解 未分解	577	0.93 甲苯	-5.43 -2.55
Ir(L303)	未分解 未分解	535	0.97 甲苯	-5.27 -2.43
Ir(L201)	未分解 未分解	583	0.89 甲苯	-5.61 -2.42
Ir(L301)	未分解 未分解	557	0.91 甲苯	-5.32 -2.53

*: G. St-Pierre et al., Dalton Trans, 2011, 40, 11726.

** : A. Ruggi et al., Eur. J. Inorg. Chem 2012, 1025.

表 2：

 IrPPy 693794-98-8	 Ir1 1269508-30-6
 Ir2 1215692-34-4	 Ir3* 861806-70-4
 1370364-40-1 Ir4**	 1370364-42-3 Ir5**

OLED 之製造

1) 真空加工的裝置(Vacuum-processed device)：

本發明之 OLED 以及根據先前技術之 OLED 係藉由根據 WO 2004/058911 的一般方法製造，其已修飾以適於本文所述之狀況(層厚度之變化、所使用的材料)。

各種 OLED 的結果呈現於以下的實施例。有結構化 ITO(structured ITO)(50 nm, 銦錫氧化物)之玻璃板(glass plaque)形成施加 OLED 的基板。OLED 基本上具有下列層結構：基板/電洞傳輸層 1(HTL1)(由 HTM 摻雜了 5% NDP-9(可購自 Novaled)所組成, 20 nm)/電洞傳輸層 2(HTL2)/視需要之電子阻擋層(EBL)/發光層(EML)/視需要之電洞阻擋層(HBL)/電子傳輸層(ETL)/視需要之電子注入層(EIL)以及最後的陰極。陰極係由厚度 100 nm 的鋁層所形成。

首先，描述真空加工的 OLED。為達此目地，係於真空室中藉由熱蒸鍍(thermal vapour deposition)以施加所有的材料。於此情況中，發光層(emission layer)總是由至少一基質材料(主體材料(host material))及發光摻雜劑(emitting dopant)(發光體)所組成，該摻雜劑係藉由共蒸發(co-evaporation)以特定體積比例添加至基質材料。以 M3:M2:Ir(L1)(55%:35%:10%)之形式詳述者於此意謂材料 M3 係以 55%之體積比例存在於層中，M2 係以 35%之比例且 Ir(L1)係以 10%之比例。類似地，電子傳輸層亦可由二種材料的混合物所組成。OLED 的確實結構可見於表 1。用於製造 OLED 的材料示於表 6。

OLED 係藉由標準方法定性。為此目的，電致發光光譜(electroluminescence spectra)、功率效率(power efficiency)(以 cd/A 測量)以及電壓(於 1000 cd/m²，以 V 測量)係由電流/電壓/亮度特性(current-voltage-brightness characteristics)(IUL 特性(IUL characteristics))來測定。就所選之實驗，

進行壽命的測定。壽命(lifetime)係定義為：發光密度(luminance)由某初始發光密度降低某比例的時間。數字LD50意謂所指壽命為發光密度降至初始發光密度(starting luminance)之50%(即，由例如1000 cd/m²至500 cd/m²)的時間。視發光顏色(emission colour)而定，可選用不同的初始亮度。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針對其他初始發光密度的數字(figure)。在此，針對1000 cd/m²之初始發光密度的壽命為標準數字(standard figure)。

本發明之化合物作為磷光 OLED 中之發光體材料的用途

本發明之化合物的一用途係在 OLED 之發光層中作為磷光發光體材料(phosphorescent emitter material)。根據表4的銥化合物係用作為根據先前技述之對照。OLED的結果彙整於表2。

表 1：OLED之結構

實施例	HTL2 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度
Ref.-D1	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (90%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D2	HTM 40 nm	---	M1:Ir2 (90%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D3	HTM 40 nm	---	M1:Ir3 (90%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D1	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L1) (90%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D2	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L4) (90%:10%) 35 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

D3	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L10) (90%:10%) 35 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D4	HTM 60 nm	---	M2:Ir(L14) (85%:15%) 40 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D5	HTM 40 nm	---	M2:M3:Ir(L1) (60%:30%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D6	HTM 30 nm	---	M1:M3:Ir(L204) (30%:60%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D7	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L302) (30%:60%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D8	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L200) (30%:60%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D9	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L300) (25%:60%:15%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D10	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L205) (30%:60%:10%) 40 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D11	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L303) (30%:60%:10%) 40 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D12	HTM 45 nm	---	M1:M3:Ir(L201) (30%:60%:10%) 40 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D13	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L301) (25%:60%:15%) 40 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

D14	HTM 45 nm	---	M6:M3:Ir(L208) (35%:60%:5%) 40 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D15	HTM 45 nm	---	M6:M3:Ir(L210) (40%:55%:5%) 40 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D16	HTM 30 nm	---	M1:M3:Ir(L212) (30%:60%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D17	HTM 30 nm	---	M1:M3:Ir(L213) (30%:60%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D18	HTM 45 nm	---	M6:Ir(L216) (95%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D19	HTM 45 nm	---	M6:Ir(L218) (95%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D20	HTM 45 nm	---	M6:Ir(L220) (95%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D21	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L223) (25%:60%:15%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D22	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L225) (25%:60%:15%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D23	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L235) (25%:60%:15%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D24	HTM 40 nm	M7 5 nm	M7:Ir(L259) (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

D25	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L260) (25%:60%:15%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D26	HTM 45 nm	---	M6:Ir(L308) (95%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D27	HTM 45 nm	---	M6:Ir(L310) (95%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D28	HTM 45 nm	---	M6:Ir(L260) (95%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D29	HTM 45 nm	---	M6:IrK4 (93%:7%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D30	HTM 45 nm	---	M1:M3:IrK11 (30%:60%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D31	HTM 45 nm	---	M1:M3:IrK20 (30%:60%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

表 2：真空加工的OLED之結果

實施例	EQE (%) 1000 cd/m ²	電壓 (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LD50 (h) 1000 cd/m ²
Ref.-D1	16.0	2.7	0.33/0.62	60000
Ref.-D2	17.5	2.6	0.35/0.61	170000
Ref.-D3	17.9	3.0	0.34/0.62	190000
D1	18.1	2.7	0.60/0.38	240000
D2	18.9	2.9	0.59/0.40	280000
D3	19.2	2.9	0.57/0.41	270000
D4	17.4	2.9	0.67/0.33	330000
D5	18.6	2.8	0.61/0.38	290000
D6	18.9	3.4	0.18/0.44	60000
D7	19.5	3.3	0.30/0.62	330000
D8	19.7	3.1	0.37/0.57	370000
D9	20.1	3.0	0.35/0.60	350000
D10	19.2	3.1	0.55/0.44	330000
D11	19.5	3.1	0.39/0.58	350000
D12	19.9	3.0	0.60/0.40	380000
D13	20.2	3.1	0.48/0.52	290000
D14	18.7	3.0	0.70/0.30	430000
D15	20.1	2.9	0.69/0.31	480000
D16	19.0	3.4	0.19/0.45	70000
D17	19.4	3.5	0.18/0.43	80000
D18	21.4	2.9	0.63/0.36	450000
D19	21.5	2.9	0.64/0.36	430000
D20	21.4	3.1	0.64/0.36	---
D21	18.8	3.0	0.45/0.54	390000
D22	19.5	3.0	0.54/0.45	300000
D23	20.0	3.1	0.56/0.44	410000
D24	13.7	5.1	0.16/0.21	---
D25	21.3	3.1	0.33/0.62	380000
D26	21.0	3.1	0.65/0.35	390000
D27	21.2	3.2	0.66/0.34	420000
D28	19.5	3.1	0.64/0.36	380000
D29	20.6	3.2	0.66/0.34	480000
D30	21.0	3.1	0.35/0.61	430000
D31	21.4	3.2	0.35/0.61	460000

溶液加工的裝置(Solution-processed devices)：

A：由可溶之官能性材料(soluble functional material)

本發明之銥錯合物亦可由溶液進行加工，其中獲致比真空加工之 OLED 在製程技術上簡單得多、但卻具有優良性質的 OLED。此等組件的製造係基於聚合性發光二極體(polymeric light-emitting diode)(PLED)的製造，其已多次記載於文獻中(例如，於 WO 2004/037887 中)。結構係由基板/ITO/電洞注入層(60 nm)/中間層(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，係使用來自 Technoprint(鈉鈣玻璃(soda-lime glass))的基板，於其上施加 ITO 結構(銦錫氧化物，透明的導電陽極)。基板係於清潔室中使用 DI 水及清潔劑(Deconex 15 PF)清潔，隨後藉由 UV/臭氧電漿處理(UV/ozone plasma treatment)予以活化(activate)。之後，同樣於清潔室中，藉由旋塗(spin-coating)施加 60 nm 電洞注入層。所需轉速(spin rate)係取決於稀釋的程度以及具體的旋轉塗佈機(spin-coater)幾何形狀(geometry)。基板係在加熱板(hotplate)上於 200℃ 烤 30 分鐘以便自層去除殘留的水。中間層(interlayer)係用於電洞傳輸；在此情況下，係使用 Merck 的 HL-X092。或者中間層亦可由僅需符合不會因後續之由溶液沉積 EML 的加工步驟而再次被濾出(leach off)之條件的一或多層所置換。為了製造發光層，係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。此等溶液的典型固體含量為 16 至 25 g/l，當(如於此處)供裝置所用之 60 nm 的典型層厚度係藉由旋塗達成時。溶液加工的裝置類型 1 含有由 M4:M5:IrL

(30%:55%:15%) 組成之發光層，類型 2 者含有由 M4:M5:IrLa:IrLb(30%:34%:30%:6%) 組成之發光層；換言之，彼等含有二種不同的 Ir 錯合物。於惰性氣氛(在本情況下係氬氣)中旋塗上發光層且於 160°C 烤 10 min(分鐘)。蒸鍍於後者上的是電洞阻擋層(10 nm ETM1)以及電子傳輸層(40 nm ETM1 (50%)/ETM2 (50%))(蒸鍍系統係來自 Lesker 等等，典型的蒸鍍壓力(vapour deposition pressure)為 5×10^{-6} mbar)。最後，藉由蒸鍍法施加鋁的陰極(100 nm)(來自 Aldrich 的高純度金屬)。為了使裝置與空氣及大氣水分阻隔，最後將裝置封裝然後進行定性。所舉之 OLED 實施例尚未最佳化；表 3 彙整了所得到的數據。

表 3：由溶液加工之材料的結果

實施例	發光體裝置	EQE (%) 1000 cd/m ²	電壓 (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y	LD50 (h) 1000 cd/m ²
橘色及紅色 OLEDs					
Sol-D1	Ir(L9) 類型 1	15.5	6.3	0.67/0.33	50000
Sol-D2	Ir1 Ir(L9) 類型 2	15.9	6.1	0.67/0.33	160000
Sol-D3	Ir1 Ir(L215) 類型 2	14.9	5.8	0.70/0.30	---
Sol-D4	Ir1 Ir(L217) 類型 2	16.9	5.9	0.61/0.38	180000
Sol-D5	Ir1 Ir(L220) 類型 2	18.9	5.6	0.67/0.33	200000
Sol-D6	Ir1 Ir(L232) 類型 2	19.8	5.7	0.65/0.35	190000
Sol-D7	Ir1 Ir(L233) 類型 2	18.4	5.5	0.70/0.30	140000
Sol-D8	Ir1 Ir(L267) 類型 2	19.0	5.7	0.64/0.35	170000
Sol-D9	Ir1 Ir(L307) 類型 2	18.5	5.9	0.67/0.32	150000
Sol-D10	Ir1 Ir(L313) 類型 2	19.4	5.6	0.66/0.34	190000
Sol-D11	Ir1 Ir(L320) 類型 2	19.0	5.7	0.65/0.35	180000

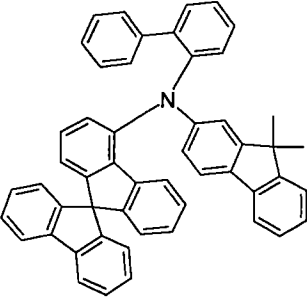
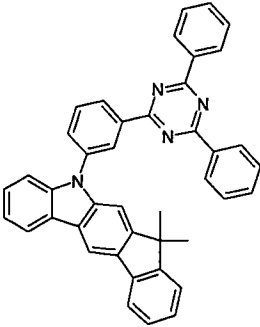
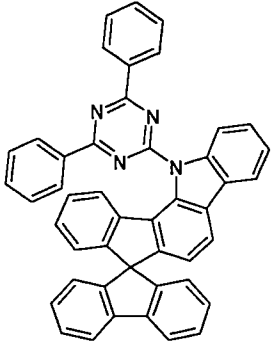
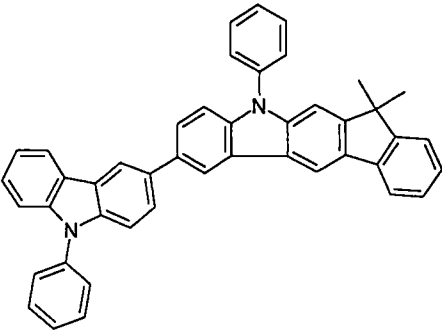
Sol-D12	Ir1 Ir(L401) 類型2	19.0	5.7	0.48/0.50	210000
Sol-D13	Ir1 Ir(L408) 類型2	19.4	5.5	0.63/0.36	190000
Sol-D14	Ir1 Ir(L227) 類型2	19.9	5.6	0.57/0.43	180000
Sol-D15	Ir1 Ir(L228) 類型2	19.9	5.6	0.59/0.40	200000
Sol-D16	Ir1 Ir(L229) 類型2	20.7	5.7	0.58/0.42	170000
Sol-D17	Ir1 Ir(L231) 類型2	20.6	5.7	0.61/0.38	---
Sol-D18	Ir1 Ir(L261) 類型2	19.5	5.5	0.57/0.43	190000
Sol-D19	Ir1 Ir103 類型2	19.6	5.6	0.58/0.41	220000
Sol-D20	Ir1 Ir104 類型2	19.1	5.6	0.45/0.53	220000
Sol-D21	Ir1 Ir106 類型2	20.7	5.8	0.60/0.39	260000
Sol-D22	Ir(L315) Ir112 類型2	20.0	5.3	0.57/0.41	330000
Sol-D23	Ir110 Ir114 類型2	19.6	5.3	0.63/0.37	330000

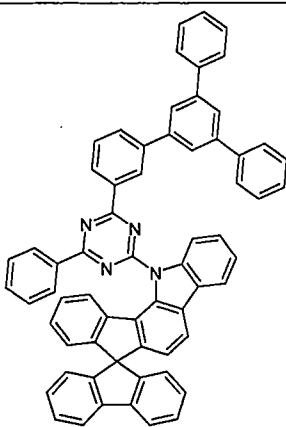
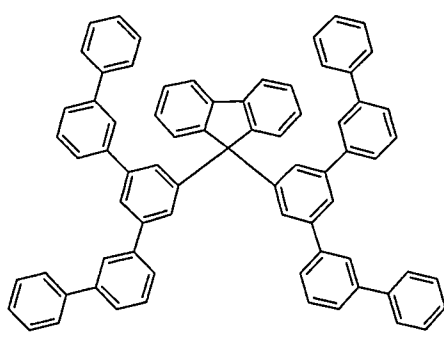
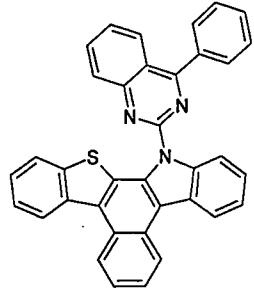
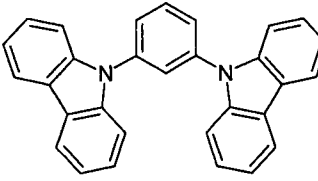
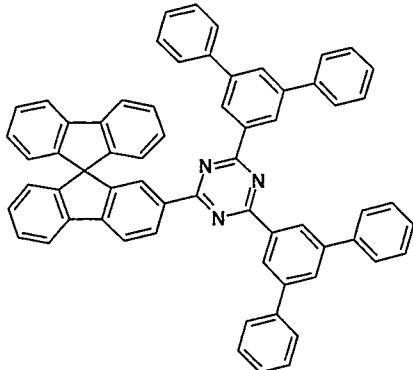
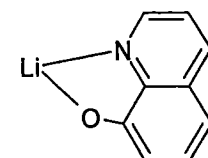
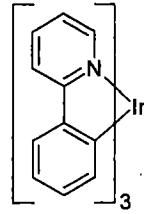
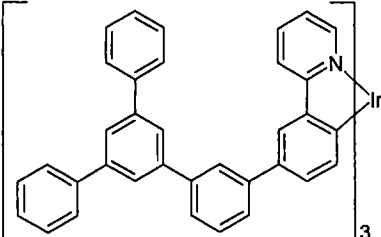
Sol-D24	Ir110 Ir121 類型2	18.4	5.3	0.65/0.35	320000
Sol-D25	Ir110 Ir122 類型2	18.2	5.4	0.64/0.36	310000
Sol-D26	Ir110 Ir123 類型2	18.4	5.3	0.65/0.35	300000
Sol-D27	Ir110 Ir124 類型2	18.5	5.3	0.62/0.37	310000
Sol-D28	Ir111 Ir128 類型2	18.5	5.3	0.55/0.44	300000
綠色及黃色 OLEDs					

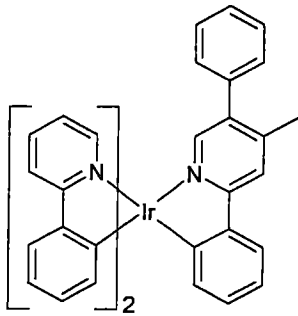
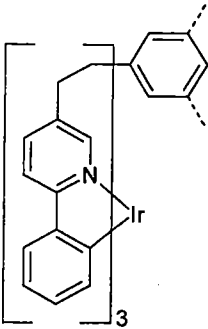
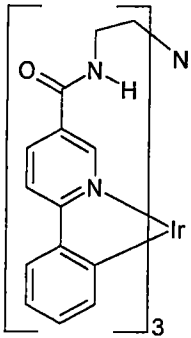
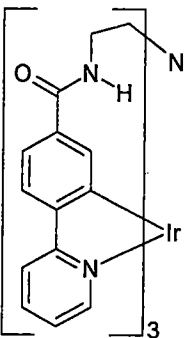
Sol-Ref.- D1	Ir1 類型1	19.4	5.2	0.37/0.61	190000
Sol-Ref.- D2	Ir4 類型1	5.6	6.8	0.43/0.55	< 1000
Sol-Ref.- D3	Ir5 類型1	7.2	6.6	0.40/0.58	< 1000
Sol-D100	Ir(L4) 類型1	19.7	5.1	0.39/0.60	240000
Sol-D101	Ir(L18) 類型1	20.7	5.3	0.43/0.56	270000
Sol-D102	Ir(L102) 類型1	19.6	5.1	0.34/0.62	200000
Sol-D103	Ir(L227) 類型1	19.5	5.1	0.36/0.60	220000
Sol-D104	Ir(L211) 類型1	19.8	5.1	0.40/0.59	260000
Sol-D105	Ir(L311) 類型1	19.8	5.3	0.36/0.62	270000
Sol-D106	Ir(L315) 類型1	20.3	5.4	0.35/0.63	310000
Sol-D107	Ir(L323) 類型1	20.0	5.3	0.38/0.60	280000
Sol-D108	Ir(L324) 類型1	20.5	5.3	0.40/0.59	260000
Sol-D109	Ir(L325) 類型1	20.0	5.2	0.46/0.53	290000
Sol-D110	Ir(L402) 類型1	20.8	5.1	0.36/0.62	240000
Sol-D111	Ir(L403) 類型1	20.2	5.4	0.37/0.61	220000
Sol-D112	Ir(L406) 類型1	21.3	5.2	0.39/0.69	300000
Sol-D113	Ir(L407) 類型1	21.1	5.1	0.45/0.55	310000
Sol-D114	Ir100 類型1	21.1	5.1	0.44/0.55	300000

Sol-D115	Ir103 類型 1	21.1	5.1	0.35/0.62	340000
Sol-D116	Ir108 類型 1	20.9	5.3	0.41/0.58	290000
Sol-D117	Ir110 類型 1	21.5	5.1	0.34/0.61	320000
Sol-D118	Ir111 類型 1	19.5	5.0	0.33/0.61	270000
Sol-D119	Ir118 類型 1	21.5	5.2	0.42/0.57	290000
Sol-D118	Ir127 類型 1	20.5	5.4	0.32/0.62	380000
Sol-D119	Ir130 類型 1	20.0	5.3	0.39/0.60	350000

表 4：所使用之材料的結構式

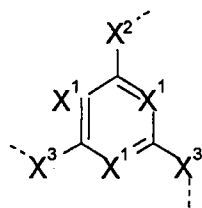
 HTM 1450933-44-4	 M1 1257248-13-7
 M2 1615703-29-1	 M3 1357150-54-9

 M4 1616231-60-7	 M5 1246496-85-4
 M6	 M7
 1233200-52-6 ETM1 = HBM1	 25387-93-3 ETM2
 693794-98-8 IrPPy	 1269508-30-6 Ir1

 1215692-34-4 Ir2	 861806-70-4 Ir3
 1370364-40-1 Ir4	 1370364-42-3 Ir5

申請專利範圍

1. 一種含有六牙三足配位基 (hexadentate tripodal ligand) 之單金屬化合物 (monometallic compound)，其中，可相同或相異之三個雙牙子配位基 (bidentate sub-ligand) 係配位至金屬且該三個雙牙子配位基係經由式(1)之架橋 (bridge) 彼此接合 (join)：



式 (1)

其中，虛線鍵表示雙牙子配位基與此結構的鍵結，以及，所使用的符號係如下：

X^1 在各情況下係相同或相異的且為 CR 或 N；

X^2 在各情況下係相同或相異的且為 $-\text{CR}'=\text{CR}'-$ 、 $-\text{CR}'=\text{N}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}''-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{S})-\text{NR}''-$ 或 $-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-$ ；

X^3 在各情況下係相同或相異的且為 X^2 或 $-\text{CR}=\text{CR}-$ 基團；

R、R' 在各情況下係相同或相異的且為 H、D、F、Cl、Br、I、 $\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、CN、 NO_2 、 OR^1 、 SR^1 、COOH、 $\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{Si}(\text{R}^1)_3$ 、 $\text{B}(\text{OR}^1)_2$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{S}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^1$ 、 OSO_2R^1 、具有 1 至 20 個碳原子的直鏈烷基或具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基或具有 3 至 20 個碳原子之支

鏈或環狀烷基，其中烷基、烯基或炔基在各情況下可經一或多個 R^1 基取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^1 、 O 、 S 或 $CONR^1$ 置換；或者為芳族或雜芳族環系統，其具有 5 至 40 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 基取代；並且，兩個 R' 基係於 $X^2=-CR'=CR'$ -時亦可一起形成脂族或雜脂族環系統；此外，兩個 R 基係於 $X^3=-CR=CR$ -時亦可一起形成脂族、雜脂族、芳族或雜芳族環系統；

R'' 在各情況下係相同或相異的且為 H 、 D 、具有 1 至 20 個碳原子的直鏈烷基或具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基，其中烷基在各情況下可經一或多個 R^1 基取代以及其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $Si(R^1)_2$ 置換；或者為芳族或雜芳族環系統，其具有 5 至 40 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 基取代；

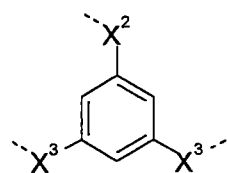
R^1 在各情況下係相同或相異的且為 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $N(R^2)_2$ 、 CN 、 NO_2 、 OR^2 、 SR^2 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(R^2)_2$ 、 $S(=O)R^2$ 、 $S(=O)_2R^2$ 、 OSO_2R^2 、具有 1 至 20 個碳原子的直鏈烷基或具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基或具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基，其中烷基、烯基或炔基在各情況下可經一或多個 R^2 基取代，其中一或

多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 NR^2 、 O 、 S 或 CONR^2 置換；或者為芳族或雜芳族環系統，其具有 5 至 40 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基取代；並且，二或多個 R^1 取代基亦可一起形成脂族、雜脂族、芳族或雜芳族環系統；

R^2 在各情況下係相同或相異的且為 H 、 D 、 F 或具有 1 至 20 個碳原子的脂族、芳族及/或雜芳族有機基團，尤其是烴基(hydrocarbyl radical)，其中一或多個氫原子亦可被 F 置換；

並且，三個雙牙配位基，被式(1)之架橋隔開，亦可藉另一架橋而閉環(ring-closed)以形成穴狀化合物(cryptate)。

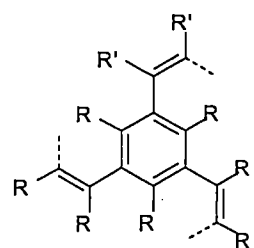
2.如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中，式(1)之結構係選自式(2')之結構：



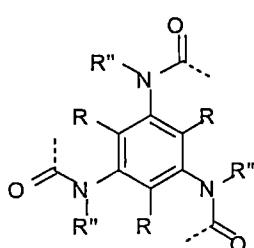
式 (2')

其中，所使用的符號係具有如申請專利範圍第 1 項中所給之定義。

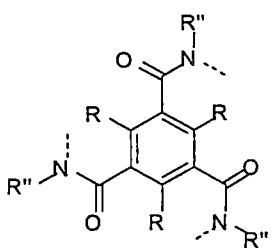
3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中，式(1)之基團係選自式(2a)至(5e)之結構：



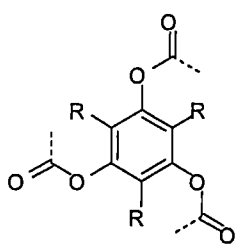
式 (2a)



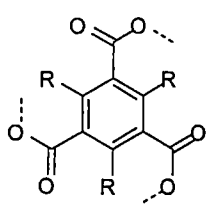
式 (2b)



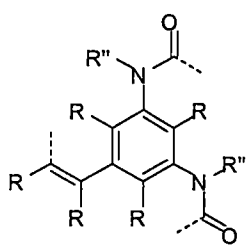
式 (2c)



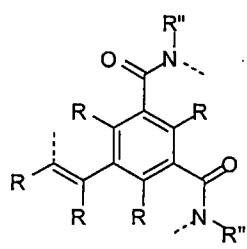
式 (2d)



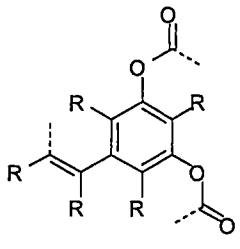
式 (2e)



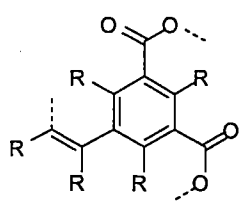
式 (2f)



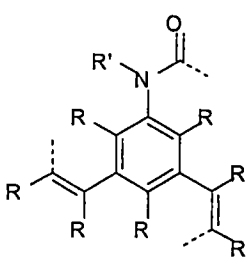
式 (2g)



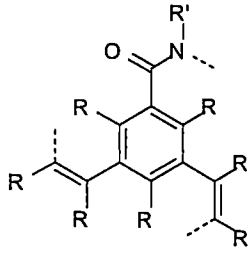
式 (2h)



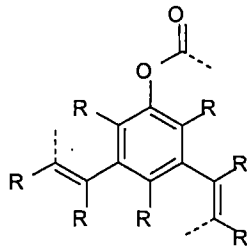
式 (2i)



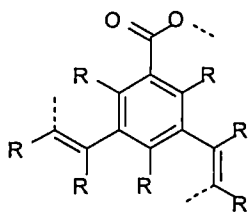
式 (2j)



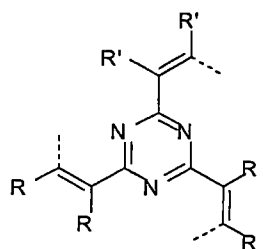
式 (2k)



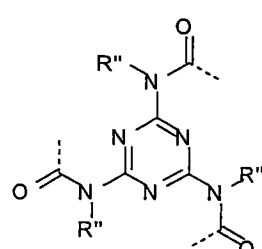
式 (2l)



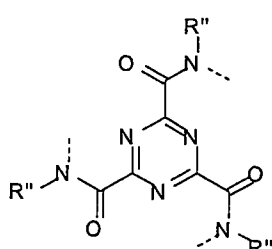
式 (2m)



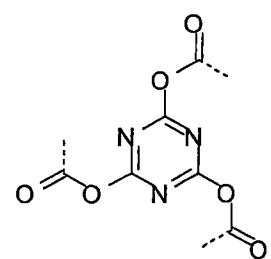
式 (3a)



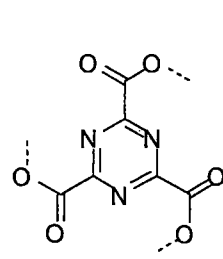
式 (3b)



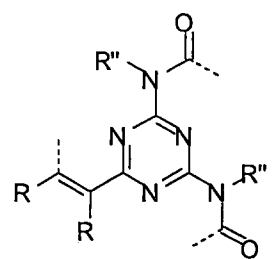
式 (3c)



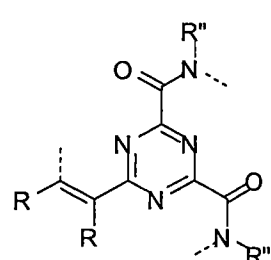
式 (3d)



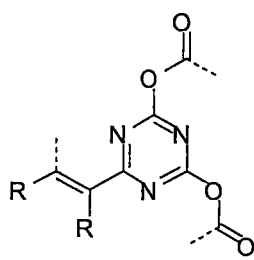
式 (3e)



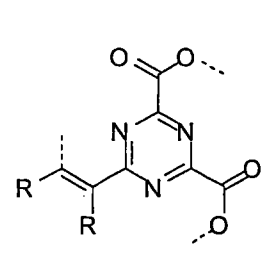
式 (3f)



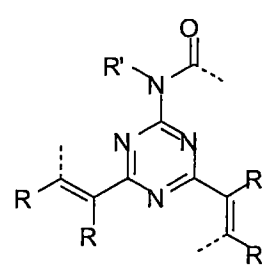
式 (3g)



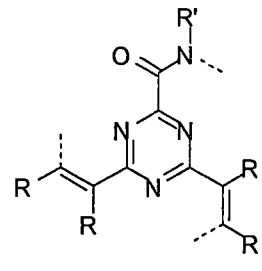
式 (3h)



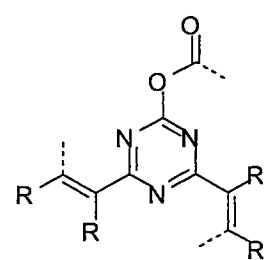
式 (3i)



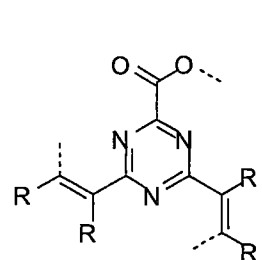
式 (3j)



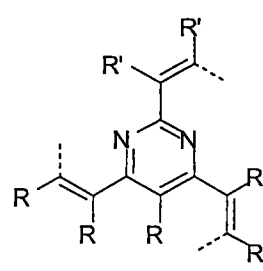
式 (3k)



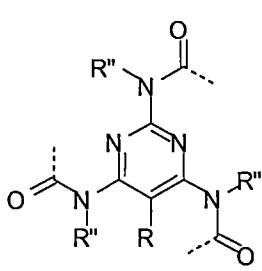
式 (3l)



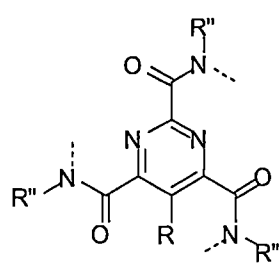
式 (3m)



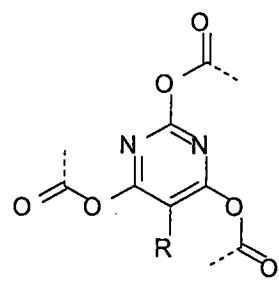
式 (4a)



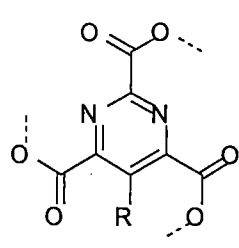
式 (4b)



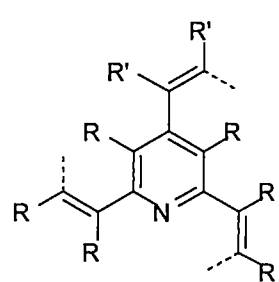
式 (4c)



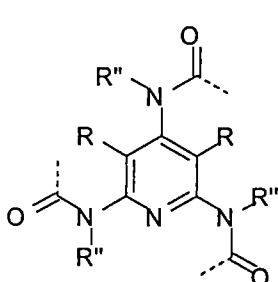
式 (4d)



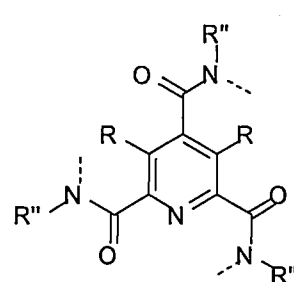
式 (4e)



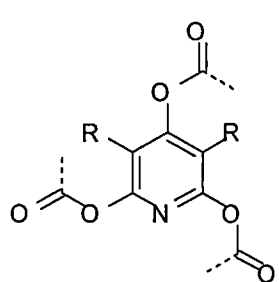
式 (5a)



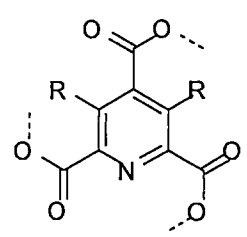
式 (5b)



式 (5c)



式 (5d)



式 (5e)

其中，所使用的符號係具有如申請專利範圍第 1 項中所列之定義。

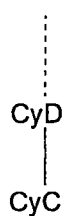
4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中，該金屬係選自下列所組成之群組：鋁、鎳、銻、錫、鉻、鈾、

鎢、銻、釷、鐵、銻、銻、鐵、鈷、鎳、鈮、鉑、銅、銀及金。

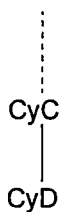
5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中，該雙牙子配位基係各為單陰離子性(monoanionic)，且其中，三個所選之雙牙子配位基為相同的或者是所選之雙牙子配位基中的兩個為相同的而第三個所選之雙牙子配位基係與前兩個雙牙子配位基相異，以及其中，雙牙子配位基中的配位原子(coordinating atom)係於各情況下為相同或相異的且係選自 C、N 及/或 O。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中，該金屬為 Ir(III)且該雙牙子配位基中的兩個各係經由一個碳原子及一個氮原子或者經由兩個碳原子而配位至銻，以及，第三個雙牙子配位基係經由一個碳原子及一個氮原子或者經由兩個碳原子或者經由兩個氮原子或者經由一個氮原子及一個氧原子或者經由兩個氧原子而配位至銻。

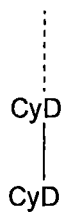
7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中，該雙牙子配位基係於各情況下為相同或相異的且係選自式(L-1)、(L-2)、(L-3)及(L-4)之結構



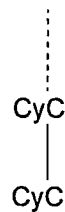
式 (L-1)



式 (L-2)



式 (L-3)



式 (L-4)

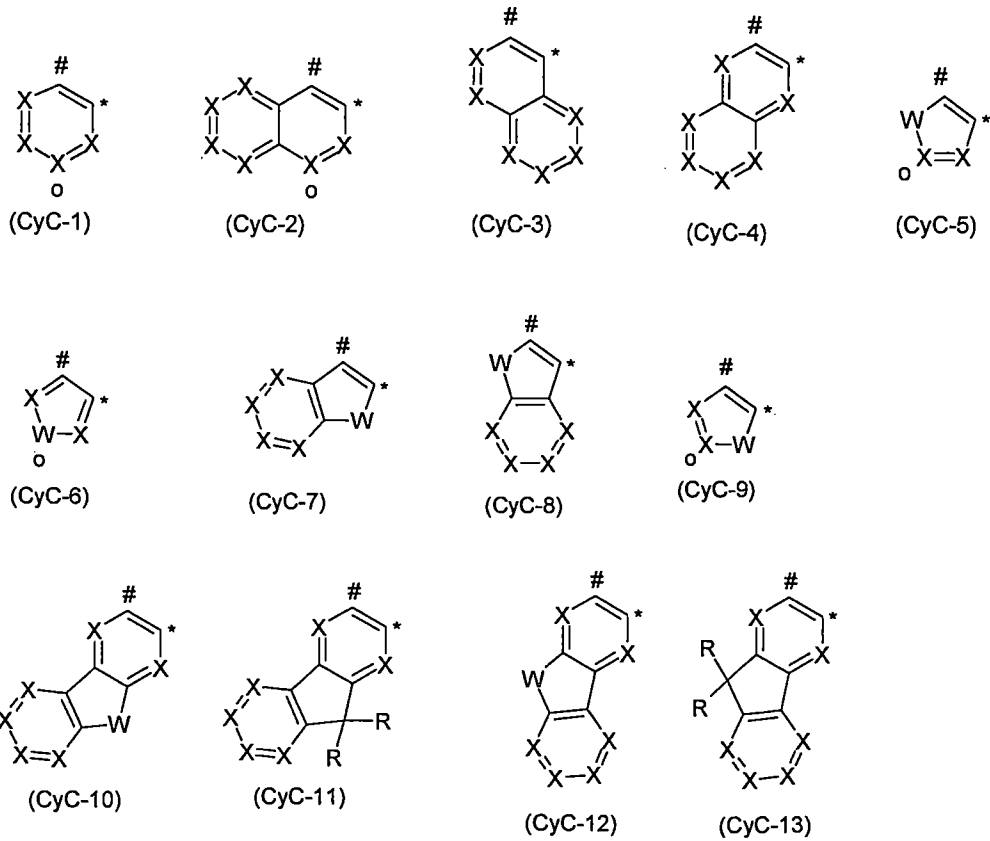
其中，虛線鍵表示子配位基與式(1)之架橋的鍵結，以及，其他所使用的符號如下：

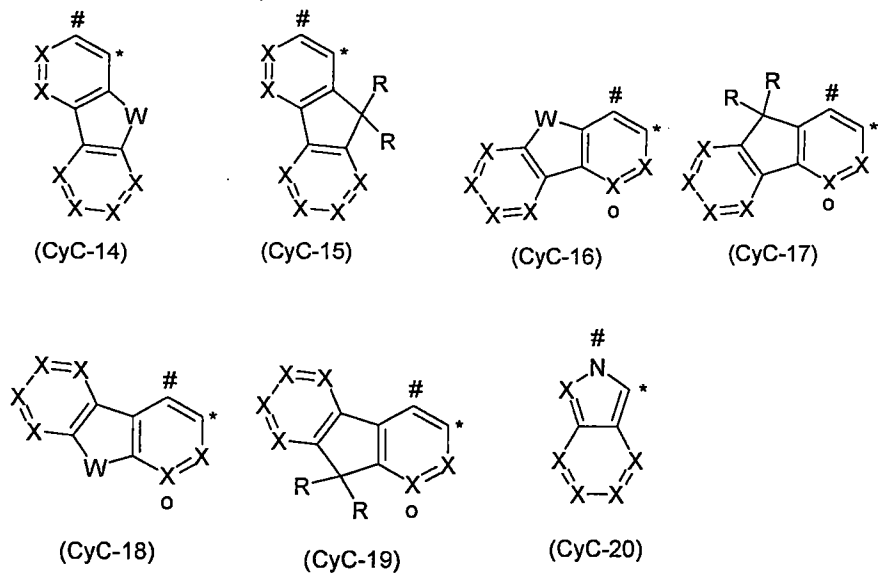
CyC 在各情況下係相同或相異的且為視需要經取代之芳基或雜芳基，其具有 5 至 14 個芳族環原子且係經由碳原子而配位至金屬以及其係經由共價鍵而鍵結至 CyD；

CyD 在各情況下係相同或相異的且為視需要經取代之雜芳基，其具有 5 至 14 個芳族環原子且係經由氮原子或經由碳烯(carbene)碳原子而配位至金屬以及其係經由共價鍵而鍵結至 CyC；

並且，二或更多的視需要之取代基可一起形成環系統。

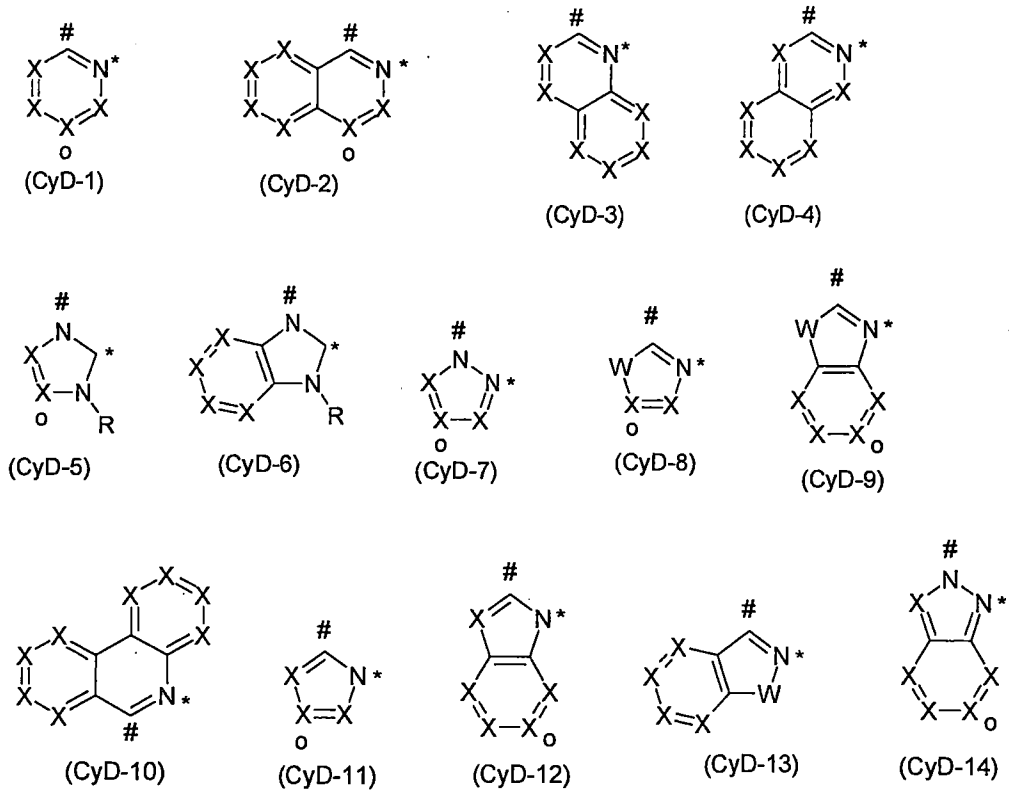
8.如申請專利範圍第 7 項之化合物，其中，CyC 在各情況下係相同或相異的且係選自式 (CyC-1)至 (CyC-20)之結構





其中，基團於各情況下鍵結至式(L-1)或(L-2)中之 CyD、或式(L-4)中之 CyC 的位置標為#，且於標為*的位置配位至金屬；

以及其中，CyD 在各情況下係相同或相異的且係選自式(CyD-1)至(CyD-14)之結構



其中，基團於各情況下鍵結至式(L-1)或(L-2)中之 CyC、或式(L-3)中之 CyD 的位置標為#，且於標為*的位置配位至金屬；

此外，CyC 及 CyD 中所使用的符號如下：

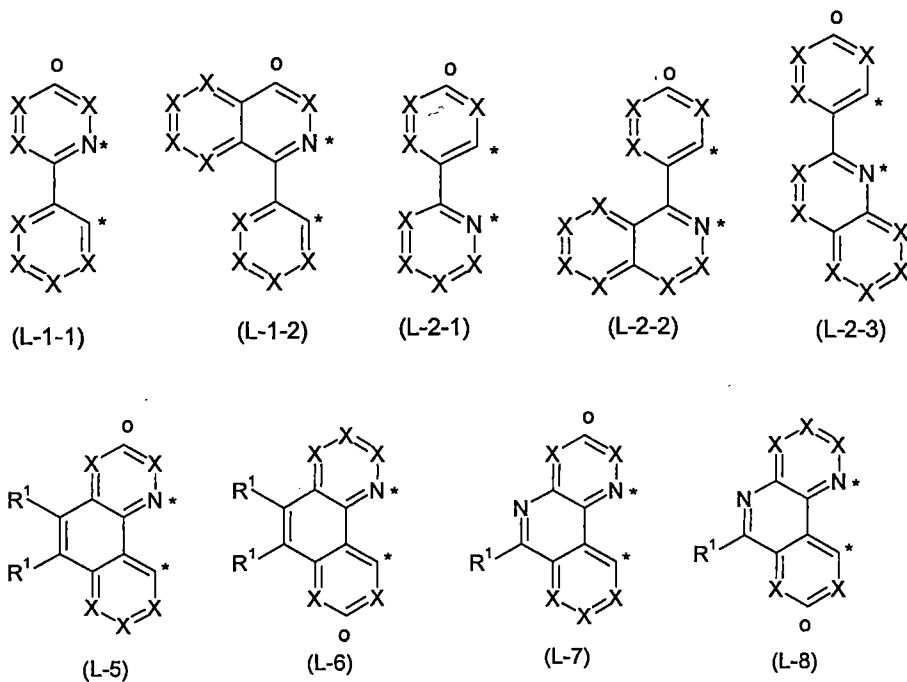
R 具有如申請專利範圍第 1 項中所列之定義；

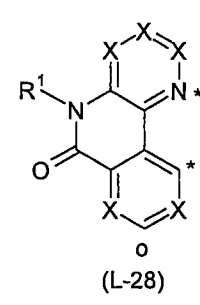
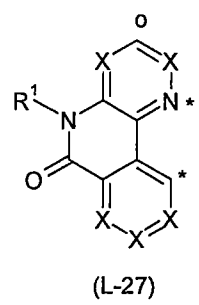
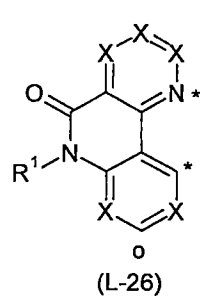
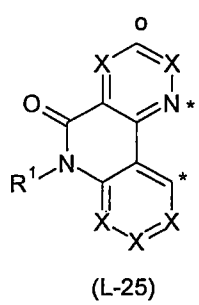
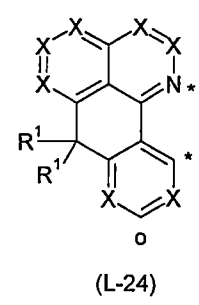
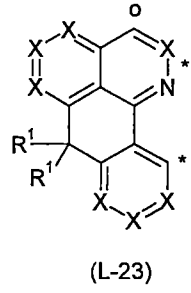
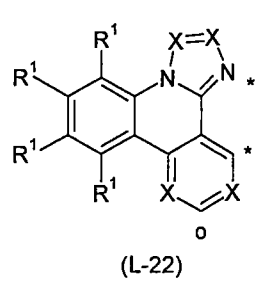
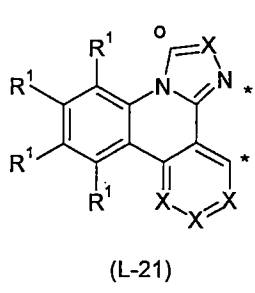
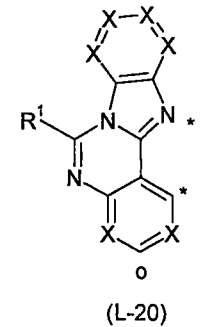
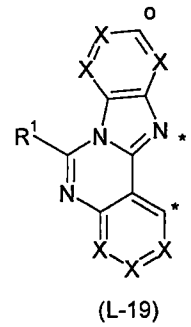
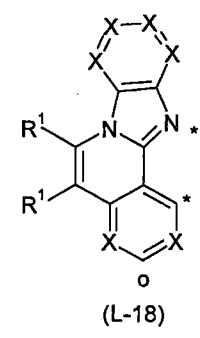
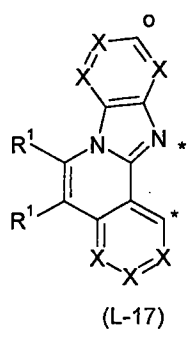
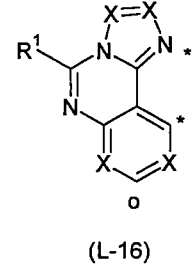
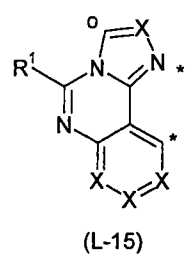
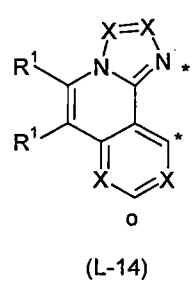
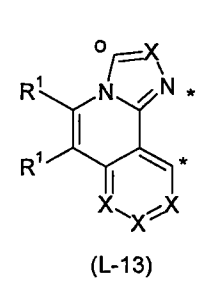
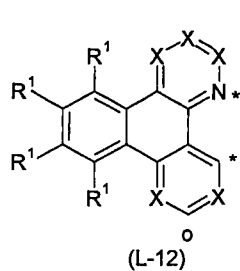
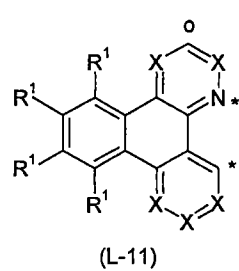
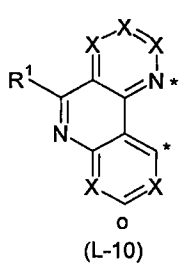
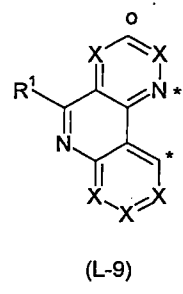
X 在各情況下係相同或相異的且為 CR 或 N，前提是每個環有不超過兩個符號 X 為 N；

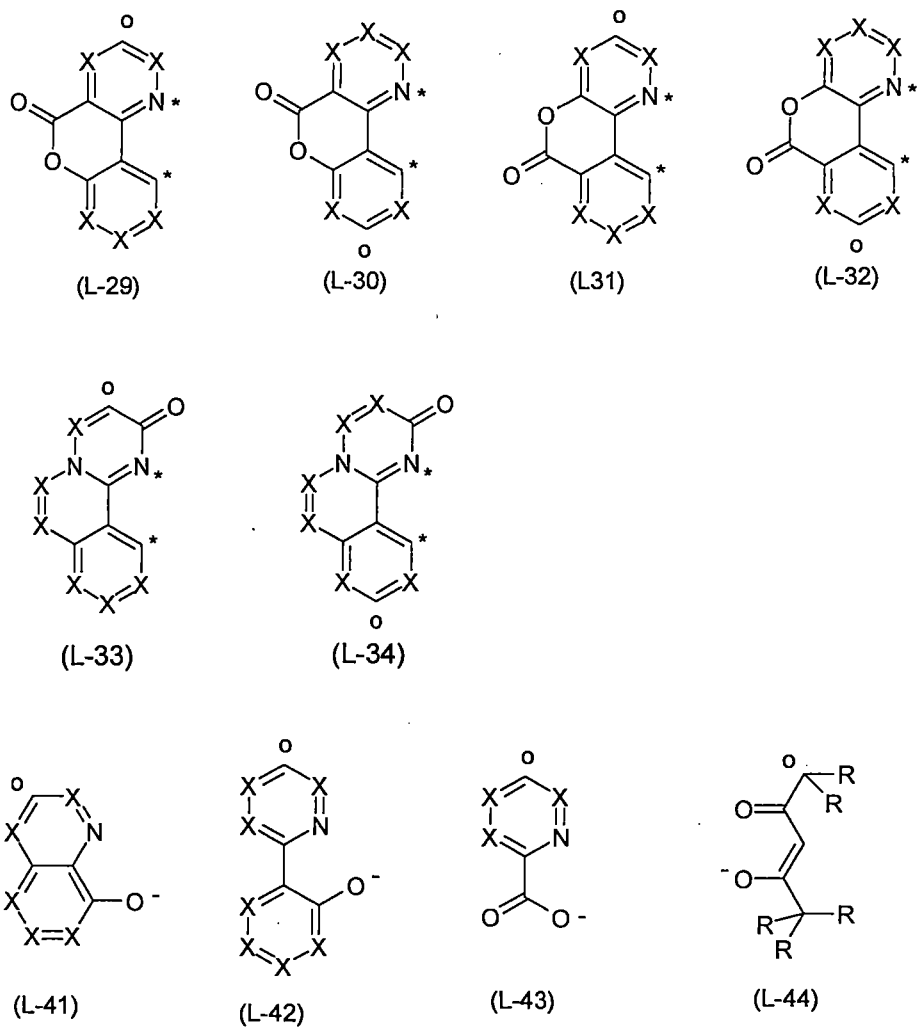
W 在各情況下係相同或相異的且為 NR、O 或 S；

並且，此等基團係經由式中標為"o"的位置鍵結至式(1)之架橋以及對應之符號 X 為 C。

9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中，雙牙子配位基係在各情況下為相同或相異的且係選自下列結構(L-1-1)至(L-44)：

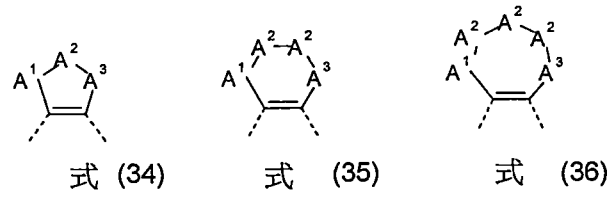


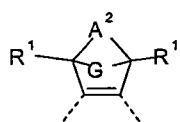




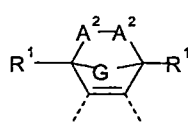
其中，所使用的符號具有如申請專利範圍第 1 及 8 項中所給之定義，*表示配位至金屬的位置且"o"表示與式(1)之架橋的鍵結的位置。

10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中，該化合物具有兩個 R 或 R'取代基，其係鍵結至相鄰碳原子且一起形成式(34)至(40)中之一的環

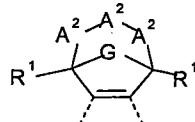




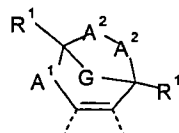
式 (37)



式 (38)



式 (39)



式 (40)

其中， R^1 及 R^2 具有如申請專利範圍第 1 項中所給之定義，虛線鍵表示二個碳原子於配位基的鍵連，此外：

A^1 、 A^3 在各情況下係相同或相異的且為 $C(R^3)_2$ 、O、S、 NR^3 或 $C(=O)$ ；

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

G 為具有 1、2 或 3 個碳原子之伸烷基，其可經一或多個 R^2 基取代，

$-CR^2=CR^2-$ 或者

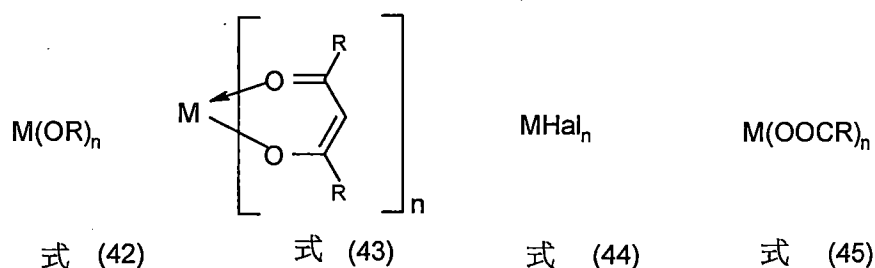
鄰位鍵結之伸芳基或伸雜芳基，其具有 5 至 14 個芳族環原子且可經一或多個 R^2 基取代；

R^3 在各情況下係相同或相異的且為 H、D、F、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 10 個碳原子的支鏈或環狀烷基或烷氧基，其中該烷基或烷氧基在各情況下可經一或多個 R^2 基取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、O、S 或 $CONR^2$ 置換；或者芳族或雜芳族環系統，其具有 5 至 24 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基取代；或者芳氧基或雜芳氧基，其具有 5 至 24 個芳族環原子且可經一或多個 R^2 基取代；並且，鍵結至相同碳原子之二個 R^3 基可一起形成脂族或芳族環系統且因此形成螺環系統 (spiro

system)；此外， R^3 與相鄰的 R 或 R^1 基可形成脂族環系統；

前提為，此等基團中沒有二個雜原子係彼此直接鍵結且沒有二個 $C=O$ 基團係彼此直接鍵結。

11.一種用於製備如申請專利範圍第 1 至 10 項中一或多項之化合物的方法，係藉由使自由配位基與式(42)之金屬烷氧化物反應、與式(43)之金屬酮酮化物(metal ketoketonate)反應、與式(44)之金屬鹵化物反應或與式(45)之金屬羧酸鹽反應或與帶有烷氧化物及/或鹵化物及/或羥基基團以及酮酮化物基團(ketoketonate radical)兩者之金屬化合物反應



其中， M 為於所合成之本發明的金屬錯合物中的金屬， n 為金屬 M 的價數(valency)， R 具有如申請專利範圍第 1 項中所給之定義， $Hal=F$ 、 Cl 、 Br 或 I ，以及金屬反應物亦可以水合物(hydrate)的形式存在。

12.一種含有如申請專利範圍第 1 至 10 項中一或多項之化合物的寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其中，有一或多個該化合物與聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物的鍵結存在替代了一或多個氫原子及/或取代基。

13.一種調配物，其包含至少一種如申請專利範圍第 1

至 10 項中一或多項之化合物、或者至少一種如申請專利範圍第 12 項之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，以及至少一溶劑。

14.一種如申請專利範圍第 1 至 10 項中一或多項之化合物、或者如申請專利範圍第 12 項之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物的用途，係用於電子裝置或作為光觸媒或作為氧敏化劑(oxygen sensitizer)。

15.一種電子裝置，其包含至少一種如申請專利範圍第 1 至 10 項中一或多項之化合物、或者至少一種如申請專利範圍第 12 項之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物。

16.如申請專利範圍第 15 項之電子裝置，其中，其為有機電致發光裝置且如申請專利範圍第 1 至 16 項中一或多項之化合物係用作為於一或更多發光層中之發光化合物(emitting compound)或者作為於電洞阻擋層中之電洞阻擋材料或者作為於電子傳輸層中之電子傳輸材料。