（此處由本局於收
文時黏貼條碼）

發明專利說明書

200528535

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：93133313

※ 申請日期：93.11.2　　※IPC 分類：C09K 11/06, H05B 33/14, H01L 51/30

一、發明名稱：（中文/英文）

白金錯合物及發光元件

PLATINUM COMPLEX AND LUMINESCENT ELEMENT

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

高砂香料工業股份有限公司

TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION

代表人：（中文/英文）（簽章）武弘樹 / TAKE, HIROKI

住居所或營業所地址：（中文/英文）

日本國東京都大田區蒲田五丁目 37 番 1 號

37-1, Kamata 5-chome, Ohta-ku, Tokyo, JAPAN

國　籍：（中文/英文）日本國/ JAPAN

三、發明人：（共 5 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 伊藤央德 / ITOH, HISANORI
2. 中山裕治 / NAKAYAMA, YUJI
3. 岩田武史 / IWATA, TAKESHI
4. 松嶋義正 / MATSUSHIMA, YOSHIMASA
5. 堀容嗣 / HORI, YOJI

國　籍：（中文/英文）

1.至 5.　日本國 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國；2003 年 11 月 04 日；特願 2003-374861（主張優先權）

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種白金錯合物、可用來作為將電能源轉換成光而可發光之發光元件用材料。本發明之白金錯合物係可適用於顯示元件、顯示器、背光、電子照像、照明光源、記錄光源、曝光光源、讀取光源、標識、廣告看板、室內設計等領域中之有用的新穎發光材料。

【先前技術】

目前，正活躍地進行對各種有關顯示元件之研究開發，其中之有機電場發光元件(以下，簡稱為[有機 EL 元件])，由於在低電壓下可得到高亮度之發光，因此有望成為下一世代之顯示元件而受到矚目。

有機 EL 元件與一向所使用之液晶相比，回應速度快，並且因自己發光，因此不必如以往之液晶般需要背光，便可形成極薄型之平板顯示器。如此之有機 EL 元件係利用電場發光現象之發光裝置，原理上雖是與 LED 相同，但其特徵係：使用有機化合物以作為發光材料。

如此使用有機化合物作為發光材料之有機 EL 元件例子，已有記載係利用依蒸鍍法之多層薄膜的有機 EL 元件。例如，藉由使用参(8-羥喹啉-O,N)鋁(Alq_3)作為電子輸送材料，與電洞輸送材料(例如芳香族胺化合物等)的積層，與以往之單層型元件相比，可大幅提高發光特性。

因此近年來，盛行檢討如此之有機 EL 元件適用於彩色顯示器之動向，但為了開發高功能彩色顯示器，而必需

提高光之三原色的紅色、綠色及藍色之各色發光元件特性及效率。

提高發光元件特性之方法，亦有提議在有機 EL 元件之發光層利用磷光發光材料。已知磷光發光係來自單重激發態(singlet excited state)之稱為”系間跨越(intersystem crossing)’’的無輻射躍遷而產生來自三重激發態(triplet excited state)之發光現象，與來自單重激發態發光現象之螢光發光相比，顯示出有高量子效率。以使用如此性質之有機化合物作為發光材料，便可達成高發光效率之期望。

使用如此磷光發光物質作為有機 EL 元件，到目前為止，雖已開發使用以銥為中心金屬之各種錯合物之元件，但近年也進行以白金為中心金屬之錯合物的開發。其中，使用紅色磷光發光材料作為有機 EL 元件，已有記載使用白金錯合物的鉑卟啉[(2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18−八乙基−21H,23H-卟啉−N,N,N,N)白金(II)(Pt(OEP)：2,3,7,8,12, 13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphine platinum(II)為發光層之元件(專利文獻 1)。

然而，此白金錯合物的外部量子效率，只有色純度高的紅色磷光發光物質之 4%左右，要求能更提高發光效率。又，已有記載將具有芳基吡啶骨架之化合物作為配位基，以白金為中心原子之原金屬化白金錯合物作為有用之磷光發光材料(專利文獻 2)，亦有記載將具有聯芳基骨架化合物作為配位基之白金錯合物(專利文獻 3)。

如上述般，目前正盛行各種邁向下世代顯示元件實用

化之探討，其中使用磷光發光材料之有機 EL 元件，從提高元件特性之觀點而言，更為引人注目。然而此研究僅為剛剛就緒，而仍存有多數元件之發光特性、發光效率、色純度及結構之最適化等課題，為了解決此等課題，期望能開發新穎之磷光發光材料，再者更希望能開發出有效率供給此材料的方法。

專利文獻 1：美國專利 USP6,303,238 號說明書

專利文獻 2：日本專利特開 2001−181617 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2002−175884 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題：

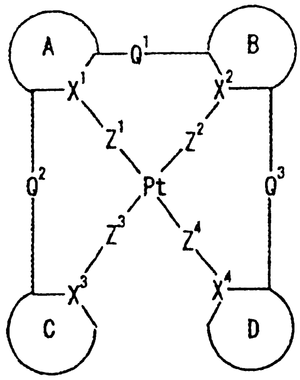
本發明之目的係提供一種可用為發光特性、發光效率佳之發光元件材料的有用新穎白金錯合物。又，本發明之目的係提供一種可利用在各種領域之新穎發光材料。

課題之解決手段：

本發明人等為達成上述目的經反覆銳意之檢討，結果發現，以下所示特定結構之新穎白金錯合物具優異之發光特性及發光效率，遂而完成本發明。

亦即，本發明係有關下述通式(1)所示之白金錯合物。

[化 1]

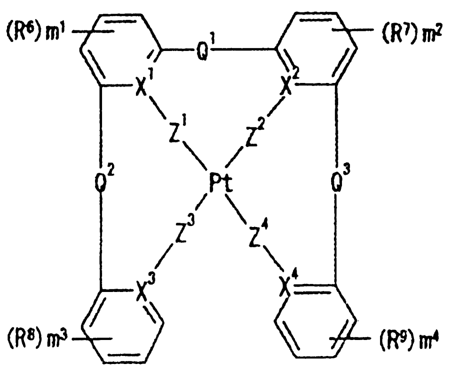


(1)

(式中，A環、B環、C環及D環中之任意2個環為可具有取代基之含氮雜環，其餘2個環為可具有取代基之芳環或雜芳環，A環與B環、A環與C環或/及B環與D環可形成稠環，又，各個環與後述之R^1、R^2、R^3、R^4或R^5亦可形成稠環；X^1、X^2、X^3及X^4之其中任意2者係與白金原子配位鍵結之氮原子，其餘2者為碳原子或氮原子。Q^1、Q^2及Q^3為各自獨立之二價原子(團)或鍵結，但Q^1、Q^2及Q^3並不同時為鍵結；Z^1、Z^2、Z^3及Z^4之任2者為配位鍵，其餘2者為共價鍵、氧原子或是硫原子。)

又，本發明係有關下述通式(2)所示之白金錯合物。

[化 2]



(2)

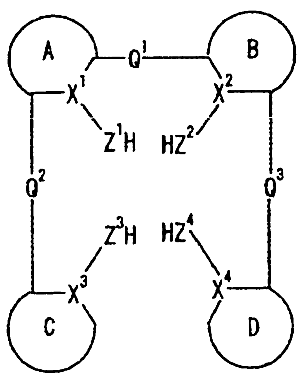
(式中，R^6、R^7、R^8及R^9各自獨立為烷基、鹵化烷基、芳烷基、烯基、炔基、芳基、胺基、單或二烷基胺基、單或二芳烷基胺基、單或二芳基胺基、烷氧基、烯氧基、芳烷基氧基、芳基氧基、雜芳基氧基、醯基、烷氧基羰基、芳基氧基羰基、醯基氧基、醯基氧基、烷氧基羰基胺基、芳基氧基羰基胺基、芳烷基氧基羰基胺基、磺醯胺基、胺磺醯基、胺甲醯基、烷基硫基、芳烷基硫基、芳基硫基、雜芳基硫基、烷磺醯基、芳烴磺醯基、烷亞磺醯基、芳烴亞磺醯基、脲基、經取代磷醯胺基、羥基、氫硫基、鹵原子、氰基、磺酸基、羰基、硝基、羥肟酸基、亞磺酸基、肼基、雜環基、三烷基矽烷基或三芳基矽烷基，R^6與R^7、R^6與R^8、或/及R^7與R^9亦可形成稠環。m^1、m^2、m^3及m^4分別表示R^6、R^7、R^8與R^9之數，且各自獨立為0至3之整數。又，m^1、m^2、m^3及m^4為2以上之整數時，複數之R^6、R^7、R^8與R^9可互為不同，再者相互之R^6基間、相互之R^7基間、相互之R^8基間、相互之R^9基間亦可共同形成稠環結構。Q^1、Q^2及Q^3各自獨立為$-(CR^1R^2)_{n1}-$、$-O(CR^1R^2)_{n1}O-$、$-(O)_{n2}C(=O)(O)_{n3}-$、氧原子、硫原子、$-NR^3-$、$-BR^{3a}-$、$-S(=O)-$、$-SO_2-$、$-O(SO_2)O-$、$-Si(R^4R^5)-$、$-OSi(R^4R^5)O-$、$-C(=CR^aR^b)-$、或鍵結，但Q^1、Q^2及Q^3不同時為鍵結。該Q^1、Q^2及Q^3中之R^1及R^2各自獨立為氫原子、烷基、芳烷基、芳基或烷氧基。n1為1至3之整數，n2及n3各自獨立為0或1之整數。R^8為氫原子、烷基、芳烷基或芳基，R^{3a}為烷基、芳烷基或芳基。R^4與R^5各自獨立為

烷基、芳烷基或芳基。R^a 與 R^b 各自獨立為氫原子、烷基、芳烷基、芳基或氰基。又，R^1 與 R^2、R^4 與 R^5、R^a 與 R^b 相互鍵結，可各與取代原子共同形成在環內含雜原子之環。X^1、X^2、X^3 及 X^4 其中任 2 者為與白金原子配位鍵結之氮原子，其餘 2 者為碳原子。Z^1、Z^2、Z^3 及 Z^4 之任 2 者為配位鍵，其餘 2 者為共價鍵、氧原子或硫原子)。

再者，本發明係有關一種發光元件，其包括：在一對電極間形成發光層或含發光層之多數有機化合物薄層之發光元件中，至少一層為含有至少一種前述通式(1)或通式(2)所示白金錯合物者。

再者，本發明係有關下述通式(3)所示之化合物。

[化 3]



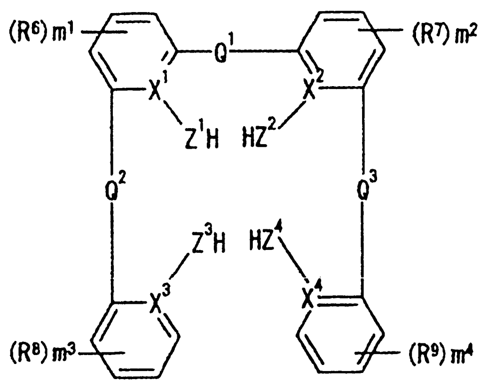
(3)

(式中，A 環、B 環、C 環及 D 環中之任意 2 個環為可具有取代基之含氮雜環，其餘 2 個環為可具有取代基之芳環或雜芳環，A 環與 B 環、A 環與 C 環或/及 B 環與 D 環可形成稠環，又，各個環與後述之 Q^1、Q^2 及 Q^3 亦可形成稠環(但是，除了 Q^1、Q^2、及 Q^3 為氧原子及硫原子之情況以外)。X^1、X^2、X^3 及 X^4 中之任意 2 者係與白金原子配位鍵結之

氮原子，其餘 2 者為碳原子或氮原子。Q^1、Q^2 及 Q^3 為各自獨立之二價原子(團)或鍵結，但 Q^1、Q^2 及 Q^3 並不同時為鍵結。如 X^1、X^2、X^3 及 X^4 為可配位鍵結之氮原子時，在此鍵結之 Z^1H、Z^2 H、Z^3 H 及 Z^4H 並不存在，如 X^1、X^2、X^3 及 X^4 為碳原子時，與其鍵結之 Z^1、Z^2、Z^3 及 Z^4 為共價鍵，氧原子或硫原子，如 X^1、X^2、X^3 及 X^4 為可共價鍵結之氮原子時，與其鍵結之 Z^1、Z^2、Z^3 及 Z^4 為共價鍵。)

又，本發明係有關下述通式(4)所示之化合物。

[化 4]



(4)

(式中，R^6、R^7、R^8 及 R^9 各自獨立為烷基、鹵化烷基、芳烷基、烯基、炔基、芳基、胺基、單或二烷基胺基、單或二芳烷基胺基、單或二芳基胺基、烷氧基、烯氧基、芳烷基氧基、芳基氧基、雜芳基氧基、醯基、烷氧基羰基、芳基氧基羰基、醯基氧基、醯基胺基、烷氧基羰基胺基、芳基氧基羰基胺基、芳烷基氧基羰基胺基、磺醯胺基、胺磺醯基、胺甲醯基、烷基硫基、芳烷基硫基、芳基硫基、雜芳基硫基、烷磺醯基、芳烴磺醯基、烷亞磺醯基、芳烴亞

磺醯基、脲基、經取代磷醯胺基、羥基、氫硫基、鹵原子、氰基、磺酸基、羧基、硝基、羥肟酸基、亞磺酸基、肼基、雜環基、三烷基矽烷基或三芳基矽烷基，R^6 與 R^7、R^6 與 R^8、或/及 R^7 與 R^9 亦可形成稠環。m^1、m^2、m^3 及 m^4 分別表示 R^6、R^7、R^8 與 R^9 之數，且各為 0 至 3 之整數。又，如 m^1、m^2、m^3 及 m^4 為 2 以上之整數時，複數個 R^6、R^7、R^8 與 R^9 可互為不同，再者，R^6 基彼此之間、R^7 基彼此之間、R^8 基彼此之間、R^9 基彼此之間可共同形成稠環結構。Q^1、Q^2 及 Q^3 各自獨立為$-(CR^1R^2)n_1-$、$-O(CR^1R^2)n_1O-$、$-(O)n_2C(=O)(O)n_3-$、氧原子、硫原子、$-NR^3-$、$-BR^{3a}$、$-S(=O)-$、$-SO_2-$、$-O(SO_2)O-$、$-Si(R^4R^5)-$、$-OSi(R^4R^5)O-$、$-C(=CR^aR^b)-$、或鍵結，但 Q^1、Q^2 及 Q^3 不同時為鍵結。該 Q^1、Q^2 及 Q^3 中之 R^1 及 R^2 各自獨立為氫原子、烷基、芳烷基、芳基或烷氧基。n1 為 1 至 3 之整數，n2 及 n3 各自獨立為 0 或 1 之整數。R^3 為氫原子、烷基、芳烷基或芳基，R^{3a} 為烷基、芳烷基或芳基。R^4 與 R^5 各自獨立為烷基、芳烷基或芳基。R^a 與 R^b 各自獨立為氫原子、烷基、芳烷基、芳基或氰基。又，R^1 與 R^2、R^4 與 R^5、R^a 與 R^b 可相互鍵結，各與取代原子共同形成在環內可含雜原子之環。X^1、X^2、X^3 及 X^4 中之任 2 者為與白金原子配位鍵結之氮原子，其餘 2 者為碳原子，Z^1、Z^2、Z^3 及 Z^4 之任 2 者為配位鍵結，其餘 2 者為共價鍵、氧原子或硫原子。H 為氫原子。)

發明之效果：

本發明之白金錯合體係用為發光材料，尤其在作為有機 EL 材料時，即可製作具有高發光特性、高發光效率、高耐久性之 EL 元件。

【實施方式】

以下，詳細說明有關本發明之白金錯合物。

本發明之通式(1)所示白金錯合物係由 A 環、B 環、C 環及 D 環所成之具有 4 齒配位體的白金錯化合物。

在本發明之通式(1)所示白金錯合物中，於 A 環、B 環、C 環、D 環中可有取代基之含氮雜環，係可列舉如至少含有一個氮原子作為異種原子之雜環，更可含有 1 至 3 個例如氮原子、氧原子、或硫原子所成異種原子之 5 至 8 員環，較佳為 5 或 6 員之單環、多環或稠環之雜環。該含氮雜環之氮原子可為在白金原子上配位者。作為形成多環基或稠環基之其他環，可例舉如：上述之雜環基或碳環基等。

該含氮雜環之較佳例，可列舉如：吡啶環、二哄環(diazine)、三哄環、二唑環、三唑環、噻唑(thaizol)環、噻二唑環、噁唑環、噁二唑環、苯并吡啶環、苯并二哄(benzodiazine)環、二氮雜萘環、2H-吡咯環等。

通式(1)所示白金錯合物之 A 環、B 環、C 環、D 環中，含氮雜環上之 1 個以上氫原子，亦可用取代基而取代。成為如此之取代基者，若對發光特性無不良影響之基者即可，並無特別限制，但較佳者係可列舉如：後述通式(2)所示白金錯合物中以 R^6、R^7、R^8 及 R^9 所說明之基。

本發明之通式(1)所示白金錯合物中，A 環、B 環、C

環、D 環為可具有取代基之芳環或異芳環時之該芳環者，可列舉如：碳數 6 至 40、較佳為碳數 6 至 30、更佳為 6 至 20 之單環、多環或稠環之碳環基。又，作為該異芳環者，可列舉如：含有 1 至 3 個如由氮原子、氧原子或硫原子所成異種原子之 5 至 8 員環，較佳者為 5 或 6 之單環、多環或稠環之雜環基。做為形成該雜環基之多環或稠環之其他環者，可列舉如：上述之雜環基或上述之碳環基等。

作為較佳之芳環或雜芳環者，可列舉如：苯環、吡啶環、二哄環、三哄環、吡咯環、二唑環、呋喃環、噻吩環、萘環、苯并吡啶環、苯并二哄環、苯并呋喃環、苯并噻吩環等。

通式(1)所示白金錯合物之 A 環、B 環、C 環、D 環中，芳環或雜芳環上 1 個以上之氫原子亦可用取代基取代，成為如此之取代基者，若對發光特性無不良影響之基者即可，並無特別限制，但較佳者係可列舉如：後述通式(2)所示白金錯合物中，R^6、R^7、R^8 及 R^9 所說明之基。

接著，說明有關通式(1)中，Q^1、Q^2、Q^3 所示之二價原子(團)。

本發明中 Q^1、Q^2、Q^3 所示之二價原子(團)係存在作為連繫 4 個環基之調距器(spacer)，該具體例可列舉如：$-(CR^1R^2)n_1-$、$-O(CR^1R^2)n_1O-$、$-(O)n_2C(=O)(O)n_3-$、氧原子、硫原子、$-NR^3-$、$-BR^{3a}$、$-S(=O)-$、$-SO_2-$、$-O(SO_2)O-$、$-Si(R^4R^5)-$、$-OSi(R^4R^5)O-$、$-C(=CR^aR^b)-$等。

$(CR^1R^2)n_1$ 及 $-O(CR^1R^2)n_1O-$ 中之 R^1 及 R^2 各自獨立，

係如：氫原子、烷基、芳烷基或芳基，NR^3 中之 R^3 係如：氫原子、烷基、芳烷基或芳基，BR^{3a} 中之 R^{3a} 係如：烷基、芳烷基及芳基，SiR^4R^5 及$-O(SiR^4R^5)O-$中之 R^4 及 R^5 各自獨立，係如：烷基、芳烷基或芳基，$-C(=CR^aR^b)-$中之 R^a 及 R^b 係如：氫原子、烷基、芳烷基、芳基或氰基，此等 R^1、R^2、R^3、R^{3a}、R^4、R^5、R^a 及 R^b 中所示烷基、芳烷基及芳基之具體例等係與後述通式(2)所示白金錯合物中之烷基、芳烷基及芳基時之情況完全相同。

又，R^1 與 R^2、R^4 與 R^5、R^a 與 R^b 相互鍵結，各自與取代之原子共同形成環之例係如：可含雜原子之 5 或 6 員環。具體之環可列舉如：環戊烷環、環己烷環、四氫呋喃環、四氫吡喃環、二氧雜戊環、二噁烷環、呋喃環、吡喃環、噻吩環、苯環、矽雜環戊烷、矽雜環戊二烯等。又，此等環亦包含由同一原子之二價基的螺環、由雜原子之二價基的飽和環、芳香族環等。

同時，上述通式(3)中，A 環、B 環、C 環、D 環、Q^1、Q^2、Q^3、X^1、X^2、X^3、X^4、Z^1、Z^2、Z^3 及 Z^4 之定義及具體例等，係與上述通式(1)中者完全相同。

作為本發明白金錯合物之較佳形態者，可列舉如上述通式(2)所示之白金錯合物。

通式(2)中，成為 R^6、R^7、R^8 及 R^9 所示之烷基者，可列舉如碳數 1 至 30，較佳為碳數 1 至 20，更佳為碳數 1 至 10 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基，具體之例可列舉如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、

正己基、2-乙基己基、正辛基、正癸基、正十六烷基、環丙基、環戊基、環己基等。

作為鹵化烷基者，可列舉如：上述烷基中，1 個以上氫原子經氟原子、氯原子等鹵素原子之鹵素所取代之基，具體之例可列舉如：三氟甲基、五氟乙基等之全氟烷基等。

作為芳烷基者，可列舉如：上述烷基中，1 個以上氫原子經上述碳環芳基(該芳基亦可具有上述烷基、下述之烷氧基、鹵素原子等之取代基)所取代之基。作為較佳之芳烷基者，亦可具有取代基，係如碳數 7 至 30，較佳為 7 至 20，更佳為 7 至 15 之芳基化烷基，具體之例可列舉如：苄基、4-甲基苄基、4-甲氧基苄基、1-苯乙基等。

作為烯基者，可列舉如：碳數 2 至 30，較佳為碳數 2 至 20，更佳為碳數 2 至 10 之在直鏈狀或分枝狀烷基中具有 1 個以上之雙鍵者，具體之例可列舉如：乙烯基、烯丙基、2-丁烯基、3-戊烯基等。

作為炔基者，可列舉如：碳數 2 至 30，較佳為碳數 2 至 20，更佳為碳數 2 至 10 之在直鏈狀或分枝狀烷基中具有 1 個以上之三鍵者，具體之例可列舉如：乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基等。

作為芳基者，可列舉如：碳數 6 至 30，較佳為碳數 6 至 20，更佳為碳數 6 至 12 之芳基，具體之例可列舉如：苯基、甲苯基、萘基、蒽基等。該芳基亦可具有前述之烷基、下述之烷氧基、鹵素原子等之取代基。

作為單或二烷基胺基者，可列舉如：由前述之烷基取

代1個或2個氫原子之胺基，具體之例可列舉如：甲基胺基、二甲基胺基、二乙基胺基等。

作為單或二芳烷基胺基者，可列舉如：由前述之芳烷基取代1個或2個氫原子之胺基，具體之例可列舉如：苄基胺基、二苄基胺基、1-苯乙基胺基等。

作為單或二芳基胺基者，可列舉如：由前述之芳基取代1個或2個氫原子之胺基，具體之例可列舉如：苯胺基、二苯胺基、二甲苯胺基、苯萘胺基等。

作為烷氧基者，可列舉：如在前述之烷基中鍵結氧原子之基，具體之例可列舉如：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、2-乙基己基氧基等。

作為烯基氧基者，可列舉如：在前述之烯基中鍵結氧原子之基，具體之例可列舉如：乙烯氧基、烯丙氧基等。

作為芳烷基氧基者，可列舉如：在前述之芳烷基中鍵結氧原子之基，具體之例可列舉如：苄基氧基、1-苯乙基氧基等。

作為芳基氧基者，可列舉如：在前述之芳基中鍵結氧原子之基，具體之例可列舉如：苯氧基、甲苯氧基、萘氧基等。

作為雜芳基氧基者，可列舉如：在前述之異芳基中鍵結氧原子之基，具體之例可列舉如：2-吡啶基氧基、2-吡哄基氧基、2-嘧啶基氧基、2-喹啉基氧基等。

作為醯基者，可為直鏈狀或分枝狀，可列舉如：脂肪族羧酸、芳香族羧酸等來自羰酸之碳數為1至18之醯基，

具體之例可列舉如：甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、三甲基乙醯基、戊醯基、己醯基、月桂醯基、硬脂醯基、苯甲醯基、丙烯醯基等。

作為烷氧基羰基者，可為直鏈狀、分枝狀或環狀，可列舉如：碳數為 2 至 19 之烷氧基羰基，具體之例可列舉如：甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、2−丙氧基羰基、正丁氧基羰基、第三丁氧基羰基、戊氧基羰基、己氧基羰基、2−乙基己基氧基羰基、月桂基氧基羰基、硬脂基氧基羰基、環己基氧基羰基等。

作為芳基氧基羰基者，可列舉如：碳數為 7 至 20 之芳基氧基羰基，具體之例可列舉如：苯氧基羰基、萘氧基羰基等。

作為醯基氧基者，可列舉如：來自羧酸之碳數為 2 至 18 之醯基氧基，具體之例可列舉如：乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、三甲基乙醯氧基，戊醯氧基、己醯氧基、月桂醯氧基、硬脂醯氧基、苄醯氧基、丙烯醯氧基等。

作為醯基胺基者，可列舉如：胺基中 1 個氫原子如前述之經醯基所取代之胺基，具體之例可列舉如：甲醯胺基、乙醯胺基、丙醯胺基、三甲基乙醯胺基、戊醯胺基、己醯胺基、苄醯胺基等。

作為烷氧基羰基胺基者，可列舉如：胺基中 1 個氫原子經前述之烷氧基羰基所取代之胺基，具體之例可列舉如：甲氧基羰基胺基、乙氧基羰基胺基、正丙氧基羰基胺基、正丁氧基羰基胺基、第三丁氧基羰基胺基、戊氧基羰

基胺基、己氧基羰基胺基等。

作為芳基氧基羰基胺基者，可列舉如：胺基中1個氫原子經前述芳氧基羰基所取代之胺基，具體之例可列舉如：苯氧基羰基胺基等。

作為芳烷氧基羰基胺基者，可列舉如：胺基中1個氫原子經前述芳烷氧基羰基所取代之胺基，具體之例可列舉如：苄氧基羰基胺基等。

作為磺醯胺基者，可列舉如：無取代之磺醯胺基或胺基中1個氫原子經前述烷基、芳基或芳烷基等鍵結之磺醯基所取代之胺基，具體之例可列舉如：甲烷硫醯胺基、對－甲苯磺醯胺基等。

作為胺磺醯基者，可列舉如：無取代之胺磺醯基或氮原子上至少1個氫原子經上述之烷基、芳基或芳烷基等所取代之單或二取代胺磺醯基，具體之例可列舉如：胺磺醯基、甲基胺磺醯基、二甲基胺磺醯基、苯基胺磺醯基等。

作為胺基甲醯基者，可列舉如：無取代之胺基甲醯基或氮原子上至少1個氫原子經上述之烷基、芳基或芳烷基等所取代之單或二取代胺基甲醯基，具體之例可列舉如：胺基甲醯基、甲基胺基甲醯基、二乙基胺基甲醯基、苯基胺基甲醯基等。

作為烷基硫基者，可為直鏈狀、分枝狀或環狀，其例可列舉如：碳數為1至6之烷基硫基，具體之例可列舉如：甲硫基、乙硫基、正丙硫基、2－丙硫基、正丁硫基、2－丁硫基、異丁硫基、第三丁硫基、戊硫基、己硫基、環己

硫基等。

作為芳烷基硫基者，可列舉如：在如前述之芳烷基中鍵結硫原子之基，具體之例可列舉如：苄基硫基、1-苯乙基硫基等。

作為芳基硫基者，可列舉如：在如前述之芳基中鍵結硫原子之基，具體之例可列舉如：苯基硫基、萘基硫基等。

作為雜芳基硫基者，可列舉如：在如前述之雜芳基中鍵結硫原子之基，具體之例可列舉如：吡啶基硫基、2-苯并咪唑基硫基、2-苯并噁唑基硫基、2-苯并噻唑基硫基等。

作為烷磺醯基者，可列舉如：碳數為1至6之直鏈狀或分枝狀之烷磺醯基，具體之例可列舉如：甲磺醯基、乙磺醯基等。

作為芳烴磺醯基者，可列舉如：碳數為6至12之芳烴磺醯基，具體之例可列舉如：苯磺醯基、對甲苯基磺醯基等。

作為烷亞磺醯基者，可列舉如：碳數為1至6之直鏈狀或分枝狀之烷亞磺醯基，具體之例可列舉如：甲亞磺醯基、乙亞磺醯基等。

作為芳烴亞磺醯基者，可列舉如：碳數為6至12之芳烴亞磺醯基，具體之例可列舉如：苯亞磺醯基、對甲苯基亞磺醯基等。

作為脲基者，可列舉如：無取代之脲基，或是在2個氮原子鍵結之氫原子中，至少1個氫原子經前述之烷基、芳基或芳烷基等所取代之脲基，具體之例可列舉如：脲基、

甲基脲基、苯基脲基等。

作為取代磷醯胺基者，可列舉如：磷醯胺基中至少 1 個氫原子經前述之烷基、芳基或芳烷基等所取代之基，具體之例可列舉如：二乙基磷醯胺基、苯基磷醯胺基等。

作為鹵素原子者，可列舉如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

磺酸基係指 $-SO_3H$ 基，羥肟酸基係 $-CO-NH-OH$ 基，亞磺酸基係指 $-SO_2H$ 基，肼基係 $-NH-NH_2$ 基。

雜環基係指如前述之雜芳基，其例可列舉如：咪唑基、吡啶基、喹啉基、呋喃基、噻吩基、哌啶基、嗎啉基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基等。

作為三烷基甲矽烷基者，可列舉如：以前述之烷基取代 3 個之矽烷基，具體之例可列舉如：三甲基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基等。

作為三芳基甲矽烷基者，可列舉如：以前述之芳基取代 3 個之矽烷基，具體之例可列舉如：三苯基矽烷基等。

此等取代基亦可再經取代，又，亦可由相互之 R^6 基間、相互之 R^7 基間、相互之 R^8 基間、相互之 R^9 基間共同形成稠環結構，再者，R^6 與 R^7、R^6 與 R^8 或/及 R^7 與 R^9 亦可形成縮合環結構。該稠環之具體例可列舉如菲環、茀-9-酮環、1, 10-菲繞啉環、4, 5-二氮雜茀-9-酮環等。

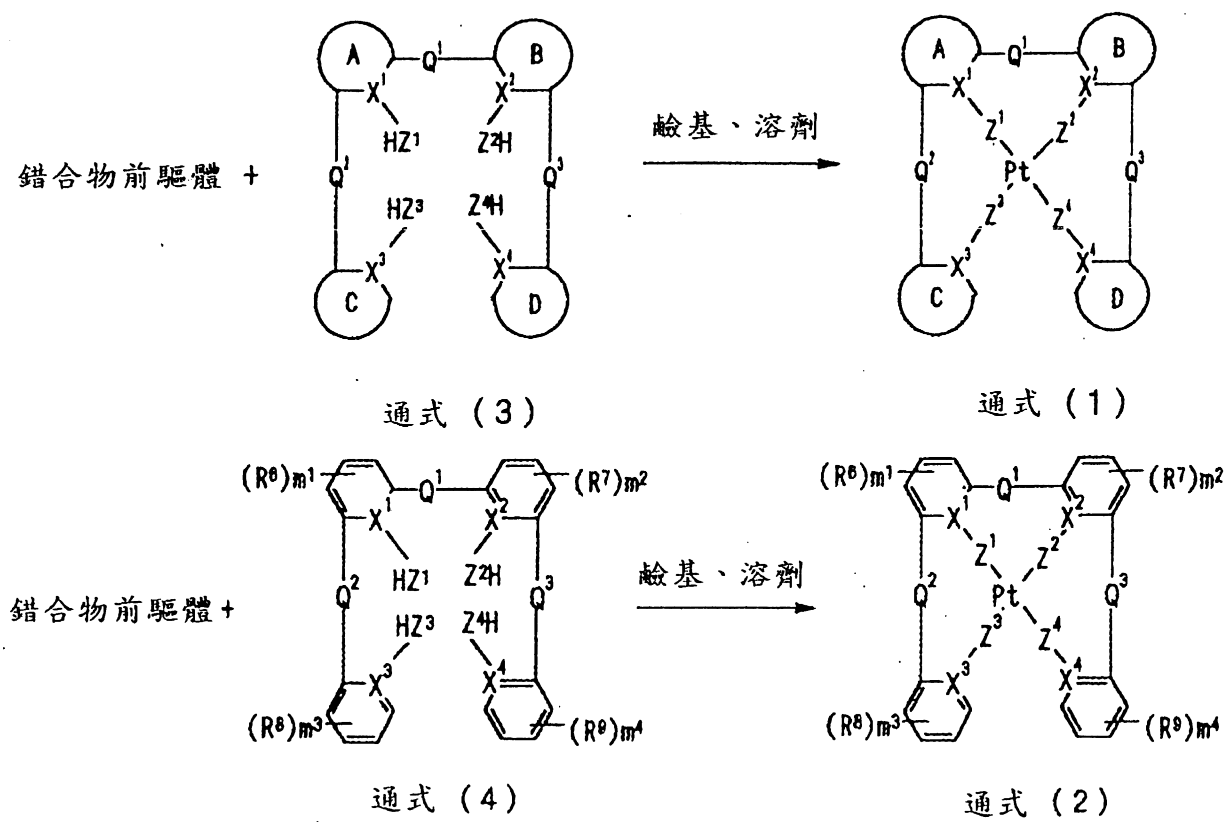
m^1、m^2、m^3 及 m^4 分別為 R^6、R^7、R^8 與 R^9 之數，各自獨立為 0 至 3 之整數。又，m^1、m^2、m^3 及 m^4 為 2 以上之整數時，複數之 R^6、R^7、R^8 與 R^9 可相同或互為不同。

同時，上述通式(4)中，R^6、R^7、R^8、R^9、m^1、m^2、m^3、m^4、Q^1、Q^2、Q^3、X^1、X^2、X^3、X^4、Z^1、Z^2、Z^3及Z^4之定義及具體例等係與通式(2)中之各種完全相同。

本發明之白金錯合物(1)[或白金錯合物(2)]係如以下第1流程圖所述之，將錯合物前驅體與通式(3)所示化合物(以下，簡稱化合物(3))[或通式(4)所示化合物(以下，簡稱化合物(4))]，於適當溶劑之存在下，因應需要在惰性氣體包圍下經由反應，便可易於製造。

[化 5]

<第 1 流程圖>



(第1流程圖中，A環、B環、C環、D環、X^1、X^2、X^3、X^4、Z^1、Z^2、Z^3、Z^4、H、Q^1、Q^2、Q^3、R^6、R^7、R^8、R^9、

m^1、m^2、m^3及m^4係與前述相同。)

作為第1流程圖中之錯合物前驅體者，可為無機白金化合物或有機白金錯合物之任一種。較佳之無機白金化合物者，可列舉如：PtY_2(Y為鹵原子，以下相同)及M_2PtY_4(M為鹼金屬，以下相同)。Y所示之鹵素原子者，可列舉如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。M所示之鹼金屬者，可列舉如：鋰、鈉、鉀等。

無機白金化合物之具體例者，可列舉如：氯化白金(II)、溴化白金(II)、碘化白金(II)、氯化白金酸(II)鈉、氯化白金酸(II)鉀、溴化白金酸(II)鉀等。

較佳之有機白金錯合物者，可列舉如：下述通式(5)

$$Pt(J)_{n4}Y_2 \qquad (5)$$

(式中，J為中性配位基，n4為1或2。Y與前述相同。)所表示之有機白金錯合物。

在通式(5)中，作為J所表示之中性配位基的一種可列舉如：非共軛雙烯化合物，該雙烯化合物可為環狀或非環狀，非共軛雙烯化合物為環狀非共軛雙烯化合物時，可為單環狀、多環狀、縮環狀、交聯環狀中之任一種。J為非共軛雙烯化合物時，n4為1。又，非共軛雙烯化合物係以取代基所取代之非共軛雙烯化合物，亦即亦可為取代非共軛雙烯化合物。前述取代基在本發明之製造方法中，只要不導致不良影響之取代基者即可，並無特別限定，惟可列舉如：在上述白金錯合物之說明中，與詳述之取代基相同之基即可作為該取代基之例。較佳之非共軛雙烯化合物的

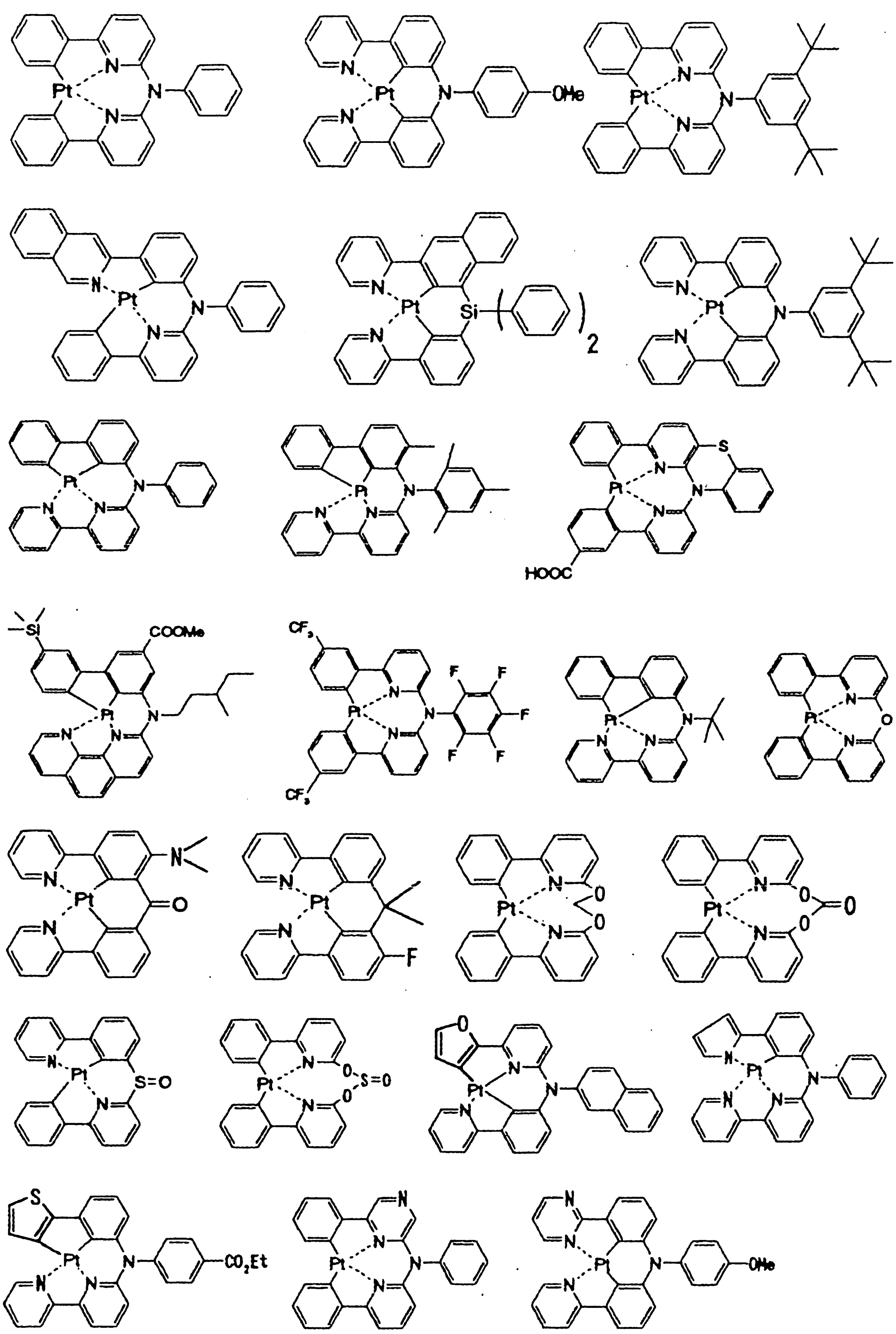
具體例，可列舉如：1,5－環辛二烯、雙環[2,2,1]庚－2,5－二烯，1,5－己二烯等。

又，作為非共軛雙烯化合物以外之中性配位體，可列舉如：單齒配位性之中性配位體。更具體的，可列舉如：乙腈或苯甲腈等之腈類、二乙基硫醚等之硫醚類、三苯基膦等之3級膦類、吡啶等之3級胺類、伸乙基等之單烯類等。J為此等單齒配位體時，n4則為2。

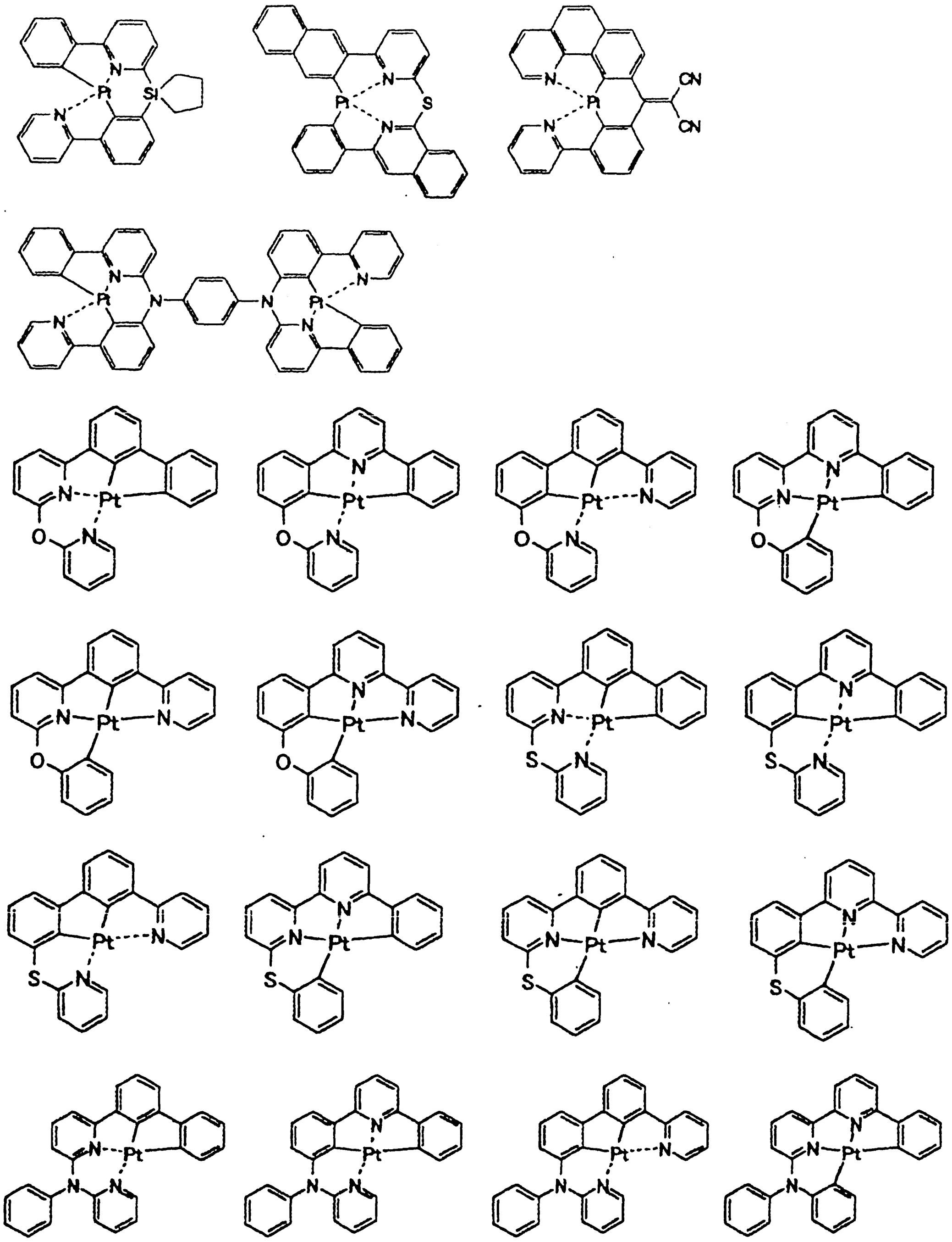
作為Y所示之鹵素原子，可列舉如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，尤其以氯原子及溴原子為佳。

在本發明中，通式(1)所示之白金錯合物及通式(2)所示之白金錯合物之具體例，可列舉如：下述所示之化合物等，當然並不限定於該等。

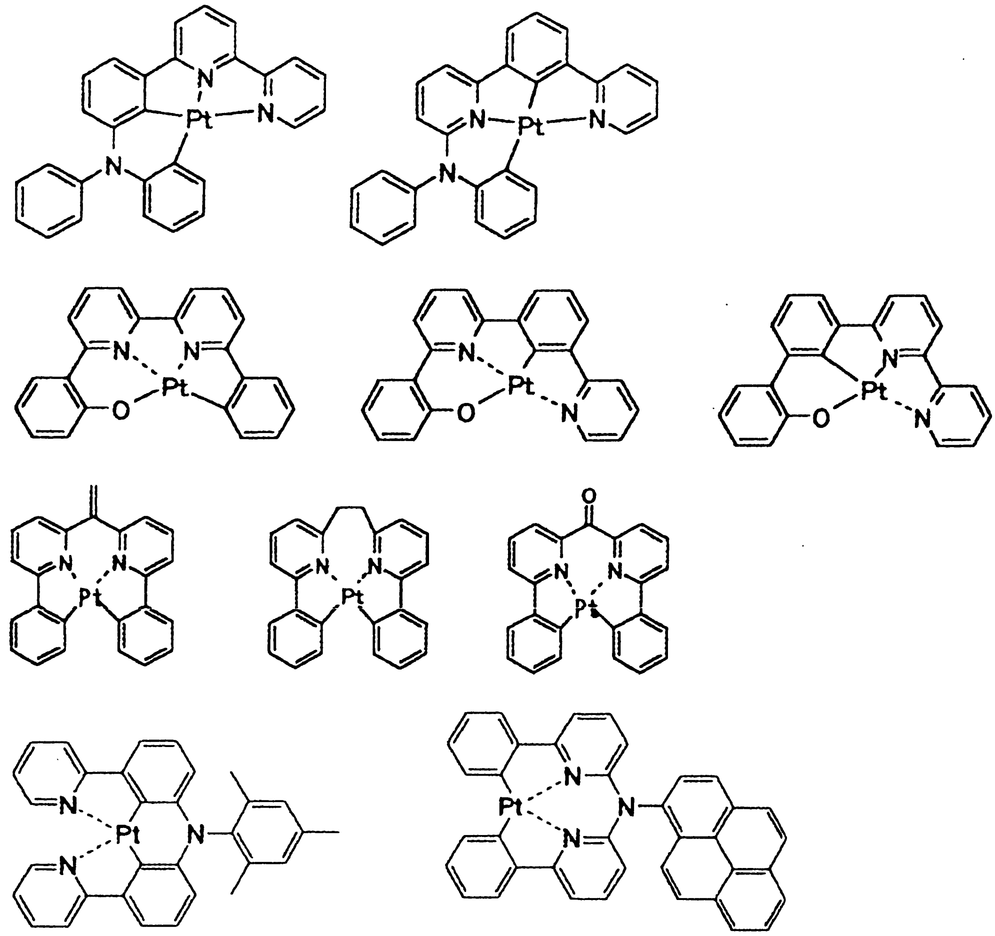
[化 6]



[化 7]



[化 8]



接著，說明有關本發明之白金錯合物的製造方法。同時，為了方便，將化合物(3)及化合物(4)兩者歸納稱之為四齒配位體。

四齒配位體之使用量，相對於錯合物前驅體，通常為0.5至20當量，較佳為0.8至10當量，更佳是1.0至2.0當量。

本發明之製造法最好在溶劑之存在下進行。較佳之溶劑可列舉如：N,N－二甲基甲醯胺、甲醯胺、N,N－二甲基乙醯胺等醯胺類、乙腈、苯甲腈等含氰基之有機化合物類、二氯甲烷、1,2－二氯乙烷、氯仿、四氯化碳、o－二氯苯等

之鹵化烴類、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、環己烷等之脂肪族烴類、苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴類、二乙醚、二異丙醚、第三丁基甲基醚、二甲氧基乙烷、乙二醇二乙醚、四氫呋喃、1,4－二噁烷、1,3－二氧雜環戊烷等之醚類、丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮、環己酮等之酮類、甲醇、乙醇、2－丙醇、正丁醇、2－乙氧基乙醇等之醇類、乙二醇、丙二醇、1,2－丙二醇、甘油等之多元醇類、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丁酯、丙酸甲酯等之酯類、二甲基亞碸等之亞碸類、醋酸、丙酸、丁酸等之羧酸類，水等。此等溶劑可各自單獨使用，亦可適當組合二種以上使用。作為較佳之溶劑，可列舉如：N,N－二甲基甲醯胺、N,N－二甲基乙醯胺等醯胺類、乙腈、苯甲腈等含氰基之有機化合物類、苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴類、乙二醇二乙醚、四氫呋喃、1,4－二噁烷、1,3－二氧雜環戊烷等之醚類、丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮等之酮類、甲醇、乙醇、2－丙醇、正丁醇、2－乙氧基乙醇等之醇類、乙二醇、丙二醇、1,2－丙二醇、甘油等之多元醇類、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丁酯、丙酸甲酯等之酯類、醋酸、丙酸、丁酸等之羧酸類，水等。此等溶劑可各自單獨使用，亦可適當組合二種以上使用。

溶劑之使用量如可充分進行反應之量者即可，並無特別限制，而相對於錯合物前驅體，通常在1至200倍容量，較佳為1至50倍容量之範圍內作適當選擇。

反應溫度通常是在25至300℃，較佳為60至250℃，

更佳為 80 至 200℃之範圍內作適當選擇。

反應時間係隨反應溫度、其他溶劑或鹼等所謂反應條件的不同而異，通常是在 10 分鐘至 72 小時，較佳為 30 分鐘至 48 小時，更佳是在 1 至 12 小時之範圍內作適當選擇。

反應後，因應需要藉由進行後處理、單離及精製便可得到本發明之白金錯合物。後處理之方法，例如可列舉如：經反應物之萃取、沈澱物之過濾、溶劑之添加而晶析、溶劑之蒸餾去除等，此等後處理可單獨進行或可併用進行。單離及精製之方法，可舉例如：管柱色譜分析、再結晶、昇華等，此等可單獨進行或者併用進行。

接著，說明有關化合物(3)及化合物(4)所示之四齒配位體。

化合物(3)及化合物(4)係，可在白金金屬中配位之二個氮原子，與具有在白金金屬上可鍵結之二處所成之四齒配位體。通式(3)及通式(4)中，有關 A 環、B 環、C 環、D 環、X^1、X^2、X^3、X^4、Z^1、Z^2、Z^3、Z^4、Q^1、Q^2、Q^3、R^6、R^7、R^8、R^9、m^1、m^2、m^3 及 m^4 係與前述化合物(1)、化合物(2)中者完全相同。

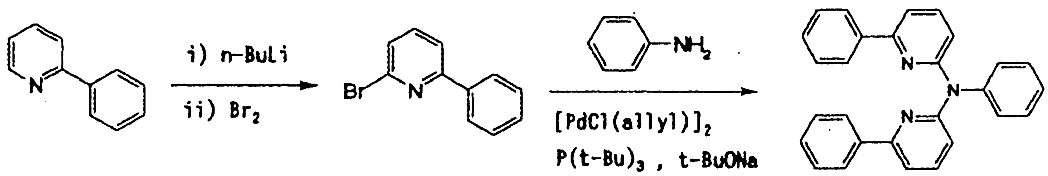
化合物(3)及化合物(4)之具體例可列舉如：由前述本發明中之白金錯合物的具體例中，去除白金金屬，在與白金原子共鍵之原子上，各加入 1 個氫原子之化合物。

本發明之四齒配位體係可藉由進行本申請案前之習知芳香族化合物之各種偶合反應，及其他習知反應以合成。

在此所使用之偶合反應，係可列舉如：使用過渡金屬之芳基胺化、芳基醚化、烏爾曼反應(Ullmann)等碳原子-雜原子之結合生成反應、格林尼亞(Grignard)偶合、根岸偶合、鈴木偶合等碳－碳之鍵結生成反應等。又，亦可使用例如：酯化或矽烷酯化等之縮合反應、鹵化等之反應。

以下，呈示本發明四齒配位體製造法之一例，但隨著四齒配位體之結構的不同，合成法亦全然相異，而下述合成法係單獨之一例，因此本發明之四齒配位體之製造法並不限定於此方法。

[化 9]



本發明之白金錯合物(1)及白金錯合物(2)係在發光元件，尤其是在有機 EL 元件中，為有用之磷光發光材料。

其次，說明有關使用本發明之白金錯合物(1)及白金錯合物(2)之發光元件。

只要發光元件是利用本發明白金錯合物之元件，則並不特別講究其系統、驅動方法、利用形態等，最好為利用由該白金錯合物之發光者，或以該白金錯合物作為電荷輸送材料者，代表性之發光元件可列舉如：有機 EL 元件。

含有本發明之白金錯合物之發光元件係，只要含有至少一種該白金錯合物者即可，在一對電極間形成發光層或含有發光層之多個有機化合物層之元件中，至少一層中含

有至少一種該白金錯合物。前述白金錯合物，只要含有至少一種即可，而亦可含有二種以上之適當組合。

含有本發明白金錯合物之發光元件的有機層(有機化合物層)之形成方法，雖無特別限定，但可列舉如：電阻加熱蒸鍍、電子束、濺鍍、分子積層法、塗膜法、噴射法等之方法，以特性面、製造面而言，以電阻加熱蒸鍍、塗膜法較佳。

含有本發明之白金錯合物的發光元件係：在陽極、陰極之一對電極間形成發光層或含有發光層之多個有機化合物薄膜之元件，除了發光層之外，亦可具有電洞注入層、電洞輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層等，而且，各該等層亦可為各具備其他機能之物。在各層之形成中可分別使用各種材料。

陽極是在電洞注入層、電洞輸送層、發光層等中供給電洞者，可使用金屬、合金、金屬氧化物、導電性化合物、或是此等之混合物等，以功函數(work function：WF)為 4eV 以上之材料為佳。具體之例可列舉如：氧化錫、氧化鋅、氧化銦、氧化銦錫(以下稱 ITO：Indium Tin Oxide)等之導電性金屬氧化物或金、銀、鉻、鎳等之金屬、尤其，此等金屬與導電性金屬氧化物之混合物或積層物、碘化銅、硫化銅等之無機導電性物質、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等之有機導電性材料，以及此等與 ITO 之積層物等，而以導電性金屬氧化物為佳，尤其，從生產性、高導電性、透明性等觀點而言，以 ITO 為宜。陽極之膜厚雖依材料可作適當

選擇，但通常以 10nm 至 5μm 之範圍為宜。以 50nm 至 1μm 為更佳，又以 100 nm 至 500 nm 為更佳。

所使用之陽極，通常是在鈉鈣玻璃、無鹼玻璃、透明樹脂基板等上所形成之層。如使用玻璃時，對於此材質，因為了減少由玻璃所熔出之離子，因此，以使用無鹼玻璃為佳。又，如使用鈉鈣玻璃時，以使用實施過二氧化矽等之阻氣塗膜者較佳。基板之厚度，只要能充分保持機械強度者即可，而無特別限制，但在使用玻璃時，通常係使用 0.2 mm 以上者、以 0.7 mm 以上者為佳。在製作陽極中，雖可隨材料而使用各種方法，但如 ITO 之時，係使用電子束法、濺鍍法、電阻加熱蒸鍍、化學反應法(溶膠法等)、ITO 分散物之塗佈等方法以形成膜。陽極係經洗淨之其他處理，亦可降低元件之驅動電壓，而提高發光效率。例如 ITO 之時，UV－臭氧處理、電漿處理等為有效。

陰極係在電子注入層、電子輸送層、發光層等中供應電子者，需考慮到電子注入層、電子輸送層、發光層等之負極與鄰接層的密著性及離子化電位、安定性等做選擇，作為陰極之材料便可使用金屬、合金、金屬鹵化物、金屬氧化物、導電性化合物，或此等之混合物，具體之例可列舉如：鋰、鈉、鉀等之鹼金屬及其氟化物，鎂、鈣等之鹼土金屬及其氟化物，金、銀、鉛、鋁、鈉－鉀合金或是此等之混合金屬、鎂－銀合金或此等之混合金屬、銦、鐿等之稀土類金屬等，以功函數為 4eV 以下之材料為佳，較佳之材料可列舉如：鋁、鋰－鋁合金或此等之混合金屬、鎂－

銀合金或此等之混合金屬等。

陰極亦可採用含有上述化合物及混合物之積層結構。陰極之膜厚雖可隨材料作適當選擇，但通常以 10 nm 至 5μm 之範圍為宜，以 50 nm 至 1μm 為佳，又以 100 nm 至 1μm 為更佳。陰極之製作，可使用電子束法、濺鍍法、電阻加熱蒸鍍、塗膜法等方法，可將金屬單獨蒸鍍，亦可同時蒸鍍二成分以上者。再者，亦可以同時蒸鍍多種金屬，以合金形成極，又，亦可蒸鍍預先所調製之合金。陰極及陽極之薄片電阻以低者為宜。

發光層之材料，係在外加電場時，若能形成由陽極或電洞注入層、電洞輸送層注入電子之功能、具有提供電洞與電子再鍵結時之發光機能層者即可。例如，咔唑衍生物、苯并噁唑衍生物、三苯胺衍生物、苯并咪唑衍生物、苯并噻唑衍生物、苯乙烯苯衍生物、聚苯基衍生物、二苯基丁二烯衍生物、四苯基丁二烯衍生物、萘二甲醯亞胺衍生物、香豆素衍生物、苝衍生物、苝酮衍生物、噁二唑衍生物、醛連氮衍生物、哌啶衍生物、環戊二烯衍生物、二苯乙烯基蒽衍生物、喹吖酮衍生物、吡咯并吡啶衍生物、噻二唑吡啶衍生物、苯乙烯胺衍生物、芳香族二甲烯(dimethylidene)化合物、有機硼烷衍生物、本發明通式(3)或(4)所示之化合物，在 8−喹啉酚衍生物之金屬錯合物或稀土類錯合物中所代表之各種金屬錯合物、聚(N−乙烯咔唑)衍生物等、聚噻吩、聚伸苯、聚伸苯乙烯等之聚合物或寡聚物化合物、有機矽烷衍生物、本發明之白金錯合物等。

在聚合物或寡聚物化合物中亦可含有部分本發明之白金錯合物結構。發光層之材料在上述具體例中並無限定。發光層可為由上述材料之一種或二種以上所成之單層結構，也可為由同一組成或不同組成之複數層所形成之多層結構。發光層之膜厚雖無特別限定，但通常以 1 nm 至 5μm 之範圍為宜，以 5 nm 至 1μm 為佳，又以 10 nm 至 500 nm 為更佳。發光層之製作方法，並無特定者，但可列舉如：電子束法、濺鍍法、電阻加熱蒸鍍法、分子積層法、塗佈法(旋塗法、澆鑄法、浸塗法等)、噴射法、LB(Langmuir-Blodgett film；亦稱藍-布膜)法等方法。以電阻加熱蒸鍍、塗佈法為佳。

電洞注入層、電洞輸送層之材料係只要具有：自陽極注入電洞之功能，輸送電洞之功能、阻隔自陰極所注入電子之功能中任一者即可。具體之例可列舉如：咔唑衍生物、三唑衍生物、噁二唑衍生物、噁唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳胺衍生物、胺基取代查爾酮(chalcone)衍生物、苯乙烯蒽衍生物、茐酮衍生物、腙衍生物、二苯乙烯衍生物、矽胺烷衍生、芳香族三級胺化合物、苯乙烯胺化合物、芳香族二甲烯系化合物、卟啉系化合物、聚矽烷系化合物、聚(N－乙烯咔唑)衍生物、苯胺系共聚合物、噻吩寡聚物、聚噻吩等導電性高分子寡聚物、有機矽烷衍生物、有機硼烷衍生物、酞菁衍生物、本發明通式(3)或(4)所示之化合物、本發明之白金錯合物等，但並不僅限定於該等。

電洞注入層、電洞輸送層之膜厚雖無特別限定，但通常以 1 nm 至 5μm 之範圍為宜，以 5 nm 至 1μm 為佳，又以 10 nm 至 500 nm 為更佳。電洞注入層、電洞輸送層可為由上述材料之一種或二種以上所成之單層結構，亦可為由同一組成或不同組成之複數層所形成之多層結構。電洞注入層、電洞輸送層之製作方法，可使用真空蒸鍍法、LB 法、將上述之電洞注入輸送劑溶解或分散到溶劑中塗佈之方法(旋塗法、澆鑄法、浸塗法等)、噴射法等方法。於塗佈法之時，可與樹脂成分共同溶解或分散。樹脂成分之例可列舉如：聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚酯、聚碸、聚苯醚、聚丁二烯、聚(N-乙烯咔唑)、烴樹脂、酮樹脂、苯氧樹脂、聚醯胺、乙基纖維素、醋酸乙烯、ABS 樹脂、醇酸樹脂、環氧樹脂、矽樹脂等。

電子注入層、電子輸送層之材料係只要具有自陰極注入電子之功能，輸送電子之功能、阻隔自陽極所注入電洞之功能中任一者即可。具有阻隔自陽極所注入電洞之功能的電洞塊狀層(blocking)之離子化電位，則選擇比發光層之離子化電位大者。

具體之例可列舉如：三唑衍生物、噁唑衍生物、多環系化合物、一價銅錯合劑(bathocuproine)等之雜多環系化合物、噁二唑衍生物、芴酮衍生物、二苯基苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、碳化二亞胺衍生物、亞芴基甲烷衍生物、二苯乙烯基吡啶

衍生物、萘四羧酸或苝四羧酸等之芳香族四羰酸之酸酐、酞菁衍生物、8−喹啉醇衍生物之金屬錯合物或酞菁金屬、將苯并噁唑或苯并噻唑作為配位體之金屬錯合物所代表之各種金屬錯合物、有機矽烷衍生物、有機硼烷衍生物、本發明通式(3)或(4)所示之化合物、聚(N−乙烯咔唑)衍生物、聚噻吩、聚伸苯、聚伸苯乙烯等之聚合物或寡聚物、本發明之白金錯合物等。聚合物或寡聚物中亦可含有部分本發明之白金錯合物結構。電子注入層、電子輸送層之材料在該等中並無限定。電子注入層、電子輸送層之膜厚雖無特別限定，但通常以 1 nm 至 5μm 之範圍為宜，以 5 nm 至 1μm 為佳，尤以 10 nm 至 500 nm 為更佳。電子注入層、電子輸送層可為由上述材料之一種或二種以上所成之單層結構，亦可為由同一組成或不同組成之複數層所形成之多層結構。電子注入層、電子輸送層之製作方法，可使用真空蒸鍍法、LB 法、將上述之電洞注入輸送劑溶解或分散到溶劑中塗佈之方法(旋塗法、澆鑄法、浸塗法等)、噴射法等方法。於塗佈法之時，可與樹脂成分共同溶解或分散，樹脂成分可適用在電洞注入層及電洞輸送層之時所例示者。

保護層之材料如能將促進水分或氧等元素劣化者抑制進入元素內之機能者即可。具體之例可列舉如：銦、錫、鉛、金、銀、銅、鋁、鈦、鎳等之金屬、氧化鎂、氧化矽、三氧化二鋁、氧化鍺、氧化鎳、氧化鈣、氧化鋇、三氧化二鐵、三氧化二鐿、氧化鈦等之金屬氧化物、氟化鎂、氟化鋰、氟化鋁、氟化鈣等金屬氟化物、聚乙烯、聚丙烯、

聚甲基丙烯酸甲酯、聚亞胺、聚脲、聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯、聚二氯二氟乙烯、氯三氟乙烯與二氯二氟乙烯之共聚物、將含四氟乙烯與至少一種共單體之單體混合物經共聚而得之共聚物、在共聚主鏈中具有環狀結構之含氟共聚物、吸水率1%以上之吸水性物質、吸水率0.1%以下之防濕性物質等。保護層之形成方法並無特別限定，可適用如真空蒸鍍法、濺鍍法、反應性濺鍍法、MBE(Molecular Beam Epitaxy：分子束磊晶)法、簇離子束法、離子電鍍法、電漿聚合法(高頻激勵離子電鍍法)、電漿CVD法、雷射CVD法、熱CVD法、瓦斯源CVD法、塗佈法等之方法。

尚且，特願2003-374861說明書中所記載之內容，全收錄於本說明書中。

以下，列舉有關本發明之參考例及實施例並詳細說明，但本發明之範圍並不僅限定於此。同時，在參考例及實施例中，物性測定中所使用之裝置係如下所述。

1) ^{1}H-NMR光譜：DRX-500型裝置(BRUKER公司製)

又，GEMINI 2000型裝置(VARIAN公司製)

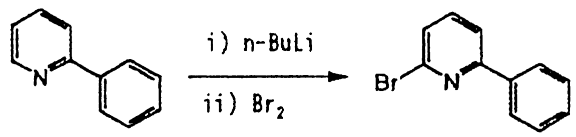
內部標準物質：四甲基矽烷

2)吸光光譜解析：V-550(JASCO製)

3)發光光譜解析：F-4500(日立製)

參考例1 2-溴-6-苯基吡啶之合成

[化 10]



根據文獻(J. Org. Chem. 2003, 68, 4918−4992)記載，進行操作。

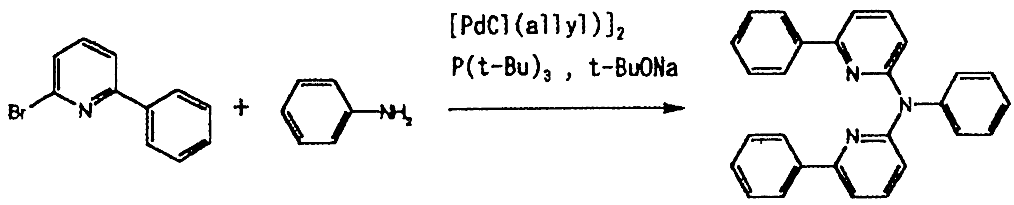
在氮氣環境下，將二甲胺基乙醇(2.1ml)及2−苯基吡啶(2.17g)之己烷溶液冷卻至-78℃，滴入正丁基鋰之己烷溶液(1.6M、26.5ml)，滴入後昇溫至0℃並攪拌2小時，接著、在0℃下加入溴(2.5ml)之甲苯溶液，同溫下再攪拌2小時。之後，在室溫中攪拌1天，以硫代硫酸鈉水溶液中和殘留之溴，用甲苯萃取，並蒸餾去除萃取液，殘渣以矽膠管柱色譜分析精製，可得標的物之白色固體(1.30g)。

^{1}H−NMR($CDCl_3$):7. 39−7. 53(m, 4H), 7. 55−7. 71(m, 2H), 7. 96−8. 02(m, 2H)。

實施例 1

N,N−雙(6−苯基吡啶−2−基)苯胺之合成

[化 11]



根據文獻(Angew. Chem.Int.Ed, 2003, 42, 2051−2053)記載進行。

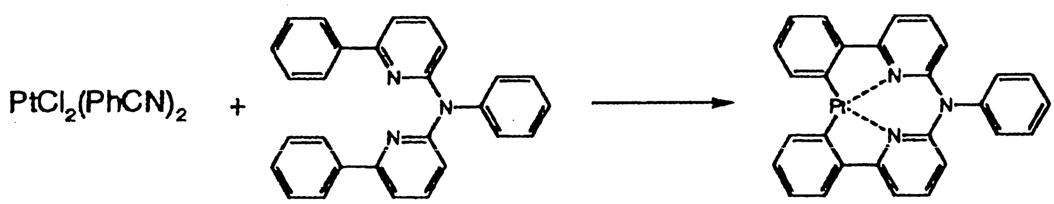
在氮氣環境下，加入π－烯丙基鈀氯化物二量體(3.9 mg)及三－t－丁基膦之10重量%己烷溶液43mg(三－t－丁基膦之量相當於4.3 mg)、o－二甲苯10 ml在室溫下攪拌，接著，加入t-丁氧化鈉(272 mg)、苯胺(131 mg)及參考例例1所得之2－溴－6－苯基吡啶(660 mg)，在120℃下攪拌1天，放冷後，加水，以甲苯萃取後，蒸餾去除萃取液，殘渣以矽膠管柱色譜分析精製，可得固體物質之標的物(510 mg)。

^{1}H－NMR($CDCl_3$):7. 04(d, J=8. 0Hz, 2H), 7. 22－7. 48(m, 13H), 7. 63(t, J=8. 0Hz, 2H), 7. 84－7. 89(m, 4H)。

實施例2

<u>白金錯合物之合成</u>

[化 12]

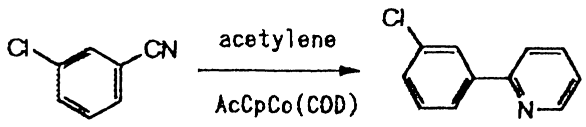


在氬氣環境下，混合雙苯甲腈二氯化白金(II)(228 mg)及實施例1所得N,N－雙(6－苯基吡啶－2－基)苯胺(193 mg)，加入10 ml鄰甲苯在150℃下攪拌1天，放冷後，加水，以二氯甲烷萃取，以矽膠管柱色譜分析精製，可得黃色結晶之標的物 (172 mg)。

^{1}H－NMR($CDCl_3$):6. 43(d, J=8. 4Hz, 2H), 7. 18－7. 26(m, 2H), 7. 39－7. 50(m, 4H), 7. 57－7. 82(m, 9H), 8. 24－8. 56(m, 2H)。

參考例2　2－(間氟苯基)吡啶之合成

[化 13]



根據文獻(J. Am. Chem.Soc.1991, 113, 8521−8522) 記載操作。

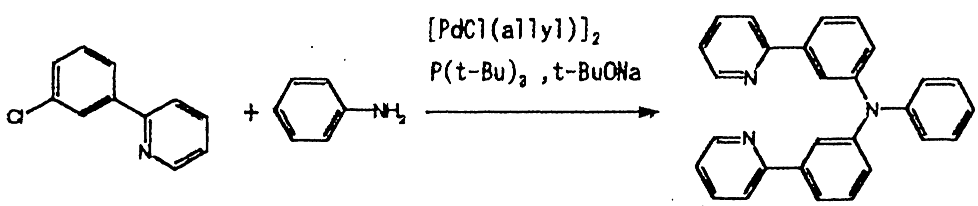
在 100 ml 之壓力鍋中，放入(μ-乙醯環戊二烯基)(1, 5−環辛二烯基)鈷(144mg)、間氯苯甲腈(1.80g)及鄰二甲苯，充填乙炔氣後，在 150℃ 中反應。放冷後，加水，以甲苯萃取後，藉由矽膠管柱色譜分析精製，可得油狀物質之標的物(2.37 g)。

^{1}H−NMR($CDCl_3$):7. 22−7. 30(m、1H), 7. 37−7. 41(m, 2H), 7. 66−7. 88(m, 2H), 7. 83−7. 89(m, 1H), 8. 01(t, J =1. 4Hz, 1H), 8. 69−8. 72(m, 1H)。

實施例 3

<u>N,N−雙[3−(2−吡啶基)苯基]苯胺之合成</u>

[化 14]



在實施例 1 中，除了使用參考例 2 所得之 2−(間氯苯基)吡啶(600 mg)，取代 2−溴−6−苯基吡啶(660 mg)，以苯胺(140 mg)取代苯胺(131mg)之外，其餘進行與實施例 1 完

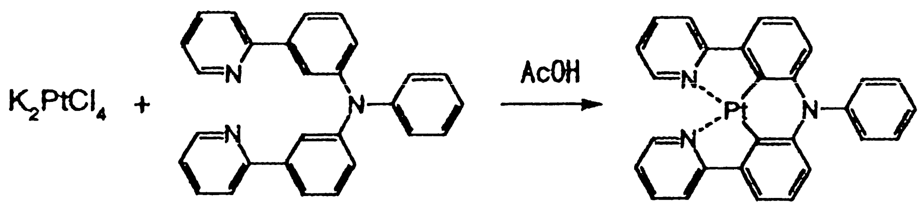
全相同之反應及後處理，可得固體之標的物。

^{1}H－NMR($CDCl_3$):7.02(tt, J＝1.6, 7.2Hz, 1H), 7.15－7.31(m, 8H), 7.37(t, J＝ 8.0Hz, 2H), 7.57－7.76(m, 8H), 8.61－8.65(m, 2H)。

實施例 4

<u>白金錯合物之合成</u>

[化 15]



根據文獻(Organometallics, Vol 18,No 17, 3337−3341)記載進行。

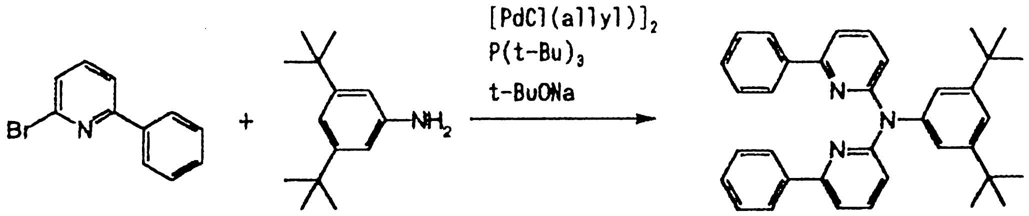
在氬氣環境下，混合四氯白金酸鉀(II) (260 mg)及實施例 3 所得之 N,N−雙[3− (2−吡啶基)苯基]苯胺(250 mg)，加入醋酸在 140℃下攪拌 3 天。加水後，以二氯甲烷萃取，蒸餾去除溶劑後，殘渣藉由矽膠管柱色譜分析精製，可得紅色結晶之標的物(40 mg)。

^{1}H－NMR($CDCl_3$):6.20－6.45(m, 2H), 7.02(t, J=7.6Hz, 2H), 7.34－7.65(m, 9H), 7.85－8.01(m, 4H), 8.93－8.97(m, 2H)。

實施例 5

<u>N,N−雙(6−苯基吡啶−2−基)−3,5−二(t-丁基)苯胺之合成</u>

[化 16]



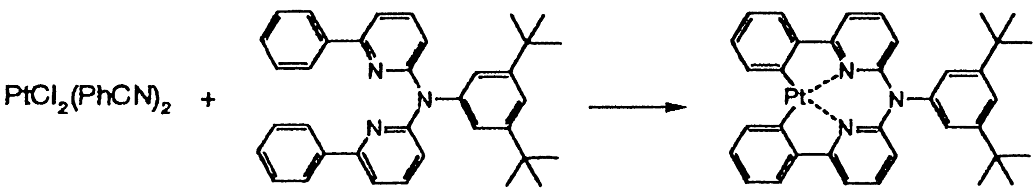
於實施例 1 中，除了以 3,5−二(t-丁基)苯胺(219 mg) 取代苯胺(131 mg)，2−溴−6−苯基吡啶(500 mg)取代 2−溴−6−苯基吡啶(660 mg)之外，其餘與進行實施例 1 完全相同之反應及後處理，可得固體之標的物(420 mg)。

^{1}H−NMR($CDCl_3$):1. 30(s, 18H), 7. 15−7. 41(m, 11H), 7. 62(t, J = 8. 0Hz, 2H), 7. 87−7. 92(m, 4H)。

實施例 6

<u>白金錯合物之合成</u>

[化 17]



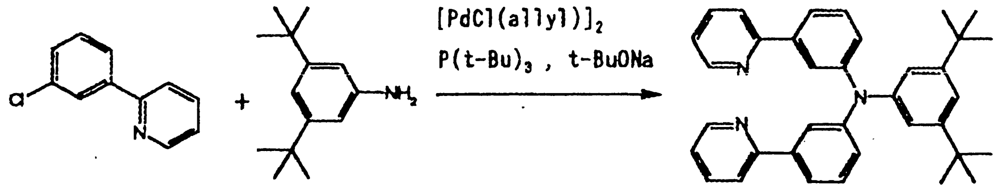
在實施例 2 中，除了以實施例 5 所得之 N,N−雙(6−苯基吡啶−2−基) −3,5−二(t-丁基)苯胺(546 mg)取代 N,N−雙(6−苯基吡啶−2−基)苯胺(193 mg)，以雙苯甲腈二氯化白金(II)(504 mg) 取代雙苯甲腈二氯化白金(II)(228 mg)之外，其餘進行與實施例 2 完全相同之反應及後處理，可得黃色結晶之標的物(451 mg)。

^{1}H－NMR($CDCl_3$)：1. 38(s, 18H), 6. 45(d, J=8. 1Hz, 2H), 7. 20－7. 24(m, 4H), 7. 45(m, 2H), 7. 66(t, J=1. 7Hz, 1H), 7. 70－7. 73(m, 2H), 7. 80(dd, J=7. 7, 1. 1Hz, 2H), 8. 32－8. 50(m, 2H)。

實施例 7

N,N－雙[3－(2－吡啶基)苯基]－3,5－二(t-丁基)苯胺之合成

[化 18]



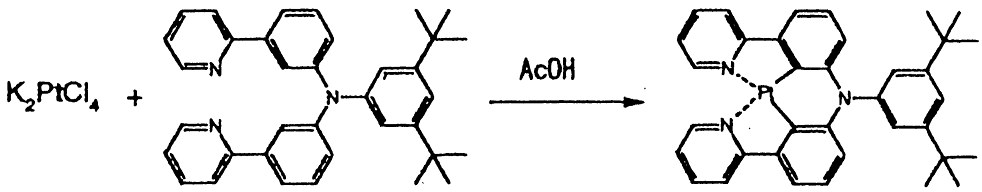
於實施例 3 中，除了以 3,5－二(t-丁基)苯胺(309 mg) 取代苯胺(140 mg)之外，其餘進行與實施例 3 完全相同之反應及後處理，可得固體之標的物(613mg)。

^{1}H－NMR($CDCl_3$)：1. 24(s, 18H), 7. 01－7. 26(m, 7H), 7. 35(t, J=8. 0Hz, 2H), 7. 56－7. 78(m, 8H), 8. 62－8. 64(m, 2H)。

實施例 8

白金錯合物之合成

[化 19]



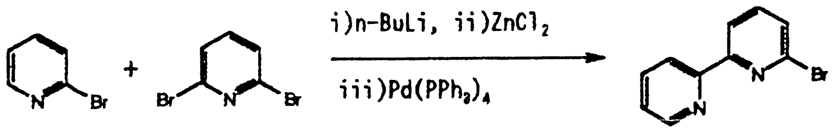
在實施例 4 中，除了以實施例 7 所得之 N,N－雙[3－(2－吡啶基)苯基]－3,5－二(t-丁基)苯胺(248 mg)取代 N,N－雙[3－(2－吡啶基)苯基]苯胺(250 mg)，以四氯白金酸鉀(II)(306 mg)取代四氯白金酸鉀(II)(260 mg)之外，其餘進行

與實施例 4 完全相同之反應及後處理，可得紅色結晶之目的物(124 mg)。

^{1}H−NMR($CDCl_3$):1. 36(s, 18H), 6. 28−6. 40(m, 2H), 7. 01−7. 26(m, 4H), 7. 34−7. 39(m, 4H), 7. 35(t, J=1. 8Hz, 1H), 7. 86−8. 00(m, 4), 8. 91−9. 00(m, 2H)。

參考例 3　6−溴−2,2'−聯二吡啶之合成

[化 20]



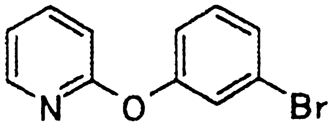
根據文獻(Organic Synthesis、Vol.78, p53) 記載之方法進行。

在氮氣環境下，將溴吡啶(0.5g)及 5 ml 之 THF 溶液冷卻至−78℃，滴入正丁基鋰之己烷溶液(1.57M，2ml)，滴入後在 0℃ 中攪拌 3 小時，接著，滴入氯化鋅(3.15 g)之 THF 溶液，滴後攪拌 3 小時。接著，在室溫中加入 2,6−二溴吡啶(0.75 g)及四(三苯膦)鈀(146 mg)，接著進行迴流一天。加水後，以甲苯萃取，蒸餾去除溶劑後，用矽膠管柱色譜精製，可得白色固體之標的物(0.5g)。

^{1}H−NMR($CDCl_3$):7. 26−7. 36(m, 1H), 7. 49(d, J=7. 8Hz, 1H), 7. 67(t, J=7. 6Hz, 1H), 7. 82(t, J=7. 8Hz, 1H), 8. 36−8. 43(m, 2H), 8. 65−8. 68(m, 1H)。

參考例 4　2−(3−溴苯基)吡啶之合成

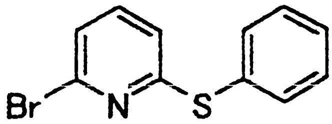
[化 21]



2－溴吡啶(2.5 g，15.8mmol)、3－溴酚(5.5g，31.6mmol)及碳酸鉀(2.2 g、15.8mmol)之混合物在 200℃中攪拌 3 小時，冷卻反應液後，加入 1 mol/L 氫氧化鈉水溶液，用二氯甲烷萃取，濃縮有機層，所得殘渣用管柱色譜分析及再結晶精製，可得 2.9 g 淡褐色結晶之 2－(3－溴苯基)吡啶。收率為 73.2 %。

參考例 5 (2－溴－6－苯基硫)吡啶之合成

[化 22]

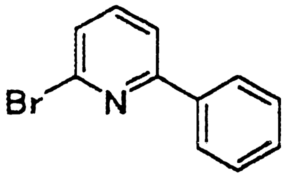


在 2,6－二溴吡啶(5.0 g，21.1 mmol)之四氫呋喃(15 ml)溶液中、加入異丙基鎂氯化物四氫呋喃溶液(11.6 ml、2.0M、23.2 mmol)於室溫下攪拌 6 小時，在此反應溶液中依序加入三乙胺(2.9 ml，21.1 mmol)及二苯二硫化物(5.5 g，25.3 mmol，1.2 當量)，在室溫 下攪拌 12 小時，將反應液注入飽和氯化銨水溶液中，以二乙醚萃取，濃縮有機層，所得殘渣用管柱色譜分析精製，可得 2.8g(2－溴－6－苯基硫)吡啶褐色之油狀物，收率為 49.9%。

^{1}H−NMR(CDCl$_3$):6. 71(dd, J=1. 0, 7. 6Hz, 1H), 7. 16(dd, J=0. 8, 7. 6 Hz, 1H), 7. 27(t, J=7. 7Hz, 1H), 7. 38−7. 51(m, 3H), 7. 54−7. 66(m, 2H)。

參考例 6　2−溴−6−苯基吡啶之合成

[化 23]



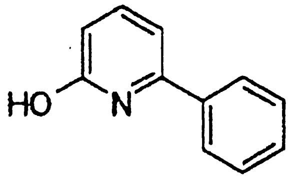
在正丁基鋰己烷溶液(150 ml、1.58M、237.0 mmol)中，在 5℃下將 N,N−二甲胺乙醇(12.0 ml、118.5 mmol)之己烷(70 ml)溶液於 30 分鐘內滴入。接著，在 5℃下將 2−苯基吡啶(8.5ml、59.3 mmol)之己烷(10 ml)溶液於 20 分鐘內滴入。此反應液在 5℃下攪拌 1 小時，調製出 2−鋰−6−苯基吡啶・己烷溶液。

將 1,2−二溴−1,1,2,2−四氟乙烷(17.6 ml、148.3 mmol)之四氫呋喃(200 ml)溶液冷卻至−78℃，在其中將上述所得之 2−鋰−6−苯基吡啶・己烷溶液在 30 分鐘內滴入。將該反應液在−78℃下攪拌 1 小時後，注入飽和氯化銨水溶液中，分取出有機層後，再將水層以己烷萃取，與有機層混合並濃縮，所得到之殘渣以管柱色譜及再結晶精製，製得白色結晶 12.0 g 之 2−溴−6−苯基吡啶，收率為 86.4 %。

^{1}H−NMR(CDCl$_3$):7. 38−7. 53(m, 4H), 7. 60(t, J=7. 6Hz, 1H), 7. 69(dd, J=1. 0, 7. 6Hz, 1H), 7. 95−8. 04(m, 2H)。

參考例 7　2−羥基−6−苯基吡啶之合成

[化 24]



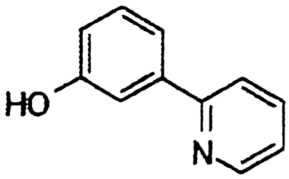
在2－氯－6－甲氧基吡啶(4.4 ml、37.0 mmol)、1,3－雙(二苯基膦基)丙烷鎳(II)氯化物(228 mg)及二乙醚(40 ml)之混合物中，在室溫下、於30分鐘內將苯基鎂溴化物・乙醚溶液(12.3 ml、3.0M、37.0 mmol)之乙醚(30 ml)稀釋液滴入。將該反應在迴流條件下攪拌1小時後，注入飽和氯化銨水溶液中，分取出有機層後，再將水層以二氯甲烷萃取，與有機層混合並濃縮，所得之殘渣以矽膠過濾，得到7.0g粗製淡黃色油狀之2－甲氧基－6－苯基吡啶。

吡啶(30.0 ml、370.0 mmol)中加入濃鹽酸(30.8 ml、370.0 mmol)，加熱至內溫180℃為止，並將水分蒸餾去除。反應液冷卻至120℃後，加入上述所得之粗製2－甲氧基－6－苯基吡啶(7.0 g)，在180℃下攪拌1小時，冷卻反應液，加入1 mol/公升之氫氧化鈉水溶液，以二氯甲烷萃取，濃縮有機層後所得殘渣經再結晶之精製，得到5.2g 2－羥基－6－苯基吡啶之白色結晶，收率為82.1％。

^{1}H－NMR($CDCl_3$):6. 50(dd, J=1. 0, 8. 0Hz, 1H), 6. 54(dd, J=1. 0, 8. 0Hz, 1H), 7. 42－7. 58(m, 4H), 7. 64－7. 75(m, 2H), 11. 72(brs, 1H)。

參考例8　2-(3－羥基苯基)吡啶之合成

[化 25]



在 2-溴吡啶(5.0 ml、52.4mmol)、1,3-雙(二苯基膦基)丙烷鎳(II)氯化合物(284 mg)及二乙醚(100 ml)之混合物中，在室溫中、於 30 分鐘內滴入 3-甲氧基苯基鎂溴化物·四氫呋喃溶液(52.4 ml、1.0M、52.4 mmol)。將此反應液注入飽和氯化銨水溶液中，用甲苯萃取，濃縮有機層所得之殘渣以管柱色譜分析精製，得到 9.4g 無色油狀之 2-(3-甲氧基苯基)吡啶。

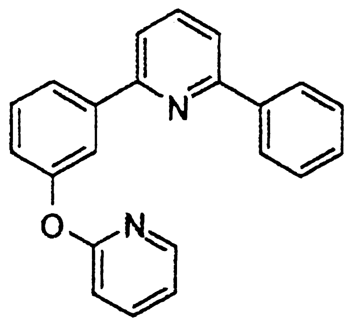
在吡啶(42.4 ml、524.0 mmol)中加入濃鹽酸(43.7 ml、524.0 mmol)，加熱至內溫 180℃為止，並將水分蒸餾去除。反應液冷卻至 120℃後，加入上述所得之 2-(3-甲氧基苯基)吡啶(9.4 g)，在 180℃下攪拌 3 小時。將反應液冷卻，加入 1 mol/公升之氫氧化鈉水溶液，以二氯甲烷萃取，濃縮有機層所得殘渣經再結晶之精製，得到 6.9 g 白色粉末之 2-(3-羥基苯基)吡啶，收率為 76.9 %。

^{1}H-NMR($CDCl_3$):2. 20(brs, 1H), 6. 81(ddd, J=1. 2, 2. 6, 7. 8Hz, 1H), 7. 14-7. 36(m, 2H), 7. 33(dt, J=7. 6, 1. 6Hz, 1H), 7. 49(t, J=2. 0 Hz, 1H), 7. 70(dt, J=1. 8, 8. 2Hz, 1H), 8. 59(ddd, J=0. 8, 1. 6, 5. 0)。

實施例 9

2-苯基-6-[3-(2-吡啶基氧基)苯基]吡啶之合成

[化 26]



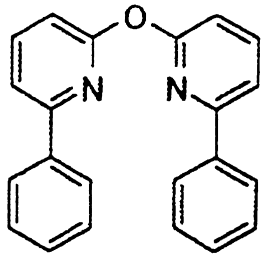
將 2-(3-溴苯基)-吡啶(1.0g、4.0 mmol)之四氫呋喃(30 ml)溶液冷卻至-78℃，在 5 分鐘內滴入正丁基鋰・己烷溶液(2.8 ml、1.58 M、4.4 mmol)。反應液在-78℃下攪拌 1 小時後，在-78℃下於 20 分鐘內滴入氯化鋅・四氫呋喃溶液(9.2ml、0.52 M、4.8 mmol)，之後，於 30 分鐘內昇溫至室溫。接著，依序加入四(三苯基膦)鈀(46 mg)及 2-溴-6-苯基吡啶(936 mg、4.0 mmol)，在迴流條件下攪拌 18 小時。將反應液注入乙二胺四醋酸(1.4 g，4.8 mmol)/水(30 ml)/飽和碳酸氫鈉水溶液(35 ml)之混和溶液中，分取出有機層後，再以二氯甲烷萃取水層，將之與有機層混合並濃縮，所得之殘渣以管柱色譜分析精製，得到 1.0g 淡黃色黏稠狀油之 2-苯基-6-[3-(2-吡啶基氧基)苯基]吡啶。收率為 77.1 %。

^{1}H-NMR($CDCl_3$):6. 92-7. 06(m, 2H), 7. 16-7. 26(m, 1H), 7. 36-7. 58(m, 4H), 7. 64-7. 86(m, 4H), 7. 94-8. 04(m, 2H), 8. 08-8. 18 (m, 2H), 8. 23(ddd, J=0. 6, 2. 0, 5. 0Hz, 1H)。

實施例 10

2,2'-氧基雙(6-苯基吡啶)之合成

[化 27]



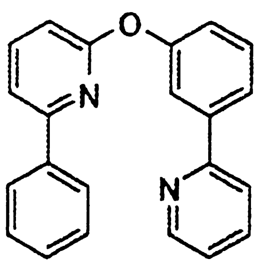
2-羥基-6-苯基吡啶(1.0g，5.8 mmol)、2-溴-6-苯基吡啶(1.4g，5.8 mmol)及碳酸鉀(807 g、5.8mmol)之混合物在 200℃下攪拌 8 小時，反應液冷卻至室溫後，加入 1 mol/L 之氫氧化鈉水溶液，用二氯甲烷萃取，將濃縮有機層之所得殘渣用管柱色譜分析精製，得到 1.3 g 無色結晶之 2,2'-氧基雙(6-苯基吡啶)，收率為 68.6 %。

^{1}H-NMR($CDCl_3$):7.07(d, J=8.0Hz, 2H), 7.30-7.46(m, 6H), 7.56(d, J=8.0Hz, 2H), 7.80(t, J=8.0Hz, 2H), 7.88-8.0(m, 4H)。

實施例 11

<u>2-苯基-6-(3-吡啶基苯氧基)吡啶之合成</u>

[化 28]



2-(3-羥基苯基)吡啶(1.0g, 5.8 mmol)、2-溴-6-苯基吡啶(1.3g，5.6 mmol)及碳酸鉀(576 g、4.2 mmol)之混合物在 200℃下攪拌 8 小時，反應液冷卻至室溫後，加入 1 mol/L 氫氧化鈉水溶液，用二氯甲烷萃取，將濃縮有機層之所得

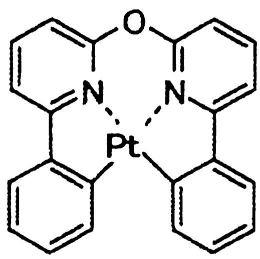
殘渣用管柱色譜精製，得到 1.3g 白色固體之 2−苯基−6−(3−吡啶基苯氧基)吡啶，收率為 72.1 %。

^{1}H−NMR(CDCl$_3$):6. 83(dd, J=0. 8, 8. 0Hz, 1H), 7. 16−7. 45(m, 5H), 7. 45−7. 58(m, 2H), 7. 68−7. 80 (m, 3H), 7. 84(m, 4H), 8. 69(dt, J=4. 6, 1. 6Hz, 1H)。

實施例 12

[2,2'−氧基雙(6−苯基吡啶) −C,N,N,C]化白金之合成

[化 29]

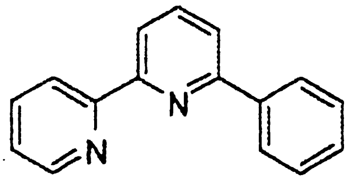


在雙(苄腈)氯化白金(100 mg，0.212 mmol)及實施例 10 所得之 2,2'−氧基雙(6−苯基吡啶) (69 mg，0.212 mmol) 之混合物中加入二甲苯(20 ml)，在迴流條件下攪拌 3 小時，反應液經過濾所得之殘渣經管柱色譜分析及再結晶之精製，得到 77 mg 黃色粉末之[2,2'−氧基雙(6−苯基吡啶) −C,N,N,C]化白金，收率為 70.2 %。

^{1}H−NMR(CD$_2$Cl$_2$):7. 23(ddd, J=1. 2, 7. 2, 7. 8Hz, 2H), 7. 37(dd, J=0. 9, 8. 2Hz, 2H), 7. 42(ddd, J=1. 4, 7. 2, 7. 6Hz, 2H), 7. 78(dd, J=0. 9, 7. 8Hz, 2H), 7. 82(dd, J=1. 4, 7. 8Hz, 2H), 8. 13(dd, 7. 8, 8. 2Hz, 2H), 8. 31(ddd, J=1. 2, 7. 6, 25. 0(H−Pt), 2H)。

參考例 9　6−苯基−2,2'−聯二吡啶之合成

[化 30]



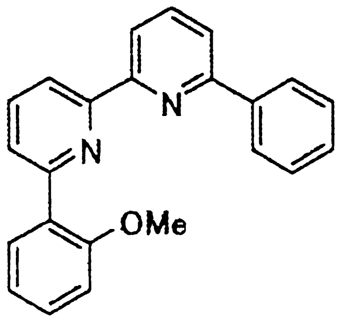
在 2,2'－聯二吡啶(5.0 mg，32.0 mmol)及二乙醚(50 ml)之混合物中，在 5℃下於 15 分鐘內滴入苯基鋰・環己烷/二乙醚溶液(40.9 mg，38.4 mmol)。將該反應液在室溫下攪拌 2 小時後，注入水中，分取出有機層，再以二氯甲烷萃取水層，將之與有機層混合並濃縮，將所得之殘渣以丙酮(50 ml)稀釋，加入過錳酸鉀・丙酮飽和溶液(120 ml)並在室溫中攪拌 1 小時。所得反應液以氟鎂石過濾後濃縮，將殘渣經管柱色譜分析及再結晶之精製，得到 4.2g 白色結晶之 6－苯基－2,2'－聯二吡啶。收率為 55.4 %。

^{1}H－NMR($CDCl_3$)：7. 33(ddd, J＝1. 4, 4. 8, 7. 6Hz, 1H), 7. 38－7. 58(m, 3H), 7. 74－7. 96(m, 3H), 8. 10－8. 22(m, 2H), 8. 38(dd, J＝1. 0, 7. 6Hz, 1H), 8. 61－8. 74(m, 2H)。

實施例 13

6－(2－甲氧基苯基)－6'－苯基－2, 2'－聯二吡啶之合成

[化 31]



金屬鋰(660mg，94.9 mmol)及二乙醚(25 ml)之混合物中，在室溫下於 30 分鐘內滴入 2-溴苯甲醚(5.6 ml，45.2 mmol)之二乙醚(25 ml)溶液，該反應液在還流條件下攪拌 1 小時，調製出 2-甲氧基苯基鋰・乙醚溶液。

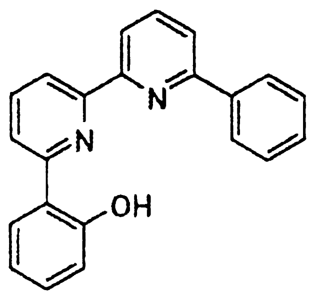
將參考例 9 所得之 6-苯基-2,2'-聯二吡啶(7.0g，30.1 mmol)之二乙醚(40 ml)溶液冷卻至 5℃，在其中於 20 分鐘內滴入上述所得之 2-甲氧基苯基鋰・乙醚溶液，將此反應液在室溫下攪拌 18 小時後，注入飽和氯化銨水溶液中，分取出有機層，再用二氯甲烷萃取水層，將之與有機層混合並濃縮，所得殘渣中加入過錳酸鉀・丙酮飽和溶液(400 ml)並在室溫中攪拌 30 分鐘。反應液經過濾後濃縮，將殘渣經管柱色譜分析及再結晶之精製，得到 3.1g 淡黃色結晶之 6-(2-甲氧基苯基)- 6'-苯基- 2, 2' -聯二吡啶。收率為 30.4 %。

^{1}H-NMR($CDCl_3$):3. 90(s, 3H), 7. 04(d, J=8. 2Hz, 1H), 7. 14(dt, J=1. 2, 7. 6Hz, 1H), 7. 34-7. 58(m, 4H), 7. 72-8. 00(m, 4H), 8. 04(dd, J=1. 8, 7. 4Hz, 1H), 8. 12-8. 22(m, 2H), 8. 50-8. 62(m, 2H)。

實施例 14

2-(6'-苯基- 2, 2' -聯二吡啶-6-基)酚之合成

[化 32]



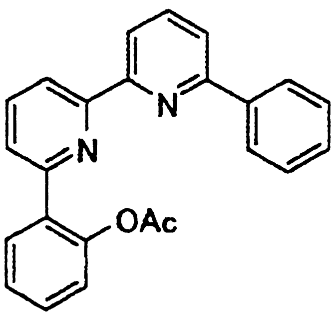
在吡啶(14.3 mg，177.2 mmol)中加入濃鹽酸(14.8 ml，177.2 mmol)，加熱至內溫 180℃為止，並將水分蒸餾去除。反應液冷卻至 120℃後，加入實施例 13 所得之 6-(2-甲氧基苯基)- 6'-苯基- 2, 2' -聯二吡啶(3.0g，8.9 mmol)，在 180℃下攪拌 2 小時，冷卻反應液，加入 1 mol/公升之氫氧化鈉水溶液，以二氯甲烷萃取，將濃縮有機層所得之殘渣經管柱色譜分析及再結晶之精製，得到 2.7 g 黃色結晶之 2-(6'-苯基- 2, 2' -聯二吡啶-6-基)酚，收率為 93.9 %。

^{1}H-NMR($CDCl_3$):6. 97(ddd, J=1. 4, 7. 2, 8. 4Hz, 1H), 7. 09(dd, J=1. 4, 8. 4 Hz, 1H), 7. 36(ddd, J=1. 6, 7. 4, 8. 4Hz, 1H), 7. 42-7. 60(m, 3H), 7. 78-8. 08(m, 5H), 8. 10-8. 22(m, 3H), 8. 53(dd, J=1. 8, 7. 0Hz, 1H), 14. 29 (s, 1H)。

實施例 15

<u>6-(2-乙氧基苯基)- 6' -苯基-2,2' -聯二吡啶之合成</u>

[化 33]



在實施例 14 所得之 2-(6'-苯基- 2, 2' -聯二吡啶-6-基)酚(1.0g、3.1 mmol)之吡啶(20 ml)溶液中，滴入醋酸酐(580 ml，6.2 mmol)，在室溫中攪拌 24 小時，將自反應液中蒸餾去除溶劑，所得殘渣經管柱色譜分析及再結晶之精

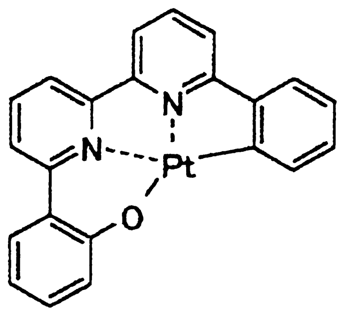
製，得到 1.05g 白色結晶之 6-(2-乙氧基苯基)-6'-苯基-2,2'-聯二吡啶，收率為 93.0 %。

^{1}H-NMR($CDCl_3$):2. 11(s, 3H), 7. 21(dd, J=2. 0, 7. 6Hz, 1H), 7. 34-7. 62(m, 6H), 7. 74-7. 98(m, 4H), 8. 12-8. 24(m, 2H), 8. 47(dd, J=1. 0, 7. 6Hz, 1H), 8. 64(dd, J=1. 0, 7. 9Hz, 1H)。

實施例 16

<u>[2-(6'-苯基-2,2'-聯二吡啶-6-基)酚-C,N,N,O]化白金之合成</u>

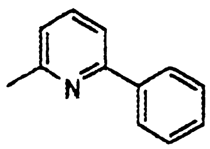
[化 34]



將[(1, 2, 5, 6-η^4)-1,5-己二烯基]二氯化白金(100 mg，0.287 mmol)、實施例 15 所得之 6-(2-乙氧基苯基)- 6'-苯基-2,2'-聯二吡啶(116 mg，0.316 mmol)及 2-乙氧基乙醇(5ml)之混合物，在迴流條件下攪拌 3 小時，將反應液冷卻至室溫，加入氫氧化鉀(24 mg，0.431 mmol)，在迴流條件下攪拌 3 小時，自反應液中蒸餾去除溶劑，將所得殘渣經管柱色譜分析及再結晶之精製，得到 67 mg 橙色結晶之[2- (6-苯基-2,2'-聯二吡啶-6-基)酚-C,N,N,O]化白金，收率為 45.1 %。

參考例 10　2-甲基-6-苯基吡啶之合成

［化 35］



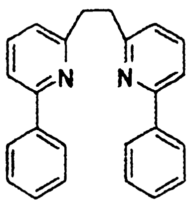
在 2-溴-6-甲基吡啶(10.0g，58.1mmol)、1, 3-雙(二苯基膦基)丙烷鎳(II)氯化物(315mg，1.0mol%)及二乙醚(100ml)之混合物中，在 30 分鐘內滴入苯基鎂溴化物・二乙醚溶液(21.3ml，3.0M，63.9mmol)之二乙醚(40ml)稀釋液，在迴流條件下攪拌 2 小時，將反應液注入飽和氯化銨水溶液中，分取出有機層後，再以二氯甲烷萃取水層，將之與有機層混合並濃縮，所得之殘渣以矽膠管柱精製，得到 8.6g 淡黃色油狀之 2-甲基-6-苯基吡啶。收率為 87.5 %。

^{1}H-NMR($CDCl_3$):2. 64(s, 3H), 7. 10(d, 7. 2Hz, 1H), 7. 36-7. 56(m, 4H), 7. 63(t, J=7. 7Hz, 1H), 7. 96-8. 04(m, 2H)。

實施例 17

1, 2-雙(6-苯基吡啶-2-基)乙烷之合成

［化 36］



將二異丙胺(1.0 ml，7.1 mmol)之四氫呋喃(8 ml)溶液冷卻至 5℃、在 10 分鐘內滴入正丁基鋰・己烷溶液(4.1ml，1.58M，6.5 mmol)，調製成二異丙基胺鋰・四氫呋喃溶液。

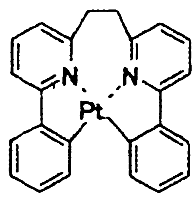
將參考例10所得2－甲基－6－苯基吡啶(1.0 g，5.9 mmol)之四氫呋喃 (12 ml)溶液冷卻至－78℃，在15分鐘內滴入二異丙基胺鋰・四氫呋喃溶液，將反應液於－78℃下再攪拌1小時後，在10分鐘內滴入1, 2－二溴乙烷(510μl，5.9 mmol，1當量)之四氫呋喃(10 ml)溶液，在40分鐘內昇溫至 0℃，將反應液注入飽和氯化銨水溶液，分取出有機層後，再以甲苯萃取水層，將之與有機層混合並濃縮，所得殘渣經矽膠管柱及再結晶之精製，得到646 mg白色粉末之1, 2－ 雙(6－苯基吡啶－2－基)乙烷。收率為65.1 %。

^{1}H－NMR($CDCl_3$):3. 41(s, 4H), 7. 11(dd, J＝1. 2, 7. 2Hz, 2H), 7. 34－7. 68(m, 10H), 7. 98－8. 08(m, 4H)。

實施例18

[1, 2－雙(6－苯基吡啶－2－基)乙烷－C,N,N,C]化白金之合成

[化37]

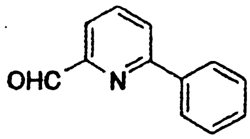


在雙(苯甲腈)氯化白金(280 mg，0.594 mmol)及實施例17所得之1,2－雙(6－苯基吡啶－ 2 －基)乙烷(200 mg，0.594mmol)之混合物中加入二甲苯(60ml)，在迴流條件下攪拌8小時，濃縮反應液所得殘渣經矽膠管柱及再結晶之精製，得到186mg黃色粉末之[1, 2－雙(6－苯基吡啶－2－基)乙烷－C,N,N,C]化白金，收率為59.1 %。

^{1}H－NMR(CD_2Cl_2):3. 36(s, 4H), 7. 06(dd, J＝1. 4, 7. 2Hz, 2H), 7. 11(dt, J＝1. 2, 7. 6Hz, 2H), 7. 18(dt, J＝1. 4, 7. 6Hz, 2H), 7. 55(dd, J＝1. 4, 7. 6Hz, 2H), 7. 69(dd, J＝1. 4, 8. 0Hz, 2H), 7. 74(dd, J＝7. 2, 8. 0Hz, 2H), 7. 87(ddd, J＝1. 2, 7. 6, 27. 1(J^{H-Pt}), 2H)。

參考例 11　2－甲醯基－6－苯基吡啶之合成

[化 38]



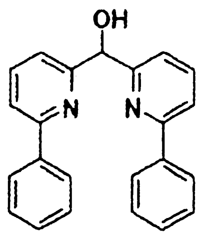
在正丁基鋰・己烷溶液(266ml，1,58M，420.0 mmol)中，於 5℃、1 小時內滴入 N,N－二甲胺基乙醇(21.0 ml，210.0 mmol)之己烷(150 ml)溶液，接著，於 5℃、20 分鐘內滴入 2－苯基吡啶(15.0 ml，105.0 mmol)之己烷(15 ml) 溶液，此反應液在 5℃下攪拌 1 小時，調製 2－鋰－6－苯基吡啶・己烷溶液。將 N,N－二甲基甲醯胺 (20.0 ml，262.5 mmol)之四氫呋喃(400 ml) 溶液，冷卻至－78℃，在其中將先前調製之 2－鋰－6－苯基吡啶・己烷溶液於 40 分鐘之內滴入。此反應液在－78℃下攪拌 1 小時後，注入 1 mol/公升之鹽酸中，分取出有機層後，再以二氯甲烷萃取水層，將之與有機層混合並濃縮，將所得殘渣以矽膠管柱及蒸餾精製，得到 17.1g 淡黃色油狀之 2－甲醯基－6－苯基吡啶。收率為 88.9%。

^{1}H－NMR($CDCl_3$):7. 42－7. 58(m, 3H), 7. 88－8. 00(m, 3H), 8. 05－8. 14(m, 2H), 10. 18(s, 1H)。

實施例 19

1, 1－雙(6－苯基吡啶－2－基)甲醇之合成

[化 39]



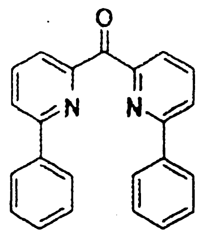
將 2－溴－6－苯基吡啶(1.3 g，5.5 mmol)之四氫呋喃(20 ml)溶液冷卻至－78℃、在 20 分鐘內滴入正丁基鋰・己烷溶液(3.5 ml，1.58M，5.6 mmol)，反應液在－78℃中再攪拌 1 小時後，將上述參考例 11 所得 2－甲醯基－6－苯基吡啶(1.0g，5.5 mmol)之四氫呋喃(5ml)溶液於 10 分鐘內滴入，在 30 分鐘內昇溫至 0℃，將反應液注入飽和氯化銨水溶液中，分取出有機層後，再以甲苯萃取水層，將之與有機層混合並濃縮，得到之殘渣以矽膠管柱及再結晶精製，得到 1.1g 白色粉末之 1, 1－雙(6－苯基吡啶－2－基)甲醇。收率為 61.2 %。

^{1}H－NMR($CDCl_3$):6. 05(d, J=4. 6Hz, 1H), 6. 22(d, J=4. 6Hz, 1H), 7. 40－7. 80(m, 12H), 8. 02－8. 12(m, 4 H)。

實施例 20

2, 2'－羰基雙(6－苯基吡啶)之合成

[化 40]



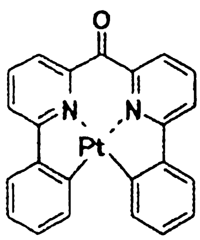
在實施例 19 所得之 1, 1－雙(6－苯基吡啶－2－基)甲醇(1.0g，3.0 mmol)之二氯甲烷(20 ml)溶液中，加入二氧化錳(2.8g，純度 90 %，29.5 mmol)，在室溫中攪拌 1 小時，將反應液以矽膠過濾並濃縮濾液，殘渣經由再結晶以精製，得到 920 mg 白色粉末之 2, 2'－羰基雙(6－苯基吡啶)。收率為 92.7 %。

^{1}H－NMR($CDCl_3$):7. 38－7. 48(m, 6H), 7. 94－8. 14(m, 10H)。

實施例 21

[2, 2'－羰基雙(6－苯基吡啶)－C,N,N,C]化白金之合成

[化 41]



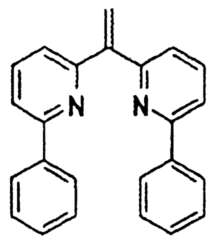
雙(苯甲腈)氯化白金(140 mg，0.297 mmol)及實施例 20 所得之 2, 2'－羰基雙(6－苯基吡啶)(100 mg，0.297 mmol)之混合物中，加入二甲苯(30 ml)，在迴流條件下攪拌 10 小時，將過濾反應液所得殘渣用矽膠管柱及再結晶以精製，得到 120mg 紅色粉末之[2, 2'－羰基雙(6－苯基吡啶)

-C,N,N,C]化白金，收率為 76.3 %。

實施例 22

1, 1-雙(6-苯基吡啶-2-基)乙醇之合成

[化 42]



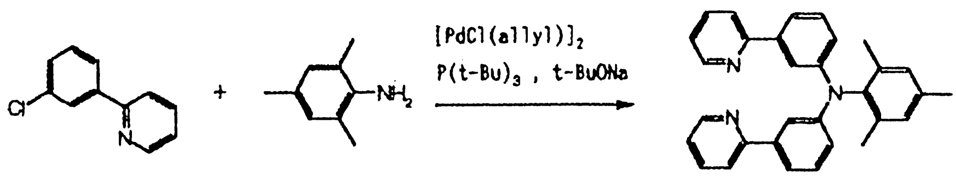
將甲基三苯基鏻溴化物(584mg，1.6mmol)之四氫呋喃(8ml)溶液冷卻至 5℃，加入 t-丁氧化鉀(201mg，1.8mmol)，於 5℃中攪拌 1 小時，接著，滴入 2, 2'-羰基雙(6-苯基吡啶基) (500 mg，1.5 mmol)之四氫呋喃(8ml)溶液，在室溫下攪拌 12 小時，將反應液滴入飽和氯化銨水溶液中，分取出有機層後，以甲苯萃取水層，將之與有機層混合並濃縮，所得殘渣以矽膠管柱及再結晶精製，得 445 mg 白色粉末之 1, 1-雙(6-苯基吡啶-2-基)乙烯。收率為 89.3 %。

^{1}H-NMR($CDCl_3$):6. 31(s, 2H), 7. 36-7. 52(m, 8H), 7. 68-7. 80(m, 4H), 8. 04-8. 12(m, 4H)。

實施例 23

N,N-雙[3-(2-吡啶基)苯基]三甲基苯胺之合成

[化 43]



316376

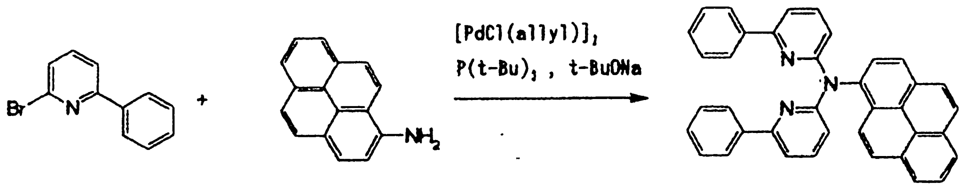
與實施例 1 相同，由三甲基苯胺(509 mg)及 2-(3-氯苯基)吡啶(1.5 g)得到固體之標的物(942 mg)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$):2.07(s, 6H), 2.36(s, 3H), 6.91-7.38(m, 8H), 7.51-7.80(m, 8H), 8.60-8.68(m, 2H)。

實施例 24

N,N-雙(6-苯基吡啶-2-基)-1-芘基胺之合成

[化 44]



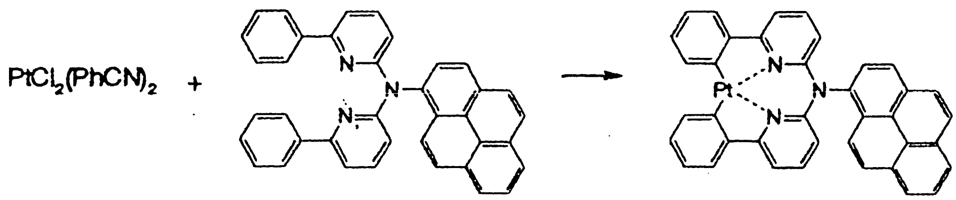
與實施例 1 相同，由 1-胺基芘(400 mg)及 2-溴-苯基吡啶(906 mg)得到固體之標的物(905 mg)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$):7.02(d, J=8.2Hz, 2H), 7.20-7.32(m, 6H), 7.38(d, J=7.2Hz, 2H), 7.58(t, J=8.0Hz, 2H), 7.74-7.85(m, 3H), 7.93-8.31(m, 10H)。

實施例 25

白金錯合物之合成

[化 45]



與實施例 12 相同，由雙苯甲腈二氯白金(II)(180 mg)及 N,N-雙(6-苯基吡啶-2-基)-1-芘基胺(200 mg)，得到

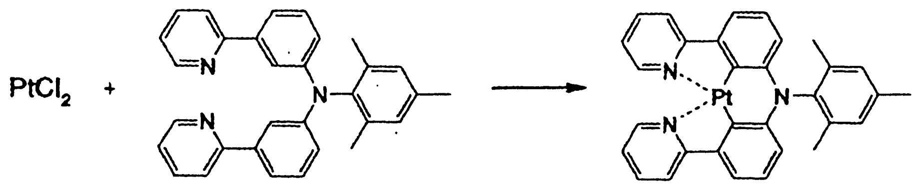
190 mg 黃色結晶之標的物。

^{1}H－NMR(CD_2Cl_2):6. 24－6. 38(m, 2H), 7. 16－7. 27(m, 2H), 7. 45(t, J=7. 0Hz, 2H), 7. 51－7. 66(m, 4H), 7. 82－7. 89(m, 3H), 8. 05－8. 51(m, 10H)。

實施例 26

白金錯合物之合成

[化 46]



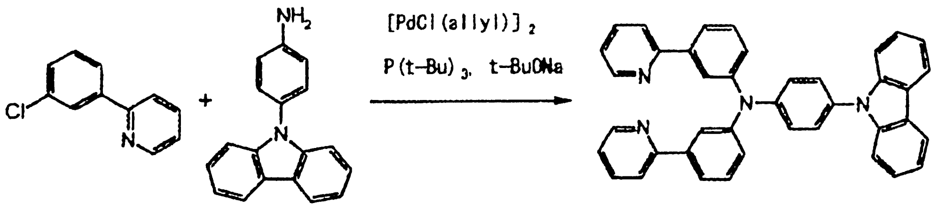
在苯甲腈中，加入 N, N－雙[3-(2-吡啶基)苯基]三甲基苯胺 (471 mg)及氯化白金(II)(284 mg)，在迴流下攪拌 5 小時。放冷後，蒸餾去除苯甲腈，加水後，以二氯甲烷萃取，濃縮萃取液並蒸餾去除二氯甲烷，得到之殘渣以矽膠管柱色譜分析精製，得到 328 mg 紅色結晶之標的物。

^{1}H－NMR($CDCl_3$):1. 84(s, 6H), 2. 42(m, 3H), 6. 17－6. 27(m, 2H), 6. 99－7. 03(m, 2H), 7. 12(s, 2H), 7. 36－7. 43(m, 4H), 7. 90－8. 01(m, 4H), 8. 95－8. 97(m, 2H)。

實施例 27

N,N－雙[3-(2-吡啶基)苯基]-4-(9H-咔唑-9-基)苯胺之合成

[化 47]

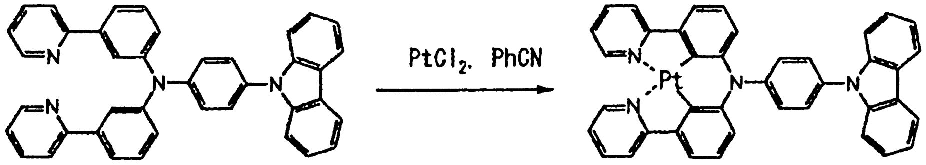


與實施例 1 相同，由 p-(9H-咔唑-9-基)苯胺(360 mg)及 2-(3-氯苯基)吡啶(555 mg)，得到固體至玻璃狀之標的物(661 mg)。

實施例 28

白金錯合物之合成

[化 48]



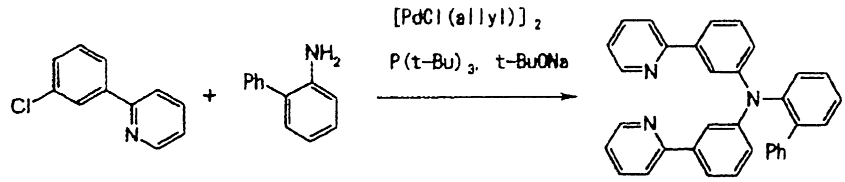
與實施例 26 相同，由氯化白金(II)(169 mg)及 N,N-雙[3-(2-吡啶基)苯基]-4-(9H-咔唑-9-基)苯胺(400 mg)，得到 262 mg 紅色結晶之標的物。

^{1}H-NMR(CD_2Cl_2) δ:6.35-6.68(m, 2H), 7.04(t, J=7.6 Hz, 2H), 7.26-7.98(m, 18H), 8.12(d, J=7.7Hz, 2H), 8.88-8.94(m, 2H).

實施例 29

N,N-雙[3-(2-吡啶基)苯基]-2-聯苯胺之合成

[化 49]



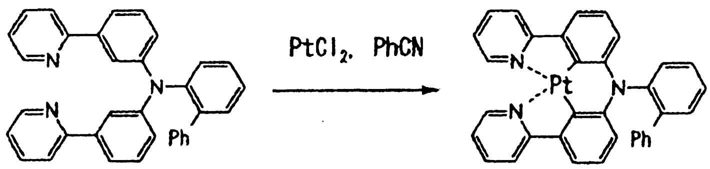
與實施例 1 相同，由 2-聯苯胺(423 mg)及 2-(3-氯苯基)吡啶(1g)，得到固體至玻璃狀之標的物(230 mg)。

^{1}H−NMR($CDCl_3$) δ:6.88−7.52(m, 21H), 7.61−7.72(m, 2H), 8.58−8.63(m, 2H)。

實施例 30

白金錯合物之合成

[化 50]



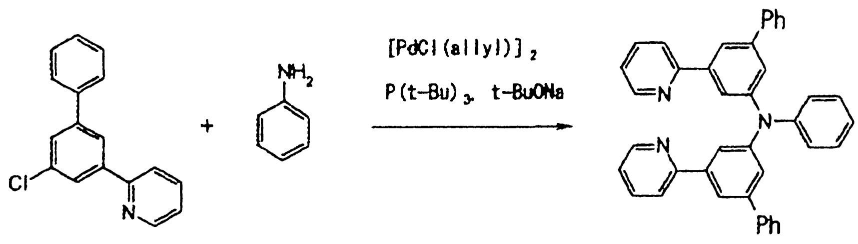
與實施例 26 相同，由氯化白金(II)(230 mg)及 N,N−雙[3-(2-吡啶基)苯基]-2-聯苯基胺(128 mg)，得到 172 mg 紅色結晶之標的物。

^{1}H−NMR(DMSO−d_6) δ:6.15−6.21(m, 2H), 6.94(t, J= 7.8Hz, 2H), 7.02−7.68(m, 13H), 8.01−8.21(m, 2H), 9.03−9.10(m, 2H)。

實施例 31

N,N−雙[5-(2-吡啶基)二苯基-3-基]苯胺之合成

[化 51]



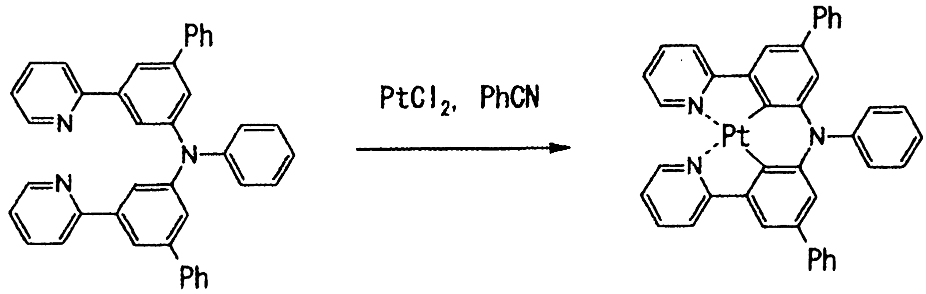
與實施例 1 相同，由苯胺(27.1mg)及 2-(3-苯基-5-氯苯基)吡啶(178 mg)，得到固體至玻璃狀之標的物(167 mg)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ:7. 15-8. 03(m, 27H), 8. 65-8. 69(m, 2H)。

實施例 32

白金錯合物之合成

[化 52]



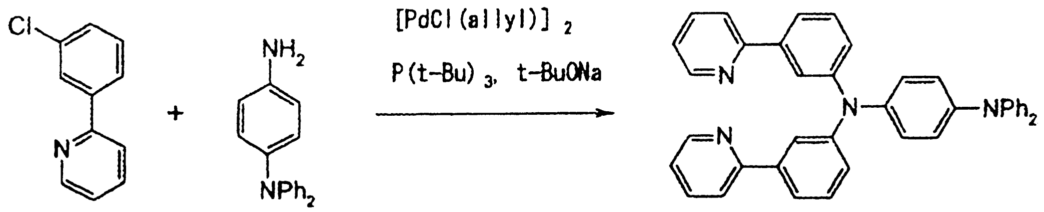
與實施例 26 相同，由氯化白金(II)(89 mg)及 N,N-雙[5-(2-吡啶基)聯苯-3-基]苯胺(167 mg)，得到 170 mg 紅色結晶之標的物。

^{1}H-NMR(DMSO-d_6) δ:7. 28-7. 77(m, 21H), 8. 05-8. 21(m, 2H), 8. 40-8. 51(m, 2H), 9. 10-9. 19(m, 2H)。

實施例 33

N,N-雙[3-(2-吡啶基)苯基]-4-二苯基胺基苯胺之合成

[化 53]

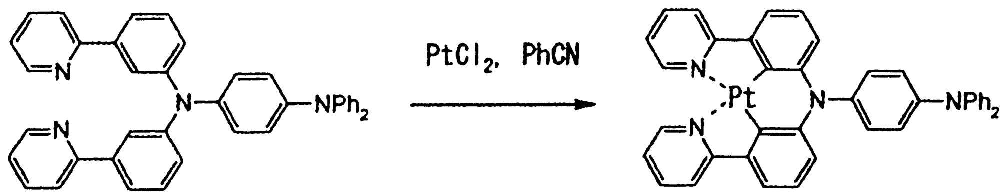


與實施例 1 相同，由 4-(N,N-二苯胺基)苯胺(300 mg)及 2-(3-氯苯基)吡啶(300 mg)，得到固體至玻璃狀之標的物(218 mg)。

實施例 34

白金錯合物之合成

[化 54]



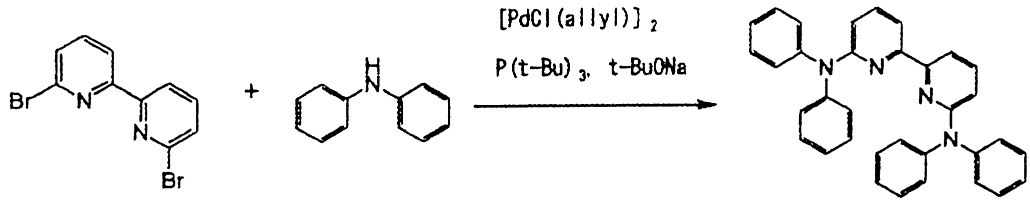
與實施例 26 相同，由氯化白金(II)(101 mg)及 N,N-雙[3-(2-吡啶基)苯基]-4-二苯基胺基苯胺(216mg)，得到 131 mg 紅色結晶之標的物。

^{1}H-NMR(CD_2Cl_2) δ:6.48(d, J=8.8Hz, 2H), 7.04-7.50(m, 20H), 7.76-8.11(m, 4H), 8.81-9.01(m, 2H)。

實施例 35

6,6’-雙(二苯基胺基)-2,2’-聯二吡啶之合成

[化 55]

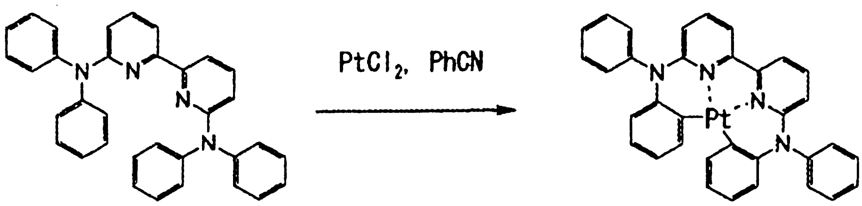


與實施例 1 相同，由 6,6'-二溴-2,2'-聯二吡啶(250 mg)及二苯基胺(296mg)，得到白色固體之標的物(132 mg)。

^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ:6.64(d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.09-7.54(m, 24H).

實施例 36 白金錯合物之合成

[化 56]



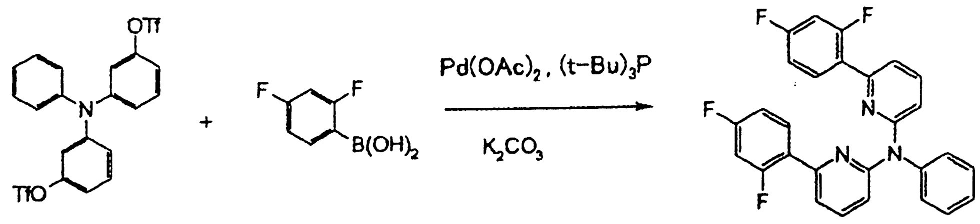
與實施例 26 相同，由氯化白金(II)(70 mg)及 6, 6'-雙(二苯基胺基)-2, 2'-聯二吡啶(130mg)，得到 87 mg 紅色結晶之標的物。

^{1}H-NMR(CD_2Cl_2) δ:6.50-6.53(m, 2H), 6.76-6.82(m, 6H), 7.50-7.59(m, 8H), 7.65-7.70(m, 8H)。

實施例 37

N,N-雙[6-(2,4-二氟苯基)吡啶-2-基]苯胺之合成

[化 57]



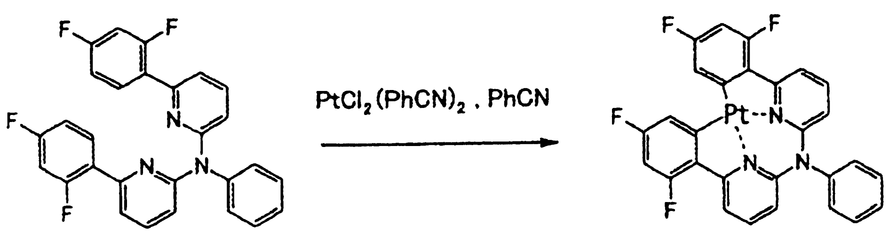
在氮氣流下，甲苯中加入醋酸鈀(4.8 mg)及三 t−丁基膦(10 重量%己烷溶液，0.086 ml)，攪拌一陣子。接著，加入碳酸鈉(313 mg)、2,4−二氟苯基硼酸(445 mg)及 N,N−雙[6−三氟甲烷磺醯氧基]吡啶−2−基]苯胺(686 mg)，在 100℃下攪拌 1 天，加水後，萃取出有機層，以矽膠管柱色譜分析精製，得到固體至玻璃狀之標的物(504 mg)。

^{1}H−NMR($CDCl_3$) δ :6. 78−6. 91(m, 4H), 7. 03(d, J=8. 2Hz, 2H), 7. 26−7. 48(m, 7H), 7. 59−7. 82(m, 4H)。

實施例 38

<u>白金錯合物之合成</u>

[化 58]



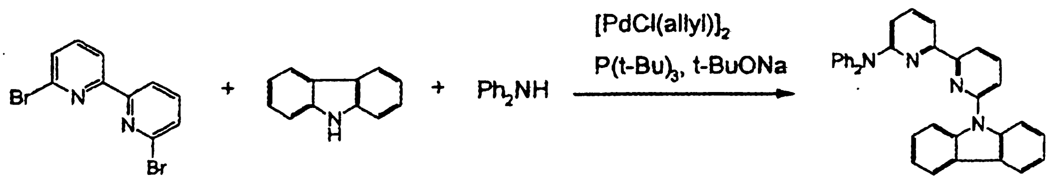
與實施例 2 相同，由雙苯甲腈二氯化白金(II)(406 mg)及 N,N−雙[6−(2,4−二氟苯基)吡啶−2−基]苯胺(404mg)，得到 434mg 黃色結晶之標的物。

^{1}H－NMR(DMSO－d_6) δ:6. 66(d, J=8. 2Hz, 2H), 6. 98－7. 05(m, 2H), 7. 51－7. 85(m, 7H), 7. 99(d, J=8. 2Hz, 2H), 8. 08(t, J=7. 8Hz, 2H)。

實施例 39

6－(9H－咔唑－9－基)－6'－二苯基胺基－2,2'－聯二吡啶之合成

[化 59]



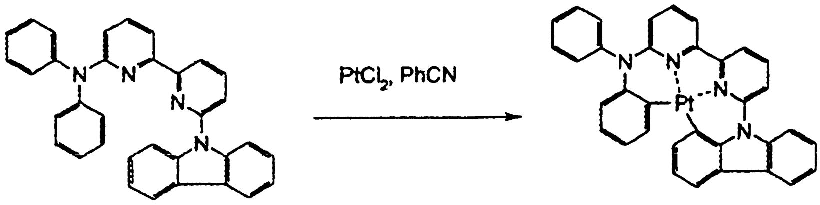
與實施例 1 相同，將 6,6'－二溴－2,2'－聯二吡啶(500 mg)、二苯基胺(269 mg)，及咔唑(266 mg)所得之反應物，經矽膠管柱色譜分析精製而得到白色固體之標的物(195 mg)。

^{1}H－NMR(CDCl$_3$) δ:6. 78(d, J=9. 2Hz, 1H), 7. 19－7. 63(m, 16H), 7. 89－8. 02(m, 5H), 8. 13(d, J=8. 4Hz, 2H)。

實施例 40

白金錯合物之合成

[化 60]



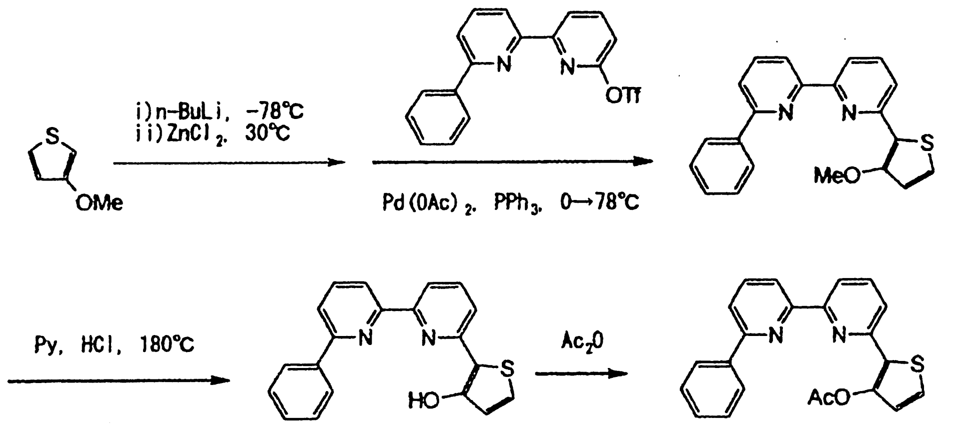
與實施例 26 相同，由氯化白金(II)(163 mg)及 6－(9H－咔唑－9－基)－6'－二苯基胺基－2,2'－聯二吡啶(300 mg)，得到 200 mg 紅色結晶之標的物。

^{1}H−NMR(DMSO−d_6) δ:6. 50−6. 58(m, 1H), 6. 79−6. 84(m, 2H), 6. 94(d, J=9. 0Hz, 1H), 7. 20−7. 29(m, 1H), 7. 39−7. 90(m, 10H), 8. 00−8. 65(m, 7H)。

實施例 41

6-(3-乙氧基噻吩-2-基)-6'-苯基-2, 2'-聯二吡啶之合成

[化 61]



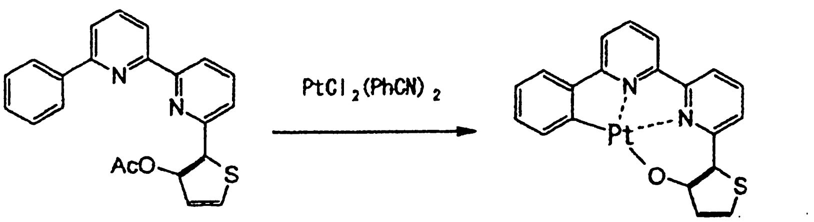
在氮氣流下，將 3-甲氧基噻吩(297 mg)之 THF(5ml)溶液冷卻至−78℃，滴入正丁基鋰(1.57M 己烷溶液、1.7 ml)，滴入後攪拌 1 小時，加入氯化鋅(370 mg)，慢慢昇溫至 30℃為止。接著，加入 6-苯基-6'-三氟甲烷磺醯氧基-2,2'-聯二吡啶(790mg)、醋酸鈀(9.7mg)及三苯基膦(0.011 g)，昇溫至 78℃攪拌 1 天，加水後，以甲苯萃取，蒸餾除去溶劑，得到偶合粗生成物。在所得粗生成物中加入濃鹽酸及吡啶，在 180℃下攪拌 3 小時。冷卻後，加入 1mol/l 氫氧化鈉水溶液，以二氯甲烷萃取，藉由蒸餾去除溶劑得到粗羥物。在所得粗羥物中加入吡啶，在室溫下滴入醋酸酐並攪拌 24 小時。自反應溶液中蒸餾去除溶劑，經矽膠管柱色譜分析精製，得到黏稠之油狀標的物(450 mg)。

^{1}H−NMR(CDCl$_3$) δ:2. 40(s, 3H), 7. 06(d, J=5. 4Hz, 2H), 7. 18−7. 54(m, 4H), 7. 74−8. 00(m, 4H), 8. 13−8. 21(m, 2H), 8. 51(t, J=7. 6 Hz, 2H)。

實施例 42

白金錯合物之合成

[化 62]



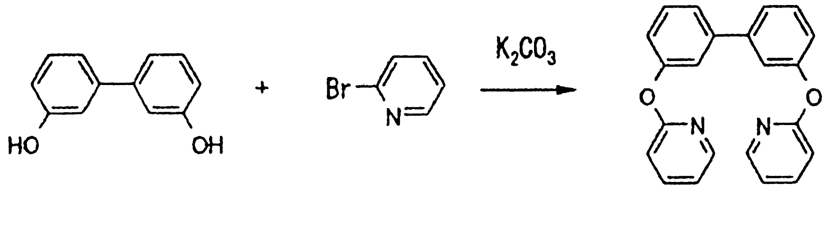
在氮氣流下，將雙(苯甲腈)二氯化白金(II)(259 mg)、6−(3−乙氧基噻吩−2−基)−6'−苯基−2,2'−聯二吡啶(225mg)及2−乙氧基乙醇之混合物在150℃下攪拌1天，加水後，以二氯甲烷萃取，經矽膠管柱色譜分析精製，得到190 mg橙色固體之標的物。

^{1}H−NMR(DMSO−d$_6$) δ:6. 93(d, J=7. 6Hz, 1H), 7. 08−7. 44(m, 3H), 7. 69−7. 78(m, 2H), 7. 94−8. 34(m, 6H)。

實施例 43

3, 3'−二(2−吡啶氧基)聯苯之合成

[化 63]



在氮氣環境下，將3 3'−聯苯(1.0g、5.4 mmol)、2−溴

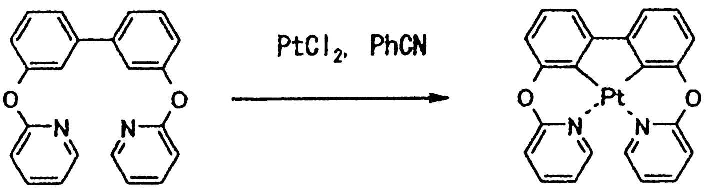
吡啶(1.3 ml、13.5 mmol)及碳酸鉀(1.1 g、8.1 mmol)之混合物於 200℃下反應 4 小時。將反應物冷卻至室溫後，加入二氯甲烷及水，萃取後聚集有機層並加以濃縮。所得殘渣經矽膠管柱色譜分析及晶析精製，得到 3, 3'－二(2－吡啶氧基)聯苯(1.1g)之白色粉末，收率為 59.8 %。

^{1}H－NMR($CDCl_3$) δ:6. 93(d, J=8. 6Hz, 2H), 6. 96－7. 05(m, 2H), 7. 12(dt, J=6. 4, 2. 6Hz, 2H), 7. 33－7. 52(m, 6H), 7. 69(ddd, J=2. 0, 7. 4, 8. 4Hz, 2H), 8. 21(dd, J=2. 0, 5. 2Hz, 2H)。

實施例 44

白金錯合物之合成

[化 64]



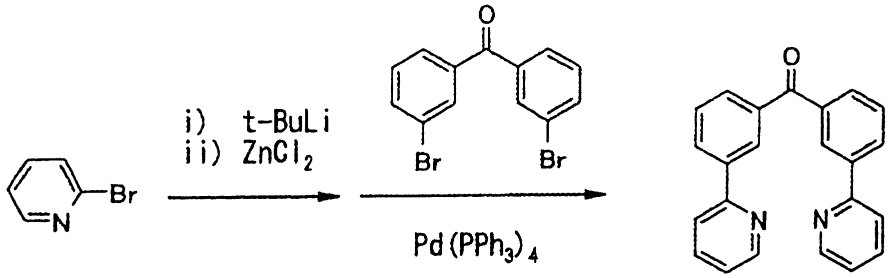
將氯化白金(II)(391 mg, 1.47 mmol)及 3, 3'－二(2－吡啶氧基)聯苯(500 mg, 1.47mmol)在苯甲腈(40 m l)中，於迴流條件下反應 3 小時。自反應液蒸餾去除溶劑，所得殘渣經矽膠管柱色譜分析及晶析精製，得到 540mg 黃色粉末之白金錯合物。收率為 68.9 %。

^{1}H－NMR(CD_2Cl_2) δ:6. 85(dd, J=1. 0, 8. 0Hz, 2H), 7. 00(dd, J=7. 4, 8. 0Hz, 2H), 7. 09(ddd, J=1. 4, 6. 0, 7. 2Hz, 2H), 7. 21(dd, J=1. 0, 7. 2Hz, 2H), 7. 36(ddd, J=0. 5, 1. 4, 8. 5Hz, 2H), 7. 95(ddd, J=2. 0, 7. 2, 8. 5Hz, 2H)。

實施例 45

羰基二[3－(2－吡啶基)苯]之合成

[化 65]



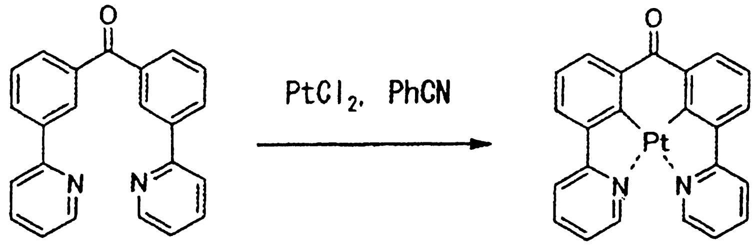
在氮氣環境下，將四氫呋喃(20ml)冷卻至−70℃後，於15分鐘內滴入t-丁基鋰・正庚烷溶液(17.8ml、1.60N、28.5mmol)。接著，在15分鐘內滴入2−溴吡啶(1.2ml、12.9 mmol)之四氫呋喃(5ml)溶液。在−70℃下攪拌30分鐘後，於10分鐘內滴入氯化鋅・四氫呋喃溶液(31.8ml、0.50M、15.9mmol)。之後，在1小時內昇溫至室溫，依序加入四(三苯基膦)鈀(203mg)及3,3'−二溴二苯甲酮(2.0g、5.88mmol)，在迴流條件下攪拌18小時。將反應液注入乙二胺四醋酸(7.0 g)/飽和碳酸氫鈉水溶液(210 ml)之混合溶液中，經甲苯萃取後收集有機層並加以濃縮，殘渣經矽膠管柱色譜分析及再結晶精製，得到1.5g白色粉末之羰基雙[3−(2−吡啶基)苯]。收率為75.8％。

^{1}H−NMR($CDCl_3$) δ:7. 22−7. 34(m, 2H), 7. 62(dt, J=0. 4, 7. 8Hz, 2H), 7. 74−7. 84(m, 4H), 7. 88(dt, J=7. 8, 1. 4Hz, 2H), 8. 30(ddd, J=1. 4, 1. 8, 7. 6Hz, 2H), 8. 45(t, J=1. 6Hz, 2H), 8. 71(dt, J=4. 4, 1. 6Hz, 2H)。

實施例46

白金錯合物之合成

[化 66]



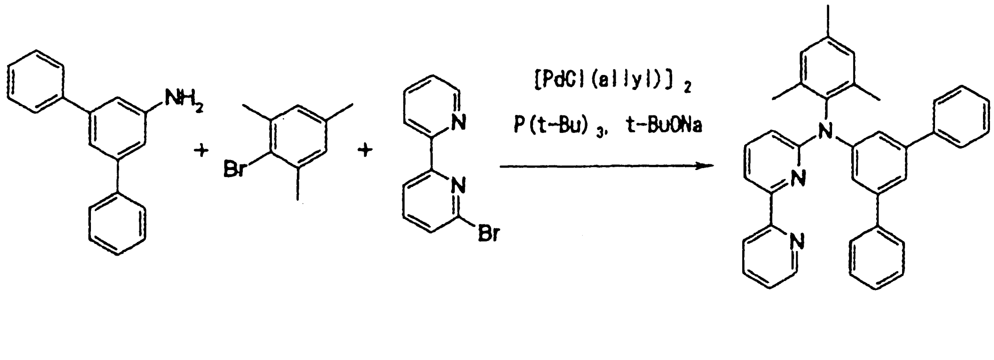
將氯化白金(395 mg, 1.49mmol)及羰基雙[3-(2-吡啶基)苯](500 mg, 1.49mmol)在苯甲腈(40ml)中迴流下反應 3 小時。過濾析出之沉澱後經昇華精製，得到 600mg 黃色粉末之白金錯合物。收率為 76.1 %。

Mass Spectrum (EI)：m/z = 529(M+)

實施例 47

(a) N-三甲苯基-N-2-[6-(2-吡啶基)吡啶-2-基]-3,5-二苯基苯胺之合成

[化 67]

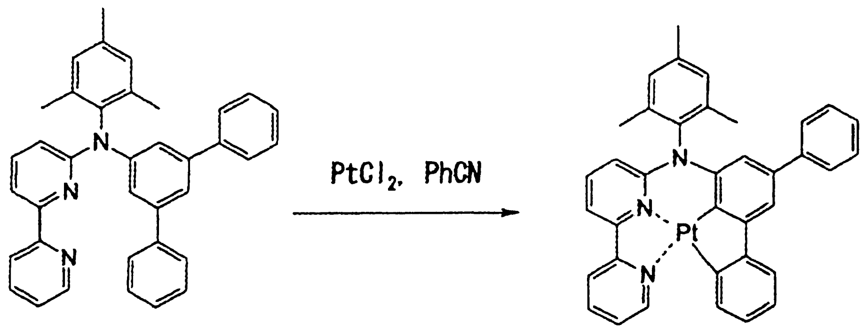


與實施例 1 相同，由 3,5-二苯基苯胺(365 mg)及 2-溴-6-(2-吡啶基)吡啶(350 mg)及 2-溴均三甲苯(296 mg)，得到固體至玻璃狀之標的物(133 mg)。

^{1}H－NMR($CDCl_3$) δ：2. 25(s, 6H), 2. 36(s, 3H), 6. 69(d, J=1. 6Hz, 2H), 6. 89－6. 96(m, 4H), 7. 17(t, J=1. 5Hz, 1H), 7. 24－7. 61(m, 15H)。

(b)白金錯合物之合成

[化 68]



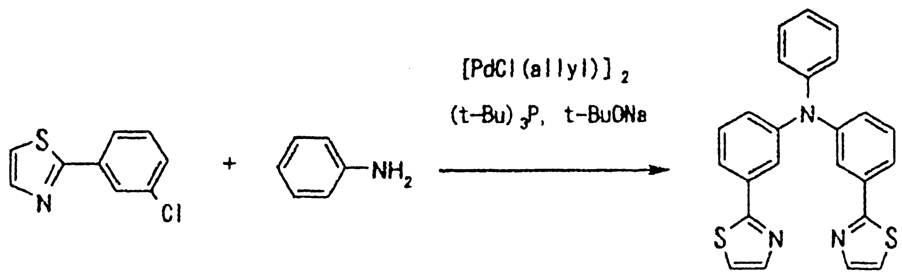
與實施例 26 相同，由氯化白金(II)(68mg)及 N－三甲苯基－N－2－[6－(2－吡啶基)吡啶－2－基]－3,5－二苯基苯胺(133 mg)，得到 60 mg 紅色結晶之標的物。

^{1}H－NMR(DMSO－d_6) δ：1. 92(s, 6H), 2. 49(s, 3H), 6. 18(d, J=1. 6Hz, 1H), 6. 65(d, J=8. 2Hz, 1H), 6. 91－7. 02(m, 2H), 7. 31－7. 84(m, 10H), 7. 97－8. 13(m, 2H), 8. 24(d, J=7. 0Hz, 1H), 8. 42(dt, J=1. 6, 8. 2Hz, 1H), 8. 78(d, J=8. 0Hz, 1H), 9. 62(d, J=5. 7Hz, 1H)。

實施例 48

(a) N,N－雙[3－(2－噻唑)苯基]苯胺之合成

[化 69]

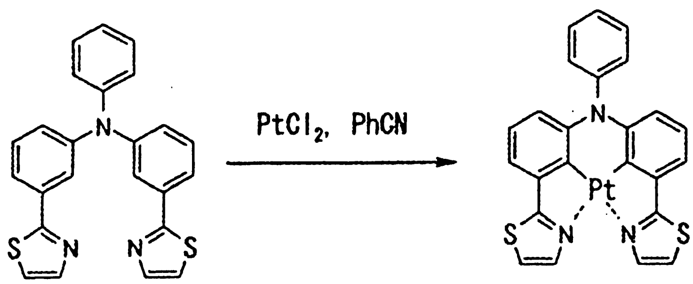


與實施例 47 相同，由苯胺及 2-(3-氯苯基)噻唑，得到白色粉末之 N,N-雙[3-(2-噻唑)苯基]苯胺，收率為 96.3%。

^{1}H NMR($CDCl_3$) δ :7. 06(tt, J=1. 4, 7. 2Hz, 1H), 7. 12−7. 21(m, 4H), 7. 24−7. 39(m, 8H), 7. 60(ddd, J=1. 0, 1. 6, 7. 8Hz, 2H), 7. 75(t, J=2. 0Hz, 2H), 7. 81(d, J=3. 4Hz, 2H)。

(b) 白金錯合物之合成

[化 70]



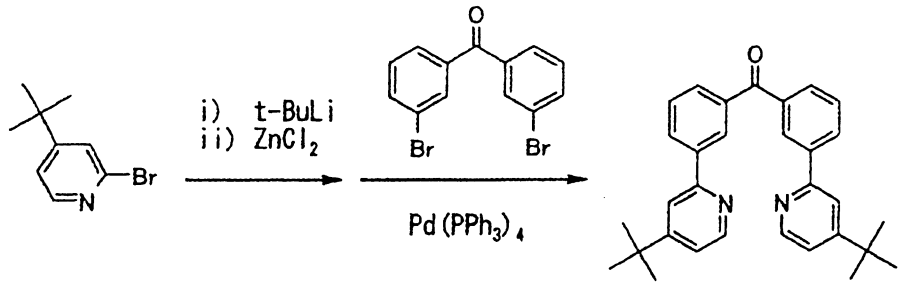
與實施例 47 相同，由氯化白金及 N,N−雙[3−(2−噻唑)苯基]苯胺，得到白金錯合物之標的物，收率為 27.3 %。

^{1}H NMR(CD_2Cl_2) δ :6. 18(ddd, J=1. 0, 8. 5, 18. 4Hz, 2H), 6. 92(dd, J=7. 3, 8. 4Hz, 2H), 7. 21(dd, J=0. 8, 7. 2Hz, 2H), 7. 28−7. 33(m, 2H), 7. 49(d, J=3. 5Hz, 2H), 7. 52(tt, J=1. 2, 7. 2Hz, 1H), 7. 64−7. 68(m, 2H), 8. 02(d, 2H)。

實施例 49

羰基雙[3−(4−t−丁基吡啶−2−基)苯]之合成

[化 71]



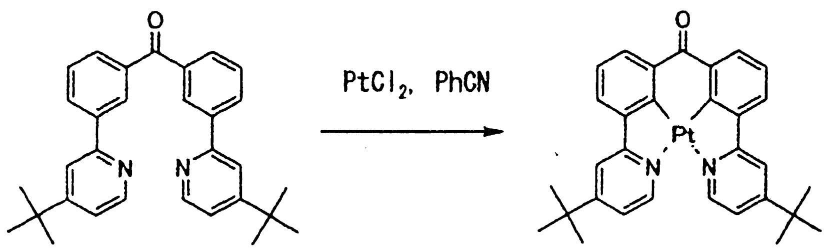
除了以 2－溴－4－t－丁基吡啶取代 2－溴吡啶之外，其餘進行與實施例 45 之相同反應，得到羰基雙[3－(4－t－丁基吡啶－2－基)苯]之非晶狀固體，收率為 75.0 %。

^{1}H－NMR($CDCl_3$) δ：1. 36(s, 18H), 7. 27(dd, J＝1. 6, 5. 4Hz, 2H), 7. 60(t, J＝7. 6Hz, 2H), 7. 72－7. 78(m, 2H), 7. 86(d, J＝7. 8Hz, 2H), 8. 26(d, J＝7. 8Hz, 2H), 8. 44(s, 2H), 8. 60(d, J＝5. 4Hz, 2H)。

實施例 50

白金錯合物之合成

[化 72]



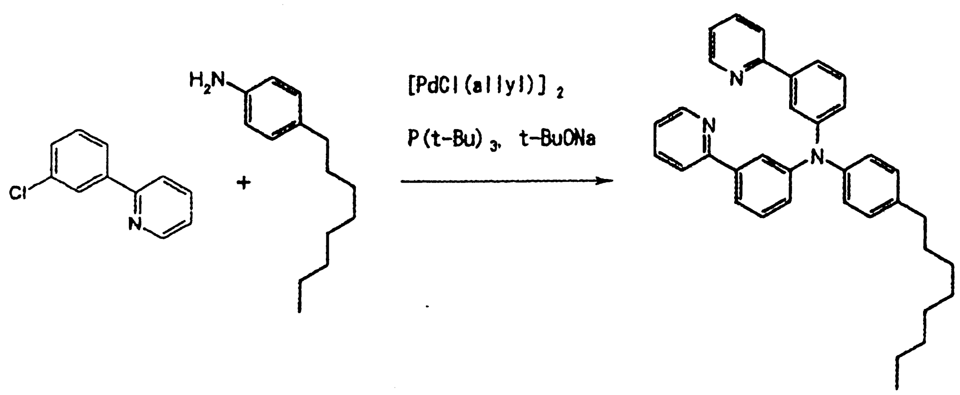
在實施例 46 中，除了以羰基雙[3－(4－t－丁基吡啶－2－基)苯]取代羰基－雙[3－(2－吡啶基)苯]之外，其餘進行與實施例 46 之相同反應，濃縮反應液所得殘渣用管柱及晶析以精製，得到黃色粉末之白金錯合物，收率為 46.8 %。

$^{1}H-NMR(CDCl_3)$ δ:1. 42(s, 18H), 7. 16−7. 28(m, 4H), 7. 66−7. 76 (m, 4H), 8. 27(ddt, J=1. 0, 7. 6, 12. 8Hz, 2H), 8. 52(d, J=6. 0Hz, 2H)。

實施例 51

N,N−雙[3−(2−吡啶基)苯基]−4−正辛基苯胺之合成

[化 73]

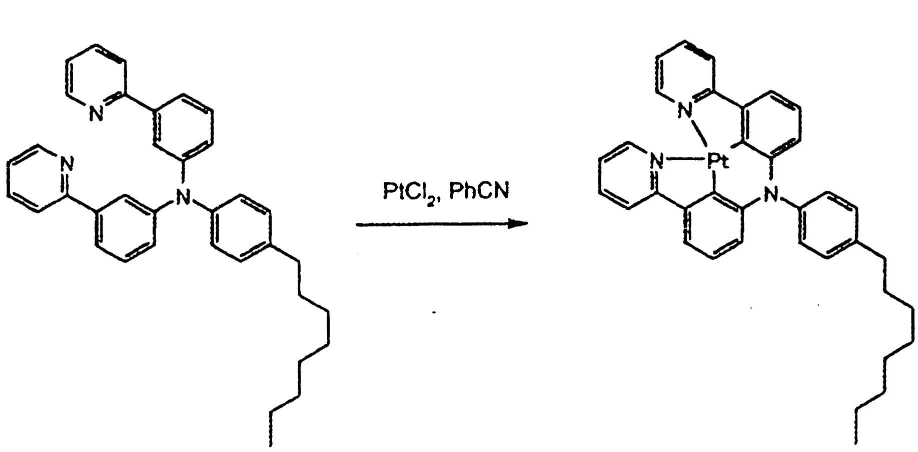


與實施例 1 相同，由 4−正辛基苯胺(400 mg)及 2−(3−氯苯基)吡啶(776 mg)，得到固體至玻璃狀之標的物(819 mg)。

實施例 52

白金錯合物之合成

[化 74]



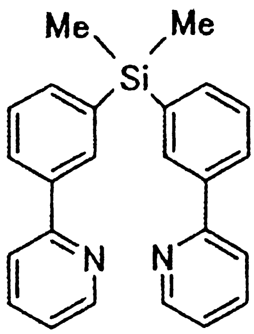
與實施例 26 相同，由氯化白金(II)(212 mg)及 N,N－雙[3－(2－吡啶基)苯基]－4－正辛基苯胺(409 mg)，得到紅色結晶之標的物(325 mg)。

^{1}H－NMR(DMSO－d_6) δ :0. 86－0. 89(m, 3H), 1. 28－1. 72(m, 12H), 2. 74(t, J=7. 4Hz, 2H)6. 08－6. 22(m, 2H), 6. 93－6. 97(m, 2H), 7. 14－7. 16(m, 2H), 7. 59(d, J=7. 0Hz, 2H), 7. 50(d, J=8. 3Hz, 2H), 8. 06－8. 10(m, 2H), 8. 20(d, J=8. 0Hz, 2H), 9. 06－9. 15(m, 2H)。

實施例 53

雙[3－(2－吡啶基)苯基] 二甲基矽烷

[化 75]

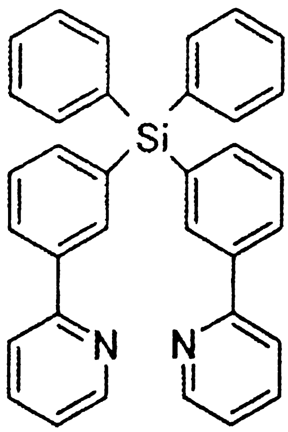


^{1}H－NMR(CDCl$_3$) δ :0. 67(s, 6H), 7. 21(ddd, J=2. 4, 4. 6, 8. 4Hz, 2H), 7. 47(t, J=7. 6Hz, 2H), 7. 70(dt, J=7. 4, 1. 2Hz, 2H), 7. 65－7. 80(m, 4H), 7. 99(dt, J=7. 8, 1. 4Hz, 2H), 8. 17(s, 2H), 8. 69(ddd, J=1. 0, 1. 6, 5. 2Hz, 2H)。

實施例 54

雙[3－(2－吡啶基)苯基] 二苯基矽烷

[化 76]

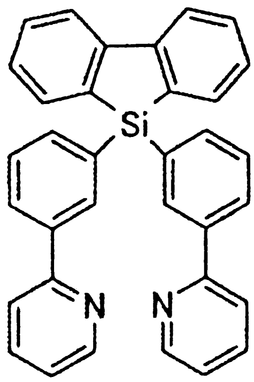


^{1}H－NMR(CDCl$_3$) δ :7. 18(br s, 2H), 7. 33－7. 75(m, 18H), 8. 13(dd, J=1. 0, 7. 8Hz, 2H), 8. 20(s, 2H), 8. 65(br d, J=5. 2Hz, 2H)。

實施例 55

9,9－雙[3－(2－吡啶基)苯基]－9H－矽基茀

[化 77]

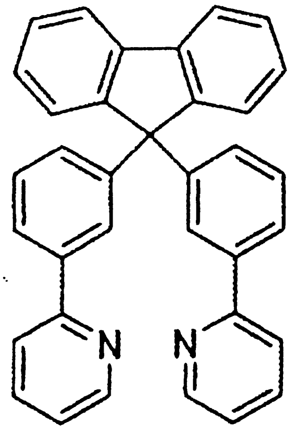


^{1}H－NMR(CDCl$_3$) δ :7. 19(ddd, J=1. 4, 3. 8, 7. 0Hz, 2H), 7. 34(dt, J=1. 0, 7. 4Hz, 2H), 7. 42－7. 56(m, 4H), 7. 56－7. 80(m, 6H), 7. 89(t, J=8. 2Hz, 4H), 8. 07(dt, J=8. 0, 1. 6Hz, 2H), 8. 25(s, 2H), 8. 65(d, J=4. 6Hz, 2H)。

實施例 56

9,9－雙[3－(2－吡啶基)苯基]－9H－茀

[化 78]

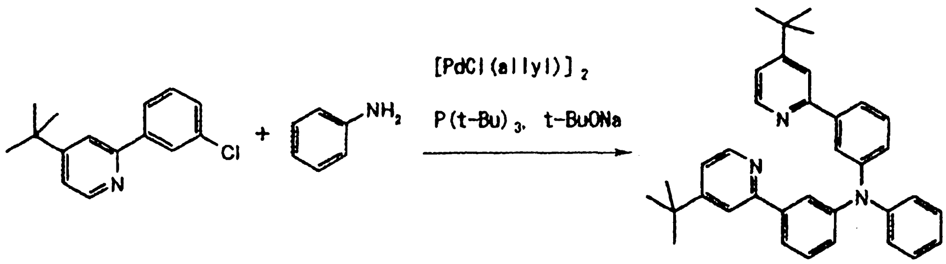


^{1}H－NMR(CDCl$_3$) δ:7. 15(ddd, J＝1. 2, 4. 8, 7. 4Hz, 2H), 7. 27－7. 44(m, 8H), 7. 45－7. 56(m, 4H), 7. 64(dt, J＝1. 8, 7. 8Hz, 2H), 7. 74－7. 84(m, 4H), 7. 88(dt, J＝7. 2, 1. 8Hz, 2H), 8. 61(d, J＝4. 6Hz, 2H)。

實施例 57

(a) N,N－雙[3－(4－t－丁基吡啶－2－基)苯基]苯胺之合成

[化 79]

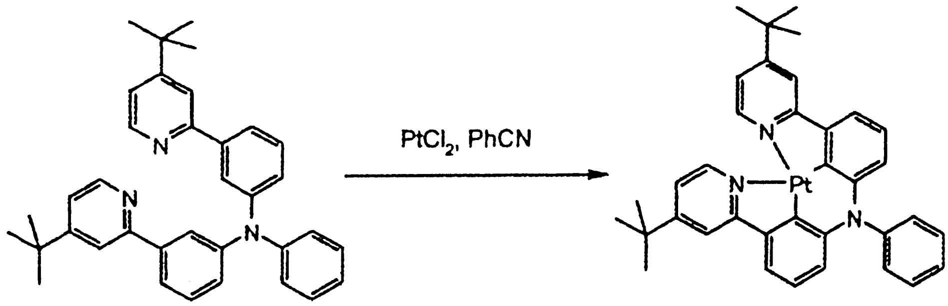


與實施例 1 相同，由苯胺(88mg)及 2－(3－氯苯基)－4－t－丁基吡啶(464mg)，得到固體至玻璃之標目的物(364 mg)。

^{1}H－NMR(CDCl$_3$) δ:1. 31(s, 18H), 7. 15－7. 40(m, 10H), 7. 58－7. 79(m, 7H), 8. 52(d, J＝5. 4Hz, 2H)。

(b) 白金錯合物之合成

[化 80]



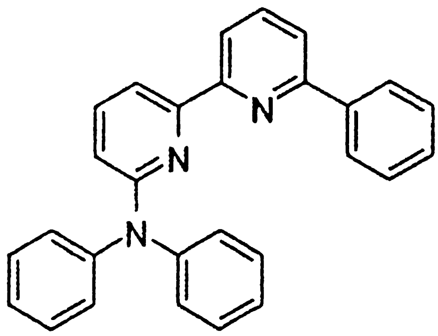
與實施例 26 相同，由氯化白金(II)(179 mg)及 N,N−雙[3−(4−t−丁基吡啶−2−基)苯基]苯胺(344 mg)，得到紅色結晶之標的物(325 mg)。

^{1}H−NMR(DMSO−d_6) δ:1. 14(s, 18H), 6. 09(d, J=8. 4Hz, 2H), 6. 89−6. 99(m, 2H), 7. 25−7. 78(m, 9H), 8. 13(br, 2H), 8. 97−9. 02(m, 2H)。

實施例 58

6−二苯基胺基−6’−苯基−2,2’−聯二吡啶

[化 81]

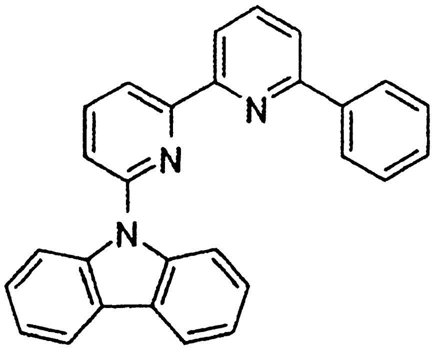


^{1}H−NMR($CDCl_3$) δ:6. 75(dd, J=0. 6, 8. 2Hz, 1H), 7. 12−7. 55(m, 13H), 7. 60(t, J=7. 9Hz, 1H), 7. 66−7. 78(m, 2H), 7. 95(dd, J=2. 4, 6. 2Hz, 1H), 8. 08−8. 20(m, 3H)。

實施例 59

6-(9H-咔唑-9-基)-6'-苯基-2,2'-聯二吡啶

[化 82]

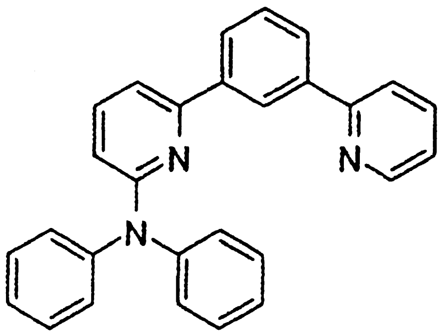


^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ:7. 35(dt, J=1. 2, 7. 6Hz, 2H), 7. 42-7. 62(m, 5H), 7. 68(dd, J=1. 0, 8. 0Hz, 1H), 7. 81(dd, J=1. 2, 7. 8Hz, 1H), 7. 91(t, J=7. 8Hz, 1H), 7. 97(d, J=8. 0Hz, 2H), 8. 09(t, J=7. 8Hz, 1H), 8. 12-8. 26(m, 4H), 8. 46(dd, J=1. 4, 7. 6Hz, 1H), 8. 67(dd, J=1. 0, 7. 8Hz, 1H)。

實施例 60

2-二苯基胺基-6-[3-(2-吡啶基)苯基]吡啶

[化 83]

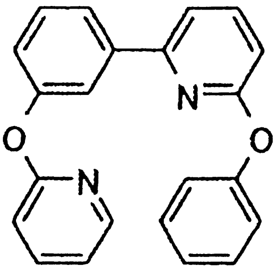


^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ:6. 68(d, J=8. 0Hz, 1H), 7. 13-7. 58(m, 14H), 7. 68(dt, J=1. 4, 8. 0Hz, 1H), 7. 75(dt, J=2. 0, 8. 2Hz, 1H), 7. 91(dt, J=1. 4, 8. 0Hz, 1H), 8. 04(dt, J=1. 4, 8. 0Hz, 1H), 8. 49(t, J=1. 5Hz, 1H), 8. 67-8. 75(m, 1H)。

實施例 61

2-苯氧基-6-[3-(2-吡啶基氧基)苯基]吡啶

[化 84]

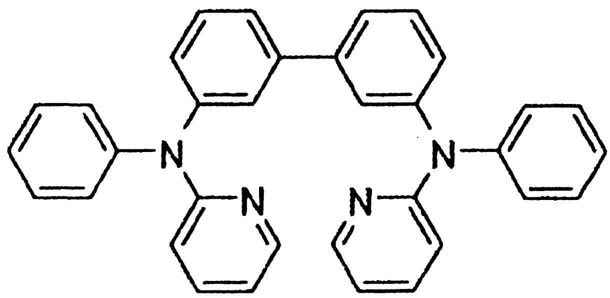


^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ:6. 77(dd, J=0. 6, 8. 0Hz, 1H), 6. 90(dt, J=8. 2, 0. 8Hz, 1H), 7. 00(ddd, J=1. 0, 5. 2, 7. 4Hz, 1H), 7. 10-7. 24(m, 4H), 7. 30-7. 50(m, 4H), 7. 62-7. 80(m, 4H), 8. 20(ddd, J=0. 8, 2. 0, 5. 2Hz, 1H)。

實施例 62

3,3'-雙[N-苯基-N-(2-吡啶基)胺基]聯苯

[化 85]



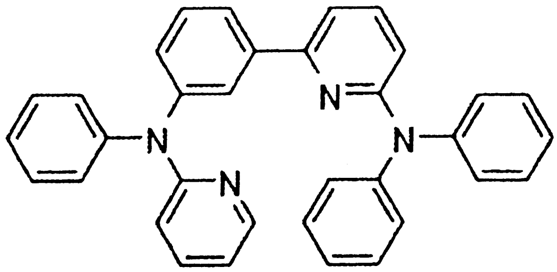
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ:6. 72-6. 84(m, 4H), 7. 08-7. 38(m, 18H), 7. 44(ddd, J=2. 0, 7. 4, 8. 4Hz, 2H), 8. 18-8. 26(m, 2H)。

實施例 63

2-二苯基胺基-6-{3-[N-苯基-N-(2-吡啶基)胺基]苯基}

吡啶

[化 86]

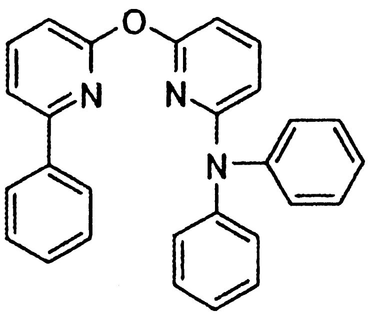


^{1}H−NMR(CDCl$_3$) δ:6. 60(d, J=8. 2Hz, 1H), 6. 70−6. 84(m, 2H), 7. 00−7. 50(m, 20H), 7. 60(d, J=8. 0Hz, 1H), 7. 70(t, J=1. 8Hz, 1H), 8. 23(dd, J=1. 6, 4. 6Hz, 1H)。

實施例 64

6−二苯基胺基吡啶−2−基 6−苯基吡啶−2−基 醚

[化 87]

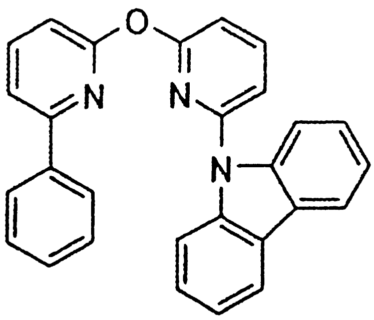


^{1}H−NMR(CDCl$_3$) δ:6. 43(d, J=8. 0Hz, 1H), 6. 58(d, J=7. 6Hz, 1H), 6. 91(dd, J=0. 6, 8. 0Hz, 1H), 6. 96−7. 24(m, 10H), 7. 36−7. 56(m, 5H), 7. 63(7. 6Hz, 1H), 7. 94−8. 03(m, 2H)。

實施例 65

6−(9H−咔唑−9−基)吡啶−2 −基 6−苯基吡啶−2 −基 醚

[化 88]

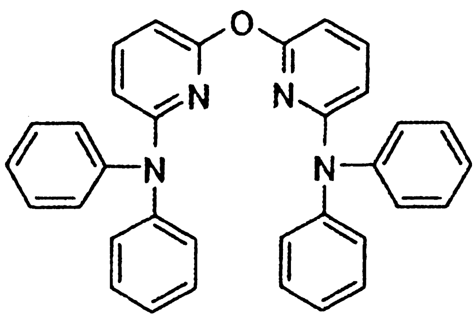


^{1}H－NMR($CDCl_3$) δ :6. 98－7. 24(m, 6H), 7. 38－7. 52(m, 4H), 7. 63 (d, J=7. 6Hz, 1H), 7. 78(d, J=8. 4Hz, 2H), 7. 81(t, J=7. 6Hz, 1H), 7. 92－8. 10(m, 5H)。

實施例 66

2,2'－氧基雙(6－二苯基胺基吡啶)

[化 89]

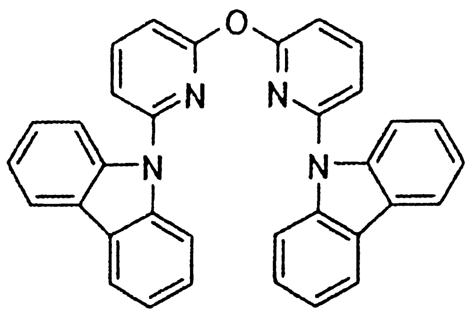


^{1}H－NMR($CDCl_3$) δ :6. 36(d, J=7. 8Hz, 2H), 6. 44(d, J=7. 8Hz, 2H), 7. 03－7. 15(m, 14H), 7. 20－7. 32(m, 6H), 7. 36(t, J=7. 8Hz, 2H)。

實施例 67

2,2'－氧基雙[6－(9H－咔唑－9－基)吡啶]

[化 90]

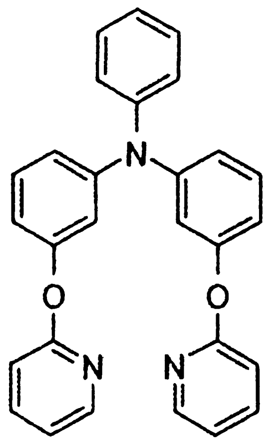


$^{1}H-NMR(CDCl_{3})\ \delta$:7. 08−7. 24(m, 10H), 7. 44(d, J=7. 8Hz, 2H), 7. 75−7. 84(m, 4H), 7. 97(t, J=7. 8Hz, 2H), 7. 98−8. 08(m, 4H)。

實施例 68

N,N−雙[3−(2−吡啶基氧基)苯基]苯胺

[化 91]



$^{1}H-NMR(CDCl_{3})\ \delta$:6. 77(ddd, J=1. 0, 2. 4, 8. 0Hz, 2H), 6. 85(dt, J=0. 6, 8. 8Hz, 2H), 6. 86−7. 08(m, 7H), 7. 14−7. 32(m, 6H), 7. 64(ddd, J=2. 0, 7. 2, 8. 4Hz, 2H), 8. 18(ddd, J=0. 8, 2. 0, 5. 0Hz, 2H)。

實施例 69　製作第 1 圖所示結構之有機 EL 元件。

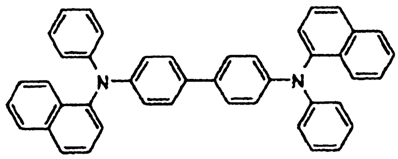
在玻璃基板(g)上，陽極(f)、電洞輸送層(e)、由主材料與摻雜材料所成之發光層(d)、電洞塊層(c)、電子輸送層(b)以及陰極(a)、由玻璃基板(g)側面依序形成之結構，在陽極

(f)與陰極(a)，各別連接導線後，在陽極(f)與陰極(a)間成為可外加電壓之狀態。

陽極(f)為 ITO 膜，覆蓋於玻璃基板(g)上。

電洞輸送層(e)係使用下述化合物(α−NPD)，以真空蒸鍍法在陽極(f)上形成 40 nm 厚膜。

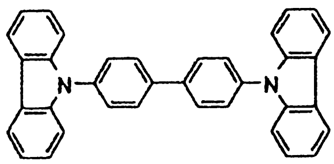
[化 92]



(α−NPD)

含主材料與雜劑之磷光發光材料的發光層(d)，係使用下述化合物(CBP)及實施例 2 所得之白金錯合物等兩種，同時進行真空蒸鍍(雜劑 3 重量%)，在電洞輸送層(e)上形成 35 nm 厚膜。

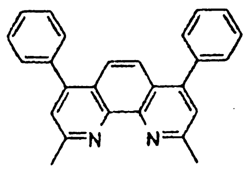
[化 93]



(CBP)

電洞塊層(c)係使用下述化合物(BCP)以真空蒸鍍法，在發光層(d)上形成 10 nm 厚膜。

[化 94]

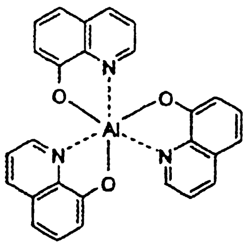


(BCP)

電子輸送層(b)係使用下述化合物(Alq_3)，以真空蒸鍍

法在電洞塊層(c)上形成 35 nm 厚膜。

[化 95]



(A l q_3)

陰極(a)係自電子輸送層(b)側依序，將 Mg 與 Ag 以 10：1 之比率真空共蒸鍍 100 nm 厚膜後，再由將 Ag 真空蒸鍍 10 nm 厚膜成積層體之結構。

在所得有機 EL 元件之陽極(ITO)(f)側外加正電壓，以及在陰極(a)側外加負電壓時，確認自極低電壓有安定之發光。亮度在 100cd/m^2 時，元件之外部量子效率為 4.2(%)，發光效率為 5.3(lm/W)，有極高效率。再者，來自發光層(d)所使用之本發明化合物可得色純度極高之綠色發光，亮度 100 cd/m^2 中之 CIE 色度點為(x, y) = 0.32，0.55。

實施例 70

具有與實施例 69 之相同元件結構，在發光層(d)使用實施例 6 所得之白金錯合物以製成元件。

實施例 71

具有與實施例 69 之相同元件結構，在發光層(d)使用實施例 4 所得之白金錯合物以製成元件。

實施例 72

具有與實施例 69 之相同元件結構，在發光層(d)使用

實施例 12 所得之白金錯合物以製成元件。

實施例 73

具有與實施例 69 之相同元件結構，在發光層(d)使用實施例 8 所得之白金錯合物以製成元件。

實施例 74

具有與實施例 69 之相同元件結構，在發光層(d)使用實施例 26 所得之白金錯合物以製成元件。

實施例 75

具有與實施例 69 之相同元件結構，在發光層(d)使用實施例 28 所得之白金錯合物，在陰極(a)自電子輸送層(b)側依序將 LiF 以真空蒸鍍成 0.5 nm 厚，將 Al 蒸鍍成 100 nm 厚之積層體結構以製成元件。

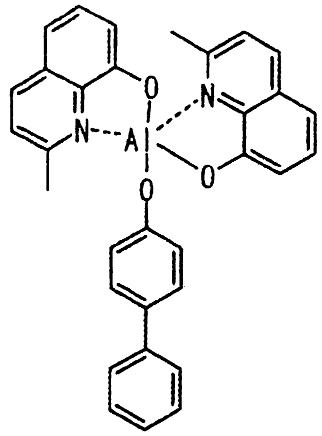
實施例 76

具有與實施例 69 之相同元件結構，在發光層(d)使用實施例 34 所得之白金錯合物，在陰極(a)自電子輸送層(b)側依序將 LiF 以真空蒸鍍成 0.5 nm 厚，將 Al 蒸鍍成 100 nm 厚之積層體結構以製成元件。

實施例 77

具有與實施例 69 之相同元件結構，在發光層(d)使用實施例 38 所得之白金錯合物(雜劑 6 重量%)，電洞塊層(c)係使用 BAlq，在陰極(a)自電子輸送層(b)側依序將 LiF 以真空蒸鍍成 0.5 nm 厚，將 Al 蒸鍍成 100 nm 厚之積層體結構以製成元件。同時，BAlq 為以下之化合物。

[化 96]



(BAlq)

實施例 78

具有與實施例 69 之相同元件結構，在發光層(d)使用實施例 44 所得之白金錯合物(雜劑 6 重量%)，在陰極(a)自電子輸送層(b)側依序將 LiF 以真空蒸鍍成 0.5 nm 厚，將 Al 蒸鍍成 100 nm 厚之積層體結構以製成元件。

實施例 79

具有與實施例 69 之相同元件結構，在發光層(d)使用實施例 32 所得之白金錯合物(雜劑 6 重量%)，電洞塊層(c)係使用 BAlq，在陰極(a)自電子輸送層(b)側依序將 LiF 以真空蒸鍍成 0.5 nm 厚，將 Al 蒸鍍成 100 nm 厚之積層體結構以製成元件。

實施例 80

具有與實施例 69 之相同元件結構，在發光層(d)使用實施例 42 所得之白金錯合物(雜劑 6 重量%)，電洞塊層(c)係使用 BAlq，在陰極(a)自電子輸送層(b)側依序將 LiF 以真空蒸鍍成 0.5 nm 厚，將 Al 蒸鍍成 100 nm 厚之積層體結構以製成元件。

實施例 81

具有與實施例 69 之相同元件結構，在發光層(d)使用實施例 30 所得之白金錯合物(雜劑 6 重量%)，電洞塊層(c)係使用 BAlq，在陰極(a)自電子輸送層(b)側依序將 LiF 以真空蒸鍍成 0.5 nm 厚，將 Al 蒸鍍成 100 nm 厚之積層體結構以製成元件。

實施例 82

具有與實施例 69 之相同元件結構，在發光層(d)使用實施例 46 所得之白金錯合物(雜劑 6 重量%)，在陰極(a)自電子輸送層(b)側依序將 LiF 以真空蒸鍍成 0.5 nm 厚，將 Al 蒸鍍成 100 nm 厚之積層體結構以製成元件。

實施例 83

具有與實施例 27 之相同元件結構，在發光層(d)使用實施例 52 所得之白金錯合物(雜劑 6 重量%)，電洞塊層(c)係使用 BAlq，在陰極(a)自電子輸送層(b)側依序將 LiF 以真空蒸鍍成 0.5 nm 厚，將 Al 蒸鍍成 100 nm 厚之積層體結構以製作元件。

實施例 84

具有與實施例 69 之相同元件結構，在發光層(d)使用 BAlq 及實施例 4 所得之白金錯合物，同時進行真空蒸鍍(雜劑 6 重量%)，電洞塊層(c)係使用 BAlq，在陰極(a)自電子輸送層(b)側依序將 LiF 以真空蒸鍍成 0.5 nm 厚，將 Al 蒸鍍成 100 nm 厚之積層體結構以製作元件。

實施例 85

具有與實施例 27 之相同元件結構，在發光層(d)使用實施例 48 所得之白金錯合物(雜劑 6 重量%)，電洞塊層(c)係使用 BAlq，在陰極(a)自電子輸送層(b)側依序將 LiF 以真空蒸鍍成 0.5 nm 厚，將 Al 蒸鍍成 100 nm 厚之積層體結構以製作元件。

以下係呈示上述實施例所製作元件之評估結果。

[表 1]

實施例	EL 峰 (nm)	CIE 色度點(x、y)@100cd /m^2	外部量子效率(%)@100cd/m^2	發光效率(lm /W)@100cd/m^2
70	510.6	0.32、0.59	1.2	1.1
71	610.0	0.63、0.36	10.5	6.7
72	510.0	0.35、0.59	5.3	5.0
73	619.8	0.66、0.34	10.1	4.8
74	614.6	0.64、0.35	7.8	3.5
75	605.5	0.62、0.37	7.6	4.6
76	613.2	0.64、0.35	5.9	3.1
77	492.5	0.36、0.49	4.1	3.8
78	505.5	0.31、0.51	1.2	1.3
79	623.3	0.67、0.33	9.3	3.6
80	594.7	0.52、0.44	1.4	0.8
81	610.0	0.64、0.36	10.6	5.9
82	501.2	0.27、0.58	5.1	5.6
83	618.4	0.64、0.36	9.2	4.6
84	610.0	0.64、0.36	10.6	5.9
85	635.0	0.67、0.32	7.1	4.7

【圖式簡單說明】

[第 1 圖]係呈示使用本發明白金錯合物之有機 EL 元件結構例示圖。

【主要元件符號說明】

(a)第 2 電極(金屬電極、陰極)

(b)電子輸送層

(c)電洞嵌段層

(d)發光層(主(host)材料與雜(dope)材料)

(e)電洞輸送層

(f)第 1 電極(透明電極、陽極)

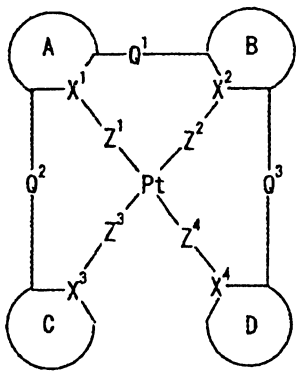
(g)玻璃基板

五、中文發明摘要：

本發明係提供包括作為發光特性、發光效率佳之發光元件用材料的有用新穎白金錯合物，以及在各種領域中可利用之新穎發光材料。

其中，該發光元件係由含該白金錯合物所成，而該白金錯合物係如下述通式所示：

[化 1]



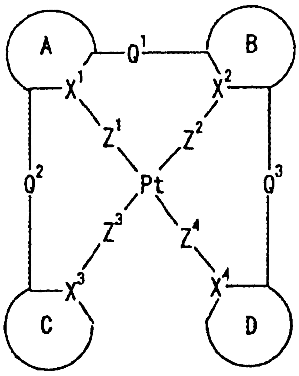
(1)

(式中，A 環、B 環、C 環及 D 環中之任意 2 個環為可具有取代基之含氮雜環，其餘 2 個環為可具有取代基之芳環或雜芳環，A 環與 B 環、A 環與 C 環或／及 B 環與 D 環可形成稠環；X^1、X^2、X^3 及 X^4 中之任何 2 者係與白金原子配位鍵結之氮原子，其餘 2 者為碳原子或氮原子；Q^1、Q^2 及 Q^3 為鍵結、氧原子、硫原子或 2 價基，Z^1、Z^2、Z^3 及 Z^4 之任 2 者為配位鍵，其餘 2 者為共價鍵、氧原子或硫原子)。

六、英文發明摘要：

The present invention provides a novel platinum complex useful as the material for luminescent elements having good light-emitting properties and good light-emitting efficiency, and a novel luminescent material which can be used in various fields.

More specifically, the present invention provides a platinum complex represented by the formula (1):



(1)

(wherein,

any two rings of ring A, ring B, ring C and ring D represent optionally substituted, nitrogen-containing heterocyclic rings, and the residual two rings represent optionally substituted aryl rings or heteroaryl rings; also, ring A and ring B, ring A and ring C, or/and ring B and ring D may optionally form condensed rings;

any two of X^1, X^2, X^3 and X^4 represent a nitrogen atom coordinately bound to platinum atom, and the other two represent carbon atoms or nitrogen atoms;

Q^1, Q^2 and Q^3 represent bonds, oxygen atoms, sulfur atoms or divalent groups;

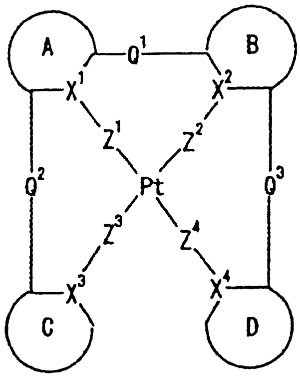
any two of Z^1, Z^2, Z^3 and Z^4 represent coordinate bonds and the other two represent covalent bonds, oxygen atoms or sulfur atoms),

as well as a luminescent element containing the platinum complex.

十、申請專利範圍：

1. 一種白金錯合物，其特徵係如通式(1)所示：

[化 97]



(1)

(式中，A 環、B 環、C 環及 D 環中之任意 2 個環為可具有取代基之含氮雜環，其餘 2 個環為可具有取代基之芳環或雜芳環，A 環與 B 環、A 環與 C 環或／及 B 環與 D 環可形成稠環，又，各個環與後述之 R^1、R^2、R^3、R^4 或 R^5 亦可形成稠環；X^1、X^2、X^3 及 X^4 中之任意 2 者係與白金原子配位鍵結之氮原子，其餘 2 者為碳原子或氮原子；Q^1、Q^2 及 Q^3 為各自獨立之二價原子(團)或鍵結，但 Q^1、Q^2 及 Q^3 不同時表示鍵結；Z^1、Z^2、Z^3 及 Z^4 之任 2 者為配位鍵，其餘 2 者為共價鍵、氧原子或硫原子)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之白金錯合物，其中，通式(1)中，Q^1、Q^2 及 Q^3 所示之二價原子(團)為$-(CR^1R^2)n_1-$、$-O(CR^1R^2)n_1O-$、$-(O)n_2C(=O)(O)n_3-$、氧原子、硫原子、$-NR^3-$、$-BR^{3a}$、$-S(=O)-$、$-SO_2-$、$-O(SO_2)O-$、$-Si(R^4R^5)-$、$-OSi(R^4R^5)O-$或$-C(=CR^aR^b)-$(但是，R^1 及

R^2各自獨立為氫原子、烷基、芳烷基、芳基或烷氧基，n1為1至3之整數，n2及n3各自獨立為0或1之整數，R^3為氫原子、烷基、芳烷基或芳基，R^{3a}為烷基、芳烷基或芳基，R^4與R^5各自獨立為烷基、芳烷基或芳基，R^a與R^b各自獨立為氫原子、烷基、芳烷基、芳基或氰基，又，R^1與R^2、R^4與R^5、R^a與R^b相互鍵結，可各與取代原子共同形成在環內可含雜原子之環)。

3. 如申請專利範圍第1或2項之白金錯合物，其中，通式(1)所示化合物之A環、B環、C環及D環中之任意2個環為可具有取代基之5員環或6員環之含氮雜環，或為可與1或2個之5或6員環之芳香族烴環或芳香族雜環稠合而形成稠環之含氮雜環。

4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之白金錯合物，其中，在通式(1)中所示化合物之A環、B環、C環及D環中之任意2個環，可各自具有取代基，且為選自吡啶環、二哄環(Diazine)、三哄環、吡咯環、二唑環、三唑環、噻唑環、噻二唑環、噁唑環、噁二唑環、苯并吡啶環、苯并二哄環及苯并吡咯環所成族群中之可具有取代基的含氮雜環。

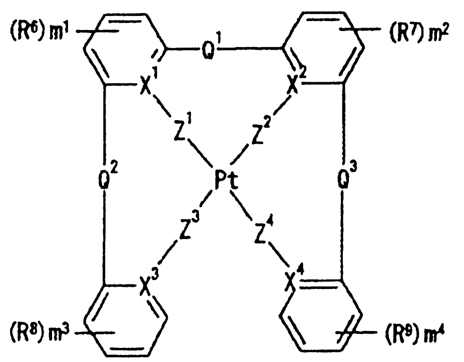
5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之白金錯合物，其中，通式(1)所示化合物之A環、B環、C環及D環中之任意2個環為可具有取代基之含氮雜環；其餘2個環為可具有取代基之6員芳香族烴環或芳香族雜環、或5員芳香族雜環，或為可與1或2個之5或6員芳香族烴

環或芳香族雜環稠合而形成稠環之芳環或雜芳環。

6. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之白金錯合物，其中，通式(1)所示化合物之A環、B環、C環及D環之任意2個環為可具有取代基之含氮雜環；其餘2個環可各自具有取代基，且為選自苯環、吡啶環、二哄環、三哄環、吡咯環、二唑環、呋喃環、噻吩環、噁唑環、及噻唑環所成族群中之可具有取代基之芳環或雜芳環、或此等環與1或2個之5或6員芳香族烴環或芳香族雜環稠合所形成之稠環。

7. 如申請專利範圍第1項之白金錯合物，其如下述通式(2)所示：

[化 98]



(2)

(式中，R^6、R^7、R^8及R^9各自獨立為烷基、鹵化烷基、芳烷基、烯基、炔基、芳基、胺基、單或二烷基胺基、單或二芳烷基胺基、單或二芳基胺基、烷氧基、烯氧基、芳烷基氧基、芳基氧基、雜芳基氧基、醯基、烷氧基羰基、芳基氧基羰基、醯基氧基、醯基胺基、烷氧基羰基胺基、芳基氧基羰基胺基、芳烷基氧基羰基胺基、磺醯

胺基、胺磺醯基、胺甲醯基、烷基硫基、芳烷基硫基、芳基硫基、雜芳基硫基、烷磺醯基、芳煙磺醯基、烷亞磺醯基、芳煙亞磺醯基、脲基、經取代磷醯胺基、羥基、氫硫基、鹵原子、氰基、磺酸基(sulfo)、羧基、硝基、羥肟酸基、亞磺酸基(sulfino)、肼基、雜環基、三烷基矽烷基或三芳基矽烷基，R^6與R^7、R^6與R^8、或／及R^7與R^9亦可形成稠環，m^1、m^2、m^3及m^4分別表示R^6、R^7、R^8與R^9之數，且各為0至3之整數，又，m^1、m^2、m^3及m^4為2以上之整數時，複數個R^6、R^7、R^8及R^9可互為不同，再者R^6基彼此之間、R^7基彼此之間、R^8基彼此之間、R^9基彼此之間可共同形成稠環結構；Q^1、Q^2及Q^3各自獨立為$-(CR^1R^2)n_1-$、$-O(CR^1R^2)n_1O-$、$-(O)n_2C(=O)(O)n_3-$、氧原子、硫原子、$-NR^3-$、$-BR^{3a}$、$-S(=O)-$、$-SO_2-$、$-O(SO_2)O-$、$-Si(R^4R^5)-$、$-OSi(R^4R^5)O-$、$-C(=CR^aR^b)-$、或鍵結，但Q^1、Q^2及Q^3不同時為鍵結，該Q^1、Q^2及Q^3中之R^1及R^2各自獨立為氫原子、烷基、芳烷基、芳基或烷氧基，n1為1至3之整數，n2及n3各自獨立為0或1之整數，R^3為氫原子、烷基、芳烷基或芳基，R^{3a}為烷基、芳烷基或芳基，R^4與R^5各自獨立為烷基、芳烷基或芳基，R^a與R^b各自獨立為氫原子、烷基、芳烷基、芳基或氰基，又，R^1與R^2、R^4與R^5、R^a與R^b可相互鍵結，各與取代原子共同形成在環內可含雜原子之環；X^1、X^2、X^3及X^4中之任2者為與白金原子配位鍵結之氮原子，其餘2者為碳

原子；Z^1、Z^2、Z^3及Z^4之任2者為配位鍵，其餘2者為共價鍵、氧原子或硫原子)。

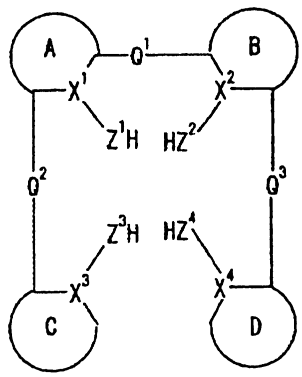
8. 一種發光元件，其為在一對電極間，形成發光層或含發光層之複數有機化合物薄層的發光元件，其特徵係：至少一層為含有至少一種上述通式(1)或通式(2)所示之白金錯合物者。

9. 如申請專利範圍第8項之發光元件，其中，發光元件為有機電場發光元件。

10. 如申請專利範圍第8或9項之發光元件，其中，至少一層所含之白金錯合物為在有機電場發光元件之發光層中可使用做為雜劑(Dopping)材料者。

11. 一種化合物，係如下述通式(3)所示：

[化 99]



(3)

(式中，A環、B環、C環及D環中之任意2個環為可具有取代基之含氮雜環，其餘2個環為可具有取代基之芳環或雜芳環，A環與B環、A環與C環或／及B環與D環可形成稠環，又，各個環與後述之Q^1、Q^2、及Q^3亦可形成稠環(但是，Q^1、Q^2及Q^3為氧原子及硫原

子之情況除外)；X^1、X^2、X^3 及 X^4 中之任意 2 者係與白金原子配位鍵結之氮原子，其餘 2 者為碳原子或氮原子；Q^1、Q^2 及 Q^3 為各自獨立之二價原子(團)或鍵結，但 Q^1、Q^2 及 Q^3 不同時為鍵結；如 X^1、X^2、X^3 及 X^4 為可配位鍵結之氮原子時，與其鍵結之 Z^1H、Z^2H、Z^3H 及 Z^4H 不存在，X^1、X^2、X^3 及 X^4 為碳原子時，與其鍵結之 Z^1、Z^2、Z^3 及 Z^4 表示共價鍵，氧原子或硫原子，X^1、X^2、X^3 及 X^4 為可共價鍵結之氮原子時，與其鍵結之 Z^1、Z^2、Z^3 及 Z^4 表示共價鍵)。

12.如申請專利範圍第 11 項之化合物，其中，在通式(3)中，Q^1、Q^2 及 Q^3 所示之二價原子(團)各自獨立，為 $-(CR^1R^2)n_1-$、$-O(CR^1R^2)n_1O-$、$-(O)n_2C(=O)(O)n_3-$、氧原子、硫原子、$-NR^3-$、$-BR^{3a}$、$-S(=O)-$、$-SO_2-$、$-O(SO_2)O-$、$-Si(R^4R^5)-$、$-OSi(R^4R^5)O-$ 或 $-C(=CR^aR^b)-$，(但是，R^1 及 R^2 各自獨立為氫原子、烷基、芳烷基、芳基或烷氧基，n1 為 1 至 3 之整數，n2 及 n3 各自獨立為 0 或 1 之整數，R^3 為氫原子、烷基、芳烷基或芳基，R^{3a} 為烷基、芳烷基或芳基，R^4 與 R^5 各自獨立為烷基、芳烷基或芳基，R^a 與 R^b 各自獨立為為氫原子、烷基、芳烷基、芳基或氰基，又，R^1 與 R^2、R^4 與 R^5、R^a 與 R^b 相互鍵結，各可與取代原子共同形成在環內含雜原子之環)。

13.如申請專利範圍第 11 或 12 項之化合物，其中，通式(3)所示化合物之 A 環、B 環、C 環及 D 環中之任意 2 個環，

為可具有取代基之5員或6員含氮雜環，或為可與1或2個之5或6員環之芳香族烴環或芳香族雜環稠合而形成稠環之含氮雜環。

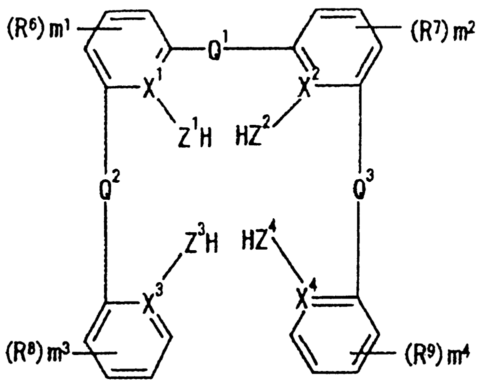
14.如申請專利範圍第11至13項中任一項之化合物，其中，通式(3)所示化合物之A環、B環、C環及D環中之任意2個環，可各自具有取代基，且為選自吡啶環、二哄環、三哄環、吡咯環、二唑環、三唑環、噻唑環、噻二唑環、噁唑環、噁二唑環、苯并吡啶環、苯并二哄環及苯并吡咯環所成族群中之可具有取代基的含氮雜環。

15.如申請專利第11至14項中任一項之化合物，其中，通式(3)所示化合物之A環、B環、C環及D環中之任意2個環為可具有取代基之含氮雜環，其餘2個環為可具有取代基之6員環芳香族烴環或芳香族雜環、或5員環之芳香族雜環，或為可與1或2個之5或6員芳香族烴環或芳香族雜環稠合而形成稠環之芳環或雜芳環。

16.如申請專利範圍第11至15項中任一項之化合物，其中，通式(3)中所示化合物之A環、B環、C環及D環中之任意2個環為可具有取代基之含氮雜環，其餘2個環為可各自具有取代基，且為選自苯環、吡啶環、二哄環、三哄環、吡咯環、二唑環、呋喃環、噻吩環、噁唑環及噻唑環所成族群中之可具有取代基之芳環或雜芳環，或為此等環與1或2個之5或6員環之芳香族烴環或芳香族雜環稠合所形成之稠環。

17.如申請專利範圍第 10 項之化合物，其如下述通式(4)所示：

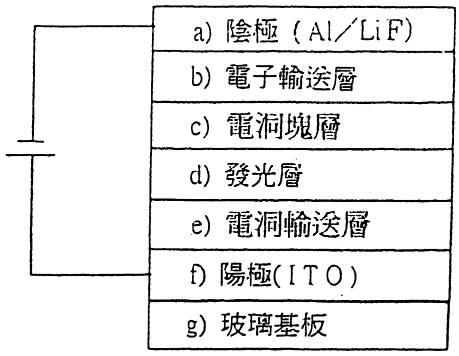
[化 100]



(4)

(式中，R^6、R^7、R^8及R^9各自獨立為烷基、鹵化烷基、芳烷基、烯基、炔基、芳基、胺基、單或二烷基胺基、單或二芳烷基胺基、單或二芳基胺基、烷氧基、烯氧基、芳烷基氧基、芳基氧基、雜芳基氧基、醯基、烷氧基羰基、芳基氧基羰基、醯基氧基、醯基胺基、烷氧基羰基胺基、芳基氧基羰基胺基、芳烷基氧基羰基胺基、磺醯胺基、胺磺醯基、胺甲醯基、烷基硫基、芳烷基硫基、芳基硫基、雜芳基硫基、烷磺醯基、芳烴磺醯基、烷亞磺醯基、芳烴亞磺醯基、脲基、經取代磷醯胺基、羥基、氫硫基、鹵原子、氰基、磺酸基、羧基、硝基、羥肟酸基、亞磺酸基、肼基、雜環基、三烷基甲矽烷基或三芳基甲矽烷基，R^6與R^7、R^6與R^8、或／及R^7與R^9亦可形成稠環，m^1、m^2、m^3及m^4分別表示R^6、R^7、R^8與R^9之數，且各為 0 至 3 之整數，又，m^1、m^2、m^3及m^4為 2 以上之整數時，複數個R^6、R^7、R^8與R^9可互為不

同，再者R^6基彼此之間、R^7基彼此之間、R^8基彼此之間、R^9基彼此之間可共同形成稠環結構；Q^1、Q^2及Q^3各自獨立為$-(CR^1R^2)n_1-$、$-O(CR^1R^2)n_1O-$、$-(O)n_2C(=O)(O)n_3-$、氧原子、硫原子、$-NR^3-$、$-BR^{3a}$、$-S(=O)-$、$-SO_2-$、$-O(SO_2)O-$、$-Si(R^4R^5)-$、$-OSi(R^4R^5)O-$、$-C(=CR^aR^b)-$、或鍵結，但Q^1、Q^2及Q^3不同時為鍵結，該Q^1、Q^2及Q^3中之R^1及R^2各自獨立為氫原子、烷基、芳烷基、芳基或烷氧基，n1為1至3之整數，n2及n3各自獨立為0或1之整數，R^3為氫原子、烷基、芳烷基或芳基，R^{3a}為烷基、芳烷基或芳基，R^4與R^5各自獨立為烷基、芳烷基或芳基，R^a與R^b各自獨立為為氫原子、烷基、芳烷基、芳基或氰基，又，R^1與R^2、R^4與R^5、R^a與R^b可相互鍵結，各與取代原子共同形成在環內可含雜原子之環；X^1、X^2、X^3及X^4中之任2者為與白金原子配位鍵結之氮原子，其餘2者為碳原子；Z^1、Z^2、Z^3及Z^4之任意2者為配位鍵，其餘2者為共價鍵、氧原子或硫原子，H為氫原子)。



第１圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

(a)第 2 電極(金屬電極、陰極)

(b)電子輸送層

(c)電洞嵌段層

(d)發光層(主(host)材料與雜(dope)材料)

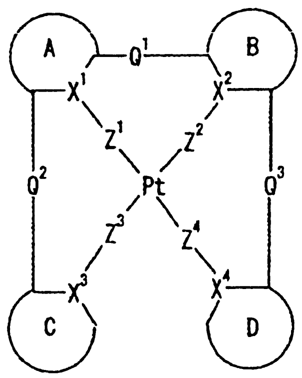
(e)電洞輸送層

(f)第 1 電極(透明電極、陽極)

(g)玻璃基板

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

[化 1]



(1)