



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I626296 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：106103305

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 14 日

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

C07F15/00 (2006.01)

C07D471/04 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2011/06/14

歐洲專利局

11169895.7

(71)申請人：UD C 愛爾蘭責任有限公司 (愛爾蘭) UDC IRELAND LIMITED (IE)

愛爾蘭

(72)發明人：麥茲 史戴芬 METZ, STEFAN (DE)；法奇斯 艾薇林 FUCHS, EVELYN (DE)；
 多門 可那 DORMANN, KORINNA (DE)；莫特 奧立微 MOLT, OLIVER (DE)；
 連納茲 克理斯丁 LENNARTZ, CHRISTIAN (DE)；瓦根布拉斯特 傑哈德
 WAGENBLAST, GERHARD (DE)；傑斯諾 湯瑪斯 GEBNER, THOMAS (DE)；
 史攸德奈特 克理斯丁 SCHILDKNECHT, CHRISTIAN (DE)；渡部惣一
 WATANABE, SOICHI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201241002A1

US 2005/0260447A1

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 149 頁

(54)名稱

包含氮雜苯并咪唑碳烯配位體的金屬錯合物及其於 O L E D 中的用途

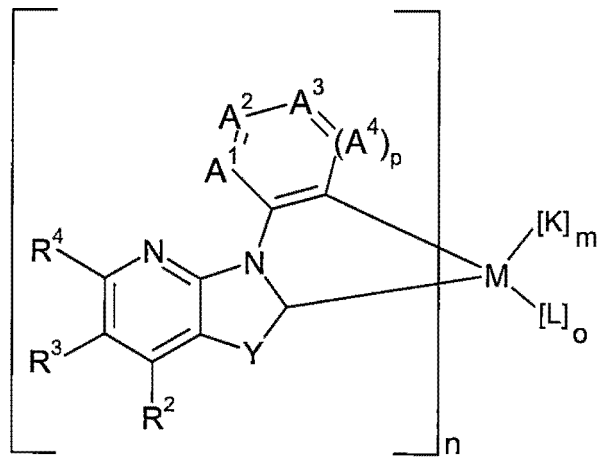
METAL COMPLEXES COMPRISING AZABENZIMIDAZOLE CARBENE LIGANDS AND THE USE THEREOF IN OLEDs

(57)摘要

本發明係關於金屬-碳烯錯合物，其包含選自銥及鉑之中心原子及特定氮雜苯并咪唑碳烯配位體；係關於包含該等錯合物之 OLED(有機發光二極體(Organic Light Emitting Diode)，OLED)；係關於包含此種 OLED 之選自由下列組成之群之器件：照明元件、固定視覺顯示單元及移動式視覺顯示單元；係關於該金屬-碳烯錯合物於 OLED 中的用途，例如作為發射體、基質材料、電荷傳輸材料及/或電荷或激子阻擋體。

The present invention relates to metal-carbene complexes comprising a central atom selected from iridium and platinum, and specific azabenzimidazolocarbene ligands, to OLEDs (Organic Light Emitting Diode, OLED) which comprise such complexes, to a device selected from the group consisting of illuminating elements, stationary visual display units and mobile visual display units comprising such an OLED, to the use of such a metal-carbene complex in OLEDs, for example as emitter, matrix material, charge transport material and/or charge or exciton blocker.

特徵化學式：



(I)

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】

包含氮雜苯并咪唑碳烯配位體的金屬錯合物及其於OLED中的用途

METAL COMPLEXES COMPRISING AZABENZIMIDAZOLE

CARBENE LIGANDS AND THE USE THEREOF IN OLEDS

【技術領域】

本發明係關於金屬-碳烯錯合物，其包含選自銦及鉑之中心原子及特定氮雜苯并咪唑碳烯配位體；係關於包含該等錯合物之OLED(有機發光二極體(*Organic Light-Emitting Diodes*))；係關於包含該OLED之選自由下列組成之群之器件：照明元件、固定視覺顯示單元及移動式視覺顯示單元；係關於該金屬-碳烯錯合物於OLED中的用途，例如作為發射體、基質材料、電荷傳輸材料及/或電荷或激子阻擋體。

【先前技術】

有機發光二極體(OLED)利用材料受電流激發時發射光之特性。OLED作為陰極射線管及液晶顯示器之替代用於生產平形視覺顯示單元尤其令人感興趣。由於設計非常緊湊且功率消耗固有地低，故包含OLED之器件尤其適於移動式應用，例如適於應用於手機、智慧型手機、數位攝影機、mp3播放器、膝上型電腦等。另外，白光OLED比迄今已知之照明技術具有巨大優勢，尤其效率特別高。

先前技術提到許多種受電流激發時發射光之材料。

WO 2005/019373揭示在OLED中使用包含至少一個碳烯配位體之過渡金屬錯合物。根據WO 2005/019373，已發現適於在電磁波譜之藍、紅及綠區中電致發光之新穎化合物種類，此使得能夠生產全彩顯示器。

WO 2006/056418 A2揭示在有機發光二極體中使用具有至少一個經不對稱取代之碳烯配位體的過渡金屬-碳烯錯合物。該等過渡金屬-碳烯錯合物適於在電磁波譜之藍、紅及綠區中電致發光。在具有許多個不同碳烯配位體之所揭示碳烯錯合物中，尤其提及具有特定氮雜苯并咪唑碳烯配位體之均配碳烯錯合物，但並未闡述其優於所揭示之其他碳烯錯合物。然而，此碳烯錯合物不同於本申請案之碳烯錯合物。

WO 2005/113704 A2係關於具有碳烯配位體之發光化合物。WO 2005/113704 A2揭示許多不同類型之碳烯配位體。在具有許多個不同碳烯配位體之所揭示碳烯錯合物中，尤其提及具有特定氮雜苯并咪唑碳烯配位體之均配碳烯錯合物，但並未闡述其優於所揭示之其他碳烯錯合物。然而，此碳烯錯合物不同於本申請案之碳烯錯合物。

WO 2009/046266 A1揭示具有三齒配位體之錯合物。所提及之三齒配位體包括三齒碳烯配位體，且該等三齒碳烯配位體可具有(例如)兩個氮雜苯并咪唑取代基。本申請案之碳烯錯合物不同於WO 2009/046266 A1中所揭示之碳烯錯合物，尤其在於其不包含任何三齒碳烯配位體。

儘管存在已知的基於氮雜苯并咪唑碳烯配位體之適宜用於OLED中尤其作為發光物質之碳烯錯合物，但仍期望提供可用於工業之更穩定及/或更高效之化合物。另外，在電磁波譜之藍區(400 nm至500 nm)中、尤其在電磁波譜之深藍區(400 nm至470 nm)中發射之發光物質係合意的。在本發明之上下文中，電致發光應理解為意指電致螢光及電致磷光二者。

【發明內容】

因此，本發明之一目標係提供適宜用於有機電子組件中之銥及鉑錯合物。更具體而言，該等銥及鉑錯合物應適宜用於OLED中作為發射體、基質材料、電荷傳輸材料或電荷阻擋體。該等錯合物應尤其

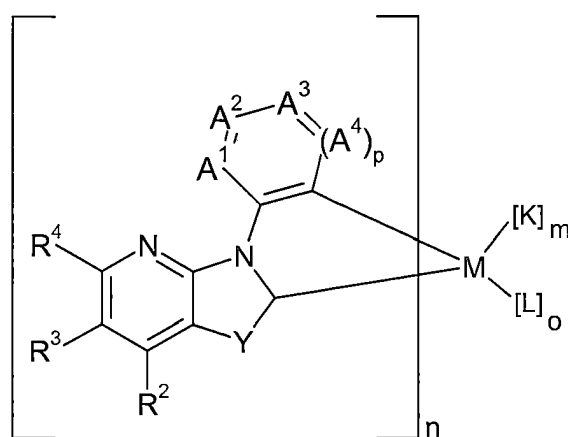
適於在電磁波譜之藍區中、更尤其在深藍區中電致發光，此使得能夠(例如)生產全彩顯示器及白光OLED。本發明之另一目標係提供對應錯合物，其可作為與主體化合物(基質材料)之混合物或作為純淨層用作OLED中之發光層。更具體而言，期望提供呈現較已知過渡金屬錯合物改良之廣譜特性，例如改良之效率、改良之CIE色彩坐標及/或改良之壽命/穩定性的過渡金屬錯合物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

該等目標係根據本發明藉由生成通式(I)之金屬-碳烯錯合物來達成

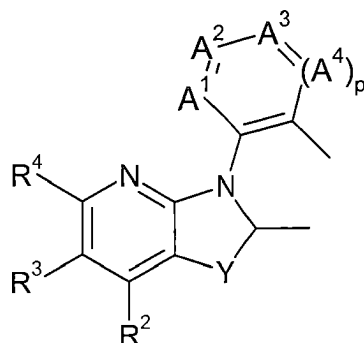


(I)

其中M、n、Y、R²、R³、R⁴、A¹、A²、A³、A⁴、p、K、L、m及o各自如下文所定義：

M 係Ir或Pt，

n 係選自1、2及3之整數，其中配位體



各自係二齒配位體；

Y 係 NR^1 、O、S 或 $\text{C}(\text{R}^{10})_2$ ，

R^1 係直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

R^2 、 R^3 、 R^4 各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子；具有供體或受體作用之基團，

或

R^2 及 R^3 或 R^3 及 R^4 連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之飽和或不飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，且可視情況稠合至至少一個另外之視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取

代之飽和或不飽和或芳香族環，

A¹ 係CR⁶或N；

A² 係CR⁷或N；

A³ 係CR⁸或N；

A⁴ 係CR⁹或N；

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之雜環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子及/或雜原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子；具有供體或受體作用之基團，

或

R⁶及R⁷、R⁷及R⁸或R⁸及R⁹連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之飽和、不飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個雜原子，具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，且可視情況稠合至至少一個另外之視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取代之飽和或不飽和或芳香族環，

p 係0或1；

R¹⁰ 獨立地係直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜

原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；
經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜
原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；
經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原
子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經
取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原
子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子
及/或雜原子，

或

兩個 R^{10} 基團連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之飽
和或不飽和環，該環視情況間雜有至少一個雜原子且具有總共5
至18個碳原子及/或雜原子；

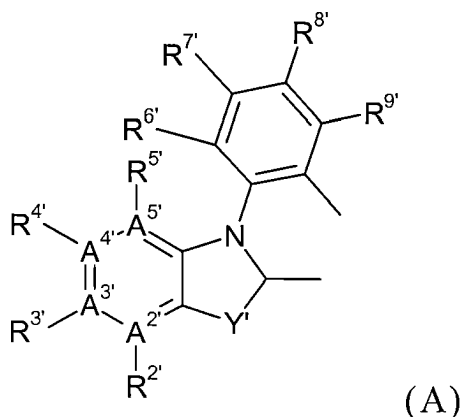
K 係不帶電荷之單齒或二齒配位體，

L 係單陰離子或雙陰離子配位體，較佳單陰離子配位體，其
可為單齒或二齒，

m 係0、1或2，其中當m係2時，K配位體可相同或不同，

o 係0、1或2，其中當o係2時，L配位體可相同或不同，

該金屬-碳烯錯合物不包括以下通式(A)之配位體L：



其中 Y' 、 $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、 $A^{5'}$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、

$R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 及 $R^{10'}$ 各自如下文所定義：

Y' 係 $NR^{1'}$ 、O、S或 $C(R^{10'})_2$ ，

$A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、 $A^{5'}$ 各自獨立地係N或C，其中2個 A' = 氮原子且環中之兩個氮原子之間存在至少一個碳原子，

$R^{1'}$ 係直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20個碳原子之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基，

$R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 若 $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 及/或 $A^{5'}$ 係N，則各自係自由電子對，或若 $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 及/或 $A^{5'}$ 係C，則各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20個碳原子之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基；具有供體或受體作用之基團

或

$R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 連同 $A^{3'}$ 及 $A^{4'}$ 一起形成視情況經取代之不飽和環，該環視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

$R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20個碳原子之環烷基；具有3至20個碳原子之雜環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基；具有供體或受體作用之基團

或

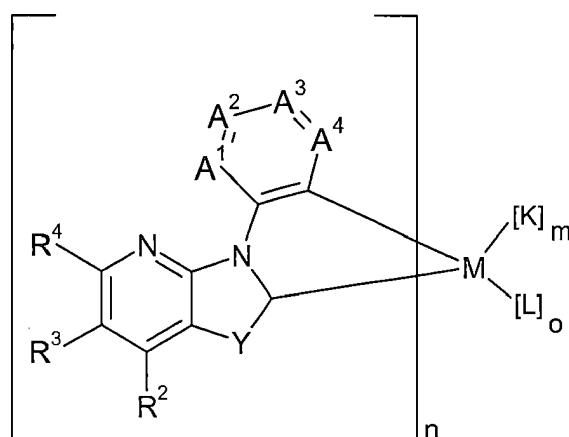
$R^{6'}$ 及 $R^{7'}$ 、 $R^{7'}$ 及 $R^{8'}$ 或 $R^{8'}$ 及 $R^{9'}$ 連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之不飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

及/或

若 $A^{5'}$ 係C，則 $R^{5'}$ 及 $R^{6'}$ 一起形成飽和或不飽和之直鏈或具支鏈橋，該橋視情況包含雜原子、芳香族單元、雜芳香族單元及/或官能基且具有總共1至30個碳原子及/或雜原子，且視情況稠合至包含碳原子及/或雜原子之經取代或未經取代之5至8員環，

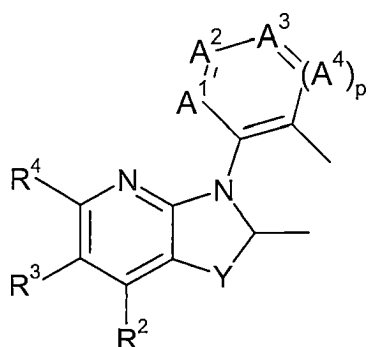
$R^{10'}$ 獨立地係直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20個碳原子之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基。

較佳地，在通式(I)之金屬-碳烯錯合物中， p 係1，此意指較佳之式(I)之金屬-碳烯錯合物具有下式：



其中所提及之基團及下標各自如上文及下文對於式(I)所定義。

在一尤佳實施例中，式(I)中之 m 及 o 各自係0，且在通式(I)之金屬-碳烯錯合物中下式之 n 個碳烯配位體



相同，此意指該等錯合物係通式(I)之均配金屬-碳烯錯合物。此意指，在 M 係Ir之情形中， n 係3，且在 M 係Pt之情形中， n 係2。

原則上，在一較佳實施例中，通式(I)之金屬-碳烯錯合物中之 n 個碳烯配位體亦可不同。在此情形中，當 m 及 n 各自係0時，該錯合物係式(I)之異配純淨碳烯錯合物。

在另一較佳實施例中， o 係1或2，且 L 係碳烯配位體，適宜碳烯配位體上文已經指定。在此情形中，該錯合物同樣係式(I)之異配純淨碳烯錯合物。

在本發明之上下文中，除非另有說明，否則術語芳基基團(radical or group)或單元、雜芳基基團或單元、烷基基團或單元、環烷基基團或單元、雜環烷基基團或單元及具有供體或受體作用之基團各自如下文所定義：

具有6至30個碳原子之芳基或經取代或未經取代之芳基(C_6-C_{30} -芳基)在本發明中係指衍生自單環狀、二環狀或三環狀芳香族且不包含任何環雜原子之基團。當系統並非單環狀系統時，對於第二個環，術語「芳基」亦包括飽和形式(全氫形式)或部分不飽和形式(例如二氫形式或四氫形式)，前提條件係該等特定形式已知且穩定。此意指，在本發明中，術語「芳基」亦涵蓋(例如)兩個或全部三個基團係芳香族

之二環狀或三環狀基團、僅一個環係芳香族之二環狀或三環狀基團以及兩個環係芳香族之三環狀基團。芳基之實例係：苯基、萘基、二氫茚基、1,2-二氫萘次甲基、1,4-二氫萘次甲基、茚基、蒽基、菲基或1,2,3,4-四氫萘基。尤佳係C₆-C₁₀-芳基，例如苯基或萘基，極佳係C₆-芳基，例如苯基。

芳基或C₆-C₃₀-芳基可未經取代或經一或多個另外基團取代。適宜另外基團選自由下列組成之群：C₁-C₂₀-烷基、C₆-C₃₀-芳基及具有供體或受體作用之取代基，適宜的具有供體或受體作用之取代基上文已經指定。C₆-C₃₀-芳基較佳未經取代或經一或多個C₁-C₂₀-烷基、C₁-C₂₀-烷氧基、CN、CF₃、F或胺基(NR³²R³³，其中適宜的R³²及R³³基團在下文指定)取代。

具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之雜芳基或經取代或未經取代之雜芳基應理解為意指單環狀、二環狀或三環狀雜芳香族，其中一些可衍生自上文提及之芳基，其中芳基基本結構中之至少一個碳原子已由雜原子替換。較佳之雜原子係N、O及S。雜芳基更佳具有5至13個環原子。雜芳基之基本結構尤其佳選自諸如吡啶及5員雜芳香族等系統，該等5員雜芳香族係例如噻吩、吡咯、咪唑、噻唑、噁唑或呋喃。該等基本結構可視情況稠合至一個或兩個6員芳香族基團。適宜稠合雜芳香族係呋喃基、苯并咪唑基、苯并呋喃基、苯并噻唑基、苯并噁唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

該基本結構可在一個、一個以上或所有可取代位置上經取代，適宜取代基與已經在C₆-C₃₀-芳基之定義下指定之取代基相同。然而，雜芳基較佳未經取代。適宜雜芳基係(例如)吡啶-2-基、吡啶-3-基、吡啶-4-基、噻吩-2-基、噻吩-3-基、吡咯-2-基、吡咯-3-基、呋喃-2-基、呋喃-3-基、噻唑-2-基、噁唑-2-基及咪唑-2-基以及對應苯并稠合基團，尤其係呋喃基、苯并咪唑基、苯并呋喃基、苯并噻唑基、苯并

噁唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

在本申請案之上下文中，烷基係視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子之直鏈或具支鏈烷基。較佳係C₁-至C₁₀-烷基，尤佳係C₁-至C₆-烷基。另外，烷基可經一或多個官能基取代，該等官能基較佳選自由下列組成之群：C₁-C₂₀-烷基、C₁-C₂₀-烷氧基、鹵素(較佳為F)、C₁-C₂₀-鹵代烷基(例如CF₃)及C₆-C₃₀-芳基，其又可經取代或未經取代。適宜芳基取代基及適宜烷氧基及鹵素取代基在下文指定。適宜烷基之實例係甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基及辛基以及經C₁-C₂₀-烷基、C₁-C₂₀-鹵代烷基、C₆-C₃₀-芳基、C₁-C₂₀-烷氧基及/或鹵素取代，尤其經F取代之所提及烷基之衍生物，例如CF₃。此包含所提及基團之正-同分異構體及具支鏈同分異構體，例如異丙基、異丁基、異戊基、第二丁基、第三丁基、新戊基、3,3-二甲基丁基、3-乙基己基等。較佳之烷基係甲基、乙基、異丙基、第三丁基及CF₃。

具有3至20個碳原子之環烷基或經取代或未經取代之環烷基在本申請案之上下文中應理解為意指經取代或未經取代之C₃-C₂₀-環烷基。應理解，較佳者係在基本結構(環)中具有5至20個碳原子之環烷基，更佳者係具有5至10個碳原子之環烷基，且最佳者係具有5至8個碳原子之環烷基。適宜取代基係對於烷基提及之取代基。可未經取代或經上文對於烷基提及之基團取代之適宜環烷基的實例係環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基及環癸基。其亦可為多環狀環系統，例如萘烷基、降莖烷基、莖烷基或金剛烷基。

具有3至20個碳原子及/或雜原子之雜環烷基或經取代或未經取代之雜環烷基應理解為意指具有3至20個、較佳5至10個且更佳5至8個環原子之雜環-烷基，其中雜環烷基基本結構中之至少一個碳原子已由雜原子替換。較佳之雜原子係N、O及S。適宜取代基係對於烷基提及

之取代基。可未經取代或經上文對於烷基提及之基團取代之適宜雜環烷基的實例係衍生自以下雜環之基團：吡咯啉、硫雜環戊烷(thiolane)、四氫呋喃、1,2-氧硫雜環戊烷(1,2-oxathiolane)、噁唑啉、六氫吡啶、硫雜環己烷(thiane)、噁烷、二噁烷、1,3-二硫雜環己烷、嗎啉、六氫吡嗪。其亦可為多環狀環系統。

適宜烷氧基及烷硫基對應地衍生自上文提及之烷基。此處，實例包括 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 及 OC_8H_{17} 以及 SCH_3 、 SC_2H_5 、 SC_3H_7 、 SC_4H_9 及 SC_8H_{17} 。在此上下文中， C_3H_7 、 C_4H_9 及 C_8H_{17} 包含正-同分異構體及具支鏈同分異構體，例如異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基及2-乙基己基。尤佳之烷氧基或烷硫基係甲氧基、乙氧基、正-辛基氧基、2-乙基己基氧基及 SCH_3 。

在本申請案之上下文中，適宜鹵素基團或鹵素取代基係氟、氯、溴及碘，較佳係氟、氯及溴，更佳係氟及氯，最佳係氟。

在本申請案之上下文中，具有供體或受體作用之基團應理解為意指以下基團：

$\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -芳基氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷硫基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -芳基硫基、 $\text{SiR}^{32}\text{R}^{33}\text{R}^{34}$ 、鹵素基團、鹵化 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基、羰基($-\text{CO}(\text{R}^{32})$)、羰基硫基($-\text{C}=\text{O}(\text{SR}^{32})$)、羰基氧基($-\text{C}=\text{O}(\text{OR}^{32})$)、氧基羰基($-\text{OC}=\text{O}(\text{R}^{32})$)、硫基羰基($-\text{SC}=\text{O}(\text{R}^{32})$)、胺基($-\text{NR}^{32}\text{R}^{33}$)、 OH 、擬鹵素基團、醯胺基($-\text{C}=\text{O}(\text{NR}^{32}\text{R}^{33})$)、 $-\text{NR}^{32}\text{C}=\text{O}(\text{R}^{33})$ 、磷酸根($-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{32})_2$)、磷酸根($-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^{32})_2$)、膦($-\text{PR}^{32}\text{R}^{33}$)、膦氧化物($-\text{P}(\text{O})\text{R}^{32}_2$)、硫酸根($-\text{OS}(\text{O})_2\text{OR}^{32}$)、亞磺基($-\text{S}(\text{O})\text{R}^{32}$)、磺酸根($-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^{32}$)、磺醯基($-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{32}$)、磺醯胺($-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^{32}\text{R}^{33}$)、 NO_2 、硼酸酯($-\text{OB}(\text{OR}^{32})_2$)、亞胺基($-\text{C}=\text{NR}^{32}\text{R}^{33}$)、硼烷基團、錫酸根基團、胂基團、胟基團、亞硝基、重氮基、乙烯基、亞磺基、鋁烷、鋅烷、硼氧六環及間硼氮六環。

較佳之具有供體或受體作用的取代基選自由下列組成之群：

C_1 -至 C_{20} -烷基氧基，較佳為 C_1 - C_6 -烷基氧基，更佳為乙氧基或甲氧基； C_6 - C_{30} -芳基氧基，較佳為 C_6 - C_{10} -芳基氧基，更佳為苯基氧基； $SiR^{32}R^{33}R^{34}$ ，其中 R^{32} 、 R^{33} 及 R^{34} 較佳各自獨立地係經取代或未經取代之烷基或經取代或未經取代之苯基，適宜取代基上文已經指定；鹵素基團，較佳為F、Cl、Br，更佳為F或Cl，最佳為F；鹵化 C_1 - C_{20} -烷基，較佳為鹵化 C_1 - C_6 -烷基，最佳為氟化 C_1 - C_6 -烷基，例如 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 或 C_2F_5 ；胺基，較佳為二甲基胺基、二乙基胺基或二苯基胺基；OH；擬鹵素基團，較佳為CN、SCN或OCN，更佳為CN； $-C(O)OC_1-C_4$ -烷基，較佳為 $-C(O)OMe$ ； $P(O)R_2$ ，較佳為 $P(O)Ph_2$ ；及 SO_2R_2 ，較佳為 SO_2Ph 。

極其佳之具有供體或受體作用的取代基選自由下列組成之群：

甲氧基；苯基氧基；鹵化 C_1 - C_4 -烷基，較佳為 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 ；鹵素，較佳為F；CN； $SiR^{32}R^{33}R^{34}$ ，其中適宜之 R^{32} 、 R^{33} 及 R^{34} 基團已在上文指定；二苯基胺基； $-C(O)OC_1-C_4$ -烷基，較佳為 $-C(O)OMe$ ； $P(O)Ph_2$ 及 SO_2Ph 。

上文提及之具有供體或受體作用的基團並不意欲排除上文指定基團中之另外基團及基亦可具有供體或受體作用之可能性。例如，上文提及之雜芳基同樣係具有供體或受體作用之基團，且 C_1 - C_{20} -烷基係具有供體作用之基團。

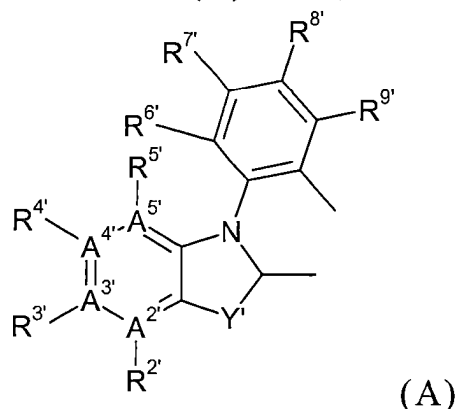
上文提及之具有供體或受體作用之基團中提及之 R^{32} 、 R^{33} 及 R^{34} 基團具有上文已經提及之定義，此意指 R^{32} 、 R^{33} 及 R^{34} 各自獨立地係：

氫、經取代或未經取代之 C_1 - C_{20} -烷基或經取代或未經取代之 C_6 - C_{30} -芳基或具有5至30個環原子之經取代或未經取代之雜芳基，適宜且較佳之烷基及芳基上文已經指定。更佳地， R^{32} 、 R^{33} 及 R^{34} 基團係 C_1 - C_6 -烷基，例如甲基、乙基、異丙基或第三丁基；或苯基或吡啶

基。

通式(I)中之K係不帶電荷之單齒或二齒配位體，且通式(I)中之L係單陰離子或雙陰離子配位體，較佳係可為單齒或二齒之單陰離子配位體。

本申請案不包括具有以下通式(A)之配位體L：



其中Y'、A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}、A^{5'}、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}、R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R^{9'}及R^{10'}各自如下文所定義：

Y' 係NR^{1'}、O、S或C(R^{10'})₂，

A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}、A^{5'}各自獨立地係N或C，其中2個A' = 氮原子且環中之兩個氮原子之間存在至少一個碳原子，

R^{1'} 係直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20個碳原子之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基，

R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}若A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}及/或A^{5'}係N，則各自係自由電子對，或若A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}及/或A^{5'}係C，則各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20個碳原子之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經

取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基；具有供體或受體作用之基團

或

$R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 連同 $A^{3'}$ 及 $A^{4'}$ 一起形成視情況經取代之不飽和環，該環視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

$R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20個碳原子之環烷基；具有3至20個碳原子之雜環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基；具有供體或受體作用之基團

或

$R^{6'}$ 及 $R^{7'}$ 、 $R^{7'}$ 及 $R^{8'}$ 或 $R^{8'}$ 及 $R^{9'}$ 連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之飽和、不飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

及/或

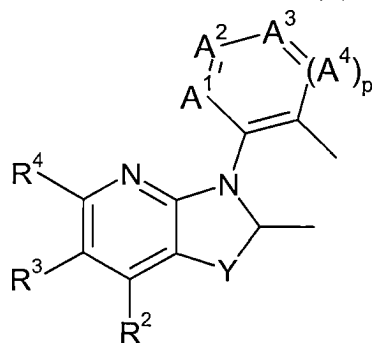
若 $A^{5'}$ 係C，則 $R^{5'}$ 及 $R^{6'}$ 一起形成飽和或不飽和之直鏈或具支鏈橋，該橋視情況包含雜原子、芳香族單元、雜芳香族單元及/或官能基且具有總共1至30個碳原子及/或雜原子，且視情況稠合至包含碳原子及/或雜原子之經取代或未經取代之5至8員環，

$R^{10'}$ 獨立地係直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20個碳原子之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原

子的經取代或未經取代之雜芳基。

二齒配位體應理解為意指在兩個位點處與過渡金屬原子M配位之配位體。單齒配位體應理解為意指在配位體上之一個位點處與過渡金屬原子M配位之配位體。

根據本發明，式(I)之金屬-碳烯錯合物中之n個碳烯配位體



係二齒配位體。

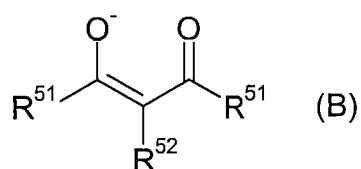
適宜之不帶電荷之單齒或二齒配位體K較佳選自由下列組成之群：膦，單及雙膦；膦酸根，單及雙膦酸根，及其衍生物；砷酸根，單及雙砷酸根，及其衍生物；亞膦酸根，單及雙亞膦酸根；CO；吡啶，單及雙吡啶；腓、二腓、烯丙基、二亞胺、非共軛二烯及共軛二烯，其與M¹形成 π 錯合物。尤佳之不帶電荷之單齒或二齒配位體K選自由下列組成之群：膦，單及雙膦，較佳為三烷基-、三芳基-或烷基芳基膦，更佳為PAr₃，其中Ar係經取代或未經取代之芳基且PAr₃中之三個芳基可相同或不同，更佳為PPh₃、PEt₃、PnBu₃、PEt₂Ph、PMe₂Ph、PnBu₂Ph；膦酸根及其衍生物、砷酸根及其衍生物、亞膦酸根、CO；吡啶，單及雙吡啶，其中吡啶可經烷基或芳基取代；腓及二烯，其與M¹形成 π 錯合物，較佳為 η^4 -二苯基-1,3-丁二烯、 η^4 -1,3-戊二烯、 η^4 -1-苯基-1,3-戊二烯、 η^4 -1,4-二苯甲基-1,3-丁二烯、 η^4 -2,4-己二烯、 η^4 -3-甲基-1,3-戊二烯、 η^4 -1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯、 η^4 -1,4-雙(三甲基甲矽烷基)-1,3-丁二烯及 η^2 -或 η^4 -環辛二烯(各自1,3及各自1,5)，更佳為1,4-二苯基-1,3-丁二烯、1-苯基-1,3-戊二烯、2,4-己二

烯、丁二烯、 η^2 -環辛烯、 η^4 -1,3-環辛二烯及 η^4 -1,5-環辛二烯。極其佳之不帶電荷之單齒配位體選自由下列組成之群： PPh_3 、 P(OPh)_3 、 AsPh_3 、 CO 、吡啶、腈及其衍生物。適宜之不帶電荷之單齒或二齒配位體較佳係1,4-二苯基-1,3-丁二烯、1-苯基-1,3-戊二烯、2,4-己二烯、 η^4 -環辛二烯及 η^2 -環辛二烯(各自1,3及各自1,5)。

適宜之單陰離子或雙陰離子配位體L、較佳可為單齒或二齒之單陰離子配位體L係通常作為單齒或二齒單陰離子或雙陰離子配位體使用之配位體，不包括上文提及之通式(A)之配位體。

適宜之單陰離子單齒配位體係(例如)鹵離子，尤其 Cl^- 及 Br^- ；擬鹵離子，尤其 CN^- ；環戊二烯基(Cp^-)；氫化物；經由 σ 鍵連接至過渡金屬M之烷基，例如 CH_3 ；經由 σ 鍵連接至過渡金屬M之烷基芳基，例如苯甲基。

適宜單陰離子二齒配位體係(例如)式(B)之配位體



其中

R^{51} 在每一情形中獨立地係具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基，較佳為甲基、乙基、異丙基、第三丁基、 CF_3 ；具有6至20個碳原子之經取代或未經取代之芳基，較佳為未經取代之苯基或2,6-二烷基苯基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基，

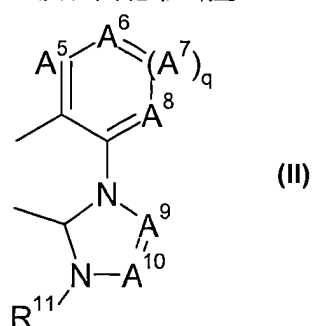
R^{52} 係氫、具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有6至20個碳原子之經取代或未經取代之芳基，較佳為氫；

其中式(B)之配位體係(例如)乙醯丙酮根或六氟乙醯丙酮根；

吡啶甲酸根；水楊酸根；衍生自希夫鹼(Schiff base)之8-羥基喹啉根配位體；衍生自胺基酸之配位體；下文指定之通式(III)之雜環狀非碳烯配位體，例如芳基吡啶，例如苯基吡啶；及WO 02/15645中指定之另外的二齒單陰離子配位體；下文指定之通式(II)之碳烯配位體；以及WO 2006056418及EP 1658343中指定之碳烯配位體；及芳唑類，例如2-芳基咪唑。

適宜雙陰離子二齒配位體係(例如)二醇鹽、二碳酸根、二羧酸根、二醯胺、二醯亞胺、二硫醇鹽、雙環戊二烯基、雙膦酸根、雙磺酸根及3-苯基吡啶。

在一較佳實施例中，本發明係關於本發明之金屬-碳烯錯合物，其中通式(I)中之L係通式(II)之碳烯配位體



其中

A^9 係 CR^{12} 或 N；

A^{10} 係 CR^{13} 或 N；

R^{11} 係直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之雜環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子及/或雜原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至

少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

R^{12} 、 R^{13} 各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之雜環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子及/或雜原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子；具有供體或受體作用之基團，

A^5 係 CR^{14} 或N；

A^6 係 CR^{15} 或N；

A^7 係 CR^{16} 或N；

A^8 係 CR^{17} 或N；

R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之雜環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能

基且具有3至20個碳原子及/或雜原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子；具有供體或受體作用之基團，

或

R^{14} 及 R^{15} 、 R^{15} 及 R^{16} 或 R^{16} 及 R^{17} 連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之不飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

及/或

R^{12} 及 R^{13} 連同其所鍵結之 A^9 及 A^{10} 一起形成視情況經取代之不飽和或芳香族環，該環視情況僅間雜有一個雜原子或兩個相鄰雜原子且具有總共5至18個環原子，

及/或

若 A^9 係 CR^{12} ，則 R^{12} 及 R^{17} 一起形成飽和或不飽和之直鏈或具支鏈橋，該橋視情況包含雜原子、芳香族單元、雜芳香族單元及/或官能基且具有總共1至30個碳原子及/或雜原子，且視情況稠合至包含碳原子及/或雜原子之經取代或未經取代之5至8員環；

q 係0或1；

其中，當式(I)中之o係2時，式(II)之碳烯配位體L可相同或不同。

在本發明之式(I)之金屬-碳烯錯合物具有兩個配位體L之情形中，配位體L可各自為相同之式(II)配位體或不同之式(II)配位體。配位體L中之一者係式(II)之配位體且第二配位體係任一配位體L亦可。在一較佳實施例中，在本發明之式(I)之金屬-碳烯錯合物具有兩個配

位體L之情形中，配位體L各自為相同之式(II)配位體。

在一較佳實施例中，本發明係關於僅具有碳烯配位體之通式(I)之金屬-碳烯錯合物。

在一個實施例中，通式(I)之金屬-碳烯錯合物中之m及o各自為0。在此情形中，n較佳係3(當M係Ir(III)時)或2(當M係Pt(II)時)。通式(I)之金屬-碳烯錯合物中之該n個氮雜苯并咪唑碳烯配位體可各自相同或不同。其較佳係相同的，此意指，在一較佳實施例中，本申請案係關於通式(I)之均配金屬-碳烯錯合物。

在另一實施例中，m係0，n係1或2，且o係1或2，其中o個配位體L係通式(II)之配位體。若n或o係2，則特定的n個氮雜苯并咪唑碳烯配位體或o個配位體L可相同或不同。在此情形中，錯合物係僅具有碳烯配位體之異配金屬-碳烯錯合物。

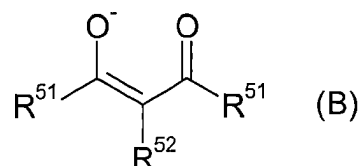
已發現，僅具有碳烯配位體之通式(I)之金屬-碳烯錯合物通常因在電磁波譜之深藍區中發射光而引人關注。

因此，在一較佳實施例中，本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物因以下CIE值而引人關注：CIE:y：通常<0.40，較佳為0.08至0.30，最佳為0.15至0.25；x：通常<0.25，較佳為0.10至0.20，更佳為0.14至0.20。

因此，僅具有碳烯配位體之通式(I)之金屬-碳烯錯合物係適宜的，尤佳作為OLED中之發射體材料。

更佳地，僅具有碳烯配位體之式(I)之金屬-碳烯錯合物中之M係Ir。

在另一較佳實施例中，本發明係關於本發明之金屬-碳烯錯合物，其中在通式(I)中，L選自由下列組成之群：式(B)之配位體



其中

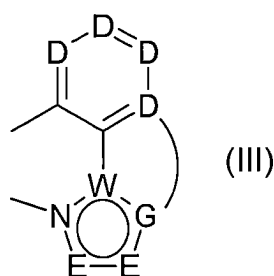
R^{51} 在每一情形中獨立地係具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基，較佳為甲基、乙基、異丙基、第三丁基、 CF_3 ；具有6至20個碳原子之經取代或未經取代之芳基，較佳為未經取代之苯基或2,6-二烷基苯基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基，

R^{52} 係氫、具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有6至20個碳原子之經取代或未經取代之芳基，較佳為氫；

其中式(B)之配位體係(例如)乙醯丙酮根或六氟乙醯丙酮根；

吡啶甲酸根、水楊酸根、8-羥基喹啉根及

通式(III)之雜環狀非碳烯配位體



其中通式(III)之配位體中之符號各自如下文所定義：

D 各自獨立地係 CR^{18} 或N，較佳為 CR^{18} ；

W 係C、N，較佳為C；

E 各自獨立地係 CR^{19} 、N、 NR^{20} ，較佳為 CR^{19} 或N；

G 係 CR^{21} 、N、 NR^{22} 、S、O，較佳為 NR^{21}

R^{18} 、 R^{19} 、 R^{21} 各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況

間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之雜環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子及/或雜原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子；具有供體或受體作用之基團，

或在每一情形中2個 R^{18} 、 R^{19} 及 R^{21} 基團連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之飽和、不飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

R^{20} 、 R^{22} 各自獨立地係直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之雜環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子及/或雜原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子；具有供體或受體作用之基團；較佳為 o,o' -二烷基化芳基，

其中實心曲線係介於D基團中之一者與G基團間之可選橋；其中該橋可如下文所定義：

伸烷基、伸芳基、伸雜芳基、伸炔基、伸烯基、 NR^{23} 、O、S、 $\text{SiR}^{24}\text{R}^{25}$ 、 $\text{CR}^{50}=\text{N}$ 及 $(\text{CR}^{26}\text{R}^{27})_d$ ，其中一或多個不相鄰 $(\text{CR}^{26}\text{R}^{27})$ 基團可由 NR^{23} 、O、S、 $\text{SiR}^{24}\text{R}^{25}$ 替換，其中

d 係2至10；

且

R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{50} 各自係H、烷基、芳基、雜芳基、烯基、炔基；

其中，當式(I)中之o係2時，配位體L可相同或不同。

對於本發明實施例，其中在每一情形中2個 R^{18} 、 R^{19} 及 R^{21} 基團連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之飽和、不飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，例如，兩個 R^{18} 基團、兩個 R^{19} 基團或一個 R^{19} 基團及一個 R^{21} 基團形成對應環。

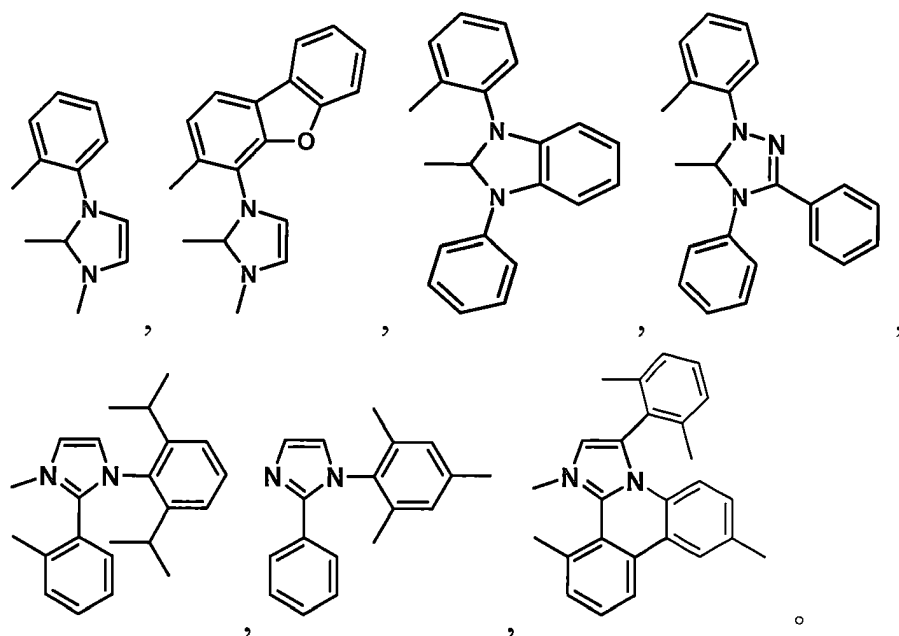
在本發明之式(I)之金屬-碳烯錯合物具有兩個配位體L(當 $\text{M}=\text{Ir}$ 時)之情形中，配位體L可各自為相同之式(III)配位體或不同之式(III)配位體。配位體L中之一者係式(III)之配位體且第二配位體係任一配位體L亦可。在另一較佳實施例中，在本發明之式(I)之金屬-碳烯錯合物具有兩個配位體L之情形中，配位體L各自為相同之式(III)配位體。

在另一實施例中，m係0，n係1或2，且o係1或2，其中o個配位體L係通式(III)之配位體。若n或o係2，則特定的n個氮雜苯并咪唑碳烯配位體或o個配位體L可相同或不同。在此情形中，錯合物係異配金屬-碳烯錯合物，其以及n個氮雜苯并咪唑碳烯配位體具有o個通式(III)之配位體。已發現，上文提及之通式(I)之金屬-碳烯錯合物尤其適宜作為OLED之發光層中之發射體材料。

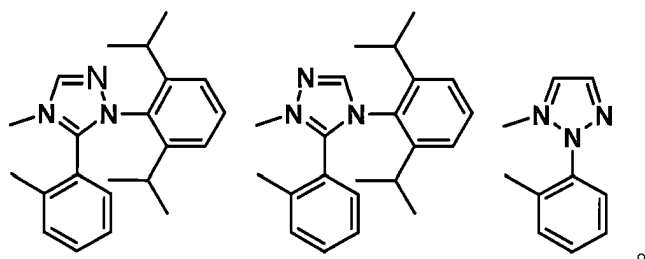
更佳地，式(I)之異配金屬-碳烯錯合物中之M係Pt，其中，在 $\text{M}=\text{Pt}$ 之情形中，較佳地，m係0，n係1且o係1。

因此，L較佳選自由下列組成之群：通式(II)之碳烯配位體、式(B)之配位體，更佳為乙醯丙酮根或六氟乙醯丙酮根；吡啶甲酸根、水楊酸根、8-羥基喹啉根及通式(III)之雜環狀非碳烯配位體。

根據本發明極其佳之配位體L繪示於下文：



另外的較佳配位體L係：



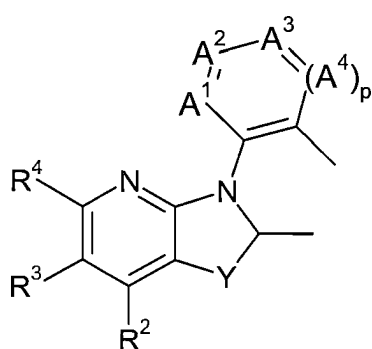
上文提及情形中之單陰離子配位體L之數目o係0、1、2。當 $o > 1$ 時，L配位體可相同或不同，且較佳係相同的。

不帶電荷之配位體K之數目m取決於Ir(III)之配位數6或Pt(II)之配位數4是否已藉助碳烯配位體及配位體L實現。當-在使用Ir(III)之情形中-n係3且使用3個單陰離子二齒碳烯配位體時，上文提及情形中之m係0。當-在使用Pt(II)之情形中-n係2且使用2個單陰離子二齒碳烯配位體時，此情形中之m同樣係0。

在一較佳實施例中，通式(I)中之M、n、Y、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、p、K、L、n及o各自如下文所定義：

根據本發明，M係Ir或Pt，較佳為Ir。Ir較佳以+3價氧化態(Ir(III))存在於本發明錯合物中。Pt係以+2價氧化態(Pt(II))存在於本發明錯合物中。

n通常係1、2或3。若M係Ir(III)，則n較佳係3，其中所有n個碳烯配位體



更佳係相同的(均配碳烯錯合物)。此情形中之m及o較佳各自為0。

若M係Pt(II)，n較佳為1。在此情形中，式(I)中之o較佳同樣係1且m=0。適宜配位體L已在上文指定，其中此情形中之L更佳係式(B)之配位體。

根據本發明，Y係 NR^1 、O、S或 $C(R^{10})_2$ ，較佳為 NR^1 。

在Y係 NR^1 之較佳情形中，在一較佳實施例中， R^1 係具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基；具有5至20個碳原子之經取代或未經取代之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基。

R^1 更佳係具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基；經取代或未經取代之苯基；具有總共5或6個碳原子及/或雜原子之經取代或未經取代之雜芳基。

R^1 最佳選自苯基、甲苯基、三甲苯基、噻吩基、呋喃基、吡啶基、甲基、異丙基及新戊基。

因此，本發明尤其係關於本發明之式(I)之金屬-碳烯錯合物，其中Y係 NR^1 ，其中 R^1 選自由下列組成之群：苯基、甲苯基、三甲苯基、噻吩基、呋喃基、吡啶基、甲基、異丙基及新戊基。

在一較佳實施例中， R^2 、 R^3 、 R^4 各自獨立地係氫、具有1至20個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有5至20個碳原子之經取代或未經取代之環烷基、具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基、具有5至18個碳原子及/或雜原子之經取代或未經取代之雜芳基或具有供體或受體作用之基團。

在一較佳實施例中， R^2 、 R^3 、 R^4 各自獨立地係氫、具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基、具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基或具有供體或受體作用之基團，其選自鹵素基團，較佳為F、Cl，更佳為F； CF_3 、CN及 $SiMe_3$ ；

或

R^3 及 R^4 可連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之不飽和環，該環視情況間雜有至少一個另外之雜原子，具有總共5至18個碳原子及/或雜原子且可視情況稠合至至少一個另外之間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取代之不飽和環。

根據本發明，不飽和環係單-、二-或多不飽和環，較佳為單不飽和環。

R^2 更佳為氫。

R^3 更佳係氫或具有1至20個碳原子之直鏈或具支鏈烷基或具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取代之飽和、不飽和或芳香

族環，更佳為具支鏈烷基或 o,o' -二烷基化苯基環。

R^4 更佳係氫或具有1至20個碳原子之直鏈或具支鏈烷基或具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取代之飽和、不飽和或芳香族環，更佳為具支鏈烷基或 o,o' -二烷基化苯基環。

在另一實施例中， R^3 及 R^4 連同其所鍵結之碳原子一起形成具有總共5至18個碳原子之視情況經取代之不飽和環。

在一較佳實施例中， p 係1。

在一個實施例中， A^1 基團係 CR^6 或 N ，較佳為 CR^6 ； A^2 基團係 CR^7 或 N ，較佳為 CR^7 ； A^3 基團係 CR^8 或 N ，較佳為 CR^8 ；且 A^4 基團係 CR^9 或 N ，較佳為 CR^9 。在另一實施例中， A^1 、 A^2 、 A^3 或 A^4 基團中之0、1或2個基團係 N ，更佳地，0或1個基團係 N ，最佳地，0個基團係 N 。

在另一較佳實施例中， R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 各自獨立地係氫；或具有1至20個碳原子之直鏈或具支鏈烷基； C_6 -至 C -芳基，較佳為苯基或 o,o' -二烷基化苯基；或具有供體或受體作用之基團，較佳為具有供體或受體作用之基團，其選自鹵素基團，較佳為 F 、 Cl ，更佳為 F ； CF_3 、 CN 及 $SiMe_3$ ；更佳為氫。

在另一較佳實施例中， R^6 及 R^7 或 R^7 及 R^8 或 R^8 及 R^9 連同苯基環一起形成，即 R^6 及 R^7 或 R^7 及 R^8 或 R^8 及 R^9 與該等基團所附接之碳原子一起形成視情況經取代之不飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個雜原子，具有總共5、6或7個碳原子及/或雜原子且可視情況稠合至至少一個另外之間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取代之不飽和環。該兩個特定基團更佳地連同苯基環一起形成以下雜環：二苯并呋喃、二苯并噻吩、萸、二氫吡啶(acridane)、咕嗪、噻嗪、吩嗪或吩噻嗪。

根據本發明， R^{10} 若存在較佳獨立地係具有1至20個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基、具

有5至18個碳原子及/或雜原子之經取代或未經取代之雜芳基，更佳為直鏈烷基或經取代或未經取代之苯基；

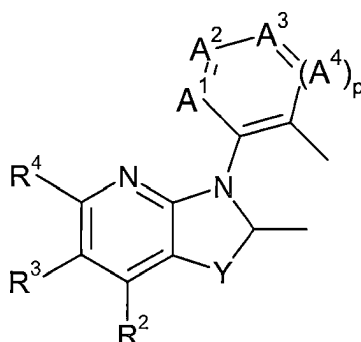
或

該兩個 R^{10} 基團連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之飽和或不飽和環，該環視情況間雜有至少一個雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子。

在一尤佳實施例中，本發明係關於本發明之金屬-碳烯錯合物，其中M、n、Y、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、p、L、m及o各自如下文所定義：

M 係Ir，

n 係1、2或3，較佳為3，配位體



在每一情形中均為二齒配位體；且所有n個配位體更佳係相同的；

Y 係 NR^1 ，

R^1 係具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有5至20個碳原子之經取代或未經取代之環烷基、具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基、具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基，

R^2 、 R^3 、 R^4 獨立地係氫、具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基、具有總共5至

18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基、具有供體或受體作用之基團，其選自鹵素基團，較佳為F、Cl，更佳為F；CF₃、CN及SiMe₃；

或

R²及R³或R³及R⁴連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之不飽和、飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個另外之雜原子，具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，且可視情況稠合至至少一個另外之視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取代之飽和或不飽和或芳香族環，

p 係1；

A¹ 係CR⁶；

A² 係CR⁷；

A³ 係CR⁸；

A⁴ 係CR⁹；

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹ 各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子；具有供體或受體作用之基團，其選自鹵素基團，較佳為F、Cl，更佳為F；CF₃、CN及SiMe₃；

或

R⁶及R⁷

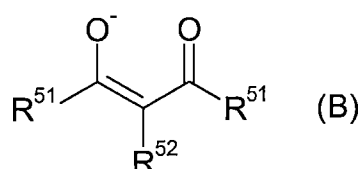
R⁷及R⁸

或

R^8 及 R^9 連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之飽和、不飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個雜原子，具有總共5至18個碳原子及/或雜原子且可視情況稠合至至少一個另外之視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取代之飽和或不飽和或芳香族環，

L 係單陰離子二齒配位體，其較佳選自由下列組成之群：根據技術方案2之通式(II)之碳烯配位體、

式(B)之配位體



其中

R^{51} 在每一情形中獨立地係具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基，較佳為甲基、乙基、異丙基、第三丁基、 CF_3 ；具有6至20個碳原子之經取代或未經取代之芳基，較佳為未經取代之苯基或2,6-二烷基苯基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基，

R^{52} 係氫、具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有6至20個碳原子之經取代或未經取代之芳基，較佳為氫；

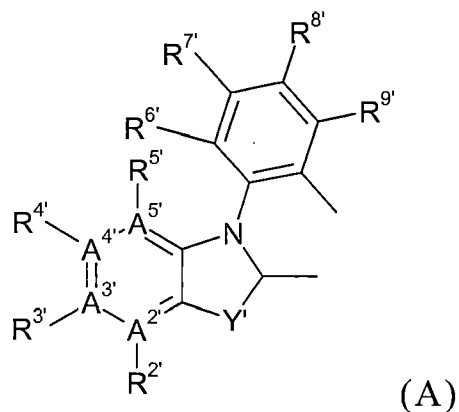
其中式(B)之配位體係(例如)乙醯丙酮根或六氟乙醯丙酮根；

吡啶甲酸根、水楊酸根、8-羥基喹啉根及通式(III)之雜環狀非碳烯配位體；

m 係0，

o 係0、1或2，較佳係0；

該金屬-碳烯錯合物不包括以下通式(A)之配位體L：



其中Y'、A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}、A^{5'}、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}、R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R^{9'}及R^{10'}各自如下文所定義：

Y' 係NR^{1'}、O、S或C(R^{10'})₂，

A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}、A^{5'} 各自獨立地係N或C，其中2個A' =氮原子且環中之兩個氮原子之間存在至少一個碳原子，

R^{1'} 係直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20個碳原子之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基，

R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}若A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}及/或A^{5'}係N，則各自係自由電子對，或若A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}及/或A^{5'}係C，則各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20個碳原子之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基；具有供體或受體作用之基團

或

R^{3'}及R^{4'}連同A^{3'}及A^{4'}一起形成視情況經取代之不飽和環，該環視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜

原子，

$R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20個碳原子之環烷基；具有3至20個碳原子之雜環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基；具有供體或受體作用之基團，

或

$R^{6'}$ 及 $R^{7'}$ 、 $R^{7'}$ 及 $R^{8'}$ 或 $R^{8'}$ 及 $R^{9'}$ 連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之飽和、不飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

及/或

若 $A^{5'}$ 係C，則 $R^{5'}$ 及 $R^{6'}$ 一起形成飽和或不飽和之直鏈或具支鏈橋，該橋視情況包含雜原子、芳香族單元、雜芳香族單元及/或官能基且具有總共1至30個碳原子及/或雜原子，且視情況稠合至包含碳原子及/或雜原子之經取代或未經取代之5至8員環，

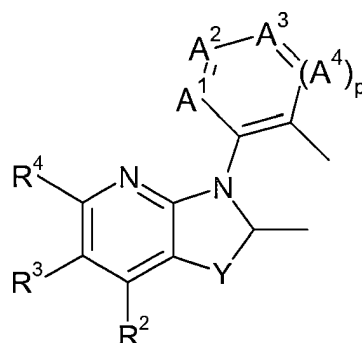
$R^{10'}$ 獨立地係直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20個碳原子之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基。

通式(II)之碳烯配位體及通式(III)之雜環狀非碳烯配位體已在上文予以定義。

更佳地，本發明係關於本發明之金屬-碳烯錯合物，其中M、n、Y、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 A^1 、 A^2 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、p、L、m及o各自如下文所定義：

M 係Ir，

n 係3，其中配位體



各自均為二齒配位體，且其中所有n個配位體更佳係相同的；

Y 係NR¹，

R¹ 係具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有5至20個碳原子之經取代或未經取代之環烷基、具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基、具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基，

R²、R³、R⁴各自獨立地係氫；具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基，尤其o,o'-二烷基化或未經取代之苯基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基；具有供體或受體作用之基團，其選自鹵素基團，較佳為F、Cl，更佳為F；CF₃、CN及SiMe₃；

或

R²及R³或R³及R⁴連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之不飽和、飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個另外之雜原子，具有總共5至7個碳原子及/或雜原子，且可視情況稠合至至少一個另外之視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至7個碳原子及/或雜原子視情況經取代之飽和或不飽和或芳香族環，

p 係1；

A¹ 係CR⁶；

A² 係CR⁷；

A³ 係CR⁸；

A⁴ 係CR⁹；

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹各自獨立地係氫、具有1至20個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有6至30個碳原子之芳基、具有供體或受體作用之基團，其選自鹵素基團，較佳為F、Cl，更佳為F；CF₃、CN及SiMe₃；

或

R⁶及R⁷

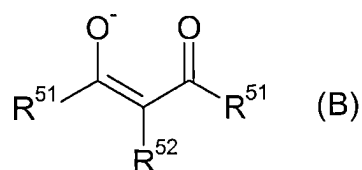
R⁷及R⁸

或

R⁸及R⁹連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之芳香族環，該環視情況間雜有1個氮或氧原子，具有總共5至18個碳原子及/或雜原子且可視情況稠合至至少一個另外之視情況間雜有1個氮或氧原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取代之芳香族環，

L 係單陰離子二齒配位體，其選自由下列組成之群：通式(II)之碳烯配位體、

式(B)之配位體



其中

R⁵¹ 在每一情形中獨立地係具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷

基，較佳為甲基、乙基、異丙基、第三丁基、 CF_3 ；具有6至20個碳原子之經取代或未經取代之芳基，較佳為未經取代之苯基或2,6-二烷基苯基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基，

R^{52} 係氫、具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有6至20個碳原子之經取代或未經取代之芳基，較佳為氫；

其中式(B)之配位體係(例如)乙醯丙酮根或六氟乙醯丙酮根；

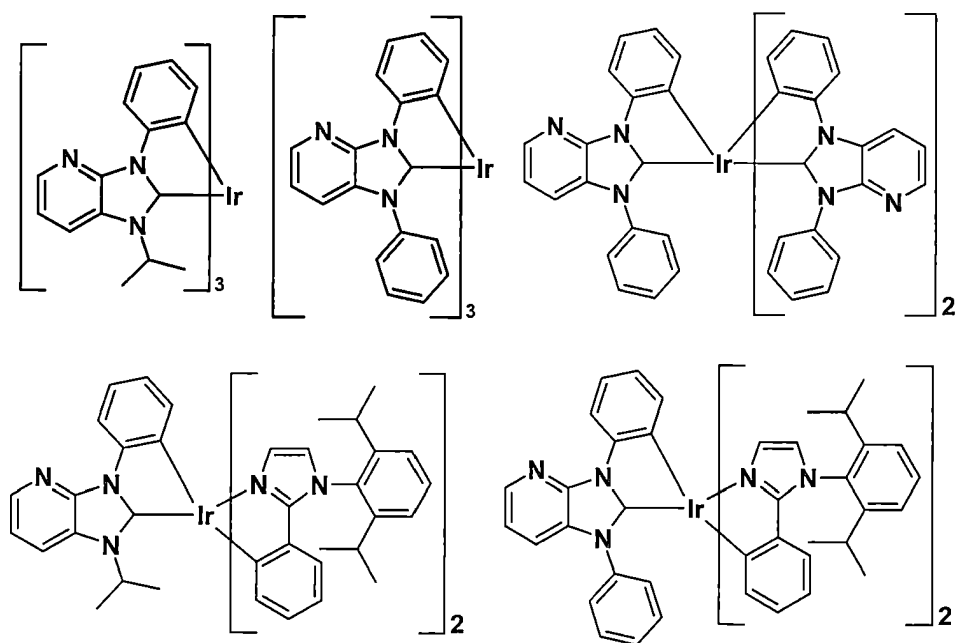
吡啶甲酸根、水楊酸根、8-羥基喹啉根及通式(III)之雜環狀非碳烯配位體；

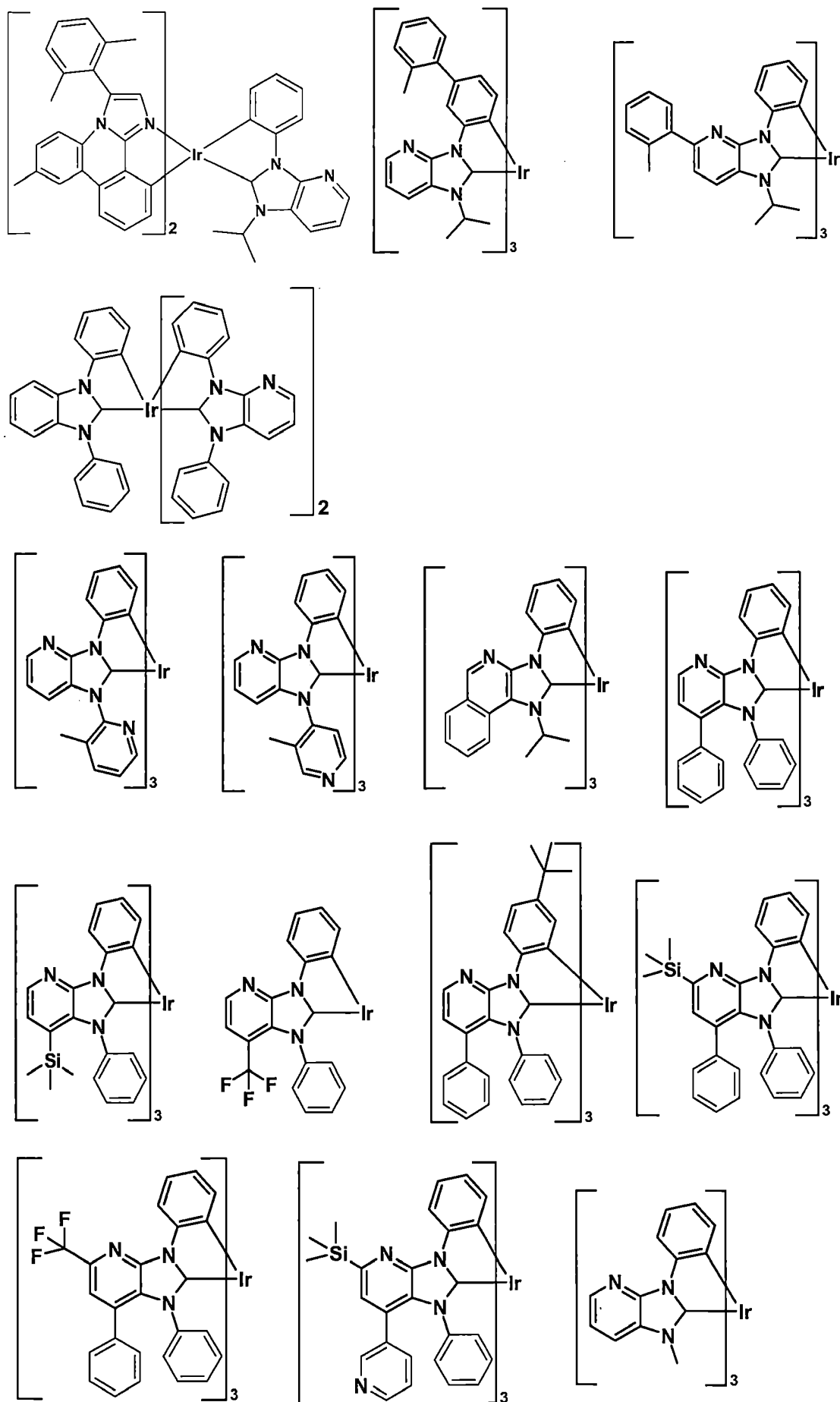
m 係0，

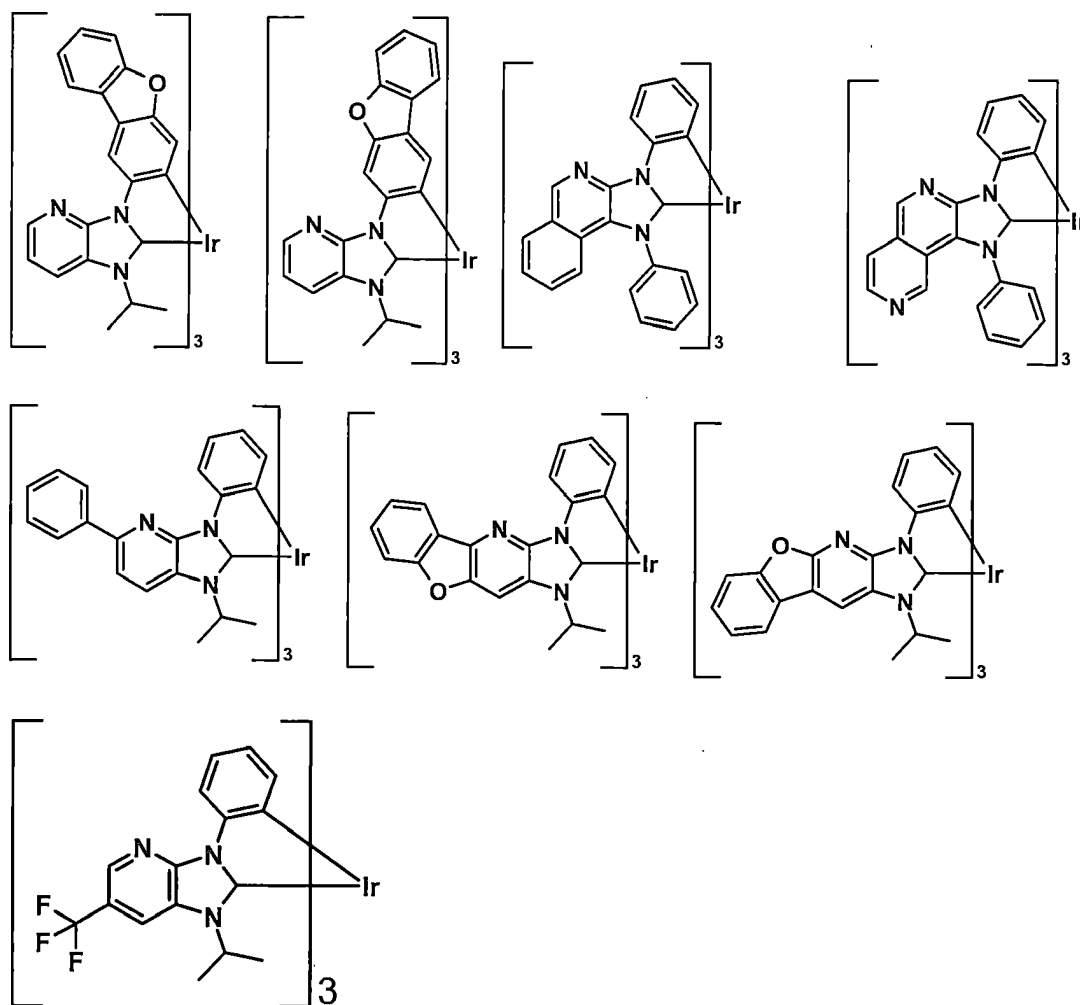
o 係0、1或2。

上文提及之另外較佳及尤佳實施例相應地適用。

極其佳之本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物顯示於下文。







本發明之均配金屬-碳烯錯合物可以面式或經式同分異構體形式存在。

尤其在較佳之通式(I)之均配金屬-碳烯錯合物($n=3$ ，其中所有 n 個碳烯配位體係相同的)之情形中，面式同分異構體較佳可用作OLED發光層中之基質材料或用作電荷阻擋體，且經式同分異構體較佳可用作OLED中之發射體材料。

因此，本申請案之一尤佳實施例係關於包含至少一種通式(I)之均配金屬-碳烯錯合物作為發射體材料之OLED，該式(I)之均配金屬-碳烯錯合物較佳係以其經式同分異構體形式使用。然而，原則上，式(I)之面式及經式同分異構體之混合物或式(I)之面式同分異構體適宜作為OLED中之發射體材料。

在異配金屬-碳烯錯合物之情形中，可存在四種不同同分異構體。異配錯合物較佳用作發射體材料及/或電荷傳輸材料。

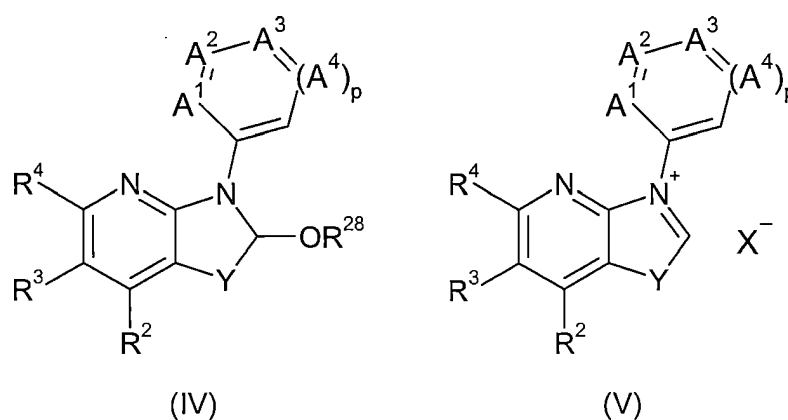
本發明另外亦係關於製備本發明金屬-碳烯錯合物之方法，其藉由使包含M之適宜化合物與合適配位體或配位體前體接觸來實施。

在本發明方法之一較佳實施例中，使包含合適金屬M（即銦或鉑，較佳為銦）之適宜化合物與合適碳烯配位體（較佳以去質子化形式作為游離碳烯或以經保護碳烯形式例如作為銀-碳烯錯合物）接觸。適宜前體化合物包含合適取代基 R^1 至 R^4 及 R^6 至 R^9 及 R^{10} ，其應存在於通式(I)錯合物中。

因此，本發明更具體而言係關於所用配位體前體係對應Ag-碳烯錯合物之本發明方法。

在本發明方法之另一較佳實施例中，所用配位體前體係與適宜的包含M之化合物反應之有機化合物。碳烯可藉由例如在提高之溫度下及/或在減壓下移除揮發性物質（例如低碳醇，例如甲醇、乙醇）及/或使用結合所消除醇分子之分子篩自碳烯配位體之前體釋放。

本發明亦係關於本發明用於製備通式(I)之金屬-碳烯錯合物之方法，其藉由使適宜的包含M之化合物與通式(IV)或(V)化合物接觸來實施



其中Y、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及p各自如先前對於通式(I)化合物所定義，且 R^{28} 或X係如下文所定義：

R^{28} 獨立地係 $SiR^{29}R^{30}R^{31}$ 、芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，

X 係 F、Cl、Br、I、 PF_6 、 BF_4 ，

R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 各自獨立地係芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基。

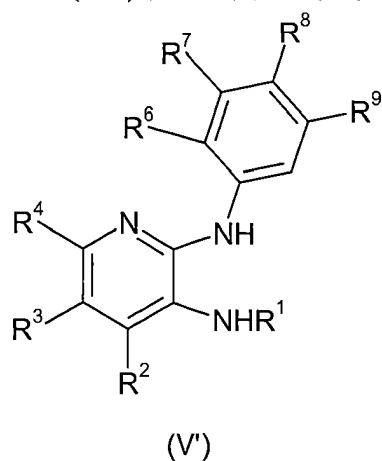
芳基、雜芳基、烷基、環烷基及雜環烷基之定義已在上文指定。

在一尤佳實施例中， R^{28} 係烷基，尤其 C_1 - C_{20} -烷基，較佳為 C_1 - C_{10} -烷基，更佳為 C_1 - C_8 -烷基，例如甲基；乙基；丙基，例如正丙基、異丙基；丁基，例如正丁基、異丁基、第三丁基；戊基；己基；庚基或辛基。

通式(IV)化合物中之 R^{28} 最佳為甲基或乙基。

通式(IV)及(V)化合物通常可藉由熟習此項技術者所習知之方法獲得。

在 Y 係 NR^1 ， A^1 係 R^6 ， A^2 係 R^7 ， A^3 係 R^8 ， A^4 係 R^9 且 p 係 1 之本發明尤佳情形中，例如，對應通式(IV)化合物可藉由使通式(V')化合物



與通式(VI)化合物反應而獲得



其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{28} 各自如先前上文對於通

式(I)或(IV)化合物所定義。

通式(IV)化合物之此製備可在存在或不存在溶劑下實現。適宜溶劑在下文指定。在一較佳實施例中，通式(IV)化合物係以本體製備，或添加過量通式(VI)化合物，以使其用作溶劑。

通式(V')及(VI)化合物市面有售及/或可藉由熟習此項技術者所習知之方法獲得；例如，通式(V')化合物可藉由使合適氯化物與合適胺反應來獲得。

通式(IV)化合物通常係在10°C至150°C、較佳40°C至120°C、更佳60°C至110°C之溫度下製備。

反應時間通常為2至48小時，較佳為6至24小時，更佳為8至16小時。

反應結束後，期望產物可藉由熟習此項技術者所習知之常用方法加以分離及純化，例如過濾、重結晶、管柱層析等。

合適化合物，尤其包含合適金屬M、較佳為銥之錯合物已為熟習此項技術者所習知。包含鉑或銥之尤其適宜化合物包含(例如)諸如鹵離子(較佳為氯離子)、1,5-環辛二烯(COD)、環辛烯(COE)、膦、氰化物、醇鹽、擬鹵離子及/或烷基等配位體。

尤佳之包含合適金屬、尤其銥之錯合物選自由下列組成之群：
 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ 、 $\text{IrCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{COD})_2\text{BF}_4$ 、 $\text{Ir}(\text{COD})_2\text{BARF}$ (BARF = 四 [3,5-雙(三氟甲基)苯基]硼酸酯)、 $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{Cl}_2]_2$ 、 K_2PtCl_6 及其混合物。

碳烯配位體前體較佳在反應之前藉由例如熟習此項技術者所習知之鹼性化合物(例如鹼性金屬化物、鹼性金屬乙酸鹽、乙醯丙酮化物或醇鹽)或鹼(例如 KO^tBu 、 NaO^tBu 、 LiO^tBu 、 NaH 、甲矽烷基醯胺、 Ag_2O 及磷腈鹼)去質子化。尤佳用 Ag_2O 去質子化，以獲得對應Ag-碳烯，使其與包含M之化合物反應以得到本發明錯合物。

本發明使用通式(IV)或(V)化合物製備通式(I)錯合物之方法具有如下優勢：通式(IV)及(V)化合物係穩定的中間體，其易於處理且可在標準實驗室條件下加以分離。另外，通式(IV)及(V)化合物可溶於常用有機溶劑中，由此本發明通式(I)錯合物之製備可在均勻溶液中實施，由此期望產物(即通式(I)錯合物)之處理更易於進行，例如分離及/或純化。

接觸較佳在溶劑中實現。適宜溶劑本身已為熟習此項技術者所習知，且較佳選自由下列組成之群：芳香族或脂肪族溶劑，例如苯、甲苯、二甲苯或三甲苯；環狀或非環狀醚，例如二噁烷或THF；醇；酯；醯胺；酮；腈；鹵化化合物及其混合物。尤佳溶劑係甲苯、二甲苯、三甲苯及二噁烷。

所用金屬-非碳烯錯合物與所用碳烯配位體前體之莫耳比率通常為1:10至10:1，較佳為1:1至1:6，更佳為1:2至1:5。

接觸通常係在20°C至200°C、較佳50°C至150°C、更佳60°C至130°C之溫度下實現。

反應時間取決於期望之碳烯錯合物，且通常為0.02至50小時，較佳為0.1至24小時，更佳為1至12小時。

反應後獲得之通式(I)錯合物可視情況藉由熟習此項技術者所習知之方法進行純化，例如洗滌、結晶或層析，且視情況在同樣為熟習此項技術者所習知之條件下進行異構化，例如經酸調節、以熱方式或以光化學方式。

本發明之式(I)之金屬-碳烯錯合物可用於電子組件中，例如選自以下之有機電子組件：開關元件，例如有機發光二極體(OLED)、有機光電伏打電池(OPV)、有機場效電晶體(OFET)及發光電化學電池(LEEC)，較佳在OLED中使用式(I)之金屬-碳烯錯合物。

在一較佳實施例中，有機電子組件係包含發光層之OLED，該發

光層包含至少一種本發明之式(I)之金屬-碳烯錯合物。

上文提及之式(I)之金屬-碳烯錯合物及其混合物突出地適宜作為有機發光二極體(OLED)中之發射體分子。配位體之變化使得可提供在電磁波譜之紅區、綠區且尤其藍區中呈現電致發光之對應錯合物。因此，本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物突出地適宜作為發射體物質，此乃因其在電磁波譜之可見區中，例如在400 nm至800 nm、較佳400 nm至600 nm下具有發射(電致發光)。本發明錯合物使得可提供在電磁波譜之紅區、綠區及藍區中具有電致發光之化合物。因此，可藉助本發明錯合物作為發射體物質，以提供工業上可用之OLED。

另外，本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物可用作基質材料、電荷傳輸材料，尤其電洞傳輸材料及/或電荷阻擋體。

本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物較佳用作發射體及/或電荷傳輸材料及/或基質材料，更佳用作發射體。

本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物之特別特性係，當在OLED中使用時尤其高之效率、良好之CIE色彩位置(color loci)及長壽命。

因此，本申請案進一步提供包含至少一種本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物的OLED。本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物在OLED中較佳用作發射體、基質材料、電荷傳輸材料，尤其電洞傳輸材料及/或電荷阻擋體，更佳用作發射體及/或電洞傳輸材料，最佳用作發射體。

本申請案亦提供通式(I)之金屬-碳烯錯合物在OLED中之用途，其較佳用作發射體、基質材料、電荷傳輸材料，尤其電洞傳輸材料及/或電荷阻擋體，更佳用作發射體及/或電洞傳輸材料，最佳用作發射體。

有機光二極體原則上係由複數個層形成，例如：

- 陽極(1)

- 電洞傳輸層(2)
- 發光層(3)
- 電子傳輸層(4)
- 陰極(5)

然而，亦可能之情形係，OLED並不具有所有所提及之層；例如，包含層(1) (陽極)、(3) (發光層)及(5) (陰極)之OLED同樣係適宜的，在此情形中，層(2) (電洞傳輸層)及(4) (電子傳輸層)之功能假定為鄰接層。具有層(1)、(2)、(3)及(5)或層(1)、(3)、(4)及(5)之OLED同樣係適宜的。

通式(I)之金屬-碳烯錯合物較佳用作發光層(3)中之發射體分子及/或基質材料。除用作發光層(3)中之發射體分子及/或基質材料外或代替用於發光層中，本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物亦可用作電洞傳輸層(2)或電子傳輸層(4)中之電荷傳輸材料及/或用作電荷阻擋體，較佳用作電洞傳輸層(2)中之電荷傳輸材料(電洞傳輸材料)。

因此，本申請案進一步提供包含至少一種本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物的發光層，該等錯合物較佳作為發射體材料及/或基質材料，更佳作為發射體材料。較佳之通式(I)之金屬-碳烯錯合物已在上文指定。

在另一實施例中，本發明係關於由至少一種本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物組成之發光層。

根據本發明使用之通式(I)之金屬-碳烯錯合物可以本體存在於發光層中，即無另外添加。然而，亦可能之情形係，除根據本發明使用之通式(I)之金屬-碳烯錯合物外，另外化合物亦存在於發光層中。另外，可使用稀釋劑材料(基質材料)。此稀釋劑材料可為聚合物，例如聚(N-乙基基吡啶)或聚矽烷。然而，該稀釋劑材料同樣可為小分子，例如4,4'-N,N'-二吡啶聯苯(CDP)或三級芳香族胺。當使用稀釋劑材料

時，本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物在發光層中之比例通常小於40重量%，較佳為3重量%至30重量%。本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物較佳用於基質中。因此，發光層較佳包含至少一種本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物及至少一種基質材料。

除上文提及之稀釋材料外，適宜基質材料原則上係下文指定作為電洞及電子傳輸材料之材料以及碳錯合物，例如式(I)之碳烯錯合物或WO 2005/019373中提及之碳烯錯合物。尤其適宜者係咔唑衍生物，例如4,4'-雙(咔唑-9-基)-2,2'-二甲基聯苯(CDBP)、4,4'-雙(咔唑-9-基)聯苯(CBP)、1,3-雙(N-咔唑基)苯(mCP)、及以下申請案中指定之基質材料：WO 2008/034758、WO 2009/003919。

在以下公開案中指定可為小分子或所提及小分子之(共)聚合物之其他適宜基質材料：

WO 2007108459 (H-1至H-37)，較佳為H-20至H-22及H-32至H-37，最佳為H-20、H-32、H-36、H-37；WO 2008035571 A1(主體1至主體6)；JP 2010135467(化合物1至46及主體-1至主體-39及主體-43)；WO 2009008100化合物1至67，較佳為3、4、7至12、55、59、63至67，更佳為4、8至12、55、59、64、65及67；WO 2009008099化合物1至110；WO 2008140114化合物1-1至1-50；WO 2008090912化合物OC-7至OC-36及聚合物Mo-42至Mo-51；JP 2008084913 H-1至H-70；WO 2007077810化合物1至44，較佳為1、2、4-6、8、19-22、26、28-30、32、36、39-44；WO 201001830單體1-1至1-9之聚合物，較佳為1-3、1-7及1-9之聚合物；WO 2008029729化合物1-1至1-36之聚合物；WO 20100443342 HS-1至HS-101及BH-1至BH-17，較佳為BH-1至BH-17；JP 2009182298基於單體1至75之(共)聚合物；JP 2009170764；JP 2009135183基於單體1-14之(共)聚合物；WO 2009063757較佳為基於單體1-1至1-26之(共)聚合物；WO 2008146838

化合物a-1至a-43及1-1至1-46；JP 2008207520基於單體1-1至1-26之(共)聚合物；JP 2008066569基於單體1-1至1-16之(共)聚合物；WO 2008029652基於單體1-1至1-52之(共)聚合物；WO 2007114244基於單體1-1至1-18之(共)聚合物；JP 2010040830化合物HA-1至HA-20、HB-1至HB-16、HC-1至HC-23及基於單體HD-1至HD-12之(共)聚合物；JP 2009021336；WO 2010090077化合物1至55；WO 2010079678化合物H1至H42；WO 2010067746；WO 2010044342化合物HS-1至HS-101及聚-1至聚-4；JP 2010114180化合物PH-1至PH-36；US2009284138化合物1至111及H1至H71；WO 2008072596化合物1至45；JP 2010021336化合物H-1至H-38，較佳為H-1；WO 2010004877化合物H-1至H-60；JP 2009267255化合物1-1至1-105；WO 2009104488化合物1-1至1-38；WO 2009086028；US 2009153034；US 2009134784；WO 2009084413化合物2-1至2-56；JP 2009114369化合物2-1至2-40；JP 2009114370化合物1至67；WO 2009060742化合物2-1至2-56；WO 2009060757化合物1-1至1-76；WO 2009060780化合物1-1至1-70；WO 2009060779化合物1-1至1-42；WO 2008156105化合物1至54；JP 2009059767化合物1至20；JP 2008074939化合物1至256；JP 2008021687化合物1至50；WO 2007119816化合物1至37；WO 2010087222化合物H-1至H-31；WO 2010095564化合物主體-1至主體-61；WO 2007108362；WO 2009003898；WO 2009003919；WO 2010040777；US 2007224446及WO 06128800。

在一尤佳實施例中，下文指定之一或多種通式(X)化合物用作基質材料。通式(X)化合物之較佳實施例同樣在下文指定。

上文提及之OLED層中之個別層又可由兩個或更多個層形成。例如，電洞傳輸層可由一個自電極向其中注入電洞之層及將電洞傳輸遠離電洞注入層且傳輸至發光層中之層形成。電子傳輸層同樣可由複數

個層組成，例如由經由電極向其中注入電子之層及自電子注入層接收電子並將電子傳輸至發光層中之層組成。該等所提及層各自根據諸如下述因素進行選擇：能階、熱阻及電荷載流子遷移率以及所提及層與有機層或金屬電極之能量差。熟習此項技術者能夠選擇OLED之構造，以使其與根據本發明用作發射體物質之本發明異配錯合物最佳匹配。

為獲得尤其高效之OLED，電洞傳輸層之HOMO（最高佔用分子軌域）應與陽極之功函數匹配，且電子傳輸層之LUMO（最低未佔用分子軌域）應與陰極之功函數匹配。

本申請案進一步提供包含至少一個本發明發光層之OLED。OLED中之其他層可由通常用於該等層中且已為熟習此項技術者所習知之任一材料形成。

適宜用於上文提及之層（陽極、陰極、電洞及電子注入材料、電洞及電子傳輸材料及電洞及電子阻擋體材料、基質材料、螢光及磷光發射體）的材料已為熟習此項技術者所習知，且在（例如）H. Meng, N. Herron, *Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Devices in Organic Light-Emitting Materials and Devices*, Z. Li, H. Meng編輯，Taylor & Francis, 2007，第3章，第295至411頁中指定。

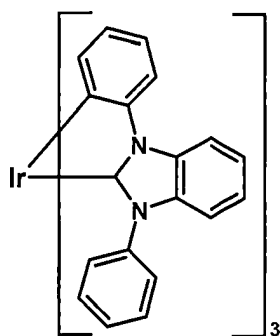
陽極係提供正電荷載流子之電極。其可由（例如）包含金屬、不同金屬之混合物、金屬合金、金屬氧化物或不同金屬氧化物之混合物的材料構成。或者，陽極可為導電性聚合物。適宜金屬包含元素週期表第11、4、5及6族之金屬以及第8至10族之過渡金屬。當陽極擬為透明時，通常使用元素週期表第12、13及14族之混合金屬氧化物，例如氧化銦錫(ITO)。同樣可能之情形係，陽極(1)包含有機材料，例如聚苯胺，如（例如）Nature，第357卷，第477至479頁(1992年6月11日)中所述。陽極或陰極中之至少一者應至少部分透明，以能夠發射所形成之

光。

適宜用於本發明OLED之層(2)之電洞傳輸材料揭示於(例如) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第4版, 第18卷, 第837至860頁, 1996。電洞傳輸分子或聚合物可用作電洞傳輸材料。常用之電洞傳輸分子選自由下列組成之群: 4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]聯苯(α -NPD)、N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-[1,1'-聯苯]-4,4'-二胺(TPD)、1,1-雙[(二-4-甲苯基胺基)苯基]環己烷(TAPC)、N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)聯苯]-4,4'-二胺(ETPD)、四(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-伸苯基二胺(PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯基胺基苯乙烯(TPS)、對-(二乙基胺基)苯甲醛二苯基脲(DEH)、三苯基胺(TPA)、雙[4-(N,N-二乙基胺基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[對-(二乙基胺基)苯乙烯基]-5-[對-(二乙基胺基)苯基]吡啶(PPR或DEASP)、1,2-反式-雙(9H-卡啶-9-基)-環丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-聯苯)-4,4'-二胺(TTB); 氟化合物, 例如2,2',7,7'-四(N,N-二-甲苯基)胺基-9,9-螺二萘(螺-TTB)、N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)-9,9-螺二萘(螺-NPB)及9,9-雙(4-(N,N-雙-聯苯-4-基-胺基)苯基-9H-萘; 聯苯胺化合物, 例如N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺; 及吡啶化合物, 例如酞菁銅。常用之電洞傳輸聚合物選自由下列組成之群: 聚乙炔基卡啶、(苯基甲基)聚矽烷及聚苯胺。亦可藉由向諸如聚苯乙烯及聚碳酸酯等聚合物中摻雜電洞傳輸分子來獲得電洞傳輸聚合物。適宜電洞傳輸分子係先前上文提及之分子。

另外, 在一個實施例中, 可使用碳烯錯合物作為電洞導體材料, 在該情形中, 至少一種電洞導體材料之帶隙通常大於所用發射體材料之帶隙。在本申請案之上下文中, 帶隙應理解為意指三重態能量。適宜碳烯錯合物係(例如)本發明之通式(I)之卡賓(carbine)錯合

物、闡述於 WO 2005/ 019373 A2、WO 2006/056418 A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981及WO 2008/000727 中之碳烯錯合物。適宜碳烯錯合物之一個實例係具有下式之 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ ：



$\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 。

電洞傳輸層亦可以電子方式摻雜，以改良所用材料之傳輸特性，以首先使層厚度更充分(避免針孔/短路)且其次使器件之操作電壓最小化。電子摻雜已為熟習此項技術者所習知，且揭示於(例如) W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., 第94卷，第1期，2003年7月1日(p摻雜之有機層)；A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 第82卷，第25期，2003年6月23日；及Pfeiffer等人，Organic Electronics 2003, 4, 89-103；及K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Chem. Soc. Rev. 2007, 107, 1233。例如，可在電洞傳輸層中使用混合物，尤其達成電洞傳輸層之電p摻雜之混合物。p摻雜係藉由添加氧化材料而達成。該等混合物可為(例如)以下混合物：上文提及之電洞傳輸材料與至少一種金屬氧化物之混合物，該至少一種金屬氧化物係例如 MoO_2 、 MoO_3 、 WO_x 、 ReO_3 及/或 V_2O_5 ，較佳為 MoO_3 及/或 ReO_3 ，更佳為 ReO_3 ；或包含上文提及之電洞傳輸材料及一或多種選自以下之化合物的混合物：7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(TCNQ)、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷($\text{F}_4\text{-TCNQ}$)、2,5-雙(2-羥基乙氧基)-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷、雙(四-正丁基銨)四氰基二苯酚

醯二甲烷、2,5-二甲基-7,7,8,8-四氫基醯二甲烷、四氫基乙烯、11,11,12,12-四氫基萘-2,6-醯二甲烷、2-氫-7,7,8,8-四氫基醯二甲烷、2,5-二氫-7,7,8,8-四氫基醯二甲烷、二氫基亞甲基-1,3,4,5,7,8-六氫-6H-萘-2-亞基)丙二腈(F_6 -TNAP)、 $Mo(tfd)_3$ (來自Kahn等人, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131 (35), 12530-12531)、如EP 1988587及EP 2180029中所闡述之化合物及如EP 09153776.1中所提及之醯化合物。

適宜用於本發明OLED之層(4)之電子傳輸材料包含與類𪗇辛(oxinoid)化合物螯合之金屬, 例如叁(8-羥基喹啉根)鋁(Alq_3); 基於啡啉之化合物, 例如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(DDPA=BCP)、4,7-二苯基-1,10-啡啉(Bphen)、2,4,7,9-四苯基-1,10-啡啉、4,7-二苯基-1,10-啡啉(DPA)或揭示於EP1786050、EP1970371或EP1097981中之啡啉衍生物; 及唑化合物, 例如2-(4-聯苯基)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)及3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)。層(4)可用以緩和(ease)電子傳輸且可用作緩衝層或用作障壁層, 以阻止激子在OLED各層之界面處淬滅。層(4)較佳改良電子之遷移率且降低激子之猝滅。

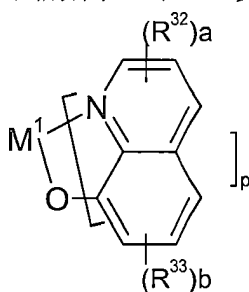
亦可在電子傳輸層中使用至少兩種材料之混合物, 在該情形中, 至少一種材料係電子傳導的。較佳地, 在該混合之電子傳輸層中, 使用至少一種啡啉化合物(較佳為BCP), 或至少一種下文式(VIII)之吡啶化合物(較佳為下文式(VIIIaa)化合物)。更佳地, 在混合之電子傳輸層中, 除至少一種啡啉化合物外, 亦使用鹼土金屬或鹼金屬羥基喹啉化物錯合物, 例如Li_q。適宜鹼土金屬或鹼金屬羥基喹啉化物錯合物在下文指定(式VII)。

電子傳輸層亦可以電子方式摻雜, 以改良所用材料之傳輸特性, 以首先使層厚度更充分(避免針孔/短路)且其次使器件之操作電壓最小化。電子摻雜已為熟習此項技術者所習知, 且揭示於(例如) W.

Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., 第94卷, 第1期, 2003年7月1日(p摻雜之有機層); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 第82卷, 第25期, 2003年6月23日; 及Pfeiffer等人, Organic Electronics 2003, 4, 89-103; 及K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Chem. Soc. Rev. 2007, 107, 1233。例如, 可使用達成電子傳輸層之電n摻雜之混合物。n摻雜係藉由添加還原材料而達成。該等混合物可為(例如)上文提及之電子傳輸材料與鹼金屬/鹼土金屬或鹼金屬/鹼土金屬鹽(例如Li、Cs、Ca、Sr、Cs₂CO₃)、與鹼金屬錯合物(例如8-羥基喹啉合鋰(Liq))、及與Y、Ce、Sm、Gd、Tb、Er、Tm、Yb、Li₃N、Rb₂CO₃、鄰苯二甲酸二鉀、來自EP 1786050之W(hpp)₄、或與如EP 1837926 B1中所闡述之化合物之混合物。

因此, 本發明亦係關於所包含之電子傳輸層包含至少兩種不同材料且其中至少一種材料係電子傳導之本發明OLED。

在一較佳實施例中, 電子傳輸層包含至少一種通式(VII)化合物



其中

R³²及R³³各自獨立地係F、C₁-C₈-烷基或視情況經一或多個C₁-C₈-烷基取代之C₆-C₁₄-芳基, 或

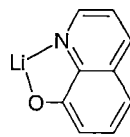
兩個R³²及/或R³³取代基一起形成視情況經一或多個C₁-C₈-烷基取代之稠合苯環;

a及b 各自獨立地係0、或1、2或3,

M¹ 係鹼金屬原子或鹼土金屬原子,

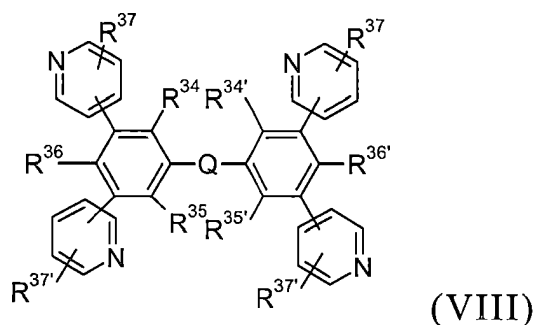
p 當M¹係鹼金屬原子時, p係1, 當M¹係鹼土金屬原子時, p係

2。



極其佳之式(VII)化合物係 (Liq)，其可以單一物質或以諸如 Li_gQ_g (其中 g 係整數，例如 Li_6Q_6) 等其他形式存在。Q 係 8-羥基喹啉化物配位體或 8-羥基喹啉化物衍生物。

在另一較佳實施例中，電子傳輸層包含至少一種式(VIII)化合物，



其中

R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 $\text{R}^{34'}$ 、 $\text{R}^{35'}$ 、 $\text{R}^{36'}$ 及 $\text{R}^{37'}$ 各自獨立地係 H、 C_1 - C_{18} -烷基、經 E 取代及/或間雜有 D 之 C_1 - C_{18} -烷基、 C_6 - C_{24} -芳基、經 G 取代之 C_6 - C_{24} -芳基、 C_2 - C_{20} -雜芳基或經 G 取代之 C_2 - C_{20} -雜芳基，

Q 係伸芳基或伸雜芳基，其各自視情況經 G 取代；

D 係 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^{40}-$ 、 $-\text{SiR}^{45}\text{R}^{46}-$ 、 $-\text{POR}^{47}-$ 、 $-\text{CR}^{38}=\text{CR}^{39}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ；且

E 係 $-\text{OR}^{44}$ 、 $-\text{SR}^{44}$ 、 $-\text{NR}^{40}\text{R}^{41}$ 、 $-\text{COR}^{43}$ 、 $-\text{COOR}^{42}$ 、 $-\text{CONR}^{40}\text{R}^{41}$ 、 $-\text{CN}$ 或 F；

G 係 E、 C_1 - C_{18} -烷基、間雜有 D 之 C_1 - C_{18} -烷基、 C_1 - C_{18} -全氟烷基、 C_1 - C_{18} -烷氧基或經 E 取代及/或間雜有 D 之 C_1 - C_{18} -烷氧基，

其中

R^{38} 及 R^{39} 各自獨立地係 H、 C_6 - C_{18} -芳基、經 C_1 - C_{18} -烷基或 C_1 - C_{18} -烷

氧基取代之C₆-C₁₈-芳基、C₁-C₁₈-烷基或間雜有-O-之C₁-C₁₈-烷基；

R⁴⁰及R⁴¹各自獨立地係C₆-C₁₈-芳基、經C₁-C₁₈-烷基或C₁-C₁₈-烷氧基取代之C₆-C₁₈-芳基、C₁-C₁₈-烷基或間雜有-O-之C₁-C₁₈-烷基；
或

R⁴⁰及R⁴¹一起形成6員環；

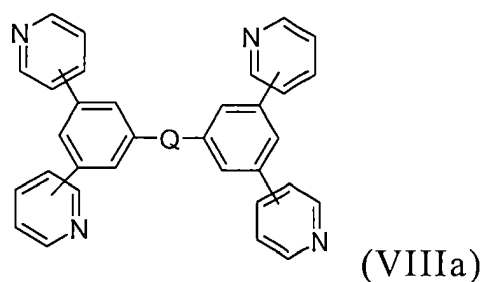
R⁴²及R⁴³各自獨立地係C₆-C₁₈-芳基、經C₁-C₁₈-烷基或C₁-C₁₈-烷氧基取代之C₆-C₁₈-芳基、C₁-C₁₈-烷基或間雜有-O-之C₁-C₁₈-烷基，

R⁴⁴ 係C₆-C₁₈-芳基、經C₁-C₁₈-烷基或C₁-C₁₈-烷氧基取代之C₆-C₁₈-芳基、C₁-C₁₈-烷基或間雜有-O-之C₁-C₁₈-烷基，

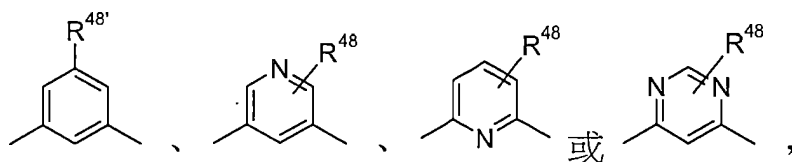
R⁴⁵及R⁴⁶各自獨立地係C₁-C₁₈-烷基、C₆-C₁₈-芳基或經C₁-C₁₈-烷基取代之C₆-C₁₈-芳基，

R⁴⁷ 係C₁-C₁₈-烷基、C₆-C₁₈-芳基或經C₁-C₁₈-烷基取代之C₆-C₁₈-芳基。

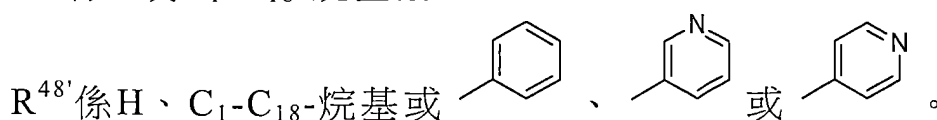
較佳之式(VIII)化合物係式(VIIIa)化合物



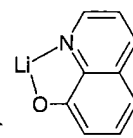
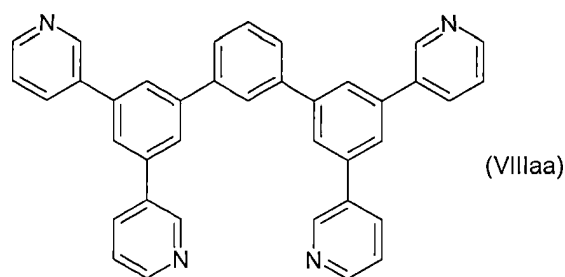
其中Q係：

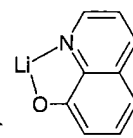


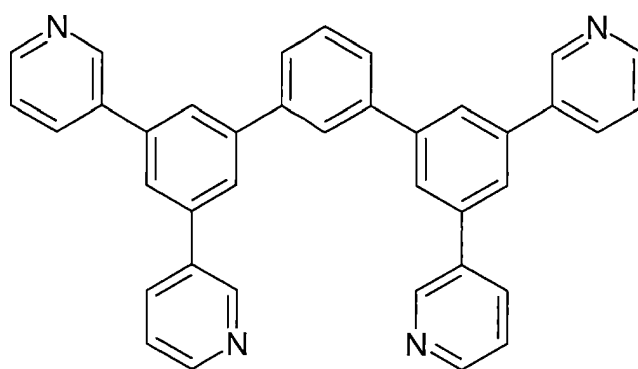
R⁴⁸係H或C₁-C₁₈-烷基且



尤佳者係式(VIIIaa)化合物



在另一極其佳實施例中，電子傳輸層包含式  化合物(Liq) 及下式化合物



VIIIaa。

在一較佳實施例中，電子傳輸層包含99重量%至1重量%、較佳75重量%至25重量%、更佳約50重量%之量的式(VII)化合物，其中式(VII)化合物的量與式(VIII)化合物的量相加至多總共為100重量%。

式(VIII)化合物之製備闡述於J. Kido等人，Chem. Commun. (2008) 5821-5823；J. Kido等人，Chem. Mater. 20 (2008) 5951-5953及JP 2008-127326中，或該等化合物可以與揭示於上文提及文件中之方法類似之方式來製備。

式(VII)化合物之製備闡述於(例如) Christoph Schmitz等人，Chem. Mater. 12 (2000) 3012-3019及WO 00/32717中，或該等化合物可以與揭示於上文提及文件中之方法類似之方式來製備。

在一較佳實施例中，本發明係關於其中之電子傳輸層包含至少一種啡啉衍生物及/或吡啶衍生物之本發明OLED。

在另一較佳實施例中，本發明係關於其中之電子傳輸層包含至少一種啡啉衍生物及/或吡啶衍生物及至少一種鹼金屬羥基喹啉化物錯合物之本發明OLED。

在另一較佳實施例中，本發明係關於其中之電子傳輸層包含至少一種啡啉衍生物及/或吡啶衍生物及8-羥基喹啉合鋰的本發明OLED。

上文提及作為電洞傳輸材料及電子傳輸材料之材料中的一些可實現若干個功能。例如，一些電子傳輸材料若具有低HOMO則同時為電洞阻擋材料。

陰極(5)係用以引入電子或負電荷載流子之電極。陰極可為任何具有較陽極為低之功函數的金屬或非金屬。適宜陰極材料選自由下列組成之群：元素週期表第1族之鹼金屬，例如Li、Cs；第2族之鹼土金屬；第12族之金屬，包含稀土金屬及鏷系元素及鈷系元素。另外，可使用諸如鋁、銦、鈣、鋇、釷及鎂等金屬及其組合。另外，可將包含鋰之有機金屬化合物，例如8-羥基喹啉合鋰(Liq)、CsF、NaF、KF、Cs₂CO₃或LiF施加於有機層與陰極之間作為電子注入層，以降低操作電壓。

本發明OLED可另外包含熟習此項技術者所習知之其他層。例如，可在層(2)與發光層(3)之間施加緩和正電荷之傳輸及/或使各層之帶隙相互匹配之層。或者，此其他層可用作保護層。以類似方式，可在發光層(3)與層(4)之間存在另外層，以緩和負電荷之傳輸及/或使各層之帶隙相互匹配。或者，此層可用作保護層。

在一較佳實施例中，本發明之OLED除層(1)至(5)外亦包含下文所提及其他層中之至少一者：

- 介於陽極(1)與電洞傳輸層(2)之間之電洞注入層；
- 介於電洞傳輸層(2)與發光層(3)之間之電子阻擋層；
- 介於發光層(3)與電子傳輸層(4)之間之電洞阻擋層；
- 介於電子傳輸層(4)與陰極(5)之間之電子注入層。

然而，如先前上文所提及，亦可能之情形係，OLED並不具有所有所提及之層(1)至(5)；例如，包含層(1) (陽極)、(3) (發光層)及(5) (陰極)之OLED同樣係適宜的，在此情形中，層(2) (電洞傳輸層)及(4) (電子傳輸層)之功能假定為鄰接層。具有層(1)、(2)、(3)及(5)或層(1)、(3)、(4)及(5)之OLED同樣係適宜的。

熟習此項技術者已知如何選擇適宜材料(例如基於電化學研究)。適宜用於個別層之材料已為熟習此項技術者所習知，且揭示於(例如)WO 00/70655中。

另外，層(1)、(2)、(3)、(4)及(5)中之一些或全部可已經表面處理，以提高電荷載流子傳輸效率。用於所提及層中之每一者之材料的選擇較佳係藉由獲得具有高效率之OLED來確定。

本發明之OLED可藉由熟習此項技術者所習知之方法來產生。通常，OLED係藉由將個別層相繼氣相沈積至適宜基板上來產生。適宜基板係(例如)玻璃；無機材料，例如ITO或IZO；或聚合物膜。對於氣相沈積，可使用常用技術，例如熱蒸發、化學氣相沈積(CVD)、物理氣相沈積(PVD)及其他。

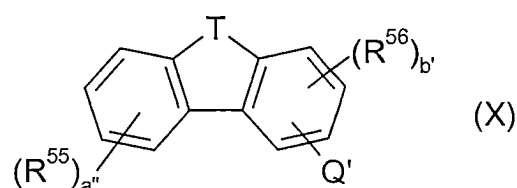
在一替代方法中，有機層可自存於適宜溶劑中之溶液或分散液塗佈，在該情形中，使用熟習此項技術者所習知之塗佈技術。適宜塗佈技術係(例如)旋轉塗佈、澆注方法、朗謬-布洛傑(Langmuir-Blodgett)(「LB」)方法、噴墨印刷方法、浸漬塗佈、凸版印刷、網板印刷、刮刀印刷、狹縫塗佈、輥印刷、反向輥印刷、膠版微影印刷、柔版印刷、捲筒印刷、噴霧塗佈、藉由刷子塗佈或移動印刷及諸如此

類。在所提及方法中，除上文提及之氣相沈積以外，較佳者係旋轉塗佈、噴墨印刷方法及澆注方法，此乃因其實施起來特別簡單且廉價。在OLED層係藉由旋轉塗佈方法、澆注方法或噴墨印刷方法獲得之情形中，塗層可使用藉由將組合物以0.0001重量%至90重量%之濃度溶解於適宜有機溶劑中製備之溶液來獲得，該適宜有機溶劑係(例如)苯、甲苯、二甲苯、四氫呋喃、甲基四氫呋喃、N,N-二甲基甲醯胺、丙酮、乙腈、苯甲醚、二氯甲烷、二甲基亞砷、水及其混合物。

OLED之各層可全部藉由相同的塗佈方法產生。此外，亦可實施兩種或更多種不同的塗佈方法來產生OLED之各層。

通常，不同層具有以下厚度：陽極(2) 500 Å至5000 Å，較佳為1000 Å至2000 Å(埃)；電洞傳輸層(3) 50 Å至1000 Å，較佳為200 Å至800 Å；發光層(4) 10 Å至1000 Å，較佳為100 Å至800 Å；電子傳輸層(5) 50 Å至1000 Å，較佳為200 Å至800 Å；陰極(6) 200 Å至10 000 Å，較佳為300 Å至5000 Å。另外，亦可藉由混合將若干個層組合。例如，可將電洞傳輸材料與發光層材料混合且隨後一起施加。電洞及電子重組區域在本發明OLED中之位置且因此OLED之發射光譜可受每一層之相對厚度及濃度比率所影響。此意指，電子傳輸層之厚度應較佳經選擇而使電子/電洞重組區域位於發光層內。OLED中之個別層之層厚度之比率取決於所用之材料。所用任何另外層之層厚度已為熟習此項技術者所習知。

在一較佳實施例中，本發明係關於包含至少一種本發明金屬-碳烯錯合物及至少一種通式(X)化合物之OLED

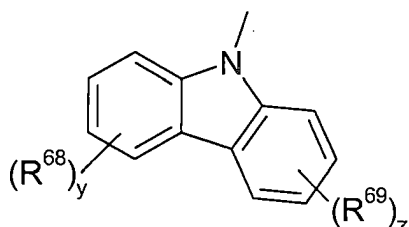


其中

T 係 NR^{57} 、S、O 或 PR^{57} ，較佳為 S 或 O，更佳為 O；

R^{57} 係芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基；

Q' 係 $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ 、 $-\text{SiR}^{70}\text{R}^{71}\text{R}^{72}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$ 、 $-\text{PR}^{62}\text{R}^{63}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{64}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{65}$ 、 $-\text{SR}^{66}$ 或 $-\text{OR}^{67}$ ，較佳為 $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ ；更佳為



其中

R^{68} 、 R^{69} 各自獨立地係烷基、環烷基、雜環烷基、芳基或雜芳基；較佳為甲基、呋喃基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基；

y、z 各自獨立地係 0、1、2、3 或 4，較佳為 0 或 1；

R^{55} 、 R^{56} 各自獨立地係烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、 $\text{SiR}^{70}\text{R}^{71}\text{R}^{72}$ 、Q' 基團或具有供體或受體作用之基團；

a'' 係 0、1、2、3 或 4；

b' 係 0、1、2 或 3；

R^{58} 、 R^{59} 與氮原子一起形成環狀基團，該環狀基團具有 3 至 10 個環原子且可未經取代或經一或多個選自烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體作用之基團之取代基取代，及/或可稠合至一或多個另外之具有 3 至 10 個環原子之環狀基團，其中該等稠合基團可未經取代或經一或多個選自烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體作用之基團之取代基取代；

R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 各自獨立

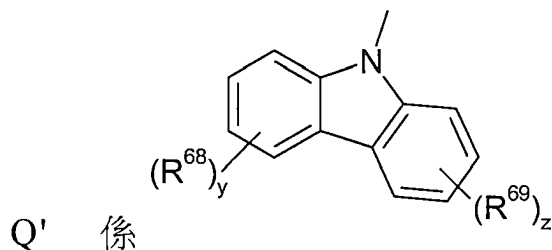
地係芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，

或

兩個通式(X)單元經由直鏈或具支鏈之視情況間雜有至少一個雜原子的飽和或不飽和橋、經由鍵結或經由O彼此橋接。

較佳者係式(X)化合物，其中：

T 係S或O，較佳為O，且

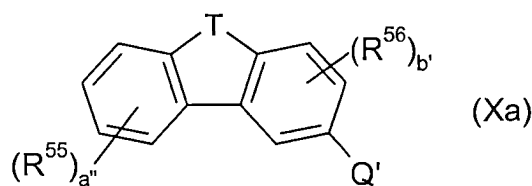


其中

R^{68} 、 R^{69} 各自獨立地係烷基、環烷基、雜環烷基、芳基或雜芳基；較佳為甲基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基；

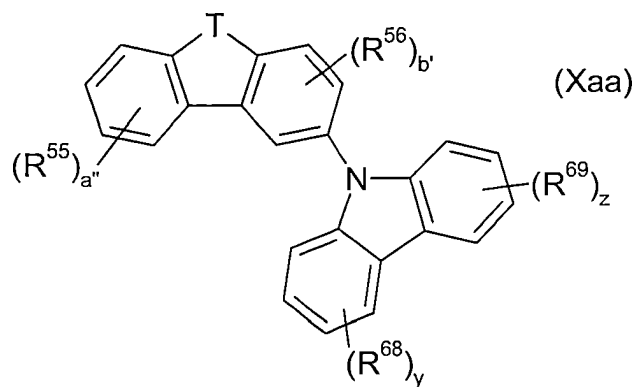
y、z 各自獨立地係0、1、2、3或4，較佳為0或1。

尤佳之式(X)化合物具有下式(Xa)：



其中符號及下標Q'、T、 R^{55} 、 R^{56} 、a''及b'各自如上文所定義。

極其佳之式(X)化合物具有式(Xaa)：



其中符號及下標 R^{68} 、 R^{69} 、 y 、 z 、 T 、 R^{55} 、 R^{56} 、 a'' 及 b' 各自如上文所定義。

在一極其佳實施例中，在式(Xaa)中：

T 係O或S，較佳為O；

a'' 係1；

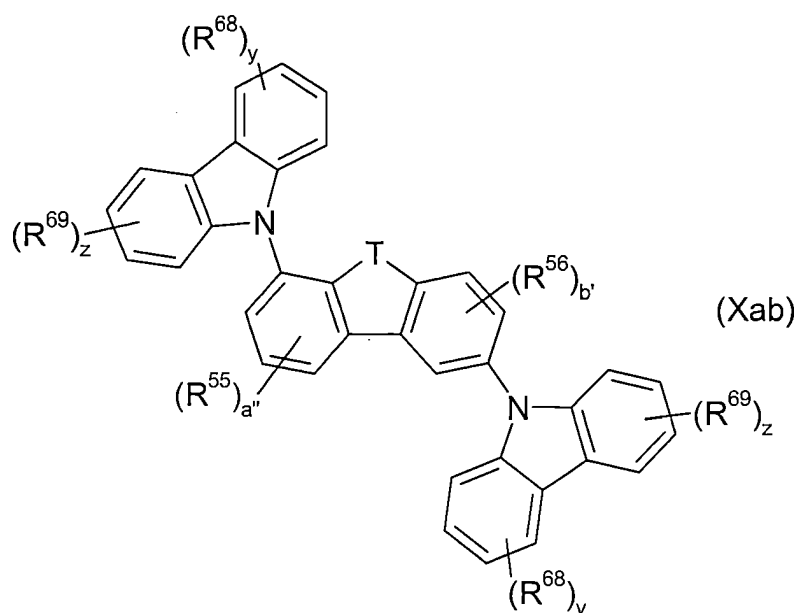
b' 係0；

y 、 z 各自獨立地係0或1；且

R^{68} 、 R^{69} 各自獨立地係甲基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基

R^{55} 係經取代苯基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

另外較佳之式(X)化合物具有式(Xab)：



其中符號及下標 R^{68} 、 R^{69} 、 y 、 z 、 T 、 R^{55} 、 R^{56} 、 a'' 及 b' 各自獨立地如上文所定義。

在一極其佳實施例中，在式(Xab)中：

T 係O或S，較佳為O；

a'' 係0；

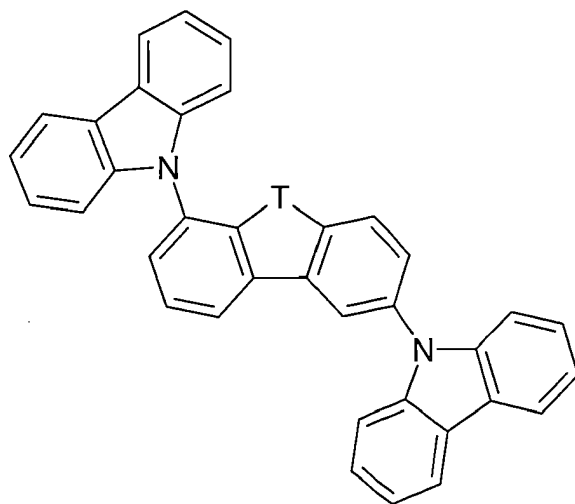
b' 係0；

y 、 z 各自獨立地係0或1；且

R^{68} 、 R^{69} 各自獨立地係甲基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基

R^{55} 係經取代苯基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

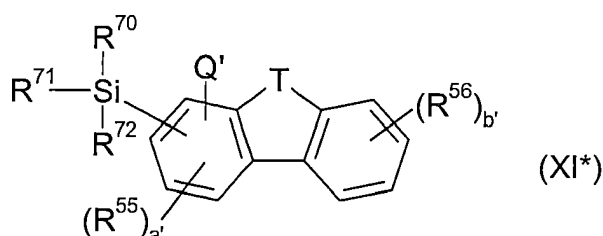
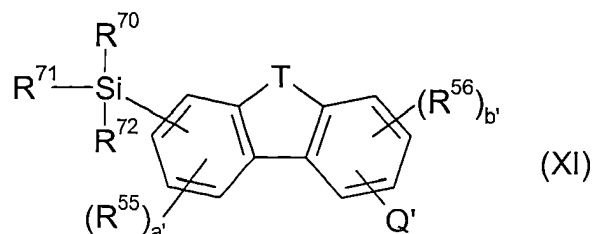
極其佳之式(Xab)化合物係：



其中 T 係O或S，較佳為O。

式(X)化合物可藉由(例如)闡述於WO 2010079051、WO 2007/077810、JP 2009267255或US 20090017331 A1及WO 2009/003898中之方法或以與上文提及文件所述之方法類似之方式來製備。

在另一較佳實施例中，式(X)化合物具有式(XI)或(XI*)：



其中

T 係 NR^{57} 、S、O 或 PR^{57} ；

R^{57} 係芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基；

Q' 係 $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ 、 $-\text{SiR}^{70}\text{R}^{71}\text{R}^{72}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$ 、 $-\text{PR}^{62}\text{R}^{63}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{64}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{65}$ 、 $-\text{SR}^{66}$ 或 $-\text{OR}^{67}$ ；

R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 各自獨立地係芳基、雜芳基、烷基、環烷基、雜環烷基或 OR^{73} ，

R^{55} 、 R^{56} 各自獨立地係烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、 Q' 基團或具有供體或受體作用之基團；

a' 、 b' 對於式 (XI) 化合物，各自獨立地係 0、1、2、3；對於式 (XI*) 化合物， a' 係 0、1、2 且 b' 係 0、1、2、3、4；

R^{58} 、 R^{59} 與氮原子一起形成環狀基團，該環狀基團具有 3 至 10 個環原子且可未經取代或經一或多個選自烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體作用之基團之取代基取代，及/或可稠合至一或多個另外之具有 3 至 10 個環原子之環狀基團，其中該等稠合基團可未經取代或經一或多個選自烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體作用之基團之取代基取代；

R^{73} 各自獨立地係 $SiR^{74}R^{75}R^{76}$ 、芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，其視情況經 OR^{77} 基團取代，

R^{77} 各自獨立地係 $SiR^{74}R^{75}R^{76}$ 、芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，

R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 各自獨立地係芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，

或

兩個通式(XI)及/或(XI*)單元經由直鏈或具支鏈之視情況間雜有至少一個雜原子的飽和或不飽和橋或經由O彼此橋接，其中通式(XI)及/或(XI*)中之該橋在每一情形中附接至矽原子以代替 R^{71} 。

通式(X)化合物可與所主張之錯合物組合用作基質(稀釋劑材料)、電洞/激子阻擋體、電子/激子阻擋體、電子傳輸材料或電洞傳輸材料，該等錯合物則較佳用作發射體。本發明之包括至少一種式(X)化合物及式(I)化合物之OLED呈現尤其良好之效率及壽命。端視所用式(X)化合物之功能而定，其可以純淨形式或以不同混合比率存在。在一尤佳實施例中，一或多種式(X)化合物係用作發光層中之基質材料。

對於通式(X)化合物，尤其對於 R^{55} 至 R^{77} 基團：

術語芳基基團(radical或group)、雜芳基基團、烷基基團、環烷基基團、雜環烷基基團、烯基基團、炔基基團及具有供體及/或受體作用之基團各自如下文所定義：

芳基基團(radical或group)應理解為意指具有6至30個碳原子、較佳6至18個碳原子之基本骨架且自芳香族環或複數個稠合芳香族環形成之基團。適宜的基本骨架係(例如)苯基、萘基、蒽基或菲基、茛基或蒾基。此基本骨架可未經取代(此意指可取代之所有碳原子具有氫原子)，或可在該基本骨架之一個、一個以上或所有可取代位置上經

取代。

適宜取代基係(例如)氬；烷氧基；芳基氧基；烷基胺基；芳基胺基；呋唑基；甲矽烷基 $\text{SiR}^{78}\text{R}^{79}\text{R}^{80}$ ，適宜甲矽烷基 $\text{SiR}^{78}\text{R}^{79}\text{R}^{80}$ 在下文指定；烷基，較佳為具有1至8個碳原子之烷基，更佳為甲基、乙基或異丙基；芳基，較佳為 C_6 -芳基，其又可經取代或未經取代；雜芳基，較佳為包含至少一個氮原子之雜芳基，更佳為吡啶基及呋唑基；烯基，較佳為具有一個雙鍵之烯基，更佳為具有一個雙鍵及1至8個碳原子之烯基；炔基，較佳為具有一個三鍵之炔基，更佳為具有一個三鍵及1至8個碳原子之炔基；或具有供體或受體作用之基團。適宜的具有供體或受體作用之基團在下文指定。經取代芳基最佳具有選自由下列組成之群之取代基：甲基、乙基、異丙基、烷氧基、雜芳基、鹵素、擬鹵素及胺基，較佳為芳基胺基。芳基基團或芳基較佳為 C_6 - C_{18} -芳基，更佳為 C_6 -芳基，其視情況經至少一個或一個以上之上文提及取代基取代。 C_6 - C_{18} -芳基(較佳為 C_6 -芳基)更佳地不含有、具有1個、2個、3個或4個，最佳地不含有、具有1個或2個上文提及之取代基。

雜芳基基團或雜芳基應理解為意指，與上文提及之芳基之不同之處在於芳基基本骨架中之至少一個碳原子由雜原子替換且雜芳基之基本骨架較佳具有5至18個環原子之基團。較佳之雜原子係N、O及S。尤佳之雜芳基適宜為含氮雜芳基。最佳地，基本骨架中之一個或兩個碳原子由雜原子、較佳氮替換。基本骨架尤其佳選自諸如吡啶、嘧啶及5員雜芳香族等系統，該等5員雜芳香族係例如吡咯、呋喃、呋唑、咪唑、噁吩、噁唑、三唑。另外，雜芳基可為稠合環系統，例如苯并呋喃基、苯并噁吩基、苯并吡咯基、二苯并呋喃基、二苯并噁吩基、啡啉基、呋唑基、氮雜呋唑基或二氮雜呋唑基。基本骨架可在該基本骨架之一個、一個以上或所有可取代位置上經取代。適宜取代基與先前對於芳基所指定者相同。

烷基基團或烷基應理解為意指，具有1至20個碳原子、較佳1至10個碳原子、更佳1至8個、最佳1至4個碳原子之基團。此烷基可為具支鏈或無支鏈的，且視情況間雜有一或多個雜原子，較佳為Si、N、O或S，更佳為N、O或S。另外，此烷基可經一或多個對於芳基所指定之取代基取代。另外，根據本發明存在之烷基可具有至少一個鹵素原子，例如F、Cl、Br或I，尤其F。在另一實施例中，根據本發明存在之烷基可完全經氟化。烷基亦可具有一或多個(雜)芳基。因此，例如，在本申請案之上下文中，苯甲基係經取代烷基。在此上下文中，上文所列示之所有(雜)芳基均係適宜的。烷基更佳選自由下列組成之群：甲基、乙基、異丙基、正丙基、正丁基、異丁基及第三丁基，極其佳係甲基及乙基。

環烷基基團或環烷基應理解為意指，具有3至20個碳原子、較佳3至10個碳原子、更佳3至8個碳原子之基團。此基本骨架可未經取代(此意指可取代之所有碳原子具有氫原子)，或在該基本骨架之一個、一個以上或全部可取代位置上經取代。適宜取代基係先前上文對於芳基所提及之基團。環烷基亦可具有一或多個(雜)芳基。適宜環烷基之實例係環丙基、環戊基及環己基。

雜環烷基基團或雜環烷基應理解為意指，與上文提及之環烷基之不同之處在於環烷基基本骨架中之至少一個碳原子由雜原子替換之基團。較佳之雜原子係N、O及S。最佳地，環烷基基本骨架中之一個或兩個碳原子由雜原子替換。適宜雜環烷基之實例係衍生自吡咯啉、六氫吡啉、六氫吡嗪、四氫呋喃、二噁烷之基團。

烯基基團或烯基應理解為意指，與上文提及之具有至少兩個碳原子之烷基對應且不同之處在於烷基之至少一個C-C單鍵由C-C雙鍵替換之基團。烯基較佳具有一個或兩個雙鍵。

炔基基團或炔基應理解為意指，與上文提及之具有至少兩個碳

三 鍵

基 ●

較
、
、
氧
鹵
(-
切(-
限(-
酸
基
、

R⁸³

230-

芳基或 OR^{76} ，適宜且較佳之烷基及芳基上文已經指定。 R^{81} 、 R^{82} 及 R^{83} 基團更佳為 C_1 - C_6 -烷基，例如甲基、乙基或異丙基；或苯基。在一較佳實施例中，在 $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$ 之情形中， R^{81} 、 R^{82} 及 R^{83} 較佳各自獨立地為經取代或未經取代之 C_1 - C_{20} -烷基或經取代或未經取代之芳基，較佳為苯基。

較佳之具有供體或受體作用的取代基選自由下列組成之群：

C_1 -至 C_{20} -烷氧基，較佳為 C_1 - C_6 -烷氧基，更佳為乙氧基或甲氧基； C_6 - C_{30} -芳基氧基，較佳為 C_6 - C_{10} -芳基氧基，更佳為苯基氧基； $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$ ，其中 R^{81} 、 R^{82} 及 R^{83} 較佳各自獨立地為經取代或未經取代之烷基或經取代或未經取代之芳基，較佳為苯基，例如 SiPh_3 或 SiMe ；鹵素基團，較佳為F、Cl，更佳為F；鹵化 C_1 - C_{20} -烷基，較佳為鹵化 C_1 - C_6 -烷基，最佳為氟化 C_1 - C_6 -烷基，例如 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 或 C_2F_5 ；胺基，較佳為二甲基胺基、二乙基胺基或二芳基胺基，更佳為二芳基胺基；擬鹵素基團，較佳為CN； $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_1\text{-C}_4\text{-烷基}$ ，較佳為 $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ ； $\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ ，較佳為 $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 。

極其佳之具有供體或受體作用的取代基選自由下列組成之群：甲氧基；苯基氧基；鹵化 C_1 - C_4 -烷基，較佳為 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 ；鹵素，較佳為F；CN； $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$ ，適宜的 R^{81} 、 R^{82} 及 R^{83} 基團先前已經指定，例如 SiMe_3 ；二芳基胺基($\text{NR}^{84}\text{R}^{85}$ ，其中 R^{84} 、 R^{85} 各自為 C_6 - C_{30} -芳基)； $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_1\text{-C}_4\text{-烷基}$ ，較佳為 $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ ； $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 。

鹵素基團較佳理解為意指F、Cl及Br，更佳為F及Cl，最佳為F。

擬鹵素基團較佳理解為意指CN、SCN及OCN，更佳為CN。

上文提及之具有供體或受體作用之基團不排除在本申請案中提及但不包括在上文具有供體或受體作用之基團之列示中的其他基團及取代基具有供體或受體作用的可能性。

上文提及之芳基基團、雜芳基基團、烷基基團、環烷基基團、

雜環烷基基團、烯基基團及具有供體及/或受體作用之基團可經取代或未經取代。在本申請案之上下文中，未經取代之基團應理解為意指基團之可取代原子具有氫原子之基團。在本申請案之上下文中，經取代基團應理解為意指至少在一個位置上一或多個可取代原子具有取代基以代替氫原子的基團。適宜取代基係上文對於芳基基團所指定之取代基。

當具有相同編號之基團在本申請案之化合物中出現一次以上時，該等基團可各自獨立地具有所指定之定義。

式(X)化合物中之T基團係 NR^{57} 、S、O或 PR^{57} ，較佳為 NR^{57} 、S或O，更佳為O或S，最佳為O。

R^{57} 基團係芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，較佳為芳基、雜芳基或烷基，更佳為芳基，其中上文提及之基團可未經取代或經取代。適宜取代基已在上文指定。 R^{65} 更佳係苯基，其可經上文提及之取代基取代或未經取代。 R^{57} 最佳係未經取代之苯基。

式(X)化合物中之Q'基團係 $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ 、 $-\text{SiR}^{70}\text{R}^{71}\text{R}^{72}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$ 、 $-\text{PR}^{62}\text{R}^{63}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{64}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{65}$ 、 $-\text{SR}^{66}$ 或 $-\text{OR}^{67}$ ；較佳為 $\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$ 或 $-\text{OR}^{67}$ ，更佳為 $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ 。

R^{58} 至 R^{67} 、 R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 及 R^{74} 至 R^{76} 基團各自如下文所定義：

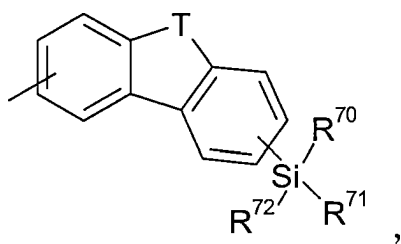
R^{58} 、 R^{59} 與氮原子一起形成環狀基團，該環狀基團具有3至10個環原子且可未經取代或經一或多個選自烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體作用之基團之取代基取代，及/或可稠合至一或多個另外之具有3至10個環原子之環狀基團，其中該等稠合基團可未經取代或經一或多個選自烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體作用之基團之取代基取代；

R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 各自獨立地係芳基、雜芳基、烷基、環烷基、雜環烷基或 OR^{73} ，

R^{73} 獨立地係 $SiR^{74}R^{75}R^{76}$ 、芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，其視情況經一個 OR^{77} 基團取代，

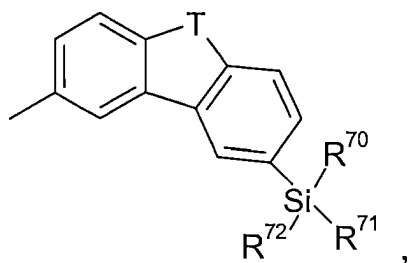
R^{77} 獨立地係 $SiR^{74}R^{75}R^{76}$ 、芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，

R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 各自獨立地係芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，較佳為芳基或雜芳基，其中該等基團可未經取代或經一或多個選自以下之基團取代：烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體作用之基團，更佳為未經取代或經取代苯基，適宜取代基上文已經指定，例如甲苯基或下式之基團



其中T基團係如對於式(XI)或(XI*)化合物所定義，且 R^{70} 、 R^{71} 及 R^{72} 基團係如上文所定義。

R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 及 R^{67} 最佳各自獨立地係苯基、甲苯基或下式之基團

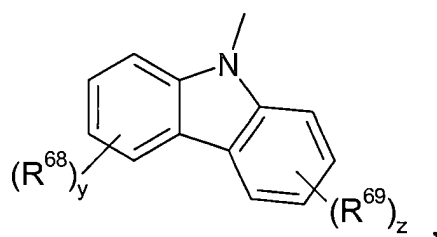


其中T係NPh、S或O。

適宜且較佳之 $-NR^{58}R^{59}$ 基團之實例選自由下列組成之群：吡咯基、2,5-二氫-1-吡咯基、吡咯啉基、吡啶基、二氫吡啶基、異二氫吡

噪基、呋唑基、氮雜呋唑基、二氮雜呋唑基、咪唑基、咪唑啉基、苯并咪唑基、吡唑基、吲唑基、1,2,3-三唑基、苯并三唑基、1,2,4-三唑基、四唑基、1,3-噁唑基、1,3-噻唑基、六氫吡啶基、嗎啉基、9,10-二氫吡啶基及1,4-噁嗪基，其中上文提及之基團可未經取代或經一或多個選自以下之取代基取代：烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體作用之基團； $-NR^{58}R^{59}$ 基團較佳選自呋唑基、吡咯基、吲噪基、咪唑基、苯并咪唑基、氮雜呋唑基及二氮雜呋唑基，其中上文提及之基團可未經取代或經一或多個選自以下之取代基取代：烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體作用之基團； $-NR^{58}R^{59}$ 基團更佳係呋唑基，其可未經取代或經一或多個選自以下之取代基取代：烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體作用之基團。

尤佳之 $-NR^{58}R^{59}$ 基團係：



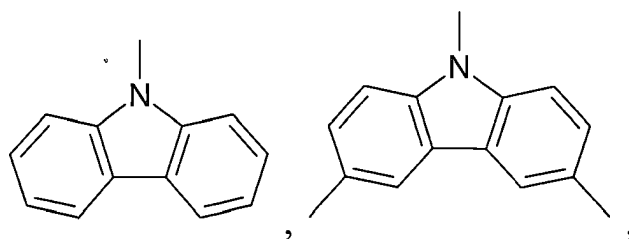
其中

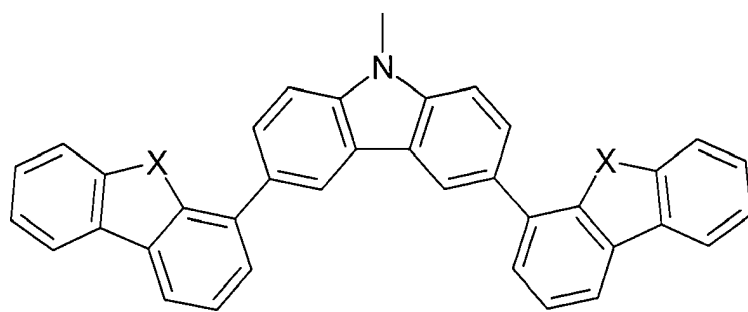
R^{68} 、 R^{69} 各自獨立地係烷基、環烷基、雜環烷基、芳基或雜芳基；

較佳為甲基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基；

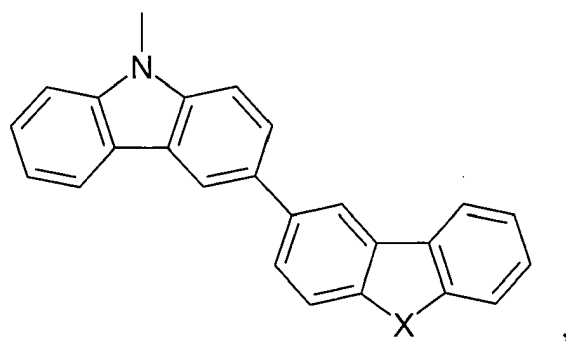
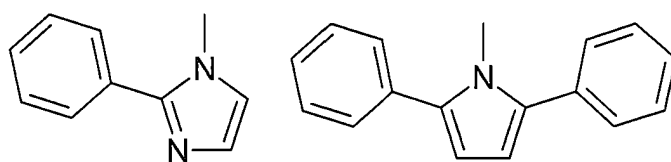
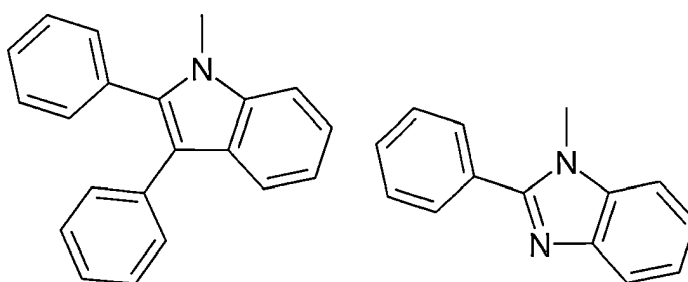
y 、 z 各自獨立地係0、1、2、3或4，較佳為0或1；

例如：

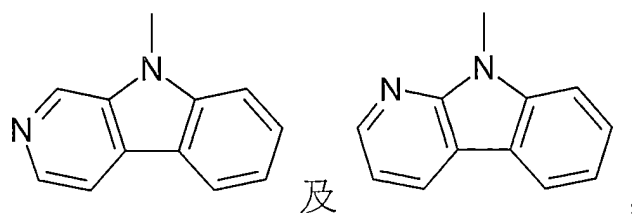
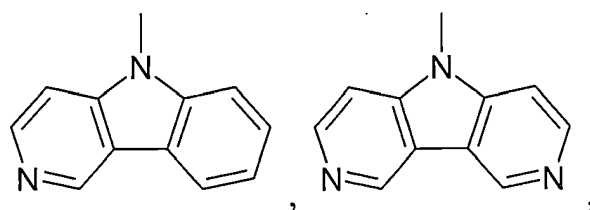




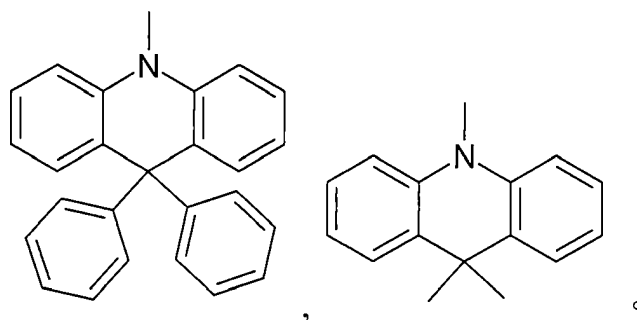
其中X係NPh、S或O；



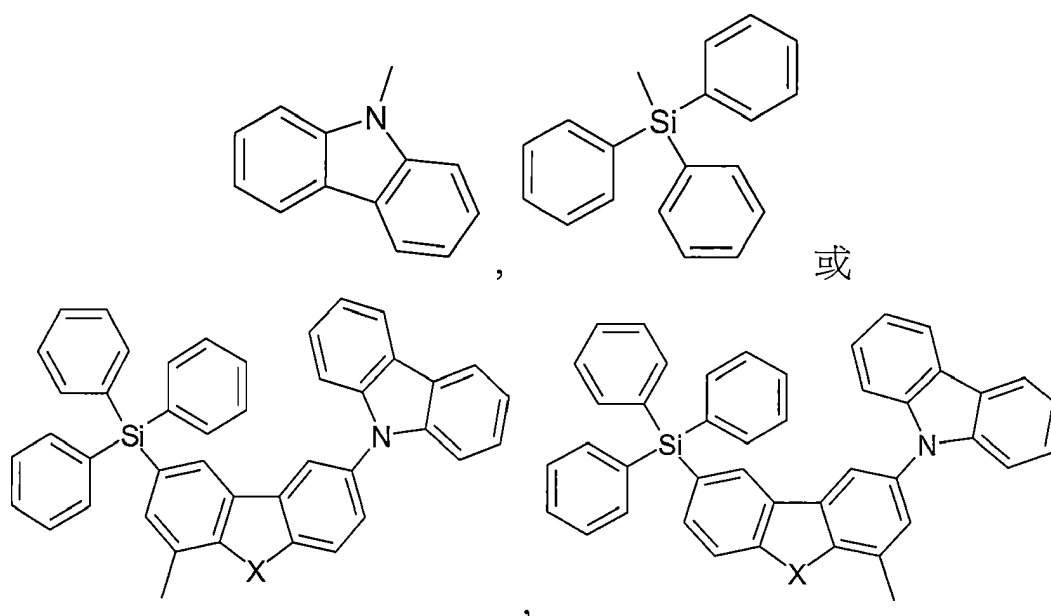
其中X係NPh、S或O；



及



式(X)化合物中之 R^{55} 、 R^{56} 各自獨立地係烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、另一A基團或具有供體或受體作用之基團；較佳各自獨立地係烷基、芳基、雜芳基或具有供體或受體作用之基團。例如， R^{55} 或 R^{56} 可各自獨立地係：



其中X係NPh、S或O。

在式(X)化合物中，可存在 a'' R^{55} 基團及/或 b' R^{56} 基團，其中 a'' 及 b' 係：

a'' 係0、1、2、3或4，較佳獨立地為0、1或2；

b' 係0、1、2或3；較佳獨立地為0、1或2。

最佳地，至少 a'' 或 b' 係0，極其佳地， a'' 及 b' 各自為0或 a'' 係1且 b' 係0。

通式(XI)化合物中之 R^{73} 通常獨立地為 $SiR^{74}R^{75}R^{76}$ 、芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，其視情況經 OR^{77} 基團取代。

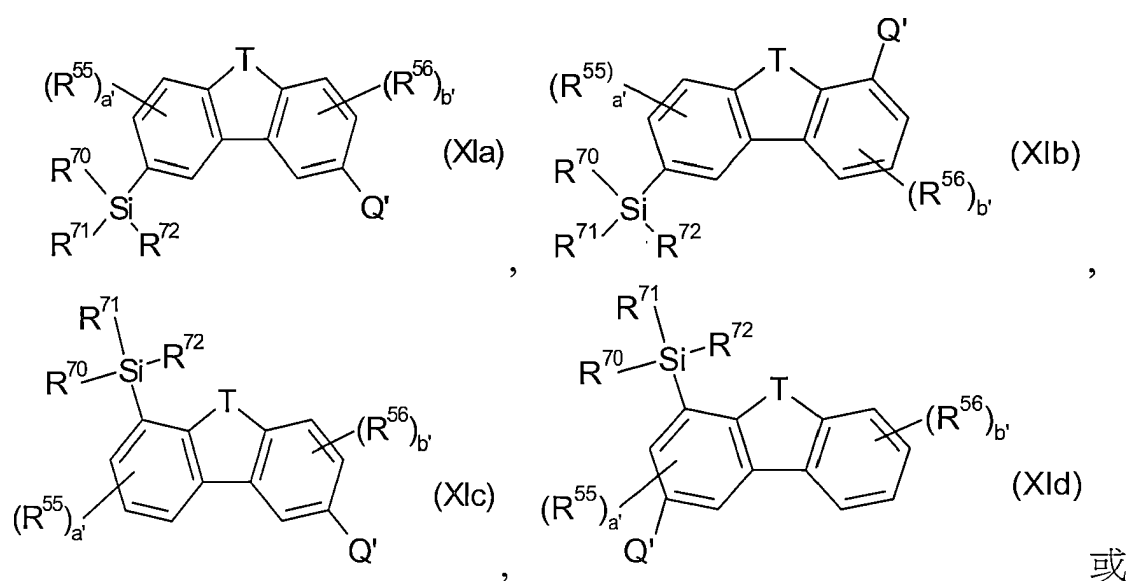
通式(XI)化合物中之 R^{77} 通常獨立地為芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基。

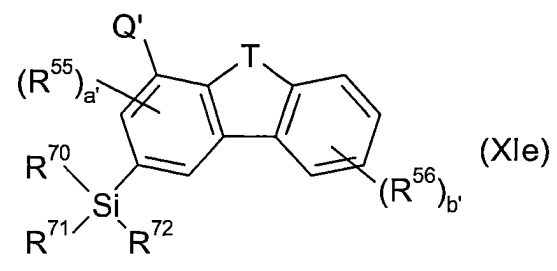
視情況存在之 OR^{77} 取代基通常可存在於所提及基團之所有熟習此項技術者看來適宜之位點上。

在另一實施例中，兩個通式(XI)及/或(XI*)單元經由直鏈或具支鏈之視情況間雜有至少一個雜原子的飽和或不飽和橋或經由O彼此橋接，其中通式(XI)及/或(XI*)中之該橋在每一情形中附接至矽原子以代替 R^{71} 。

該橋較佳選自由下列組成之群： $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ 、 $-C_6H_{12}-$ 、 $-C_8H_{16}-$ 、 $-C_9H_{18}-$ 、 $-CH(C_8H_{17})CH_2-$ 、 $-C_2H_4(CF_2)_8C_2H_4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-1,4-(CH_2)_2-$ 苯基- $(CH_2)_2-$ 、 $1,3-(CH_2)_2-$ 苯基- $(CH_2)_2-$ 、 $-1,4-$ 苯基-、 $-1,3-$ 苯基-、 $-O-$ 、 $-O-Si(CH_3)_2-O-$ 、 $-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-$ 、 $-O-$ 。

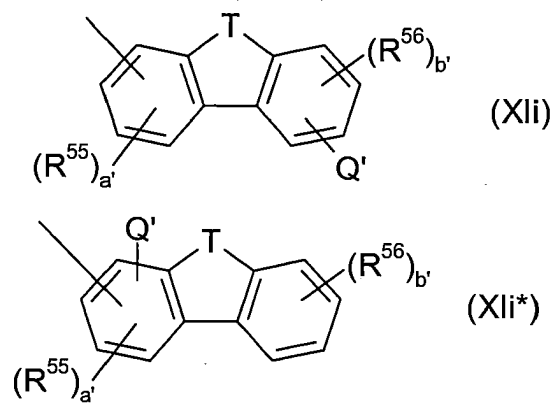
在本申請案之一較佳實施例中，通式(X)化合物具有通式(XIa)、(XIb)、(XIc)、(XId)或(XIe)，即，其係通式(XI)或(XI*)化合物之較佳實施例：





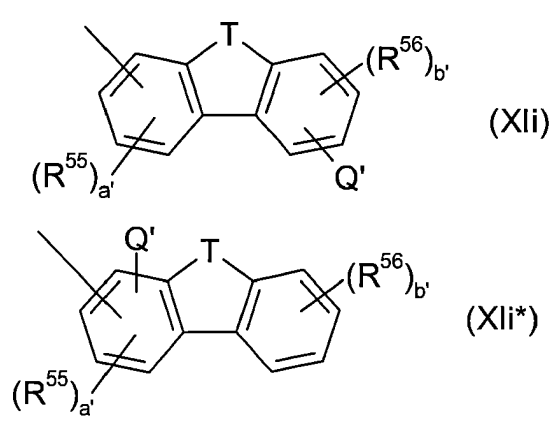
其中Q'、T、R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²、R⁵⁵、R⁵⁶基團及基、及a'及b'各自如上文所定義。

在根據本發明較佳之另一實施例中，通式(XI)或(XI*)化合物中之R⁷⁰、R⁷¹或R⁷²係通式(XIi)及/或(XIi*)之芳香族單元



其中R⁵⁵、R⁵⁶、Q'、T、a'及b'各自如上文所定義。

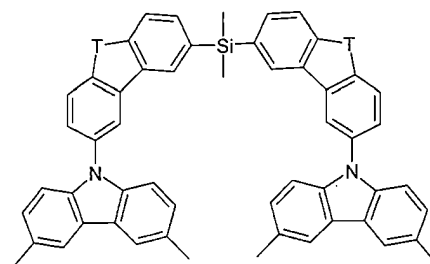
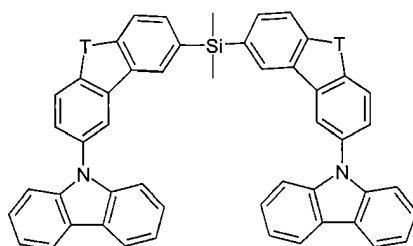
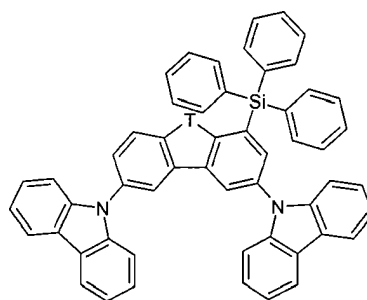
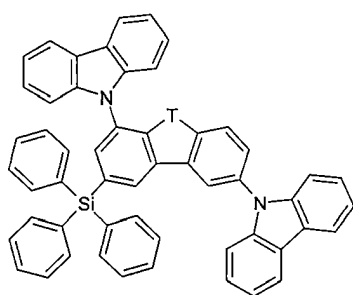
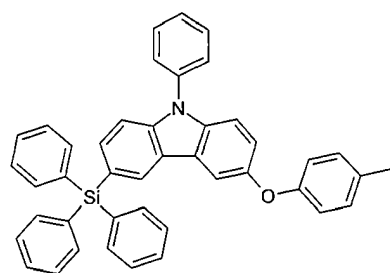
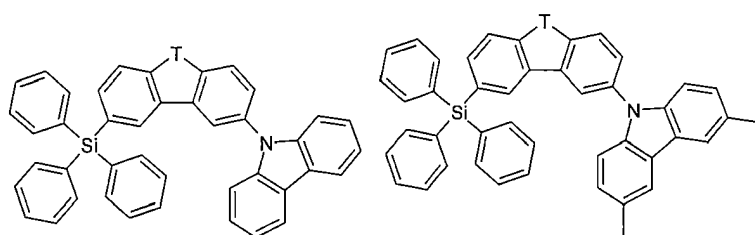
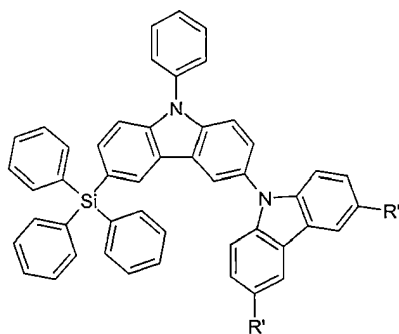
因此，在一個實施例中，本發明係關於本發明之OLED，其中通式(XI)或(XI*)化合物中之R⁷⁰、R⁷¹或R⁷²係通式(XIi)及/或(XIi*)之芳香族單元

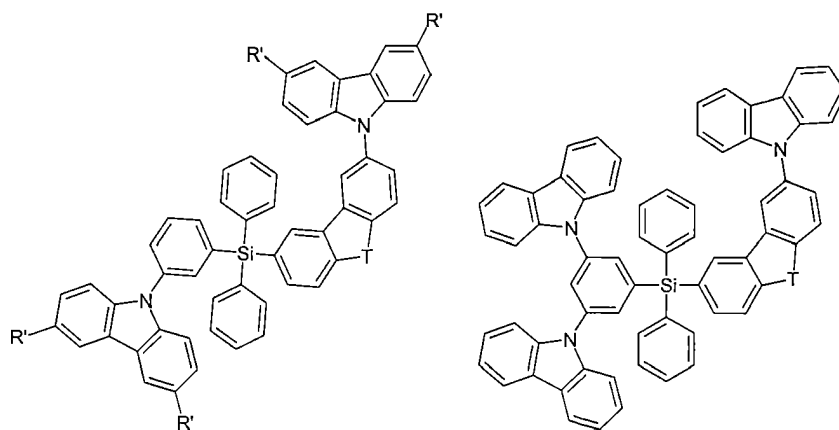
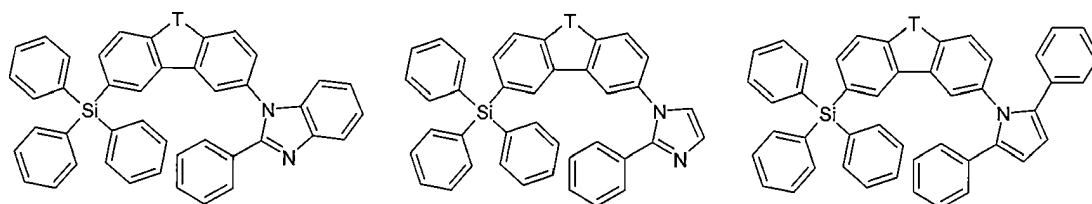
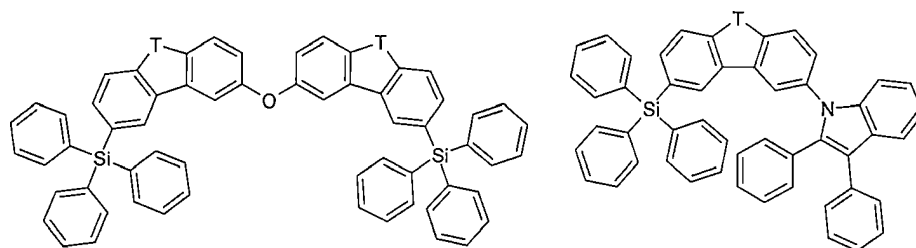
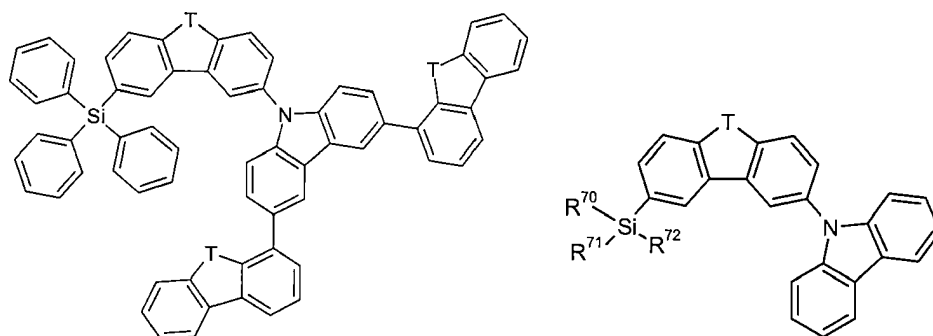
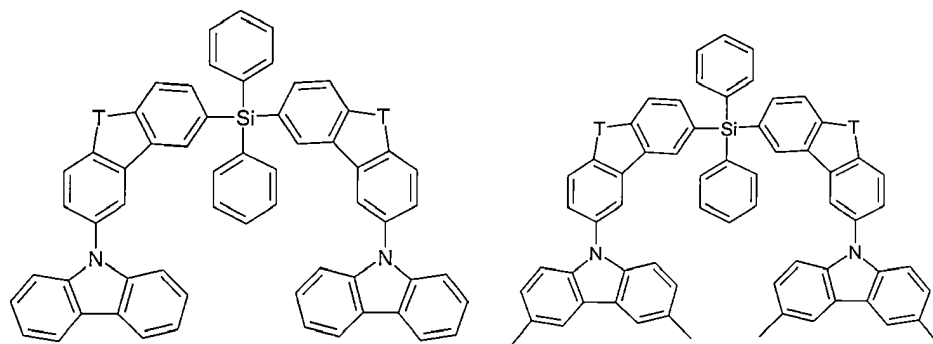


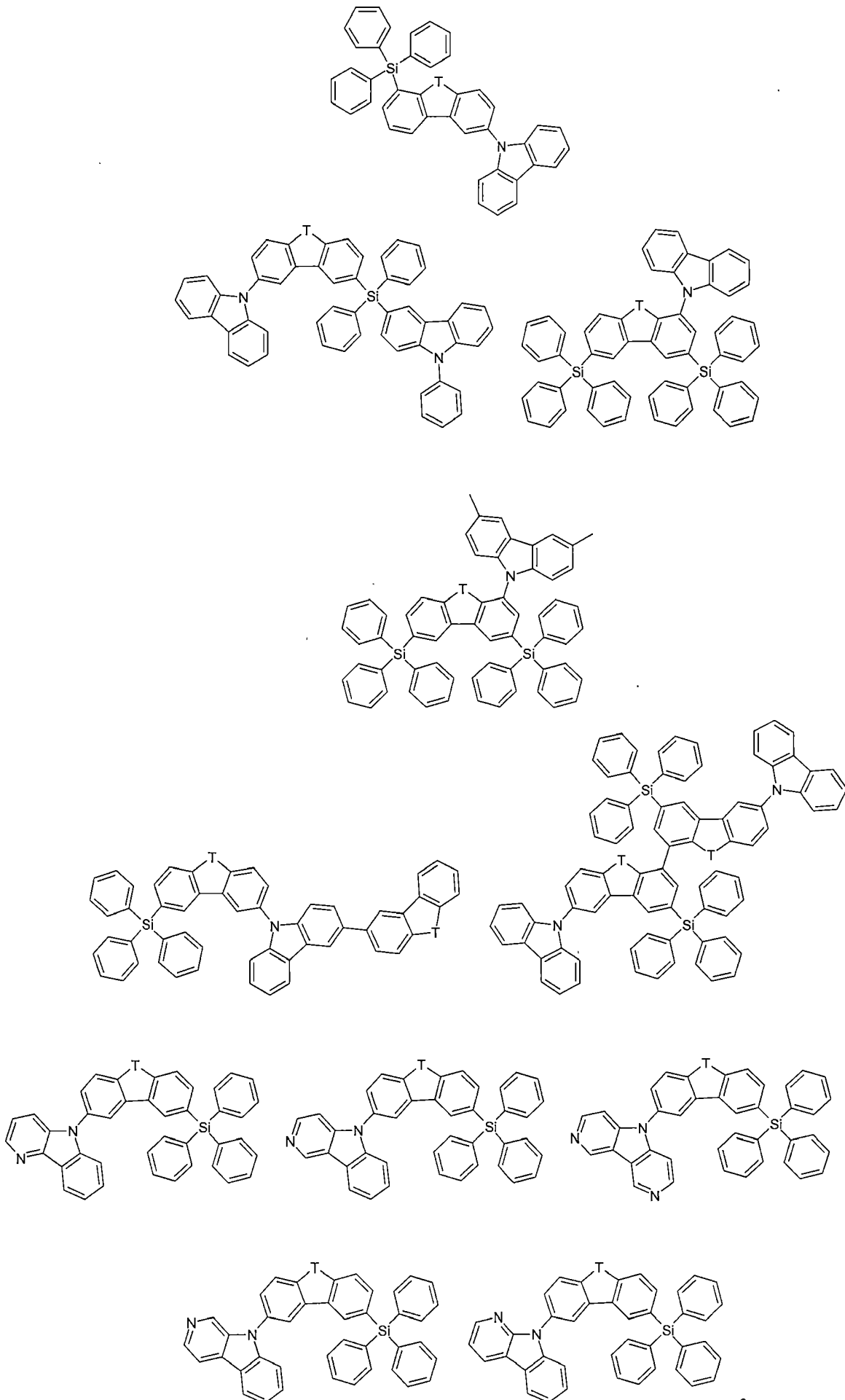
其中R⁵⁵、R⁵⁶、Q'、T、a'及b'各自如上文所定義。

在一較佳實施例中，本發明係關於OLED，其中通式(XI)或(XI*)

化合物選自以下群組：







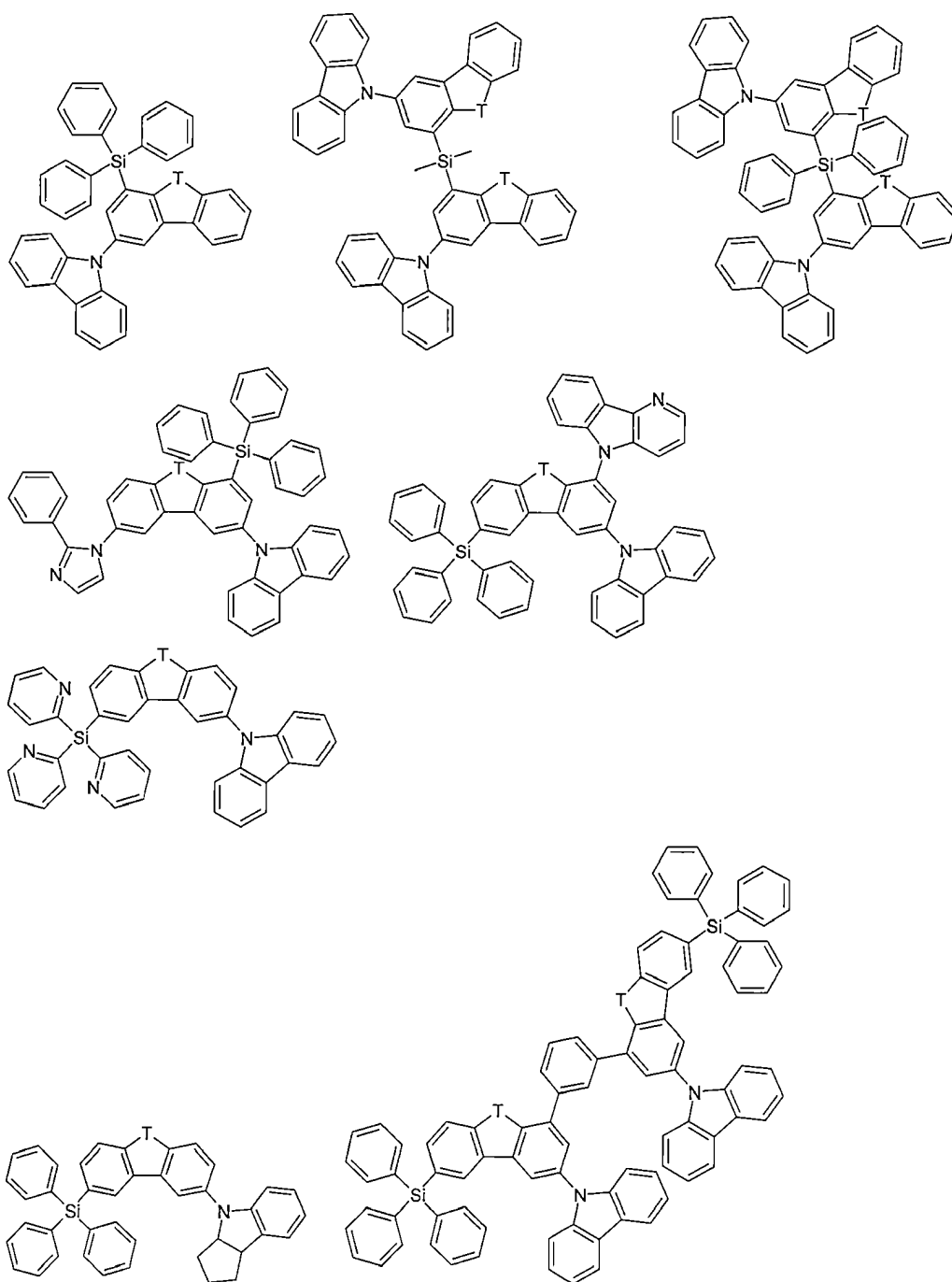
在該等尤佳之通式(XI)或(XI*)化合物中：

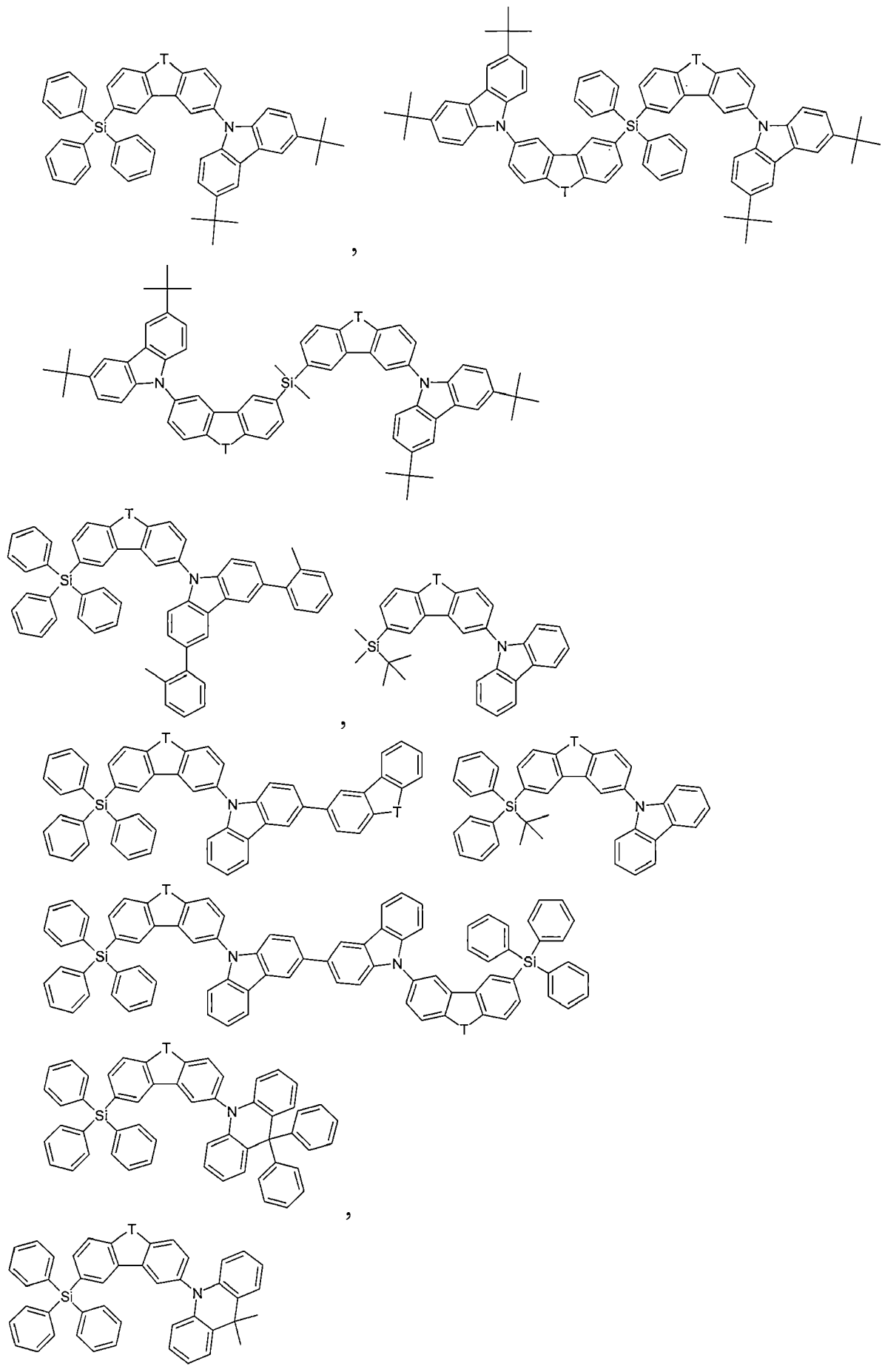
T 係S或O，且

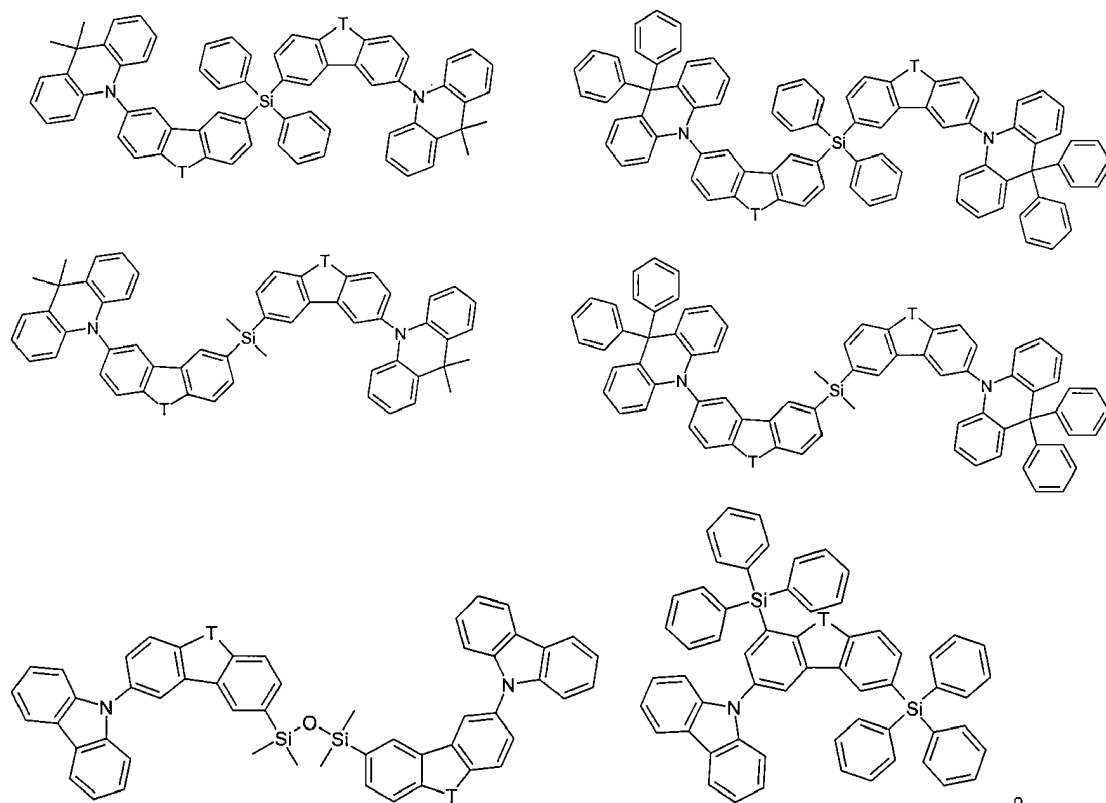
R' 係H或CH₃；且

R⁷⁰、R⁷¹、R⁷² 各自係苯基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

其他尤其適宜之通式(XI)或(XI*)化合物係：

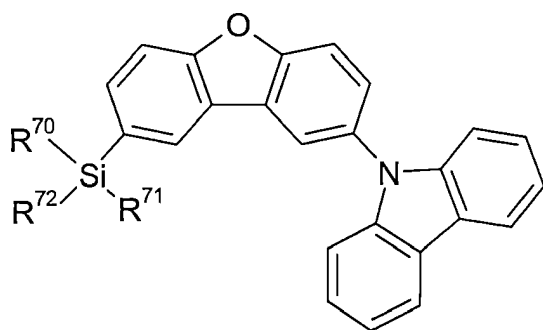






同樣，在該等尤佳之通式(XI)或(XI*)化合物中，T係O或S，較佳為O。

其他適宜之通式(XI)或(XI*)化合物對應於下式(XII)



(XII)。

在通式(XII)中，R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²係如下文所定義：

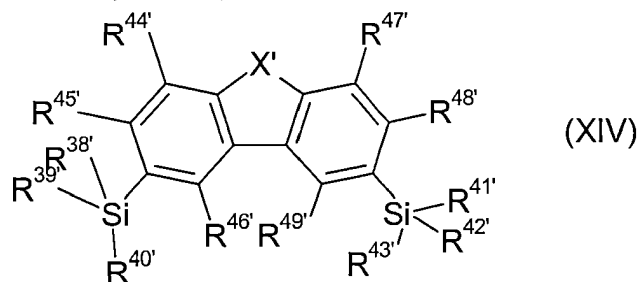
各自獨立地係直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至30個碳原子；具有1至20個碳原子之烷氧基；經取代或未經取代之具有3至20個碳原子之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；較佳之式(XII)化合物及較佳之R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²基團在歐洲申請案EP 10 187 176.2及US

申請案 61/391,712 及 PCT 申請案 PCT/EP 2010/069541 中指定，所有該等申請案在本申請案之優先權日時尚待公開。

此外，歐洲申請案 EP 10 187 176.2 及 US 申請案 61/ 391,712 及 PCT 申請案 PCT/EP 2010/069541 (所有該等申請案在本申請案之優先權日時尚待公開) 提及及其他適宜之式 (X) 化合物。

在另一較佳實施例中，本發明係關於包含至少一種本發明之式 (I) 之金屬-碳烯錯合物及至少一種通式 (X) 化合物之 OLED，其中通式 (X) 化合物具有通式 (XIV)：

本發明之另一實施例係關於本發明之有機發光二極體，其中通式 VI 化合物係通式 VIa 之 3,6-二甲矽烷基取代化合物：



其中：

X' 係 S、O；

R^{37'} 係經取代或未經取代之 C₁-C₂₀-烷基、經取代或未經取代之 C₆-C₃₀-芳基或具有 5 至 30 個環原子之經取代或未經取代之雜芳基；較佳為經取代或未經取代之 C₆-C₃₀-芳基或未經取代之 C₁-C₂₀-烷基，更佳為經取代或未經取代之 C₆-C₁₀-芳基，最佳為經取代或未經取代之苯基，適宜取代基在上文已經指定；

R^{38'}、R^{39'}、R^{40'}、R^{41'}、R^{42'}、R^{43'} 各自獨立地係經取代或未經取代之 C₁-C₂₀-烷基或經取代或未經取代之 C₆-C₃₀-芳基或通式 (c) 之結構；

較佳地，R^{38'}、R^{39'} 或 R^{40'} 基團中之至少一者及 / 或 R^{41'}、R^{42'} 或 R^{43'} 基團中之至少一者係經取代或未經取代之 C₆-C₃₀-芳基，更

佳為經取代或未經取代之 C_6-C_{10} -芳基，最佳為經取代或未經取代之苯基，適宜取代基在上文已經指定，及/或 $R^{38'}$ 、 $R^{39'}$ 或 $R^{40'}$ 基團中之一者及/或 $R^{41'}$ 、 $R^{42'}$ 或 $R^{43'}$ 基團中之一者係結構(c)之基團；

$R^{44'}$ 、 $R^{45'}$ 、 $R^{46'}$ 、 $R^{47'}$ 、 $R^{48'}$ 、 $R^{49'}$ 各自獨立地係氫或如對於 $R^{a'}$ 及 $R^{b'}$ 所定義，即，各自獨立地係經取代或未經取代之 C_1-C_{20} -烷基、經取代或未經取代之 C_6-C_{20} -芳基、具有5至30個環原子之經取代或未經取代之雜芳基或具有供體或受體作用之取代基，具有供體或受體作用之適宜取代基在上文已經指定；較佳為氫、經取代或未經取代之 C_1-C_6 -烷基、經取代或未經取代之 C_6-C_{10} -芳基或 $SiR^{34'}R^{35'}R^{36'}$ ；更佳為氫、甲基、乙基、苯基、 CF_3 或 $SiR^{34'}R^{35'}R^{36'}$ ，其中 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 及 $R^{36'}$ 較佳各自獨立地係經取代或未經取代之 C_1-C_{20} -烷基或經取代或未經取代之苯基；更佳地， $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 或 $R^{36'}$ 基團中之至少一者係經取代或未經取代之苯基；最佳地， $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 及 $R^{36'}$ 基團中之至少一者係經取代苯基，適宜取代基在上文已經指定；

且其他基團及下標 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 、 $R^{36'}$ 各自如上文所定義。

在一尤佳實施例中，用於本發明有機發光二極體中之式(XIV)化合物對於 $R^{37'}$ 至 $R^{43'}$ 、 $R^{a'}$ 及 $R^{b'}$ 基團及 X' 基團具有以下定義：

X' 係 $NR^{37'}$ ；

$R^{37'}$ 係經取代或未經取代之 C_6-C_{30} -芳基，較佳為經取代或未經取代之 C_6-C_{10} -芳基，更佳為經取代或未經取代之苯基，適宜取代基在上文已經指定；

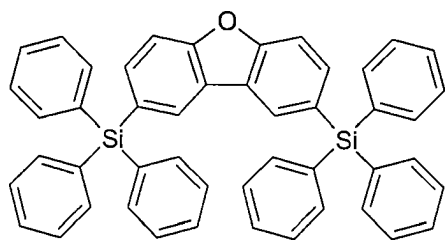
$R^{38'}$ 、 $R^{39'}$ 、 $R^{40'}$ 、 $R^{41'}$ 、 $R^{42'}$ 、 $R^{43'}$ 各自獨立地係經取代或未經取代之 C_1-C_{20} -烷基或經取代或未經取代之 C_6-C_{30} -芳基或通式(c)之結構，較佳各自獨立地係經取代或未經取代之 C_1-C_6 -烷基或經取

代或未經取代之C₆-C₁₀-芳基，更佳為經取代或未經取代之C₁-C₆-烷基或經取代或未經取代之苯基；其中，在一個實施例中，R^{38'}、R^{39'}或R^{40'}基團中之至少一者及/或R^{41'}、R^{42'}或R^{43'}基團中之至少一者係經取代或未經取代之C₆-C₃₀-芳基，較佳為經取代或未經取代之C₆-C₁₀-芳基，更佳為經取代或未經取代之苯基，較佳取代基在上文已經指定；

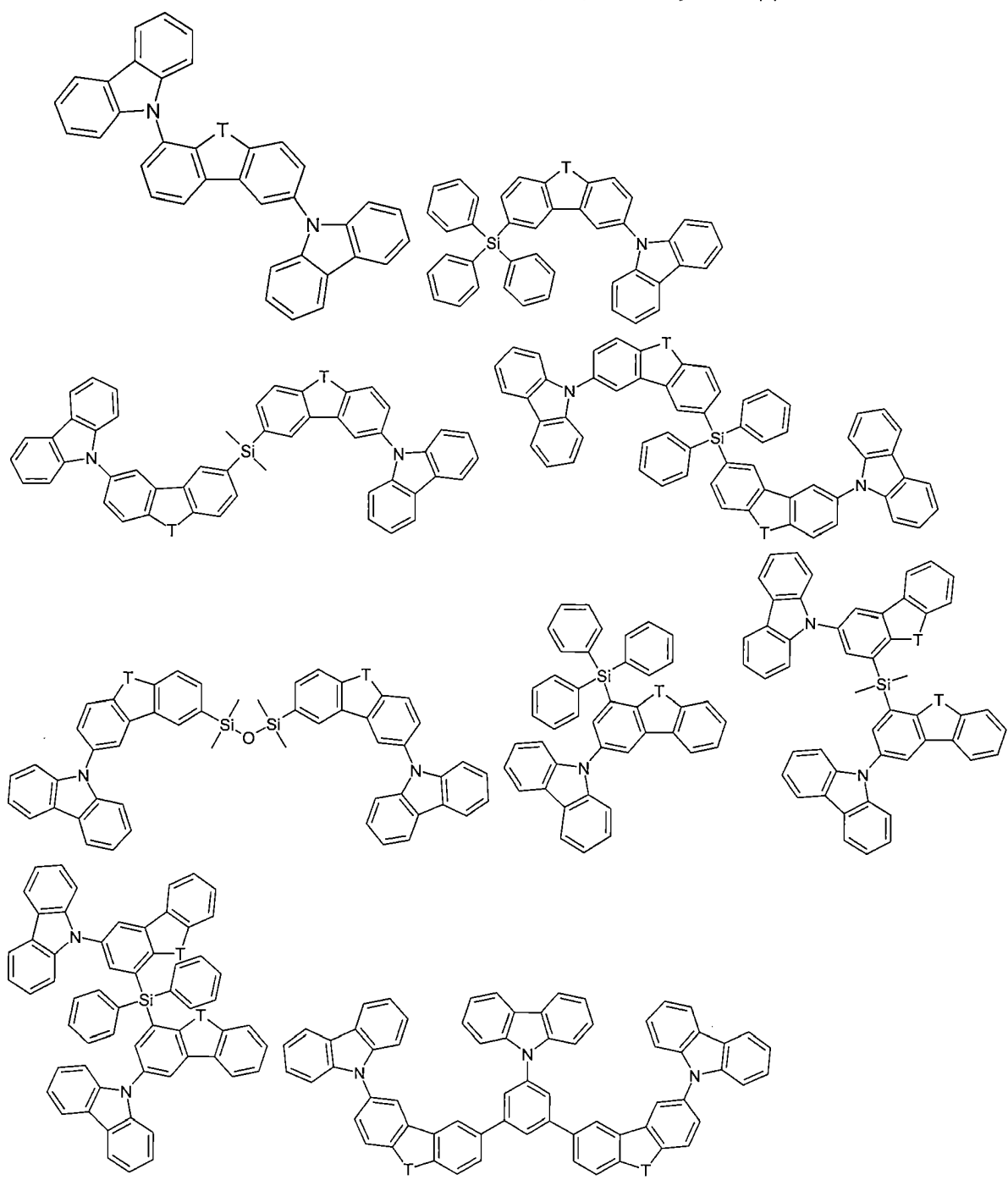
R^{44'}、R^{45'}、R^{46'}、R^{47'}、R^{48'}、R^{49'}各自獨立地係氫或如對於R^{a'}及R^{b'}所定義，即，各自獨立地係經取代或未經取代之C₁-C₂₀-烷基、經取代或未經取代之C₆-C₃₀-芳基、具有5至30個環原子之經取代或未經取代之雜芳基或具有供體或受體作用之取代基，具有供體或受體作用之適宜取代基先前在上文已經指定；較佳為氫、經取代或未經取代之C₁-C₆-烷基、經取代或未經取代之C₆-C₁₀-芳基或SiR^{34'}R^{35'}R^{36'}；更佳為氫、甲基、乙基、苯基、CF₃或SiR^{34'}R^{35'}R^{36'}；

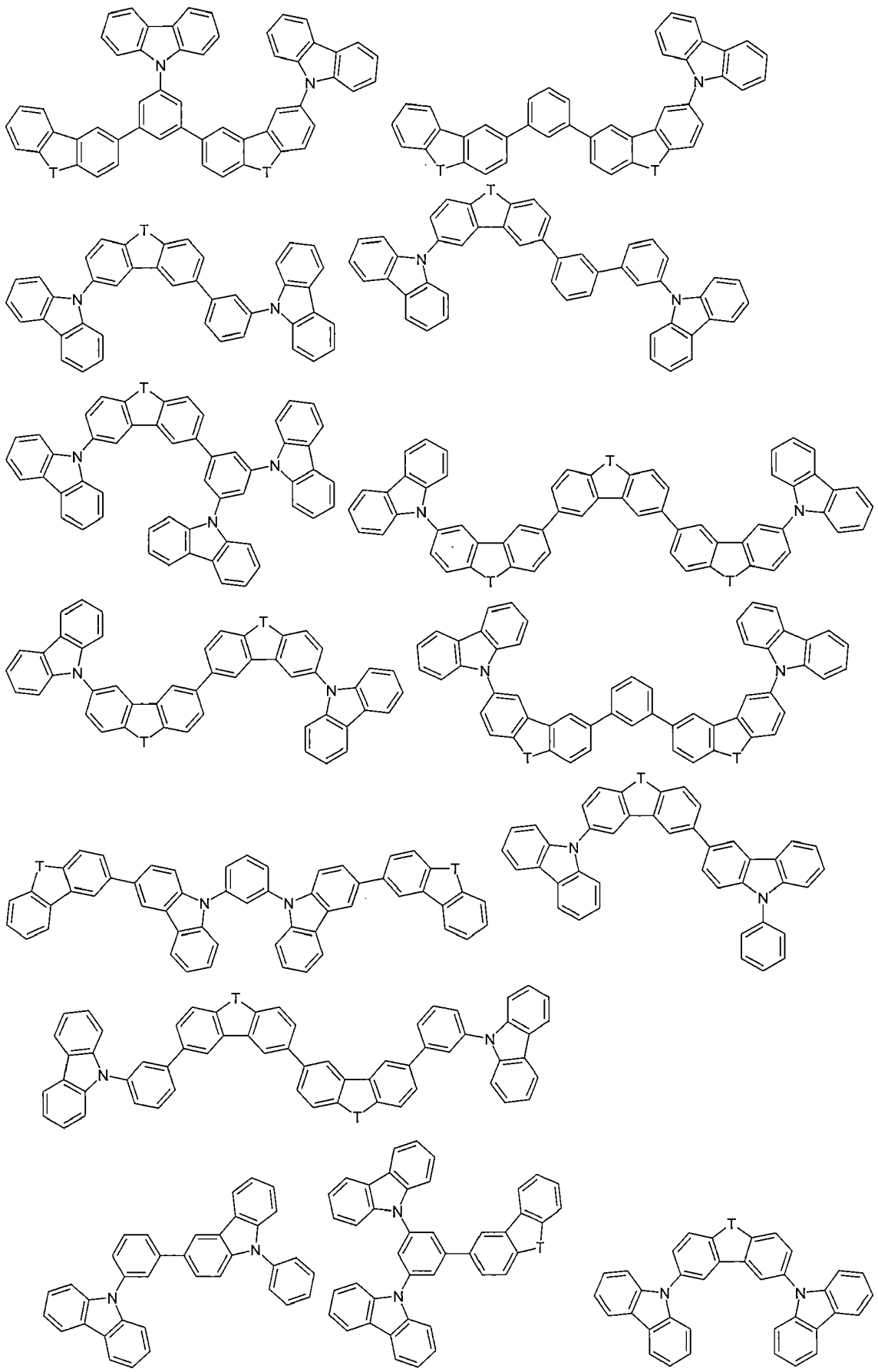
R^{34'}、R^{35'}、R^{36'}各自獨立地係經取代或未經取代之C₁-C₂₀-烷基或經取代或未經取代之C₆-C₃₀-芳基，較佳為經取代或未經取代之C₁-C₆-烷基或經取代或未經取代之C₆-C₁₀-芳基，其中R^{34'}、R^{35'}及R^{36'}更佳各自獨立地係經取代或未經取代之C₁-C₂₀-烷基或經取代或未經取代之苯基；更佳地，R^{34'}、R^{35'}或R^{36'}基團中之至少一者係經取代或未經取代之苯基；最佳地，R^{34'}、R^{35'}或R^{36'}基團中之至少一者係經取代苯基，適宜取代基在上文已經指定。

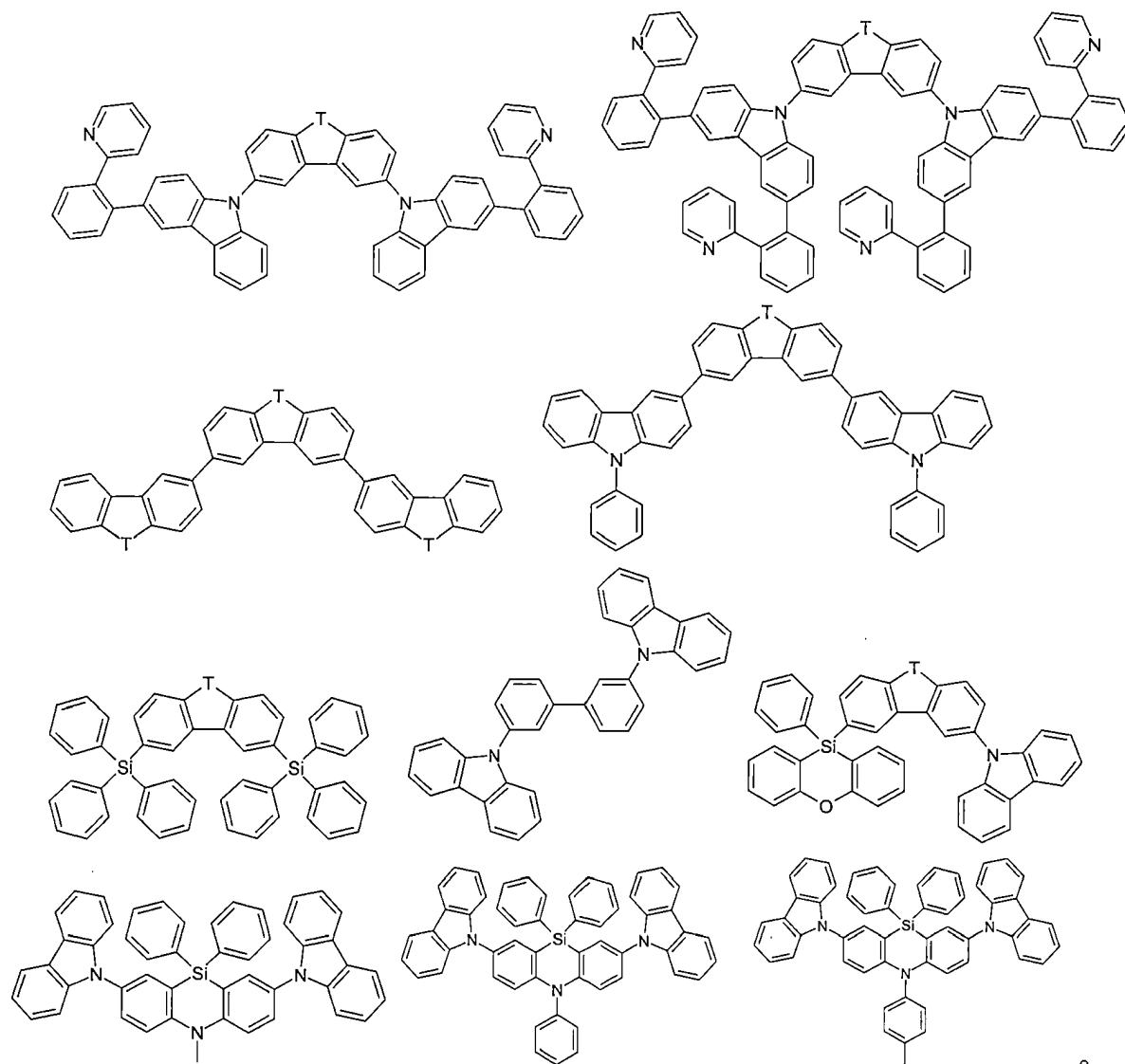
尤其適宜之式(XIV)化合物之一實例係



在一極其佳實施例中，本發明係關於包含至少一種通式(I)之金屬-碳烯錯合物以及至少一種通式(X)化合物之OLED，在該情形中，式(X)化合物最佳為下文所指定化合物中之至少一者：







在上文提及之化合物中，T係O或S，較佳為O。當分子中存在一個以上T時，所有T基團具有相同定義。

根據本發明，除式(X)化合物以外，亦可使用交聯或聚合材料與至少一種通式(I)之金屬-碳烯錯合物，該等交聯或聚合材料包含基於通式(X)之呈交聯或聚合形式之重複單元。與通式(X)化合物一樣，後者較佳用作基質材料。

該等交聯或聚合材料具有突出之在有機溶劑中之溶解性、出色之膜形成特性及相對較高之玻璃轉變溫度。另外，當本發明之交聯或聚合材料用於有機發光二極體(OLED)中時，可觀察到對應組件之高電荷載流子遷移率、高色彩發射穩定性及長操作時間。

交聯或聚合材料尤其適宜作為塗層或用於薄膜中，此乃因其熱穩定且機械穩定且相對無缺陷。

該等包含基於通式(X)之重複單元之交聯或聚合材料可藉由包含步驟(a)及(b)之方法來製備：

- (a) 製備通式(X)之可交聯或可聚合化合物，其中至少一個 $a'' R^{55}$ 基團或至少一個 $b' R^{56}$ 基團係經由間隔體附接之可交聯或可聚合基團，及
- (b) 使自步驟(a)獲得之通式(X)化合物交聯或聚合。

該等交聯或聚合材料可為均聚物，此意指交聯或聚合形式中僅存在通式(X)單元。其亦可為共聚物，此意指除通式(X)單元以外以交聯或聚合形式存在其他單體，例如具有電洞傳導及/或電子傳導特性之單體。

在本發明OLED之另一較佳實施例中，其包含發射層，該發射層包含至少一種本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物、至少一種式(X)之基質材料及視情況至少一種其他電洞傳輸基質材料。

本發明之OLED可用於電致發光有用之所有器件中。適宜器件較佳選自固定及移動式視覺顯示單元及照明構件。因此，本發明亦係關於選自由下列組成之群的器件：包含本發明OLED之固定視覺顯示單元及移動式視覺顯示單元及照明構件。

固定視覺顯示單元係(例如)電腦、電視之視覺顯示單元、印表機、廚房器具中之視覺顯示單元、及廣告面板、照明及資訊面板。移動式視覺顯示單元係(例如)手機、膝上型電腦、平板個人電腦(tablet PC)、數位攝影機、mp3播放器、智慧型手機、運載工具中之視覺顯示單元及公共汽車及火車上之目的地顯示器。

另外，本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物可用於具有反向結構之OLED中。在該等反向OLED中，本發明錯合物又較佳用於發光層

中。反向OLED之結構及其中通常所用之材料已為熟習此項技術者所習知。

本發明進一步提供包含至少一種本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物的白光OLED。在一較佳實施例中，通式(I)之金屬-碳烯錯合物係用作白光OLED中之發射體材料。通式(I)之金屬-碳烯錯合物之較佳實施例在上文已經指定。除至少一種通式(I)之金屬-碳烯錯合物以外，白光OLED亦可包含

- (i) 至少一種式(X)化合物。式(X)化合物較佳用作基質材料。較佳之式(X)化合物在上文已經指定；及/或
- (ii) 至少一種式(VII)及/或(IX)化合物。式(VII)及/或(IX)化合物較佳用作電子傳輸材料。較佳之式(VII)及(IX)化合物在上文已經指定。

為獲得白光，OLED必須產生具有光譜中整個可見光範圍之顏色的光。然而，有機發射體通常僅發射可見光譜之有限部分，即，有顏色。白光可藉由不同發射體之組合來產生。通常，將紅光、綠光及藍光發射體組合。然而，先前技術亦揭示其他形成白光OLED之方法，例如三重獲取途徑。白光OLED之適宜結構或形成白光OLED之方法已為熟習此項技術者所習知。

在白光OLED之一個實施例中，將若干種染料一層層地層鋪於OLED之發光層中，且因此組合(分層器件)。此可藉由將所有染料混合或藉由不同顏色層之直接連續連接來達成。表述「分層OLED」及適宜實施例已為熟習此項技術者所習知。

通常，各不同層會具有以下厚度：陽極(2) 500 Å至5000 Å(埃)，較佳為1000 Å至2000 Å；電洞傳輸層(3) 50 Å至1000 Å，較佳為200 Å至800 Å；包含不同發射體之混合物之發光層(4)：10 Å至1000 Å，較佳為100 Å至800 Å，或連續若干個發光層，每一個別層包含不同發射

體(4a, b, c, ...)：各自為10 Å至1000 Å，較佳各自為50 Å至600 Å；電子傳輸層(5) 50 Å至1000 Å，較佳為200 Å至800 Å；陰極(6) 200 Å至10 000 Å，較佳為300 Å至5000 Å。

在白光OLED之另一實施例中，將若干個不同顏色之OLED一個個地堆疊(堆疊器件)。堆疊兩個OLED時，使用所謂的電荷產生層(CG層)。可自(例如)一個電n摻雜的傳輸層及一個電p摻雜的傳輸層來形成此CG層。表述「堆疊OLED」及適宜實施例已為熟習此項技術者所習知。

通常，各不同層會具有以下厚度：陽極(2) 500 Å至5000 Å(埃)，較佳為1000 Å至2000 Å；第一電洞傳輸層(3) 50 Å至1000 Å，較佳為200 Å至800 Å；第一發光層(4) 10 Å至1000 Å，較佳為50 Å至600 Å；第一電子傳輸層(5) 50 Å至1000 Å，較佳為200 Å至800 Å；電n摻雜層50 Å至1000 Å，較佳為100 Å至800 Å；電p摻雜層50 Å至1000 Å，較佳為100 Å至800 Å；第二電洞傳輸層(3) 50 Å至1000 Å，較佳為200 Å至800 Å；第二發光層(4) 10 Å至1000 Å，較佳為50 Å至600 Å；第二電子傳輸層(5) 50 Å至1000 Å，較佳為200 Å至800 Å；電n摻雜層50 Å至1000 Å，較佳為100 Å至800 Å；電p摻雜層50 Å至1000 Å，較佳為100 Å至800 Å；第三電洞傳輸層(3)至1000 Å，較佳為200 Å至800 Å；第三發光層(4) 10 Å至1000 Å，較佳為50 Å至600 Å；第三電子傳輸層(5) 50 Å至1000 Å，較佳為200 Å至800 Å；陰極(6) 200 Å至10 000 Å，較佳為300 Å至5000 Å。

在此「堆疊器件概念」之其他實施例中，亦可僅堆疊兩個OLED或堆疊三個以上OLED。

在白光OLED之另一實施例中，亦可將對於白光產生所提及之兩個概念組合。例如，可將單色彩OLED(例如藍色)與多色彩分層OLED(例如紅色-綠色)堆疊在一起。可構想出該兩個概念之其他組

合，且已為熟習此項技術者所習知。

本發明之式(I)之金屬-碳烯錯合物可用於白光OLED中之上文所提及層中之任一者中。在一較佳實施例中，其用於OLED之一或多個或所有發光層中，在該情形中，本發明金屬-碳烯錯合物之結構隨錯合物之用途而變化。用於光OLED之其他層之適宜且較佳組份或適宜作為發光層中之基質材料之材料及較佳基質材料亦在上文指定。

本發明亦係關於包含至少一種本發明之通式(I)之金屬-碳烯錯合物的有機電子組件，較佳為有機發光二極體(OLED)、有機光電伏打電池(OPV)、有機場效電晶體(OFET)或發光電化學電池(LEEC)。

實例

下文實例，更具體而言實例中所詳述之方法、材料、條件、過程參數、裝置及諸如此類意欲支持本發明，而非限制本發明之範疇。

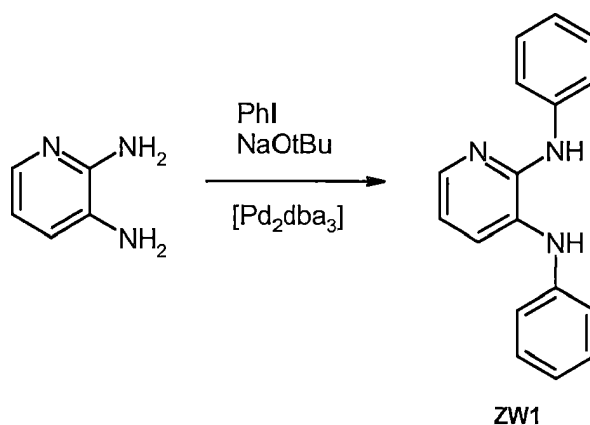
所有實驗均係在保護性氣體氛圍中實施。

除非另有說明，否則下文實例中所提及之百分比及比率係重量%及重量比率。

I 合成實例

實例1：

2,3-雙(苯基胺基)吡啶(ZW1)

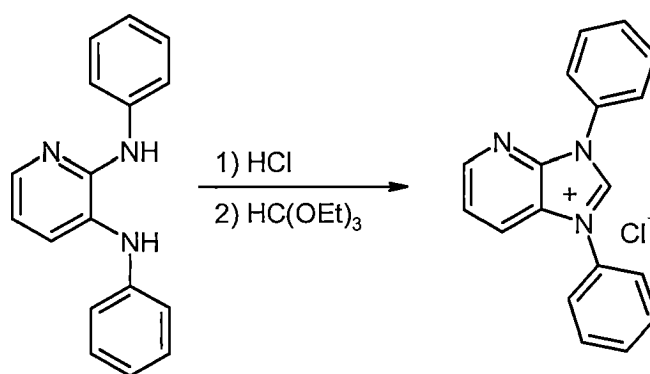


將2,3-二胺基吡啶(8.9 g, 9 mmol)及碘苯(17.8 ml, 18 mmol)存於二噁烷(270 ml)中之懸浮液與三(二苯亞甲基丙酮)二鈀(Pd₂(dba)₃, 3838

mg, 0.1 mmol)、9,9-二甲基-4,5-雙(二苯基磷)咕嚕(1.4 g, 0.3 mmol)、第三丁醇鈉(15.4 g, 18 mmol)及水(2.3 g)混合。將混合物回流攪拌過夜。冷卻至室溫後，經抽吸過濾出沈澱並用二氯甲烷洗滌。將合併之濾液濃縮至乾燥，並將殘留物溶解於二氯甲烷(125 ml)及環己烷(150 ml)中，並實施管柱過濾。濃縮產物部分，並過濾出沈澱的產物。產量：14.2 g (67%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ =5.19 (br s, 1H), 6.71-6.76 (m, 3H), 6.84 (dd, 1H), 6.89-6.96 (m, 2H), 7.19 (dd, 2H), 7.23 (dd, 2H), 7.39 (d, 1H), 7.51 (d, 2H), 8.02 (d, 1H)。

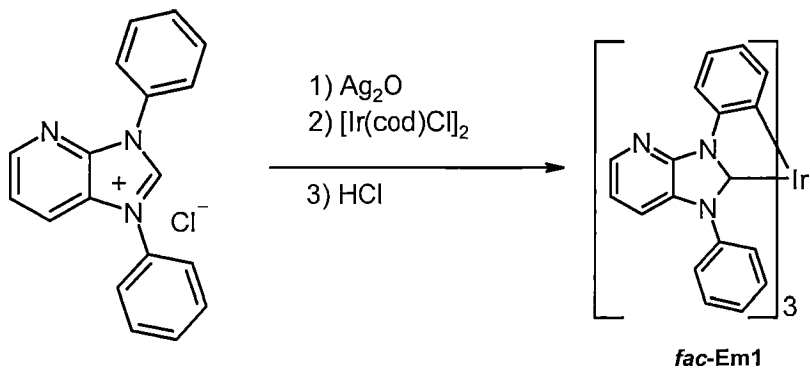
1,3-二苯基-4-氮雜苯并咪唑鎗氯化物：



將2,3-雙(*N*-苯基胺基)吡啶(14.2 g, 54 mmol)存於鹽酸(200 ml)中之懸浮液在室溫下攪拌過夜。將混合物濃縮至乾燥，獲得14.0 g固體。向其中添加原甲酸三乙酯(160 ml)，並將混合物在105℃下攪拌過夜。冷卻至室溫後，經抽吸過濾出固體並用原甲酸三乙酯洗滌。產量：10.3 g (62%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ =7.55-7.73 (m, 7H), 8.08 (dd, 2H), 8.19 (dd, 1H), 8.33 (dd, 2H), 8.80 (dd, 1H), 12.24 (s, 1H)。

錯合物*fac*-Em1：



將1,3-二苯基-4-氮雜苯并咪唑鎗氯化物(4.9 g, 16 mmol)及3Å分子篩(25 g)存於二噁烷(250 ml)中之懸浮液與氧化銀(I)(3.0 g, 13 mmol)混合，並在室溫下攪拌過夜。將混合物與氯(1,5-環辛二烯)銱(I)二聚體(1.1 g, 1.6 mmol)混合，並回流攪拌過夜。冷卻至室溫後，經抽吸過濾出沈澱並用二氯甲烷洗滌。將合併之濾液濃縮至乾燥，並藉由管柱過濾(矽膠，二氯甲烷)來純化殘留物。將所得固體溶解於丁酮(110 ml)中，並與鹽酸(1N, 11.8 ml)混合。將混合物回流攪拌24小時。冷卻至室溫後，經抽吸過濾出沈澱，用環己烷洗滌並藉由管柱層析(矽膠，2:3二氯甲烷/環己烷)進行純化。產量：1.02 g (31%)。

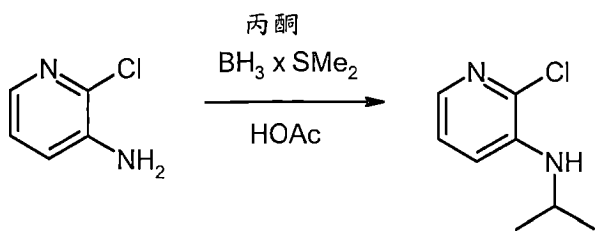
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ =6.24 (d, 6H), 6.50 (d, 3H), 6.58 (dd, 3H), 6.68-6.79 (m, 9H), 6.96 (dd, 3H), 7.06 (mc, 3H), 7.27 (dd, 3H), 8.32 (dd, 3H), 8.89 (dd, 3H)。

光致發光(2%存於PMMA膜中)：

λ_{max} =415 nm，CIE: (0.16;0.07)；QY=41%

實例2：

2-氯-3-*N*-異丙基胺基吡啶：

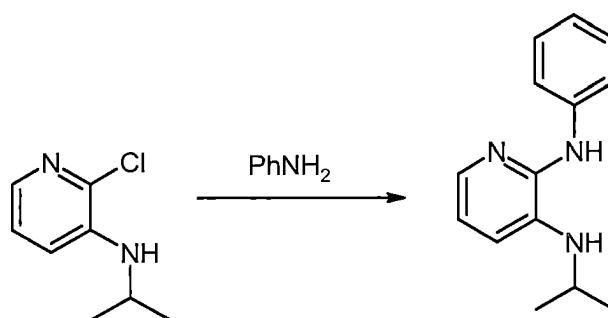


將3-胺基-2-氯吡啶(16.0 g, 124 mmol)存於二氯甲烷(300 ml)及冰

乙酸(150 ml)中之溶液與丙酮(25.0 ml, 335 mmol)及在0℃下與硼烷-二甲硫醚錯合物(13.0 ml, 136 mmol)混合，並將混合物在室溫下攪拌過夜。將溶液用氨(25%水溶液)調節至pH 8，並用水(100 ml)稀釋。移除有機相，並用二氯甲烷(3×100 ml)萃取水相。合併之有機相經硫酸鈉乾燥並濃縮至乾燥。粗產物未經進一步純化即使用。產量：21.4 g(>100%)。

¹H NMR (d₆-DMSO, 500 MHz) : δ=1.19 (d, 6H), 3.66 (mc, 1H), 4.98 (d, 1H), 7.09 (dd, 1H), 7.19 (dd, 1H), 7.59 (dd, 1H)。

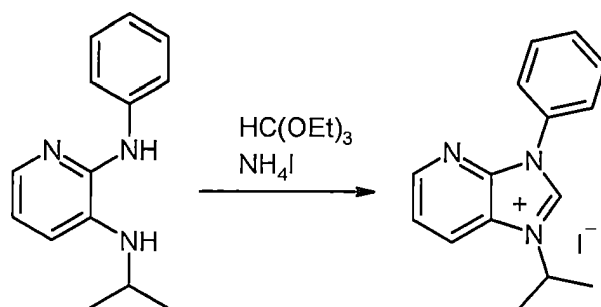
2-*N*-苯基氨基-3-*N*-異丙基氨基吡啶：



將2-氯-3-*N*-異丙基氨基吡啶(21.4 g, 125 mmol)存於苯胺(11.4 ml, 125 mmol)中之混合物在170℃下攪拌過夜。冷卻至室溫後，將固體溶解於水(100 ml)中，並將溶液用氫氧化鈉溶液(1N)調節至pH 11。用二氯甲烷(1×100 ml, 2×50 ml)萃取水相。合併之有機相濃縮至乾燥，並藉由管柱層析(矽膠，乙酸乙酯/正己烷梯度)純化粗產物。產量：15.8 g(56%)。

¹H NMR (d₆-DMSO, 500 MHz) : δ=1.19 (d, 6H), 3.59 (mc, 1H), 4.91 (d, 1H), 6.70 (dd, 1H), 6.76-6.88 (m, 2H), 7.22 (mc, 2H), 7.46 (dd, 1H), 7.54 (d, 2H), 7.76 (br s, 1H)。

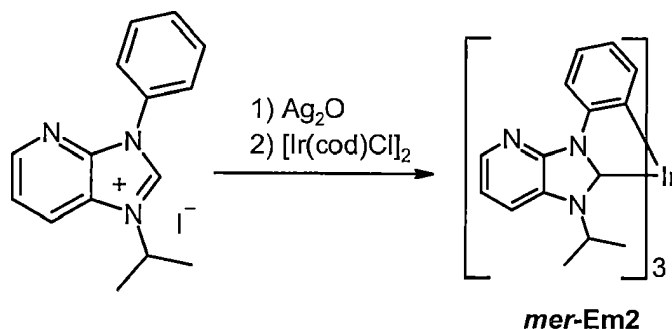
1-異丙基-3-苯基-4-氮雜苯并咪唑鎓碘化物：



將2-*N*-苯基胺基-3-*N*-異丙基胺基吡啶(5.0 g, 21 mmol)及原甲酸三乙酯(20 ml)之混合物與碘化銨(3.2 g, 22 mmol)混合，並在70℃下攪拌過夜。冷卻至室溫後，經抽吸過濾出固體並用石油醚及少量二氯甲烷洗滌。產量：6.6 g (89%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ =1.90 (d, 6H), 5.43 (sept, 1H), 7.56-7.72 (m, 4H), 8.15 (mc, 2H), 8.28 (dd, 1H), 8.77 (dd, 1H), 11.19 (s, 1H)。

錯合物 *mer*--Em2 :



將1-異丙基-3-苯基-4-氮雜苯并咪唑鎢碘化物(4.5 g, 16 mmol)及3Å分子篩(55 g)存於二噁烷(380 ml)中之懸浮液與氧化銀(I)(3.1 g, 13 mmol)混合，並在室溫下攪拌過夜。將混合物與氯-(1,5-環辛二烯)銱(I)二聚體(1.1 g, 1.6 mmol)存於鄰二甲苯(500 ml)中之溶液混合，並在110℃下攪拌過夜。冷卻至室溫後，經抽吸過濾出沈澱，並與乙酸乙酯(400 ml)及二氯甲烷(400 ml)一起攪拌。合併之濾液濃縮至乾燥，並對殘留物實施管柱過濾(矽膠，二氯甲烷)。將產物部分濃縮至乾燥並與甲基第三丁基醚一起攪拌。產量：2.1 g(72%)。

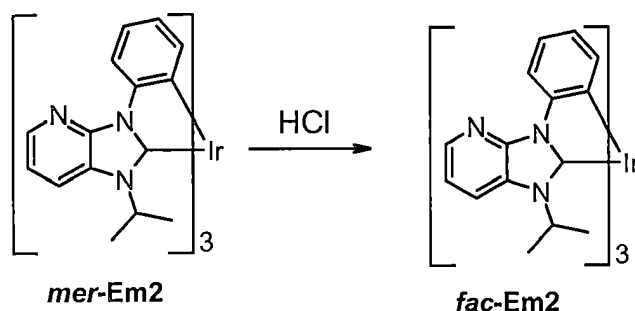
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ =0.59 (d, 3H), 0.66 (d, 3H), 0.80

(d, 3H), 1.24 (d, 3H), 1.30 (d, 3H), 1.60 (d, 3H), 4.61 (mc, 2H), 4.80 (sept, 1H), 6.56 (dd, 1H), 6.61-6.70 (m, 4H), 6.91-7.03 (m, 4H), 7.10-7.18 (m, 3H), 7.67-7.74 (m, 3H), 8.33-8.40 (m, 3H), 8.78 (d, 1H), 8.81 (d, 1H), 8.85 (dd, 1H)。

光致發光(2%存於PMMA膜中)：

λ_{\max} =441 nm，CIE: (0.16;0.11)；QY=82%

錯合物 *fac*-Em2：



將 *mer*-Em2 (500 mg, 0.6 mmol) 存於甲醇(50 ml)中之溶液與鹽酸(1N, 5 ml)混合，並回流攪拌過夜。冷卻至室溫後，經抽吸過濾出沈澱，用石油醚洗滌，並與甲基第三丁基醚一起攪拌過夜。產量：338 mg(68%)。

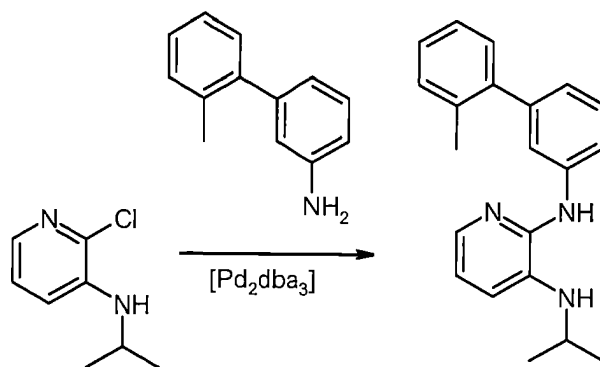
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz)： δ =0.77 (d, 9H), 1.51 (d, 9H), 4.66 (sept, 3H), 6.37 (d, 3H), 6.58 (dd, 3H), 6.97 (dd, 3H), 7.10 (dd, 3H), 7.66 (d, 3H), 8.34 (d, 3H), 8.78 (d, 3H)。

光致發光(2%存於PMMA膜中)：

λ_{\max} =418 nm，CIE: (0.16;0.05)；QY=77%

實例3：

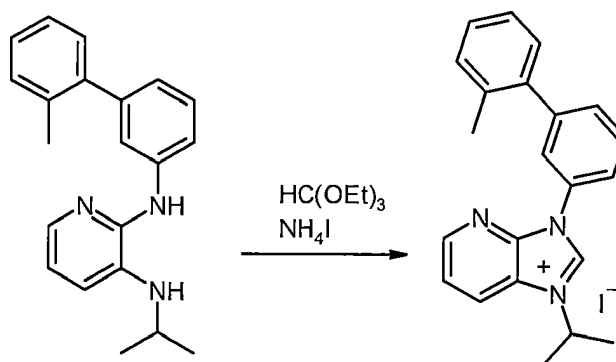
2-*N*-(2''-甲基聯苯-3'-基)胺基-3-*N*-異丙基胺基吡啶：



將2-氯-3-*N*-異丙基胺基吡啶(3.5 g, 20 mmol)及2'-甲基聯苯-3-基胺鹽酸鹽(4.9 g, 23 mmol)存於甲苯(65 ml)中之溶液與叁(二苯亞甲基丙酮)二鈀(281 mg, 0.3 mmol)、*rac*-BINAP(585 mg, 0.9 mmol)及第三丁醇鈉(5.1 g, 51 mmol)混合。將混合物回流攪拌過夜。冷卻至室溫後，經抽吸過濾出沈澱，並將濾液濃縮至乾燥。藉由管柱層析(矽膠，10:1甲苯/乙酸乙酯)來純化殘留物。產量：6.1 g(93%)，含有約30% 2'-甲基聯苯-3-基胺雜質。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ =1.21 (d, 6H), 3.26 (br s, 1H), 3.56 (mc, 1H), 6.31 (br s, 1H), 6.82 (dd, 1H), 6.89 (mc, 1H), 6.97 (dd, 1H), 7.20-7.34 (m, 7H), 7.70 (dd, 1H)。

1-異丙基-3-(2'-甲基聯苯-3'-基)-4-氮雜苯并咪唑鎓碘化物：



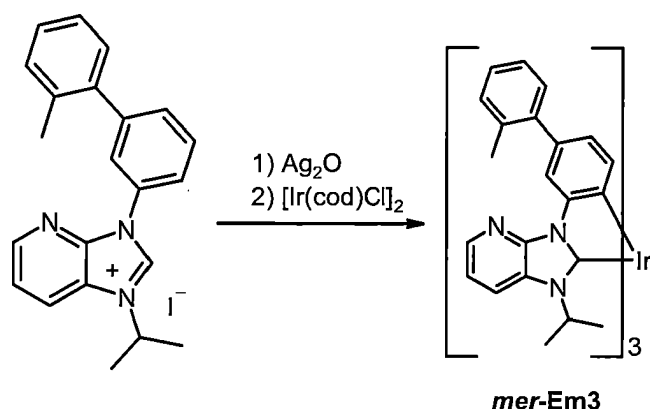
將2-*N*-(2'-甲基聯苯-3'-基)胺基-3-*N*-異丙基胺基吡啶(2.0 g, 6.3 mmol)存於原甲酸三乙酯(8 ml)中之混合物與碘化銨(281 mg, 6.6 mmol)混合，並在80°C下攪拌過夜。冷卻至室溫後，混合物用原甲酸三乙酯(5 ml)及異丙醇(3.5 ml)稀釋，並在室溫下攪拌過夜。經抽吸過



濾出沈澱並用正己烷洗滌。產量：2.0 g(70%)。

^1H NMR ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 500 MHz): $\delta=1.94$ (d, 6H), 5.50 (sept, 1H), 7.24-7.34 (m, 3H), 7.39 (dd, 1H), 7.60 (mc, 1H), 7.70-7.78 (m, 2H), 8.09 (dd, 1H), 8.21 (mc, 1H), 8.40 (dd, 1H), 8.81 (dd, 1H), 11.21 (s, 1H)。

錯合物 **mer-Em3**：



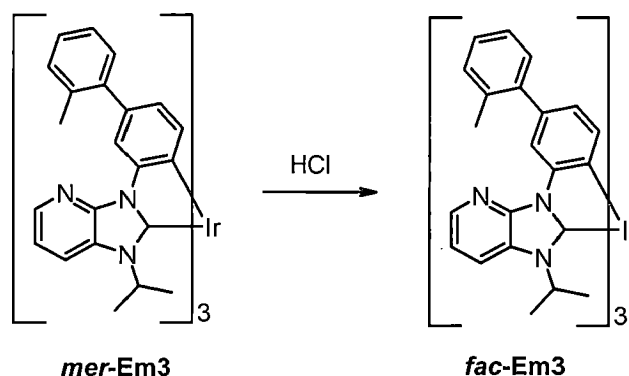
將1-異丙基-3-(2''-甲基聯苯-3'-基)-4-氮雜苯并咪唑鎢碘化物(400 mg, 0.9 mmol)及3Å分子篩(2 g)存於二噁烷(15 ml)中之懸浮液與氧化銀(I)(163 mg, 0.7 mmol)混合，並在室溫下攪拌過夜。將混合物與氯(1,5-環辛二烯)銱(I)二聚體(57 mg, 0.08 mmol)混合，並回流攪拌3天。冷卻至室溫後，混合物用二氯甲烷(15 ml)稀釋，並經抽吸過濾出沈澱，並用二氯甲烷洗滌。將合併之濾液濃縮至乾燥，並藉由管柱層析(矽膠，9:1→4:1甲苯/乙酸乙酯)來純化殘留物。產量：176 mg(89%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta=0.70$ (d, 3H), 0.77 (d, 3H), 0.90 (d, 3H), 1.39 (dd, 6H), 1.70 (d, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 4.77 (mc, 2H), 4.91 (sept, 1H), 6.70-6.80 (m, 4H), 6.87 (d, 1H), 7.11-7.31 (m, 14H), 7.33-7.39 (m, 2H), 7.77 (mc, 3H), 8.34-8.40 (m, 3H), 8.93 (dd, 2H), 8.99 (d, 1H)。

光致發光(2%存於PMMA膜中)：

$\lambda_{\text{max}}=450$ nm，CIE: (0.16;0.14)；QY=66%

錯合物 *fac*-Em3 :



將 *mer*-Em3 (127 mg, 0.1 mmol) 存於丁酮(15 ml)中之溶液與鹽酸(1N, 1.5 ml)混合，並回流攪拌過夜。冷卻至室溫後，用二氯甲烷稀釋混合物。用水洗滌有機相並濃縮至乾燥。藉由管柱層析(矽膠，8:1 甲苯/乙酸乙酯)來純化殘留物。產量：50 mg(39%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ =0.87 (d, 9H), 1.55 (d, 9H), 2.27 (s, 9H), 4.72 (sept, 3H), 6.59 (d, 3H), 6.65 (dd, 3H), 7.08-7.28 (m, 15H), 7.69 (dd, 3H), 8.29 (dd, 3H), 8.86 (d, 3H)。

光致發光(2%存於PMMA膜中)：

λ_{max} =437 nm，CIE: (0.16;0.12)；QY=65%

實例4：

2,6-二氯-3-*N*-異丙基胺基吡啶：

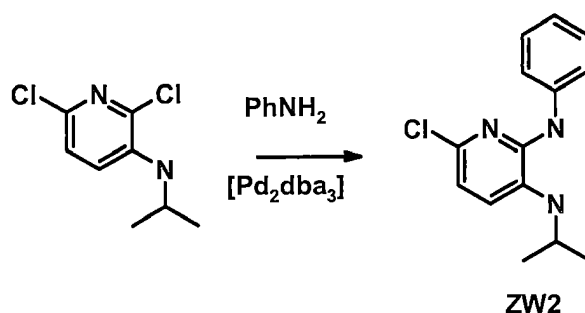


將2,6-二氯-3-胺基吡啶(10.0 g, 61 mmol)存於二氯甲烷(200 ml)及冰乙酸(100 ml)中之溶液與丙酮(12.0 ml, 166 mmol)及在0°C下與硼烷-二甲硫醚錯合物(6.4 ml, 68 mmol)混合，並將混合物在室溫下攪拌3小時。將溶液用氨(25%水溶液，150 ml)調節至pH 9。移除有機相，並

用二氯甲烷(2 × 100 ml)萃取水相。合併之有機相濃縮至乾燥，並對殘留物實施管柱過濾(矽膠，1:1 二氯甲烷/環己烷)。產量：11.7 g(93%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz) : δ =1.24 (d, 6H), 3.60 (mc, 1H), 4.20 (br s, 1H), 6.90 (d, 1H), 7.11 (d, 1H)。

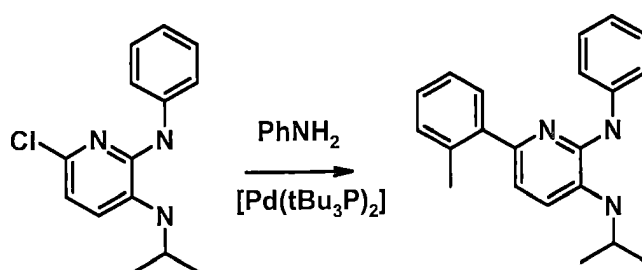
2-*N*-苯基胺基-3-*N*-異丙基胺基-6-氯吡啶(ZW2) :



將2,6-二氯-3-*N*-異丙基胺基吡啶(23.2 g, 113 mmol)及苯胺(11.0 ml, 121 mmol)存於甲苯(500 ml)中之溶液與叁(二苯亞甲基丙酮)二鈀(1.6 g, 1.7 mmol)、*rac*-BINAP(3.2 g, 5.1 mmol)及第三丁醇鈉(15.2 g, 158 mmol)混合。將混合物回流攪拌24小時，且在冷卻至室溫後，濃縮至乾燥。藉由管柱層析(矽膠，3:7二氯甲烷/環己烷→二氯甲烷)來純化殘留物。產量：19.2 g(65%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz) : δ =1.16 (d, 6H), 3.00 (br s, 1H), 3.46 (mc, 1H), 6.44 (br s, 1H), 6.73 (d, 1H), 6.90 (d, 1H), 6.95 (mc, 1H), 7.22-7.35 (m, 4H)。

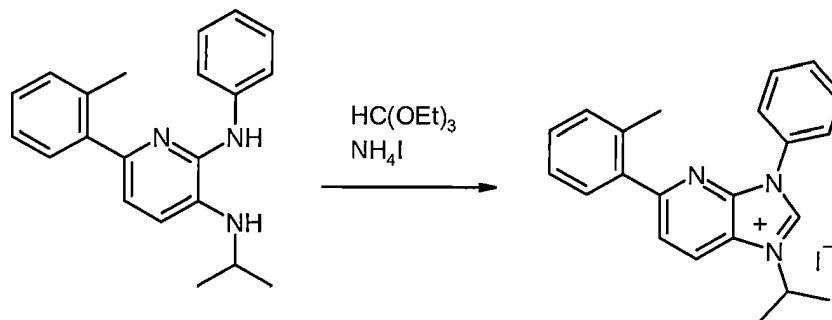
2-*N*-苯基胺基-3-*N*-異丙基胺基-6-(2'-甲基苯基)吡啶 :



將2-*N*-苯基胺基-3-*N*-異丙基胺基-6-氯吡啶(5.0 g, 19 mmol)及2-甲基苯基硼酸(3.1 g, 23 mmol)存於二噁烷(40 ml)中之溶液與雙(三-第三丁基磷基)鈾(324 mg, 0.7 mmol)及氫氧化鈉溶液(5N, 11.5 mmol)混合，並將混合物在85℃下攪拌過夜。將混合物用二氯甲烷稀釋並用水洗滌。移除有機相並濃縮至乾燥。藉由管柱層析(矽膠，二氯甲烷)來純化殘留物。產量：5.6 g(92%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ =1.23 (d, 6H), 2.37 (s, 3H), 3.60 (sept, 1H), 6.39 (br s, 1H), 6.90 (dd, 1H), 6.93 (d, 1H), 7.04 (d, 1H), 7.16-7.27 (m, 5H), 7.31-7.39 (m, 3H)。

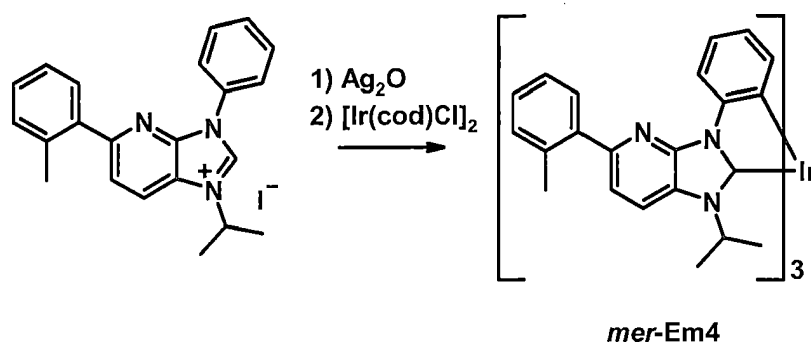
1-異丙基-3-苯基-5-(2'-甲基苯基)-4-氮雜苯并咪唑鎗碘化物：



將2-*N*-苯基胺基-3-*N*-異丙基胺基-6-(2'-甲基苯基)吡啶(6.5 g, 21 mmol)存於原甲酸三乙酯(10 ml)中之混合物與碘化銨(5.9 mg, 41 mmol)混合，並在80℃下攪拌過夜。冷卻至室溫後，將混合物濃縮至乾燥，並將殘留物溶解於二氯甲烷(50 ml)中。過濾出沈澱並用二氯甲烷洗滌。將濾液添加至甲基第三丁基醚中。經抽吸過濾出沈澱，用甲基第三丁基醚洗滌並在真空乾燥箱中於70℃下乾燥。產量：8.6 g(92%)。

^1H NMR (d_6 -DMSO, 500 MHz): δ =1.72 (d, 6H), 2.35 (s, 3H), 5.20 (sept, 1H), 7.29-7.41 (m, 3H), 7.48 (d, 1H), 7.64 (mc, 1H), 7.71 (mc, 2H), 7.95 (mc, 2H), 8.00 (d, 1H), 8.84 (d, 1H), 10.42 (s, 1H)。

錯合物mer-Em4：



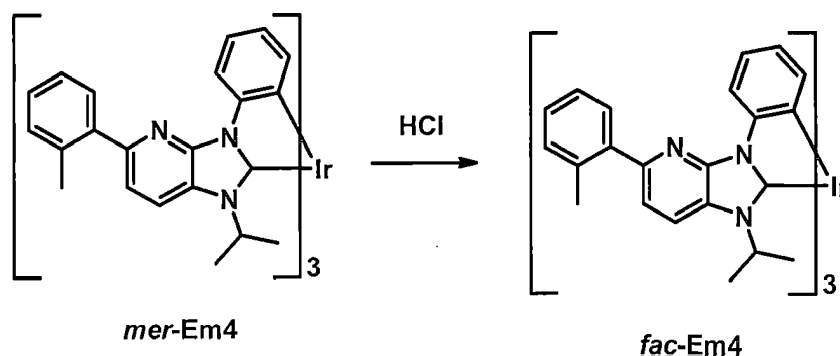
將1-異丙基-3-苯基-5-(2'-甲基苯基)-4-氮雜苯并咪唑鎢碘化物 (330 mg, 0.7 mmol)及3Å分子篩(2 g)存於二噁烷(10 ml)中之懸浮液與氧化銀(I)(167 mg, 0.7 mmol)混合，並在室溫下攪拌過夜。將混合物與氯(1,5-環辛二烯)銱(I)二聚體(49 mg, 0.07 mmol)混合，並回流攪拌過夜。冷卻至室溫後，經抽吸過濾出沈澱並用二氯甲烷洗滌。將合併之濾液濃縮至乾燥，並藉由管柱層析(矽膠，環己烷→乙酸乙酯)來純化殘留物。產量：80 mg(47%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ =0.69 (d, 3H), 0.76 (d, 3H), 0.91 (d, 3H), 1.31 (d, 3H), 1.37 (d, 3H), 1.69 (d, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.52 (s, 6H), 4.68 (sept, 1H), 4.74 (sept, 1H), 4.86 (sept, 1H), 6.64-6.77 (m, 5H), 6.91-7.03 (m, 3H), 7.08 (dd, 1H), 7.26-7.38 (m, 12H), 7.49-7.56 (m, 3H), 7.76-7.82 (m, 3H), 8.83 (d, 1H), 8.87 (d, 1H), 8.91 (d, 1H)。

光致發光(2%存於PMMA膜中)：

λ_{max} =457 nm，CIE: (0.16；0.16)；QY=81%

錯合物**fac-Em4**：



將 *mer*-Em4 (100 mg, 0.09 mmol) 存於甲醇 (10 ml) 中之溶液與鹽酸 (1N, 1 ml) 混合，並回流攪拌過夜。冷卻至室溫後，經抽吸過濾出沈澱並用甲醇洗滌。將固體與環己烷一起攪拌，經抽吸過濾，並在真空乾燥箱中於 70°C 下乾燥。產量：80 mg (80%)。

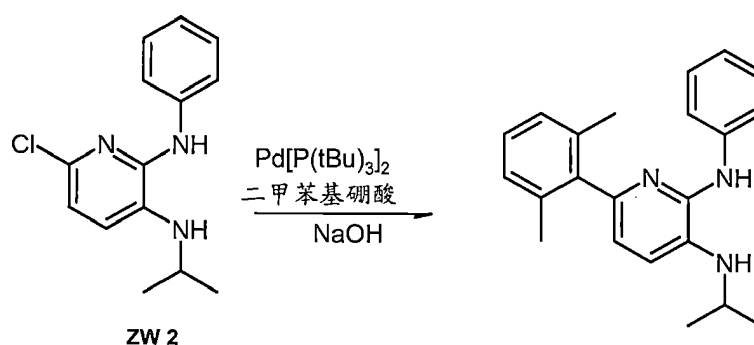
¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ=0.87 (d, 9H), 1.59 (d, 9H), 2.50 (s, 9H), 4.72 (sept, 3H), 6.43 (dd, 3H), 6.61 (mc, 3H), 6.95 (mc, 3H), 7.24-7.35 (m, 12H), 7.51 (dd, 3H), 7.73 (d, 3H), 8.82 (dd, 3H)。

光致發光 (2% 存於 PMMA 膜中)：

λ_{max}=459 nm, CIE: (0.17;0.19); QY=76%

實例 5：

2-*N*-苯基胺基-3-*N*-異丙基胺基-6-(2',6'-二甲基苯基)吡啶

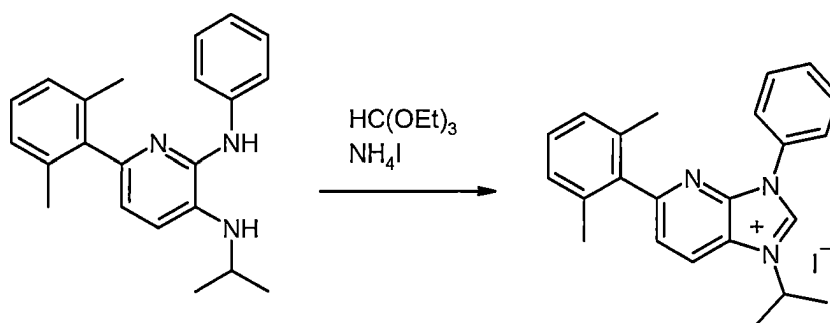


將 2-*N*-苯基胺基-3-*N*-異丙基胺基-6-氯吡啶 ZW2 (1.46 g, 5.58 mmol, 製備見 ZW2, 實例 4) 存於二噁烷 (90 ml) 中之溶液與氫氧化鈉溶液 (50%, 存於 H₂O 中, 0.90 ml, 1.34 g, 16.8 mmol, 3.0 當量) 混合並脫氣，與雙(三-第三丁基膦基)鈀 (100 mg, 0.19 mmol, 3.5 mol%) 及 2,6-二甲基苯基硼酸 (1.01 g, 6.70 mmol, 1.2 當量) 混合，並回流 18 h。移除溶劑，且混合物用二氯甲烷溶解，並用水洗滌。移除有機相並濃縮至乾燥。藉由管柱層析 (矽膠, CH:EA=4:1) 來純化殘留物。產量：1.15 g (62%)。

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ=1.26 (d, *J*=6 Hz, 6H), 2.09 (s,

6H), 3.24 (br.s., 1H), 3.61 (sept., $J=6$ Hz, 1H), 6.37 (br. s, 1H), 6.73 (d, $J=8$ Hz, 1H), 6.89 (t, $J=7$ Hz, 1H), 7.07 (m_c, 3H), 7.12 (dd, $J=7$ Hz, $J=9$ Hz, 1H), 7.23 (m_c, 2 H), 7.27-7.29 (m, 2H)。

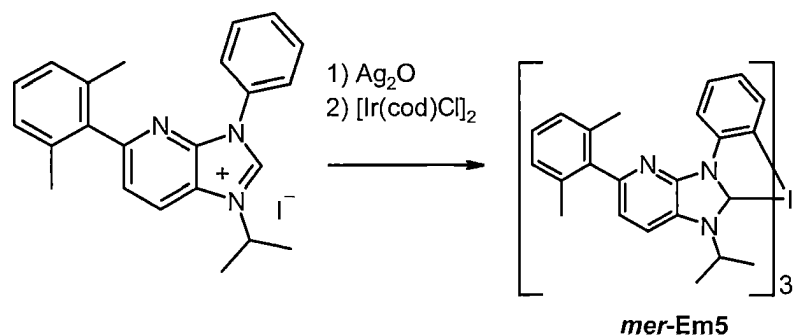
1-異丙基-3-苯基-5-(2',6'-二甲基苯基)-4-氮雜苯并咪唑鎗碘化物：



將2-*N*-苯基胺基-3-*N*-異丙基胺基-6-(2',6'-二甲基苯基)吡啶(0.95 g, 2.87 mmol)存於原甲酸三乙酯(25 ml)中之混合物與碘化銨(1.86 g, 12.9 mmol, 4.5當量)混合，並回流18 h。冷卻後，過濾出形成之沈澱，並用石油醚洗滌，且隨後乾燥。產量：1.12 g(83%)。

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ =2.00 (d, $J=7$ Hz, 6H), 2.05 (s, 6H), 5.55 (sept., $J=7$ Hz, 1H), 7.16 (br. d, $J=7$ Hz, 2H), 7.26-7.29 (m, 1H), 7.58-7.62 (m, 1H), 7.64-7.68 (m, 3H), 8.19 (d, $J=8$ Hz, 2H), 8.38 (d, $J=9$ Hz, 1H), 11.30 (s, 1H)。

錯合物mer-Em5：



首先，將1-異丙基-3-苯基-5-(2',6'-二甲基苯基)-4-氮雜苯并咪唑鎗碘化物(1.12 g, 2.38 mmol)加入乙腈(120 ml)中，並與氧化銀(I)(276

mg, 1.19 mmol)混合，並在50℃下攪拌18 h。移除溶劑並添加鄰二甲苯(120 ml)。將混合物與氯(1,5-環辛二烯)鉍(I)二聚體(160 mg, 0.238 mmol)混合，並在135℃下攪拌65 h。冷卻後，移除溶劑，並將殘留物用乙酸乙酯溶解並用水洗滌。將有機相乾燥並濃縮，並藉由管柱層析(矽膠，環己烷:乙酸乙酯=4:1)來純化殘留物。產量：570 mg(定量)。

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ=0.66 (d, 3H), 0.72 (d, 3H), 0.93 (d, 3H), 1.33 (d, 3H), 1.38 (d, 3H), 1.72 (d, 3H), 2.05 (br.s, 6H), 2.15 (s, 9H), 2.22 (br.s, 3H), 4.67 (sept, 1H), 4.81 (sept, 1H), 4.83 (sept, 1H), 6.66-6.82 (m, 5H), 6.90-9.97 (m, 3H), 7.06-7.18 (m, 10H), 7.22-7.27 (m, 3H), 7.79 (d, 3H), 8.75 (d, 1H), 8.80 (d, 1H), 8.83 (d, 1H)。

MS (Maldi):

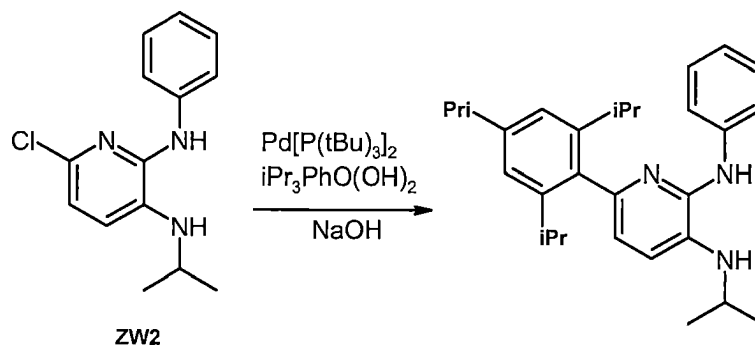
m/e=1211 (M)⁺

光致發光(2%存於PMMA膜中):

λ_{max}=444 nm, CIE: (0.16;0.11); QY=86%

實例6:

2-*N*-苯基胺基-3-*N*-異丙基胺基-6-(2',4'-6'-三異丙基苯基)吡啶:

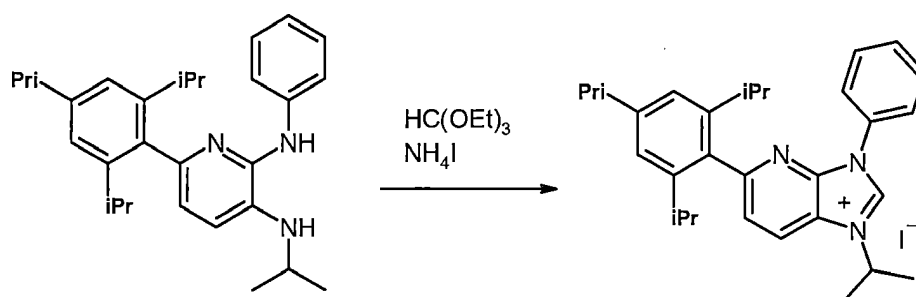


將2-*N*-苯基胺基-3-*N*-異丙基胺基-6-氯吡啶ZW2 (2.00 g, 7.64 mmol, 製備見ZW2, 實例4)存於二噁烷(100 ml)中之溶液與氫氧化鈉溶液(50%, 存於H₂O中, 1.23 ml, 1.83 g, 22.9, 3.0當量)混合並脫氣，與雙(三-第三丁基膦基)鉀(140 mg, 0.27 mmol, 3.5 mol%)及2,4,6-三異丙基硼酸(1.73 g, 6.98 mmol, 0.9當量)混合，並回流4 h。再添加40 ml

二噁烷，並將混合物回流92 h之時間段。移除溶劑，且混合物用二氯甲烷溶解，並用水洗滌。移除有機相並濃縮至乾燥。藉由管柱層析(矽膠，CH:EA=3:2，隨後9:1)來純化殘留物。產量：420 mg(14%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz) : δ =1.08, 1.09 (2xd, 12H), 1.26, 1.28 (2xd, 12H), 2.70 (2xsept., 2H), 2.91 (sept., 1H), 3.22 (br.s., 1H), 3.62 (sept., 1H), 6.35 (br. s, 1H), 6.75 (d, 1H), 6.88 (t, 1H), 7.03 (m_c , 3H), 7.22 (m_c , 2H), 7.27-7.29 (m, 2H)。

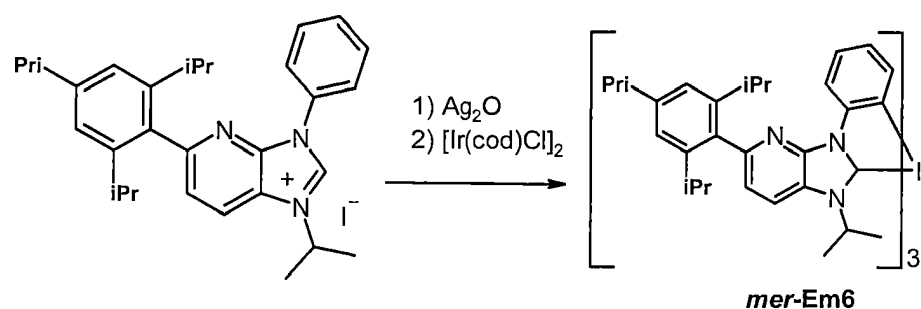
1-異丙基-3-苯基-5-(2',4',6'-三異丙基苯基)-4-氮雜苯并咪唑鎓碘化物：



將2-*N*-苯基胺基-3-*N*-異丙基胺基-6-(2',4',6'-三異丙基苯基)吡啶(0.35 g, 0.83 mmol)存於原甲酸三乙酯(15 ml)中之混合物與碘化銨(0.36 g, 2.5 mmol, 3.0當量)混合，並回流16 h。冷卻後，過濾出形成之沈澱，並用石油醚洗滌，且隨後乾燥。產量：0.34 g(73%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz) : δ =1.06 (d, 6H), 1.12 (d, 6H), 1.29 (d, 6H), 2.00 (d, 6H), 2.36 (sept., 2H), 2.96 (sept. 1H), 5.56 (sept., 1H), 7.12 (s, 2H), 7.59-7.68 (m, 4H), 8.18 (d, 2H), 8.33 (d, 1H), 11.32 (s, 1H)。

錯合物 $mer\text{-Em6}$ ：



首先，將1-異丙基-3-苯基-5-(2',4',6'-三異丙基苯基)-4-氮雜苯并咪唑鎢碘化物(328 mg, 0.579 mmol)加入乙腈(60 ml)中，並與氧化銀(I)(67 mg, 0.29 mmol)混合，並將混合物在50℃下攪拌18 h。移除溶劑，並添加鄰二甲苯(60 ml)。將混合物與氯(1,5-環辛二烯)銱(I)二聚體(39 mg, 0.058 mmol)混合，並在135℃下攪拌66 h。冷卻後，移除溶劑，用二氯甲烷溶解並用水洗滌。將有機相乾燥並濃縮，並藉由管柱層析(矽膠，環己烷:乙酸乙酯=3:2)來純化殘留物。產量：151 mg(86%)。

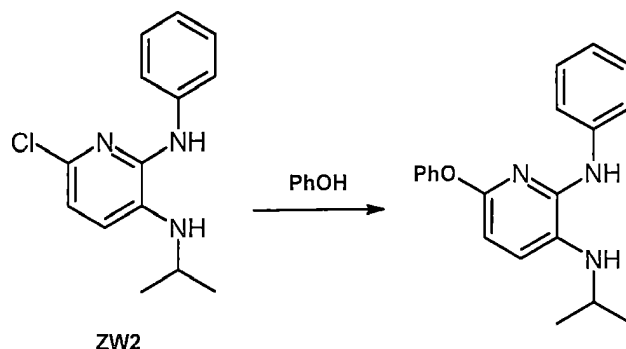
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ =0.62 (d, 3H), 0.69 (d, 3H), 0.89 (d, 3H), 1.03-1.14 (m, 36 H), 1.30 (d, 21 H), 1.35 (d, 3H), 1.70 (d, 3H), 2.34 (sept, 1H), 2.45 (sept, 1H), 2.50-2.64 (m, 3H), 2.75 (sept, 1H), 2.95 (m, 3H), 4.66 (sept, 1H), 4.79 (sept, 2H), 6.64-6.66 (m, 3H), 6.74 (d, 1H), 6.64-6.95 (m, 4H), 7.04 -7.14 (m, 10H), 7.73 (d, 3H), 8.73 (d, 1H), 8.81 (d, 1H), 8.83 (d, 1H)。

光致發光(2%存於PMMA膜中)：

λ_{max} =440 nm，CIE: (0.16;0.10)；QY=72%

實例7：

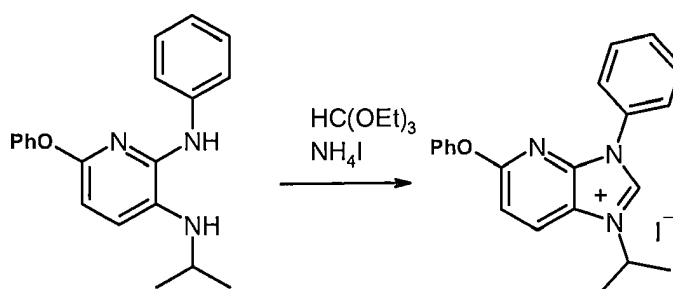
2-*N*-苯基胺基-3-*N*-異丙基胺基-6-苯氧基吡啶：



將2-*N*-苯基胺基-3-*N*-異丙基胺基-6-氯吡啶 ZW2 (2.08 g, 8.00 mmol, 製備見 ZW2, 實例4) 苯酚 (3.76 g + 4.0 g, 40 mmol + 42.5 mmol, 10.3當量)、Cs₂CO₃ (7.82 g, 24 mmol, 3.0當量) 及銅粉末 (100 mg, 1.6 mmol, 0.2當量) 之混合物小心地混合, 並在 100℃ 下保持 60 h。冷卻後, 添加二氯甲烷及水, 分離各相, 並用二氯甲烷萃取水相。乾燥合併之有機相並濃縮。藉由層析 (矽膠, CH:CH₂Cl₂=2:3) 來實施純化。產量: 720 mg (28%)

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ=1.17 (d, 6H), 2.56 (br.s, 1H), 3.36 (m/br.s, 1H), 6.31 (m/br.s, 1H), 6.84 (m/t, 1H), 7.07-7.27 (m, 7 H), 7.29 (d, 2H), 7.39 (t, 2H)。

1-異丙基-3-苯基-5-苯氧基-4-氮雜苯并咪唑鎓碘化物:

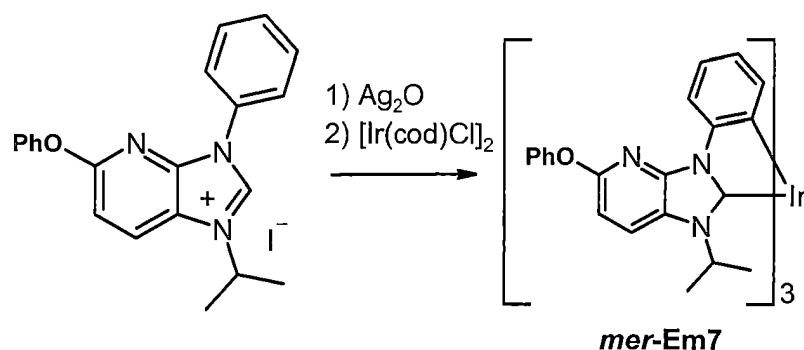


將2-*N*-苯基胺基-3-*N*-異丙基胺基-6-苯氧基吡啶 (0.68 g, 2.1 mmol) 存於原甲酸三乙酯 (25 ml) 中之混合物與碘化銨 (0.93 g, 6.39 mmol, 3.0當量) 混合, 並在 80℃ 下保持過夜。冷卻至 0℃ 後, 過濾出形成之沈澱, 並用冷石油醚洗滌, 且隨後乾燥。產量: 760 mg (78%)。

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ=1.91 (d, 6H), 5.55 (sept., 1H),

7.21 (br. d, 2H), 7.27-7.34 (m, 2H), 7.45 (t, 2H), 7.51 (m, 3H), 8.04 (m, 2H), 8.45 (d, 1H), 11.00 (s, 1H)。

錯合物 *mer-Em7*：



首先，將1-異丙基-3-苯基-5-苯氧基-4-氮雜苯并咪唑鎢碘化物 (0.7 g, 1.53 mmol) 加入乙腈(80 ml)中，並與氧化銀(I)(180 mg, 0.77 mmol)混合，並將混合物在50℃下攪拌18 h。移除溶劑，並添加鄰二甲苯(80 ml)。將混合物與氯-1,5-(環辛二烯)銱(I)二聚體(103 mg, 0.153 mmol)混合，並在室溫下攪拌1 h，隨後在135℃下攪拌18 h。冷卻後，移除溶劑，並藉由管柱層析(矽膠，環己烷:乙酸乙酯=4:1)來純化殘留物。產量：60 mg(5%)。

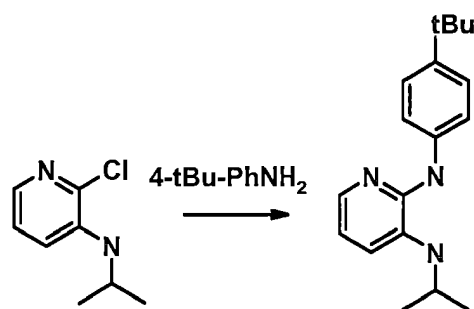
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz) : δ =0.63 (d, 3H), 0.67 (d, 3H), 0.83 (d, 3H), 1.22 (d, 3H), 1.28 (d, 3H), 1.60 (d, 3H), 4.48 (sept, 1H), 4.57 (sept, 1H), 4.70 (sept, 1H), 6.53-6.63 (m, 5H), 6.78 (m_c , 6H), 6.93 (d, 1H), 7.26 (m, 9H), 7.45 (m, 6H), 7.72 (m, 3H), 8.18 (d, 1H), 8.81 (d, 2H)。

光致發光(2%存於PMMA膜中)：

λ_{max} =444 nm，CIE: (0.16;0.12)；QY=75%

實例8：

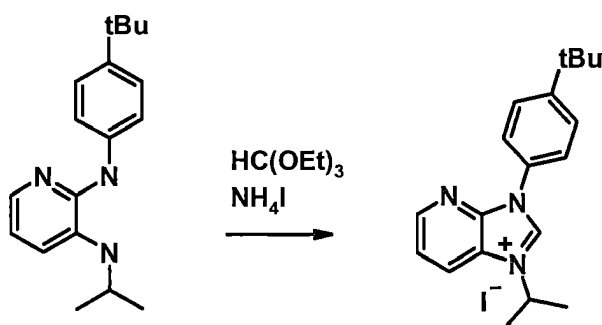
2-*N*-(4-第三丁基苯基)胺基-3-*N*-異丙基胺基吡啶：



將2-氯-3-*N*-異丙基胺基吡啶(17.9 g, 102 mmol)存於4-(第三丁基)苯胺(17.0 ml, 107 mmol)中之混合物在180℃下攪拌過夜。冷卻至室溫後，將固體溶解於二氯甲烷(100 ml)中，並與水(100 ml)混合。向所得混合物中添加氫氧化鈉溶液(25%)，直至已達到pH 11。分離各相，並用二氯甲烷(2 × 50 ml)萃取水相。合併之有機相濃縮至乾燥，並藉由管柱層析(矽膠，乙酸乙酯/正己烷梯度)純化粗產物。產量：19.9 g(69%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ =1.22 (d, 6H), 1.31 (s, 9H), 3.19 (br. s, 1H), 3.57 (mc, 1H), 6.16 (s, 1H), 6.79 (dd, 1H), 6.95 (dd, 1H), 7.20-7.24 (m, 2H), 7.28-7.32 (m, 2H), 7.68 (dd, 1H)。

1-異丙基-3-(4-第三丁基苯基)-4-氮雜苯并咪唑鎓碘化物：

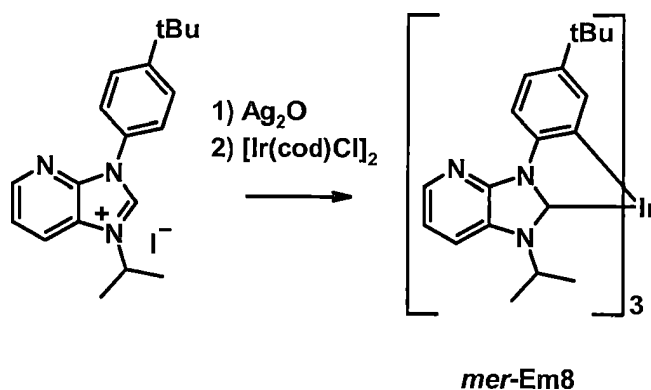


將2-*N*-(4-第三丁基苯基)胺基-3-*N*-異丙基胺基吡啶(12.1 g, 42.7 mmol)及原甲酸三乙酯(90 ml)之混合物與碘化銨(6.50 g, 44.8 mmol)混合，並在80℃下攪拌過夜。冷卻至室溫後，經抽吸過濾出固體並用石油醚及少量乙酸乙酯洗滌。產量：16.1 g(90%)。

^1H NMR (d_6 -DMSO, 400 MHz): δ =1.37 (s, 9H), 1.71 (d, 6H), 5.17

(sept, 1H), 7.73-7.77 (m, 2H), 7.83-7.88 (m, 3H), 8.78-8.82 (m, 2H), 10.37 (s, 1H)。

錯合物 *mer*-Em8：



將1-異丙基-3-(4-第三丁基苯基)-4-氮雜苯并咪唑鎢碘化物(8.05 g, 19.2 mmol)及3Å分子篩(60 g)存於二噁烷(400 ml)中之懸浮液與氧化銀(I)(3.35 g, 14.5 mmol)混合，並在室溫下攪拌過夜。將混合物與氯(1,5-環辛二烯)銱(I)二聚體(1.28 g, 1.91 mmol)存於鄰二甲苯(600 ml)中之溶液混合，並在110℃下攪拌過夜。冷卻至室溫後，經抽吸過濾出沈澱並用二氯甲烷洗滌。合併之濾液濃縮至乾燥。將殘留物與甲基第三丁基醚(50 ml)混合，在超音波浴中均質化，並經抽吸進行過濾。對固體實施管柱過濾(矽膠，二氯甲烷)。產物部分濃縮至乾燥。產量：2.53 g(61%)。

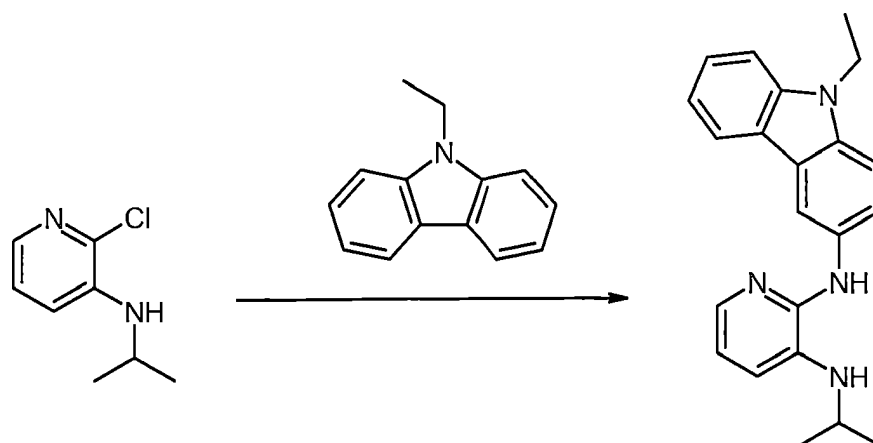
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz)： δ =0.58 (d, 3H), 0.65 (d, 3H), 0.83 (d, 3H), 1.00 (s, 9H), 1.04 (s, 9H), 1.14 (s, 9H), 1.26 (d, 3H), 1.34 (d, 3H), 1.73 (d, 3H), 4.48 (sept, 1H), 4.79 (sept, 1H), 4.89 (sept, 1H), 6.56 (d, 1H), 6.71 (d, 1H), 6.93 (dd, 1H), 7.04-7.18 (m, 6H), 7.69-7.76 (m, 3H), 8.33-8.42 (m, 3H), 8.64 (t, 2H), 8.76 (d, 1H)。

光致發光(2%存於PMMA膜中)：

λ_{max} =449 nm，CIE: (0.16;0.13)；QY=93%

實例9：

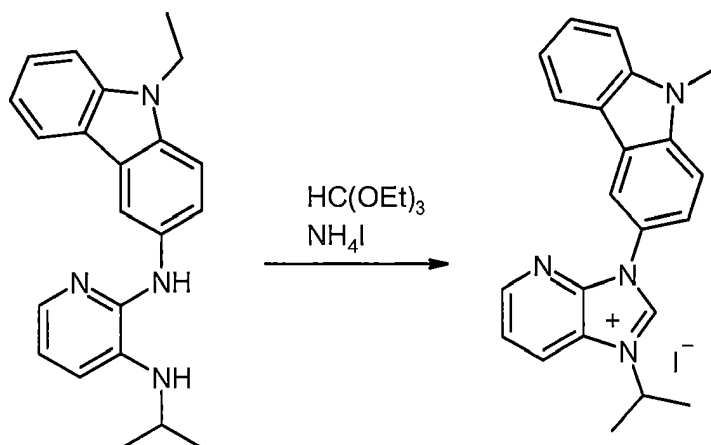
2-*N*-(4'-(*N'*-乙基吡啶基))-3-*N*-異丙基胺基吡啶：



將2-氯-3-*N*-異丙基胺基吡啶(2.00 g, 11.7 mmol)存於*N*-乙基-4-胺基吡啶(5.2 g, 23.5 mmol)中之混合物在150℃下攪拌過夜。冷卻至室溫後，將固體溶解於二氯甲烷中。過濾出不溶性殘留物並棄除。將濾液與水混合。向所得混合物中添加氫氧化鈉溶液(25%)，直至已達到pH 11。分離各相，並用二氯甲烷(2×50 ml)萃取水相。合併之有機相濃縮至乾燥，並藉由管柱層析(氧化鋁，二氯甲烷)來純化粗產物。產量：3.65 g(90%)。

¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz) : δ=1.23 (d, 6H), 1.42 (t, 3H), 3.61 (sept, 1H), 4.36 (q, 2H), 6.33 (s, 1H), 6.76-6.80 (m, 1H), 6.96 (d, 1H), 7.17 (t, 1H), 7.35-7.46 (m, 4H), 7.69 (d, 1H), 8.00 (s, 1H), 8.02 (d, 1H)。

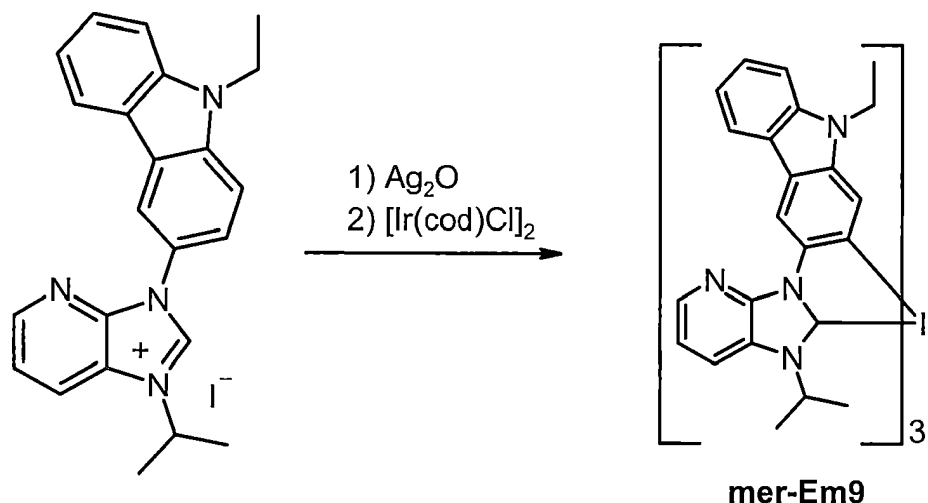
1-異丙基-3-(4'-(*N'*-乙基吡啶基))-4-氮雜苯并咪唑鎓碘化物：



將2-*N*-(4'-(*N'*-乙基咪唑基))-3-*N*-異丙基胺基吡啶(4.04 g, 11.7 mmol)及原甲酸三乙酯(50 ml)之混合物與碘化銨(1.70 g, 11.7 mmol)混合，並在80℃下攪拌過夜。冷卻至室溫後，經抽吸過濾出固體並用環己烷洗滌。將所得固體溶解於二氯甲烷中，並藉由添加環己烷而沈澱。經抽吸過濾出固體並在減壓下乾燥。產量：3.01 g(53%)。

^1H NMR ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz): δ =1.38 (t, 3H), 1.75 (d, 6H), 4.58 (q, 2H), 5.22 (sept, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.56-7.60 (m, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.86-7.89 (m, 1H), 7.95-7.99 (m, 2H), 8.22 (d, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.81-8.85 (m, 2H), 10.47 (s, 1H)。

錯合物 *mer*-Em9：



將1-異丙基-3-(4'-(*N'*-乙基咪唑基))-4-氮雜苯并咪唑鎢碘化物(3.99 g, 8.27 mmol)及3Å分子篩(50 g)存於二噁烷(700 ml)中之懸浮液與氧化銀(I)(1.97 g, 8.50 mmol)混合，並在室溫下攪拌48 h。將混合物與氯(1,5-環辛二烯)銱(I)二聚體(555 mg, 0.83 mmol)存於鄰二甲苯(500 ml)中之溶液混合，並在110℃下攪拌過夜。冷卻至室溫後，經抽吸過濾出沈澱並用乙酸乙酯洗滌。合併之濾液濃縮至乾燥。藉由管柱層析(矽膠，4:1正己烷/乙酸乙酯)來純化殘留物。所得固體自熱甲基第三丁基醚(50 ml)重結晶，經抽吸進行過濾並乾燥。產量：910 mg(44%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz) : δ =0.67 (d, 3H), 0.73 (d, 3H), 0.85-0.89 (m, 6H), 0.91 (d, 3H), 1.03 (t, 3H), 1.14 (t, 3H), 1.22-1.29 (m, 3H), 1.77 (d, 3H), 3.73 (m, 2H), 3.90 (m, 2H), 4.02 (q, 2H), 4.78 (sept., 1H), 4.90 (sept., 1H), 4.99 (sept., 1H), 6.64 (s, 1H), 6.73 (s, 1H), 7.05-7.31 (m, 11H), 7.77 (t, 2H), 7.82 (d, 1H), 8.08-8.16 (m, 3H), 8.48 (d, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 9.63 (s, 1H), 9.64 (s, 1H), 9.72 (s, 1H)。

光致發光(2%存於PMMA膜中)：

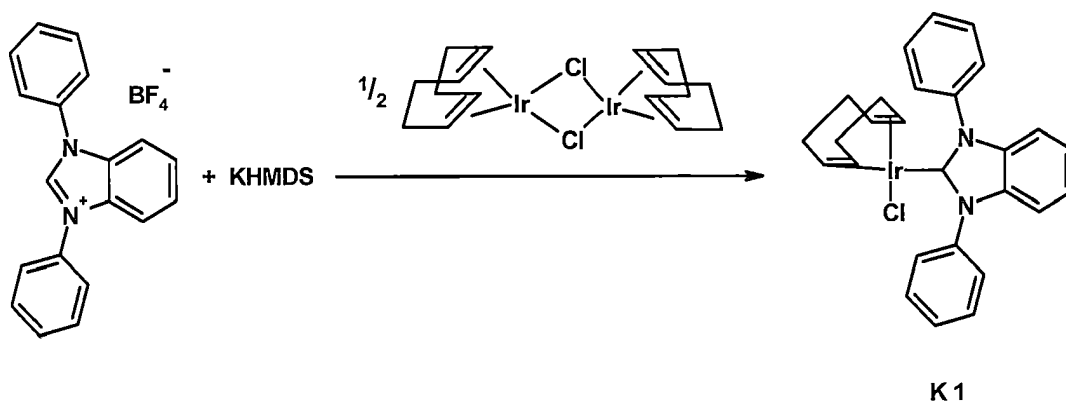
λ_{max} =458 nm，CIE: (0.15;0.15)；QY=70%；

實例10：

1,3-二苯基-3H-苯并咪唑鎢四氟硼酸鹽：

此化合物之合成闡述於WO 2005/019373 (化合物3)中。

錯合物K1：



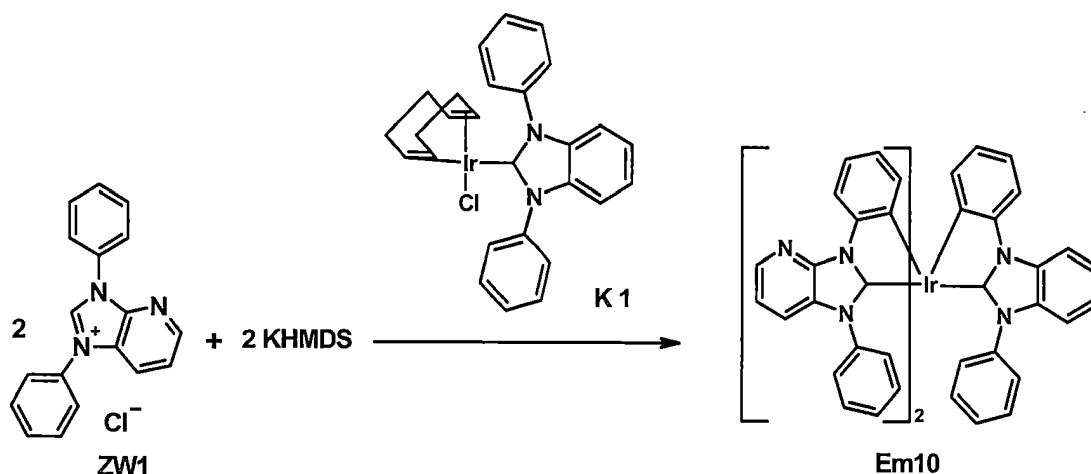
將5.00 g(14.0 mmol) 1,3-二苯基-3H-苯并咪唑鎢四氟硼酸鹽懸浮於80 ml無水甲苯中，並冷卻至-8℃。隨後在10 min內添加28 ml雙(三甲基甲矽烷基)胺化鋰(KHMDS，0.5 M，存於甲苯中，14.0 mmol)。將混合物在室溫下攪拌1小時，且隨後在-78℃下於15 min內逐滴添加至4.70 g(7.0 mmol)[(μ-Cl)Ir(η⁴-1,5-COD)]₂存於120 ml甲苯中之溶液中。將反應混合物在室溫下攪拌1.5 h，且隨後回流加熱19 h。冷卻後，過濾出沈澱並用甲苯洗滌。合併之甲苯相濃縮至乾燥並藉由管柱

層析(矽膠，溶析劑為二氯甲烷)純化。此得到5.8 g(68%)黃色粉末狀 K1。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz) :

$\delta=1.17$ (m, 2H), 1.34 (m, 4H), 1.61 (m, 2H), 2.43 (m, 2H), 4.31 (m, 2H), 7.18 (m, 2H), 7.25 (m, 2H), 7.51 (m, 6H), 7.96 (m, 4H)。

錯合物 **Em10** :



將0.98 g(3.2 mmol) 1,3-二苯基-4-氮雜苯并咪唑鎢氯化物ZW1存於75 ml無水甲苯中之懸浮液在0℃下逐漸與6.4 ml雙(三甲基甲矽烷基)胺化鋰(KHMDS, 0.5 M, 存於甲苯中, 3.2 mmol)混合。使反應混合物升溫並在室溫下攪拌1 h。隨後逐滴添加0.92 g(1.5 mmol) K1存於125 ml無水甲苯中之溶液。隨後在室溫下攪拌半小時並回流攪拌18 h。在減壓下移除溶劑後，藉由管柱層析(矽膠，溶析劑：環己烷/丙酮，質量比率為4/1)來純化殘留物。此得到0.17 g黃色粉末狀 Em10 ($R_F=0.30$)。

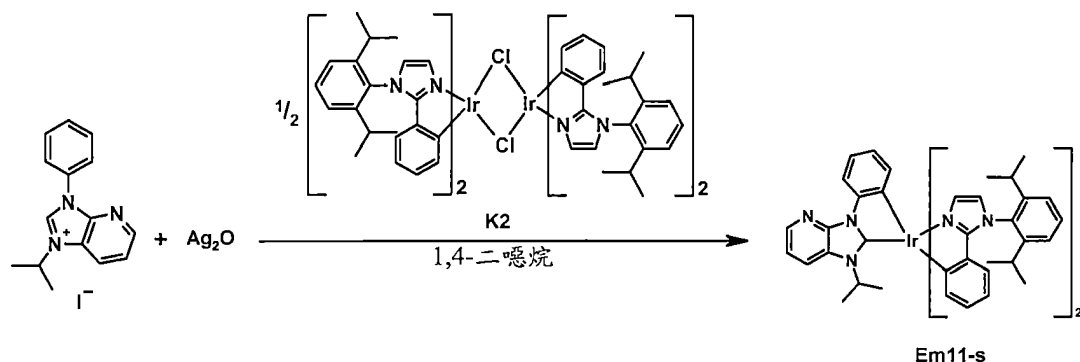
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz) : $\delta=6.23$ -6.31 (m, 6H), 6.38-6.42 (m, 2H), 6.58-6.68 (m, 5H), 6.72-6.80 (m, 7H), 6.97-7.05 (m, 3H), 7.08-7.14 (m, 3H), 7.26-7.35 (m, 5H), 7.97 (d, 1H), 8.15 (d, 1H), 8.34-8.37 (m, 2H), 8.92 (d, 1H), 8.94 (d, 1H)。

光致發光(2%存於PMMA膜中) :

$\lambda_{\max}=416 \text{ nm}$, CIE: (0.16;0.06) ; QY=45% ;

實例11 :

錯合物Em11-s :



將1-異丙基-3-苯基-4-氮雜苯并咪唑鎢碘化物(合成闡述於實例2階段3中 ; 0.46 g, 1.3 mmol)存於無水二噁烷(100 ml)中之懸浮液與分子篩(10 g)及氧化銀(I)(0.19 g, 0.81 mmol)混合，並將混合物在室溫下攪拌過夜。隨後，將氯二聚體K2 (*N*-(2,6-二異丙基苯基)-2-苯基咪唑配位體係以與WO 2006/121811中之實例14類似之方式合成；氯二聚體K2之製備係如WO 2011/051404中之化合物D1所述；0.52 g, 0.31 mmol)之溶液溶解於二噁烷(50 ml)中，並逐滴添加至反應混合物中。隨後用額外二噁烷(25 ml)稀釋。此後，將混合物回流攪拌1小時。冷卻反應混合物並過濾。在減壓下使濾液不含溶劑，用甲醇洗滌。此得到0.40 g黃色粉末狀Em11-s (62%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz) :

$\delta=0.89$ (d, 3H), 0.93 (2d, 6H), 0.96-1.02 (4d, 12H), 1.18 (d, 3H), 1.22 (d, 3H), 1.53 (d, 3H), 2.16 (sept, 1H), 2.49 (m, 1H), 2.70 (sept, 1H), 2.82 (sept, 1H), 5.51 (sept, 1H), 6.15 (d, 1H), 6.23 (d, 1H), 6.39 (d, 1H), 6.45 (t, 1H), 6.48 (t, 1H), 6.54 (d, 1H), 6.58 (d, 1H), 6.65 (2d, 2H), 6.73 (t, 2H), 6.76 (t, 1H), 6.83 (d, 1H), 7.00 (t, 1H), 7.08 (d, 1H), 7.17 (dd, 1H), 7.29-7.35 (m, 4H), 7.51 (2t, 2H), 7.81 (dd, 1H), 8.40 (dd, 1H),

8.84 (d, 1H)。

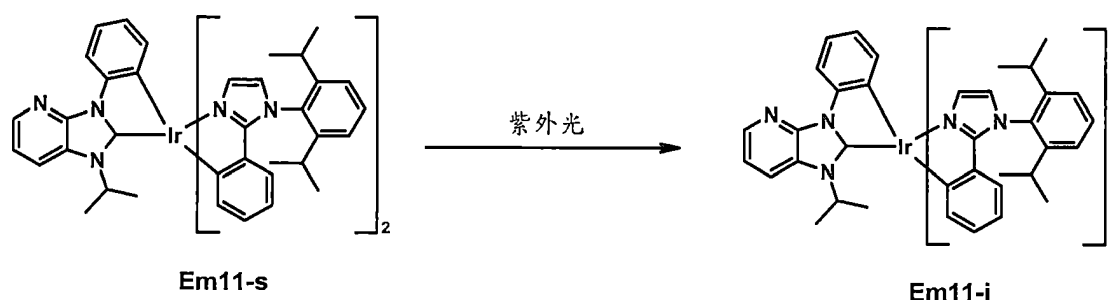
MS (Maldi) :

$m/e=1034 (M+H)^+$

光致發光(2%存於PMMA膜中) :

$\lambda_{\max}=488 \text{ nm}$, CIE: (0.18;0.32) ;

錯合物Em11-i :



錯合物Em11-i (Em11-s之同分異構體)係藉由用背光藍燈(Osram, L18W/73, $\lambda_{\max}=370\text{-}380 \text{ nm}$)照射Em11-s存於3-甲氧基丙腈中之溶液且隨後管柱層析純化(環己烷:丙酮=10:1)而獲得。

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz) :

$\delta=0.62$ (d, 3H), 0.83 (d, 3H), 0.88 (d, 3H), 1.01 (d, 3H), 1.05 (d, 3H), 1.08 (d, 3H), 1.14 (d, 3H), 1.19 (d, 3H), 1.22 (d, 3H), 1.71 (d, 3H), 1.77 (sept, 1H), 2.50 (sept, 1H), 2.60 (sept, 1H), 2.78 (sept, 1H), 5.26 (sept, 1H), 6.14 (d, 1H), 6.20 (d, 2H), 6.39-6.48 (m, 3H), 6.54 (m, 2H), 6.62-6.73 (m, 4H), 6.79 (s, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.97 (t, 1H), 7.13 (dd, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.33-7.37 (m, 3H), 7.49 (t, 1H), 7.54 (t, 1H), 7.75 (d, 1H), 8.35 (d, 1H), 8.74 (d, 1H)。

MS (Maldi) :

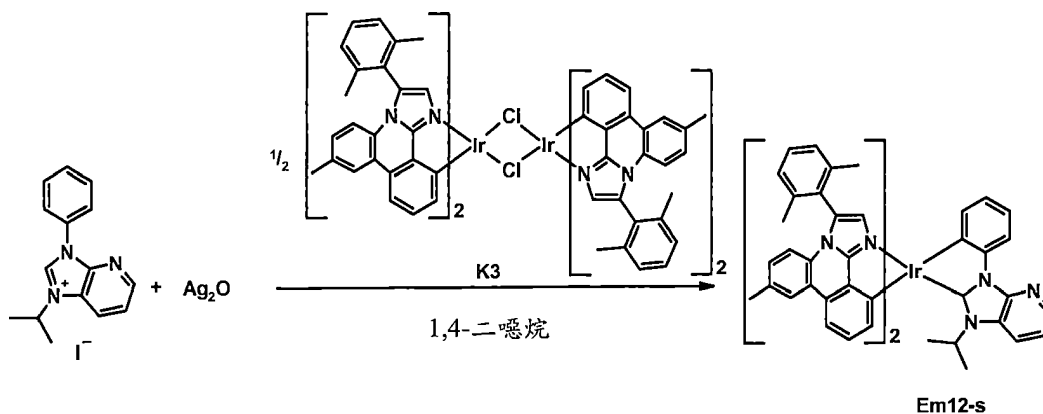
$m/e=1034 (M+H)^+$

光致發光(2%存於PMMA膜中) :

$\lambda_{\max}=484 \text{ nm}$, CIE: (0.18;0.32) ;

實例12：

錯合物Em12-s



將1-異丙基-3-苯基-4-氮雜苯并咪唑鎢碘化物(合成闡述於實例2階段3中；0.46 g, 1.3 mmol)存於無水二噁烷(100 ml)中之懸浮液與分子篩(10 g)及氧化銀(I)(0.19 g, 0.81 mmol)混合，並在室溫下攪拌過夜。隨後，將氯二聚體K3 (氯二聚體之製備係如WO 2011/051404中之化合物D2所述；0.57 g, 0.31 mmol)之溶液溶解於二噁烷(100 ml)中，並逐滴添加至反應混合物中。此後，將混合物回流攪拌3小時。冷卻反應混合物並過濾。在減壓下使濾液不含溶劑，用甲醇洗滌。管柱層析純化(環己烷:丙酮=25:1)後得到0.35 g檸檬黃粉末狀Em12-s (49%)。

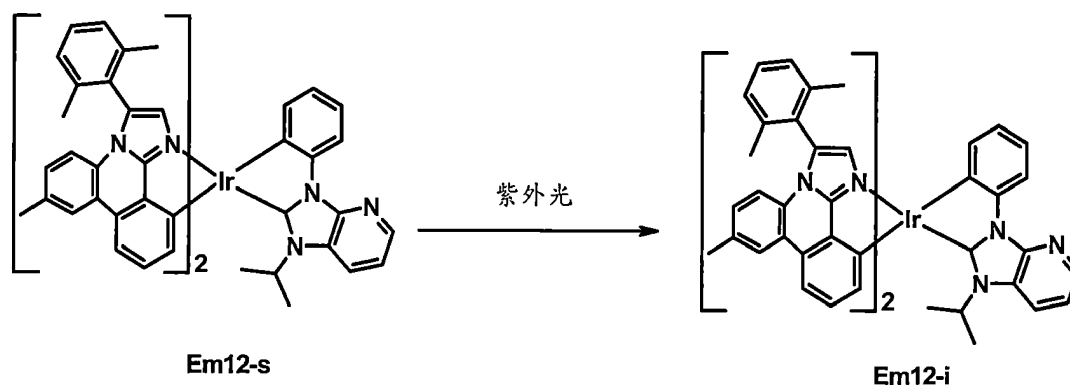
MS (Maldi)：

$m/e=1098 \text{ (M+H)}^+$

光致發光(2%存於PMMA膜中)：

$\lambda_{\max}=481 \text{ nm}$, CIE: (0.20;0.29)。

錯合物Em12-i



錯合物Em12-i (Em12-s之同分異構體)係藉由用背光藍燈(Osram, L18W/73, $\lambda_{\max}=370-380$ nm)照射Em12-s存於3-甲氧基丙腈中之溶液且隨後管柱層析純化(環己烷:丙酮=10:1)而獲得。

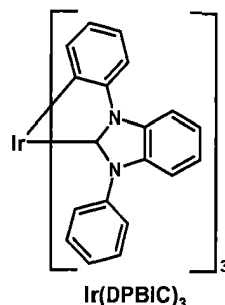
MS (Maldi) :

$m/e=1098$ ($M+H$)⁺

光致發光(2%存於PMMA膜中) :

$\lambda_{\max}=480$ nm, CIE: (0.17;0.24)。

實例13 (比較實例, 非發明性的) :



$\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 之製備及光物理數據闡述於WO 2005/019373中(見面式Ir錯合物(7))。

光致發光(存於PMMA膜中, 見WO 2005/019373中之表3, 樣品3) :

CIE: (0.16;0.05), 定量產率: 17%。

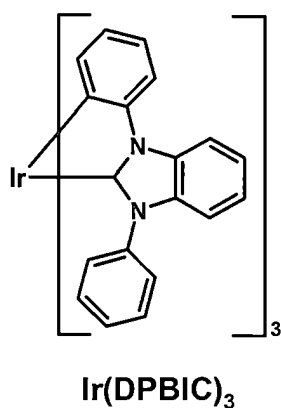
II 器件實例

實例14 :

OLED之產生(使用Em11-i實例)用作發射體

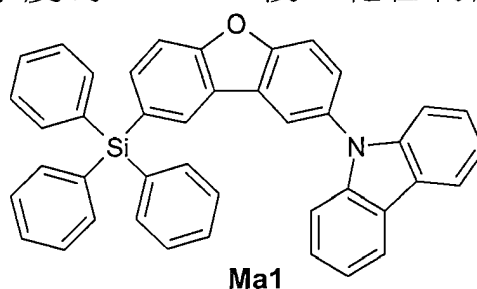
用作陽極之ITO基板首先用用於LCD產生之市售洗滌劑(Deconex[®] 20NS，及25ORGAN-ACID[®]中和劑)且隨後在丙酮/異丙醇混合物中於超音波浴中清洗。為消除可能的有機殘留物，使基板暴露於臭氧老化箱中之連續臭氧流達另外25分鐘。此處理亦改良ITO之電洞注入特性。然後，自溶液旋塗來自Plexcore之電洞注入層AJ20-1000。

隨後，將下文指定之有機材料在約 10^{-7} - 10^{-9} 毫巴下藉由氣相沈積以約0.5-5 nm/min之速率施加至經清洗基板上。施加至基板上之電洞導體及激子阻擋體係45 nm厚度之Ir(DPBIC)₃，其中前35 nm摻雜有MoO_x以改良導電性。



(Ir(DPBIC)₃之製備見申請案PCT/EP/04/09269中之Ir錯合物(7))。

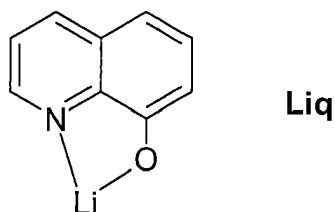
隨後，藉由氣相沈積施加發射體(在此情形中係Em11-i (15%))及化合物Ma1之混合物，厚度為20 nm，後一化合物用作基質材料。



化合物Ma1以第14號闡述於WO 2010/079051中。

隨後，藉由氣相沈積施加材料Ir(DPBIC)₃作為激子及電洞阻擋體，厚度為5 nm。然後，藉由氣相沈積施加Liq及BCP (2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉)之混合物作為電子傳輸體，厚度為40 nm，其中

liq層厚1.0 nm且最後為100 nm厚之Al電極。將所有組件在惰性氮氣氛圍中以黏著劑結合至玻璃蓋上。



為表徵OLED，在不同電流及電壓下記錄電致發光光譜。另外，電流-電壓特徵與所發射之光輸出組合量測。光輸出可藉由用光度計校準而轉化成光度參數。二極體之壽命 $t_{1/2}$ 係藉由亮度下降至其初始值之50%所花費之時間來定義。壽命量測係在恆定電流下實施。

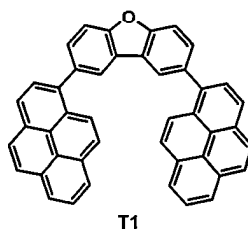
獲得具有以下CIE值之發光二極體：0.18；0.26（在300尼特(nit)下之電壓(V)：4.5）。

實例15：

使用*mer*-EM8之實例或/及使用本發明化合物作為基質材料之基質材料MM之影響

二極體結構：

HIL Plexcore AJ20-1000-10 nm **Ir(DPBIC)₃**:ReO₃ (95:5)-10 nm Ir(DPBIC)₃-20 nm MM:*mer*-Em8 (80:20)-5 nm Ma1-35 nm T1:Liq (50:50)-4 nm KF-100 nm Al；該二極體係以與實例14類似之方式產生。



T1之合成以A1闡述於歐洲申請案EP 10166507.3及US申請案US 61/356057中。

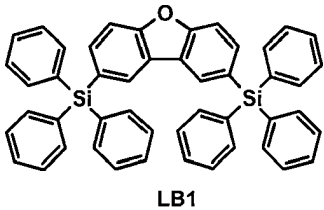
對於上文所述OLED結構中之各種基質材料(不含基質材料)中之

發射體 *mer-Em8*，獲得以下電光學數據：

基質「MM」	CIE	在2000尼特下之電壓	在300尼特下之 EQE
Ma1¹	0.16/0.20	100%	100%
LB1²	0.16/0.17	114%	144%
<i>mer-Em8</i>³	0.18/0.26	94%	178%

¹在此結構中，電洞導體層係15 nm，但電洞阻擋體層係5 nm，且電子導體層係40 nm。

²在此情形中，30% *mer-Em8*用作發射體；電洞傳輸體由10 nm Ir(DPBIC)₃組成，電洞阻擋體係10 nm LB1；



化合物LB1以化合物「4g」闡述於WO 2009/003898中。

³在此情形中發射體本身用作基質；在此情形中電洞阻擋體層係10 nm。

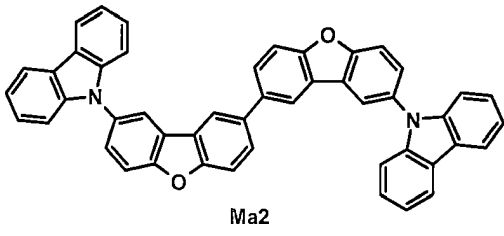
實例16

使用本發明化合物作為電洞導體及電子阻擋體LL，使用 **fac-EM2**實例及比較實例

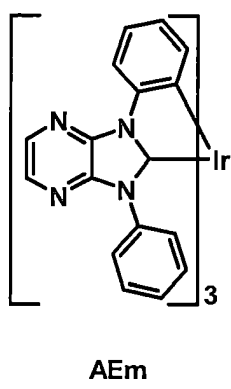
二極體結構：

Plexcore AJ20-1000-35 nm LL:MoO_x (90:10) -10 nm LL-20 nm Ma2:AEm (70:30)-10 nm Ma2-20 nm T2-4 nm CsF-100 nm Al；該二極體係以與實例14類似之方式產生。

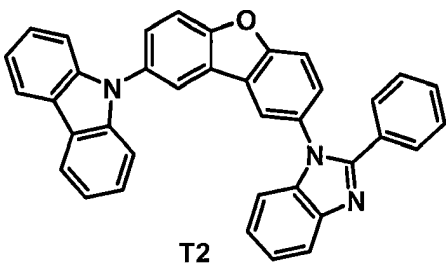
其中：



Ma2以化合物(1)闡述於WO 07077810 A1中



Aem以化合物fac-Em1闡述於歐洲申請案EP 10 187 176.2及US申請案61/391,712以及PCT申請案PCT/EP 2010/069541中，
且



T2，其合成以化合物7闡述於歐洲申請案EP 10168921.4及US申請案US 61/362314中。

作為電洞導體，產生具有以下電光學數據之上文所述OLED結構：

電洞導體/電子阻擋體 「LL」	CIE	在300尼特下之 電壓	
<i>fac-EM2</i>	0.17/0.29	97%	
Ir(DPBIC) ₃ -- 比較實例，非發明性的	0.17/0.29	100%	

實例17



使用本發明化合物作為混合基質中之發射體，使用*fac*-EM2之實例。

二極體結構：

Plexcore AJ20-1000-35 nm *fac*-Em2:MoO_x(90:10)-10 nm *fac*-Em2-20 nm Ma2:AEm:*fac*-Em2-10 nm Ma2-20 nm T2-4 nm CsF-100 nm Al；該二極體係以與實例14類似之方式產生。

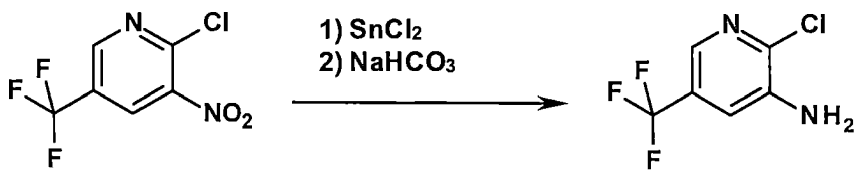
發射體濃度之變化在上文所述 OLED 結構中產生以下電光學數據：

Ma2:AEm: <i>fac</i> -Em2	CIE	在300尼特下之電壓	在300尼特下之EQE，%	LT ₅₀ [%]
55:30:15	0.17/0.30	93%	132%	450%
40:30:30	0.18/0.32	83%	126%	250%
70:30: 00 ¹	0.17/0.29	100%	100%	100%

¹然而，在此情形中，仍使用*fac*-Em2作為電洞導體及電子阻擋體。

實例18

2-氯-3-胺基-5-(三氟甲基)吡啶：

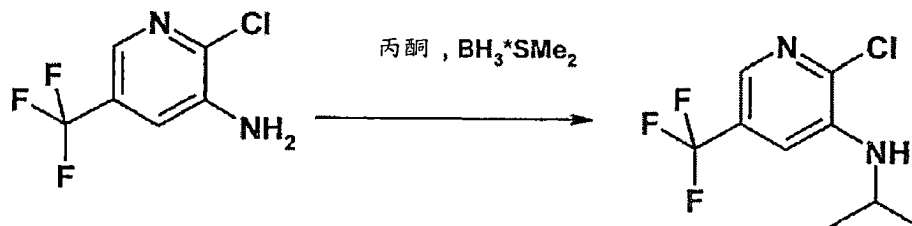


將氯化鋅(II)二水合物(4.39 g, 19.5 mmol)添加至2-氯-3-硝基-5-(三氟甲基)吡啶(1.00 g, 4.41 mmol)存於乙酸乙酯(25 ml)中之溶液中，並將所得懸浮液在80℃下攪拌2 h。冷卻至室溫後，將反應混合物緩慢逐滴添加至冰冷的飽和碳酸氫鈉溶液(100 ml)中。升溫至室溫後，所得懸浮液經由矽藻土層過濾，且殘留物用乙酸乙酯洗滌4次(每次50 ml)。將濾液及洗滌溶液合併且隨後用飽和碳酸氫鈉溶液、水及飽和

氯化鈉水溶液洗滌。有機相經硫酸鎂乾燥，過濾並濃縮至乾燥。產量：0.78 g(90%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz: $\delta=4.4$. (br s, 2H), 7.24 (d, 1H), 8.02 (d, 1H)。

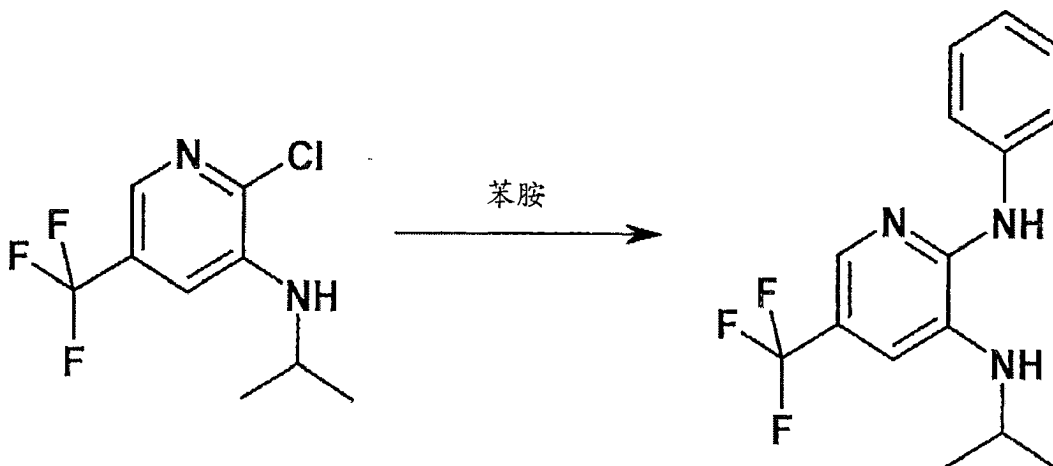
2-氯-3-N-異丙基胺基-5-(三氟甲基)吡啶



在 0°C 下，向2-氯-3-胺基-5(三氟甲基)吡啶(0.78 g, 3.97 mmol)存於二氯甲烷(10 ml)中之溶液中相繼添加冰乙酸(5 ml)、丙酮(0.62 g, 10.7 mmol)及硼烷-二甲硫醚(0.33 g, 4.37 mmol)。升溫至室溫後，將所得溶液攪拌16 h。將反應混合物冷卻至 0°C ，且隨後添加25%氨水溶液，直至達到pH 8。添加水(5 ml)後，移除水相，並用二氯甲烷(40 ml)萃取三次。合併之有機相經硫酸鎂乾燥，過濾並濃縮至乾燥。產量：0.60 g(63%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz: $\delta=1.28$ (d, 6H), 3.60-3.72 (m, 1H), 4.5 (br s, 1H), 7.02 (s, 1H), 7.89 (s, 1H)。

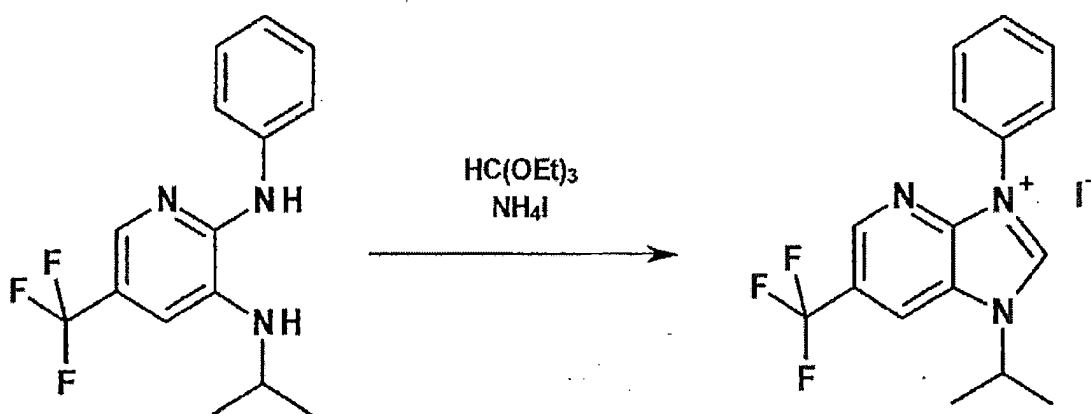
2-N-苯基胺基-3-N-異丙基胺基-5-(三氟甲基)吡啶：



將2-氯-3-N-異丙基胺基-5-(三氟甲基)吡啶(0.40 g, 1.68 nmol)及苯胺(0.25 g, 2.72 nmol)之混合物在180℃下攪拌16 h。冷卻至室溫後，相繼添加水(10 ml)及二氯甲烷，且隨後用50%氫氧化鈉水溶液將pH值調節至12。分離各相，並用二氯甲烷(30 ml)將水相萃取三次。合併之有機相經硫酸鎂乾燥，過濾並濃縮至乾燥。藉由管柱層析用矽膠(溶析劑為環己烷/乙酸乙酯4:1)純化經冷卻之產物。產量：0.24 g(49%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ =1.26 (d, 6h), 3.2 (br s, 1H), 3.57-3.65 (m, 1H), 6.55 (s, 1H), 7.04 (t, 1H), 7.07 (d, 1H), 7.32 (t, 2H), 7.41-7.46 (m, 2H), 7.98 (s, 1H)。

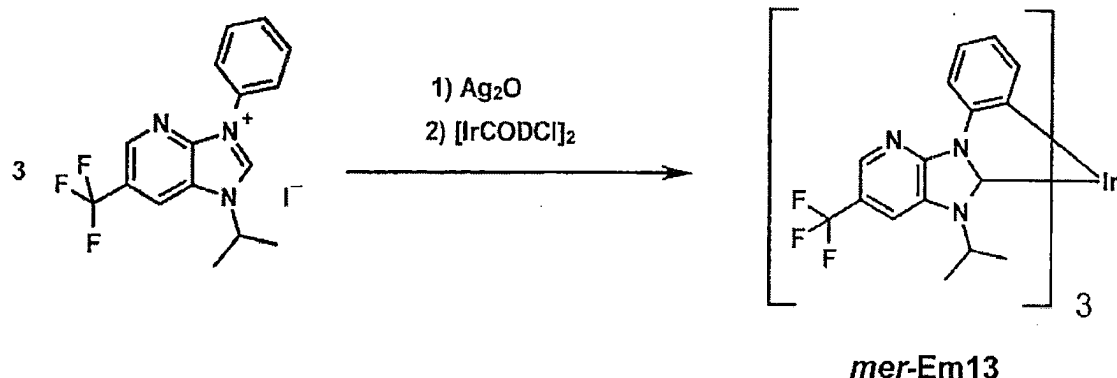
1-異丙基-3-苯基-6-三氟甲基-4-氮雜苯并咪唑-碘化物：



將碘化銨(0.12 g, 0.85 mmol)添加至2-N-苯基胺基-3-N-異丙基胺基-5-(三氟甲基)吡啶(0.22 g, 0.74 mmol)存於原甲酸三乙酯(7.5 ml)中之溶液中，並將所得反應混合物在85℃下攪拌18 h。冷卻至室溫後，過濾出所形成之沈澱，用石油醚洗滌並在真空中乾燥。產量：0.31 g(97%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ =1.99 (d, 6H), 5.50 (sept, 1H), 7.66-7.74 (m, 3H), 8.19-8.22 (m, 2H), 8.57 (s, 1H), 9.08 (s, 1H), 11.46 (s, 1H)。

錯合物 *mer*-EM13：



將氧化銀(I)(0.50 g, 2.15 mmol)添加至1-異丙基-3-苯基-6-三氟甲基-4-氮雜苯并咪唑-碘化物(1.25 g, 2.88 mmol)、分子篩(10 g)及1,4-二噁烷(150 ml)之混合物中，並將反應混合物在室溫下攪拌16 h。在減壓下移除溶劑，並將殘留物溶解於鄰二甲苯(200 ml)中。在20 min內逐滴添加Ir[(cod)Cl]₂(575 mg, 0.86 mmol)存於鄰二甲苯(75 ml)中之溶液，並將反應混合物回流攪拌48 h。冷卻至室溫後，過濾出不溶性殘留物，並將濾液濃縮至乾燥。藉由管柱層析在矽膠上(溶析劑：環己烷/丙酮10:1)純化經冷卻之產物。產量：0.30 g(16%)。

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz) : δ=0.68 (d, 3H), 0.75 (d, 3H), 0.88 (d, 3H), 1.32 (d, 3H), 1.38 (d, 3H), 1.69 (d, 3H), 4.61-4.72 (m, 2H), 4.89 (sept, 1H), 6.55 (dd, 1H), 6.70-6.80 (m, 4H), 7.01-7.12 (m, 4H), 7.93-7.99 (m, 3H), 8.70-8.78 (m, 3H), 8.82-8.88 (m, 2H), 8.91 (dd, 1H)。

光致發光(2%存於PMMA-膜中)：

λ_{\max} =478 nm，CIE: (0.18；0.28)；QY=73%

實例19

使用mer-EM13作為發射體

二極體結構1：

HIL Plexcore AJ20-1000-10 nm Ir(DPBIC)₃: ReO₃ (95:5)-10 nm Ir(DPBIC)₃-40 nm **Ma1**: mer-EM 13 (80:20)-5nm **Ma1**-25 nm **T1**:Liq (50:50)-4nm KF - 100 nm Al；該二極體係以與實例14類似之方式產

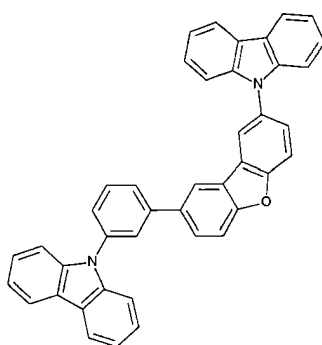
生。

CIE (x;y)=(0.22; 0.39) ; 電壓_{300尼特}=4.1 V ; EQE_{300尼特} = 14.0% 。

二極體結構2 :

HIL Plexcore AJ20-1000-10 nm **Ir(DPBIC)₃:ReO₃(95:5)**-10 nm **Ir(DPBIC)₃**-40 nm **Ma3:mer-Em13:Ir(DPBIC)₃(75: 10:15)**-5 nm **Ma3**-20 nm **T1:Liq (50:50)**-4 nm **KF**-100 nm **Al** ; 該二極體係以與實例14類似之方式產生。

CIE (x;y)=(0.16; 0.27) ; 電壓_{300尼特}=4.1 V ; EQE_{300尼特} = 12.1% 。



發明摘要

公告本

※ 申請案號：106103305

※ 申請日：101.6.14

※ IPC 分類：

C09K 11/06
 C09F 15/00
 C09D 67/04
 H01L 51/50

【發明名稱】

包含氮雜苯并咪唑碳烯配位體的金屬錯合物及其於OLED中的用途

METAL COMPLEXES COMPRISING AZABENZIMIDAZOLE

CARBENE LIGANDS AND THE USE THEREOF IN OLEDS

【中文】

本發明係關於金屬-碳烯錯合物，其包含選自銥及鉑之中心原子及特定氮雜苯并咪唑碳烯配位體；係關於包含該等錯合物之OLED(有機發光二極體(*Organic Light Emitting Diode*), *OLED*)；係關於包含此種OLED之選自由下列組成之群之器件：照明元件、固定視覺顯示單元及移動式視覺顯示單元；係關於該金屬-碳烯錯合物於OLED中的用途，例如作為發射體、基質材料、電荷傳輸材料及/或電荷或激子阻擋體。

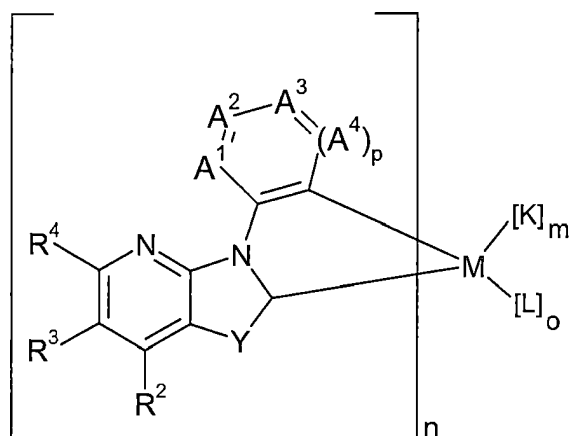
【英文】

The present invention relates to metal-carbene complexes comprising a central atom selected from iridium and platinum, and specific azabenzimidazolocarbene ligands, to OLEDs (*Organic Light Emitting Diode*, *OLED*) which comprise such complexes, to a device selected from the group consisting of illuminating elements, stationary visual display units and mobile visual display units comprising such an OLED, to the use of such a metal-carbene complex in OLEDs, for example as emitter, matrix material, charge transport material and/or charge or exciton blocker.

申請專利範圍



1. 一種通式(I)之金屬-碳烯錯合物，

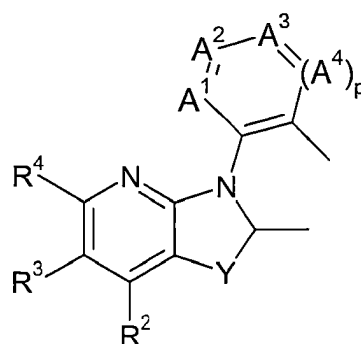


(I)

其中M、n、Y、R²、R³、R⁴、A¹、A²、A³、A⁴、p、K、L、m及o各自如下文所定義：

M 係Ir或Pt，

n 係選自1、2及3之整數，其中配位體



各自係二齒配位體；

Y 係NR¹、O、S或C(R¹⁰)₂，

R¹ 係乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基；經C₁-C₂₀-烷基、C₁-C₂₀-鹵代烷基、C₆-C₃₀-芳基、C₁-C₂₀-烷氧基及/或鹵素取代之所提及烷基之衍生物；經取代或未經取代

之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

R^2 、 R^3 、 R^4 各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子；具有供體或受體作用之基團，

或

R^2 及 R^3 或 R^3 及 R^4 連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之飽和或不飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，且可視情況稠合至至少一個另外之視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取代之飽和或不飽和或芳香族環，

A^1 係 CR^6 或N；

A^2 係 CR^7 或N；

A^3 係 CR^8 或N；

A^4 係 CR^9 或N；

R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之雜環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子及/或雜原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子；具有供體或受體作用之基團，

或

R^6 及 R^7 、 R^7 及 R^8 或 R^8 及 R^9 連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之飽和、不飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個雜原子，具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，且可視情況稠合至至少一個另外之視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取代之飽和或不飽和或芳香族環，

p係0或1；

R^{10} 獨立地係直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經

取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

或

該兩個 R^{10} 基團連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之飽和或不飽和環，該環視情況間雜有至少一個雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子；

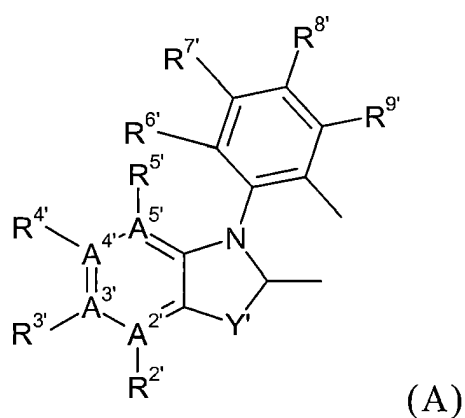
K 係不帶電荷之單齒或二齒配位體，

L 係單陰離子或雙陰離子配位體，其可為單齒或二齒，

m 係0、1或2，其中當m係2時，該等K配位體可相同或不同，

o 係0、1或2，其中當o係2時，該等L配位體可相同或不同，

該金屬-碳烯錯合物不包括以下通式(A)之配位體L：



其中 Y' 、 $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、 $A^{5'}$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 及 $R^{10'}$ 各自如下文所定義：

Y' 係 $NR^{1'}$ 、O、S或 $C(R^{10'})_2$ ，

$A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、 $A^{5'}$ 各自獨立地係N或C，其中2個A' = 氮原子且環中之兩個氮原子之間存在至少一個碳原子，

$R^{1'}$ 係直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20

個碳原子之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基，

$R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 若 $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 及/或 $A^{5'}$ 係N，則各自係自由電子對，或若 $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 及/或 $A^{5'}$ 係C，則各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20個碳原子之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基；具有供體或受體作用之基團

或

$R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 連同 $A^{3'}$ 及 $A^{4'}$ 一起形成視情況經取代之不飽和環，該環視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

$R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20個碳原子之環烷基；具有3至20個碳原子之雜環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基；具有供體或受體作用之基團，

或

$R^{6'}$ 及 $R^{7'}$ 、 $R^{7'}$ 及 $R^{8'}$ 或 $R^{8'}$ 及 $R^{9'}$ 連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之飽和、不飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

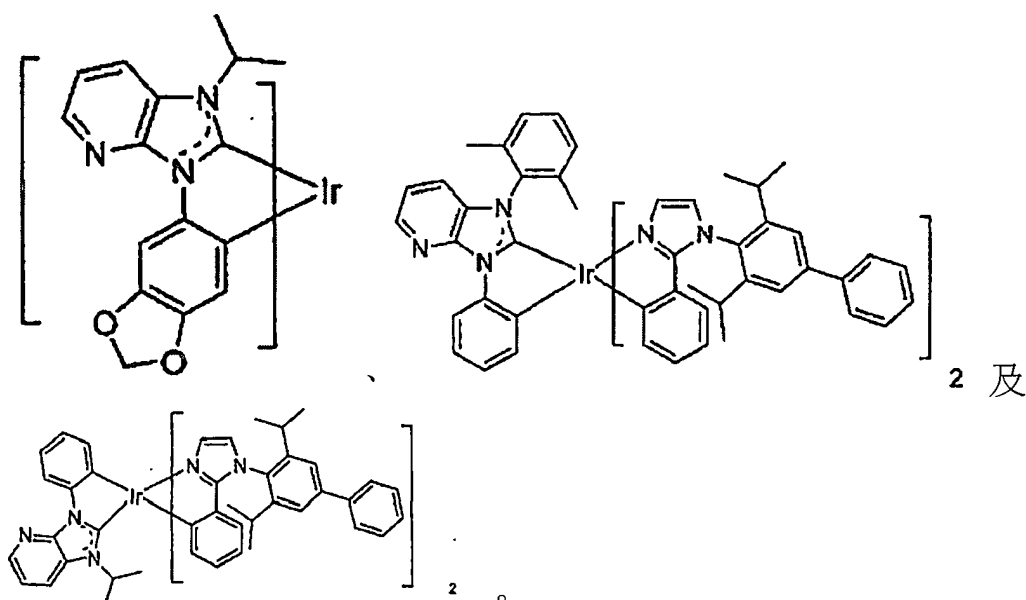
及/或

若 $A^{5'}$ 係C，則 $R^{5'}$ 及 $R^{6'}$ 一起形成飽和或不飽和之直鏈或具支鏈

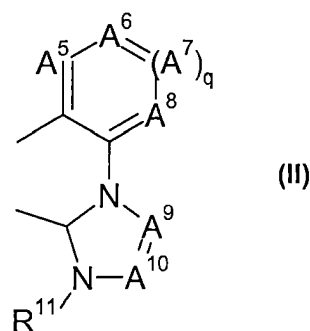
橋，該橋視情況包含雜原子、芳香族單元、雜芳香族單元及/或官能基且具有總共1至30個碳原子及/或雜原子，且視情況稠合至包含碳原子及/或雜原子之經取代或未經取代之5至8員環，

$R^{10'}$ 獨立地係直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有3至20個碳原子之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基，

其中不包含下列化合物：



2. 如請求項1之金屬-碳烯錯合物，其中，在該通式(I)中，L係通式(II)之碳烯配位體



其中

A^9 係 CR^{12} 或 N；

A^{10} 係 CR^{13} 或 N；

R^{11} 係直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之雜環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子及/或雜原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

R^{12} 、 R^{13} 各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之雜環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子及/或雜原子；經取代或未經取代之芳基，其視

情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子；具有供體或受體作用之基團，

A⁵ 係CR¹⁴或N；

A⁶ 係CR¹⁵或N；

A⁷ 係CR¹⁶或N；

A⁸ 係CR¹⁷或N；

R¹⁴、R¹⁵R¹⁶、R¹⁷各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之雜環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子及/或雜原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子；具有供體或受體作用之基團，

或

R¹⁴及R¹⁵、R¹⁵及R¹⁶或R¹⁶及R¹⁷連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之不飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

及/或

R^{12} 及 R^{13} 連同其所鍵結之 A^9 及 A^{10} 一起形成視情況經取代之不飽和或芳香族環，該環視情況僅間雜有一個雜原子或兩個相鄰雜原子且具有總共5至18個環原子，

及/或

若 A^9 係 CR^{12} ，則 R^{12} 及 R^{17} 一起形成飽和或不飽和之直鏈或具支鏈橋，該橋視情況包含雜原子、芳香族單元、雜芳香族單元及/或官能基且具有總共1至30個碳原子及/或雜原子，且視情況稠合至包含碳原子及/或雜原子之經取代或未經取代之5至8員環；

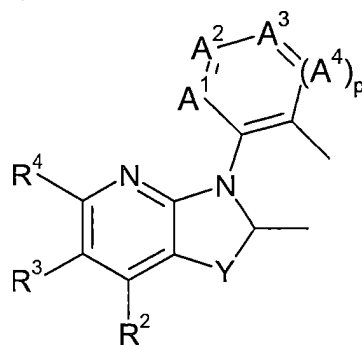
q 係0或1；

其中，當式(I)中之o係2時，該式(II)中之該等碳烯配位體L可相同或不同。

3. 如請求項1之金屬-碳烯錯合物，其中M、n、m及o各自如下文所定義：

M 係Ir，

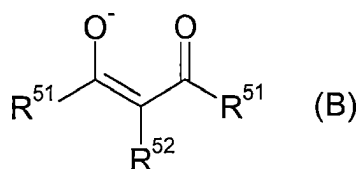
n 係3，其中該等配位體



各自係二齒配位體，其中所有n個配位體均係相同的；

m、o各自為0。

4. 如請求項1之金屬-碳烯錯合物，其中，在該通式(I)中，L係選自由下列組成之群：式(B)之配位體

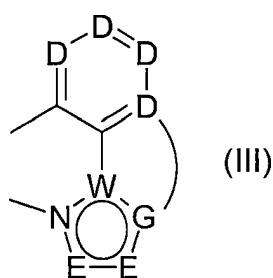


其中

R^{51} 在每一情形中獨立地係具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有6至20個碳原子之經取代或未經取代之芳基、具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基，

R^{52} 係氫、具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有6至20個碳原子之經取代或未經取代之芳基；

吡啶甲酸根、水楊酸根、8-羥基喹啉根及
通式(III)之雜環狀非碳烯配位體



其中該通式(III)中之該配位體中之符號各自如下文所定義：

D 各自獨立地係 CR^{18} 或N；

W 係C、N；

E 各自獨立地係 CR^{19} 、N、 NR^{20} ；

G 係 CR^{21} 、N、 NR^{22} 、S、O；

R^{18} 、 R^{19} 、 R^{21} 各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具

有3至20個碳原子；經取代或未經取代之雜環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子及/或雜原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子；具有供體或受體作用之基團，

或在每一情形中2個 R^{18} 、 R^{19} 及 R^{21} 基團連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之飽和、不飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，

R^{20} 、 R^{22} 各自獨立地係直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有1至20個碳原子；經取代或未經取代之環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子；經取代或未經取代之雜環烷基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有3至20個碳原子及/或雜原子；經取代或未經取代之芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有6至30個碳原子；經取代或未經取代之雜芳基，其視情況間雜有至少一個雜原子、視情況具有至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子；具有供體或受體作用之基團，

其中實心曲線係介於該等D基團中之一者與該G基團間之可選橋；其中該橋可如下文所定義：

伸烷基、伸芳基、伸雜芳基、伸炔基、伸烯基、 NR^{23} 、 O 、 S 、 $\text{SiR}^{24}\text{R}^{25}$ 、 $\text{CR}^{50}=\text{N}$ 及 $(\text{CR}^{26}\text{R}^{27})_d$ ，其中一或多個不相鄰 $(\text{CR}^{26}\text{R}^{27})$ 基團可由 NR^{23} 、 O 、 S 、 $\text{SiR}^{24}\text{R}^{25}$ 替換，其中

d 係2至10；

且

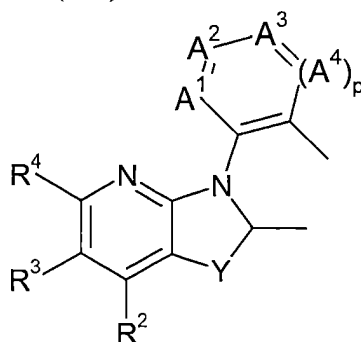
R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{50} 各自係 H 、烷基、芳基、雜芳基、烯基、炔基；

其中，當式(I)中之 o 係2時，該等配位體 L 可相同或不同。

5. 如請求項1至4中任一項之金屬-碳烯錯合物，其中

M 係 Ir ，

n 係1、2或3，其中該(等)配位體



各自係二齒配位體；

Y 係 NR^1 ，

R^1 係乙基、丙基、丁基、戊基或己基；經 C_1 - C_{20} -烷基、 C_1 - C_{20} -鹵代烷基、 C_6 - C_{30} -芳基、 C_1 - C_{20} -烷氧基及/或鹵素取代之所提及烷基之衍生物；具有5至20個碳原子之經取代或未經取代之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基，

R^2 、 R^3 、 R^4 各自獨立地係氫、具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基、具

有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基、具有供體或受體作用之基團，其選自鹵素基團；
CF₃、CN及SiMe₃；

或

R²及R³或R³及R⁴連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之不飽和、飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個另外之雜原子，具有總共5至18個碳原子及/或雜原子，且可視情況稠合至至少一個另外之視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取代之飽和或不飽和或芳香族環，

p 係1；

A¹ 係CR⁶；

A² 係CR⁷；

A³ 係CR⁸；

A⁴ 係CR⁹；

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹各自獨立地係氫；直鏈或具支鏈烷基，其視情況具有至少一個官能基、視情況間雜有至少一個雜原子且具有1至20個碳原子；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基；具有供體或受體作用之基團，其選自鹵素基團；CF₃、CN及SiMe₃；

或

R⁶及R⁷

R⁷及R⁸

或

R⁸及R⁹連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之飽和、不

飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個雜原子，具有總共5至18個碳原子及/或雜原子且可視情況稠合至至少一個另外之視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取代之飽和或不飽和或芳香族環，

L 係單陰離子二齒配位體，

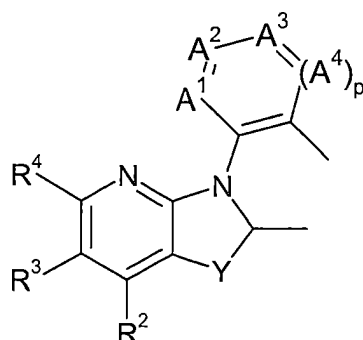
m 係0，

o 係0、1或2。

6. 如請求項1至4中任一項之金屬-碳烯錯合物，其中

M 係Ir，

n 係3，其中該(等)配位體



各自均為二齒配位體；

Y 係NR¹，

R¹ 係乙基、丙基、丁基、戊基或己基；經C₁-C₂₀-烷基、C₁-C₂₀-鹵代烷基、C₆-C₃₀-芳基、C₁-C₂₀-烷氧基及/或鹵素取代之所提及烷基之衍生物；具有5至20個碳原子之經取代或未經取代之環烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基，

R²、R³、R⁴各自獨立地係氫；具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈

烷基；具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基；具有供體或受體作用之基團，其選自鹵素基團； CF_3 、 CN 及 SiMe_3 ；

或

R^2 及 R^3 或 R^3 及 R^4 連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之不飽和、飽和或芳香族環，該環視情況間雜有至少一個另外之雜原子，具有總共5至7個碳原子及/或雜原子，且可視情況稠合至至少一個另外之視情況間雜有至少一個另外之雜原子且具有總共5至7個碳原子及/或雜原子之視情況經取代之飽和或不飽和或芳香族環，

p 係1；

A^1 係 CR^6 ；

A^2 係 CR^7 ；

A^3 係 CR^8 ；

A^4 係 CR^9 ；

R^6 、 R^7

R^8 、 R^9 各自獨立地係氫、具有1至20個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有6至30個碳原子之芳基、具有供體或受體作用之基團，其選自鹵素基團； CF_3 、 CN 及 SiMe_3 ；

或

R^6 及 R^7

R^7 及 R^8

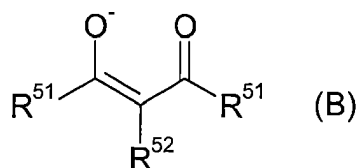
或

R^8 及 R^9 連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況經取代之芳香族環，該環視情況間雜有1個氮或氧原子，具有總共5至18個

碳原子及/或雜原子且可視情況稠合至至少一個另外之視情況間雜有1個氮或氧原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取代之芳香族環，

L 係單陰離子二齒配位體，其係選自由下列組成之群：通式(II)之碳烯配位體、

該式(B)之配位體



其中

R^{51} 在每一情形中獨立地係具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基； CF_3 ；具有6至20個碳原子之經取代或未經取代之芳基；具有總共5至18個碳原子及/或雜原子的經取代或未經取代之雜芳基，

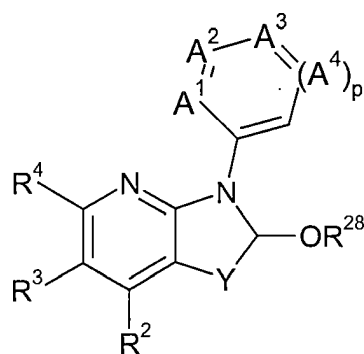
R^{52} 係氫、具有1至6個碳原子之直鏈或具支鏈烷基、具有6至20個碳原子之經取代或未經取代之芳基；

吡啶甲酸根、水楊酸根、8-羥基喹啉根及通式(III)之雜環狀非碳烯配位體；

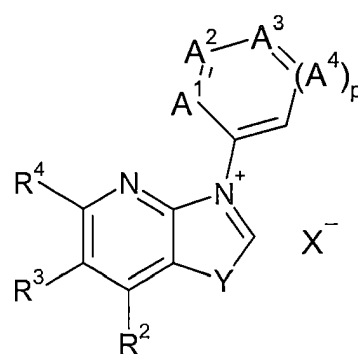
m 係0，

o 係0、1或2。

7. 一種製備如請求項1至4中任一項之金屬-碳烯錯合物的方法，其藉由使包含M之適宜化合物與通式(IV)或(V)化合物接觸來實施



(IV)



(V)

其中Y、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及p各自如請求項1中對於通式(I)化合物所定義，且 R^{28} 及X各自如下文所定義：

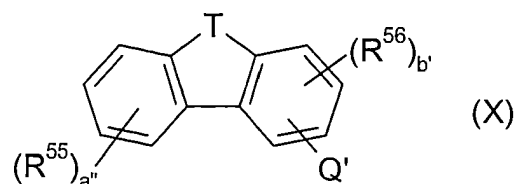
R^{28} 獨立地係 $\text{SiR}^{29}\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ 、芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，

X 係F、Cl、Br、I、 PF_6 、 BF_4 ，

R^{29} 、 R^{30}

R^{31} 各自獨立地係芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基。

8. 一種有機電子組件，其包含至少一種如請求項1至4中任一項之金屬-碳烯錯合物。
9. 如請求項8之有機電子組件，其中該有機電子組件係選自有機發光二極體(OLED)、有機光電伏打電池(OPV)、有機場效電晶體(OFET)及發光電化學電池(LEEC)。
10. 如請求項9之有機電子組件，其中該有機電子組件係OLED，該OLED包含含有至少一種如請求項1至4中任一項之金屬-碳烯錯合物的發光層。
11. 如請求項9或10之有機電子組件，其中該有機電子組件係OLED，該OLED包含至少一種如請求項1至4中任一項之金屬-碳烯錯合物及至少一種式(X)化合物



其中

T 係 NR^{57} 、S、O 或 PR^{57} ；

R^{57} 係芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基；

Q' 係 $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ 、 $-\text{SiR}^{70}\text{R}^{71}\text{R}^{72}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$ 、 $-\text{PR}^{62}\text{R}^{63}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{64}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{65}$ 、 $-\text{SR}^{66}$ 或 $-\text{OR}^{67}$ ；

R^{55} 、 R^{56} 各自獨立地係烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、 $\text{SiR}^{70}\text{R}^{71}\text{R}^{72}$ 、 Q' 基團或具有供體或受體作用之基團；

a'' 係 0、1、2、3 或 4；

b' 係 0、1、2 或 3；

R^{58} 、 R^{59} 與氮原子一起形成環狀基團，該環狀基團具有 3 至 10 個環原子且可未經取代或經一或多個選自烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體作用之基團之取代基取代，及/或可稠合至一或多個另外之具有 3 至 10 個環原子之環狀基團，其中該等稠合基團可未經取代或經一或多個選自烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體作用之基團之取代基取代；

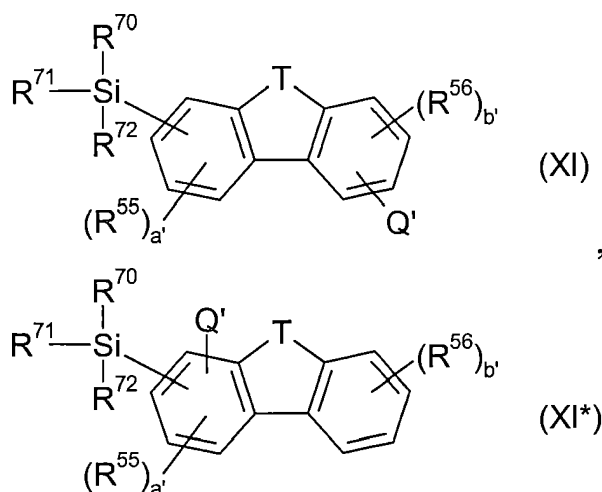
R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 各自獨立地係芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，

或

兩個該通式(X)單元經由直鏈或具支鏈之視情況間雜有至少一個雜原子的飽和或不飽和橋、經由鍵結或經由 O 彼此橋

接。

12. 如請求項11之有機電子組件，其包含至少一種式(XI)或(XI*)化合物



其中

T 係 NR^{57} 、S、O 或 PR^{57} ；

R^{57} 係芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基；

Q' 係 $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ 、 $-\text{SiR}^{70}\text{R}^{71}\text{R}^{72}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$ 、 $-\text{PR}^{62}\text{R}^{63}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{64}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{65}$ 、 $-\text{SR}^{66}$ 或 $-\text{OR}^{67}$ ；

R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 各自獨立地係芳基、雜芳基、烷基、環烷基、雜環烷基或 OR^{73} ，

R^{55} 、 R^{56} 各自獨立地係烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、 Q' 基團或具有供體或受體作用之基團；

a' 、 b' 對於該式(XI)化合物，各自獨立地係 0、1、2、3；對於該式(XI*)化合物， a' 係 0、1、2 且 b' 係 0、1、2、3、4；

R^{58} 、 R^{59} 與氮原子一起形成環狀基團，該環狀基團具有 3 至 10 個環原子且可未經取代或經一或多個選自烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體作用之基團之取代基取代，及/或可稠合至一或多個另外之具有 3 至 10 個環原子之環狀基團，其中該等稠合基團可未經取代或經一或多

個選自烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體作用之基團之取代基取代；

R^{73} 各自獨立地係 $SiR^{74}R^{75}R^{76}$ 、芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，其視情況經 OR^{77} 基團取代；

R^{77} 各自獨立地係 $SiR^{74}R^{75}R^{76}$ 、芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，

R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 各自獨立地係芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，

或

兩個該等通式(XI)及/或(XI*)單元經由直鏈或具支鏈之視情況間雜有至少一個雜原子的飽和或不飽和橋或經由O彼此橋接，其中該等通式(XI)及/或(XI*)中之該橋在每一情形中附接至矽原子以代替 R^{71} 。

13. 如請求項11之有機電子組件，其中該有機電子組件係OLED，該OLED包含含有至少一種如請求項1至4中任一項之金屬-碳烯錯合物及至少一種如請求項11及12中任一項所定義之式(X)及/或(XI)或(XI*)之基質材料的發射層。
14. 如請求項10之有機電子組件，其中該有機電子組件係OLED，該OLED包含由一或多種如請求項1至4中任一項之金屬-碳烯錯合物組成的發射層。
15. 一種器件，其係選自由下列組成之群：固定視覺顯示單元、移動式視覺顯示單元及照明構件，該器件包含至少一個如請求項9之OLED。
16. 一種OLED，其包含如請求項1至4中任一項之金屬-碳烯錯合物。
17. 如請求項16之OLED，其中該等金屬-碳烯錯合物係用作發射體、基質材料、電荷傳輸材料及/或電荷阻擋體。

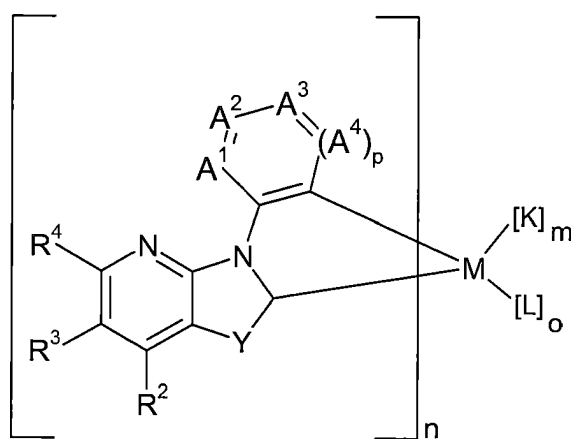
【代表圖】

【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】：



(I)