



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I660959 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：104100734

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

(30)優先權：2014/01/13 歐洲專利局 14000105.8
 2014/01/30 歐洲專利局 14000345.0

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

(72)發明人：史托希爾 菲利普 STOESSEL, PHILIPP (DE) ; 柯尼恩 尼爾斯 KOENEN, NILS (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201437216A	CN 102939296A
WO 2014/094960A1	

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：項 圖式數：共頁

(54)名稱

金屬錯合物

METAL COMPLEXES

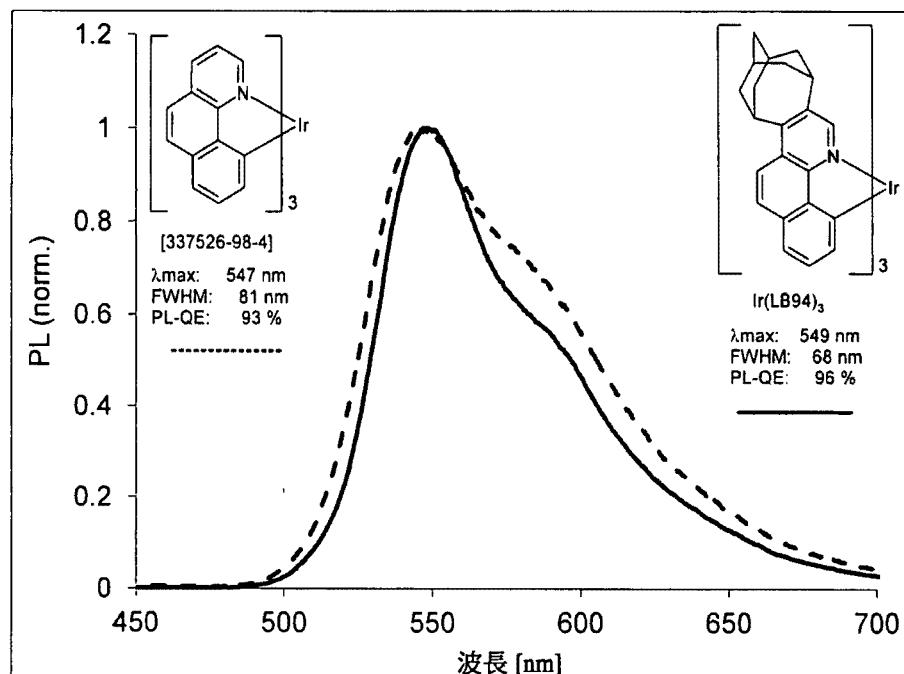
(57)摘要

本發明關於金屬錯合物及電子裝置，特別是包含該等金屬錯合物的有機電致發光裝置。

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

指定代表圖：

圖 1



特徵化學式：

$$M(L)_n(L')_m \quad \text{式 (1)}$$

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

金屬錯合物

Metal complexes

【技術領域】

本發明關於適合用作有機電致發光裝置中之發光體的金屬錯合物。

【先前技術】

其中使用有機半導體作為功能性材料的有機電致發光裝置(OLED)之結構說明於(例如)US 4539507、US 5151629、EP 0676461和WO 98/27136中。在此所使用的發光材料愈來愈多為呈現磷光而非螢光的有機金屬錯合物。為了量子力學的原因，使用有機金屬化合物作為磷光發光體有可能使能量及功率效率增加多達四倍。通常，在呈現三重態發射之OLED的情況中，仍需要特別是關於效率、操作電壓及壽命之改良。

根據先前技術，在磷光OLED中所使用的三重態發光體特別為鋇和鉑錯合物。所使用之鋇錯合物特別為具有芳族配位基之雙-及參-鄰-金屬化錯合物，其中配位基係經由帶負電荷碳原子及中性氮原子或經由帶負電荷碳原子及中性碳烯碳原子鍵結至金屬。該等錯合物的實例為參(苯基

吡啶基)銻(III)及其衍生物(例如，根據 US 2002/0034656 或 WO 2010/027583)。文獻揭示許多相關配位基及銻或鉑錯合物，諸如(例如)具有 1-或 3-苯基異喹啉配位基之錯合物(例如根據 EP 1348711 或 WO 2011/028473)、具有 2-苯基喹啉之錯合物(例如根據 WO 2002/064700 或 WO 2006/095943)、具有苯基喹噁啉之錯合物(例如根據 US 2005/0191527)、具有苯基咪唑之錯合物(例如根據 JP 2003/109758)、具有苯基苯並咪唑之錯合物(例如根據 US 2005/0008895)或具有苯基碳烯之錯合物(例如根據 WO 2005/019373)。鉑錯合物係例如從 WO 2003/040257 得知。雖然使用此類型的金屬錯合物已達成良好的結果，但是在此仍希望更多的改良，特別是關於錯合物的效率和壽命。

一些根據先前技術之金屬錯合物具有的另一問題為在有機溶劑中的低溶解度。因此，例如，參(苯並[h]喹啉)銻(III)在多數一般有機溶劑中(例如在芳烴或氯苯中)幾乎不溶。除了在錯合物製造期間因此顯著更難純化之外，低溶解度亦使得在 OLED 的溶液處理之製造中這些錯合物之使用更困難或完全阻止其使用。因此在此希望獲得具有較高溶解度的衍生物，其中衍生不應損害彼等之電子性質。為了從溶液處理，改良的氧化穩定性此外會是有利的。

此外在一些根據先前技術之金屬錯合物的昇華性質之情況下還需要改良。因此，這些具有高昇華溫度，其進而意味著此等材料在合成之後用於純化之昇華期間以及在以

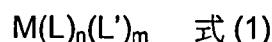
真空處理方法製造 OLED 期間皆為高熱應力。在此希望獲得具有低昇華溫度的衍生物，其中衍生不應損害彼等之電子性質。

【發明內容】

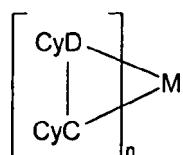
本發明之目的因此係提供新穎的金屬錯合物，其適合作為使用於 OLED 的發光體。特別是，該目的為提供呈現關於效率、操作電壓、壽命、色座標及/或色純度(亦即發射譜帶之寬度)、溶解度及/或氧化穩定性的改良性質之發光體。

驚訝地，發現在下文中更詳細說明之某些金屬螯合錯合物達成此目的且非常極適合用於有機電致發光裝置中。本發明因此關於此等金屬錯合物及包含此等錯合物之有機電致發光裝置。

本發明因此關於一種式(1)化合物，



其含有式(2)之部分 $M(L)_n$:



式(2)

其中下列適用於所使用的符號及標號：

M 為銻或鉑；

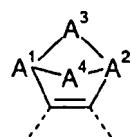
CyC 為具有 5 至 18 個芳族環原子之芳基或雜芳基或茀基或氮雜茀基，彼等各自係經由碳原子配位至 M，且彼

等各自可經一或多個 R 基團取代，且彼等各自係經由共價鍵連接至 CyD；

CyD 為具有 5 至 18 個芳族環原子之雜芳基，其係經由中性氮原子或經由碳烯碳原子配位至 M，且其可經一或多個 R 基團取代，且其係經由共價鍵連接至 CyC；

R 在每次出現時相同或不同地為 H、D、F、Cl、Br、I、N(R¹)₂、CN、NO₂、OH、COOR¹、C(=O)N(R¹)₂、Si(R¹)₃、B(OR¹)₂、C(=O)R¹、P(=O)(R¹)₂、S(=O)R¹、S(=O)₂R¹、OSO₂R¹、具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 2 至 20 個 C 原子之烯基或炔基或具有 3 至 20 個 C 原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基(彼等各自可經一或多個 R¹ 基團取代，其中一或多個非相鄰 CH₂ 基團可經 R¹C=CR¹、C≡C、Si(R¹)₂、C=O、NR¹、O、S 或 CONR¹ 置換及其中一或多個 H 原子可經 D、F、Cl、Br、I 或 CN 置換)、或具有 5 至 40 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個 R¹ 基團取代)、或具有 5 至 40 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基(其可經一或多個 R¹ 基團取代)、或具有 5 至 40 個芳族環原子之芳烷基或雜芳烷基(其可經一或多個 R¹ 基團取代)、或具有 10 至 40 個芳族環原子之二芳胺基、二雜芳胺基或芳基雜芳胺基(其可經一或多個 R¹ 基團取代)；二個相鄰的 R 基團在此亦可彼此形成單環或多環的脂族、芳族或雜芳族環系統；此外，二個 R 基團

(其中一個係鍵結至 CyD 而另一個係鍵結至 CyC)可彼此形成單環或多環的脂族、芳族或雜芳族環系統；或 CyC 和 CyD 含有二個相鄰且經 R 取代基取代的碳原子，該二個碳原子與 R 取代基一起形成下列式(3)之結構：



式(3)

其中虛線鍵表示在配位基中的二個碳原子之鍵聯；該明確畫出之二個碳原子因此為 CyC 和 CyD 之部分；
 A^1 、 A^2 在每次出現時相同或不同地為 CR^2 或 N ；
 A^3 、 A^4 在每次出現時相同或不同地為具有 2 或 3 個 C 原子之伸烷基，其中一個碳原子可經氧置換且其可經一或多個 R^3 基團取代；

其先決條件為 $A^1-A^3-A^2$ 和 $A^1-A^4-A^2$ 中之二個雜原子彼此不直接鍵結；

R^1 、 R^2 、 R^3 在每次出現時相同或不同地為 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $N(R^4)_2$ 、 CN 、 NO_2 、 $Si(R^4)_3$ 、 $B(OR^4)_2$ 、 $C(=O)R^4$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ 、 OSO_2R^4 、具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 2 至 20 個 C 原子之烯基或炔基或具有 3 至 20 個 C 原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基(彼等各自可經一或多個 R^4 基團取代，其中一或多個非相鄰 CH_2 基團可經 $R^4C=CR^4$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^4)_2$ 、

$\text{C}=\text{O}$ 、 NR^4 、 O 、 S 或 CONR^4 置換及其中一或多個 H 原子可經 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 置換)、或具有 5 至 40 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個 R^4 基團取代)、或具有 5 至 40 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基(其可經一或多個 R^4 基團取代)、或具有 5 至 40 個芳族環原子之芳烷基或雜芳烷基(其可經一或多個 R^4 基團取代)、或具有 10 至 40 個芳族環原子之二芳胺基、二雜芳胺基或芳基雜芳胺基(其可經一或多個 R^4 基團取代)；二或多個相鄰的 R^1 基團在此彼此可形成單環或多環的脂族、芳族或雜芳族環系統，及/或二個 R^3 基團可彼此形成單環或多環的脂族環系統，其中鍵結至 A^3 和 A^4 的二個 R^3 基團之間的環形成也是可能的；

R^4 在每次出現時相同或不同地為 H 、 D 、 F 或具有 1 至 20 個 C 原子之脂族、芳族及/或雜芳族烴基，此外其中一或多個 H 原子可經 F 置換；二或多個 R^4 取代基在此亦可彼此形成單環或多環的環系統；

L' 在每次出現時相同或不同地為配位基；

n 為 1、2 或 3；

m 為 0、1、2、3 或 4；

多個配位基 L 在此亦可彼此鍵聯或 L 可經由單鍵或二價或三價橋與 L' 鍵聯並因此形成三牙、四牙、五牙或六牙配位基系統；

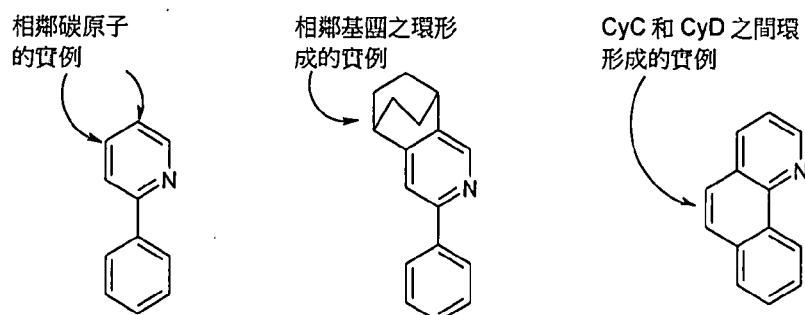
R 取代基在此亦可另外配位至 M ；



其特徵在於式(2)之部分含有至少一個上述式(3)之結構單元。

對本發明而言必須存在式(3)之部分(亦即，稠合的脂族雙環)。在上述式(3)之結構及此提及為較佳結構之另外實施態樣中，雙鍵係形式上描繪為介於其為 CyC 和 CyD 的部分之二個碳原子之間。此表示化學結構的簡化，因為此二個碳原子係鍵結於配位基之芳族和雜芳族系統中且此兩碳原子之間的鍵因此形式上介於單鍵的鍵級和雙鍵的鍵級之間。形式雙鍵的繪入因此不應視為結構之限制，而是熟習該項技術者明顯可知其意指芳族鍵。

"相鄰碳原子"在此意指碳原子彼此直接鍵結。此外，在基團之定義中的"相鄰基團"意指該等基團鍵結至相同碳原子或鍵結至相鄰碳原子。在上述式(2)、CyC 和 CyD 之部分此外亦可藉由取代基 R 之環形成而彼此連接。此亦可導致 CyC 和 CyD 不再表示獨立芳族系統，而是透過環形成來形成整個較大芳族系統。此為(例如)若 CyC 和 CyD 以 $-CR^1=CR^1-$ 基團或以鄰伸亞苯基(其隨意經 R^1 取代)彼此橋聯之情況。此照參苯基吡啶配位基示意性說明於下：



芳基就本發明之意義而言含有 6 至 40 個 C 原子；雜芳基就本發明之意義而言含有 2 至 40 個 C 原子和至少一

個雜原子，其先決條件為 C 原子及雜原子的總和為至少 5。該等雜原子較佳係選自 N、O 及/或 S。芳基或雜芳基在此意指簡單芳族環，也就是苯，或簡單雜芳族環，例如吡啶、嘧啶、噻吩、等等，或縮合芳基或雜芳基，例如萘、蒽、菲、喹啉、異喹啉、等等。

芳族環系統就本發明之意義而言在該環系統中含有 6 至 60 個 C 原子。雜芳族環系統就本發明之意義而言在該環系統中含有 1 至 60 個 C 原子及至少一個雜原子，其先決條件為 C 原子及雜原子的總和為至少 5。該等雜原子較佳係選自 N、O 及/或 S。芳族或雜芳族環系統就本發明意義而言意指不一定只含有芳基或雜芳基，而是其中，此外，多個芳基或雜芳基可以非芳族單元(較佳為少於 10% 非 H 之原子)諸如(例如)C、N 或 O 原子或羰基中斷。因此，例如，系統諸如 9,9'-螺聯茀、9,9-二芳基茀、三芳基胺、二芳基醚、二苯乙烯、等等亦意欲為就本發明之意義而言的芳族環系統，同樣意欲為其中二或多個芳基例如以直鏈或環狀伸烷基或以矽基中斷之系統。此外，其中二或多個芳基或雜芳基彼此直接鍵結的系統(諸如，例如，聯苯基或聯三苯基)均同樣意指芳族或雜芳族環系統。

環狀烷基、烷氧基或烷硫基就本發明之意義而言意指單環、雙環或多環基團。

就本發明之目的而言，C₁-至 C₄₀-烷基，其中，個別 H 原子或 CH₂ 基團還可經上述基團取代，意指(例如)基團甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁



基、第二丁基、第三丁基、環丁基、2-甲基丁基、正戊基、第二戊基、第三-戊基、2-戊基、新戊基、環戊基、正己基、第二己基、第三己基、2-己基、3-己基、新己基、環己基、1-甲基環戊基、2-甲基戊基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、環庚基、1-甲基環己基、正辛基、2-乙基己基、環辛基、1-雙環[2.2.2]辛基、2-雙環[2.2.2]辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、金剛烷基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1-二甲基-正己-1-基、1,1-二甲基-正庚-1-基、1,1-二甲基-正辛-1-基、1,1-二甲基-正癸-1-基、1,1-二甲基-正十二-1-基、1,1-二甲基-正十四-1-基、1,1-二甲基-正十六-1-基、1,1-二甲基-正十八-1-基、1,1-二乙基-正己-1-基、1,1-二乙基-正庚-1-基、1,1-二乙基-正辛-1-基、1,1-二乙基-正癸-1-基、1,1-二乙基-正十二烷-1-基、1,1-二乙基-正十四-1-基、1,1-二乙基-正十六-1-基、1,1-二乙基-正十八-1-基、1-(正丙基)環己-1-基、1-(正丁基)環己-1-基、1-(正己基)環己-1-基、1-(正辛基)環己-1-基及1-(正癸基)環己-1-基。烯基意指(例如)乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基或環辛二烯基。炔基意指(例如)乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。 C_1 -至 C_{40} -烷氧基意指(例如)例如甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基或2-甲基丁氧基。

在各情況下亦可經上述基團取代且可經由任何所欲位置鍵聯於芳族或雜芳族基團之具有 5-60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統意指(例如)衍生自下列之基團：苯、萘、蒽、苯並蒽、菲、苯並菲、芘、萇(chrysene)、茈、1,2-苯並苊(fluoranthene)、苯並 1,2-苯並苊(benzofluoranthene)、稠四苯、稠五苯、苯並茈、聯苯、伸聯苯(biphenylene)、聯三苯(terphenyl)、伸聯三苯(terphenylene)、茀、螺聯茀、二氫菲、二氫茈、四氫茈、順-或反-茚并茀、順-或反-單苯並茚并茀、順-或反-二苯並茚并茀、三聚茚(truxene)、異三聚茚(isotruxene)、螺三聚茚、螺異三聚茚、呋喃、苯並呋喃、異苯並呋喃、二苯並呋喃、噻吩、苯並噻吩、異苯並噻吩、二苯並噻吩、吡咯、吲哚、異吲哚、咔唑、吲哚并咔唑、茚并咔唑、吡啶、喹啉、異喹啉、吖啶、啡啶、苯並-5,6-喹啉、苯並-6,7-喹啉、苯並-7,8-喹啉、啡噻阱、啡噁阱、吡唑、吲唑、苯並吲唑、萘并吲唑(naphthimidazole)、菲并吲唑(phenanthrimidazole)、吡啶并吲唑(pyridimidazole)、吡阱并吲唑(pyrazinimidazole)、喹噁啉并吲唑(quinoxalinimidazole)、噁唑、苯並噁唑、萘并噁唑(naphthoxazole)、蒽并噁唑(anthroxazole)、菲并噁唑(phenanthroxazole)、異噁唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯並噻唑、嗒阱、苯並嗒阱、嘧啶、苯並嘧啶、喹噁啉、1,5-二氮雜蒽、2,7-二氮雜茈、2,3-二氮雜茈、1,6-二氮雜茈、1,8-二氮雜茈、4,5-二氮雜茈、4,5,9,10-四氮雜茈、吡阱、



啡咁、啡噃咁、啡噃咁、熒紅環(fluorubin)、柰啶、氮雜
咔唑、苯並咔啉、啡啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯並三
唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁
二唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-
噁二唑、1,3,5-三咁、1,2,4-三咁、1,2,3-三咁、四唑、
1,2,4,5-四咁、1,2,3,4-四咁、1,2,3,5-四咁、嘌呤、喋啶、
吲哚和苯並噁二唑。

較佳者為式(1)之化合物，其特徵在於彼等不帶電，
亦即為電中性。此可藉由以彼等補償錯合金屬原子 M 的
電荷之方式選擇配位基 L 和 L' 的電荷而以簡單的方式達
成。

在式(1)之錯合物中，選擇標號 n 和 m ，以使在金屬
 M 之配位數取決於金屬而完全對應於此金屬的常見配位
數。就鋨(III)而言，此為配位數 6，而就鉑(II)而言，此為
配位數 4。

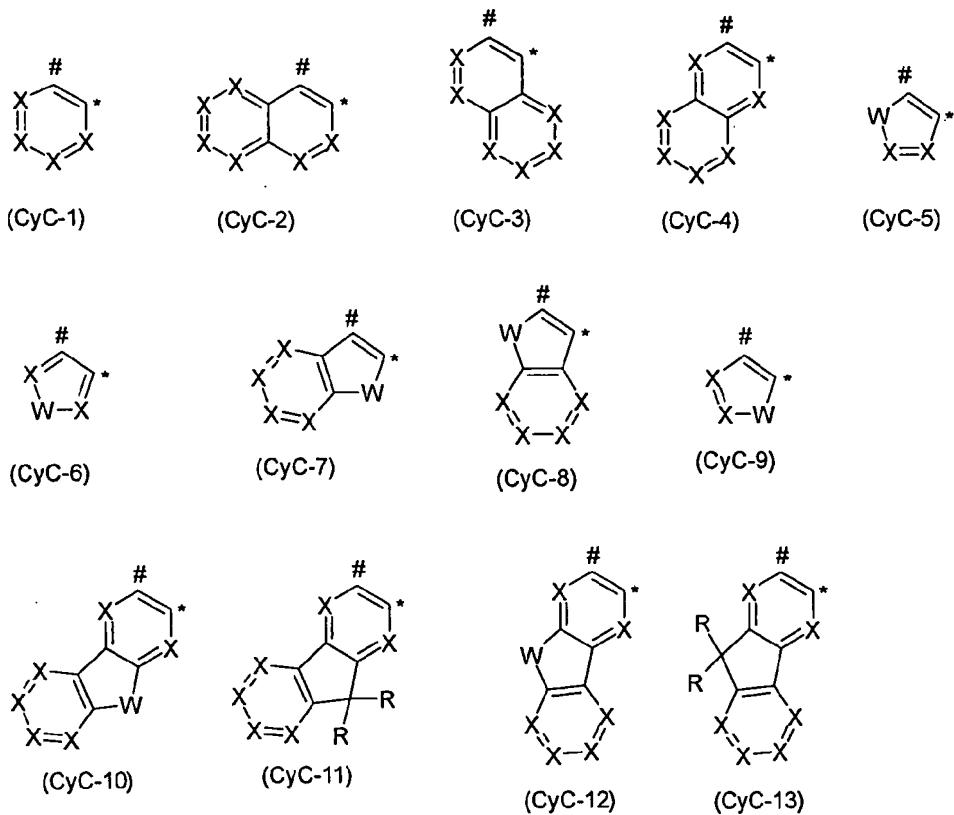
在本發明之一較佳實施態樣中， M 為(III)，及標號 n
表示 1、2 或 3，較佳表示 2 或 3。若標號 $n = 1$ ，則四個
單牙或二個雙牙或一個雙牙和二個單牙或一個三牙和一個
單牙或一個四牙配位基 L' (較佳二個雙牙配位基 L')也配位
至金屬。若標號 $n = 2$ ，則一個雙牙或二個單牙配位基
 L' (較佳一個雙牙配位基 L')也配位至金屬。若標號 $n = 3$ ，
則標號 $m = 0$ 。

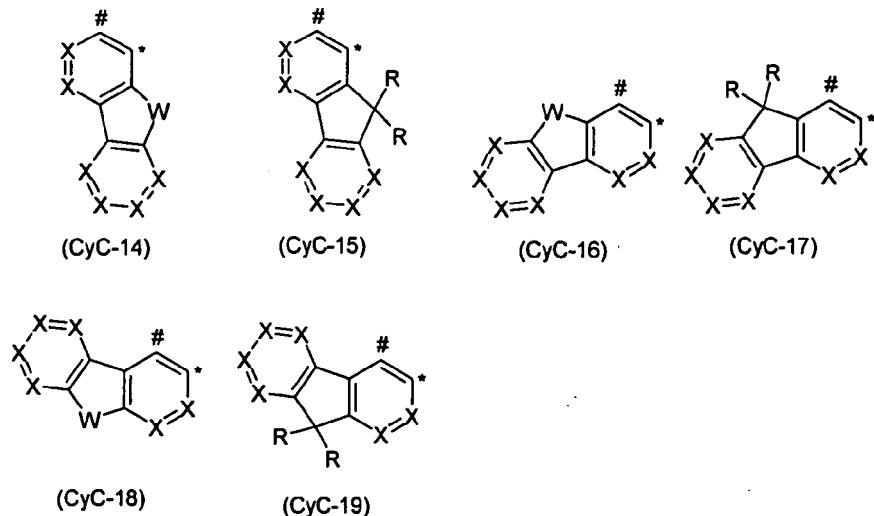
在本發明另一較佳實施態樣中， M 為鉑(II)，及標號
 n 表示 1 或 2。若標號 $n = 1$ ，則一個雙牙或二個單牙配位

基 L' (較佳一個雙牙配位基 L')也配位至金屬 M 。若標號 $n = 2$ ，則標號 $m = 0$ 。

在本發明之一較佳實施態樣中， CyC 為具有 6 至 14 個芳族環原子(特佳具有 6 至 10 個芳族環原子，非常特佳具有 6 個芳族環原子)之芳基或雜芳基、或茀基或氮雜茀基，彼等在各情況中係經由碳原子配位至 M 且彼等可經一或多個 R 基團取代及彼等係經由共價鍵鍵結至 CyD 。

CyC 基團之較佳實施態樣為下列式 (CyC-1) 至 (CyC-19) 之結構，其中該基團 CyC 在各情況中係於以#指示之位置鍵結至 CyD ，且係於以*指示之位置配位至 M ，





其中 R 具有上述所給定之意義且下列適用於所使用的其他符號：

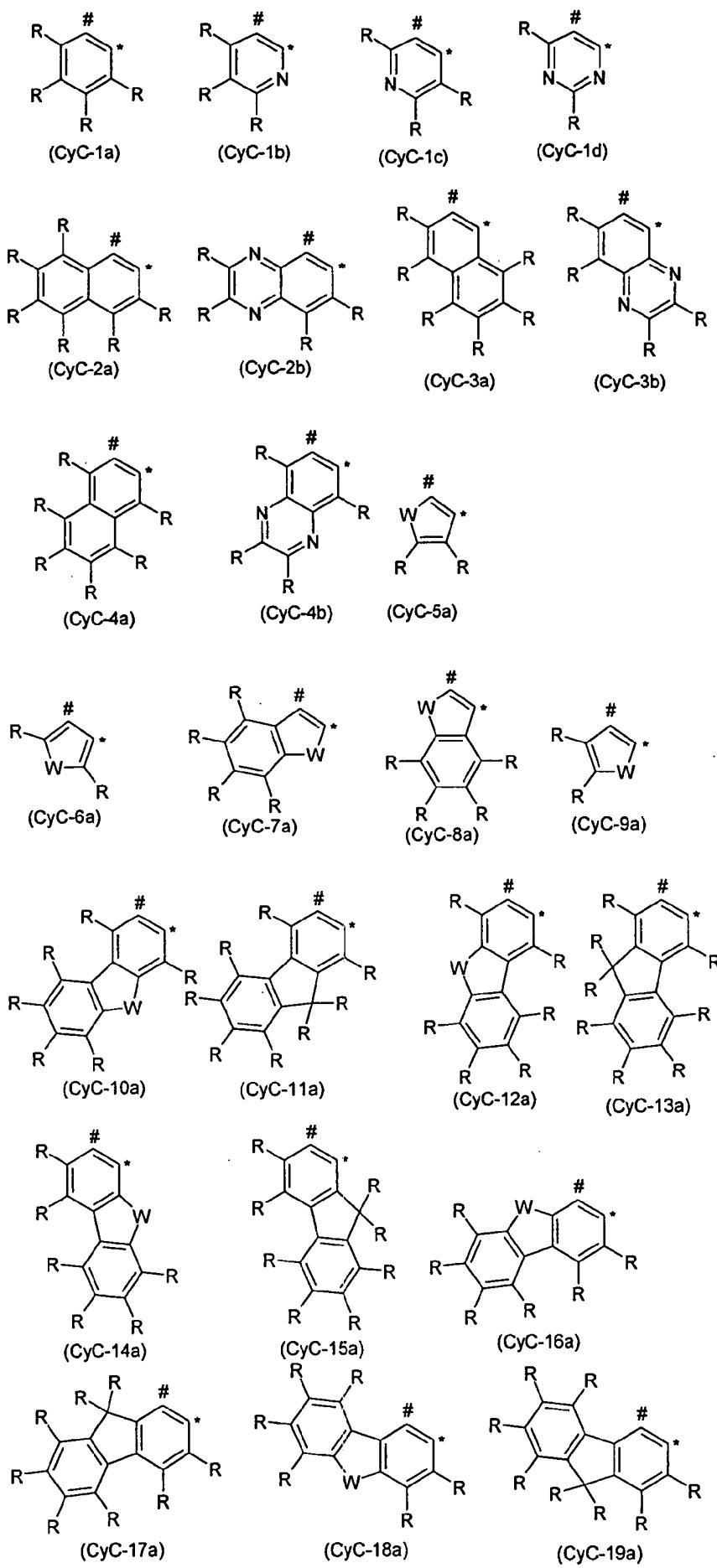
X 在每次出現時相同或不同地為 CR 或 N；

W 在每次出現時相同或不同地為 NR、O、S 或 CR₂。

若式(3)之基團係與 CyC 鍵結，則 CyC 中之二個相鄰的 X 基團表示 CR，且此二個碳原子與此等碳原子鍵結之 R 基團一起形成上述或更詳細說明於下的式(3)之基團。

較佳地在(CyC-1)至(CyC-19)中最多 3 個符號 X 表示 N，特佳在(CyC-1)至(CyC-19)中最多 2 個符號 X 表示 N，非常特佳在(CyC-1)至(CyC-19)中最多 1 個符號 X 表示 N。尤佳所有的符號 X 皆表示 CR。

特佳 CyC 基團因此為下列式(CyC-1a)至(CyC-19a)之基團，

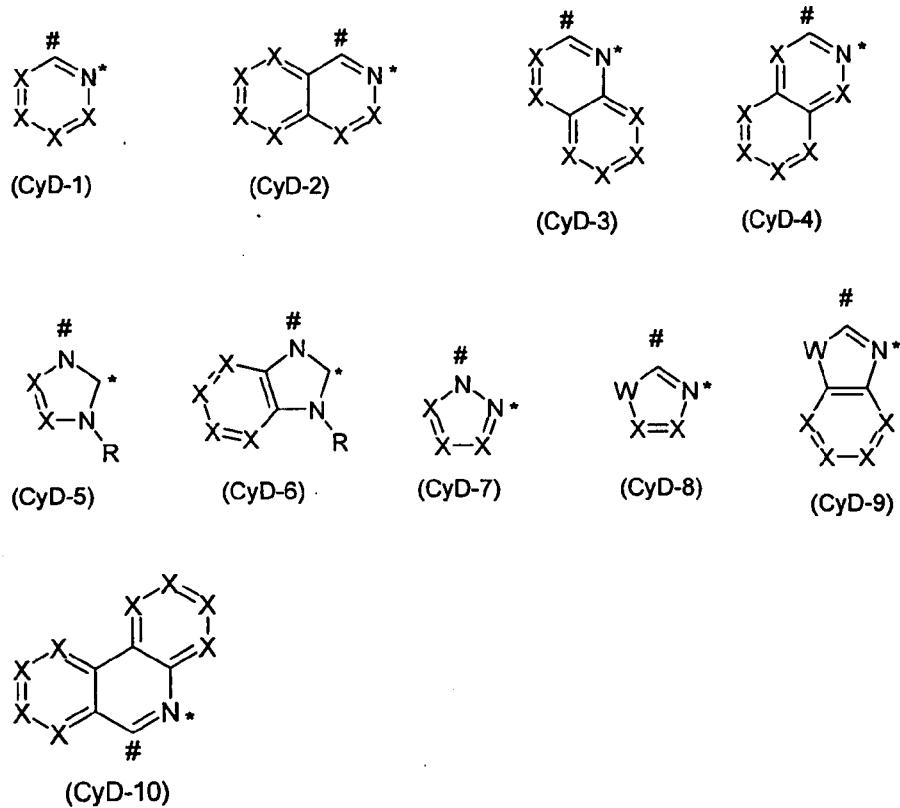


其中所使用之符號具有上述所給定之意義。若式(3)之基團係鍵結至(CyC-1)至(CyC-19)，則二個相鄰 R 基團與彼等鍵結之碳原子一起形成上述或更詳細說明於下的式(3)之基團。

在(CyC-1)至(CyC-19)基團之中，較佳基團為(CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13)和(CyC-16)基團，而特佳者為(CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a)和(CyC-16a)基團。

在本發明另一較佳實施態樣中，CyD 為具有 5 至 13 個芳族環原子(特佳為具有 5 至 10 個芳族環原子)之雜芳族基，其經由中性氮原子或經由碳烯碳原子，其可經一或多個基團取代配位至 M 且其經由共價鍵鍵結至 CyC。該基團 CyD 較佳經由氮原子配位至 M。

CyD 基團之較佳實施態樣為下列式(CyD-1)至(CyD-10)之結構，其中該基團 CyD 在各情況中係於以#指示之位置鍵結至 CyC 且於以*指示之位置配位至 M。

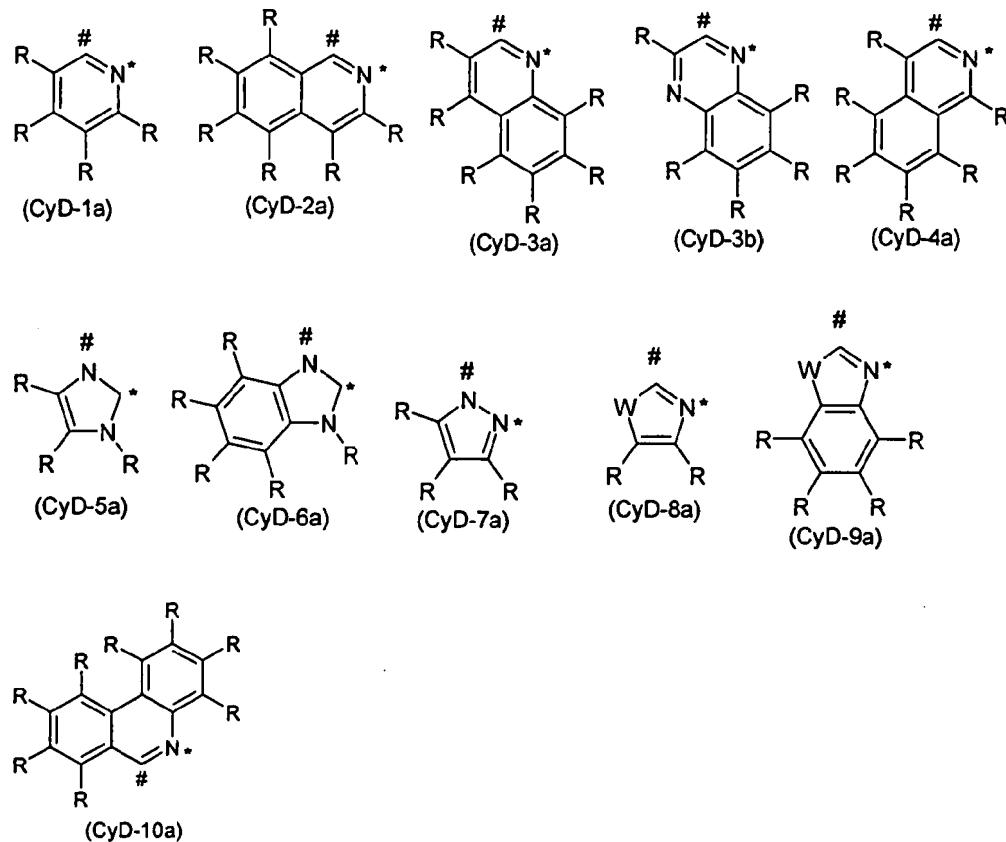


其中 X 、 W 和 R 具有上述所給定之意義。

若式(3)之基團係鍵結至 CyD，則 CyD 中之二個相鄰 X 基團表示 CR 且二個碳原子與彼等鍵結之 R 基團一起形成上述或更詳細說明於下的式(3)之基團。

較佳地在(CyD-1)至(CyD-10)中最多 3 個符號 X 表示 N，特佳在(CyD-1)至(CyD-10)中最多 2 個符號 X 表示 N，非常特佳地在(CyD-1)至(CyD-10)中最多 1 個符號 X 表示 N。尤佳地所有的符號 X 皆表示 CR。

特佳 CyC 基團因此為下列式(CyD-1a)至(CyD-10a)之基團，



其中所使用之符號具有上述所給定之意義。若式(3)之基團係鍵結至(CyD-1)至(CyD-10)，則二個相鄰 R 基團與彼等鍵結之碳原子一起形成上述或更詳細說明於下的式(3)之基團。

在(CyD-1)至(CyD-10)基團之中，較佳基團為(CyD-1)、(CyD-3)、(CyD-4)、(CyD-5)和(CyD-6)基團，且特佳者為(CyD-1a)、(CyD-3a)、(CyD-4a)、(CyD-5a)和(CyD-6a)基團。

上述較佳 CyC 和 CyD 基團可根據需要與彼此結合。較佳者為其中 CyC 表示具有 6 至 14 個芳族環原子之芳基或雜芳基且 CyD 表示具有 5 至 13 個芳族環原子之雜芳基(彼等各自可經一或多個 R 基團取代)的化合物。特佳者為其中 CyC 表示具有 6 至 10 個芳族環原子之芳基或雜芳基

且 CyD 表示具有 5 至 10 個芳族環原子之雜芳基(彼等各自可經一或多個 R 基團取代)的化合物。特別是，下列 CyC 和 CyD 的組合適合於配位基 L：

No.	CyC	CyD
1	CyC-1	CyD-1
2	CyC-1	CyD-2
3	CyC-1	CyD-3
4	CyC-1	CyD-4
5	CyC-1	CyD-5
6	CyC-1	CyD-6
7	CyC-1	CyD-7
8	CyC-1	CyD-8
9	CyC-1	CyD-9
10	CyC-1	CyD-10
11	CyC-2	CyD-1
12	CyC-2	CyD-2
13	CyC-2	CyD-3
14	CyC-2	CyD-4
15	CyC-2	CyD-5
16	CyC-2	CyD-6
17	CyC-2	CyD-7
18	CyC-2	CyD-8
19	CyC-2	CyD-9
20	CyC-2	CyD-10
21	CyC-3	CyD-1
22	CyC-3	CyD-2
23	CyC-3	CyD-3
24	CyC-3	CyD-4
25	CyC-3	CyD-5
26	CyC-3	CyD-6
27	CyC-3	CyD-7
28	CyC-3	CyD-8
29	CyC-3	CyD-9
30	CyC-3	CyD-10
31	CyC-4	CyD-1
32	CyC-4	CyD-2
33	CyC-4	CyD-3
34	CyC-4	CyD-4
35	CyC-4	CyD-5
36	CyC-4	CyD-6
37	CyC-4	CyD-7

38	CyC-4	CyD-8
39	CyC-4	CyD-9
40	CyC-4	CyD-10
41	CyC-5	CyD-1
42	CyC-5	CyD-2
43	CyC-5	CyD-3
44	CyC-5	CyD-4
45	CyC-5	CyD-5
46	CyC-5	CyD-6
47	CyC-5	CyD-7
48	CyC-5	CyD-8
49	CyC-5	CyD-9
50	CyC-5	CyD-10
51	CyC-6	CyD-1
52	CyC-6	CyD-2
53	CyC-6	CyD-3
54	CyC-6	CyD-4
55	CyC-6	CyD-5
56	CyC-6	CyD-6
57	CyC-6	CyD-7
58	CyC-6	CyD-8
59	CyC-6	CyD-9
60	CyC-6	CyD-10
61	CyC-7	CyD-1
62	CyC-7	CyD-2
63	CyC-7	CyD-3
64	CyC-7	CyD-4
65	CyC-7	CyD-5
66	CyC-7	CyD-6
67	CyC-7	CyD-7
68	CyC-7	CyD-8
69	CyC-7	CyD-9
70	CyC-7	CyD-10
71	CyC-8	CyD-1
72	CyC-8	CyD-2
73	CyC-8	CyD-3
74	CyC-8	CyD-4
75	CyC-8	CyD-5
76	CyC-8	CyD-6

77	CyC-8	CyD-7
78	CyC-8	CyD-8
79	CyC-8	CyD-9
80	CyC-8	CyD-10
81	CyC-9	CyD-1
82	CyC-9	CyD-2
83	CyC-9	CyD-3
84	CyC-9	CyD-4
85	CyC-9	CyD-5
86	CyC-9	CyD-6
87	CyC-9	CyD-7
88	CyC-9	CyD-8
89	CyC-9	CyD-9
90	CyC-9	CyD-10
91	CyC-10	CyD-1
92	CyC-10	CyD-2
93	CyC-10	CyD-3
94	CyC-10	CyD-4
95	CyC-10	CyD-5
96	CyC-10	CyD-6
97	CyC-10	CyD-7
98	CyC-10	CyD-8
99	CyC-10	CyD-9
100	CyC-10	CyD-10
101	CyC-11	CyD-1
102	CyC-11	CyD-2
103	CyC-11	CyD-3
104	CyC-11	CyD-4
105	CyC-11	CyD-5
106	CyC-11	CyD-6
107	CyC-11	CyD-7
108	CyC-11	CyD-8
109	CyC-11	CyD-9
110	CyC-11	CyD-10
111	CyC-12	CyD-1
112	CyC-12	CyD-2
113	CyC-12	CyD-3
114	CyC-12	CyD-4
115	CyC-12	CyD-5
116	CyC-12	CyD-6
117	CyC-12	CyD-7
118	CyC-12	CyD-8
119	CyC-12	CyD-9
120	CyC-12	CyD-10
121	CyC-13	CyD-1
122	CyC-13	CyD-2
123	CyC-13	CyD-3
124	CyC-13	CyD-4
125	CyC-13	CyD-5
126	CyC-13	CyD-6
127	CyC-13	CyD-7
128	CyC-13	CyD-8
129	CyC-13	CyD-9
130	CyC-13	CyD-10
131	CyC-14	CyD-1
132	CyC-14	CyD-2
133	CyC-14	CyD-3
134	CyC-14	CyD-4
135	CyC-14	CyD-5
136	CyC-14	CyD-6
137	CyC-14	CyD-7
138	CyC-14	CyD-8
139	CyC-14	CyD-9
140	CyC-14	CyD-10
141	CyC-15	CyD-1
142	CyC-15	CyD-2
143	CyC-15	CyD-3
144	CyC-15	CyD-4
145	CyC-15	CyD-5
146	CyC-15	CyD-6
147	CyC-15	CyD-7
148	CyC-15	CyD-8
149	CyC-15	CyD-9
150	CyC-15	CyD-10
151	CyC-16	CyD-1
152	CyC-16	CyD-2
153	CyC-16	CyD-3
154	CyC-16	CyD-4
155	CyC-16	CyD-5
156	CyC-16	CyD-6
157	CyC-16	CyD-7
158	CyC-16	CyD-8
159	CyC-16	CyD-9
160	CyC-16	CyD-10
161	CyC-17	CyD-1
162	CyC-17	CyD-2
163	CyC-17	CyD-3
164	CyC-17	CyD-4
165	CyC-17	CyD-5
166	CyC-17	CyD-6
167	CyC-17	CyD-7
168	CyC-17	CyD-8
169	CyC-17	CyD-9
170	CyC-17	CyD-10
171	CyC-18	CyD-1
172	CyC-18	CyD-2
173	CyC-18	CyD-3
174	CyC-18	CyD-4

175	CyC-18	CyD-5
176	CyC-18	CyD-6
177	CyC-18	CyD-7
178	CyC-18	CyD-8
179	CyC-18	CyD-9
180	CyC-18	CyD-10
181	CyC-19	CyD-1
182	CyC-19	CyD-2
183	CyC-19	CyD-3
184	CyC-19	CyD-4
185	CyC-19	CyD-5
186	CyC-19	CyD-6
187	CyC-19	CyD-7
188	CyC-19	CyD-8
189	CyC-19	CyD-9
190	CyC-19	CyD-10

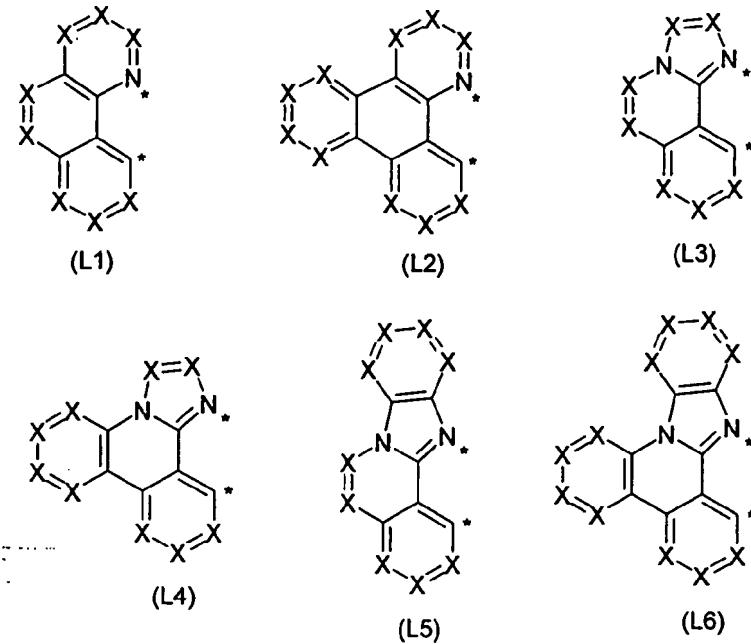
以上提及為特佳的 CyC 和 CyD 特佳地彼此組合。特
佳者因此為下列配位基中的 CyC 和 CyD 的組合：

No.	CyC	CyD
1	CyC-1a	CyD-1a
2	CyC-1a	CyD-2a
3	CyC-1a	CyD-3a
4	CyC-1a	CyD-4a
5	CyC-1a	CyD-5a
6	CyC-1a	CyD-6a
7	CyC-1a	CyD-7a
8	CyC-1a	CyD-8a
9	CyC-1a	CyD-9a
10	CyC-1a	CyD-10a
11	CyC-2a	CyD-1a
12	CyC-2a	CyD-2a
13	CyC-2a	CyD-3a
14	CyC-2a	CyD-4a
15	CyC-2a	CyD-5a
16	CyC-2a	CyD-6a
17	CyC-2a	CyD-7a
18	CyC-2a	CyD-8a
19	CyC-2a	CyD-9a
20	CyC-2a	CyD-10a
21	CyC-3a	CyD-1a
22	CyC-3a	CyD-2a
23	CyC-3a	CyD-3a
24	CyC-3a	CyD-4a
25	CyC-3a	CyD-5a
26	CyC-3a	CyD-6a
27	CyC-3a	CyD-7a
28	CyC-3a	CyD-8a
29	CyC-3a	CyD-9a
30	CyC-3a	CyD-10a
31	CyC-4a	CyD-1a
32	CyC-4a	CyD-2a
33	CyC-4a	CyD-3a
34	CyC-4a	CyD-4a
35	CyC-4a	CyD-5a
36	CyC-4a	CyD-6a
37	CyC-4a	CyD-7a
38	CyC-4a	CyD-8a
39	CyC-4a	CyD-9a
40	CyC-4a	CyD-10a
41	CyC-5a	CyD-1a
42	CyC-5a	CyD-2a
43	CyC-5a	CyD-3a
44	CyC-5a	CyD-4a
45	CyC-5a	CyD-5a
46	CyC-5a	CyD-6a
47	CyC-5a	CyD-7a

48	CyC-5a	CyD-8a
49	CyC-5a	CyD-9a
50	CyC-5a	CyD-10a
51	CyC-6a	CyD-1a
52	CyC-6a	CyD-2a
53	CyC-6a	CyD-3a
54	CyC-6a	CyD-4a
55	CyC-6a	CyD-5a
56	CyC-6a	CyD-6a
57	CyC-6a	CyD-7a
58	CyC-6a	CyD-8a
59	CyC-6a	CyD-9a
60	CyC-6a	CyD-10a
61	CyC-7a	CyD-1a
62	CyC-7a	CyD-2a
63	CyC-7a	CyD-3a
64	CyC-7a	CyD-4a
65	CyC-7a	CyD-5a
66	CyC-7a	CyD-6a
67	CyC-7a	CyD-7a
68	CyC-7a	CyD-8a
69	CyC-7a	CyD-9a
70	CyC-7a	CyD-10a
71	CyC-8a	CyD-1a
72	CyC-8a	CyD-2a
73	CyC-8a	CyD-3a
74	CyC-8a	CyD-4a
75	CyC-8a	CyD-5a
76	CyC-8a	CyD-6a
77	CyC-8a	CyD-7a
78	CyC-8a	CyD-8a
79	CyC-8a	CyD-9a
80	CyC-8a	CyD-10a
81	CyC-9a	CyD-1a
82	CyC-9a	CyD-2a
83	CyC-9a	CyD-3a
84	CyC-9a	CyD-4a
85	CyC-9a	CyD-5a
86	CyC-9a	CyD-6a
87	CyC-9a	CyD-7a
88	CyC-9a	CyD-8a
89	CyC-9a	CyD-9a
90	CyC-9a	CyD-10a
91	CyC-10a	CyD-1a
92	CyC-10a	CyD-2a
93	CyC-10a	CyD-3a
94	CyC-10a	CyD-4a
95	CyC-10a	CyD-5a
96	CyC-10a	CyD-6a

97	CyC-10a	CyD-7a
98	CyC-10a	CyD-8a
99	CyC-10a	CyD-9a
100	CyC-10a	CyD-10a
101	CyC-11a	CyD-1a
102	CyC-11a	CyD-2a
103	CyC-11a	CyD-3a
104	CyC-11a	CyD-4a
105	CyC-11a	CyD-5a
106	CyC-11a	CyD-6a
107	CyC-11a	CyD-7a
108	CyC-11a	CyD-8a
109	CyC-11a	CyD-9a
110	CyC-11a	CyD-10a
111	CyC-12a	CyD-1a
112	CyC-12a	CyD-2a
113	CyC-12a	CyD-3a
114	CyC-12a	CyD-4a
115	CyC-12a	CyD-5a
116	CyC-12a	CyD-6a
117	CyC-12a	CyD-7a
118	CyC-12a	CyD-8a
119	CyC-12a	CyD-9a
120	CyC-12a	CyD-10a
121	CyC-13a	CyD-1a
122	CyC-13a	CyD-2a
123	CyC-13a	CyD-3a
124	CyC-13a	CyD-4a
125	CyC-13a	CyD-5a
126	CyC-13a	CyD-6a
127	CyC-13a	CyD-7a
128	CyC-13a	CyD-8a
129	CyC-13a	CyD-9a
130	CyC-13a	CyD-10a
131	CyC-14a	CyD-1a
132	CyC-14a	CyD-2a
133	CyC-14a	CyD-3a
134	CyC-14a	CyD-4a
135	CyC-14a	CyD-5a
136	CyC-14a	CyD-6a
137	CyC-14a	CyD-7a
138	CyC-14a	CyD-8a
139	CyC-14a	CyD-9a
140	CyC-14a	CyD-10a
141	CyC-15a	CyD-1a
142	CyC-15a	CyD-2a
143	CyC-15a	CyD-3a
144	CyC-15a	CyD-4a
145	CyC-15a	CyD-5a
146	CyC-15a	CyD-6a
147	CyC-15a	CyD-7a
148	CyC-15a	CyD-8a
149	CyC-15a	CyD-9a
150	CyC-15a	CyD-10a
151	CyC-16a	CyD-1a
152	CyC-16a	CyD-2a
153	CyC-16a	CyD-3a
154	CyC-16a	CyD-4a
155	CyC-16a	CyD-5a
156	CyC-16a	CyD-6a
157	CyC-16a	CyD-7a
158	CyC-16a	CyD-8a
159	CyC-16a	CyD-9a
160	CyC-16a	CyD-10a
161	CyC-17a	CyD-1a
162	CyC-17a	CyD-2a
163	CyC-17a	CyD-3a
164	CyC-17a	CyD-4a
165	CyC-17a	CyD-5a
166	CyC-17a	CyD-6a
167	CyC-17a	CyD-7a
168	CyC-17a	CyD-8a
169	CyC-17a	CyD-9a
170	CyC-17a	CyD-10a
171	CyC-18a	CyD-1a
172	CyC-18a	CyD-2a
173	CyC-18a	CyD-3a
174	CyC-18a	CyD-4a
175	CyC-18a	CyD-5a
176	CyC-18a	CyD-6a
177	CyC-18a	CyD-7a
178	CyC-18a	CyD-8a
179	CyC-18a	CyD-9a
180	CyC-18a	CyD-10a
181	CyC-19a	CyD-1a
182	CyC-19a	CyD-2a
183	CyC-19a	CyD-3a
184	CyC-19a	CyD-4a
185	CyC-19a	CyD-5a
186	CyC-19a	CyD-6a
187	CyC-19a	CyD-7a
188	CyC-19a	CyD-8a
189	CyC-19a	CyD-9a
190	CyC-19a	CyD-10a

若 CyC 和 CyD 上之 R 基團一起形成環，則較佳出現
下列配位基結構 (L1)至 (L6)：

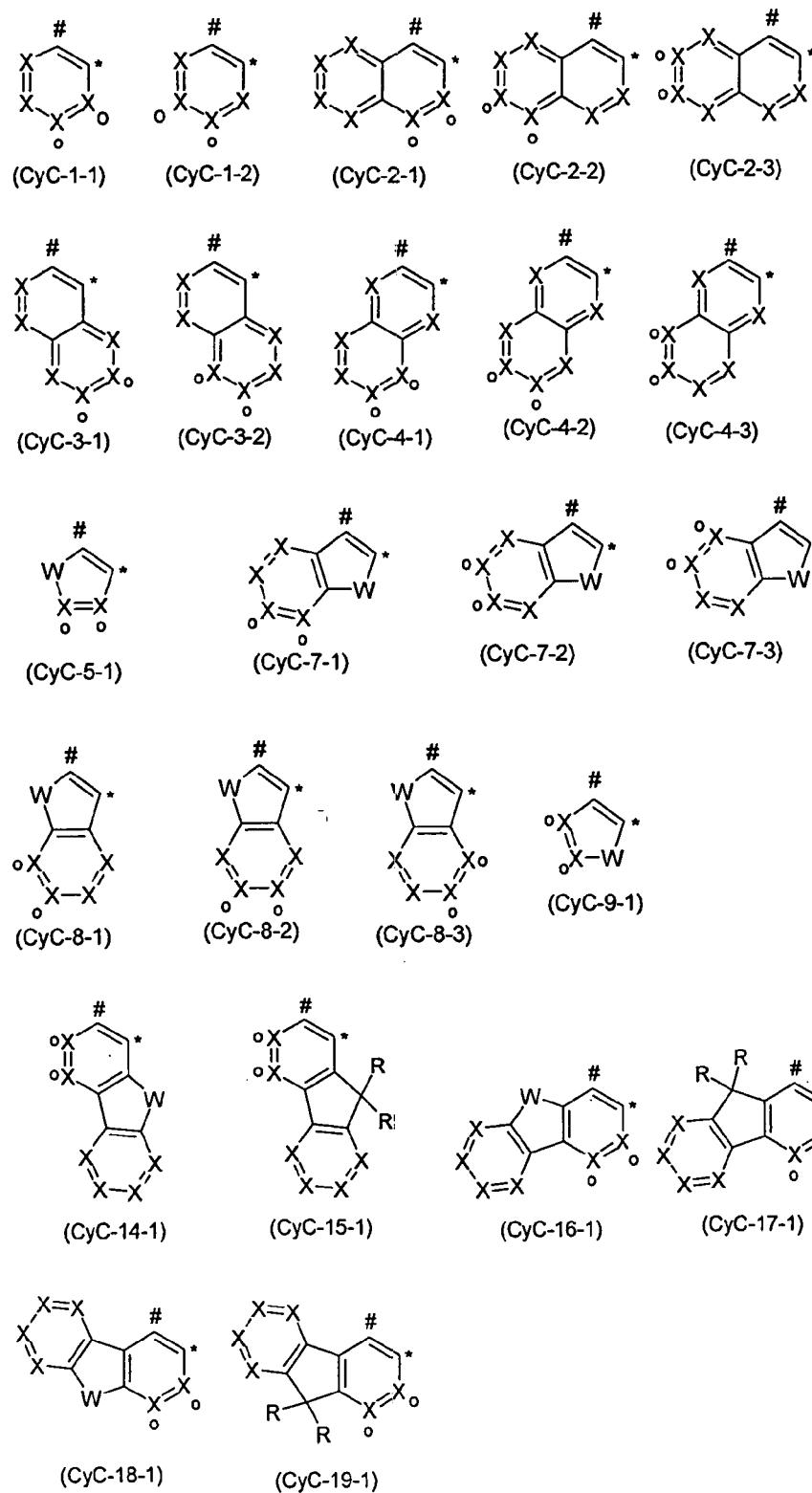


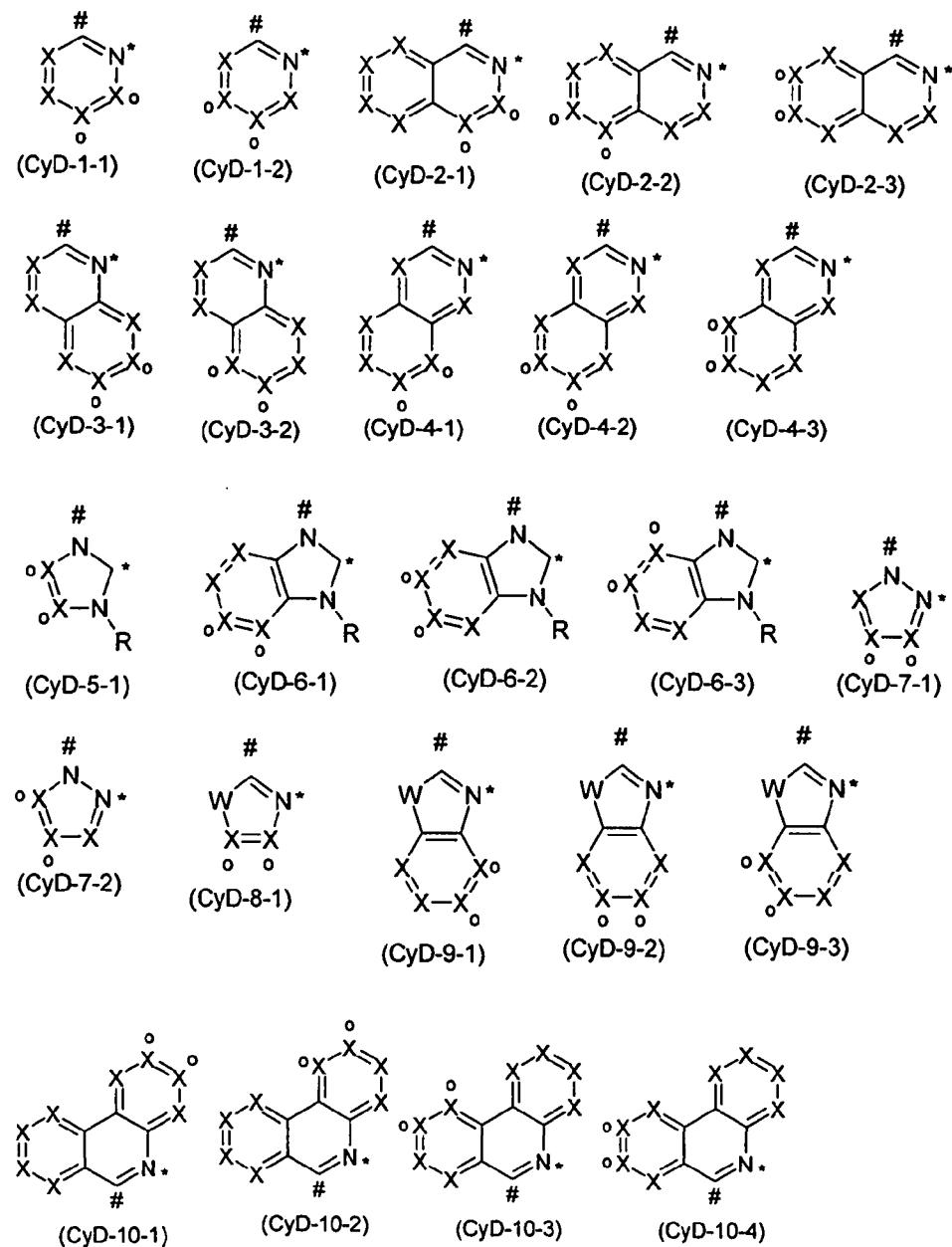
其中 X 具有上述所給定之意義及 * 指示配位至 M 的位置。

如上文所述，本發明必須使 CyD 及/或 CyC 或上述較佳實施態樣具有二個相鄰的碳原子，彼等各自係經 R 基團取代，其中各個 R 基與 C 原子一起形成上述式(3)之雙或多環結構。

在本發明之一較佳實施態樣中，配位基 L 明確地含有一个式(3)之基團。CyC 或 CyD 在此可具有此結構。通常，式(3)之基團可在任何可能的位置鍵結至 CyC 或 CyD。

表示 CR 之相鄰的 X 基團(其中各個 R 與彼等鍵結的 C 原子一起形成上述式(3)之環)的較佳位置在各情況中以下列(CyC-1-1)至(CyC-19-1)及(CyD-1-1)至(CyD-10-1)基團描述，

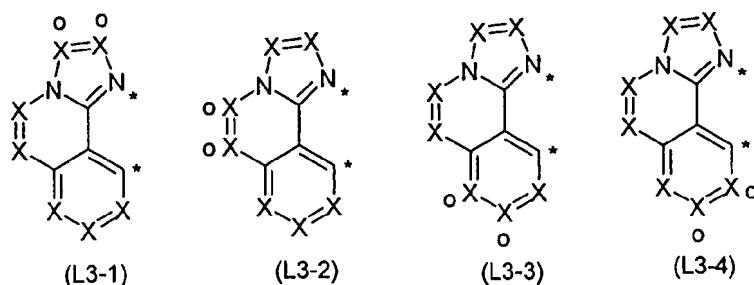
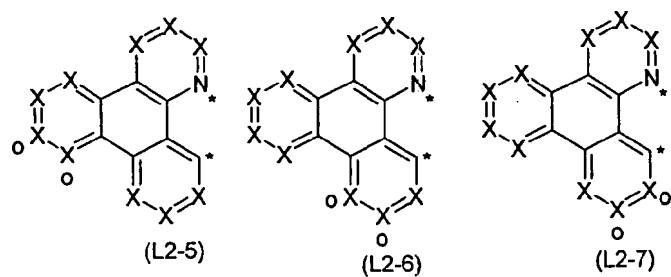
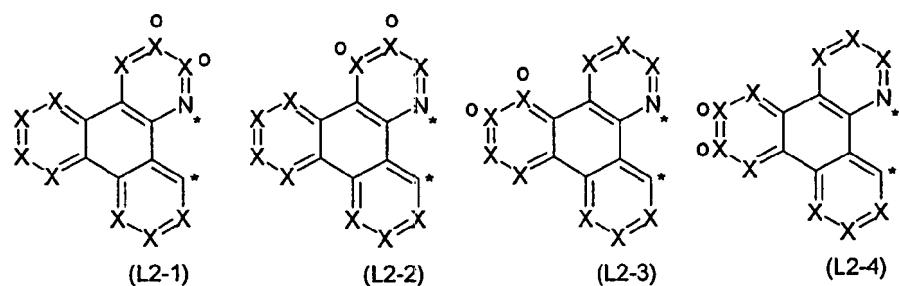
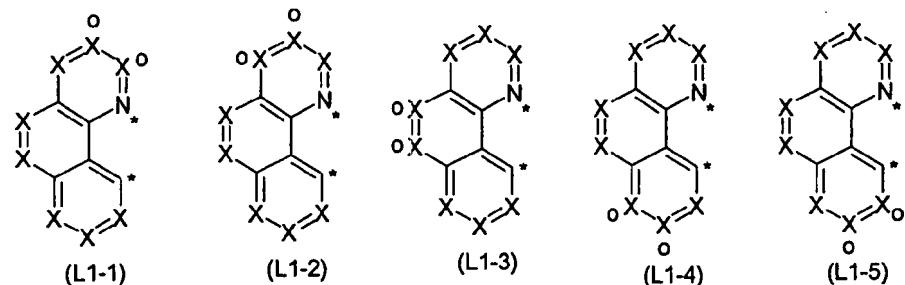


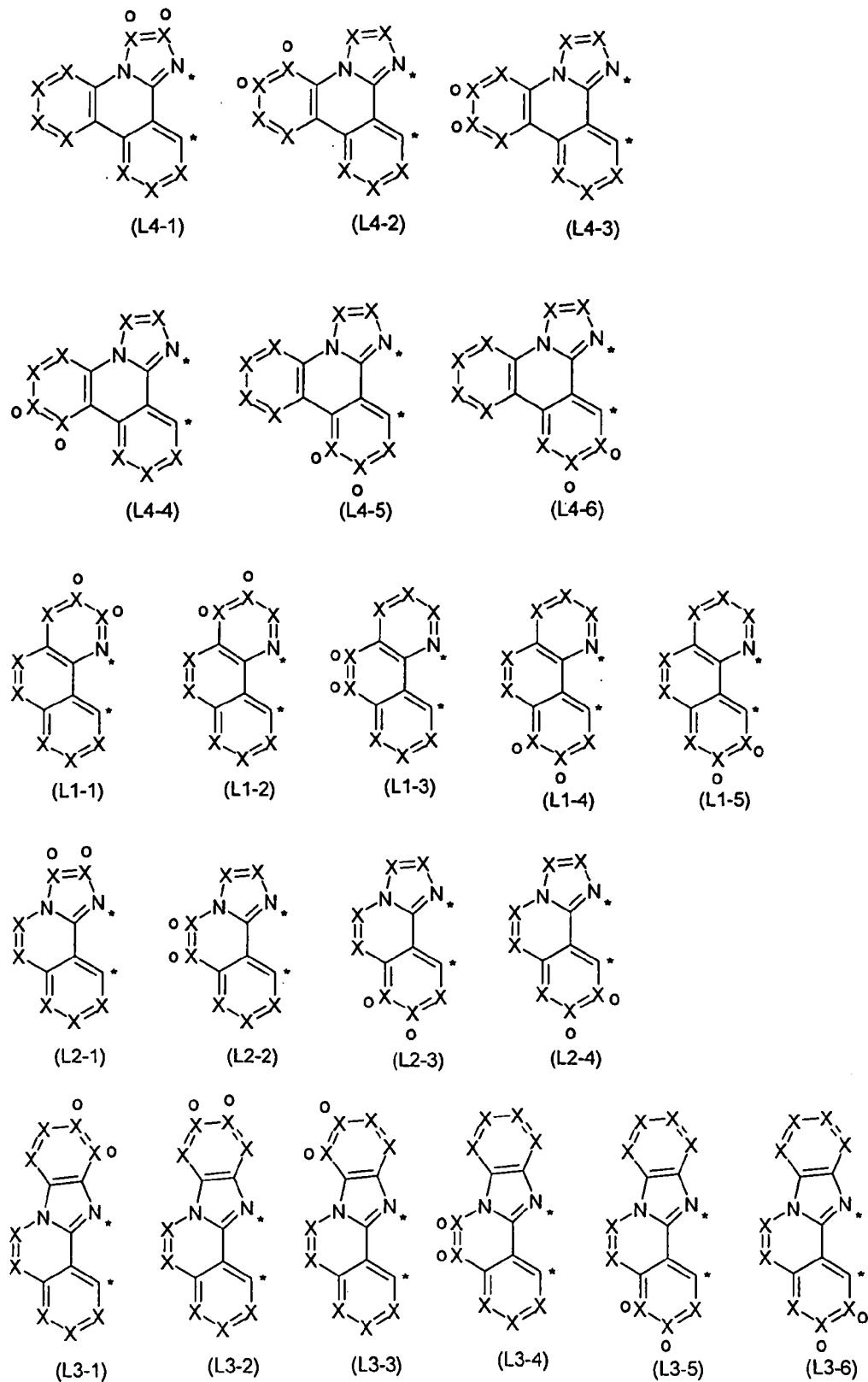


其中所使用之符號和標號具有上述所給定之意義且[。]在各情況下指示其表示 CR 的位置，其中各個 R，與彼等所鍵結之 C 原子一起形成上述式(3)之環。

關於 CyC 和 CyD 之組合，分別在上示兩個表中之 (CyC-1-1)至(CyC-19-1)和(CyD-1-1)至(CyD-10-4)基團同樣較佳代替表中所示的(CyC-1)至(CyC-19)和(CyD-1)至(CyD-19)基團。

在式(3)之基團在配位基(L1)至(L6)中的鍵結之較佳位
置係以下列結構(L1-1)至(L6-6)描述：





其中所使用之符號具有上述所給定之意義。

式(3)之基團的較佳實施態樣顯示於下。

式(3)之基團為雙環結構。不含酸性苯甲基質子是必

要的。苯甲基質子意指鍵結至碳原子之質子，該碳原子直接鍵結至芳族或雜芳族配位基。透過其橋頭原子係直接鍵結至 CyC 或 CyD 之芳族基團的雙環結構，在式(3)之結構中達成沒有酸性苯甲基質子的存在。由於剛性空間排列， R^2 取代基(若 A^1 或 A^2 表示 CR^2 和 R^2 表示 H ，其鍵結至橋頭原子)具有顯著低於非雙環結構中之苯甲基質子的酸性，因為雙環結構之對應陰離子不是中介現象穩定。就本申請案的意義而言該質子因此為非酸性質子。

在本發明之一較佳實施態樣中， A^1 和 A^2 皆相同或不同地表示 CR^2 ，或 A^1 和 A^2 皆表示 N 。 A^1 和 A^2 特佳相同或不同地表示 CR^2 。橋頭原子因此特佳為碳。

在本發明之一較佳實施態樣中，鍵結至橋頭原子之 R^2 基團在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組： H 、 D 、 F 、具有 1 至 10 個 C 原子之直鏈烷基(其可經一或多個 R^4 基團取代，但較佳未經取代)、具有 3 至 10 個 C 原子之支鏈或環狀烷基(其可經一或多個 R^4 基團取代，但較佳未經取代)，或具有 5 至 12 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個 R^4 基團取代)。鍵結至橋頭原子之 R^2 基團特佳在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組： H 、 F 、具有 1 至 4 個碳原子的直鏈烷基、具有 3 或 4 個碳原子的支鏈烷基或苯基，其可經具有 1 至 4 個碳原子的烷基取代，但較佳未經取代。 R^2 基團非常特佳在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組： H 、甲基和第三-丁基。



在另一較佳實施態樣中，式(3)中之 A^1 和 A^2 基團皆表示 CR^2 及二個 R^2 基團係相同地選擇。

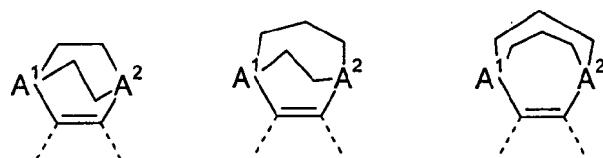
在本發明之另一較佳實施態樣中， A^3 和 A^4 在每次出現時相同或不同地表示具有 2 或 3 個碳原子之伸烷基(其可經一或多個 R^3 基團取代)。 A^3 和 A^4 因此較佳在伸烷基中不含氧原子。

在本發明之一較佳實施態樣中，鍵結至 A^3 或 A^4 之 R^3 基團在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組： H 、 D 、 F 、具有 1 至 10 個 C 原子之直鏈烷基(其可經一或多個 R^4 基團取代，但較佳未經取代)、具有 3 至 10 個 C 原子之支鏈或環狀烷基(其可經一或多個 R^4 基團取代，但較佳未經取代)、或具有 5 至 12 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個 R^4 基團取代)；二個 R^3 基團在此可彼此形成環且因此形成多環的脂族環系統。環形成亦可能且較佳介於鍵結至 A^3 的 R^3 基團和鍵結至 A^4 的 R^3 基團之間。介於鍵結至 A^3 的 R^3 基團和鍵結至 A^4 的 R^3 基團之間環形成較佳借助於單鍵、氧、亞甲基(其可經一或多個 R^4 基團取代，但較佳未經取代)、或伸乙基(其可經一或多個 R^4 基團取代，但較佳未經取代)發生。 R^3 基團特佳在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組： H 、 F 、具有 1 至 4 個碳原子的直鏈烷基或具有 3 或 4 個 C 原子之支鏈烷基；二個 R^3 基團在此可彼此形成環且因此形成多環的脂族環系統。

特佳， A^1 和 A^2 相同或不同地表示 CR^2 ，及 A^3 和 A^4

在每次出現時相同或不同地表示具有 2 或 3 個碳原子之伸烷基(其可經一或多個 R^3 基團取代)，其中上述所給定之較佳定義較佳適合於 R^2 和 R^3 。

在本發明之一較佳實施態樣中， A^3 和 A^4 各自表示伸乙基(其可經一或多個 R^3 基團取代)。在本發明另一較佳實施態樣中， A^3 表示伸乙基和 A^4 表示伸丙基，彼等各自可經一或多個 R^3 基團取代。在本發明之又一實施態樣， A^3 和 A^4 各自表示伸丙基(其可經一或多個 R^3 基團取代)。因此較佳下列式(4)、(5)或(6)之基團：



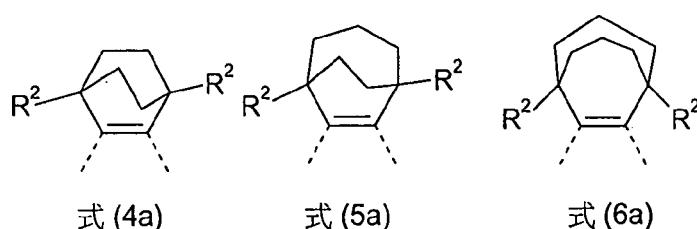
式 (4)

式 (5)

式 (6)

其中 A^1 和 A^2 具有上述所給定之意義，及伸乙基或伸丙基(為了清楚起見，其顯示為未經取代)可經一或多個 R^3 基團取代，其中 R^3 具有上述所給定之意義。特別是，鍵結至二個不同伸乙基或伸丙基之二個 R^3 基團也可彼此連接而形成環系統。

式(4)、(5)和(6)之較佳結構為下列式(4a)、(5a)和(6a)之結構：



式 (4a)

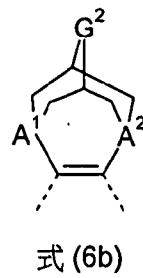
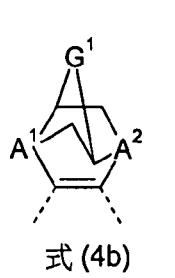
式 (5a)

式 (6a)

其中伸乙基或伸丙基可經一或多個 R^3 基團取代，其中 R^3 具有上述所給定之意義。特別是，鍵結至二個不同伸乙基

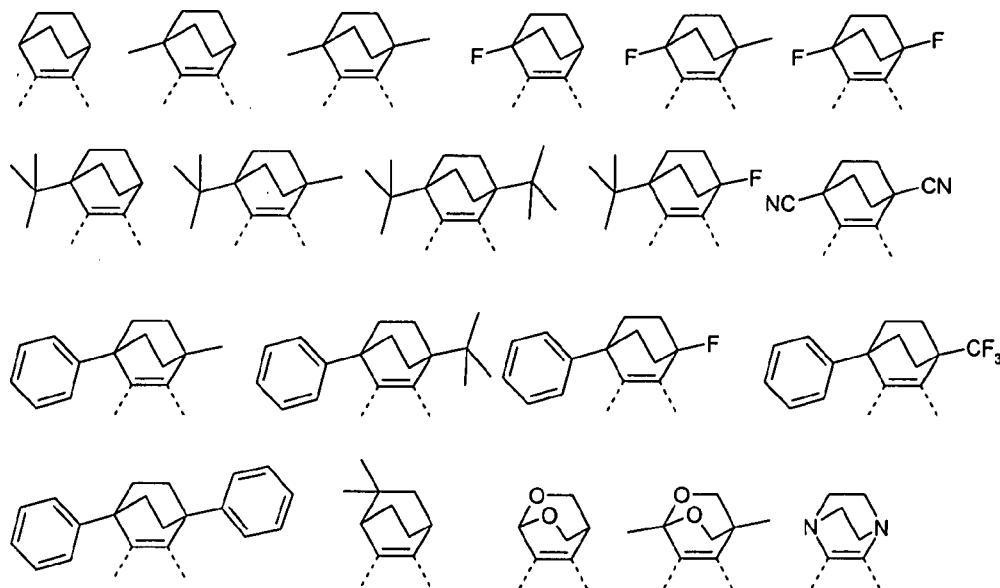
或伸丙基之二個基團 R^3 也可彼此連接而形成環系統。

其中二個基團 R^3 係彼此連接而形成環系統的式(4)和(6)之較佳結構為下列式(4b)和(6b)之結構：



其中 A^1 和 A^2 具有上述所給定之意義，伸乙基和伸丙基可經一或多個 R^3 基團取代，及 G^1 表示伸乙基，其可經一或多個 R^4 基團取代，但較佳未經取代，及 G^2 表示單鍵、亞甲基或伸乙基，彼等各自可經一或多個 R^4 基團取代，但較佳未經取代，或表示氧原子。式(4b)和(6b)中的 A^1 和 A^2 較佳相同或不同地表示 CR^2 。

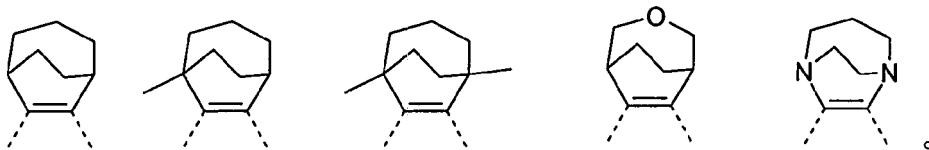
式(4)之適當結構的實例為下列結構：



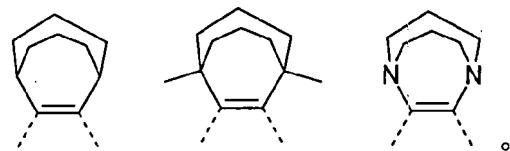
下列二個結構在此為特佳：



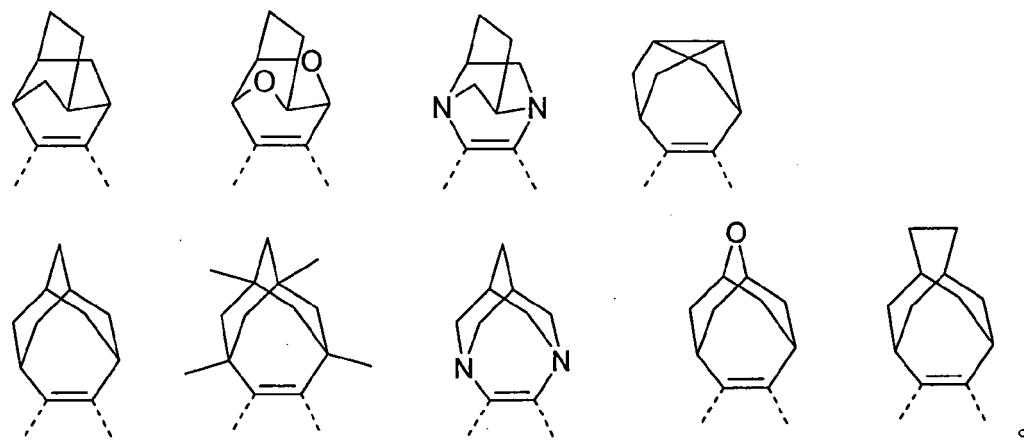
式(5)之適當結構的實例為下列結構：



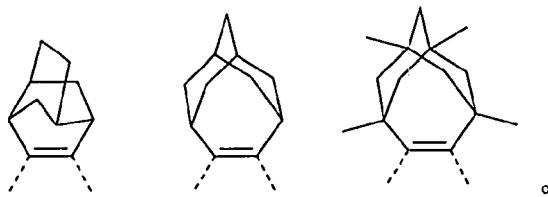
式(6)之適當結構的實例為下列結構：



式(4b)和(6b)之適當結構的實例為下列結構：



三個下列結構在此為特佳：

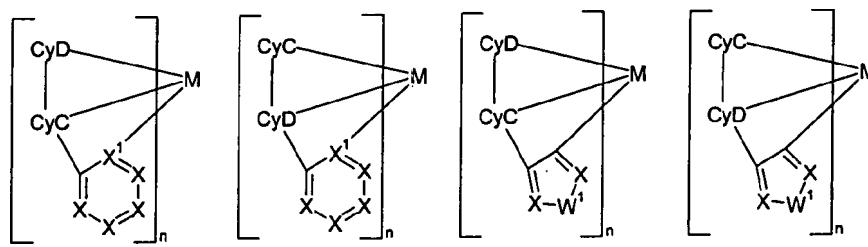


若不表示式(3)之基團的 R 基團係鍵結在式(2)之部分中，則此等 R 基團較佳在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組：H、D、F、Br、I、 $N(R^1)_2$ 、CN、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OR^1)_2$ 、 $C(=O)R^1$ 、具有 1 至 10 個 C 原子之直



鏈烷基或具有 2 至 10 個 C 原子之烯基或具有 3 至 10 個 C 原子之支鏈或環狀烷基(彼等各自可經一或多個 R¹ 基團取代，其中一或多個 H 原子可經 D 或 F 置換)、或具有 5 至 30 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個 R¹ 基團取代)；二個相鄰的 R 基團或 R 與 R¹ 基團在此亦可彼此形成單環或多環的脂族或芳族環系統。此等 R 基團特佳在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組： H、D、F、N(R¹)₂、具有 1 至 6 個 C 原子之直鏈烷基、或具有 3 至 10 個 C 原子之支鏈或環狀烷基(其中一或多個 H 原子可經 D 或 F 置換)、或具有 5 至 24 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個 R¹ 基團取代)；二個相鄰的 R 基團或 R 與 R¹ 基團在此亦可彼此形成單環或多環的脂族或芳族環系統。而且，CyC 和 CyD 之間的環形成也是可能的，如上所述。

此外在鄰位與金屬配位鍵結之取代基 R 可能表示同樣與金屬 M 配位或鍵結之配位基。較佳配位基 R 為芳基或雜芳基(例如，苯基或吡啶基)、芳基或烷基氟化物、芳基或烷基異氟化物、胺或醯胺、醇或醇化物、硫醇或硫醇化物、膦、亞磷酸酯、羧基官能、羧酸酯、胺甲醯胺或芳基-或烷基炔化物。其中 CyD 代表吡啶及 CyC 代表苯的式(2)之部分 ML 的實例為下列式(7)至(18)之結構：

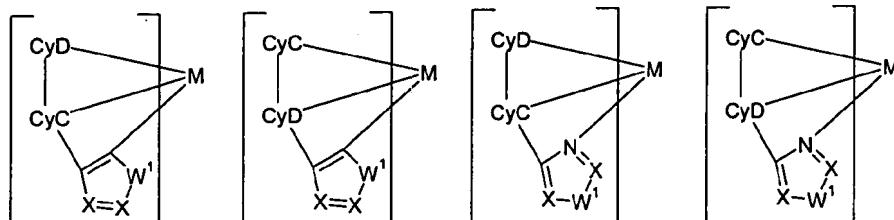


式 (7)

式 (8)

式 (9)

式 (10)

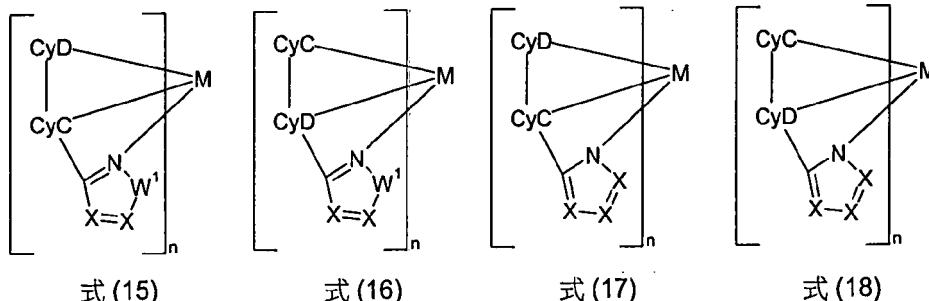


式 (11)

式 (12)

式 (13)

式 (14)



式 (15)

式 (16)

式 (17)

式 (18)

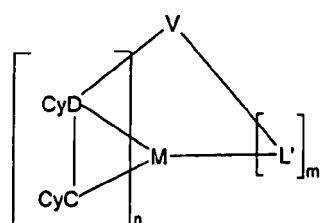
其中所使用之符號和標號具有如上所述之相同意義， X^1 在每次出現時相同或不同地表示 C 或 N 及 W^1 在每次出現時相同或不同地表示 S、O 或 NR^1 。

式(7)至(18)顯示(僅舉例來說)R 取代基如何能夠額外地配位至金屬。配位至金屬之其他基團 R(也例如碳烯)也可在無另外的進步性下完全類似地獲得。

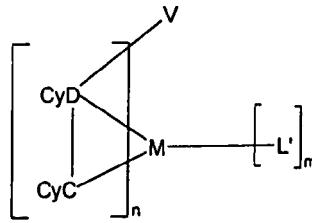
如上所述，將此配位基 L 與一或多個另外的配位基 L' 鍵聯之橋聯單元亦可存在以代替 R 基團中之一者。在本發明之一較佳實施態樣中，橋聯單元係存在以代替 R 基團中之一者，特別代替在於配位原子的鄰位或間位上的 R 基團，使得配位基具有三牙或多牙或多足特性。亦可能

存在二個該等橋聯單元。此導致巨環配位基的形成或穴狀化合物的形成。

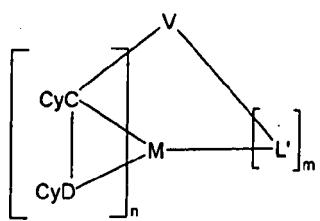
含有多牙配位基的較佳結構為下列式(19)至(24)之金屬錯合物：



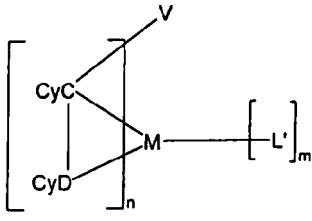
式 (19)



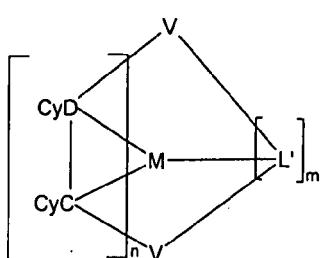
式 (20)



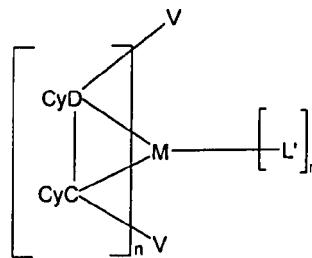
式 (21)



式 (22)



式 (23)



式 (24)

其中所使用之符號和標號具有上述意義。

配位基可同樣地經由式(3)之環狀基團彼此橋聯。

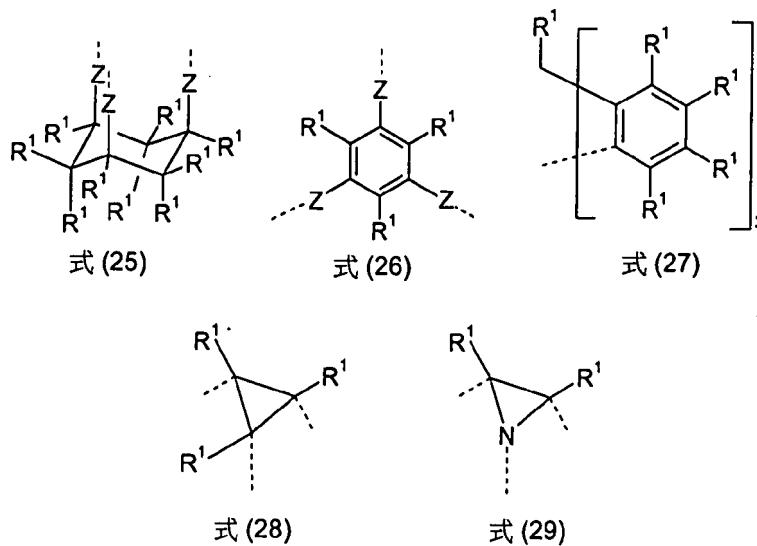
在式(19)至(24)之結構中，V 較佳表示單鍵或含有 1 至 80 個選自第三、第四、第五及/或第六主族(IUPAC 第 13、14、15 或 16 族)之原子的橋聯單元或將部分配位基 L 彼此共價鍵結或將 L 共價鍵結至 L'的 3-至 6-員同素環或雜環。橋聯單元 V 在此亦可具有不對稱結構，即 V 至 L

或 L' 之鍵聯不需要相同。橋聯單元 V 可為中性、單、雙或三個負電荷或單、雙或三個正電荷。 V 較佳為中性或單負電荷或單正電荷，特佳為中性。選擇 V 之電荷較佳以使整體上為中性錯合物形式。上述關於部分 ML_n 之較佳選擇適用於配位基體，且 n 較佳為至少 2。

V 基團之精確結構及化學組成對錯合物的電子性質沒有顯著的影響，因為此基團的職責基本上係藉由將 L 彼此或與 L' 橋聯來增加錯合物的化學及熱穩定性。

若 V 為三價基團，亦即將三個配位基 L 彼此橋聯或將二個配位基 L 與 L' 橋聯或將一個配位基 L 與二個配位基 L' 橋聯，則 V 較佳地在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組： B 、 $B(R^1)^-$ 、 $B(C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)B(C(R^1)_2)_3^-$ 、 $B(O)_3$ 、 $(R^1)B(O)_3^-$ 、 $B(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)B(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^-$ 、 $B(C(R^1)_2O)_3$ 、 $(R^1)B(C(R^1)_2O)_3^-$ 、 $B(OC(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)B(OC(R^1)_2)_3^-$ 、 $C(R^1)$ 、 CO^- 、 $CN(R^1)_2$ 、 $(R^1)C(C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)C(O)_3$ 、 $(R^1)C(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)C(C(R^1)_2O)_3$ 、 $(R^1)C(OC(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)C(Si(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)C(Si(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)C(C(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)C(Si(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$ 、 $Si(R^1)$ 、 $(R^1)Si(C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)Si(O)_3$ 、 $(R^1)Si(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)Si(OC(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)Si(C(R^1)_2O)_3$ 、 $(R^1)Si(Si(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)Si(Si(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)Si(C(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)Si(Si(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$ 、 N 、 NO 、 $N(R^1)^+$ 、 $N(C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)N(C(R^1)_2)_3^+$ 、 $N(C=O)_3$ 、 $N(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)N(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^+$ 、 P 、 $P(R^1)^+$ 、 PO 、 PS 、 $P(O)_3$ 、 $PO(O)_3$ 、 $P(OC(R^1)_2)_3$ 、 $PO(OC(R^1)_2)_3$ 、 $P(C(R^1)_2)_3$ 、 $P(R^1)(C(R^1)_2)_3^+$ 、 $PO(C(R^1)_2)_3$ 、 $P(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 $P(R^1)(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^+$ 、 $PO(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 S^+ 、 $S(C(R^1)_2)_3^+$ 、 $S(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^+$ ，

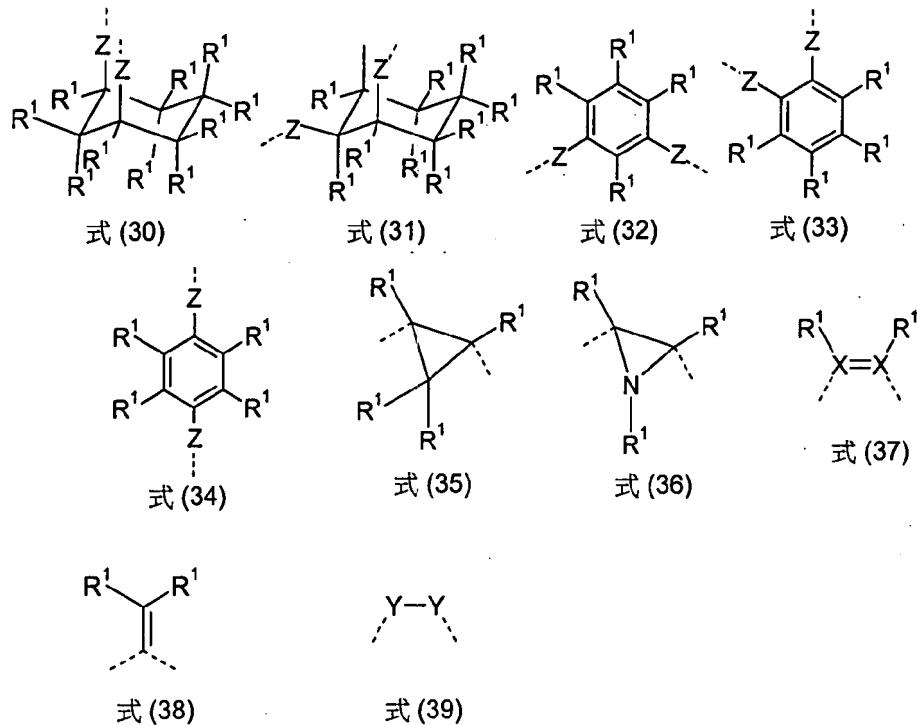
或式(25)至(29)之單元，



其中虛線鍵在各情況中指示至部分配位基 L 或 L' 之鍵結，且 Z 在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組：單鍵、O、S、S(=O)、S(=O)₂、NR¹、PR¹、P(=O)R¹、C(R¹)₂、C(=O)、C(=NR¹)、C(=C(R¹)₂)、Si(R¹)₂或BR¹。其他所使用之符號具有上述所給定之意義。

若 V 表示 CR₂ 基團，則二個 R 基團亦可彼此連接，及從而結構諸如(例如)9,9-茀基也是合適的 V 基團。

若 V 為二價基團，即將兩配位基 L 彼此橋聯或使一配位基 L 橋聯至 L'，則 V 較佳在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組：BR¹、B(R¹)₂、C(R¹)₂、C(=O)、Si(R¹)₂、NR¹、PR¹、P(R¹)₂⁺、P(=O)(R¹)、P(=S)(R¹)、O、S、Se，或式(30)至(39)之單元：



其中虛線鍵在各情況中指示至部分分配位基 L 或 L' 之鍵結， Y 在每次出現時相同或不同地表示 $C(R^1)_2$ 、 $N(R^1)$ 、 O 或 S ，且其他所用之符號在各情況中具有上述之意義。

出現在式(1)中之較佳配位基 L' 係說明於下。也可對應地選擇配位基 L' ，如果它們經由橋聯單元 V 鍵結至 L ，如式(19)、(21)和(23)中所指示。

配位基 L' 較佳為中性、單陰離子、二陰離子或三陰離子配位基，特佳為中性或單陰離子配位基。彼等可為單牙、雙牙、三牙或四牙，且較佳為雙牙，即較佳具有二個配位部位。如上所述，配位基 L' 亦可經由橋聯基團 V 鍵結至 L 。

較佳中性單牙配位基 L' 係選自由下列所組成之群組：一氧化碳、一氧化氮、烷腈（諸如（例如）乙腈）、芳腈（諸如（例如）苄腈）、烷異腈（諸如（例如）異氰甲烷）、芳異腈

(諸如(例如)芳異腈)、胺類(諸如(例如)三甲胺、三乙胺、味啉)、膦(特別是鹵膦、三烷膦、三芳膦或烷芳膦，諸如(例如)三氟膦、三甲膦、三環己膦、三-第三丁膦、三苯膦、參(五氟苯基)膦、二甲基苯基膦、甲基二苯基膦、雙(第三丁基)苯基膦)、亞磷酸酯(諸如(例如)亞磷酸三甲酯、亞磷酸三乙酯)、胂(諸如(例如)三氟胂、三甲胂、三環己胂、三-第三丁胂、三苯胂、參(五氟苯基)胂)、睇(諸如(例如)三氟睇、三甲睇、三環己睇、三-第三丁睇、三苯睇、參(五氟苯基)睇)、含氮雜環(諸如(例如)吡啶、嗒唻、吡唻、嘧啶、三唻及碳烯類，特別是 Arduengo 碳烯)。

較佳單陰離子單牙配位基 L' 係選自氫根、氘根、鹵根 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 及 I^- 、烷基炔根(諸如(例如)甲基- $C\equiv C^-$ 、第三丁基- $C\equiv C^-$)、芳基炔根(諸如(例如)苯基- $C\equiv C^-$)、氰根、氰酸根、異氰酸根、硫氰酸根、異硫氰酸根、脂族或芳族醇根(諸如(例如)甲醇根、乙醇根、丙醇根、異丙醇根、第三丁醇根、酚根)、脂族或芳族硫醇根(諸如(例如)甲硫醇根、乙硫醇根、丙硫醇根、異丙硫醇根、第三丁硫醇根、苯硫酚根)、胺根(諸如(例如)二甲胺根、二乙胺根、二異丙胺根)、味啉根，羧酸根(諸如(例如)乙酸根、三氟乙酸根、丙酸根、苯甲酸根)、芳基諸如((例如)苯基、萘基及陰離子含氮雜環(諸如吡咯根、咪唑根、吡唑根)。該等基團中之烷基較佳為 C_1-C_{20} -烷基，特佳為 C_1-C_{10} -烷基，極佳為 C_1-C_4 -烷基。芳基亦意指雜芳基。該等

基團係如上述所定義。

較佳二-或三陰離子配位基為 O^{2-} 、 S^{2-} 、碳化物(其導致 $R-C\equiv M$ 形式之配位)及氮烯(其導致 $R-N=M$ 形式之配位)，其中 R 通常表示取代基)、或 N^{3-} 。

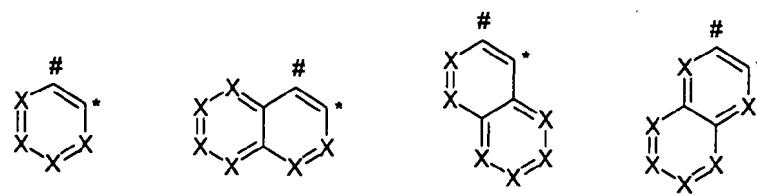
較佳中性或單-或二陰離子雙牙或多牙配位基 L' 係選自二胺(諸如(例如)乙二胺、 N,N,N',N' -四甲基乙二胺、丙二胺、 N,N,N',N' -四甲基丙二胺、順-或反-二胺基環己烷、順-或反- N,N,N',N' -四甲基二胺基環己烷)、亞胺(諸如(例如)2-[1-(苯基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(2-甲基苯基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(2,6-二-異丙基苯基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(甲基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(乙基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(異丙基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(第三丁基亞胺基)乙基]吡啶)、二亞胺(諸如(例如)1,2-雙(甲基亞胺基)乙烷、1,2-雙(乙基亞胺基)乙烷、1,2-雙(異丙基亞胺基)乙烷、1,2-雙(第三丁基亞胺基)乙烷、2,3-雙(甲基亞胺基)丁烷、2,3-雙(乙基亞胺基)丁烷、2,3-雙(異丙基亞胺基)丁烷、2,3-雙(第三丁基亞胺基)丁烷、1,2-雙(苯基亞胺基)乙烷、1,2-雙(2-甲基苯基亞胺基)乙烷、1,2-雙(2,6-二-異丙基苯基亞胺基)乙烷、1,2-雙(2,6-二-第三丁基苯基亞胺基)乙烷、2,3-雙(苯基亞胺基)丁烷、2,3-雙(2-甲基苯基亞胺基)丁烷、2,3-雙(2,6-二-異丙基苯基亞胺基)丁烷、2,3-雙(2,6-二-第三丁基苯基亞胺基)丁烷)、含有二個氮原子之雜環(諸如(例如)2,2'-聯吡啶、鄰-菲啉)、二膦(諸如(例如)雙(二苯膦基)甲烷、雙(二苯膦基)乙烷、雙(二苯膦

基)丙烷、雙(二苯麟基)丁烷、雙(二甲麟基)甲烷、雙(二甲麟基)乙烷、雙(二甲麟基)丙烷、雙(二乙麟基)甲烷、雙(二乙麟基)乙烷、雙(二乙麟基)丙烷、雙(二-第三丁麟基)甲烷、雙(二-第三丁麟基)乙烷、雙(二-第三丁麟基)丙烷)、衍生自 1,3-二酮(諸如(例如)乙醯丙酮、苯甲醯丙酮、1,5-二苯基乙醯丙酮、二苯甲醯甲烷、雙(1,1,1-三氟乙醯基)甲烷、衍生自 1,3-二酮(諸如(例如)乙醯丙酮、苯甲醯丙酮、1,5-二苯基乙醯丙酮、二苯甲醯甲烷、雙(1,1,1-三氟乙醯基)甲烷)之 1,3-二酮根、衍生自 3-酮酯(諸如(例如)乙醯乙酸乙酯)之 3-酮根、衍生自氨基羧酸(諸如(例如)吡啶-2-羧酸、喹啉-2-羧酸、甘胺酸、N,N-二甲基甘胺酸、丙胺酸、N,N-二甲胺基丙胺酸)之羧酸根、衍生自水楊亞胺(諸如(例如)甲基水楊亞胺、乙基水楊亞胺、苯基水楊亞胺)之水楊亞胺酸根(salicyliminate)、衍生自二醇(諸如(例如)乙二醇或 1,3-丙二醇)之二醇根及衍生自二硫醇(諸如(例如)1,2-乙二硫醇或 1,3-丙二硫醇)之二硫醇根、雙(吡唑基)硼酸根、雙(咪唑基)硼酸根、3-(2-吡啶基)二唑或 3-(2-吡啶基)三唑。

較佳三牙配位基為含氮雜環之硼酸根，諸如(例如)肆(1-咪唑基)硼酸根及肆(1-吡唑基)硼酸。

此外特佳者為與金屬形成具有至少一個金屬-碳鍵之環金屬化五-或六-員環(特別是環金屬化五員環)的雙牙單陰離子、中性或二陰離子配位基 L' ，特別是單陰離子配位基。這些(特別是)如常用於有機電致發光裝置之磷光金

屬錯合物的領域中之配位基，也就是苯基吡啶、萘基吡啶、苯基喹啉、苯基異喹啉等等類型之配位基，彼等各自可經一或多個 R 基團取代。此類型配位基之多樣性乃為熟習該磷光電發光裝置領域的技術者已知的，且其能夠在無進步性下選擇此類型之另外配位基作為式(1)之化合物的配位基 L' 。以下列式(40)至(64)描述之二基團的組合通常特別適於此目的，其中一個基團較佳經由中性氮原子或碳烯原子鍵結，而另一基團較佳經由負電荷碳原子或負電荷氮原子鍵結。配位基 L' 在各情況中則可透過這些基團彼此鍵結於標示#之位置而由式(40)至(64)之基團形成。這些基團配位至金屬的位置係以*標示。這些基團也可經由一或二個橋聯單元 V 而鍵結於配位基 L 。

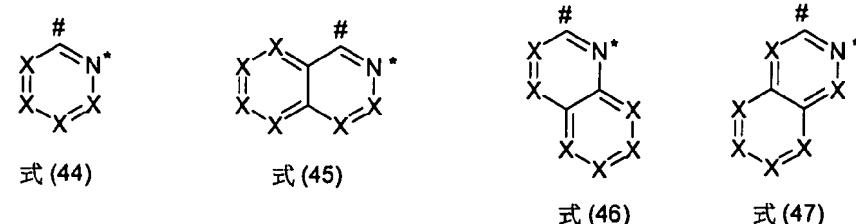


式 (40)

式 (41)

式 (42)

式 (43)

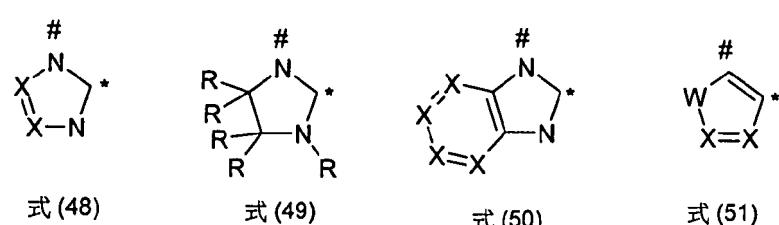


式 (44)

式 (45)

式 (46)

式 (47)

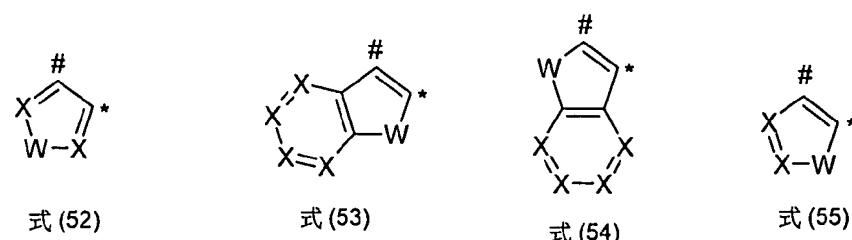


式 (48)

式 (49)

式 (50)

式 (51)

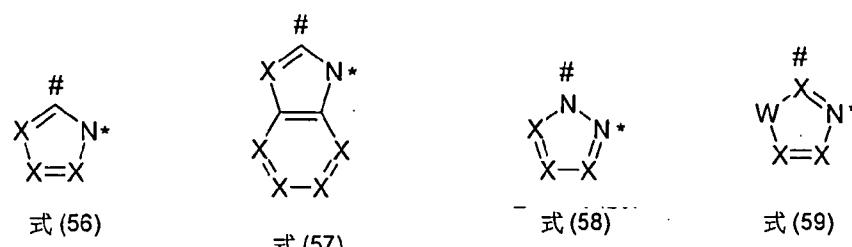


式 (52)

式 (53)

式 (54)

式 (55)

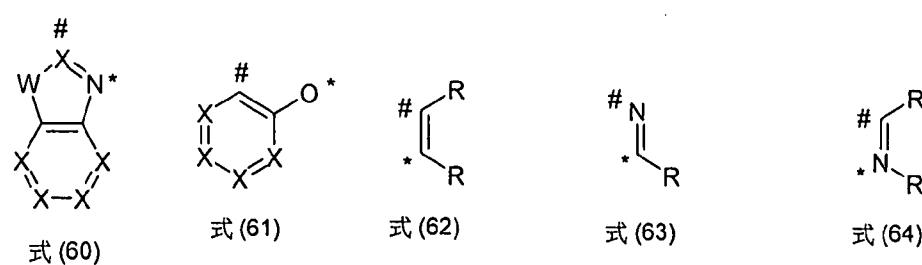


式 (56)

式 (57)

式 (58)

式 (59)



式 (60)

式 (61)

式 (62)

式 (63)

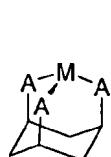
式 (64)

W 在此具有上文所給定之意義，且 X 在每次出現時相同或不同地表示 CR 或 N，其中至少二個相鄰的 X 基團表示

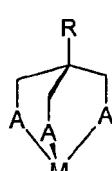
CR 及 R 基團形成式(3)之環的上述限制在此不適用；且 R 具有如上文所述相同的意義。較佳地，在各基團中的符號 X 最多 3 個表示 N，特佳地在各基團中的符號 X 最多 2 個表示 N，非常特佳地在各基團中的符號 X 最多 1 個表示 N。尤佳地，所有的符號 X 皆表示 CR。

同樣地，較佳配位基 L'為 η^5 -環戊二烯、 η^5 -五甲基環戊二烯、 η^6 -苯或 η^7 -環庚三氟，彼等各自可經可經一或多個 R 基團取代。

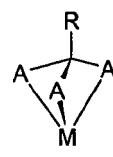
同樣地較佳配位基 L'為 1,3,5-順,順-環己烷衍生物(特別是式(65))、1,1,1-三(亞甲基)甲烷衍生物(特別是式(66))及經 1,1,1-三取代之甲烷(特別是式(67)和(68))，



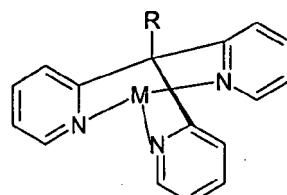
式 (65)



式 (66)



式 (67)



式 (68)

其中與金屬 M 的配位係顯示於各個式中，R 具有上述所給定之意義，及 A 在每次出現時相同或不同地表示 O^- 、 S^- 、 COO^- 、 PR_2 或 NR_2 。

在上示結構中的較佳 R 基團在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組：H、D、F、Br、 $N(R^1)_2$ 、 CN 、 $B(OR^1)_2$ 、 $C(=O)R^1$ 、 $P(=O)(R^1)_2$ 、具有 1 至 10 個 C 原子之直鏈烷基或具有 2 至 10 個 C 原子之直鏈烯基或炔基或具有 3 至 10 個 C 原子之支鏈或環狀烷基，彼等各自可經一或多個 R^1 基團取代，其中一或多個 H 原子可經 D

或 F 置換，或具有 5 至 14 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個 R¹基團取代)；二個相鄰的 R 基團在此亦可彼此形成單環或多環的脂族、芳族或雜芳族環系統。特佳 R 基團在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組：H、D、F、Br、CN、B(OR¹)₂，具有 1 至 5 個 C 原子之直鏈烷基(特別為甲基)，或具有 3 至 5 個 C 原子之支鏈或環狀烷基(特別為異丙基或第三丁基)，其中一或多個 H 原子可經 D 或 F 置換，或具有 5 至 12 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個 R¹基團取代)；二或多個 R 基團在此亦可彼此形成單環或多環的脂族、芳族及/或苯並稠合環系統。

在本發明之一較佳實施態樣中，L'係經由一或多個芳族或雜芳族基團配位至 M，但不經由非芳族和非雜芳族基團配位。

根據本發明之錯合物可為面向 (facial) 或假面向 (pseudofacial)，或該等可為經向 (meridional) 或假經向 (pseudomeridional)。

配位基 L 亦可取決於結構而為掌性。此為(例如)若該等式(3)之結構中之 A³ 和 A⁴ 基團為不同或若彼等含有具有一或多個立體中心之取代基(例如，烷基、烷氨基、二烷氨基或芳烷基)的情況。因為錯合物的基本結構亦可為掌性結構，所以非鏡像異構物及許多鏡像異構物對的形成是可能的。根據本發明之錯合物於則包含各種非鏡像異構物或對應消旋物的混合物及亦包含個別分離的非鏡像異構物

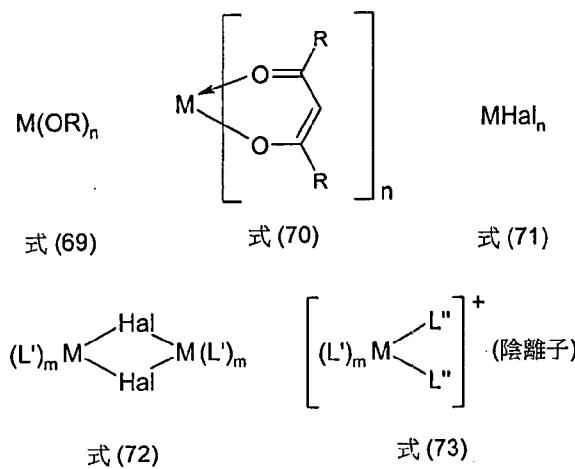
或鏡像異構物二者。

化合物亦可用作為掌性鏡像異構性純的錯合物，其能夠發射圓偏振光。這可能具有優點，因為其使裝置上的偏振濾光器為多餘的。此外，此類型的錯合物亦適合用於安全標籤中，因為該等除了發光以外亦具有使光成為易辨識特性之偏振作用。

上示較佳實施態樣可按需要彼此組合。在本發明特佳實施態樣中，上示較佳實施態樣同時適用。

根據本發明之金屬錯合物原則上可以各種方法製備。然而，下述方法經證實特別適合。

本發明因此此外關於一種製備式(1)之金屬錯合物化合物的方法，其係藉由游離配位基 L 及隨意的 L' 與式(69)之金屬烷氧化物、與式(70)之金屬酮基酮鹽、與式(71)之金屬鹵化物、與式(72)之二聚合金屬錯合物或與式(73)之金屬錯合物的反應，



其中符號 M、m、n 和 R 具有上示之意義， $\text{Hal}=\text{F}、\text{Cl}、\text{Br}$ 或 I ， L'' 表示醇(特別為具有 1 至 4 個 C 原子之醇)或腈(特別為乙腈或苯甲腈)，及(陰離子)表示非配位陰離子，諸

如，例如三氟甲磺酸根。

同樣有可能使用金屬化合物，特別為帶有烷氧化物及/或鹵化物及/或羥基以及酮基酮基二者之銻化合物。此等化合物亦可帶電荷。特別適合作為起始材料的對應銻化合物揭示於 WO 2004/085449 中。 $[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]^-$ ，例如 $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$ 特別適合。具有乙醯基丙酮酸鹽衍生物作為配位基之金屬錯合物，例如 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 或參(2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮酸)銻和 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，其中 x 通常表示介於 2 與 4 之間的數字。

適合的鉑起始材料為例如 PtCl_2 、 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 、 $\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2$ 、 $\text{Pt}(\text{Me})_2(\text{DMSO})_2$ 或 PtCl_2 (苯甲腈) $_2$ 。

錯合物的合成較佳地如 WO 2002/060910、WO 2004/085449 和 WO 2007/065523 中所述來進行。異配位基(Heteroleptic)錯合物亦可例根據 WO 2005/042548 來合成。在此合成亦可例如以熱、光化學及/或藉由微波輻射活化。為了活化反應，亦有可能添加路易士(Lewis)酸，例如銀鹽或 AlCl_3 。

反應可在欲經鄰位-金屬化的對應配位基的熔體中進行而不添加溶劑或熔融助劑。若必要時，亦可添加溶劑或熔融助劑。適合的溶劑為質子性或非質子性溶劑，諸如脂族及/或芳族醇(甲醇、乙醇、異丙醇、第三丁醇、等等)、寡-和聚醇(乙二醇、1,2-丙二醇、甘油、等等)、醇醚(乙氧基乙醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、等等)、醚(二-和三乙二醇二甲醚、二苯醚、等等)、芳族、雜芳族及/或

脂族烴類(甲苯、二甲苯、對稱三甲苯、氯苯、吡啶、二甲吡啶、喹啉、異喹啉、十三烷、十六烷、等等)、醯胺(DMF、DMAC、等等)、內醯胺(NMP)、亞礦(DMSO)或礦(二甲礦、環丁礦、等等)。適合的熔融助劑為在室溫下為固體，但是在增溫反應混合物時熔融且溶解反應物而使均勻熔體形成之化合物。特別適合者為聯苯、間-聯三苯、聯伸三苯、1,2-、1,3-、1,4-雙苯氧基苯、氧化三苯膦、18-冠醚-6、苯酚、1-萘酚、氫醌等等。

此等方法，隨意地接著純化，諸如(例如)再結晶或昇華，使根據本發明之式(I)化合物以高純度(較佳大於99%(利用¹H-NMR及/或HPLC測定))獲得。

根據本發明之化合物也可藉由適當取代基(例如藉由較長烷基(約4至20個C原子)，特別是支鏈烷基，或隨經意取代之芳基，例如二甲苯基、對稱三甲苯基或支鏈聯三苯或聯四苯基團)而變為可溶。此類型之化合物則在室溫下以足夠濃度溶在常見有機溶劑(諸如(例如)甲苯或二甲苯)中，以能夠從溶液處理錯合物。此等可溶性化合物特別適合於從溶液處理，例如藉由印刷法。

根據本發明之化合物也可與聚合物混合。此等化合物同樣可能共價併入聚合物中。使用經反應性脫離基(諸如(例如)溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯)或經反應性可聚合基團(諸如(例如)烯烴或氧呡)取代之化合物，此特別是可能的。此等可用作為製造對應寡聚物、樹枝狀聚合物或聚合物之單體。寡聚合或聚合在此較佳地經由鹵素官能性或硼



酸官能性或經由可聚合基團而發生。此外可能經由此類型之基團交聯聚合物。根據本發明之化合物和聚合物可用作為交聯或未交聯層。

本發明因此此外關於含有上述根據本發明之化合物中的一或多者之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其中一或多個鍵係存在於從根據本發明之化合物至聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物。取決於根據本發明之化合物的鍵聯，此因此形成寡聚物或聚合物的側鏈或鍵聯在主鏈中。聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物可經共軛、部分共軛或非共軛。寡聚物或聚合物可為直鏈、支鏈或樹枝狀。與上述相同的較佳選擇適用於寡聚物、樹枝狀聚合物和聚合物中的根據本發明之化合物的重複單元。

為了製備寡聚物或聚合物，根據本發明之單體係與另外的單體均聚合或共聚合。較佳者為共聚物，其中上述式(1)之單元或較佳實施態樣係以 0.01 至 99.9 莫耳%，較佳為 5 至 90 莫耳%，特佳為 20 至 80 莫耳%之量存在。形成聚合物骨架之適當且較佳的共聚單體係選自茀(例如根據 EP 842208 或 WO 2000/22026)、螺聯茀(例如根據 EP 707020、EP 894107 或 WO 2006/061181)、對-伸苯(例如根據 WO92/18552)、咔唑(例如根據 WO 2004/070772 或 WO 2004/113468)、噻吩(例如根據 EP 1028136)、二氫菲(例如根據 WO 2005/014689)、順-和反-茚並茀(例如根據 WO 2004/041901 或 WO 2004/113412)、酮(例如根據 WO 2005/040302)、菲(例如根據 WO 2005/104264 或

WO 2007/017066)亦或這些單元之多個。聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物也含有另外的單元，例如電洞傳輸單元(特別是彼等以三芳基胺類為主者)及/或電子傳輸單元。

本發明此外仍有關一種調合物，其包含一種根據本發明之化合物或根據本發明之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物及至少一種另外的化合物。另外的化合物較佳可為(例如)溶劑。然而，另外的化合物也可為同樣使用於電子裝置中之另外的有機或無機化合物，例如基質材料。此另外的化合物也可為聚合的。

根據本發明之調合物對於從液相處理(例如藉由旋塗或藉由印刷方法)根據本發明之化合物所必需的。此等調合物可為(例如)溶液、分散液或乳液。為此目的較佳的是使用二或多種溶劑的混合物。適當且較佳溶劑為(例如)甲苯、苯甲醚、鄰-、間-或對-二甲苯、苯甲酸甲酯、對稱三甲苯、四氫萘、藜蘆醚、THF、甲基-THF、THP、氯苯、二噁烷、苯氧基甲苯(特別是3-苯氧基甲苯)、(-)-葑酮、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、1-甲基萘、2-甲基苯並噁唑、2-苯氧基乙醇、2-吡咯啶酮、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、3,4-二甲基苯甲醚、3,5-二甲基苯甲醚、苯乙酮、 α -萜品醇、苯並噁唑、苯甲酸丁酯、異丙苯、環己醇、環己酮、環己基苯、十氫萘、十二烷基苯、苯甲酸乙酯、茚烷、苯甲酸甲酯、NMP、對-異丙基甲苯、苯基乙基醚、1,4-二異丙基苯、二苄基醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、三乙二醇

二甲基醚、二乙二醇單丁基醚、三丙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚、2-異丙基苯、戊基苯、己基苯、庚基苯、辛基苯、1,1-雙(3,4-二甲基苯基)乙烷或此等溶劑之混合物。

上述式(I)之錯合物或上示較佳實施態樣可用作電子裝置中的活性成分。電子裝置意指一種包含陽極、陰極和至少一層之裝置，其中此層包含至少一種有機或有機金屬化合物。根據本發明之電子裝置因此包含陽極、陰極和至少一層，該層包含至少一種上述所給定之式(I)化合物。較佳電子裝置在此係選自由下列所組成之群組：有機電致發光裝置(OLED、PLED)、有機積體電路(O-IC)、有機場效電晶體(O-FET)、有機薄膜電晶體(O-TFT)、有機發光電晶體(O-LET)、有機太陽能電池(O-SC)、有機光學檢測器、有機感光器、有機場淬滅裝置(O-FQD)、發光電化學電池(LEC)或有機雷射二極體(O-雷射)，其在至少一層中包含至少一種上述所給定之式(I)化合物。特佳者為有機電致發光裝置。活性成分通常為已引入陽極與陰極之間的有機或無機材料，例如電荷注入、電荷傳輸或電荷阻擋材料，但特別為發光材料和基質材料。根據本發明之化合物呈現作為有機電致發光裝置中的發光材料之特佳性質。有機電致發光裝置因此為本發明之較佳實施態樣。此外，根據本發明之化合物可用於產生單態氧(singlet oxygen)或用於光催化中。

有機電致發光裝置包含陰極、陽極及至少一個發光

層。除了此等層以外，其亦可包含另外的層，例如在各情況中一或多個電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子注入層、激子阻擋層、電子阻擋層、電荷產生層及/或有機或無機 p/n 接面。在此可能使一或多個電洞傳輸層例如用金屬氧化物(諸如 MoO_3 或 WO_3)或用(全)氟化缺電子芳族化合物進行 p-摻雜，及/或使一或多個電子傳輸層進行 n-摻雜。可同樣地將具有例如激子阻擋功能及/或控制電致發光裝置中的電荷平衡之中間層引入二個發光層之間。然而，應該指出的是該等層之各者未必一定要存在。

有機電致發光裝置在此可包含一個發光層或複數個發光層。若有複數個發光層存在時，此等層較佳地總計具有複數個介於 380 奈米與 750 奈米之間的發光最大值，導致整體為白色發光，亦即將能夠發螢光或磷光的各種發光化合物用於發光層中。特佳者為三層系統，其中三層呈現發藍光、綠光及橘光或紅光(關於基本結構參見例如 WO 2005/011013)，或為具有超過三個發光層的系統。其亦可為混合系統，其中一或多個層發螢光及一或多個其他層發磷光。

在本發明之一較佳實施態樣中，有機電致發光裝置包含上示式(1)或較佳實施態樣之化合物作為發光層中之一或多者的發光化合物。

若式(1)化合物被用作為發光層中的發光化合物，則其較佳地與一或多種基質材料組合使用。包含式(1)化合



物與基質材料之混合物包含以總體上包含發光體與基質材料之混合物為基準計介於 1 與 99 體積%之間，較佳為介於 2 與 90 體積%之間，特佳為介於 3 與 40 體積%之間，尤其為介於 5 與 15 體積%之間的式(1)化合物。對應地，混合物包含以總體上包含發光體與基質材料之混合物為基準計介於 99.9 與 1 體積%之間，較佳為介於 99 與 10 體積%之間，特佳為介於 97 與 60 體積%之間，特別為介於 95 與 85 體積%之間的基質材料。

所使用之基質材料一般可為根據先前技術已知用於此目的之所有材料。基質材料之三重態能階較佳係高於發光體之三重態能階。

適合於根據本發明之化合物的基質材料為酮、氧化膦、亞碸和碸(例如，根據 WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627 或 WO 2010/006680)、三芳基胺、咔唑衍生物(例如，CBP(N,N-雙咔唑基聯苯)、間-CBP 或 WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851 或 US 2009/0134784 中所揭示之咔唑衍生物)、吲哚並咔唑衍生物(例如，根據 WO 2007/063754 或 WO 2008/056746)、茚並咔唑衍生物(例如，根據 WO 2010/136109 或 WO 2011/000455)、氮雜咔唑(例如，根據 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160)、雙極性基質材料(例如，根據 WO 2007/137725)、矽烷類(例如，根據 WO 2005/111172)、氮硼雜環戊烯(azaborole)或硼酸酯(例

如根據 WO 2006/117052)、二氮雜矽雜環戊二烯 (diazasilole)衍生物(例如根據 WO 2010/054729)、或二氮磷雜環戊二烯 (diazaphosphole)衍生物(例如根據 WO 2010/054730)、三咁衍生物(例如根據 WO 2010/015306、WO 2007/063754 或 WO 2008/056746)、鋅錯合物(例如根據 EP 652273 或 WO 2009/062578)、二苯並呋喃衍生物(例如，根據 WO 2009/148015)、或橋聯之咔唑衍生物(例如，根據 US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107 或 WO 2011/088877)。

較佳的亦可為使用複數種不同的基質材料作為混合物，特別為至少一種電子傳導基質材料及至少一種電洞傳導基質材料。較佳的組合為例如使用芳族酮、三咁衍生物或氧化膦衍生物與三芳基胺衍生物或咔唑衍生物作為根據本發明之金屬錯合物的混合基質。較佳者同樣為使用電荷傳輸基質材料與不涉及或基本上不涉及電荷傳輸的電惰性基質材料之混合物，如例如 WO 2010/108579 中所述。

此外較佳的是使用二或多種三重態發光體與基質之混合物。具有較短波發射光譜之三重態發光體作為具有較長波發射光譜之三重態發光體的共基質。因此，例如根據本發明之式(1)之錯合物可用作為在較長波長發光之三重態發光體(例如綠色-或紅色-發光之三重態發光體)的共基質。

根據本發明之化合物亦可用於電子裝置中之其他功能，例如作為電洞注入或電洞傳輸層之電洞傳輸材料、作

為電荷產生材料或作為電子阻擋材料。根據本發明之錯合物同樣地可用作發光層中的其他磷光金屬錯合物之基質材料。

陰極較佳包含具有低功函數之金屬、金屬合金或包含各種金屬(諸如，例如鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鑭系元素(例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm、等等))之多層結構。同樣適合者為包含鹼金屬或鹼土金屬和銀之合金，例如包含鎂和銀之合金。在多層結構之情況中，除該等金屬外，也可使用具有較高功函數之其他金屬，諸如，例如 Ag，在該情況中通常使用金屬之組合，諸如，例如 Ca/Ag、Mg/Ag 或 Ba/Ag。較佳亦可於金屬陰極與有機半導體之間引入具有高介電常數之材料的薄中間層。適合此目的者為(例如)鹼金屬氟化物或鹼土金屬氟化物，但對應氧化物或碳酸鹽(例如 LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃、等等)亦適合。有機鹼金屬錯合物(例如 Liq(喹啉酸鋰))同樣適合於此目的。此層之層厚度較佳係於 0.5 和 5 奈米之間。

陽極較佳包含具有高功函數之材料。相對於真空，陽極較佳具有大於 4.5eV 之功函數。適合此目的者一方面為具有高氧化還原電位之金屬，諸如，例如 Ag、Pt 或 Au。另一方面，金屬/金屬氧化物電極(例如 Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)亦可為較佳的。就一些應用而言，電極中之至少一者必須為透明或部分透明，以便促進有機材料的照射(O-SC)或光之耦合輸出(OLED/PLED、O-LASER)。較佳陽

極材料在此為導電性混合金屬氧化物。特佳者為氧化銦錫(ITO)或氧化銦鋅(IZO)。此外較佳者為導電性摻雜有機材料，特別是導電性摻雜聚合物，例如 PEDOT、PANI 或此等聚合物之衍生物。此外，較佳的是將經 p-摻雜之電洞傳輸材料施加於陽極作為電洞注入層，其中適合的 p-摻雜劑為金屬氧化物(例如， MoO_3 或 WO_3)或(全)氟化缺電子芳族化合物。另外適合的 p-摻雜劑為 HAT-CN(六氟基六氮雜聯伸三苯)或來自 Novaled 之化合物 NPD9。此類型的層簡化具有低 HOMO(亦即 HOMO 數值大)之材料的電洞注入。

如根據先前技術使用於該等層的所有材料通常皆可用在另外的層中，且熟習該項技術者將能夠在無進步性下將此等材料之各者與根據本發明之材料組合在電子裝置中。

將裝置對應地結構化(視應用而定)，配備接點且最後密封，因為在水及/或空氣存在下該等裝置的壽命大幅縮短。

此外較佳者為一種有機電致發光裝置，其特徵在於利用昇華方法施加一或多層，其中該等材料係於真空昇華單元中在低於 10^{-5} 毫巴，較佳低於 10^{-6} 毫巴之初壓力下進行氣相沈積。初壓力也可能甚至更低或甚至更高，例如低於 10^{-7} 毫巴。

同樣較佳者為一種有機電致發光裝置，其特徵在於利用 OVPD(有機蒸氣相沉積)法或輔以載體-氣體昇華法施加一或多層，其中該等材料係在介於 10^{-5} 毫巴與 1 巴之間的壓力下施加。此方法的一特殊例子為 OVJP(有機蒸氣噴射



印刷)法，其中該等材料係經由噴嘴直接施加且因此結構化(例如，M. S. Arnold 等人之 Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

此外較佳者為一種有機電致發光裝置，其特徵在於諸如(例如)以旋轉塗佈或利用任何所欲印刷法(諸如，例如網版印刷、快乾印刷、平版印刷或噴嘴印刷，但是特佳為LITI(光誘導熱成像、熱轉移印刷)或噴墨印刷)而從溶液製造一或多層。為此目的需要透過適當取代所獲得之可溶性化合物。

有機電致發光裝置亦可藉由從溶液施加一或多個層及藉由蒸氣沉積法施加一或多個其他層而以混合系統製得。因此，例如，有可能從溶液施加包含式(1)化合物和基質材料的發光層及藉由真空蒸氣沉積而於頂端施加電洞阻擋層及/或電子傳輸層。

該等方法通常為熟諳所屬技藝者所知且可由其應用至包含上示式(1)或較佳實施態之化合物的有機電致發光裝置而沒有問題。

根據本發明之電子裝置(特別是有機致發光裝置)區別在於下列超越先前技術之令人驚訝的優點中之一或多者：

1. 包含根據本發明之化合物作為發光材料的有機電致發光裝置具有非常長的壽命。
2. 包含根據本發明之化合物作為發光材料的有機電致發光裝置具有極佳的效率。特別地，與不含式(3)之結構單元的類似化合物比較，該效率顯著較高。

3. 根據本發明之金屬錯合物具有在多種有機溶劑中(特別是在有機烴中)的極佳溶解度。與不含式(3)之結構單元的類似化合物比較，溶解度在此被顯著改良。此導致在錯合物的合成期間之簡化純化及其用於以溶液處理方法(例如印刷方法)製造 OLED 之極佳適合性。
4. 根據本發明之金屬錯合物在空氣和光線下具有非常高的氧化還原穩定性，使彼等即使是在空氣中也能夠從溶液進行處理，例如藉由印刷方法。
5. 一些根據本發明之金屬錯合物具有非常窄的發射光譜，其造成所要之發射的高色純度，特別就顯示器應用而言。
6. 與不含式(3)之結構單元的類似化合物比較，根據本發明之金屬錯合物已減少聚集。此從較低昇華溫度而明顯看出，與不含式(3)之結構單元的類似錯合物比較。

上述這些優點不伴隨其它電子性質的損害。

本發明將以下列實施例更詳細地解釋，不想因此而受到限制。熟諳此項技術者將能夠根據說明而在無進步性下製得另外的電子裝置且因此能夠進行在整個所主張之範圍內的本發明。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示含有式(3)之基團的參(苯並[h]喹啉)銻錯合物的光致發光光譜，其係與沒有式(3)之基團的對應錯合

物之光譜比較。光譜係在室溫下及脫氣甲苯中於約 10^{-5} 莫耳溶液中測量。可以清楚看出具有 68 奈米之半高寬 (FWHM) 值之較窄的發射譜帶，相較於沒有式(3)之基團的化合物例子中的 81 奈米。

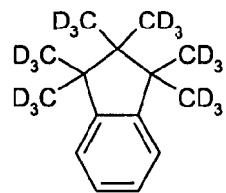
【實施方式】

實施例：

下列合成法係在保護氣體氛圍下於無水溶劑中進行，除非另有其他指示。金屬錯合物係以排除光或在黃色光下另外處理。溶劑及試劑可購自例如 Sigma-ALDRICH 或 ABCR。在方括號中的各個號碼或以個別化合物標示之號碼係關於從文獻得知的化合物之 CAS 號碼。

A：合成子 S 和 SB 的合成：

實施例 S1：1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷-d18，S1

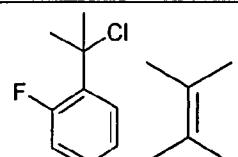
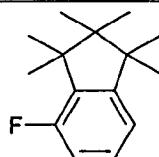
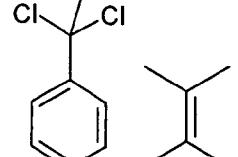
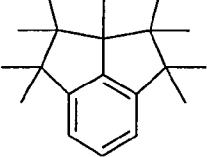


製備類似於 J. Baran 等人之 J. Org. Chem. 1988, 53, 19, 4626。

將 18.7 毫升 (170 毫莫耳) 的四氯化鈦滴加至 160.7 克 (1 莫耳) 之 2-氯-2-苯基丙烷-d6 [53102-26-4]、230.8 g (2.4 莫耳) 之 2,3-二甲基丁-2-烯-d12 [69165-86-2] 及 2500 毫升無水二氯甲烷之冷卻至 -78°C 的混合物中並激烈攪拌，並

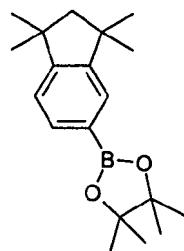
將該混合物攪拌另外 2 小時。將該冷反應混合物倒入 1500 毫升之 3N 氢氯酸中並激烈攪拌，攪拌另外 20 分鐘；將有機相分離出來，用每次 1000 毫升水洗滌二次，用 500 毫升飽和碳酸鈉溶液洗滌一次，用 500 毫升飽和氯化鈉溶液洗滌一次，經硫酸鎂乾燥，濾出該乾燥劑，於真空中從濾液中移除二氯甲烷，並使殘留物進行分餾(核心餾分 60-65°C，約 0.5 毫巴)。產率：163.1 g(740 毫莫耳)，74%；純度：根據 NMR 約 95%。

可類似地製備下列化合物：

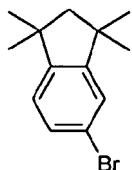
實施例	起始材料	產物	產率
S2	 1716-38-7 / 563-79-1	 S2	68%
S3	 934-53-2 / 563-79-1 使用 4.4 莫耳的 2,3-二甲基丁-2-烯	 S3	49%

實施例 S4：1,1,3,3-四甲基茚烷-5-硼酸頻哪 (Pinacolyl) 酯，S4

變型 1：



A) 5-溴-1,1,3,3-四甲基節烷 [169695-24-3]，S4-Br



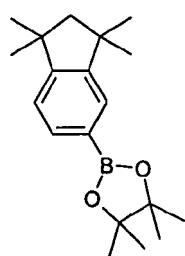
以使溫度不超過+5°C之速度將 0.6 克無水氯化鐵(III)及接著逐滴且排除光地將 25.6 毫升(500 莫耳)溴與 300 毫升二氯甲烷之混合物加至 87.2 克(500 毫莫耳)的 1,1,3,3-四甲基節烷 [4834-33-7] 在 1000 毫升二氯甲烷中之冷卻至 0°C 的溶液中。將反應混合物在室溫下攪拌另外 16 小時，接著緩慢地添加 300 毫升亞硫酸鈉飽和溶液，將水相分離，將有機相以每次 1000 毫升水洗滌三次，經硫酸鈉乾燥，經由短矽膠管柱過濾且接著汽提出溶劑。最後，將固體從少量(約 100-150 毫升)乙醇再結晶一次。產率：121.5 克(480 毫莫耳)，96%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 95%。

B) 1,1,3,3-四甲基節烷-5-硼酸頻哪酯，S4

將 25.3 克(100 莫耳)的 S4-Br、25.4 克(120 莫耳)的雙(頻哪醇根(pinacolato))二硼烷 [73183-34-3]、29.5 克(300 莫耳)的無水乙酸鉀、561 毫克(2 莫耳)的三環己麟、249 毫克(1 莫耳)的乙酸鈀(II)與 400 毫升二噁烷之混合物在 80°C 攪拌 16 小時。在真空下移除溶劑之後，將

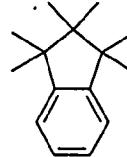
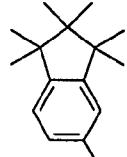
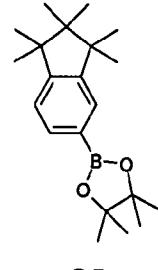
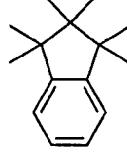
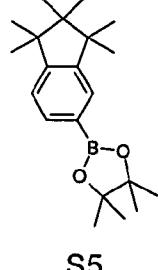
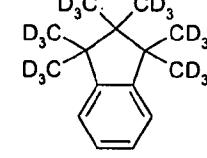
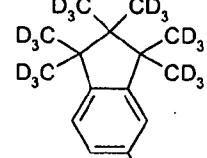
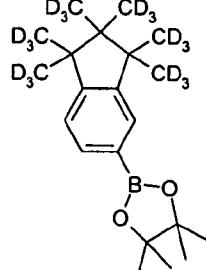
殘餘物溶解在 500 毫升二氯甲烷中，通過矽藻土床過濾，將濾液在真空中蒸發，直到結晶開始為止，及最後亦滴加約 100 毫升甲醇，以便完成結晶。產率：27.9 克(93 毫莫耳)，93%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 95%。亦可將形成為油的硼酸酯在沒有進一步純化下反應。

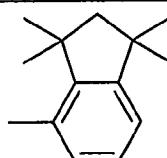
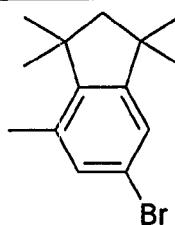
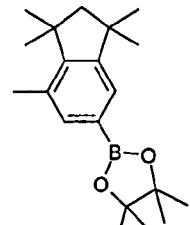
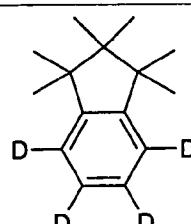
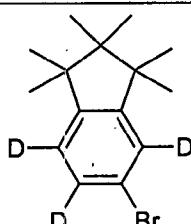
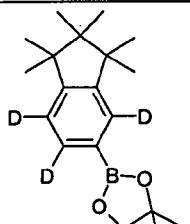
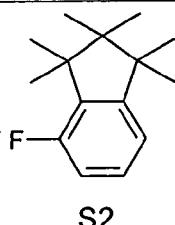
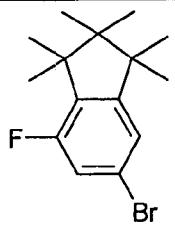
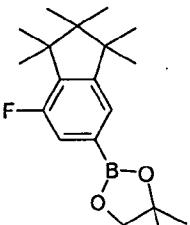
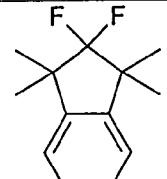
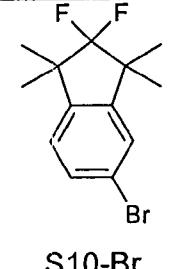
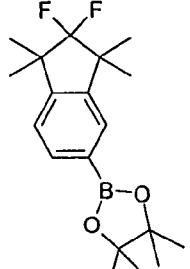
變型 2：

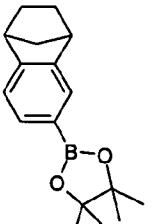
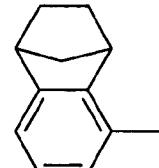
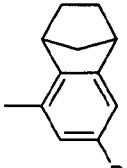
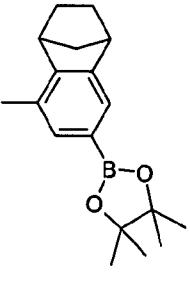
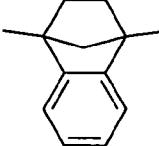
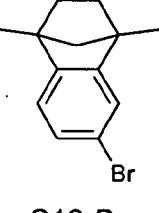
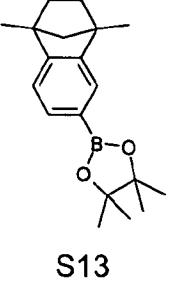
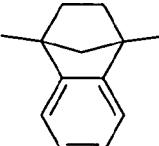
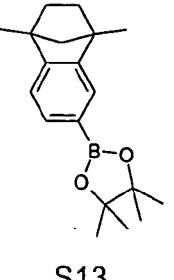


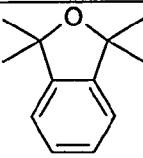
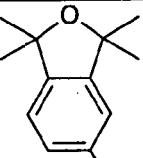
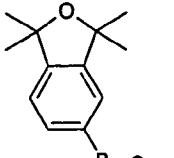
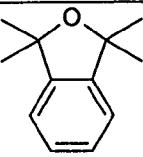
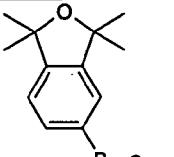
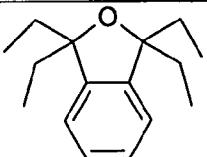
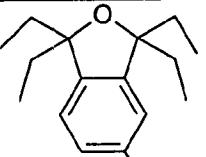
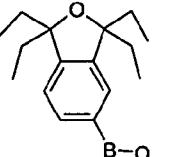
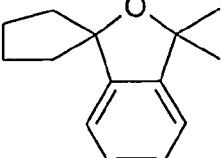
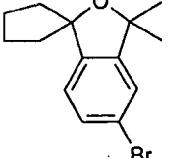
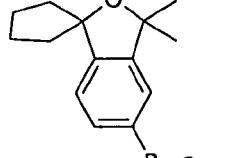
將 3.3 克(5 毫莫耳)的雙[(1,2,5,6-η)-1,5-環辛二烯]二- μ -甲氧基二鋆(I)[12148-71-9]，接著 2.7 克(10 毫莫耳)的 4,4'-二-第三-丁基-[2,2']聯吡啶[72914-19-3]及接著 5.1 克(10 毫莫耳)的雙(頻哪醇根(pinacolato))二硼烷加至 800 毫升的正庚烷，並將混合物在室溫下攪拌 15 分鐘。隨後添加 127.0 克(500 毫莫耳)的雙(頻哪醇根(pinacolato))二硼烷及接著 87.2 克(500 毫莫耳)的 1,1,3,3-四甲基茚烷[4834-33-7]，並將混合物在 80°C 加溫 12 小時(TLC 檢查，庚烷：乙酸乙酯 5：1)。冷卻反應混合物之後，添加 300 毫升的乙酸乙酯，將混合物通過矽膠床過濾，及將濾液在真空中濃縮至乾。將粗製產物從丙酮(約 800 毫升)再結晶二次。產率：136.6 克(455 毫莫耳)，91%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99%。

可類似地製備下列化合物：

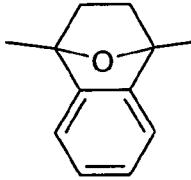
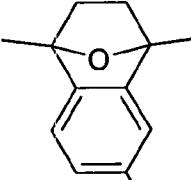
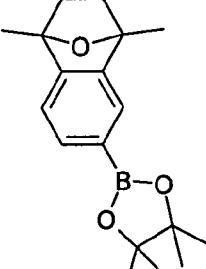
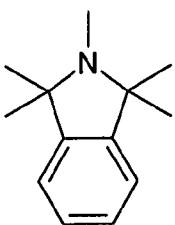
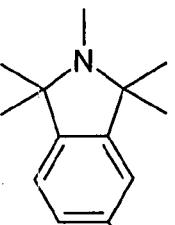
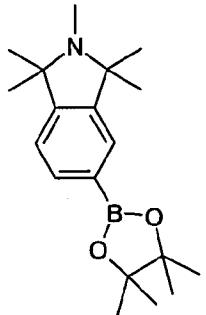
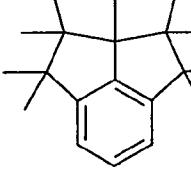
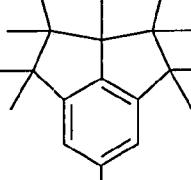
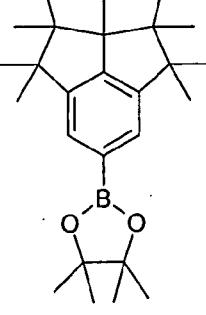
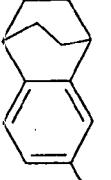
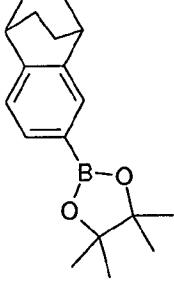
實施例	起始材料	溴化物	產物 硼酸酯 變型	產率
S5	 91324-94-6	 S5-Br	 S5 1	80%
S5	 91324-94-6	---	 S5 1	95%
S6	 S1	 S6-Br	 S6 1	78%

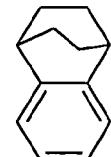
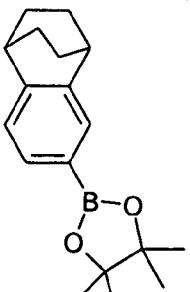
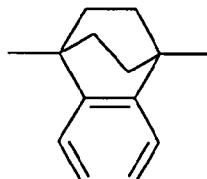
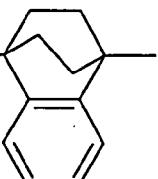
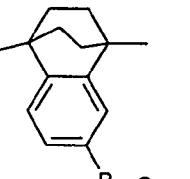
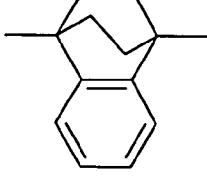
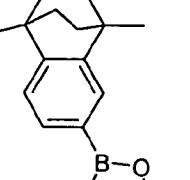
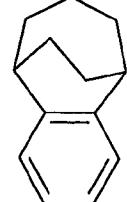
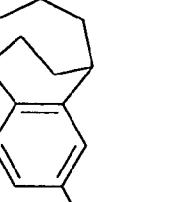
S7	 479070-73-0	 S7-Br 藉由蒸餾之 區域異構物 的分離	 S7 1	60%
S8	 142076-41-3	 S8-Br	 S8 1	81%
S9	 S2	 S9-Br 藉由蒸餾之 區域異構物 的分離	 S9 1	43%
S10	 59508-28-0	 S10-Br	 S10 1	78%

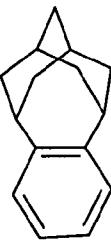
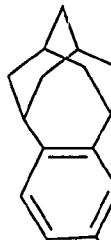
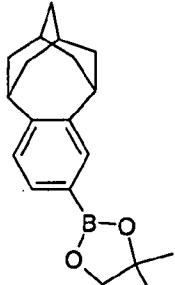
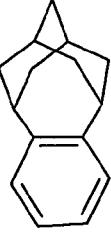
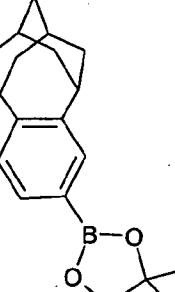
S11	 4486-29-7	 16499-72-2 S11-Br	 S11 1	80%
S12	 215725-16-9	 S12-Br 藉由蒸餾之 區域異構物 的分離	 S12 1	68%
S13	 66684-45-5	 S13-Br	 S13 1	77%
S13	 66684-45-5	---	 S13 2	93%

S14	 113710-83-1	 S14-Br	 S14 1	79%
S14	 113710-83-1	---	 S14 2	89%
S15	 65089-09-0	 S15-Br	 S15 1	70%
S16	 1020726-74-2	 S16-Br 藉由蒸餾之 區域異構物 的分離	 S16 1	54%

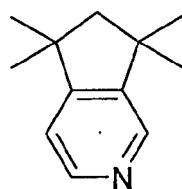
S17	 651-39-8	 S17-Br	 S17 1	81%
S18	 124797-68-8	 S18-Br 藉由蒸餾之 區域異構物 的分離	 S18 1	56%
S19	---	 73790-19-9 S19-Br	 S19 1	94% 1 Step
S20	 35185-96-7	 S20-Br	 S20 1	82%

S21	 61200-08-6	 S21-Br	 S21 1	79%
S22	 3723-85-1	 S22-Br	 S22 1	23%
S23	 S3	 S22-Br	 S23 1	77%
SB1	 4175-52-4	 SB1-Br	 SB1 1	80%

SB1	 4175-52-4	---	 SB1 2	93%
SB2	 2716-23-6	 SB2-Br	 SB2 1	81%
SB2	 2716-23-6	---	 SB2 2	90%
SB3	 35349-64-5	---	 SB3 2	89%

SB4	 60749-53-3	 SB4-Br	 SB4 1	74%
SB4	 60749-53-3	---	 SB4 2	94%

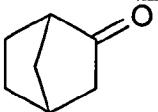
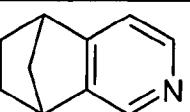
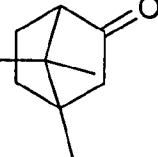
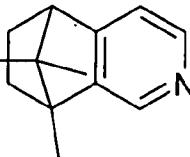
實施例 S24：5,5,7,7-四甲基-6,7-二氫-5H-[2]吡啶，S24



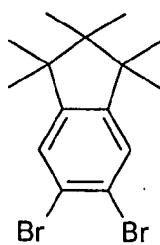
步驟類似於 D.L.Boger 等人之 J. Org. Chem. , 1981 , 46 , 10 , 2180 。將 14.0 克 (100 毫莫耳) 的 2,2,4,4-四甲基環庚酮 [4694-11-5] 、 9.0 毫升 (110 毫莫耳) 的吡咯啶 [123-75-1] 、 951 毫克 (5 毫莫耳) 的對-甲苯磺酸單水合物 [6192-52-5] 與 500 毫升甲苯之混合物在水分離器上加熱，直到完成水的分離為止 (通常約 16 小時)。接著在真空中移除甲苯，且使油狀殘餘物進行球形凸管蒸餾。將 17.4 克 (90 毫莫耳) 的獲得為琥珀色油之 1-(3,3,5,5-四甲基環戊-1-烯

基)吡咯啶溶解在 50 毫升氯仿中且在室溫下緩慢地滴加至 10.5 克(130 毫莫耳)的 1,2,4-三咁在 50 毫升氯仿中的溶液。當添加完成時，將橘色溶液在室溫攪拌另外 2 小時，接著將溫度上升至 50°C，且將混合物攪拌另外 45 小時。在真空中移除氯仿之後，將殘餘物在矽膠上以二乙醚：正庚烷(1 : 1, vv)進行層析。產率：8.9 克(51 毫莫耳)，51%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 97%。

類似地製備下列化合物：

實施例	起始材料	產物	產率
S25	 497-38-1	 105275-30-7 S25	42%
S26	 70897-07-3	 S26	37%

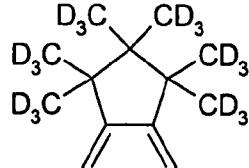
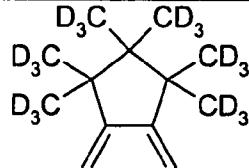
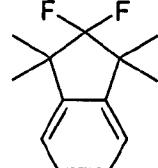
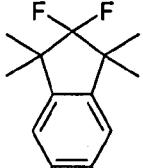
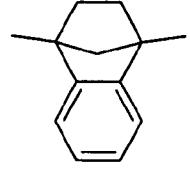
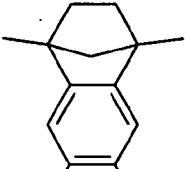
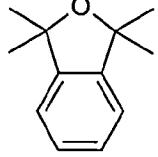
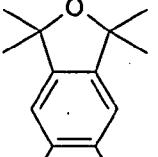
實施例 S27：5,6-二溴-1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷，S27



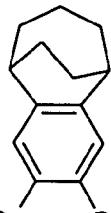
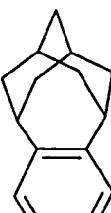
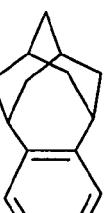
以使溫度不超過 25°C 之速度將 1.3 克無水氯化鐵(III)及接著，逐滴並排除光地將 64.0 毫升(1.25 莫耳)溴與 300 毫升二氯甲烷之混合物加至 101.2 克(500 毫莫耳)的 1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷[91324-94-6]在 2000 毫升二氯甲烷

中之溶液中。若必要時，使用冷水浴逆向冷卻混合物。將反應混合物在室溫下攪拌另外 16 小時，接著緩慢地添加 500 毫升亞硫酸鈉飽和溶液，將水相分離，將有機相以每次 1000 毫升水洗滌三次，經硫酸鈉乾燥，經由短矽膠管柱過濾且接著汽提出溶劑。最後，將固體從少量(約 100 毫升)乙醇再結晶一次。產率：135.8 克(377 毫莫耳)，75%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 95%。

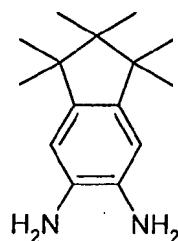
類似地製備下列化合物：

實施例	起始材料	產物	產率
S28	 S1	 S28	78%
S29	 59508-28-0	 S29	73%
S30	 66684-45-5	 S30	76%
S31	 113710-83-1	 S31	80%

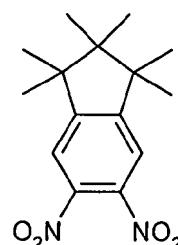
S32	<p>35185-96-7</p>	<p>749859-07-2</p> <p>S32</p>	77%
S33		<p>S33</p> <p>區域異構物之層析分離</p>	19%
S34		<p>S34</p> <p>區域異構物之層析分離</p>	23%
SB5	<p>4175-52-4</p>	<p>SB5</p>	69%
SB6	<p>2716-23-6</p>	<p>SB6</p>	72%

SB7			74%
SB8			78%

實施例 S35：5,6-二胺基-1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷，S35



A：5,6-二硝基-1,1,2,2,3,3-四甲基茚烷，S35a



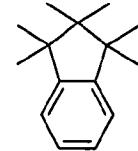
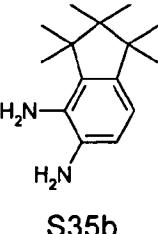
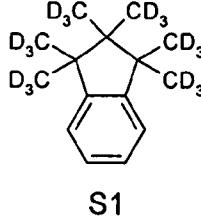
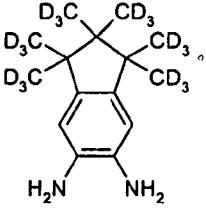
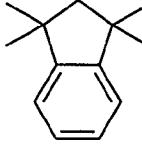
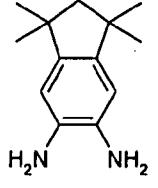
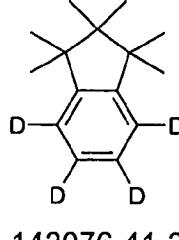
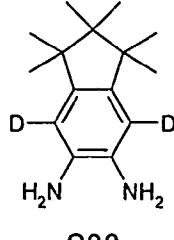
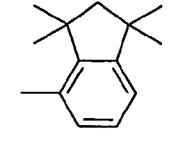
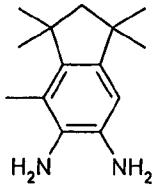
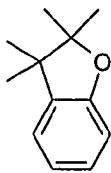
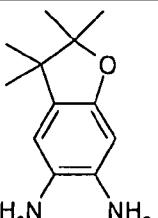
以使溫度不超過+5°C之速度將350毫升的100重量%之硝酸緩慢地滴加至101.2克(500毫莫耳)的1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷[91324-94-6]與350毫升95重量%之硫酸的劇烈攪拌之混合物(冷卻至0°C)中。接著使反應混合物經2-3小時緩慢地加熱至室溫及接著倒入6公斤冰與2公斤水之劇烈攪拌的混合物中。藉由添加40重量%之NaOH將pH

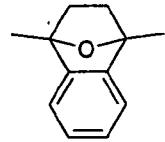
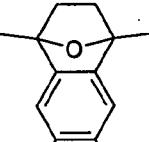
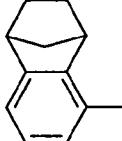
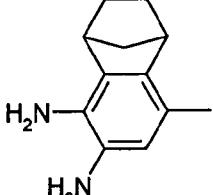
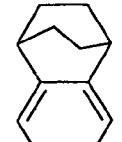
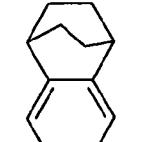
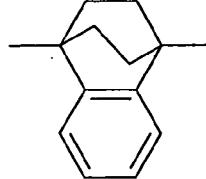
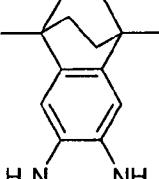
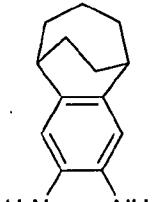
調整至 8-9，將混合物以每次 1000 毫升乙酸乙酯萃取三次，將合併的有機相以每次 1000 毫升水洗滌二次，經硫酸鎂乾燥，接著在真空中幾乎完全移除乙酸乙酯，直到結晶開始為止，且藉由添加 500 毫升庚烷來完成結晶。將以此方式所獲得之米黃色晶體以抽吸濾出且在真空中乾燥。產率：136.2 克(466 毫莫耳)，93%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 94%，剩餘物為約 4%之 4,6-二硝基-1,1,3,3-四甲基茚烷。可從母液分離出約 3%之 4,5-二硝基-1,1,3,3-四甲基茚烷，S35b。

B：5,6-二胺基-1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷，S35

將 136.2 克(466 毫莫耳)的 5,6-二硝基-1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷(S35a)在室溫下、在 1200 毫升乙醇中、在 10 克鉀/碳上、在 3 巴之氫壓力下氫化 24 小時。將反應混合物經由矽藻土過濾二次，在移除乙醇之後，使所獲得的棕色固體進行球形凸管蒸餾(T 約 160°C ， p 約 10^{-4} 毫巴)。產率：98.5 克(424 毫莫耳)，91%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 95%。

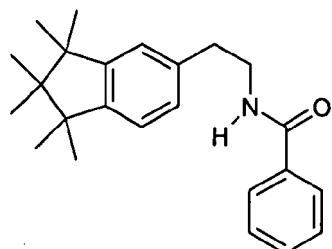
類似地製備下列化合物：

實施例	起始材料	產物	產率
S35b	 91324-94-6	 S35b	2%
S36	 S1	 S36	80%
S37	 4834-33-7	 S37	84%
S38	 142076-41-3	 S38	76%
S39	 479070-73-0	 S39	68%
S40	 124797-68-8	 S40	63%

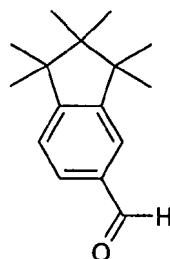
S41	 61200-08-6	 S41	77%
S42	 215725-16-9	 S42 區域異構物之 層析分離	16%
SB9	 4175-52-4	 SB9	72%
SB10	 2716-23-6	 SB10	70%
SB11	 35349-64-5	 SB11	65%

SB12	 60749-53-3	 SB12	74%
------	---	---	-----

實施例 S43：N-[2-(1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷-5-基)乙基]苯甲醯胺，S43



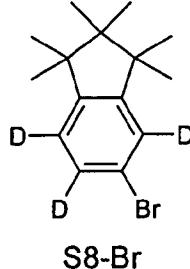
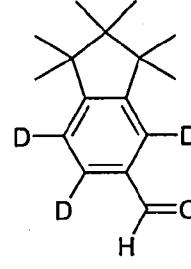
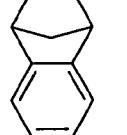
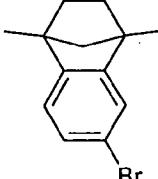
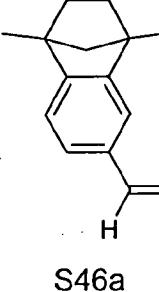
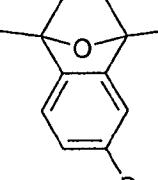
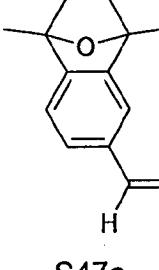
A：1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷-5-甲醛，S43a



以使溫度不超過-55°C之速度將 200 毫升(500 毫莫耳)的 n-BuLi(在正己烷中的 2.5M)滴加至 140.6 克(500 毫莫耳)的 5-溴-1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷(S5-Br)在 1000 毫升 THF 中之劇烈攪拌的溶液(冷卻至-78°C)中。當添加完成時，將混合物攪拌另外 30 分鐘，且接著使 42.3 毫升(550 毫莫耳)的 DMF 與 50 毫升 THF 之混合物進行劇烈攪拌。將混合物在-78°C攪拌另外 1 小時，接著使加熱至室溫且藉由添加 300 毫升氯化銨飽和溶液停止反應。將有機相分離，在真空中移除 THF，將殘

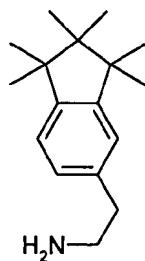
餘物溶解在 500 毫升乙酸乙酯中，以 300 毫升 5% 之氫氯酸洗滌一次，以每次 300 毫升水洗滌二次，以 300 毫升氯化鈉飽和溶液洗滌一次，將有機相經硫酸鎂乾燥且接著在真空中移除溶劑。殘餘物在未進一步純化下用於步驟 B 中。產率：107.1 克 (465 毫莫耳)，93%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 95%。

可類似地製備下列化合物：

實施例	起始材料	產物	產率
S44a	 S8-Br	 S44a	91%
S45a	 16499-72-2 S11-Br	 S45a	89%
S46a	 S13-Br	 S46a	95%
S47a	 S21-Br	 S47a	90%

SB13a			88%
-------	--	--	-----

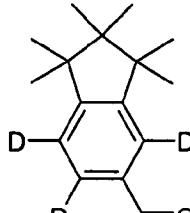
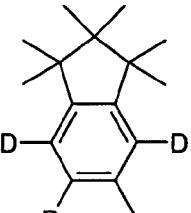
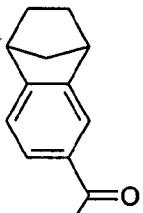
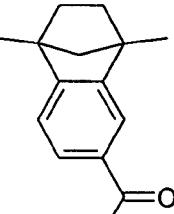
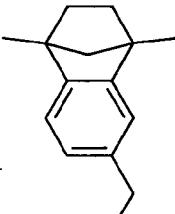
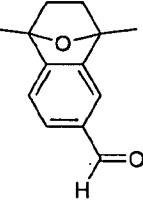
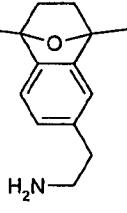
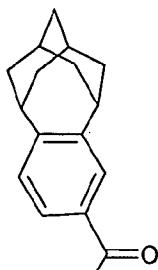
B : 2-(1,1,2,2,3,3-六甲基-5-茚烷基)乙胺 , S43b



將 80.6 克 (350 毫莫耳) 的 1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷-5-甲醛 (S43a)、400 毫升硝基甲烷和 4.6 克 (70 毫莫耳) 的無水乙酸銨之混合物在回流下加熱 2 小時，直到開始消耗起始材料為止 (TLC 檢查)。在冷卻之後，將反應混合物倒入 1000 毫升水中，以每次 300 毫升二氯甲烷萃取三次，將合併的有機相以飽和碳酸氫鈉溶液洗滌三次，以每次 300 毫升水洗滌三次及以 300 毫升氯化鈉飽和溶液洗滌一次，經硫酸鎂乾燥，且在真空中移除溶劑。將深色油狀殘餘物溶解在 100 毫升 THF 中且以冰冷卻緩慢地滴加至 38.0 克 (1.0 莫耳) 氫化鋰鋁在 1000 毫升 THF 中的之溶液中 (注意：放熱反應！)。當添加完成時，使反應混合物加熱至室溫且在室溫攪拌另外 20 小時。將反應混合物藉由緩慢添加的 500 毫升硫酸鈉飽和溶液水解並冰冷卻。將鹽以抽吸濾出，以 500 毫升 THF 沖洗，在真空中移除 THF，將

殘餘物溶解在 1000 毫升二氯甲烷中，將溶液以每次 300 毫升水洗滌三次，以 300 毫升氯化鈉飽和溶液洗滌一次，經硫酸鎂乾燥且接著在真空中移除溶劑。以球形凸管蒸餾進行純化(p 約 10^{-4} 毫巴， $T=200^{\circ}\text{C}$)。產率：67.0 克(273 毫莫耳)，78%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 95%。

可類似地製備下列化合物：

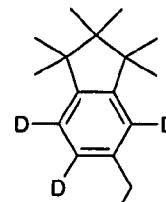
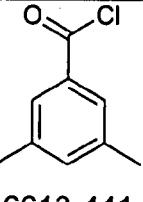
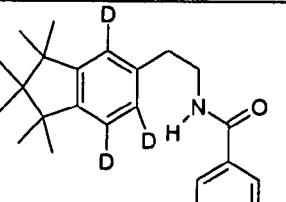
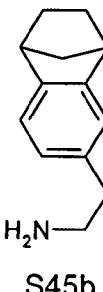
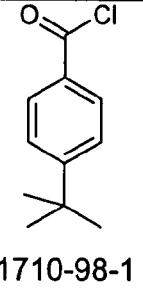
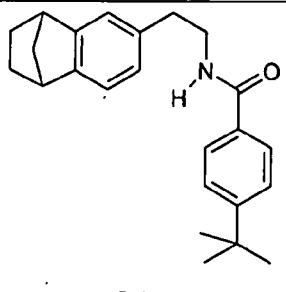
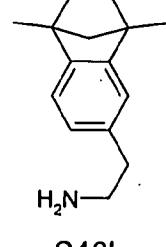
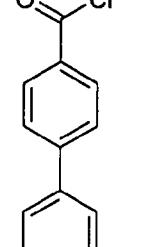
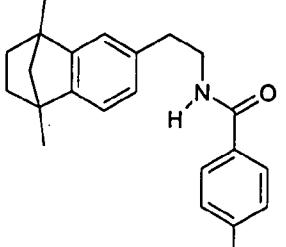
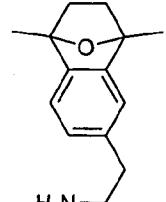
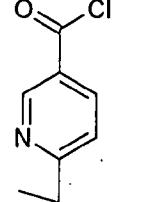
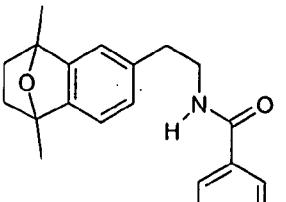
實施例	起始材料	產物	產率
S44b	 S44a	 S44b	74%
S45b	 S45a	 S45b	77%
S46b	 S46a	 S46b	75%
S47b	 S47a	 S47b	71%
SB13b	 SB13a	 SB13b	72%

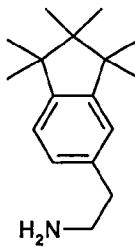
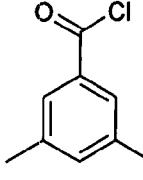
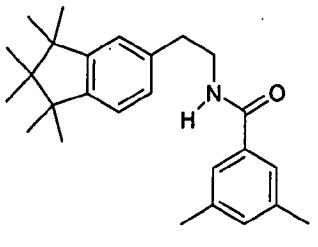
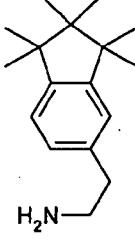
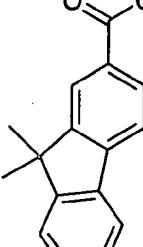
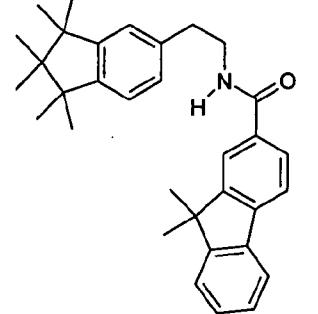
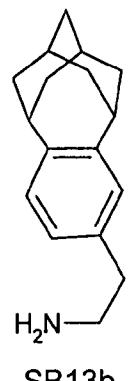
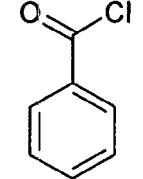
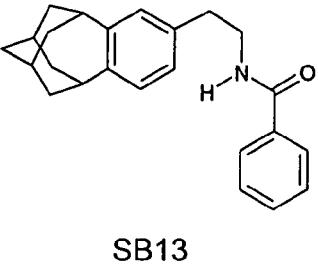
C : N-[2-(1,1,2,2,3,3-六甲基節烷-5-基)乙基]苯甲醯胺，

S43

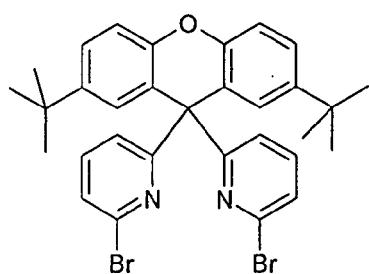
將 14.1 毫升(100 毫莫耳)的苯甲醯氯[98-88-4]在 100 毫升二氯甲烷中的溶液在 0°C 且劇烈攪拌下以使溫度不超過 30 °C 之速度滴加至 24.5 克(100 毫莫耳)的 2-(1,1,2,2,3,3-六甲基-5-節烷基)乙胺(S43b)、14.1 毫升(100 毫莫耳)的三乙胺與 150 毫升二氯甲烷之混合物中。接著將混合物在室溫攪拌另外 1 小時。在真空中移除二氯甲烷，將 100 毫升甲醇加至無色固體，將其以抽吸濾出，以 50 毫升甲醇洗滌三次且在真空中乾燥。產率：31.1 克(89 毫莫耳)，89%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 98%。

可類似地製備下列化合物：

實施例	起始材料	甲醯氯	產物	產率
S44	 S44b	 6613-441	 S44	74%
S45	 S45b	 1710-98-1	 S45	77%
S46	 S46b	 14002-51-8	 S46	75%
S47	 S47b	 1005786-37-7	 S47	71%

S48				86%
S49				88%
SB13				82%

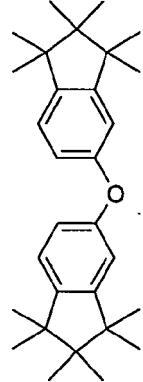
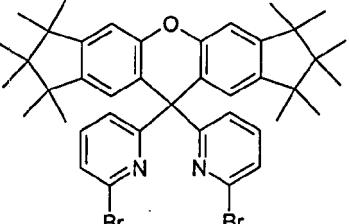
實施例 S50：2,7-二-第三丁基-9,9'-(6-溴吡啶-2-基)二苯並噁喃，S50



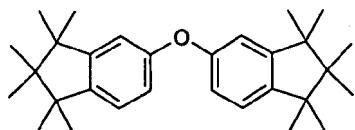
將 120 毫升(300 毫莫耳)的 n-BuLi(在正己烷中的 2.5M)在室溫下加至 84.7 克(300 毫莫耳)的二(4-第三丁基苯基)醚[24085-65-2]在 1500 毫升二乙醚中之溶液中，且

接著將混合物在回流下攪拌 60 小時。在將反應混合物冷卻至 -10°C 之後，分批添加 82.1 克 (240 毫莫耳) 的雙 (6-溴吡啶-2-基) 甲酮，且接著將混合物在 -10°C 攪拌另外 1.5 小時。將反應混合物藉由添加 30 毫升乙醇停止反應，在旋轉蒸發器中以真空完全移除溶劑，將殘餘物溶解在 1000 毫升冰醋酸中，添加 150 毫升乙酸酐及接著逐滴 30 毫升濃硫酸並攪拌且將混合物在 60°C 攪拌另外 3 小時。接著在真空中移除溶劑，將殘餘物溶解在 1000 毫升二氯甲烷中，及將混合物藉由添加 10 重量 % 之水性 NaOH 且冰冷卻而成為鹼性。將有機相分離，以每次 500 毫升水洗滌三次，經硫酸鎂乾燥，將有機相蒸發至乾燥，及將殘餘物溶解在 500 毫升甲醇中，在高溫下均勻化且接著攪拌另外 12 小時，在此期間產物結晶。將以抽吸濾出之後所得的固體溶解在 1000 毫升二氯甲烷中，將溶液經由矽藻土床過濾，將濾液蒸發至乾燥，將殘餘物從甲苯：甲醇 (1:1) 再結晶二次且接著在真空中乾燥。產率：56.3 克 (87 毫莫耳)，36%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 95%。

可類似地製備下列化合物：

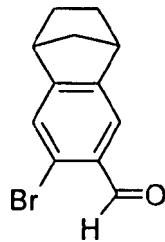
實施例	起始材料	產物	產率
S51	 	 S51	28%

實施例 S52：雙(1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷-5-基)醚



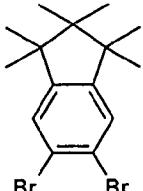
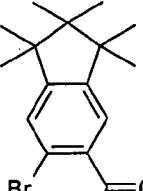
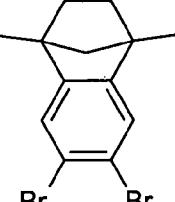
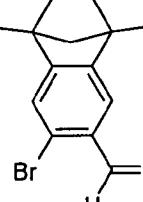
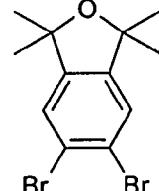
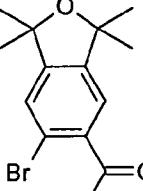
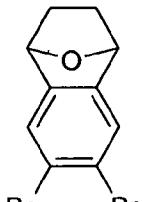
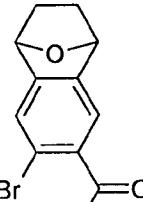
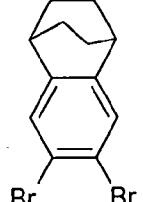
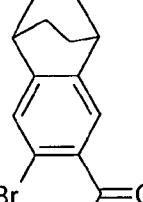
步驟類似於 G. Chen 等人之 Tetrahedron Letters 2007, 48, 3, 47。將 56.2 克 (200 毫莫耳) 的 5-溴-1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷 (S5-Br)、212.2 克 (800 毫莫耳) 的磷酸三鉀三水合物、300 克玻璃珠 (3 毫米直徑)、449 毫克 (2 毫莫耳) 的乙酸鈀 (II)、809 毫克 (4 毫莫耳) 的三-第三丁麟與 1000 毫升二噁烷之劇烈攪拌的混合物在回流下加熱 20 小時。在冷卻之後，將鹽以抽吸濾出，以 300 毫升二噁烷沖洗，將濾液在真空中蒸發，將殘餘物溶解在 500 毫升乙酸乙酯中，將溶液以每次 300 毫升水洗滌三次，以 300 毫升氯化鈉飽和溶液洗滌一次，經硫酸鎂乾燥且接著在真空中移除乙酸乙酯。將殘餘物以球形凸管蒸餾純化 (p 約 10^{-4} 毫巴，T 約 180°C)。產率：32.6 克 (78 毫莫耳)，78%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 97%。

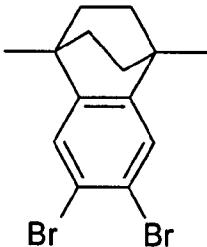
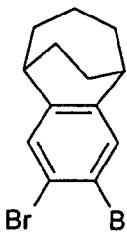
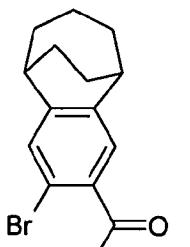
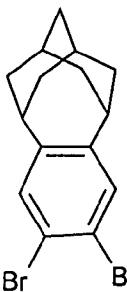
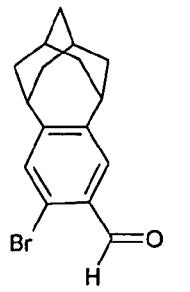
實施例 S53：7-溴-1,2,3,4-四氫-1,4-甲橋萘(methanonaphthalene)-6-甲醛，S53



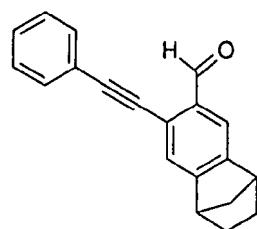
步驟類似於 L.S. Chen 等人之 J. Organomet. Chem. 1980, 193, 283-292。將預冷卻至 -110°C 之 40 毫升(100 毫莫耳)的 n-BuLi(在己烷中的 2.5M)以溫度不超過 -105°C 之速度加至 30.2 克(100 毫莫耳)的 6,7-二溴-1,2,3,4-四氫-1,4-甲橋萘[42810-32-2]在 1000 毫升 THF 與 1000 毫升二乙醚的混合物中之冷卻至 -110°C 的溶液。將混合物攪拌另外 30 分鐘，接著滴加 9.2 毫升(120 毫莫耳)的 DMF 與 100 毫升二乙醚之預冷卻至 -110°C 的混合物，接著將混合物攪拌另外 2 小時，使加熱至 -10°C，添加 1000 毫升的 2N HCl 且將混合物在室溫攪拌另外 2 小時。將有機相分離，以 500 毫升水洗滌一次，以 500 毫升氯化鈉飽和溶液洗滌一次，經硫酸鎂乾燥，在真空中移除溶劑，及使殘餘物進行球形凸管蒸餾(T 約 90°C, p 約 10^{-4} 毫巴)。產率：15.8 克(63 毫莫耳)，63%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 95%。

可類似地製備下列化合物：

實施例	起始材料	產物	產率
S54	 S27	 S54	68%
S55	 S30	 S55	66%
S56	 S31	 S56	60%
S57	 749859-07-2 S32	 S57	54%
SB14	 SB5	 SB14	55%

SB15			50%
SB16			47%
SB17			53%

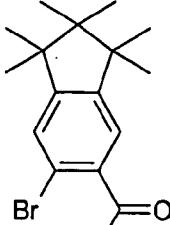
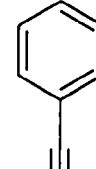
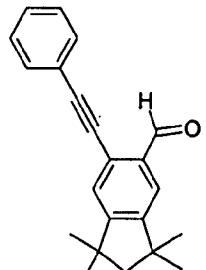
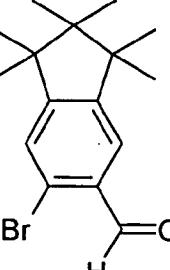
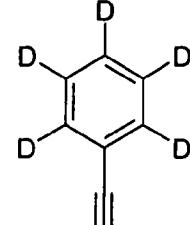
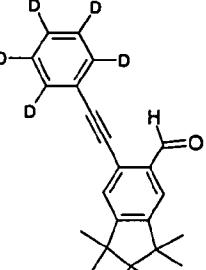
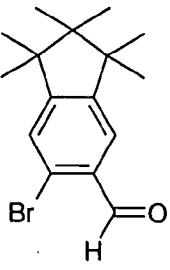
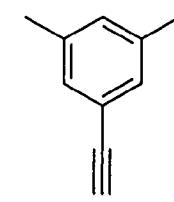
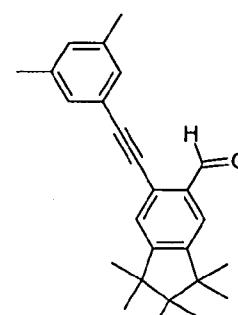
實施例 S58：7-苯基乙炔基-1,2,3,4-四氫-1,4-甲橋萘-6-甲醛，S58

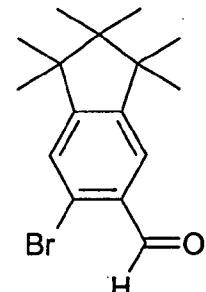
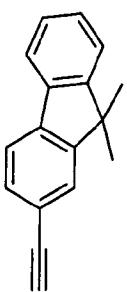
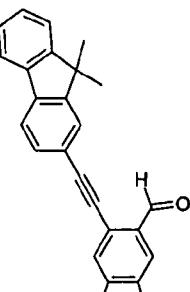
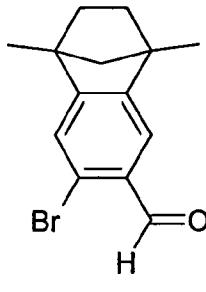
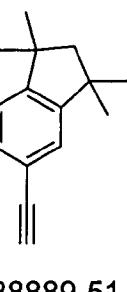
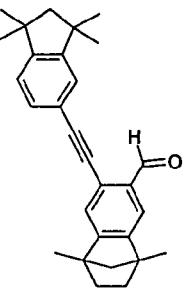
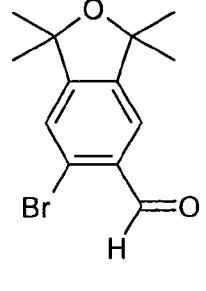
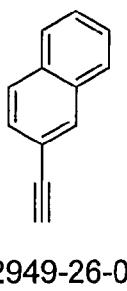
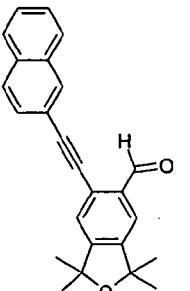
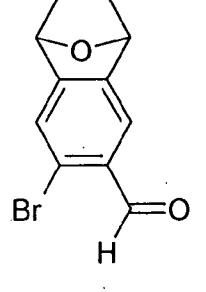
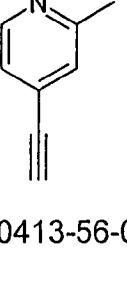
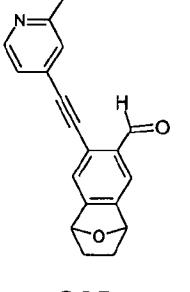


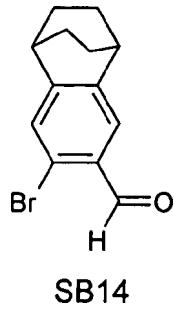
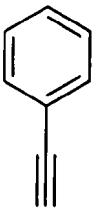
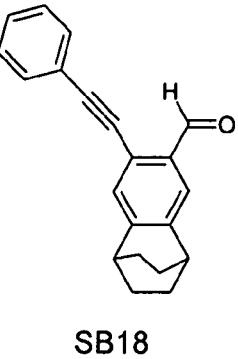
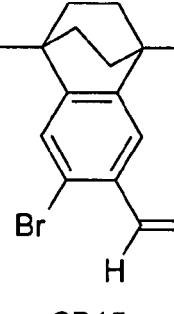
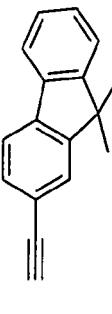
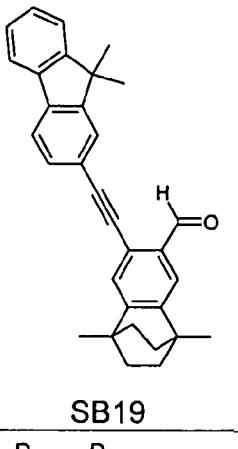
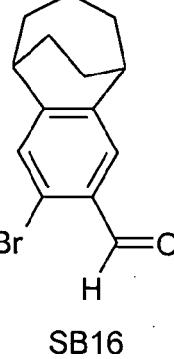
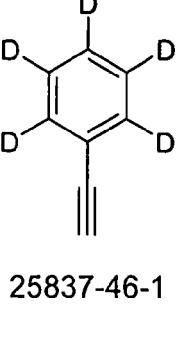
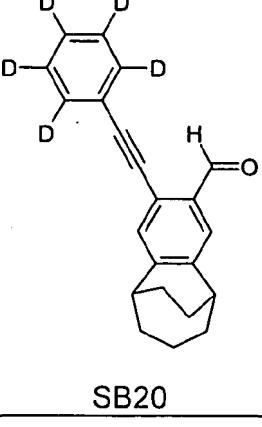
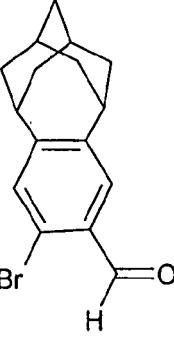
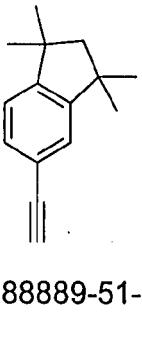
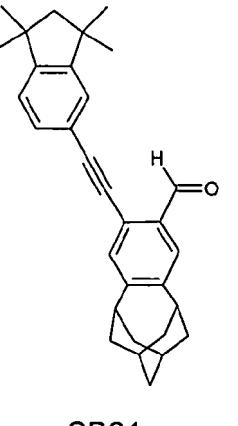
將 1.6 克 (6 毫莫耳) 的三苯膦、674 毫克 (3 毫莫耳) 的乙酸鈀 (II)、571 毫克 (30 毫莫耳) 的碘化銅 (I) 及 15.3 克 (150 毫莫耳) 的苯基乙炔 [536-74-3] 連續地加至 25.1 克 (100 毫莫耳) 的 7-溴-1,2,3,4-四氫-1,4-甲橋萘-6-甲醛 (S53) 在 200 毫升 DMF 與 100 毫升三乙胺的混合物中之溶液中，

且將混合物在 65°C 攪拌 4 小時。在冷卻之後，將沉澱之三乙銨鹽酸鹽以抽吸濾出，以 30 毫升 DMF 沖洗。將濾液在真空中與溶劑分離。將油狀殘餘物溶解在 300 毫升乙酸乙酯中，將溶液以每次 100 毫升水洗滌五次及以 100 毫升氯化鈉飽和溶液洗滌一次，且將有機相經硫酸鎂乾燥。在真空中移除乙酸乙酯之後，將油狀殘餘物在矽膠上進行層析(正庚烷：乙酸乙酯 99 : 1)。產率：19.6 克 (72 毫莫耳)，72%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 97%。

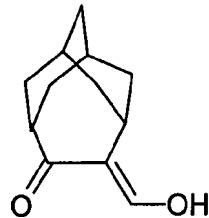
可類似地製備下列衍生物：

實施例	溴芳醛	炔	產物	產率
S59	 S54	 536-74-3	 S59	69%
S60	 S54	 25837-46-1	 S60	69%
S61	 S54	 6366-06-9	 S61	70%

S62				66%
S63				67%
S64				70%
S65				56%

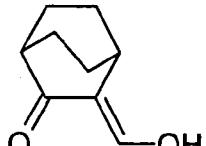
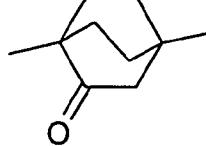
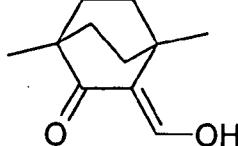
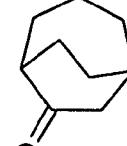
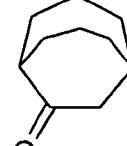
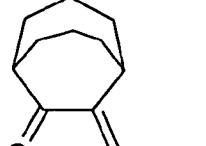
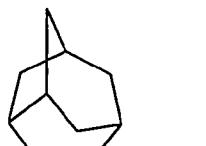
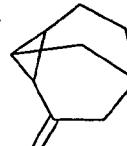
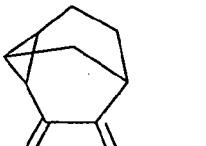
SB18				61%
SB19				63%
SB20				70%
SB21				73%

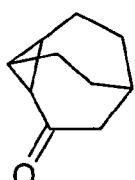
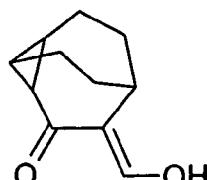
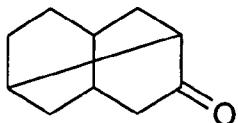
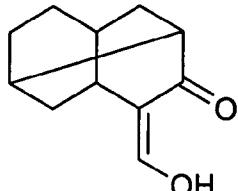
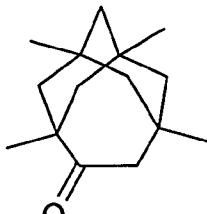
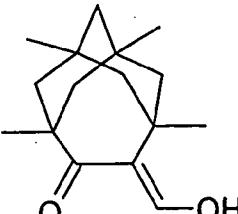
實施例 SB22：5-[1-羥亞甲-(E)-基]三環-[4.3.1.1-^{3,8}]十一-4-酮，SB22



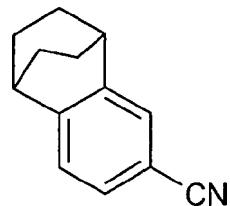
將 16.4 克(100 毫莫耳)的均金剛酮[24669-56-5]、9.6 克(130 毫莫耳)的甲酸乙酯[109-94-4]和 250 毫升的甲基第三丁基醚的混合物滴加至 9.6 克(100 毫莫耳)的第三丁醇鈉在 300 毫升的甲基第三丁基醚(注意：放熱)中的激烈攪拌懸浮液。當加入完成後，將混合物在 60°C 加熱 16 小時。冷卻之後，將已沉澱出來之米紅色固體以抽吸過濾，用很少的甲基第三丁基醚洗滌一次，懸浮在 300 毫升的甲基第三丁基醚中及藉由添加 200 毫升的飽和氯化銨溶液水解。將澄清有機相分離出來，以每次 100 毫升的水洗滌三次，以 100 毫升的飽和氯化鈉溶液洗滌一次，經硫酸鎂乾燥，及在真空中移除溶劑，留下黃色油狀物，其隨著時間而結晶，且可在沒有進一步純化下使用在於下一步驟中。產率：15.6 克(81 毫莫耳)，81%；純度：根據 ¹H-NMR 約 95%，其中觀察到(Z,E)-烯醇和醛形式的比例視化合物、溶劑、殘餘水含量和 pH 值而改變，其中烯醇形式通常非常佔優勢。

可類似地製備下列化合物：

實施例	酮	產物	產率
SB23	 2716-23-6	 935-82-0 SB23	80%
SB24	 59117-09-8	 SB24	85%
SB25	 1614-77-3	 SB25	88%
SB26	 28054-91-3	 SB26	87%
SB27	 27567-85-7	 SB27	83%
SB28	 14855-97-1	 SB28	85%

SB29	 1746-95-8	 SB29	83%
SB30	 13537-95-6	 SB30	86%
SB31	 23067-63-2	 SB31	88%

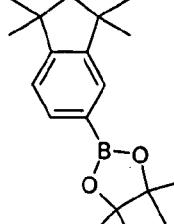
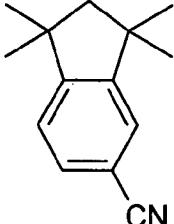
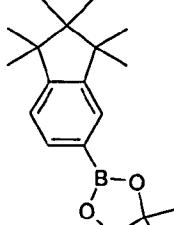
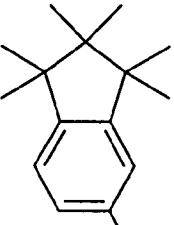
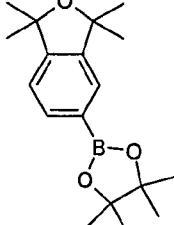
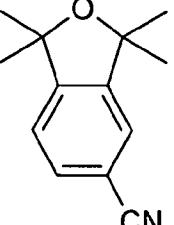
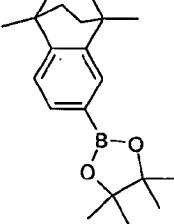
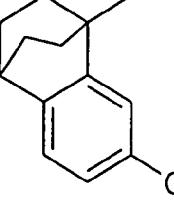
實施例 SB32：

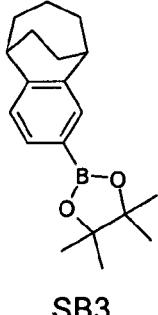
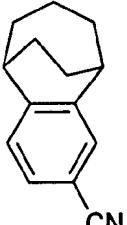
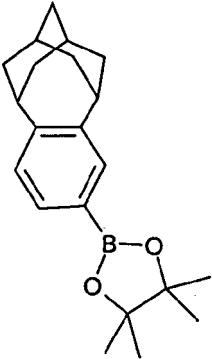
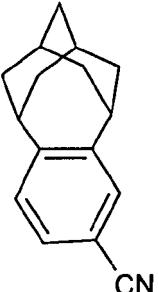


步驟類似於 G. Zhang 等人之 Ad. Synth. & Catal. , 2011 , 353(2+3) , 291 。將 28.4 克 (100 毫莫耳) 的 SB1 、 9.4 克 (105 毫莫耳) 的氰化銅 (I) 、 41.5 克 (300 毫莫耳) 的碳酸鉀 、 100 克的玻璃珠 (直徑 3 毫米) 、 400 毫升的 DMF 和 3.6 毫升的水之混合物在 80°C 攪拌 10 小時。冷卻之後，將 DMF 在真空中實質上除去，用 500ml 的二氯甲烷稀釋殘餘物，將鹽經由矽藻土床濾出，將濾液以 200 毫升的水洗滌三次及用 100 毫升的飽和氯化鈉溶液洗滌一次及接著經硫酸鎂乾燥。除去二氯甲烷之後留下的油狀殘餘物以球

形凸管蒸餾。產率：11.5 克(63 毫莫耳)，63%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 97%。

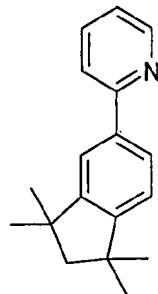
可類似地製備下列化合物：

實施例	起始材料	產物	產率
S66			58%
S67			60%
S68			61%
SB33			65%

SB34			56%
SB35			66%

B : 配位基 L 和 LB 的合成 :

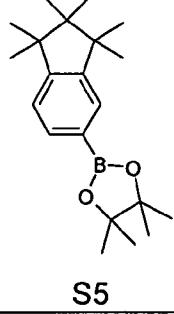
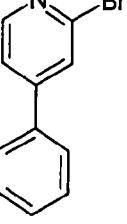
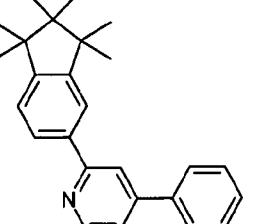
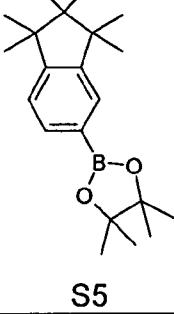
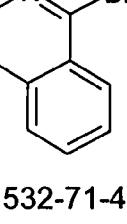
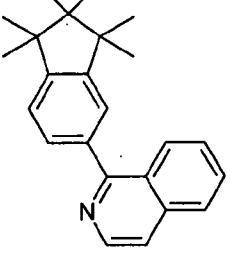
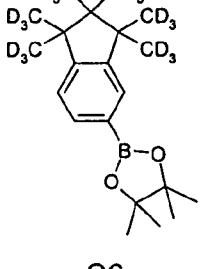
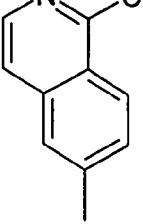
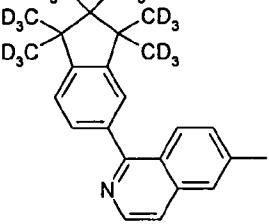
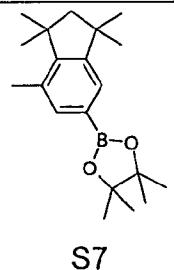
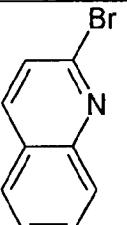
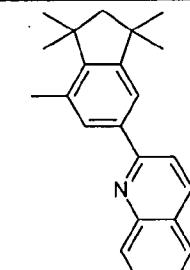
實施例 L1 : 2-(1,1,3,3-四甲基茚烷-5-基)吡啶 , L1

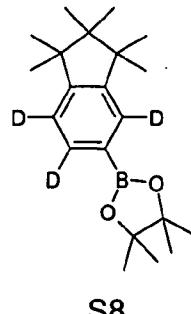
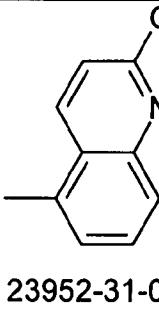
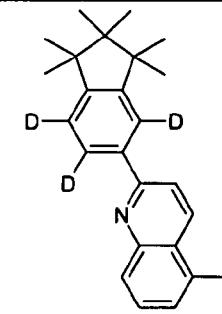
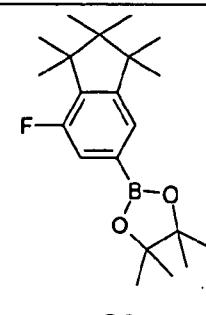
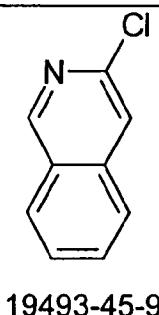
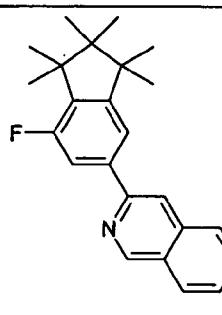
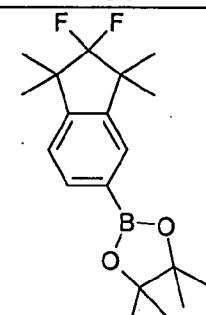
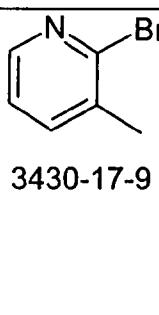
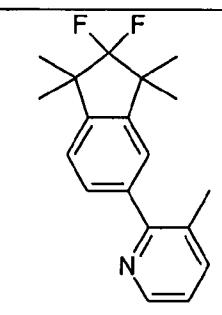
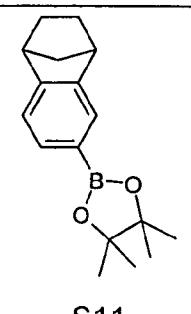
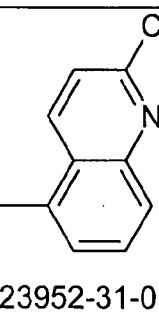
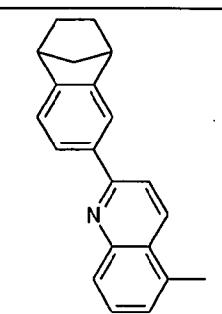
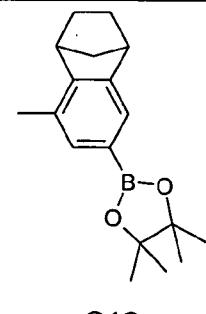
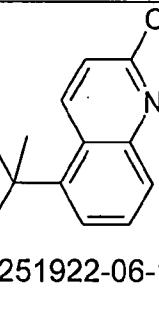
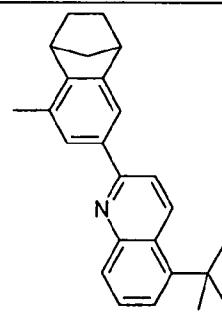


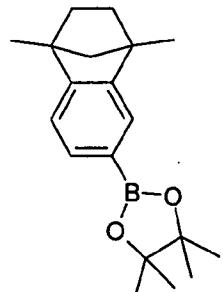
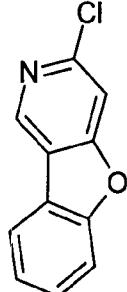
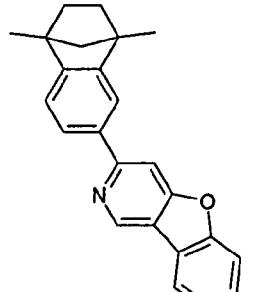
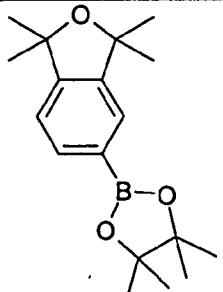
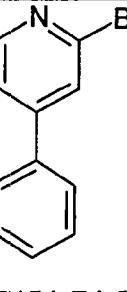
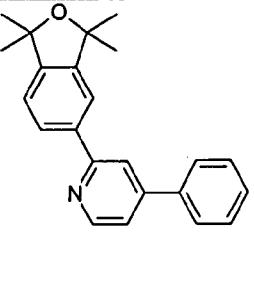
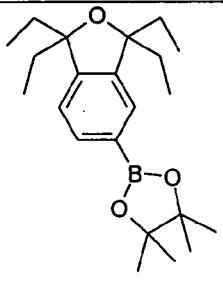
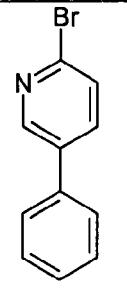
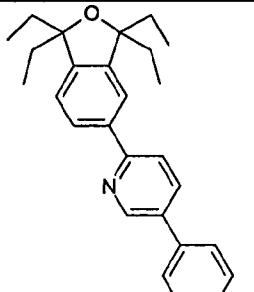
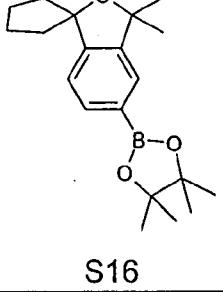
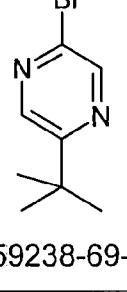
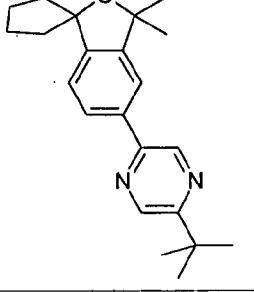
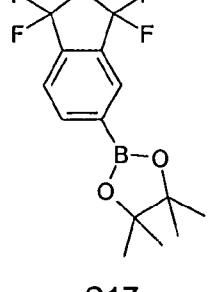
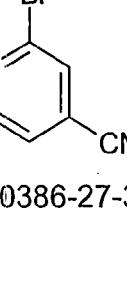
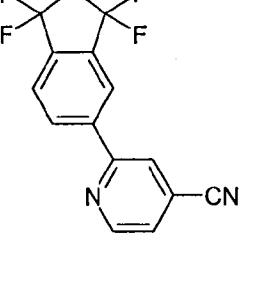
將 821 毫克 (2 毫莫耳) 的 S-Phos 及接著 249 毫克 (1 毫莫耳) 的乙酸鈀 (II) 加至 30.0 克 (100 毫莫耳) 的 1,1,3,3-四甲基茚烷-5-硼酸頻哪酯 (S4-B)、17.4 克 (110 毫莫耳) 的 2-溴吡啶 [109-04-6]、46.1 克 (200 毫莫耳) 的磷酸三鉀單水合物、300 毫升二噁烷和 100 毫升水之混合物中，且將混合物在回流下加熱 16 小時。在冷卻之後，將水相分離，將有機相蒸發至乾燥，將殘餘物溶解在 500 毫升乙酸乙酯

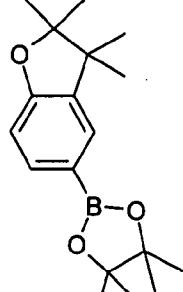
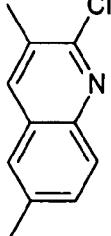
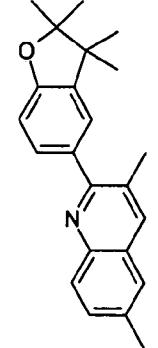
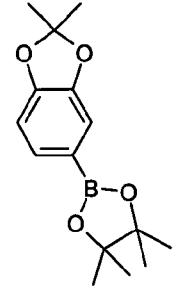
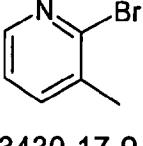
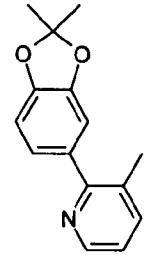
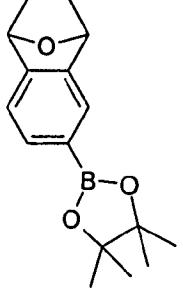
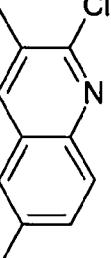
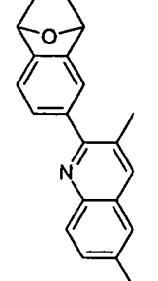
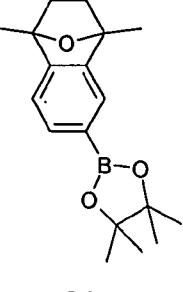
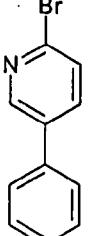
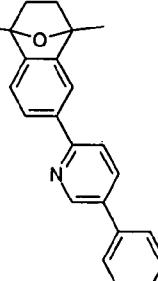
中，將有機相以每次 200 毫升水洗滌三次，以 200 毫升氯化鈉飽和溶液洗滌一次，經硫酸鎂乾燥，經由矽藻土床濾出乾燥劑且將濾液再蒸發至乾燥。將以此方式獲得之油以球形凸管分餾二次而除去低沸騰組份及非揮發性次要組分。產率：15.3 克(61 毫莫耳)，61%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99.5%。

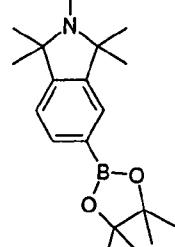
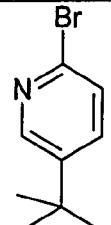
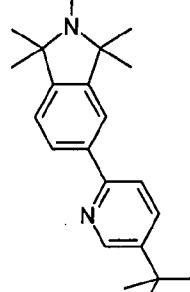
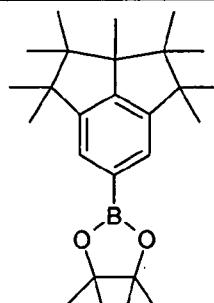
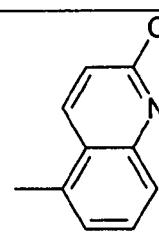
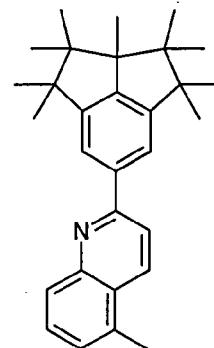
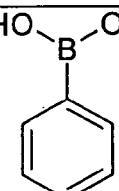
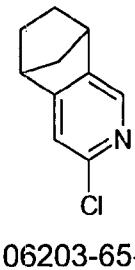
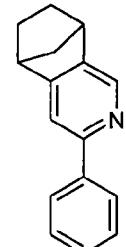
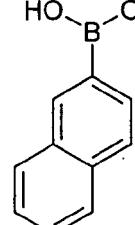
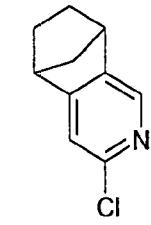
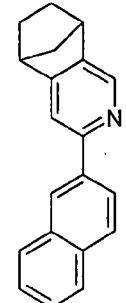
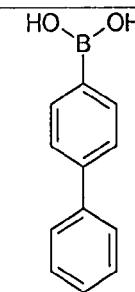
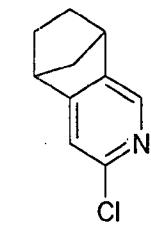
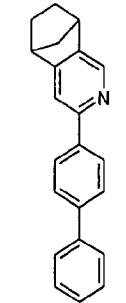
類似地製備下列化合物。將固體以再結晶及分昇華(p 約 10^{-4} - 10^{-5} 毫巴， T 約 160-240°C)而除去低沸騰組份及非揮發性次要組分。將油以層析術純化，進行球形凸管分餾或在真空中乾燥，以移除低沸騰組份。

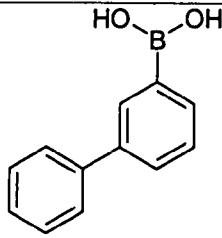
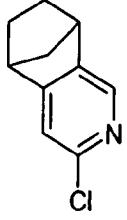
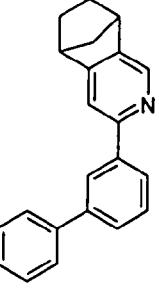
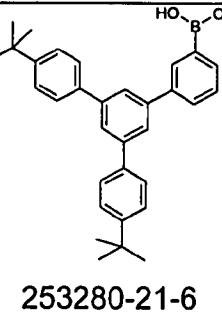
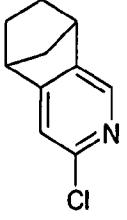
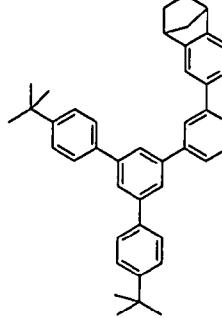
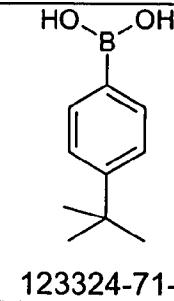
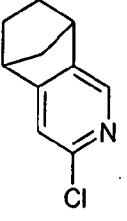
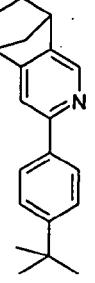
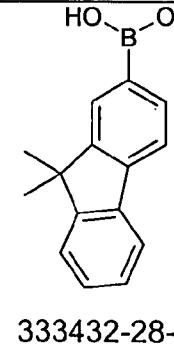
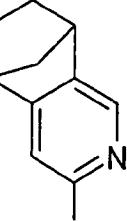
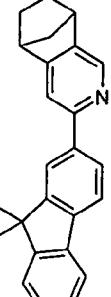
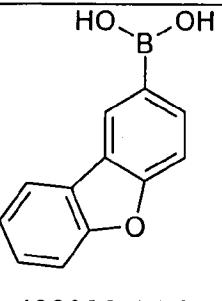
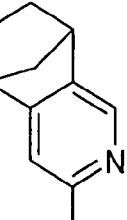
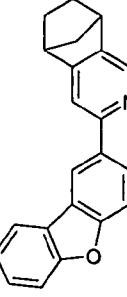
實施例	產物 硼酸酯	溴化物	配位基	產率
L2	 S5	 54151-74-5		66%
L3	 S5	 1532-71-4		67%
L4	 S6	 24188-79-2		64%
L5	 S7	 612-62-4		60%

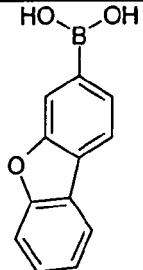
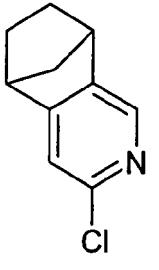
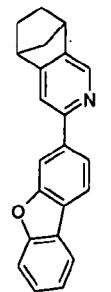
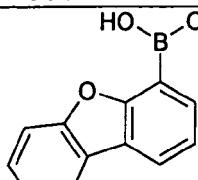
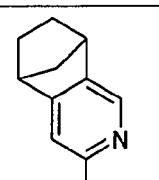
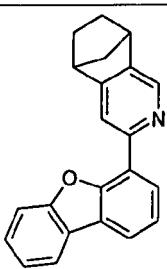
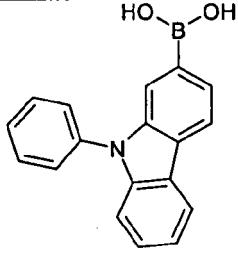
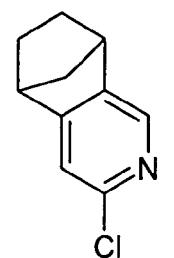
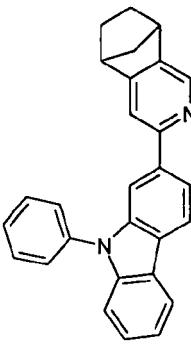
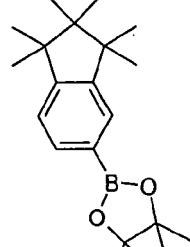
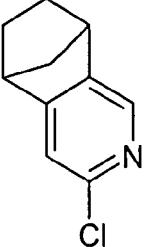
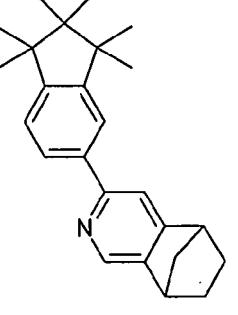
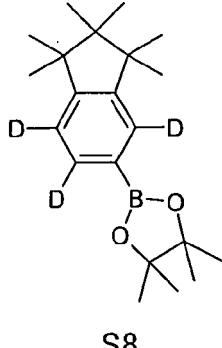
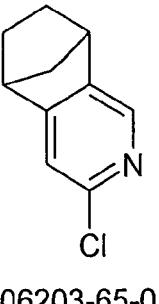
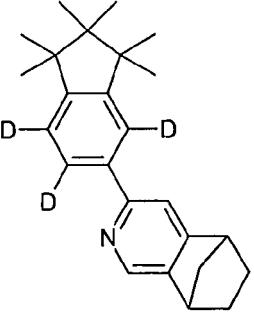
L6		 23952-31-0		61%
L7		 19493-45-9		63%
L8		 3430-17-9		63%
L9		 23952-31-0		58%
L10		 1251922-06-1		60%

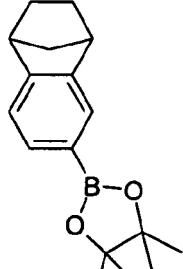
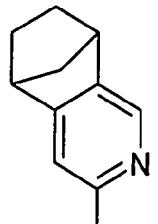
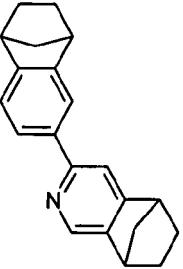
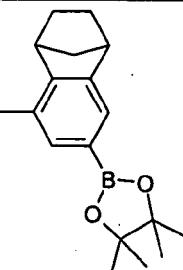
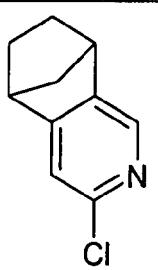
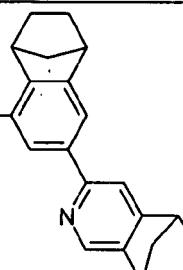
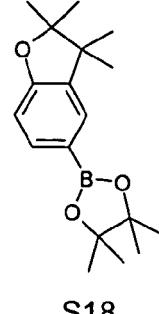
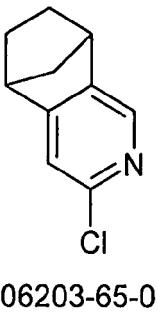
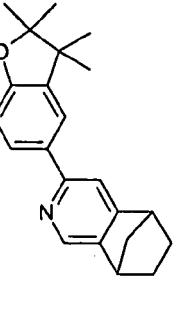
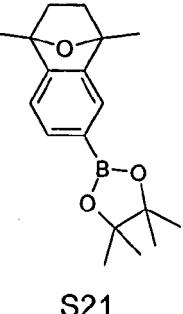
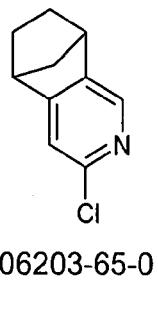
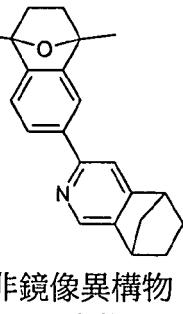
L11				54%
L12				59%
L13				61%
L14				48%
L15				46%

L16		 132118-28-6		66%
L17		 3430-17-9		58%
L18		 132118-28-6		59%
L19		 107351-82-6		63%

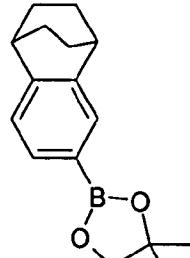
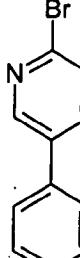
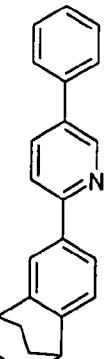
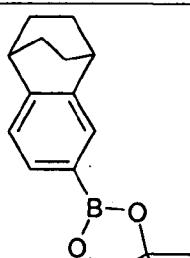
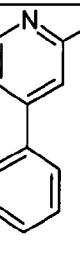
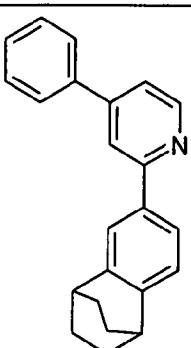
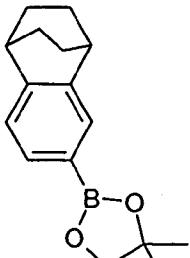
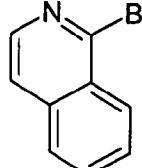
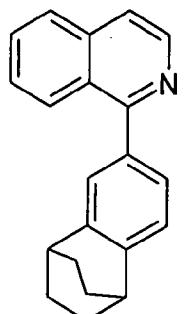
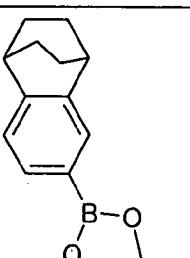
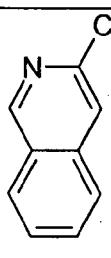
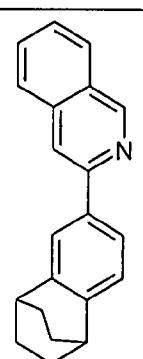
L20		 1142197-19-0		65%
L21		 23952-31-0		60%
L22	 98-80-6	 106203-65-0		64%
L23	 32316-92-0	 106203-65-0		66%
L24	 5122-94-1	 106203-65-0		68%

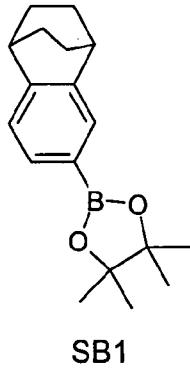
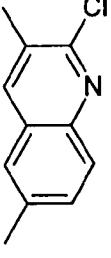
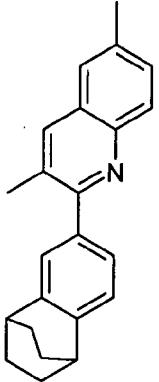
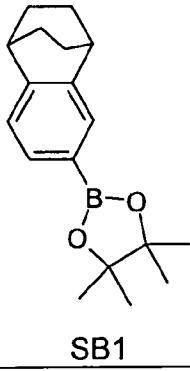
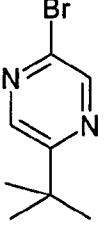
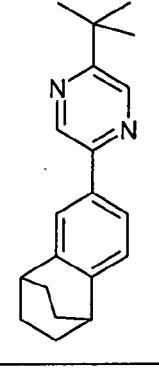
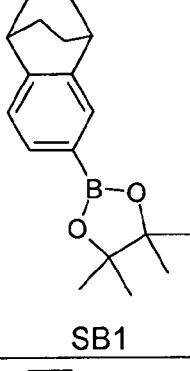
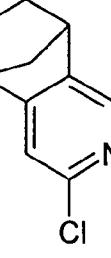
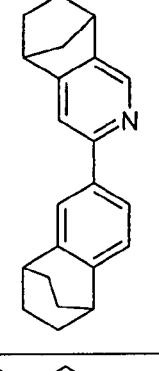
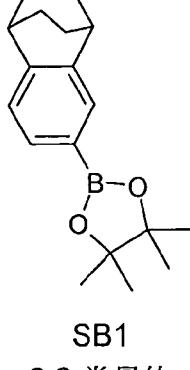
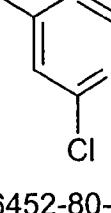
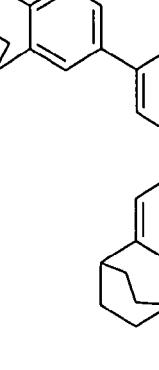
L25	 5122-95-2	 106203-65-0		63%
L26	 253280-21-6	 106203-65-0		45%
L27	 123324-71-0	 106203-65-0		64%
L28	 333432-28-3	 106203-65-0		65%
L29	 402936-15-6	 106203-65-0		66%

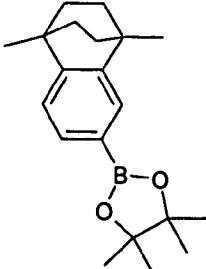
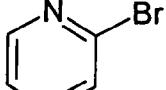
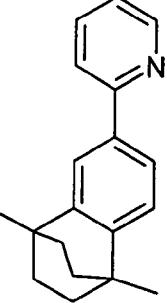
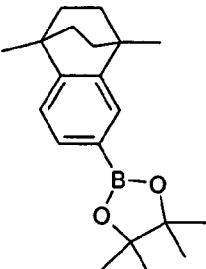
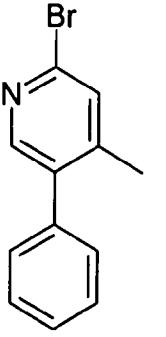
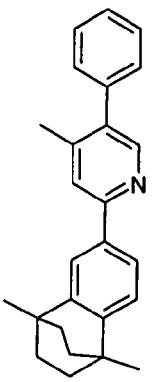
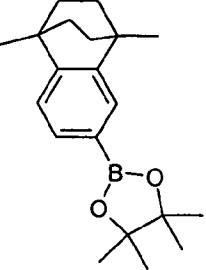
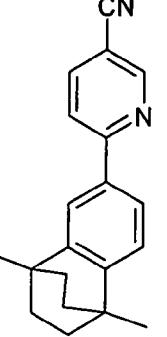
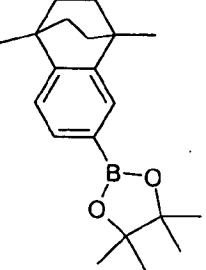
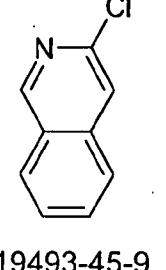
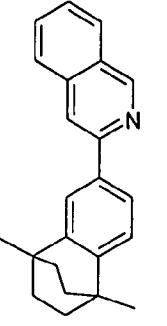
L30	 395087-89-5	 106203-65-0		67%
L31	 100124-06-9	 106203-65-0		51%
L32	 1001911-63-2	 106203-65-0		64%
L33	 S5	 106203-65-0		63%
L34	 S8	 106203-65-0		61%

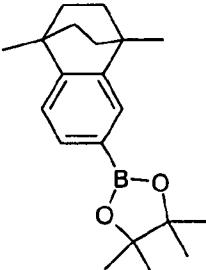
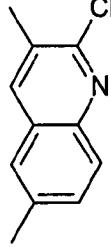
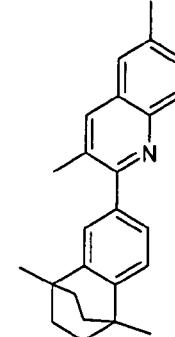
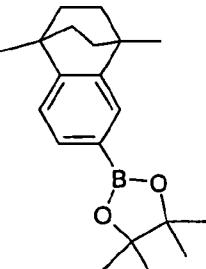
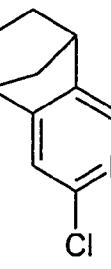
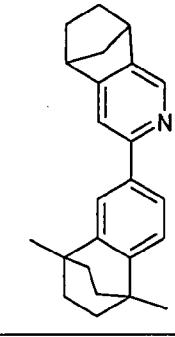
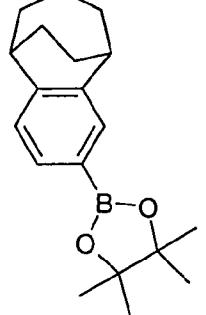
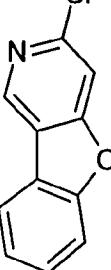
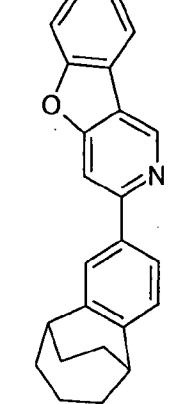
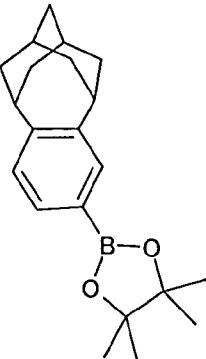
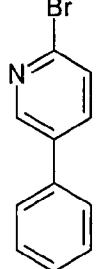
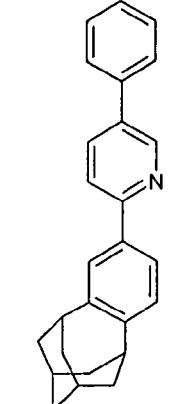
L35		 106203-65-0	 非鏡像異構物 混合物	61%
L36		 106203-65-0	 非鏡像異構物 混合物	62%
L37		 106203-65-0	 非鏡像異構物 混合物	49%
L38		 106203-65-0	 非鏡像異構物 混合物	57%

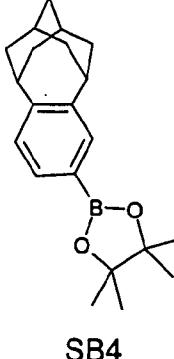
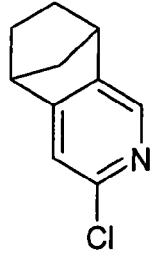
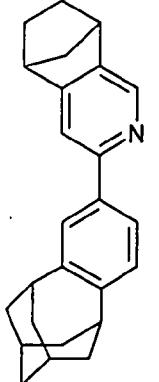
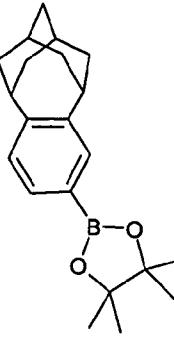
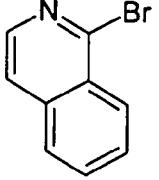
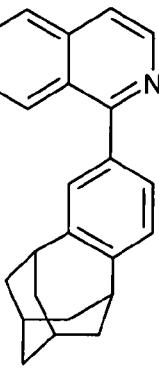
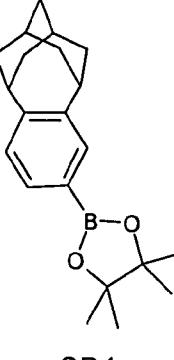
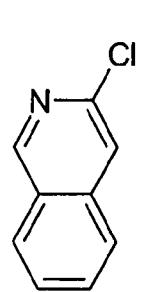
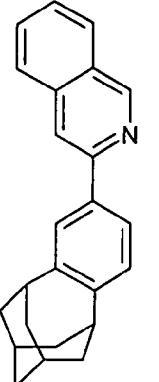
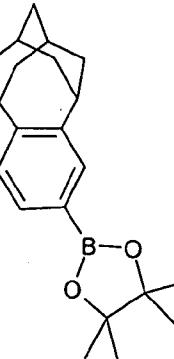
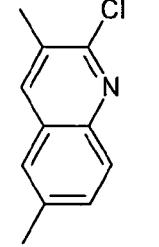
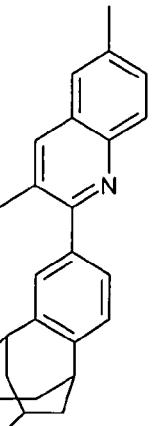
L39	 560132-24-3	 132813-32-2		60%
L40	 S13	 132813-32-2	 非鏡像異構物 混合物	59%
L41	 S-14	 132813-32-2		53%
LB1	 SB1	 109-04-6		60%

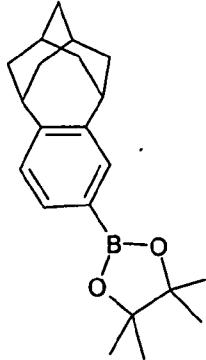
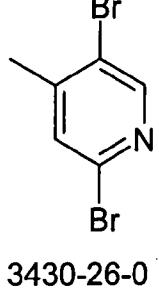
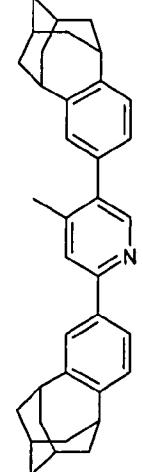
LB2		 107351-82-6		55%
LB3		 54151-74-5		58%
LB4		 1532-71-4		54%
LB5		 19493-45-9		50%

LB6		 132118-28-6		48%
LB7		 959238-69-8		57%
LB8		 106203-65-0		55%
LB9		 26452-80-2		48%

LB10	 SB2	 109-04-6		61%
LB11	 SB2	 1438809-78-9		60%
LB12	 SB2	 139585-70-9		57%
LB13	 SB2	 19493-45-9		56%

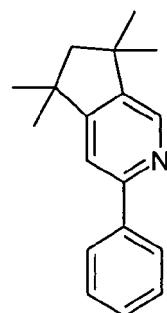
LB14		 132118-28-6		59%
LB15		 106203-65-0		53%
LB16		 1251041-55-0		54%
LB17		 107351-82-6		62%

LB18	 SB4	 106203-65-0		59%
LB19	 SB4	 1532-71-4		57%
LB20	 SB4	 19493-45-9		60%
LB21	 SB4	 132118-28-6		62%

LB22	 SB4 2.2 當量的 硼酸	 3430-26-0		47%
------	---	--	---	-----

實施例 42：5,5,7,7-四甲基-3-苯基-6,7-二氫-5H-[2]吡啶，

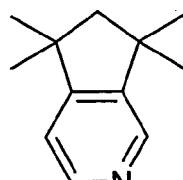
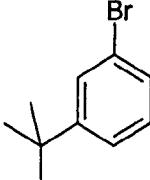
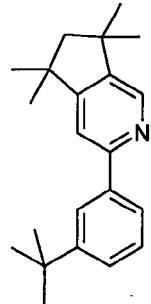
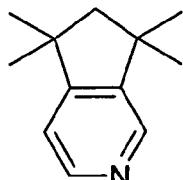
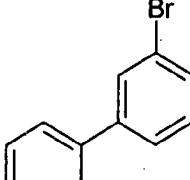
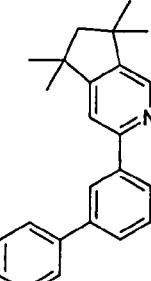
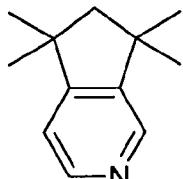
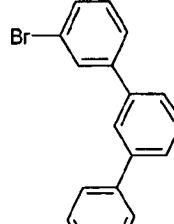
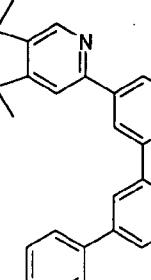
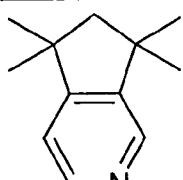
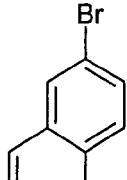
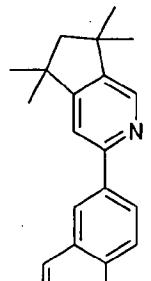
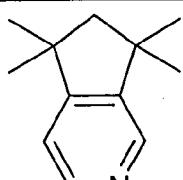
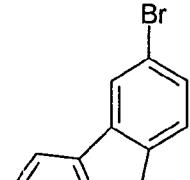
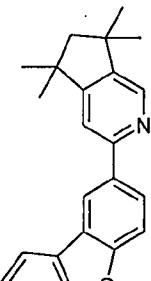
L42

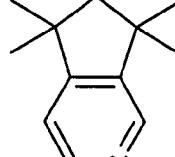
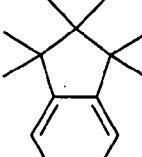
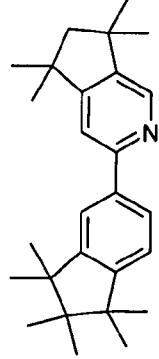
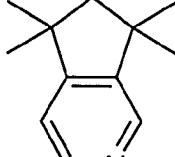
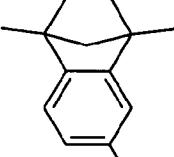
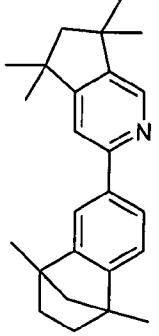
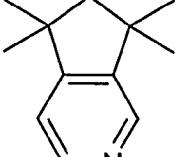
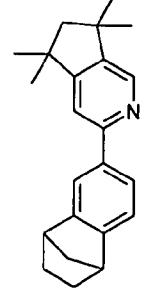
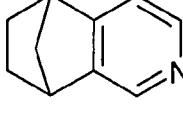
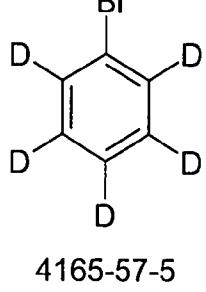
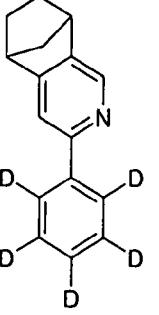


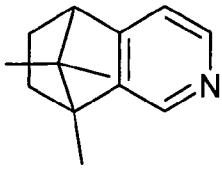
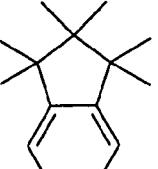
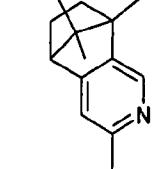
步驟類似於 A.Mazzanti 等人之 Eur. J. Org. Chem., 2011, 6725。將 40 毫升(100 毫莫耳)的正丁基鋰(在正己烷中的 2.5M)滴加至 10.5 毫升(100 毫莫耳)的溴苯與 500 毫升二乙醚之冷卻至 -78°C 的混合物中，且將混合物攪拌另外 30 分鐘。接著滴加 17.5 克(100 毫莫耳)的 5,5,7,7-四甲基-6,7-二氫-5H-[2]吡啶，S24，使混合物加熱至室溫，攪拌另外 12 小時，藉由添加 100 毫升水而停止反應，將有機相分離，經硫酸鎂乾燥。在移除溶劑之後，將油狀殘餘物在矽膠上以二乙醚：正庚烷(3 : 7, v : v)進行層析且接著進行球形凸管分餾二次。產率：12.1 克(48 毫莫耳)，

48%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99.5%。

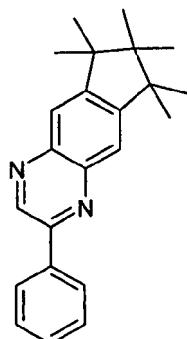
可類似地製備下列化合物。藉由再結晶及分昇華(p 約 10^{-4} - 10^{-5} 毫巴， T 約 $160-240^\circ\text{C}$)從固體除去低沸騰組份及非揮發性次要組分。將油以層析純化，進行球形凸管分餾或在真空中乾燥，以移除低沸騰組份。

實施例	吡啶	溴化物	配位基	產率
L43	 S24	 3972-64-3		50%
L44	 S24	 2113-57-7		48%
L45	 S24	 98905-03-4		46%
L46	 S24	 580-13-2		50%
L47	 S24	 86-76-0		47%

L48	 S24	 S5-Br		51%
L49	 S24	 S13-Br		49%
L50	 S24	 16499-72-2		45%
L51	 S25	 4165-57-5		46%

L52				40%
-----	---	---	--	-----

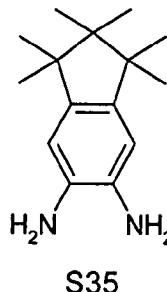
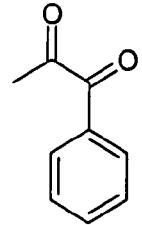
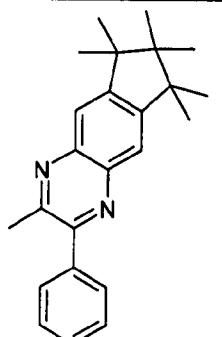
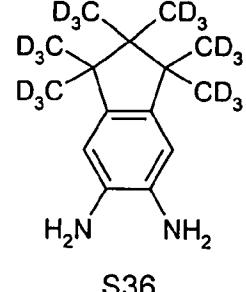
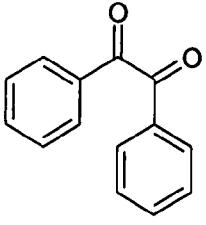
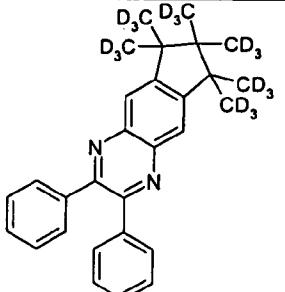
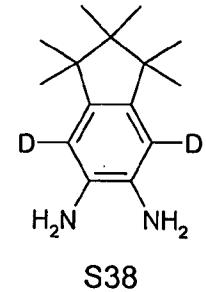
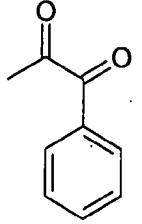
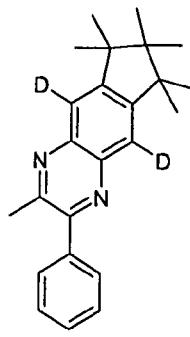
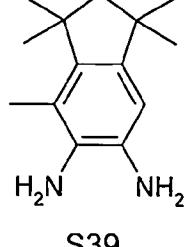
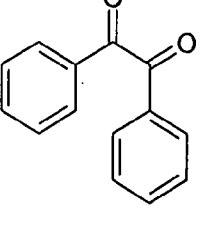
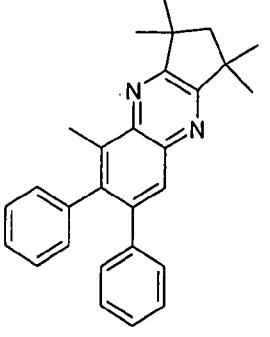
實施例 53：6,6,7,7,8,8-六甲基-2-苯基-7,8-二氫-6H-環五
[g]喹噁啉，L53

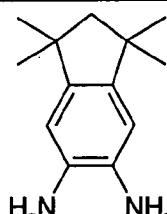
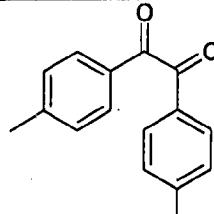
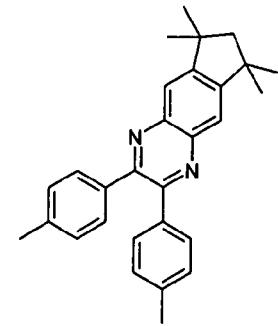
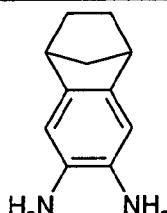
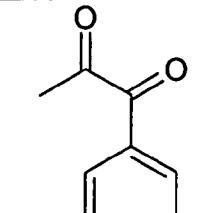
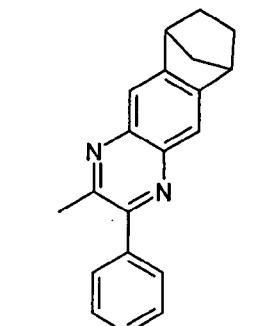
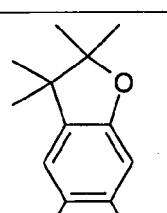
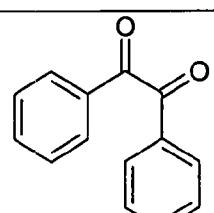
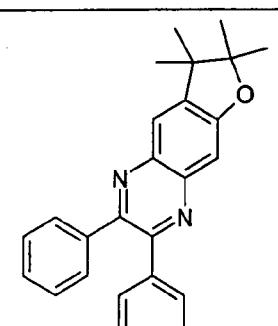
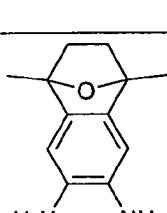
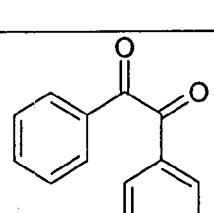
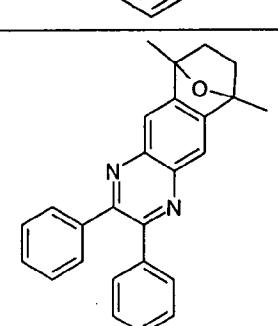
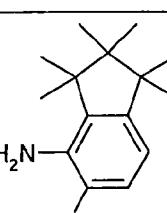
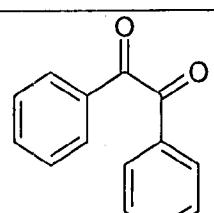
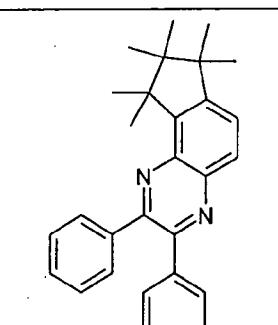


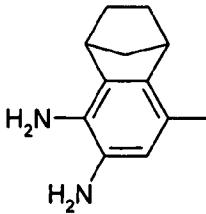
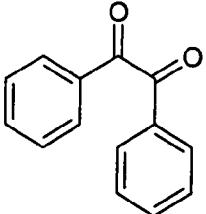
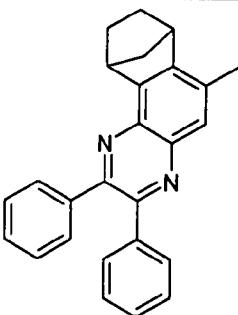
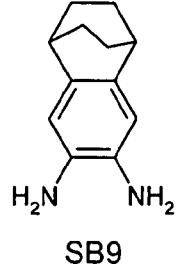
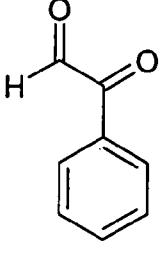
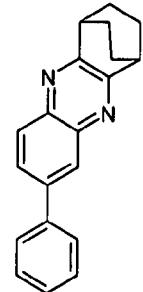
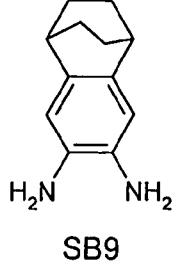
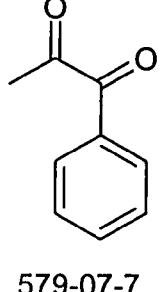
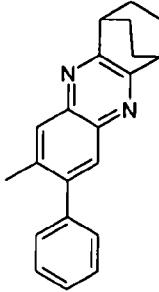
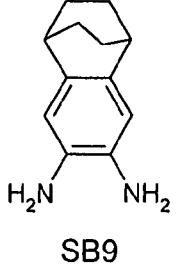
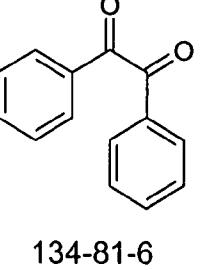
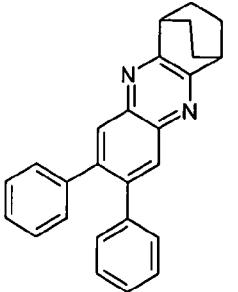
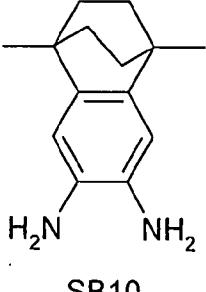
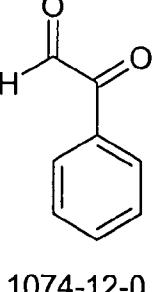
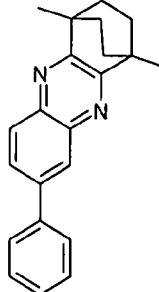
步驟類似於 S. V. More 等人之 Tetrahedron Lett. 2005, 46, 6345。將 23.2 克(100 毫莫耳)的 1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷-5,6-二胺(S35)、13.4 克(100 毫莫耳)的側氧苯基乙醛[1074-12-0]、767 毫克(3 毫莫耳)的碘與 75 毫升乙腈之混合物在室溫下攪拌 16 小時。將沉澱之固體以抽吸濾出，以 20 毫升乙腈洗滌一次，以每次 75 毫升正庚烷洗滌二次及接著從乙醇/乙酸乙酯再結晶二次。最後，以分昇華(p 約 10^{-4} - 10^{-5} 毫巴， T 約 220°C)從固體除去低沸騰組份及非揮發性次要組分。產率：22.1 克(67 毫莫耳)，67%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99.5%。

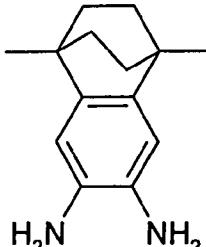
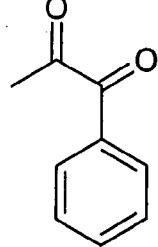
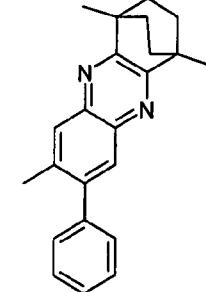
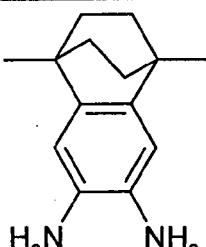
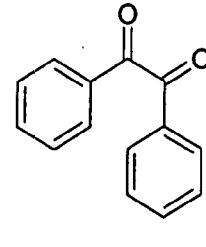
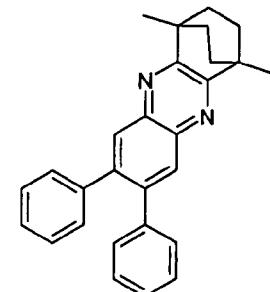
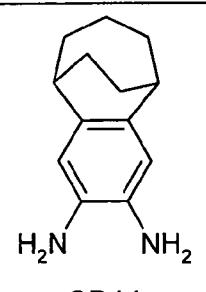
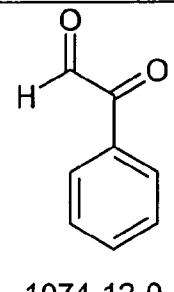
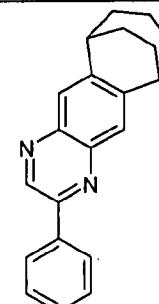
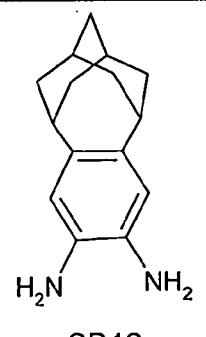
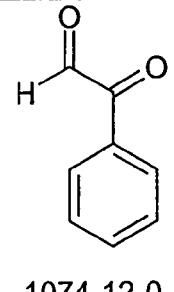
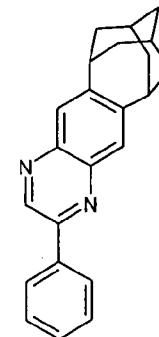
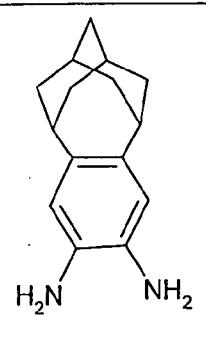
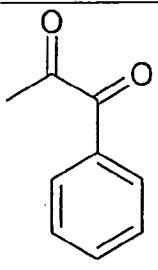
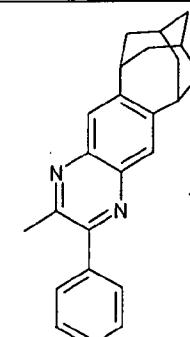
可類似地製備下列化合物。藉由再結晶及分昇華(p 約 10^{-4} - 10^{-5} 毫巴， T 約 160 - 240°C)從固體除去低沸騰組份及

非揮發性次要組分。將油以層析純化，進行球形凸管分餾或在真空中乾燥，以移除低沸騰組份。

實施例	二胺	二酮	配位基	產率
L54		 579-07-7		58%
L55		 134-81-6		69%
L56		 579-07-7		60%
L57		 134-81-6		70%

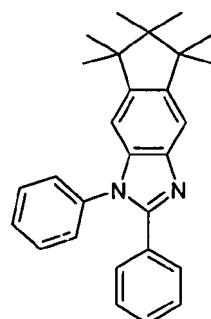
L58	 S37	 3457-48-5		48%
L59	 124639-03-8	 579-07-7		55%
L60	 S40	 134-81-6		68%
L61	 S41	 134-81-6		59%
L62	 S35b	 134-81-6		62%

L63	 S42	 134-81-6		51%
LB23	 SB9	 1074-12-0		34%
LB24	 SB9	 579-07-7		44%
LB25	 SB9	 134-81-6		67%
LB26	 SB10	 1074-12-0		38%

LB27	 SB10	 579-07-7		50%
LB28	 SB10	 134-81-6		71%
LB29	 SB11	 1074-12-0		35%
LB30	 SB12	 1074-12-0		38%
LB31	 SB12	 579-07-7		43%

LB32				59%
------	--	--	--	-----

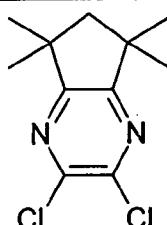
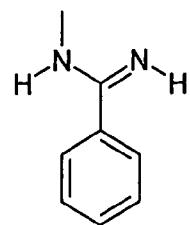
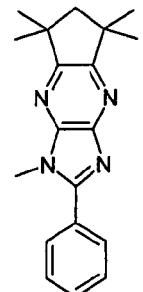
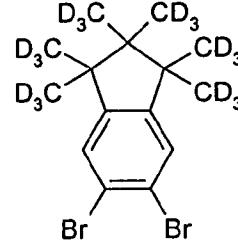
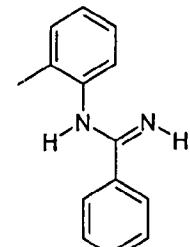
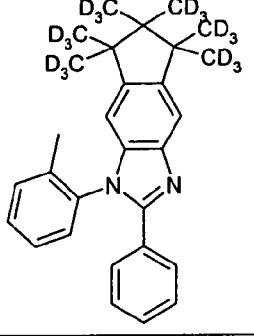
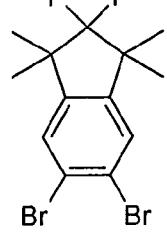
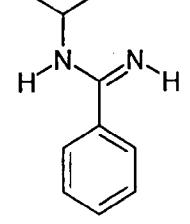
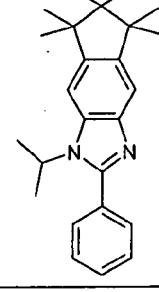
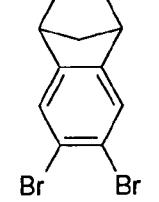
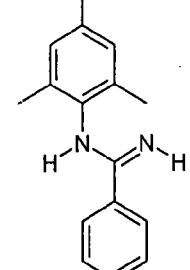
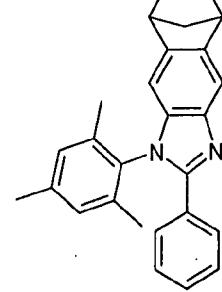
實施例 64：5,5,6,6,7,7-六甲基-1,2-二苯基-1,5,6,7-四氫茚並[5,6-d]咪唑，L64



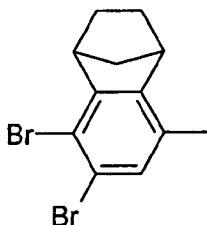
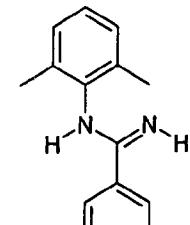
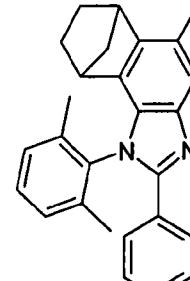
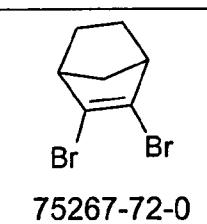
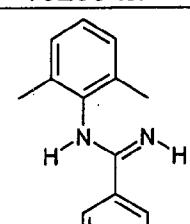
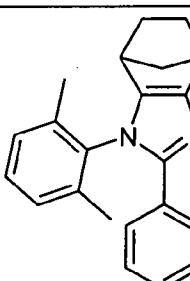
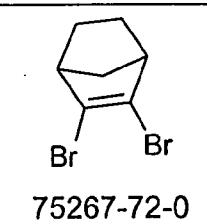
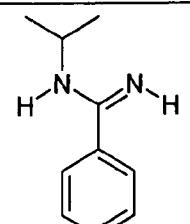
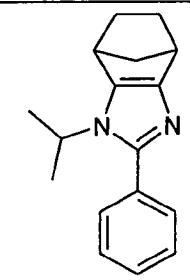
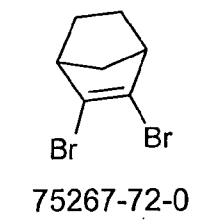
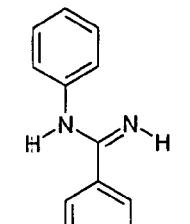
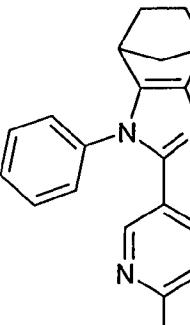
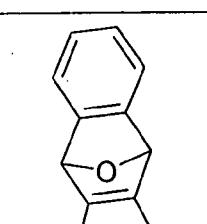
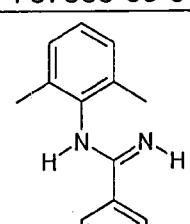
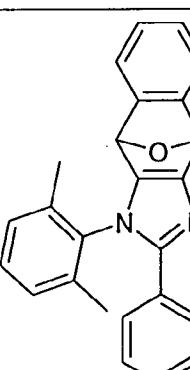
步驟類似於 D. Zhao 等人之 Org. Lett., 2011, 13, 24, 6516。將 36.0 克(100 毫莫耳)的 5,6-二溴-1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷、21.6 克(110 毫莫耳)的 N-苯基苯甲脒[1527-91-9]、97.8 克(300 毫莫耳)的碳酸鉻、100 克分子篩 4A、1.2 克(2 毫莫耳)的 4,5-雙二苯基膦-9,9-二甲基氧雜蒽(xantphos)、449 毫克(2 毫莫耳)的乙酸鈀(II)和 600 毫升鄰二甲苯之混合物在回流下加熱並劇烈攪拌 24 小時。在冷卻之後，將鹽以抽吸經由矽藻土床濾出，以 500 毫升鄰二甲苯沖洗，在真空中移除溶劑且將殘餘物從環己烷/乙酸乙酯再結晶三次。最後，以分昇華 (p 約 10^{-4} - 10^{-5} 毫巴，T 約 230 °C) 從固體除去低沸騰組份及非揮發性次要組分。產率：28.0 克(71 毫莫耳)，71%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約

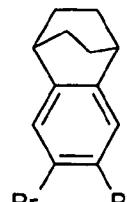
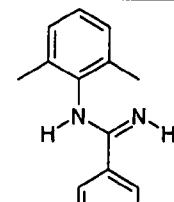
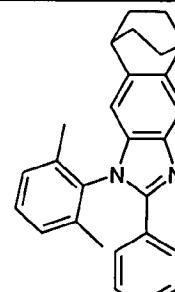
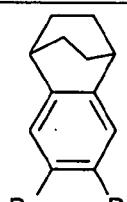
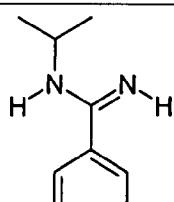
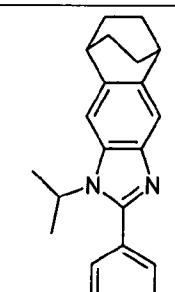
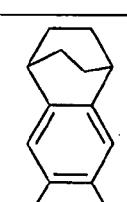
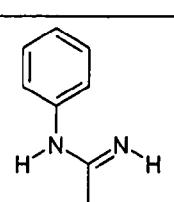
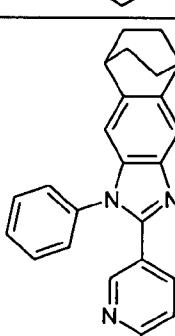
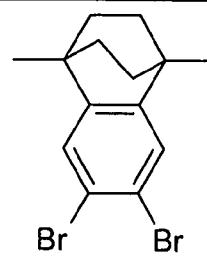
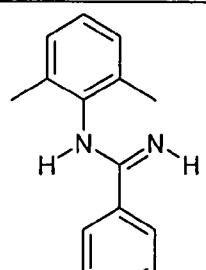
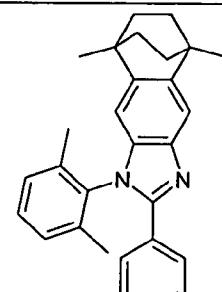
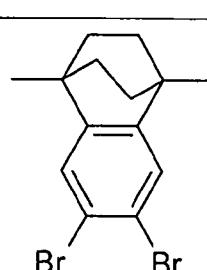
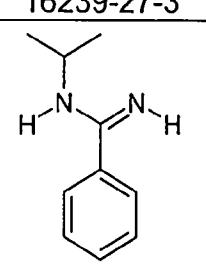
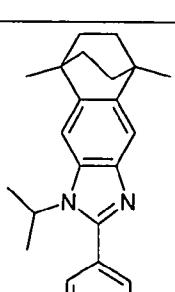
99.5%。

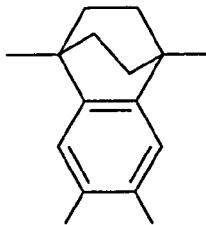
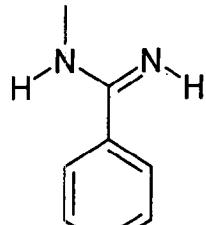
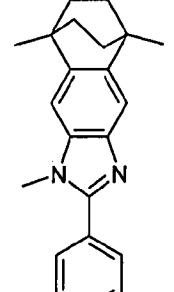
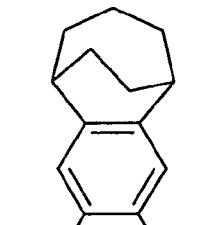
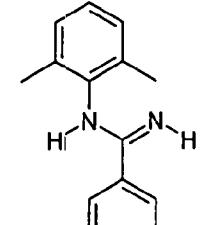
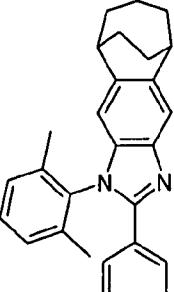
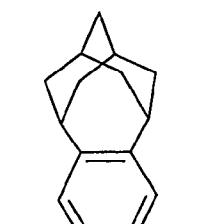
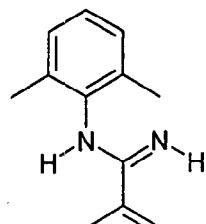
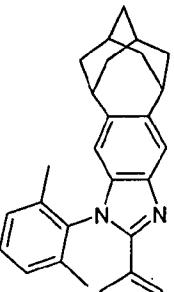
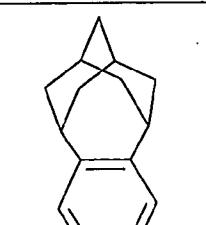
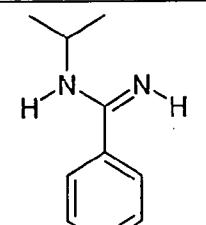
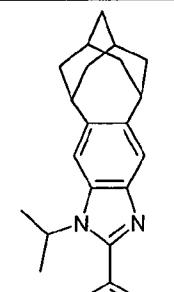
可類似地製備下列化合物。藉由再結晶及分昇華(p 約 10^{-4} - 10^{-5} 毫巴, T 約 160-240°C)從固體除去低沸騰組份及非揮發性次要組分。將油以層析純化，進行球形凸管分餾或在真空中乾燥，以移除低沸騰組份。

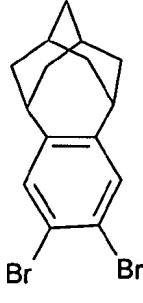
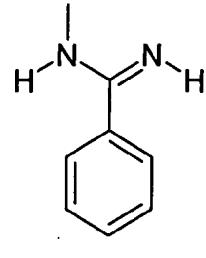
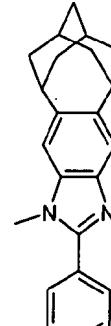
實施例	1,2-二鹵化合物	苯甲脒	配位基	產率
L65	 1311465-45-8	 34028-17-6		75%
L66	 S28	 57327-73-8		77%
L67	 S29	 53510-31-9		73%
L68	 42810-32-2	 72340-27-3		68%

L69	<p>S30</p>	<p>16239-27-3</p>		69%
L70	<p>S31</p>	<p>856062-57-2</p>		71%
L71	<p>S32</p>	<p>64499-61-2</p>		64%
L72	<p>S33</p>	<p>787563-35-3</p>		36%

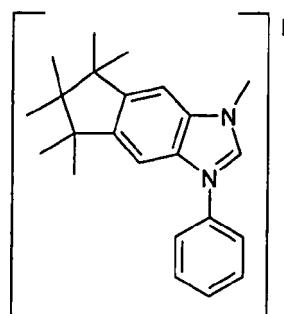
L73	 S34	 16239-27-3		44%
L74	 75267-72-0	 16239-27-3		43%
L75	 75267-72-0	 53510-31-9		40%
L76	 75267-72-0	 787563-35-3		38%
L77	 301829-08-3	 16239-27-3		39%

LB33	 SB5	 16239-27-3		44%
LB34	 SB5	 53510-31-9		40%
LB35	 SB5	 787563-35-3		45%
LB36	 SB6	 16239-27-3		41%
LB37	 SB6	 53510-31-9		37%

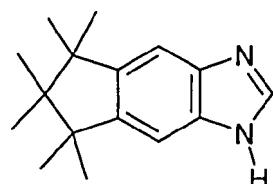
LB38	 SB6	 34028-17-6		38%
LB39	 SB7	 16239-27-3		34%
LB40	 SB8	 16239-27-3		46%
LB41	 SB8	 53510-31-9		43%

LB42				43%
------	---	---	---	-----

實施例 78：碘化 1,5,5,6,6,7,7-七甲基-3-苯基-1,5,6,7-四氫
-茚並[5,6-d]咪唑鎓鹽，L78

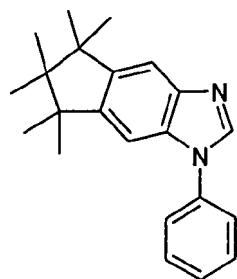


A) 5,5,6,6,7,7-六甲基-1,5,6,7-四氫茚並[5,6-d]咪唑



步驟類似於 Z.-H. Zhang 等人之 J. Heterocycl. Chem. 2007, 44, 6, 1509。將 1.3 克(5 毫莫耳)的碘加至 116.2 克(500 毫莫耳)的 1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷-5,6-二胺(S35)、90.9 毫升(550 毫莫耳)的三乙氧基甲烷[122-51-0]與 400 毫升乙腈之劇烈攪拌的混合物中，且將混合物在室溫下攪拌 5 小時。將沉澱之固體以抽吸濾出，以少量乙腈洗滌一次，以每次 100 毫升正庚烷洗滌三次且在真空中乾燥。產率：108.8 克(449 毫莫耳)，90%；純度：根據 ¹H-NMR 約 97%。

B) 5,5,6,6,7,7-六甲基-1-苯基-1,5,6,7-四氫茚並[5,6-d]咪唑



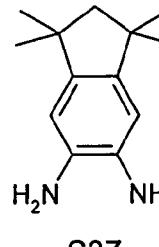
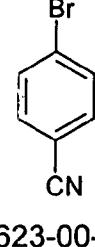
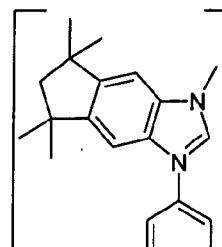
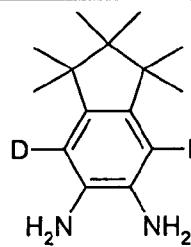
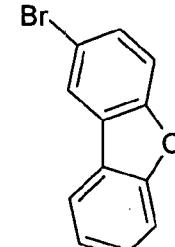
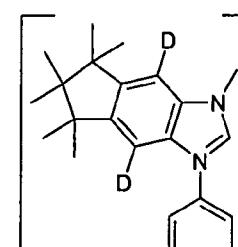
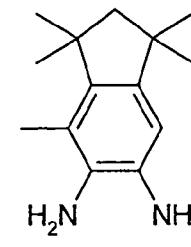
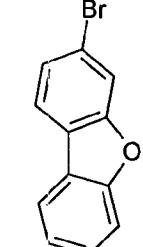
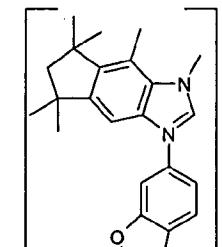
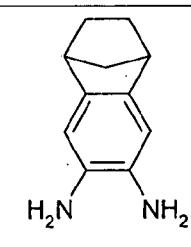
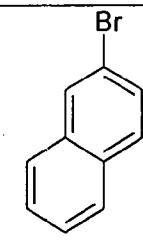
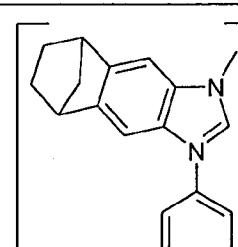
步驟類似於 S. Zhang 等人之 Chem. Commun. 2008, 46, 6170。將 24.2 克(100 毫莫耳)的 5,5,6,6,7,7-六甲基-1,5,6,7-四氫茚並[5,6-d]咪唑(A)、12.6 毫升(120 毫莫耳)的溴苯[108-86-1]、27.6 克(200 毫莫耳)的碳酸鉀、952 毫克(5 毫莫耳)的碘化銅(I)、1.0 克(10 毫莫耳)的 N,N-二甲基甘胺酸、200 克玻璃珠(3 毫米直徑)和 300 毫升 DMSO 之混合物在 120°C 加熱 36 小時並劇烈攪拌。在冷卻之後，將鹽以抽吸濾出，以 1000 毫升乙酸乙酯沖洗，將合併的有機相以每次 500 毫升水洗滌五次，以 500 毫升氯化鈉飽和溶液洗滌一次，經硫酸鎂乾燥，在真空中移除溶劑且將殘餘物從環己烷再結晶二次。產率：28.3 克(89 毫莫耳)，89%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 97%。

C) 碘化 1,5,5,6,6,7,7-七甲基-3-苯基-1,5,6,7-四氫茚並[5,6-d]咪唑鎵鹽，L78

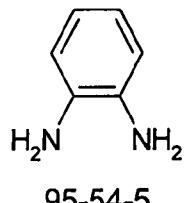
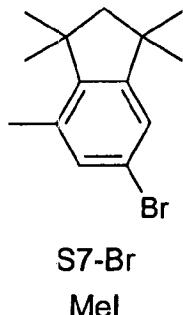
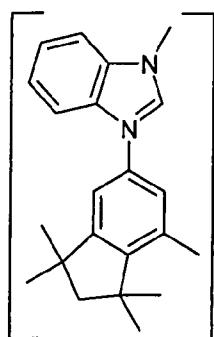
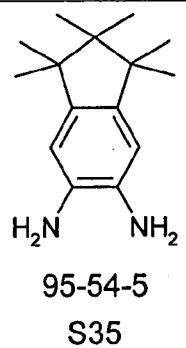
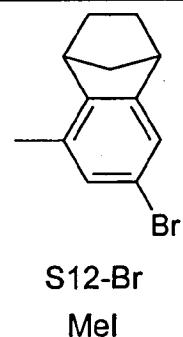
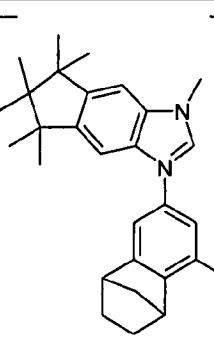
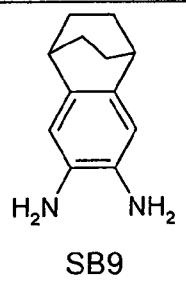
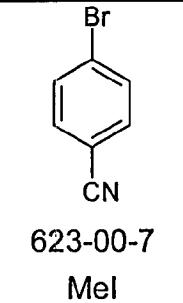
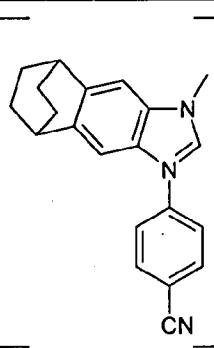
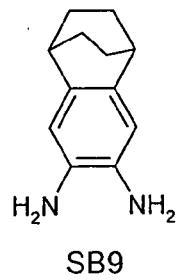
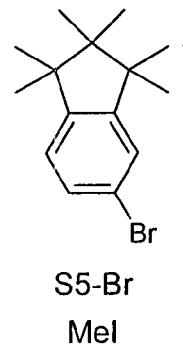
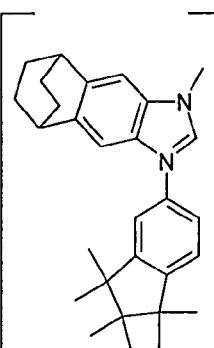
將 12.6 毫升(200 毫莫耳)的碘甲烷[74-88-4]加至 28.3 克(89 毫莫耳)的 5,5,6,6,7,7-六甲基-1-苯基-1,5,6,7-四氫茚並[5,6-d]咪唑(B))在 100 毫升 THF 中之懸浮液並攪拌，且將混合物在 45°C 攪拌 24 小時。在冷卻之後，將沉澱之固

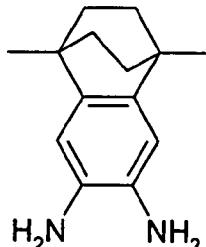
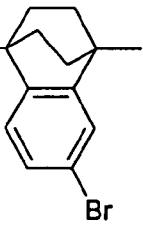
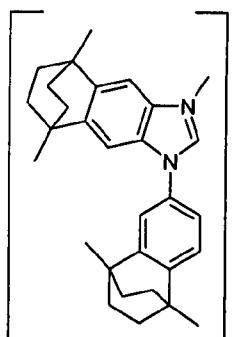
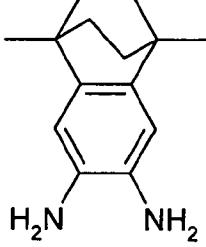
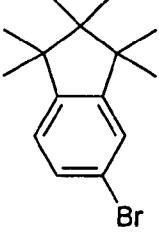
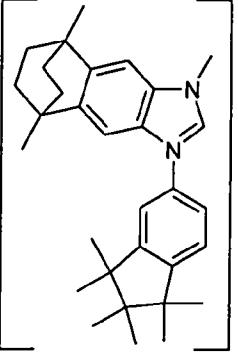
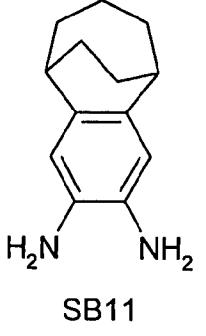
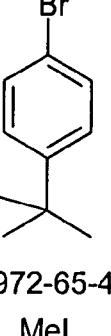
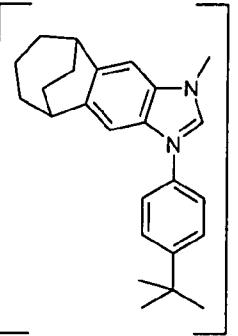
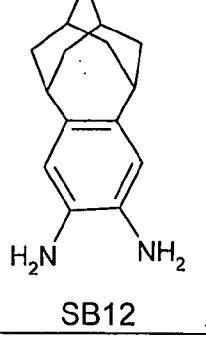
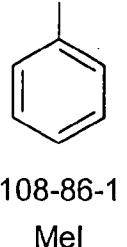
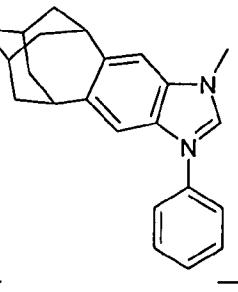
體以抽吸濾出，以每次 50 毫升乙醇洗滌三次且在真空中乾燥。產率：23.5 克(51 毫莫耳)，57%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99%。

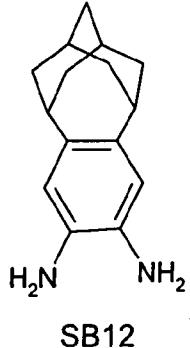
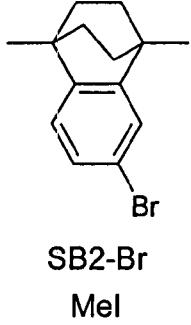
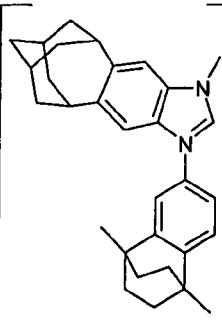
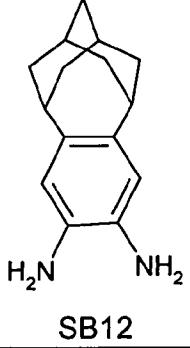
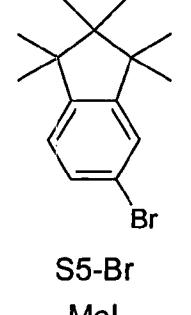
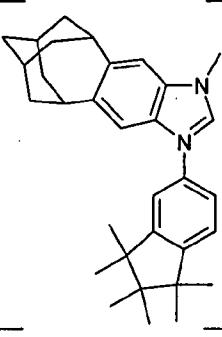
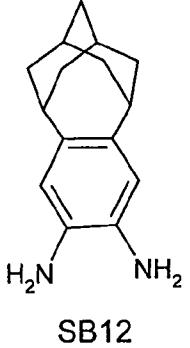
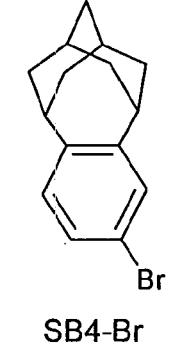
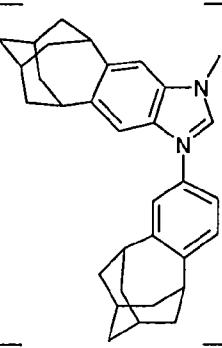
類似地製備下列化合物：

實施例	1,2-二胺	溴化芳族 化合物 鹵烷	配位基	產率 3步驟
L79	 S37	 623-00-7 Mel		46%
L80	 S38	 86-76-0 Mel		43%
L81	 S39	 26608-06-0 Mel		34%
L82	 124639-03-8	 580-13-2 Mel		41%

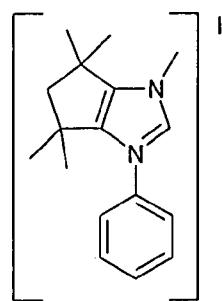
L83	 S40	 3972-65-4	 區域異構物 之層析 分離	I	19%
L84	 S41	 348-57-2	 MeI	I	37%
L85	 S42	 28320-31-2	 MeI	I	34%
L86	 95-54-5	 S5-Br	 MeI	I	43%

L87	 95-54-5	 S7-Br	 I	45%
L88	 95-54-5	 S12-Br	 I	40%
LB43	 SB9	 623-00-7	 I	39%
LB44	 SB9	 S5-Br	 I	37%

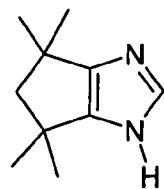
LB45	 SB10	 SB2-Br	 I	40%
LB46	 SB10	 S5-Br	 I	40%
LB47	 SB11	 3972-65-4	 I	33%
LB48	 SB12	 108-86-1	 I	42%

LB49	 SB12	 SB2-Br MeI	 I	38%
LB50	 SB12	 S5-Br MeI	 I	39%
LB51	 SB12	 SB4-Br	 I	36%

實施例 89：碘化 1,4,4,6,6-五甲基-3-苯基-1,4,5,6-四氫-環戊烷並咪唑鎓鹽，L89



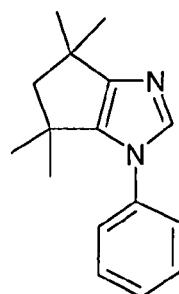
A) 4,4,6,6- 四 甲 基 -1,4,5,6- 四 氢 環 戊 烷 並 咪 咪
(cyclopentaimidazole)



製備類似於 G. Bratulescu，合成，2009，14，2319。

將 1.54 克(10.0 毫莫耳)的 3,3,5,5-四甲基環戊烷-1,2-二酮 [20633-06-1] 、 4.21 克(3.0 毫莫耳)的六亞甲四胺 (urotropin)、7.7 克(10 毫莫耳)的乙酸銨與 0.3 毫升冰醋酸之密切混合物在控制溫度的微波中加熱，直到達成約 120 °C 之內溫為止，且接著在此溫度下保持約 15 分鐘。在冷卻之後，將團塊加至 150 毫升水中，使用氨水溶液(10 重量%)將 pH 調整至 8 並攪拌，接著將沉澱之固體以抽吸濾出且以水洗滌。在乾燥之後，將產物從乙醇/乙酸乙酯再結晶。產率：1.17 公克(7.1 毫莫耳)，71%；純度：根據 ¹H-NMR 約 98%。

B) 4,4,6,6-四甲基-1-苯基-1,4,5,6-四氫環戊烷並咪唑

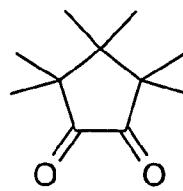
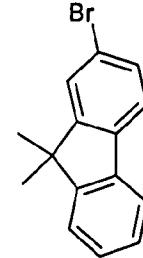
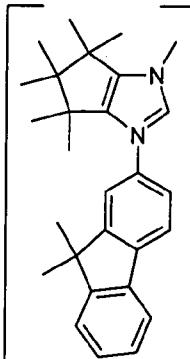
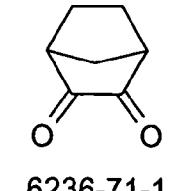
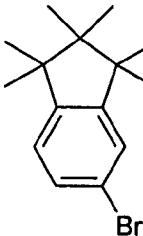
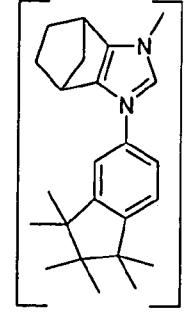
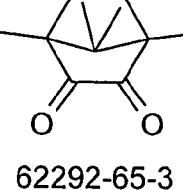
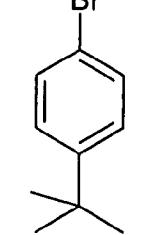
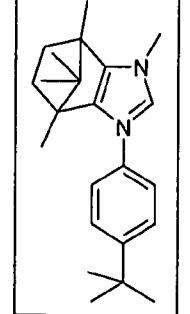
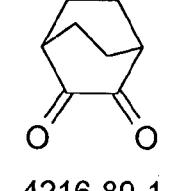
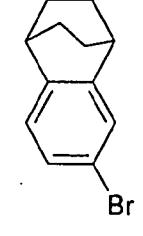
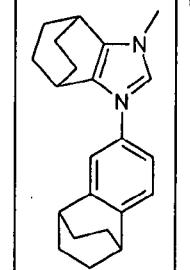


製備類似於實施例 78，B)。使用 1.64 克(10.0 毫莫耳)的 4,4,6,6-四甲基-1,4,5,6-四氫環戊烷並咪唑(A))，其餘的起始材料及溶劑係對應地以化學計量調整。產率：1.53 克(6.3 毫莫耳)，63%；純度：根據 ¹H-NMR 約 98%。

C) 碘化 1,4,4,6,6-五甲基-3-苯基-1,4,5,6-四氫環戊烷

並咪唑鎓鹽，L89

製備類似於實施例 78，C)。使用 2.4 克(10.0 毫莫耳)的 4,4,6,6-四甲基-1-苯基-1,4,5,6-四氫環戊烷並咪唑(B)，其餘的起始材料及溶劑係對應地以化學計量調整。產率：2.26 克(5.9 毫莫耳)，59%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99%。類似地製備下列化合物：

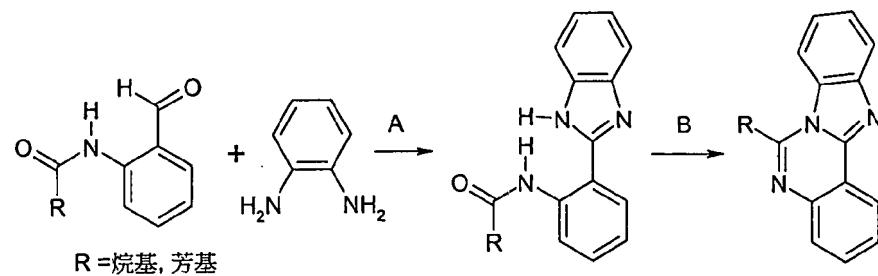
實施例	1,2-二酮	溴化芳族化合物 鹵烷	配位基	產率 3步驟
L90	 16980-19-1	 28320-31-2 MeI		36%
L91	 6236-71-1	 S5-Br MeI		40%
L92	 62292-65-3	 3972-65-4 MeI		33%
LB52	 4216-89-1	 SB1-Br		30%

LB53				I 31%
LB54				I 34%

實施例 93：苯並[4,5]咪唑並[2,1-c]喹唑啉類型之配位基

一般配位基合成：

從 2-醯胺基芳基醛及 1,2-二胺基苯：



步驟 A：

將 100 毫莫耳 2-醯胺基芳基醛及 110 毫莫耳 1,2-二胺基苯在 70 毫升乙醇中之溶液放入具有水分離器的 500 毫升圓底燒瓶中且在 50°C 攪拌 30 分鐘。接著添加 70 毫升硝苯且將溫度逐步增加至溫和地回流硝苯，在加熱期間蒸餾掉所形成的乙醇及水。在溫和的回流下 4 小時之後，使混合物冷卻至 50°C ，添加 40 毫升甲醇，接著使混合物完

全冷卻並攪拌，在室溫下攪拌另外 2 小時，接著將所形成的 2-(2-醯胺基苯基)苯並咪唑晶體以抽吸濾出，以每次 20 毫升甲醇洗滌二次且在真空中乾燥。若 2-(2-醯胺基苯基)苯並咪唑未結晶出來，則在真空中移除溶劑且將殘餘物用於步驟 B 中。

步驟 B：

變型 A：

將 350 毫莫耳對應之氯化羰基及 50 毫莫耳對應之羧酸加至 100 毫莫耳 2-(2-醯胺基苯基)苯並咪唑與 150 毫升二噁烷或二乙二醇二甲醚之劇烈攪拌(精密玻璃攪拌器)的混合物中，且將混合物在回流下加熱(通常為 4-48 小時)，直到 2-(2-醯胺基苯基)苯並咪唑已反應為止。對應之氯化羰基及羧酸為彼等形成各自的醯胺基者。在冷卻之後，將反應混合物引入 1000 克冰與 300 毫升濃縮氨水之混合物中並劇烈攪拌。若製得固體形式的產物，則將其以抽吸濾出，以水洗滌且抽吸乾燥。若製得油形式的產物，則將其以三份各 300 毫升乙酸乙酯或二氯甲烷萃取。將有機相分離，以 500 毫升水洗滌且在真空中蒸發。將粗製產物溶解在乙酸乙酯或二氯甲烷中，經由氧化鋁(鹼性，活性級 1)或矽膠的短管柱過濾，以移除棕色雜質。在以此方式獲得的苯並[4,5]咪唑並[2,1-c]喹唑啉的再結晶(甲醇、乙醇、丙酮、二噁烷、DMF 等等)之後，以球形凸管蒸餾或分昇華(p 約 10^{-4} - 10^{-5} 毫巴， T 約 160-240°C)從後者除去低沸

騰組份及非揮發性次要組分。將含具有大於 6 個 C 原子之脂族基或彼等含具有大於 9 個 C 原子之芳烷基的化合物通常以層析純化，且接著在真空中乾燥，以移除低沸騰組份。根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度通常為 >99.5%。

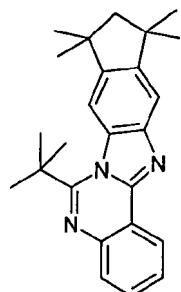
變型 B：

類似於變型 A 的步驟，但是添加 50 毫莫耳水代替羧酸。

變型 C：

類似於變型 A 的步驟，但是不添加羧酸。

實施例 L93：



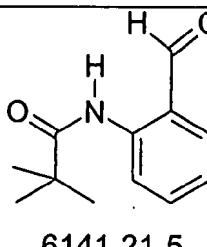
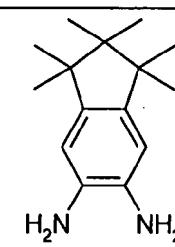
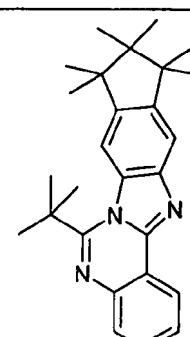
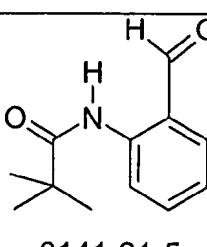
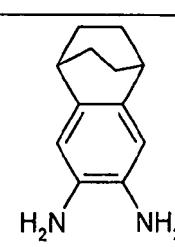
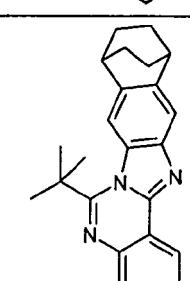
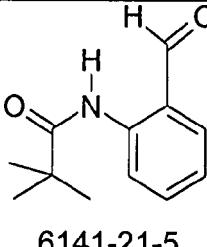
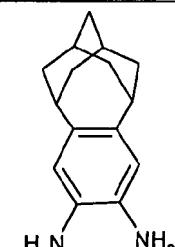
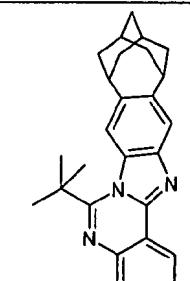
步驟 A：

使用 20.5 克 (100 毫莫耳) 的 S69 及 22.5 克 (110 毫莫耳) 的 S16。2,2-二甲基-N-[2-(5,5,7,7-四甲基-1,5,6,6-四氫茚並[5,6-d]咪唑-2-基)苯基]丙醯胺結晶出來，產生 31.6 克 (81 毫莫耳)，81%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 之 97%。

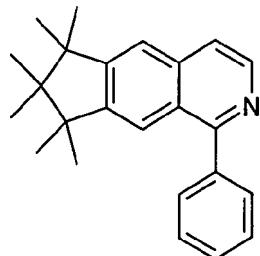
步驟 B，變型 A：

使用 31.6 克 (81 毫莫耳) 的 2,2-二甲基-N-[2-(5,5,7,7-四甲基-1,5,6,6-四氫茚並[5,6-d]咪唑-2-基)苯基]丙醯胺 (步驟 A)、120 毫升二噁烷、33.8 克 (280 毫莫耳) 的三甲基乙醯基氯 [3282-30-2] 及 4.1 克 (40 毫莫耳) 的三甲基乙酸 [75-98-9]，反應時間 16 小時，在中和時製得固體形式的粗製產物，從 DMF/乙醇再結晶，將產物在約 170°C 之 T, 10⁻⁴ 毫巴之 p 下分昇華二次。產率：19.3 克 (52 毫莫耳)，64%；純度：根據 ¹H-NMR 約 99.5%。

類似地製備下列化合物：

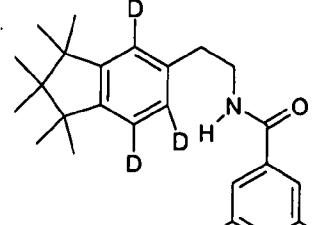
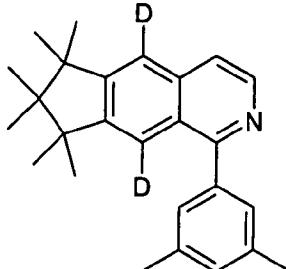
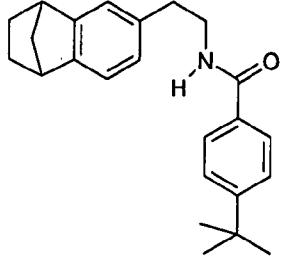
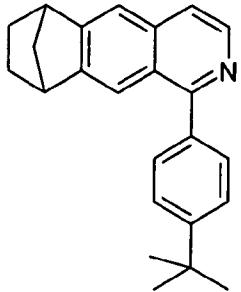
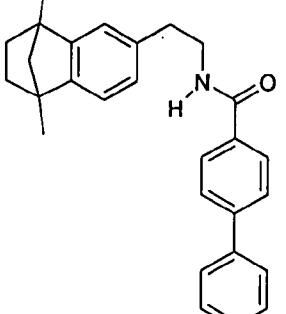
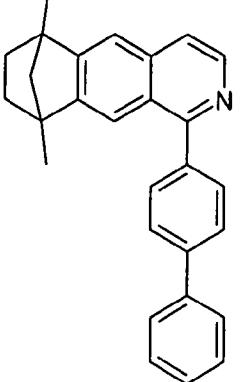
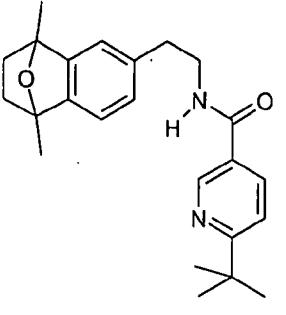
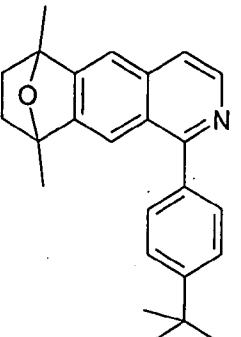
實施例	2-醯胺基芳基醛	1,2-二胺基-苯	配位基	產率 2步驟
L94				55%
LB55				51%
LB56				50%

實施例 L95：1,1,2,2,3,3-六甲基-5-苯基-2,3-二氫-1H-6-氮雜環戊並[b]萘，L95



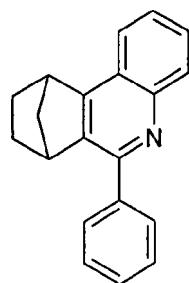
將 17.0 克 (120 毫莫耳) 的五氧化磷在 90°C 下分批加至 34.8 克 (100 毫莫耳) 的 N-[2- (1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷-5-基)乙基]苯甲醯胺 (S43) 在 150 毫升鄰二甲苯中之溶液並劇烈攪拌。將 28.0 毫升 (300 毫莫耳) 的磷醯氯滴加至此反應混合物中，接著將其在回流下攪拌另外 4 小時。將冷卻至 80°C 之反應混合物倒在 1000 克冰上並劇烈攪拌且接著藉由添加固體 NaOH 而變為鹼性 (pH 約 12)。將混合物以每次 300 毫升甲苯萃取三次，將有機相以水洗滌三次，經硫酸鎂乾燥且在真空中移除溶劑。將油狀殘餘物溶解在 200 毫升鄰-二氯苯中，將 86.9 克 (1 莫耳) 二氧化錳加至溶液中且接著將混合物在水分離器上在回流下沸騰 16 小時。在冷卻之後，將二氧化錳經由矽藻土床濾出，將固體以 500 毫升二氯甲烷和乙醇 (10 : 1) 的混合物洗滌且將合併的濾液在真空中除去溶劑。將殘餘物從環己烷/乙酸乙酯再結晶，且最後以分昇華 (p 約 10^{-4} - 10^{-5} 毫巴，T 約 230°C) 除去低沸騰組份及非揮發性次要組分。產率：20.1 克 (61 毫莫耳)，61%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99.5%。

可類似地製備下列化合物：

實施例	起始材料	產物	產率
L96	 S44		66%
L97	 S45		64%
L98	 S46		60%
L99	 S47		41%

L100			67%
L101			65%
LB57			63%

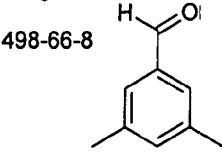
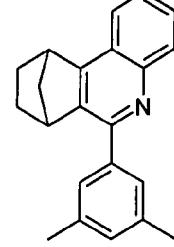
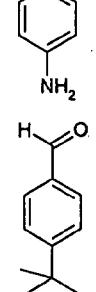
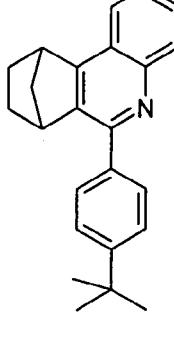
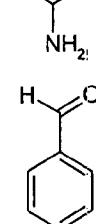
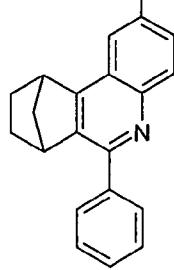
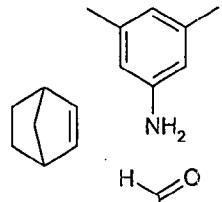
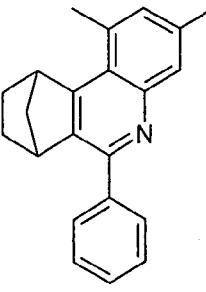
實施例 L102：7,8,9,10-四氫-7,10-甲橋-6-苯基啡啶，L102

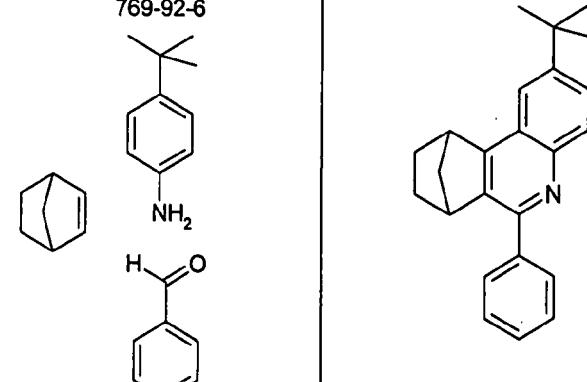
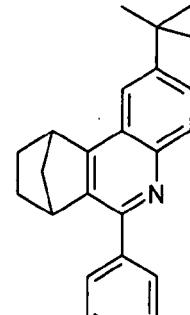
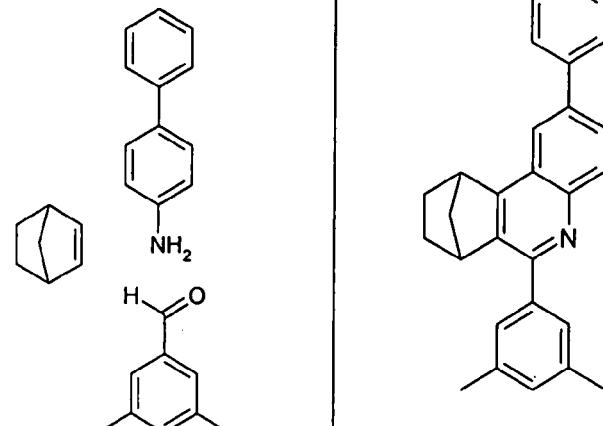
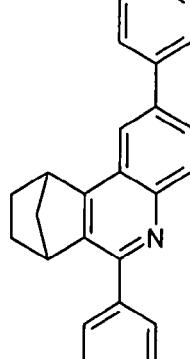
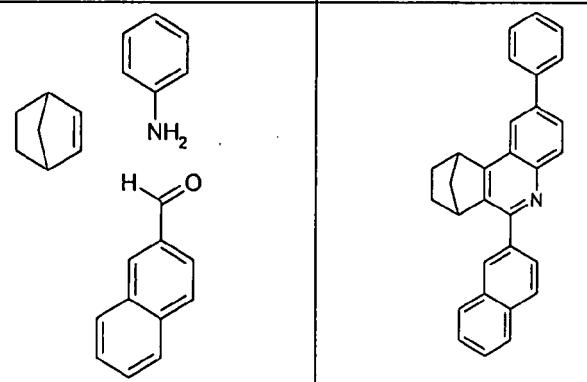
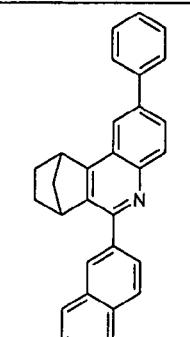


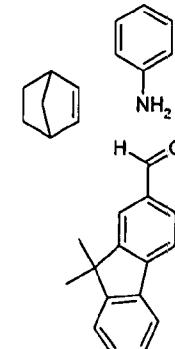
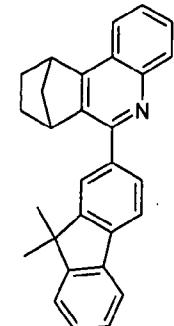
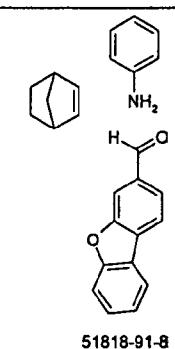
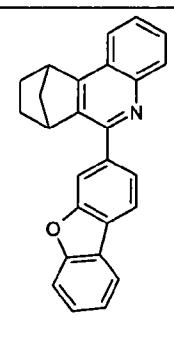
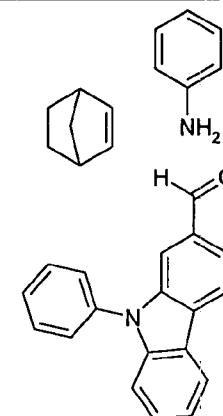
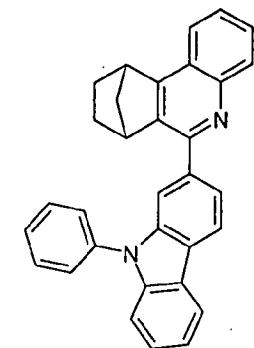
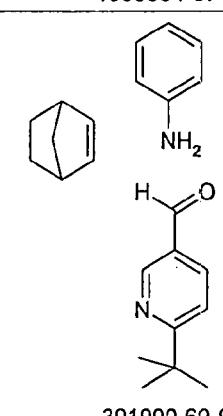
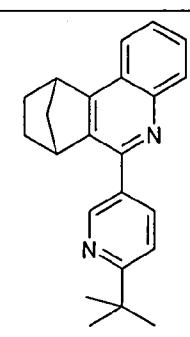
將 14.2 克(100 毫莫耳)的三氟化硼合乙醚滴加至 46.6 克(500 毫莫耳)的苯胺、58.4 克(550 毫莫耳)的苯甲醛、94.2 克(1 莫耳)降莰烯與 1300 毫升二氯甲烷之劇烈攪拌混合物中，且接著將混合物在回流下加熱 40 小時。在冷卻之後，將反應混合物以每次 400 毫升水洗滌二次，將有機相經硫酸鎂乾燥且接著在真空中移除二氯甲烷。將殘餘物

溶解在 1000 毫升鄰-二氯苯中，添加 435 克 (5 莫耳) 二氧化錳且將混合物在水分離器上在回流下加熱 16 小時。在冷卻之後，添加 1000 毫升乙酸乙酯，將二氧化錳以抽吸經由矽藻土床濾出，將二氧化錳以 1000 毫升乙酸乙酯沖洗，且將合併的濾液在真空中除去溶劑。將殘餘物從環己烷再結晶二次，且最後以分昇華 (p 約 10^{-4} - 10^{-5} 毫巴， T 約 230°C) 除去低沸騰組份及非揮發性次要組分。產率：76.0 克 (280 毫莫耳)，56%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99.5%。

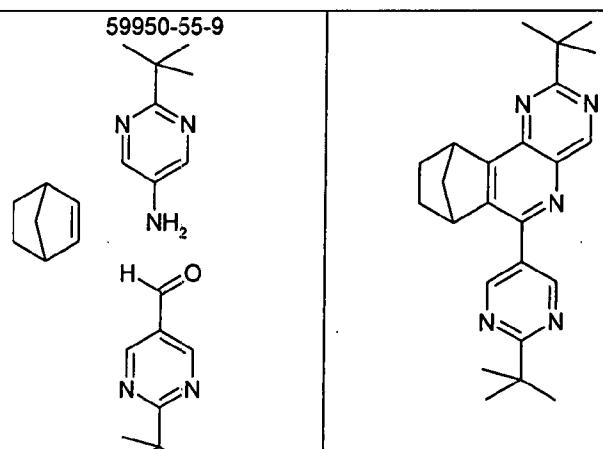
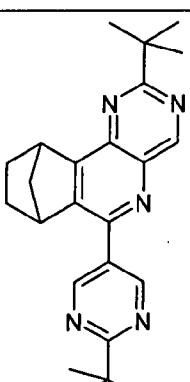
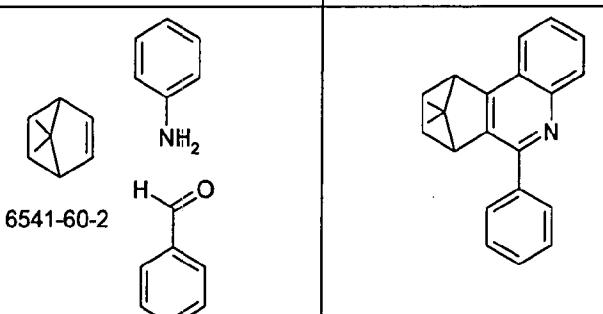
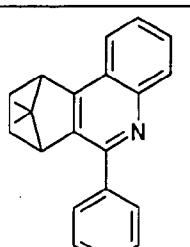
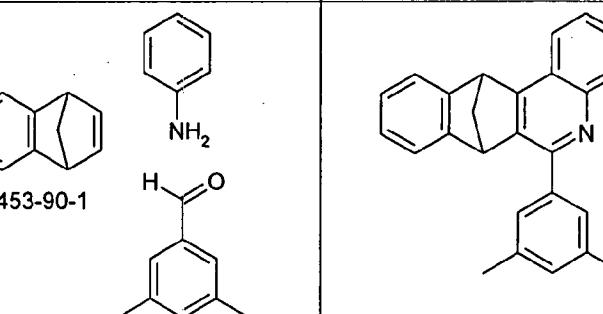
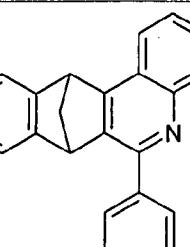
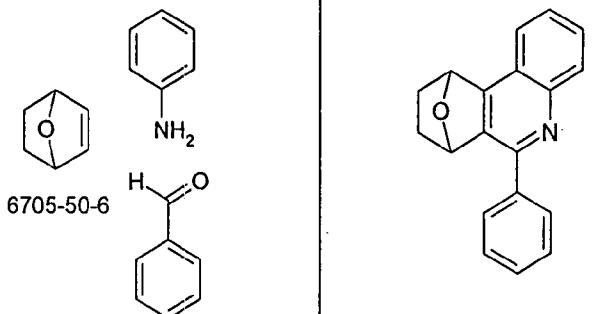
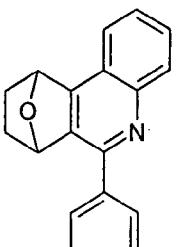
可類似地製備下列化合物：

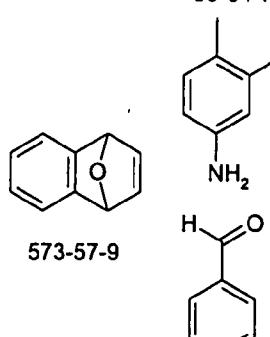
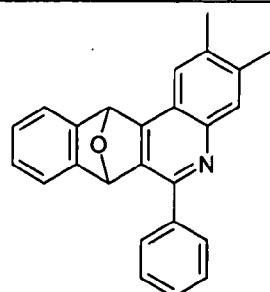
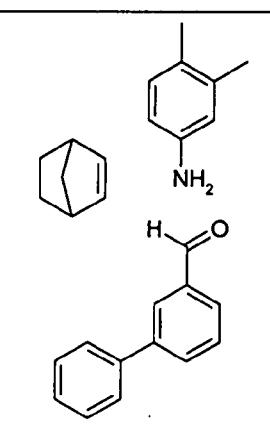
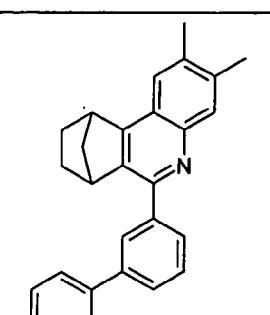
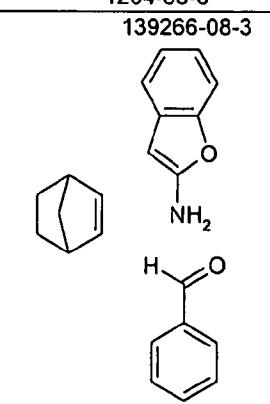
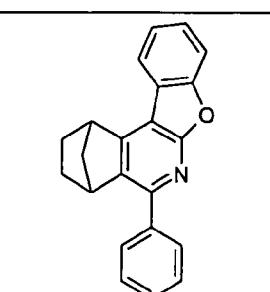
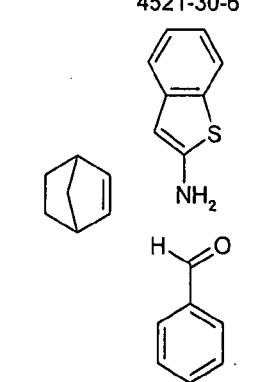
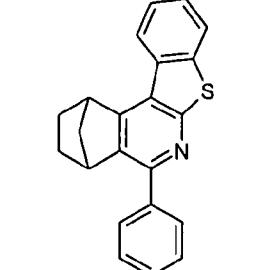
實施例	起始材料	產物	產率
L103	<p>62-53-3 </p> <p>498-66-8 </p> <p>5779-95-3</p>		66%
L104	<p></p> <p></p> <p>939-97-8</p>		64
L105	<p>106-49-0 </p> <p></p>		56%
L106	<p></p> <p>100-52-7</p>		58%

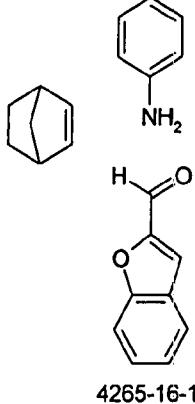
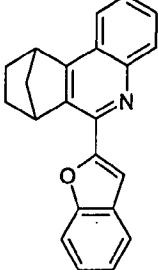
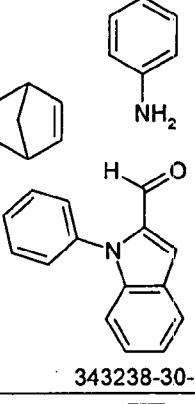
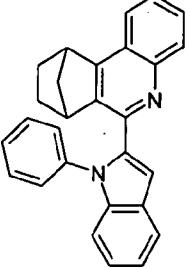
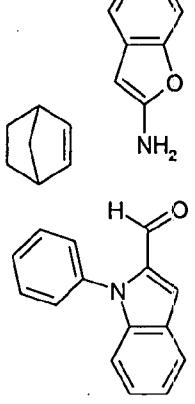
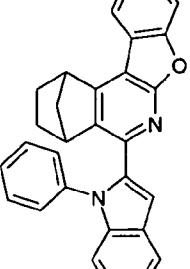
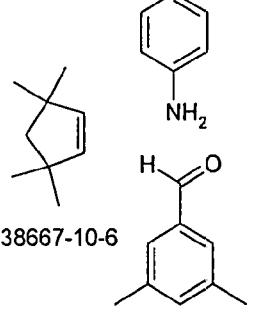
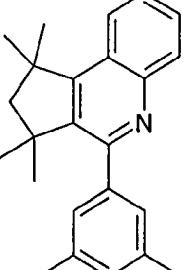
L107	<p>769-92-6</p> 		61%
L108	<p>92-67-1</p> 		63%
L109	 <p>66-99-9</p>		58%

L110	 <p>848300-71-8</p>		55%
L111	 <p>51818-91-8</p>		60%
L112	 <p>1353684-87-3</p>		34%
L113	 <p>391900-69-9</p>		69%

L114	<p>104461-06-5</p>		67%
L115	<p>39919-70-5</p>	<p>L115a</p>	23%
		<p>L115b 區域異構物 之層析 分離</p>	17%

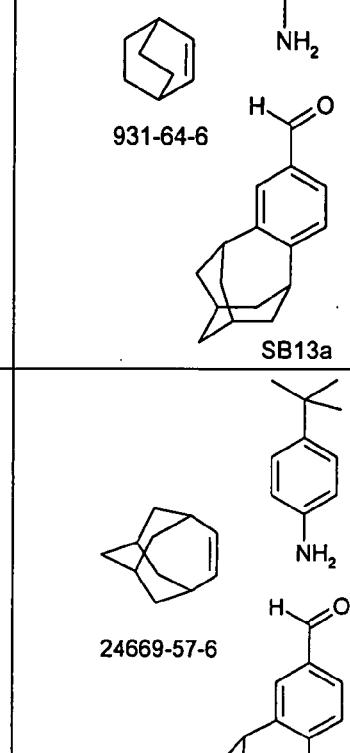
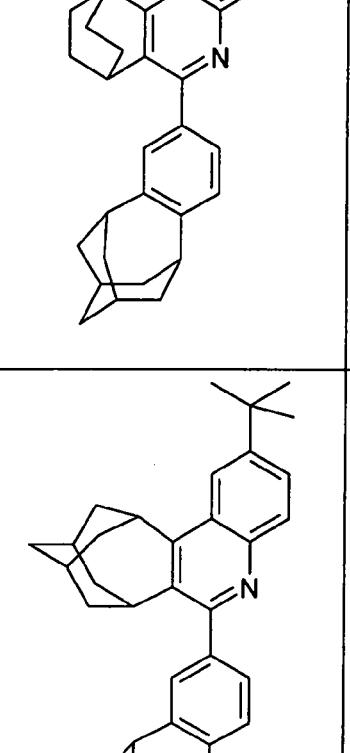
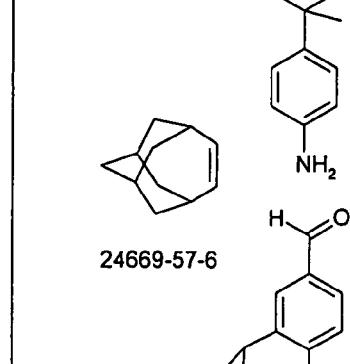
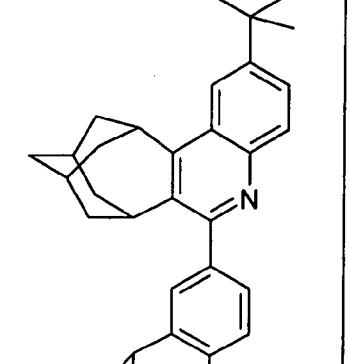
L116	 <p>59950-55-9</p>		50%
L117	 <p>6541-60-2</p>		48%
L118	 <p>4453-90-1</p>		68%
L119	 <p>6705-50-6</p>		45%

L120	<p>95-64-7</p>  <p>573-57-9</p>		65%
L121	 <p>1204-60-0</p>		54%
L122	<p>139266-08-3</p> 		38%
L123	<p>4521-30-6</p> 		34%

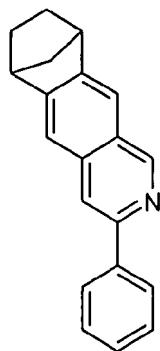
L124	 <p>4265-16-1</p>		36%
L125	 <p>343238-30-2</p>		28%
L126			32%
L127	 <p>38667-10-6</p>		25%

LB58	<p>931-64-6</p> <p>106-49-0</p> <p>100-52-7</p>		27%
LB59	<p>931-64-6</p> <p>106-49-0</p> <p>100-52-7</p>		27%
LB60	<p>931-64-6</p> <p>106-49-0</p> <p>100-52-7</p>		25%
LB61	<p>931-64-6</p> <p>106-49-0</p> <p>100-52-7</p>		29%

LB62	<p>1204-60-0</p>		30%
LB63	<p>139266-08-3</p>		24%
LB64	<p>4265-16-1</p>		26%
LB65	<p>24669-57-6</p>		32%

LB66	 <p>931-64-6</p> <p>24669-57-6</p> <p>SB13a</p>		29%
LB67	 <p>931-64-6</p> <p>24669-57-6</p> <p>SB13a</p>		31%

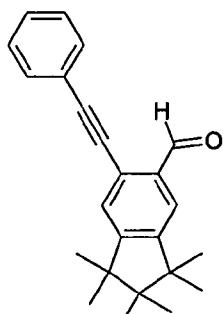
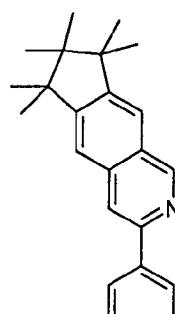
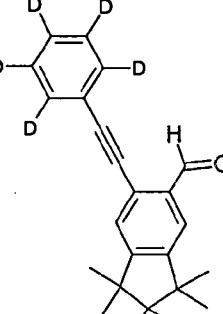
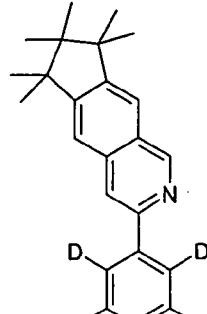
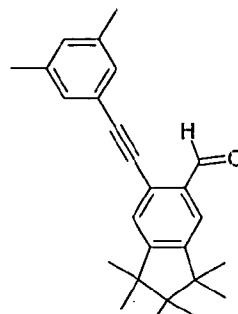
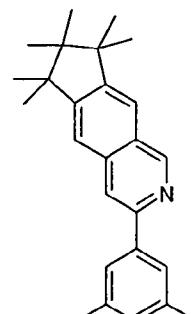
實施例 L128：5,8-甲橋-5,6,7,8-四氫-3-苯基-2-氮雜-蒽，
L128

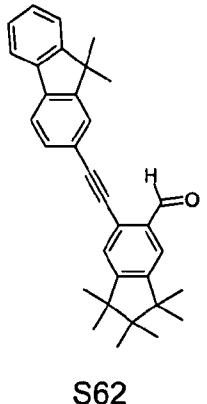
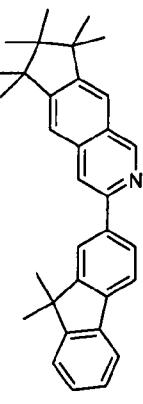
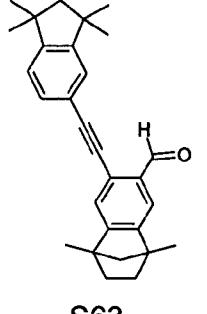
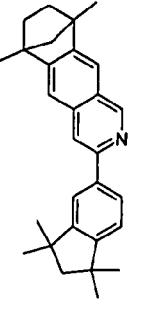
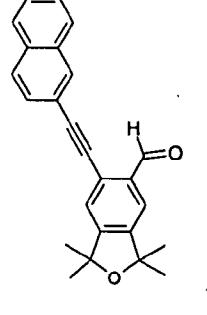
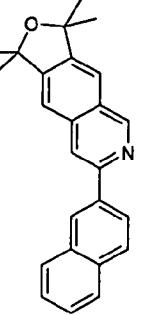
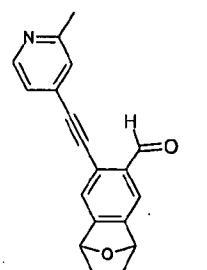
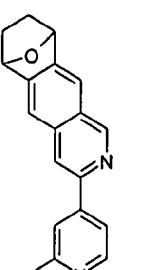


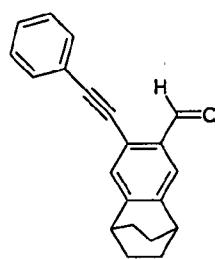
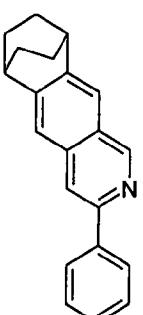
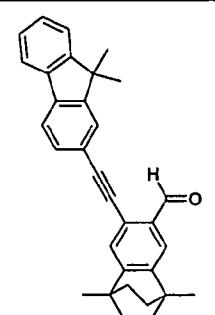
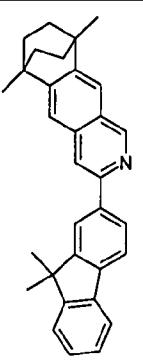
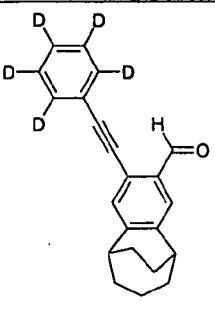
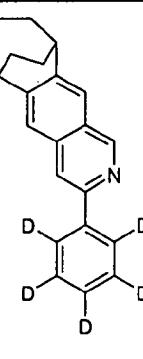
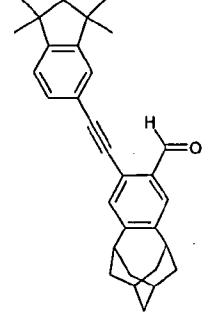
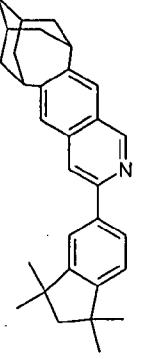
將 13.6 克 (50 毫莫耳) 的 7-(3,3-二甲基丁-1-炔基)-1,2,3,4-四氫-1,4-甲橋萘-6-甲醛 (S58) 和 500 毫升甲醇氨溶液 (2M) 之混合物在熱壓器中於 140°C 攪拌 5 小時。在冷卻之後，在真空中移除甲醇，將油狀殘餘物在矽膠上進行層

析(正庚烷：乙酸乙酯 95：5)且最後以分昇華(p 約 10^{-4} - 10^{-5} 毫巴， T 約 230°C)除去低沸騰組份及非揮發性次要組分。產率：5.1 克(17 毫莫耳)，34%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99.5%。

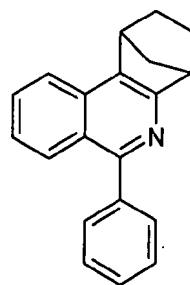
可類似地製備下列衍生物：

實施例	起始材料	產物	產率
L129	 S59	 L129	37%
L130	 S60	 L130	29%
L131	 S61	 L131	30%

L132	 S62	 L132	32%
L133	 S63	 L133	27%
L134	 S64	 L134	30%
L135	 S65	 L135	36%

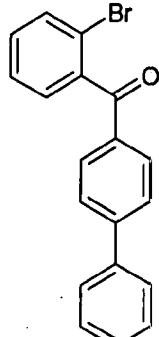
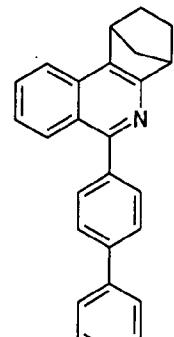
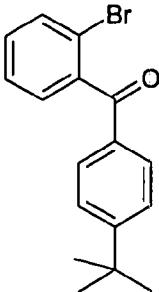
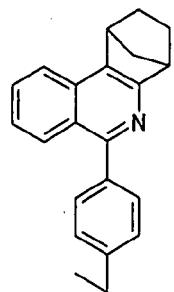
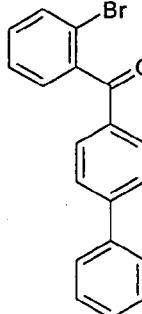
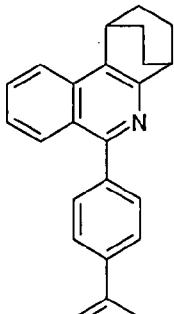
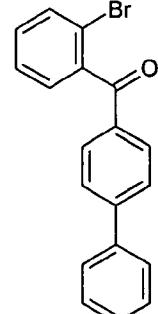
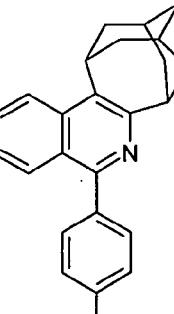
LB68	 SB18		28%
LB69	 SB19		26%
LB70	 SB20		27%
LB71	 SB21		29%

實施例 L136：1R,4S-甲橋-1,2,3,4-四氫-9-苯基-10-氮雜-
菲，L136

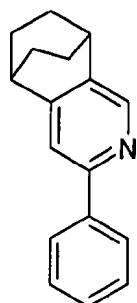


將 1 滴濃硫酸加至 26.1 克(100 毫莫耳)的 2-溴苯基苯基甲酮[13047-06-8]、11.1 克(100 毫莫耳)的(1R,2R,4S)-雙環[2.2.1]庚-2-胺[7242-92-4]與 23.3 毫升(105 毫莫耳)的四乙基矽烷[78-10-4]之混合物中，且接著將混合物在水分離器中於 160°C 加熱 16 小時，在此期間蒸餾掉乙醇。在冷卻之後，將 500 毫升二乙醚加至殘餘物中，將混合物以每次 100 毫升碳酸氫鈉飽和溶液洗滌二次及以每次 300 毫升水洗滌二次且接著經硫酸鎂乾燥。在移除二乙醚之後，將 27.6 克(200 毫莫耳)的碳酸鉀、5 克鉩/碳(5 重量%)、2.6 克(10 毫莫耳)三苯膦、100 克玻璃珠(3 毫米直徑)及 300 毫升對稱三甲苯加至油狀殘餘物中，且將混合物在回流下再加熱 16 小時。在冷卻之後，將鹽以抽吸經由矽藻土床濾出，以 500 毫升甲苯沖洗且將合併的濾液在真空中蒸發至乾燥。將殘餘物從 DMF/乙醇再結晶三次，且最後以分昇華(p 約 10^{-4} - 10^{-5} 毫巴， T 約 230°C)除去低沸騰組份及非揮發性次要組分。產率：14.9 克(55 毫莫耳)，55%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99.5%。

可類似地製備下列衍生物：

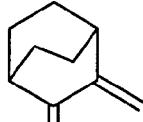
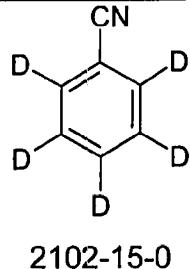
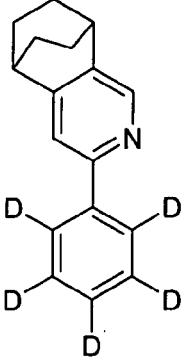
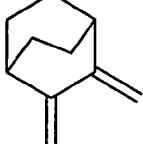
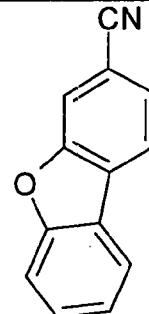
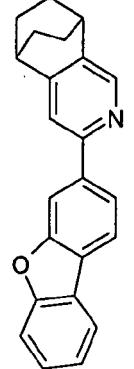
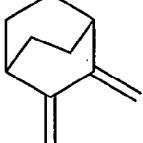
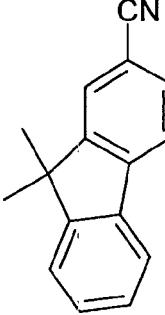
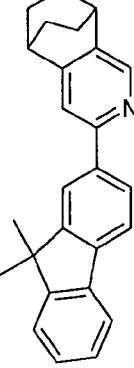
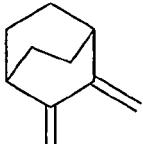
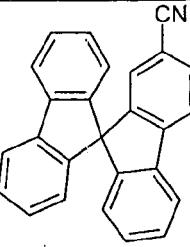
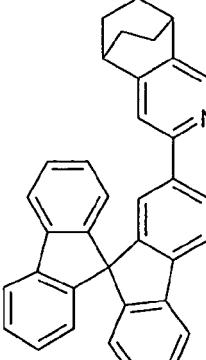
實施例	起始材料	產物	產率
L137	 80874-61-9	 L137	47%
L138	 951889-08-0	 L138	45%
LB72	 20643-57-6 代替 7242-92-4	 80874-61-9	37%
LB73	 56419-24-0 代替 7242-92-4	 80874-61-9	40%

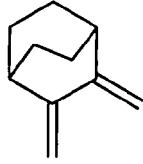
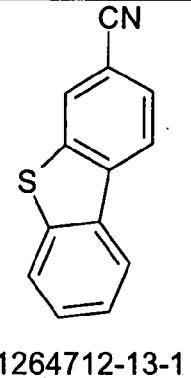
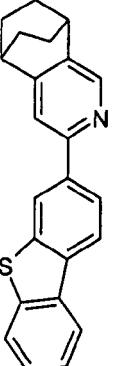
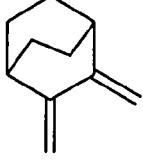
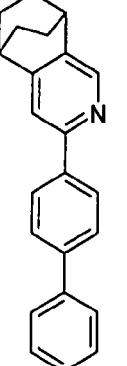
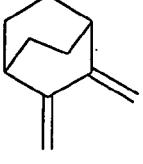
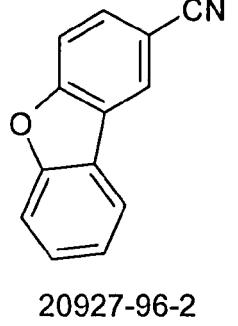
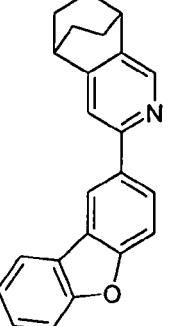
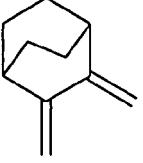
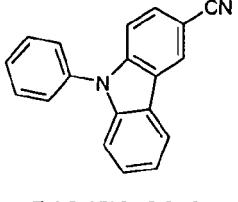
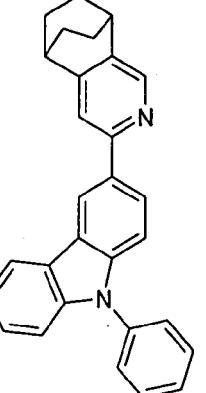
實施例 LB74：

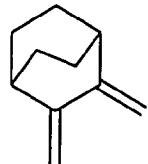
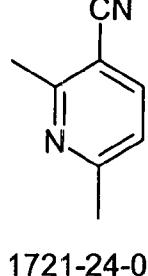
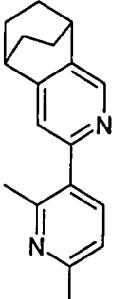
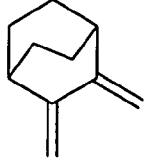
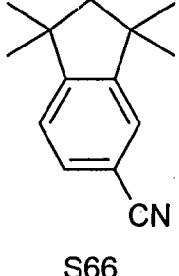
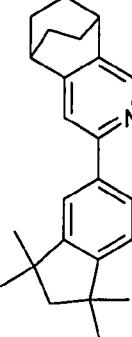
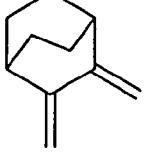
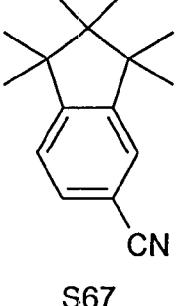
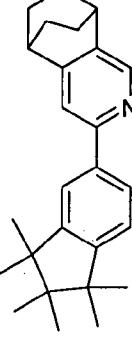
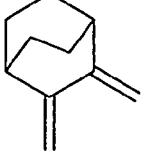
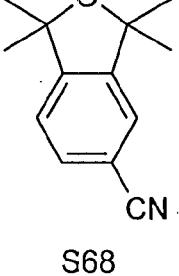
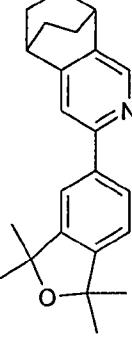


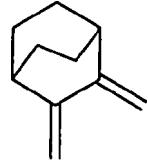
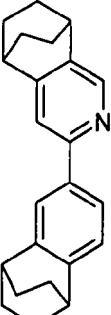
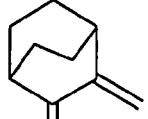
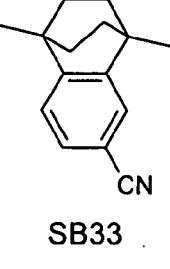
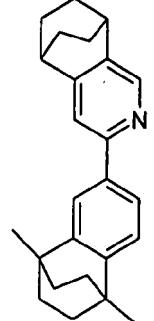
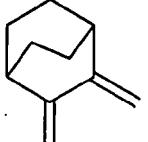
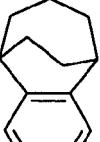
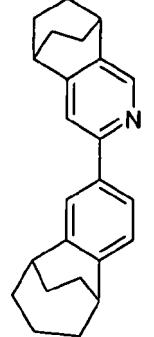
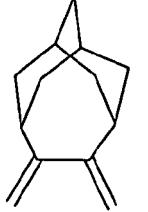
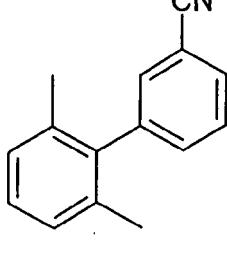
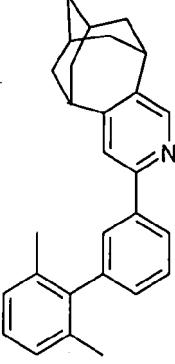
製備類似於 M. Ohashi 等人之 J. Am. Chem. Soc, 2011, 133, 18018。將 13.4 克(100 毫莫耳)的 2,3-二亞甲基雙環[2.2.2]辛烷[36439-79-9], 5.2 克(50 毫莫耳)的苯甲腈[100-47-0]、1.4 克(5 毫莫耳)的雙環辛二烯鎳(0) [1295-35-8]、5.6 克(20 毫莫耳)的三環己膦[2622-14-2]和 200 毫升的鄰二甲苯之混合物在溫和回流下加熱 30 小時，同時通入溫和氰流。冷卻之後，將混合物經由矽藻土床過濾，及在真空中移除溶劑。將殘餘物在球形凸管中蒸餾二次。產率：6.4 克(27 毫莫耳)，54%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 98%。

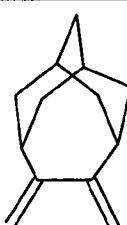
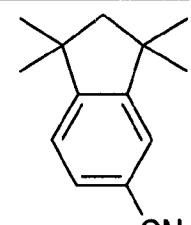
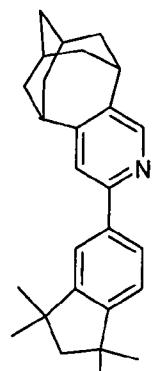
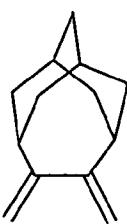
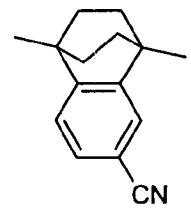
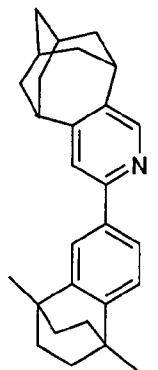
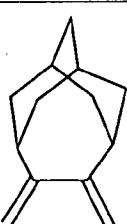
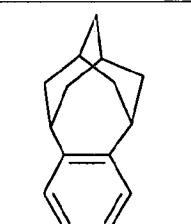
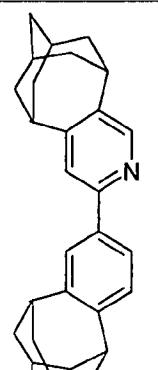
可類似地製備下列化合物：

實施例	烯烴	腈	產物	產率
LB75	 36439-79-9	 2102-15-0		50%
LB76	 36439-79-9	 29021-90-7		52%
LB77	 36439-79-9	 890134-27-7		41%
LB78	 36439-79-9	 782504-06-7		48%

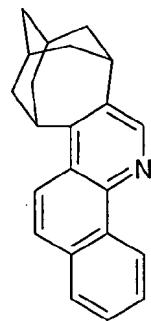
LB79	 36439-79-9	 1264712-13-1		18%
LB80	 36439-79-9	 2920-38-9		54%
LB81	 36439-79-9	 20927-96-2		53%
LB82	 36439-79-9	 540473-66-0		45%

LB83	 36439-79-9	 1721-24-0		49%
LB84	 36439-79-9	 S66		47%
LB85	 36439-79-9	 S67		46%
LB86	 36439-79-9	 S68		51%

LB87	 36439-79-9	 SB32		57%
LB88	 36439-79-9	 SB33		52%
LB89	 36439-79-9	 SB34		43%
LB90	 95411-74-8	 192699-47-1		44%

LB91	 95411-74-8	 S66		47%
LB92	 95411-74-8	 SB33		48%
LB93	 95411-74-8	 SB35		50%

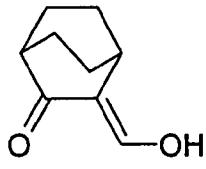
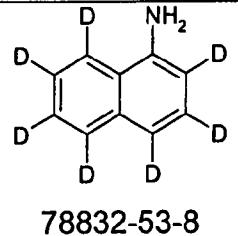
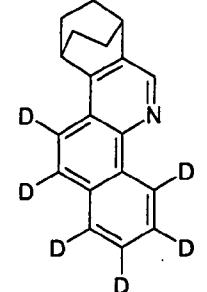
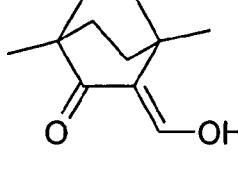
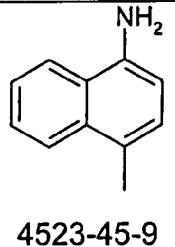
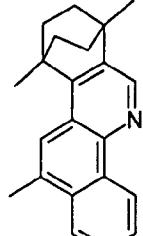
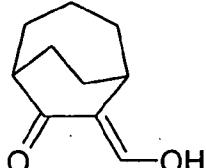
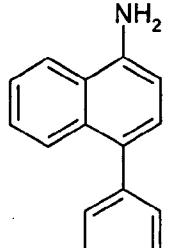
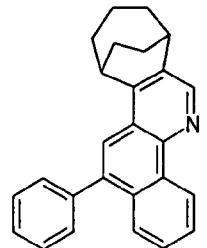
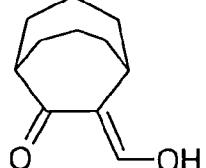
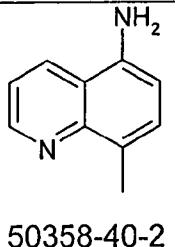
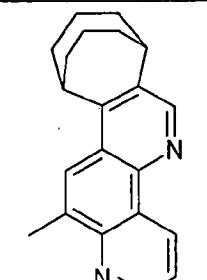
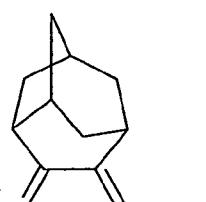
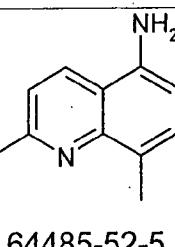
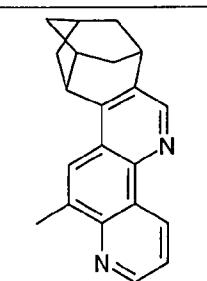
實施例 LB94 :



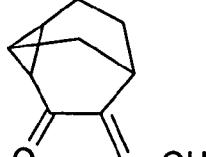
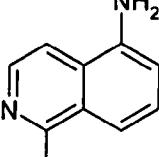
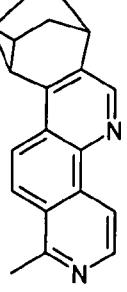
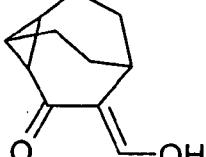
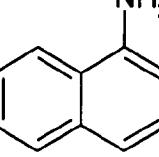
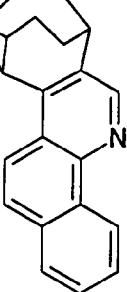
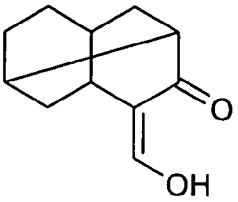
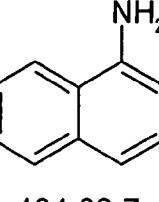
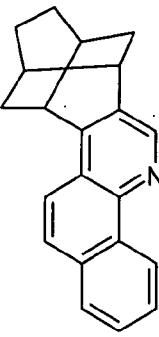
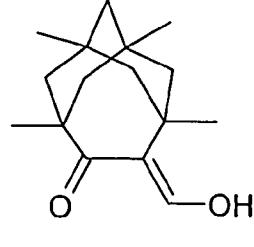
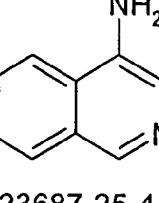
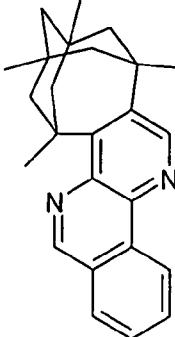
將 19.2 克 (100 毫莫耳) 的 5-[1-羥亞甲-[E]-基-9-三環
[4.3.1.1*3,8*]十一-4-酮 (SB22) 及 14.3 克 (100 毫莫耳) 的 1-

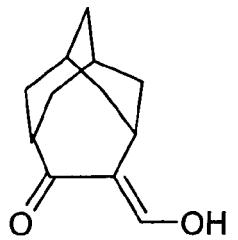
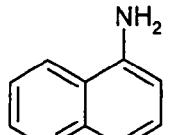
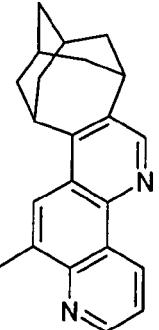
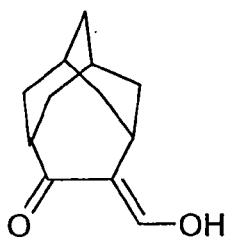
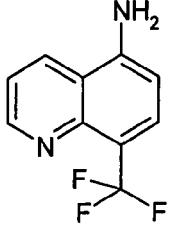
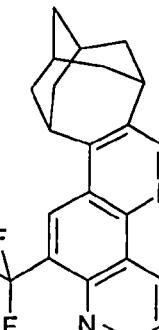
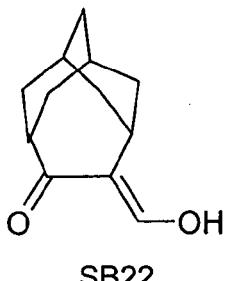
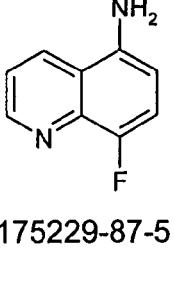
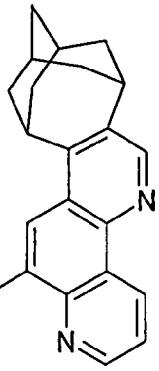
胺基-萘[134-32-7]之混合物在水分離器上緩慢加熱至 160 °C，在此期間，將在反應期間所形成的水緩慢地從熔體蒸餾掉。在 160 °C 下 10 小時之後，緩慢滴加 100 毫升的甲苯，及經由水分離器將此蒸餾出來，以便從該熔體和該裝置除去殘留水。在氬逆流中將約 300 克多磷酸加至以此方式得到的深褐色熔體，及將混合物在 160 °C 下攪拌另 16 小時。冷卻至 120 °C 之後，將 400 毫升的水滴加到黑色黏稠熔體(注意：放熱!)，及繼續攪拌，直至熔體已完全均勻化，在此期間棕色固體沉澱出來。將懸浮液轉移至含有 2 公升水的燒杯中，將混合物攪拌另 1 小時，及將固體以抽吸濾出，並以 300 毫升的水洗滌一次。抽乾後，將固體再懸浮於 1 公升的 15 重量% 氨溶液，並將混合物攪拌另 1 小時，及再次將固體以抽吸濾出，用水洗滌直至中性，接著抽乾。將固體溶解在 500 毫升的二氯甲烷中，以飽和氯化鈉溶液洗滌溶液，及將有機相經硫酸鎂乾燥。移除乾燥劑後，將溶液蒸發，及將玻璃狀殘餘物通過用二氯甲烷管柱在氧化鋁(鹼性，活性級 1)上，及在矽膠上二次。將以此方式所獲得之固體從 DMF/EtOH 再結晶三次且最後進行分昇華二次(p 約 10^{-5} 毫巴， T 約 290 °C)。產率：15.0 克(50 毫莫耳)，50%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99.9%。

可類似地製備下列化合物：

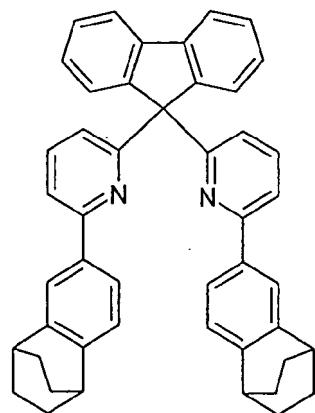
實施例	β-羥- 亞甲基酮	胺	產物	產率
LB95	 SB23	 78832-53-8		47%
LB96	 SB24	 4523-45-9		45%
LB97	 SB25	 87833-80-5		41%
LB98	 SB26	 50358-40-2		43%
LB99	 SB27	 64485-52-5		45%



LB100	 SB28	 20335-61-9		19%
LB101	 SB29	 134-32-7		22%
LB102	 SB30	 134-32-7		46%
LB103	 SB31	 23687-25-4		14%

LB104	 SB22	 50358-40-2		43%
LB105	 SB22	 161431-57-8		28%
LB106	 SB22	 175229-87-5		29%

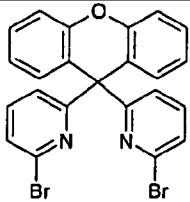
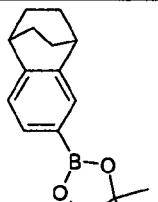
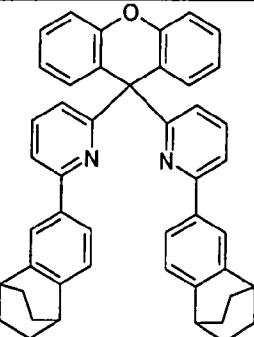
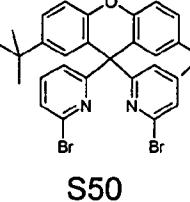
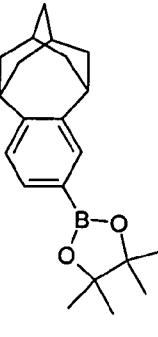
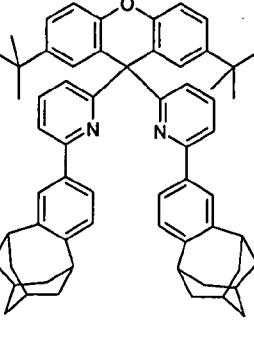
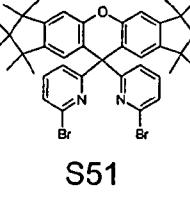
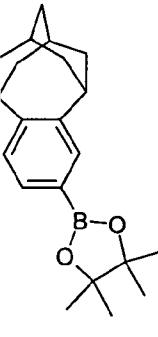
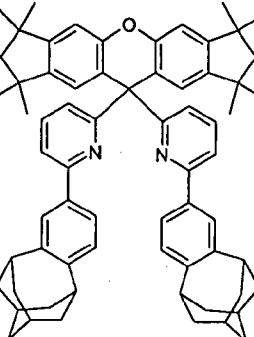
實施例 LB107：四牙配位基



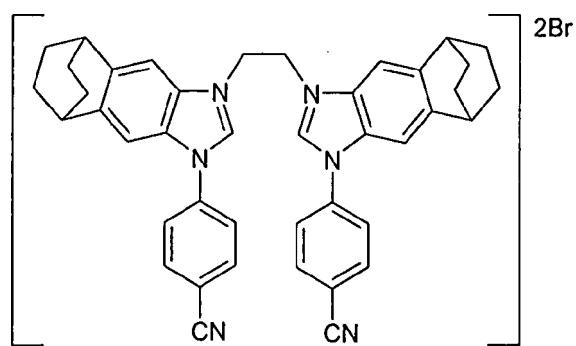
將 47.8 克 (100 毫莫耳) 的 9,9-雙(6-溴吡啶-2-基)茀 [1323362-54-4]、65.4 克 (230 毫莫耳) 的 SB1、42.4 克 (400

毫莫耳)的碳酸鈉、1.2 克(1 毫莫耳)的肆-三苯聯鉑(0)、300 毫升甲苯、200 毫升二噁烷和 300 毫升水之混合物在回流下加熱 30 小時。在冷卻之後，將有機相分離，經由矽藻土床過濾，以 300 毫升甲苯沖洗矽藻土，將合併的濾液以每次 300 毫升水洗滌三次，經硫酸鎂乾燥且接著在真空中從甲苯除去。將殘餘物從添加少量乙酸乙酯的乙醇再結晶三次，且最後以分昇華(p 約 10^{-5} 毫巴， T 約 300°C)除去低沸騰組份及非揮發性次要組分。產率：32.3 克(51 毫莫耳)，51%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99.5%。

可類似地製備下列化合物：

實施例	起始材料	起始材料	產物	產率
LB108	 1421759-18-3	 SB1		50%
LB109	 S50	 SB4		55%
LB110	 S51	 SB4		53%

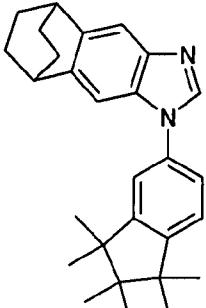
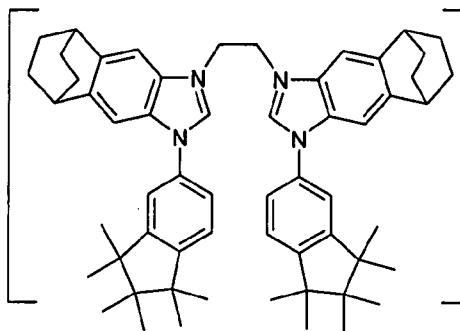
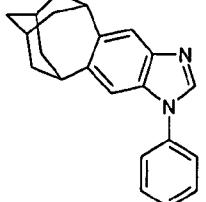
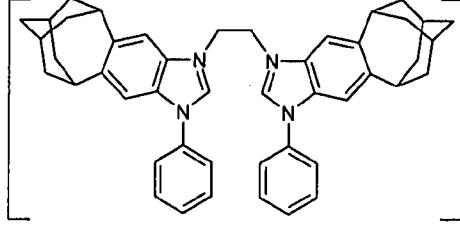
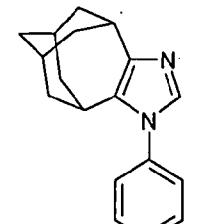
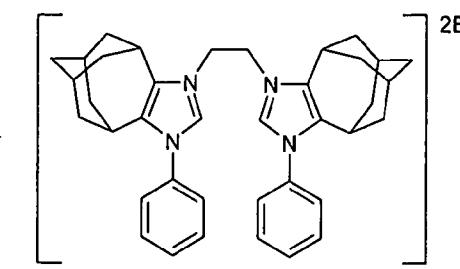
實施例 LB111：四牙配位基



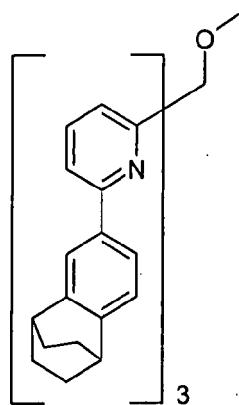
步驟類似於 C. Cao 等人之 *Synth. Commun.* 2012, 42, 380。將 15.0 克 (50 毫莫耳) 的 LB43 B) 和 4.7 克 (25 毫 876743

莫耳)的 1,2-二溴乙烷 [106-93-4] 之混合物在熱壓器中於 120°C 下加熱 6 小時。在冷卻之後，將固體團塊溶解在 100 毫升第三丁基甲醚中，以攪拌均勻化，濾出白色固體，以每次 50 毫升第三丁基甲醚洗滌二次且在真空中乾燥。產率：15.8 克 (20 毫莫耳)，80%；純度：根據 ¹H-NMR 約 98.0%。

可類似地製備下列化合物：

實施例	咪唑	配位基	產率
LB112		 $^{2\text{Br}}$	81%
LB113		 $^{2\text{Br}}$	80%
LB114		 $^{2\text{Br}}$	83%

實施例 LB115：六牙配位基

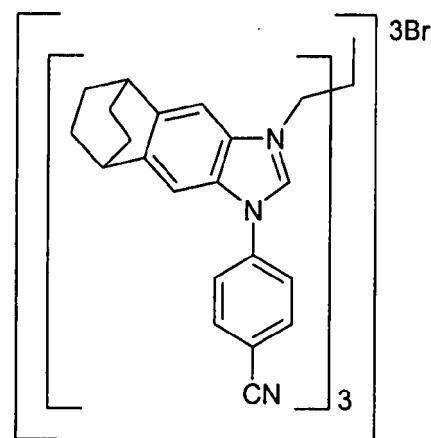


將 51.4 克 (100 毫莫耳) 的 參 (6-溴 吡啶-2-基) 甲 氧 基 甲 烷 [336158-91-9] 、 93.8 克 (330 毫莫耳) 的 SB1 、 42.4 克 (400 毫莫耳) 的 碳 酸 鈉 、 1.2 克 (1 毫莫耳) 的 肆 三 苯 鋰 鈀 (0) 、 500 毫升 甲 苯 、 300 毫升 二 噻 烷 和 500 毫升 水 之 混 合 物 在 回 流 下 加 热 36 小 時 。 在 冷 却 之 后 ， 將 有 機 相 分 離 ， 經 由 砂 藻 土 床 過 濾 ， 以 400 毫升 甲 苯 沖 洗 砂 藻 土 ， 將 合 併 的 濾 液 以 每 次 300 毫升 水 洗 滌 三 次 ， 經 硫 酸 鎂 乾 燥 且 接 著 在 真 空 中 除 去 甲 苯 。 將 殘 餘 物 從 添加 少 量 的 乙 酸 乙 酯 之 異 丙 醇 再 結 晶 三 次 ， 且 最 後 以 分 升 華 (p 約 10^{-5} 毫 巴 ， T 約 310°C) 除 去 低 沸 謂 組 份 及 非 挥 發 性 次 要 組 分 。 產 率 : 36.6 克 (47 毫莫耳) , 47% ； 純 度 : 根 據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99.5% 。

可 類 似 地 製 備 下 列 化 合 物 :

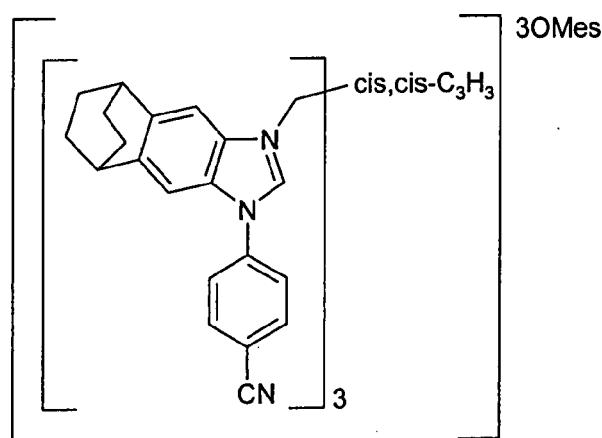
實施例	起始材料	起始材料	產物	產率
LB116	<p>760177-68-2</p>	<p>SB4</p>		50%
LB117	<p>197776-47-9</p>	<p>SB2</p>		45%

實施例 LB118：六牙配位基



步驟類似於 LB111，其中 1,2-二溴乙烷係以 5.2 克 (16.7 毫莫耳) 的 1,1,1-參(溴甲基)乙烷 [60111-68-4] 代替。產率：14.5 克 (12 毫莫耳)，72%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99.0%。

可類似地製備化合物 LB119：



將 1,1,1-參(溴甲基)乙烷以 6.1 克 (16.7 毫莫耳) 的順，順-1,2,3-環丙烷三甲醇三甲烷磺酸鹽 [945230-85-3] 代替。產率：16.5 克 (13 毫莫耳)，78%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99.0%。

C：金屬錯合物的合成

1) 芳基吡啶、芳基咪唑或芳基苯並咪唑類型之全同配位基 (Homoleptic) 參-面向鋠錯合物：

變型 A：參乙醯丙酮鋠(III)作為鋠起始材料

將 10 毫莫耳參乙醯丙酮鋠(III) [15635-87-7] 與 40-60 毫莫耳 (較佳 40 毫莫耳) 配位基 L、隨意 1 - 10 克之惰性高沸點添加劑 - 通常在作為熔融助劑或溶劑 (諸如十六烷、間-聯三苯、聯仲三苯、二苯基醚、3-苯氧基甲苯、1,2-、1,3-、1,4-雙苯氧基苯、氧化三苯膦、環丁砜、18-冠醚-6、三乙二醇、甘油、聚乙二醇、酚、1-萘酚、等等) 中，及玻璃包覆之磁攪拌棒之混合物在真空 (10^{-5} 毫巴) 中在厚壁的 50 毫升玻璃安瓿中熔融。將安瓿在指示的溫度下加

熱經指示的時間，在此期間藉助於磁攪拌棒來攪拌熔融混合物。為了防止配位基在相對冷的安瓿部件上昇華，整個安瓿必須具有指示之溫度。或者，合成可在具有玻璃插入物的攪拌熱壓器中進行。在冷卻之後(注意：安瓿通常係在壓力下!)，將安瓿打開，將燒結餅在 100 毫升懸浮介質中(選擇懸浮介質以使配位基可輕易地溶解，但是金屬錯合物在其中具有低溶解度，典型的懸浮介質為甲醇、乙醇、二氯甲烷、丙酮、THF、乙酸乙酯、甲苯、等等)以 100 克玻璃珠(3 毫米直徑)攪拌 3 小時且在過程中以機械方式消解。從玻璃珠傾析細懸浮液，將固體以抽吸濾出，以 50 毫升懸浮介質沖洗且在真空中乾燥。將乾固體放在連續熱萃取器中的 3-5 公分深的氧化鋁床上(氧化鋁，鹼性，活性級 1)及接著以萃取劑萃取(初引入量約 500 毫升，選擇萃取劑，以使錯合物在高溫下可易於溶解在其中且當冷卻時於其中具有低的溶解度，特別適合的萃取劑為烴，諸如甲苯、二甲苯、對稱三甲苯、萘、鄰-二氯苯，鹵化脂族烴通常不適合，因為其可使錯合物鹵化或分解)。當萃取完成時，將萃取劑在真空中蒸發至約 100 毫升。在萃取劑中具有非常好的溶解度之金屬錯合物係藉由滴加 200 毫升甲醇而結晶。將以此方式獲得之懸浮液的固體以抽吸濾出，以約 50 毫升甲醇洗滌一次且乾燥。在乾燥之後，金屬錯合物的純度係利用 NMR 及/或 HPLC 測定。若純度低於 99.5%，則重複熱萃取步驟，第二次萃取省略氧化鋁床。當達成 99.5-99.9% 之純度時，則將金屬錯

合物加熱或昇華。加熱係在高真空下(p 約 10^{-6} 毫巴)及在從約 $200-300^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內進行，具有分子量大於約 1300 g/mol 之錯合物為較佳。昇華在高真空(p 約 10^{-6} 毫巴)及在從約 $230-400^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內進行，且昇華較佳地以分昇華的形式進行。可易溶於有機溶劑中的錯合物亦可另外在矽膠上進行層析。

若使用掌性配位基，則經衍生之 fac-金屬錯合物係以非鏡像異構物混合物的形式製得。在點群 C3 中的鏡像異構物對 Λ, Δ 在萃取劑中通常具有比在點群 C1 上顯著更低的溶解度，其因此富含在母液中。以此方法時常有可能分離 C3 非鏡像異構物與 C1 非鏡像異構物。此外，非鏡像異構物亦可藉由層析術分離。若在點群 C1 中的配位基係以純鏡像異構性形式使用，則在點群 C3 中形成鏡像異構物對 Λ, Δ 。非鏡像異構物可藉由結晶或層析分離且因此獲得為鏡像異構上純化合物。

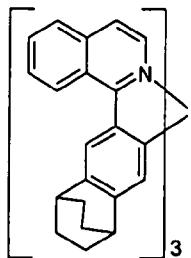
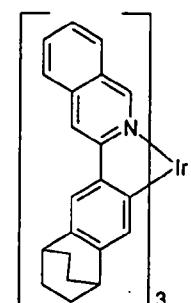
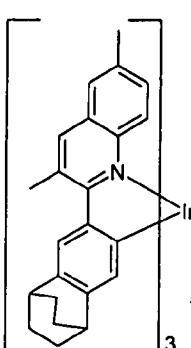
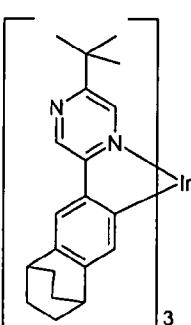
變型 B：參-(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮根)鋨(III)作為鋨起始材料

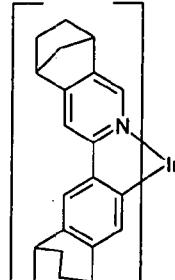
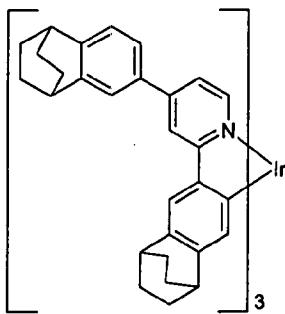
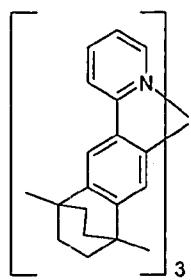
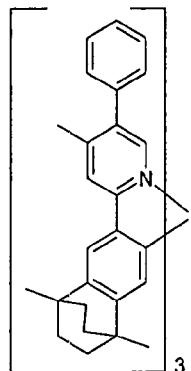
步驟類似於變型 A，使用 10 毫莫耳參(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮)鋨[99581-86-9]代替 10 毫莫耳參乙醯丙酮根鋨(III)[15635-87-7]。使用此起始材料是有利的，因為所獲得的粗製產物之純度常常比變型 A 的例子更好。此外，在安瓿中積聚的壓力通常不是那麼顯著。

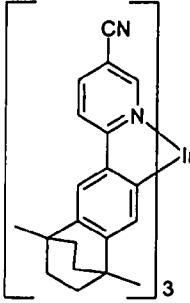
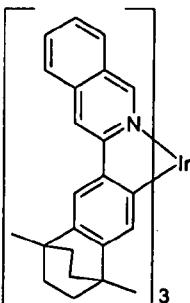
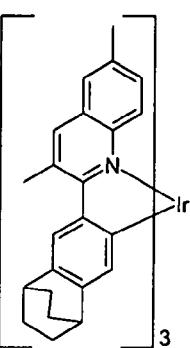
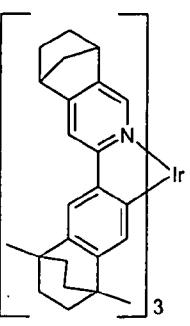
變型 C：[反,順-二氯(雙乙醯丙酮根(acetonato)]銻(III)酸
鈉作為銻起始材料

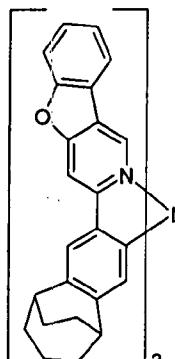
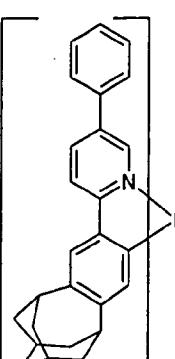
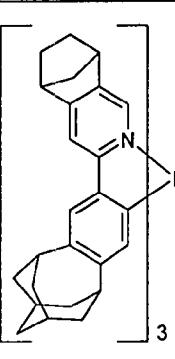
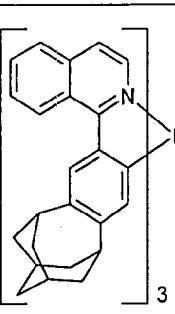
將 10 毫莫耳[反,順-二氯(雙乙醯丙酮根)銻(III)酸鈉
[876296-21-8]與 60 毫莫耳配位基在 50 毫升乙二醇、丙二
醇或二乙二醇中之混合物在溫和的氬流下在溫和回流下加
熱經指示的時間。在冷卻至 60°C 之後，將反應混合物以
50 毫升乙醇與 50 毫升 2N 氢氯酸之混合物在攪拌下稀釋
並攪拌另外 1 小時，將沉澱之固體以抽吸濾出，以每次
30 毫升乙醇洗滌三次且接著在真空中乾燥。藉由熱萃取
或層析術及分昇華純化，如在 A 項中所述。

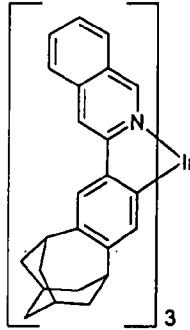
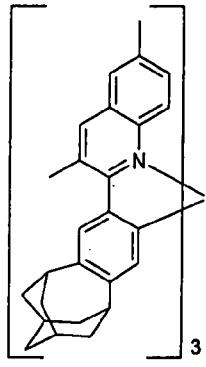
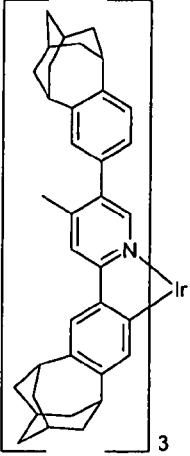
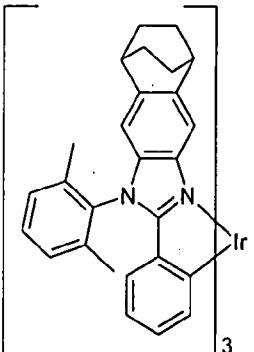
實施例	配位基 L	Ir 錫合物 非鏡像異構物	變型 反應介質 熔化助劑 反應溫度 反應時間 懸浮介質 萃取劑	產率
Ir(LB1) ₃	LB1		A --- --- 270°C 24 小時 EtOH 乙酸乙酯	48%
Ir(LB1) ₃	LB1		C 丙二醇 --- RF 100 小時 --- 鄰二甲苯	40%
Ir(LB2) ₃	LB2		A --- --- 270°C 24 小時 EtOH 乙酸乙酯	50%
Ir(LB3) ₃	LB3		如關於 Ir(LB2) ₃	52%

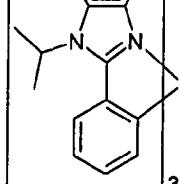
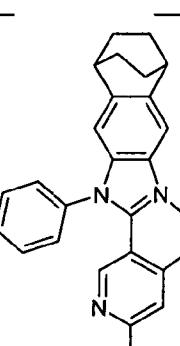
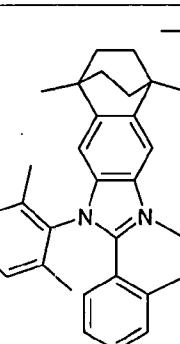
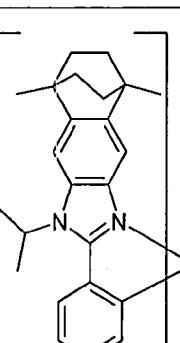
Ir(LB4) ₃	LB4		如關於 Ir(LB2) ₃	47%
Ir(LB5) ₃	LB5		如關於 Ir(LB2) ₃	38%
Ir(LB6) ₃	LB6		A --- 氫醌 280°C 40 小時 EtOH 乙酸乙酯	13%
Ir(LB7) ₃	LB7		A --- --- 280°C 30 小時 EtOH 乙酸乙酯/環己烷 1:1	33%

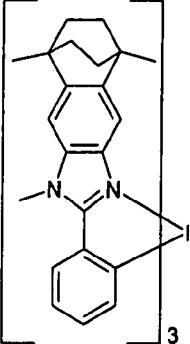
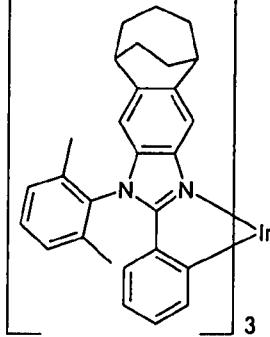
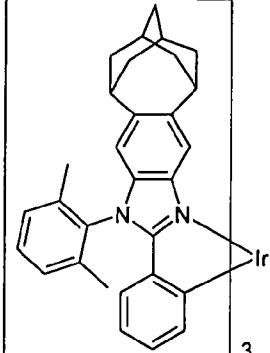
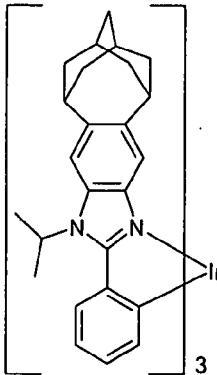
Ir(LB8) ₃	LB8	 $\Delta, \Delta\text{-C3}$	如關於 Ir(LB2) ₃	24%
Ir(LB9) ₃	LB9		A --- --- 270°C 24 小時 --- --- 層析 矽膠 / 甲苯	38%
Ir(LB10) ₃	LB10		如關於 Ir(LB2) ₃	43%
Ir(LB11) ₃	LB11		如關於 Ir(LB2) ₃	41%

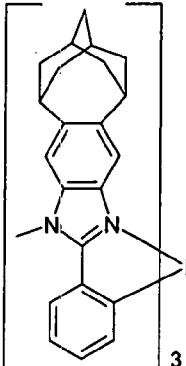
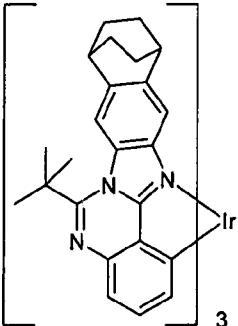
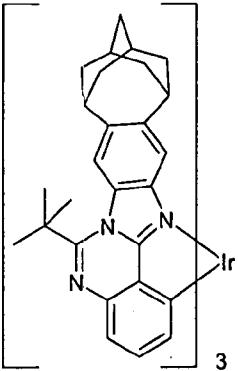
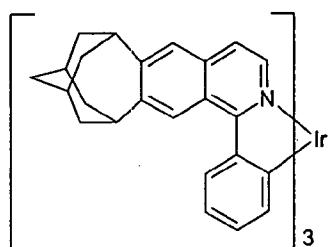
Ir(LB12) ₃	LB12		如關於 Ir(LB2) ₃	33%
Ir(LB13) ₃	LB13		如關於 Ir(LB2) ₃	40%
Ir(LB14) ₃	LB14		B --- 氫醌 280°C 40 小時 EtOH 乙酸乙酯	10%
Ir(LB15) ₃	LB15		如關於 Ir(LB2) ₃	20%

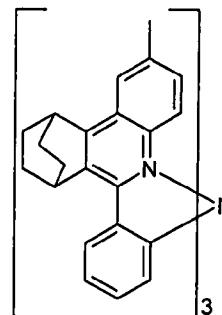
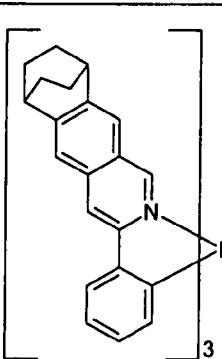
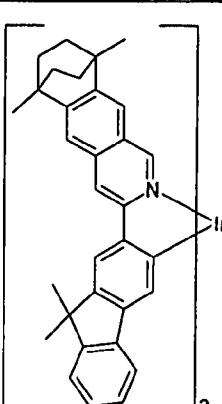
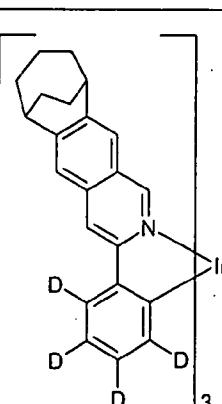
Ir(LB16) ₃	LB16	 $\Lambda,\Delta\text{-C3}$	如關於 Ir(LB2) ₃	16%
Ir(LB17) ₃	LB17		如關於 Ir(LB2) ₃	36%
Ir(LB18) ₃	LB18	 $\Lambda,\Delta\text{-C3}$	B --- --- 280°C 24 小時 --- --- 層析 砂膠 正庚烷:DCM 8:1	34%
Ir(LB19) ₃	LB19		如關於 Ir(LB2) ₃	46%

Ir(LB20) ₃	LB20		如關於 Ir(LB2) ₃	39%
Ir(LB21) ₃	LB21		如關於 Ir(LB14) ₃	9%
Ir(LB22) ₃	LB22		B --- --- 275°C 20 小時 --- --- 層析 矽膠 環己烷	30%
Ir(LB33) ₃	LB33		A --- --- 280°C 24 小時 EtOH 乙酸乙酯	45%

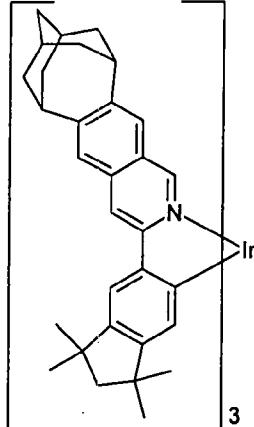
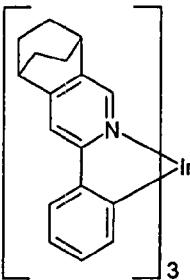
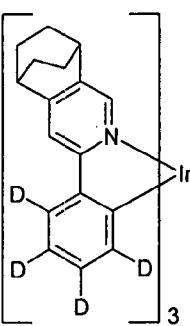
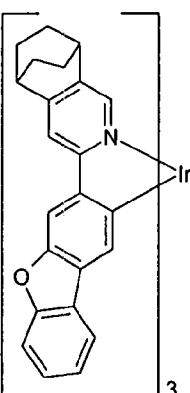
$\text{Ir}(\text{LB34})_3$	LB34		如關於 $\text{Ir}(\text{LB33})_3$	40%
$\text{Ir}(\text{LB35})_3$	LB35		A --- --- 280°C 45 小時 EtOH 甲苯	36%
$\text{Ir}(\text{LB36})_3$	LB36		如關於 $\text{Ir}(\text{LB33})_3$	37%
$\text{Ir}(\text{LB37})_3$	LB37		如關於 $\text{Ir}(\text{LB33})_3$	27%

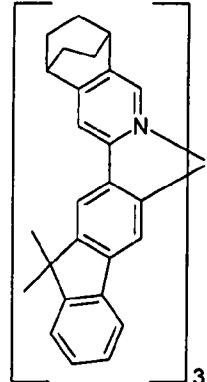
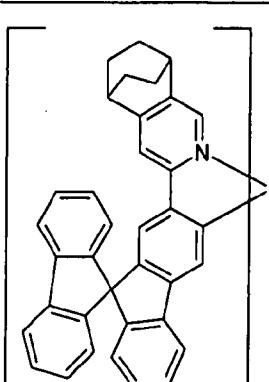
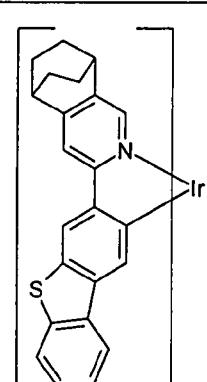
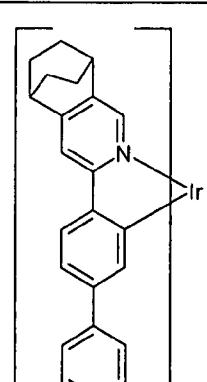
Ir(LB38) ₃	LB38		如關於 Ir(LB33) ₃	35%
Ir(LB39) ₃	LB39		如關於 Ir(LB33) ₃	17%
Ir(LB40) ₃	LB40		如關於 Ir(LB33) ₃	39%
Ir(LB41) ₃	LB41		如關於 Ir(LB33) ₃	32%

Ir(LB42) ₃	LB42		如關於 Ir(LB33) ₃	35%
Ir(LB55) ₃	LB55		A --- --- 290°C 120 小時 丙酮 甲苯	40%
Ir(LB56) ₃	LB56		A --- --- 290°C 120 小時 丙酮 甲苯	38%
Ir(LB57) ₃	LB57		如關於 Ir(LB2) ₃	44%

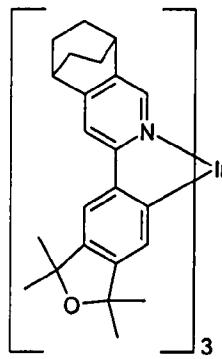
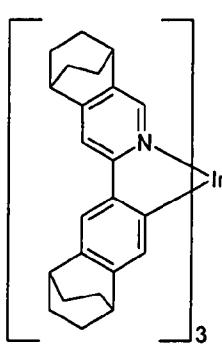
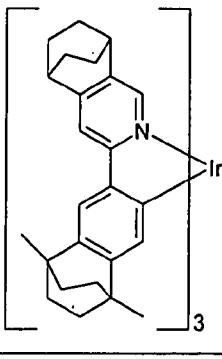
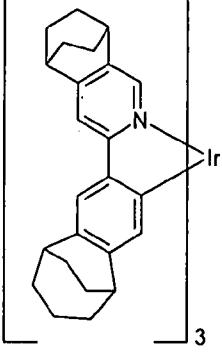
Ir(LB59) ₃	LB59		如關於 Ir(LB14) ₃	7%
Ir(LB68) ₃	LB68		如關於 Ir(LB2) ₃	42%
Ir(LB69) ₃	LB69		如關於 Ir(LB2) ₃	40%
Ir(LB70) ₃	LB70		如關於 Ir(LB2) ₃	29%

非鏡像異構物混合物

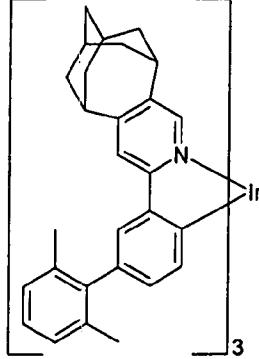
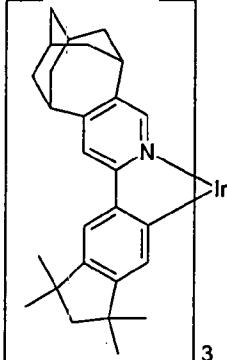
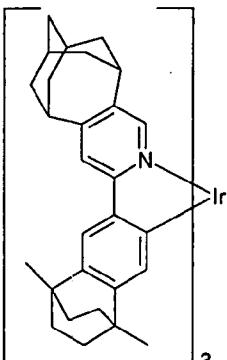
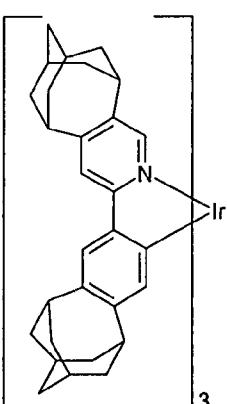
Ir(LB71) ₃	LB71		A --- --- 270°C 20 小時 --- --- 層析 矽膠 環己烷	42%
Ir(LB74) ₃	LB74		如關於 Ir(LB2) ₃	50%
Ir(LB75) ₃	LB75		如關於 Ir(LB2) ₃	40%
Ir(LB76) ₃	LB76		如關於 Ir(LB2) ₃	40%

$\text{Ir}(\text{LB77})_3$	LB77		如關於 $\text{Ir}(\text{LB2})_3$	43%
$\text{Ir}(\text{LB78})_3$	LB78		如關於 $\text{Ir}(\text{LB2})_3$	42%
$\text{Ir}(\text{LB79})_3$	LB79		如關於 $\text{Ir}(\text{LB2})_3$	34%
$\text{Ir}(\text{LB80})_3$	LB80		如關於 $\text{Ir}(\text{LB2})_3$	47%

$\text{Ir}(\text{LB81})_3$	LB81		如關於 $\text{Ir}(\text{LB2})_3$	45%
$\text{Ir}(\text{LB83})_3$	LB83		A --- --- 285°C 30 小時 EtOH 鄰二甲苯	31%
$\text{Ir}(\text{LB84})_3$	LB84		A --- --- 275°C 22 小時 EtOH 環己烷	50%
$\text{Ir}(\text{LB85})_3$	LB85		如關於 $\text{Ir}(\text{LB4})_3$	47%

$\text{Ir}(\text{LB86})_3$	LB86		如關於 $\text{Ir}(\text{LB84})_3$	52%
$\text{Ir}(\text{LB87})_3$	LB87		如關於 $\text{Ir}(\text{LB84})_3$	46%
$\text{Ir}(\text{LB88})_3$	LB88		如關於 $\text{Ir}(\text{LB84})_3$	47%
$\text{Ir}(\text{LB89})_3$	LB89		如關於 $\text{Ir}(\text{LB84})_3$	32%

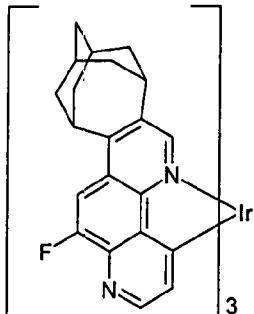
非鏡像異構物混合物

Ir(LB90)_3	LB90		如關於 Ir(LB2)_3	47%
Ir(LB91)_3	LB91		如關於 Ir(LB84)_3	43%
Ir(LB92)_3	LB92		如關於 Ir(LB84)_3	45%
Ir(LB93)_3	LB93		如關於 Ir(LB84)_3	40%

Ir(LB94) ₃	LB94		A --- 氫醌 270°C 20 小時 MeOH 層析 矽膠 二氯甲烷	47%
Ir(LB95) ₃	LB95		A --- 氫醌 280°C 28 小時 MeOH 層析 矽膠 二氯甲烷	31%
Ir(LB96) ₃	LB96		如關於Ir(LB94) ₃	45%
Ir(LB97) ₃	LB97		如關於Ir(LB94) ₃	41%
		非鏡像異構物混合物		

Ir(LB98) ₃	LB98		A --- 氫醌 290°C 25 小時 MeOH 層析 矽膠 二氯甲烷	18%
Ir(LB99) ₃	LB99		如關於Ir(LB98) ₃	25%
Ir(LB100) ₃	LB100		A --- 氫醌 260°C 25 小時 MeOH 層析 矽膠 二氯甲烷	13%
Ir(LB101) ₃	LB101		A --- 氫醌 260°C 25 小時 MeOH 層析 矽膠 乙酸乙酯	18%

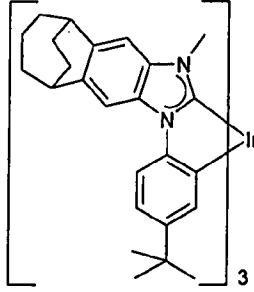
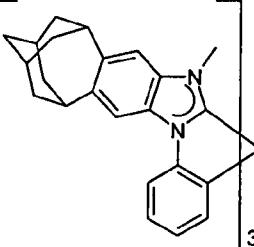
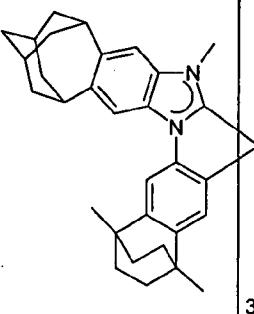
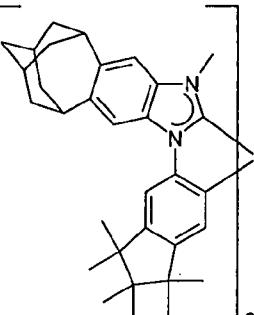
Ir(LB102)_3	LB102		如關於 Ir(LB94)_3	45%
Ir(LB103)_3	LB103		如關於 Ir(LB94)_3	48%
Ir(LB104)_3	LB104		如關於 Ir(LB98)_3	26%
Ir(LB105)_3	LB105		如關於 Ir(LB98)_3	18%

Ir(LB106) ₃	LB106		如關於 Ir(LB98) ₃	23%
------------------------	-------	---	---------------------------	-----

2) Arduengo 碳烯類型之全同配位基銻錯合物：

製備類似於 K. Tsuchiya 等人之 Eur. J. Inorg. Chem., 2010, 926。將 10 毫莫耳配位基、3 毫莫耳氯化銻(III)水合物、10 毫莫耳碳酸銀、10 毫莫耳碳酸鈉在 75 毫升 2-乙氧基乙醇中之混合物在回流下加熱 24 小時。在冷卻之後，添加 300 毫升水，將沉澱之固體以抽吸濾出，以 30 毫升水洗滌一次及以每次 15 毫升乙醇洗滌三次且在真空中乾燥。將以此方式獲得之 fac/mer 異構物混合物在矽膠上進行層析。接著將異構物進行分昇華，或在真空中除去溶劑(fac-Ir(LB49)₃、fac-Ir(LB50)₃、fac-Ir(LB51)₃)。

実施例	配位基 L	Ir錯合物 非鏡像異構物	産率
fac-Ir(LB43) ₃ mer-Ir(LB43) ₃	LB43		39% 11%
fac-Ir(LB44) ₃ mer-Ir(LB44) ₃	LB44		36% 10%
fac-Ir(LB45) ₃ mer-Ir(LB45) ₃	LB45		44% 11%
fac-Ir(LB46) ₃ mer-Ir(LB46) ₃	LB46		41% 5%

fac-Ir(LB47) ₃	LB47	 fac- Λ,Δ -C3	33%
fac-Ir(LB48) ₃	LB48		36%
fac-Ir(LB49) ₃	LB49		42%
fac-Ir(LB50) ₃	LB50		39%

fac-Ir(LB51) ₃	LB51		38%
fac-Ir(LB52) ₃	LB52		30%
fac-Ir(LB53) ₃	LB53		28%
fac-Ir(LB54) ₃	LB54		33%

3) $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 類型之鉻錯合物

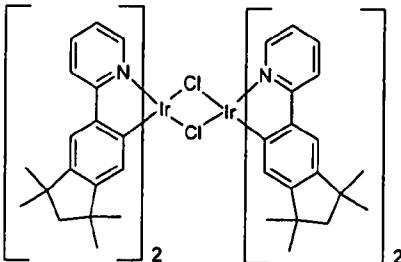
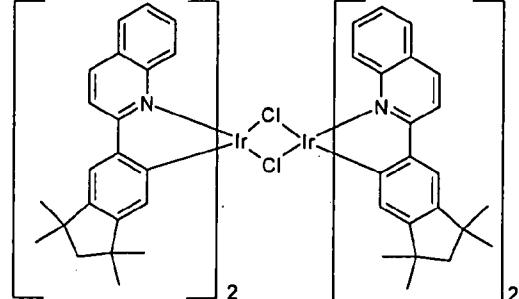
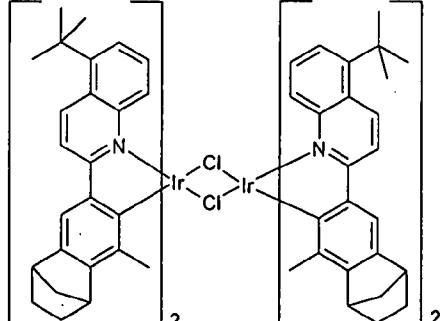
變型 A：

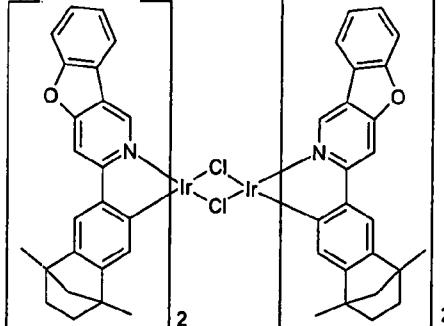
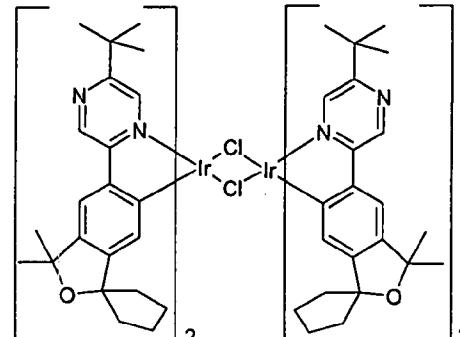
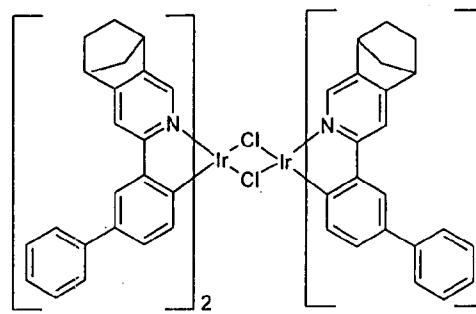
將 22 毫莫耳配位基、10 毫莫耳氯化鉻(III)水合物、75 毫升 2-乙氧基乙醇和 25 毫升水之混合物在回流下加熱 16-24 小時並劇烈攪拌。若配位基在回流下不溶解或完全不溶解在溶劑混合物中，則添加 1,4-二噁烷，直到形成溶

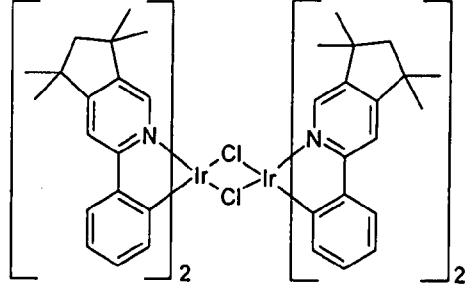
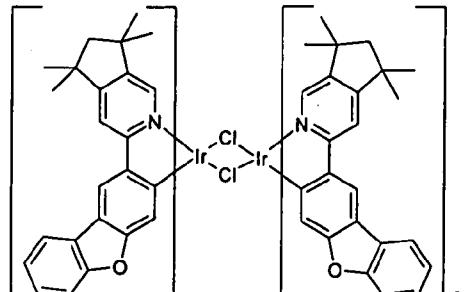
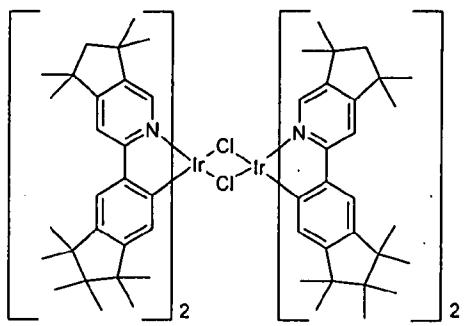
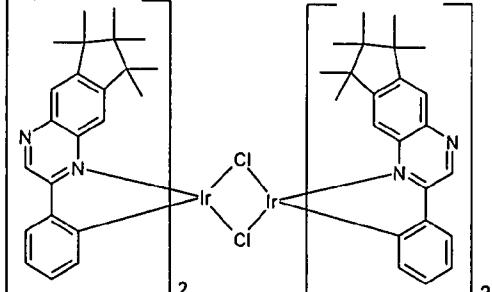
液為止。在冷卻之後，將沉澱之固體以抽吸濾出，以乙醇/水(1:1, v/v)洗滌二次且接著在真空中乾燥。使以此方式獲得之式 $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 之氯二聚物在沒有進一步純化下進行反應。

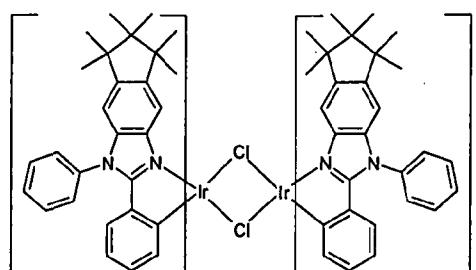
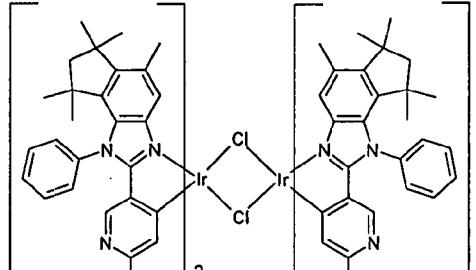
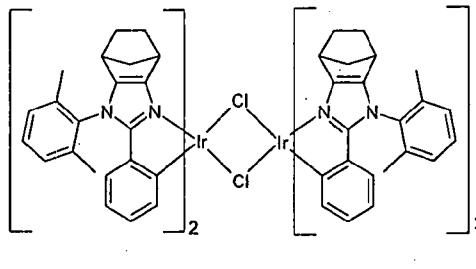
變型 B：

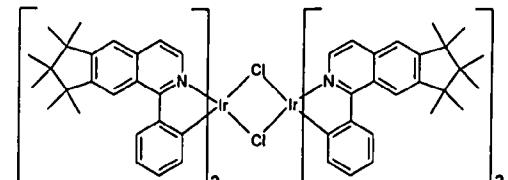
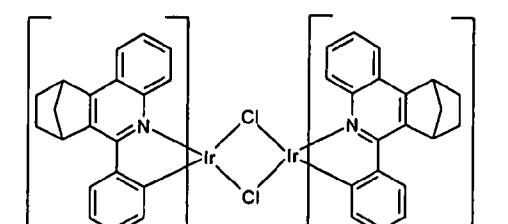
將 10 毫莫耳雙乙醯丙酮根二氯铱(III)酸鈉[770720-50-8]、24 毫莫耳配位基 L 之混合物及玻璃包覆之磁攪拌棒在厚壁的 50 毫升玻璃安瓿中在真空(10^{-5} 毫巴)中熔融。將安瓿在指示的溫度下加熱經指示的時間，在此期間熔融混合物係藉助於磁攪拌棒來攪拌。在冷卻之後 - 注意：安瓿通常係在壓力下！-，將安瓿打開，將燒結餅在 100 毫升指示之懸浮介質中(選擇懸浮介質，以使配位基可輕易地溶解，但是式 $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 之氯二聚物在其中具有低的溶解度，典型的懸浮介質為二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯、甲苯、等等)以 100 克玻璃珠(3 毫米直徑)攪拌 3 小時且同時以機械方式消解。從玻璃珠傾析細懸浮液，將固體 $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ (仍含有約 2 當量 NaCl ，在下文稱為粗製氯二聚物)以抽吸濾出且在真空中乾燥。使以此方式所獲得之式 $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 之粗製氯二聚物在沒有進一步純化下另外進行反應。

實施例	配位基 L	Ir錯合物 變型 溫度 / 時間 非鏡像異構物	產率
$[\text{Ir}(\text{L1})_2\text{Cl}]_2$	L1	 A	76%
$[\text{Ir}(\text{L2})_2\text{Cl}]_2$	L2	$\text{Ir}[(\text{L2})\text{Cl}]_2$ A	81%
$[\text{Ir}(\text{L5})_2\text{Cl}]_2$	L5	 A	61%
$[\text{Ir}(\text{L6})_2\text{Cl}]_2$	L6	$\text{Ir}[(\text{L6})\text{Cl}]_2$ A	74%
$[\text{Ir}(\text{L10})_2\text{Cl}]_2$	L10	 A 非鏡像異構物混合物	63%

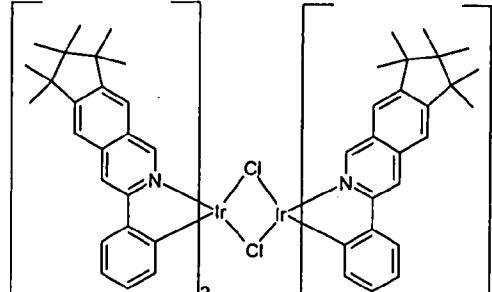
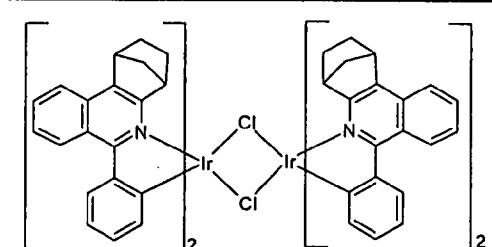
[Ir(L11) ₂ Cl] ₂	L11	 <p style="text-align: center;">A 非鏡像異構物混合物</p>	69%
[Ir(L12) ₂ Cl] ₂	L12	$\text{Ir}[(\text{L12})\text{Cl}]_2$ <p style="text-align: center;">B</p>	75%
[Ir(L14) ₂ Cl] ₂	L14		
[Ir(L21) ₂ Cl] ₂	L21	$\text{Ir}[(\text{L21})\text{Cl}]_2$ <p style="text-align: center;">A 非鏡像異構物混合物</p>	53%
[Ir(L25) ₂ Cl] ₂	L25	 <p style="text-align: center;">A 非鏡像異構物混合物</p>	73%

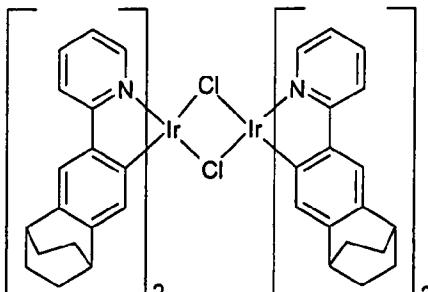
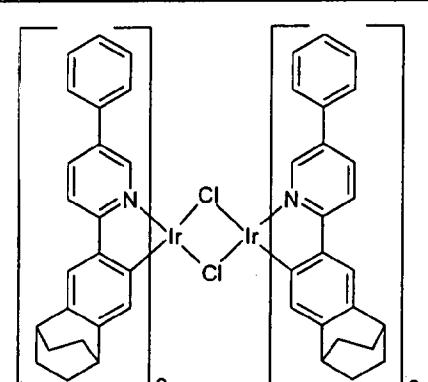
[Ir(L42) ₂ Cl] ₂	L42	 A	84%
[Ir(L47) ₂ Cl] ₂	L47	 A	80%
[Ir(L48) ₂ Cl] ₂	L48	 B 200°C / 80 小時	78%
[Ir(L53) ₂ Cl] ₂	L53	 A	46%
[Ir(L55) ₂ Cl] ₂	L55	$\text{Ir}[(\text{L55})\text{Cl}]_2$ A	44%

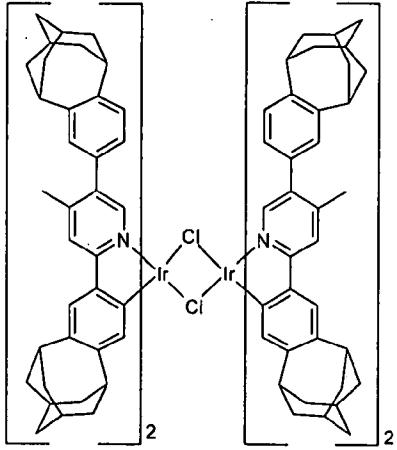
[Ir(L59) ₂ Cl] ₂	L59	[Ir(L59) ₂ Cl] ₂ A 非鏡像異構物混合物	57%
[Ir(L60) ₂ Cl] ₂	L60	[Ir(L60) ₂ Cl] ₂ A	63%
[Ir(L62) ₂ Cl] ₂	L62	[Ir(L62) ₂ Cl] ₂ B 240°C / 48 小時	65%
[Ir(L64) ₂ Cl] ₂	L64	 B 250°C / 80 小時	88%
[Ir(L72) ₂ Cl] ₂	L72	 B 270°C / 80 小時	78%
[Ir(L74) ₂ Cl] ₂	L74	 B 250°C / 80 小時	66%

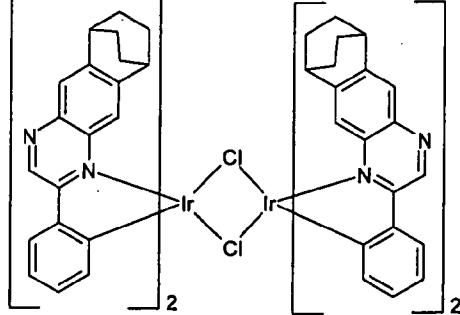
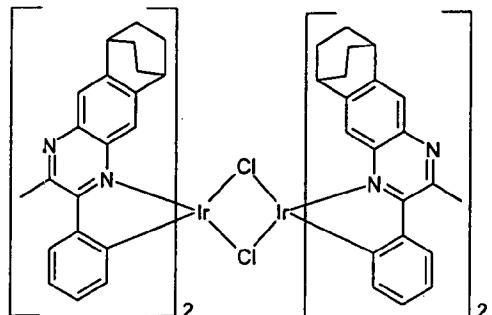
[Ir(L95) ₂ Cl] ₂	L95	 <p style="text-align: center;">B</p> <p style="text-align: center;">240°C / 60 小時</p>	88%
[Ir(L96) ₂ Cl] ₂	L96	如關於[Ir(L95) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L96) ₂ Cl] ₂	86%
[Ir(L100) ₂ Cl] ₂	L100	如關於[Ir(L95) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L100) ₂ Cl] ₂	87%
[Ir(L102) ₂ Cl] ₂	L102	 <p style="text-align: center;">B</p> <p style="text-align: center;">250°C / 60 小時</p> <p style="text-align: center;">非鏡像異構物混合物</p>	92%
[Ir(L103) ₂ Cl] ₂	L103	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L103) ₂ Cl] ₂	90%
[Ir(L104) ₂ Cl] ₂	L104	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L104) ₂ Cl] ₂	90%
[Ir(L105) ₂ Cl] ₂	L105	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L105) ₂ Cl] ₂	83%
[Ir(L106) ₂ Cl] ₂	L106	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L106) ₂ Cl] ₂	91%
[Ir(L107) ₂ Cl] ₂	L107	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L107) ₂ Cl] ₂	90%
[Ir(L108) ₂ Cl] ₂	L108	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L108) ₂ Cl] ₂	87%
[Ir(L109) ₂ Cl] ₂	L109	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L109) ₂ Cl] ₂	90%

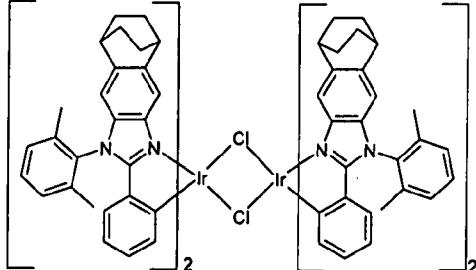
[Ir(L110) ₂ Cl] ₂	L110	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L110) ₂ Cl] ₂	92%
[Ir(L111) ₂ Cl] ₂	L111	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L111) ₂ Cl] ₂	89%
[Ir(L112) ₂ Cl] ₂	L112	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L112) ₂ Cl] ₂	84%
[Ir(L113) ₂ Cl] ₂	L113	[Ir(L113) ₂ Cl] ₂ B 260°C / 60 小時 非鏡像異構物混合物	78%
[Ir(L114) ₂ Cl] ₂	L114	[Ir(L114) ₂ Cl] ₂ B 280°C / 60 小時 非鏡像異構物混合物	64%
[Ir(L115a) ₂ Cl] ₂	L115a	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L115a) ₂ Cl] ₂	89%
[Ir(L115b) ₂ Cl] ₂	L115b	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L115b) ₂ Cl] ₂	91%
[Ir(L116) ₂ Cl] ₂	L116	如關於[Ir(L114) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L116) ₂ Cl] ₂	87%
[Ir(L117) ₂ Cl] ₂	L117	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L117) ₂ Cl] ₂	88%
[Ir(L118) ₂ Cl] ₂	L118	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L118) ₂ Cl] ₂	88%
[Ir(L119) ₂ Cl] ₂	L119	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L119) ₂ Cl] ₂	90%
[Ir(L120) ₂ Cl] ₂	L120	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L120) ₂ Cl] ₂	89%
[Ir(L121) ₂ Cl] ₂	L121	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L121) ₂ Cl] ₂	89%
[Ir(L122) ₂ Cl] ₂	L122	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L122) ₂ Cl] ₂	87%
[Ir(L123) ₂ Cl] ₂	L123	如關於[Ir(L102) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L123) ₂ Cl] ₂	93%

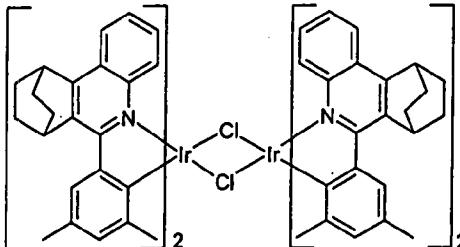
[Ir(L124) ₂ Cl] ₂	L124	[Ir(L124) ₂ Cl] ₂ B 250°C / 30 小時 非鏡像異構物混合物	78%
[Ir(L125) ₂ Cl] ₂	L125	如關於[Ir(L124) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L125) ₂ Cl] ₂	80%
[Ir(L126) ₂ Cl] ₂	L126	如關於[Ir(L124) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L126) ₂ Cl] ₂	67%
[Ir(L127) ₂ Cl] ₂	L127	[Ir(L127) ₂ Cl] ₂ B 260°C / 28 小時	69%
[Ir(L129) ₂ Cl] ₂	L129	 B 260°C / 30 小時	91%
[Ir(L136) ₂ Cl] ₂	L136	 B 280°C / 40 小時 非鏡像異構物混合物	85%
[Ir(L137) ₂ Cl] ₂	L137	如關於[Ir(L136) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L137) ₂ Cl] ₂	86%
[Ir(L138) ₂ Cl] ₂	L138	如關於[Ir(L136) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(L138) ₂ Cl] ₂	84%

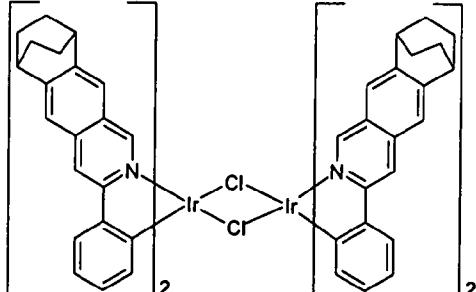
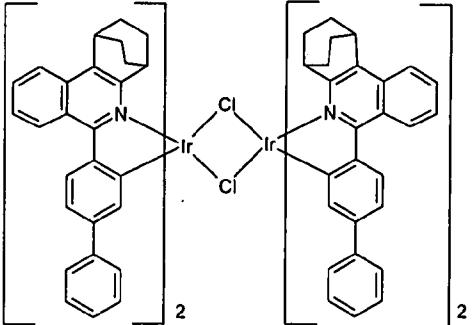
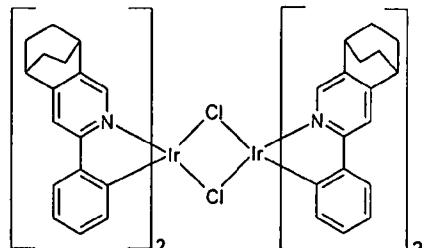
[Ir(LB1) ₂ Cl] ₂	LB1	 A	76%
[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂	LB2	 B	76%
		240°C / 20 小時	
[Ir(LB3) ₂ Cl] ₂	LB3	如關於[Ir(LB1) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB3) ₂ Cl] ₂	75%
[Ir(LB4) ₂ Cl] ₂	LB4	如關於[Ir(LB1) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB4) ₂ Cl] ₂	80%
[Ir(LB5) ₂ Cl] ₂	LB5	如關於[Ir(LB1) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB5) ₂ Cl] ₂	79%
[Ir(LB6) ₂ Cl] ₂	LB6	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB6) ₂ Cl] ₂	73%
[Ir(LB7) ₂ Cl] ₂	LB7	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB7) ₂ Cl] ₂	74%
[Ir(LB8) ₂ Cl] ₂	LB8	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB8) ₂ Cl] ₂	77%
[Ir(LB9) ₂ Cl] ₂	LB9	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB9) ₂ Cl] ₂	81%
[Ir(LB10) ₂ Cl] ₂	LB10	如關於[Ir(LB1) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB10) ₂ Cl] ₂	76%

[Ir(LB11) ₂ Cl] ₂	LB11	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB11) ₂ Cl] ₂	84%
[Ir(LB12) ₂ Cl] ₂	LB12	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB12) ₂ Cl] ₂	84%
[Ir(LB13) ₂ Cl] ₂	LB13	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB13) ₂ Cl] ₂	80%
[Ir(LB14) ₂ Cl] ₂	LB14	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB14) ₂ Cl] ₂	79%
[Ir(LB15) ₂ Cl] ₂	LB15	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB15) ₂ Cl] ₂	83%
[Ir(LB16) ₂ Cl] ₂	LB16	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB16) ₂ Cl] ₂	82%
[Ir(LB17) ₂ Cl] ₂	LB17	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB17) ₂ Cl] ₂	80%
[Ir(LB18) ₂ Cl] ₂	LB18	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB18) ₂ Cl] ₂	86%
[Ir(LB19) ₂ Cl] ₂	LB19	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB19) ₂ Cl] ₂	80%
[Ir(LB20) ₂ Cl] ₂	LB20	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB20) ₂ Cl] ₂	81%
[Ir(LB21) ₂ Cl] ₂	LB21	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB21) ₂ Cl] ₂	73%
[Ir(LB22) ₂ Cl] ₂	LB22	如關於[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂ 之 	86%

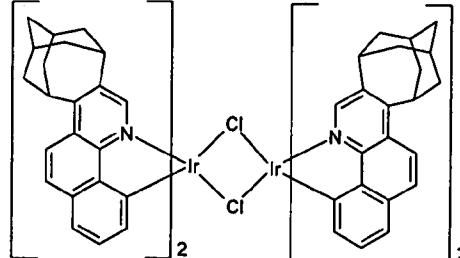
[Ir(LB23) ₂ Cl] ₂	LB23	 A	53%
[Ir(LB24) ₂ Cl] ₂	LB24	 B	60%
		250°C / 20 小時	
[Ir(LB25) ₂ Cl] ₂	LB25	如關於[Ir(LB24) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB25) ₂ Cl] ₂	60%
[Ir(LB26) ₂ Cl] ₂	LB26	如關於[Ir(LB24) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB26) ₂ Cl] ₂	52%
[Ir(LB27) ₂ Cl] ₂	LB27	如關於[Ir(LB24) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB27) ₂ Cl] ₂	64%
[Ir(LB28) ₂ Cl] ₂	LB28	如關於[Ir(LB24) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB28) ₂ Cl] ₂	67%
[Ir(LB29) ₂ Cl] ₂	LB29	如關於[Ir(LB23) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB29) ₂ Cl] ₂	53%
[Ir(LB30) ₂ Cl] ₂	LB30	如關於[Ir(LB24) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB30) ₂ Cl] ₂	52%
[Ir(LB31) ₂ Cl] ₂	LB31	如關於[Ir(LB24) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB31) ₂ Cl] ₂	59%
[Ir(LB32) ₂ Cl] ₂	LB32	如關於[Ir(LB24) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB32) ₂ Cl] ₂	66%

[Ir(LB33) ₂ Cl] ₂	LB33	 B 270°C / 60 小時	75%
[Ir(LB34) ₂ Cl] ₂	LB34	如關於[Ir(LB33) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB34) ₂ Cl] ₂	57%
[Ir(LB35) ₂ Cl] ₂	LB35	[Ir(LB35) ₂ Cl] ₂ B 285°C / 80 小時	48%
[Ir(LB36) ₂ Cl] ₂	LB36	如關於[Ir(LB33) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB36) ₂ Cl] ₂	77%
[Ir(LB37) ₂ Cl] ₂	LB37	如關於[Ir(LB33) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB37) ₂ Cl] ₂	60%
[Ir(LB38) ₂ Cl] ₂	LB38	如關於[Ir(LB33) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB38) ₂ Cl] ₂	64%
[Ir(LB39) ₂ Cl] ₂	LB39	如關於[Ir(LB33) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB39) ₂ Cl] ₂	78%
[Ir(LB40) ₂ Cl] ₂	LB40	如關於[Ir(LB33) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB40) ₂ Cl] ₂	76%
[Ir(LB41) ₂ Cl] ₂	LB41	如關於[Ir(LB33) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB41) ₂ Cl] ₂	51%
[Ir(LB42) ₂ Cl] ₂	LB42	如關於[Ir(LB33) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB42) ₂ Cl] ₂	65%

[Ir(LB58) ₂ Cl] ₂	LB58	 <p>B 250°C / 50 小時</p>	81%
[Ir(LB59) ₂ Cl] ₂	LB59	如關於[Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB59) ₂ Cl] ₂	92%
[Ir(LB60) ₂ Cl] ₂	LB60	如關於[Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB60) ₂ Cl] ₂	90%
[Ir(LB61) ₂ Cl] ₂	LB61	如關於[Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB61) ₂ Cl] ₂	89%
[Ir(LB62) ₂ Cl] ₂	LB62	如關於[Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB62) ₂ Cl] ₂	89%
[Ir(LB63) ₂ Cl] ₂	LB63	如關於[Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB63) ₂ Cl] ₂	82%
[Ir(LB64) ₂ Cl] ₂	LB64	如關於[Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB64) ₂ Cl] ₂	67%
[Ir(LB65) ₂ Cl] ₂	LB65	如關於[Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB65) ₂ Cl] ₂	88%
[Ir(LB66) ₂ Cl] ₂	LB66	如關於[Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB66) ₂ Cl] ₂	90%
[Ir(LB67) ₂ Cl] ₂	LB67	如關於[Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB67) ₂ Cl] ₂	91%

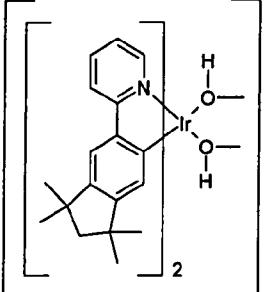
[Ir(LB68) ₂ Cl] ₂	LB68	 B 260°C / 30 小時	88%
[Ir(LB69) ₂ Cl] ₂	LB69	如關於[Ir(LB69) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB69) ₂ Cl] ₂	85%
[Ir(LB70) ₂ Cl] ₂	LB70	如關於[Ir(LB69) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB70) ₂ Cl] ₂	67%
[Ir(LB71) ₂ Cl] ₂	LB71	如關於[Ir(LB69) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB71) ₂ Cl] ₂	87%
[Ir(LB72) ₂ Cl] ₂	LB72	 B 280°C / 40 小時	56%
[Ir(LB73) ₂ Cl] ₂	LB73	如關於[Ir(LB72) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB73) ₂ Cl] ₂	59%
[Ir(LB74) ₂ Cl] ₂	LB74	 A	86%

[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂	LB75	[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ B 260°C / 25 小時	90%
[Ir(LB76) ₂ Cl] ₂	LB76	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB76) ₂ Cl] ₂	89%
[Ir(LB77) ₂ Cl] ₂	LB77	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB77) ₂ Cl] ₂	90%
[Ir(LB78) ₂ Cl] ₂	LB78	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB78) ₂ Cl] ₂	83%
[Ir(LB79) ₂ Cl] ₂	LB79	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB79) ₂ Cl] ₂	87%
[Ir(LB80) ₂ Cl] ₂	LB80	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB80) ₂ Cl] ₂	86%
[Ir(LB81) ₂ Cl] ₂	LB81	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB81) ₂ Cl] ₂	90%
[Ir(LB82) ₂ Cl] ₂	LB82	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB82) ₂ Cl] ₂	61%
[Ir(LB83) ₂ Cl] ₂	LB83	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB83) ₂ Cl] ₂	86%
[Ir(LB84) ₂ Cl] ₂	LB84	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB84) ₂ Cl] ₂	85%
[Ir(LB85) ₂ Cl] ₂	LB85	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB85) ₂ Cl] ₂	88%
[Ir(LB86) ₂ Cl] ₂	LB86	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ [Ir(LB86) ₂ Cl] ₂	86%
[Ir(LB87) ₂ Cl] ₂	LB87	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB87) ₂ Cl] ₂	91%
[Ir(LB88) ₂ Cl] ₂	LB88	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB88) ₂ Cl] ₂	90%
[Ir(LB90) ₂ Cl] ₂	LB90	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB90) ₂ Cl] ₂	90%

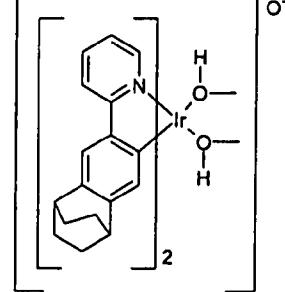
[Ir(LB91) ₂ Cl] ₂	LB91	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB91) ₂ Cl] ₂	85%
[Ir(LB92) ₂ Cl] ₂	LB92	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB92) ₂ Cl] ₂	83%
[Ir(LB93) ₂ Cl] ₂	LB93	如關於[Ir(LB75) ₂ Cl] ₂ 之 [Ir(LB93) ₂ Cl] ₂	86%
[Ir(LB94) ₂ Cl] ₂	LB94	 B $280^{\circ}\text{C} / 25$ 小時	66%
[Ir(LB95) ₂ Cl] ₂	LB95	[Ir(LB95) ₂ Cl] ₂	36%
[Ir(LB102) ₂ Cl] ₂	LB96	[Ir(LB102) ₂ Cl] ₂	70%
[Ir(LB103) ₂ Cl] ₂	LB103	[Ir(LB103) ₂ Cl] ₂	68%
[Ir(LB104) ₂ Cl] ₂	LB104	[Ir(LB104) ₂ Cl] ₂	30%

4) $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 類型之銻錯合物

將 5 毫升甲醇及接著將 10 毫莫耳三氟甲烷磺酸銀(I)[2923-28-6]加至 5 毫莫耳氯二聚物 $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 在 150 毫升二氯甲烷中之懸浮液，且將混合物在室溫攪拌 18 小時。將沉澱之氯化銀(I)以抽吸經由矽藻土床濾出，將濾液蒸發至乾燥，將黃色殘餘物溶解在 30 毫升甲苯或環己烷中，將固體濾出，以正庚烷洗滌且在真空中乾燥。使以此方式獲得之式 $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 之產物在沒有進一步純化下進行反應。

實施例	$[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	產率
$[\text{Ir}(\text{L}1)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}1)\text{Cl}]_2$		81%
$[\text{Ir}(\text{L}2)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}2)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}2)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	79%
$[\text{Ir}(\text{L}5)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}5)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}5)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	77%
$[\text{Ir}(\text{L}6)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}6)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}6)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	77%
$[\text{Ir}(\text{L}10)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}10)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}10)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	80%
$[\text{Ir}(\text{L}11)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}11)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}11)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	76%
$[\text{Ir}(\text{L}12)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}12)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}12)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	64%
$[\text{Ir}(\text{L}14)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}14)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}14)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	82%
$[\text{Ir}(\text{L}21)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}21)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}21)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	79%
$[\text{Ir}(\text{L}25)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}25)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}25)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	80%
$[\text{Ir}(\text{L}42)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}42)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}42)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	75%
$[\text{Ir}(\text{L}47)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}47)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}47)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	86%
$[\text{Ir}(\text{L}48)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}48)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}48)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	78%
$[\text{Ir}(\text{L}53)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}53)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}53)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	81%
$[\text{Ir}(\text{L}55)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}55)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}55)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	82%
$[\text{Ir}(\text{L}59)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}59)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}59)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	80%
$[\text{Ir}(\text{L}60)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}60)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}60)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	78%
$[\text{Ir}(\text{L}62)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}62)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}62)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	77%
$[\text{Ir}(\text{L}64)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}64)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}64)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	76%
$[\text{Ir}(\text{L}72)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}72)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}72)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	79%
$[\text{Ir}(\text{L}74)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}74)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}74)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	83%
$[\text{Ir}(\text{L}95)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}95)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}95)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	83%
$[\text{Ir}(\text{L}96)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}96)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}96)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	77%
$[\text{Ir}(\text{L}100)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}100)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}100)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	74%
$[\text{Ir}(\text{L}102)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L}102)_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L}102)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	76%

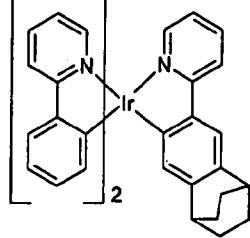
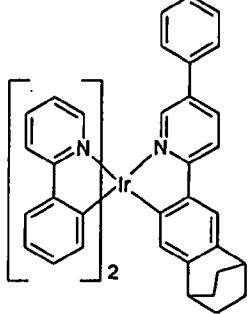
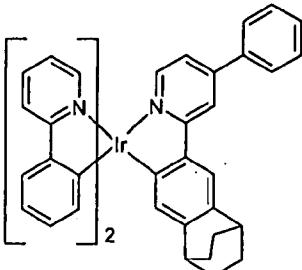
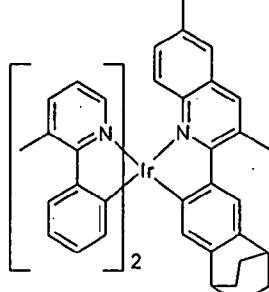


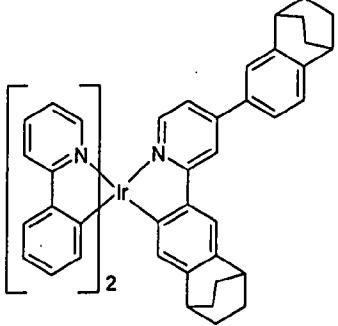
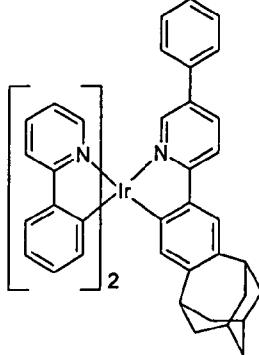
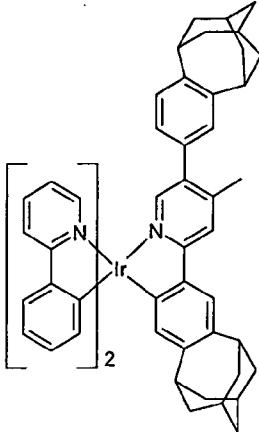
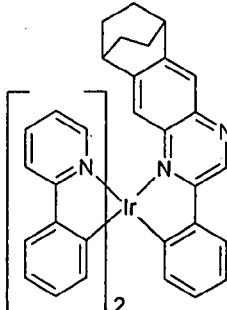
[Ir(L129) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(L129) ₂ Cl] ₂	[Ir(L129) ₂ (HOMe) ₂]OTf	86%
[Ir(LB1) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB1) ₂ Cl] ₂		82%
[Ir(LB2) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB2) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB2) ₂ (HOMe) ₂]OTf	
[Ir(LB3) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB3) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB3) ₂ (HOMe) ₂]OTf	74%
[Ir(LB4) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB4) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB4) ₂ (HOMe) ₂]OTf	82%
[Ir(LB5) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB5) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB5) ₂ (HOMe) ₂]OTf	78%
[Ir(LB6) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB6) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB6) ₂ (HOMe) ₂]OTf	77%
[Ir(LB8) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB8) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB8) ₂ (HOMe) ₂]OTf	82%
[Ir(LB9) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB9) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB9) ₂ (HOMe) ₂]OTf	79%
[Ir(LB11) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB11) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB11) ₂ (HOMe) ₂]OTf	77%
[Ir(LB14) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB14) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB14) ₂ (HOMe) ₂]OTf	74%
[Ir(LB17) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB17) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB17) ₂ (HOMe) ₂]OTf	78%
[Ir(LB21) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB21) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB21) ₂ (HOMe) ₂]OTf	79%
[Ir(LB22) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB22) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB22) ₂ (HOMe) ₂]OTf	76%
[Ir(LB33) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB33) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB33) ₂ (HOMe) ₂]OTf	78%
[Ir(LB42) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB42) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB42) ₂ (HOMe) ₂]OTf	75%
[Ir(LB57) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB57) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB57) ₂ (HOMe) ₂]OTf	82%
[Ir(LB58) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB58) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB58) ₂ (HOMe) ₂]OTf	82%
[Ir(LB60) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB60) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB60) ₂ (HOMe) ₂]OTf	75%
[Ir(LB67) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB67) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB67) ₂ (HOMe) ₂]OTf	78%
[Ir(LB68) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB68) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB68) ₂ (HOMe) ₂]OTf	76%
[Ir(LB74) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB74) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB74) ₂ (HOMe) ₂]OTf	77%
[Ir(LB76) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB76) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB76) ₂ (HOMe) ₂]OTf	79%
[Ir(LB81) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB81) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB81) ₂ (HOMe) ₂]OTf	81%
[Ir(LB85) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB85) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB85) ₂ (HOMe) ₂]OTf	79%
[Ir(LB91) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LB91) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB91) ₂ (HOMe) ₂]OTf	78%

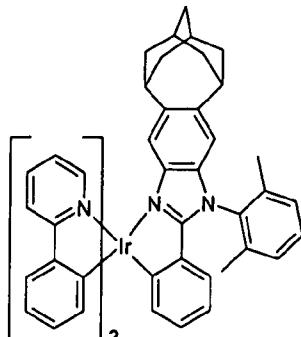
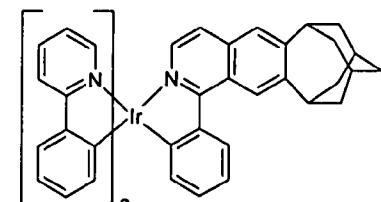
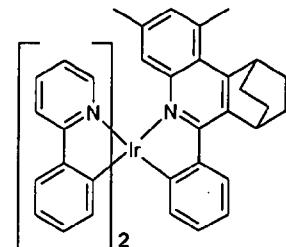
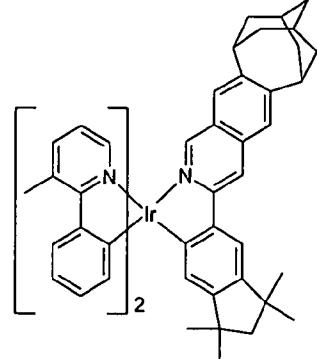
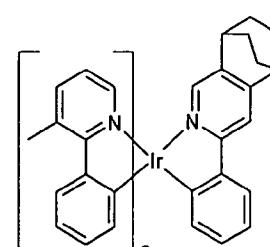
[Ir(LB93) ₂ (HOMe) ₂]OTf	Ir[(LB93) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB93) ₂ (HOMe) ₂]OTf	81%
[Ir(LB94) ₂ (HOMe) ₂]OTf	Ir[(LB94) ₂ Cl] ₂	[Ir(LB94) ₂ (HOMe) ₂]OTf	74%

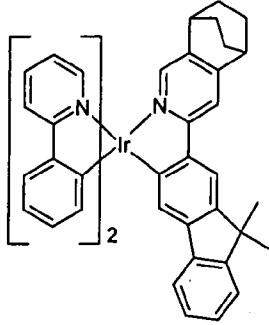
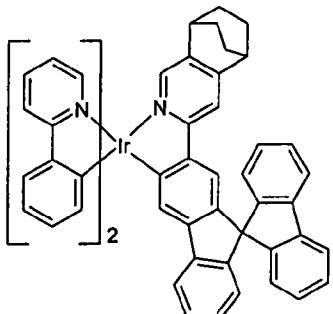
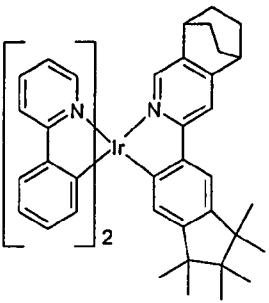
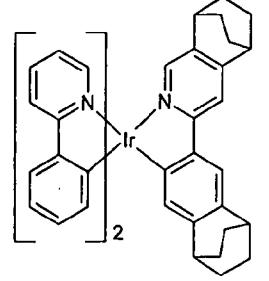
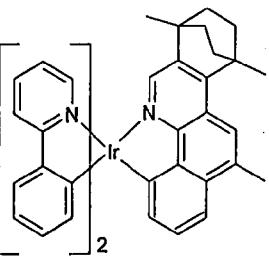
5) 芬基吡啶、芬基咪唑或芬基苯並咪唑類型之異配位基參-面向銻錯合物：

將 10 毫莫耳配位基 L、10 毫莫耳三氟甲烷磺酸雙(甲醇)雙[2-(2-吡啶基- κ N)苯基- κ C]銻(III)[1215692-14-0]或三氟甲烷磺酸雙(甲醇)雙[2-(6-甲基-2-吡啶基- κ N)苯基- κ C]銻(III)[1215692-29-7]或根據本發明之 [Ir(L)₂(HOMe)₂]OTf 類型之銻錯合物、11 毫莫耳 2,6-二甲基吡啶與 150 毫升乙醇之混合物在回流下加熱 40 小時。在冷卻之後，將沉澱之固體以抽吸濾出，以每次 30 毫升乙醇洗滌三次且在真空中乾燥。將以此方式獲得之粗製產物在矽膠上進行層析(溶劑或其混合物，例如 DCM、THF、甲苯、正庚烷、環己烷)及進行分昇華，如在 1)變型 A 項中所述。

実施例	[Ir(L) ₂ (HOMe) ₂]OTf 配位基 L	Ir錯合物 非鏡像異構物	産率
Ir500	1215692-14-0 LB1		41%
Ir501	1215692-14-0 LB2		46%
Ir502	1215692-14-0 LB3		45%
Ir503	1215692-29-7 LB6		24%

Ir504	1215692-14-0 LB9		44%
Ir505	1215692-14-0 LB17		51%
Ir506	1215692-14-0 LB22		54%
Ir507	1215692-14-0 L23		28%

IR508	1215692-14-0 LB40		46%
Ir509	1215692-14-0 LB57		40%
Ir510	1215692-14-0 LB60		28%
Ir511	1215692-29-7 LB71		47%
Ir512	1215692-29-7 LB74		49%

Ir513	1215692-14-0 LB77		47%
Ir514	1215692-14-0 LB78		50%
Ir515	1215692-14-0 LB85		44%
Ir516	1215692-14-0 LB87		46%
Ir517	1215692-14-0 LB96		21%

Ir518	$[\text{Ir}(\text{LB1})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56		40%
Ir519	$[\text{Ir}(\text{LB2})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56		41%
Ir520	$[\text{Ir}(\text{LB3})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56		42%
Ir521	$[\text{Ir}(\text{LB6})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56		20%

Ir522	$[\text{Ir}(\text{LB9})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56		43%
Ir523	$[\text{Ir}(\text{LB11})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56		46%
Ir524	$[\text{Ir}(\text{LB33})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56		33%

Ir525	$[\text{Ir}(\text{LB67})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56		21%
Ir526	$[\text{Ir}(\text{LB81})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56		52%
Ir527	$[\text{Ir}(\text{L1})_2\text{HOMe}]_2\text{OTf}$ LB3		44%
Ir528	$[\text{Ir}(\text{L2})_2\text{HOMe}]_2\text{OTf}$ LB10		45%

Ir529	$[\text{Ir}(\text{L12})_2\text{HOMe}]_2\text{OTf}$ LB36		31%
Ir530	$[\text{Ir}(\text{L1})_2\text{HOMe}]_2\text{OTf}$ LB87		48%
Ir531	$[\text{Ir}(\text{L2})_2\text{HOMe}]_2\text{OTf}$ LB79		45%

Ir532	$[\text{Ir}(\text{LB1})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LB17		49%
Ir533	$[\text{Ir}(\text{LB1})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LB74		53%
Ir534	$[\text{Ir}(\text{LB1})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LB93		46%
Ir535	$[\text{Ir}(\text{LB33})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LB35		19%

6) 含有 Arduengo 碳烯類型之配位基的異配位基參-面向
銻錯合物：

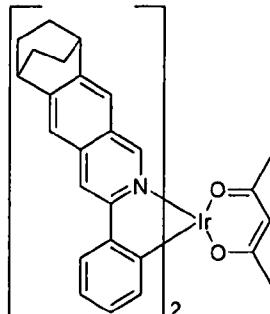
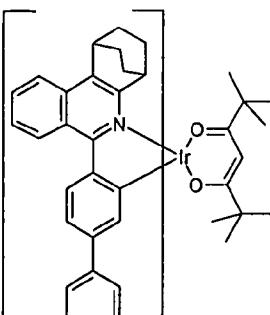
製備類似於 A. G.Tennyson 等人之 Inorg. Chem. , 2009, 48,6924。將 22 毫莫耳配位基、10 毫莫耳銻氯二聚物 $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 、10 毫莫耳氧化銀(I)與 300 毫升 1,2-二氯乙烷之混合物在 90°C 攪拌 30 小時。在冷卻之後，將沉澱之固體以抽吸經由矽藻土床濾出，以 30 毫升 1,2-二氯乙烷洗滌一次，且將濾液在真空中蒸發至乾燥。將以此方式獲得之粗製產物在矽膠上進行層析(溶劑或其混合物，例如二氯甲烷、THF、甲苯、正庚烷、環己烷)及進行分昇華，如在 1)變型 A 項中所述。

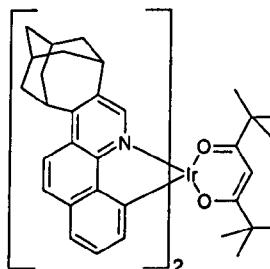
實施例	$[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 配位基 L	Ir 錯合物 非鏡像異構物	產率
Ir536	$[\text{Ir}(\text{PPy})_2\text{Cl}]_2$ 603109-48-4 LB43		50%
Ir537	$[\text{Ir}(\text{L64})_2\text{Cl}]_2$ LB45		42%

7) 含有非-鄰位-金屬化配位基 L' 之 $Ir(L)_2L'$ 類型的鉻錯合物：

將 25 毫莫耳配位基 L' 、10 毫莫耳鉻氯二聚物 $[Ir(L)_2Cl]_2$ 、30 毫莫耳碳酸氫鈉、100 毫升 2-乙氧基乙醇與 30 毫升水之混合物在 $90^\circ C$ 攪拌 16 小時。在冷卻之後，將沉澱之固體以抽吸濾出，以每次 30 毫升乙醇洗滌三次且在真空中乾燥。將以此方式獲得之粗製產物在矽膠上進行層析(溶劑或其混合物，例如二氯甲烷、THF、甲苯、正庚烷、環己烷)或再結晶及進行分昇華，如在 1) 變型 A 項中所述。

実施例	$[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 配位基 L'	Ir 錫合物 非鏡像異構物	産率
Ir538	$[\text{Ir}(\text{LB1})_2\text{Cl}]_2$ 123-54-6		76%
Ir539	$[\text{Ir}(\text{LB22})_2\text{Cl}]_2$ 123-54-6		72%
Ir540	$[\text{Ir}(\text{LB23})_2\text{Cl}]_2$ 123-54-6		48%
Ir541	$[\text{Ir}(\text{LB58})_2\text{Cl}]_2$ 123-54-6		40%

Ir542	[Ir(LB59) ₂ Cl] ₂ 123-54-6	如關於 [Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 Ir542	38%
Ir543	[Ir(LB60) ₂ Cl] ₂ 123-54-6	如關於 [Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 Ir543	33%
Ir544	[Ir(LB61) ₂ Cl] ₂ 123-54-6	如關於 [Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 Ir544	35%
Ir545	[Ir(LB62) ₂ Cl] ₂ 123-54-6	如關於 [Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 Ir545	31%
Ir546	[Ir(LB63) ₂ Cl] ₂ 123-54-6	如關於 [Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 Ir546	33%
Ir547	[Ir(LB64) ₂ Cl] ₂ 123-54-6	如關於 [Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 Ir547	30%
Ir548	[Ir(LB65) ₂ Cl] ₂ 123-54-6	如關於 [Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 Ir548	36%
Ir549	[Ir(LB66) ₂ Cl] ₂ 123-54-6	如關於 [Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 Ir549	35%
Ir550	[Ir(LB67) ₂ Cl] ₂ 123-54-6	如關於 [Ir(LB58) ₂ Cl] ₂ 之 Ir550	35%
Ir551	[Ir(LB68) ₂ Cl] ₂ 123-54-6		70%
Ir552	[Ir(LB72) ₂ Cl] ₂ 1118-71-4		28%

Ir553	$[\text{Ir}(\text{LB94})_2\text{Cl}]_2$ 1118-71-4		55%
-------	--	--	-----

8) 含有非-鄰位-金屬化配位基 L' 之 PtLL' 類型的鉑錯合物：

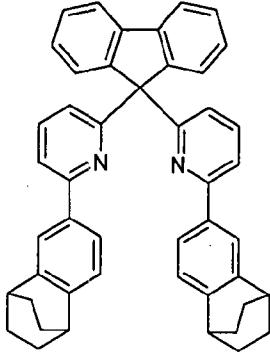
製備類似於 J. Brooks 等人之 Inorg. Chem. 2002, 41, 3055。將 20 毫莫耳配位基 L 、10 毫莫耳 K_2PtCl_4 、75 毫升 2-乙氧基乙醇與 25 毫升水之混合物在回流下加熱 16 小時。在冷卻及添加 100 毫升水之後，將沉澱之固體以抽吸濾出，以 30 毫升水洗滌一次且在真空中乾燥。將以此方式獲得之式 $[\text{PtLC1}]_2$ 的鉑氯二聚物懸浮在 100 毫升 2-乙氧基乙醇中，添加 30 毫莫耳配位基 L' 及 50 毫莫耳碳酸鈉，將反應混合物在 100°C 攪拌 16 小時且接著在真空中蒸發至乾燥。將以此方式獲得之粗製產物在矽膠上進行層析(溶劑或其混合物，例如二氯甲烷、THF、甲苯、正庚烷、環己烷)或再結晶及進行分昇華，如在 1) 變型 A 項中所述。

實施例	配位基 L 配位基 L'	Pt 錯合物	產率
Pt001	LB1 123-54-6		31%
Pt002	LB5 1118-71-4		34%
Pt003	LB93 123-54-6		43%
Pt004	LB41 1118-71-4		40%

9) 四牙配位基之鉑錯合物：

將 10 毫莫耳配位基 L、10 毫莫耳 K_2PtCl_4 、400 毫莫耳無水乙酸鋰及 200 毫升冰醋酸之混合物在回流下加熱

60 小時。在冷卻及添加 200 毫升水之後，將混合物以每次 250 毫升甲苯萃取二次，經硫酸鎂乾燥，經由矽藻土床過濾，以 200 毫升甲苯沖洗矽藻土，且接著在真空中移除甲苯。將以此方式獲得之固體如在 1) 變型 A 項中所述以熱萃取純化，及接著進行分昇華。

實施例	配位基 L	Pt 錯合物	萃取劑	產率
Pt(LB107)	LB107		甲苯	41%
Pt(LB108)	LB108	Pt(LB108)	甲苯	35%
Pt(LB109)	LB109	Pt(LB109)	乙酸乙酯 環己烷 2:8, vv	37%
Pt(LB110)	LB110	Pt(LB110)	環己烷	38%

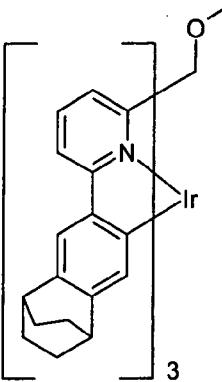
10) Arduengo 碳烯類型之四牙配位基的鉑錯合物：

將 10 毫莫耳配位基、10 毫莫耳氧化銀(I)與 200 毫升二噁烷之混合物在室溫下攪拌 16 小時，接著添加 100 毫升丁酮、20 毫莫耳碳酸鈉及 10 毫莫耳二氯化環辛二烯基鉑，且將混合物在回流下加熱 16 小時。在移除溶劑之後，將固體以 500 毫升熱甲苯攪拌萃取，將懸浮液經由矽藻土床過濾且將濾液蒸發至乾燥。將以此方式獲得之固體在矽膠上用 DCM 進行層析及接著進行分昇華，如在 1) 變型 A 項中所述。

實施例	配位基	Pt 錯合物	產率
Pt(LB111)	LB111		28%
Pt(LB112)	LB112	Pt(LB112)	25%
Pt(LB113)	LB113	Pt(LB113)	26%
Pt(LB114)	LB114	Pt(LB114)	30%

11) 六牙配位基之鋨錯合物：

將 10 毫莫耳配位基 L、10 毫莫耳雙乙醯丙酮根二氯鋨(III)酸鈉[770720-50-8]與 200 毫升三乙二醇二甲醚之混合物在水分離器上在 210°C 下加熱 48 小時(蒸餾出乙醯基丙酮及溶劑的熱裂解產物)。在冷卻及添加 200 毫升水之後，將沉澱之固體以抽吸濾出且在真空中乾燥。將固體以 500 毫升熱 THF 攪拌萃取，在仍為熱的期間將懸浮液經由矽藻土床過濾，以 200 毫升 THF 沖洗矽藻土且將合併的濾液蒸發至乾燥。如在 1)變型 A 項中所述，將以此方式獲得之固體用甲苯熱萃取純化，及接著進行分昇華。

實施例	配位基	Ir 錯合物	產率
Ir(LB115)	LB115		23%
Ir(LB116)	LB116	Ir(LB116)	25%
Ir(LB117)	LB117	Ir(LB117)	30%

12) Arduengo 碳烯類型之六牙配位基的銻錯合物：

製備類似於 K.Tsuchiya 等人之 Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 926。將 3 毫莫耳配位基、3 毫莫耳氯化銻(III)水合物、10 毫莫耳碳酸銀與 10 毫莫耳碳酸鈉在 75 毫升 2-乙氧基乙醇中之混合物在回流下加熱 48 小時。在冷卻之後，添加 300 毫升水，將沉澱之固體以抽吸濾出，以 30 毫升水洗滌一次及以每次 15 毫升乙醇洗滌三次且在真空中乾燥。如在 1)變型 A 項中，所述將以此方式獲得之粗製產物在矽膠上進行層析(DCM)及接著進行分昇華。

實施例	配位基	Ir 錯合物	產率
Ir(LB118)	L118		20%
Ir(LB119)	L119	L119	18%

實施例：光致發光光譜的比較

圖 1 顯示錯合物 Ir(LB94)_3 (亦即含有式(3)之基團的參(苯並[h]異噁啉)銻錯合物)的光致發光光譜，其係與沒有式(3)之基團的對應錯合物之光譜比較。光譜係在室溫下於脫氣甲苯中在約 10^{-5} 莫耳溶液中測量。具有 68 奈米之半高寬 FWHM 之較窄的發射譜帶與沒有式(3)之基團的化合物情形中的 81 奈米比較為清楚明顯的。根據本發明之錯合物此外具有較高的光致發光量子效率。

實施例：OLED 之製造

1) 真空處理之裝置：

藉根據 WO 2004/058911 的一般方法製造根據本發明之 OLED 及根據先前技術的 OLED，其適合於在此所述之環境(層厚度變化、所使用之材料)。

各種 OLED 之結果呈現於下列實施例中。具有結構化之 ITO(50 奈米，氧化銦錫)的玻璃板形成 OLED 應用於其之基板。OLED 原則上具有以下的層結構：基板/由摻雜有

3%之 NDP-9(商購自 Novaled)的 HTM 所組成之電洞傳輸層 1(HTL1)，20 奈米/電洞傳輸層 2(HTL2)/光學電子阻擋層(EBL)/發光層(EML)/光學電洞阻擋層(HBL)/電子傳輸層(ETL)/光學電子注入層(EIL)及最後為陰極。陰極係由具有 100 奈米厚度的鋁層所形成。

首先，說明真空處理之 OLED。就此目的而言，所有的材料皆在真空室中以熱蒸氣沉積法施加。發光層在此總是由至少一種基質材料(主體材料)及藉由共同蒸發而與基質材料或基質材料等以某比例摻合的發光摻雜劑(發光體)所組成。M3 : M2 : Ir(L1)₃(55% : 35% : 10%)之用語在此意指材料 M3 係以 55% 之體積比例存在於層中，M2 係以 35% 之比例存在於層中，及 Ir(L1)₃ 係以 10% 之比例存在於層中。類似地，電子傳輸層亦可由兩種材料之混合物所組成。OLED 之精確結構顯示於表 1 中。用於製造 OLED 之材料顯示於表 3 中。

OLED 係以標準的方法特徵化。就此目的而言，光致發光光譜、電流效率(以 cd/A 測量)及電壓(在 1000 cd/m² 下以 V 測量)係從電流/電壓/亮度特徵線(IUL 特徵線)測定。就所選定的實驗而言，測定壽命。壽命係定義為發光密度從某初發光密度下降至某比例之後的時間。LT50 用語意指所給定之壽命為發光密度下降至初發光密度之 50%(亦即從 1000 cd/m² 至 500 cd/m²)的時間。取決於發光色，選擇不同的最初亮度。壽命值可藉助於熟諳此項技術者已知的轉換公式轉換成其他的初發光密度之數值。用於



1000cd/m²之初發光密度的壽命在此係屬一般數字。

根據本發明之化合物作為磷光 OLED 中的發光體之用途

根據本發明之化合物尤其可用作為 OLED 中的發光層中之磷光發光體材料。使用表 3 中所示之鋇化合物作為根據先前技術之比較。將 OLED 的結果總結於表 2 中。

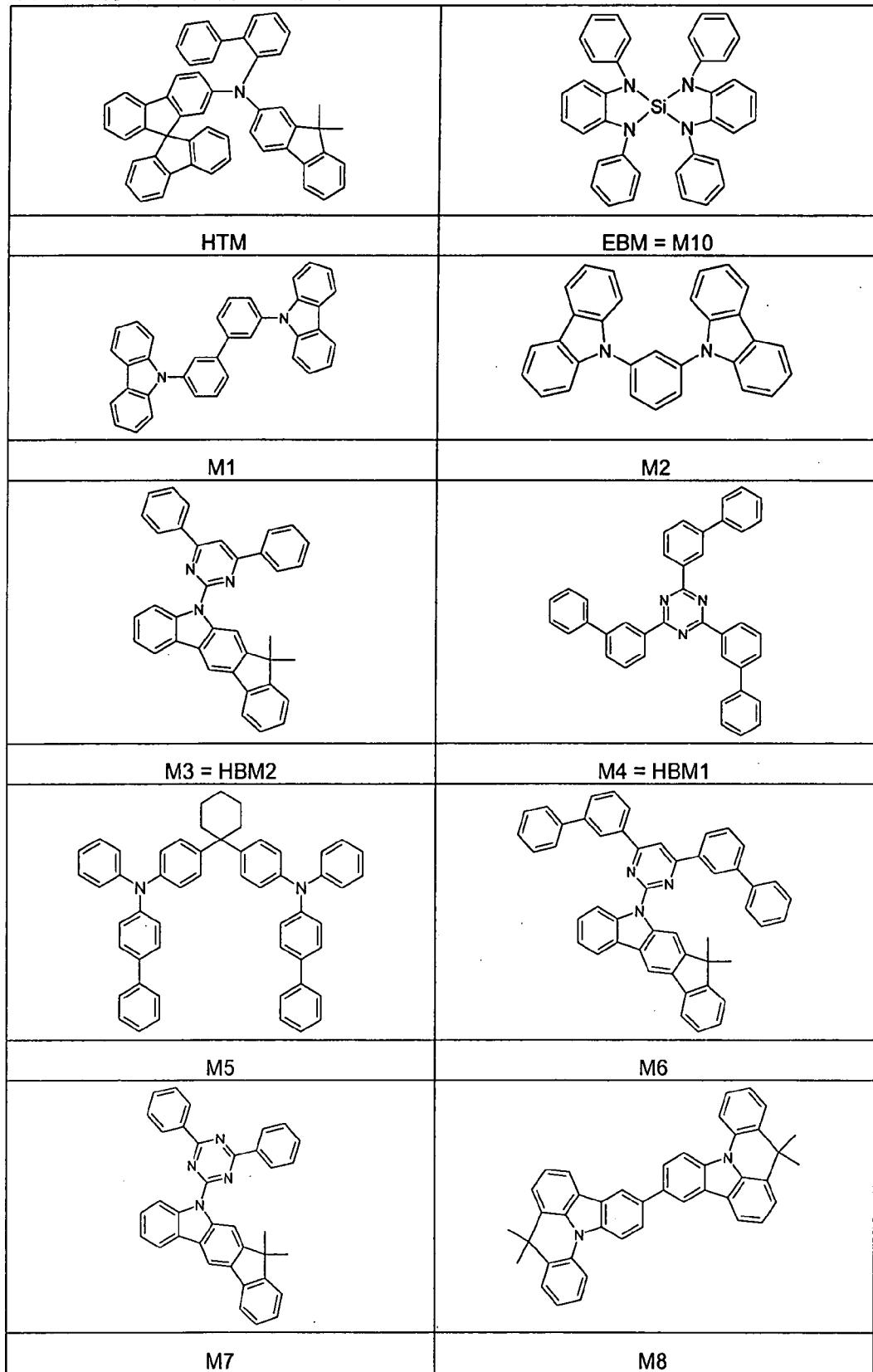
表 1 : OLED 之結構

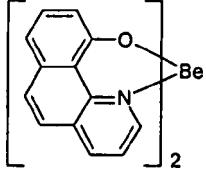
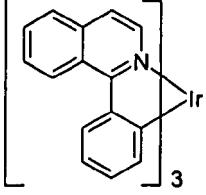
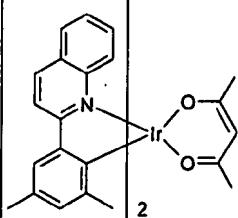
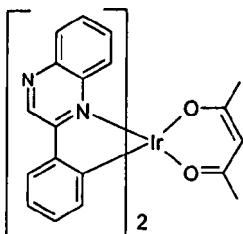
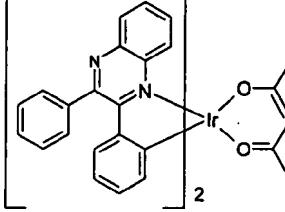
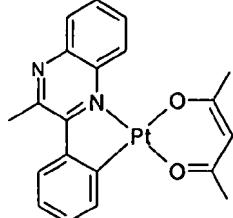
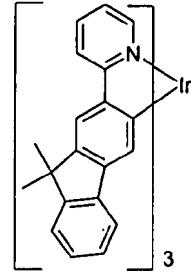
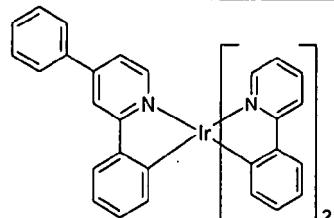
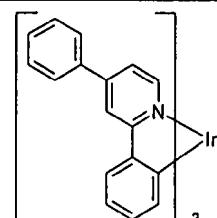
實施例	HTL2 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度
紅色 OLEDs					
D-IrR1	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir-R1 (65%:30%:5%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir(LB4) ₃	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir(LB4) ₃ (65%:30%:5%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
黃色 OLEDs					
D-Ir-Y2	HTM 250 奈米	---	M7:M8:Ir-Y2 (62%:30%:8%) 25 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 奈米
D-Ir(LB3) ₃	HTM 250 奈米	---	M7:M8:Ir(LB3) ₃ (62%:30%:8%) 25 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 奈米
綠色 OLEDs					
D-Ir-G1	HTM 230 奈米	---	M7:M8:Ir-G1 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB1) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8:Ir(LB1) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
藍色 OLEDs					
D-Ir-B1	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M1:M4:Ir-B1 (60%:35%:5%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
D-Ir(LB55) ₃	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M1:M4:Ir(LB55) ₃ (60%:35%:5%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米

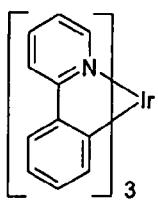
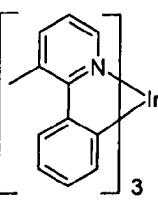
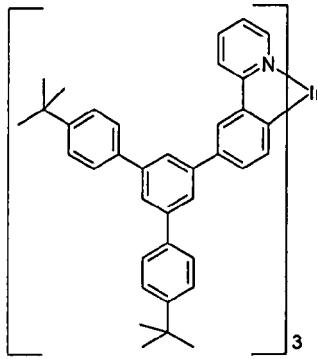
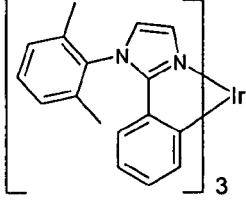
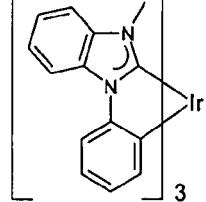
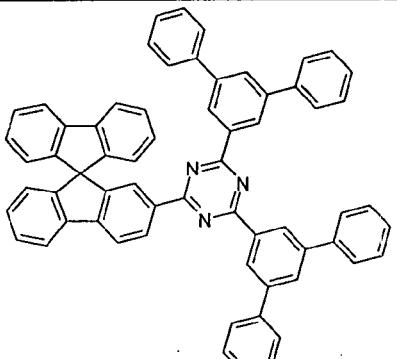
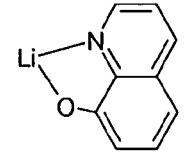
表 2：真空處理之 OLED 的結果

實施例	EQE (%) 1000 cd/m ²	電壓 (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LT80 (h) 1000 cd/m ²
紅色 OLEDs				
D-IrR1	13.3	2.9	0.67/0.33	14000
D-Ir(LB4) ₃	16.0	3.0	0.69/0.30	19000
黃色 OLEDs				
D-Ir-Y2	22.3	3.0	0.44/0.55	32000
D-Ir(LB3) ₃	24.0	3.2	0.48/0.51	36000
綠色 OLEDs				
D-Ir-G1	18.0	3.4	0.32/0.64	8000
D-Ir(LB1) ₃	23.5	3.4	0.33/0.64	17000
藍色 OLEDs				
				LT50 (h) 1000 cd/m ²
D-Ir-B1	16.3	4.8	0.18/0.37	1000
D-Ir(LB55) ₃	22.8	3.9	0.15/0.32	1200

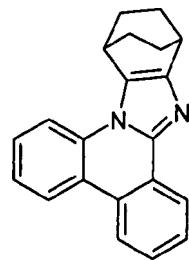
表 3：所使用之材料的結構式



 <p>148896-39-3</p>	
<p>M9</p>  <p>435293-93-9</p>	 <p>1056874-46-4</p>
<p>Ir-R1</p>  <p>1361033-48-8</p>	<p>Ir-R2</p>  <p>848127-98-0</p>
<p>Ir-R3</p>  <p>890307-63-8</p>	<p>Ir-R4</p>  <p>458532-65-5</p>
<p>Pt-R1</p>  <p>1215281-24-5</p>	<p>Ir-Y1</p>  <p>459133-57-4</p>
<p>Ir-Y2</p>	<p>Ir-Y3</p>

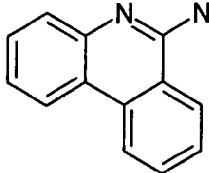
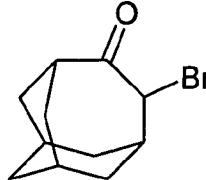
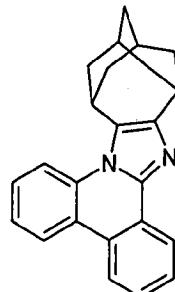
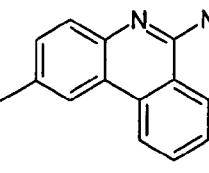
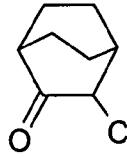
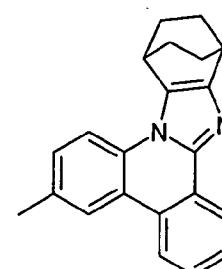
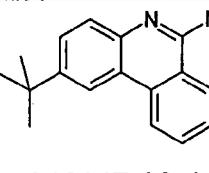
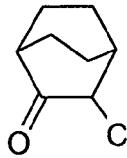
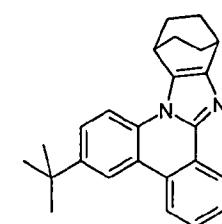
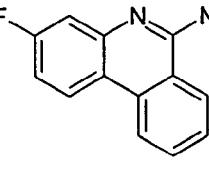
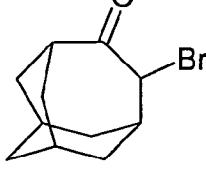
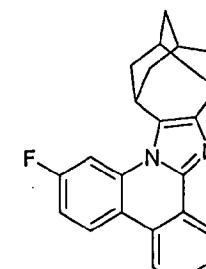
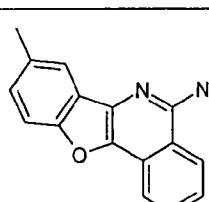
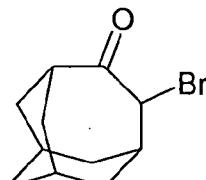
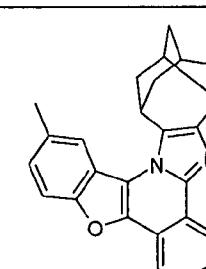
	
693794-98-8	359014-71-4
Ir-G1	Ir-G2
	
856219-87-9	
Ir-G3	
	
1013022-35-9	869486-05-5
Ir-B1	Ir-B2
	
ETM1	ETM2

實施例 LB120 :



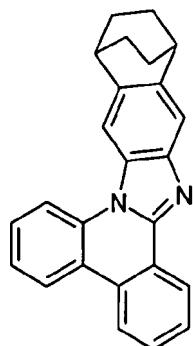
將 19.4 克 (100 毫莫耳) 的 6-胺基咁啶 [832-68-8]、47.6 克 (300 毫莫耳) 的 3-氯雙環 [2.2.2] 辛-2-酮 [23804-48-0]、25.2 克 (300 毫莫耳) 的 碳酸氫鈉、300 毫升的乙二醇和 30 毫升的水之混合物在 130°C 攪拌 24 小時。接著添加另外 47.6 克 (300 毫莫耳) 的 3-氯雙環 [2.2.2] 辛-2-酮 [23804-48-0] 和 25.2 克 (300 毫莫耳) 的 碳酸氫鈉，及將混合物在 130°C 攪拌另 24 小時。冷卻之後，將反應混合物用 1000 毫升的水稀釋，以每次 300 毫升乙酸乙酯萃取三次，將合併之有機相以 500 毫升的水和 500 毫升的飽和氯化鈉溶液洗滌，及在真空中蒸發有機相。將殘餘物在矽膠上進行層析 (EA : DCM 9 : 1)，接著從 DMF/乙醇再結晶二次並進行分昇華二次 (T 約 200°C, p 約 10⁻⁴ 毫巴)。產率：6.3 克 (21 毫莫耳)，21%；純度：根據 ¹H-NMR 約 99.0%。

可類似地製備下列衍生物：

實施例	6-胺基- 咁啶	2-鹵酮	產物	產率
LB121	 832-68-8	 26775-75-7		20%
LB122	 855829-20-8			24%
LB123	 946147-22-4			23%
LB124	 714243-31-9			25%
LB125	 1293961-03-1			26%

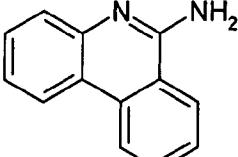
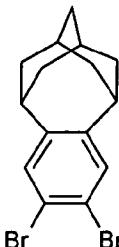
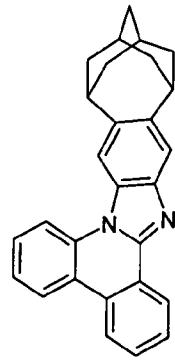
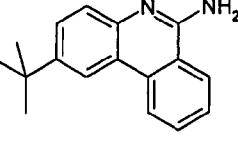
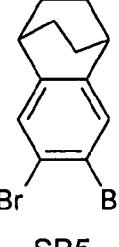
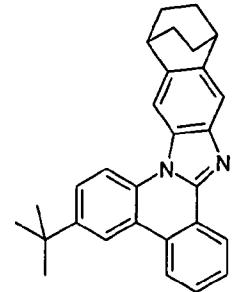
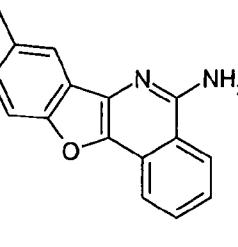
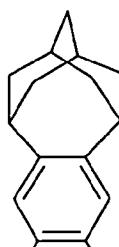
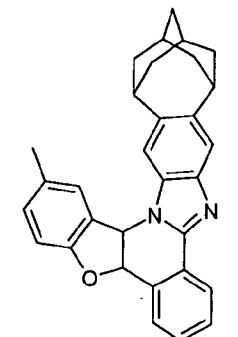
LB126				22%
-------	--	--	--	-----

實施例 LB127：

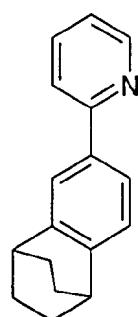


將 19.4 克 (100 毫莫耳) 的 6-胺基 呪啶 [832-68-8] 、 41.1 克 (130 毫莫耳) 的 SB5 、 18.0 克 (130 毫莫耳) 的 碳酸鉀 、 100 克的 玻璃珠 (3 毫米直徑) 、 2.1 克 (8 毫莫耳) 的 三苯膦 和 498 毫克 (2 毫莫耳) 的 乙酸鈀 (II) 在 300 毫升的 鄰二甲苯 的 劇烈攪拌混合物 在回流下 加熱 18 小時。冷卻至 80 °C 之後， 將鹽和玻璃珠 以抽吸 經由 砂藻土床 濾出，後者以 500 毫升的 熱 鄰二甲苯 沖洗，及將濾液 在 真空下濃縮至乾。 將殘餘物 在 砂膠上 進行層析 (EA : DCM 9 : 1) ，接著從 DMF/乙醇 再結晶 二次 並進行分昇華 二次 (T 約 230°C, p 約 10⁻⁴ 毫巴)。產率： 11.9 克 (34 毫莫耳) ， 34% ；純度： 根據 ¹H-NMR 約 99.0% 。

可類似地製備下列衍生物：

實施例	啡啶	1,2- 二鹵苯	產物	產率
LB128				33%
LB129				28%
LB130				23%

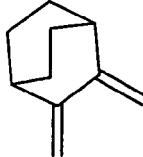
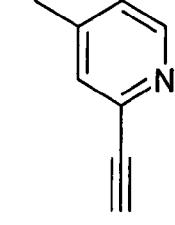
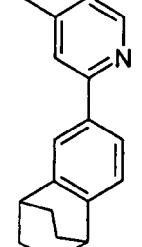
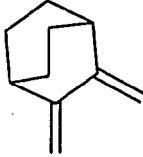
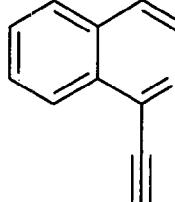
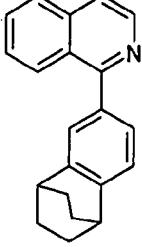
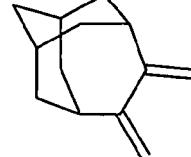
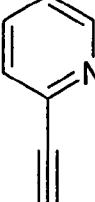
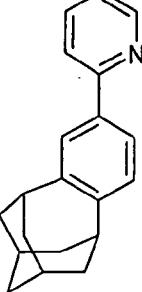
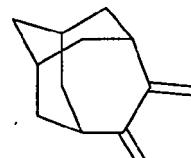
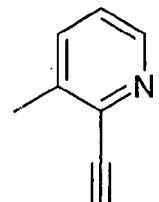
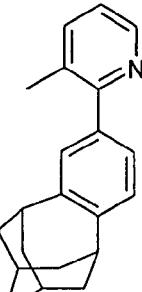
實施例 LB1 : 2-三環 [6.2.2.0*2,7*]十二烷 -2[79,3,5-三-4-基吡啶，LB1

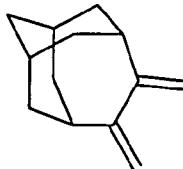
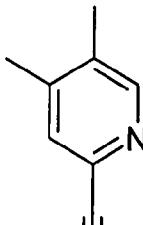
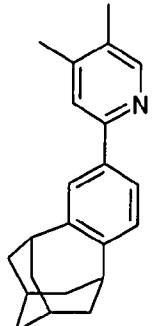
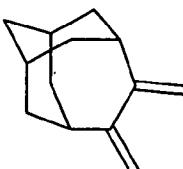
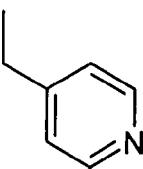
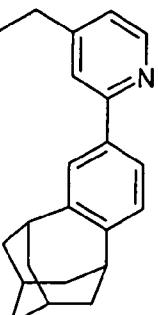
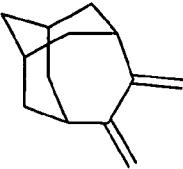
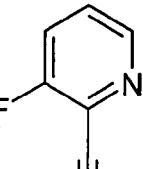
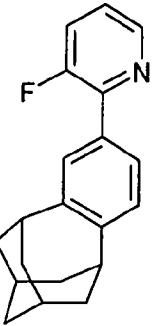
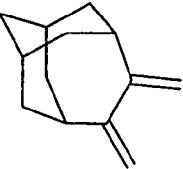
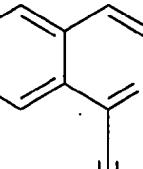
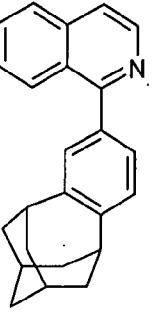


將 13.4 克 (100 毫莫耳) 的 2,3-二亞甲基雙環 [2.2.2] 辛

烷 [36439-79-9]、12.4 克 (120 毫莫耳) 的 2-乙炔基吡啶 [1945-84-2] 和 50 毫升的氯苯的混合物在 120°C 攪拌 16 小時。接著添加 26.1 克 (300 毫莫耳) 的活化氧化錳(II)，及混合物在 120°C 攪拌另 3 小時。冷卻之後，將混合物以 200 毫升的乙酸乙酯萃取和經由矽藻土床過濾，並在真空中移除溶劑和過量 2-乙炔基吡啶。將油狀殘留物在球形凸管中蒸餾二次 (p 約 10^{-4} 毫巴，T 約 190°C)。產率：17.2 克 (73 毫莫耳)，73%；純度：根據 $^1\text{H-NMR}$ 約 99.0%。

可類似地製備下列化合物：

實施例	起始 材料	起始 材料	產物	產率
LB131		 30413-54-8		64%
LB4		 86520-96-9		68%
LB132	 95411-74-8	 1945-84-2		72%
LB133	 95411-74-8	 30413-59-3		69%

LB134	 95411-74-8	 512197-95-4		61%
LB135	 95411-74-8	 512197-93-2		63%
LB136	 95411-74-8	 1401685-43-5		68%
LB19	 95411-74-8	 86520-96-9		70%

C：金屬錯合物的合成

1) 苯基吡啶、苯基咪唑或苯基苯並咪唑類型之全同配位基(Homoleptic)參-面向鋅錯合物：

如上述章節中所述，可製備下列金屬錯合物：

實施例	配位基 L	Ir 錯合物	變型 反應介質 熔化助劑 反應溫度 反應時間 懸浮介質 萃取劑	產率
Ir(LB120) ₃	LB120		A --- 1 毫升的十六烷 290°C 120 小時 丙酮 甲苯	42%
Ir(LB121) ₃	LB121	Ir(LB121) ₃	如關於 Ir(LB120) ₃	40%
Ir(LB122) ₃	LB122	Ir(LB122) ₃	如關於 Ir(LB120) ₃	37%
Ir(LB123) ₃	LB123	Ir(LB123) ₃	如關於 Ir(LB120) ₃	39%
Ir(LB124) ₃	LB124	Ir(LB124) ₃	如關於 Ir(LB120) ₃	28%
Ir(LB125) ₃	LB125	Ir(LB125) ₃	如關於 Ir(LB120) ₃	35%
Ir(LB126) ₃	LB126	Ir(LB126) ₃	如關於 Ir(LB120) ₃	23%
Ir(LB127) ₃	LB127	Ir(LB127) ₃	如關於 Ir(LB120) ₃	38%
Ir(LB128) ₃	LB128	Ir(LB128) ₃	如關於 Ir(LB120) ₃	35%
Ir(LB129) ₃	LB129	Ir(LB129) ₃	如關於 Ir(LB120) ₃	40%
Ir(LB130) ₃	LB130	Ir(LB130) ₃	如關於 Ir(LB120) ₃	29%
Ir(LB131) ₃	LB131		A --- --- 270°C 24 小時 EtOH 乙腈	46%
Ir(LB132) ₃	LB132	Ir(LB132) ₃	如關於 Ir(LB131) ₃	48%
Ir(LB133) ₃	LB133	Ir(LB133) ₃	如關於 Ir(LB131) ₃	37%

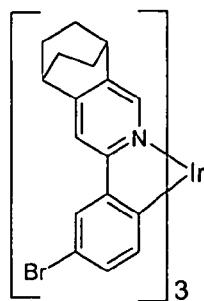
Ir(LB134) ₃	LB134	Ir(LB134) ₃	如關於 Ir(LB131) ₃	45%
Ir(LB135) ₃	LB135	Ir(LB135) ₃	如關於 Ir(LB131) ₃	39%
Ir(LB136) ₃	LB136	Ir(LB136) ₃	如關於 Ir(LB131) ₃	34%

金屬錯合物之衍生化作用

1) fac-鉻錯合物之鹵化作用：

將 $A \times 10.5$ 毫莫耳 N-鹵琥珀醯亞胺(鹵素：Cl、Br、I)在 30°C 且排除光及空氣下加至 10 毫莫耳的鉻之對-位置上帶有 $A \times \text{C-H}$ 基團(其中 $A=1$ 、2 或 3)的錯合物在 500 毫升二氯甲烷中之溶液或懸浮液，且將混合物攪拌 20 小時。在 DCM 中具有低溶解度的錯合物亦可在其他的溶劑 (TCE、THF、DMF、等等)中及在高溫下反應。接著在真空中實質上移除溶劑。將殘餘物與 100 毫升 MeOH 一起沸騰，將固體以抽吸濾出，以每次 30 毫升甲醇洗滌三次且接著在真空中乾燥，產生 fac-鉻錯合物，其在鉻的對位溴化。

Ir(LB74-Br)₃ 的合成：

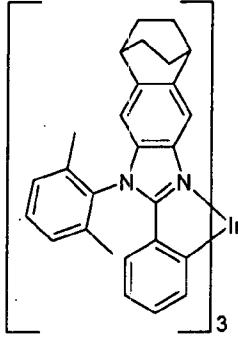
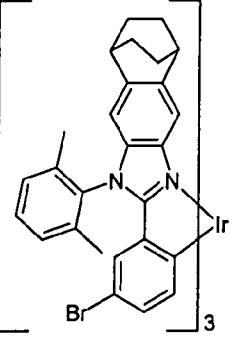
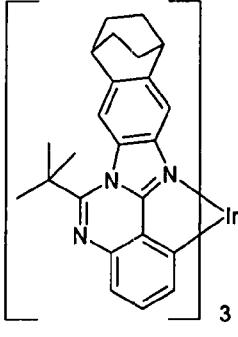
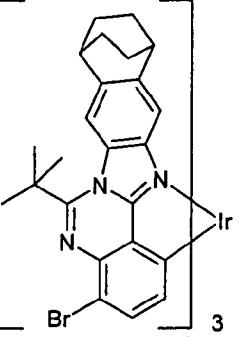
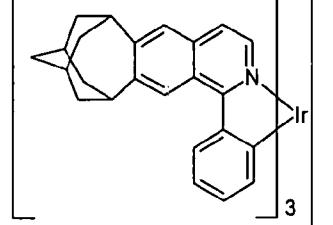
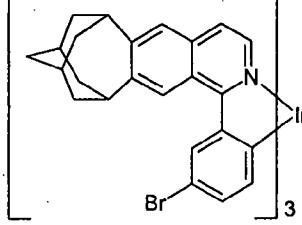
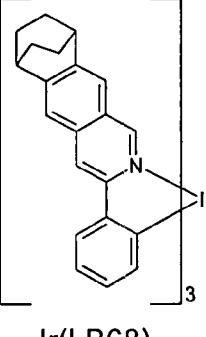
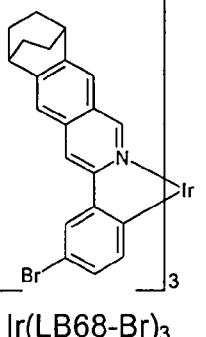


將 5.6 克(31.5 毫莫耳)的 N-溴琥珀醯亞胺以一份加至 8.9 克(10 毫莫耳)的 Ir(LB74)₃ 在 500 毫升 DCM 中之在 30°C 攪拌的懸浮液中，且接著將混合物攪拌另外 20 小時。

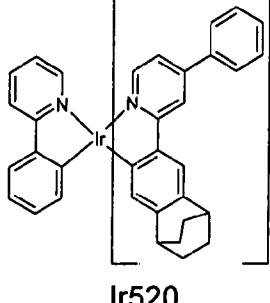
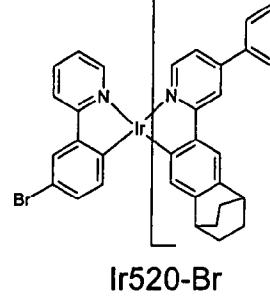
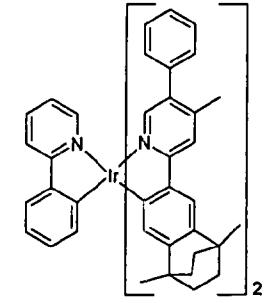
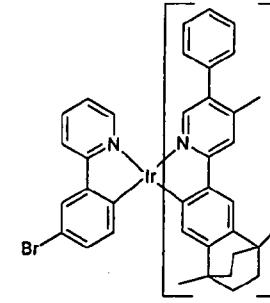
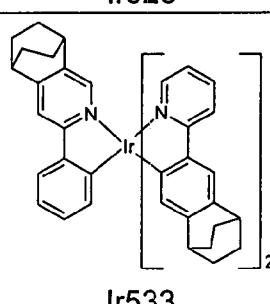
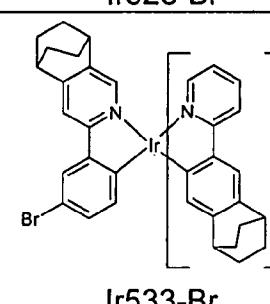
在真空中移除約 450 毫升 DCM 之後，將 100 毫升甲醇加至黃色懸浮液中，將固體以抽吸濾出，以約 30 毫升甲醇洗滌三次且接著在真空中乾燥。產率：10.5 克 (9.3 毫莫耳)，953%；純度：根據 NMR 約 $> 99.0\%$ 。

可類似地製備下列化合物：

実施例	錯合物	溴化錯合物	産率
$\text{Ir}(\text{LB80-Br})_3$			91%
$\text{Ir}(\text{LB94-Br})_3$			95%
$\text{Ir}(\text{LB95-Br})_3$			92%
$\text{Ir}(\text{LB102-Br})_3$			93%

$\text{Ir}(\text{LB33-Br})_3$			92%
$\text{Ir}(\text{LB55-Br})_3$			94%
$\text{Ir}(\text{LB57-Br})_3$			92%
$\text{Ir}(\text{LB68-Br})_3$			94%

fac-Ir(LB48-Br) ₃			86%
Ir500-Br ₂			87%
Ir502-Br ₂			90%
Ir516-Br ₂			89%
Ir518-Br			89%

Ir520-Br			91%
Ir523-Br			90%
Ir533-Br			93%

2) 溴化 fac-銥錯合物之鈴木 (Suzuki) 偶合：

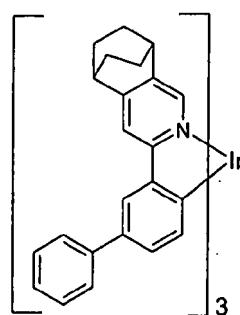
變型 A，兩相反應混合物：

將 0.6 毫莫耳三-鄰-甲苯膦及接著將 0.1 毫莫耳乙酸鈀 (II) 加至 10 毫莫耳溴化錯合物、以每 Br 官能計 12-20 毫莫耳硼酸或硼酸酯和 40-80 毫莫耳磷酸三鉀在 300 毫升甲苯、100 毫升二噁烷和 300 毫升水之混合物中的懸浮液，且將混合物在回流下加熱 16 小時。在冷卻之後，添加 500 毫升水及 200 毫升甲苯，將水相分離，將有機相以 200 毫升水洗滌三次，以 200 毫升氯化鈉飽和溶液洗滌一次且經硫酸鎂乾燥。將固體材料經由矽藻土床過濾且以甲

苯沖洗，在真空中幾乎完全移除甲苯，添加 300 毫升甲醇，將沉澱之粗製產物以抽吸濾出，以每次 50 毫升甲醇洗滌三次且在真空中乾燥。將粗製產物通過矽膠管柱二次。最後將金屬錯合物加熱或昇華。加熱係在高真空(p 約 10^{-6} 毫巴)下於從約 $200-300^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內進行。昇華係在高真空下(p 約 10^{-6} 毫巴)及在從約 $300-400^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內進行，昇華較佳地以分昇華形式進行。

變型 B：單相反應混合物：

將 0.6 毫莫耳三-鄰-甲苯膦及接著將 0.1 毫莫耳乙酸鉀(II)加至 10 毫莫耳溴化錯合物、以每 Br 官能計 12-20 毫莫耳硼酸或硼酸酯和 60-100 毫莫耳鹼(氟化鉀、磷酸三鉀(無水或單水合物或三水合物)、碳酸鉀、碳酸銫、等等)及 100 克玻璃珠(3 毫米直徑)在 100 毫升-500 毫升非質子性溶劑(THF、二噁烷、二甲苯、對稱三甲苯、二甲基乙醯胺、NMP、DMSO、等等)中之懸浮液，且將混合物在回流下加熱 1-24 小時。或者，可使用其他的膦，諸如三-第三丁膦、SPhos、XPhos、RuPhos、XanthPhos、等等，其中在該等膦之例子中較佳膦：鉀之比為 2:1 至 1.2:1。在真空中移除溶劑，將產物溶解在適合的溶劑(甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯、等等)中及如在變型 A 項中所述純化。

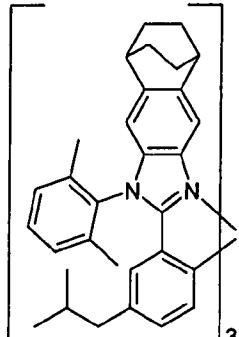
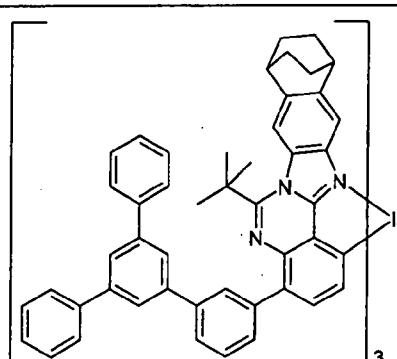
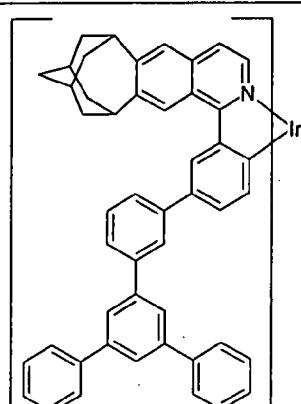
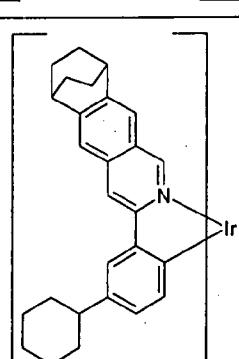
Ir600₃ 的合成：

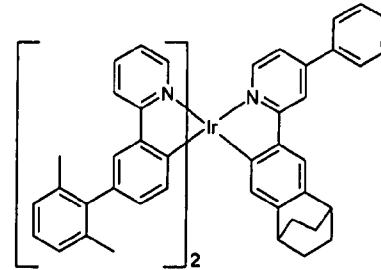
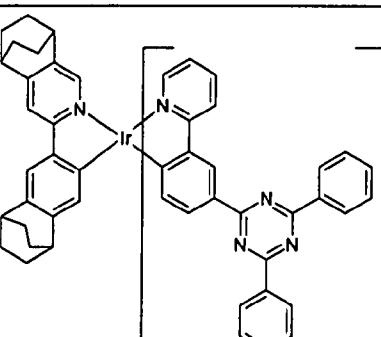
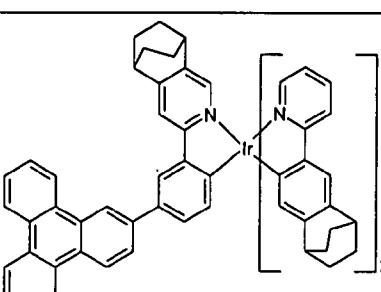
變型 A：

使用 11.3 克 (10.0 毫莫耳) 的 Ir(LB74-Br)₃ 和 4.9 克 (40.0 毫莫耳) 的苯基硼酸 [98-80-6] 、 17.7 (60 毫莫耳) 的磷酸三鉀 (無水) 、 183 毫克 (0.6 毫莫耳) 的三 - 鄰 - 甲苯隸 [6163-58-2] 、 23 毫克 (0.1 毫莫耳) 的乙酸鈀 (II) 、 300 毫升的甲苯、 100 毫升的二噁烷和 300 毫升的水， 100°C ， 12 小時。在矽膠上以甲苯 / 乙酸乙酯 (90 : 10, vv) 進行層析分離二次。產率： 6.3 克 (5.6 毫莫耳) ， 56% ；純度：根據 HPLC 約 99.9% 。

可類似地製備下列化合物：

實施例	錯合物 硼酸 變型	產物	產率
Ir601	$\text{Ir}(\text{LB80-Br})_3$ 1233200-59-3 A 使用 甲苯之 層析分離		60%
Ir602	$\text{Ir}(\text{LB94-Br})_3$ 84110-40-7 B $\text{SPhos}:\text{Pd}(\text{ac})_2 / 2:1$ $\text{K}_3\text{PO}_4 * 3\text{H}_2\text{O}$ 甲苯 使用 甲苯之 層析分離		58%
Ir603	$\text{Ir}(\text{LB95-Br})_3$ 333432-28-3 A 使用 甲苯之 層析分離		49%
Ir604	$\text{Ir}(\text{LB102-Br})_3$ 5122-95-2 A 使用 甲苯之 層析分離		66%

Ir605	$\text{Ir}(\text{LB33-Br})_3$ 84110-40-7 B $\text{SPhos:Pd}(\text{ac})_2 / 2:1$ $\text{K}_3\text{PO}_4 * 3\text{H}_2\text{O}$ 甲苯 使用 甲苯之 層析分離		60%
Ir606	$\text{Ir}(\text{LB55-Br})_3$ 1233200-59-3 A 使用 甲苯之 層析分離		62%
Ir607	$\text{Ir}(\text{LB57-Br})_3$ 1233200-59-3 A 使用 甲苯之 層析分離		57%
Ir608	$\text{Ir}(\text{LB68-Br})_3$ 4441-56-9 B $\text{SPhos:Pd}(\text{ac})_2 / 2:1$ $\text{K}_3\text{PO}_4 * 3\text{H}_2\text{O}$ 甲苯 使用 甲苯之 層析分離		52%

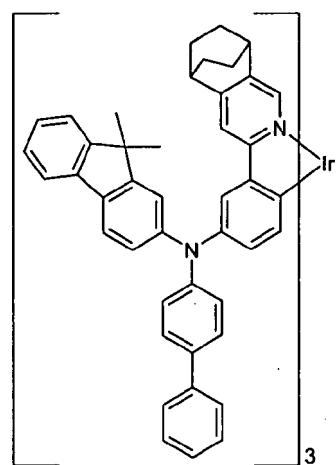
Ir609	Ir502-Br ₂ 100379-00-8 B SPhos:Pd(ac) ₂ / 2:1 Cs ₂ CO ₃ / 二噁烷 使用 甲苯/DCM 之 層析分離 (95:5 vv)		36%
Ir610	Ir516-Br ₂ 1251825-65-6 A 使用 正庚烷/EA 之層析分離 (90:10)		56%
Ir611	Ir533-Br 654664-63-8 A 使用 正庚烷/EA 之層析分離 (90:10)		60%

3) 銨錯合物之布希沃德(Buchwald)偶合：

將 0.4 毫莫耳三-第三丁隸及接著將 0.3 毫莫耳乙酸鈀 (II) 加至 10 毫莫耳溴化錯合物、以每溴官能計 12-20 毫莫耳二芳基胺或咔唑、以每一所使用之胺計 1.1 毫莫耳第三丁醇鈉或在咔唑的例子中，80 毫莫耳的磷酸三鉀(無水)、100 克玻璃珠(3 毫米直徑)與 300-500 毫升甲苯中之混合物，且將混合物在回流下加熱 1-30 小時並劇烈攪拌。在冷卻之後，添加 500 毫升的水，將水相分離，及將有機相以 200 毫升水洗滌二次和以 200 毫升氯化鈉飽和溶液洗滌一次且經硫酸鎂乾燥。將固體材料經由矽藻土床濾出且以

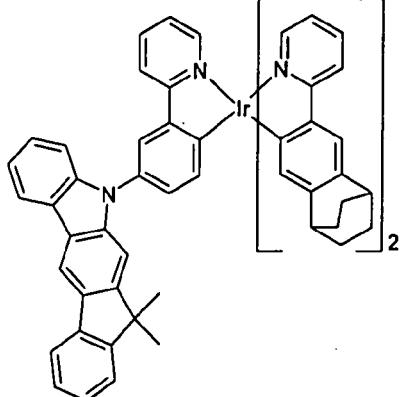
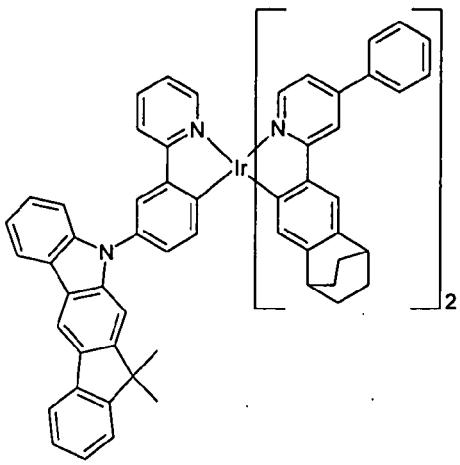
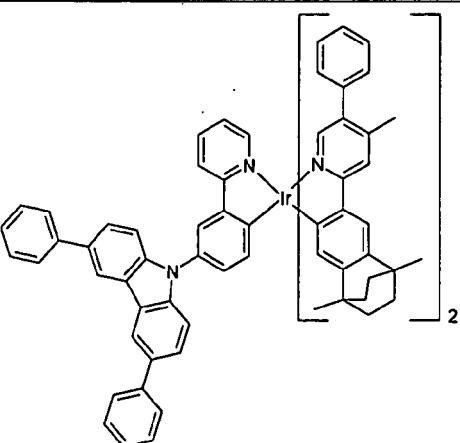
甲苯或鄰二甲苯沖洗，在真空中幾乎完全移除溶劑，添加 300 毫升乙醇，將沉澱之粗製產物以抽吸濾出，以每次 50 毫升 EtOH 洗滌三次且在真空中乾燥。將粗製產物在矽膠上藉由層析純化二次。最後將金屬錯合物加熱或昇華。加熱係在高真空下(p 約 10^{-6} 毫巴)及在從約 $200-300^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內進行。昇華係在高真空下(p 約 10^{-6} 毫巴)及在從約 $300-400^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內進行，且昇華較佳地以分昇華形式進行。

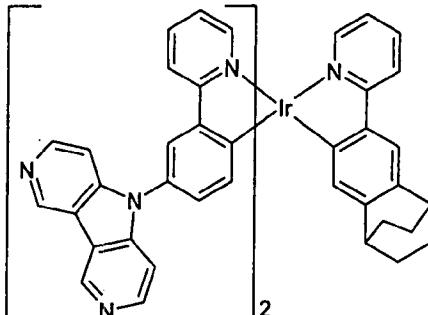
Ir700 的合成：



使用 11.3 克(10 毫莫耳)的 $\text{Ir}(\text{LB74-Br})_3$ 及 14.5 克(40 毫莫耳)的 N-[1,1'-聯苯]-4-基-9,9-二甲基-9H-苝-2-胺 [897671-69-1]。加熱。產率：7.1 克(3.6 毫莫耳)，36%；純度：根據 HPLC 約 99.8%。

可類似地製備下列化合物：

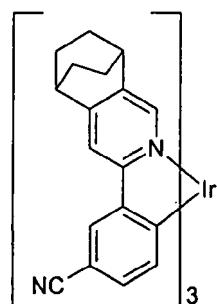
實施例	產物 起始材料 胺或咔唑	產率
Ir701	 <p>Ir518-Br [1257220-47-5]</p>	46%
Ir702	 <p>Ir520-Br [1257220-47-5]</p>	40%
Ir703	 <p>Ir523-Br [56525-79-2]</p>	44%

Ir704		40%
	Ir500-Br_2 [244-78-0]	

4) 銨錯合物之氯化作用：

將 10 毫莫耳溴化錯合物、以每溴官能計 13 毫莫耳氯化銅(I)和 300 毫升 NMP 之混合物在 200°C 下攪拌 20 小時。在冷卻之後，在真空中移除溶劑，將殘餘物溶解在 500 毫升二氯甲烷中，將銅鹽經由矽藻土床濾出，將二氯甲烷在真空中幾乎蒸發至乾燥，添加 100 毫升乙醇，將沉澱之固體以抽吸濾出，以每次 50 毫升乙醇洗滌二次且在真空中乾燥。粗製產物的層析或熱萃取及分昇華如 C：金屬錯合物的合成，1)苯基吡啶、苯基咪唑或苯基苯並咪唑類型之全同配位基(Homoleptic)參-面向銨錯合物：變型 A 中描述。

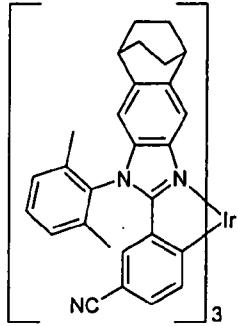
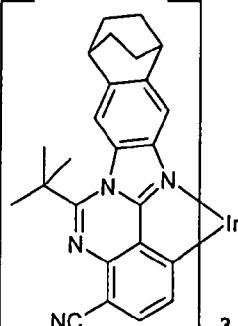
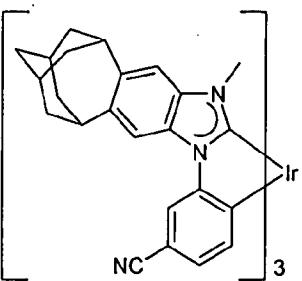
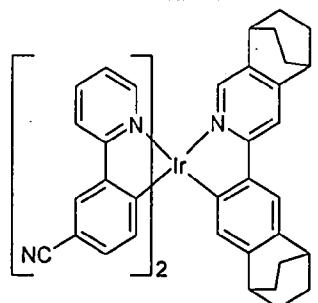
Ir800 的合成：



使用 11.3 克(10 毫莫耳)的 $\text{Ir}(\text{LB74-Br})_3$ 及 3.5 克(39

毫莫耳)的氯化銅(I)。昇華。產率：4.7 克(4.8 毫莫耳)，48%；純度：根據 HPLC 約 99.8%。

可類似地製備下列化合物：

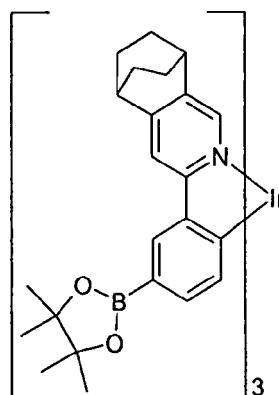
實施例	產物 起始材料	產率
Ir801	 $\text{Ir}(\text{L33-Br})_3$	37%
Ir802	 $\text{Ir}(\text{LB55-Br})_3$	42%
Ir803	 $\text{fac-Ir}(\text{LB48-Br})_3$	35%
Ir804	 Ir516-Br_2	47%

Ir805		Ir533-Br	65%
-------	--	----------	-----

5) 銨錯合物之硼化：

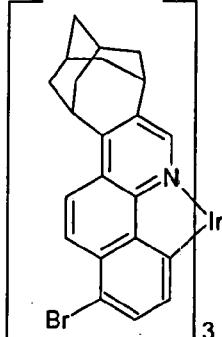
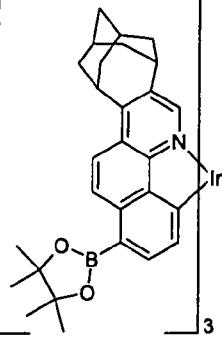
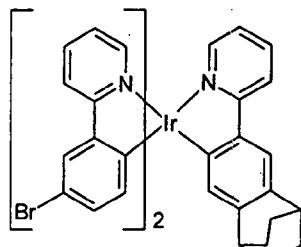
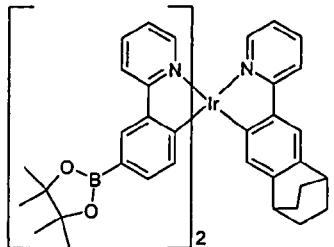
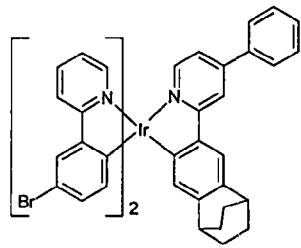
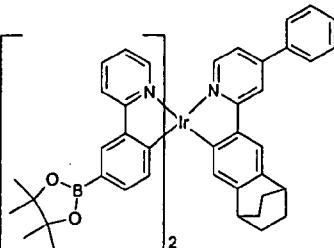
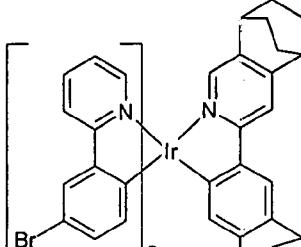
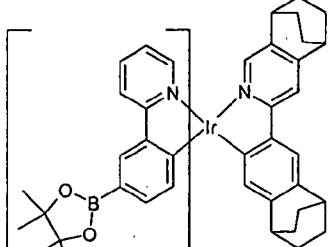
將 10 毫莫耳溴化錯合物、以每溴官能計 12 毫莫耳雙(頻哪醇根基)二硼烷 [73183-34-3]、以每溴官能計 30 毫莫耳無水乙酸鉀、0.2 毫莫耳三環己膦、0.1 毫莫耳乙酸鉑 (II) 與 300 毫升溶劑(二噁烷、DMSO、NMP、等等)之混合物在 80-160°C 攪拌 4-16 小時。在真空下移除溶劑之後，將殘餘物溶解在 300 毫升二氯甲烷、THF 或乙酸乙酯中，經由矽藻土床過濾，將濾液在真空中蒸發，直到結晶開始為止，且最後滴加約 100 毫升甲醇，以完成結晶。化合物可從添加甲醇的二氯甲烷、乙酸乙酯或 THF 再結晶或另外從環己烷再結晶。

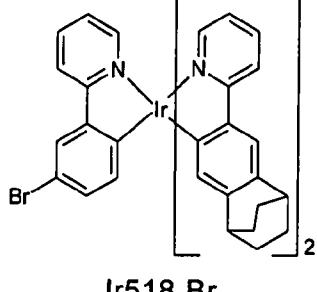
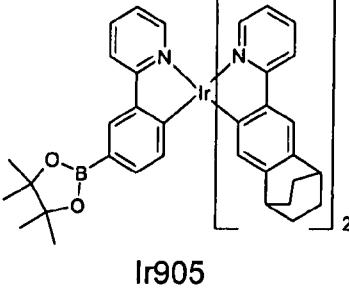
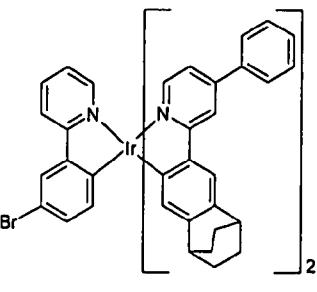
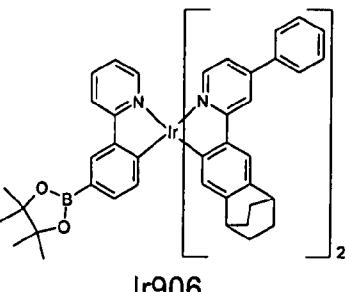
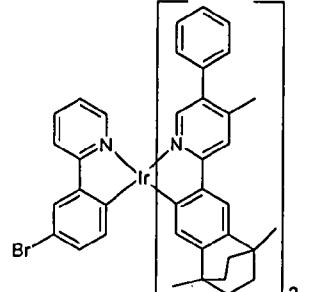
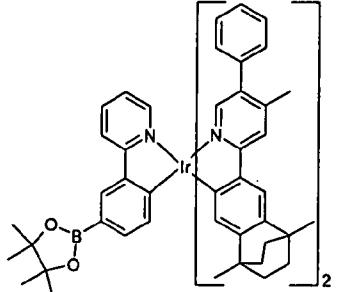
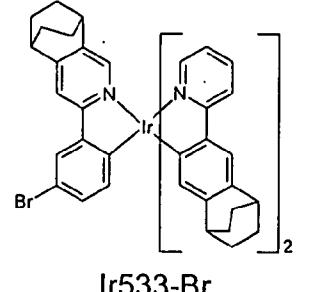
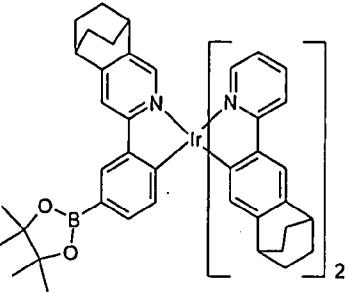
Ir900 的合成：



使用 11.3 克(10 毫莫耳)的 $\text{Ir}(\text{LB74-Br})_3$ 和 9.1 克(36 毫莫耳)的雙(頻哪醇根基)二硼烷[73183-34-3]，DMSO，120 °C，6 小時，在 THF 中溶解及經矽藻土過濾，從 THF：甲醇再結晶。產率：7.5 克(5.7 毫莫耳)，57%；純度：根據 HPLC 約 99.8%。

可類似地製備下列化合物：

實施例	起始材料	產物	產率
Ir901			51%
Ir902			64%
Ir903			60%
Ir904			67%

Ir905			71%
Ir906			69%
Ir907			66%
Ir908			73%

6) 硼基化 fac-鋨錯合物之鈴木(Suzuki)偶合：

變型 A，兩相反應混合物：

將 0.6 毫莫耳三-鄰-甲苯膦及接著將 0.1 毫莫耳乙酸鈀(II)加至 10 毫莫耳硼基化錯合物、以每 $(RO)_2B$ 官能計 12-20 毫莫耳的芳基溴和 80 毫莫耳的磷酸三鉀在 300 毫升甲苯、100 毫升二噁烷和 300 毫升水之混合物中的懸浮

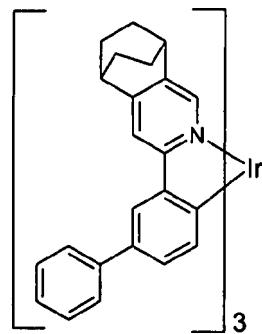
液，且將混合物在回流下加熱 16 小時。在冷卻之後，添加 500 毫升水及 200 毫升甲苯，將水相分離，將有機相以 200 毫升水洗滌三次，以 200 毫升氯化鈉飽和溶液洗滌一次且經硫酸鎂乾燥。將混合物經由矽藻土床過濾且後者以甲苯沖洗，在真空中幾乎完全移除甲苯，添加 300 毫升甲醇，將已沉澱之粗製產物以抽吸濾出，以每次 50 毫升甲醇洗滌三次且在真空中乾燥。將粗製產物通過矽膠管柱二次。最後將金屬錯合物加熱或昇華。加熱係在高真空(p 約 10^{-6} 毫巴)下於從約 $200-300^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內進行。昇華係在高真空下(p 約 10^{-6} 毫巴)及在從約 $300-400^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內進行，其中昇華較佳地以分昇華形式進行。

變型 B：單相反應混合物：

將 0.6 毫莫耳三-鄰-甲苯膦及接著將 0.1 毫莫耳乙酸鈀(II)加至 10 毫莫耳硼基化錯合物、以每 $(\text{RO})_2\text{B}$ 官能計 12-20 毫莫耳的芳基溴和 60-100 毫莫耳鹼(氟化鉀、磷酸三鉀(無水或單水合物或三水合物)、碳酸鉀、碳酸銫、等等)及 100 克玻璃珠(3 毫米直徑)在 100 毫升-500 毫升非質子性溶劑(THF、二噁烷、二甲苯、對稱三甲苯、二甲基乙醯胺、NMP、DMSO、等等)中之懸浮液中，且將混合物在回流下加熱 1-24 小時。或者，可使用其他的膦，諸如三-第三丁膦、SPhos、XPhos、RuPhos、XanthPhos、等等，其中在該等膦之例子中較佳膦：鈀比為 2：1 至 1.2：1。在真空中移除溶劑，並將產物溶解在適合的溶劑(甲苯、

二氯甲烷、乙酸乙酯、等等)中及如在變型 A 項中所述純化。

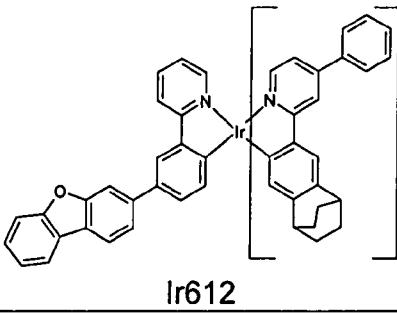
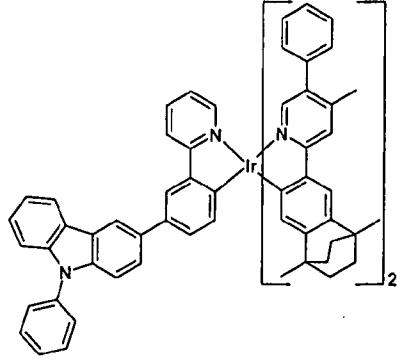
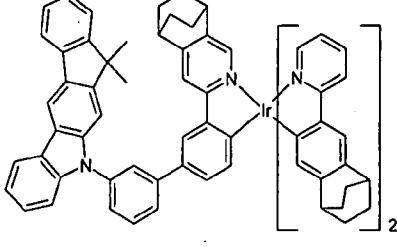
Ir600₃ 的合成：



變型 A：

使用 12.7 克(10.0 毫莫耳)的 Ir900 和 4.2 毫升(40.0 毫莫耳)的溴苯[108-86-1]、17.7 克(60 毫莫耳)的磷酸三鉀(無水)、183 毫克(0.6 毫莫耳)的三-鄰-甲苯膦[6163-58-2]、23 毫克(0.1 毫莫耳)的乙酸鈀(II)、300 毫升的甲苯、100 毫升的二噁烷和 300 毫升的水，100°C，12 小時。在矽膠上使用甲苯/乙酸乙酯(90：10，vv)進行層析分離二次。產率：6.6 克(5.9 毫莫耳)，59%；純度：根據 HPLC 約 99.9%。

可類似地製備下列化合物：

實施例	錯合物 硼酸 變型	產物	產率
Ir612	Ir906 26608-06-0 A 使用甲苯 之層析分離		62%
Ir613	Ir907 1153-85-1 A 使用甲苯 之層析分離		65%
Ir614	Ir908 1369587-63-2 A 使用甲苯 之層析分離		59%

含有金屬錯合物之聚合物：

用於溴化物或硼酸衍生物作為可聚合基團之一般聚合步驟，鈴木聚合物反應

變型 A-兩相反應混合物：

將表中所指示之組成物中的單體(溴化物及硼酸或硼酸酯，根據 HPLC 之純度>99.8%)以約 100 毫莫耳/公升之總濃度溶解或懸浮在 2 體積份甲苯：6 體積份二噁烷：1 體積份水之混合物中。接著添加以所使用之每 Br 官能度

計為 2 莫耳當量之磷酸三鉀，將混合物攪拌另外 5 分鐘，接著添加以所使用之每 Br 官能度計為 0.03 至 0.003 莫耳當量之三-鄰-甲苯麟及接著 0.005 至 0.0005 莫耳當量之乙酸鈀(II)(麟對 Pd 之比較佳為 6:1)，且將混合物在回流下加熱 2-3 小時且非常劇烈的攪拌。若混合物的黏度過度增加時，則可以 2 體積份甲苯：3 體積份二噁烷之混合物稀釋。在 4-6 小時的總反應時間之後，添加以所使用之每硼酸官能度計為 0.05 莫耳當量之單溴芳族化合物用於封端，及接著在 30 分鐘之後，添加以所使用之每 Br 官能度計為 0.05 莫耳當量之單硼酸或單硼酸酯，且將混合物沸騰 1 小時。在冷卻之後，以 300 毫升甲苯稀釋混合物。將水相分離，將有機相以每次 300 毫升水洗滌二次，經硫酸鎂乾燥，經由矽藻土床過濾，以便移除鈀且接著蒸發至乾燥。將粗製聚合物溶解在 THF 中(濃度約 10-30 克/公升)，且使溶液緩慢地流入兩倍體積的甲醇中並非常劇烈的攪拌。將聚合物以抽吸濾出且以甲醇洗滌三次。沉澱過程重複三次，接著將聚合物在真空中以 30-50°C 乾燥至固定重量。

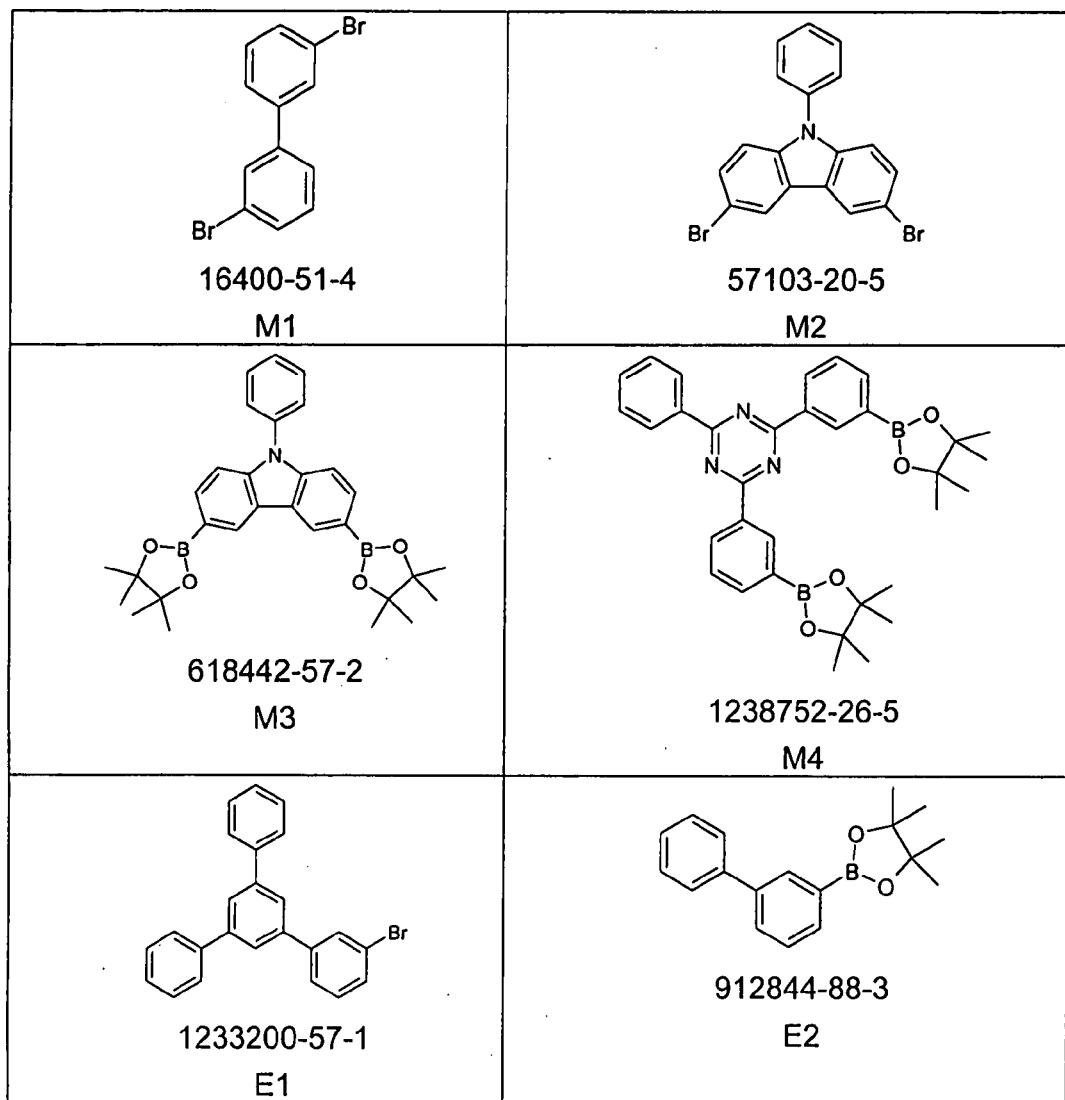
變型 B-單相反應混合物：

將表中所指示之組成物中的單體(溴化物及硼酸或硼酸酯，根據 HPLC 之純度>99.8%)以約 100 毫莫耳/公升之總濃度溶解或懸浮在溶劑(THF、二噁烷、二甲苯、對稱三甲苯、二甲基乙醯胺、NMP、DMSO 等等)中。接著添加

以每 Br 官能度計為 3 莫耳當量之鹼(氟化鉀、磷酸三鉀(無水、單水合物或三水合)、碳酸鉀、碳酸銫、等等，於各情況中為無水)，且添加重量相當的玻璃珠(3 毫米直徑)，將混合物攪拌另外 5 分鐘，接著添加以每 Br 官能度計為 0.03 至 0.003 莫耳當量之三-鄰-甲苯膦及接著 0.005 至 0.0005 莫耳當量之乙酸鈀(II)(膦對 Pd 之比較佳為 6:1)，且接著將混合物在回流下加熱 2-3 小時並非常劇烈的攪拌。或者，可使用其他的膦，諸如三-第三丁膦、S-Phos、SPhos、XPhos、RuPhos、XanthPhos 等等，其中在該等膦之例子中，較佳的膦：鈀比為 2:1 至 1.3:1。在 4-12 小時的總反應時間之後，添加 0.05 莫耳當量之單溴芳族化合物，及接著在 30 分鐘之後，添加 0.05 莫耳當量之單硼酸或單硼酸酯用於封端，且將混合物沸騰 1 小時。在真空中實質上移除溶劑，將殘餘物溶解在甲苯中，且如在變型 A 項中所述將聚合物純化。

單體 M /封端劑 E：





聚合物：

聚合物之組成，莫耳%：

聚合物	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]	M4 [%]	Ir 錯合物 / [%]
P1	---	30	---	45	Ir(LB74-Br) ₃ / 10
P2	10	10	---	35	Ir(LB94-Br) ₃ / 10
P3	---	30	---	40	Ir500-Br ₂ / 10
P4	---	30	---	40	Ir502-Br ₂ / 10
P5	20	30	10	20	Ir904 / 20

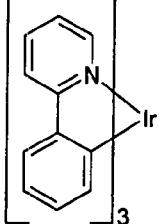
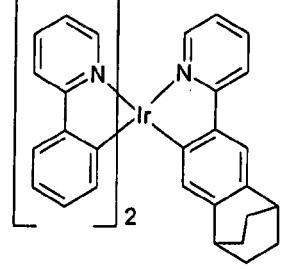
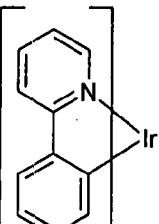
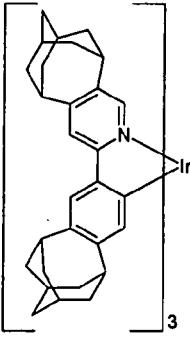
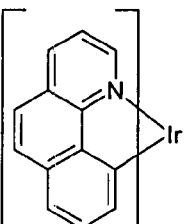
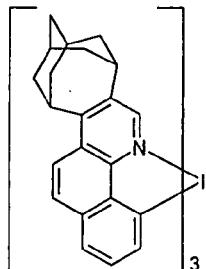
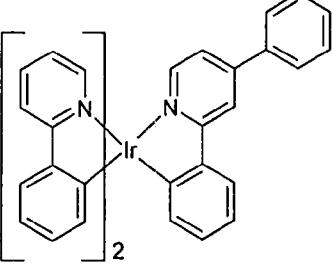
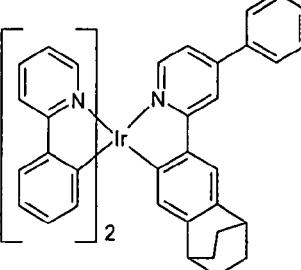
根據本發明之聚合物的分子量及產量：

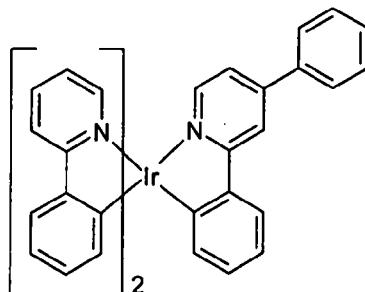
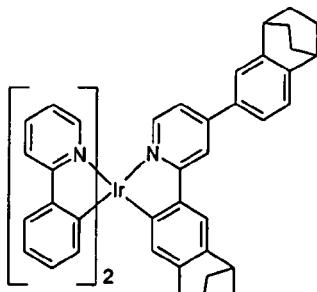
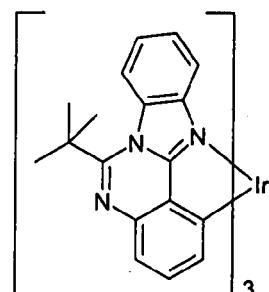
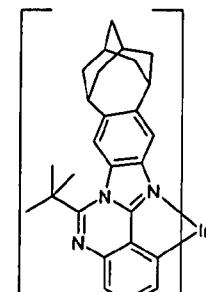
聚合物	Mn [克莫耳 ⁻¹]	多分散性	產率
P1	190,000	4.5	62%
P2	218,000	5.0	59%
P3	270,000	2.3	60%
P4	245,000	2.2	55%
P5	260,000	2.5	57%

錯合物在有機溶劑中的溶解度：

根據本發明之錯合物於 25°C 下在所指示的溶劑中具有表中所示的溶解度。相較於沒有根據本發明之雙環基的錯合物，顯示根據本發明之錯合物的溶解度係顯著更大（因子約 10 – 100）。

實施例	溶劑	比較 錯合物	錯合物 溶解度 [克/毫升]
Sol1	甲苯	 94928-86-6 << 1 毫克/毫升	 Ir(LB1) ₃ > 20 毫克/毫升
Sol2	鄰二甲苯	 94928-86-6 << 1 毫克/毫升	 Ir(LB1) ₃ > 30 毫克/毫升
Sol3	3-苯氧基-甲苯	 94928-86-6 < 5 毫克/毫升	 Ir(LB1) ₃ > 50 毫克/毫升
Sol4	甲苯	 94928-86-6 << 1 毫克/毫升	 Ir(LB84) _{3s} > 70 毫克/毫升

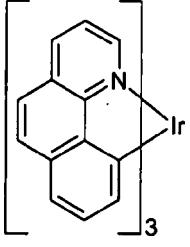
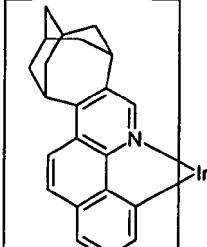
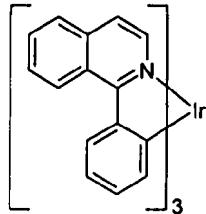
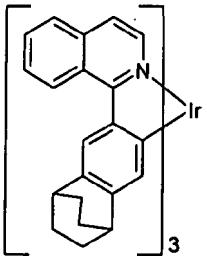
Sol5	甲苯	 94928-86-6 << 1 毫克/毫升	 Ir500 > 15 毫克/毫升
Sol6	甲苯	 94928-86-6 << 1 毫克/毫升	 Ir(LB93) ₃ >> 100 毫克/毫升
Sol7	鄰二甲苯	 337526-98-4 << 1 毫克/毫升	 Ir(LB94) ₃ > 50 毫克/毫升
Sol8	甲苯	 1215281-24-5 < 20 毫克/毫升	 Ir502 > 100 毫克/毫升

Sol9	甲苯	 <p>1215281-24-5 < 20 毫克/毫升</p>	 <p>Ir504 >> 200 毫克/毫升</p>
Sol10	甲苯	 <p>1356928-20-5 <<1 毫克/毫升</p>	 <p>Ir(LB56)3 > 10 毫克/毫升</p>

錯合物的昇華：

根據本發明之錯合物在約 10^{-5} 毫巴之基本壓力下具有表中所顯示之昇華溫度和速率。沒有根據本發明之雙環基的錯合物之比較顯示根據本發明之錯合物的昇華溫度較低且昇華速率實質上較大。此外，根據本發明之錯合物在昇華條件下是穩定的。

實施例	比較錯合物	錯合物
Sub1	<p>94928-86-6 T, 升華: 330 – 340°C 速率: 約 5 克/小時</p>	<p>Ir(LB1)₃ T, 升華: 310°C 速率: 約 8 克/小時</p>
Sub2	<p>94928-86-6 T, 升華: 330 – 340°C 速率: 約 5 克/小時</p>	<p>Ir(LB74)₃ T, 升華: 310°C 速率: 約 9 克/小時</p>
Sub3	<p>94928-86-6 T, 升華: 330 – 340°C 速率: 約 5 克/小時</p>	<p>Ir(LB85)₃ T, 升華: 340°C 速率: 約 11 克/小時</p>

Sub4	 <p>337526-98-4 T, 升華: 400°C 速率: < 0.5 克/小時 部分分解</p>	 <p>Ir(LB94)3 T, 升華: 400°C 速率: ~ 5 克/小時 無分解</p>
Sub5	 <p>435293-93-9 T, 升華: 390°C 速率: < 0.5 克/小時 部分分解</p>	 <p>T, 升華: 380°C 速率: ~ 6 克/小時 無分解</p>

實施例：OLED 之製造

2) 另外的真空處理之裝置

表 1：OLED 之結構

實施例	HTL2 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度
紅色 OLEDs					
D-IrR2	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir-R2 (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-IrR3	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir-R3 (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir(LB5) ₃	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir(LB5) ₃ (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir(LB6) ₃	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir(LB6) ₃ (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir(LB12) ₃	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir(LB12) ₃ (30%:60%:10%) 35 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir(LB13) ₃	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir(LB13) ₃ (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir(LB19) ₃	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir(LB19) ₃ (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir(LB20) ₃	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir(LB20) ₃ (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir(LB57) ₃	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir(LB57) ₃ (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir(LB68) ₃	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir(LB68) ₃ (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir503	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir503 (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-507	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir507 (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-509	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir509 (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-510	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir510 (58%:30%:12%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米

D-521	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir521 (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir540	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir540 (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir541	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir541 (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir542	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir542 (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir543	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir543 (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir544	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir544 (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir546	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir546 (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir548	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir548 (60%:30%:10%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir551	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Ir551 (60%:35%:5%) 35 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Pt002	HTM 280 奈米	---	M7:M8:Pt002 (60%:30%:10%) 35 奈米	HBM1 5 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
黃色 OLEDs					
D-Ir-Y1	HTM 250 奈米	---	M7:M8:Ir-Y1 (58%:30%:12%) 25 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 奈米
D-Ir-Y2	HTM 250 奈米	---	M7:M8:Ir-Y2 (62%:30%:8%) 25 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 奈米
D-Ir(LB7) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8:Ir(LB7) ₃ (45%:50%:5%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB94) ₃	HTM 250 奈米	---	M7:M8:Ir(LB94) ₃ (65%:30%:5%) 30 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir(LB95) ₃	HTM 250 奈米	---	M7:M8:Ir(LB95) ₃ (65%:30%:5%) 30 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米

D-Ir(LB96) ₃	HTM 250 奈米	---	M7:M8:Ir(LB96) ₃ (65%:30%:5%) 30 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir(LB102) ₃	HTM 250 奈米	---	M7:M8:Ir(LB102) ₃ (65%:30%:5%) 30 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir(LB103) ₃	HTM 250 奈米	---	M7:M8:Ir(LB103) ₃ (65%:30%:5%) 30 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir502	HTM 250 奈米	---	M7:M8:Ir502 (62%:30%:8%) 30 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir513	HTM 250 奈米	---	M7:M8:Ir513 (58%:30%:12%) 25 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir517	HTM 250 奈米	---	M7:M8:Ir517 (58%:30%:12%) 30 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir527	HTM 250 奈米	---	M7:M8:Ir527 (58%:30%:12%) 30 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
D-Ir553	HTM 250 奈米	---	M7:M8:Ir553 (58%:30%:12%) 30 奈米	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 奈米
綠色 OLEDs					
D-Ir-G2	HTM 230 奈米	---	M7:M8:Ir-G2 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB8) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB8) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB10) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB10) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB15) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB15) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB18) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB18) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB74) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB74) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB75) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB75) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米

D-Ir(LB84) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB84) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB85) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB85) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB86) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB86) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB87) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB87) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB88) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB88) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB104) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB104) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB105) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB105) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB106) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB106) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB116) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB116) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB131) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB131) ₃ (60%:30%:10%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB132) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB132) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB133) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB133) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB134) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB134) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB135) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB135) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir(LB136) ₃	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir(LB136) ₃ (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir500	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir500 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米

D-Ir501	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir501 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir505	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir505 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir508	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir508 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir512	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir512 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir515	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir515 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir516	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir516 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir518	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir518 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir530	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir530 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir533	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir533 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir534	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir534 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir538	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir538 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir800	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir800 (45%:45%:10%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir804	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir804 (45%:45%:10%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Ir805	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Ir805 (45%:45%:10%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Pt001	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Pt001 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Pt003	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Pt003 (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米

D-Pt(LB107)	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Pt(LB107) (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Pt(LB108)	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Pt(LB108) (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Pt(LB109)	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Pt(LB109) (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
D-Pt(LB110)	HTM 230 奈米	---	M7:M8: Pt(LB110) (65%:30%:5%) 25 奈米	HBM2 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 奈米
藍色 OLEDs					
D-Ir-B2	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M10:M4:Ir-B2 (45%:45%:10%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
D-Ir(LB33) ₃	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M1:M4:Ir(LB33) ₃ (45%:45%:10%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
D-Ir(LB35) ₃	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M1:M4:Ir(LB35) ₃ (50%:40%:10%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
D-Ir(LB42) ₃	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M1:M4:Ir(LB42) ₃ (50%:40%:10%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
D-Ir(LB43) ₃	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M10:M4:Ir(LB43) ₃ (45%:45%:10%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
D-Ir(LB44) ₃	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M10:M4:Ir(LB44) ₃ (45%:45%:10%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
D-Ir(LB52) ₃	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M1:M4:Ir(LB52) ₃ (50%:40%:10%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
D-Ir(LB54) ₃	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M10:M4:Ir(LB54) ₃ (50%:40%:10%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
D-Ir(LB56) ₃	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M10:M4:Ir(LB56) ₃ (60%:35%:5%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
D-Ir(LB83) ₃	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M1:M4:Ir(LB83) ₃ (60%:35%:5%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
D-Ir(LB120) ₃	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M1:M4:Ir(LB120) ₃ (60%:30%:10%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米

D-Ir(LB123) ₃	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M1:M4:Ir(LB123) ₃ (60%:30%:10%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
D-Ir(LB127) ₃	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M1:M4:Ir(LB127) ₃ (60%:35%:5%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
D-Ir(LB129) ₃	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M1:M4:Ir(LB129) ₃ (60%:35%:5%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
Ir535	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M1:M4:Ir535 (50%:40%:10%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
Pt004	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M1:M4:Pt004 (50%:40%:10%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
Pt(LB111)	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M10:M4:Pt(LB111) (45%:45%:10%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米
Pt(LB112)	HTM 190 奈米	EBM 10 奈米	M10:M4:Pt(LB112) (45%:45%:10%) 25 奈米	HBM1 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 15 奈米

表 2：真空處理之 OLED 的結果

實施例	EQE (%) 1000 cd/m ²	電壓 (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LT80 (h) 1000 cd/m ²
紅色 OLEDs				
D-IrR2	19.0	3.2	0.66/0.34	25000
D-IrR3	16.5	3.1	0.63/0.37	19000
D-Ir(LB5) ₃	19.5	2.9	0.65/0.34	15000
D-Ir(LB6) ₃	18.6	3.0	0.70/0.30	---
D-Ir(LB12) ₃	16.3	3.5	0.68/0.31	---
D-Ir(LB13) ₃	19.3	3.0	0.65/0.35	18000
D-Ir(LB19) ₃	18.4	3.2	0.69/0.30	12000
D-Ir(LB20) ₃	19.4	3.1	0.65/0.35	19000
D-Ir(LB57) ₃	17.8	3.1	0.66/0.34	10000
D-Ir(LB68) ₃	18.8	3.2	0.63/0.35	13000
D-Ir503	19.4	3.1	0.64/0.35	23000
D-Ir507	16.8	3.2	0.63/0.36	---
D-Ir509	16.6	3.2	0.62/0.38	---
D-Ir510	19.2	3.1	0.63/0.35	26000
D-Ir521	19.0	3.0	0.64/0.35	---
D-Ir540	17.0	3.0	0.67/0.32	---
D-Ir541	19.8	3.1	0.67/0.33	30000
D-Ir542	19.3	2.9	0.66/0.34	---
D-Ir543	19.5	3.0	0.67/0.33	27000
D-Ir544	19.7	3.0	0.65/0.34	---
D-Ir546	18.9	3.1	0.64/0.36	---
D-Ir548	20.0	3.3	0.66/0.34	29500
D-Ir551	17.4	3.0	0.65/0.34	19500
D-Pt002	16.9	3.4	0.67/0.32	---
黃色 OLEDs				
D-Ir-Y1	19.7	3.0	0.39/0.61	32000
D-Ir(LB7) ₃	21.3	3.2	0.41/0.58	---
D-Ir(LB94) ₃	20.0	3.1	0.43/0.55	40000
D-Ir(LB95) ₃	19.8	3.0	0.43/0.56	45000
D-Ir(LB96) ₃	20.5	3.0	0.43/0.56	38000
D-Ir(LB102) ₃	20.2	3.1	0.43/0.56	35000
D-Ir(LB103) ₃	20.1	3.3	0.41/0.58	32000
D-Ir502	24.2	2.8	0.44/0.55	40000
D-Ir513	22.0	3.0	0.41/0.57	38000
D-Ir517	21.1	3.2	0.39/0.60	33000
D-Ir527	24.6	2.9	0.46/0.54	44000
D-Ir553	19.9	3.2	0.48/0.52	35000
綠色 OLEDs				
D-Ir-G2	19.1	3.2	0.35/0.61	19000
D-Ir(LB8) ₃	24.5	3.3	0.35/0.62	25000
D-Ir(LB10) ₃	23.9	3.3	0.33/0.64	22000

D-Ir(LB15) ₃	24.6	3.3	0.35/0.62	27000
D-Ir(LB18) ₃	24.5	3.3	0.35/0.62	22000
D-Ir(LB74) ₃	22.3	3.1	0.33/0.63	24000
D-Ir(LB75) ₃	22.8	3.1	0.33/0.64	26000
D-Ir(LB84) ₃	24.3	3.3	0.34/0.62	24000
D-Ir(LB85) ₃	24.4	3.3	0.34/0.62	24000
D-Ir(LB86) ₃	24.0	3.4	0.30/0.63	19000
D-Ir(LB87) ₃	24.5	3.3	0.34/0.62	25000
D-Ir(LB88) ₃	24.2	3.2	0.34/0.62	---
D-Ir(LB104) ₃	20.7	3.4	0.38/0.60	20000
D-Ir(LB105) ₃	18.7	3.5	0.37/0.60	---
D-Ir(LB106) ₃	19.6	3.5	0.39/0.58	---
D-Ir(LB116) ₃	20.1	3.4	0.41/0.56	---
D-Ir(LB131) ₃	21.8	3.3	0.35/0.62	---
D-Ir(LB132) ₃	23.0	3.3	0.34/0.64	26000
D-Ir(LB133) ₃	22.8	3.4	0.33/0.62	24000
D-Ir(LB134) ₃	23.3	3.3	0.36/0.61	24000
D-Ir(LB135) ₃	22.8	3.2	0.35/0.62	---
D-Ir(LB136) ₃	21.0	3.3	0.39/0.58	---
D-Ir500	23.5	3.1	0.33/0.64	22000
D-Ir501	24.5	3.1	0.36/0.62	28000
D-Ir505	24.6	3.1	0.36/0.62	30000
D-Ir508	23.0	3.4	0.18/0.54	---
D-Ir512	24.1	3.1	0.34/0.63	23000
D-Ir515	24.3	3.3	0.33/0.63	25000
D-Ir516	24.1	3.2	0.33/0.63	---
D-Ir518	24.2	3.3	0.34/0.63	24000
D-Ir530	24.4	3.3	0.34/0.63	24000
D-Ir533	24.0	3.2	0.34/0.63	26000
D-Ir534	24.2	3.4	0.33/0.63	26000
D-Ir538	22.2	3.2	0.39/0.59	---
D-Ir800	22.3	3.5	0.16/0.40	---
D-Ir804	22.7	3.4	0.18/0.52	---
D-Ir805	22.5	3.4	0.18/0.55	---
D-Pt001	17.1	3.2	0.31/0.60	---
D-Pt003	18.0	3.3	0.31/0.62	---
D-Pt(LB107)	18.9	3.1	0.35/0.62	13000
D-Pt(LB108)	19.7	3.1	0.36/0.62	---
D-Pt(LB109)	20.4	3.2	0.35/0.62	---
D-Pt(LB110)	20.7	3.2	0.36/0.62	18000
藍色 OLEDs				
				LT50 (h) 1000 cd/m ²
D-Ir-B2	3.1	5.1	0.16/0.07	50
D-Ir(LB33) ₃	21.5	3.9	0.17/0.40	1800

D-Ir(LB35) ₃	20.6	4.6	0.17/0.36	---
D-Ir(LB42) ₃	20.8	4.1	0.17/0.38	---
D-Ir(LB43) ₃	9.1	5.4	0.15/0.12	100
D-Ir(LB44) ₃	9.3	5.3	0.15/0.15	---
D-Ir(LB52) ₃	7.2	6.0	0.15/0.10	---
D-Ir(LB54) ₃	6.9	6.0	0.15/0.09	---
D-Ir(LB56) ₃	23.0	3.8	0.15/0.33	1100
D-Ir(LB83) ₃	22.1	3.9	0.15/0.27	800
D-Ir(LB120) ₃	19.1	4.5	0.16/0.31	500
D-Ir(LB123) ₃	19.4	4.6	0.16/0.32	---
D-Ir(LB127) ₃	21.3	4.4	0.23/0.60	---
D-Ir(LB129) ₃	21.6	4.6	0.22/0.61	10000
Ir535	19.8	4.4	0.16/0.37	---
Pt004	17.5	4.0	0.18/0.43	---
Pt(LB111)	10.1	5.1	0.15/0.17	---
Pt(LB112)	12.1	5.0	0.15/0.23	---

3) 溶液處理之裝置：

A：從可溶性功能材料

根據本發明之銻錯合物亦可從溶液處理，其中就此方法而言，相較於使用真空處理之 OLED，彼等導致顯著較簡單的 OLED，但仍有良好的性質。此類型的組份之製造係根據聚合發光物二極體(PLED)之製造，其已多次說明於文獻中(例如，在 WO 2004/037887 中)。結構係由基板/ITO/PEDOT(80 奈米)/中間層(80 奈米)/發光層(80 奈米)/陰極所組成。為此目的，使用來自 Technoprint(鈉鈣玻璃)之基板，在其上施加 ITO 結構(氧化銻錫，透明導電性陽極)。將基板在乾淨的室內以 DI 水及清潔劑(Deconex 15 PF)清潔及接著以 UV/臭氧電漿處理而活化。接著將 80 奈米之 PEDOT 層(PEDOT 為來自 H.C. Starck, Goslar 之聚噻吩衍生物(Baytron P VAI 4083sp.)，其係以水性分散液施加)以旋塗方式施加作為緩衝層，同樣係在乾淨的室內。所需之旋轉速率係取決於稀釋程度及特定旋塗佈器幾何而

定(對於 80 奈米通常為：4500 rpm)。為了從層移除殘餘的水，藉由在熱板上於 180°C 加熱 10 分鐘將基板乾燥。所使用之中間層用作電洞注入，在此例子中使用來自 Merck 的 HIL-012。中間層亦可另外以一或多個層替換，其僅需要滿足不因從溶液沉積 EML 的後續加工步驟而再分離的條件。為了製造發光層，將根據本發明之發光體與基質材料一起溶解在甲苯中。在此，若用於裝置的 80 奈米之典型層厚度係利用旋塗達成時，則該等溶液之典型固體含量係介於 16 與 25 克/公升之間。類型 1 的溶液處理之裝置包含發光層，其包含(聚苯乙烯)：M5：M6：Ir(L)₃ (20%：30%：40%：10%)及類型 2 的溶液處理之裝置包含發光層，其包含(聚苯乙烯)：M5：M6：Ir(LB3)₃：Ir(L)₃ (20%：20%：40%：15%：5%)。發光層係在惰性氣體氛圍中(在本例子中為氬氣)以旋塗方式施加，且藉由在 130°C 下加熱 10 分鐘而乾燥。最後，藉由蒸氣沉積法從銀(5 奈米)及接著鋁(100 奈米)施加陰極(來自 Aldrich 的高純度金屬，特別為 99.99% 銀(訂單號 474711)；蒸氣沉積設備係來自 Lesker，尤其， 5×10^{-6} 毫巴典型蒸氣沉積壓力)。隨意地，首先可以真空蒸氣沉積法施加電洞阻擋層及接著電子傳輸層及接著僅陰極(例如，Al 或 LiF/Al)。為了使裝置防止空氣及大氣水分，最後將裝置封裝及接著特徵化。給定之 OLED 實施例尚未達最佳化，表 4 總結所獲得的數據。

表 4：使用溶液處理之材料的結果

實施例	發光體 裝置	EQE (%) 1000 cd/m ²	電壓 (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²
紅色 OLEDs				
Sol-D-Ir-R2	Ir-R2 類型 2	18.0	3.8	0.66/0.34
Sol-D-Ir(LB14) ₃	Ir(LB14) ₃ 類型 1	19.2	3.9	0.65/0.35
Sol-D-Ir(LB69) ₃	Ir(LB69) ₃ 類型 1	19.5	3.6	0.67/0.33
Sol-D-Ir(LB71) ₃	Ir(LB71) ₃ 類型 1	19.0	3.8	0.65/0.35
Sol-D-Ir511	Ir511 類型 1	21.3	3.7	0.62/0.37
Sol-D-Ir525	Ir525 類型 1	20.1	3.9	0.66/0.34
Sol-D-Ir545	Ir545 類型 2	18.8	3.9	0.66/0.34
Sol-D-Ir547	Ir547 類型 2	17.5	3.5	0.68/0.32
Sol-D-Ir549	Ir549 類型 2	19.3	4.0	0.65/0.35
Sol-D-Ir550	Ir550 類型 2	19.5	4.0	0.66/0.34
Sol-D-Ir552	Ir552 類型 2	17.9	3.9	0.69/0.31
Sol-D-Ir607	Ir607 類型 2	16.8	3.9	0.67/0.32
Sol-D-Ir608	Ir608 類型 2	18.6	3.7	0.65/0.35

黃色 OLEDs of type 1				
Sol-D-Ir-Y3	Ir-Y3	19.3	4.0	0.48/0.49
Sol-D-Ir(LB3) ₃	Ir(LB3) ₃	22.1	4.1	0.49/0.50
Sol-D-Ir(LB9) ₃	Ir(LB9) ₃	21.8	4.1	0.48/0.52
Sol-D-Ir(LB76) ₃	Ir(LB76) ₃	20.8	4.0	0.55/0.44
Sol-D-Ir(LB77) ₃	Ir(LB77) ₃	22.0	4.1	0.51/0.48
Sol-D-Ir(LB78) ₃	Ir(LB78) ₃	22.5	4.3	0.51/0.48
Sol-D-Ir(LB79) ₃	Ir(LB79) ₃	20.9	3.9	0.48/0.48
Sol-D-Ir(LB81) ₃	Ir(LB81) ₃	21.3	4.2	0.47/0.52
Sol-D-Ir504	Ir504	21.3	4.0	0.46/0.53
Sol-D-Ir514	Ir514	20.7	4.2	0.49/0.50
Sol-D-Ir520	Ir520	21.3	4.0	0.47/0.52
Sol-D-Ir522	Ir522	21.0	4.0	0.47/0.53
Sol-D-Ir528	Ir528	20.9	4.2	0.47/0.53
Sol-D-Ir529	Ir529	19.8	4.4	0.40/0.56
Sol-D-Ir531	Ir531	20.3	4.2	0.49/0.50
Sol-D-Ir602	Ir602	20.9	3.9	0.43/0.56
Sol-D-Ir603	Ir603	20.7	4.1	0.45/0.55
Sol-D-Ir604	Ir604	21.0	4.0	0.45/0.55
Sol-D-Ir609	Ir609	20.7	4.0	0.46/0.53
Sol-D-Ir612	Ir612	20.5	4.1	0.47/0.52
綠色 OLEDs of type 1				
Sol-D-Ir-G3	Ir-G3	18.5	4.3	0.34/0.62
Sol-D-Ir(LB1) ₃	Ir(LB1) ₃	20.7	4.5	0.38/0.59
Sol-D-Ir(LB11) ₃	Ir(LB11) ₃	21.0	4.5	0.36/0.62
Sol-D-Ir(LB18) ₃	Ir(LB18) ₃	20.9	4.6	0.38/0.59
Sol-D-Ir(LB80) ₃	Ir(LB80) ₃	20.2	4.5	0.37/0.60
Sol-D-Ir(LB90) ₃	Ir(LB90) ₃	20.5	4.6	0.34/0.62
Sol-D-Ir(LB91) ₃	Ir(LB91) ₃	21.2	4.5	0.34/0.64
Sol-D-Ir(LB92) ₃	Ir(LB92) ₃	21.2	4.6	0.34/0.64
Sol-D-Ir(LB93) ₃	Ir(LB93) ₃	21.7	4.7	0.34/0.64
Sol-D-Ir(LB128) ₃	Ir(LB128) ₃	13.8	4.6	0.23/0.60

Sol-D-Ir(LB132) ₃	Ir(LB132) ₃	21.0	4.6	0.35/0.63
Sol-D-Ir506	Ir506	20.3	4.5	0.34/0.63
Sol-D-Ir519	Ir519	20.0	4.6	0.36/0.61
Sol-D-Ir523	Ir523	20.9	4.6	0.34/0.63
Sol-D-Ir524	Ir524	14.6	4.8	0.24/0.58
Sol-D-Ir532	Ir532	20.7	4.6	0.36/0.61
Sol-D-Ir539	Ir539	19.7	4.5	0.33/0.65
Sol-D-Ir600	Ir600	20.0	4.5	0.36/0.64
Sol-D-Ir610	Ir610	20.5	4.4	0.32/0.64
Sol-D-Ir611	Ir611	20.4	4.5	0.33/0.65
Sol-D-Ir613	Ir613	20.7	4.5	0.36/0.62
Sol-D-Ir614	Ir614	20.3	4.5	0.34/0.64
Sol-D-Ir701	Ir701	19.9	4.4	0.33/0.65
Sol-D-Ir703	Ir703	21.0	4.4	0.34/0.64

B : 從聚合物功能材料：

OLED 之製造如在 A : 項中所述。為了製造發光層，將根據本發明之聚合物溶解在甲苯中。若在此，用於裝置的 80 奈米之典型層厚度係利用旋塗來達成時，則該等溶液之典型固體含量係介於 10 與 15 克/公升之間。該 OLED 實施例尚未達最佳化，表 5 總結所獲得的數據。

表 5：使用溶液處理之材料的結果

實施例	聚合物	EQE (%)	電壓 (V)	CIE x/y
		1000 cd/m ²	1000 cd/m ²	1000 cd/m ²
黃色 OLED				
D-P2	P2	19.4	3.6	0.43/0.57
D-P4	P4	21.4	3.7	0.46/0.53
綠色 OLED				
D-P1	P1	19.8	4.1	0.34/0.61
D-P3	P3	20.1	4.3	0.32/0.63
D-P5	P5	21.6	4.3	0.33/0.64

4) 白色發光 OLED

具有下列層結構之白色發光 OLED 係根據來自 1) 之一般方法製得：

表 6：白色 OLED 之結構

實施例	HTL2 厚度	EML 紅色 厚度	EML 藍色 厚度	EML 綠色 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度
D-W1	HTM 230 奈米	EBM:Ir541 (97%:3%) 9 奈米	M1:M3:Ir(LB55) ₃ (45%:50%:5%) 8 奈米	M3:Ir(LB74) ₃ (95%:5%) 7 奈米	M3 10 奈米	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 奈米

表 7：裝置結果

實施例	EQE (%)	電壓 (V)	CIE x/y	LT50 (h)
	1000 cd/m ²	1000 cd/m ²	1000 cd/m ²	1000 cd/m ²
D-W1	21.8	5.8	0.41/0.39	5500

I660959

發明摘要

※申請案號：104100734

※申請日：104 年 01 月 09 日 ※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

金屬錯合物

Metal complexes

【中文】

本發明關於金屬錯合物及電子裝置，特別是包含該等金屬錯合物的有機電致發光裝置。

【英文】

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

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

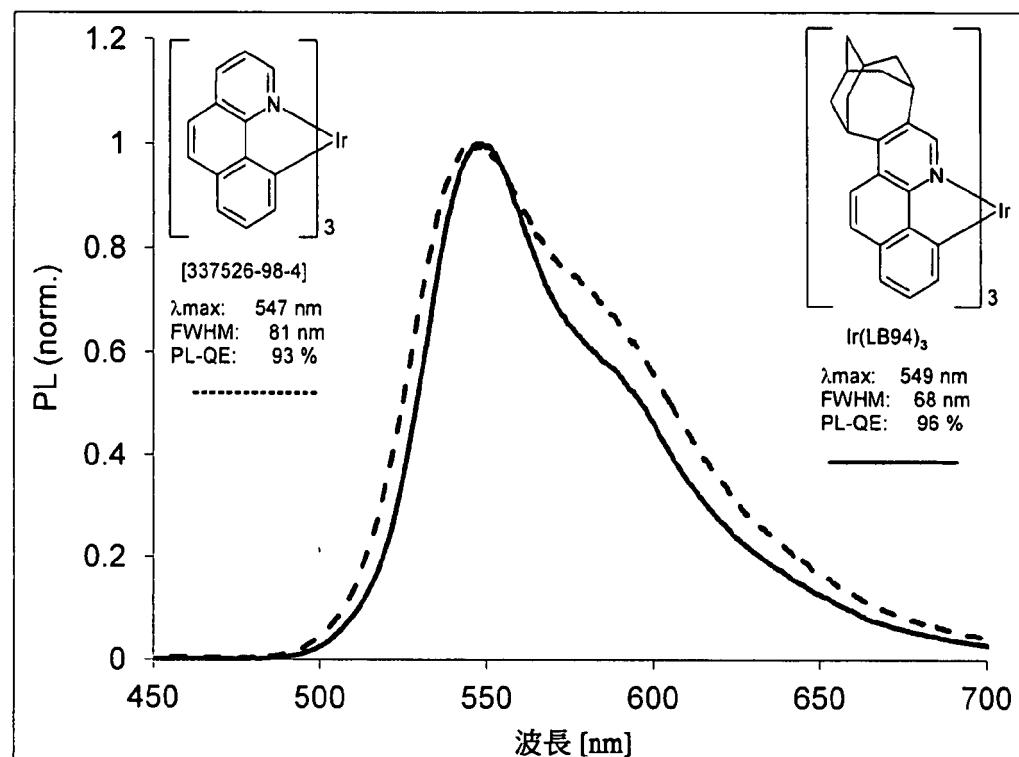
【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：式(1)

$M(L)_n(L')_m$ 式(1)

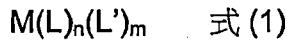
圖式

圖 1

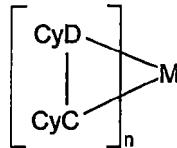


申請專利範圍

1. 一種式(1)化合物，



其含有式(2)之部分 $M(L)_n$ ：



式(2)

其中下列適用於所使用的符號及標號：

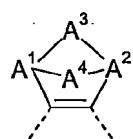
M 為銻或鉑；

CyC 為具有 5 至 18 個芳族環原子之芳基或雜芳基或茀基或氮雜茀基，彼等各自係經由碳原子配位至 M ，且彼等各自可經一或多個 R 基團取代，且彼等各自係經由共價鍵連接至 CyD ；

CyD 為具有 5 至 18 個芳族環原子之雜芳基，其係經由中性氮原子或經由碳烯碳原子配位至 M ，且其可經一或多個 R 基團取代，且其係經由共價鍵連接至 CyC ；

R 在每次出現時相同或不同地為 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $N(R^1)_2$ 、 CN 、 NO_2 、 OH 、 $COOR^1$ 、 $C(=O)N(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OR^1)_2$ 、 $C(=O)R^1$ 、 $P(=O)(R^1)_2$ 、 $S(=O)R^1$ 、 $S(=O)_2R^1$ 、 OSO_2R^1 、具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 2 至 20 個 C 原子之烯基或炔基或具有 3 至 20 個 C 原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基(彼等各自可經一或多個 R^1 基團取代，其中一或多個非相鄰 CH_2 基團可經 $R^1C=CR^1$ 、

$\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 NR^1 、 O 、 S 或 CONR^1 置換及其中一或多個 H 原子可經 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 或 CN 置換)、或具有 5 至 40 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個 R^1 基團取代)、或具有 5 至 40 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基(其可經一或多個 R^1 基團取代)、或具有 5 至 40 個芳族環原子之芳烷基或雜芳烷基(其可經一或多個 R^1 基團取代)、或具有 10 至 40 個芳族環原子之二芳胺基、二雜芳胺基或芳基雜芳胺基(其可經一或多個 R^1 基團取代)；二個相鄰的 R 基團在此亦可彼此形成單環或多環的脂族、芳族或雜芳族環系統；此外，二個 R 基團(其中一個係鍵結至 CyD 而另一個係鍵結至 CyC)可彼此形成單環或多環的脂族、芳族或雜芳族環系統；或 CyC 和 CyD 含有二個相鄰的且經 R 取代基取代的碳原子，使該二個碳原子與 R 取代基一起形成下列式(3)之結構：



式(3)

其中虛線鍵表示在配位基中的二個碳原子之鍵聯；
 A^1 、 A^2 在每次出現時相同或不同地為 CR^2 或 N ；
 A^3 、 A^4 在每次出現時相同或不同地為具有 2 或 3 個 C 原子之伸烷基，其中一個碳原子可經氧置換且其可經一或多個 R^3 基團取代；

其先決條件為 $A^1-A^3-A^2$ 和 $A^1-A^4-A^2$ 中之二個雜原子彼此不直接鍵結；

R^1 、 R^2 、 R^3 在每次出現時相同或不同地為 H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^4)_2$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^4)_3$ 、 $B(OR^4)_2$ 、 $C(=O)R^4$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ 、 OSO_2R^4 、具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 2 至 20 個 C 原子之烯基或炔基或具有 3 至 20 個 C 原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基(彼等各自可經一或多個 R^4 基團取代，其中一或多個非相鄰 CH_2 基團可經 $R^4C=CR^4$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^4 、O、S 或 $CONR^4$ 置換及其中一或多個 H 原子可經 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 置換)、或具有 5 至 40 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個 R^4 基團取代)、或具有 5 至 40 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基(其可經一或多個 R^4 基團取代)、或具有 5 至 40 個芳族環原子之芳烷基或雜芳烷基(其可經一或多個 R^4 基團取代)、或具有 10 至 40 個芳族環原子之二芳胺基、二雜芳胺基或芳基雜芳胺基(其可經一或多個 R^4 基團取代)；二或多個相鄰的 R^1 基團在此彼此可形成單環或多環的脂族、芳族或雜芳族環系統，及/或二個 R^3 基團可彼此形成單環或多環的脂族環系統，其中鍵結至 A^3 和 A^4 的二個 R^3 基團之間的環形成也是可能的；

R^4 在每次出現時相同或不同地為 H、D、F 或具有 1 至

20 個 C 原子之脂族、芳族及/或雜芳族烴基，此外其中一或多個 H 原子可經 F 置換；二或多個 R⁴ 取代基在此亦可彼此形成單環或多環的環系統；

L' 在每次出現時相同或不同地為配位基；

n 為 1、2 或 3；

m 為 0、1、2、3 或 4；

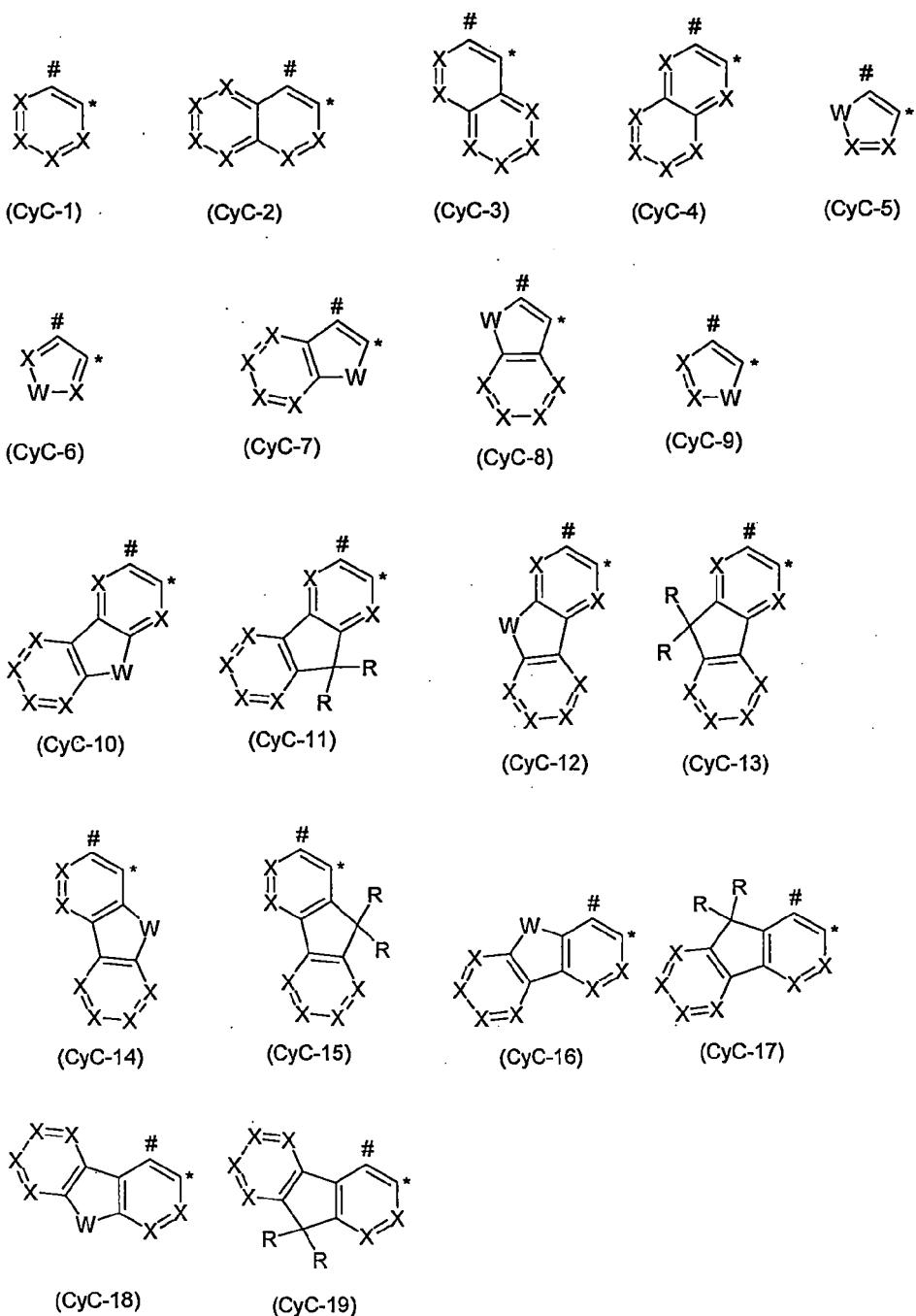
多個配位基 L 在此亦可彼此鍵聯或 L 可經由單鍵或二價或三價橋與 L' 鍵聯並因此形成三牙、四牙、五牙或六牙配位基系統；

R 取代基在此亦可另外配位至 M；

其特徵在於式(2)之部分含有至少一種式(3)之結構單元。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 M 表示銻(III)及 n = 1 和四個單牙或二個雙牙或一個雙牙和二個單牙或一個三牙和一個單牙或一個四牙配位基 L' 係配位至銻，或其中 n = 2 及一個雙牙或二個單牙配位基 L' 係配位至銻，或其中 n = 3 及 m = 0，或其中 M 表示鉑(II)及 n = 1 和一個雙牙或二個單牙配位基 L' 係配位至鉑或其中 n = 2 及 m = 0。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 CyC 係選自式(CyC-1)至(CyC-19)之結構，其中該基團 CyC 在各情況中係於以#指示之位置鍵結至 CyD，且係於以*指示之位置配位至 M，

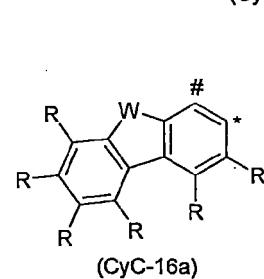
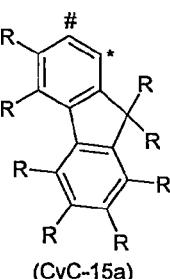
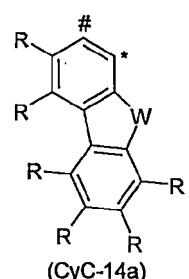
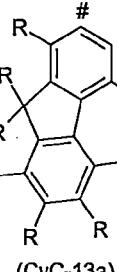
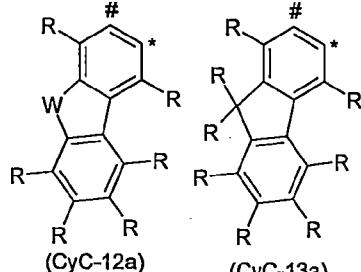
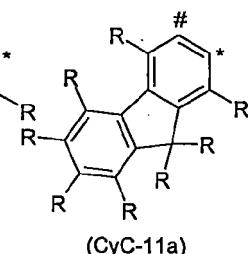
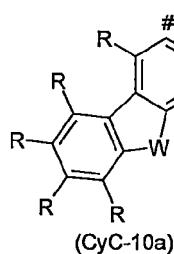
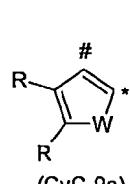
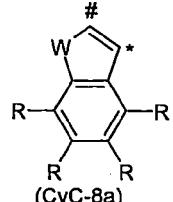
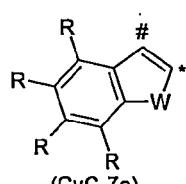
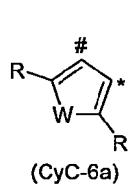
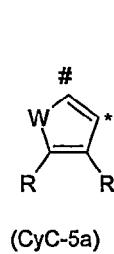
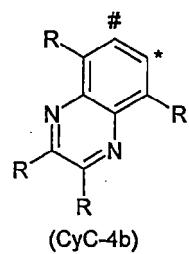
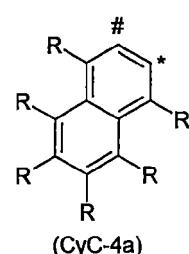
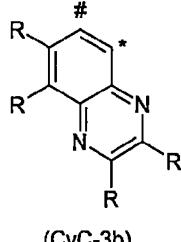
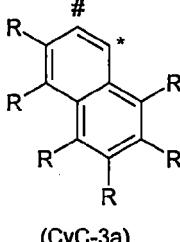
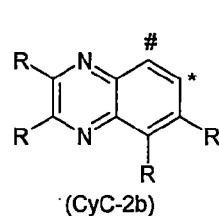
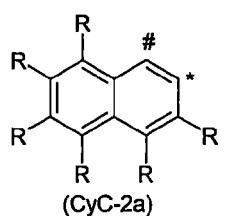
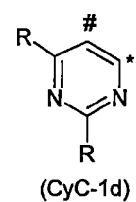
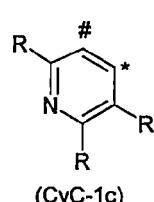
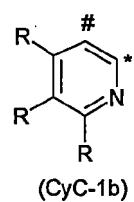


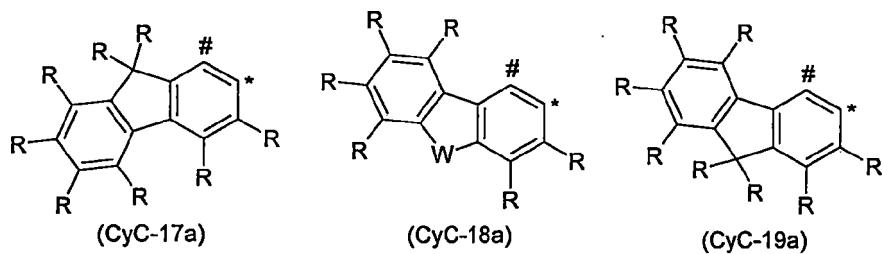
其中 R 具有申請專利範圍第 1 項中所給定之意義且下列適用於所使用的其他符號：

X 在每次出現時相同或不同地為 CR 或 N；

W 在每次出現時相同或不同地為 NR、O、S 或 CR²。

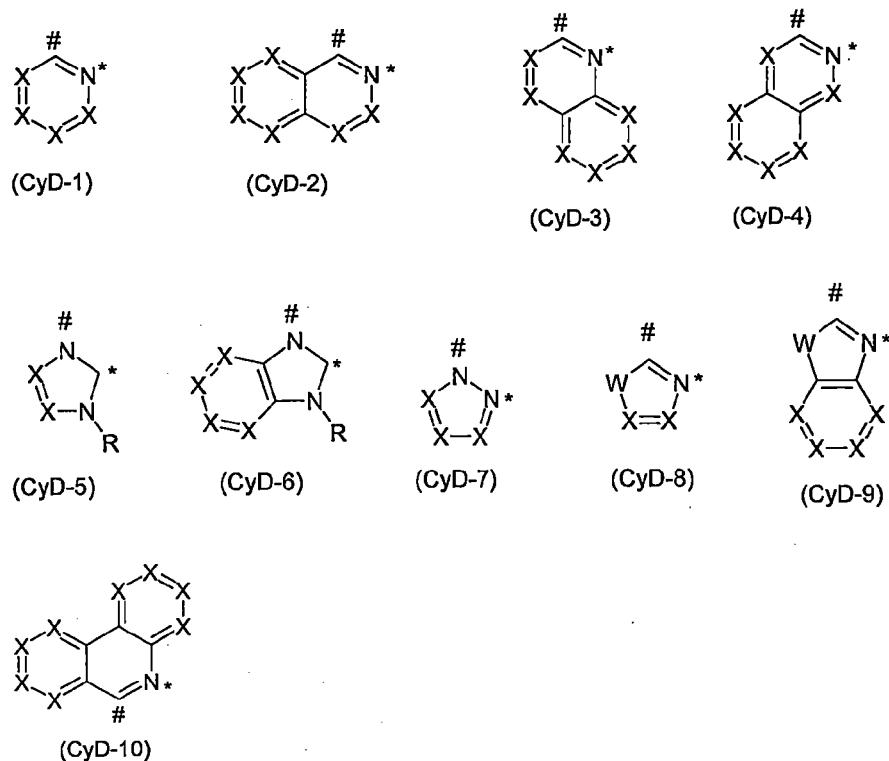
4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之化合物，其中 CyC 係選自式 (CyC-1a) 至 (CyC-19a) 之群組，





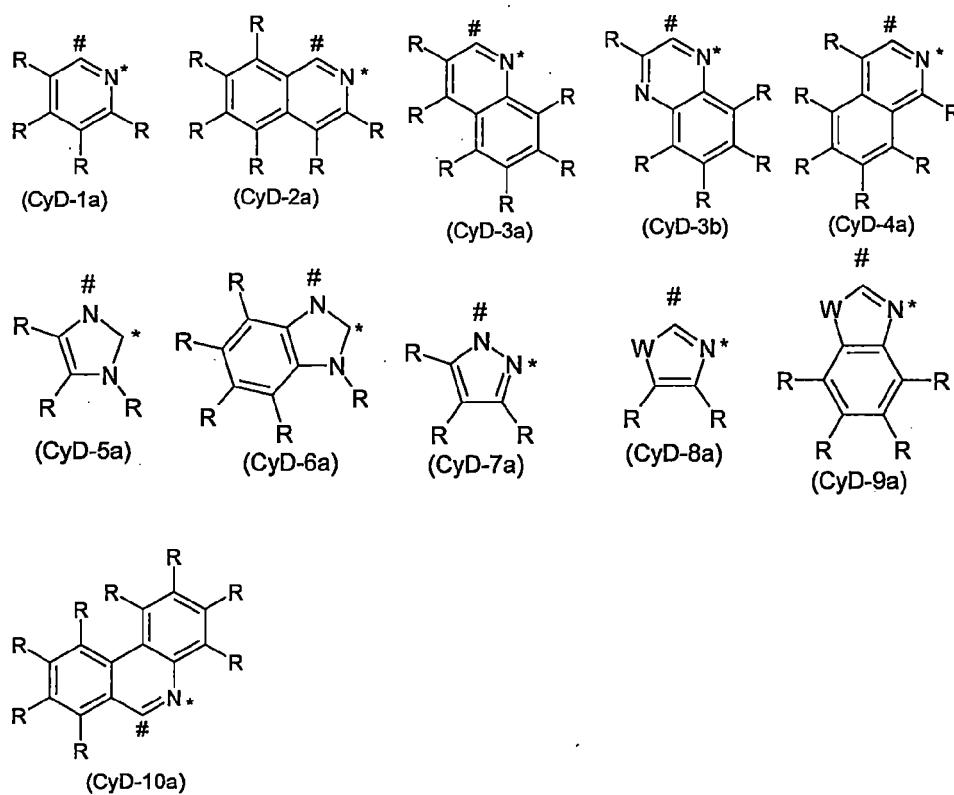
其中所使用之符號具有申請專利範圍第 1 和 3 項中所給定之意義。

5. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之化合物，其中 CyD 係選自式(CyD-1)至(CyD-10)之結構，其中該 CyD 基團在各情況中係於以#指示之位置鍵結至 CyC，且係於以*指示之位置配位至 M，



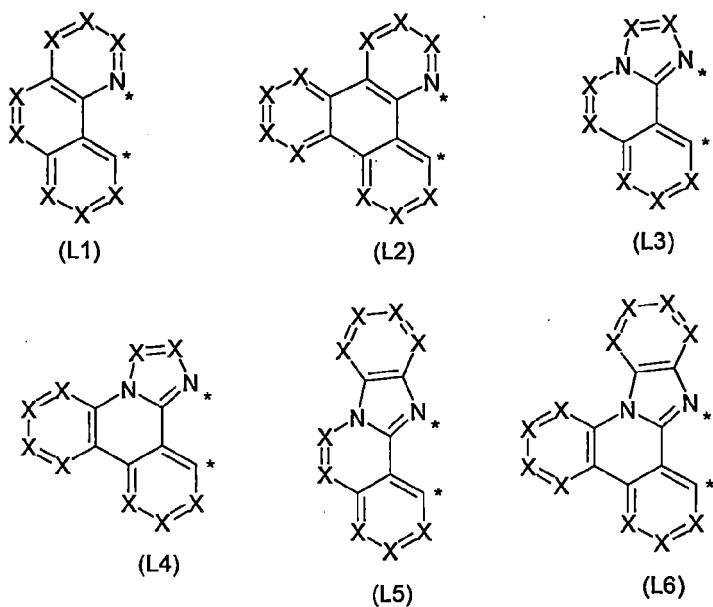
其中 X 、 W 和 R 具有申請專利範圍第 1 和 3 項中所給定之意義。

6. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之化合物，其中 CyD 係選自式(CyD-1a)至(CyD-10a)之群組，



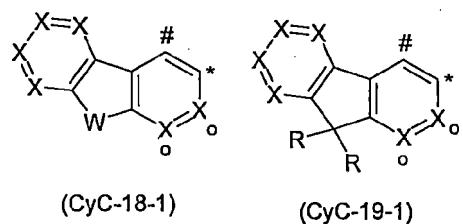
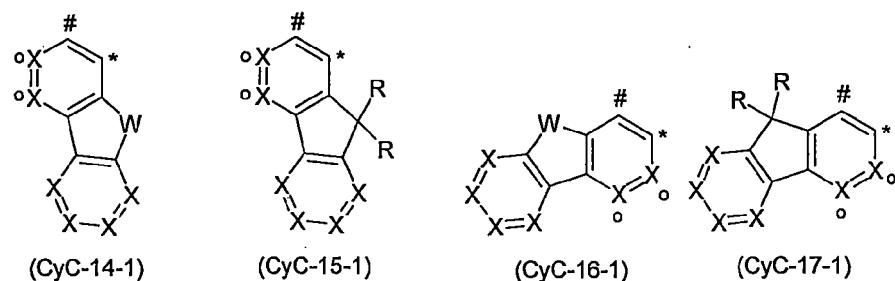
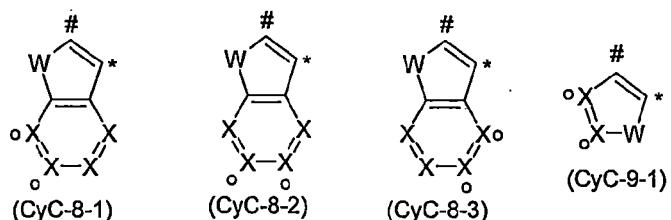
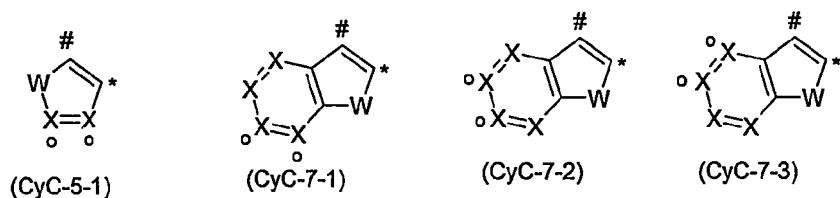
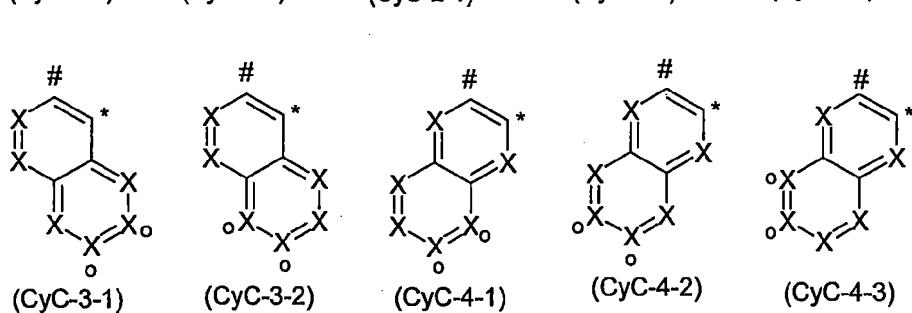
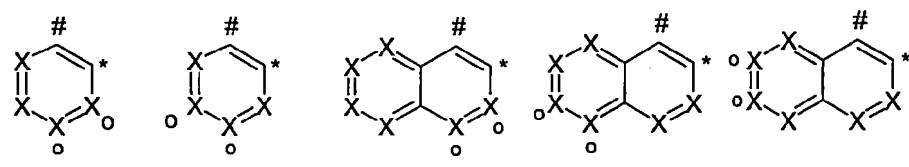
其中所使用之符號具有申請專利範圍第 1 和 3 項中所給定之意義。

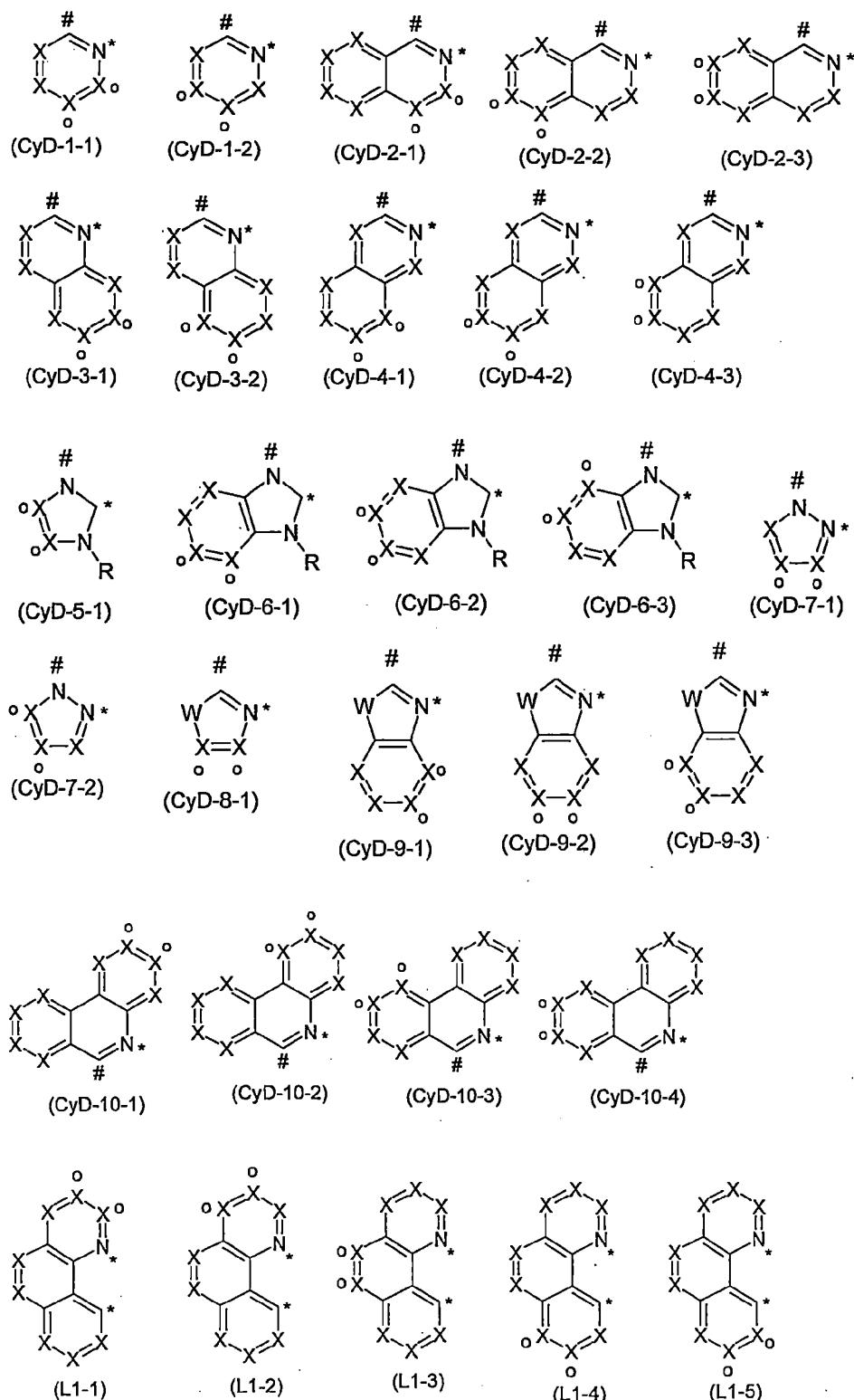
7. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之化合物，其中 CyC 和 CyD 上之 R 基團一起形成環及配位基 L 綜選自配位基 (L1)至 (L6) ，

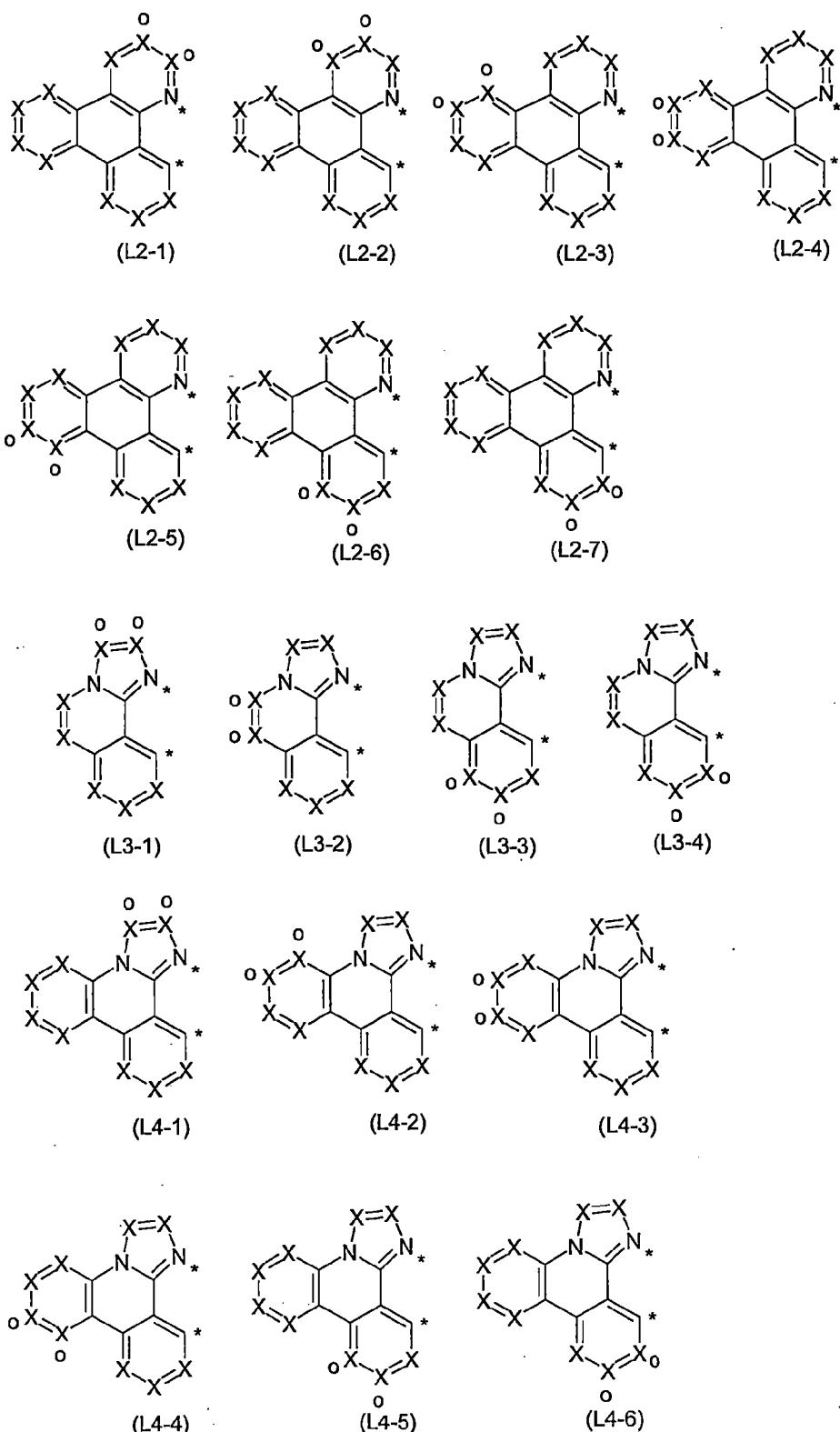


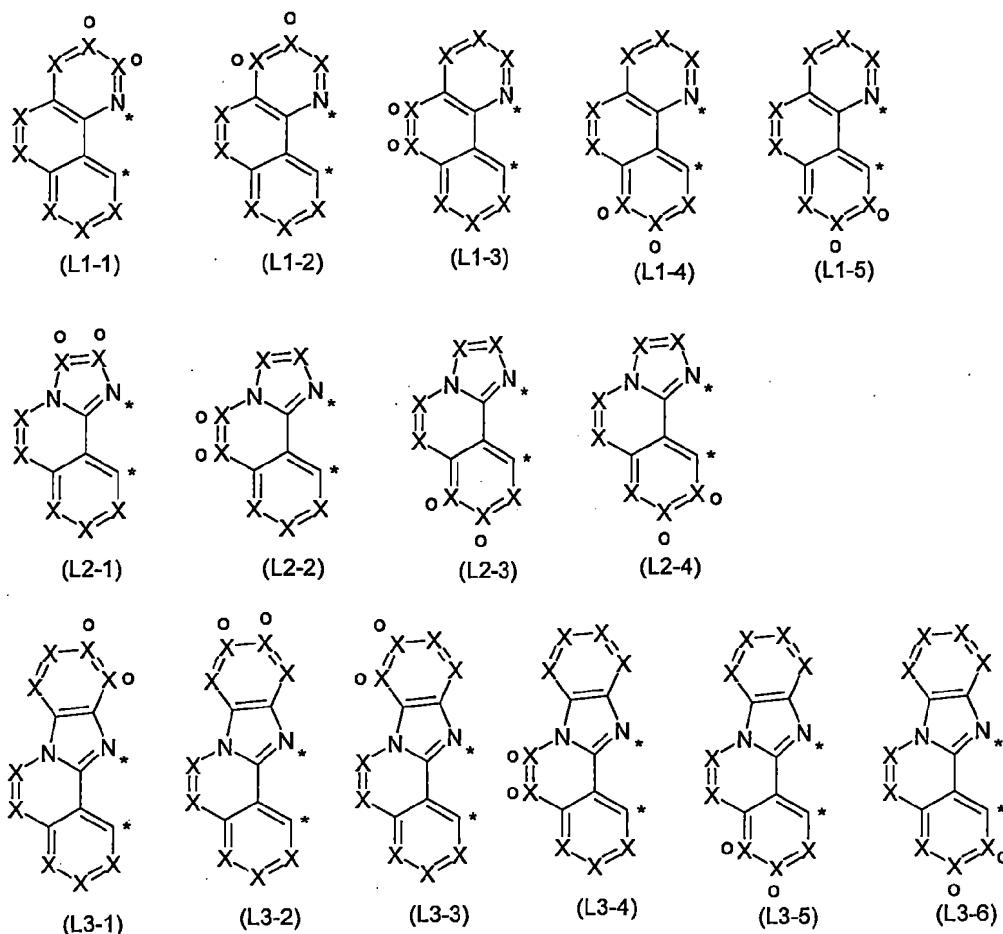
其中 X 具有申請專利範圍第 3 項中所給定之意義及*指示配位至 M 的位置。

8. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之化合物，其中 CyC 係選自(CyC-1-1)至(CyC-19-1)群組及 CyD 係選自(CyD1-1)至(CyD-10-1)群組或其中配位基 L 係選自配位基(L1-1)至(L6-6)，









其中所使用之符號具有申請專利範圍第 1 和 3 項中所給定之意義及 ° 在各情況中指示表示 CR 之位置，其中各個 R 基團與彼等所鍵結之 C 原子一起形成上述式(3)之環。

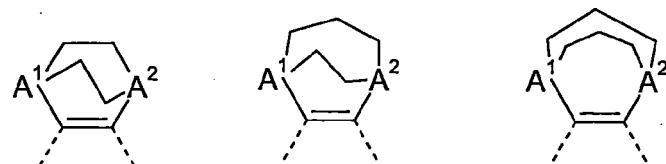
9. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之化合物，其中式(3)中之 A^1 和 A^2 皆相同或不同地表示 CR^2 或其中 A^1 和 A^2 皆表示 N。

10. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之化合物，其中 A^3 和 A^4 在每次出現時相同或不同地表示具有 2 或 3 個碳原子之伸烷基(其可經一或多個 R^3 基團取代)。

11. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之化合物，其中 R^2 和 R^3 在每次出現時彼此獨立地相同或不同地

選自由下列所組成之群組：H、D、F、具有 1 至 10 個 C 原子之直鏈烷基(其可經一或多個 R⁴ 基團取代)、具有 3 至 10 個 C 原子之支鏈或環狀烷基(其可經一或多個 R⁴ 基團取代)、或具有 5 至 12 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個 R⁴ 基團取代)；二個 R³ 基團在此彼此可形成環且因此形成多環的脂族環系統，其中鍵結至 A³ 的 R³ 基團和鍵結至 A⁴ 的 R³ 基團之間的環形成也是可能的。

12. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之化合物，其中該式(3)之基團係選自式(4)、(5)和(6)之群組，



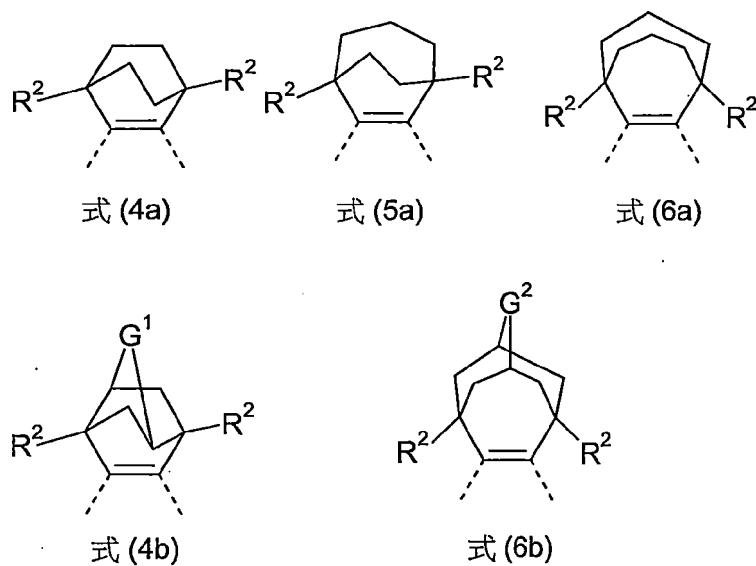
式 (4)

式 (5)

式 (6)

其中 A¹、A² 和 R³ 具有申請專利範圍第 1 項中所給予之意義，及伸乙基或伸丙基可經一或多個 R³ 基團取代。

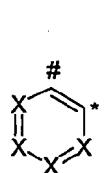
13. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之化合物，其中式(3)之結構係選自式(4a)、(5a)、(6a)、(4b)和(6b)之結構



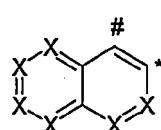
其中 R^2 和 R^3 具有申請專利範圍第 1 項中所給予之意義，伸乙基或伸丙基可經一或多個 R^3 基團取代， G^1 表示伸乙基，可經一或多個 R^4 基團取代，及 G^2 表示單鍵、亞甲基或伸乙基，彼等各自可經一或多個 R^4 基團取代，或表示
氧原子。

14. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之化合物，其中 L' 在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組：一氧化碳、一氧化氮、烷基氰根、芳基氰根、烷基異氰根、芳基異氰根、胺、膦、亞磷酸根、胂、睇、含氮雜環、碳烯、氫根、氘根、 F^- 、 $C1^-$ 、 Br^- 和 I^- 之鹵根、烷基炔根、芳基炔根、氰根、氰酸根、異氰酸根、硫代氰酸根、異硫代氰酸根、脂族或芳族醇根、脂族或芳族硫代醇根、醯胺、羧酸根、芳基、 O^{2-} 、 S^{2-} 、碳化物、氮烯、亞胺、衍生自 1,3-二酮之 1,3-二酮根、衍生自 3-酮基酯之 3-酮根、水楊醯基亞胺酸根 (salicyliminate)、含氮雜環之硼酸根和單陰離子配位基，其與 M 形成具有至少一個金

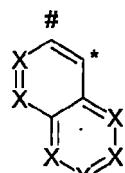
屬-碳鍵之環金屬化 5-員環或 6-員環，特別是式(40)至(64)之二個基團的組合，其中一個基團經由中性氮原子或碳烯碳原子鍵結，而另一基團經由負電荷碳原子或負電荷氮原子鍵結，及 L'係由此等在各情況中彼此鍵結於以#表示的位置之基團形成，



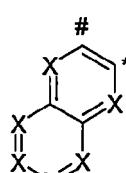
式 (40)



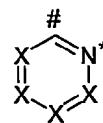
式 (41)



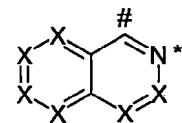
式 (42)



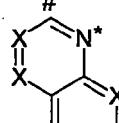
式 (43)



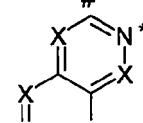
式 (44)



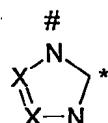
式 (45)



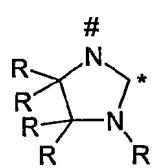
式 (46)



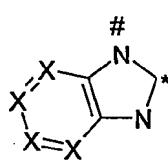
式 (47)



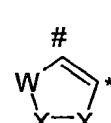
式 (48)



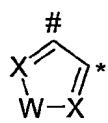
式 (49)



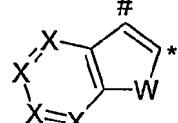
式 (50)



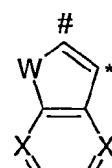
式 (51)



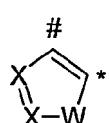
式 (52)



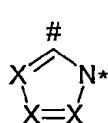
式 (53)



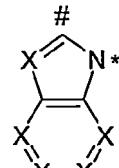
式 (54)



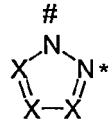
式 (55)



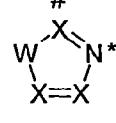
式 (56)



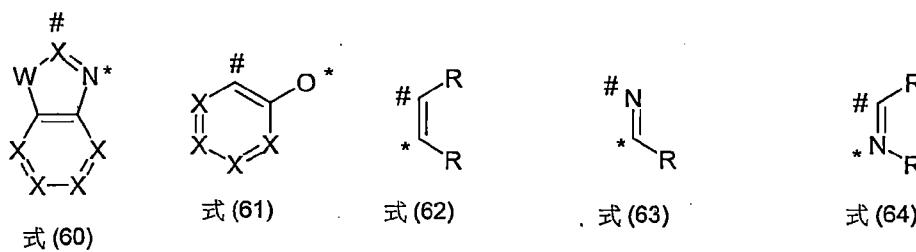
式 (57)



式 (58)

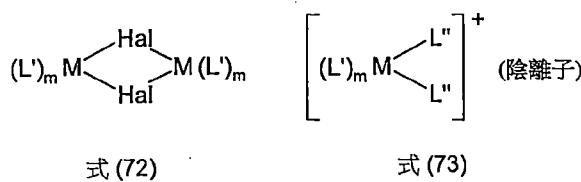
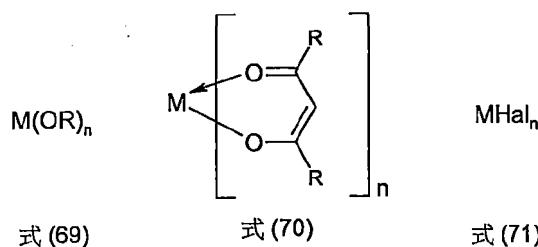


式 (59)



其中 * 表示基團配位至 M 的位置；W 和 R 具有申請專利範圍第 3 項中所給定之意義，及 X 在每次出現時相同或不同地表示 CR 或 N，其中至少二個相鄰的基團 X 表示 CR 和 R 基團形成式(3)之環的上述限制在此並不適用。

15. 一種製備根據申請專利範圍第 1 至 14 項中之一或多項的化合物之方法，其係藉由游離配位基 L 及隨意的 L' 與式(69)之金屬烷氧化物、與式(70)之金屬酮基酮鹽 (metal ketoketonate)、與式(71)之金屬鹵化物、與式(72)之二聚合金屬錯合物或與式(73)之金屬錯合物或與具有烷氧化物及/或鹵化物及/或羥基以及酮基酮基 (ketoketonate radical)二者之鋨化合物的反應，



其中符號 M、m、n 和 R 具有申請專利範圍第 1 項中所指示之意義， $\text{Hal} = \text{F}、\text{Cl}、\text{Br}$ 或 I ， L'' 表示醇或腈，及 (陰離子) 為未配位陰離子。

16. 一種寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其含有一或多種根據申請專利範圍第 1 至 14 項中之一或多項之化合物，其中從化合物至該聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物存在一或多個鍵。

17. 一種調合物，其包含根據申請專利範圍第 1 至 14 項中之一或多項之至少一種化合物及/或根據申請專利範圍第 16 項之至少一種寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物及至少一種另外的化合物及/或至少一種溶劑。

18. 一種根據申請專利範圍第 1 至 14 項中之一或多項之化合物或根據申請專利範圍第 16 項之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物或根據申請專利範圍第 17 項之調合物之用途，其係用在電子裝置中或用於產生單態氧或用於光催化。

19. 一種電子裝置，特別是選自由下列所組成之群組：有機電致發光裝置、有機積體電路、有機場效電晶體、有機薄膜電晶體、有機發光電晶體、有機太陽能電池、有機光學檢測器、有機感光器、有機場淬滅裝置、發光電化學電池或有機雷射二極體，其包含至少一種根據申請專利範圍第 1 至 14 項中之一或多項之化合物，或至少一種根據申請專利範圍第 16 項之寡聚物、聚合物及/或樹枝狀聚合物，及/或根據申請專利範圍第 17 項之調合物於至少一層中。

20. 根據申請專利範圍第 19 項之電子裝置，其為有機電致發光裝置，其中該根據申請專利範圍第 1 至 14 項

第 104100734 號

民國 107 年 1 月 4 日修正

中之一或多項之化合物係用作一或多個發光層中的發光化合物。