

發明專利說明書

(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：97/04992

※ 申請日期：97.2.13

※IPC 分類：C07D 263/00 (2006.01)
C07D 277/00 (2006.01)
C07D 235/00 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
C07F 157/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

電致發光之金屬錯合物

ELECTROLUMINESCENT METAL COMPLEX

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

席巴特製品化學股份有限公司 / CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

代表人：(中文/英文)

1. 柯克 尼可利 / KERKER, NICOLE
2. 威特林 漢斯-彼得 / WITTLIN, HANS-PETER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士貝斯爾·克里貝克街 141 號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, Switzerland

國 籍：(中文/英文)

瑞士 / SWITZERLAND

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 渥雷柏 安妮瑪琍 / WOLLEB, ANNEMARIE
2. 渥雷柏 漢茲 / WOLLEB, HEINZ

國 籍：(中文/英文)

1. 瑞士 / SWITZERLAND
2. 瑞士 / SWITZERLAND

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：。

☒ 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. EPO、 2007/02/14、 07102336.0

2. EPO、 2007/05/07、 07107611.1

☐ 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】

本發明係關於一種新穎的電致發光之金屬錯合物、一種用於其製備的新穎中間物(配位基)、一種包含此金屬錯合物之電子元件及其在電子元件(特別是有機發光二極體(OLED))中的用途，其可作為氧敏感指示劑、作為在生物檢驗中之磷光指示劑及作為觸媒。

【先前技術】

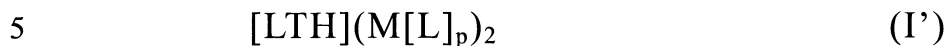
在許多不同種類的電子設備中存在有發射光的有機電子元件，諸如構成顯示器的發光二極體。在全部此些元件中，皆在二層電接觸層間夾有一有機活性層。電接觸層之至少一層透光，以便光可通過該電接觸層。在貫穿接觸層施加電壓後，有機活性層會發射光而通過此透光的電接觸層。

已知使用在發光二極體中作為活性組分之有機電致發光化合物包括金屬錯合物，其包含經由碳及氮原子黏結至中心金屬原子的螯合物配位基(C,N-黏結的二牙配位基；參見例如，如WO 06/000544之[苯并]三唑配位基)，或某些碳烯配位基(C,C-黏結)(如揭示在WO 06/067074中)。此種類的錯合物可進一步包含某些雜原子黏結配位基，諸如選自於乙醯丙酮酸鹽、吡啶基羧酸鹽、1,1-雙吡啶之衍生物那些。相關的配位基結構亦揭示在US-2004-065544、WO 05/106868、US-6420057中。

【發明內容】

現在已發現某些種類的雜原子黏結二牙配位基當與另

一種(C,N-及/或C,C-黏結)型式的配位基結合時，對電致發光的金屬錯合物之製備特別有用。因此，本發明主要涉及式I或I'之金屬錯合物：



其中

n為整數1或2；

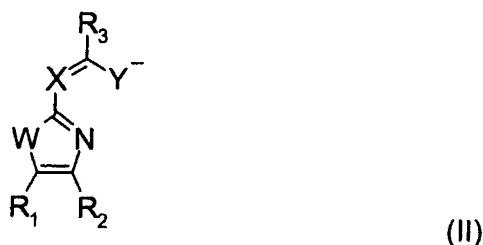
m及p每個為整數1或2；

(n+m)的總和為2或3；

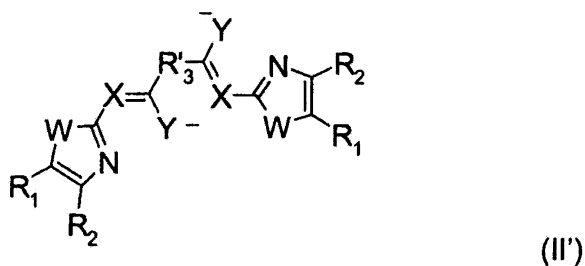
M為具有原子量大於40的金屬；

L各自獨立地為顏色發射觸發部分，其由除了LDH或LTH外之2個單牙配位基或1個二牙配位基組成；

LDH為式II之二牙配位基：



及LTH為式II'之LDH的二聚物，其黏結至2個金屬原子M：



其中W選自於O、S、NR₄、CR₅R₆；

X為N或CR₇；

Y選自於O、S、NR₈；

R₁、R₂、R₄、R₅、R₆各自獨立地為H、未經取代或經取代的C₁-C₁₈烷基、未經取代或經取代的C₂-C₁₈烯基、未經取代或經取代的C₅-C₁₀芳基、未經取代或經取代的C₂-C₁₀雜芳基、C₁-C₁₈醯基；

或R₁、R₂可代表一選自於下列的取代基：鹵素、C₁-C₁₈烷氧基、C₁-C₁₈烷硫基、C₁-C₁₈醯基、C₅-C₁₀芳基、C₃-C₁₂環烷基、C₁-C₁₈醯氧基、C₅-C₁₀芳氧基、C₃-C₁₂環烷氧基；或來自殘基COR、CH=NR、CH=N-OH、CH=N-OR、COOR、CONHR、CONRR'、CONH-NHR、CONH-NRR'、SO₂R、SO₃R、SO₂NHR、SO₂NRR'、SO₂NH-NHR、SO₂NH-NRR'、S(O)R、S(O)OR、S(O)NHR、S(O)NRR'、S(O)NH-NHR、S(O)NH-NRR'、SiRR'R''、PORR'、PO(OR)R'、PO(OR)₂、PO(NHR)₂、PO(NRR')₂、CN、NO₂、NHR、NRR'、NH-NHR、NH-NRR'、CONROH；

R、R'及R''各自獨立地選自於C₁-C₁₂烷基、C₅-C₁₀芳基、C₃-C₁₂環烷基，較佳為C₁-C₆烷基、苯基、環戊基、環己基；及R亦可為氫；

或鄰近的殘基R₁及R₂形成一有機架橋基團而與它們所鍵結的碳原子一起完成一總共5至7個環原子之碳環或雜環、非芳香環或較佳為芳香環，其可選擇性經取代；

R₇(若存在的話)與其鄰近的殘基R₃一起形成一有機架橋基團而與它們所鍵結的碳原子完成一總共5至7個環原子的碳環或雜環、非芳香環或較佳為芳香環，其可選擇性經取代；或R₇包括提供用於R₄的意義，或為鹵素、OR、SR、

NRR'、COOR、CONRR'、CN、OCN、SCN，或為C₂-C₅炔基、C₃-C₅環烷基、雜-C₂-C₅環烷基或C₃-C₅環烯基，每個可未經取代或經取代；

5 或R₃為H、未經取代或經取代的C₁-C₁₈烷基、未經取代或經取代的C₂-C₁₈烯基、未經取代或經取代的C₅-C₁₀芳基、未經取代或經取代的C₂-C₁₀雜芳基、C₁-C₁₈醯基、OR、SR、NRR'，或為C₂-C₅炔基、C₃-C₅環烷基、雜-C₂-C₅環烷基或C₃-C₅環烯基，每個可未經取代或由COR、COOR、CONRR'、CN、鹵素及/或由OR單或多取代；

10 R'₃為未經取代或經取代的C₁-C₁₈伸烷基、未經取代或經取代的C₂-C₁₈伸烯基、未經取代或經取代的C₅-C₁₀伸芳基、未經取代或經取代的C₂-C₁₀雜伸芳基、C₂-C₁₈二伸醯基；

R₈為氫或一取代基。

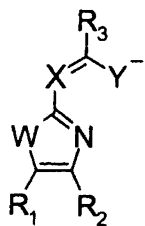
在典型的化合物中，L各自獨立地為 $\begin{smallmatrix} \text{CyC} \\ \text{CyN} \end{smallmatrix}$ 或 $\begin{smallmatrix} \text{CyC} \\ \text{CyC} \end{smallmatrix}$ 部分，

15 其由2個單牙配位基CyC及/或CyN或1個二牙配位基組成，其中2個部分CyC及CyN或CyC及CyC藉由化學鍵連接；

CyC為一包含鍵結至M的碳原子之有機部分，及CyN為一包含鍵結至M的氮原子之環狀有機部分；

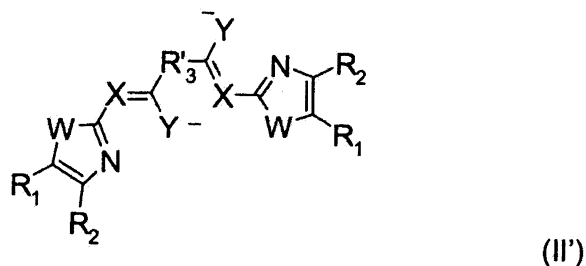
及LDH為式II之二牙配位基：

20



(II)

及LTH為式II'之LDH的二聚物，其黏結至2個金屬原子M：



其中

W選自於O、S、NR₄、CR₅R₆；

5 X為N或CR₇；

Y選自於O、S、NR₈；

R₁、R₂、R₄、R₅、R₆各自獨立地為H、未經取代或經取代的C₁-C₁₈烷基、未經取代或經取代的C₂-C₁₈烯基、未經取代或經取代的C₅-C₁₀芳基、未經取代或經取代的C₂-C₁₀雜芳基、C₁-C₁₈鹼基；

或R₁、R₂可各自獨立地代表一選自於下列的取代基：

鹵素、C₁-C₁₈烷氧基、C₁-C₁₈烷硫基、C₁-C₁₈鹼基、C₅-C₁₀芳基、C₃-C₁₂環烷基、C₁-C₁₈鹼氧基、C₅-C₁₀芳氧基、C₃-C₁₂環烷氧基；或來自殘基COR、CH=NR、CH=N-OH、CH=N-OR、COOR、CONHR、CONRR'、CONH-NHR、CONH-NRR'、SO₂R、SO₃R、SO₂NHR、SO₂NRR'、SO₂NH-NHR、SO₂NH-NRR'、S(O)R、S(O)OR、S(O)NHR、S(O)NRR'、S(O)NH-NHR、S(O)NH-NRR'、SiRR'R''、PORR'、PO(OR)R'、PO(OR)₂、PO(NHR)₂、PO(NRR')₂、CN、NO₂、NHR、NRR'、NH-NHR、NH-NRR'、CONROH；

R、R'及R''各自獨立地選自於C₁-C₁₂烷基、C₅-C₁₀芳基、

C_3 - C_{12} 環烷基，較佳為 C_1 - C_6 烷基、苯基、環戊基、環己基；
及R亦可為氫；

或鄰近的殘基 R_1 及 R_2 形成一有機架橋基團而與它們所
鍵結的碳原子一起完成一總共5至7個環原子的碳環或雜
5 環、非芳香環或較佳為芳香環，其可選擇性經取代；

R_7 (若存在的話)與其鄰近的殘基 R_3 一起形成一有機架
橋基團而與它們所鍵結的碳原子完成一總共5至7個環原子的
碳環或雜環、非芳香環或較佳為芳香環，其可選擇性經
取代；及在W為O、 NR_4 、 CR_5R_6 及/或Y包括氮原子之實例
10 中， R_7 亦包括提供用於 R_4 的意義；

或 R_3 為H、未經取代或經取代的 C_1 - C_{18} 烷基、未經取代
或經取代的 C_2 - C_{18} 烯基、未經取代或經取代的 C_5 - C_{10} 芳基、
未經取代或經取代的 C_2 - C_{10} 雜芳基、 C_1 - C_{18} 醯基；

R'_3 為未經取代或經取代的 C_1 - C_{18} 伸烷基、未經取代或
15 經取代的 C_2 - C_{18} 伸烯基、未經取代或經取代的 C_5 - C_{10} 伸芳
基、未經取代或經取代的 C_2 - C_{10} 雜伸芳基、 C_2 - C_{18} 二伸醯基；

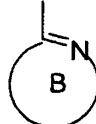
R_8 為氫或一取代基。

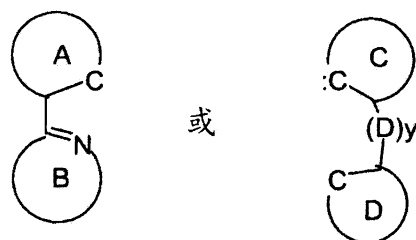
本發明之錯合物顯示出一些優良的特徵，諸如改善在
電致發光應用中之效率及高量子產率。

20 在式I及I'中之CyC及CyN部分可為個別的化學實體
(即，單牙配位基)或較佳可由化學鍵互相連接(從而一起形
成二牙配位基)。這些種類的配位基已在技藝中熟知，參見
例如，US-2004-265633、US-2006-172150、WO 04/017043、
WO 06/067074及在上文中進一步提到的文件。例如，CyC

部分可為環A，，(另一個名稱為環D，參見下列)，其表示一選擇性經取代的芳基，其可包含雜原子；

或基團C，，其表示一衍生自親核性碳烯的配位基，

其可包含雜原子；及CyN部分可為環B，，其表示一選擇性經取代的含氮芳基，其可包含進一步雜原子。在這些種類的較佳配位基中，2環互相連接各別形成下式之二牙配位基：



其中

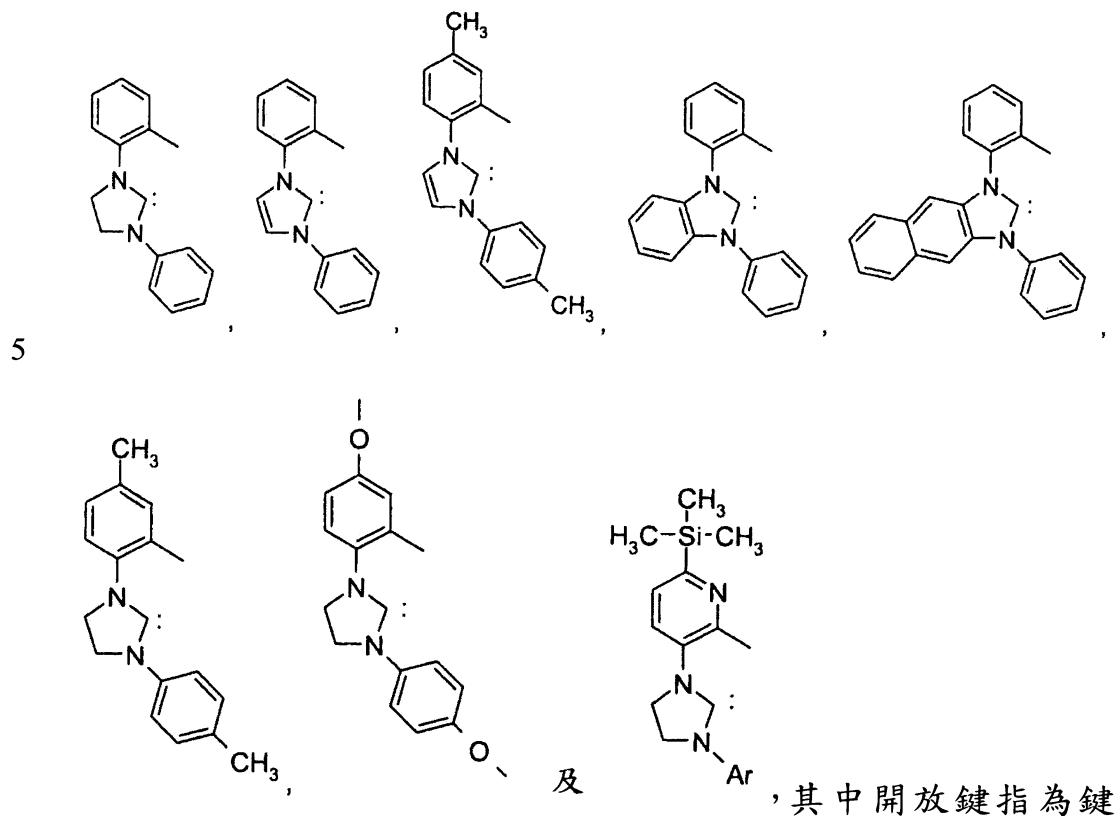
- 10 D為 $-C(=O)-$ 或 $-C(X^1)_2-$ ，其中 X^1 為氫或 C_{1-4} 烷基，特別是氫；及y為0或1，特別是0。

在本發明的上下文中，"親核性碳烯配位基"意謂著典型的 σ -施予體配位基，其可代替正統的 $2e^-$ 施予體配位基。它們可為環狀或開鏈式。它們可不具有或具有數個不同的

15 雜原子或數個相同種類之雜原子。可能的碳烯有例如二芳基碳烯、環狀二胺基碳烯、咪唑-2-亞基類、咪唑啉-2-亞基、1,2,4-三唑-3-亞基類、1,3-噻唑-2-亞基類、開鏈式二胺基碳烯、開鏈式胺基氧基碳烯、開鏈式胺基硫基碳烯、環狀二

氧硼基碳烯、開鏈式二氧硼基碳烯、磷基矽烷基-碳烯、磷基膦酸基-碳烯、次磺酸基-三氟甲基碳烯、次磺酸基五氟硫碳烯等等。

此種類的二牙配位基之實施例包括下式那些：



結至中心金屬原子的碳原子，2點(:)指為鍵結至金屬之碳烯，及Ar代表芳基，例如苯基或經取代的苯基(諸如2,6-二異丙基苯基)。此些碳烯型式的配位基及實施例之進一步解釋提供在WO 06/067074中(參見從第5頁第27行至第11頁第16行的段落，其藉此以參考方式併入本文)。

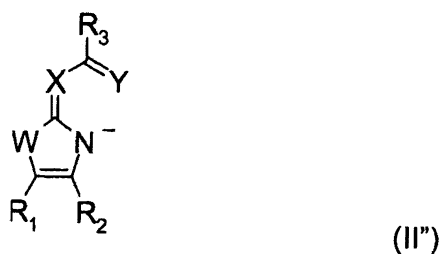
金屬M通常為具有原子量大於40之金屬M，較佳的金屬M選自於Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te，特別是Mo、Cr、Mn、Ta、V、Cu、Fe、Ru、Ni、Co、Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Ag及Au。更佳的金屬選自於Ir及Ru和Ag、Au、Pt及Pd，

其中Ir及Pt最佳。

若M為Co或Fe，特別是Ir或Rh時，(n+m)較佳為3(特別是其中n為1及m為2)及p較佳為2。

若M為Ni、Rh或Ru，特別時Pd或Pt時，(n+m)較佳為2
5 及p較佳為1。

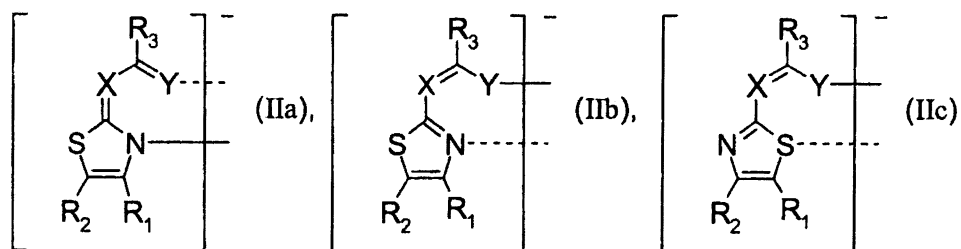
上述式II及II'僅顯示出新穎的配位基之可能的共振/互變體形式之一(“烯醇形式”)，同時其它形式同樣可能，諸如下列式II''之一(“酮形式”)：



10 或其與本式II'相應之二聚物，佔支配地位的形式主要依替換模式(諸如R₃及X)而定。

式II或II''之二牙配位基或式II'之四牙配位基通常藉由顯示在上述結構中之N及Y原子鍵結至金屬原子。但是，在W代表硫原子的實例中，由硫原子鍵結可由氮鍵結置換；

15 因此，相應的構形包括下列式IIa、IIb及IIc那些(線條表示對M之鍵結，配位鍵由虛線指出及電子對鍵結由直線指出)：



名稱“配位基”意欲意謂著一接附至金屬離子的配位層

- 之分子、離子或原子。名稱“錯合物”當使用作為名詞時意欲意謂著一具有至少一個金屬離子及至少一個配位基的化合物。名稱“基團”意欲意謂著化合物的一部分，諸如在有機化合物中之取代基或在錯合物中的配位基。名稱“面”意欲意謂著一種具有八面體幾何圖形的錯合物(Ma_3b_3)之異構物，其中三個“a”基團全部毗連，即，在八面體的一個三角面之角落處。名稱“經”意欲意謂著一種具有八面體幾何圖形的錯合物(Ma_3b_3)之異構物，其中三個“a”基團佔據三個位置使得二個彼此呈反式，即三個“a”基團座落在三個共平面位置中形成一穿越配位層的弧形，其可認知為子午線。措辭“與...毗連”當使用來指為在元件中的層時，不必需意謂著一層立即緊鄰另一層。名稱“光活化”指為具有電致發光性及/或感光性之任何物質。

- 由二個鄰近的殘基作為有機架橋基團且與其錨定原子一起形成之任何總共5至7個環原子的碳環或雜環、非芳香環或較佳為芳香環經常選自於芳基、雜芳基、環烷基或環脂不飽和部分，如在下列解釋。

- 取代基(若存在的話)選自於下列較佳：鹵素、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷硫基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 醯基、 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 芳基、 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 雜芳基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 環烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 醯氧基、 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 芳氧基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 環烷氧基；或來自殘基 COR 、 CH=NR 、 CH=N-OH 、 CH=N-OR 、 COOR 、 CONHR 、 CONRR' 、 CONH-NHR 、 CONH-NRR' 、 SO_2R 、 SO_3R 、 SO_2NHR 、 $\text{SO}_2\text{NRR'}$ 、 $\text{SO}_2\text{NH-NHR}$ 、 $\text{SO}_2\text{NH-NRR'}$ 、 S(O)R 、 S(O)OR 、

$S(O)NHR$ 、 $S(O)NRR'$ 、 $S(O)NH-NHR$ 、 $S(O)NH-NRR'$ 、
 $SiRR'R''$ 、 $PORR'$ 、 $PO(OR)R'$ 、 $PO(OR)_2$ 、 $PO(NHR)_2$ 、
 $PO(NRR')_2$ 、 CN 、 NO_2 、 NHR 、 NRR' 、 $NH-NHR$ 、 $NH-NRR'$ 、
 $CONROH$ ；

- 5 其中 R 、 R' 及 R'' 各自獨立地選自於 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 鹵烷基、 C_5 - C_{10} 芳基、 C_3 - C_{12} 環烷基，較佳為 C_1 - C_6 烷基、苯基、環戊基、環己基；
 及 R 亦可為氫。

- R_8 可有利地選自於氫、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_5 - C_{10}
 10 芳基、 C_4 - C_{10} 雜芳基及拉電子取代基諸如 SO_2R' 、 SO_3R' 、 SO_2NHR' 、 SO_2NRR' 、 $SO_2NH-NHR'$ 、 $SO_2NH-NRR'$ 、 C_1 - C_{18} 醯基、 C_1 - C_8 鹵烷基，特別是 SO_2R 或 C_1 - C_4 全鹵烷基諸如 C_1 - C_4 全氟烷基。較佳的 R_8 (或 R_{20})選自於 H 、 SO_2R' 、 COR' 、 C_1 - C_8 烷基、 C_2 - C_8 烯基、未經取代或經取代的苯基、吡啶基；更
 15 佳來自 H 、 SO_2-R_{11} 、 $CO-R_{11}$ ，其中 R_{11} 為 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 鹵烷基(諸如 CF_3)、苯基、由鹵素取代的苯基。

- 醯基代表磺酸或特別是有機羧酸的殘基，其形式上藉由除去酸 OH 形成；其實施例有甲醯基、乙醯基、丙醯基、
 苄醯基。通常來說， C_1 - C_{18} 醯基代表基團 $X'-R_{11}$ ，其中 X' 為
 20 CO 或 SO_2 及 R_{11} 選自於單價脂肪族或芳香族有機殘基，通常分子量最高300；例如， R_{11} 可選自於 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_5 - C_{10} 芳基(其可未經取代或經由 C_1 - C_8 烷基或鹵素或 C_1 - C_8 烷氧基取代)、 C_6 - C_{15} 芳基烷基(其在芳香族部分中可未經取代或經由 C_1 - C_8 烷基或鹵素或 C_1 - C_8 烷氧基取代)、 C_4 - C_{12}

環烷基；及在X'為CO的實例中， R_{11} 亦可為H。醯基較佳為有機酸-CO- R_{11} 的脂肪族或芳香族殘基，通常為1至30個碳原子，其中 R_{11} 包括芳基、烷基、烯基、炔基、環烷基，其每個可經取代或未經取代及/或經岔斷(如別處描述，尤其是對烷基殘基來說)；或R'可為H(即COR'為甲醯基)。因此，較佳者如對芳基、烷基等等所描述者；更佳的醯基殘基可為經取代或未經取代的苄醯基、經取代或未經取代的 C_1 - C_{17} 烷醯基或烯醯基(諸如乙醯基或丙醯基或丁醯基或戊醯基或己醯基)、經取代或未經取代的 C_5 - C_{12} 環烷基羰基(諸如環己基羰基)。

式I之錯合物可攜帶淨電荷而由合適的抗衡離子中和；或其中心原子M的(形式正)電荷可藉由相等的數目配位基(形式負電荷)中和，且此較佳。

在本發明的較佳錯合物中，中心原子M可從電荷2+的金屬陽離子(例如， Pt^{2+})鹽或特別是3+(例如， Ir^{3+})獲得。

在特別有興趣的錯合物中，n為1及m為2。

若使用芳基(例如在 C_1 - C_{14} -芳基)時，其較佳包括具有最高可能的雙鍵數目之單環或多環系統，諸如較佳為苯基、萘基、蒽醌酸基(anthrachinyl)、蒽基或萘基。名稱"芳基"主要包括 C_1 - C_{18} 芳香族部分，其可為包含一或多個主要選自於O、N及S的雜原子作為部分的環結構之雜環(亦表示為雜芳基)；烴芳基的實施例主要為 C_6 - C_{18} ，包括苯基、萘基、蒽醌酸基、蒽基、萘基，特別是苯基。雜芳基(諸如 C_4 - C_{18} 雜芳基)代表在形成芳香環的原子當中至少含一個雜原子

(特別是選自於N、O、S)之芳基；其實施例包括吡啶基、噻啶基、嗒咭基(pyridazyl)、吡唑基、噻吩基、苯并噻吩基、吡咯基(pyrryl)、呋喃基、苯并呋喃基、吲哚基、咔唑基、苯并三唑基、噻唑基、醌醇基、異醌醇基、三咭基、四氫
 5 茶基、噻吩基、吡唑基、咪唑基。較佳為C₄-C₁₈芳基，例如選自於苯基、茶基、吡啶基、四氫茶基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、醌醇基、異醌醇基、蔥醌酸基、蔥基、菲基、芘基、苯并噻唑基、苯并異噻唑基、苯并噻吩基，特別是C₆-C₁₀芳基；最佳為苯基、茶基。

10 鹵素指為I、Br、Cl、F，較佳為Cl、F，特別是F。

烷基代表任何開鏈式飽和單價烴基；然而，烯基代表此一包含至少一個碳碳雙鍵的基團(諸如在烯丙基中)；類似地，炔基就代表此一包含至少一個碳碳三鍵的基團(諸如在炔丙基中)。在包含多於一個雙鍵之烯基或炔基的實例中，
 15 這些鍵結通常不累加，而是可以交替順序排列，諸如在-[CH=CH-]_n或-[CH=C(CH₃)-]_n中，其中n可例如從範圍2-50。若其它方面未定義時，較佳的烷基包含1-22個碳原子；較佳的烯基及炔基每種包含2-22個碳原子，特別是3-22個碳原子。

20 若指出經岔斷時，多於一個(特別是多於2個)碳原子的任何烷基部分或諸如為另一部分的一部分之烷基或伸烷基部分可由雜官能基諸如O、S、COO、OCNR₁₀、OCOO、OCONR₁₀、NR₁₀CNR₁₀或NR₁₀岔斷，其中R₁₀為H、C₁-C₁₂烷基、C₃-C₁₂環烷基、苯基。在一般欲插入一個碳碳鍵結的

每個實例中，它們可由一或多個這些間隔子基團岔斷，但此不由含有雜雜鍵結(例如，O-O、S-S、NH-NH等等)的基團進行；若經岔斷的烷基額外經取代時，此取代基通常對雜原子不呈 α 位置。若在一個基團中發生二或更多個型式

5 -O-、-NR₁₀-、-S-之岔斷基團時，它們經常相同。

因此，名稱“烷基”無論在哪裏使用主要包括特別未岔斷，及若適當的話，經取代的C₁-C₂₂烷基，諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、異丁基、三級丁基、2-乙基丁基、正戊基、異戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、異庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、
10 十八烷基。烷氧基為烷基-O-；烷硫基為烷基-S-。

鹵烷基代表經由鹵素取代的烷基；此包括全鹵化的烷基，諸如全氟烷基，特別是C₁-C₄全氟烷基，其可為分支或未分支的基團，諸如例如，-CF₃、-CF₂CF₃、-CF₂CF₂CF₃、-CF(CF₃)₂、-(CF₂)₃CF₃及-C(CF₃)₃。

20 芳烷基在所提供的定義內通常選自於C₇-C₂₄芳烷基，較佳為C₇-C₁₅芳烷基(其可經取代)，諸如例如，苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苯乙基、 α -甲基苄基、 α,α -二甲基苄基、 ω -苯基-丁基、 ω -苯基-辛基、 ω -苯基-十二烷基；或在苯基環上由一至三個C₁-C₄烷基取代的苯基-C₁-C₄烷基，諸如例如，

2-甲基苄基、3-甲基苄基、4-甲基苄基、2,4-二甲基苄基、2,6-二甲基苄基或4-三級丁基苄基或3-甲基-5-(1',1',3',3'-四甲基-丁基)-苄基。

因此，名稱“烯基”無論在哪裏使用主要包括特別未飽斷，及若適當的話，經取代的 C_2 - C_{22} 烷基，諸如乙烯基、烯丙基等等。

C_{2-24} 炔基為直鏈或分支且較佳為 C_{2-8} 炔基(其可未經取代或經取代)，諸如例如，乙炔基、1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1,4-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基、順-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、反-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、1,3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基或1-二十四碳炔-24-基。

脂肪族環部分包括環烷基、脂肪族雜環部分和其不飽和變體，諸如環烯基。環烷基(諸如 C_3 - C_{18} 環烷基)較佳為 C_3 - C_{12} 環烷基或該環烷基經由一至三個 C_1 - C_4 烷基取代，及包括環丙基、環丁基、環戊基、甲基環戊基、二甲基環戊基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基、三甲基環己基、三級丁基環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十二烷基、1-金剛烷基或2-金剛烷基。環己基、1-金剛烷基及環戊基最佳。 C_3 - C_{12} 環烷基包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基；在這些殘基當中，較佳者為 C_3 - C_6 環烷基和環十二烷基，特別是環己基。進一步發生的環結構為通常包含5至7個環成員之雜環脂肪族環，在此些當中，至少1(特

別是1-3)個雜部分通常選自於O、S、NR₁₀，其中R₁₀如上述對岔斷NR₁₀-基團之解釋；其實施例包括由S、O或NR₁₀岔斷的C₄-C₁₈環烷基，諸如哌啶基、四氫呋喃基、哌嗪基及嗎福啉基。不飽和變體可藉由在2個毗連的環成員上除去氫原子

5 隨著在其之間形成雙鍵而衍生自這些結構；此部分之實施例有環己烯基。

烷基(諸如C₁-C₂₄烷基)為直鏈或分支基團，例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基、戊氧基、異戊氧基或三級戊氧基、庚

10 氧基、辛氧基、異辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷基氧基、十二烷基氧基、十四烷基氧基、十五烷基氧基、十六烷基氧基、十七烷基氧基及十八烷基氧基。

C₆-C₁₈環烷基有例如環戊氧基、環己氧基、環庚氧基或環辛氧基，或該環烷基經由一至三個C₁-C₄烷基取代，

15 例如，甲基環戊氧基、二甲基環戊氧基、甲基環己氧基、二甲基環己氧基、二甲基環己氧基或三級丁基環己氧基。

C₆-C₂₄芳氧基典型為苯氧基或經由一至三個C₁-C₄烷基取代的苯氧基，諸如例如，鄰-、間-或對-甲基苯氧基、2,3-二甲基苯氧基、2,4-二甲基苯氧基、2,5-二甲基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、3,4-二甲基苯氧基、3,5-二甲基苯氧基、2-

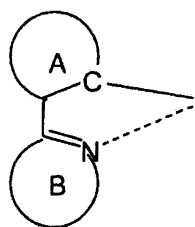
20 甲基-6-乙基苯氧基、4-三級丁基苯氧基、2-乙基苯氧基或2,6-二乙基苯氧基。

C₆-C₂₄芳烷基典型為苯基-C₁-C₉烷基，諸如例如，苄氧基、 α -甲基苄氧基、 α,α -二甲基苄氧基或2-苯基乙氧基。

C_1 - C_{24} 烷硫基為直鏈或分支烷硫基，諸如例如，甲硫基、乙硫基、丙硫基、異丙硫基、正丁硫基、異丁硫基、戊硫基、異戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基、癸硫基、十四烷硫基、十六烷硫基或十八烷硫基。

- 5 矽烷基(諸如 $SiRR'R''$)較佳為Si經由二或較佳三個選自於未經取代或經取代如上述定義的烴基或烴氧基(其中取代基較佳為除了經取代的矽烷基外)，或經由未經取代或經取代的雜芳基部分取代。在Si僅攜帶二個取代基的實例中，此矽烷基為型式 $-SiH(R_2)$ ，而 R_2 較佳為烴基或烴氧基。
- 10 較佳的烴基(氧基)為 C_1 - C_{20} 烷基(氧基)、芳基(氧基)諸如苯基(氧基)、 C_1 - C_9 烷基苯基(氧基)，其中“(氧基)”代表可選擇的連結子“-O-“(其可存在或不存在)。更佳為三個 C_1 - C_{20} -烷基或-烷氧基取代基，即，經取代的矽烷基於是為 $Si(R_{12})_3$ 且 R_{12} 為 C_1 - C_{20} -烷基或-烷氧基，特別是三個 C_1 - C_8 -烷基取代
- 15 基，諸如甲基、乙基、異丙基、三級丁基或異丁基。

在一個具體實例中，本發明係有關一種金屬錯合物，其包含至少一個如上所述的配位基LDH或LTH及至少一個如在WO 06/067074中所描述的配位基，諸如下式之一

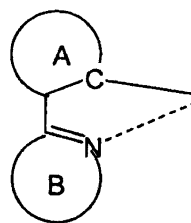


($L = \begin{matrix} CyC \\ CyN \end{matrix}$)。

- 20 在此種類的較佳配位基中，環系統B(於此之後亦指為吡啶基，然而不限為吡啶基)包括苯基、經取代的苯基、萘

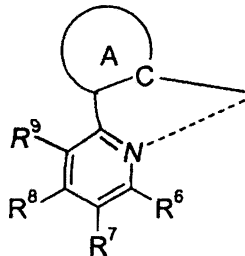
- 基、經取代的萘基、呋喃基、經取代的呋喃基、苯并呋喃基、經取代的苯并呋喃基、噻吩基、經取代的噻吩基、苯并噻吩基、經取代的苯并噻吩基及其類似基團。在經取代的苯基、經取代的萘基、經取代的呋喃基、經取代的苯并呋喃基、經取代的噻吩基及經取代的苯并噻吩基上之取代基包括 C_1 - C_{24} 烷基、 C_2 - C_{24} 烯基、 C_2 - C_{24} 炔基、芳基、雜芳基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、氰基、 C_2 - C_{24} 醯基、 C_1 - C_{24} 烷氧基羰基、硝基、鹵素原子、烷撐二氧基及其類似基團。

在該具體實例中，配位基



(L) 更佳為式

10

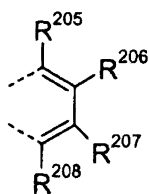


之基團，其中 R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 彼此各自獨立

地為氫、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_2 - C_{24} 烯基、 C_2 - C_{24} 炔基、芳基、雜芳基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、氰基、醯基、烷氧基羰基、硝基或鹵素原子；或

二個取代基 R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 彼此毗連在一起形成基團

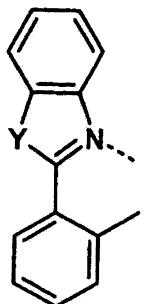
15

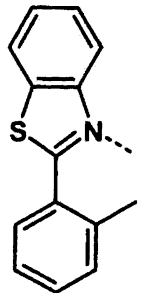


，其中 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 及 R^{208} 彼此各自獨立地為 H

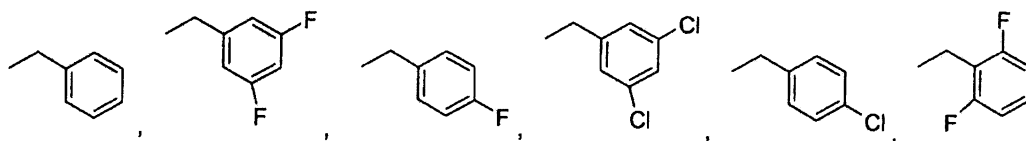
或 C_1 - C_8 烷基；

環A代表選擇性經取代的芳基或雜芳基；或環A可與黏結至環A之吡啶基一起以形成環；由 R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 所表示的烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、烷氧基、烷硫基、鹼基及烷氧基羰基可經取代。

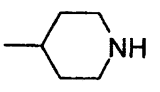
5 較佳的配位基L種類之另一個實施例為式  之化合

物，特別是 ，其中Y為S、O、 NR^{200} ，其中 R^{200} 為氫；

C_1 - C_4 烷基； C_2 - C_4 烯基；選擇性經取代的 C_6 - C_{10} 芳基，特別是苯基； $-(CH_2)_r$ -Ar，其中Ar為選擇性經取代的 C_6 - C_{10} 芳基，特別是

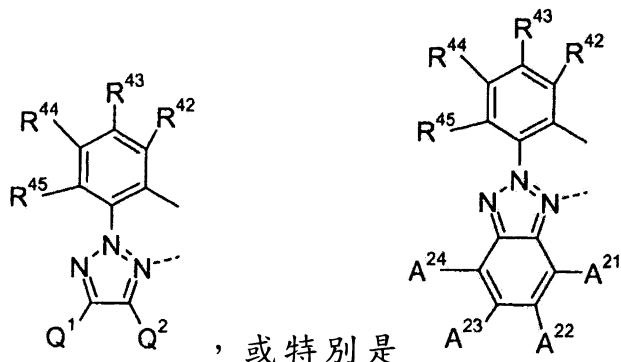


10 ； $-(CH_2)_{r'}X^{20}$ 基團，其中 r' 為整數1至5， X^{20} 為鹵素(特別是F或Cl)、羥基、氰基、 $-O-C_1-C_4$ 烷基、二(C_1 - C_4 烷基)胺基、胺基或氰基； $-(CH_2)_rOC(O)(CH_2)_{r''}CH_3$ 基團，其中r為1或2

及 r'' 為 0 或 1 ； 、 $-NH-PH$ 、 $-C(O)CH_3$ 、

$-CH_2-O-(CH_2)_2-Si(CH_3)_3$ 或 。

另一種較佳的配位基L種類描述在WO 06/000544中，
其中根據本發明可有利地使用下列物質：



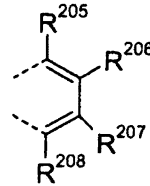
Q^1 及 Q^2 彼此各自獨立地為氫、 C_1 - C_{24} 烷基或 C_6 - C_{18} 芳基；

5 A^{21} 為氫、鹵素、 C_1 - C_4 烷氧基或 C_1 - C_4 烷基；

A^{22} 為氫、鹵素、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基；

A^{23} 為氫、鹵素、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基；

A^{24} 為氫、鹵素、 C_1 - C_4 烷氧基或 C_1 - C_4 烷基；或



A^{22} 及 A^{23} 、或 A^{23} 及 A^{24} 一起形成基團

10 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 及 R^{208} 彼此各自獨立地為H、鹵素、 C_1 - C_{12} 烷氧基或 C_1 - C_{12} 烷基；

R^{42} 為H、鹵素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基或 C_1 - C_4 全氟烷基；

15 R^{43} 為H、鹵素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_4 全氟烷基、 C_7 - C_{15} 芳烷基或 C_6 - C_{10} 芳基；

R^{44} 為H、鹵素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{15} 芳烷基或 C_1 - C_4 全氟烷基；

R^{45} 為H、鹵素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基或 C_1 - C_4 全氟

烷基；

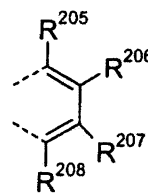
更特別的是，其中：

A^{21} 為氫；

A^{22} 為氫、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷基或苯基；

5 A^{23} 為氫、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷基或苯基；

A^{24} 為氫；或



A^{23} 及 A^{24} 、或 A^{23} 及 A^{24} 一起形成基團 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 及 R^{208} 彼此各自獨立地為 H 或 C_1 - C_8 烷基；

R^{42} 為 H、F、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基或 C_1 - C_4 全氟烷基；

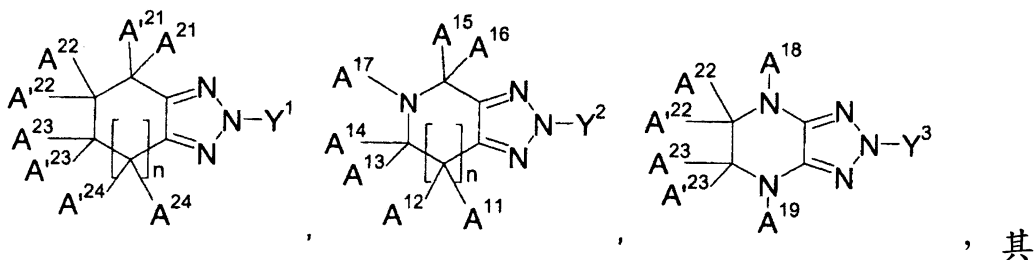
10 R^{43} 為 H、F、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_1 - C_4 全氟烷基或苯基；

R^{44} 為 H、F、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基或 C_1 - C_4 全氟烷基；及

R^{45} 為 H、F、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基或 C_1 - C_4 全氟烷基。

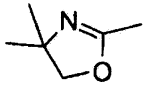
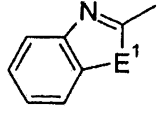
此配位基種類的進一步實施例描述在 WO 06/000544
15 中，從第14頁第12行至第18頁第3行；及在該文件的第21-56及67-72頁之實施例中，此些段落藉此以參考方式併入本文。

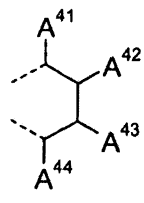
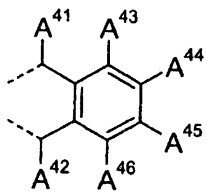
另一種較佳的配位基 L 種類描述在專利申請案案號 PCT/EP2006/069803 中，其中根據本發明可有利地使用下列物質：

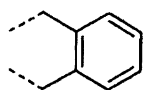


中n為0、1或2，特別是1；

- A^{12} 、 A^{14} 、 A^{16} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 及 A^{24} 彼此各自獨立地為氫、CN、鹵素、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、 C_1 - C_{24} 全氟烷基、 C_6 - C_{18} 芳基(其選擇性經由G取代)；
 5 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、或 $-COOR^{27}$ 、或 C_2 - C_{10} 雜芳基(其選擇性經由G取代)；或 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_5 - C_{12} 環烷氧基、 C_5 - C_{12} 環烷硫基，其

每個選擇性經由G取代；特別是式  或  之基團；或2個毗連基團 A^{12} 、 A^{14} ，或 A^{14} 、 A^{17} ，或 A^{17} 、 A^{16} ，或 A^{21} 、 A^{22} ，或 A^{22} 、 A^{23} ，或 A^{23} 、 A^{24} ，或 A^{18} 、 A^{22} ，或 A^{23} 、

- 10 A^{19} 鍵結至鄰位原子一起為式 , 或  之基團，其中 A^{41} 、 A^{42} 、 A^{43} 、 A^{44} 、 A^{45} 、 A^{46} 及 A^{47} 彼此各自獨立地為H、鹵素、CN、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_1 - C_{24} 全氟烷基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、 C_6 - C_{18} 芳基(其可選擇性經由G取代)、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、或 $-COOR^{27}$ 、或 C_2 - C_{10} 雜芳基；

- 15 特別是 , 或  ；

同時 A^{11} 、 A^{13} 、 A^{15} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 及 A^{24} 每個各自獨立地為氫或 C_1 - C_{24} 烷基；或2個毗連基團 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} 、 A^{16} 、 A^{21} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{22} 、 A^{23} 、 A^{23} 、 A^{24} 、 A^{24} 鍵結至相同碳原子一起為 $=O$ 或 $=NR^{25}$ 或 $=N-OR^{25}$ 或 $=N-OH$ ；

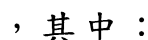
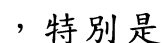
- 20 E^1 為O、S或 NR^{25} ；

—



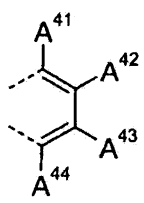
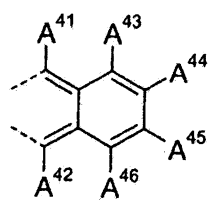
—

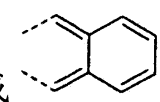
10



E^2 為 -S-、-O- 或 -NR^{25'}，其中 R^{25'} 為 C₁-C₂₄ 烷基或 C₆-C₁₀ 芳基；

R¹¹⁰ 為 H、CN、C₁-C₂₄ 烷基、C₁-C₂₄ 烷氧基、C₁-C₂₄ 烷基硫基、-NR²⁵R²⁶、-CONR²⁵R²⁶ 或 -COOR²⁷；或

5 R⁴² 及 R⁴³ 為式 ，或 之基團，其中 A⁴¹、A⁴²、A⁴³、A⁴⁴、A⁴⁵、A⁴⁶ 及 A⁴⁷ 彼此各自獨立地為 H、鹵素、CN、C₁-C₂₄ 烷基、C₁-C₂₄ 全氟烷基、C₁-C₂₄ 烷氧基、C₁-C₂₄ 烷基硫基、C₆-C₁₈ 芳基(其可選擇性經由 G 取代)、-NR²⁵R²⁶、-CONR²⁵R²⁶、或 -COOR²⁷、或 C₂-C₁₀ 雜芳基；特

10 別是 ，或 ；

R⁴⁴ 為氫、CN 或 C₁-C₂₄ 烷基、C₁-C₂₄ 烷基(其經由 F、鹵素取代，特別是 F)、C₆-C₁₈-芳基、C₆-C₁₈-芳基(其經由 C₁-C₁₂ 烷基取代或 C₁-C₈ 烷氧基)；

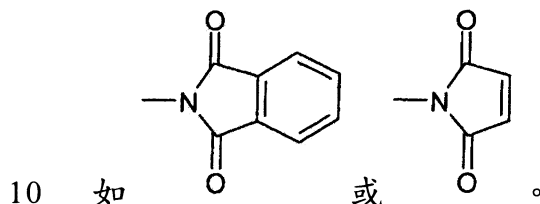
15 R⁴⁵ 為氫、CN 或 C₁-C₂₄ 烷基、C₁-C₂₄ 烷基(其經由 F、鹵素取代，特別是 F)、C₆-C₁₈-芳基、C₆-C₁₈-芳基(其經由 C₁-C₁₂ 烷基取代或 C₁-C₈ 烷氧基)；

A^{11'}、A^{12'}、A^{13'} 及 A^{14'} 彼此各自獨立地為 H、鹵素、CN、C₁-C₂₄ 烷基、C₁-C₂₄ 烷氧基、C₁-C₂₄ 烷基硫基、-NR²⁵R²⁶、-CONR²⁵R²⁶ 或 -COOR²⁷；

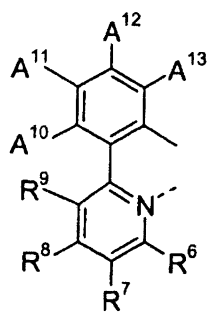
20 R⁶⁸ 及 R⁶⁹ 彼此各自獨立地為 C₁-C₂₄ 烷基，特別是 C₄-C₁₂ 烷基，特別是己基、庚基、2-乙基己基及辛基，其可由一

或二個氧原子岔斷；

R^{70} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 、 R^{90} 、 R^{91} 、 R^{92} 及 R^{93} 彼此各自獨立地為H、鹵素，特別是F、CN、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 或 $-COOR^{27}$ ，其中 R^{25} 、 R^{26} 及 R^{27} 如上述所定義及G為 C_1 - C_{18} 烷基、 $-OR^{305}$ 、 $-SR^{305}$ 、 $-NR^{305}R^{306}$ 、 $-CONR^{25}R^{306}$ 或-CN，其中 R^{305} 及 R^{306} 彼此各自獨立地為 C_6 - C_{18} 芳基； C_6 - C_{18} 芳基，其經由 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代； C_1 - C_{18} 烷基或由-O-岔斷的 C_1 - C_{18} 烷基；或 R^{305} 及 R^{306} 一起形成五或六員環，諸



另一個較佳的配位基L種類為下式之化合物：



，其中 R^6 為氫、鹵素(特別是F或Cl)、硝基、 C_1 - C_4

烷基、 C_1 - C_4 全氟烷基、 C_1 - C_4 烷氧基或選擇性經取代的
 C_6 - C_{10} 芳基，特別是苯基；

15 R^7 為氫、鹵素(特別是F或Cl)、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 全氟
烷基、選擇性經取代的 C_6 - C_{10} 芳基(特別是苯基)或選擇性經
取代的 C_6 - C_{10} 全氟芳基(特別是 C_6F_5)；

R^8 為氫、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_1 - C_4 全氟烷基、

選擇性經取代的C₆-C₁₀芳基(特別是苯基)或選擇性經取代的C₆-C₁₀全氟芳基(特別是C₆F₅)；

R⁹為氫、鹵素(特別是F或Cl)、硝基、氰基、C₁-C₄烷基、C₁-C₄全氟烷基、C₁-C₄烷氧基或選擇性經取代的C₆-C₁₀芳基(特別是苯基)；

A¹⁰為氫、鹵素(特別是F或Cl)、硝基、氰基、C₁-C₄烷基、C₂-C₄烯基、C₁-C₄全氟烷基、-O-C₁-C₄全氟烷基、三(C₁-C₄烷基)矽烷基(特別是三(甲基)矽烷基)、選擇性經取代的C₆-C₁₀芳基(特別是苯基)、或選擇性經取代的C₆-C₁₀全氟芳基(特別是C₆F₅)；

A¹¹為氫、鹵素(特別是F或Cl)、硝基、氰基、C₁-C₄烷基、C₂-C₄烯基、C₁-C₄全氟烷基、-O-C₁-C₄全氟烷基、三(C₁-C₄烷基)矽烷基(特別是三(甲基)矽烷基)、選擇性經取代的C₆-C₁₀芳基(特別是苯基)、或選擇性經取代的C₆-C₁₀全氟芳基(特別是C₆F₅)；

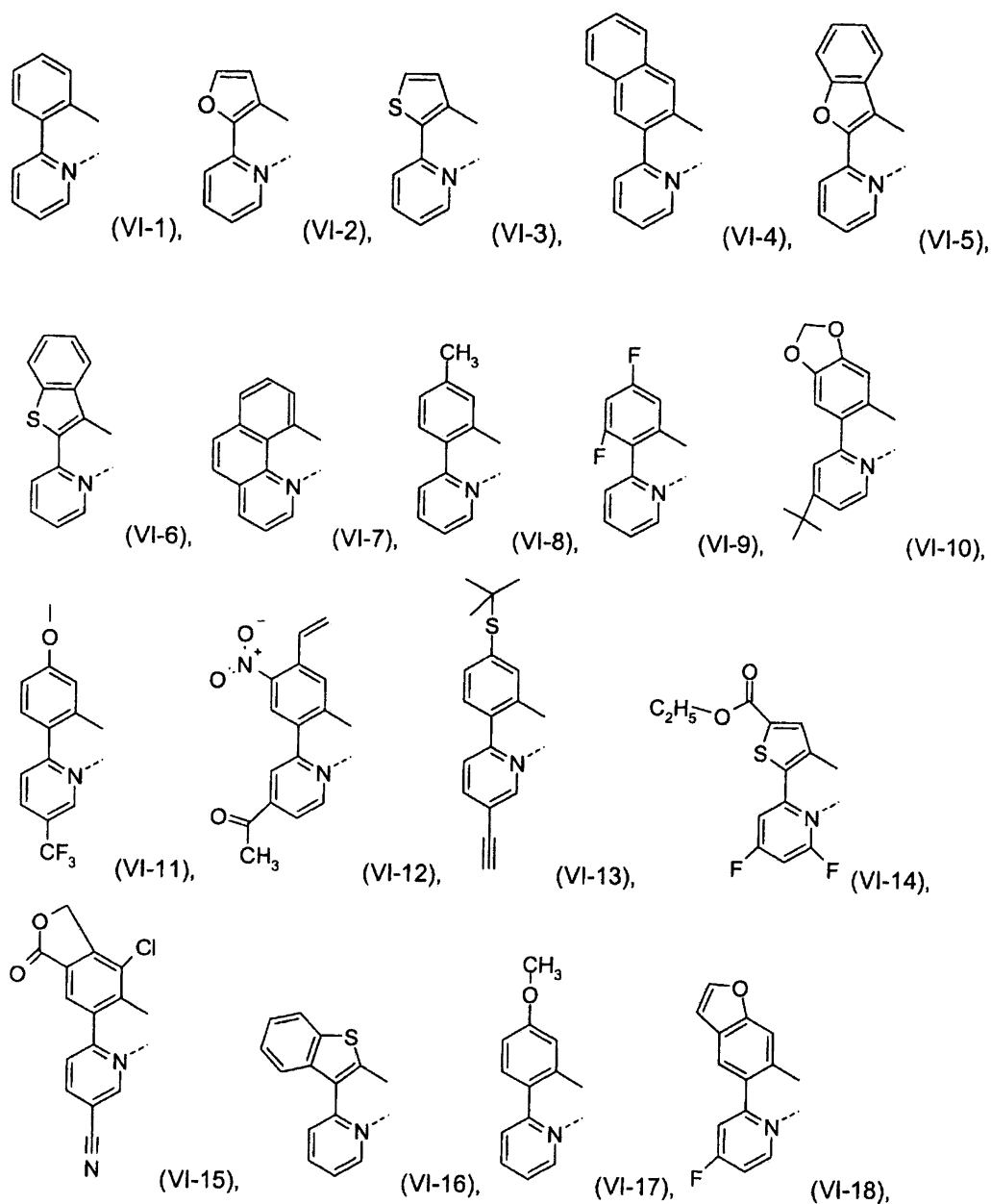
A¹²為氫、鹵素(特別是F或Cl)、硝基、羥基、巰基、胺基、C₁-C₄烷基、C₂-C₄烯基、C₁-C₄全氟烷基、C₁-C₄烷氧基、-O-C₁-C₄全氟烷基、-S-C₁-C₄烷基、-(CH₂)_rX²⁰基團(其中r為1或2，X²⁰為鹵素(特別是F或Cl)、羥基、氰基、-O-C₁-C₄烷基、二(C₁-C₄烷基)胺基)、-CO₂X²¹(其中X²¹為H或C₁-C₄烷基)、-CH=CHCO₂X²²(其中X²²為C₁-C₄烷基)、-CH(O)、-SO₂X²³、-SOX²³、-NC(O)X²³、-NSO₂X²³、-NHX²³、-N(X²³)₂(其中X²³為C₁-C₄烷基)、三(C₁-C₄烷基)矽氧烷基、選擇性經取代的-O-C₆-C₁₀芳基(特別是苯氧基)、環己基、選擇性經取

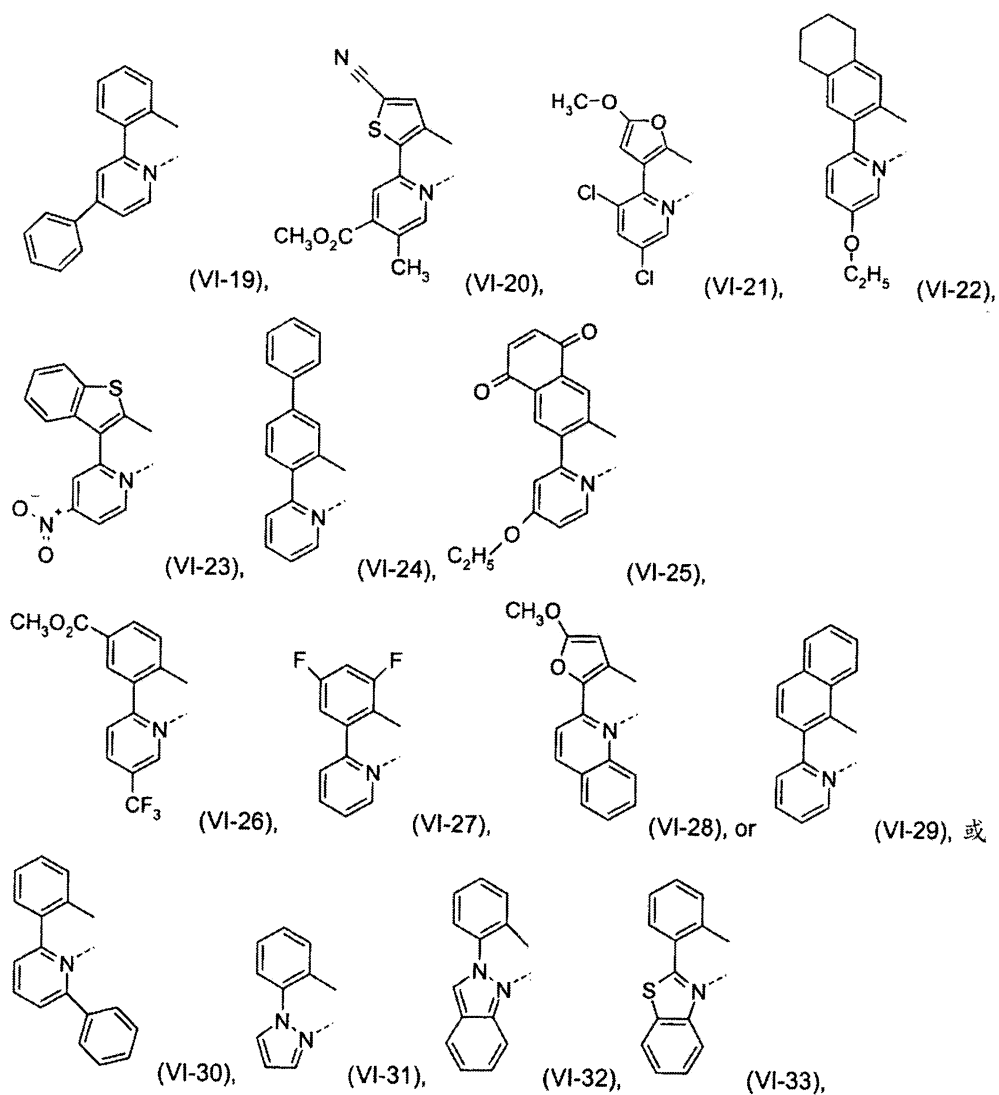
代的C₆-C₁₀芳基(特別是苯基)、或選擇性經取代的C₆-C₁₀全
 氟芳基(特別是C₆F₅)；及

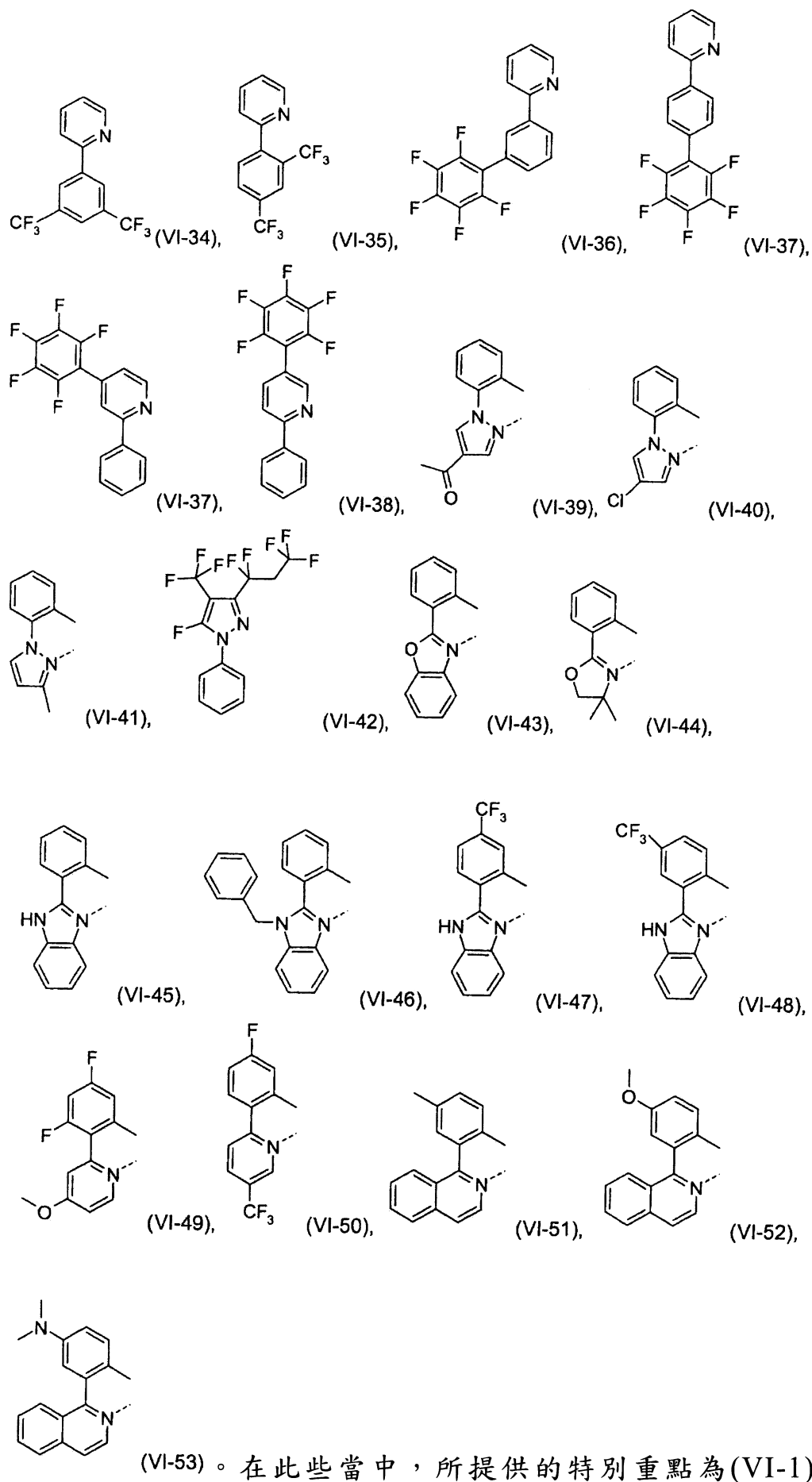
A¹³為氫、硝基、氰基、C₁-C₄烷基、C₂-C₄烯基、C₁-C₄
 全氟烷基、-O-C₁-C₄全氟烷基、三(C₁-C₄烷基)矽烷基或選擇

5 性經取代的C₆-C₁₀芳基。

L的特定實施例有下列化合物(VI-1)至(VI-53)：







至(VI-47)和下列實施例那些。

較佳的錯合物為式(I)或(I')，其中：

L各自獨立地為二牙配位基 CyC_{CyN} 或 CyC_{CyC} ，其中2個部分

CyC 及 CyN 或 CyC 及 CyC 由化學鍵連接；及

- 5 LDH為式II之二牙配位基及LTH為式II'之LDH的二聚物，其黏結至2個金屬原子M，其中：

W選自於O、S、 NR_4 、 CR_5R_6 ；

X為N或 CR_7 ；

Y選自於O、S、 NR_8 ；

- 10 R_1 、 R_2 各自獨立地選自於H、未經取代或經取代的 C_1 - C_{18} 烷基、未經取代或經取代的 C_2 - C_{18} 烯基、未經取代或經取代的 C_5 - C_{10} 芳基、未經取代或經取代的 C_2 - C_{10} 雜芳基、 C_1 - C_{18} 醯基、鹵素、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_{18} 烷硫基、 C_1 - C_{18} 醯基、 C_5 - C_{10} 芳基、 C_3 - C_{12} 環烷基、 C_1 - C_{18} 醯氧基、 C_5 - C_{10}
- 15 芳氧基、 C_3 - C_{12} 環烷氧基；或來自殘基COR、 $\text{CH}=\text{NR}$ 、 $\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ 、 $\text{CH}=\text{N}-\text{OR}$ 、 COOR 、 CONHR 、 CONRR' 、 $\text{CONH}-\text{NHR}$ 、 $\text{CONH}-\text{NRR}'$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 SO_2NHR 、 $\text{SO}_2\text{NRR}'$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}-\text{NHR}$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}-\text{NRR}'$ 、 $\text{S}(\text{O})\text{R}$ 、 $\text{S}(\text{O})\text{OR}$ 、 $\text{S}(\text{O})\text{NHR}$ 、 $\text{S}(\text{O})\text{NRR}'$ 、 $\text{S}(\text{O})\text{NH}-\text{NHR}$ 、 $\text{S}(\text{O})\text{NH}-\text{NRR}'$ 、
- 20 $\text{SiRR}'\text{R}''$ 、 PORR' 、 $\text{PO}(\text{OR})\text{R}'$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_2$ 、 $\text{PO}(\text{NHR})_2$ 、 $\text{PO}(\text{NRR}')_2$ 、 CN 、 NO_2 、 NHR 、 NRR' 、 $\text{NH}-\text{NHR}$ 、 $\text{NH}-\text{NRR}'$ 、 CONROH ；

其中R、R'及R''各自獨立地選自於 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_6

鹵烷基、苯基、環戊基、環己基；及R亦可為氫；

或鄰近的殘基 R_1 及 R_2 形成一有機架橋基團而與它們所鍵結的碳原子一起完成一碳環或雜環、非芳香族或較佳為芳香族的6員環，其可選擇性經取代；

- 5 R_4 、 R_5 、 R_6 各自獨立地為H、未經取代或經取代的 C_1 - C_8 烷基、未經取代或經取代的 C_2 - C_8 烯基、未經取代或經取代的苯基；

- 10 R_7 (若存在的話)與其鄰近的殘基 R_3 一起形成一有機架橋基團而與它們所鍵結的碳原子完成一芳香族6員環，其可選擇性經取代；及在W為O、 NR_4 、 CR_5R_6 及/或Y包含氮原子的實例中， R_7 亦包括提供用於 R_4 的意義；

或 R_3 為H、未經取代或經取代的 C_1 - C_{18} 烷基、未經取代或經取代的 C_2 - C_{18} 烯基、未經取代或經取代的苯基、未經取代或經取代的 C_2 - C_{10} 雜芳基、 C_1 - C_{18} 醯基；及

- 15 R'_3 為未經取代或經取代的 C_1 - C_8 伸烷基、未經取代或經取代的 C_2 - C_8 伸烯基、未經取代或經取代的伸苯基、未經取代或經取代的 C_2 - C_{10} 雜伸芳基、 C_2 - C_8 二伸醯基；

- 20 R_8 選自於氫、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_5 - C_{10} 芳基、 C_4 - C_{10} 雜芳基；及拉電子取代基，諸如 SO_2R' 、 SO_3R' 、 SO_2NHR' 、 SO_2NRR' 、 $SO_2NH-NHR'$ 、 $SO_2NH-NRR'$ 、 C_1 - C_{18} 醯基、 C_1 - C_8 鹵烷基；

諸如式(I)或(I')那些，其中：

Y為O或 NR_8 ；

M選自於Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Mo、Cr、Mn、

Ta、V、Cu、Fe、Ru、Ni、Co、Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Ag及Au；

- R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 如上述所定義，及若經取代的話，此取代基選自於鹵素、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷硫基、經由 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基或鹵素取代的苄醯基、經由 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基或鹵素取代之苄醯氧基、苯基、苯基氧基、 C_3 - C_{12} 環烷基、 C_3 - C_{12} 環烷氧基；或來自殘基COR、OCOR、COOR、CONHR、CONRR'、 SO_2R 、 SO_3R 、 SO_2NHR 、 SO_2NRR' 、 $SiRR'R''$ 、PORR'、 $PO(OR)R'$ 、 $PO(OR)_2$ 、CN、 NO_2 、NHR、NRR'、NH-NHR、NH-NRR'；

其中R、R'及R''各自獨立地選自於 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_6 鹵烷基、苯基、環戊基、環己基；及R亦可為氫。

更佳的錯合物為式I，其中：

n為整數1，

- 15 M為Co、Fe，或特別是Ir、Rh，及m為2；或
M為Ni、Rh、Ru，或特別是Pd、Pt，及m為1；

R_1 、 R_2 各自獨立地選自於H、未經取代或經取代的 C_1 - C_8 烷基、未經取代或經取代的苯基、鹵素、 C_1 - C_8 烷氧基、COR、COOR、 SO_2R 、CN、NHR、NRR'；

- 20 或鄰近的殘基 R_1 及 R_2 形成一有機架橋基團而與它們所鍵結的碳原子一起完成環痕化的苯基環，其可選擇性經取代；

R_5 、 R_6 各自獨立地為H、未經取代或經取代的 C_1 - C_8 烷基、未經取代或經取代的 C_2 - C_8 烯基、未經取代或經取代的

苯基；

R_4 如對 R_5 的定義或為H；

R_7 (若存在的話)與其鄰近的殘基 R_3 一起形成一有機架橋基團而與它們所鍵結的碳原子完成苯基環，其可選擇性
5 經取代；及在W為O、 NR_4 、 CR_5R_6 及/或Y包括氮原子的實例中， R_7 亦包括氫、 C_1 - C_4 烷基；

或 R_3 為未經取代或經取代的 C_1 - C_8 烷基、未經取代或經取代的 C_2 - C_8 烯基、未經取代或經取代的苯基；及

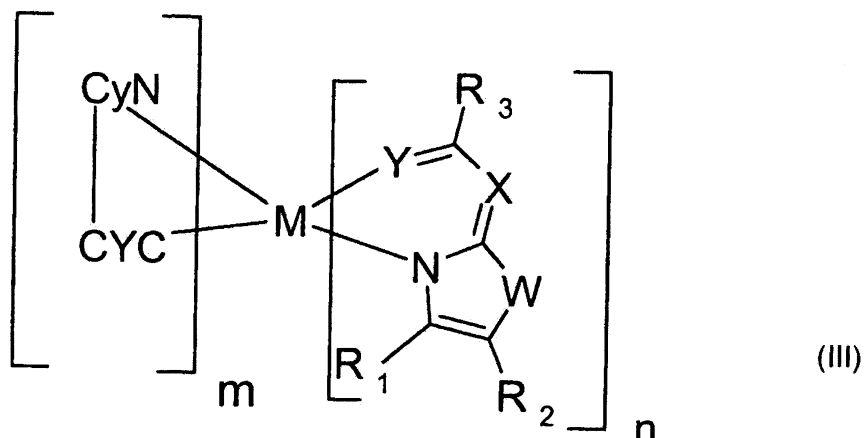
任何取代基(若存在的話)選自於鹵素、 C_1 - C_8 烷基、
10 C_1 - C_8 烷氧基、苯基、苯基氧基、COR、OCOR、COOR、 SO_2R 、CN、NHR、NRR'；及

R 、 R' 及 R'' 各自獨立地選自於 C_1 - C_6 烷基；及 R 亦可為氫；

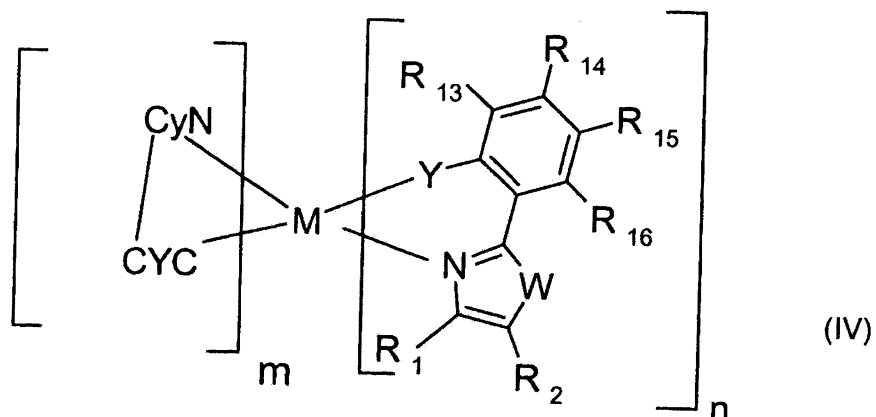
R_8 為H、 SO_2-R_{11} 、 $CO-R_{11}$ ，其中 R_{11} 為 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 鹵烷基、苯基、經由鹵素取代的苯基。

15 特別的工藝興趣有Y為O的那些化合物。同樣地，工藝興趣有 R_3 不為氫之那些化合物。

對本發明的某些更佳錯合物來說，實施例有下式那些：



及



及其互變體形式；

其中 $\begin{smallmatrix} \text{CyC} \\ \text{CyN} \end{smallmatrix}$ 為如上述所定義之二牙C,N-黏結配位基；

n為1；

5 M為Ir及m為2；或

M為Pt及m為1；

W為O、S、NR₄、CR₅R₆；

X為N或CH；

Y為O或NR₈；

10 R₁、R₂各自獨立地選自於H、C₁-C₈烷基、苯基、鹵素、C₁-C₈烷氧基、CN、NHR、NRR'；

或R₁及R₂與它們所鍵結的碳原子一起形成環痕化的苯基環，其可選擇性經取代；

R₃為H、未經取代或經取代的C₁-C₈烷基、未經取代或

15 經取代的C₂-C₈烯基、未經取代或經取代的苯基；

R₄、R₅、R₆各自獨立地為H或C₁-C₈烷基；

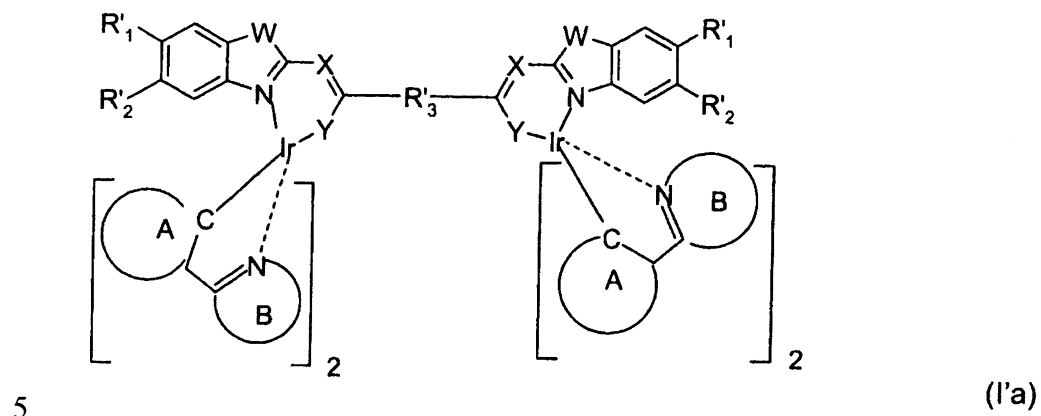
R₈為H、C₁-C₈烷基、COR、SO₂R；

R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆各自獨立地為氫或一取代基；及

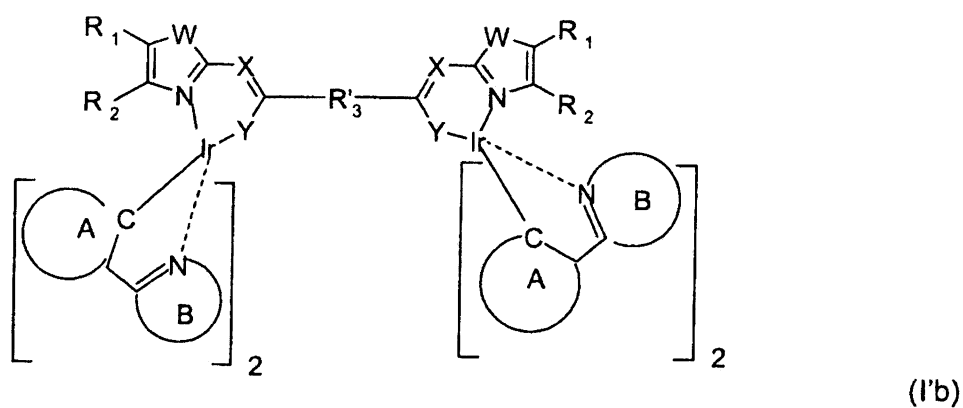
任何取代基(若存在的話)選自於鹵素、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、COR、NHR、NRR'；及

R、R'及R''各自獨立地選自於 C_1-C_6 烷基及R亦可為氫。

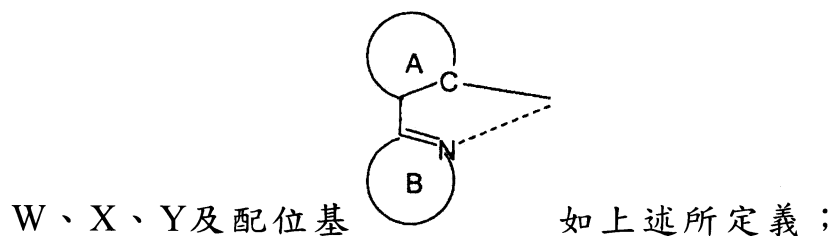
式I'的二聚體錯合物之實施例包括下式那些：



或



其中



- 10 R_1 、 R_2 各自獨立地選自於H、未經取代或經取代的 C_1-C_8 烷基、未經取代或經取代的苯基、鹵素、 C_1-C_8 烷氧基、

COR、COOR、SO₂R、CN、NHR、NRR'；

R'₁及R'₂各自獨立地為氫或一取代基，其中：

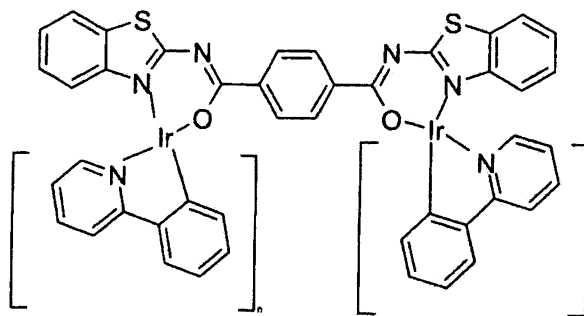
任何取代基(若存在的話)可選自於鹵素、C₁-C₈烷基、
基、苯基、苯基氧基、COR、OCOR、COOR、SO₂R、CN、

5 NHR、NRR'；及

R、R'及R''各自獨立地選自於C₁-C₆烷基；且R亦可為
氫；及

R'₃為未經取代或經取代的C₁-C₈伸烷基、未經取代或經
取代的C₂-C₈伸烯基、未經取代或經取代的伸苯基；

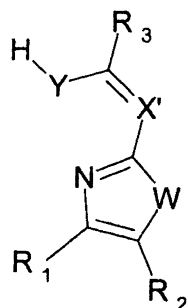
10 諸如化合物



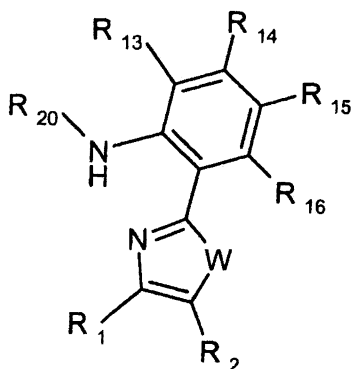
其中n=2。

可遵循在此項技藝中已知之方法將本金屬錯合物轉換
成合適的層；包含該些層之電致發光元件的架構已在技藝
15 中熟知(參見例如，WO 04/017043及上述提及的進一步文
件)。

式II之某些配位基為已知化合物，但是某些更有興趣的
配位基為新穎的化合物。因此，本發明包括式V或VI之化
合物：



(V)



(VI)

或其互變體；

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 W 及 Y 如對本發明之金屬錯合物所定義；

X' 為 N ，及在 W 為 O 、 NR_4 、 CR_5R_6 及/或 Y 包含氮原子的

5 實例中， X' 亦可代表 CR_{17} ；

R 為 C_1 - C_{12} 烷基、苯基，或該苯基或 C_1 - C_{12} 烷基經由
 C_1 - C_4 烷氧基或鹵素取代；

R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 之至少一個為推電子取代基，且選
自於下列較佳：鹵素、羥基、 OR 、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧
10 基、 C_1 - C_{18} 烷硫基、 C_1 - C_{18} 鹼氧基、 NH - C_1 - C_{18} 鹼基、 $NR''R'$ 、
 NH - $NR''R'$ 、 $CONR'OH$ ；特別是，其中 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16}
之一為選自於下列的推電子取代基：羥基、 OR 、 C_1 - C_{18} 烷
基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_{18} 烷硫基、 $NR''R'$ ；

然而，剩餘的 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 亦可各自獨立地選自

- 於氮或如上述進一步定義之取代基，例如鹵素、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 醯基、 C_5 - C_{10} 芳基、 C_3 - C_{12} 環烷基、 C_5 - C_{10} 芳氧基、 C_3 - C_{12} 環烷氧基；或來自殘基 COR' 、 $CH=NR'$ 、 $CH=N-OH$ 、 $CH=N-OR'$ 、 $COOR'$ 、 $CONHR'$ 、 $CONRR'$ 、 $CONH-NHR'$ 、
 5 $CONH-NRR'$ 、 SO_2R' 、 SO_3R' 、 SO_2NHR' 、 SO_2NRR' 、 $SO_2NH-NHR'$ 、 $SO_2NH-NRR'$ 、 $S(O)R'$ 、 $S(O)OR'$ 、 $S(O)NHR'$ 、 $S(O)NRR'$ 、 $S(O)NH-NHR'$ 、 $S(O)NH-NRR'$ 、 $SiRR'R''$ 、 $POR''R'$ 、 $PO(OR'')R'$ 、 $PO(OR')_2$ 、 $PO(NHR')_2$ 、 $PO(NRR')_2$ 、 CN 、 NO_2 、 NHR' 、 NRR' 、 $NH-NHR'$ 、 $NH-NRR'$ 、
 10 $CONR'OH$ ；及特別是氮或烷基；

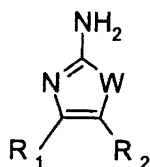
R' 及 R'' 各自獨立地為如對 R 之定義或氮；

R_{17} 為 H 、 C_1 - C_6 烷基；及

- R_{20} 為選自於下列的拉電子殘基： SO_2R' 、 SO_3R' 、 SO_2NHR' 、 SO_2NRR' 、 $SO_2NH-NHR'$ 、 $SO_2NH-NRR'$ 、 C_1 - C_{18}
 15 醯基、 C_1 - C_8 鹵烷基，特別是 SO_2R 或 C_1 - C_4 全鹵烷基諸如 C_1 - C_4 全氟烷基。

可遵循在此項技藝中已知之方法來製備新穎的配位基。例如， X 為 CR_7 之那些配位基可使用類似於在WO 05/106868中所描述的方法獲得。

- 20 X 代表氮的配位基方便地從相應的胺來開始製備：



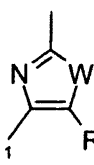
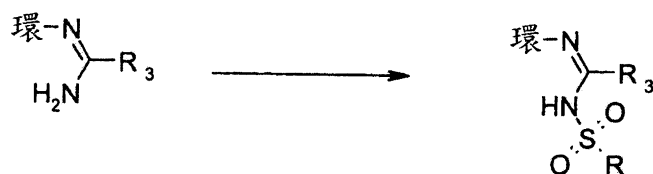
藉由與醯基組分（諸如合適的酸酐或鹵化醯基

R_3 -CO-Hal)反應以獲得一Y為O之配位基；或藉由與合適的亞硝酸鹽反應以獲得一Y為NH之配位基。

Y為O的配位基可使用類似於由K.瓦夷蛇(Waisser)所描述的程序(Sci. Pharm. 67, **1999**, 113-122)轉換成包含Y

5 如為S之配位基。

可使用類似於已知的方法來進行反應(參見例如，多習矩(Dothager)，羅賓(Robin)S.；普特(Putt)，卡森(Karson)S.；艾冷(Allen)，布里特尼(Brittany)J.；雷斯萊(Leslie)，班哲明(Benjamin)J.；奈斯特倫扣(Nesterenko)，維大利(Vitaliy)；
10 赫珍洛蛇(Hergenrother)，保羅(Paul)J.；J. Am. Chem. Soc. **127**(24)，2005，8686)。可遵循在技藝中已知的程序來引進除了氫外之殘基 R_8 來進一步修改自由態胺基功能。例如，可藉由以合適的鹵化物 Cl - R_{20} 轉換相應的胺(下列式VII之化合物，其中 $Y=NH$)來獲得磺醯胺種類的新穎配位基
15 ($Y=N-SO_2R$ ，諸如上述式VI之化合物)，類似於J.李(Lee)等人，J. Med. Chem. **2003**，46，3116；或類似於W.安得森(Anderson)，Synth. Commun. 19，**1989**，2237-2242；其實施例有配位基II或II'(其中X為氮)與烴基硫醯氯 Cl - SO_2R 反應：

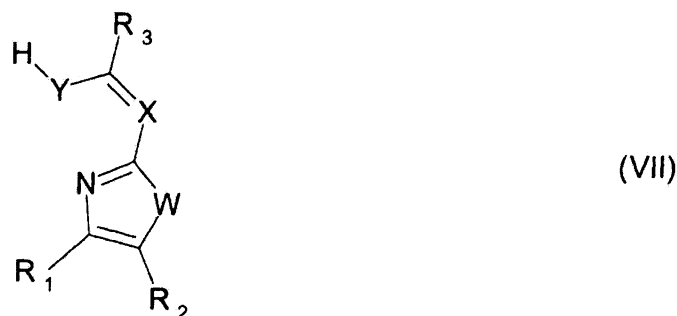


20 其中“環”代表環狀部分 R_1 R_2 及 R_3 可(在用於式II'之

化合物的合成中)亦可代表架橋基團 R'_3 (二聚物, 2反應中心轉換)。

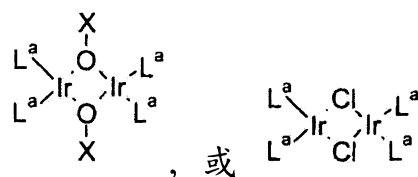
可例如使用類似於在DE-A-2333378中所描述的方法獲得此胺。例如, 2-胺基硫酚與4-二甲基胺基-2-硝基苯甲醛之析出物可經反應以獲得(4-苯并噻唑-2-基-3-硝基苯基)-二甲基胺, 其硝基可以習知方法還原成胺(例如, 使用 SnCl_2/HCl), 及將此產物與甲烷硫醯氯反應。

本發明之金屬錯合物可根據先述技藝通常已知的方法容易地從可獲得的金屬鹽與如所描述的配位基(包括本發明之式VII的配位基)及其互變體來製備:



其中全部的符號皆如上述對式I及II所定義; 參見例如, WO 06/000544及在其中所引用之文獻。

式 $\text{Ir}(\text{L}^a)_2\text{L}'$ (其中 L^a 及 L' 各自獨立地代表2種二牙配位基[CyC, CyN]及在本發明中起重要作用的式II)之銥金屬錯合物可例如藉由首先製備下式之中間物銥二聚物:



(其中X為H或短鏈烷基(諸如甲基或乙基)及 L^a 如上述所定

義)，然後加入HL'來製備。銥二聚物通常可藉由首先讓三氯化銥水合物與HL^a反應及加入NaX，且藉由三氯化銥水合物在合適的溶劑(諸如2-乙氧基乙醇)中與HL^a反應來製備。

本發明亦針對一種包含此金屬錯合物的電子元件及其製造方法。此電子元件可包含至少一種位於二層電接觸層間之有機活性材料，其中該些元件層之至少一層包含此金屬錯合物化合物。此電子元件可包含陽極層(a)、陰極層(e)及活性層(c)。與陽極層(a)毗連者為一可選擇的電洞注入/傳輸層(b)，及與陰極層(e)毗連者為一可選擇的電子注入/傳輸層(d)。層(b)及(d)為電荷傳輸層之實施例。

活性層(c)可包含至少大約1重量百分比的本發明之金屬錯合物。

在某些具體實例中，活性層(c)實質上可為100%的金屬錯合物，因為不需要主體電荷傳輸材料諸如Alq₃(參見下列)。“實質上100%”意謂著此金屬錯合物為除了來自形成層之製程的可能雜質或外來副產物外在層中的唯一材料。然而，在某些具體實例中，金屬錯合物可為在主體材料內之摻雜物，其典型使用來輔助電荷在活性層(c)內傳輸。活性層(c)(包括任何金屬錯合物)可為小分子活性材料。

元件可包括一與陽極層(a)或陰極層(e)毗連的支撐物或基材。此支撐物最時常毗連陽極層(a)。此支撐物可為可撓或堅硬、有機或無機。通常使用玻璃或可撓的有機薄膜作為該支撐物。陽極層(a)為一比陰極層(e)更有效率地注入電洞的電極。陽極可包括包含金屬、混合金屬、合金、金

- 屬氧化物或混合金屬氧化物之材料。在陽極層(a)內之合適的金屬元素可包括第4、5、6及8-11族過渡金屬。若陽極層(a)欲透光時，可使用第12、13及14族金屬的混合金屬氧化物，諸如氧化銦錫。陽極層(a)用的材料之某些非為限制的
- 5 特定實施例包括氧化銦錫(“ITO”)、氧化鋁錫、黃金、銀、銅、鎳及硒。

- 陽極層(a)可藉由化學或物理氣相沉積方法或旋轉塗佈方法形成。化學氣相沉積法可以電漿促進化學氣相沉積法(“PECVD”)或金屬有機化學氣相沉積法(“MOCVD”)進行。
- 10 物理氣相沉積可包括全部形式的濺鍍(例如，離子束濺鍍)、e束蒸鍍及電阻蒸鍍。

- 特定的物理氣相沉積形式包括rf電磁管濺鍍或誘導耦合電漿物理氣相沉積(“ICP-PVD”)。這些沉積技術已在半導體製造技藝內熟知。
- 15 電洞傳輸層(b)可與陽極毗連。可使用電洞傳輸小分子化合物及聚合物二者。

- 通常使用的電洞傳輸分子包括：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-甲基苯基氨基)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-苯二胺(PDA)、a-苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、對-(二乙基氨基)苯甲醛二苯基胺(DEH)、三苯基胺(TPA)、雙[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[對
- 20

- (二乙基胺基)苯乙烯基]-5-[對-(二乙基胺基)苯基]吡唑啉(PPR或DEASP)、1,2-反-雙(9H-咔唑-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)、4,4'-N,N-二咔唑-聯苯(CBP)、N,N-二咔唑醯基-1,4-二次甲
5 醛-苯(DCB)、紫菜鹼化合物及其組合。

通常使用的電洞傳輸聚合物有聚乙炔基咔唑、(苯基甲基)聚矽烷、聚(3,4-乙烯二氧基噻吩)(PEDOT)及聚苯胺。電洞傳輸聚合物可藉由將電洞傳輸分子(諸如上述提及的那些)摻雜至聚合物(諸如聚苯乙烯及聚碳酸酯)中而獲得。

- 10 電洞注入/傳輸層(b)可使用任何習知方法形成，包括旋轉塗佈法、澆鑄法及印刷(諸如凹版印刷)。此層亦可藉由噴墨印刷、熱圖形化、或化學、或物理氣相沉積法塗佈。

- 陽極層(a)及電洞注入/傳輸層(b)通常在相同光刻印刷操作期間圖案化。圖案可如想要般變化。此些層可藉由例如在塗佈第一電接觸層材料前將圖案遮罩或光阻放在第一
15 可撓組成物障壁結構上來形成圖案。再者，此些層可以整體層(亦稱為覆蓋層沉積)塗佈，隨後使用例如圖案化光阻層及溼式化學或乾蝕刻技術來圖案化。亦可使用已在技藝中熟知的其它方法來圖形化。當電子元件位於陣列內時，陽
20 極層(a)及電洞注入/傳輸層(b)典型形成實質上平行、在實質上相同方向中延伸、具有一定長度之長條。

活性層(c)可包含於本文所描述的金屬錯合物。所選擇的特別材料可依特定應用、在操作期間所使用的電壓或其它因素而定。活性層(c)可包含一能傳輸電子及/或電洞之主

體材料，其摻雜可捕捉電子、電洞及/或激子的發射材料，如此激子從發射材料中經由光發射機制鬆弛。活性層(c)可包括結合傳輸及發射性質的單一材料。不論此發射材料為摻雜物或主要構成物，活性層可包含其它材料，諸如調整發射材料之發射的摻雜物。活性層(c)可包括複數種能發射出想要的光譜之發射材料之組合。磷光發射材料的實施例包括本發明之金屬錯合物。螢光發射材料的實施例包括DCM及DMQA。主體材料的實施例包括Alq₃、CBP及mCP。發射及主體材料之實施例揭示在US-B-6,303,238中，其全文以參考方式併入本文。

活性層(c)可使用任何習知技術從溶液來塗佈，包括旋轉塗佈法、澆鑄法、微照相凹版式塗敷法、輥塗法、環棒塗佈法、浸漬塗佈法、噴灑塗佈法及印刷技術(諸如篩網印刷、柔性版印刷、平版印刷、凹版印刷及噴墨印刷)。活性有機材料亦可依材料本質藉由氣相沉積方法直接塗佈。

在溶液加工方法中所使用的溶劑無特別限制且較佳為可溶解或均勻地分散此些材料那些。較佳的是，此材料可溶解在溶劑中，將此溶液沉積到基材上及移除溶劑以遺留一固體薄膜。可使用任何合適的溶劑(其限制為其呈惰性)來溶解離子化合物，其可溶解至少某些材料且可使用習知的乾燥方法(例如施加熱、減壓、氣流等等)從基材移除。合適的有機溶劑包括(但不限於)芳香族或脂肪烴、鹵化(諸如氯化)烴、酯類、醚類、酮類、醯胺，諸如氯仿、二氯乙烷、四氫呋喃、甲苯、二甲苯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲基乙

基酮、丙酮、二甲基甲醯胺、二氯苯、氯苯、醋酸丙二醇單甲基醚酯(PGMEA)及醇類、及其混合物。水與含有水可溶混的溶劑之混合物亦可能。

可選擇的層(d)可作用為促進電子注入/傳輸，且亦提供
 5 作為緩衝層或侷限層以防止在層界面處的消光反應二者。
 更特別的是，若層(c)及(e)其它方面將直接接觸時，層(d)
 可促進電子遷移率及減少消光反應進行的可能性。可選擇
 的層(d)用之材料的實施例包括金屬螯合的類喔星(oxinoid)
 化合物，例如，三(8-羥基醯醇)鋁(Alq_3)或其類似物；以啡
 10 咻為基礎的化合物，例如，2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡
 咻(“DDPA”)、4,7-二苯基-1,10-啡咻(“DPA”)或其類似物；吡
 啶化合物，例如，2-(4-聯苯基)-5-(4-三級丁基苯基)-1,3,4-
 噁二唑(“PBD”)或其類似物、3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-三級
 丁基苯基)-1,2,4-三唑(“TAZ”)或其類似物；其它類似的化
 15 合物；或其任何一或多種之組合。此外，可選擇的層(d)可為
 無機物且包含BaO、LiF、 Li_2O 或其類似物。

電子注入/傳輸層(d)可使用任何習知的方法形成，包括
 旋轉塗佈法、澆鑄法及印刷(諸如凹版印刷)。此層亦可藉由
 噴墨印刷、熱圖形化或化學或物理氣相沉積來塗佈。

20 陰極層(e)為一對注入電子或負電荷載體特別有效率之
 電極。陰極層(e)可為任何具有功函數比第一電接觸層(於此
 實施例中，陽極層(a))低的金屬或非金屬。

第二電接觸層用之材料可選自於第1族鹼金屬(例如，
 Li、Na、K、Rb、Cs)、第2族(鹼土)金屬、第12族金屬、稀

土類、鑼系(例如，Ce、Sm、Eu或其類似物)及銅系。亦可使用諸如鋁、銦、鈣、鋇、釷及鎂之材料及其組合。亦可在有機層與陰極層間沉積含Li的有機金屬化合物(LiF及Li₂O)以降低操作電壓。陰極層(e)用之材料的特定非為限制

5 之實施例包括鋇、鋰、銻、鉍、鎢、鈾、釷、鎂或鈔。

陰極層(e)通常藉由化學或物理氣相沉積方法形成。通常來說，陰極層將圖案化，如參照上述討論的陽極層(a)及可選擇的電洞注入層(b)。若此元件位於陣列內時，陰極層(e)可圖案化成實質上平行的長條，其中陰極層長條的長度
10 在實質上相同方向延伸且實質上與陽極層長條的長度垂直。

在相交點處(其中當從平面或上俯視處觀看陣列時，陽極層長條與陰極層長條交叉)形成稱為畫素之電子元件。

在其它具體實例中，可在有機電子元件內存在其它
15 層。例如，在電洞注入層(b)與活性層(c)間之層可促進正電荷傳輸、層的能帶隙相配、作用為保護層或其類似物。類似地，在電子注入層(d)與陰極層(e)間之其它層可促進負電荷傳輸、在層間之能帶隙相配、作用為保護層或其類似物。可使用在技藝中已知的層。某些或全部層可經表面處理以
20 增加電荷載體傳輸效率。可藉由平衡提供具有高元件效率的元件目標與製造成本、製造複雜性或潛在的其它因素來決定每層構成層之材料選擇。

電荷傳輸層(b)及(d)通常與活性層(c)之材料型式相同。更特別的是，若活性層(c)具有小分子化合物時，則電

荷傳輸層(b)及(d)(若任一者或二者存在時)可具有不同的小分子化合物。若活性層(c)具有聚合物時，電荷傳輸層(b)及(d)(若任一者或二者存在時)亦可具有不同的聚合物。然而，活性層(c)可為小分子化合物及其任何毗連的電荷傳輸層可為聚合物。

每種功能層可由多於一層組成。例如，陰極層可包含第I族金屬層與鋁層。第I族金屬可位於較接近活性層(c)處及鋁可幫助保護第I族金屬遠離環境污染物(諸如水)。

雖然不意欲限制，不同層可具有下列厚度範圍：無機陽極層(a)，通常不大於大約500奈米，例如，大約50-200奈米；可選擇的電洞注入層(b)，通常不大於大約100奈米，例如，大約50-200奈米；活性層(c)，通常不大於大約100奈米，例如，大約10-80奈米；可選擇的電子注入層(d)，通常不大於大約100奈米，例如，大約10-80奈米；及陰極層(e)，通常不大於大約1000奈米，例如，大約30-500奈米。若陽極層(a)或陰極層(e)需要穿透至少一些光時，此層的厚度不可超過大約100奈米。

電子電洞重組區域在元件中的場所及因此該元件之發射光譜可受每層的相對厚度影響。例如，當在電子傳輸層(d)中使用可能的發光化合物(諸如Alq₃)時，電子電洞重組區域可位於Alq₃層內。

然後，發射將為Alq₃所發生且非為想要的陡峭發射。因此，應該選擇電子傳輸層之厚度以便電子電洞重組區域位於發光層(即，活性層(c))內。想要的層厚度比率可依所

使用的材料之精確本質而定。

可藉由最佳化在元件中的其它層進一步改良以金屬錯合物製得之元件效率。例如，可使用更有效率的陰極，諸如Ca、Ba、Mg/Ag或LiF/Al。造成操作電壓減低或量子效率增加之成形的基材及電洞傳輸材料亦合適。亦可加入其它層來修改不同層之能量程度及促進電致發光。

依電子元件之應用而定，活性層(c)可為一由信號活化的發光層(諸如在發光二極體中)，或一隨著或不隨著施加電壓反應輻射能量及產生信號的材料層(諸如偵測器或伏打電池)。可反應輻射能量的電子元件之實施例選自於光導電池、光敏電阻、光電開關、光電晶體管及光電管、及光生伏打電池。在讀取此專利說明書後，熟練的人士將能選擇出用於特別應用之材料。

電致發光元件可使用在例如行動電話、電視及個人電腦螢幕中之全彩顯示板。因此，本發明亦關於一種選自於包含根據本發明之有機發光二極體的靜態及動態顯示器之元件，諸如用於電腦、行動電話、膝上型輕便電腦、PDA、TV組之顯示器、在印表機、廚房設備、廣告牌、照明設備、資訊看板中的顯示器及在火車與巴士中之目的地指示牌。

在OLED中，各別從陰極(e)及陽極(a)層注入光活化層(c)的電子及電洞在活性層(c)中形成負及正電荷極化子。這些極化子會在施加電場之影響下漂移與帶相反電荷的物種形成極化子激子，隨後進行輻射性復合。可在陽極與陰極間對元件施加足夠通常少於大約20伏特的電壓差，且在某

些例子中不大於大約5伏特。實際的電壓差異可依此元件在較大的電子構件中之用途而定。在許多具體實例中，於電子元件操作期間，陽極層(a)施加正電壓偏壓及陰極層(e)呈實質上接地電壓或零伏特。可將電池或其它電源電連接至此電子元件作為電路的一部分。

在其它具體實例中，可使用金屬錯合物化合物作為在層(b)或(d)中之電荷傳輸材料。

當使用在層(b)、(c)或(d)中時，為了有效，此化合物不需要在固體基質稀釋劑(例如，主體電荷傳輸材料)中。可使用大於大約1重量%的金屬錯合物化合物(以層之總重量為準)及最高實質上100%的錯合物化合物層作為活性層(c)。其它材料可與錯合物化合物存在於活性層(c)中。例如，可存在有螢光性染料以改變發射的顏色。

亦可加入稀釋劑。此稀釋劑可為聚合材料，諸如聚(N-乙基吡啶)及聚矽烷。其亦可為小分子，諸如4,4'-N,N'-二吡啶聯苯或三級芳香族胺。當使用稀釋劑時，錯合物化合物通常以小量存在，通常少於20重量%，較佳少於10重量%，以層的總重量為準。

金屬錯合物可使用在除了電子元件外之應用中。例如，此錯合物可使用作為觸媒或指示劑(例如，氧敏感指示劑、在生物檢驗中之磷光指示劑或其類似物)。

下列實施例闡明本發明的某些特徵及優點。它們意欲闡明本發明，但不限制。除非其它方面有指出，否則全部的百分比皆以重量計，“過夜”代表14至16小時的時間週期

及室溫代表溫度從範圍20-25°C。縮寫：

- ITO 摻雜銦的氧化錫
- Ph 苯基
- t- 指為三級(烷基)，諸如t-bu代表三級丁基
- 5 Bu 丁基
- LC 液相層析法
- MS 質譜儀
- CIE 國際照明委員會(International Commission on Illumination)/色度
- 10 NMR ^1H 核磁共振，若其它方面未指明時
- DMSO 二甲基亞砷

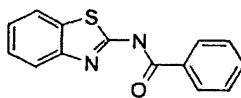
【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

實施例

- 15 A)配位基

實施例1：N-苯并噻唑-2-基-苯醯胺



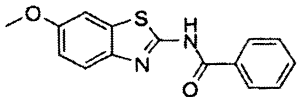
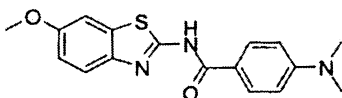
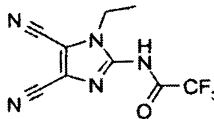
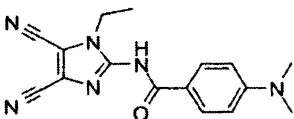
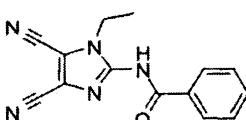
- 在100毫升配備有磁攪拌子、溫度計、滴入漏斗及氮氣輸入口之三頸燒瓶中，將5.34克(35.6毫莫耳)的2-氨基-苯并噻唑溶解在50毫升的吡啶中，並使用冰浴冷卻至3°C。在20分鐘內逐滴加入5.0克的苯醯基氯(35.6毫莫耳)，將混合物內的溫度保持在低於5°C。繼續攪拌另外15分鐘，然後將混合物傾倒在500毫升水上。攪拌白色懸浮液1小時，過濾，各

別以100毫升水清洗白色殘餘物3次並在50℃及30毫巴下乾燥過夜。藉由迅速色層分析法，使用己烷/醋酸乙酯3:1(v/v)來純化7.5克所獲得的粗產物，產生5.8克的標題產物。

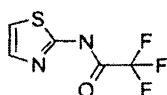
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 8.02-7.96(m, 2H), 7.86-7.78(m, 1H), 7.55-7.48(m, 1H), 7.44-7.36(m, 2H), 7.30-7.24(m, 3H)。

實施例2-6：類似於實施例1，使用相應的胺及鹽基氯或酐來製備下列表1之化合物。

表 1

實施例	配位基	特徵(NMR)
2		12.2 (s, 1H), 8.10-8.07 (m, 2H), 7.7-7.50 (m, 5H), 7.05 (dxd, 1H), 3.81 (s, 3H)
3		12.65 (s, 1H), 8.00 (d, 2H), 7.61 (d, 1H), 7.35(d, 1H), 7.00 (dxd, 1H), 6.73 (d, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.00 (s, 6H)
4		3.97 (q, 2H), 1.26 (t, 3H)
5		10.76 (s, 1H), 7.83 (d, 2H), 6.75 (d, 2H), 4.05 (q, 2H), 3.01 (s, 6H), 1.36 (t, 3H)
6		11.19 (s, 1H), 7.99-7.95 (m, 2H), 7.69-7.62 (m, 1H), 7.59-7.54 (m, 2H), 4.10 (q, 2H), 1.38 (t, 3H)

10 實施例7：2,2,2-三氟-N-噻唑-2-基-乙醯胺



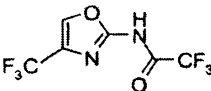
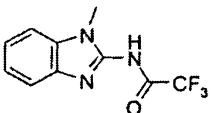
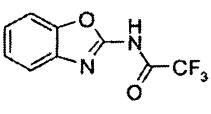
在250毫升配備有磁攪拌子、溫度計、滴入漏斗及氮氣輸入口之三頸燒瓶中，引進在100毫升四氫呋喃中5.0克

- (49.9毫莫耳)的2-氨基噻唑及14.3克(99.85毫莫耳)之三氟醋酸乙酯。在15分鐘內，將14.4克(124.8毫莫耳)在50毫升四氫呋喃中的三級丁酸鉀溶液逐滴加入至攪拌的棕色溶液，使用冰浴將其內部溫度保持在範圍20-25°C。繼續攪拌另外75分鐘，然後加入300毫升緩衝溶液且藉由加入2N的HCl水溶液將pH調整至7。以300毫升醋酸乙酯進行萃取3次，以250毫升水清洗結合的有機相，在MgSO₄上乾燥及過濾。在蒸發溶劑後，從2-丙醇再結晶粗產物，產生2.26克的標題產物。

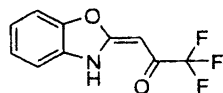
¹H-NMR(300MHz, DMSO): 7.62(d, 1H), 7.29(d, 1H)。

- 10 實施例8-10：類似於實施例7，使用相應的胺及酯來製備下列表2之化合物。

表2

實施例	配位基	特徵(NMR)
8		8.07 (s, 1H)
9		12.84 (s, 1H), 7.58-7.55 (m, 2H), 7.34-7.29 (m, 2H), 3.46 (s, 3H)
10		7.67-7.63 (m, 1H), 7.53-7.48 (m, 1H), 7.43-7.33 (m, 2H)

實施例11：3-[3-苯并噁唑-(2)-亞基]-1,1,1-三氟-丙-2-酮

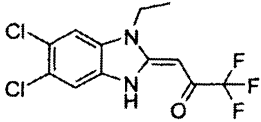
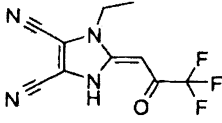
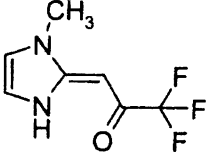


- 15 在500毫升配備有磁攪拌子、溫度計、滴入漏斗及氮氣輸入口的三頸燒瓶中，引進14.0克(125毫莫耳)在120毫升四氫呋喃中之三級丁酸鉀。使用冰浴將透明的溶液冷卻至3

- °C。在50分鐘內慢慢加入6.65克(50毫莫耳)的2-甲基苯并噁唑及14.2克(100毫莫耳)的三氟醋酸乙酯在200毫升四氫呋喃中之溶液。在3°C下繼續攪拌另外60分鐘，然後移除冰浴及在室溫下攪拌此橙色溶液過夜。隨後，逐滴加入120毫升
- 5 10%(w/w)的檸檬酸水溶液並將混合物傾倒在1升水上且伴隨著攪拌。進行以500毫升醋酸乙酯萃取3次，以100毫升的飽和NaCl水溶液清洗結合的有機相3次，在MgSO₄上乾燥及過濾。在蒸發溶劑後，以10毫升冰冷的醋酸乙酯清洗殘餘物2次且在50°C及25毫巴下乾燥過夜，產生7.9克的標題產物。
- 10 ¹H-NMR(300MHz, DMSO-D₆): 7.62-7.57(m, 1H), 7.54-7.49(m, 1H), 7.39-7.26(m, 2H), 5.73(s, 1H)。

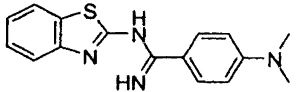
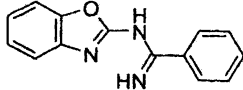
實施例12-14：類似於實施例11，使用相應的甲基化合物來製備下列表3之化合物。

表3

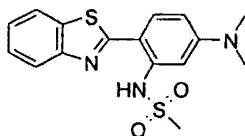
實施例	配位基	特徵(NMR)
12		7.98 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 5.54 (s, 1H), 4.19 (q, 2H), 1.24 (t, 3H)
13		6.54 (s, 1H), 4.32 (q, 2H), 1.33 (t, 3H)
14		7.11 (d, 1H), 6.98 (d, 1H), 5.28 (s, 1H), 3.59 (s, 3H)

- 15 實施例15及16：類似於由T.喬治(George)(合成(Synthesis), 1974, 346-347)所描述的N-(1,3-苯并噻唑-2-基)-苄脒之合成來製備下列表4之化合物。

表 4

實施例	配位基	特徵(NMR)
15		7.95 (d, 2H), 7.80 (d, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.33 (dxd, 1H), 7.20 (dxd, 1H), 6.75 (d, 2H), 3.00 (s, 6H)
16		9.87 (s, 1H), 9.35 (s, 1H), 8.11 (m, 2H), 7.59-7.50 (m, 4H), 7.28-7.18 (m, 3H)

實施例17: N-(2-苯并噻唑-2-基-5-二甲基胺基-苯基)-甲磺醯胺



- a)從2-胺基硫酚及4-二甲基胺基-2-硝基-苯甲醛開始，
- 5 使用類似於在DE-A-2333378之實施例1中所描述的程序來製備(4-苯并噻唑-2-基-3-硝基-苯基)-二甲基胺。
- b)在250毫升配備有磁攪拌子、溫度計、迴流冷凝器及氮氣輸入口之三頸燒瓶中，將15.25克(78.8毫莫耳)的無水氯化錫(II)溶解在40毫升37%之氫氯酸中，且加入6.94克(23.2
- 10 毫莫耳)的(4-苯并噻唑-2-基-3-硝基-苯基)-二甲基胺(部分a之產物)並伴隨著攪拌。將此濃的紅色懸浮液加熱至最高100℃。接下來的5小時，將內部溫度保持在60℃下。在冷卻後，藉由加入180毫升4N的氫氧化鈉溶液將反應混合物調整至pH 14，且繼續攪拌另外30分鐘。在過濾後，以50毫升
- 15 的水清洗殘餘物三次及在50℃及25毫巴下乾燥過夜，產生6.49克的4-苯并噻唑-2-基-N,N-二甲基-苯-1,3-二胺粗產物，將其使用於隨後的步驟而沒有進一步純化。

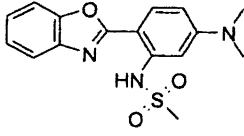
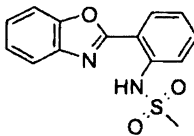
c)在250毫升配備有磁攪拌子、溫度計及氮氣輸入口之三頸燒瓶中，引進6.20克(23.0毫莫耳)在65毫升吡啶中的4-

苯并噻唑-2-基-N,N-二甲基-苯-1,3-二胺粗產物(部分b之產物)且伴隨著攪拌冷卻至3°C。使用注射器在30分鐘內逐滴加入3.19克(27.6毫莫耳)的甲磺酸基氯，然後移除冰浴及在室溫下攪拌此黑色溶液過夜。然後，將反應混合物逐滴傾入700毫升冰水中；攪拌如此獲得之紅棕色懸浮液20分鐘，過濾，以100毫升冰水清洗殘餘物3次及在50°C及25毫巴下乾燥過夜。獲得7.50克的標題產物。

¹H-NMR(300MHz, DMSO-D₆): 11.89(s, 1H), 8.04(d, 1H), 7.84(d, 1H), 7.70(d, 1H), 7.52-7.34(m, 2H), 6.85(d, 1H), 6.59(dxd, 1H), 3.17(s, 3H), 3.03(s, 6H)。

實施例18及19：類似於實施例17的化合物般製備下列表5之化合物。

表5

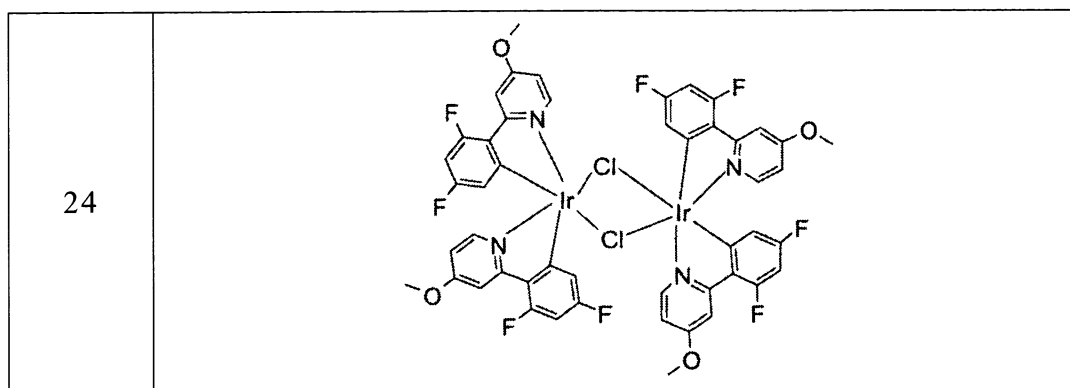
實施例	配位基	特徵(NMR)
18		11.16 (s, 1H), 7.94 (d, 1H), 7.72-7.69 (m, 2H), 7.37- 7.33 (m, 2H), 6.88-6.87 (m, 1H), 6.63-6.60 (m, 1H), 3.20 (s, 3H), 3.03 (s, 6H)
19		11.08 (s, 1H), 8.22 (dxd, 1H), 7.88-7.81 (m, 2H), 7.73-7.60 (m, 2H), 7.52- 7.41 (m, 2H), 7.35-7.29 (m, 1H), 3.25 (s, 3H)

B) 中間錯合物

根據顯示在WO 2006/000544的實施例10中之方法來製備在表6中的化合物。

表6

實施例	結構
20	
21	
22	
23	



C)最後錯合物

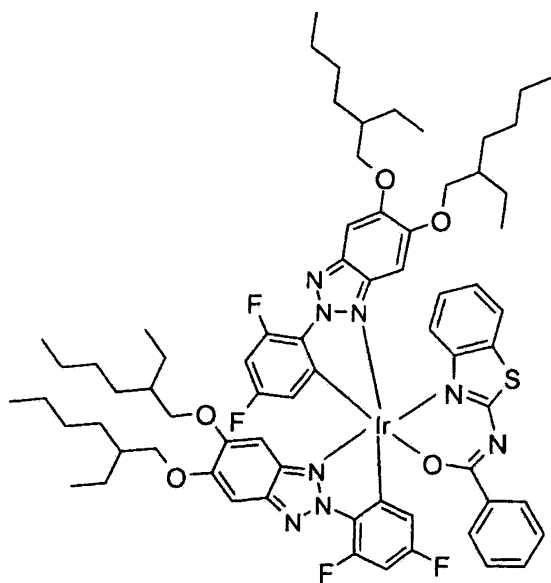
根據顯示在WO 2006/000544的實施例11中之方法來製備在表7中的化合物。

表 7

實施例	二聚物	配位基	光照發光在甲苯中 $\lambda_{\max}$ [奈米]
25	實施例20	實施例1	539
26	實施例20	實施例2	543
27	實施例20	實施例3	550
28	實施例20	實施例4	539/565
29	實施例20	實施例5	541
30	實施例20	實施例6	540/564
31	實施例20	實施例7	532
32	實施例20	實施例8	525/557
33	實施例20	實施例9	538/569
34	實施例20	實施例10	530/563
35	實施例20	實施例11	538
36	實施例20	實施例12	541
37	實施例20	實施例14	559/587
38	實施例20	實施例15	576
39	實施例20	實施例16	559
40	實施例20	實施例17	552
41	實施例20	實施例18	577
42	實施例20	實施例19	541
43	實施例20	2-(2-羥基苯基)苯并噻唑	574
44	實施例20	2-(2-羥基苯基)苯并呋唑	564

45	實施例22	實施例5	516/549
46	實施例22	實施例11	515
47	實施例23	實施例5	525/554
48	實施例23	實施例11	517/550
49	實施例24	實施例4	501
50	實施例24	實施例5	499
51	實施例24	實施例7	458/487
52	實施例24	實施例9	464/497
53	實施例24	實施例10	544
54	實施例24	實施例11	544
55	實施例24	2-(2-羥基苯基)苯并噻唑	589
56	實施例24	2-(2-羥基苯基)苯并呋喃	507/539

實施例 57：



將447毫克(0.186毫莫耳)在實施例21中所製備的化合物、98毫克(0.372毫莫耳)之三氟甲磺酸銀及15毫升的2-壬酮放在50毫升配備有磁攪拌子及迴流冷凝器之三頸圓底燒瓶中。排出黃色懸浮液及以氮沖洗三次。將反應混合物加熱至內部溫度100℃二小時，然後至120℃額外一小時，然後冷卻至50℃。將95毫克(0.372毫莫耳)在實施例1中所製備的化合物加入至棕色懸浮液，且將所產生的反應混合物加

- 熱至內部溫度120°C 18小時。然後，將棕色懸浮液冷卻至室溫，過濾及以20毫升己烷清洗殘餘物三次。蒸發濾出液，且利用迅速層析法使用己烷/醋酸乙酯=40:1作為溶離劑來純化粗產物。分離出60毫克想要的產物如為黃色粉末。光照發
- 5 光在甲苯中的光譜於507及540奈米處顯示出最大發射。

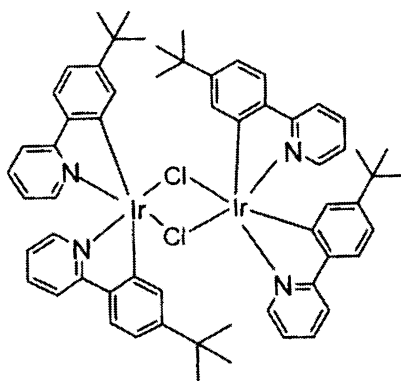
根據實施例57來製備在表8中之化合物：

表8

實施例	二聚物	配位基	光照發光在甲苯中 $\lambda_{\max}$ [奈米]
58	實施例21	實施例4	508/538
59	實施例21	實施例5	505/540
60	實施例21	實施例7	507/538
61	實施例21	實施例8	506/541
62	實施例21	實施例9	506/543
63	實施例21	實施例10	507/539
64	實施例21	實施例11	508/540
65	實施例21	實施例12	509/540
66	實施例21	2-(2-羥基苯基)苯并噻唑	535/565
67	實施例21	2-(2-羥基苯基)苯并呋唑	515/541

進一步實施例

- 實施例68：類似於WO 2006/000544的實施例10，使用2-(4-
- 10 三級丁基苯基)吡啶作為配位基來製備下列中間錯合物：



實施例69-71：類似於在表7中所描述之那些來製備於下列表9中所描述的錯合物。

表9：來自實施例68的中間物之發光錯合物

實施例編號	配位基	光照發光在甲苯中 $\lambda_{\max}$ [奈米]
69	實施例7	500/533
70	實施例9	500/535
71	實施例14	512

應用實施例

- 5 使用下列方法來製備具有單一有機發光層有機發光元件：在玻璃基材上，藉由濺鍍形成75奈米厚的ITO薄膜，隨後藉由氧電漿處理(商業可購得的薄膜裝置(Thin Film Devices)(TFD)，美國)圖案化。使用PEDOT：PSS(聚(3,4-乙二氧基噻吩)聚(苯乙烯磺酸鹽)；可以商業名稱貝聰
- 10 (Baytron)®P AI 4083獲得)，藉由旋轉塗佈法接著在200°C下加熱(6分鐘)，於ITO薄膜上形成80奈米厚的電洞注入層。藉由旋轉塗佈法(950 rpm；50秒)塗佈一在46.7毫升甲苯中含48毫克於上述實施例之一中所製備及在下列表9中所指出的化合物、468毫克的聚(9-乙基基吡啶)(PVK)、265毫克的
- 15 的2-(4-聯苯基)-5-(4-三級丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)及220毫克N,N'-雙(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基聯苯胺(TPD，CAS編號65181-78-4)之溶液，以獲得80奈米的厚度。在從而處理的基材已經安置在真空沉積艙中後，藉由沉積5奈米鋁接著70奈米鋁形成具有二層電極結構之陰極。下列表10
- 20 顯示出當元件經驅動以發射出100燭光/平方公尺亮度時的顏色資料(CIE-資料x,y)及功效，及相應的電流密度與電壓。

表10：經驅動的元件在100燭光/平方公尺下之顏色(CIE x，y)及發光功效

錯合物實施例 編號	CIE x，y	效能 燭光/安培	電壓 伏特	電流密度 毫安培/平方公分
25	0.45，0.53	1.4	8.4	70
26	0.46，0.52	1.3	8.6	75
27				
28	0.50，0.49	2.6	12.4	34
29	0.46，0.53	1.2	7.2	85
30	0.45，0.54	0.3	8.0	337
31	0.44，0.54	1.0	8.3	104
32				
33	0.46，0.53	1.1	7.4	90
34	0.43，0.55	0.8	9.6	135
35	0.45，0.53	1.0	7.6	102
36	0.48，0.51	10	6.3	10
37	0.51，0.48	2.0	6.2	51
38	0.53，0.46	0.8	8.6	133
39	0.51，0.48	1.4	7.5	70
40				
41				
42	0.48，0.50	0.4	8.6	256
43	0.52，0.47	2.9	6.2	34
44	0.52，0.48	3.3	5.9	30
45				
46				
47				
48				
49				
50				
51				
52				
53				
54				
55				

56				
57				
58				
59	0.41 ， 0.54	5.0	5.6	20
60	0.41 ， 0.54	3.1	6.5	32
61				
62	0.38 ， 0.56	6.4	5.6	13
63				
64	0.42 ， 0.53	2.4	7.1	42
65	0.43 ， 0.52	5.9	6.1	17
66				
67				
69	0.29 ， 0.56	2.1	6.48	46
70	0.28 ， 0.60	3.0	5.52	33
71	0.32 ， 0.61	1.3	6.6	59

【圖式簡單說明】

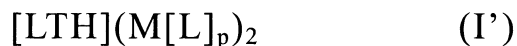
無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

一種式I或I'的金屬錯合物：



其中

n為整數1或2；

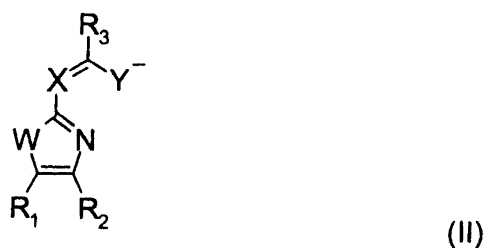
m及p每個為整數1或2；

(n+m)之總和為2或3；

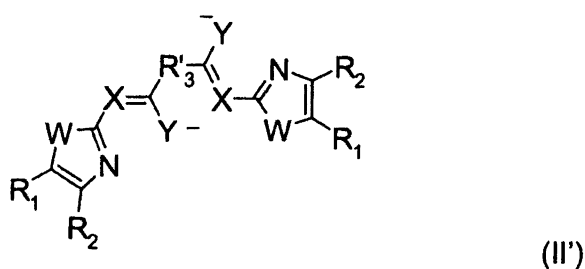
M為具有原子量大於40的金屬，諸如銦；

L為如描述在申請專利範圍第1項中之配位基；及

LDH為式II之二牙配位基：



及LTH為式II'之LDH的二聚物，其黏結至2個金屬原子M；



其中

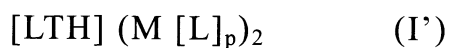
W選自於O、S、NR₄、CR₅R₆，X為N或CR₇，Y選自於O、S、NR₈；

及進一步的殘基如在申請專利範圍第1項中所定義；

其在電致發光應用上顯示出好的發光效率。

六、英文發明摘要：

Metal complexes of the formula I or I'



wherein

n is an integer 1 or 2,

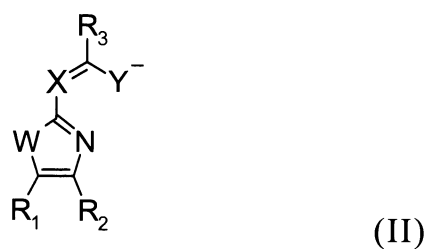
m and p each is an integer 1 or 2,

the sum (n+m) being 2 or 3,

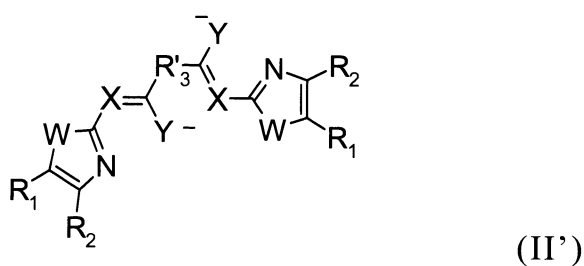
M is a metal with an atomic weight of greater than 40 such as Iridium,

L is a ligand as described in claim 1, and

LDH is a bidentate ligand of the formula II



and LTH is a dimer of LDH, binding to 2 metal atoms M, of the formula II'



wherein

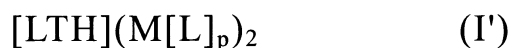
W is selected from O, S, NR₄, CR₅R₆, X is N or CR₇, Y is selected from O, S, NR₈;

and further residues are as defined in claim 1,

show good light emitting efficiency in electroluminescent applications.

十、申請專利範圍：

1. 一種式I或I'之化合物



其中

n為整數1或2；

m及p每個為整數1或2；

(n+m)之總和為2或3；

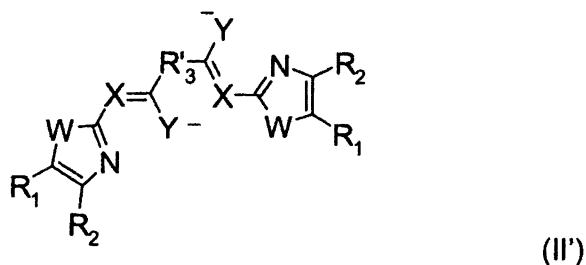
M為具有原子量大於40的金屬；

[L]_m為顏色發射觸發部分，由除了LDH或LTH外之2個單牙配位基或1個二牙配位基組成；

LDH為式II之二牙配位基；



及LTH為式II'之LDH二聚物，其會結合至2個金屬原子M；



其中

W選自於O、S、NR₄、CR₅R₆；

X為N或CR₇；

Y選自於O、S、NR₈；

R₁、R₂、R₄、R₅、R₆各自獨立地為H、未經取代或經取代的C₁-C₁₈烷基、未經取代或經取代的C₂-C₁₈烯基、未經取代或經取代的C₅-C₁₀芳基、未經取代或經取代的C₂-C₁₀雜芳基、C₁-C₁₈醯基；

或R₁、R₂可代表一選自於下列的取代基：鹵素、C₁-C₁₈烷氧基、C₁-C₁₈烷硫基、C₁-C₁₈醯基、C₅-C₁₀芳基、C₃-C₁₂環烷基、C₁-C₁₈醯氧基、C₅-C₁₀芳氧基、C₃-C₁₂環烷氧基；或選自殘基COR、CH=NR、CH=N-OH、CH=N-OR、COOR、CONHR、CONRR'、CONH-NHR、CONH-NRR'、SO₂R、SO₃R、SO₂NHR、SO₂NRR'、SO₂NH-NHR、SO₂NH-NRR'、S(O)R、S(O)OR、S(O)NHR、S(O)NRR'、S(O)NH-NHR、S(O)NH-NRR'、SiRR'R''、PORR'、PO(OR)R'、PO(OR)₂、PO(NHR)₂、PO(NRR')₂、CN、NO₂、NHR、NRR'、NH-NHR、NH-NRR'、CONROH；

R、R'及R''各自獨立地選自於C₁-C₁₂烷基、C₅-C₁₀芳基、C₃-C₁₂環烷基，且較佳選自C₁-C₆烷基、苯基、環戊基、環己基；

及R亦可為氫；

或鄰近的殘基R₁及R₂形成一有機架橋基團而與其等所鍵結的碳原子一起完成一總共5至7個環原子的碳環或雜環、非芳香環或較佳為芳香環，其可選擇性經取

代；

R_7 ，若存在，與其鄰近的殘基 R_3 一起形成一有機架橋基團而與其等所鍵結的碳原子完成一總共5至7個環原子的碳環或雜環、非芳香環或較佳為芳香環，其可選擇性經取代；或 R_7 包括提供用於 R_4 的意義，或為鹵素、OR、SR、NRR'、COOR、CONRR'、CN、OCN、SCN，或為 C_2 - C_5 炔基、 C_3 - C_5 環烷基、雜- C_2 - C_5 環烷基或 C_3 - C_5 環烯基，每個可未經取代或經取代；

或 R_3 為H、未經取代或經取代的 C_1 - C_{18} 烷基、未經取代或經取代的 C_2 - C_{18} 烯基、未經取代或經取代的 C_5 - C_{10} 芳基、未經取代或經取代的 C_2 - C_{10} 雜芳基、 C_1 - C_{18} 醯基、OR、SR、NRR'，或為 C_2 - C_5 炔基、 C_3 - C_5 環烷基、雜- C_2 - C_5 環烷基或 C_3 - C_5 環烯基，每個可未經取代或由COR、COOR、CONRR'、CN、鹵素及/或由OR單或多取代；

R'_3 為未經取代或經取代的 C_1 - C_{18} 伸烷基、未經取代或經取代的 C_2 - C_{18} 伸烯基、未經取代或經取代的 C_5 - C_{10} 伸芳基、未經取代或經取代的 C_2 - C_{10} 雜伸芳基、 C_2 - C_{18} 二伸醯基；

R_8 為氫或一取代基。

2. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中L各自獨立地為部

分 $\begin{smallmatrix} \text{CyC} \\ \text{CyN} \end{smallmatrix}$ 或 $\begin{smallmatrix} \text{CyC} \\ \text{CyC} \end{smallmatrix}$ ，其由2個單牙配位基CyC及/或CyN或1個二

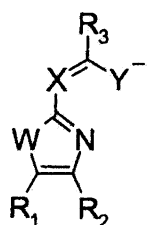
牙配位基組成，其中2部分CyC及CyN或CyC及CyC藉由

化學鍵連接；

CyC為一包含會鍵結至M的碳原子之有機部分，及

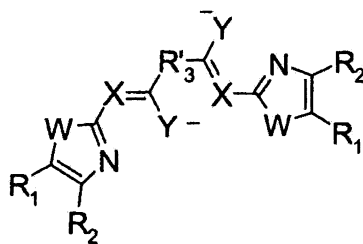
CyN為一包含會鍵結至M的氮原子之環狀有機部分；及

LDH為式II之二牙配位基：



(II)

及LTH為式II'之LDH二聚物，其會結合至2個金屬原子M；



(II')

其中

W選自於O、S、NR₄、CR₅R₆；

X為N或CR₇；

Y選自於O、S、NR₈；

R₁、R₂、R₄、R₅、R₆各自獨立地為H、未經取代或經取代的C₁-C₁₈烷基、未經取代或經取代的C₂-C₁₈烯基、未經取代或經取代的C₅-C₁₀芳基、未經取代或經取代的C₂-C₁₀雜芳基、C₁-C₁₈醯基；

或R₁、R₂可代表一選自於下列的取代基：鹵素、C₁-C₁₈烷氧基、C₁-C₁₈烷硫基、C₁-C₁₈醯基、C₅-C₁₀芳基、

C_3-C_{12} 環烷基、 C_1-C_{18} 鹵氧基、 C_5-C_{10} 芳氧基、 C_3-C_{12} 環
 烷氧基；或選自殘基COR、CH=NR、CH=N-OH、
 CH=N-OR、COOR、CONHR、CONRR'、CONH-NHR、
 CONH-NRR'、 SO_2R 、 SO_3R 、 SO_2NHR 、 SO_2NRR' 、
 $SO_2NH-NHR$ 、 $SO_2NH-NRR'$ 、S(O)R、S(O)OR、
 S(O)NHR、S(O)NRR'、S(O)NH-NHR、S(O)NH-NRR'、
 $SiRR'R''$ 、PORR'、PO(OR)R'、PO(OR)₂、PO(NHR)₂、
 PO(NRR')₂、CN、NO₂、NHR、NRR'、NH-NHR、
 NH-NRR'、CONROH；

R、R'及R''各自獨立地選自於 C_1-C_{12} 烷基、 C_5-C_{10}
 芳基、 C_3-C_{12} 環烷基，較佳選自 C_1-C_6 烷基、苯基、環戊
 基、環己基；

及R亦可為氫；

或鄰近的殘基R₁及R₂形成一有機架橋基團而與其
 等所鍵結的碳原子一起完成一總共5至7個環原子的碳
 環或雜環、非芳香環或較佳為芳香環，其可選擇性經取
 代；

R₇，若存在，與其鄰近的殘基R₃一起形成一有機架
 橋基團而與其等所鍵結的碳原子完成一總共5至7個環
 原子的碳環或雜環、非芳香環或較佳為芳香環，其可選
 擇性經取代；及在W為O、NR₄、CR₅R₆及/或Y包含氮原
 子的實例中，R₇亦包括提供用於R₄的意義；

或R₃為H、未經取代或經取代的 C_1-C_{18} 烷基、未經
 取代或經取代的 C_2-C_{18} 烯基、未經取代或經取代的

C₅-C₁₀芳基、未經取代或經取代的C₂-C₁₀雜芳基、C₁-C₁₈醯基；

R'₃為未經取代或經取代的C₁-C₁₈伸烷基、未經取代或經取代的C₂-C₁₈伸烯基、未經取代或經取代的C₅-C₁₀伸芳基、未經取代或經取代的C₂-C₁₀雜伸芳基、C₂-C₁₈二伸醯基；

R₈為氫或一取代基。

3. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中R₇，若存在，與其鄰近的殘基R₃一起形成一有機架橋基團而與其等所鍵結的碳原子完成一總共5至7個環原子的碳環或雜環、非芳香環或較佳為芳香環，其可選擇性經取代；或R₇包括提供用於R₄的意義，或為NRR'、COR、COOR、CONRR'、CN，或為C₂-C₅炔基、C₃-C₅環烷基、雜-C₂-C₅環烷基或C₃-C₅環烯基，每個可未經取代或經取代；

或R₃為H、未經取代或經取代的C₁-C₁₈烷基、未經取代或經取代的C₂-C₁₈烯基、未經取代或經取代的C₅-C₁₀芳基、未經取代或經取代的C₂-C₁₀雜芳基、C₁-C₁₈醯基，或為C₂-C₅炔基、C₃-C₅環烷基、雜-C₂-C₅環烷基或C₃-C₅環烯基，每個可未經取代或由COR、COOR、CONRR'、CN、鹵素及/或由OR單或多取代；

R'₃為未經取代或經取代的C₁-C₁₈伸烷基、未經取代或經取代的C₂-C₁₈伸烯基、未經取代或經取代的C₅-C₁₀伸芳基、未經取代或經取代的C₂-C₁₀雜伸芳基、C₂-C₁₈二伸醯基；

R_8 為氫或一取代基。

4. 如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中任何取代基，若存在，選自於下列：鹵素、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_1 - C_{18} 烷硫基、 C_1 - C_{18} 酯基、 C_5 - C_{10} 芳基、 C_4 - C_{10} 雜芳基、 C_3 - C_{12} 環烷基、 C_1 - C_{18} 酯氧基、 C_5 - C_{10} 芳氧基、 C_3 - C_{12} 環烷氧基；或選自殘基COR、CH=NR、CH=N-OH、CH=N-OR、COOR、CONHR、CONRR'、CONH-NHR、CONH-NRR'、SO₂R、SO₃R、SO₂NHR、SO₂NRR'、SO₂NH-NHR、SO₂NH-NRR'、S(O)R、S(O)OR、S(O)NHR、S(O)NRR'、S(O)NH-NHR、S(O)NH-NRR'、SiRR'R''、PORR'、PO(OR)R'、PO(OR)₂、PO(NHR)₂、PO(NRR')₂、CN、NO₂、NHR、NRR'、NH-NHR、NH-NRR'、CONROH；

其中R、R'及R''各自獨立地選自於 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 鹵烷基、 C_5 - C_{10} 芳基、 C_3 - C_{12} 環烷基，較佳選自 C_1 - C_6 烷基、苯基、環戊基、環己基；

及R亦可為氫。

5. 如申請專利範圍第1項之式(I)或(I')的化合物，其中：

L各自獨立地為二牙配位基 $\begin{smallmatrix} \text{CyC} \\ \text{CyN} \end{smallmatrix}$ 或 $\begin{smallmatrix} \text{CyC} \\ \text{CyC} \end{smallmatrix}$ ，其中2部分

CyC及CyN或CyC及CyC藉由化學鍵連接；及

LDH為式II之二牙配位基；及LTH為式II'之LDH二聚物，其會結合至2個金屬原子M，其中：

W選自於O、S、NR₄、CR₅R₆；

X為N或CR₇；

Y選自於O、S、NR₈；

R₁、R₂各自獨立地選自於H、未經取代或經取代的C₁-C₁₈烷基、未經取代或經取代的C₂-C₁₈烯基、未經取代或經取代的C₅-C₁₀芳基、未經取代或經取代的C₂-C₁₀雜芳基、C₁-C₁₈鹼基、鹵素、C₁-C₁₈烷氧基、C₁-C₁₈烷硫基、C₁-C₁₈鹼基、C₅-C₁₀芳基、C₃-C₁₂環烷基、C₁-C₁₈鹼氧基、C₅-C₁₀芳氧基、C₃-C₁₂環烷氧基；或選自殘基COR、CH=NR、CH=N-OH、CH=N-OR、COOR、CONHR、CONRR'、CONH-NHR、CONH-NRR'、SO₂R、SO₃R、SO₂NHR、SO₂NRR'、SO₂NH-NHR、SO₂NH-NRR'、S(O)R、S(O)OR、S(O)NHR、S(O)NRR'、S(O)NH-NHR、S(O)NH-NRR'、SiRR'R''、PORR'、PO(OR)R'、PO(OR)₂、PO(NHR)₂、PO(NRR')₂、CN、NO₂、NHR、NRR'、NH-NHR、NH-NRR'、CONROH；

其中R、R'及R''各自獨立地選自於C₁-C₁₂烷基、C₁-C₆鹵烷基、苯基、環戊基、環己基；及R亦可為氫；

或鄰近的殘基R₁及R₂形成一有機架橋基團而與其等所鍵結的碳原子一起完成一碳環或雜環、非芳香族或較佳芳香族6員環，其可選擇性經取代；

R₄、R₅、R₆各自獨立地為H、未經取代或經取代的C₁-C₈烷基、未經取代或經取代的C₂-C₈烯基、未經取代或經取代的苯基；

R₇，若存在，與其鄰近的殘基R₃一起形成一有機架

橋基團而與其等所鍵結的碳原子完成一芳香族6員環，其可選擇性經取代；及在W為O、NR₄、CR₅R₆及/或Y包含氮原子的實例中，R₇亦包括提供用於R₄的意義；

或R₃為H、未經取代或經取代的C₁-C₁₈烷基、未經取代或經取代的C₂-C₁₈烯基、未經取代或經取代的苯基、未經取代或經取代的C₂-C₁₀雜芳基、C₁-C₁₈醯基；及

R'₃為未經取代或經取代的C₁-C₈伸烷基、未經取代或經取代的C₂-C₈伸烯基、未經取代或經取代的伸苯基、未經取代或經取代的C₂-C₁₀雜伸芳基、C₂-C₈二伸醯基；

R₈選自於氫、C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₅-C₁₀芳基、C₄-C₁₀雜芳基；及拉電子取代基，諸如SO₂R'、SO₃R'、SO₂NHR'、SO₂NRR'、SO₂NH-NHR'、SO₂NH-NRR'、C₁-C₁₈醯基、C₁-C₈鹵烷基。

6. 如申請專利範圍第1項之式(I)或(I')的化合物，其中：

Y為O或NR₈；

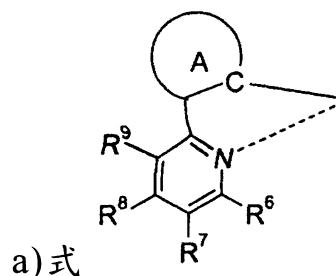
M選自於Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Mo、Cr、Mn、Ta、V、Cu、Fe、Ru、Ni、Co、Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Ag及Au；

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈如上述所定義，及若經取代，該取代基選自於鹵素、C₁-C₁₂烷氧基、C₁-C₁₂烷硫基、經由C₁-C₄烷基或C₁-C₄烷氧基或鹵素取代的苄醯基、經由C₁-C₄烷基或C₁-C₄烷氧基或鹵素取代的苄醯氧基、苯基、苯基氧基、C₃-C₁₂環烷基、C₃-C₁₂

環烷氧基，或選自殘基COR、OCOR、COOR、CONHR、CONRR'、SO₂R、SO₃R、SO₂NHR、SO₂NRR'、SiRR'R''、PORR'、PO(OR)R'、PO(OR)₂、CN、NO₂、NHR、NRR'、NH-NHR、NH-NRR'；

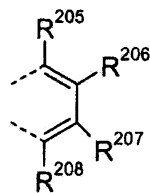
其中R、R'及R''各自獨立地選自於C₁-C₁₂烷基、C₁-C₆鹵烷基、苯基、環戊基、環己基；及R亦可為氫。

7. 如申請專利範圍第1-3項之任何一項的化合物，其中L選自於下列配位基：



，其中R⁶、R⁷、R⁸及R⁹彼此各自獨立地為氫、C₁-C₂₄烷基、C₂-C₂₄烯基、C₂-C₂₄炔基、芳基、雜芳基、C₁-C₂₄烷氧基、C₁-C₂₄烷硫基、氰基、醯基、烷氧基羰基、硝基或鹵素原子；或

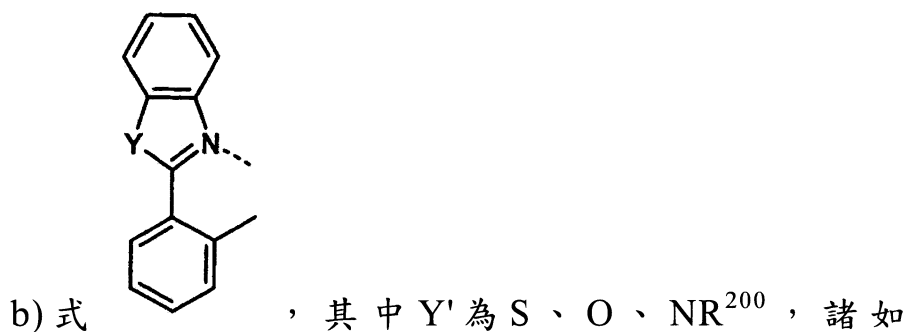
二個彼此毗連的取代基R⁶、R⁷、R⁸及R⁹一起形成下列基團：



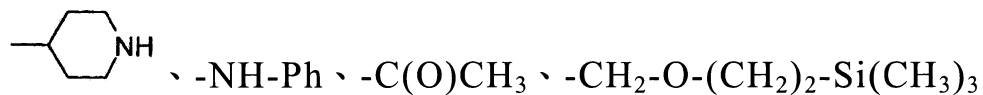
其中R²⁰⁵、R²⁰⁶、R²⁰⁷及R²⁰⁸彼此各自獨立地為H、或C₁-C₈烷基；

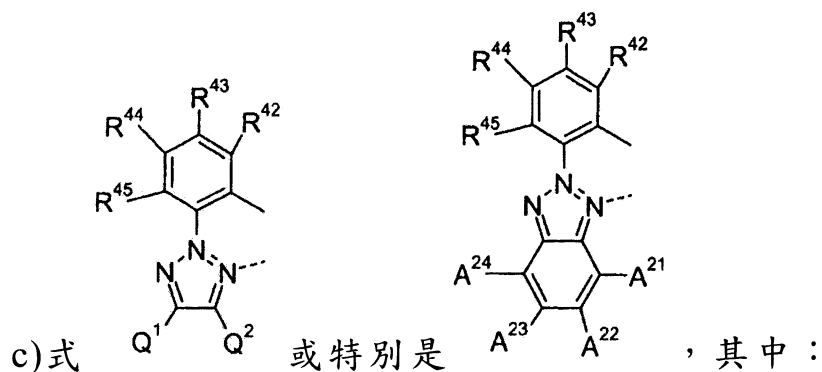
環A代表一選擇性經取代的芳基或雜芳基；或環A可與會結合至環A的吡啶基一起形成環；由R⁶、R⁷、R⁸

及 R^9 所表示的烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、烷氧基、烷硫基、醯基及烷氧基羰基可經取代；



選擇性經取代的 C_6 - C_{10} 芳基，諸如苯基； $-(CH_2)_{r'}-Ar$ ，其中 Ar 為選擇性經取代的 C_6 - C_{10} 芳基；基團 $-(CH_2)_r-X^{20}$ ，其中 r' 為整數1至5， X^{20} 為鹵素、羥基、 $-O-C_1-C_4$ 烷基、二(C_1 - C_4 烷基)胺基、胺基或氰基；基團 $-(CH_2)_rOC(O)(CH_2)_{r''}CH_3$ ，其中 r 為1或2及 r'' 為0或1；





Q^1 及 Q^2 彼此各自獨立地為氫、 C_1 - C_{24} 烷基或 C_6 - C_{18}

芳基；

A^{21} 為氫、鹵素、 C_1 - C_4 烷氧基或 C_1 - C_4 烷基；

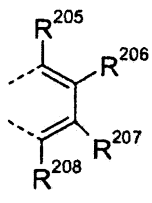
A^{22} 為氫、鹵素、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷基或 C_6 - C_{10}

芳基；

A^{23} 為氫、鹵素、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷基或 C_6 - C_{10}

芳基；

A^{24} 為氫、鹵素、 C_1 - C_4 烷氧基或 C_1 - C_4 烷基；或

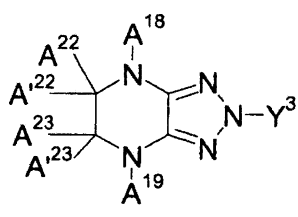
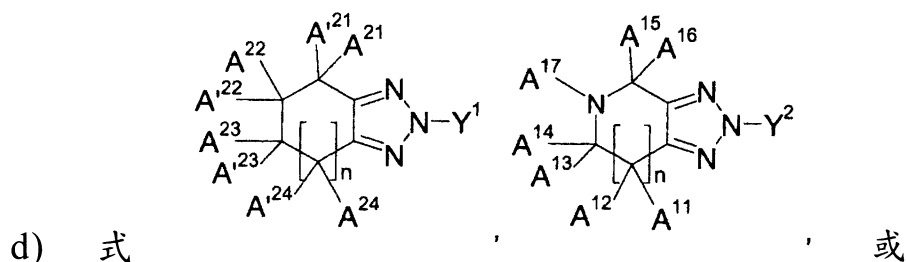
A^{22} 及 A^{23} 或 A^{23} 及 A^{24} 一起形成一基團  , 其中 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 及 R^{208} 彼此各自獨立地為 H、鹵素、 C_1 - C_{12} 烷氧基或 C_1 - C_{12} 烷基；

R^{42} 為 H、鹵素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基或 C_1 - C_4 全氟烷基；

R^{43} 為 H、鹵素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_4 全氟烷基、 C_7 - C_{15} 芳烷基或 C_6 - C_{10} 芳基；

R^{44} 為 H、鹵素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{15} 芳烷基或 C_1 - C_4 全氟烷基；

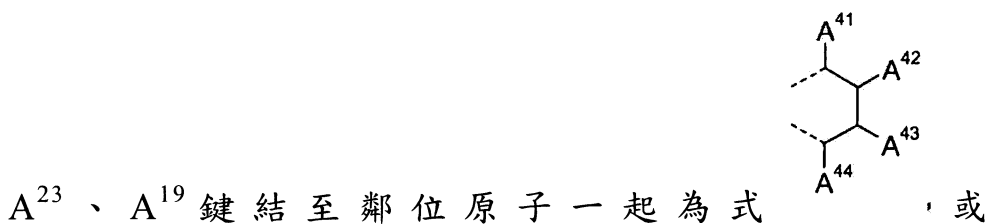
R^{45} 為 H、鹵素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基或 C_1 - C_4 全氟烷基；

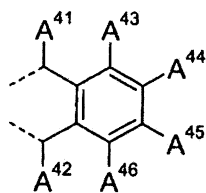


其中：

n 為 0、1 或 2，特別是 1；

A^{12} 、 A^{14} 、 A^{16} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 及 A^{24} 彼此各自獨立地為氫、CN、鹵素、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、 C_1 - C_{24} 全氟烷基、 C_6 - C_{18} 芳基，其選擇性經由 G 取代； $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、或 $-COOR^{27}$ 、或 C_2 - C_{10} 雜芳基，其選擇性經由 G 取代；或 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_5 - C_{12} 環烷氧基、 C_5 - C_{12} 環烷硫基，其每個選擇性經由 G 取代；或 2 個毗連的基團 A^{12} 、 A^{14} ，或 A^{14} 、 A^{17} ，或 A^{17} 、 A^{16} ，或 A^{21} 、 A^{22} ，或 A^{22} 、 A^{23} ，或 A^{23} 、 A^{24} ，或 A^{18} 、 A^{22} ，或





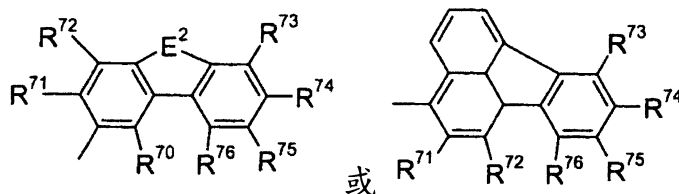
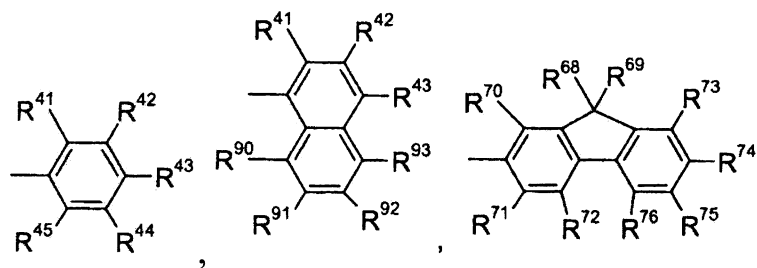
之基團，其中A⁴¹、A⁴²、A⁴³、A⁴⁴、A⁴⁵、A⁴⁶及A⁴⁷彼此各自獨立地為H、鹵素、CN、C₁-C₂₄烷基、C₁-C₂₄全氟烷基、C₁-C₂₄烷氧基、C₁-C₂₄烷硫基、C₆-C₁₈芳基，其可選擇性經由G取代、-NR²⁵R²⁶、-CONR²⁵R²⁶、或-COOR²⁷、或C₂-C₁₀雜芳基；同時A¹¹、A¹³、A¹⁵、A²¹、A²²、A²³及A²⁴每個各自獨立地為氫或C₁-C₂₄烷基；

或2個毗連的基團A¹¹、A¹²；A¹³、A¹⁴；A¹⁵、A¹⁶；A²¹、A²²；A²³、A²⁴鍵結至相同碳原子一起為=O或=NR²⁵或=N-OR²⁵或=N-OH；

E¹為O、S或NR²⁵；

R²⁵及R²⁶彼此各自獨立地為C₆-C₁₈芳基、C₇-C₁₈芳烷基或C₁-C₂₄烷基；R²⁷為C₁-C₂₄烷基、C₆-C₁₈芳基或C₇-C₁₈芳烷基；及

Y¹、Y²及Y³彼此各自獨立地為下式之基團：



其中

R^{41} 為對 M^2 之鍵結；

R^{71} 為對 M^2 之鍵結；

R^{42} 為氫、或 C_1 - C_{24} 烷基、CN、 C_1 - C_{24} 烷基，其經由鹵素取代、 C_6 - C_{18} -芳基、 C_6 - C_{18} -芳基，其經由 C_1 - C_{12} 烷基取代，或 C_1 - C_8 烷氧基；

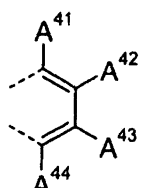
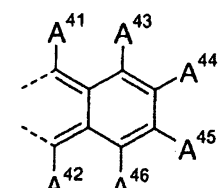
R^{43} 為氫、CN、鹵素、 C_1 - C_{24} 烷基，其經由 F 取代、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_6 - C_{18} 芳基，其經由 C_1 - C_{12} 烷基取代，或

C_1 - C_8 烷氧基、 $-\text{CONR}^{25}R^{26}$ 、 $-\text{COOR}^{27}$ 、

中：

E^2 為 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}^{25}-$ ，其中 R^{25} 為 C_1 - C_{24} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基；

R^{110} 為 H、CN、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、 $-\text{NR}^{25}R^{26}$ 、 $-\text{CONR}^{25}R^{26}$ 或 $-\text{COOR}^{27}$ ；或

R^{42} 及 R^{43} 為式  , 或  之基團，其中

A^{41} 、 A^{42} 、 A^{43} 、 A^{44} 、 A^{45} 、 A^{46} 及 A^{47} 彼此各自獨立地為 H、鹵素、CN、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_1 - C_{24} 全氟烷基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、 C_6 - C_{18} 芳基，其可選擇性經由 G 取代、 $-\text{NR}^{25}R^{26}$ 、 $-\text{CONR}^{25}R^{26}$ 、或 $-\text{COOR}^{27}$ 、或 C_2 - C_{10} 雜芳基；

R^{44} 為氫、CN或 C_1 - C_{24} 烷基、經由F取代的 C_1 - C_{24} 烷基、鹵素、 C_6 - C_{18} -芳基、經由 C_1 - C_{12} 烷基取代的 C_6 - C_{18} -芳基、或 C_1 - C_8 烷氧基；

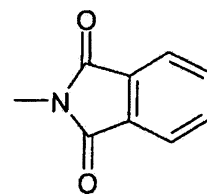
R^{45} 為氫、CN或 C_1 - C_{24} 烷基、經由F取代的 C_1 - C_{24} 烷基、鹵素、 C_6 - C_{18} -芳基、經由 C_1 - C_{12} 烷基取代的 C_6 - C_{18} -芳基、或 C_1 - C_8 烷氧基；

A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 及 A^{14} 彼此各自獨立地為H、鹵素、CN、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 或 $-COOR^{27}$ ；

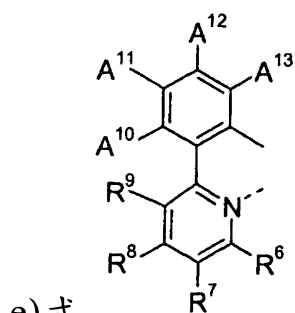
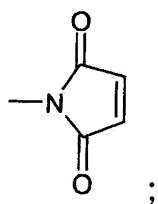
R^{68} 及 R^{69} 彼此各自獨立地為 C_1 - C_{24} 烷基，特別是 C_4 - C_{12} 烷基，其可由一或二個氧原子岔斷；

R^{70} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 、 R^{90} 、 R^{91} 、 R^{92} 及 R^{93} 彼此各自獨立地為H、鹵素、CN、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 或 $-COOR^{27}$ ，其中 R^{25} 、 R^{26} 及 R^{27} 如上述所定義及G為 C_1 - C_{18} 烷基、 $-OR^{305}$ 、 $-SR^{305}$ 、 $-NR^{305}R^{306}$ 、 $-CONR^{305}R^{306}$ 或-CN，其中 R^{305} 及 R^{306} 彼此各自獨立地為 C_6 - C_{18} 芳基、經由 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基、 C_1 - C_{18} 烷基或由-O-岔斷的 C_1 - C_{18} 烷基；或

R^{305} 及 R^{306} 一起形成五或六員環，諸如



或



e) 式，其中 R^6 為氫、鹵素、硝基、 C_1 - C_4

烷基、 C_1 - C_4 全氟烷基、 C_1 - C_4 烷氧基或選擇性經取代的
 C_6 - C_{10} 芳基，特別是苯基；

R^7 為氫、鹵素、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 全氟烷基、選擇
性經取代的 C_6 - C_{10} 芳基，特別是苯基、或選擇性經取代
的 C_6 - C_{10} 全氟芳基，特別是 C_6F_5 ；

R^8 為氫、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_1 - C_4 全氟烷基、
選擇性經取代的 C_6 - C_{10} 芳基，特別是苯基、或選擇性經
取代的 C_6 - C_{10} 全氟芳基，特別是 C_6F_5 ；

R^9 為氫、鹵素、硝基、氰基、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 全
氟烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、或選擇性經取代的 C_6 - C_{10} 芳基，
特別是苯基；

A^{10} 為氫、鹵素、硝基、氰基、 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4
烯基、 C_1 - C_4 全氟烷基、 $-O-C_1-C_4$ 全氟烷基、三(C_1 - C_4 烷
基)矽烷基，特別是三(甲基)矽烷基、選擇性經取代的
 C_6 - C_{10} 芳基，特別是苯基、或選擇性經取代的 C_6 - C_{10} 全
氟芳基，特別是 C_6F_5 ；

A^{11} 為氫、鹵素、硝基、氰基、 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 烯基、 C_1 - C_4 全氟烷基、 $-O$ - C_1 - C_4 全氟烷基、三(C_1 - C_4 烷基)矽烷基，特別是三(甲基)矽烷基、選擇性經取代的 C_6 - C_{10} 芳基，特別是苯基、或選擇性經取代的 C_6 - C_{10} 全氟芳基，特別是 C_6F_5 ；

A^{12} 為氫、鹵素、硝基、羥基、巰基、胺基、 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 烯基、 C_1 - C_4 全氟烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 $-O$ - C_1 - C_4 全氟烷基、 $-S$ - C_1 - C_4 烷基、基團 $-(CH_2)_rX^{20}$ ，其中 r 為1或2， X^{20} 為鹵素、羥基、氰基、 $-O$ - C_1 - C_4 烷基、二(C_1 - C_4 烷基)胺基、 $-CO_2X^{21}$ ，其中 X^{21} 為 H 或 C_1 - C_4 烷基； $-CH=CHCO_2X^{22}$ ，其中 X^{22} 為 C_1 - C_4 烷基； $-CH(O)$ 、 $-SO_2X^{23}$ 、 $-SOX^{23}$ 、 $-NC(O)X^{23}$ 、 $-NSO_2X^{23}$ 、 $-NHX^{23}$ 、 $-N(X^{23})_2$ ，其中 X^{23} 為 C_1 - C_4 烷基；三(C_1 - C_4 烷基)矽氧烷基、選擇性經取代的 $-O$ - C_6 - C_{10} 芳基，特別是苯氧基、環己基、選擇性經取代的 C_6 - C_{10} 芳基，特別是苯基、或選擇性經取代的 C_6 - C_{10} 全氟芳基，特別是 C_6F_5 ；及

A^{13} 為氫、硝基、氰基、 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 烯基、 C_1 - C_4 全氟烷基、 $-O$ - C_1 - C_4 全氟烷基、三(C_1 - C_4 烷基)矽烷基或選擇性經取代的 C_6 - C_{10} 芳基。

8. 如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中 n 為整數1；

M 為 Co 、 Fe ，或特別是 Ir 、 Rh ，及 m 為2；或

M 為 Ni 、 Rh 、 Ru ，或特別是 Pd 、 Pt ，及 m 為1；

R_1 、 R_2 各自獨立地選自於 H 、未經取代或經取代的 C_1 - C_8 烷基、未經取代或經取代的苯基、鹵素、 C_1 - C_8 烷

氧基、COR、COOR、SO₂R、CN、NHR、NRR'；

或鄰近的殘基R₁及R₂形成一有機架橋基團而與它們所鍵結的碳原子一起完成環痕化的苯基環，其可選擇性經取代；

R₅、R₆各自獨立地未經取代或經取代的C₁-C₈烷基、未經取代或經取代的C₂-C₈烯基、未經取代或經取代的苯基；

R₄如對R₅之定義或為氫；

R₇，若存在，與其鄰近的殘基R₃一起形成一有機架橋基團而與它們所鍵結的碳原子完成一苯基環，其可選擇性經取代；及在W為O、NR₄、CR₅R₆及/或Y包含氮原子的實例中，R₇亦包括氫、C₁-C₄烷基；

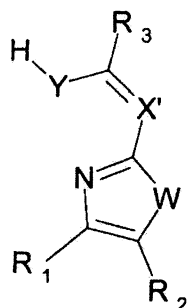
或R₃為未經取代或經取代的C₁-C₈烷基、未經取代或經取代的C₂-C₈烯基、未經取代或經取代的苯基；及

任何取代基，若存在，選自於鹵素、C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基、苯基、苯基氧基、COR、OCOR、COOR、SO₂R、CN、NHR、NRR'；及

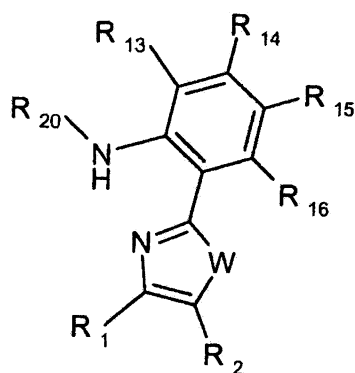
R、R'及R''各自獨立地選自於C₁-C₆烷基；及R亦可為氫；

R₈為H、SO₂-R₁₁、CO-R₁₁，其中R₁₁為C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂鹵烷基、苯基、經由鹵素取代的苯基。

9. 一種式V或VI之化合物：



(V)



(VI)

或其互變體；

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 W 及 Y 如在申請專利範圍第1項中對式I或I'之金屬錯合物的定義；

X' 為 N ，及在 W 為 NR_4 、 CR_5R_6 及/或 Y 包含氮原子的實例中， X' 亦可代表 CR_{17} ；

R 為 C_1 - C_{12} 烷基、苯基，或該苯基或 C_1 - C_{12} 烷基經由 C_1 - C_4 烷氧基或鹵素取代；

R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 之至少一個為推電子取代基，較佳選自於鹵素、羥基、 OR 、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_{18} 烷硫基、 $NR''R'$ 、 $NH-NR''R'$ ；

特別是，其中 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 之一者為選自於羥基、 OR 、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_{18} 烷硫基、 $NR''R'$ 的推電子取代基；

同時剩餘的 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 亦可各自獨立地選自於氫或如上述進一步定義的取代基，例如，鹵素、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 醯基、 C_5 - C_{10} 芳基、 C_3 - C_{12} 環烷基、 C_5 - C_{10} 芳氧基、 C_3 - C_{12} 環烷基氧基；或選自殘基 COR' 、 $CH=NR'$ 、 $CH=N-OH$ 、 $CH=N-OR'$ 、 $COOR'$ 、 $CONHR'$ 、 $CONRR'$ 、 $CONH-NHR'$ 、 $CONH-NRR'$ 、 SO_2R' 、 SO_3R' 、 SO_2NHR' 、 SO_2NRR' 、 $SO_2NH-NHR'$ 、 $SO_2NH-NRR'$ 、 $S(O)R'$ 、 $S(O)OR'$ 、 $S(O)NHR'$ 、 $S(O)NRR'$ 、 $S(O)NH-NHR'$ 、 $S(O)NH-NRR'$ 、 $SiRR'R''$ 、 $POR''R'$ 、 $PO(OR'')R'$ 、 $PO(OR')_2$ 、 $PO(NHR')_2$ 、 $PO(NRR')_2$ 、 CN 、 NO_2 、 NHR' 、 NRR' 、 $NH-NHR'$ 、 $NH-NRR'$ 、 $CONR'OH$ ，及特別是氫或烷基；

R' 及 R'' 各自獨立地如對 R 之定義或氫；

R_{17} 為 H 、 C_1 - C_6 烷基；及

R_{20} 為選自於下列的拉電子殘基： SO_3R' 、 SO_2NHR' 、 SO_2NRR' 、 $SO_2NH-NHR'$ 、 $SO_2NH-NRR'$ 、 C_1 - C_{18} 醯基、 C_1 - C_8 鹵烷基，特別是 SO_2R 或 C_1 - C_4 全鹵烷基諸如 C_1 - C_4 全氟烷基。

10. 一種有機電子元件，特別是有機發光二極體，其包含一發射層，其中該發射層包含一如申請專利範圍第1至9項之任何一項的化合物。
11. 如申請專利範圍第10項之元件，更包含一選自於下列的電洞傳輸層：聚乙烯-吡啶、 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-甲基

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-苯二胺(PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯基胺基苯乙烯(TPS)、對-(二乙基胺基)苯甲醛二苯基脞(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-雙(9H-吡啶-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)、4,4'-N,N-二吡啶-聯苯(CBP)、N,N-二吡啶鹽基-1,4-二次甲醛-苯(DCB)、紫菜鹼化合物及其組合。

12. 一種如申請專利範圍第1至9項之任何一項中的化合物在電子元件中之用途，其特別作為在有機發光二極體(OLED)中的活性組分、作為氧敏感指示劑、作為在生物檢驗中的磷光指示劑或作為觸媒。
13. 一種選自於靜態及動態顯示器的元件，其中該顯示器為諸如用於電腦、行動電話、膝上型輕便電腦、PDA、TV組之顯示器、在印表機、廚房設備、廣告牌、照明設備、資訊看板中的顯示器及在火車與巴士中之目的地指示牌，且該元件包含一如申請專利範圍第10或11項的有機發光二極體。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：