I687426

(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 I687426 B**

(45)公告日： 中華民國 109 (2020) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：105102876　(22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 01 月 29 日

(51)Int. Cl.：　*C07F15/00 (2006.01)*　*C07F15/02 (2006.01)*

C07F15/06 (2006.01)　*H05B33/14 (2006.01)*

C09K11/06 (2006.01)　*H01L51/50 (2006.01)*

(30)優先權：2015/02/03　歐洲專利局　15000307.7

(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)；哈巴赫　菲利普 HARBACH, PHILIPP (DE)；艾倫瑞區　克里斯汀 EHRENREICH, CHRISTIAN (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

Stilbrany et al, Inorganic Chemistry, 2008, 45(24), p9713-9720

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：17 項　圖式數：5　共 460 頁

(54)名稱

金屬錯合物

(57)摘要

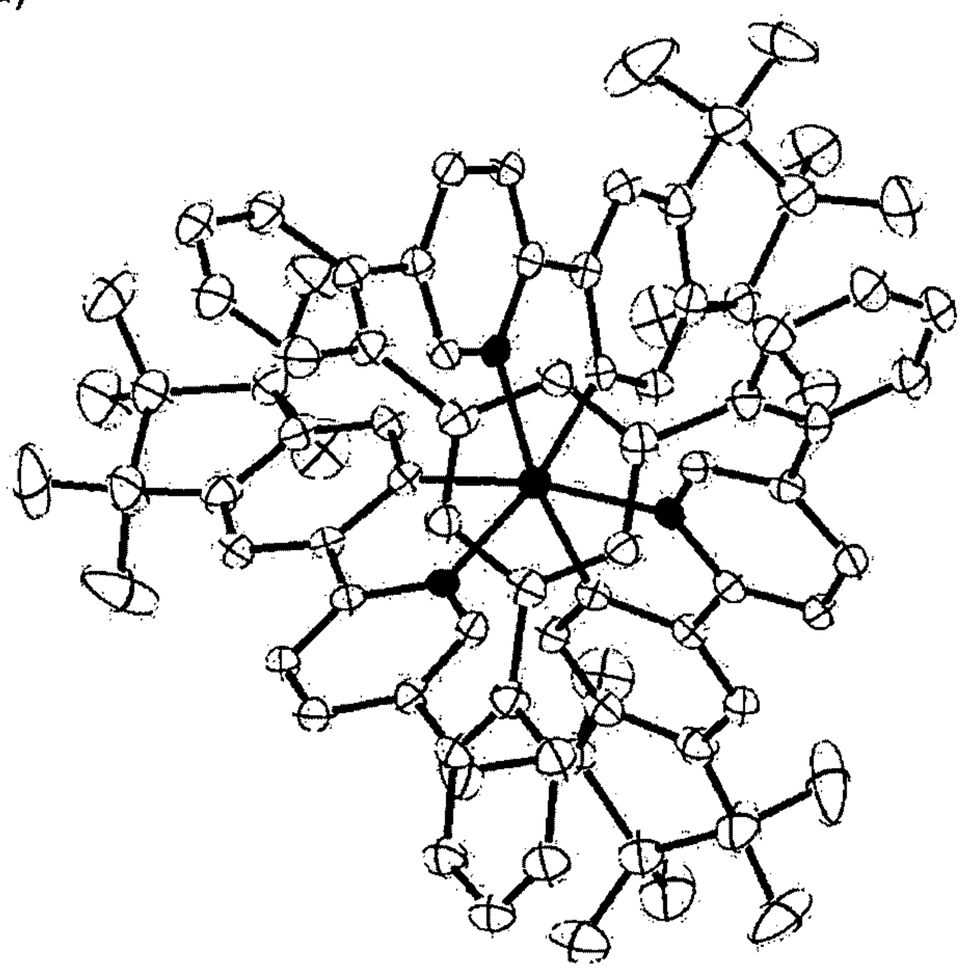
本發明係關於金屬錯合物以及包含此等金屬錯合物(尤其係作為發光體)的電子裝置，尤指有機電致發光裝置。

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

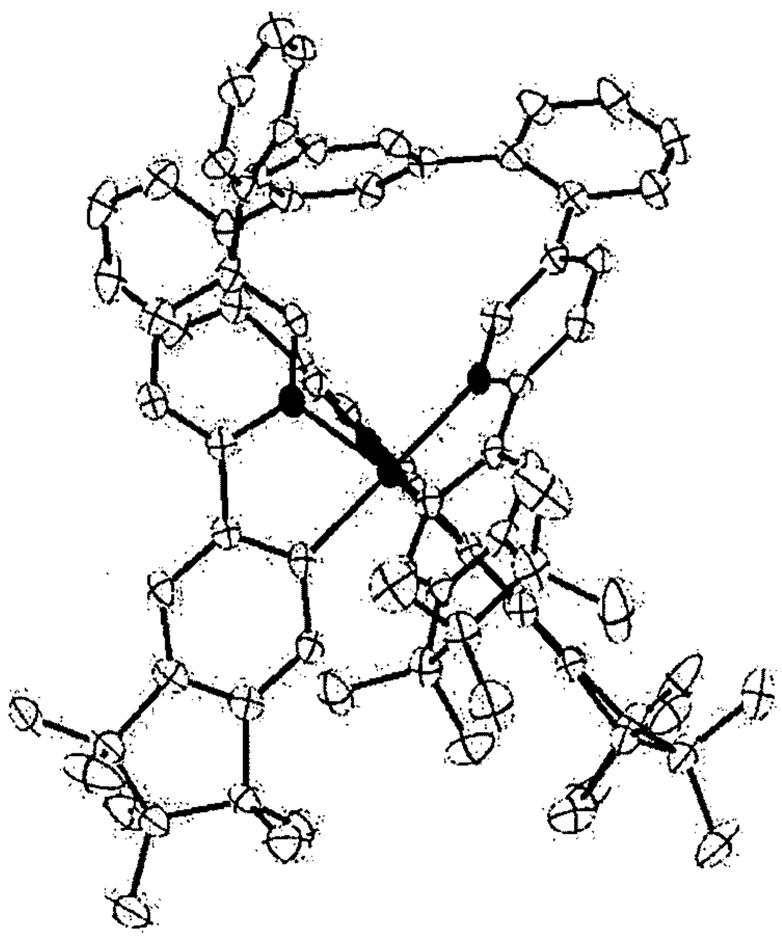
指定代表圖：

第 1 圖

a)

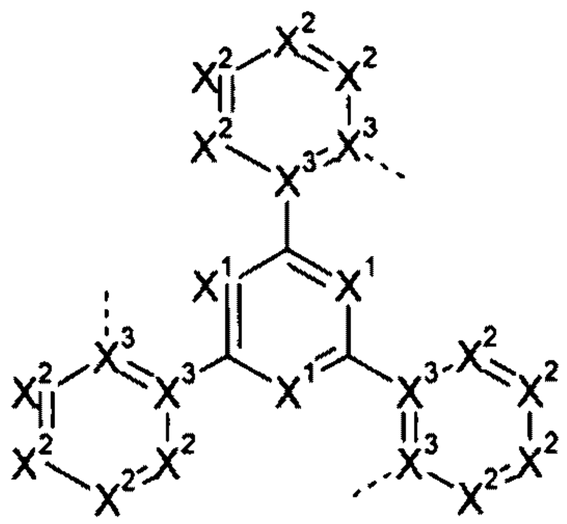


b)



特徵化學式：

式(1)



式(1)

公告本

I687426

發明摘要

※申請案號：105102876

※申請日：105 年 01 月 29 日

※IPC 分類：C07F15/00(2006.01)
C07F15/02(2006.01)
C07F15/06(2006.01)
H05B33/14(2006.01)
C09K11/06(2006.01)
H01L51/50(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

金屬錯合物

Metal complexes

【中文】

本發明係關於金屬錯合物以及包含此等金屬錯合物(尤其係作為發光體)的電子裝置，尤指有機電致發光裝置。

【英文】

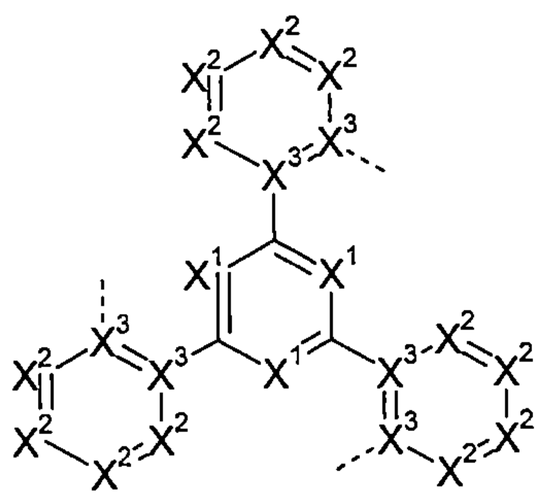
The present invention relates to metal complexes and to electronic devices, especially organic electroluminescent devices, comprising these metal complexes, especially as emitters.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1a)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)



式(1)

公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、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】

[0001] 本發明係關於適合用於有機電致發光裝置(尤其係作為發光體(emitters))的金屬錯合物。

【先前技術】

[0002] 根據先前技藝，用於磷光有機電致發光裝置(OLEDs)內之三重態發光體(triplet emitters)係銥錯合物，尤指具有芳族配位基的雙-及參-正-金屬化錯合物，其中該配位基係經由帶負電的碳原子及未荷電的氮原子或是經由帶負電的碳原子及未荷電的碳烯碳原子，鍵結至金屬。此等錯合物的例子有參(苯基吡啶基)銥(III)及其衍生物(例如，依據 US 2002/0034656 或 WO 2010/027583)。文獻揭示了多種相關的配位基及銥錯合物，例如，與 1-或 3-苯基異喹啉配位基的錯合物(例如，依據 EP 1348711 或 WO 2011/028473)、與 2-苯基喹啉類的錯合物(例如，依據 WO 2002/064700 或 WO 2006/095943)或與苯基碳烯類的錯合物(例如，依據 WO 2005/019373)。

[0003] 藉由採用多足配位基(polypodal ligands)，如

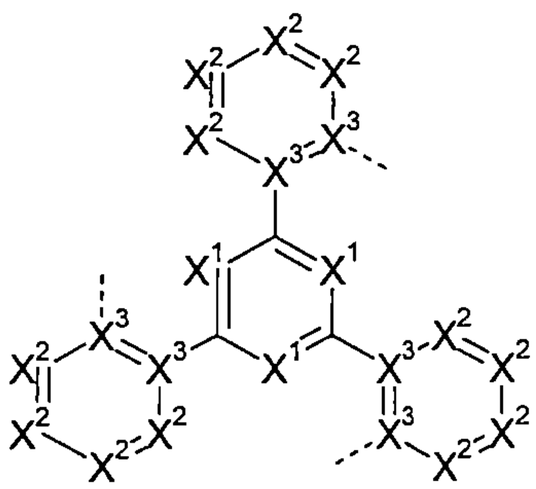
記述於，例如，WO 2004/081017、WO 2006/008069 或 US 7,332,232 者，可達到錯合物之安定性的改良。即使與具有相同配位基結構但其中的個別配位基不具有多足橋聯的錯合物相較之下，具有多足配位基的錯合物顯示出優點，仍然需要進一步的改良。這尤其係針對於化合物之更複雜合成以至於，例如，錯合反應需要非常長的反應時間及高反應溫度的合成法。此外，在具有多足配位基的錯合物情況下，也仍然希望有改良，此乃就用於有機電致發光裝置的性質而言，尤其係關於效率、電壓及/或壽命。

[0004] 因此，本發明之目標在於提供新穎的金屬錯合物，其適合作為用於 OLEDs 的發光體。本發明之目標特別係在於提供發光體，彼等在效率、操作電壓及/或壽命方面，呈現出改良的性質。本發明之進一步目標係提供在各情況下，與具有結構上可比較之錯合物相較之下可在較溫和合成條件(尤指反應時間及反應溫度)下合成的錯合物。本發明之進一步目標係提供不會呈現出任何面式-經式異構化作用的金屬錯合物，該異構化作用在根據先前技藝之錯合物的情況下係構成問題的。

[0005] 出乎意料地，吾人發現到此目標可藉由具有六牙三足配位基的金屬錯合物來達成(其中接合個別子配位基(sub-ligands)之配位基的架橋(bridge)具有下文所記述的結構)，該錯合物非常適合用於有機電致發光裝置。因此，本發明係提供此等金屬錯合物以及包含此等錯合物之有機電致發光裝置。

【發明內容】

[0006] 本發明因此係提供含有六牙三足配位基之單金屬的金屬錯合物，其中有三個二牙子配位基配位至金屬且該三個可相同或互異之二牙子配位基係經由下列式(1)的架橋鍵聯：



式(1)

其中虛線鍵示二牙子配位基與此結構的鍵結且所使用的符號係如下：

X^1 在各情況下係相同或互異且示 C(其亦可為經取代的)或 N；

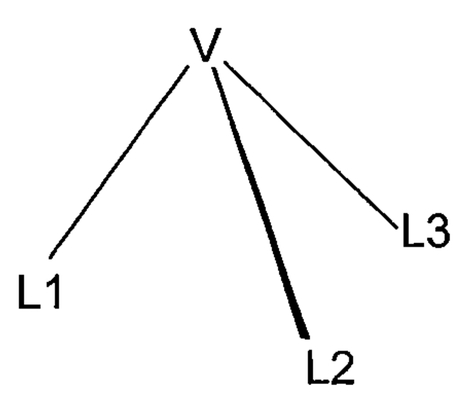
X^2 在各情況下係相同或互異且示 C(其亦可為經取代的)或 N，或是二個相鄰的 X^2 基團一同示 N(其亦可為經取代的)、O 或 S，而形成 5 員環，或是當環內的 X^3 基團中有一者示 N 時，二個相鄰的 X^2 基團一同示 C(其亦可為經取代的)或 N，而形成 5 員環，先決條件是：各個環內沒有二個以上的相鄰 X^2 基團示 N；同時，任何出現的取代基亦可相互或與鍵結至 X^1 的取代基形成環系統；

X^3 在各情況下，於一環中係示 C 或是有一 X^3 基團示 N 且於相同環內之其他 X^3 基團示 C；同時，於三個環內的 X^3 基團係可獨立選擇的；先決條件是：當環內的 X^3 基團中有一者示 N，則二個相鄰的 X^2 基團一同示 C(其亦可為經取代的)或 N；

同時，由式(1)之架橋所分開的三個二牙配位基亦可藉由另一架橋來閉環，而形成穴狀化合物(cryptate)。

[0007] 當 X^1 或 X^2 示 C 時，此碳原子或者帶有氫原子或是經非氫的取代基所取代。當二個相鄰 X^2 基團一同示 N 且相同環內的 X^3 基團皆示 C 時，該氮原子或者帶有氫原子或是經非氫的取代基所取代。較佳的是，該氮原子經非氫的取代基所取代。當二個相鄰的 X^2 基團一同示 N 且相同環內的 X^3 基團中有一者示 N 時，代表二個相鄰 X^2 基團的氮原子係未經取代的。

[0008] 根據本發明，該配位基因此為具有三個二牙子配位基的六牙三足配位基。該六牙三足配位基的結構係示於下式(Lig)的示意圖形式：

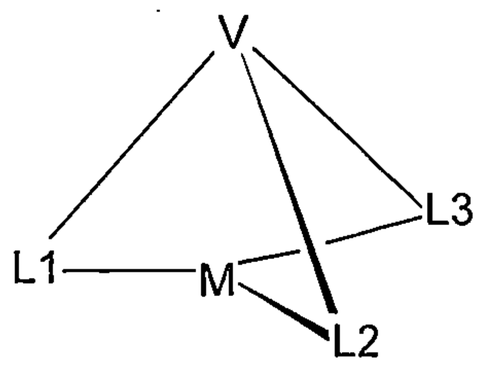


(Lig)

其中 V 示式(1)的架橋且 L1、L2 及 L3 在各情況下係

相同或互異的且各示二牙子配位基。「二牙」意指錯合物內的特定子配位基係經由二個配位部位配位或鍵結至金屬。「三足」意指配位基有三個鍵結至架橋 V 或式(1)之架橋的子配位基。由於配位基有三個二牙子配位基，所以總體結果為六牙配位基，亦即，經由六個配位部位配位或鍵結至金屬的配位基。就本申請案之情況而言，「二牙子配位基」詞句意指該單元將會是二牙配位基，如果式(1)之架橋未出現的話。然而，由於自該二牙配位基將氫原子形式抽象化以及連結至式(1)之架橋的結果，其不再是分離的配位基，但為因而所出現之六牙配位基的一部分，且因此而使用「子配位基」一詞。

[0009] 與此式(Lig)之配位基所形成的金屬錯合物 M-(Lig)因而可以下式示意表示：



M-(Lig)

其中 V 示式(1)之架橋，L1、L2 及 L3 在各情況下係相同或互異且各示二牙子配位基，且 M 示金屬。

[0010] 就本發明之情況而言，「單金屬」意指金屬錯合物含有恰好一個金屬原子，所以亦可以 M-(Lig)示意表示。因此，其中，例如，三個二牙子配位基中的每一個

係配位至不同金屬原子的金屬錯合物不涵蓋於本發明中。

[0011] 配位基至金屬的鍵可為配位鍵或共價鍵，或是該鍵的共價分率(fraction)可隨著配位基及金屬而變化。在本申請案中，當提到配位基或子配位基係配位或鍵結至金屬時，就本申請案的情況而言，此係指配位基或子配位基至金屬之任何類型的鍵，不論鍵的共價分率如何。

[0012] 較佳的是，本發明之化合物的特徵在於彼等係未荷電的，亦即，電中性的。這可以簡單的方式而達成，其藉由挑選三個二牙子配位基的電荷，使得彼等可補償所錯合之金屬原子的電荷。

[0013] 式(1)之架橋的較佳體系詳述於下文。

[0014] 當 X^1 及/或 X^2 係經取代的碳原子及/或當二個相鄰的 X^2 基團係經取代的氮原子或經取代的碳原子時，該取代基宜選自下列的取代基 R：

R 在各情況下係相同或互異且示 H，D，F，Cl，Br，I，$N(R^1)_2$，CN，NO_2，OH，COOH，$C(=O)N(R^1)_2$，$Si(R^1)_3$，$B(OR^1)_2$，$C(=O)R^1$，$P(=O)(R^1)_2$，$S(=O)R^1$，$S(=O)_2R^1$，OSO_2R^1，具有 1 至 20 個碳原子的直鏈烷基、烷氧基或烷硫基基團或是具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基基團或是具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基基團(其中該烷基、烷氧基、烷硫基、烯基或炔基基團各可經一或多個 R^1 原子團所取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^1C=CR^1$、C≡C、$Si(R^1)_2$、C=O、NR^1、O、S 或 $CONR^1$ 所替代)，或是芳族或雜芳族

環系統(其具有 5 至 40 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代)，或是芳氧基或雜芳氧基基團(其具有 5 至 40 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代)；同時，二個 R 原子團亦可一起形成環系統；

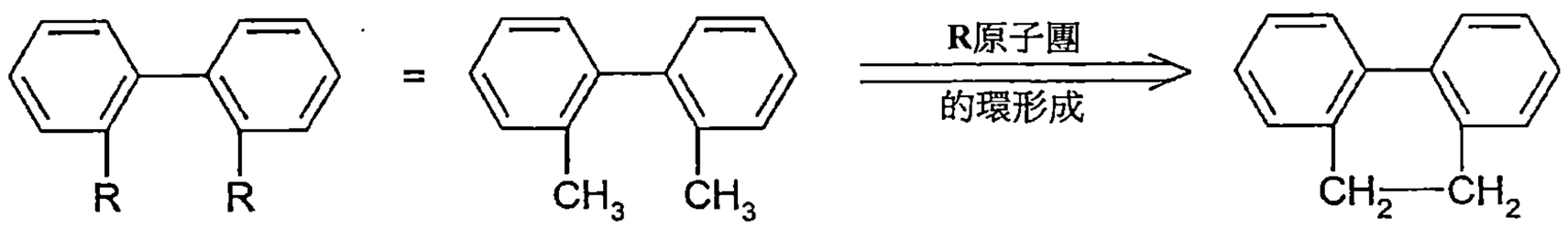
R^1 在各情況下係相同或互異且係示 H，D，F，Cl，Br，I，$N(R^2)_2$，CN，NO_2，$Si(R^2)_3$，$B(OR^2)_2$，$C(=O)R^2$，$P(=O)(R^2)_2$，$S(=O)R^2$，$S(=O)_2R^2$，OSO_2R^2，具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基、烷氧基或烷硫基基團或是具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基基團或是具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基基團(其中該烷基、烷氧基、烷硫基、烯基或炔基基團各經一或多個 R^2 原子團所取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^2C=CR^2$、C≡C、$Si(R^2)_2$、C=O、NR^2、O、S 或 $CONR^2$ 所替代)，或是芳族或雜芳族環系統(其具有 5 至 40 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代)，或是芳氧基或雜芳氧基基團(其具有 5 至 40 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代)；同時，二或多個 R^1 原子團可一起形成環系統；

R^2 在各情況下係相同或互異且係示 H、D、F 或是具有 1 至 20 個碳原子之脂族、芳族及/或雜芳族有機原子團，尤指烴基原子團，其中一或多個氫原子亦可被 F 所替代。

[0015] 當二個 R 或 R^1 原子團一起形成環系統時，其

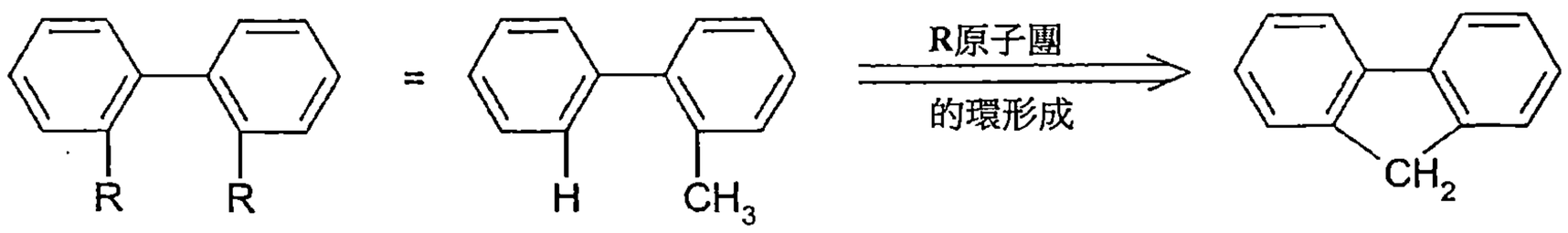
可為單-或多環且脂族、雜脂族、芳族或雜芳族的。在此情況下，此等一起形成環系統的原子團可為相鄰的，意謂此等原子團係鍵結於相同的碳原子或是相互直接相鄰的碳原子，或是彼等可相互更加遠離。例如，R 原子團亦可能鍵結至 X^2 基團，而形成帶有鍵結至 X^1 基團之 R 原子團的環。當鍵結至 X^2 基團之 R 原子團與鍵結至 X^1 基團的 R 原子團之間有此等的環形成時，此環宜藉由具有三個架橋原子(宜為具有三個碳原子)的基團且更佳為藉由 $-(CR_2)_3-$ 基團所形成。例如由合成實施例可推斷此等環是可能如何形成的。

[0016] 在本說明的情況下，二個或多個原子團一起可形成環的措詞應理解為特別係指二個原子團藉由一化學鍵相互鍵聯，形式脫去(formal elimination)二個氫原子。這例示於下面的流程：



。

[0017] 此外，然而，前述措辭亦應理解為係指若該二個原子團中有一者係氫，則第二個原子團係鍵結至該氫原子鍵結的位置，而形成環。這應例示於下面的流程：



。

[0018] 如前文所述地，於鍵結至互相直接相鄰之碳原子的原子團，或是於鍵結至更遠離的碳原子之原子團上可能有此等類型的環形成。然而，此類型的環宜形成於鍵結至互相直接相鄰之碳原子的原子團。

[0019] 就本發明之情況而言，芳基基團係含有 6 至 40 個碳原子；就本發明之情況而言，雜芳基基團含有 2 至 40 個碳原子以及至少一個雜原子，先決條件為：碳原子及雜原子的總和係至少 5。該雜原子宜選自 N、O 及/或 S。在此情況下，該雜芳基基團宜含有不超過三個雜原子。在此，芳基基團或雜芳基基團係理解為意指單純的芳族環，亦即，苯；或單純的雜芳族環，例如，吡啶、嘧啶、噻吩等；或是稠合的芳基或雜芳基基團，例如，萘、蒽、菲、喹啉、異喹啉等。

[0020] 就本發明之情況而言，芳族環系統在環系統內含有 6 至 40 個碳原子。就本發明之情況而言，雜芳族環系統在環系統中含有 1 至 40 個碳原子及至少一個雜原子，先決條件為：碳原子及雜原子的總和至少為 5。該雜原子宜選自 N、O 及/或 S。就本發明之情況而言，芳族或雜芳族環系統應理解為係指不一定僅含有芳基或雜芳基基團的系統，但是其中亦可能有二個或多個芳基或雜芳基基團被非芳族單元(較佳的是，少於 10%的原子不為氫)，例如，碳、氮或氧原子或羰基基團所斷開。例如，諸如 9,9'-螺二茀、9,9-二芳基茀、三芳基胺、二芳基醚、二苯乙烯等亦被視為就本發明之情況而言的芳族環系統，以及

還有其中有二或多個芳基基團被，例如，線性或環狀烷基基團或被矽基基團斷開的系統。此外，其中有二或多個芳基或雜芳基基團直接互相鍵結的系統，例如，聯苯、聯三苯、四聯苯或聯吡啶，應同樣地被視為芳族或雜芳族環系統。

[0021] 就本發明之情況而言，環狀烷基、烷氧基或烷硫基基團係被理解為意指單環、雙環或多環的基團。

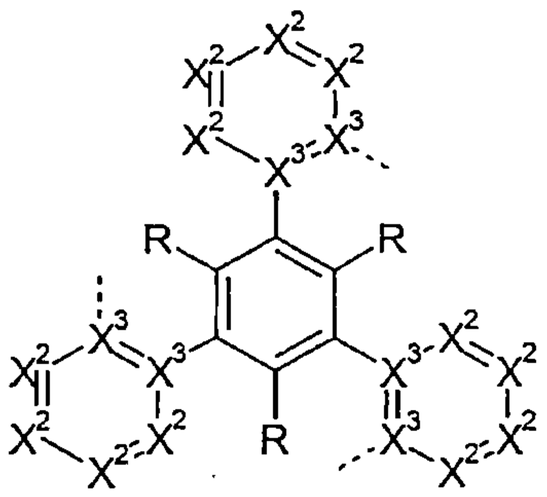
[0022] 就本發明之情況而言，C_1-至 C_{20}-烷基基團(其中，個別的 H 原子或 CH_2 基團亦可被前述基團所替代)應理解為意指，例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、2-甲基丁基、正戊基、第二戊基、第三戊基、2-戊基、新戊基、環戊基、正己基、第二己基、第三己基、2-己基、3-己基、新己基、環己基、1-甲基環戊基、2-甲基戊基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、環庚基、1-甲基環己基、正辛基、2-乙基己基、環辛基、1-雙環[2.2.2.]辛基、2-雙環[2.2.2]辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、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-正十二-1-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-基原子團。烯基基團應理解為意指，例如，乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基或環辛二烯基。炔基基團應理解為意指，例如，乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。C_1-至 C_{40}-烷氧基基團應理解為意指，例如，甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基或 2-甲基丁氧基。

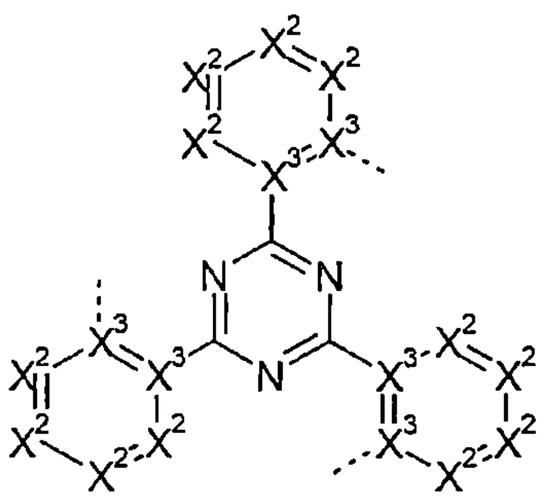
[0023] 具有 5-40 個芳族環原子且在各情況下亦可經前述之原子團所取代且可經由任何所期望的位置鍵聯至芳族或雜芳族環系統之芳族或雜芳族環系統應理解為意指，例如，衍生自下列的基團：苯、萘、蒽、苯並蒽、菲、苯並菲、芘、稠二萘(chrysene)、苝、1,2-苯並苊(fluoranthene)、苯並芴(benzofluoranthene)、稠四苯、稠五苯、苯並苝、聯苯、亞聯苯(biphenylene)、聯三苯、亞三苯(terphenylene)、茀、螺雙茀、二氫菲、二氫芘、四氫芘、順式-或反式-茚並茀、順式-或反式-單苯並茚並茀、順式-或反式-二苯並茚並茀、參茚並苯、異三茚並苯、螺參茚並苯、螺異三茚並苯、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、吲哚並咔唑、茚並咔

唑、吡啶、喹啉、異喹啉、吖啶、萘啶、苯並-5,6-喹啉、苯並-6,7-喹啉、苯並-7,8-喹啉、苯並噻嗪、苯並噁嗪、吡唑、吲唑、咪唑、苯並咪唑、萘並咪唑、菲並咪唑、吡啶並咪唑、吡嗪並咪唑、喹啉並咪唑、噁唑、苯並噁唑、萘並噁唑、蒽並噁唑、菲並噁唑、異噁唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯並噻唑、嗒嗪、苯並嗒嗪、嘧啶、苯並嘧啶、喹噁啉、1,5-二氮雜蒽、2,7-二氮雜芘、2,3-二氮雜芘、1,6-二氮雜芘、1,8-二氮雜芘、4,5-二氮雜芘、4,5,9,10-四氮雜芘、吡嗪、啡嗪、苯並噁嗪、苯並噻嗪、熒紅環(fluorubin)、嘌啶、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-氧雜二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、噁唑、喋啶、吲哄及苯並噻二唑。

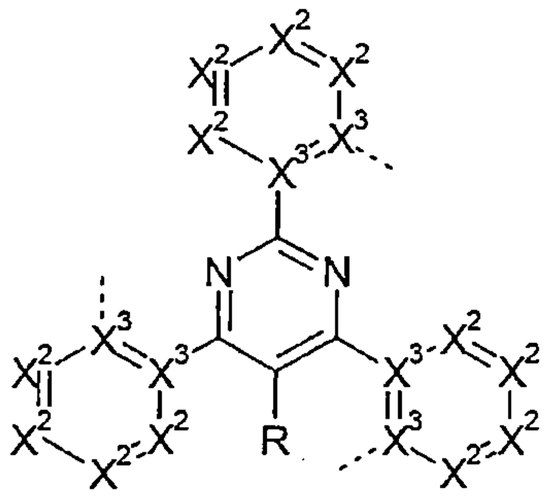
[0024] 式(1)之基團的適當體系係下列式(2)至(5)之結構：



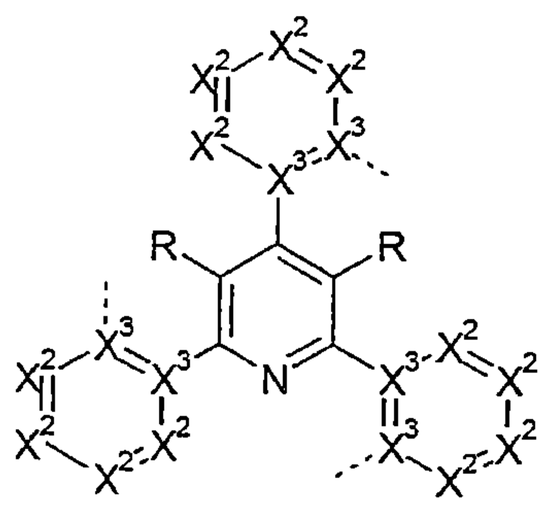
式 (2)



式 (3)



式 (4)



式 (5)

其中所使用的符號具有前文所給定的定義。

[0025] 於本發明之一較佳體系中，在式(1)基團內的所有 X^1 基團係任意取代之碳原子，其中該取代基宜係選自前述的 R 基團，而使得式(1)之中心三價環為苯。更佳的是，式(2)、(4)及(5)中的所有 X^1 基團皆為 CH。於本發明之另一較佳體系中，所有的 X^1 基團皆為氮原子，且因而式(1)之中心三價環為三嗪。因此，式(1)之較佳體系為式(2)及(3)的結構。

[0026] 式(2)之三價中心苯環上的較佳 R 原子團係如下：

R 在各情況下係相同或互異且示 H、D、F、CN、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基基團或是具有 2 至 10 個碳原子的烯基基團或是具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基基團(其各可經一或多個 R^1 原子團所取代，但宜為未經取代的)、或是具有 5 至 24 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 基團所取代的芳族或雜芳族環系統；同時，該 R 原子團亦可與 X^2 上的 R 原子團一起形成環系統；

R^1 在各情況下係相同或互異且示 H、D、F、CN、

具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基基團或是具有 2 至 10 個碳原子的烯基基團或是具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基基團(其各可經一或多個 R^2 原子團所取代，但宜為未經取代的)、或是具有 5 至 24 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基團所取代的芳族或雜芳族環系統；同時，二或多個相鄰的 R^1 原子團可一起形成環系統；

R^2 在各情況下係相同或互異的且示 H、D、F 或具有 1 至 20 個碳原子之脂族、芳族及/雜芳族有機原子團，其中一或多個氫原子可被 F 所替代。

[0027] 在式(2)之三價中央苯環上的特別較佳 R 原子團係如下：

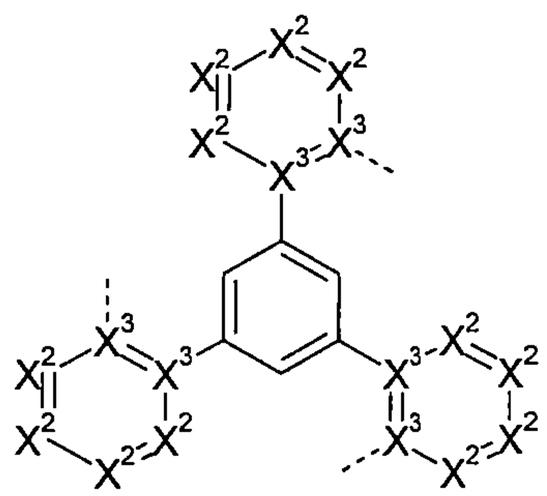
R 在各情況下係相同或互異且示 H、D、F、CN、具有 1 至 4 個碳原子之直鏈烷基基團或是具有 3 至 6 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其各可經一或多個 R^1 原子團所取代，但宜為未經取代的)、或是具有 6 至 12 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代的芳族或雜芳族環系統；同時，該 R 原子團亦可與 X^2 上的 R 原子團一起形成環系統；

R^1 在各情況下係相同或互異且示 H、D、F、CN、具有 1 至 4 個碳原子之直鏈烷基基團或是具有 3 至 6 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其各可經一或多個 R^2 原子團所取代，但宜為未經取代的)、或是具有 6 至 12 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 基團所取代的芳族或

雜芳族環系統；同時，二或多個相鄰的 R^1 原子團可一起形成環系統；

R^2 在各情況下係相同或互異的且示 H、D、F 或是具有 1 至 12 個碳原子之脂族或芳族烴基原子團。

[0028] 更佳的是，式(2)之結構係下列式(2')之結構：

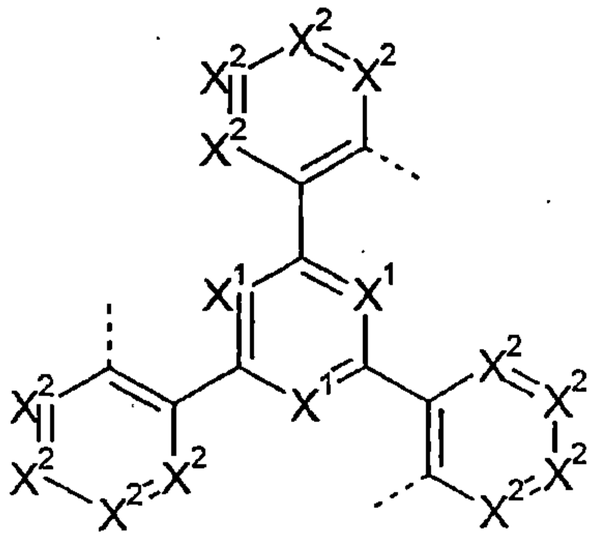


式(2')

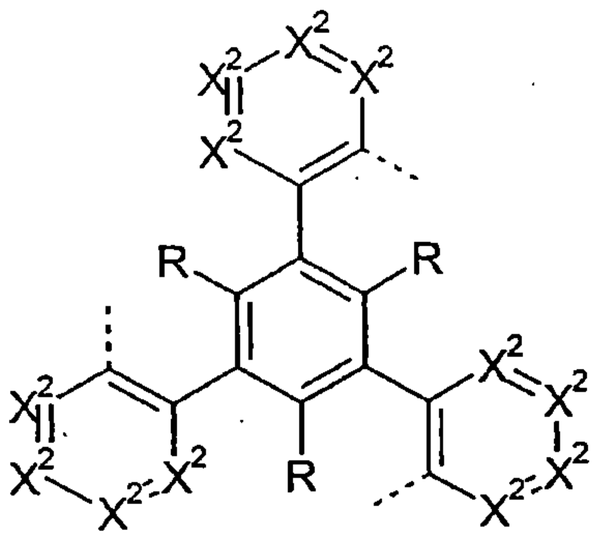
其中所使用之符號係具有前文所給定的定義。

[0029] 下文接著有如出現在式(1)至(5)之結構內的較佳二價伸芳基或伸雜芳基單元的敘述。由式(1)至(5)之結構顯而易知，此等結構含有三個鄰位-鍵結的二價伸芳基或伸雜芳基單元。

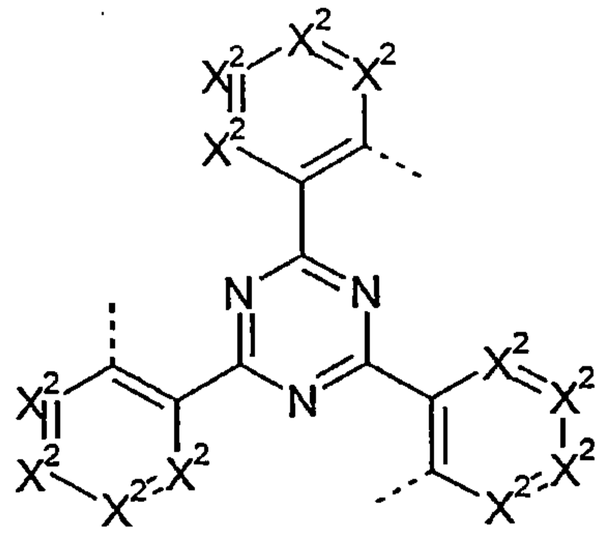
[0030] 於本發明之一較佳體系中，符號 X^3 示 C，且因而式(1)至(5)的基團可以下列式(1a)至(5a)表示：



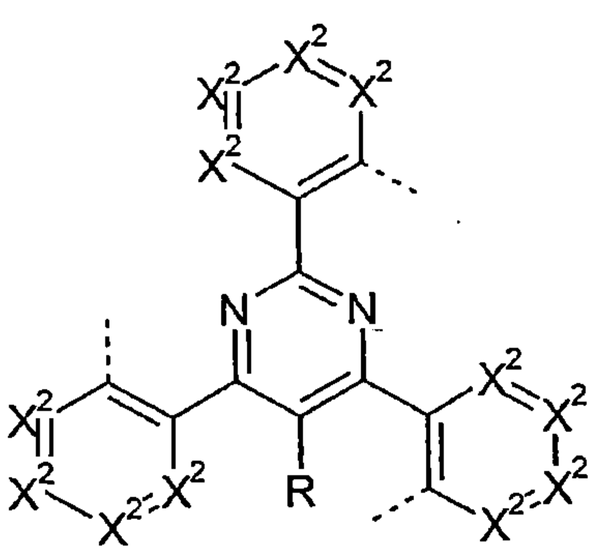
式 (1a)



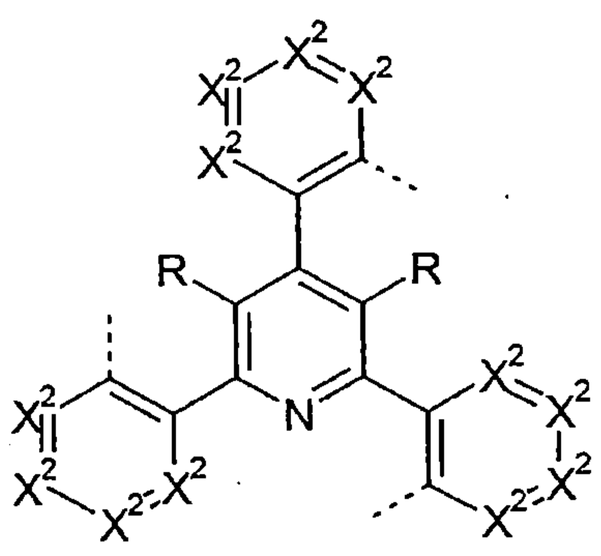
式 (2a)



式 (3a)



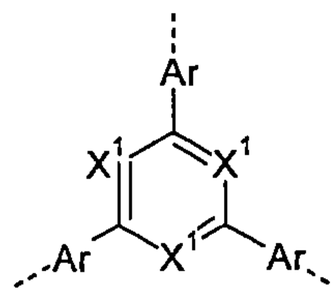
式 (4a)



式 (5a)

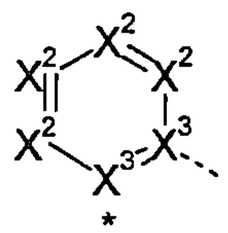
其中之符號具有前文所列出的定義。

[0031] 式(1)之單元在形式上可以下列式(1')表示，其中式(1)及(1')涵蓋相同的結構：



式 (1')

其中 Ar 在各情況下係相同或互異且係下列式(6)之基團：

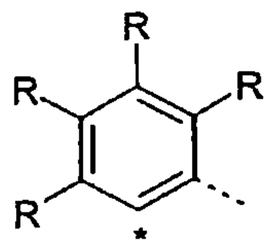


式(6)

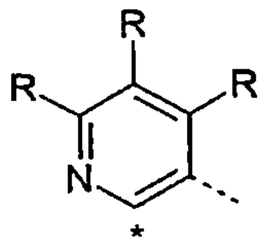
其中在各情況下虛線鍵示二牙子配位基與此結構之鍵結的位置，*示式(6)之單元與中央三價芳基或雜芳基基團之鍵聯的位置且 X^2 具有前文所給定的定義。式(6)基團內的較佳取代基係選自前文所述的取代基 R。

[0032] 根據本發明，式(6)之基團可示雜芳族的 5 員環或是芳族或雜芳族的 6 員環。於本發明之一較佳體系中，式(6)之基團在芳基或雜芳基基團內含有不超過 2 個雜原子，更佳的是不超過 1 個雜原子。此並不意味鍵結至該基團之任何取代基不得亦含有雜原子。此外，此定義並不意味藉由取代基之環形成不能產生稠合芳族或雜芳族結構，例如，萘、苯並咪唑等等。式(6)之基團因此宜選自：苯、吡啶、嘧啶、吡嗪、嗒嗪、吡咯、呋喃、噻吩、吡唑、咪唑、噁唑以及噻唑。

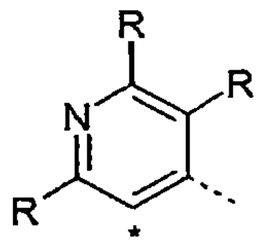
[0033] 當一環內的二個 X^3 基團皆為碳原子時，式(6)之基團的較佳體系係下列式(7)至(23)的結構：



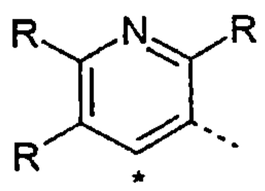
式(7)



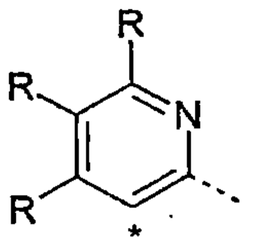
式(8)



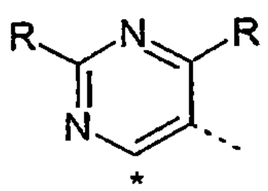
式(9)



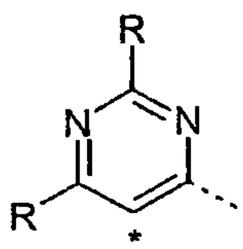
式(10)



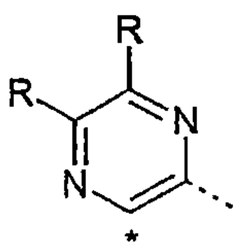
式(11)



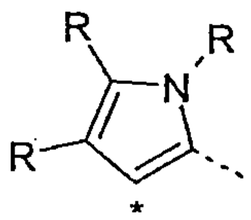
式(12)



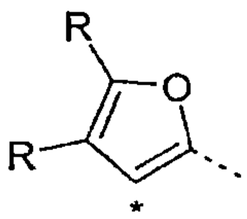
式(13)



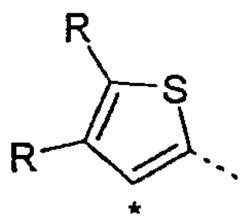
式(14)



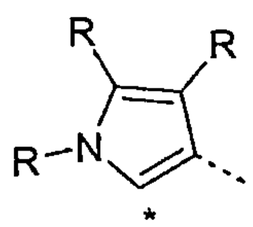
式(15)



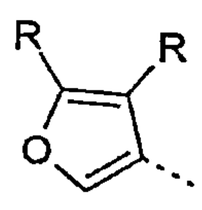
式(16)



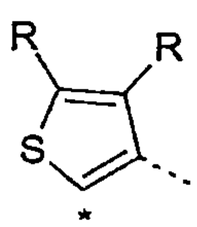
式(17)



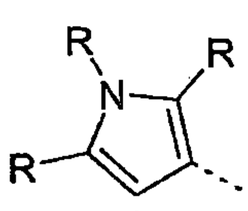
式(18)



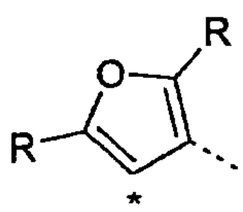
式(19)



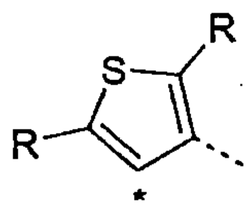
式(20)



式(21)



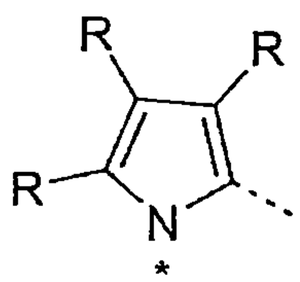
式(22)



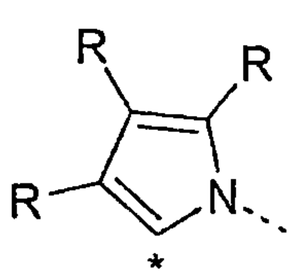
式(23)

其中所使用的符號具有前文所給定的定義。

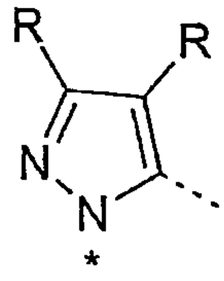
[0034] 當一環內的一個 X^3 基團係碳原子且在相同環內的其他 X^3 基團係氮原子時，式(6)之基團的較佳體系係下列式(24)至(31)的結構：



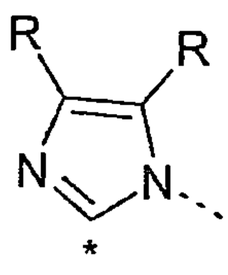
式(24)



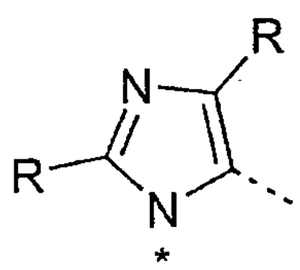
式(25)



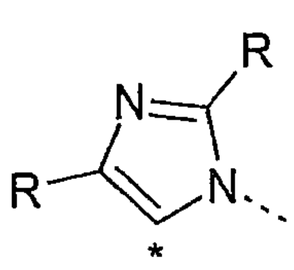
式(26)



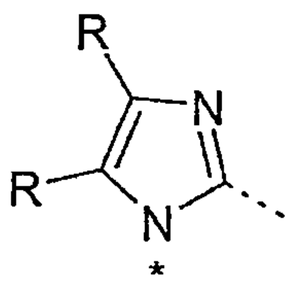
式(27)



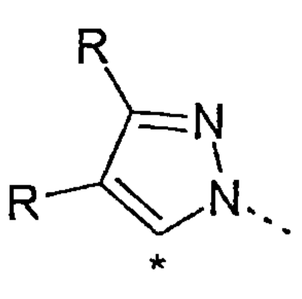
式(28)



式(29)



式(30)

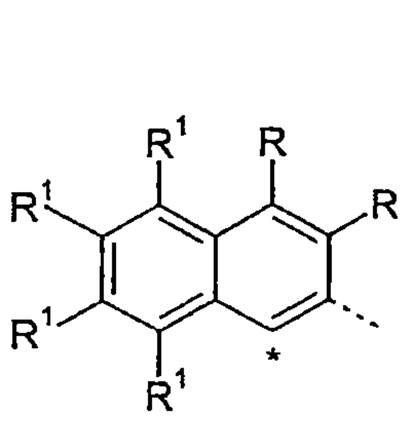


式(31)

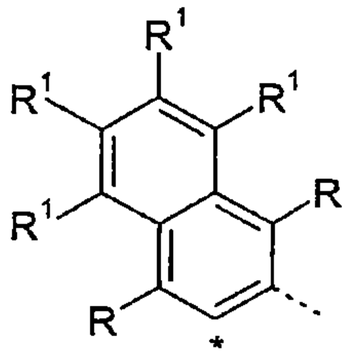
其中所使用的符號具有前文所給定的定義。

[0035] 特別較佳的是前文所描述之式(7)至(11)之任意經取代的 6 員芳族環及 6 原雜芳族環。非常特別較佳的係鄰伸苯基，亦即，前述式(7)之基團。

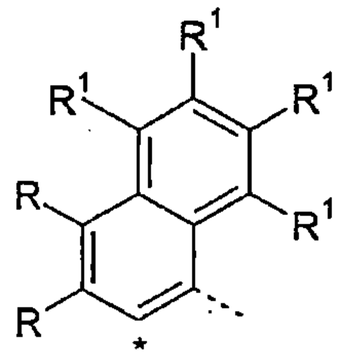
[0036] 同時，如同亦已記載於前文之取代基敘述部份地，相鄰的取代基亦可能一起形成環系統，而可形成稠合的結構，包括稠合的芳基及雜芳基基團，例如，萘、喹啉、苯並咪唑、吖唑、二苯並呋喃或二苯並噻吩。此等之環形成以圖示意於下文之前述式(7)的基團中，其導致產生下列式(7a)至(7j)之基團：



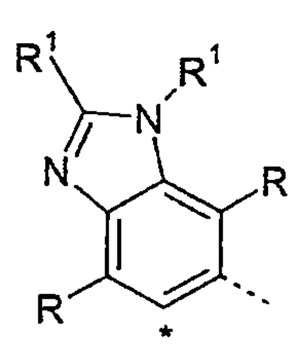
式 (7a)



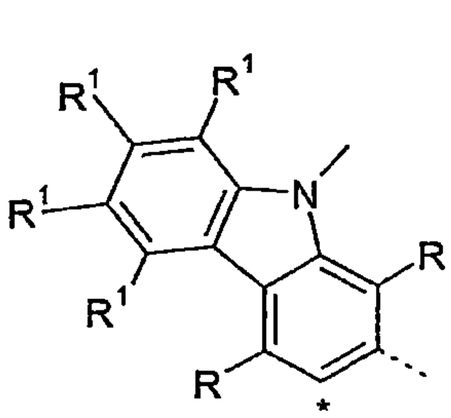
式 (7b)



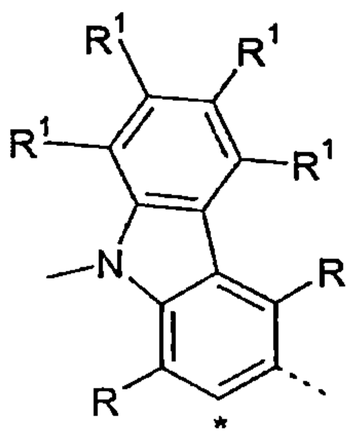
式 (7c)



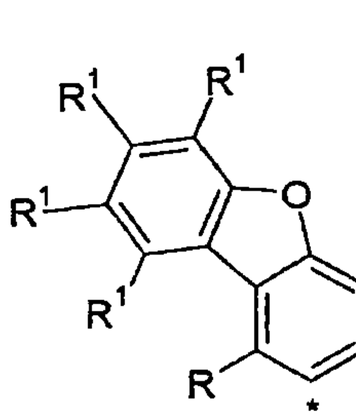
式 (7d)



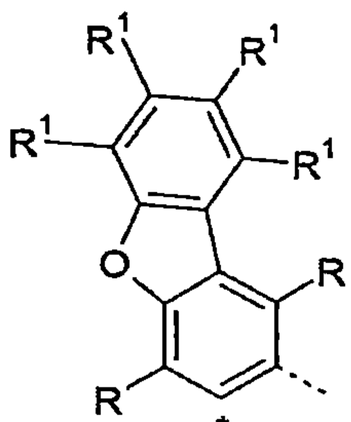
式 (7e)



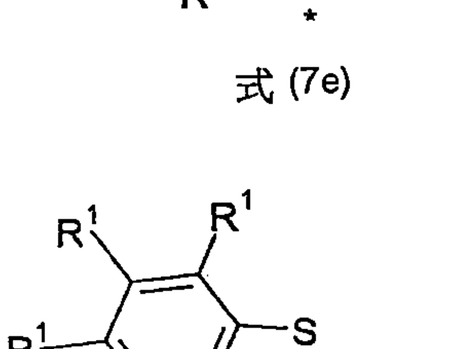
式 (7f)



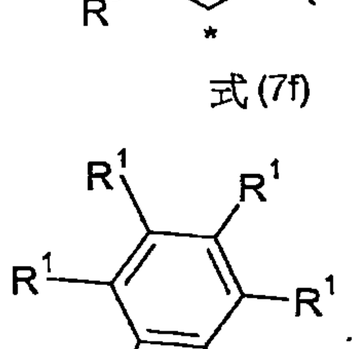
式 (7g)



式 (7h)



式 (7i)



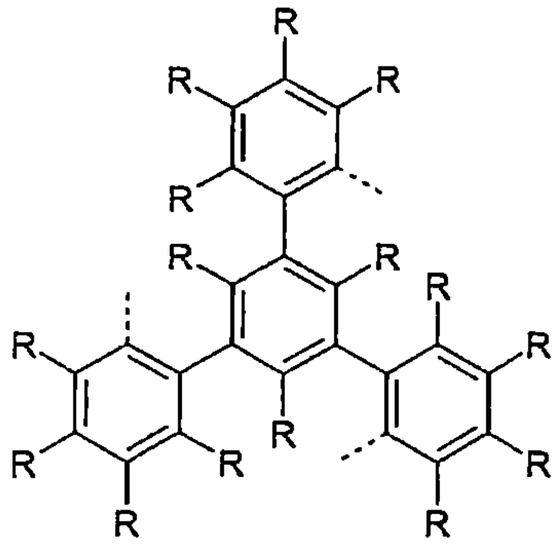
式 (7j)

其中所使用的符號具有前文所給定的定義。

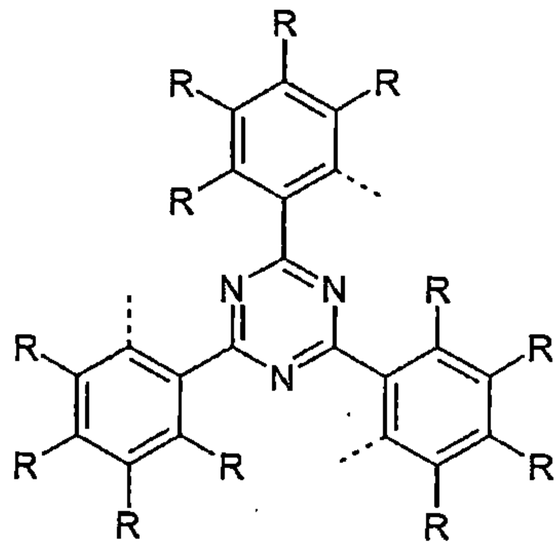
[0037] 一般而言，稠合的基團可稠合至式(6)單元的任何位置上，如式(7a)至(7c)內的稠合苯並基團所示者。稠合至式(7d)至(7j)內之式(6)單元上的基團因此亦可稠合至式(6)單元的其他位置。

[0038] 於此情況下，出現於式(1)至式(5)或式(1')之單元內的三個式(6)基團可相同或互異。於本發明之一較佳體系中，在式(1)至(5)或式(1')單元內的所有三個式(6)基團係相同的且亦具有相同的取代。

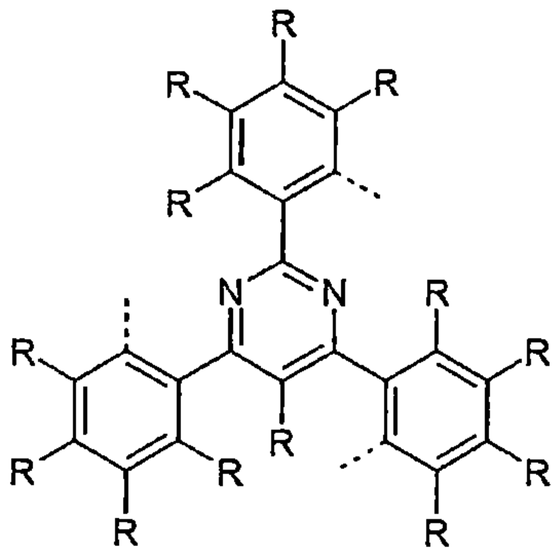
[0039] 更佳的是，式(2)至(5)基團係選自下列式(2b)至(5b)的基團：



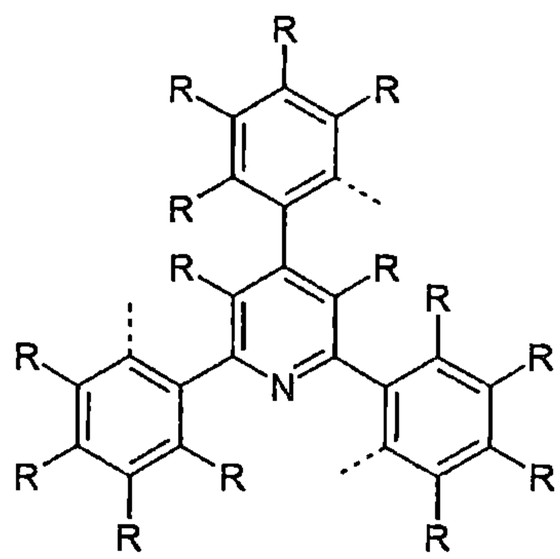
式 (2b)



式 (3b)



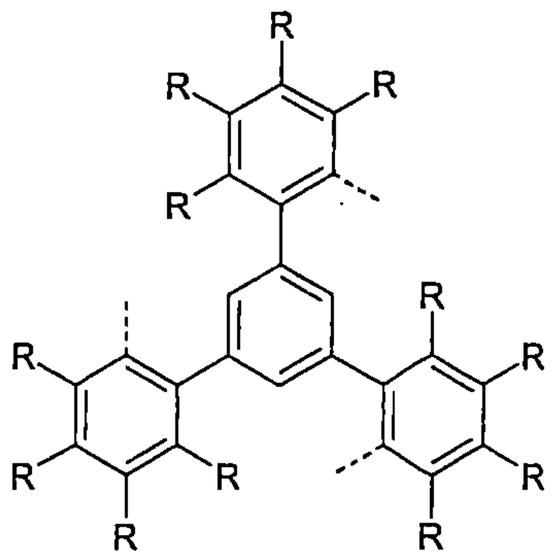
式 (4b)



式 (5b)

其中所使用的符號係如前文所給定的。

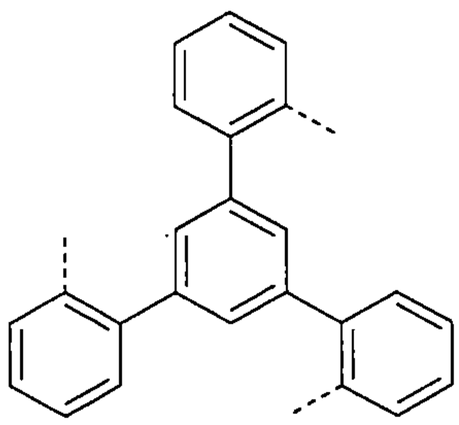
[0040] 式(2b)之較佳體系係下列式(2b')之基團：



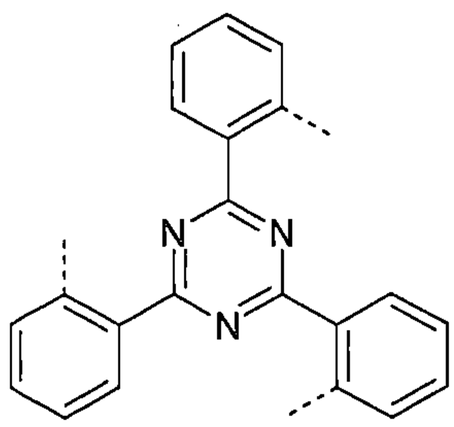
式 (2b')

其中所使用的符號具有前文所給定的定義。

[0041] 更佳的是，式(1)至(5)內的 R 基團在各情況下係相同或互異的且示 H、D 或具有 1 至 4 個碳原子的烷基基團。最佳的是，R=H。因此，非常特別較佳的是下列式(2c)或(3c)的結構：



式(2c)



式(3c)

其中所使用的符號係如前文所給定的。

[0042] 下面係有關本發明金屬錯合物內之較佳金屬的敘述。於本發明之一較佳體系中，該金屬係過渡金屬(其中就本發明之情況而言，過渡金屬不包括鑭系元素及錒系元素)，或主族金屬。於本發明之另一較佳體系中，

該金屬係三價金屬。當該金屬係主族金屬時，其宜選自第3及第4主族，宜為鋁(III)、銦(III)、鎵(III)或錫(IV)，尤指鋁(III)。當該金屬係過渡金屬時，其宜選自由下列所組成之群組：鉻、鉬、鎢、錸、釕、銥、銠、鐵、鈷、鎳、鈀、鉑、銅、銀及金；尤指鉬、鎢、錸、釕、銥、銅、鉑及金。非常特別較佳的是銥。金屬可以不同的氧化態存在。較佳的是，前述金屬呈下列氧化態：Cr(0)、Cr(III)、Cr(IV)、Mo(0)、Mo(III)、Mo(VI)、W(0)、W(III)、W(VI)、Re(I)、Re(III)、Re(IV)、Ru(II)、Ru(III)、Os(II)、Os(III)、Os(IV)、Rh(III)、Ir(III)、Ir(IV)、Fe(II)，Fe(III)，Co(II)，Co(III)，Ni(II)，Ni(IV)，Pt(IV)，Cu(II)，Cu(III)，Au(III) 及 Au(V)。特別較佳的是：Mo(0)、W(0)、Re(I)、Ru(II)、Os(II)、Rh(III)及Ir(III)。非常特別較佳的是 Ir(III)。

[0043] 特別較佳的是當配位基及式(1)之架橋的較佳體系與金屬的較佳體系併合。因此，特別較佳的金屬錯合物係其中之金屬係 Ir(III)、且其中之配位體具有式(2)至(5)或(2a)至(5a)或(2b)至(5b)或(2c)或(3c)之架橋且具有在各情況下相同或互異之式(7)至(31)之基團(尤指式(7)之基團)作為式(2)至(5)或較佳體系之基團內的二價伸芳基或伸雜芳基基團者。

[0044] 下面係有關二牙子配位基鍵聯至式(1)之架橋或前述較佳體系的敘述。

[0045] 二牙子配位基的較佳體系尤其係取決於所使

用的特定金屬。該三個二牙子配位基可為相同的，或是彼等可為互異的。當所選擇的全部三個二牙子配位基皆為相同時，這會導致產生 C_3-對稱金屬錯合物(當式(1)單元亦具有 C_3 對稱性時)，就配位基的合成而言，此乃有利的。然而，亦可選擇三個不同的二牙子配位基，或是選擇二個相等的子配位基以及一個不同的第三個子配位基，以致產生 C_1-對稱金屬錯合物，因為這會讓配位基之變型的可能性較大，因而錯合物之所企求的性質(例如，HOMO 及 LUMO 位置或發光顏色(emission colour))，可比較容易變動。再者，在未連結長的脂族或芳族之賦與溶解度的基團情況下，錯合物的溶解度因此亦可獲得改良。此外，不對稱的錯合物常較類似的對稱錯合物具有較低的昇華溫度。

[0046] 於本發明之一較佳體系中，三個二牙子配位基可選擇相同的或是可選擇二個相同的二牙子配位基，而第三個二牙子配位基可與前二個二牙子配位基不同。

[0047] 於本發明之一較佳體系中，各個二牙子配位基係相同或互異的且係單陰離子性的或未荷電的。更佳的是，各個二牙子配位基係單陰離子性的。

[0048] 於本發明之另一較佳體系中，二牙子配位基的配位原子在各個情況下係相同或互異的且係選自：C、N、P、O 及 S，較佳的配位原子係取決於所使用的金屬。

[0049] 當金屬係選自主族金屬時，二牙子配位基之配位原子宜在各情況下係相同或互異的且係選自 N、O 及/或 S。更佳的是，二牙子配位基具有二個氮原子或二個氧

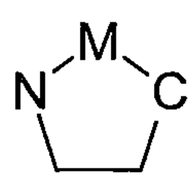
原子或一個氮原子及一個氧原子(就每一子配位基而言)。在此情況下，各個該三個子配位基的配位原子可為相同的，或是彼等可為互異的。

[0050] 當該金屬係選自過渡金屬時，二牙子配位基的配位原子在各情況下宜為相同或互異的且係選自：C、N、O及/或S，更佳為C、N及/或O且最佳為C及/或N。二牙子配位基宜具有一個碳原子及一個氮原子或二個碳原子或二個氮原子或二個氧原子或一個氧原子及一個氮原子作為配位原子。在此情況下，各個該三個子配位基的配位原子可為相同的，或是彼等可為互異的。更佳的是，二牙子配位基中至少有一者具有一個碳原子及一個氮原子或二個碳原子作為配位原子，尤指一個碳原子及一個氮原子。最佳的是，二牙子配位基中至少有二者具有一個碳原子及一個氮原子或二個碳原子作為配位原子，尤指一個碳原子及一個氮原子。當金屬係 Ir(III)時，更是如此。當金屬係釕、鈷、鐵、鋨、銅或銀時，二牙子配位基內的特別較佳配位原子亦為二個氮原子。

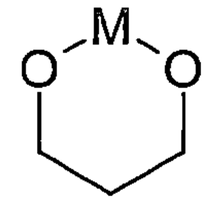
[0051] 於本發明之一特別較佳體系中，該金屬係Ir(III)，且二牙子配位基中之二者各經由一個碳原子及一個氮原子配位至銥而第三個二牙子配位基係經由一個碳原子及一個氮原子或經由二個氮原子或經由一個氮原子及一個氧原子或是經由二個氧原子配位至銥，尤指經由一個碳原子及一個氮原子。因此，特別較佳的是如下之銥錯合物：其中所有三個二牙子配位基皆為鄰-金屬化的(亦即與

銥形成金屬環錯合物(metallacycle)，其中有金屬-碳鍵存在)。

[0052] 還更佳的是，當金屬環錯合物(其係由金屬及二牙子配位基所形成)係 5 員環時，特別更佳的是當配位原子係 C 及 N、N 及 N、或 N 及 O 時。當配位原子係 O 時，亦為較佳的是 6 員金屬環錯合物環。這以圖示意於下：



5 員環

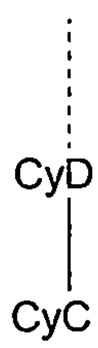


6 員環

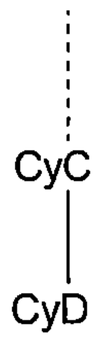
其中 M 係金屬，N 係配位氮原子，C 係配位碳原子且 O 示配位氧原子，且所顯示的碳原子係二牙配位基的原子。

[0053] 下文係二牙子配位基(其在金屬為過渡金屬時係較佳的)之結構的敘述。

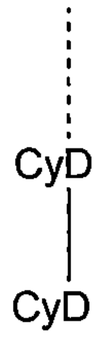
[0054] 於本發明之一較佳體系中，至少有一個二牙子配位基，更佳為至少有二個二牙子配位基，最佳為所有三個二牙子配位基在各情況下係相同或互異，且係下列式(L-1)、(L-2)、(L-3)及(L-4)之結構：



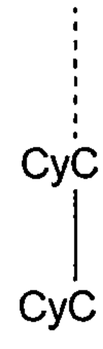
式(L-1)



式(L-2)



式(L-3)



式(L-4)

其中虛線鍵代表子配位基至式(1)-(5)或較佳體系的架橋的鍵結且所使用的其他符號係如下：

CyC在各情況下係相同或互異且示經取代或未經取代的芳基或雜芳基基團，其具有5至14個芳族環原子且在各情況下經由碳原子配位至金屬且經由一共價鍵鍵結至(L-1)及(L-2)內的 CyD 且經由一共價鍵鍵結至(L-4)內的另一 CyC 基團；

CyD在各情況下係相同或互異且示經取代或未經取代的雜芳基基團，其具有5至14個芳族環原子且經由氮原子或經由碳烯碳原子配位至金屬且經由一共價鍵鍵結至(L-1)及(L-2)內的 CyC 且經由一共價鍵鍵結至(L-3)內的另一 CyD 基團；

同時，二或多個任意的取代基可一起形成環系統，任意的原子團宜選自前述 R 原子團。

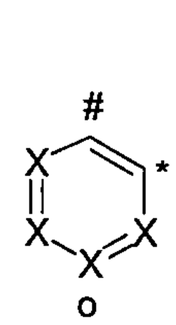
[0055] 同時，式(L-1)及(L-2)之子配位基內的 CyD 宜經由未荷電的氮原子或經由碳烯碳原子配位。進一步較佳的是，式(L-3)之配位基內的二個 CyD 基團中之一經由未荷電的氮原子配位且二個 CyD 基團中的另一者經由陰離子性氮原子配位。另外較佳的是，式(L-1)、(L-2)及(L-4)

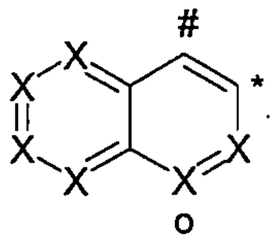
之子配位基內的 CyC 經由陰離子性碳原子配位。

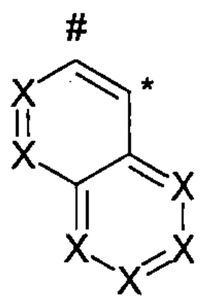
[0056] 當二或多個取代基，尤指二或多個 R 原子團，一起形成環系統時，環系統有可能由直接鍵結至相鄰碳原子的取代基形成。此外，亦有可能的是，式(L-1)及(L-2)內之 CyC 及 CyD 上的取代基或是式(L-3)內之二個 CyD 基團上的取代基或是式(L-4)內的二個 CyC 基團上的取代基一起形成環，其結果是 CyC 及 CyD 或二個 CyD 基團或二個 CyC 基團亦可一起形成單一稠合的芳基或雜芳基基團作為二牙配位基。

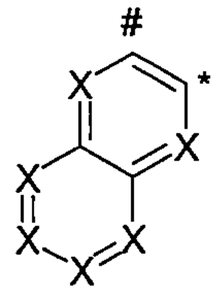
[0057] 於本發明之一較佳體系中，CyC 係具有 6 至 13 個芳族環原子的芳基或雜芳基基團，更佳為具有 6 至 10 個芳族環原子，最佳為具有 6 個芳族環原子，其經由碳原子配位至金屬，其可經一或多個 R 原子團所取代且其在(L-1)及(L-2)內係經由一共價鍵鍵結至 CyD，且於(L-4)內係經由一共價鍵鍵結至另外的 CyC 基團。

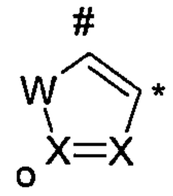
[0058] CyC 基團之較佳體系係下列通式(CyC-1)至(CyC-20)的結構，其中 CyC 基團在各情況下係在標示為#的位置上鍵結至(L-1)及(L-2)內的 CyD 及(L-4)內的 CyC，且於標示為*的位置上係鍵結至金屬，

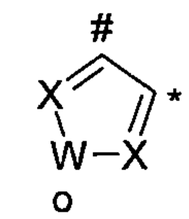

(CyC-1)


(CyC-2)

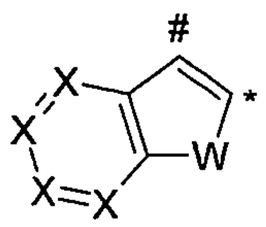

(CyC-3)


(CyC-4)

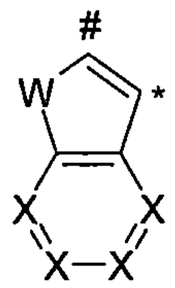

(CyC-5)



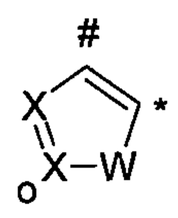
(CyC-6)



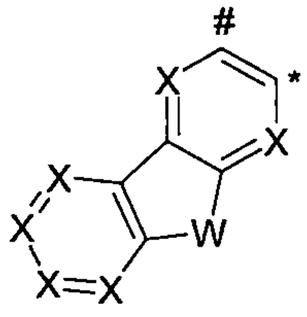
(CyC-7)



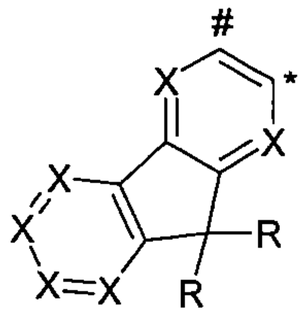
(CyC-8)



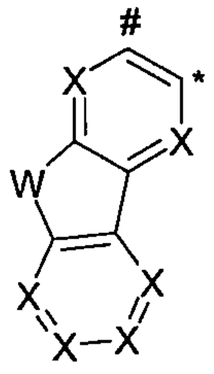
(CyC-9)



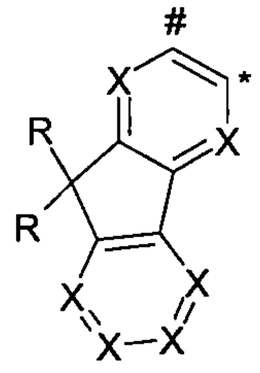
(CyC-10)



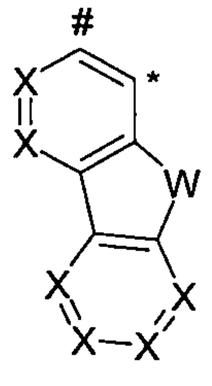
(CyC-11)



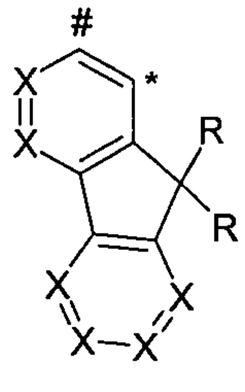
(CyC-12)



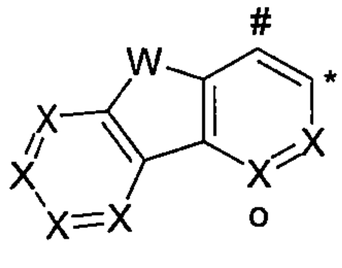
(CyC-13)



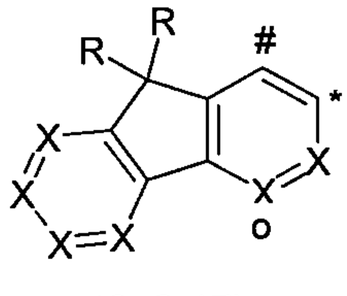
(CyC-14)



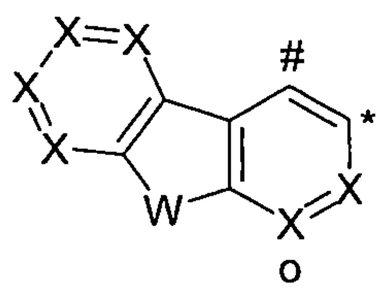
(CyC-15)



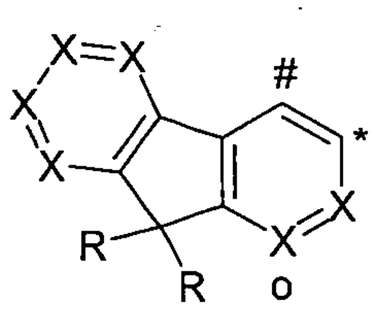
(CyC-16)



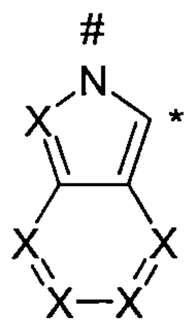
(CyC-17)



(CyC-18)



(CyC-19)



(CyC-20)

其中 R 具有前文所給定的定義且所使用的其他符號係如下：

X　在各情況下係相同或互異且示 CR 或 N，先決條件為：每一個環有不超過二個 X 符號示 N；

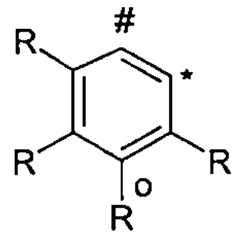
W　在各情況下係相同或互異的且示 NR、O 或 S；

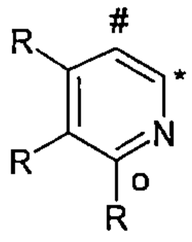
先決條件是：當式(1)至(5)或較佳體系的架橋係鍵結

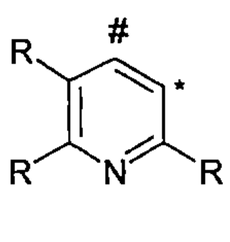
至 CyC 時，有一符號 X 示 C 且式(1)至(5)或較佳體系之架橋係鍵結至該碳原子。當 CyC 基團係鍵結至式(1)至(5)或較佳體系之架橋時，該鍵宜經由在前文所描述之通式內標記為“o”的位置，且因而在該情況下，標記為“o”之符號 X 宜為 C。不含任何標記為“o”之符號 X 的前述結構宜不直接鍵結至式(1)至(5)或較佳體系的架橋，因為就立體的理由，此等之與架橋的鍵係不利的。

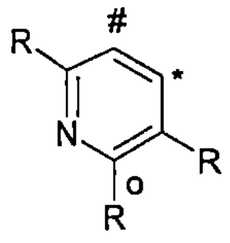
[0059] 較佳的是，在 CyC 內總共有不超過二個符號 X 示 N，更佳的是，CyC 內有不超過一個符號 X 示 N，且最佳的是，所有的符號 X 皆示 CR，先決條件為：當式(1)至(5)或較佳體系的架橋係鍵結至 CyC 時，則有一個符號 X 示 C 且式(1)至(5)或較佳體系的架橋係鍵結至該碳原子。

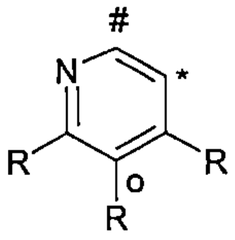
[0060] 特別較佳之 CyC 基團係下列式(CyC-1a)至(CyC-20a)的基團：

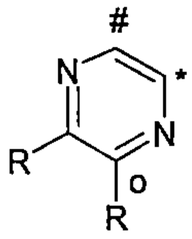

(CyC-1a)

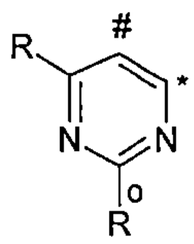

(CyC-1b)

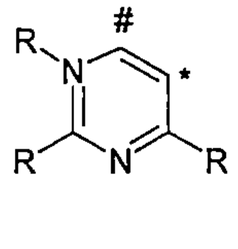

(CyC-1c)

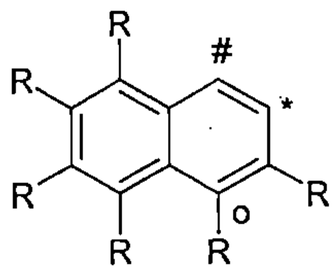

(CyC-1d)

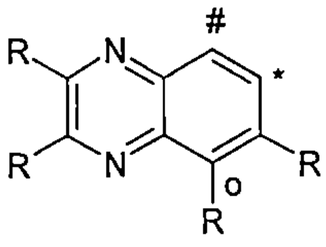

(CyC-1e)

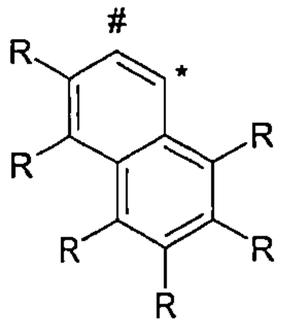

(CyC-1f)

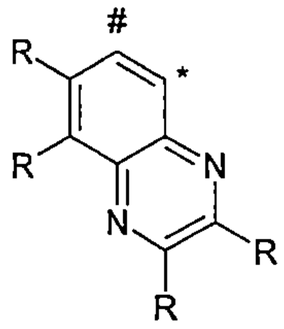

(CyC-1g)

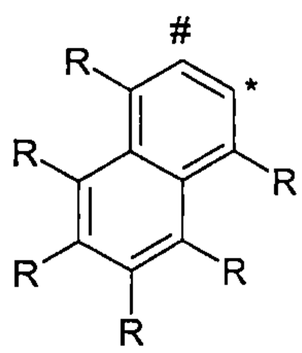

(CyC-1h)

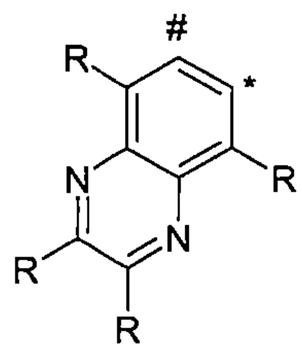

(CyC-2a)

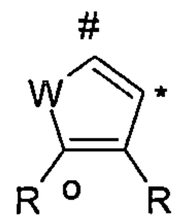

(CyC-2b)

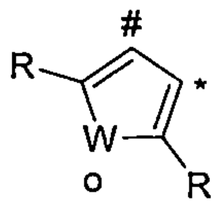

(CyC-3a)

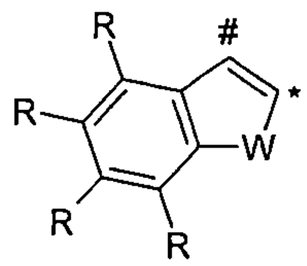

(CyC-3b)

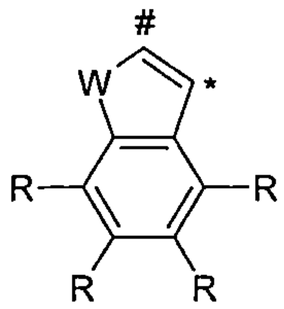

(CyC-4a)

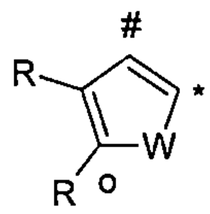

(CyC-4b)

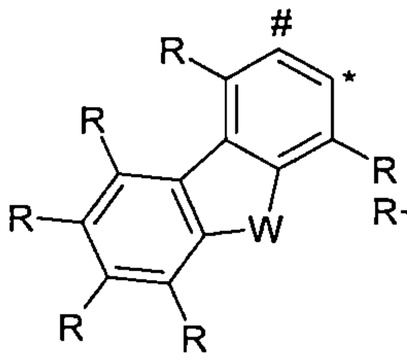

(CyC-5a)

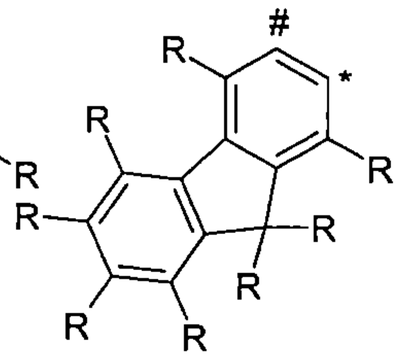

(CyC-6a)

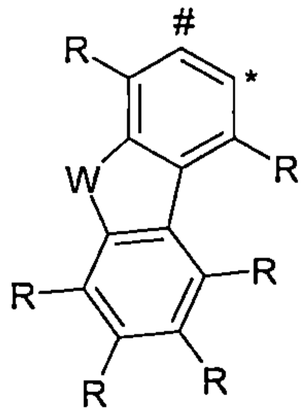

(CyC-7a)

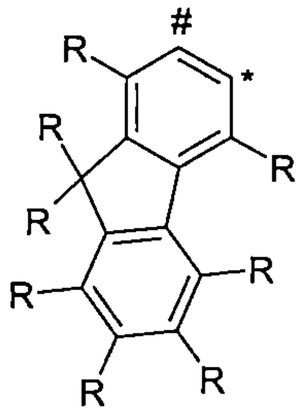

(CyC-8a)

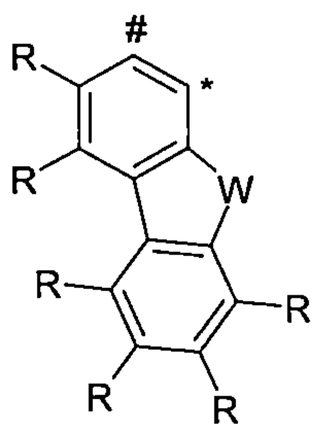

(CyC-9a)

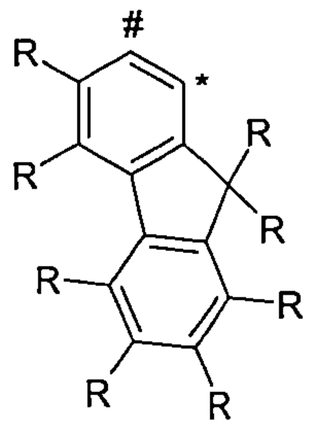

(CyC-10a)

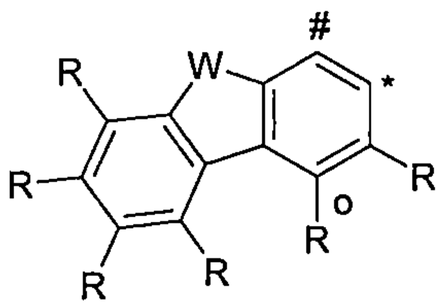

(CyC-11a)

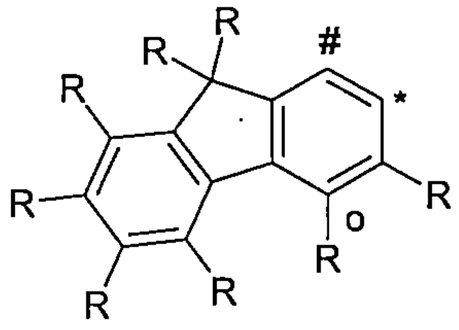

(CyC-12a)

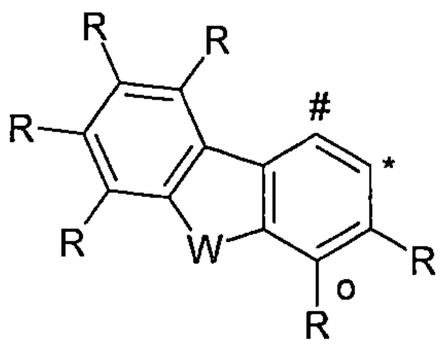

(CyC-13a)

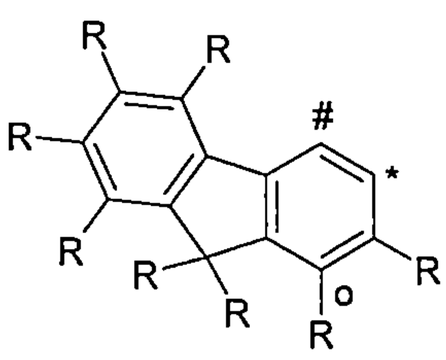

(CyC-14a)

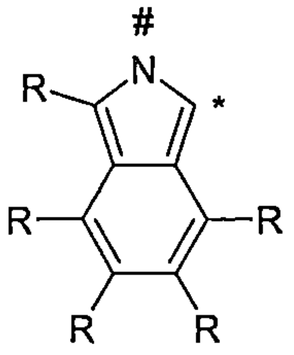

(CyC-15a)


(CyC-16a)


(CyC-17a)


(CyC-18a)


(CyC-19a)


(CyC-20a)

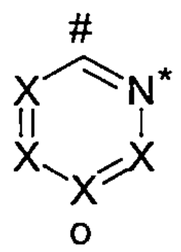
其中所使用的符號具有前文所給定的定義，當式(1)

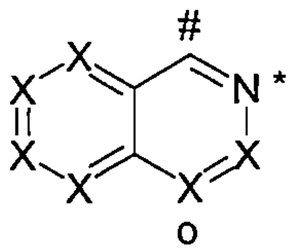
至(5)或較佳之體系的架橋係鍵結至 CyC 時，未有一個 R 原子團存在且式(1)至(5)或較佳之體系的架橋係鍵結至對應的碳原子。當 CyC 基團係鍵結至式(1)至(5)或較佳之體系的架橋時，該鍵宜經由在前文所描述之通式內標記為“o”的位置，且因而在該情況下 R 原子團宜不存在。不含任何標記為“o”之碳原子的前述結構宜不直接鍵結至式(1)至(5)或較佳體系的架橋。

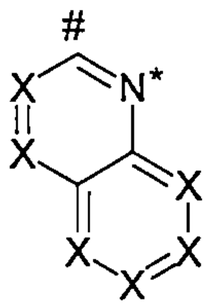
[0061] 在(CyC-1)至(CyC-20)基團之中較佳的基團係(CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13)及(CyC-16)基團，且特別較佳的是(CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a)及(CyC-16a)基團。

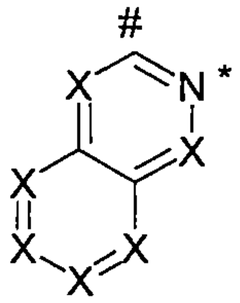
[0062] 於本發明之另外的較佳體系中，CyD 係雜芳基基團，其具有 5 至 13 個芳族環原子，更佳為具有 6 至 10 個芳族環原子，其係經由未荷電的氮原子或經由碳烯碳原子配位至金屬，且其可經一或多個 R 原子團所取代且其係經由一共價鍵鍵結至(L-1)及(L-2)內的 CyC 及(L-3)內的 CyD。

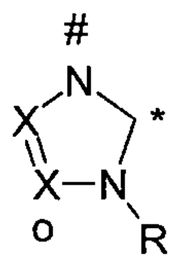
[0063] CyD 基團之較佳體系係下列式(CyD-1)至(CyD-14)的結構，其中 CyD 基團在各情況下係在標示為#的位置上鍵結至(L-1)及(L-2)內的 CyC 及至(L-3)內的 CyD 且於標示為*的位置上鍵結至金屬，

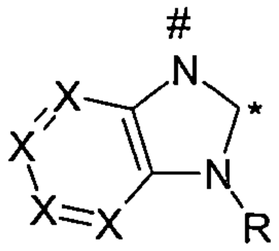

(CyD-1)

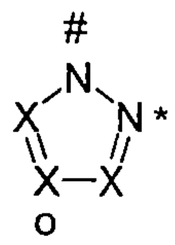

(CyD-2)

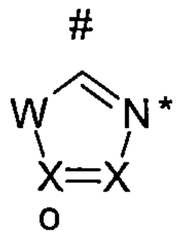

(CyD-3)

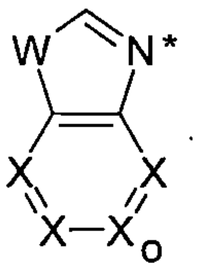

(CyD-4)

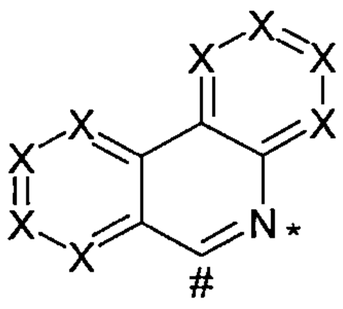

(CyD-5)

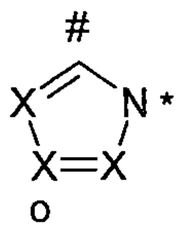

(CyD-6)

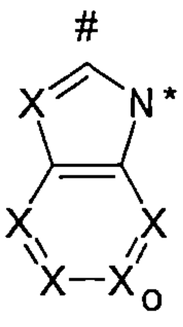

(CyD-7)

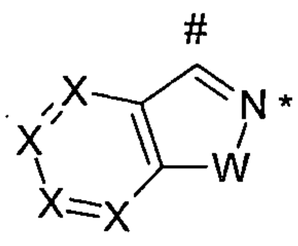

(CyD-8)

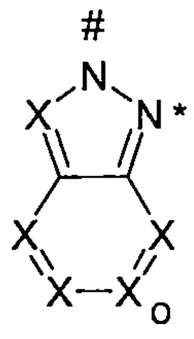

(CyD-9)


(CyD-10)


(CyD-11)


(CyD-12)


(CyD-13)


(CyD-14)

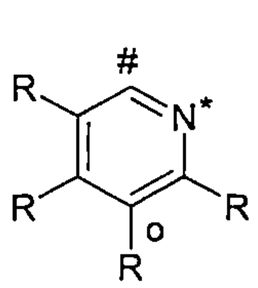
其中 X、W 及 R 係如前文所定義，先決條件為：當式(1)至(5)或較佳體系之架橋係鍵結至 CyD 時，一符號 X 示 C 且式(1)至(5)或較佳體系之架橋係鍵結至此碳原子。當 CyD 基團係鍵結至式(1)至(5)或較佳體系之架橋時，該鍵結宜經由前文所描述通式內標記為“o”的位置，且於該情況下，標記為“o”之符號 X 因此宜為 C。不含任何標記為“o”之符號 X 的前文所描述結構宜不直接鍵結至式(1)至(5)或較佳體系的架橋，因為就立體的理由，此等之與架橋的鍵係不利的。

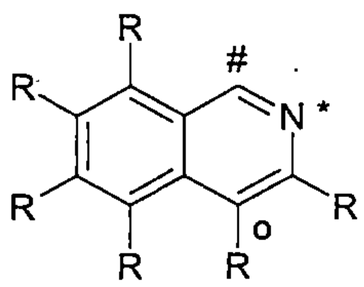
[0064] 於此情況下，(CyD-1)至(CyD-4)、(CyD-7)至(CyD-10)、(CyD-13)及(CyD-14)基團係經由未荷電的氮原

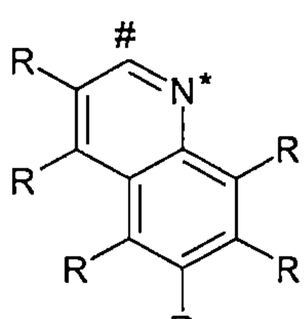
子，(CyD-5)及(CyD-6)基團係經由碳烯碳原子且(CyD-11)及(CyD-12)基團係經由陰離子性氮原子，配位至金屬。

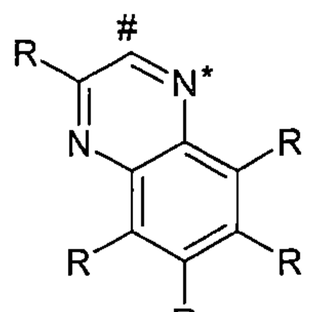
[0065] 較佳的是，在 CyD 內總共有不超過二個符號 X 示 N，更佳的是，CyD 內有不超過一個符號 X 示 N，且最佳的是，所有的符號 X 皆示 CR，先決條件為：當式(1)至(5)或較佳體系的架橋係鍵結至 CyD 時，有一個符號 X 示 C 且式(1)至(5)或較佳體系的架橋係鍵結至該碳原子。

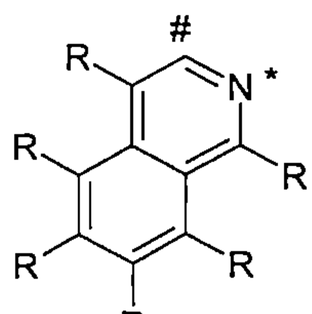
[0066] 特別較佳之 CyD 基團係下列(CyD-1a)至(CyD-14b)之基團：

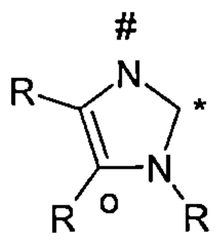

(CyD-1a)

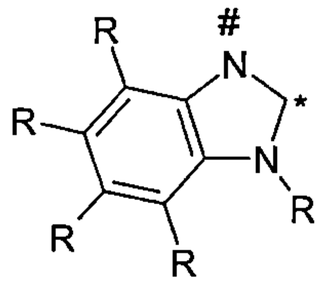

(CyD-2a)

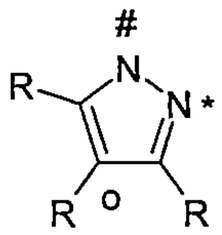

(CyD-3a)

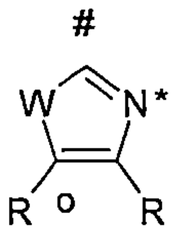

(CyD-3b)

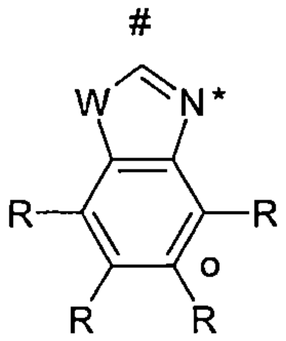

(CyD-4a)

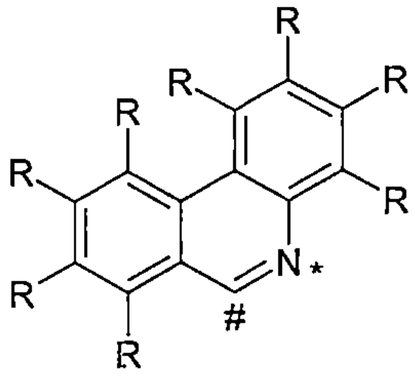

(CyD-5a)

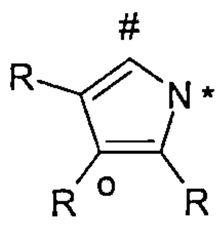

(CyD-6a)

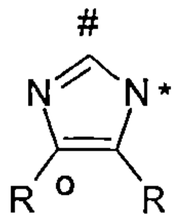

(CyD-7a)

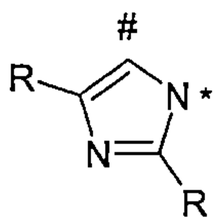

(CyD-8a)

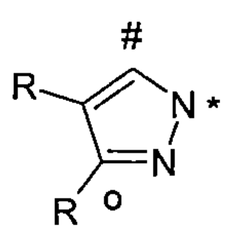

(CyD-9a)

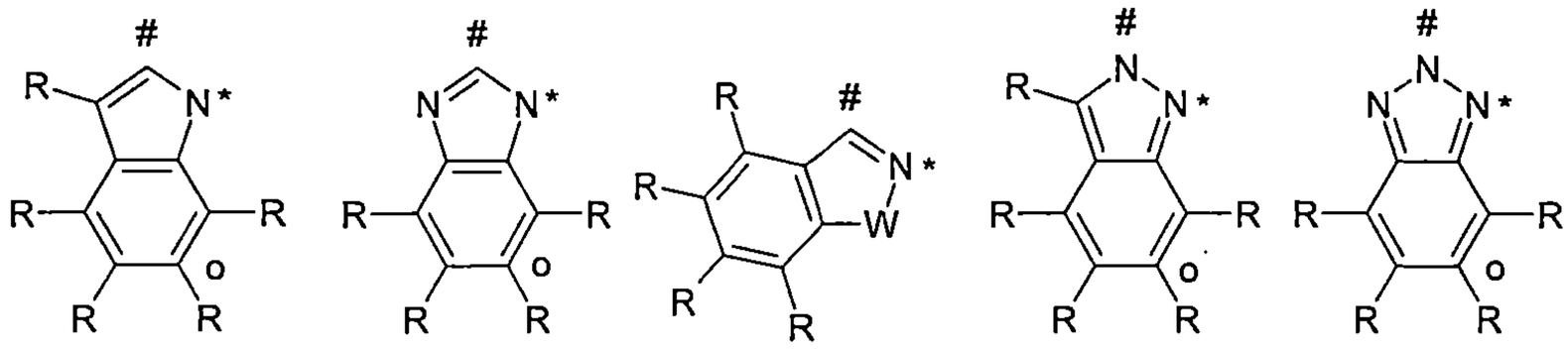

(CyD-10a)


(CyD-11a)


(CyD-11b)


(CyD-11c)


(CyD-11d)



(CyD-12a) (CyD-12b) (CyD-13a) (CyD-14a) (CyD-14b)

其中所使用的符號具有前文所給定的定義，當式(1)至(5)或較佳之體系的架橋係鍵結至 CyD 時，未有一個 R 原子團存在且式(1)至(5)或較佳之體系的架橋係鍵結至對應的碳原子。當 CyD 基團係鍵結至式(1)至(5)或較佳之體系的架橋時，該鍵宜經由在前文所描述之通式內標記為“o”的位置，且因而在該情況下 R 原子團宜不存在。不含任何標記為“o”之碳原子的前述結構宜不直接鍵結至式(1)至(5)或較佳體系的架橋。

[0067] (CyD-1)至(CyD-10)基團之中，較佳的基團係(CyD-1)、(CyD-2)、(CyD-3)、(CyD-4)、(CyD-5)及(CyD-6)基團，尤指(CyD-1)、(CyD-2)及(CyD-3)，且特別較佳的是(CyD-1a)、(CyD-2a)、(CyD-3a)、(CyD-4a)、(CyD-5a)及(CyD-6a)基團，尤其是(CyD-1a)、(CyD-2a)及(CyD-3a)。

[0068] 於本發明之一較佳體系中，CyC 係具有 6 至 13 個芳族環原子的芳基或雜芳基基團，且同時，CyD 係具有 5 至 13 個芳族環原子的雜芳基基團。更佳的是，CyC 係具有 6 至 10 個芳族環原子的芳基或雜芳基基團，且同時，CyD 係具有 5 至 10 個芳族環原子的雜芳基基團。最佳的是，CyC 係具有 6 個芳族環原子的芳基或雜芳

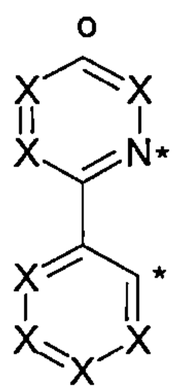
基，且 CyD 係具有 6 至 10 個芳族環原子的雜芳基。同時，CyC 及 CyD 可經一或多個 R 原子團所取代。

[0069] 前述較佳的(CyC-1)至(CyC-20)及(CyD-1)至(CyD-14)基團可視需要相互併合於式(L-1)及(L-2)之子配位基，先決條件為：CyC 或 CyD 基團中至少有一者具有適合與式(1)至(5)或較佳體系之架橋連結的位置，適合的連結位置在前文所給定的通式內標示為“o”。

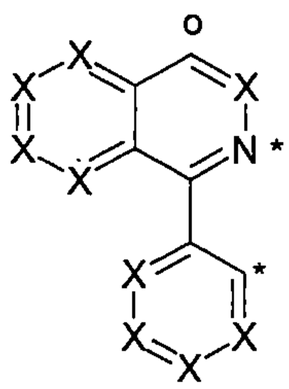
[0070] 當在前文中指明為特別較佳之 CyC 及 CyD 基團(亦即，式(CyC-1a)至(CyC-20a)之基團以及式(CyD1-a)至(CyD-14b)之基團)相互併合時，係特別較佳的，先決條件為：較佳的 CyC 或 CyD 基團中至少有一者具有適合與式(1)至(5)或較佳體系之架橋連結的位置，適合的連結位置在前文所給定的通式內標示為“o”。因此，不論 CyC 或 CyD 皆不具有此等之適合與式(1)至(5)或較佳體系的架橋連結之位置的組合係非較佳的。

[0071] 當(CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13)及(CyC-16)基團中有一者(且尤指(CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a)及(CyC-16a)基團)與(CyD-1)、(CyD-2)及(CyD-3)基團中之一者(且尤指(CyD-1a)、(CyD-2a)及(CyD-3a)基團之一者)併合時，係非常特別較佳的。

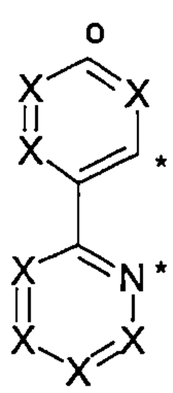
[0072] 較佳的子配位基(L-1)係下列式(L-1-1)及(L-1-2)的結構，且較佳的子配位基(L-2)係下列式(L-2-1)至(L-2-3)的結構：



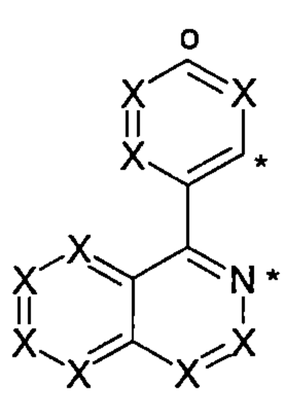
(L-1-1)



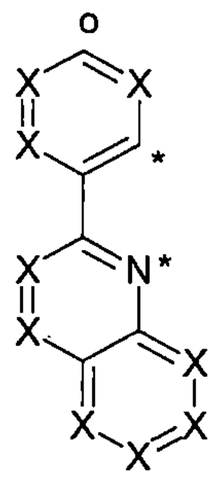
(L-1-2)



(L-2-1)



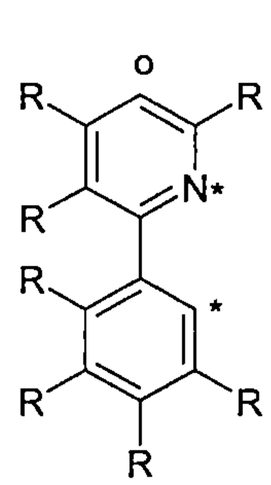
(L-2-2)



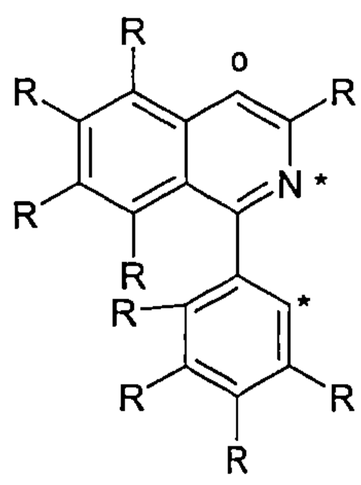
(L-2-3)

其中所使用的符號具有前文所給定的定義且“o”代表與式(1)至(5)或較佳體系之架橋鍵結的位置。

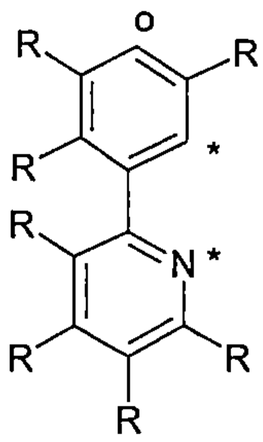
[0073] 特別較佳的子配位基(L-1)係下列式(L-1-1a)及(L-1-2b)的結構，且特別較佳的子配位基(L-2)係下列(L-2-1a)至(L-2-3a)的結構：



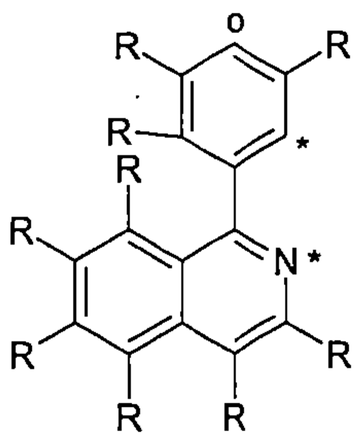
(L-1-1a)



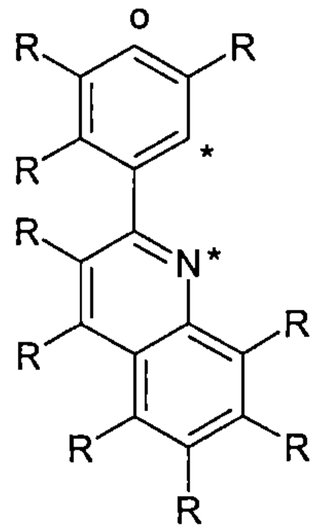
(L-1-2a)



(L-2-1a)



(L-2-2a)



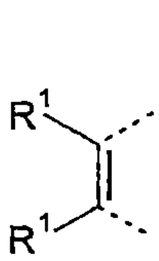
(L-2-3a)

其中所使用的符號具有前文所給定的定義且“o”代表與式(1)至(5)或較佳體系之架橋鍵結的位置。

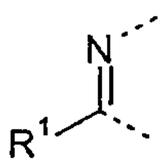
[0074] 式(L-3)之子配位基內的前述較佳 CyD 基團視需要同樣可能相互併合，宜將未荷電的 CyD 基團(亦即，(CyD-1)至(CyD-10)、(CyD-13)或(CyD-14)基團)與陰離子性 CyD 基團(亦即(CyD-11)或(CyD-12)基團)併合，先決條件為：較佳的 CyD 基團中至少有一者具有適合與式(1)至(5)或較佳體系之架橋連結的位置，適合的連結位置在前文所給定的通式內標示為“o”。

[0075] 前述較佳 CyC 基團視需要亦可能在式(L-4)之子配位基內相互併合，先決條件為：較佳的 CyC 基團中至少有一者具有適合與式(1)至(5)或較佳體系之架橋連結的位置，適合的連結位置在前文所給定的通式內標示為“o”。

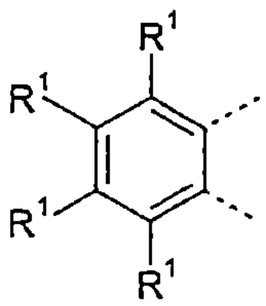
[0076] 當有二個 R 原子團，在式(L-1)及(L-2)中，彼等當中之一者鍵結至 CyC 且另一者鍵結至 CyD，或是在式(L-3)中，彼等當中之一者鍵結至一 CyD 基團且另一者鍵結至另一 CyD 基團，或是在式(L-4)中，彼等當中之一者鍵結至一 CyC 基團且另一者鍵結至另一 CyC 基團，而互相形成一芳族環，這可導致產生橋接的子配位基且，例如，亦會生成總體為單一較大雜芳基基團的子配位基(例如，苯並[h]喹啉等)。式(L-1)及(L-2)內之 CyC 及 CyD 上的取代基之間或是式(L-3)內之二個 CyD 基團上的取代基之間或是式(L-4)內之二個 CyC 基團上的取代基之間的環形成，宜經由根據下列式(32)至(41)中之一者的基團：



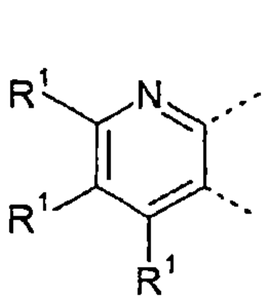
式 (32)



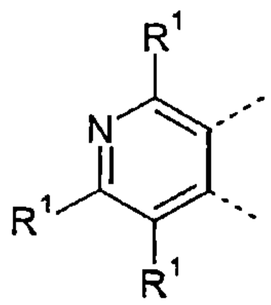
式 (33)



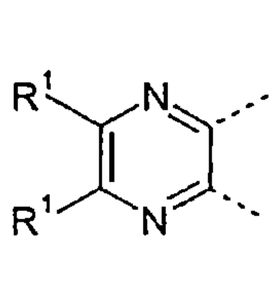
式 (34)



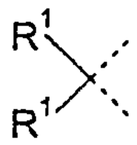
式 (35)



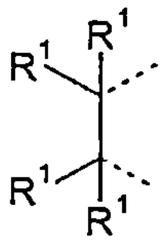
式 (36)



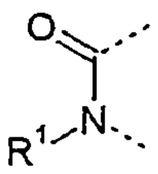
式 (37)



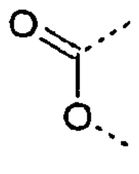
式 (38)



式 (39)



式(40)

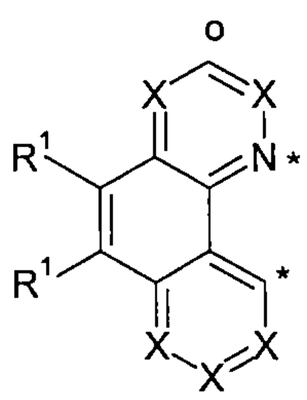


式(41)

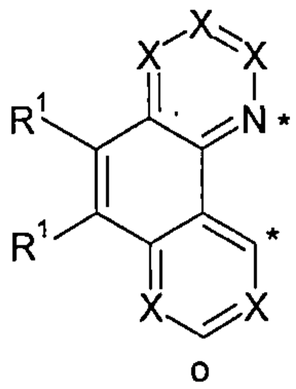
其中 R^1 具有前文所給定的定義且虛線鍵表示與 CyC 或 CyD 的鍵結。同時，在前文所提及之基團中的不對稱基團可以二個可能選擇方式中的各個方式併入；例如，在式(41)之基團中，氧原子可鍵結至 CyC 基團且羰基基團鍵結至 CyD 基團，或是氧原子可鍵結至 CyD 基團且羰基基團鍵結至 CyC 基團。

[0077] 同時，式(38)之基團係特別較佳的，當這會，例如，藉由式(L-23)及(L-24)導致環形成，而生成如下所示的 6 員環。

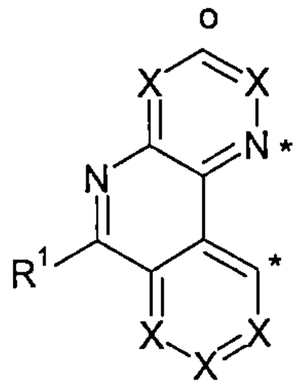
[0078] 透過不同環內之二個 R 原子團之間的環形成而產生的較佳配位基係下文所示之式(L-5)至(L-32)的結構：



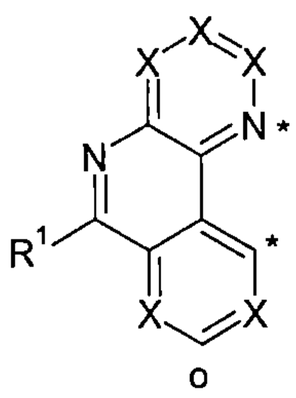
(L-5)



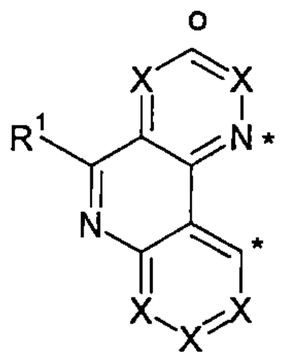
(L-6)



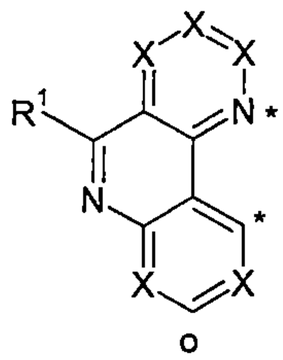
(L-7)



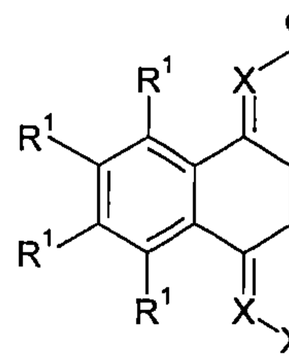
(L-8)



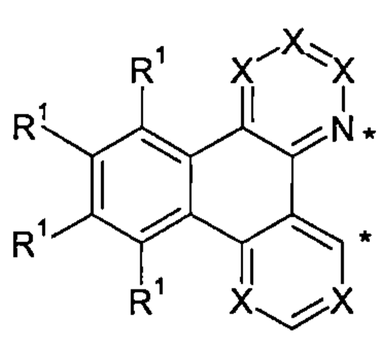
(L-9)



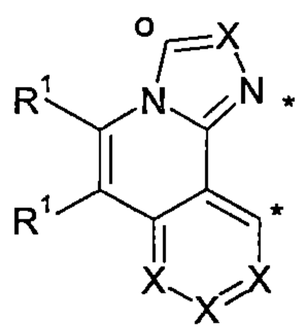
(L-10)



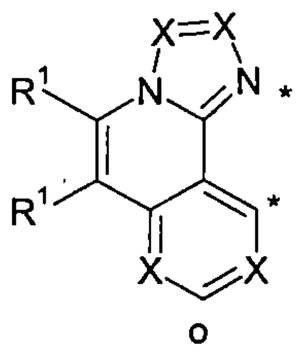
(L-11)



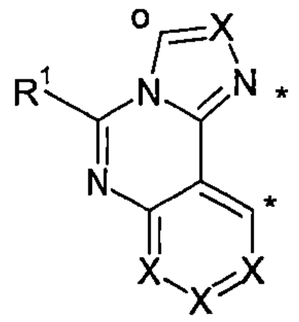
(L-12)



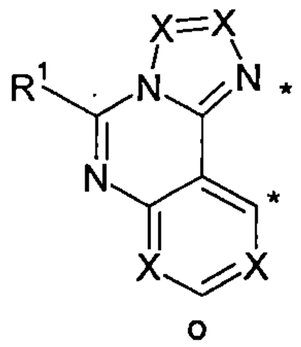
(L-13)



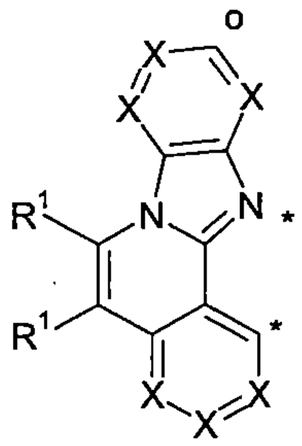
(L-14)



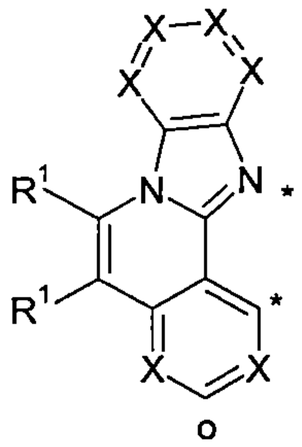
(L-15)



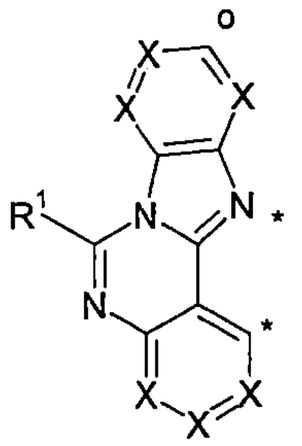
(L-16)



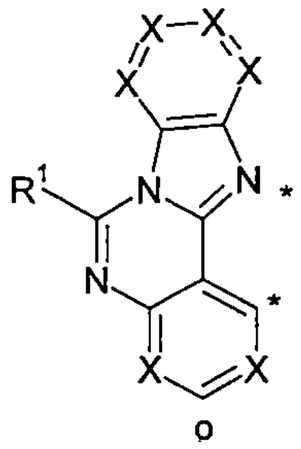
(L-17)



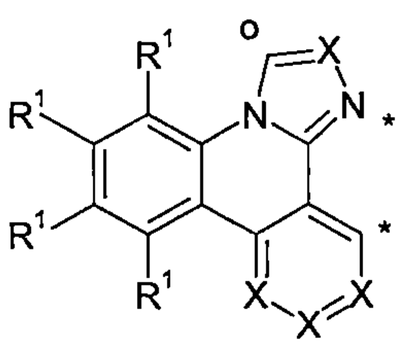
(L-18)



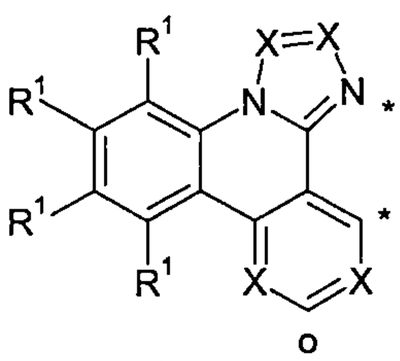
(L-19)



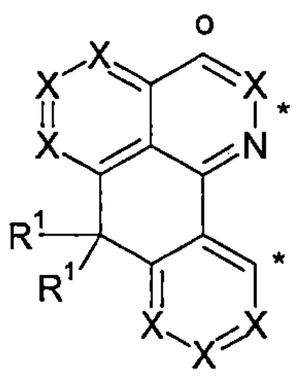
(L-20)



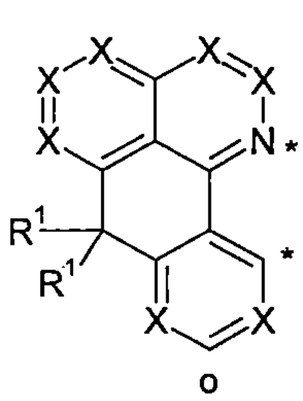
(L-21)



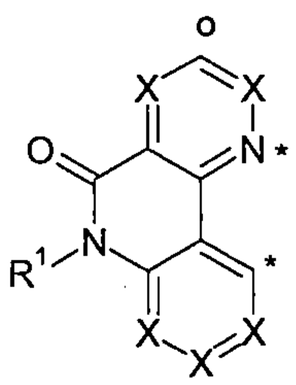
(L-22)



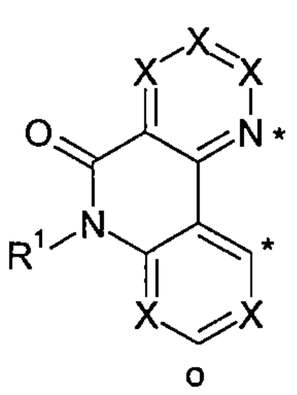
(L-23)



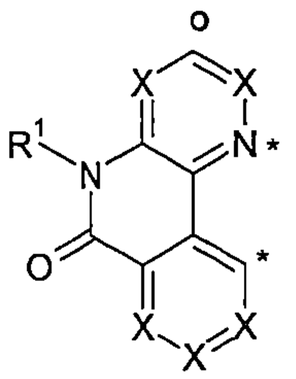
(L-24)



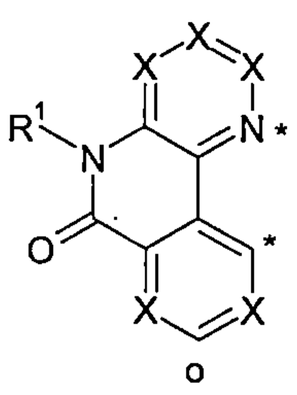
(L-25)



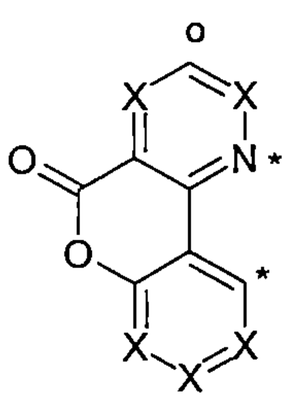
(L-26)



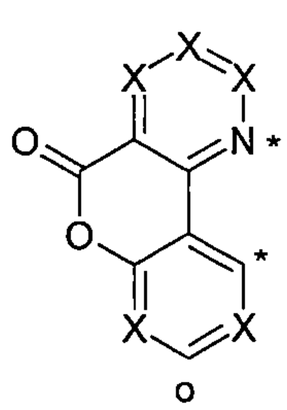
(L-27)



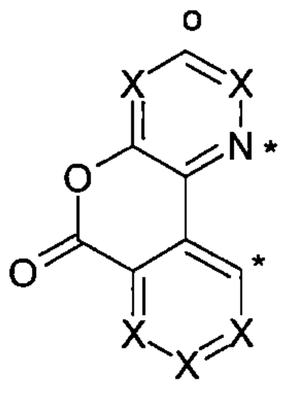
(L-28)



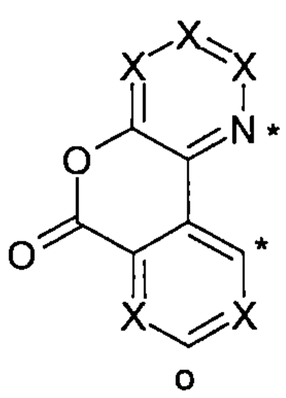
(L-29)



(L-30)



(L31)



(L-32)

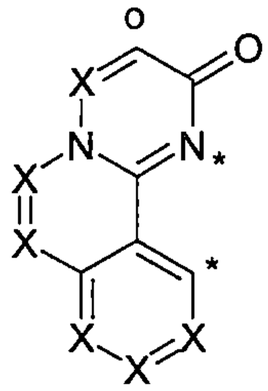
其中所使用的符號具有前文所給定的定義且“o”表示此子配位基鍵聯至式(1)至(5)或較佳體系之基團的位置。

[0079] 於(L-5)至(L-32)之子配位基的較佳體系中，總共有一個符號 X 示 N 而其他的符號 X 示 CR，或是所有的符號 X 皆示 CR。

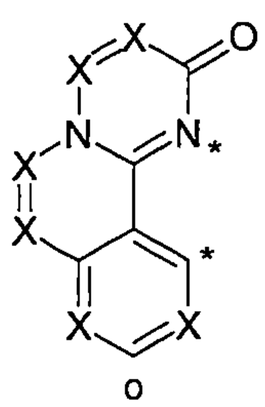
[0080] 於本發明之另一體系中，較佳的是，在基團(CyC-1)至(CyC-20)或(CyD-1)至(CyD-14)或是於子配位基(L-5)至(L-3)中，若原子 X 之一示 N(當鍵結為與該氮原子相鄰之取代基的 R 基團不為氫或氘)。這係類似地適用於較佳結構(CyC-1a)至(CyC-20a)或(CyD-1a)至(CyD-14b)，其中與非配位氮原子相鄰鍵結的取代基宜為非氫或氘的 R 基團。

[0081] 此取代基 R 宜為選自下列的基團：CF_3、OCF_3、具有 1 至 10 個碳原子的烷基或烷氧基(尤指具有 3 至 10 個碳原子的支鏈或環狀烷基或烷氧基基團)、具有 2 至 10 個碳原子之二烷胺基基團、芳族或雜芳族環系統或芳烷基或雜芳烷基基團。此等基團乃有立體位阻的(sterically demanding)基團。進一步較佳的是，此 R 原子團亦可與相鄰的 R 原子團形成一環。

[0082] 其中之金屬係過渡金屬之對於金屬錯合物適當的其他二牙子配位基係下列式(L-33)或(L-34)的子配位基：



(L-33)

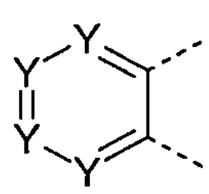


(L-34)

其中 R 具有前文所給定的定義，*代表配位至金屬的的位置，“o”示子配位基與式(1)至(5)或較佳體系之基團的鍵聯位置，且所使用的其他符號係如下：

X 在各情況下係相同或互異且示 CR 或 N，先決條件為：每一環不超過一個 X 示 N。

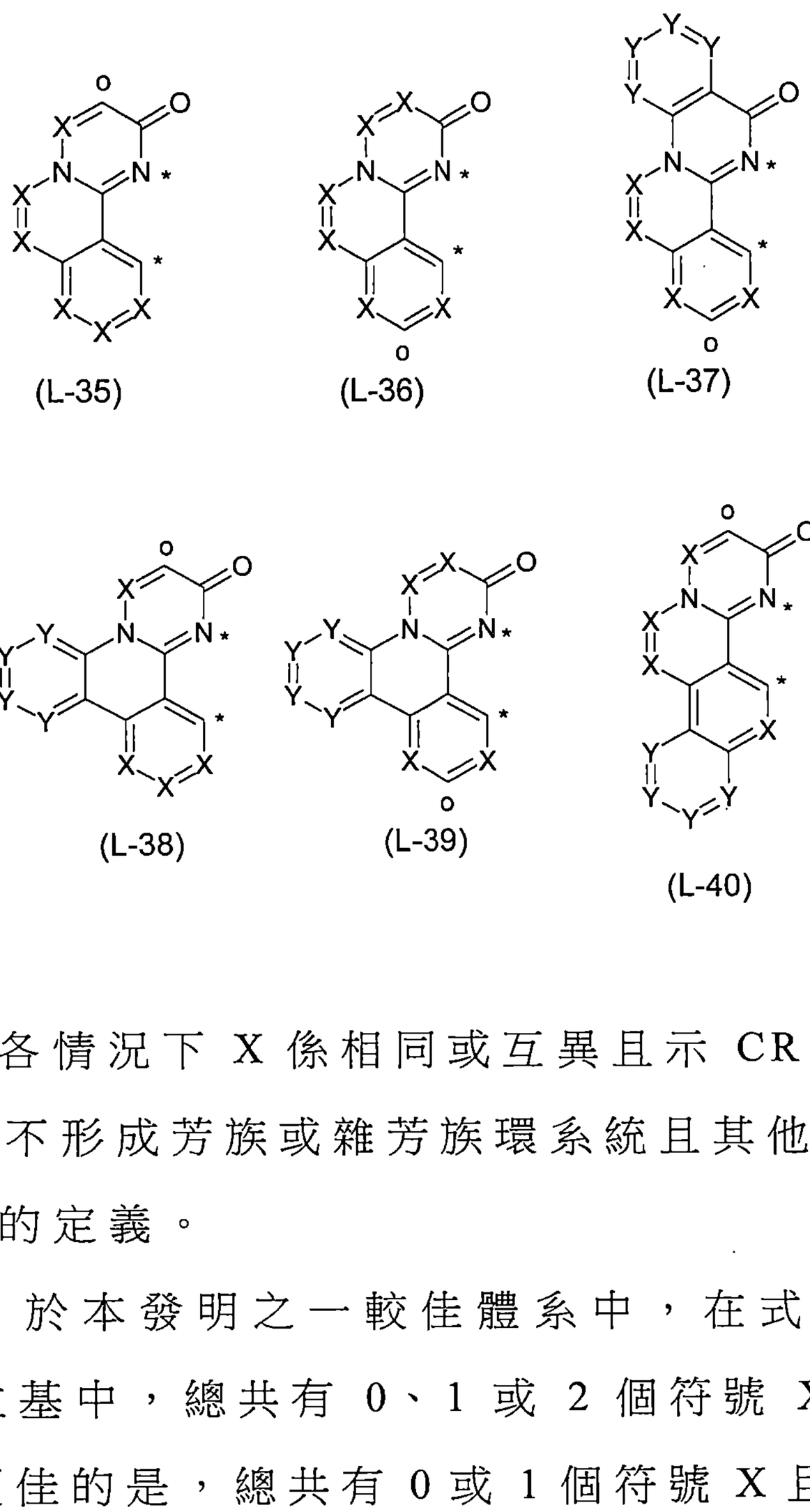
[0083] 當鍵結至子配位基(L-33)及(L-34)內之相鄰碳原子的二個 R 原子團互相形成芳族環時，此環連同二個相鄰的碳原子宜為下列式(42)之結構：



式(42)

其中虛線鍵係標誌該基團於子配位基內的鍵聯且 Y 在各情況下係相同或互異的且示 CR^1 或 N 且較佳的是，不超過一個符號 Y 示 N。

[0084] 於子配位基(L-33)或(L-34)的較佳體系中，有不超過一個式(42)存在。因此，該子配位基宜為下列式(L-35)至(L-40)的子配位基：



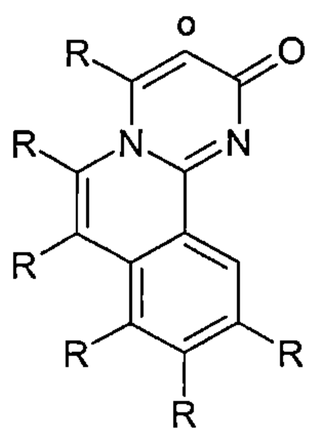
(L-35)　(L-36)　(L-37)

(L-38)　(L-39)　(L-40)

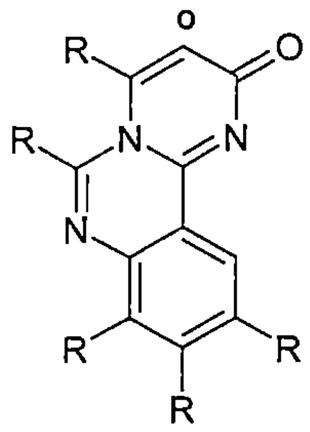
其中在各情況下 X 係相同或互異且示 CR 或 N，但是 R 原子一起不形成芳族或雜芳族環系統且其他的符號具有前文所給定的定義。

[0085] 於本發明之一較佳體系中，在式(L-33)至(L-40)的子配位基中，總共有 0、1 或 2 個符號 X 且 Y(若存在)示 N。更佳的是，總共有 0 或 1 個符號 X 且 Y(若存在)示 N。

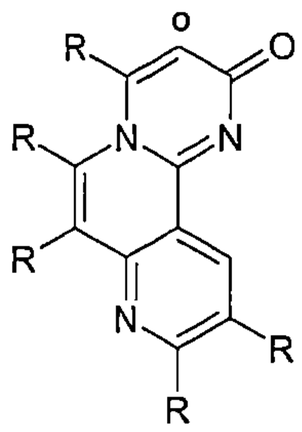
[0086] 式(L-35)至(L-40)之較佳體系係下列式(L-35a)至(L-40f)的結構：



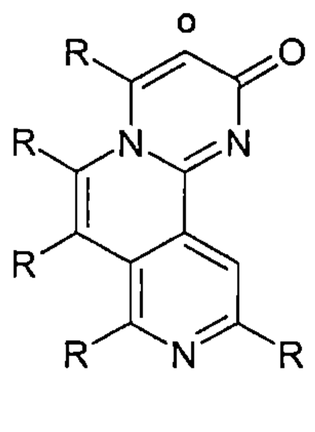
(L-35a)



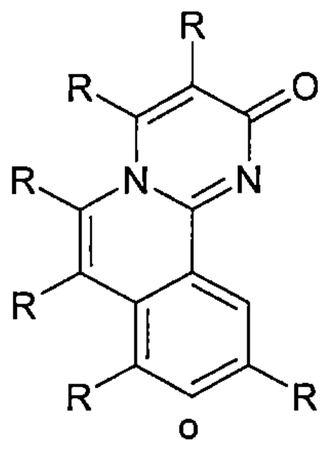
(L-35b)



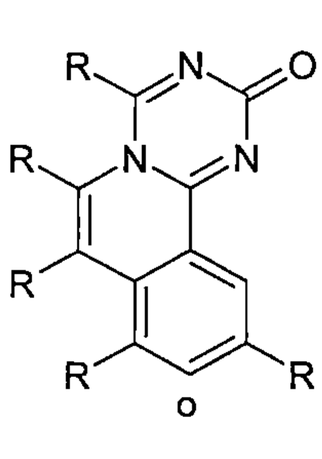
(L-35c)



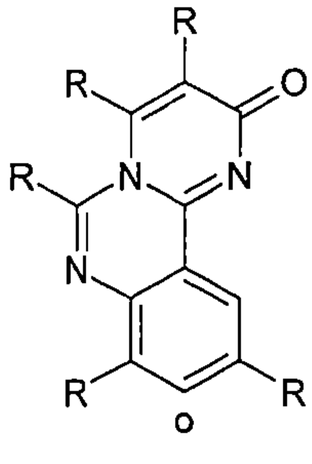
(L-35d)



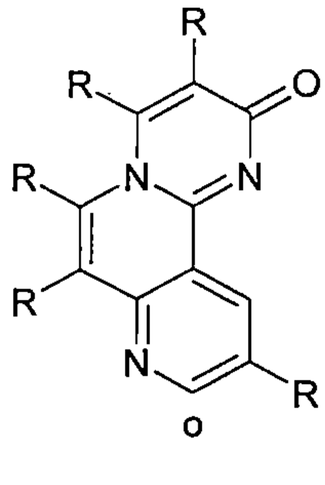
(L-36a)



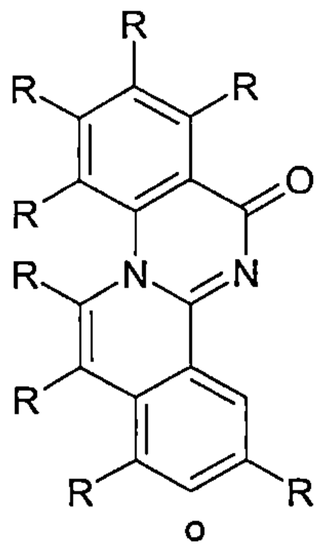
(L-36b)



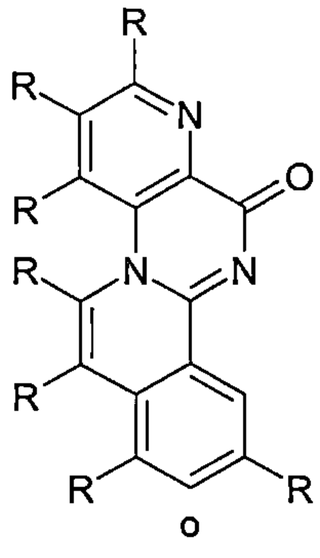
(L-36c)



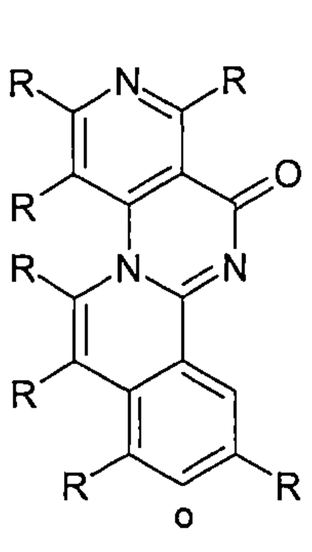
(L-36d)



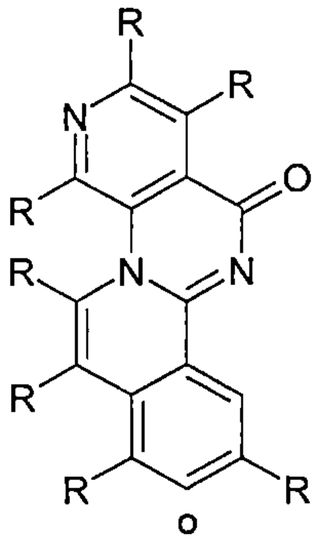
(L-37a)



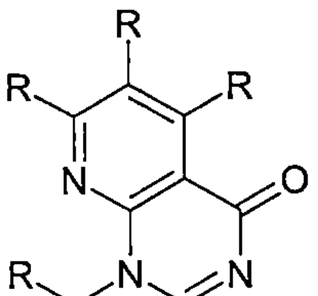
(L-37b)



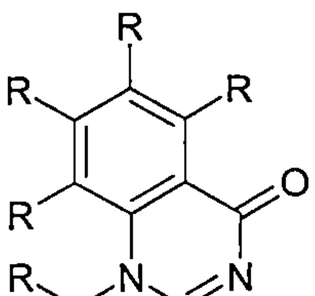
(L-37c)



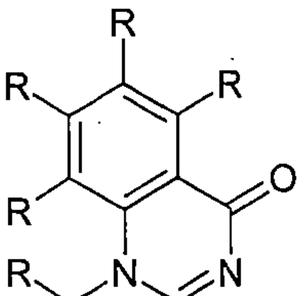
(L-37d)



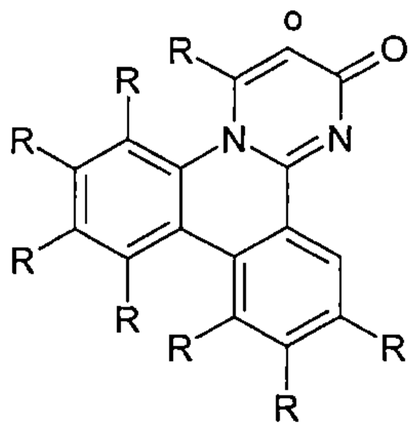
(L-37e)



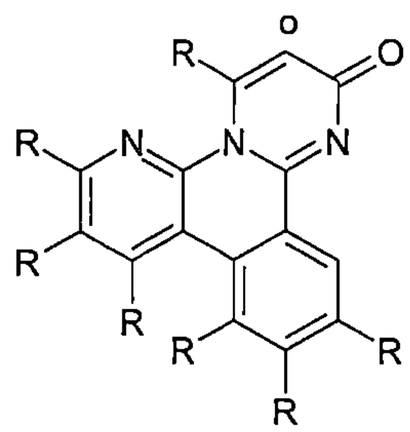
(L-37f)



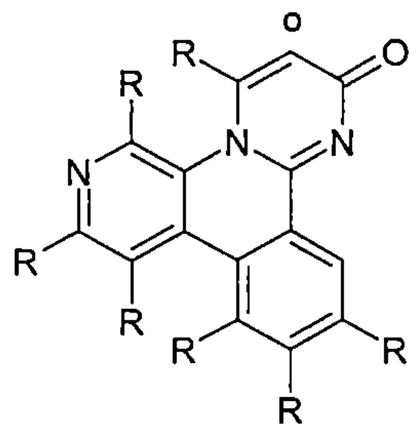
(L-37g)



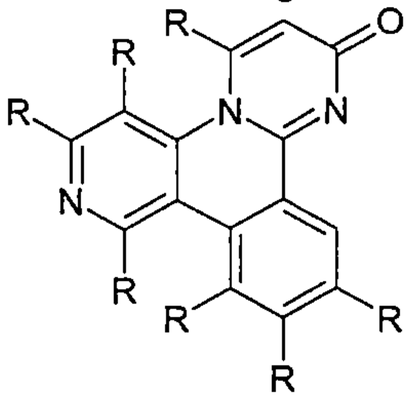
(L-38a)



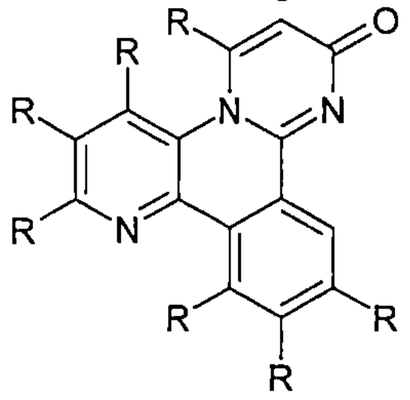
(L-38b)



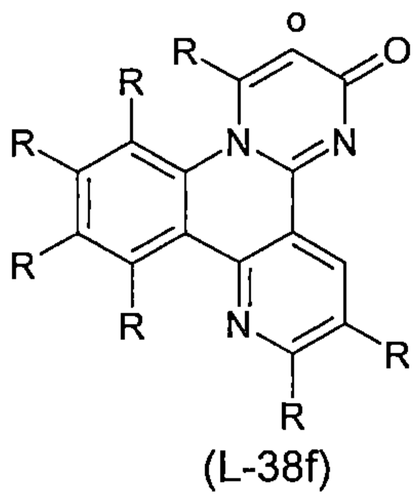
(L-38c)



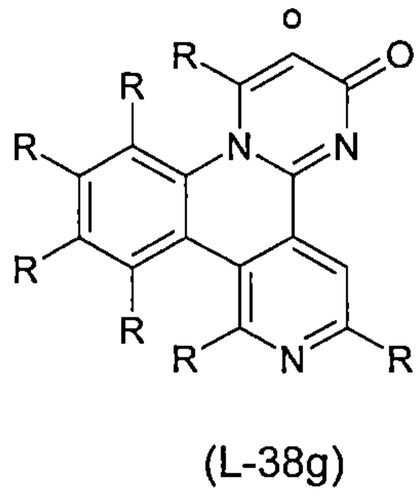
(L-38d)



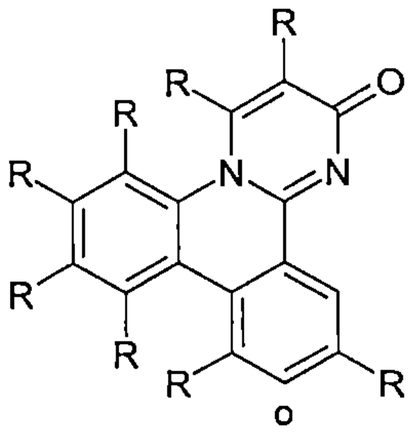
(L-38e)



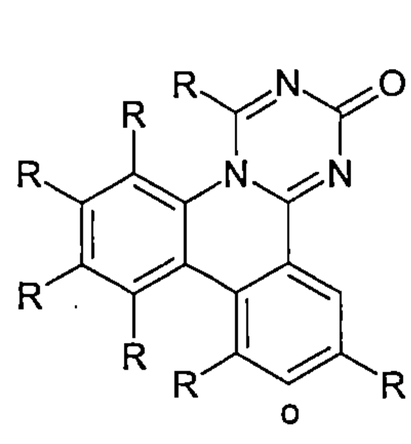
(L-38f)



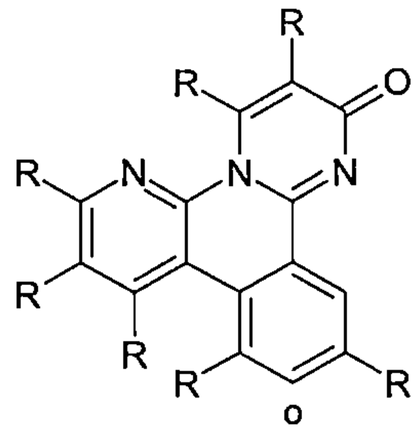
(L-38g)



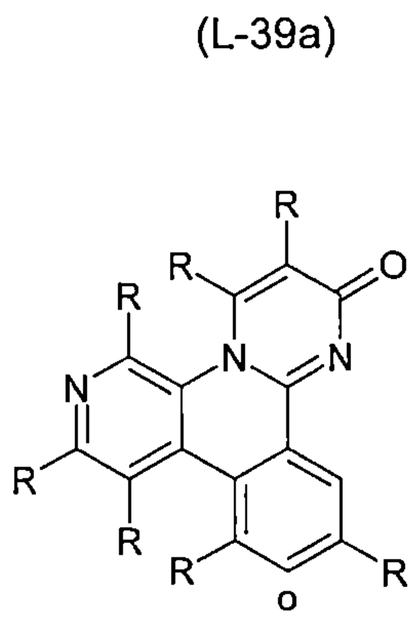
(L-39a)



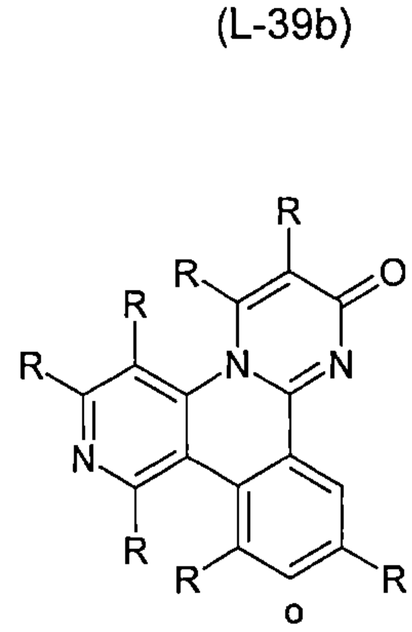
(L-39b)



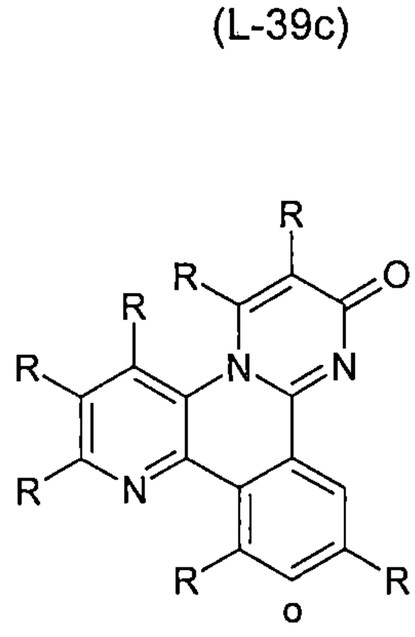
(L-39c)



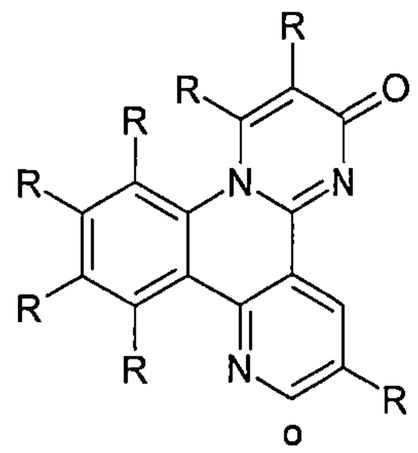
(L-39d)



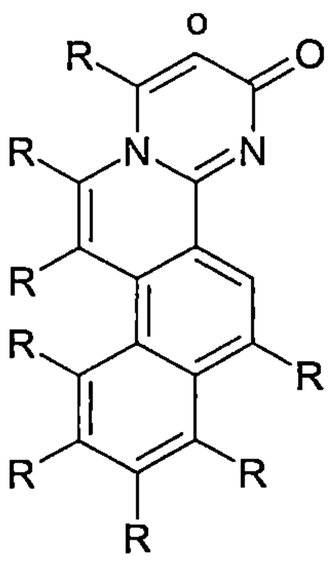
(L-39e)



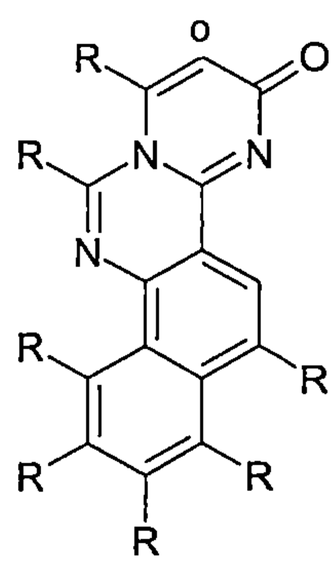
(L-39f)



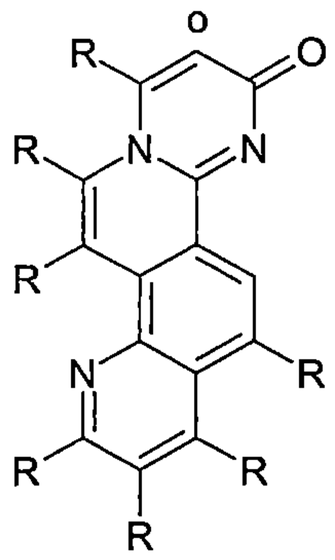
(L-39g)



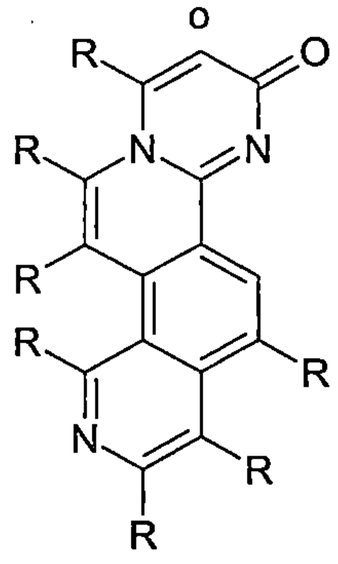
(L-40a)



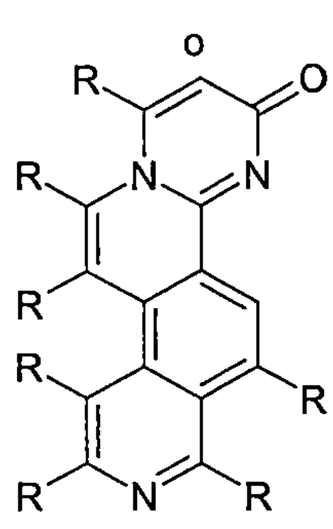
(L-40b)



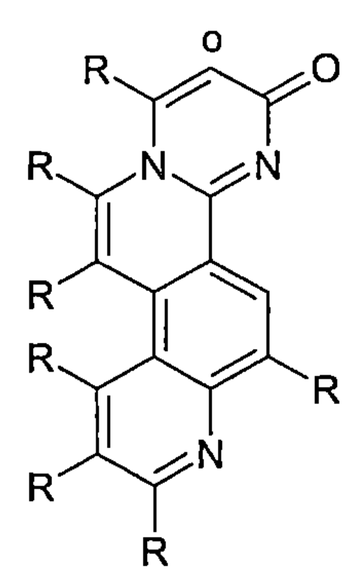
(L-40c)



(L-40d)



(L-40e)



(L-40f)

其中所用的符號具有前文所給定的定義且“o”示與式(1)至(5)或較佳體系之基團的鍵聯位置。

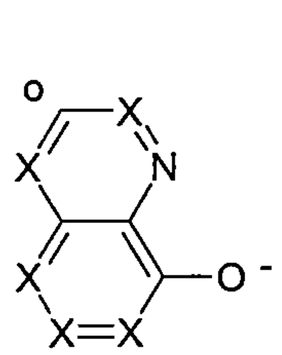
[0087] 於本發明之一較佳體系中，在與金屬之配位呈鄰位位置上的 X 基團係 CR。於此原子團中，鍵結在與金屬之配位呈鄰位位置上的 R 宜選自由下列所組成之群組：H、D、F 及甲基。

[0088] 於本發明之另一體系中，若原子 X 之一或

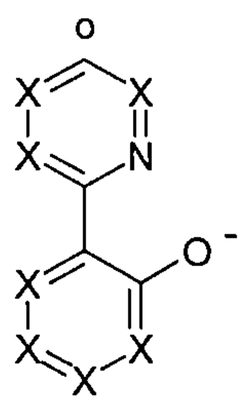
Y(若存在)示 N 係較佳的(當與該氮原子相鄰鍵結的取代基係非氫或氘的 R 基團)。

[0089] 此取代基 R 宜為選自下列的基團：CF_3、OCF_3、具有 1 至 10 個碳原子的烷基或烷氧基(尤指具有 3 至 10 個碳原子的支鏈或環狀烷基或烷氧基基團)、具有 2 至 10 個碳原子之二烷胺基基團、芳族或雜芳族環系統或是芳烷基或雜芳烷基基團。此等基團乃有立體位阻的基團。進一步較佳的是，此 R 原子團亦可與相鄰的 R 原子團形成一環。

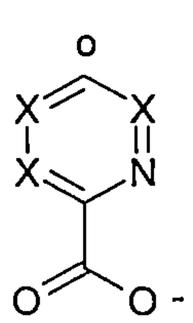
[0090] 當本發明之錯合物內的金屬係主族金屬(尤指鋁)時，較佳的是有至少一個二牙子配位基，較佳的是至少有二個二牙子配位基且更佳的是所有三個二牙子配位基在各情況下係相同或互異且係選自下列式(L-41)至(L-44)的子配位基：



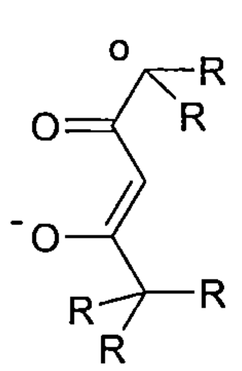
(L-41)



(L-42)



(L-43)



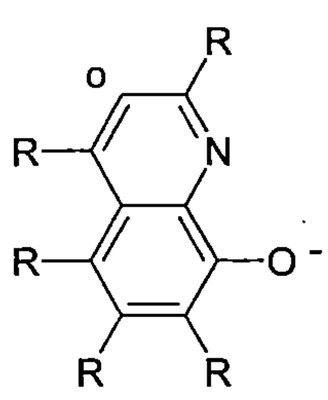
(L-44)

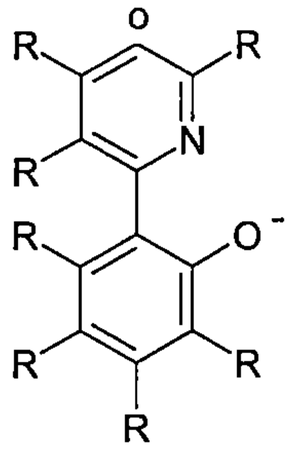
其中子配位基(L-41)至(L-43)各經由明確顯示出的氮原子及帶負電荷的氧原子配位至金屬，且子配位基(L-44)係經由二個氧原子配位，X 具有前文所給定的定義且“o”標明子配位基連結至式(1)至(5)或較佳體系之基團所經由

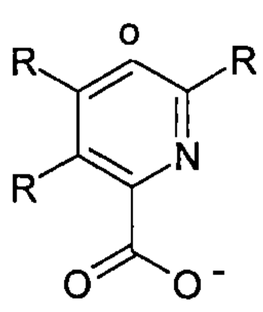
的位置。

[0091] 前述 X 之較佳體系對於式(L-41)至(L-43)之子配位基而言亦為較佳的。

[0092] 因此，式(L-41)至(L-43)之較佳子配位基係下列式(L-41a)至(L-43a)的子配位基：

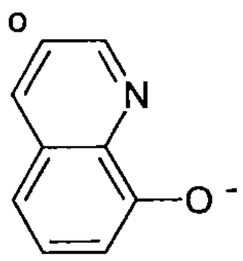

(L-41a)

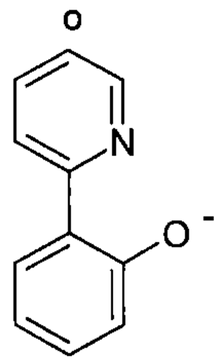

(L-42a)

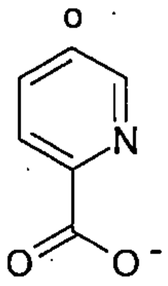

(L-43a)

其中所使用的符號具有前文所給定的定義且“o”標明子配位基鍵聯至式(1)至(5)或較佳體系之基團所經由的位置。

[0093] 更佳的是，在此等通式中，R 示氫，其中“o”標明子配位基鍵聯至式(1)至(5)或較佳體系之基團所經由的位置，且因此彼等之結構係下列式(L-41b)至(L-43b)者：


(L-41b)


(L-42b)

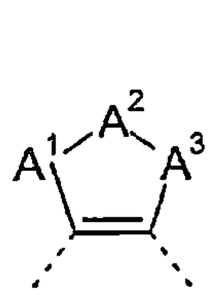

(L-43b)

其中所使用的符號具有前文所給定的定義。

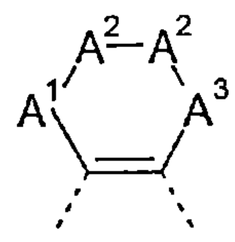
[0094] 式(L-41)或(L-41a)或(L-41b)及(L-44)之基團另外亦為較佳者，若子配位基之一(當金屬為過渡金屬時)較佳地與經由碳原子及氮原子鍵結至該金屬的一或多個子配位基併合，尤其係如前文所列出之式(L-1)至(L-40)之子配基部分所描述的。

[0095] 下文係敘述可出現於前述子配位基但亦可出現於式(1)至(5)之結構(亦即於式(6)之結構)內的二價伸芳基或伸雜芳基的較佳取代基。

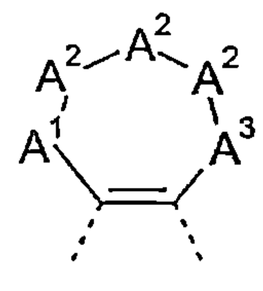
[0096] 於本發明之較佳體系中，本發明之金屬錯合物含有二個取代基或二個 R^1 取代基，彼等係鍵結至相鄰的碳原子且一起形成根據下文所描述之通式之一的脂族環。於此情況下，形成此脂族環的二個 R 取代基可出現於式(1)至(5)或較佳體系之架橋及/或一或多個二牙子配位基上。藉由二個 R 取代基一起或藉由二個 R^1 取代基一起的環形成所形成的脂族環宜由下列式(43)至(49)中之一所描述：



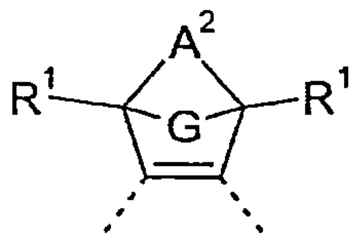
式 (43)



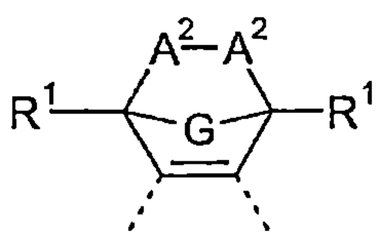
式 (44)



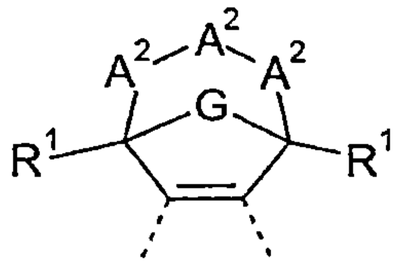
式 (45)



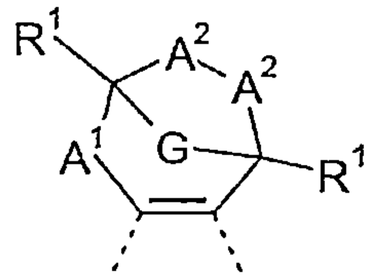
式 (46)



式 (47)



式 (48)



式(49)

其中 R^1 及 R^2 具有前文所定義的定義，虛線鍵表示二個碳原子在配位基上的鍵聯，此外：

A^1、A^3 在各情況下係相同或互異且示 $C(R^3)_2$、O、S、NR^3 或 C(=O)；

A^2 示 $C(R^1)_2$、O、S、NR^3 或 C(=O)；

G 示伸烷基基團(其具有 1、2 或 3 個碳原子且可經一或多個 R^2 原子團所取代)、$-CR^2=CR^2-$或鄰位鍵結的伸芳基或伸雜芳基基團(其具有 5 至 14 個芳族環原子且可經一或多個 R^2 原子團所取代)；

R^3 在各情況下係相同或互異且示 H、F、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 10 個碳原子的支鏈或環狀烷基或烷氧基基團(其中該烷基或烷氧基基團在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^2C=CR^2$、C≡C、$Si(R^2)_2$、C=O、NR^2、O、S 或 $CONR^2$ 所替代)、或是具有 5 至 24 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代的芳族或雜芳族環系統、或是具有 5 至 24 個芳族環原子且可經一或多個 R^2 原子團所取代的芳氧基或雜芳氧基基團；同時，鍵結至相同碳原子之二個 R^3 原子團可一起形成脂族或芳族環系統且因此形成螺環系統；此外，R^3 與相鄰的 R 或 R^1 原子團可形成脂族環系統；

先決條件為：此等基團中沒有二個雜原子係直接互相鍵結且沒有二個 C=O 基團係直接互相鍵結的。

[0097] 於前文所描述之式(43)至(49)的結構中以及此

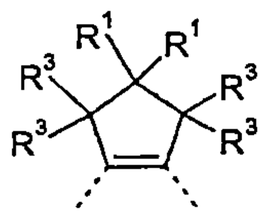
等結構之經指明為較佳的其他體系中，就形式而言，雙鍵係形成於二個碳原子之間。此乃當此等二碳原子係併入芳族或雜芳族系統之化學結構之簡化，且因而此等二碳原子之間的鍵形式上係於單鍵之鍵結等級(bonding level)及雙鍵的鍵結等級之間。因此，形式雙鍵之圖式的解讀不應使結構受到限制；反而，習於此藝之士可明顯得知此乃一芳族鍵。

[0098] 當本發明之結構內的相鄰原子團形成脂族環系統時，較佳的係後者不具有任何酸性芊基質子時。芊基質子係理解為意指鍵結至與配位基直接鍵結之碳原子上的質子。這可憑藉在脂族環系統內、直接鍵結至經完全取代且不含任何鍵結氫原子之芳基或雜芳基基團的碳原子來達成。因此，憑藉 A^1 及 A^3(當彼等係 $C(R^3)_2$，經定義以致 R^3 不為氫)，可達到式(43)至(45)內不存在有酸性芊基質子。另外，這還可憑藉在脂族環系統內、直接鍵結至在雙或多環狀結構內為橋頭之芳基或雜芳基基團的碳原子來達成。由於雙-或多環的空間結構，鍵結至橋頭碳原子的質子較並非鍵結在雙或多環結構內之碳原子上的芊基質子酸性顯著較低且在本發明之情況下，係視為非酸性質子。因此，藉助於雙環結構造成 R^1(當其示 H 時)較芊基質子之酸性小很多(因為雙環結構之對應陰離子並非共振安定的)，而達到式(46)至(49)之無酸性芊基質子存在。即使在式(46)至(49)內的 R^1 示 H 時，其因而就本發明之情況而言為一非酸性的質子。

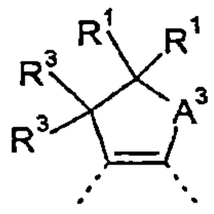
[0099] 於本發明之一較佳體系中，R^3不是 H。

[0100] 於式(43)至(49)之結構的一較佳體系中，A^1、A^2及 A^3中未有超過一者係雜原子，尤指 O 或 NR^3，且其他的基團係 $C(R^3)_2$或 $C(R^1)_2$，或是 A^1及 A^3在各情況下係相同或互異且示 O 或 NR^3且 A^2示 $C(R^1)_2$。於本發明之一特別較佳體系中，A^1及 A^3在各情況下係相同或互異且示 $C(R^3)_2$，而 A^2示 $C(R^1)_2$且更佳的係示 $C(R^3)_2$或 CH_2。

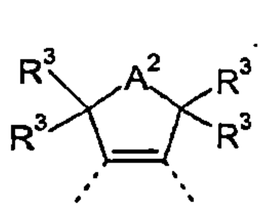
[0101] 因此，式(43)之較佳體系係式(43-A)、(43-B)、(43-C)及(43-D)之結構，且式(43-A)之特別較佳體系係式(43-E)及(43-F)之結構：



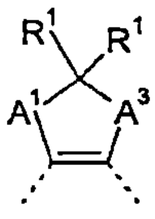
式 (43-A)



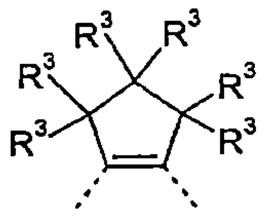
式 (43-B)



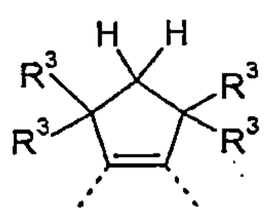
式 (43-C)



式 (43-D)



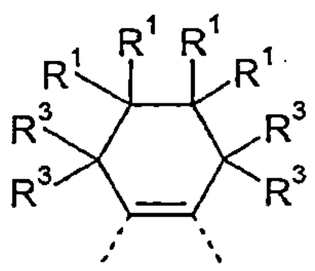
式 (43-E)



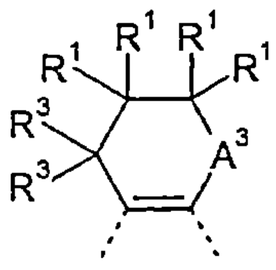
式 (43-F)

其中 R^1及 R^3具有前文所給定的定義且 A^1、A^2及 A^3在各情況下係相同或互異且示 O 或 NR^3。

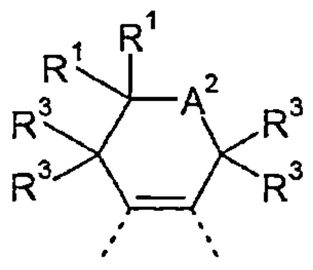
[0102] 式(44)之較佳體系係下列式(44-A)至(44-F)的結構：



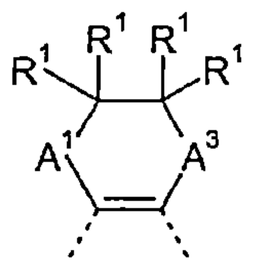
式 (44-A)



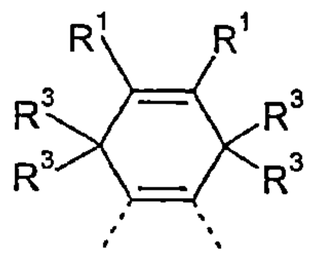
式 (44-B)



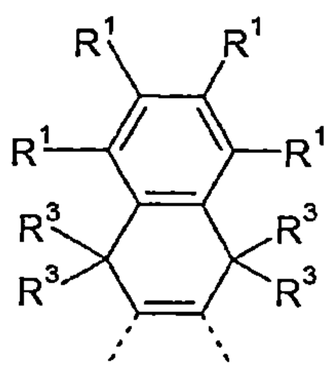
式 (44-C)



式 (44-D)



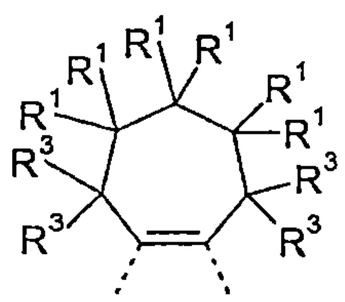
式 (44-E)



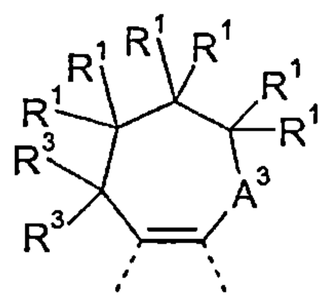
式 (44-F)

其中 R^1 及 R^3 具有前文所給定的定義且 A^1、A^2 及 A^3 在各情況下係相同或互異且示 O 或 NR^3。

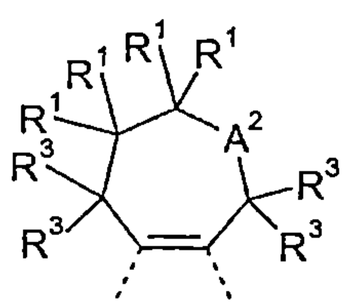
[0103] 式(45)之較佳體系係下列式(45-A)至(45-E)的結構：



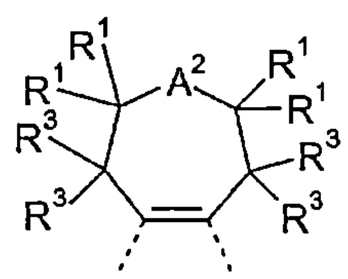
式 (45-A)



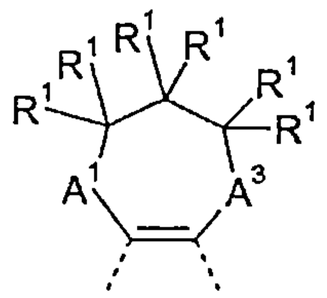
式 (45-B)



式 (45-C)



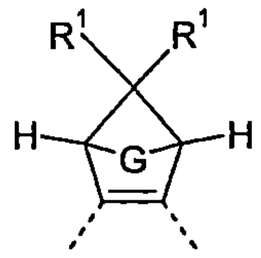
式 (45-D)



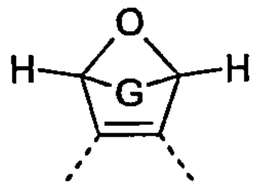
式 (45-E)

其中 R^1 及 R^3 具有前文所給定的定義且 A^1、A^2 及 A^3 在各情況下係相同或互異且示 O 或 NR^3。

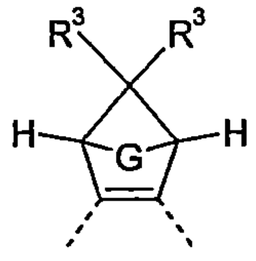
[0104] 於式(46)之結構的一較佳體系中，鍵結至橋頭的 R^1 原子團係 H、D、F 或 CH_3。還較佳的是，A^2 示 $C(R^1)_2$ 或 O，且更佳的是 $C(R^3)_2$。式(46)之較佳體系因此係式(46-A)及(46-B)的結構，且式(46-A)之特別較佳體系係式(46-C)之結構：



式 (46-A)



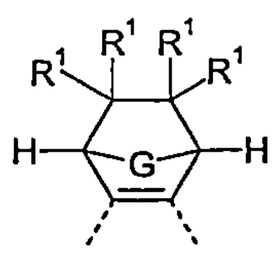
式 (46-B)



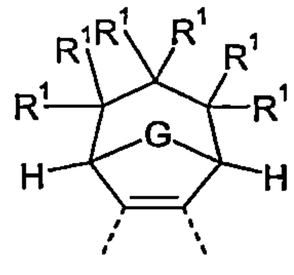
式 (46-C)

其中所使用的符號具有前文所給定的定義。

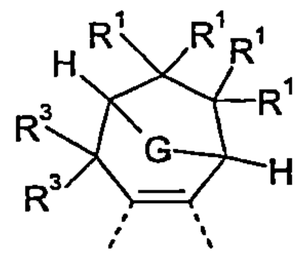
[0105] 於式(47)、(48)及(49)之一較佳體系中，鍵結至橋頭的 R^1 原子團係 H、D、F 或 CH_3。另外較佳的是，A^2 示 $C(R^1)_2$。式(47)、(48)及(49)之較佳體系因而為式(47-A)、(48-A)及(49-A)之結構：



式 (47-A)



式 (47-B)



式 (47-C)

其中所使用之符號具有前文所給定的定義。

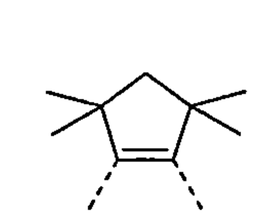
[0106] 另外較佳的是，式(46)、(46-A)、(46-B)、(46-C)、(47)、(47-A)、(48)、(48-A)、(49)及(49-A)內的 G 基團係可經一或多個 R^2 原子團所取代的 1,2-伸乙基基團(其中 R^2 在各情況下宜相同或互異的且示 H 或具有 1 至 4 個碳原子的烷基基團)、或具有 6 至 10 個碳原子且可經一或多個 R^2 原子團所取代的鄰伸芳基基團(但宜為未經取代的)，尤指可經一或多個 R^2 原子團所取代的鄰伸苯基基團(但宜為未經取代的)。

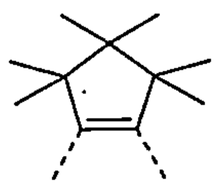
[0107] 於本發明之另一較佳體系中，式(43)至(49)及較佳體系之基團內的 R^3 在各情況下係相同或互異且示

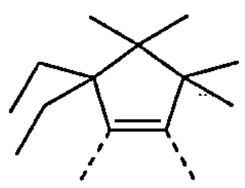
F、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基基團或具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其中在各情況下一或多個非相鄰 CH_2 基團可被 $R^2C=CR^2$ 所取代且一或多個氫原子可被 D 或 F 所取代)、或是具有 5 至 14 個芳族環原子且在各情況下可被一或多個 R^2 原子團所取代的芳族或雜芳族環系統；同時，鍵結至相同碳原子之二個 R^3 原子團可一起形成脂族或芳族環系統且因而形成螺環系統；此外，R^3 可與相鄰的 R 或 R^1 原子團形成脂族環系統。

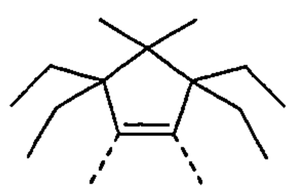
[0108] 於本發明之一特別較佳體系中，式(43)至(49)及較佳體系內之基團內的 R^3 在各情況下係相同或互異的且示 F、具有 1 至 3 個碳原子之直鏈烷基基團(尤指甲基)、具有 5 至 12 個芳族環原子且在各情況下可經或多個 R^2 原子團所取代的芳族或雜芳族環系統(但宜為未經取代的)；同時，鍵結至相同碳原子之二個 R^3 原子團可一起形成脂族或芳族環系統且因而形成螺環系統；此外，R^3 可與相鄰的 R 或 R^1 原子團形成脂族環系統。

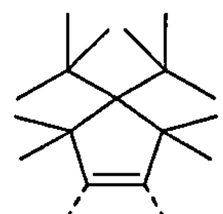
[0109] 式(43)之特別適當基團的例子係列於下文之基團(43-1)至(43-71)：

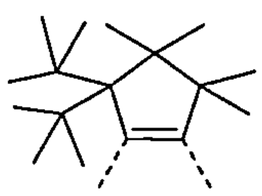

(43-1)

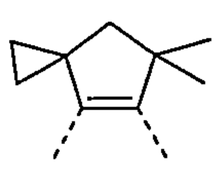

(43-2)

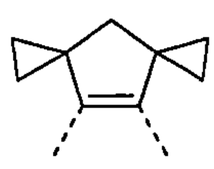

(43-3)

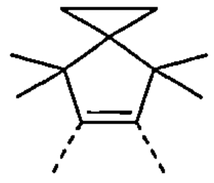

(43-4)

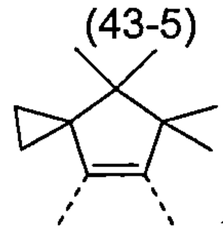

(43-5)

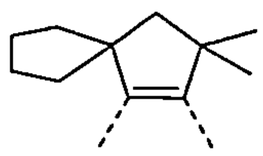

(43-6)

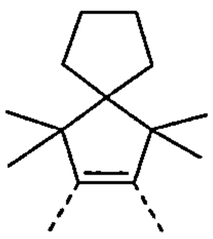

(43-7)

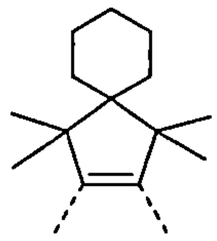

(43-8)

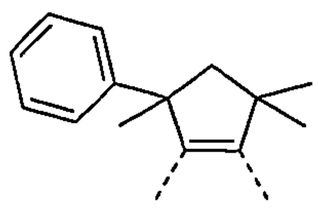

(43-9)

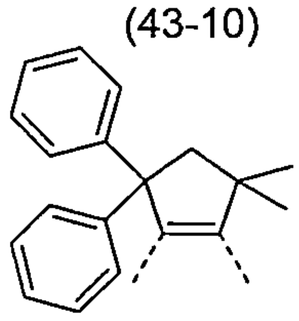

(43-10)

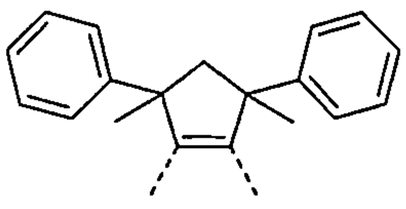

(43-11)

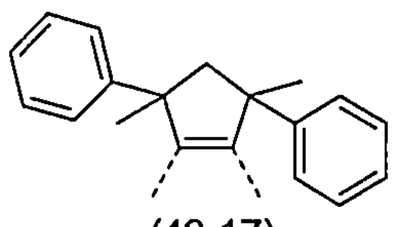

(43-12)

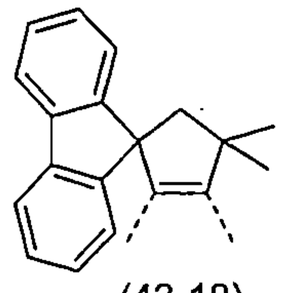

(43-13)

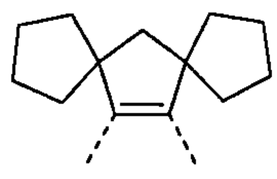

(43-14)

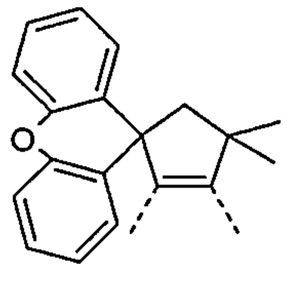

(43-15)

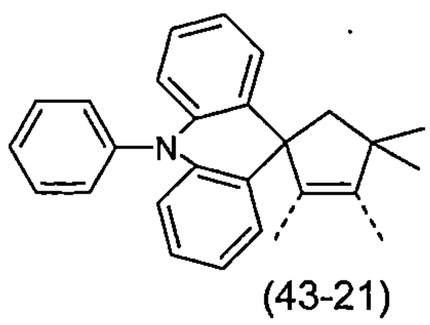

(43-16)

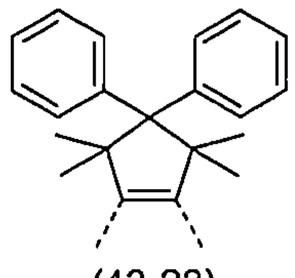

(43-17)

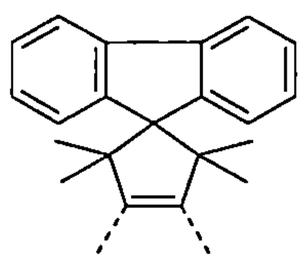

(43-18)

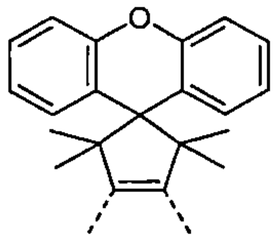

(43-19)

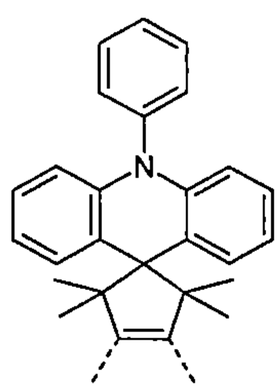

(43-20)

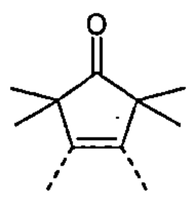

(43-21)

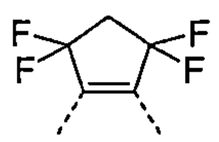

(43-22)

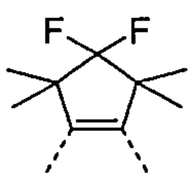

(43-24)

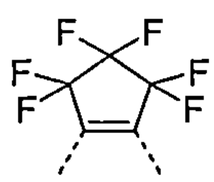

(43-25)

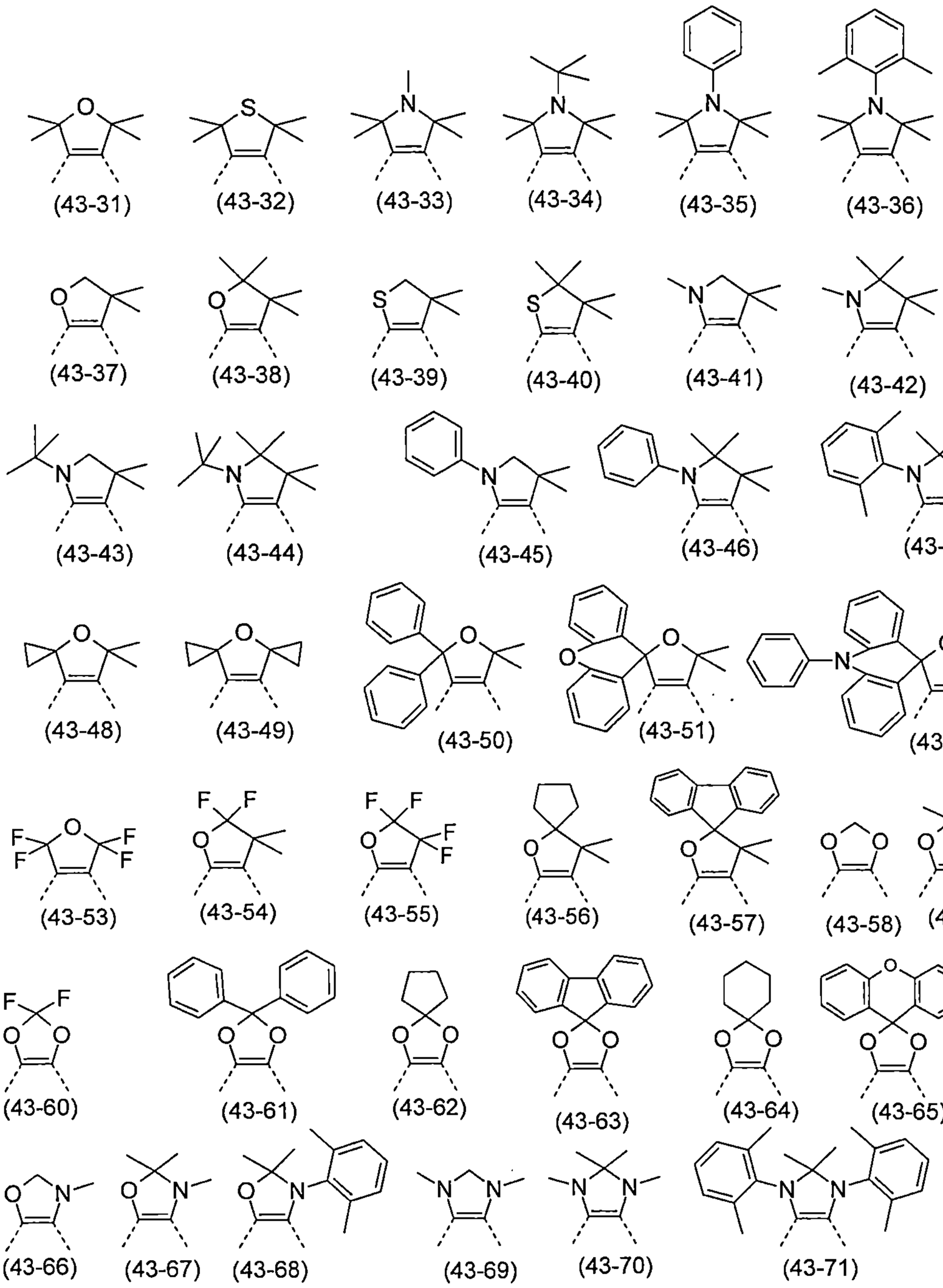

(43-26)


(43-27)

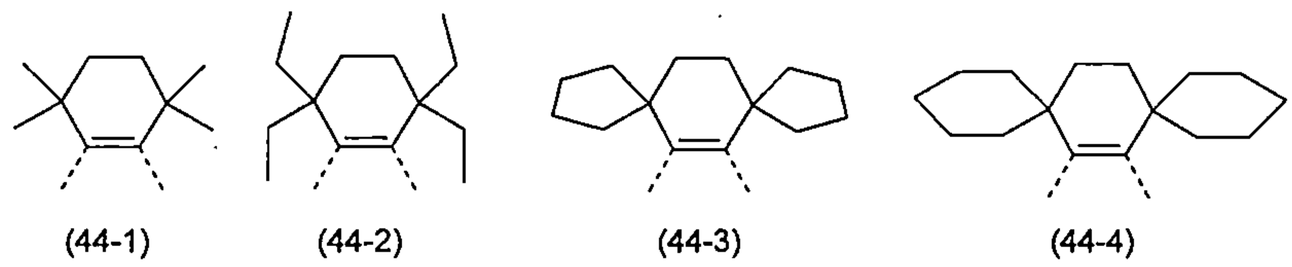

(43-28)


(43-29)


(43-30)

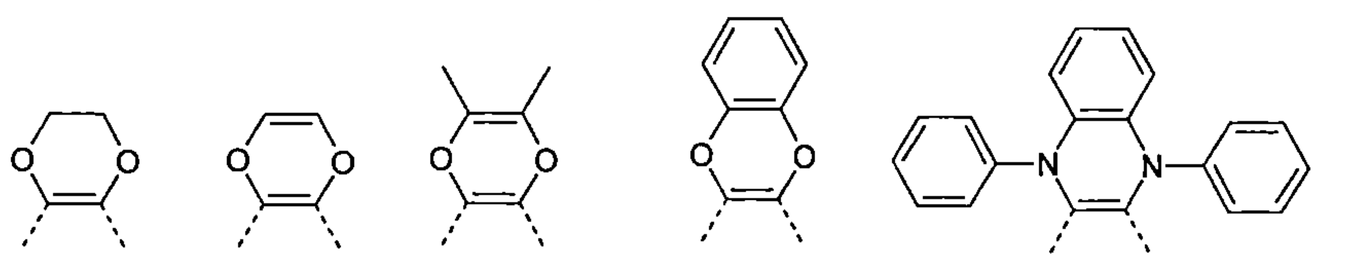


[0110] 式(44)之特別適當基團的例子係列於下文之基團(44-1)至(44-14)：



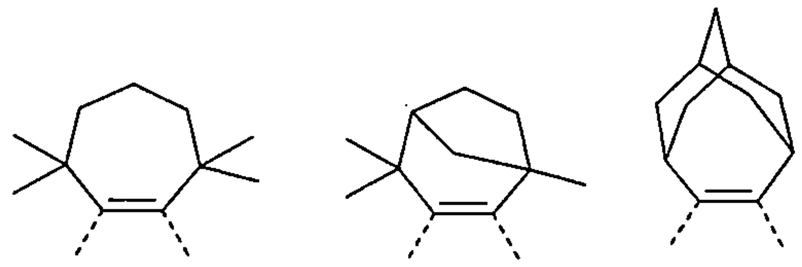
(44-1) (44-2) (44-3) (44-4)

(44-5) (44-6) (44-7) (44-8) (44-9)



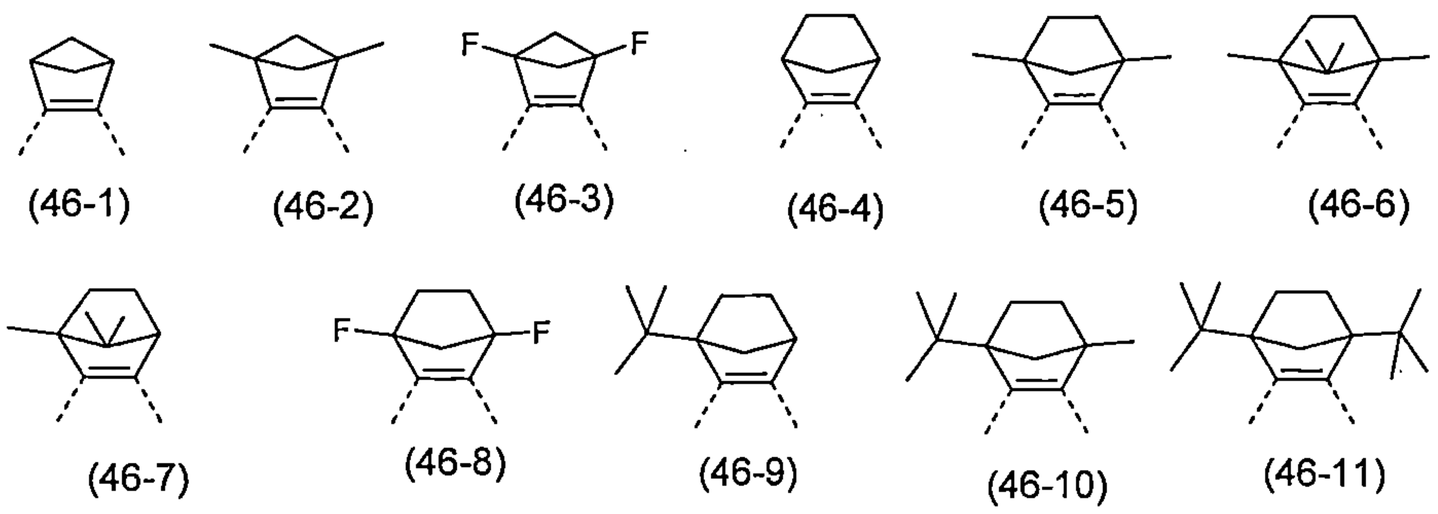
(44-10) (44-11) (44-12) (44-13) (44-14)。

[0111] 式(45)、(48)及(49)之特別適當基團的例子係列於下文之基團(45-1)、(48-1)及(49-1)：



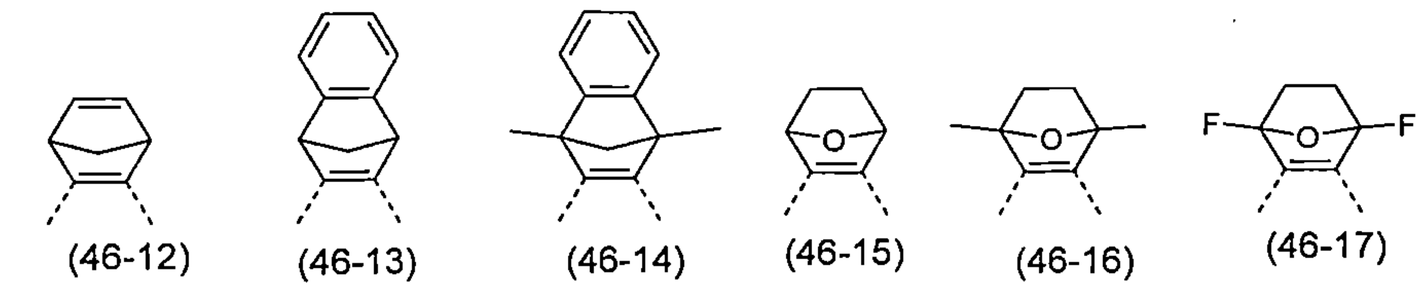
(45-1) (48-1) (49-1)。

[0112] 式(46)之特別適當基團的例子係列於下文之基團(46-1)至(46-22)：

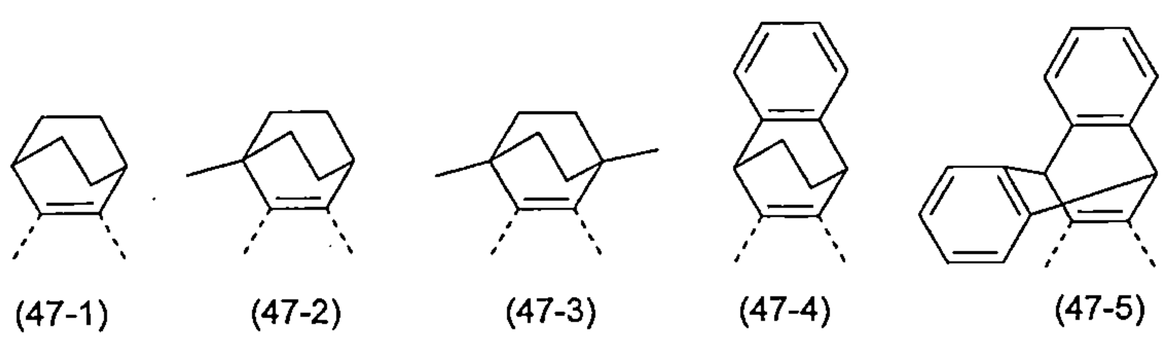


(46-1) (46-2) (46-3) (46-4) (46-5) (46-6)

(46-7) (46-8) (46-9) (46-10) (46-11)



[0113] 式(47)之特別適當基團的例子係列於下文之基團(47-1)至(47-5)：



[0114] 當 R 原子團係鍵結於二牙子配位基或鍵結於與式(1)至(5)或較佳體系鍵結之式(6)的二價伸芳基或伸雜芳基基團時，此等原子團在各情況下係相同或互異且宜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 個碳原子之直鏈烷基基團或具有 2 至 10 個碳原子之烯基基團或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其中該烷基或烯基基團在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代)、或是具有 5 至 30 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代的芳族或雜芳族環系統；同時，二個相鄰的 R 原子團一起或 R 與 R^1 一起亦可形成單或多環的、脂

族或芳族環系統。更佳的是，此等 R 原子團在各情況下係相同或互異且選自由下列所組成之群組：H、D、F、$N(R^1)_2$、具有 1 至 6 個碳原子之直鏈烷基基團或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團，其中一或多個氫原子可被 D 或 F、或是芳族或雜環族系統(具有 5 至 24 個芳族環原子可在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代)所替代；同時，二個相鄰 R 原子團一起或 R 與 R^1 一起亦可形成單-或多環的、脂族或芳族環系統。

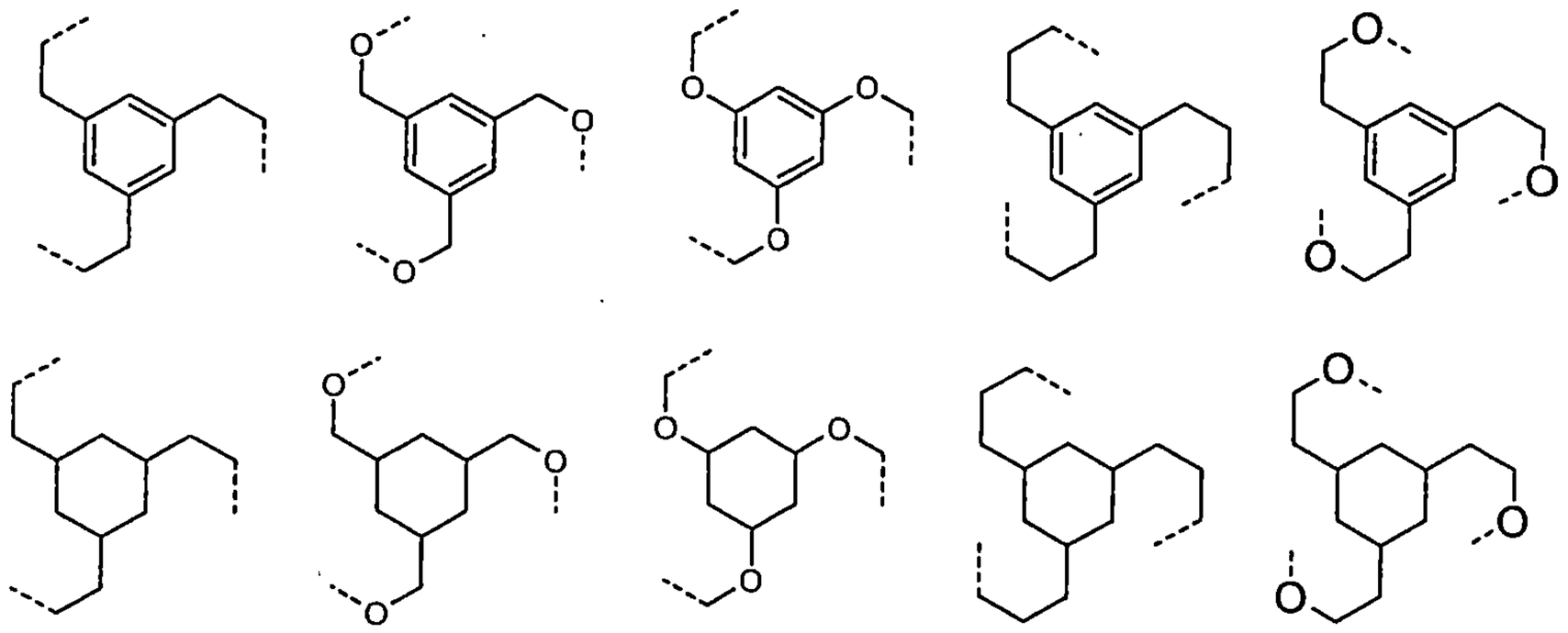
[0115] 鍵結於 R 之較佳 R^1 原子團在各情況下係相同或互異且示 H、D、F、$N(R^1)_2$、CN、具有 1 至 10 個碳原子的直鏈烷基基團或具有 2 至 10 個碳原子之烯基基團或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其中該烷基基團在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代)、或是芳族或雜芳族環系統(具有 5 至 24 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代；同時，二或多個相鄰的 R^1 原子團可一起形成單-或多環的脂族環系統。鍵結至 R 之特別較佳的 R^1 原子團在各情況下係相同或互異且示 H、F、CN、具有 1 至 5 個碳原子之直鏈烷基基團或具有 3 至 5 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(彼等各可經一或多個 R^2 原子團所取代)、或是芳族或雜芳族環系統(具有 5 至 13 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代)；同時，二或多個相鄰的 R^1 原子團可一起可形成單或多環的脂族環系統。

[0116] 較佳的 R^2 原子團在各情況下係相同或互異的

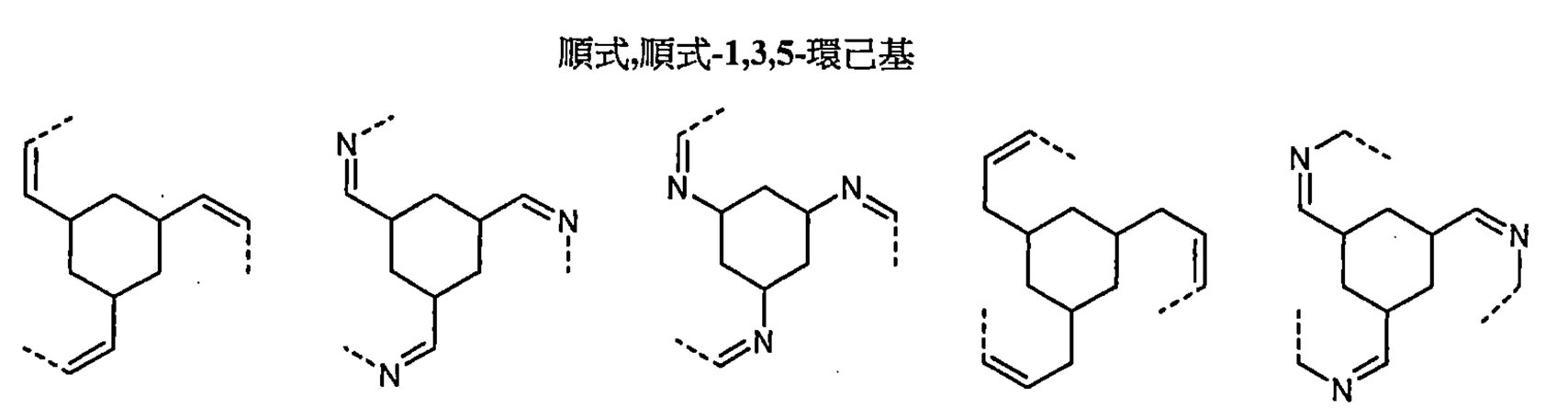
且示 H、F、或具有 1 至 5 個碳原子之脂族烴基原子團或具有 6 至 12 個碳原子之芳族烴基原子團；同時，二或多個 R^2 取代基亦可一起形成單或多環的脂族環系統。

[0117] 前述之較佳體系可視需要而互相併合。於本發明之一特別較佳體系中，前述較佳體系係同時採用的。

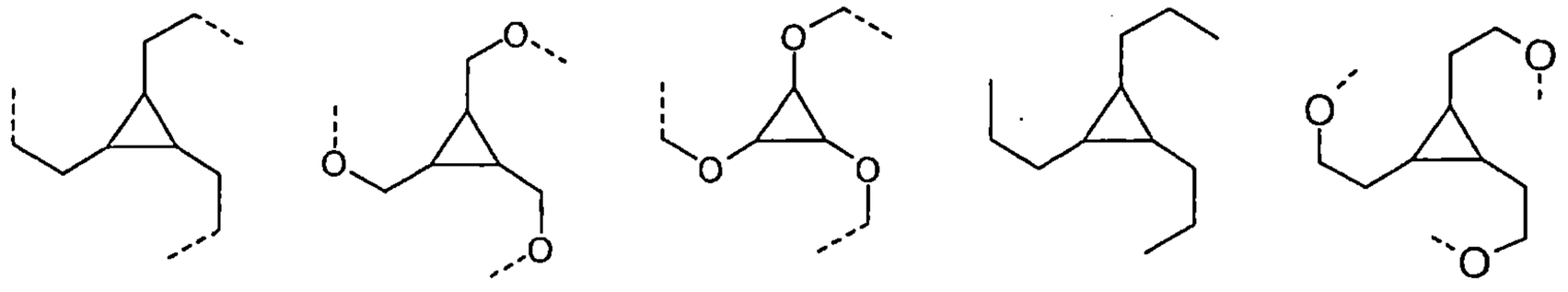
[0118] 如前文所述地，本發明之金屬錯合物亦可藉助於另外的架橋來閉環，而生成穴狀化合物。適合之穴狀化合物的例子係引證於下面的實施例中。可用來形成穴狀化合物之一特別適當的架橋係前述式(1)或較佳體系的架橋。可用於形成穴狀化合物之適當架橋的其他例子係下面所描述的結構：



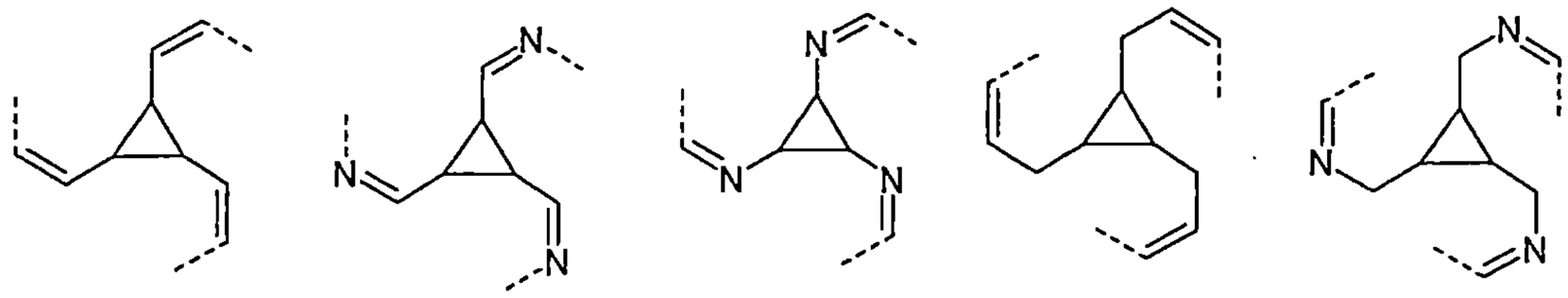
順式,順式-1,3,5-環己基



順式,順式-1,3,5-環己基



順式,順式-1,2,3-環丙基



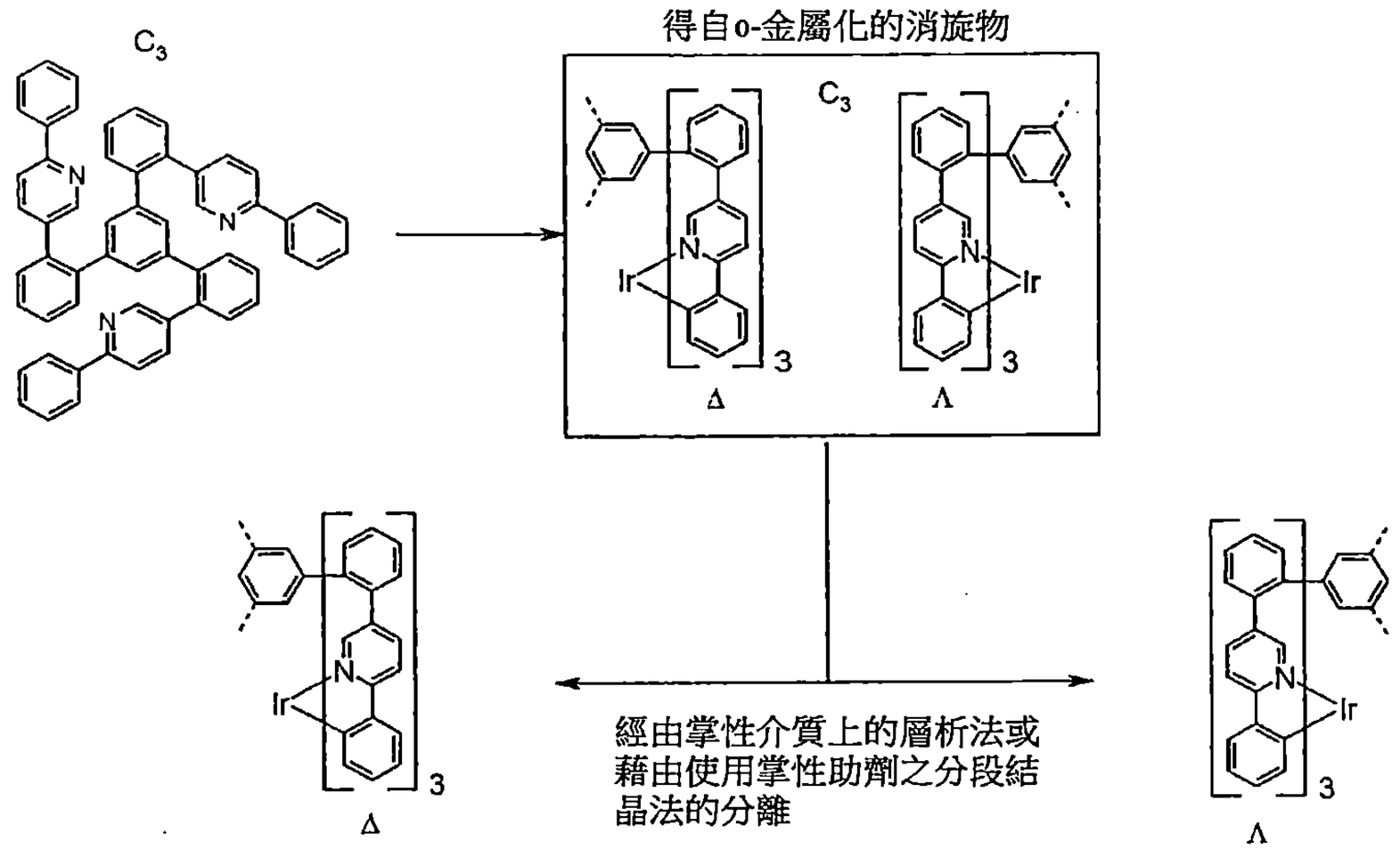
順式,順式-1,2,3-環丙基

[0119] 就穴狀化合物的形成而言，此等架橋在各情況下宜鍵結至相對於與金屬的配位呈間位的位置。因此，若子配位基含有結構(CyC-1)至(CyC-20)或(CyD-1)至(CyD-20)或是此等基團的較佳體系，就穴狀化合物的形成而言，前述架橋宜各鍵結於標明為“o”的位置。

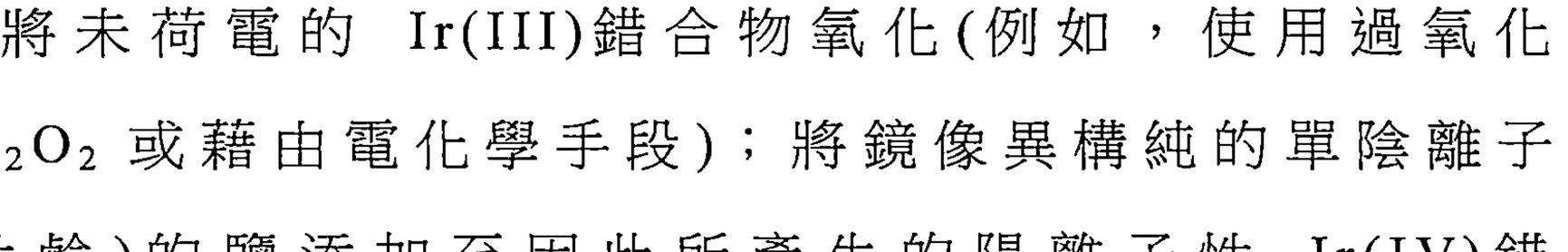
[0120] 本發明之金屬錯合物係掌性結構。若錯合物之三足配位基另外亦為掌性的，則可能形成非鏡像異構物及多個鏡像異構物對。在該情況下，本發明之錯合物既包括不同非鏡像異構物或對應消旋物的混合物，也包括個別單離出的非鏡像異構物或鏡像異構物。

[0121] 若將 C_3-或 C_{3v}-對稱配位基用於鄰位金屬化，則所得到的典型為 C_3-對稱錯合物(亦即，Δ 及 Λ 鏡像異構物)之消旋混合物。彼等可藉由標準方法(於掌性物質/管柱上的層析法或是藉助於結晶法的光學離析)，加以分離。這顯示於接下來的流程，該流程使用帶有三個苯基吡啶子配位基之 C_3-對稱配位基的例子且亦類似地應用於所有其

他的 C_3-或 C_{3v}-對稱配位基。



[0122] 經由非鏡像異構鹽對之分段結晶法的光學離析可藉由慣用的方法來執行。就此目的而言的選擇之一係：將未荷電的 Ir(III)錯合物氧化(例如，使用過氧化物或 H_2O_2 或藉由電化學手段)；將鏡像異構純的單陰離子鹼(掌性鹼)的鹽添加至因此所產生的陽離子性 Ir(IV)錯合物；藉由分段結晶法，將由此產生的非鏡像異構鹽分離出來；然後藉助於還原劑(例如，鋅、肼水合物、抗壞血酸等)，將彼等還原，而得到鏡像異構純的未荷電錯合物，如下列示意圖所示地：



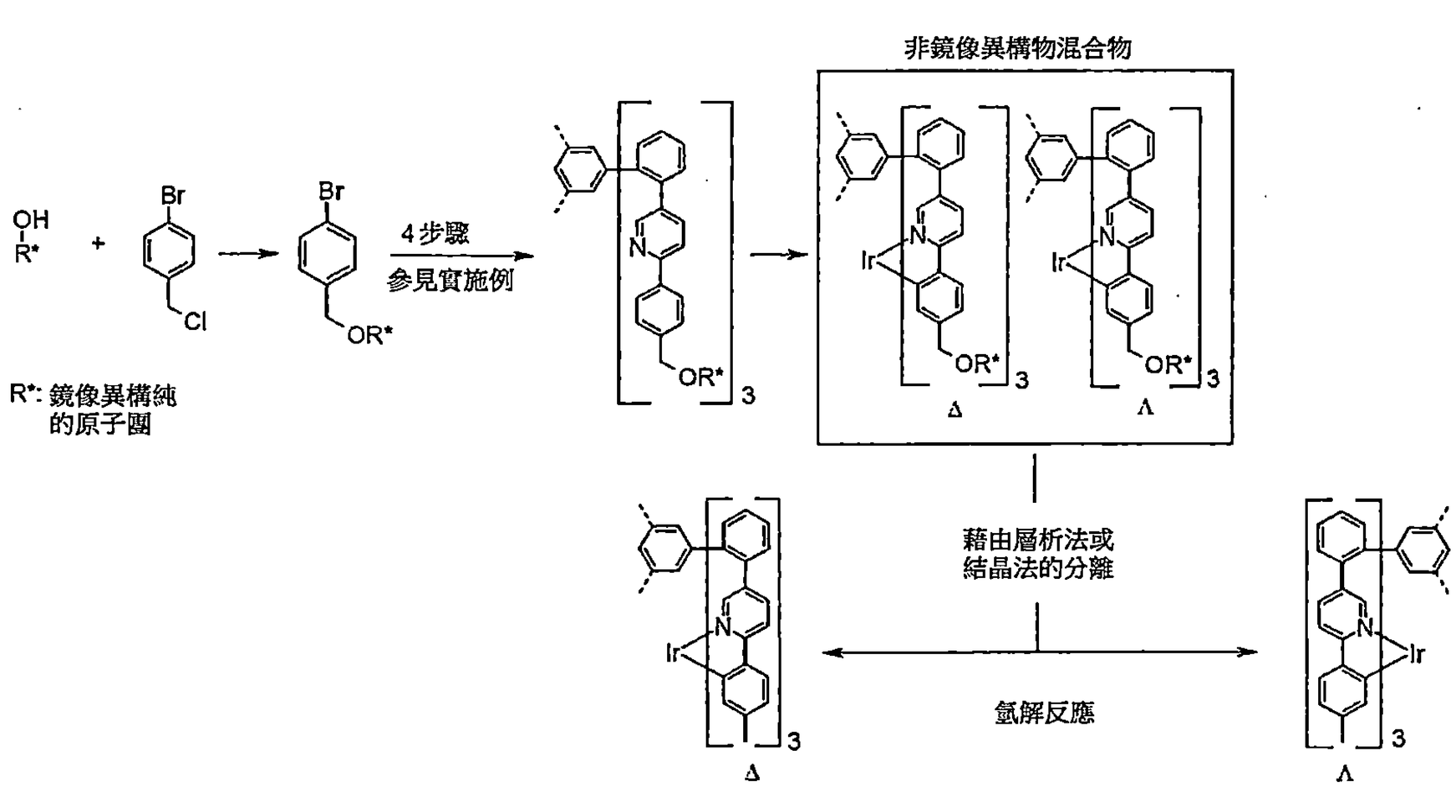
[0123] 此外，藉由在掌性介質(例如，R-或 S-1,1-聯

萘酚)的錯合化作用，可能實現鏡像異構純或富含鏡像異構的合成。

[0124] 使用 C_1-或 C_s-對稱配位基亦可進行類似的方法。

[0125] 若將 C_1-對稱配位基用於錯合化，通常會得到的係錯合物的非鏡像異構物混合物，彼等可藉由標準的方法(層析法、結晶法)分離。

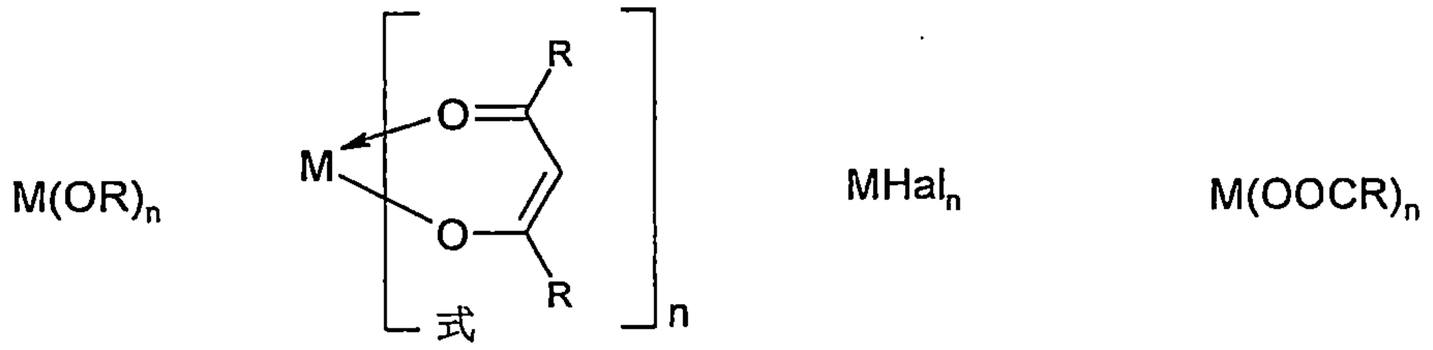
[0126] 鏡像異構純的 C_3-對稱錯合物可選擇性地合成，如下文的流程所顯示的。為達此目的，茲製備及錯合鏡像異構純的 C_3-對稱配位基，分離出所得到的非鏡像異構物混合物，接著，拆離掌性基團。



[0127] 理論上，本發明之金屬錯合物可藉由各種方法製備得。一般而言，為達此目的，金屬鹽係與對應的自由配位基反應。

[0128] 因此，本發明還提供了供製備本發明之金屬

錯合物的方法，其係令對應的自由配位基與式(50)之金屬烷氧化物反應，與式(51)之金屬二酮酸鹽(metal ketoketonates)反應，與式(52)之金屬鹵化物反應或與式(53)之金屬羧酸鹽反應，



式 (50)　　式 (51)　　式 (52)　　式 (53)

其中 M 示所合成之本發明金屬錯合物內的金屬，n 示金屬 M 的原子價，R 具有前文所給定的定義，Hal=F、Cl、Br 或 I 且金屬反應物亦可以對應水合物的形式存在。在此，R 宜為具有 1 至 4 個碳原子的烷基基團。

[0129] 同樣地可能使用金屬化合物，尤指銥化合物，其同時帶有烷氧化物及/或鹵化物及/或羥基原子團以及二酮酸根原子團。此等化合物亦可為荷電的。特別適合作為反應物的對應銥化合物係揭示於 WO 2004/085449。特別適當的是$[IrCl_2(acac)_2]^-$(例如，$Na[IrCl_2(acac)_2]$)、帶有乙醯丙酮酸衍生物作為配位基之金屬錯合物(例如，$Ir(acac)_3$ 或三(2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮酸)銥)、以及$IrCl_3 \cdot xH_2O$(其中，x 通常示 2 至 4 的數目)。

[0130] 錯合物的合成宜如於 WO 2002/060910 以及於 WO2004/085449 所述地來進行。在此情況下，合成亦可例如藉由熱或光化學手段及/或藉由微波輻射而加以活化。

此外，合成還可於壓力增大及/或溫度升高的熱壓器內進行。

[0131] 反應可在未將溶劑或熔化助劑添加至待 o-金屬化之對應配位基之熔體的情況下進行。其任意地亦可添加溶劑或熔化助劑。適當的溶劑係質子或非質子溶劑，諸如，脂族及/或芳族醇類(甲醇、乙醇、異丙醇、第三丁醇等等)、寡聚-及多元醇類(乙二醇、1,2-丙二醇、甘油等)；醇醚類(乙氧基乙醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇等)；醚類(二-及三乙二醇二甲醚、苯醚等)；芳族、雜芳族及/或脂族烴類(甲苯、二甲苯、均三甲苯、氯基苯、吡啶、二甲吡啶、喹啉、異喹啉、十三烷、十六烷等)；醯胺類(DMF、DMAC 等)；內醯胺類(NMP)；亞碸類(DMSO)或碸類(二甲亞碸、環丁碸等等)。適當的熔化助劑係於室溫下為固體形式，但在加熱反應混合物時熔化且會溶解反應物而形成均質熔體形式的化合物。特別適合者係聯苯、間聯三苯、聯伸三苯、R-或 S-聯萘酚或是對應消旋物、1,2-、1,3-、1,4-雙苯氧基苯、氧化三苯基膦、18-冠醚-6、酚、1-萘酚、氫醌等。在此，特別較佳的係使用氫醌。

[0132] 藉由此等方法(例如，再結晶或昇華，並視需要在其後接純化)，可以高純度(宜大於 99%，藉由 ^{1}H-NMR 及/或 HPLC 測定得)獲得本發明之式(1)化合物。

[0133] 藉由適當的取代，例如，經相對較長的烷基基團(約 4 至 20 個碳原子，尤指支鏈的烷基基團)，或任

意經取代之芳基基團(例如，二甲苯基、三甲苯基或是支鏈的聯三苯或四聯苯基團)所取代，亦可使本發明之金屬錯合物具可溶性。另一可導致金屬錯合物的溶解度有明顯改進的特定方法係使用稠合上的脂族基團，例如，如前文所揭示之式(43)至(49)所示的。此等化合物因而可於室溫下，溶於標準的有機溶劑內，例如，甲苯或二甲苯，呈足以能夠由溶液加工該錯合物的濃度。此等可溶化合物特別適於由溶液所進行的加工，例如，印刷加工。

[0134] 本發明之金屬錯合物亦可與聚合物混合。將此等金屬錯合物共價地併入聚合物同樣是可能的。這對於經反應性離去基團(諸如，溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯)、或經反應性、可聚合之基團(諸如，烯烴類或環氧丙烷類)取代的化合物而言，尤其係可能的。彼等可用作為單體，供製造對應的寡聚物、樹枝狀聚合物或聚合物。寡聚合化或聚合化宜經由鹵官能性或硼酸官能性或經由可聚合的基團來執行。另外亦可能經由此類型基團，將聚合物交聯。本發明之化合物及聚合物可以交聯或未交聯層的形式使用。

[0135] 因此，本發明還提供了含有一或多個前文詳述之本發明金屬錯合物的寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其中有一或多個本發明金屬錯合物至聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物的鍵存在，而非一或多個氫原子及/或取代基。視根據本發明金屬錯合物的鍵聯而定，這因而形成了寡聚物或聚合物的側鏈或係鍵聯於主鏈上。該聚合物、

寡聚物或樹枝狀聚合物可為共軛的、部分共軛的或非共軛的。該寡聚物或聚合物可為線性的、支鏈的或樹枝狀的。與前文所述者相同的偏好適用於寡聚物、樹枝狀聚合物及聚合物內之本發明金屬錯合物的重覆單元。

[0136] 本發明的單體係與其他單體均聚合或共聚合，以製備寡聚物或聚合物。較佳的是共聚物，其中本發明之金屬錯合物係以約 0.01 至 99.99 莫耳%的量存在，宜為 5 至 90 莫耳%，更佳為 5 至 50 莫耳%。形成聚合物主鏈之適當且較佳共聚單體係選自：茀類(例如，根據 EP 842208 或 WO 2000/022026)，螺雙茀類(例如，根據 EP 707020、EP 894107 或 WO 2006/061181)，對伸苯類(例如，根據 WO 92/18552)，咔唑類(例如，根據 WO2004/070772 或 WO 2004/113468)，噻吩類(例如，根據 EP 1028136)，二氫菲類(例如，根據 WO 2005/014689)，順式-及反式-茚並茀類(例如，根據 WO 2004/041901 或 WO 2004/ 113412)，酮類(例如，根據 WO 2005/040302)，菲類(例如，根據 WO 2005/104264 或 WO 2007/017066)或是多個此等單元。聚合物、寡聚物及樹枝狀聚合物亦可進一步含有，例如，電洞傳輸單元(hole-transport units)(尤指基於三芳基胺類者)、及/或電子傳輸單元。

[0137] 對於由液相藉由，例如，旋轉塗佈或印刷加工，來進行本發明金屬錯合物的加工而言，本發明金屬錯合物的調配物係有需要的。此等調配物可為，例如，溶

液、分散液或乳液。就此目的而言，較佳的係使用二或多種溶劑的混合物。適當且較佳的溶劑係，例如，甲苯；大茴香醚；鄰-、間-或對二甲苯；苯甲酸甲酯；均三甲苯；四氫萘；藜蘆素；THF；甲基-THF；THP；氯基苯；二噁烷；苯氧基甲苯(尤指 3-苯氧基甲苯)；(-)-葑酮肟；1,2,3,5-四甲基苯；1,2,4,5-四甲基苯；1-甲基萘；2-甲基苯並噻唑；2-苯氧基乙醇；2-吡咯啶酮；3-甲基大茴香醚；4-甲基大茴香醚；3,4-二甲基大茴香醚；3,5-二甲基大茴香醚；苯乙酮；α-萜品醇；苯並噻唑；苯甲酸丁酯；異丙苯；環己醇；環己酮；環己基苯；十氫萘；十二基苯；苯甲酸乙酯；茚烷；苯甲酸甲酯；NMP；對-異丙基甲苯；苯乙醚；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-異丙基萘；戊基苯；己基苯；庚基苯；辛基苯；1,1-雙(3,4-二甲基苯基)乙烷或此等溶劑的混合物。

[0138] 因此，本發明進一步提供了一調配物，其包含至少一個本發明之金屬錯合物或至少一個本發明之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物以及至少一個其他的化合物。該其他的化合物可為，例如，溶劑，尤指前述溶劑中之一者或此等溶劑之混合物。或者，該其他化合物可為其他的有機或無機化合物，其同樣可用於電子裝置，例如，基質材料。此其他的化合物亦可為聚合性的。

[0139] 前文所述之本發明金屬錯合物或前文所詳述之較佳體系可用於電子裝置，作為活化組件，宜作為發光層內的發光體或是電洞或電子傳輸層內的電洞或電子傳輸材料、或是作為氧敏化劑(oxygen sensitizer)或作為光引發劑或光觸媒。因此，本發明還提供了本發明化合物用於電子裝置或作為氧敏化劑或作為光引發劑或光觸媒的用途。此外，本發明之鏡像異構純的金屬錯合物適合作為供掌性光誘導合成所用的光觸媒。

[0140] 本發明還進一步提供了電子裝置，其包含至少一個本發明的化合物。

[0141] 電子裝置應理解為意指包含陽極、陰極或至少一層的任何裝置，其中該層包含至少一個有機或有機金屬化合物。因此，本發明之電子裝置係包含一個陽極、一個陰極以及至少一包含至少一個本發明金屬錯合物的層。較佳的電子裝置係選自由下列組成之群組：有機電致發光裝置(OLEDs，PLEDs)、有機積體電路(O-ICs)、有機場效電晶體(O-FETs)、有機薄膜電晶體(O-TFTs)、有機發光電晶體(O-LETs)、有機太陽能電池(O-SCs)(其應理解為意指純有機太陽能電池以及染料敏化太陽電池)、有機光學偵檢器、有機光接收器、有機場淬滅裝置(O-FQDs)、發光電化學電池(LECs)、氧感測器或是有機雷射二極體(O-雷射)，於至少一層內包含至少一個本發明金屬錯合物。特別較佳的是有機電致發光裝置。當金屬為銥或鋁時更是如此。活化組件通常係有機或無機的物質，彼等係導入於陽

極及陰極之間，例如，電荷注入、電荷傳輸或電荷阻擋材料，但是，尤指發光材料及基質材料。本發明之化合物在作為有機電致發光裝置之發光材料上，呈現出特別優良的性質。因此，有機電致發光裝置乃本發明之一較佳體系。此外，本發明之化合物可用於產生單重態氧或用於光催化作用。這尤其係當金屬為釕時，較佳的是用作為染料敏化太陽能電池(“Grätzel cell”)內的光敏化劑。

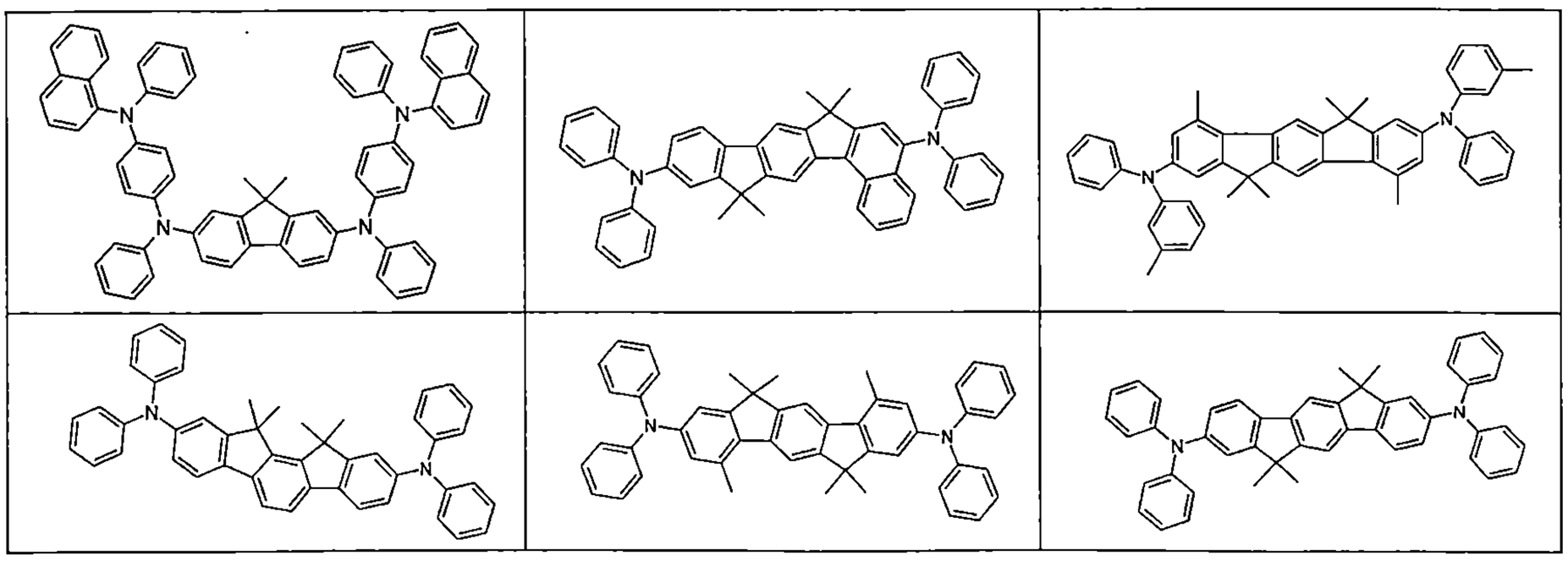
[0142] 有機電致發光裝置係包含陰極、陽極及至少一發光層。除了此等層之外，其還亦可包含其他的層，例如在各情況下可為：一或多層電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子注入層、激子阻擋層、電子阻擋層、電荷產生層及/或有機或無機 p/n 型接面。在此情況下，一或多個電洞傳輸層有可能係 p-摻雜的，例如，經金屬氧化物，諸如，MoO_3 或 WO_3，或是經(過)氟化的缺電子芳族化合物或經缺電子之經氰基取代的雜芳族(例如，根據 JP 4747558、P 2006-135145、US 2006/0289882、WO 2012/095143)或經醌系統(例如，根據 EP1336208)或經路易士酸類、或經硼烷類(例如，根據 US 2003/0006411、WO 2002/051850、WO 2015/049030)或經主族 3、4 或 5 之元素的羧酸鹽(2015/018539)所摻雜；且/或一或多層電子傳輸層可能為 n-摻雜的。

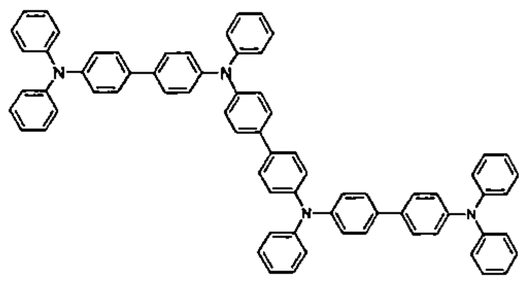
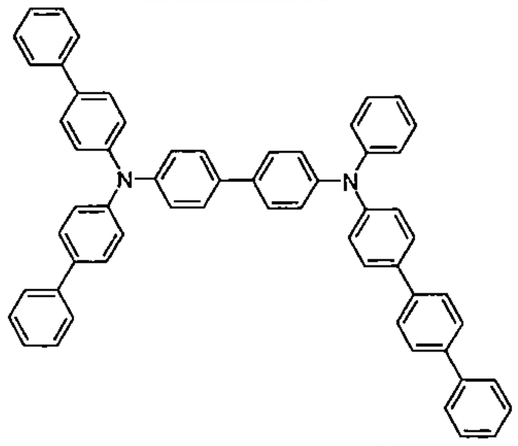
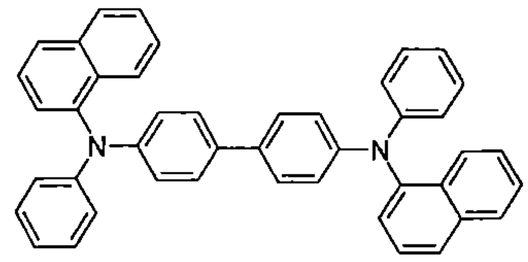
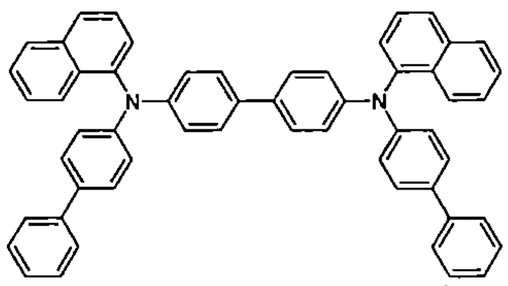
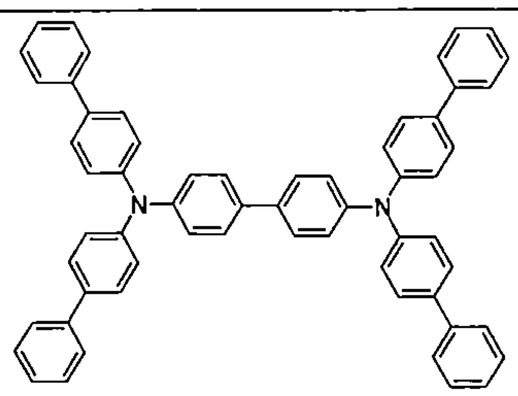
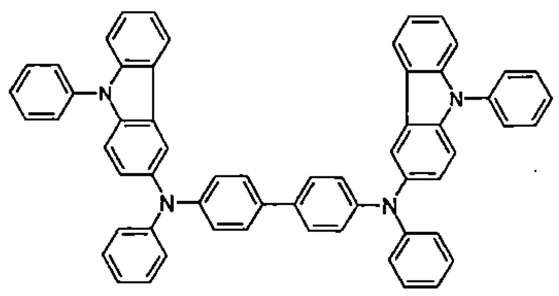
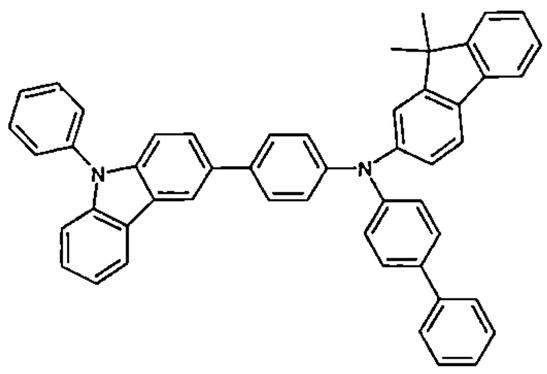
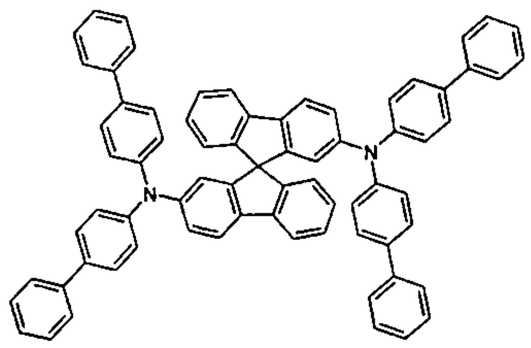
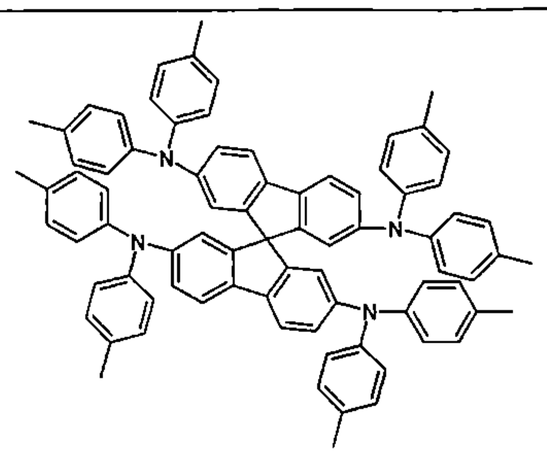
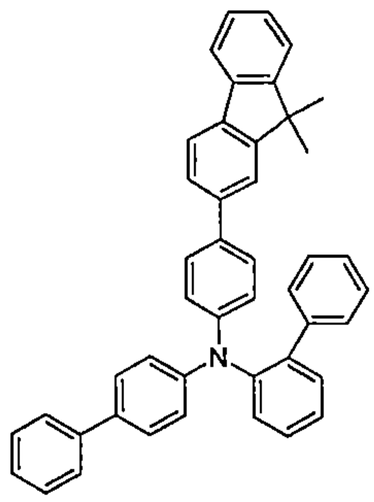
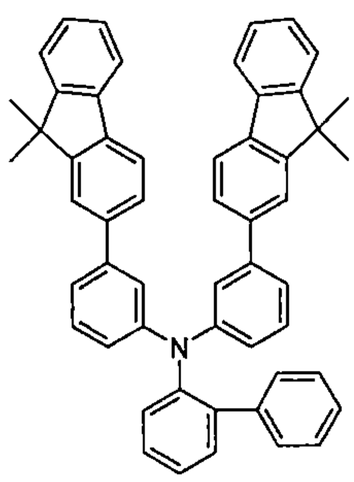
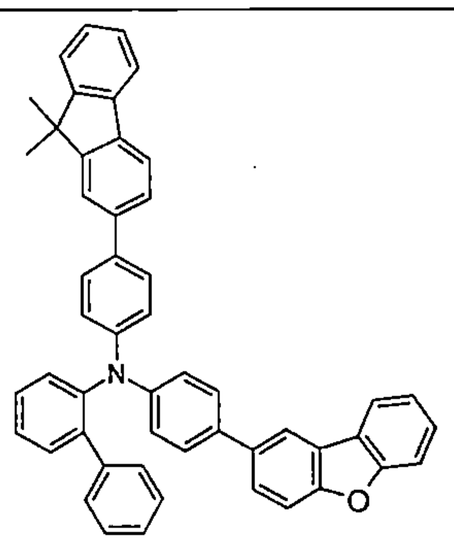
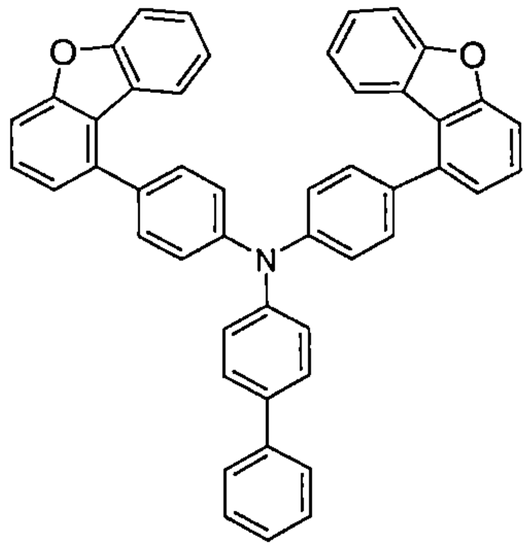
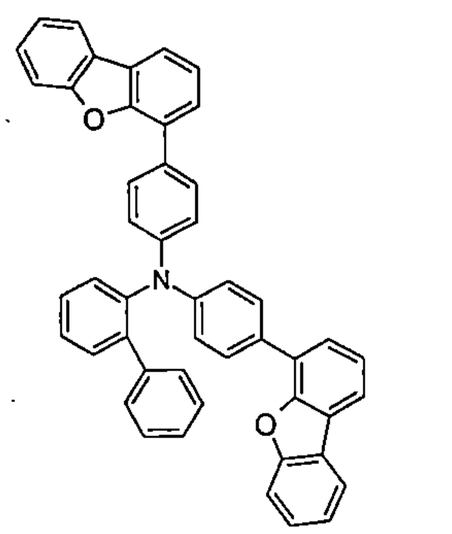
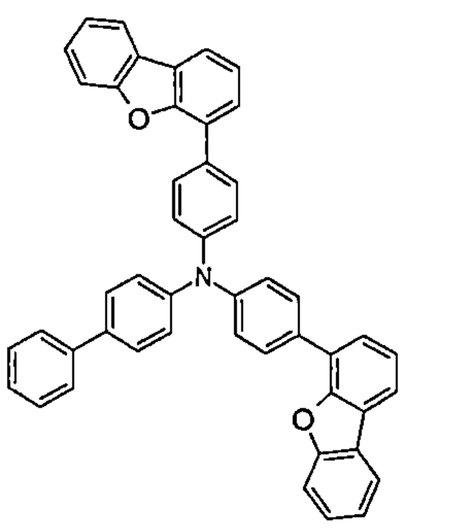
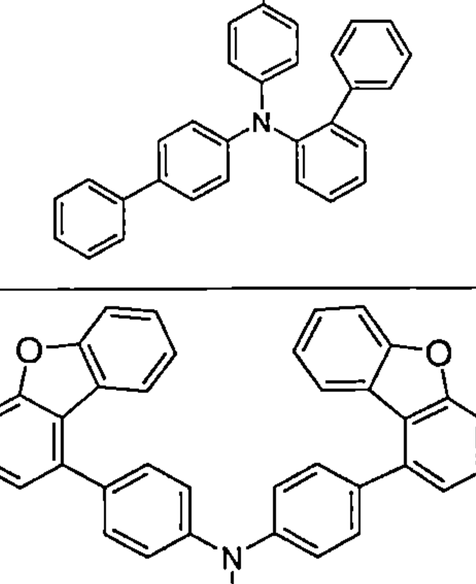
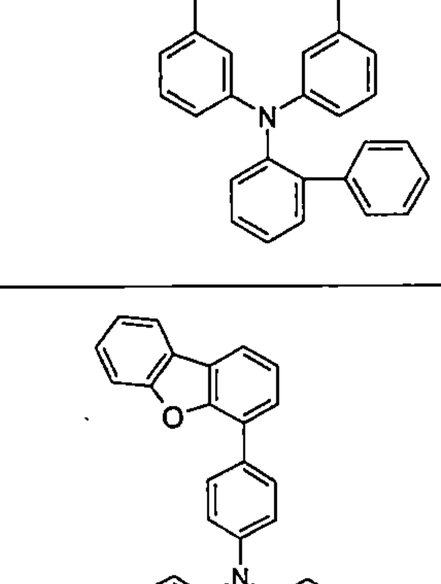
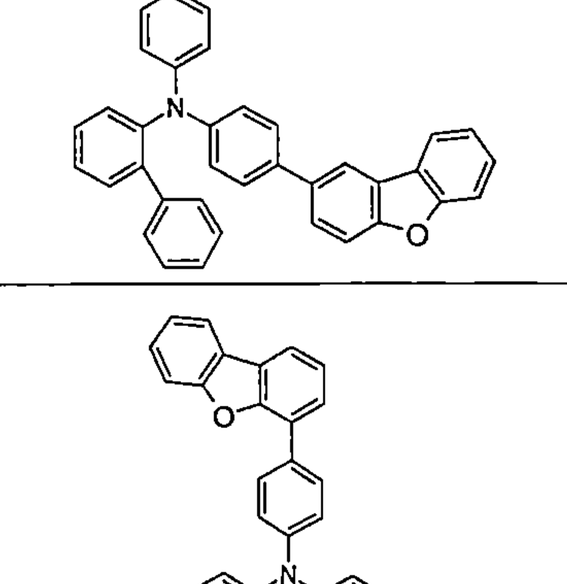
[0143] 可用於本發明之有機電致發光裝置之電洞注入或電洞傳輸層或電子阻擋層或電子傳輸層類之適當荷電傳輸材料係，例如，揭示於 Y. Shirota et al., Chem. Rev.

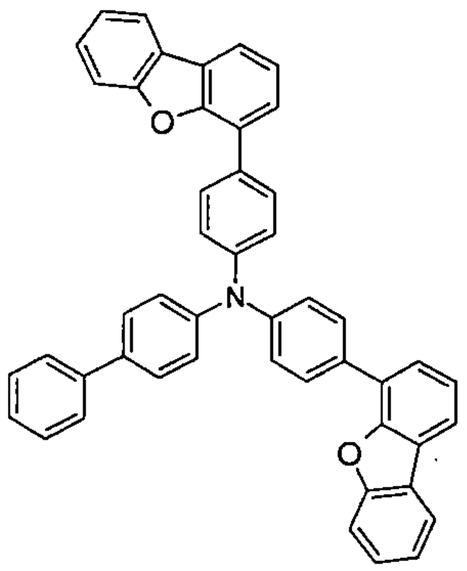
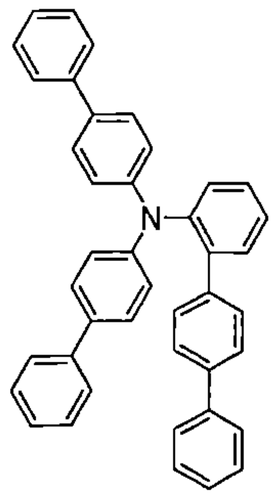
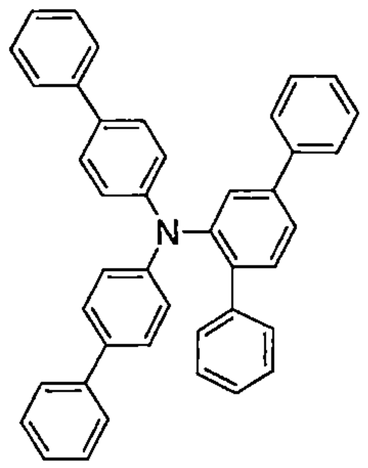
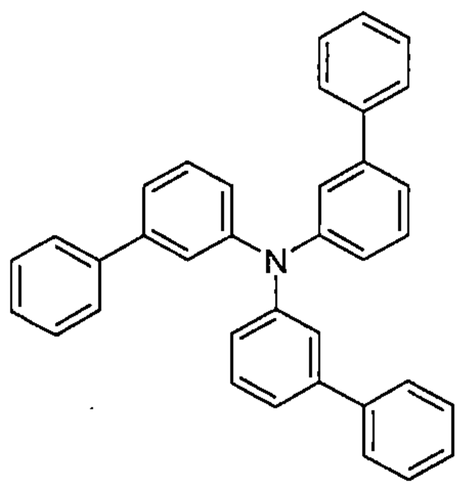
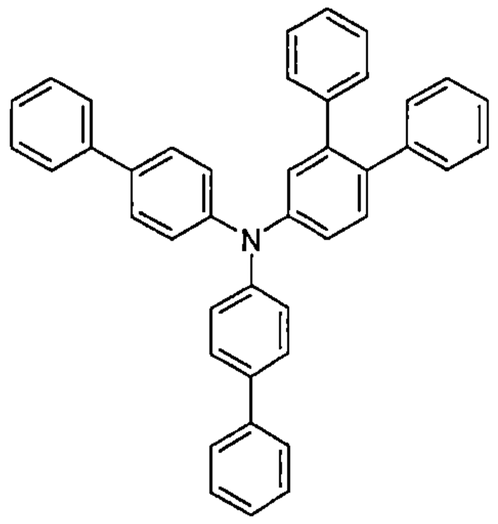
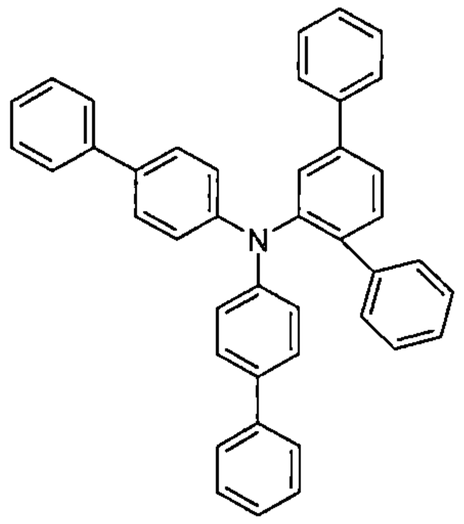
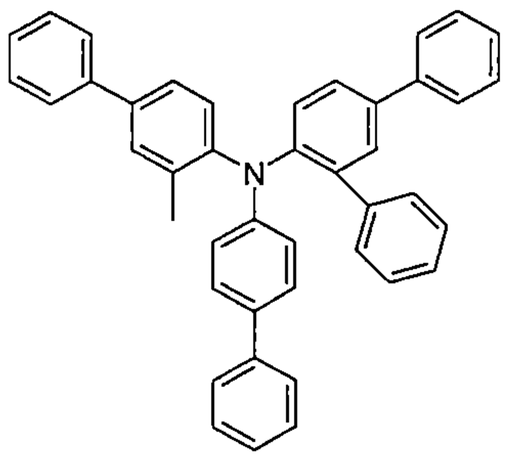
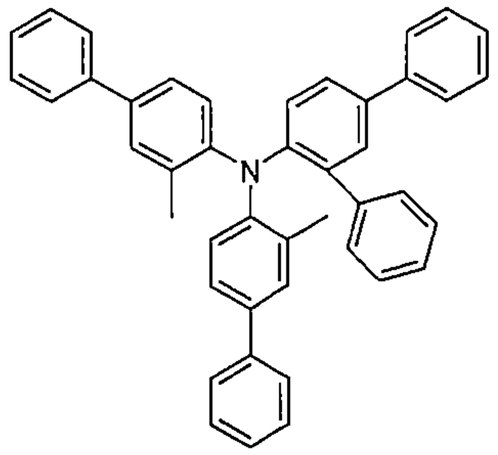
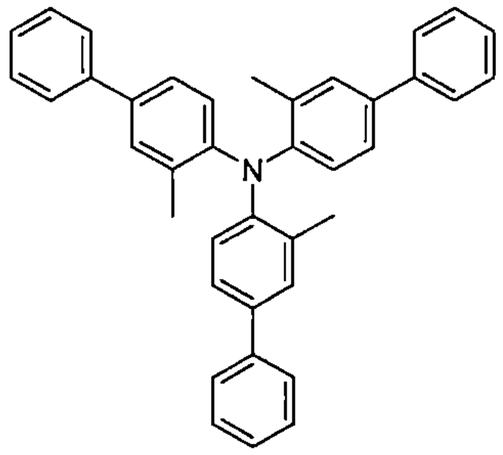
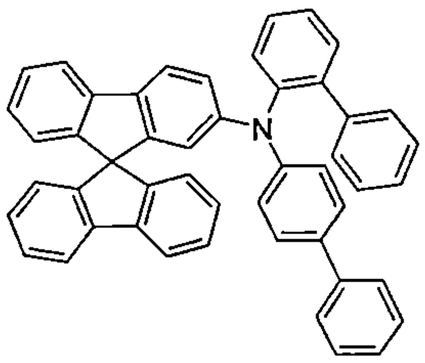
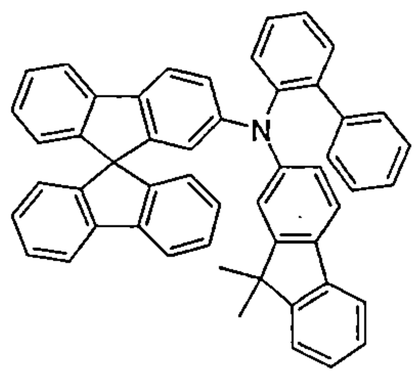
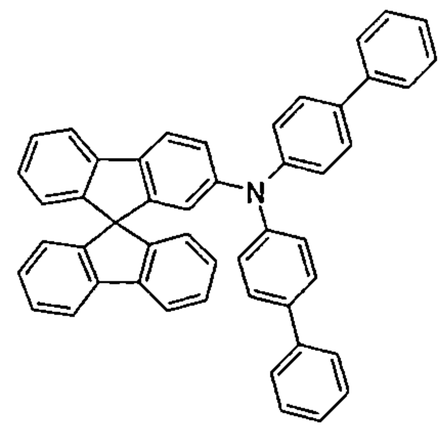
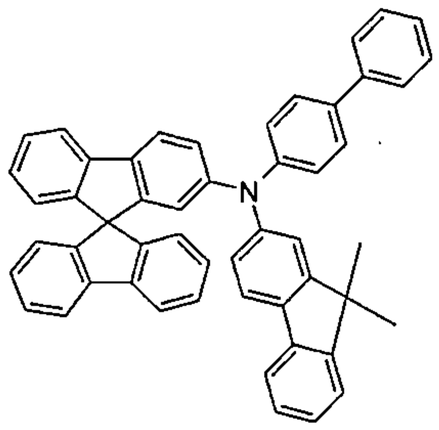
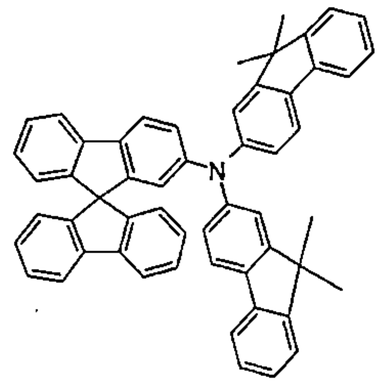
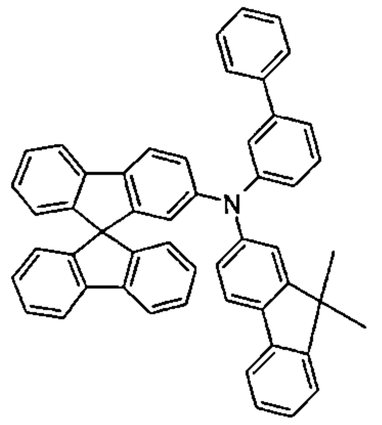
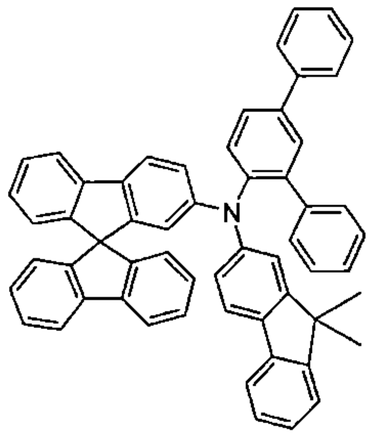
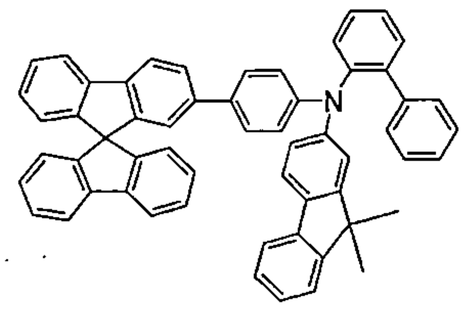
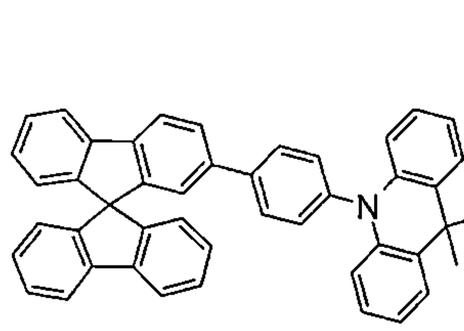
2007, 107(4), 953-1010 的化合物、或是根據先前技藝之用於此等層的其他材料。

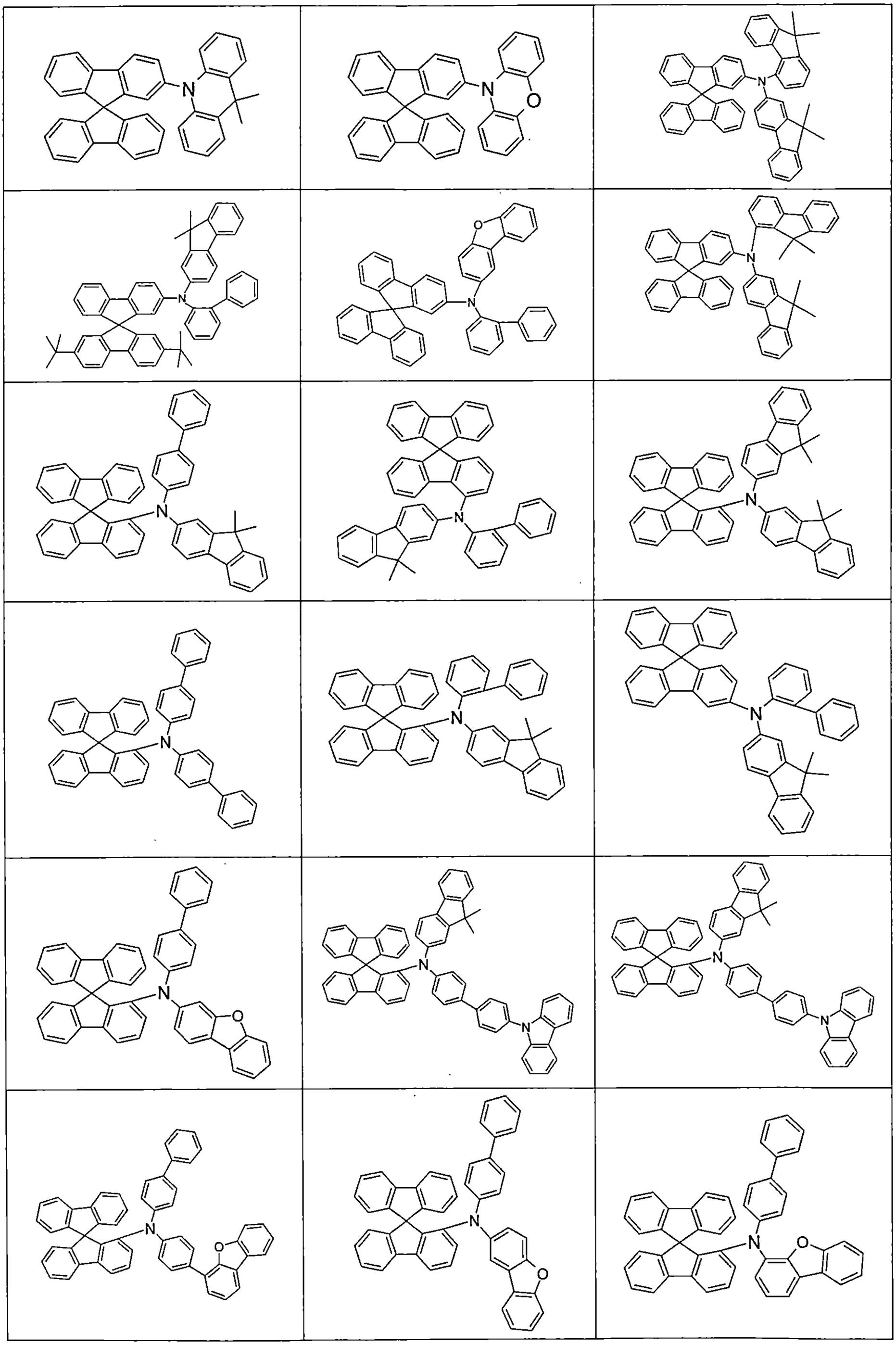
[0144] 可用於本發明之電致發光裝置之電洞傳輸、電洞注入或電子阻擋層內之較佳電洞傳輸材料係：茚並芴胺(indenofluorenamine)衍生物(例如，根據 WO 06/122630 或 WO 06/100896)、揭示於 EP 1661888 的胺衍生物、六氮雜聯三伸苯衍生物(例如，根據 WO 01/049806)、具有稠合芳族系統的胺衍生物(例如，根據 US 5,061,569)、揭示於 WO 95/09147 的胺衍生物、單苯並茚並芴胺類(例如，根據 WO 08/006449)、二苯並茚並芴胺類(例如，根據 WO 07/140847)、螺環二芴胺類(例如，根據 WO 2012/034627、WO2014/056565)、芴胺類(例如，根據 EP 2875092、EP 2875699 及 EP 2875004)、螺環二苯並哌喃類(例如，EP 2780325)以及二氫吖啶衍生物(例如，根據 WO 2012/150001)。

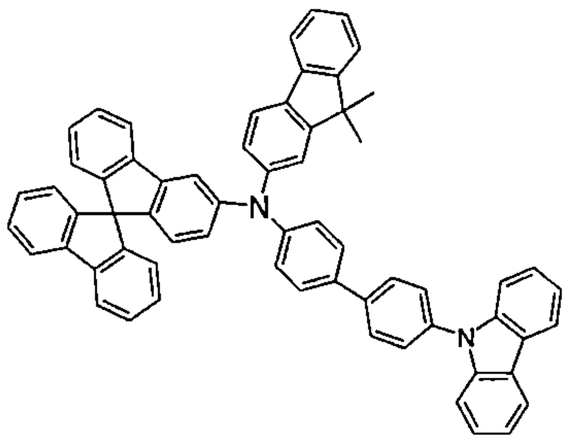
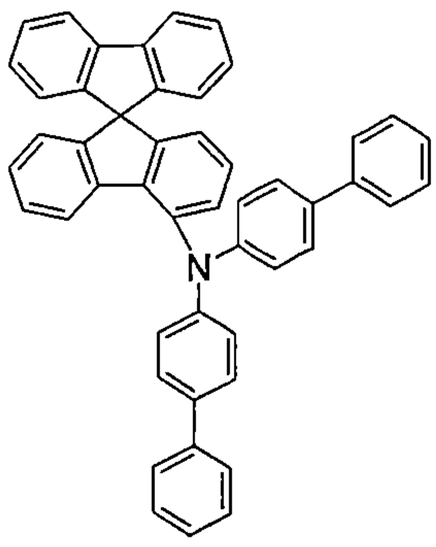
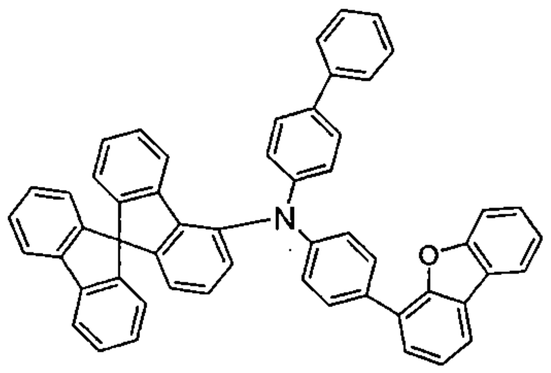
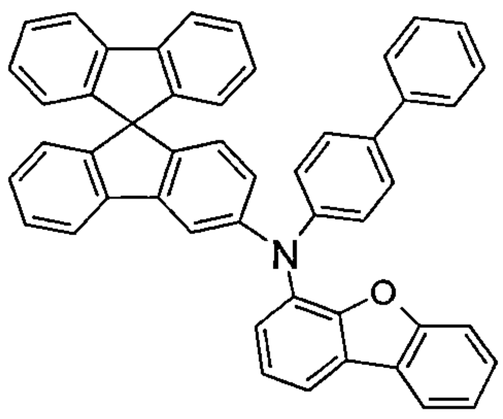
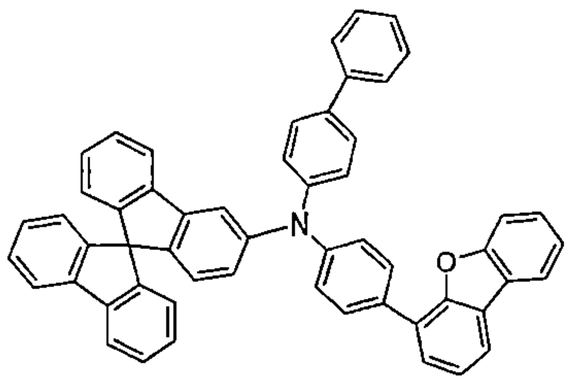
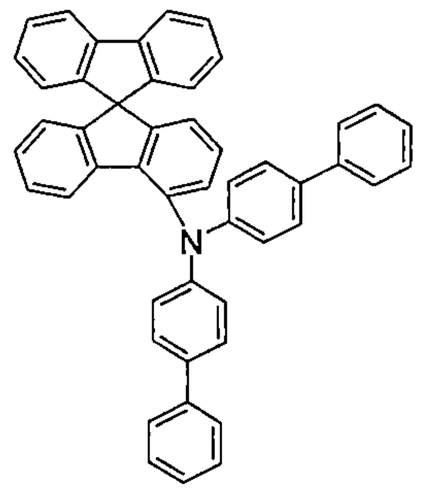
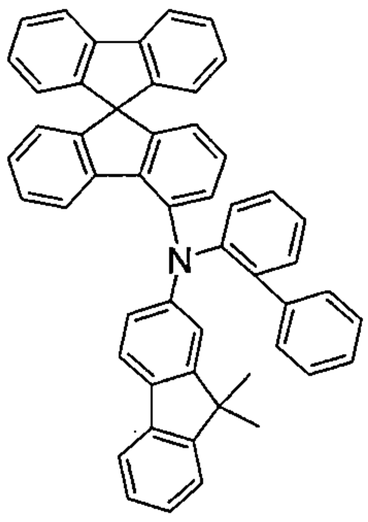
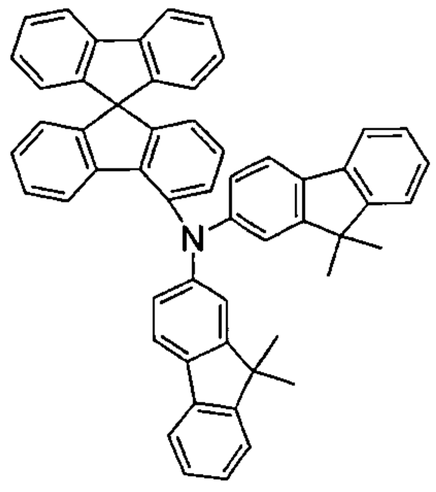
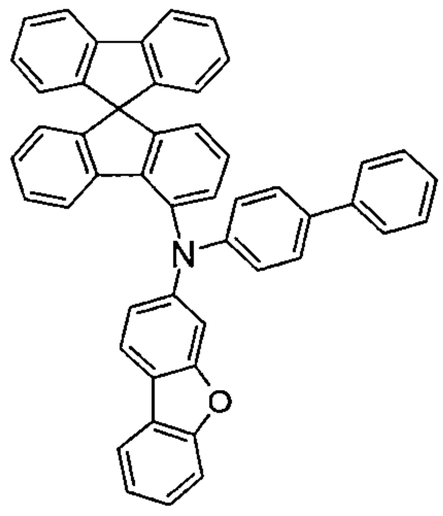
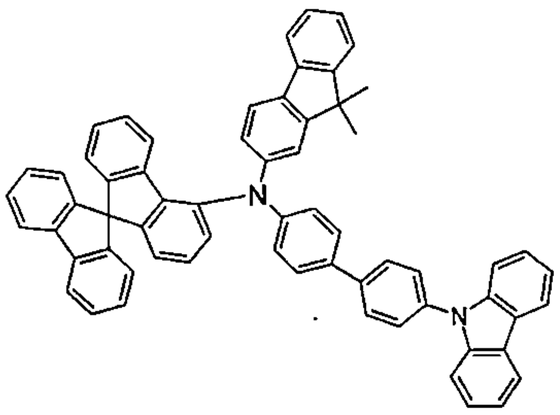
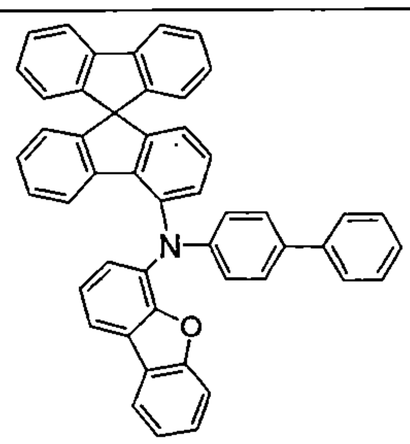
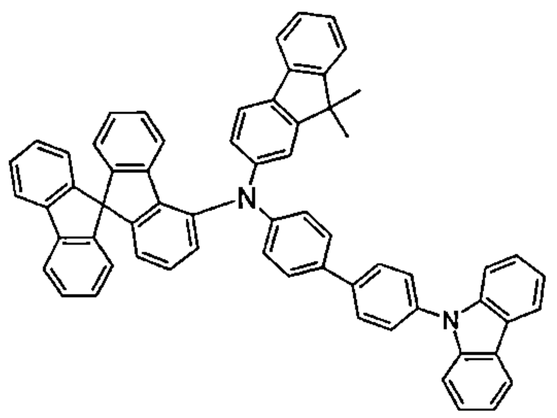
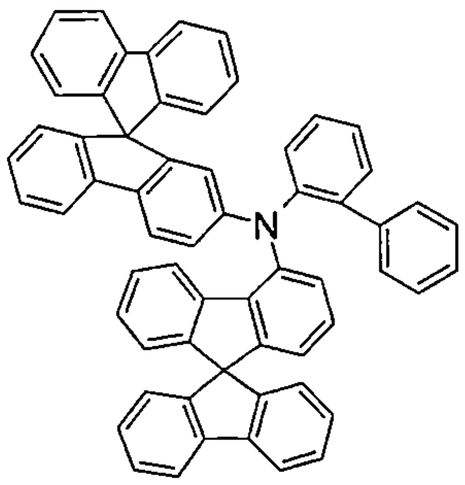
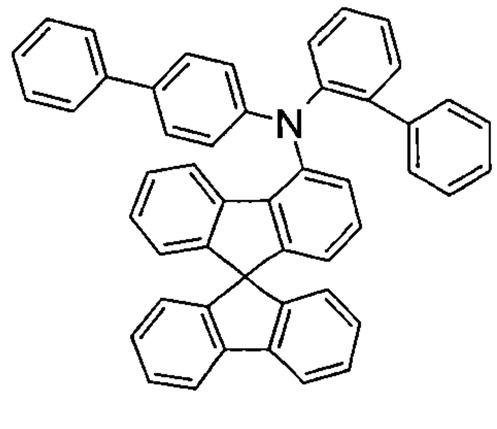
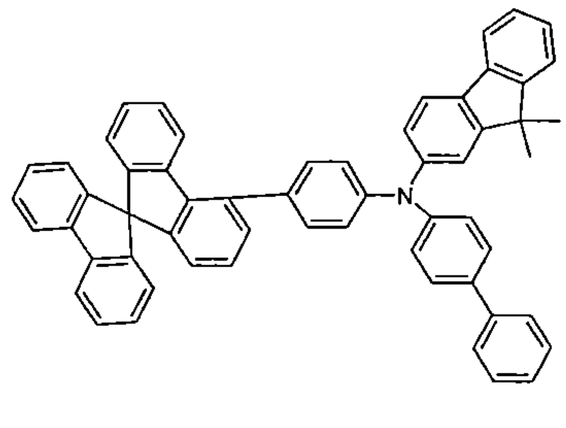
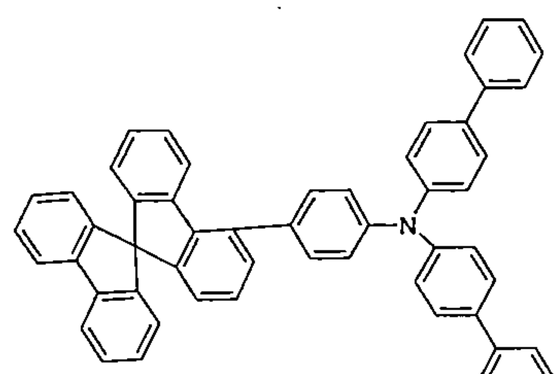
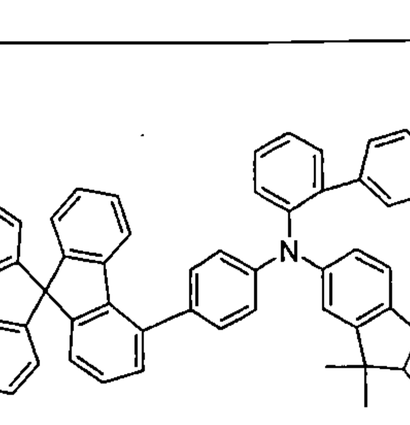
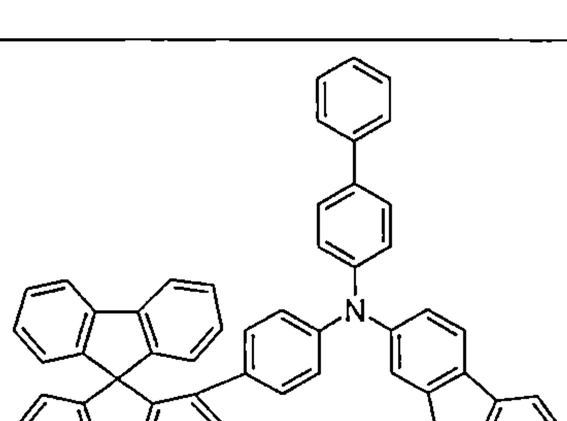
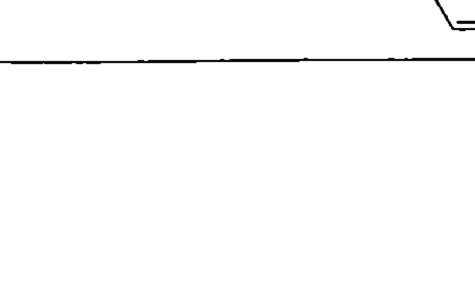
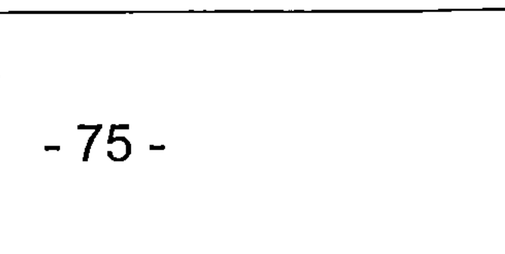
[0145] 適當的電洞注入及電洞傳輸材料以及電子阻擋材料的例子係描述於下表的結構：

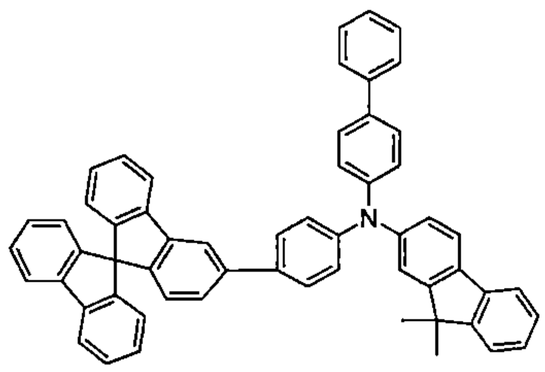
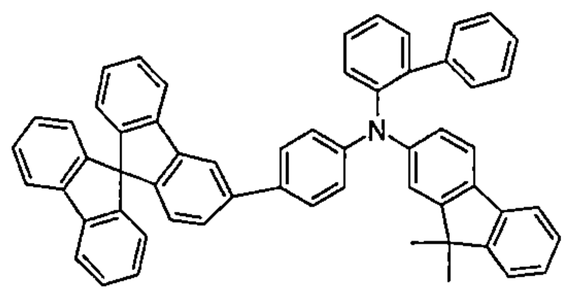
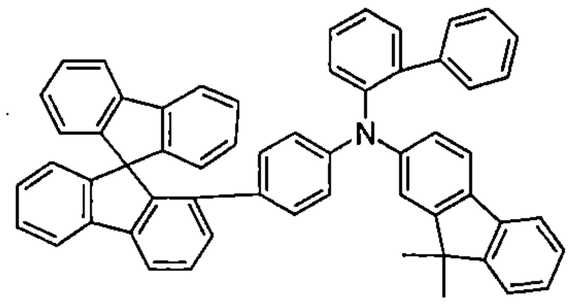
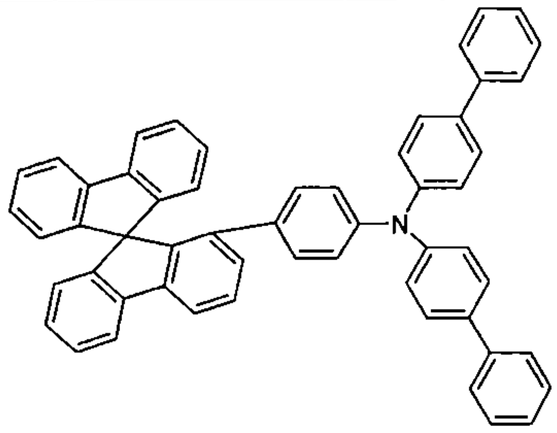
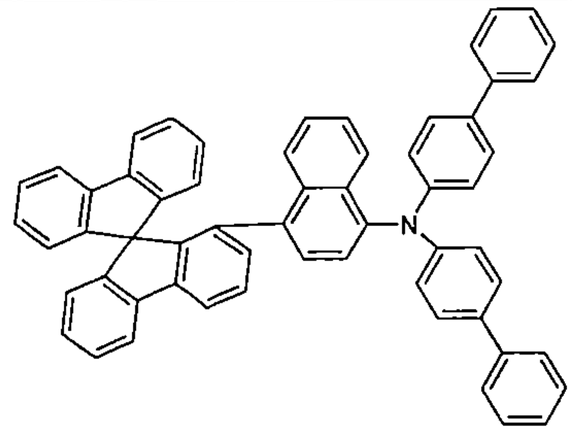
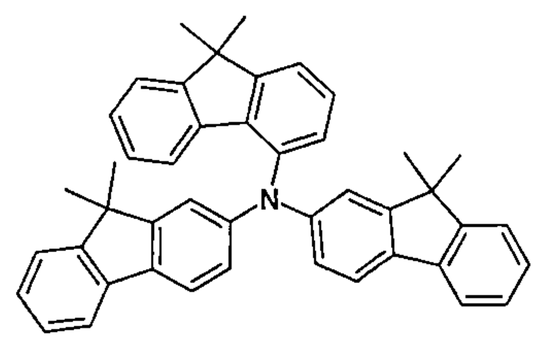
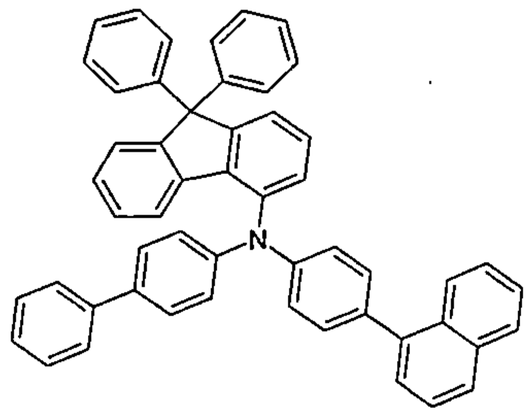
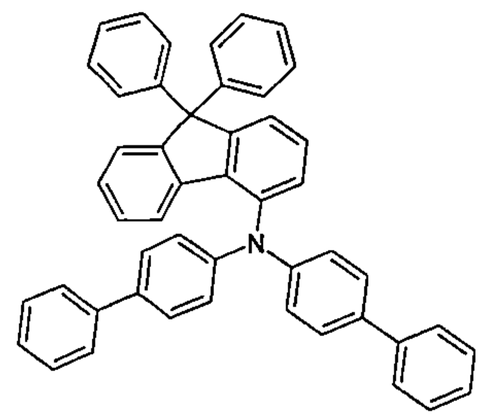
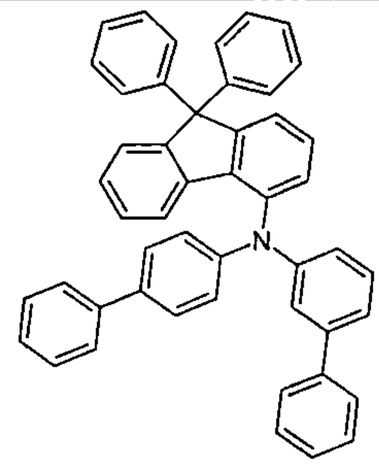
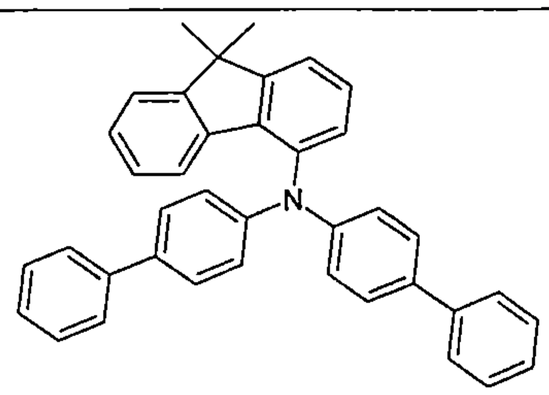
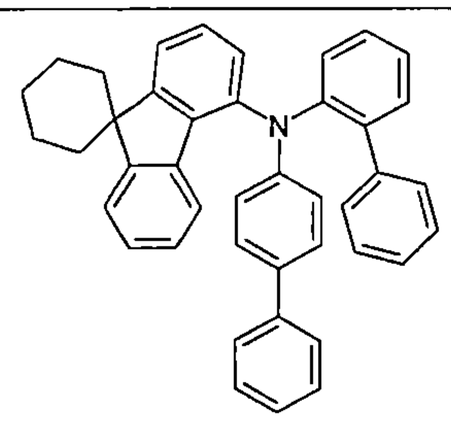
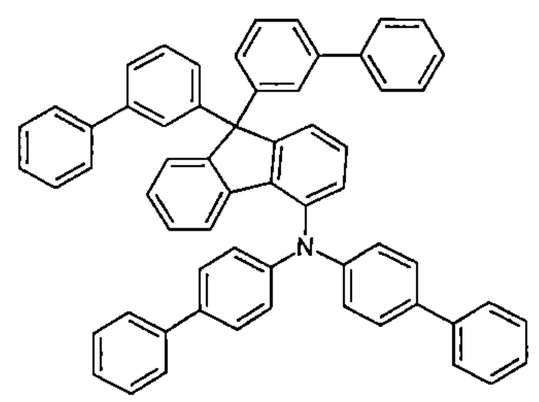
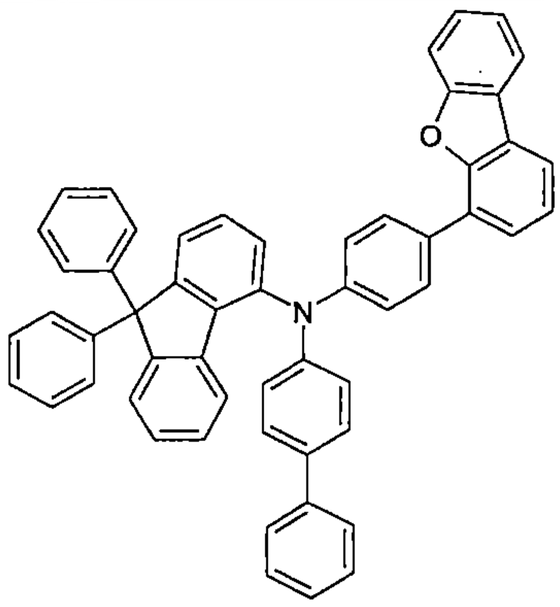
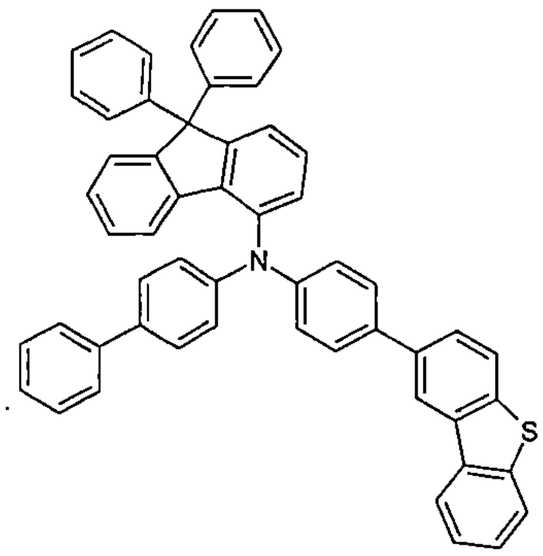
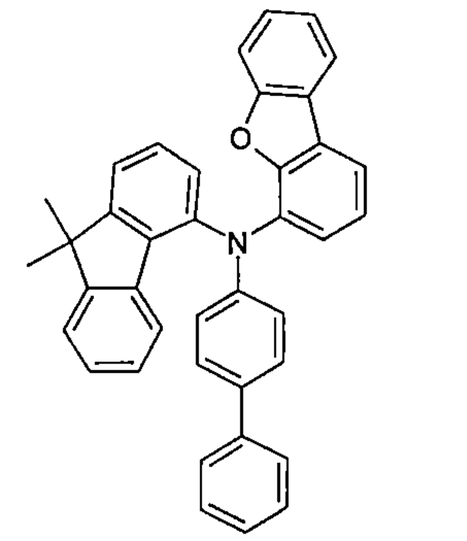
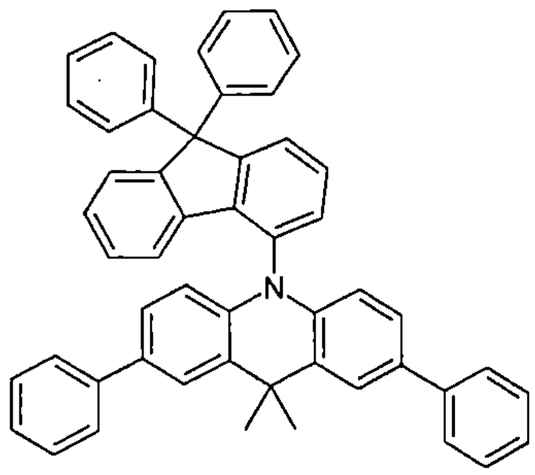
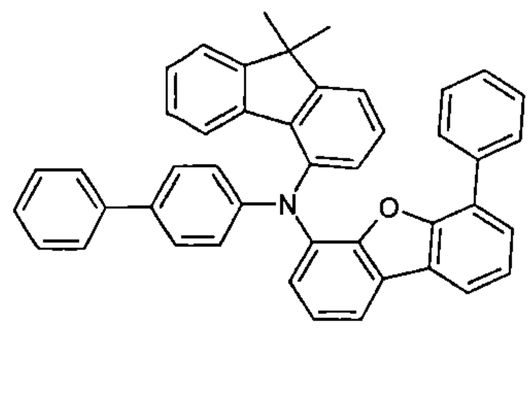
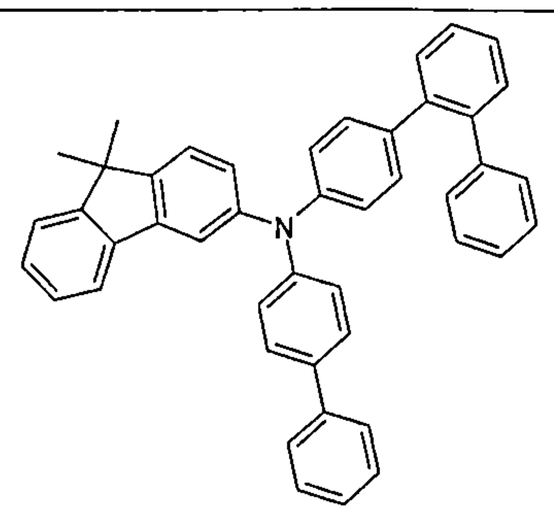


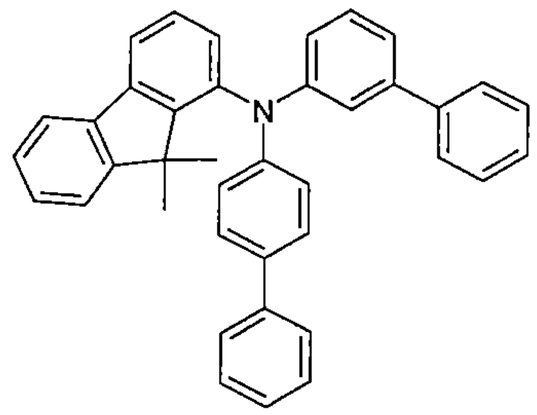
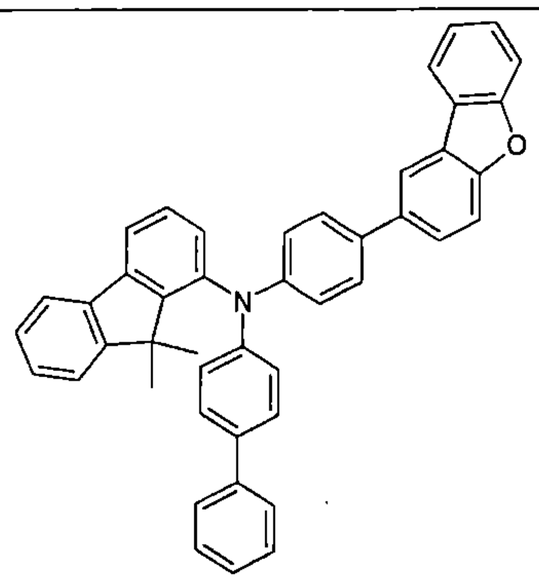
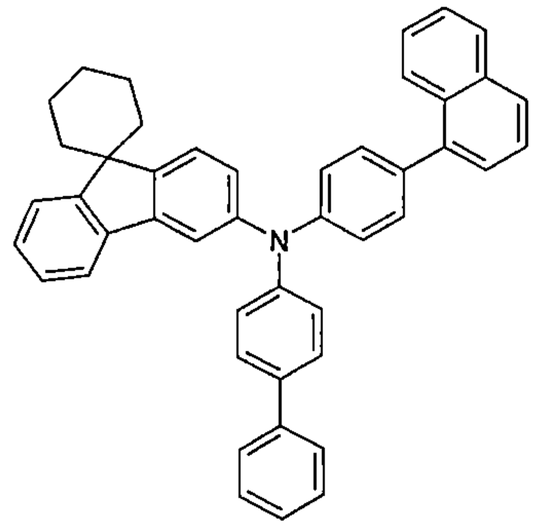
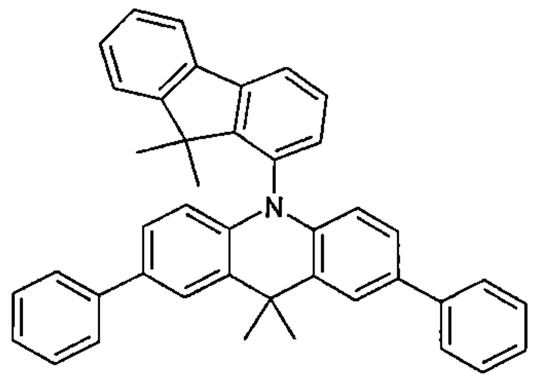
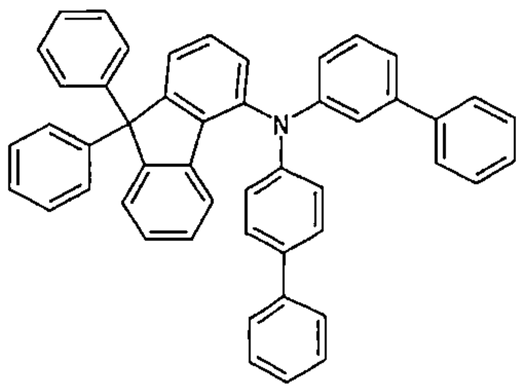
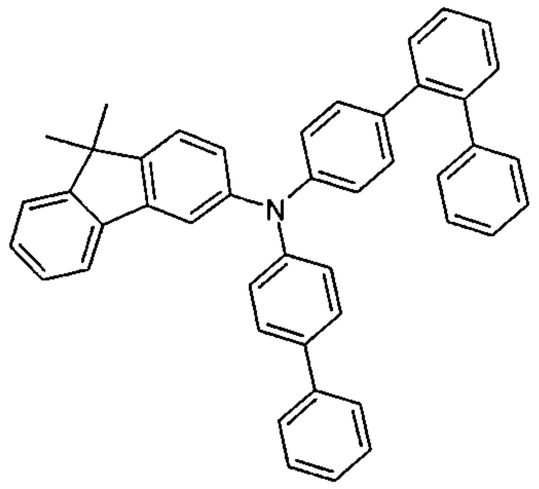
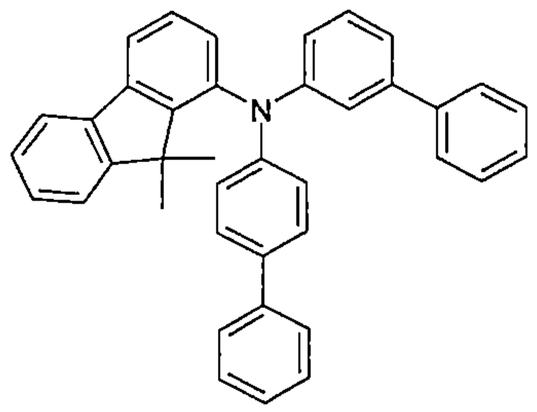
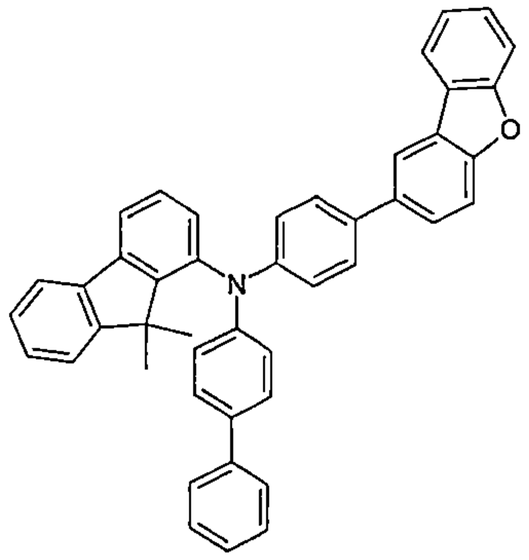
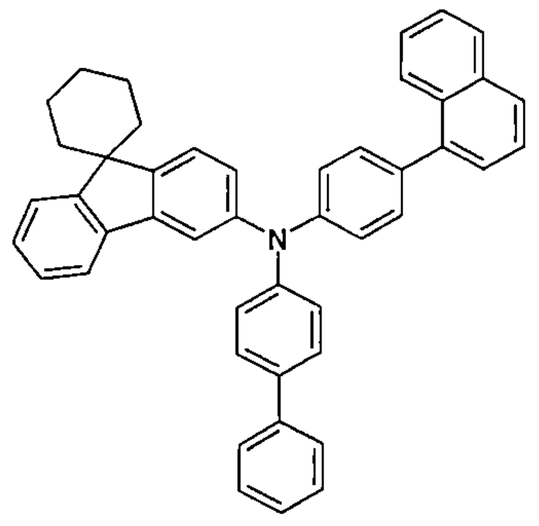
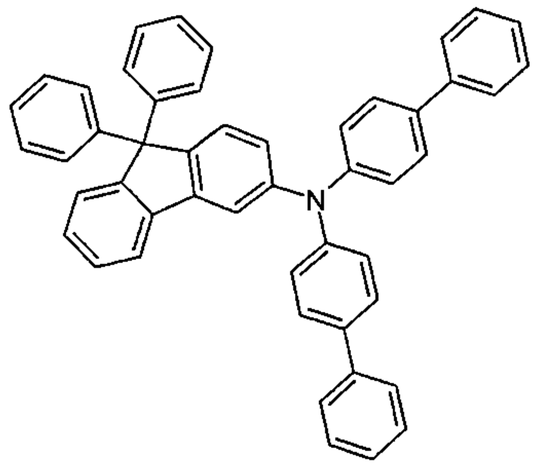
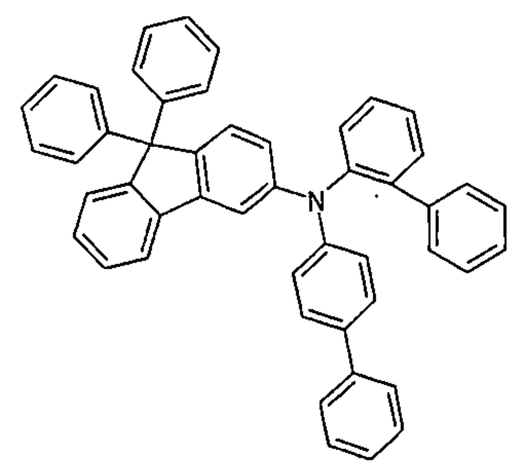
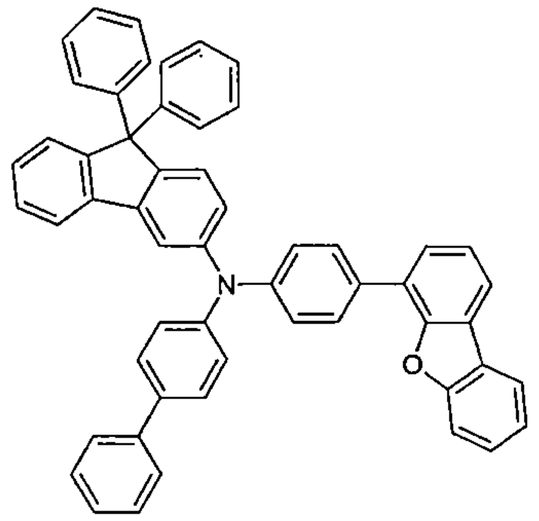
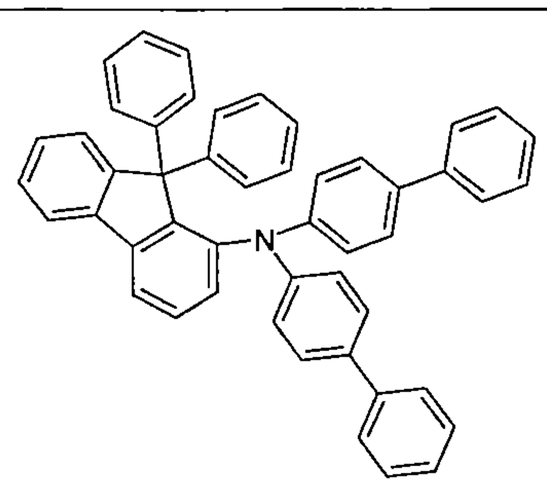
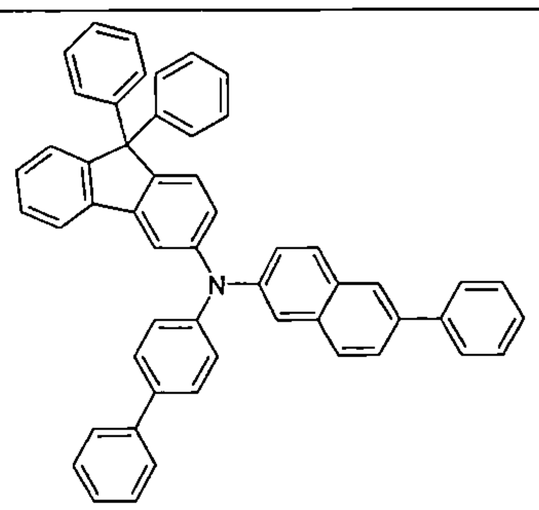
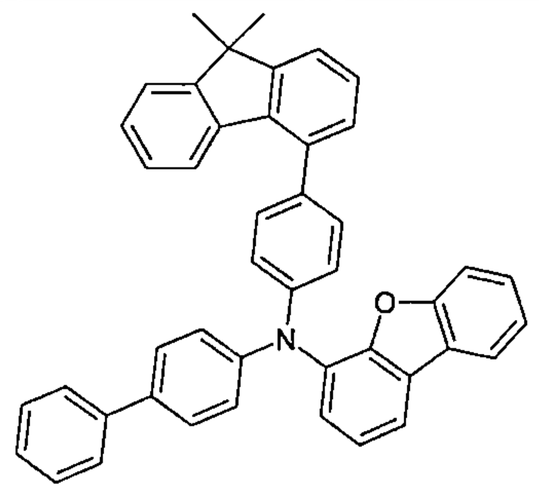
		
		
		
		
		
		

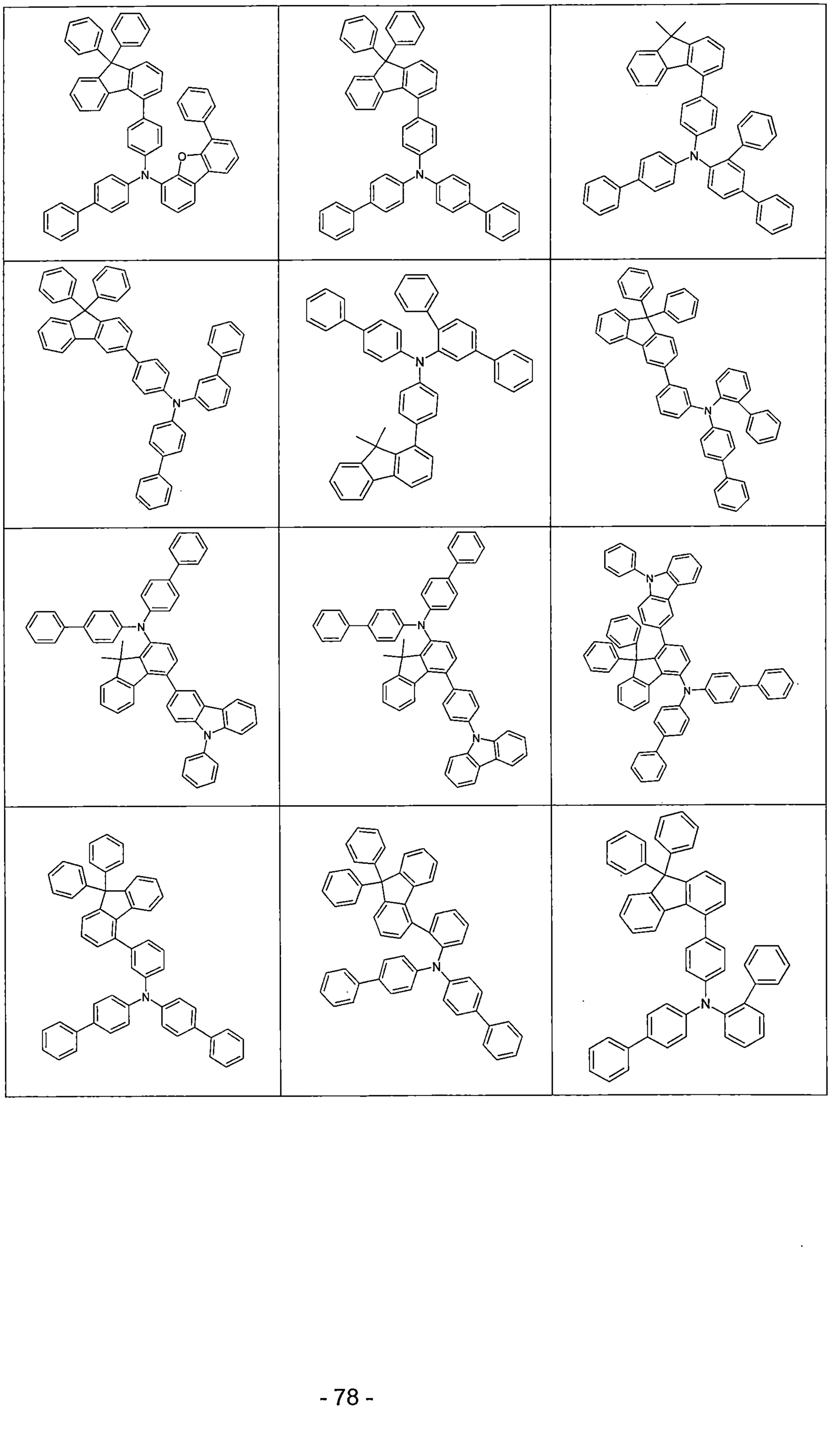
		
		
		
		
		
		

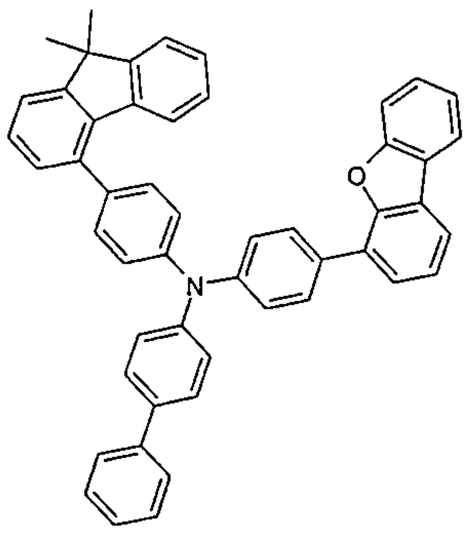
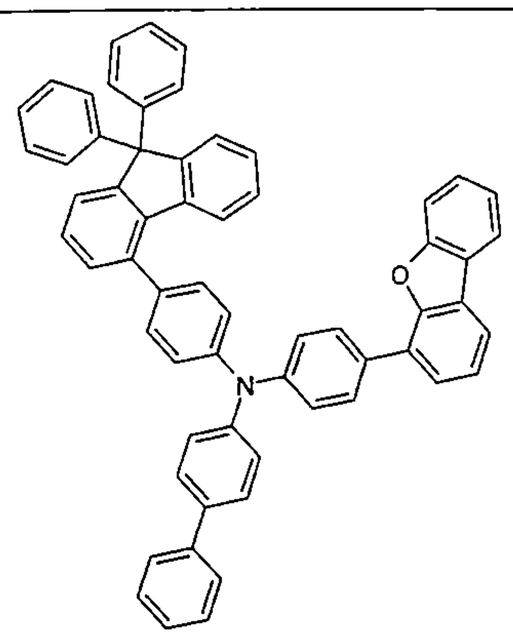
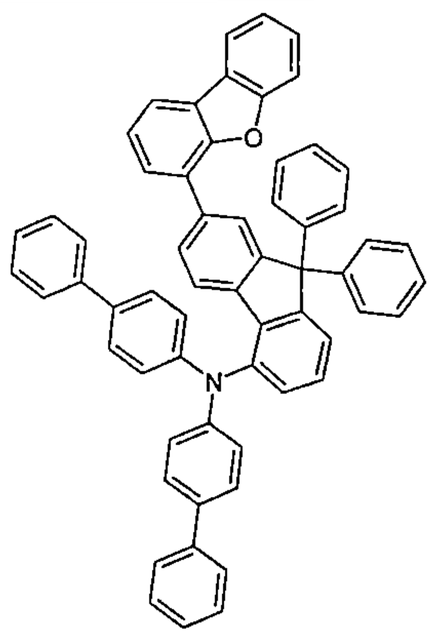
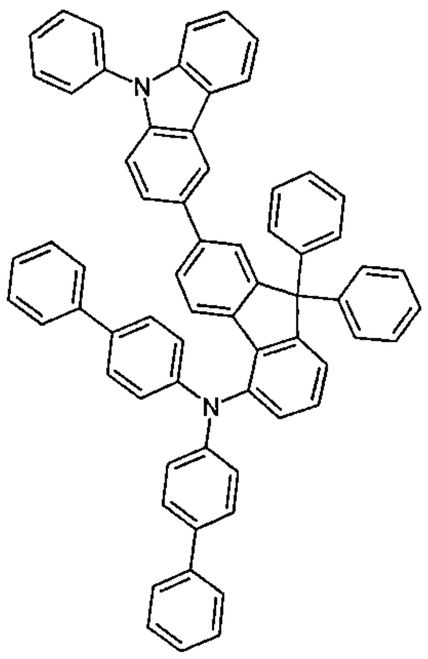
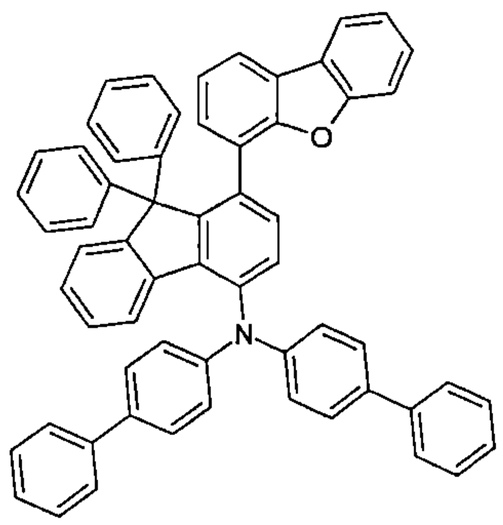
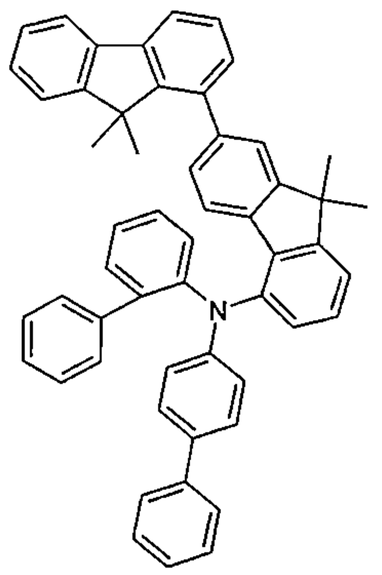
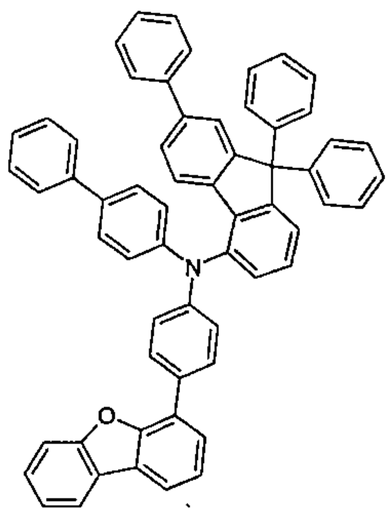
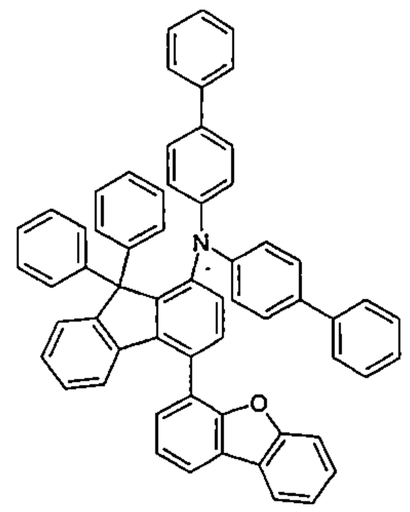
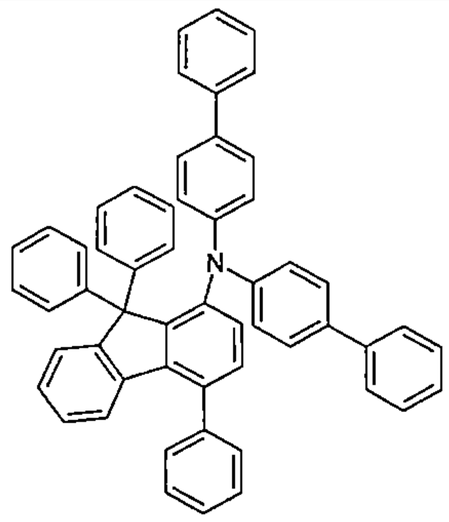
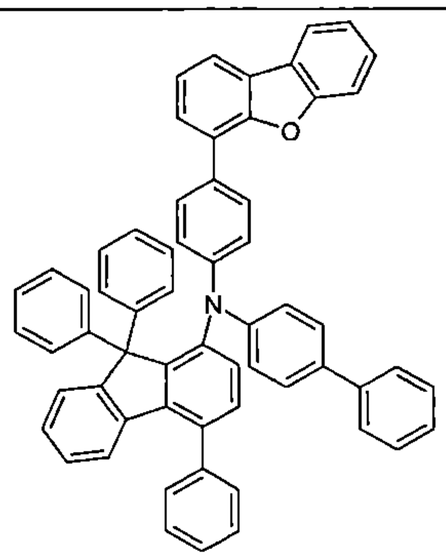
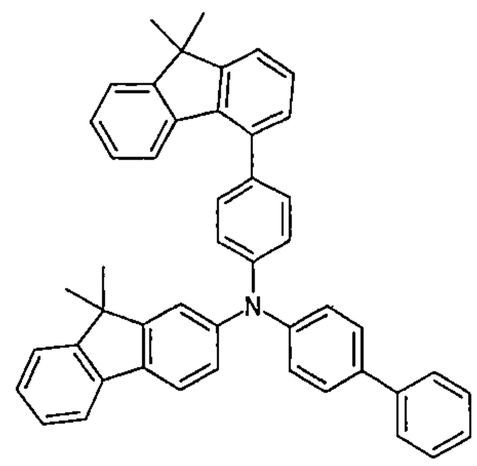
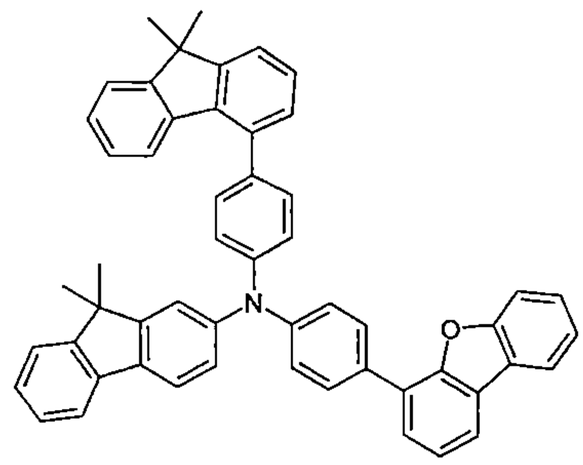
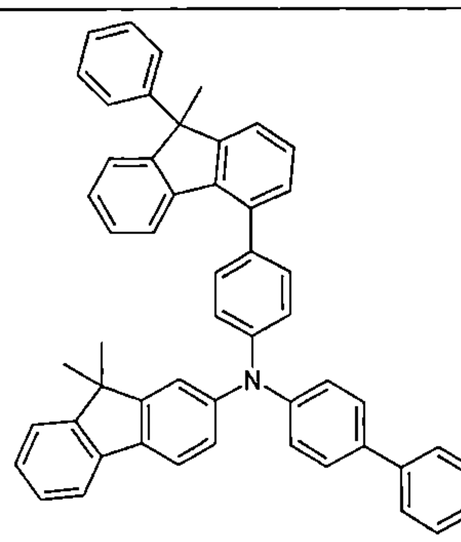
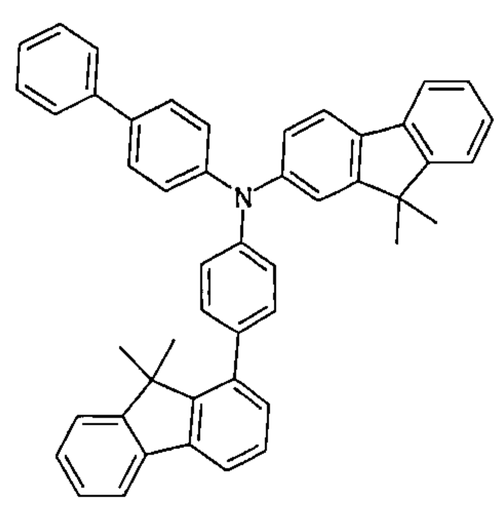
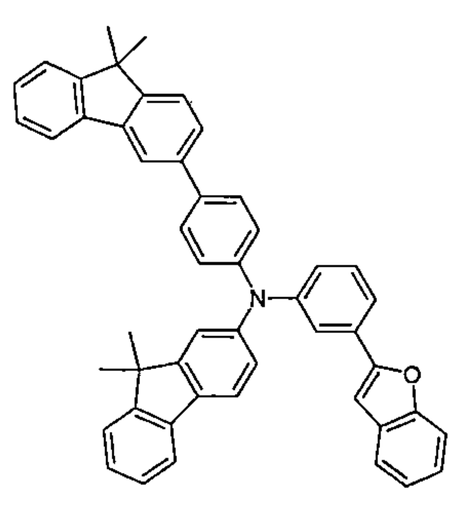


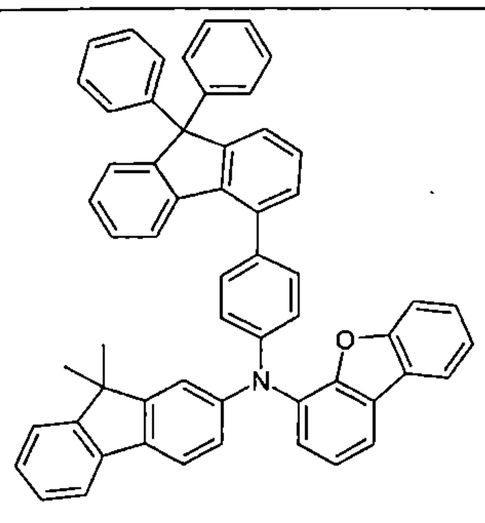
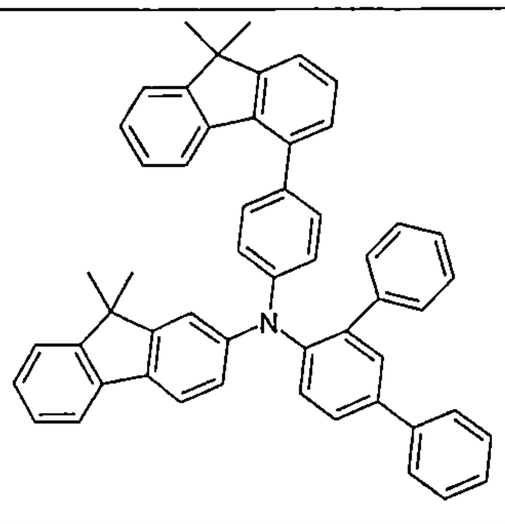
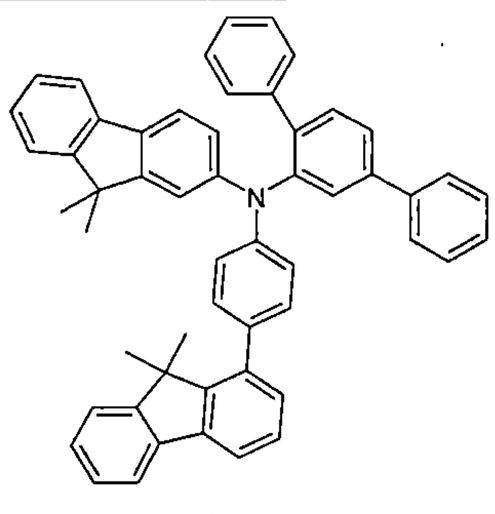
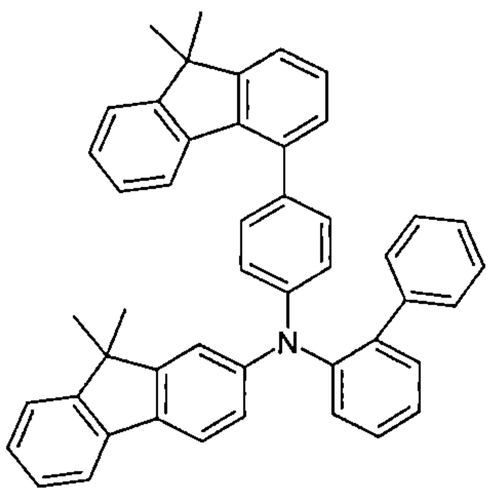
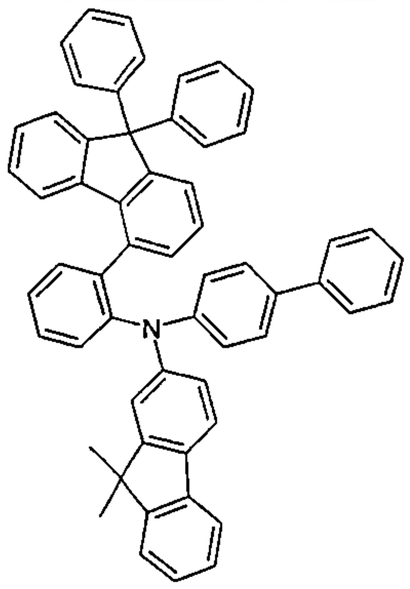
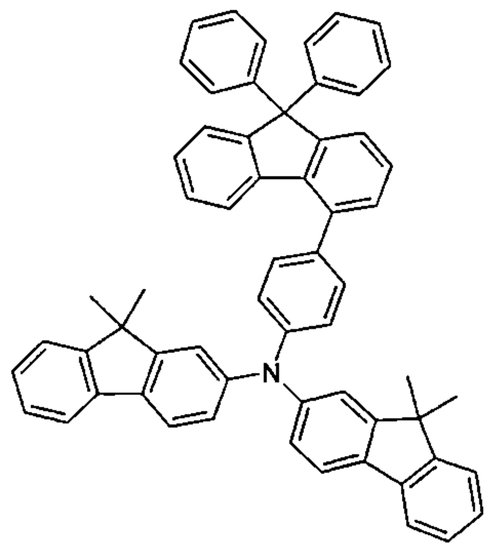
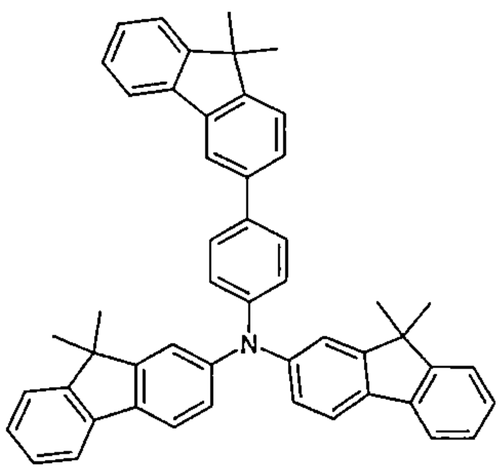
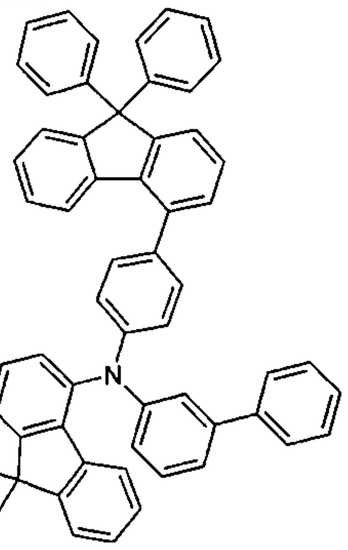
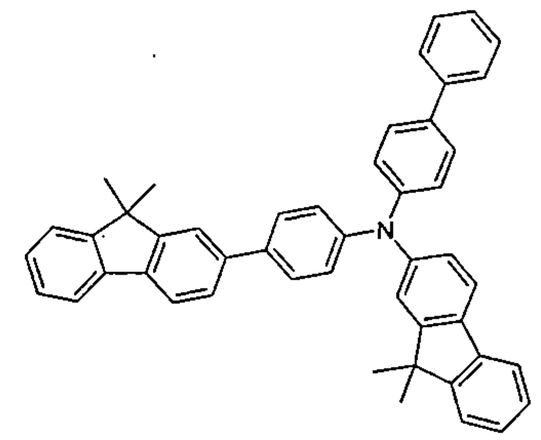
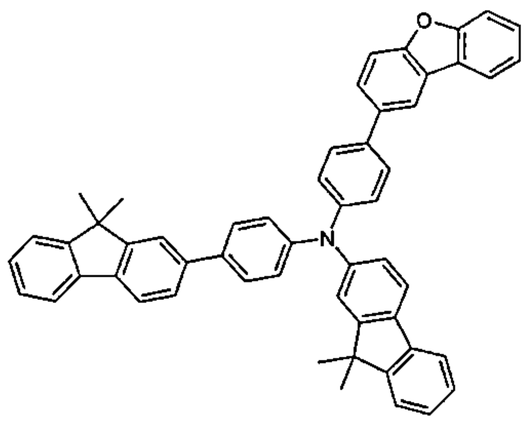
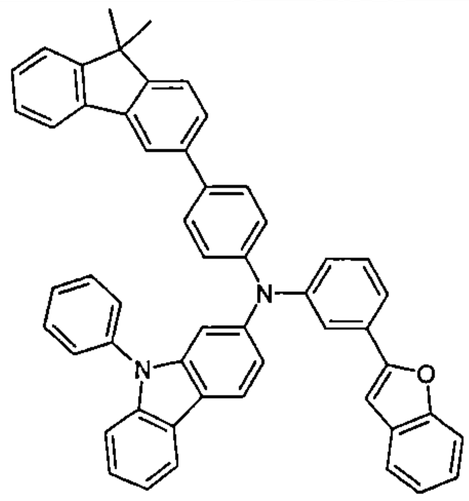
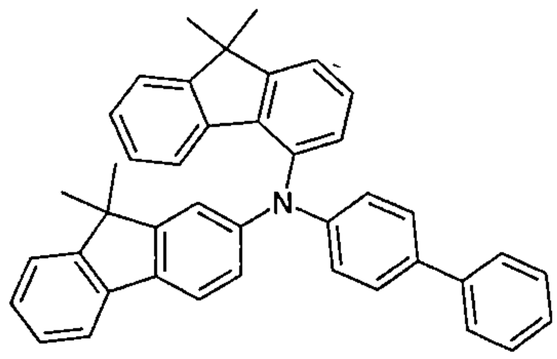
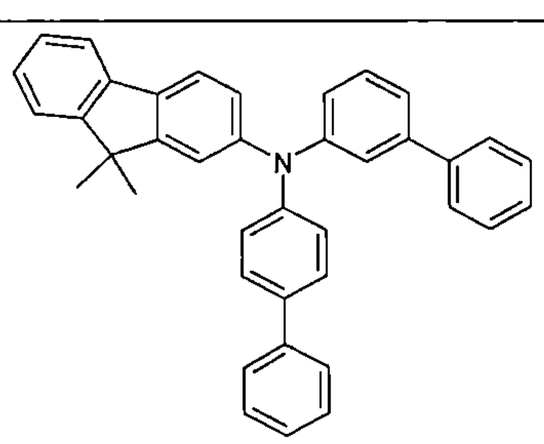
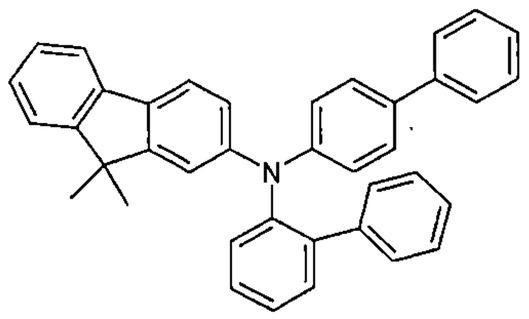
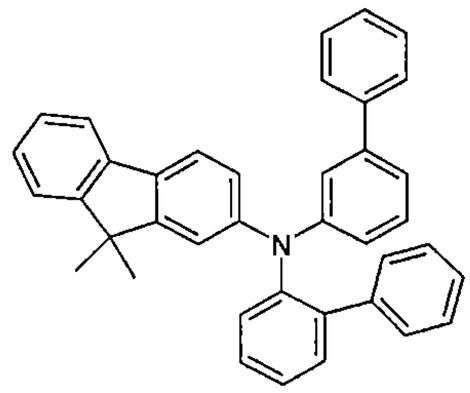
		
		
		
		
		
		
		

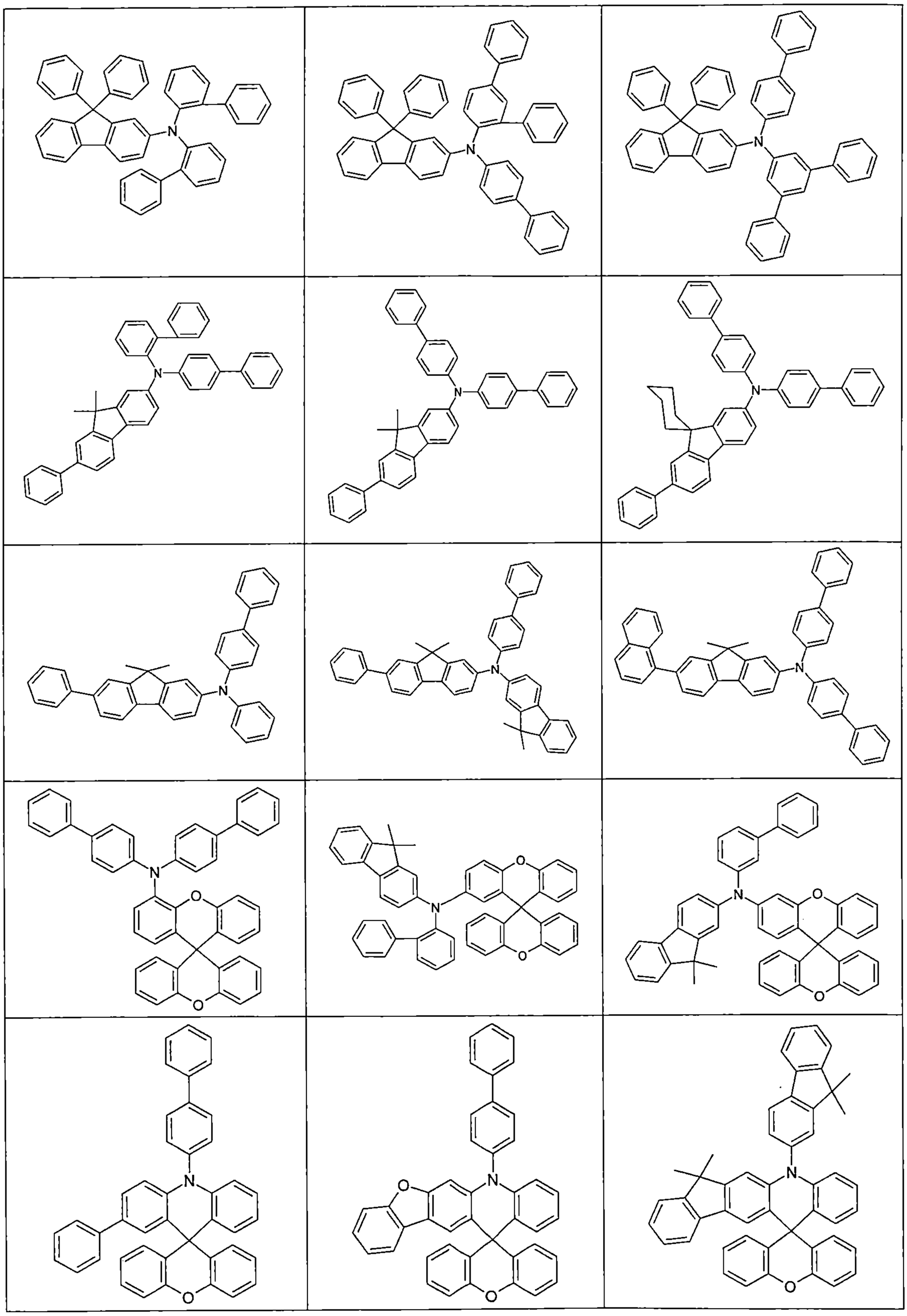
		
		
		
		
		
		

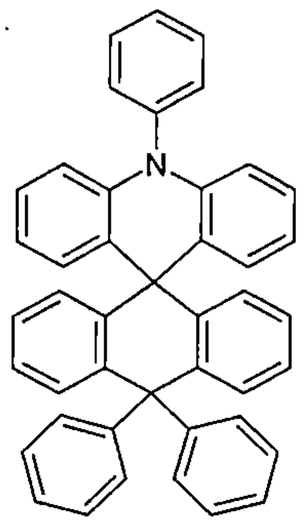
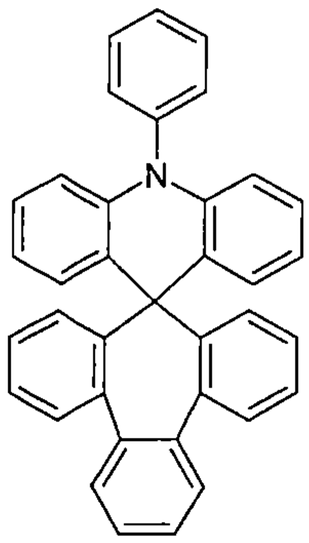
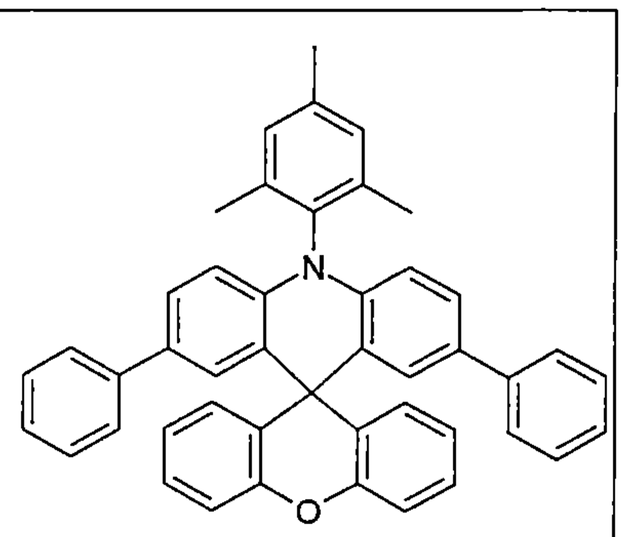
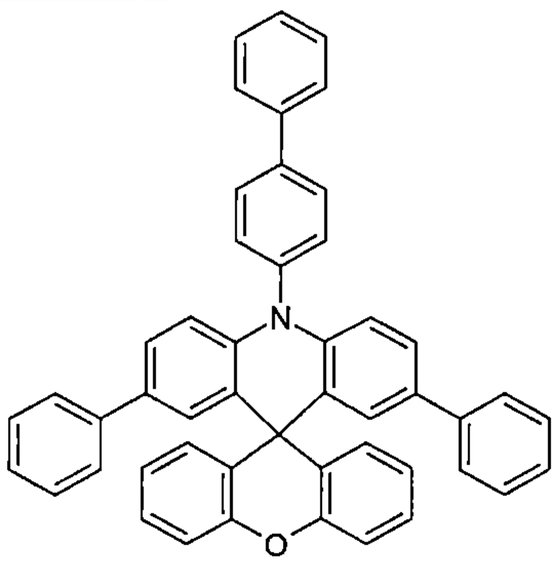
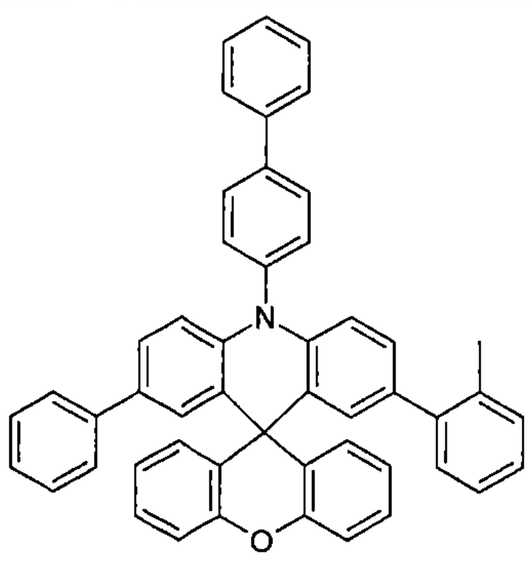
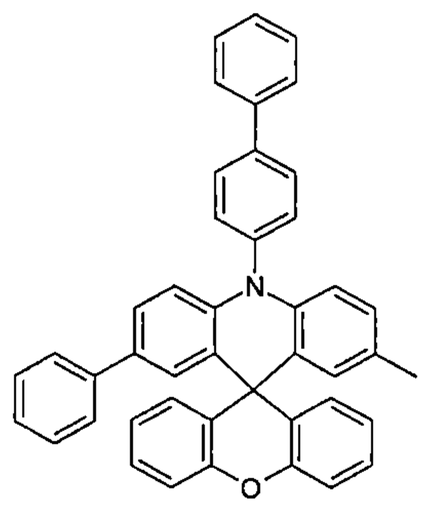
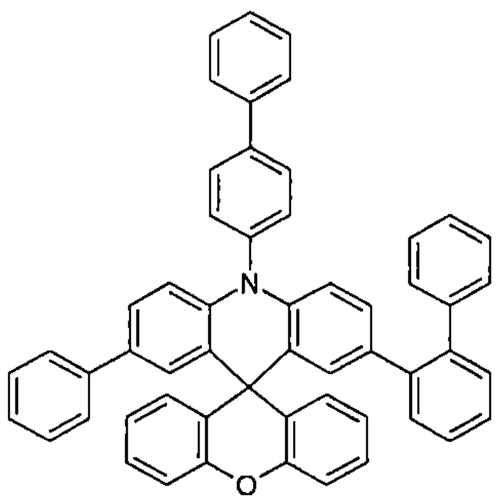
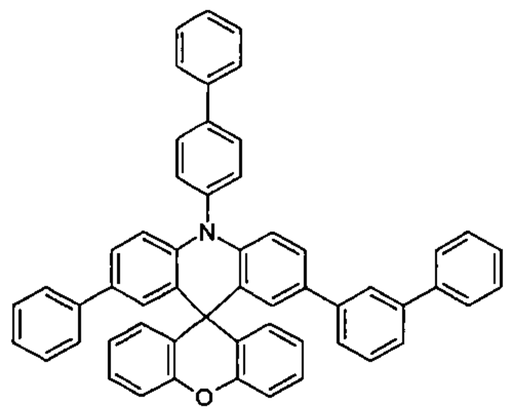
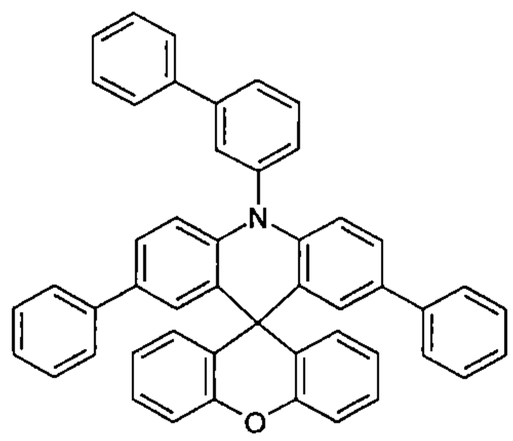
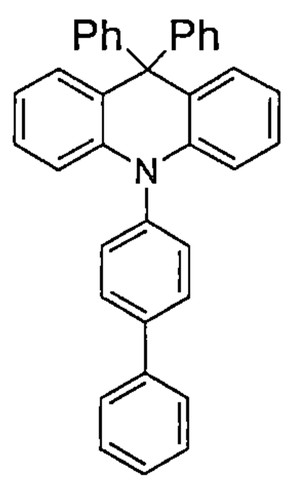
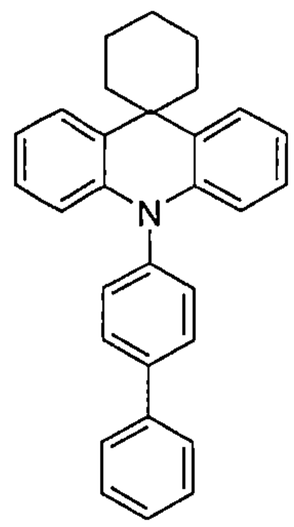
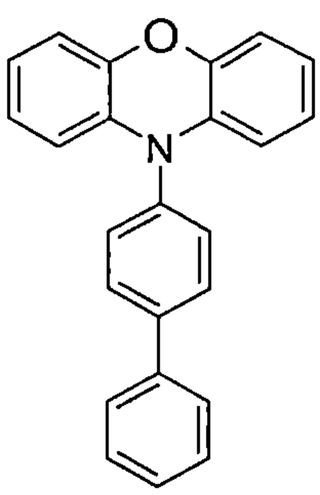
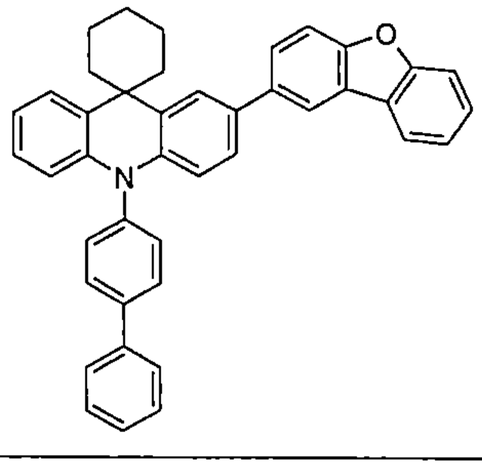
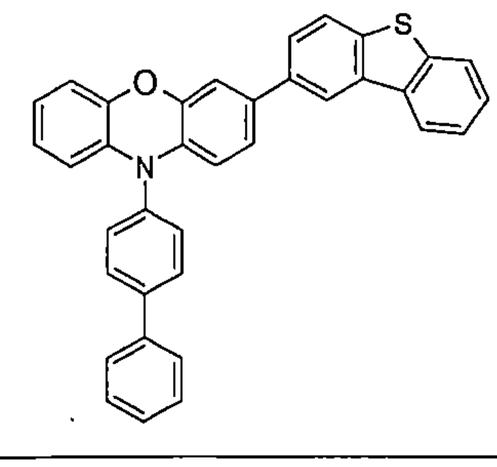
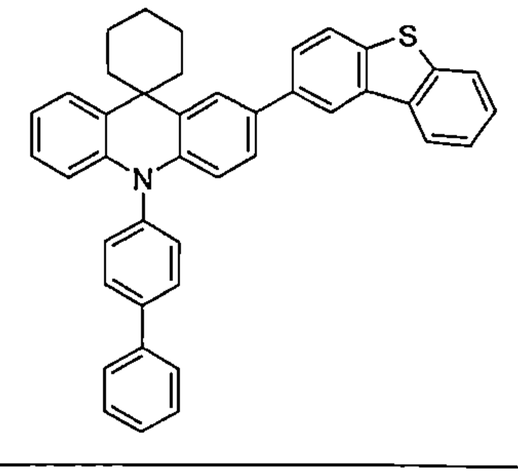
		
		
		
		
		

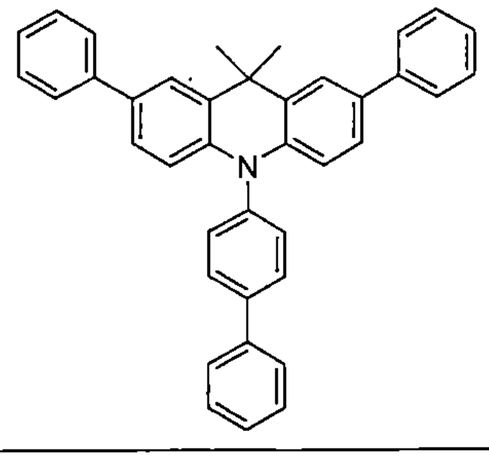
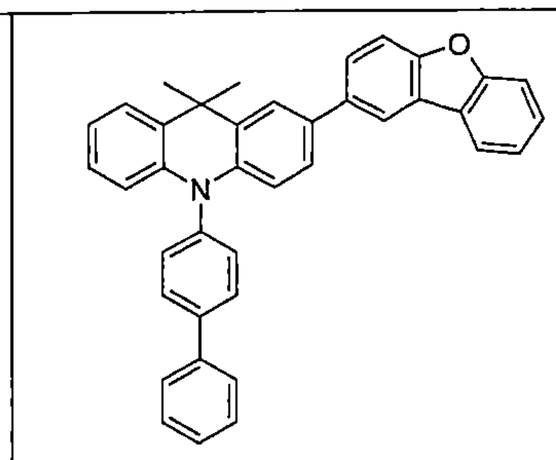
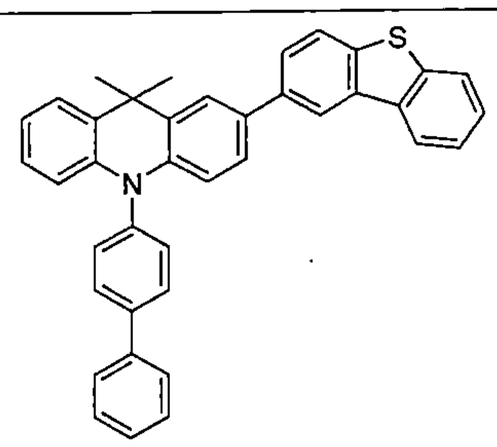
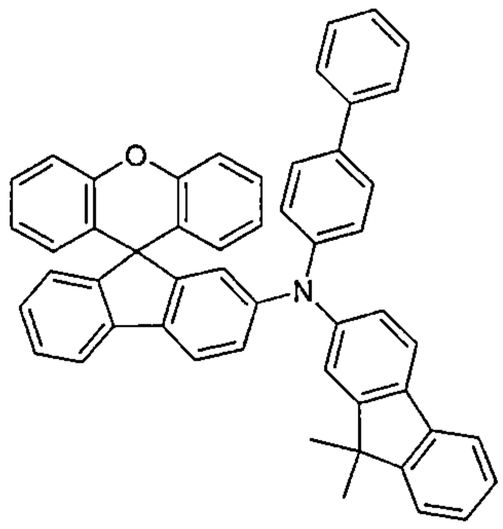
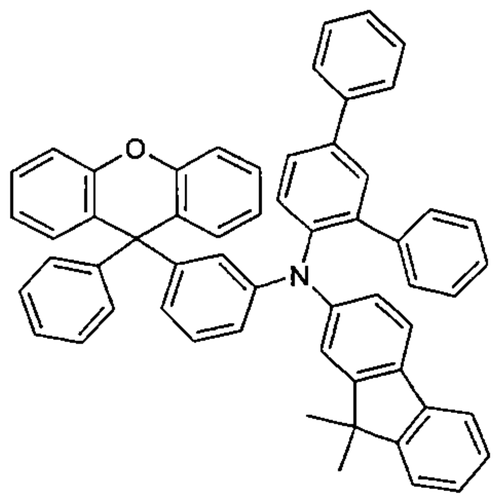
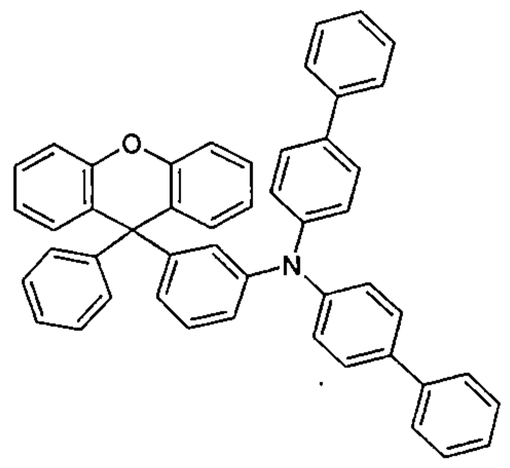
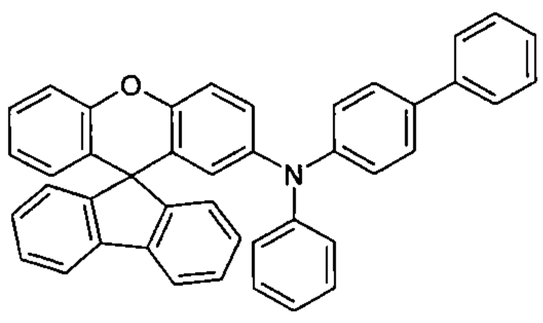
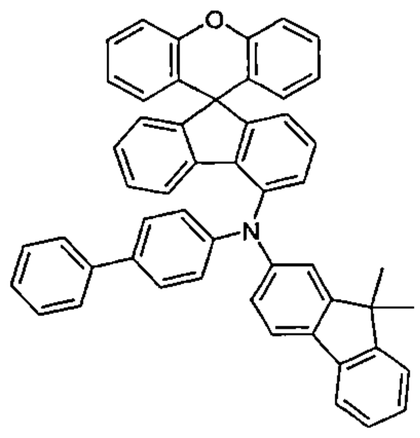
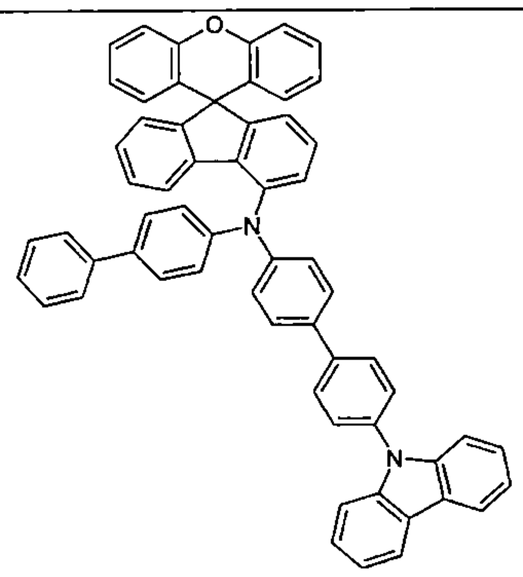
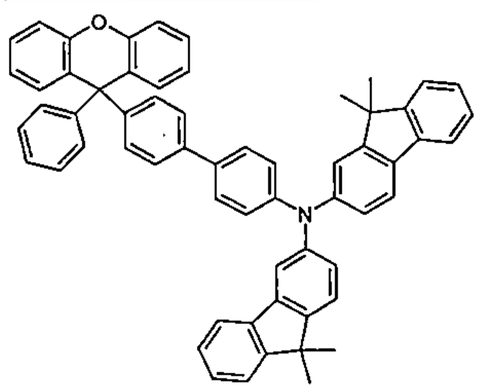
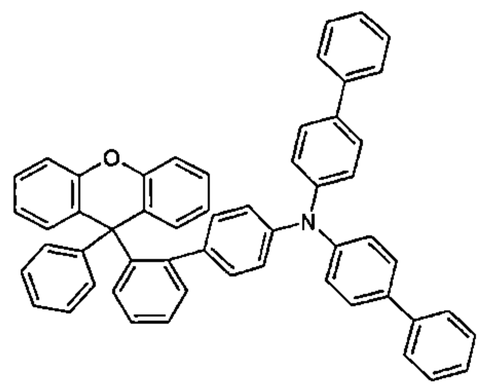
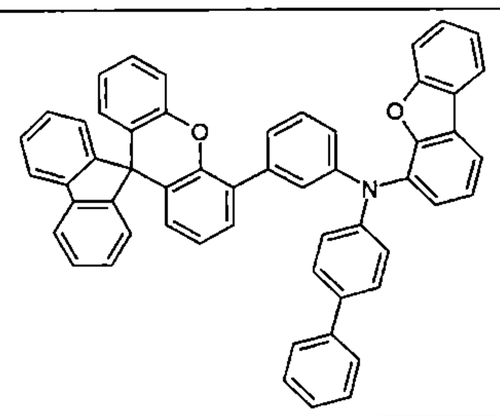
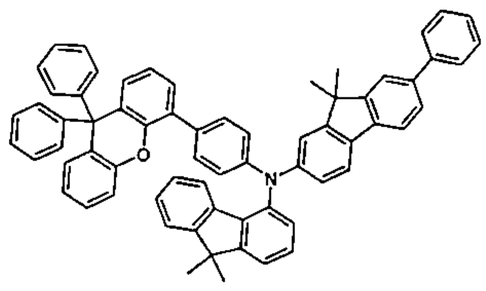
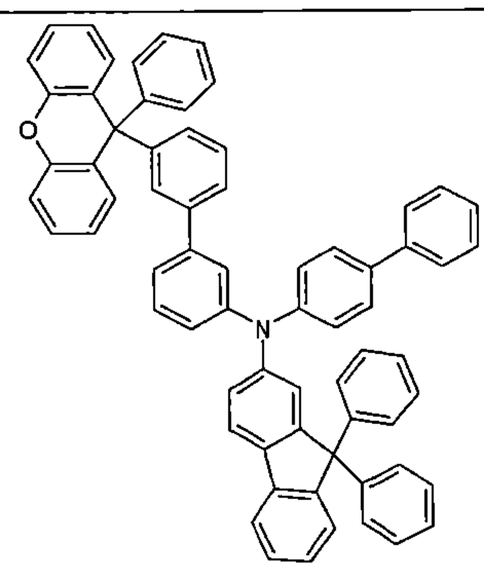
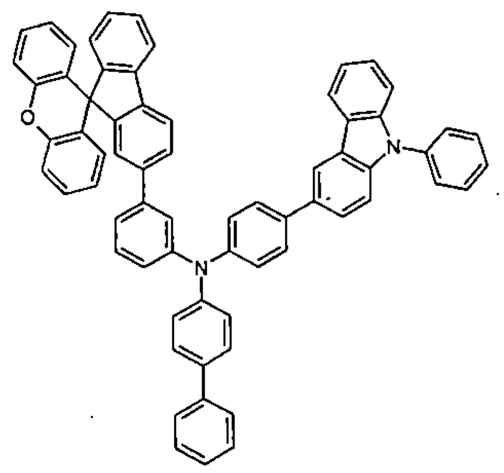


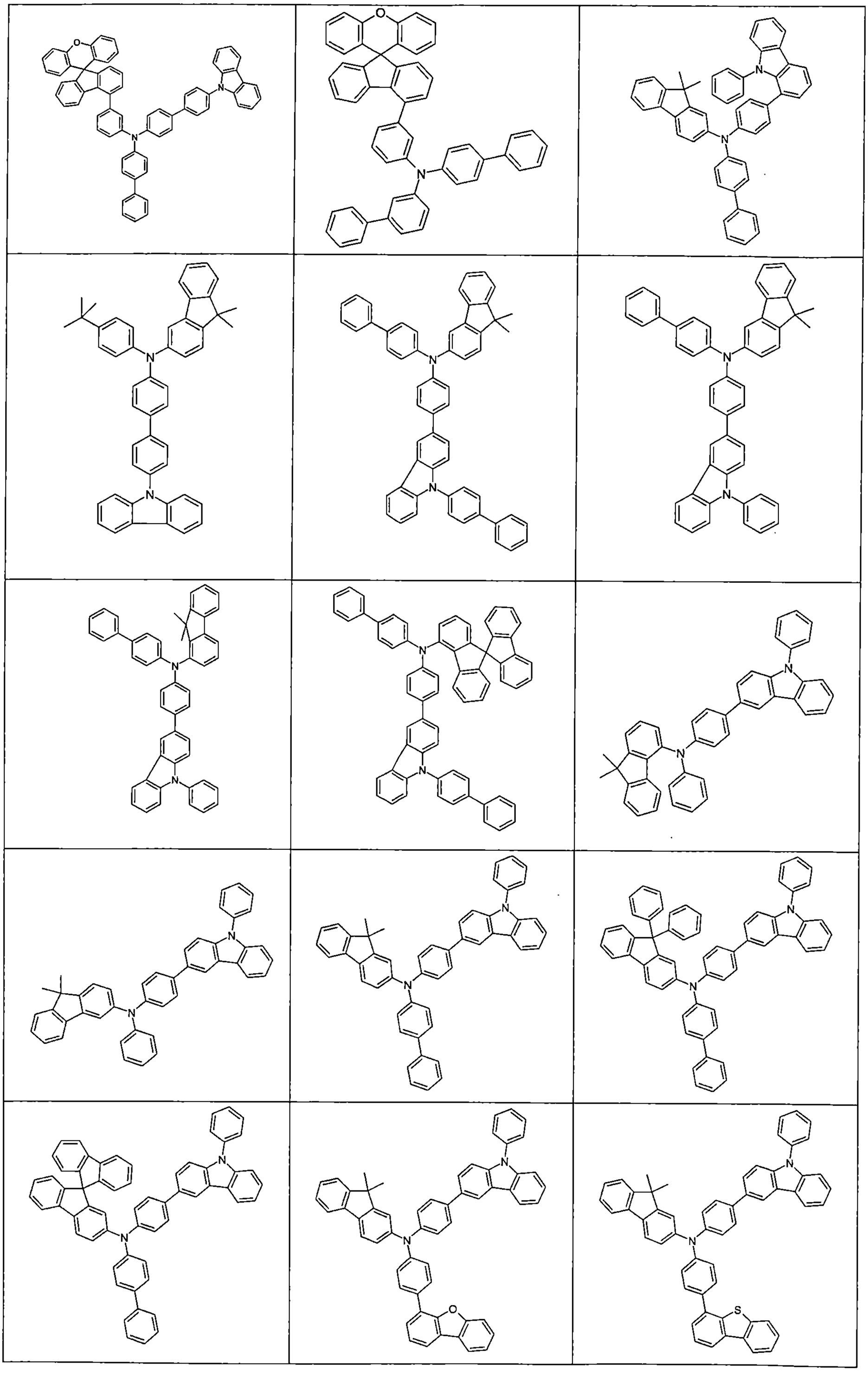
		
		
		
		
		

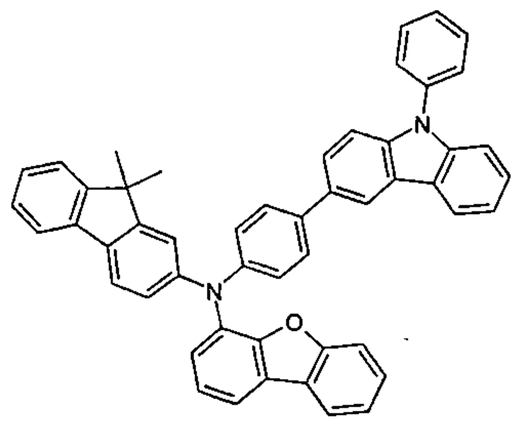
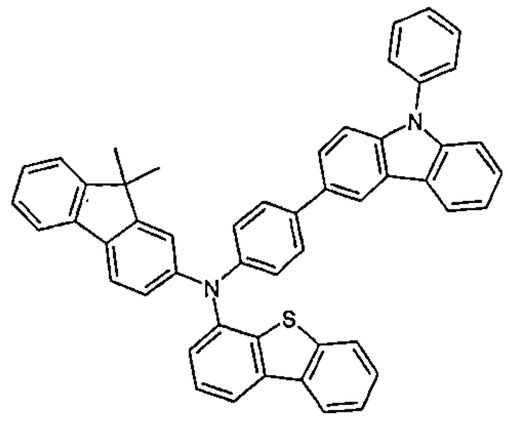
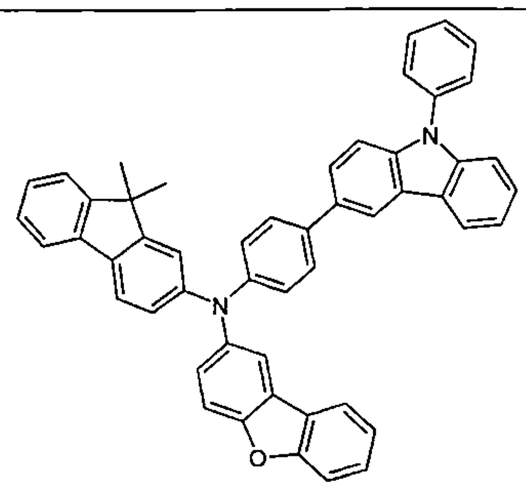
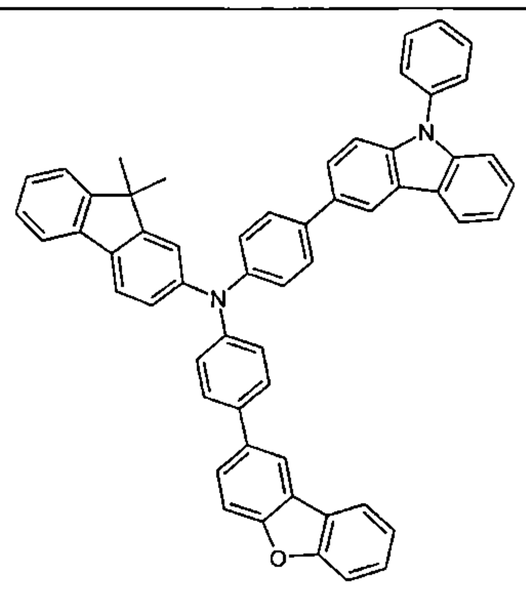
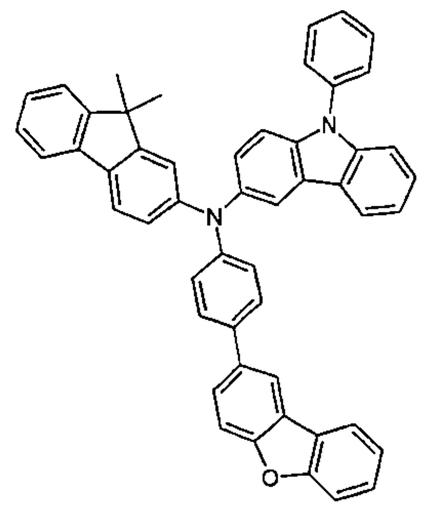
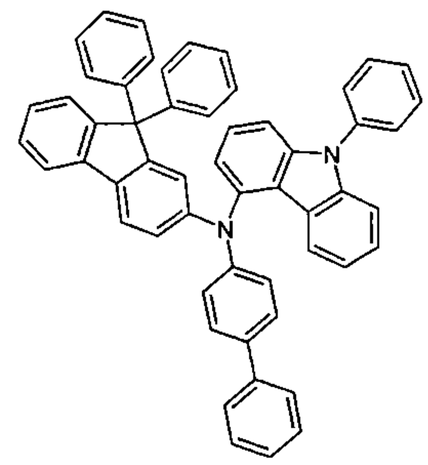
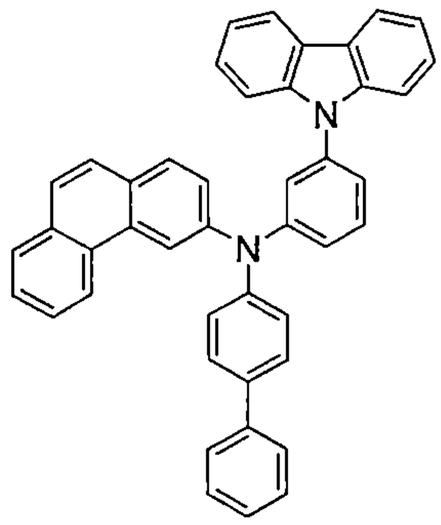
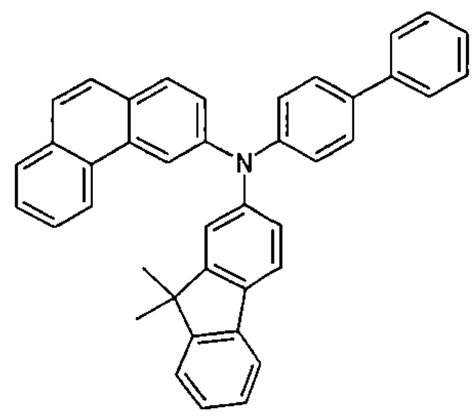
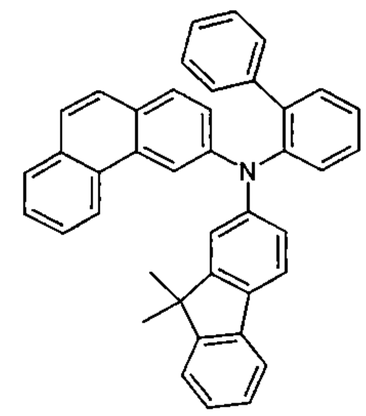
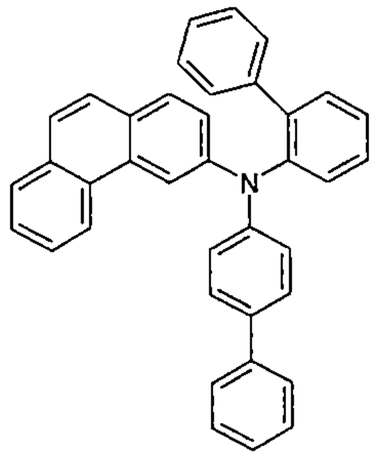
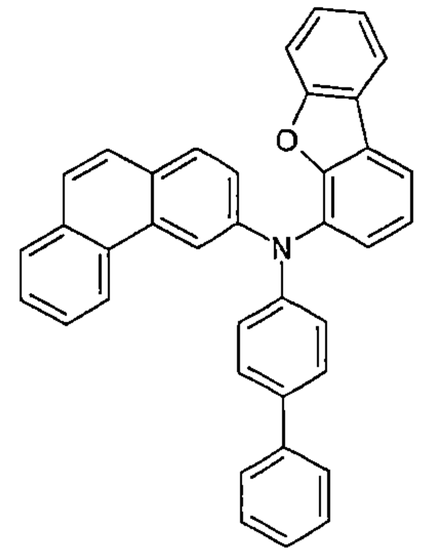
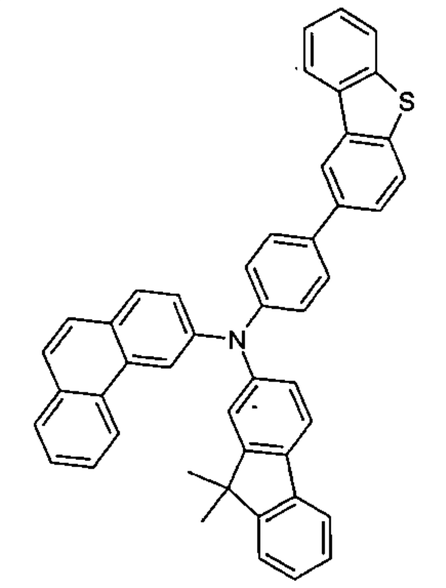
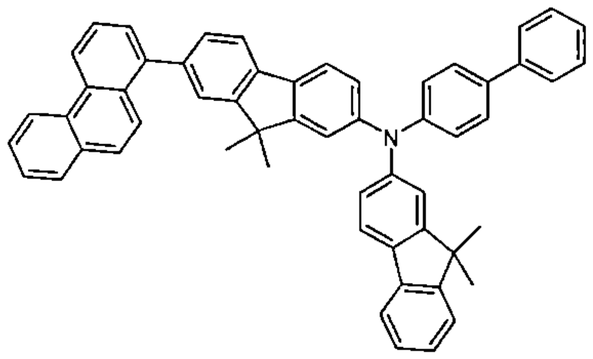
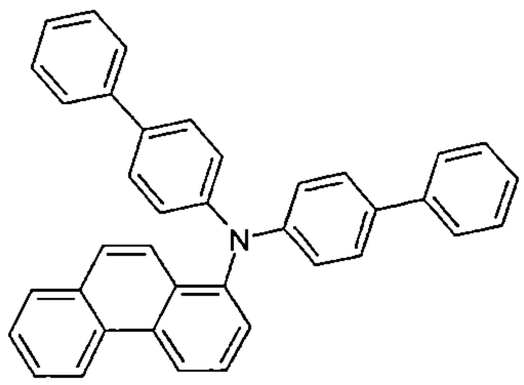
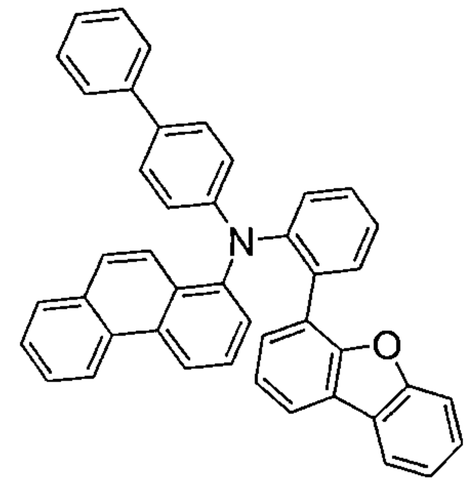
		
		
		
		
		

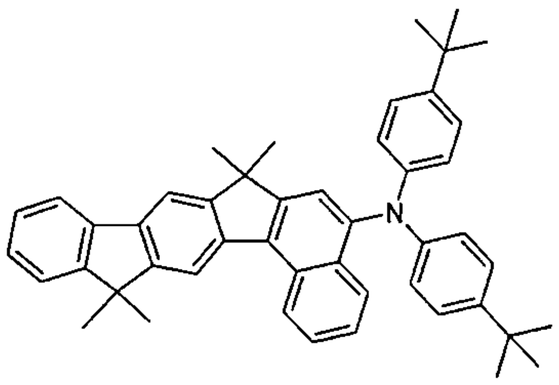
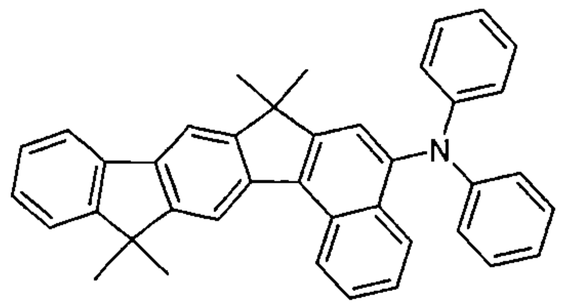
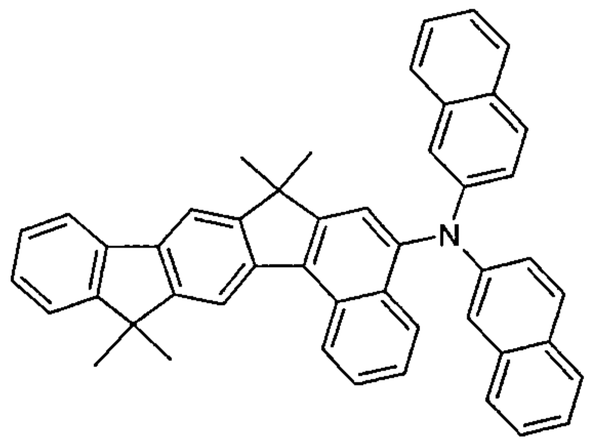
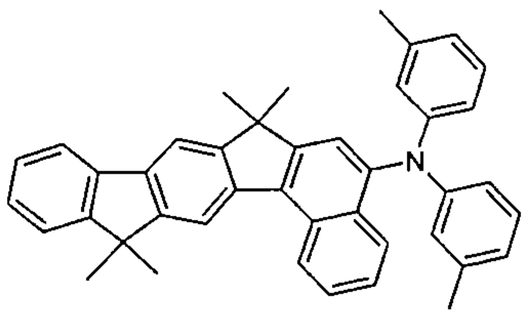
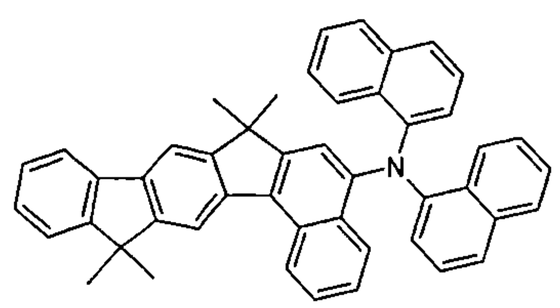
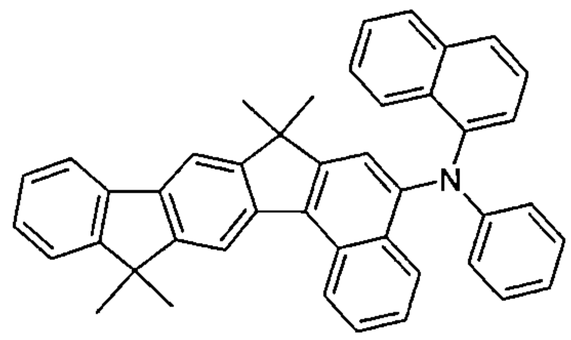
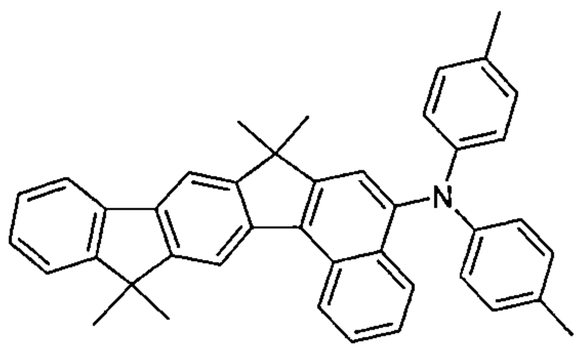
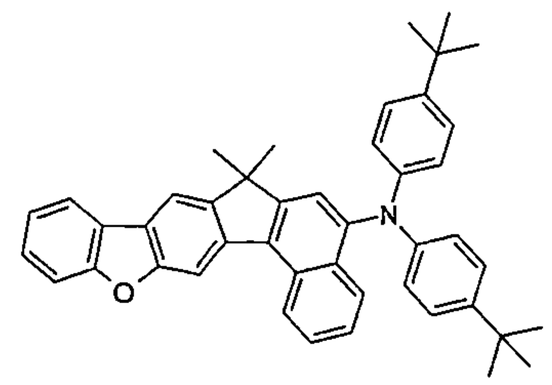
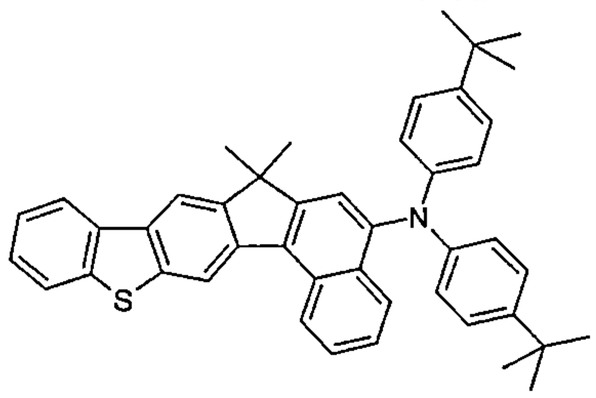
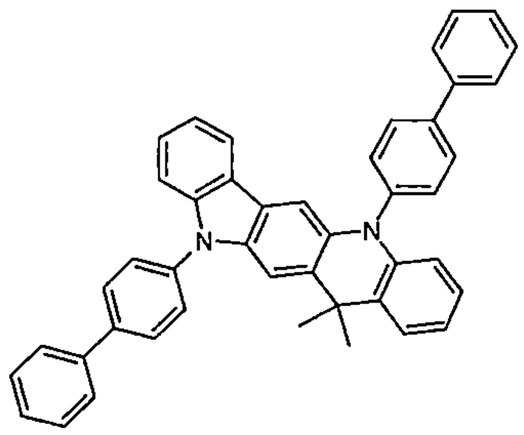
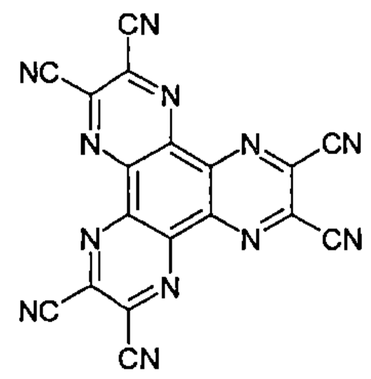
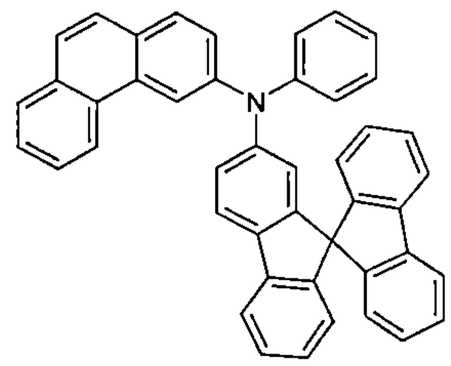
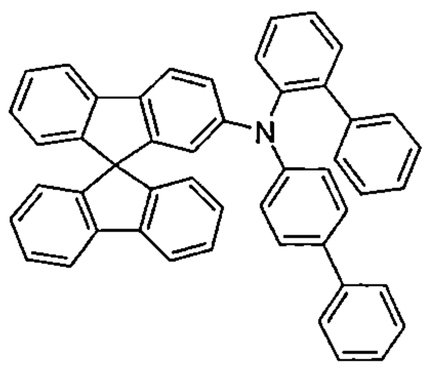
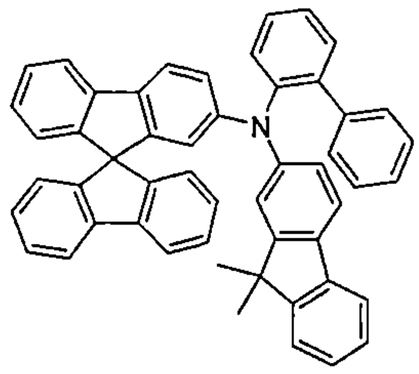
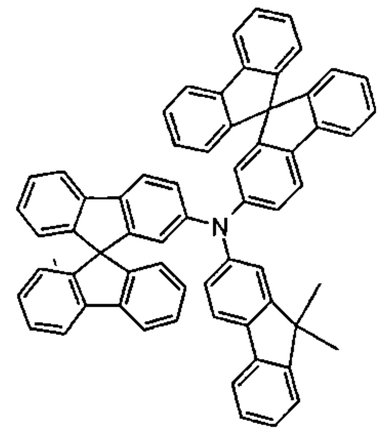
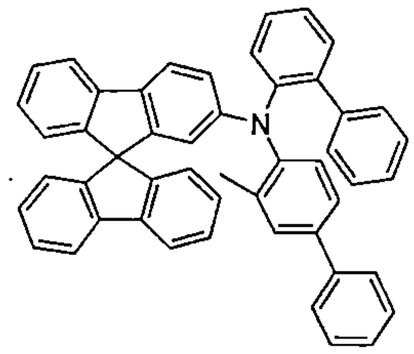
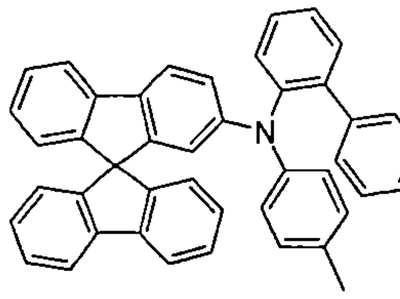
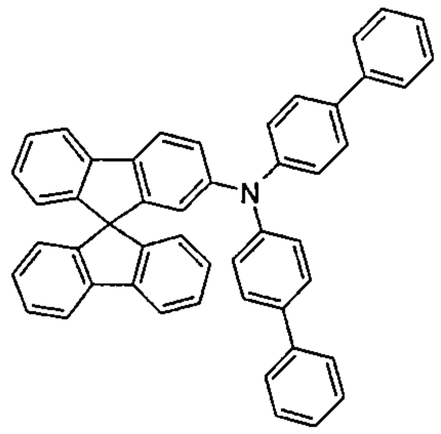


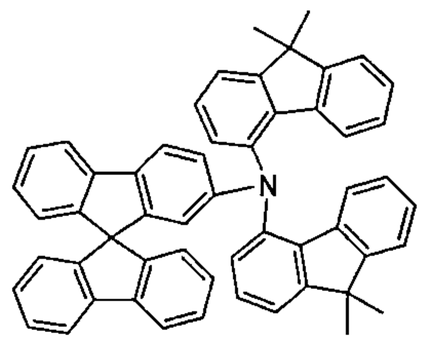
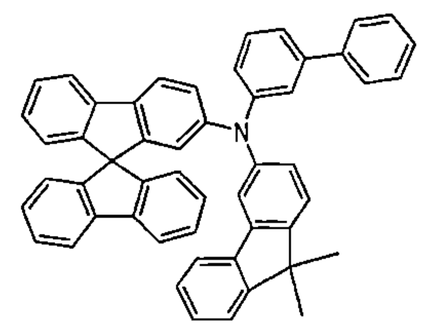
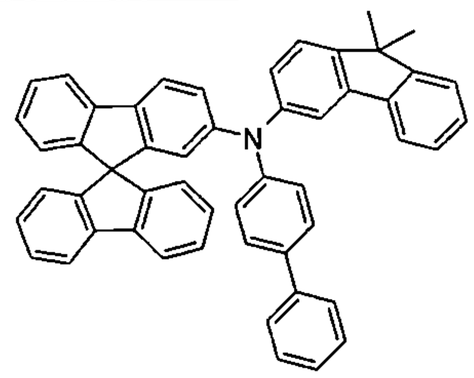
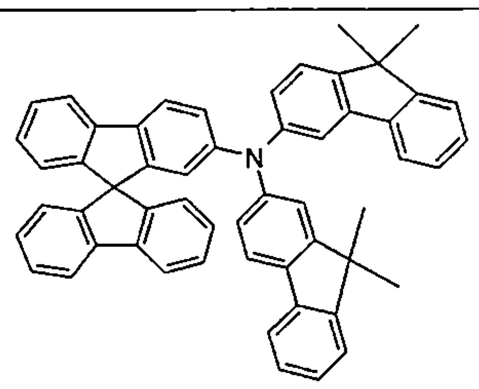
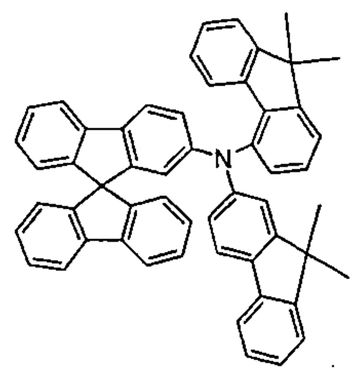
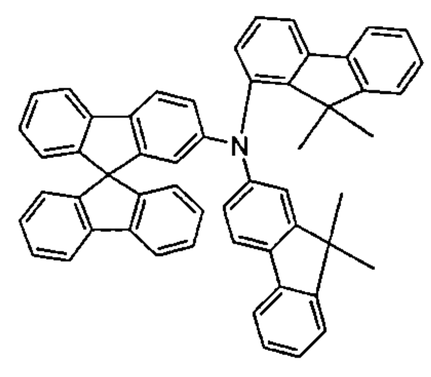
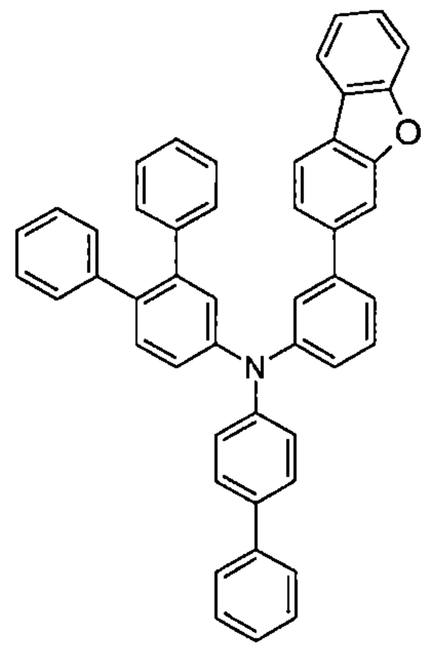
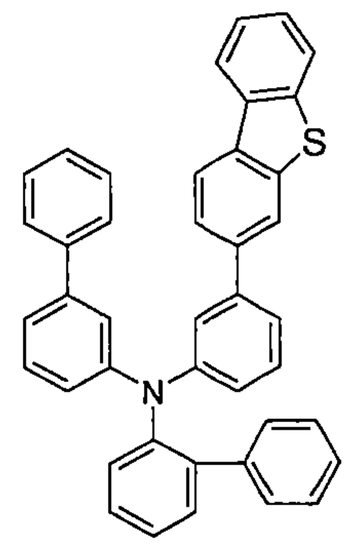
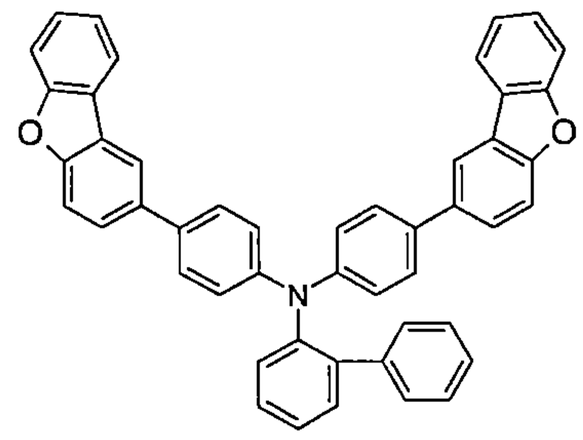
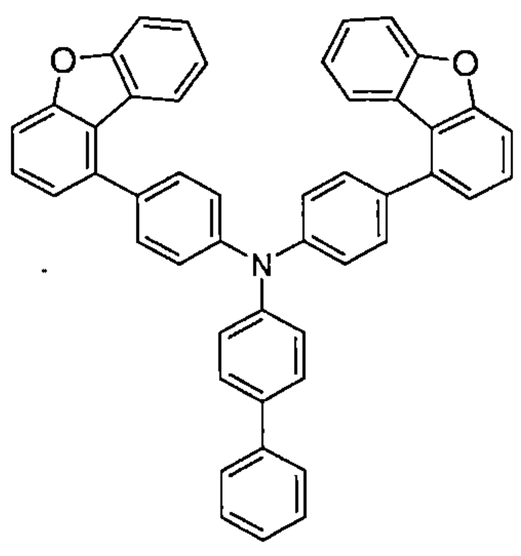
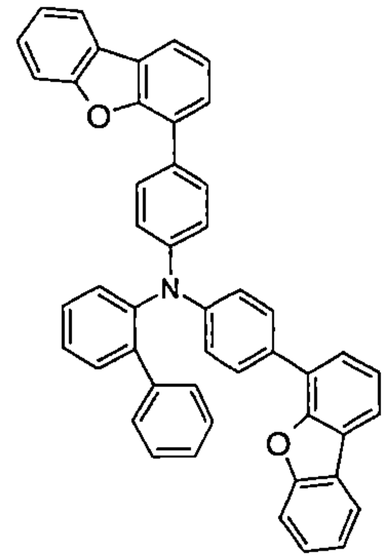
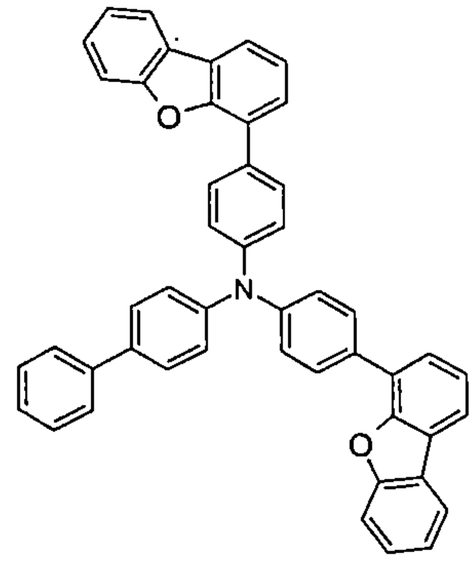
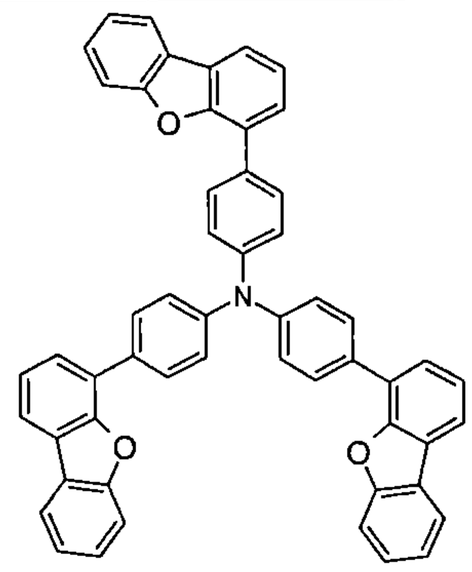
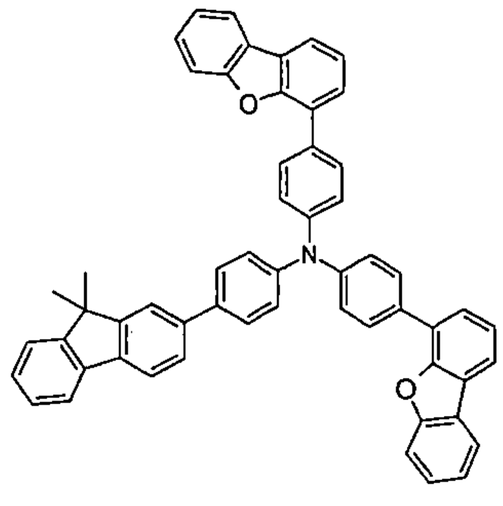
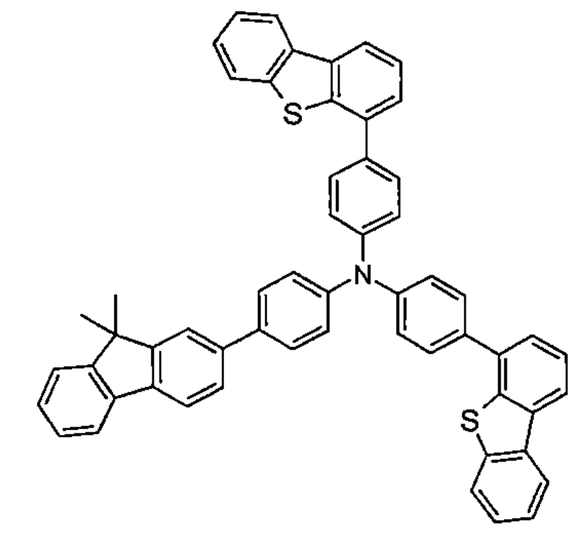
		
		
		
		
		

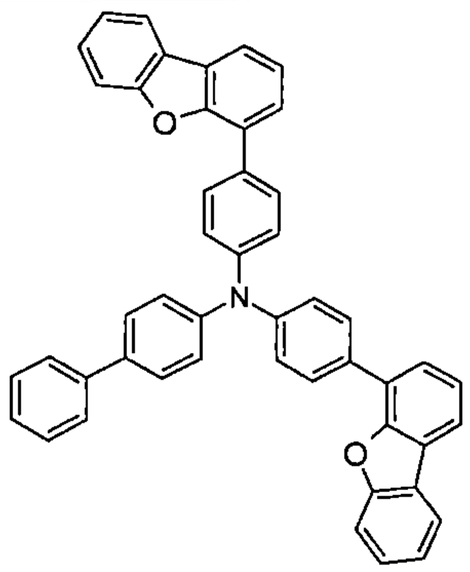
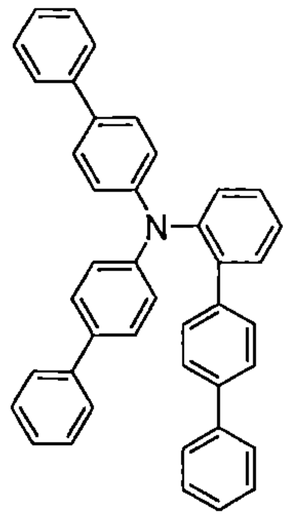
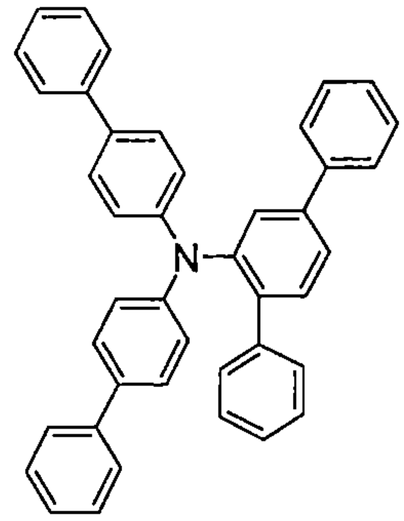
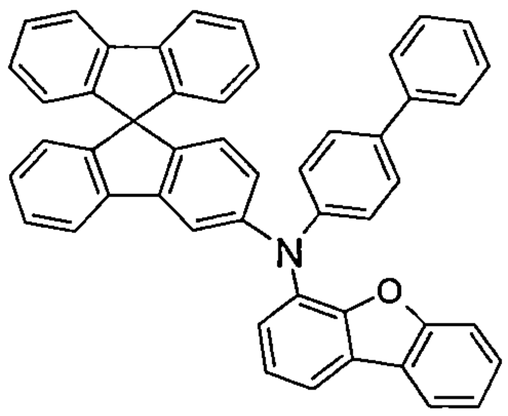
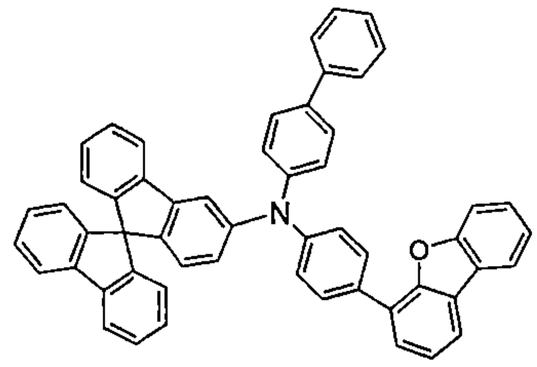
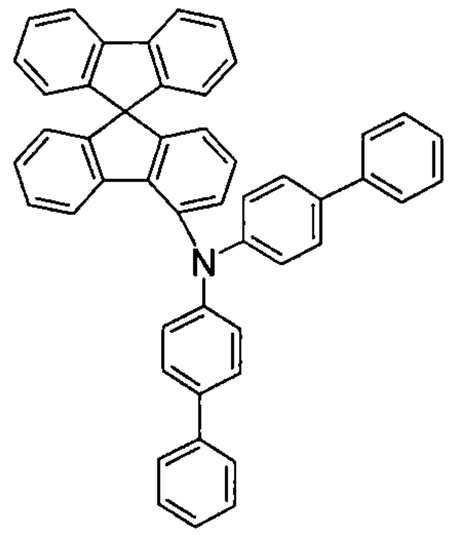
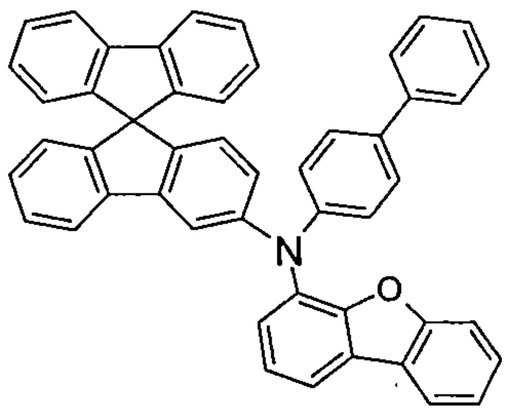
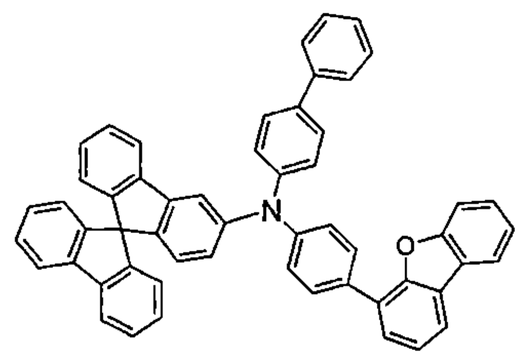
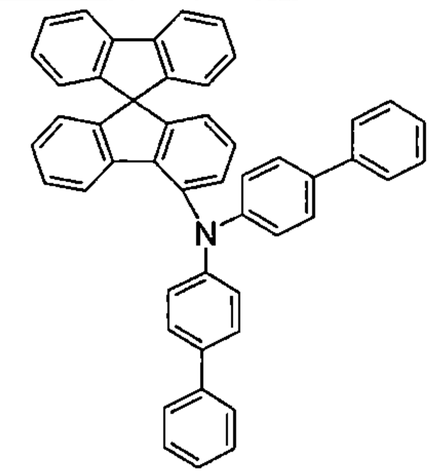
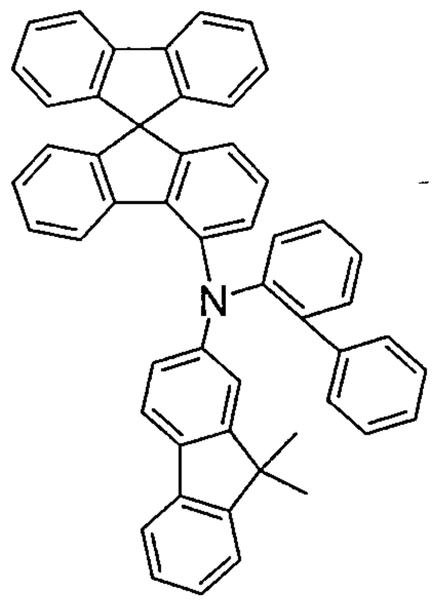
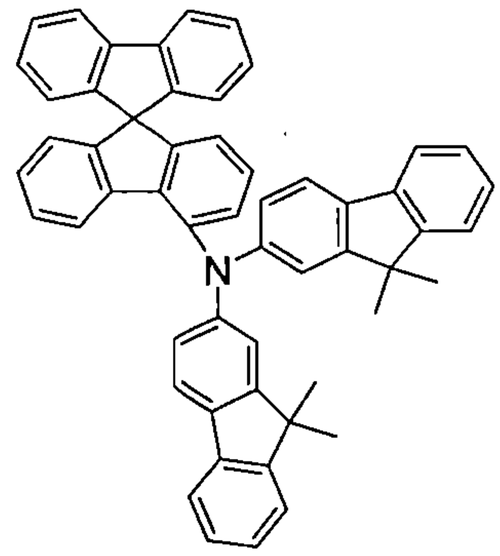
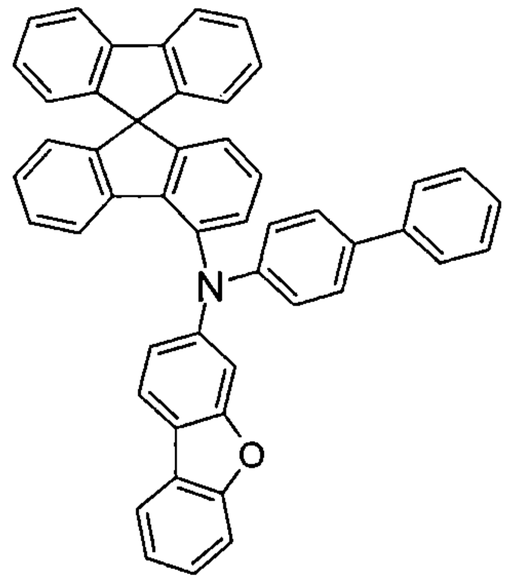
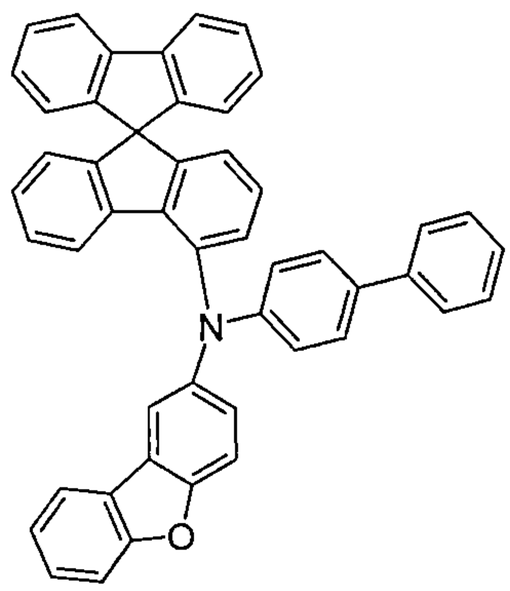
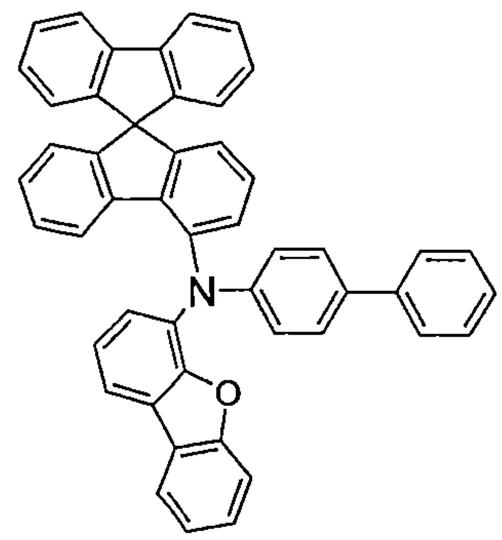
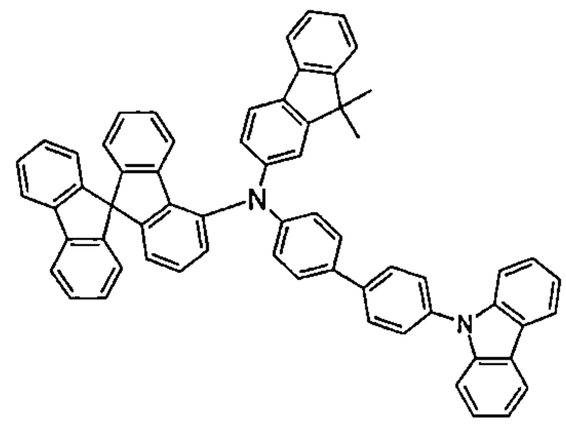
		
		
		
		
		

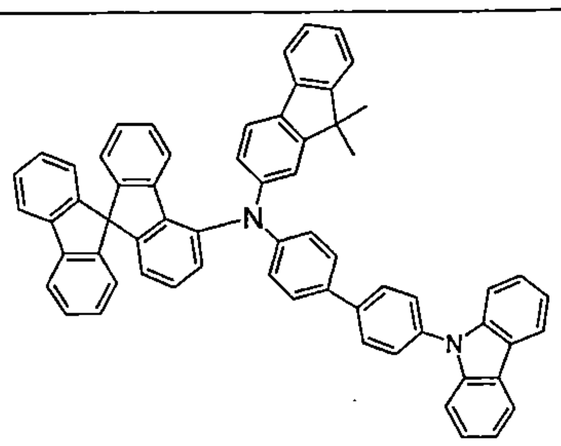
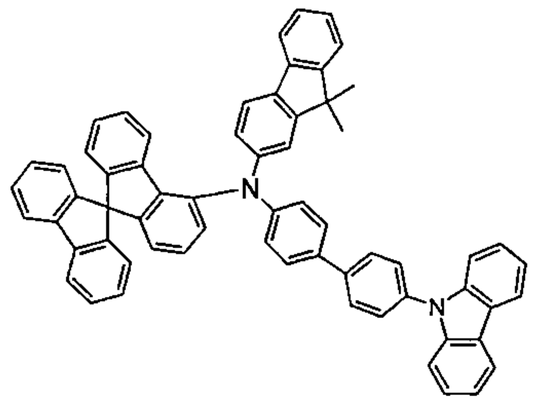
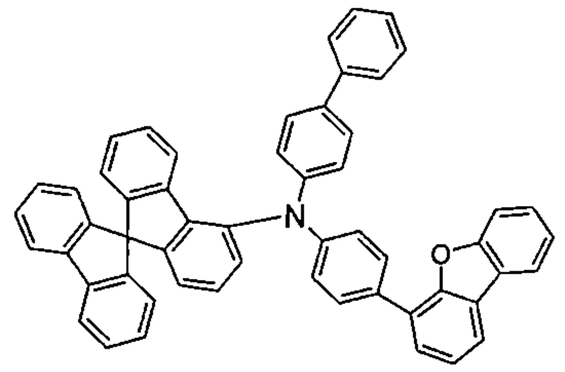
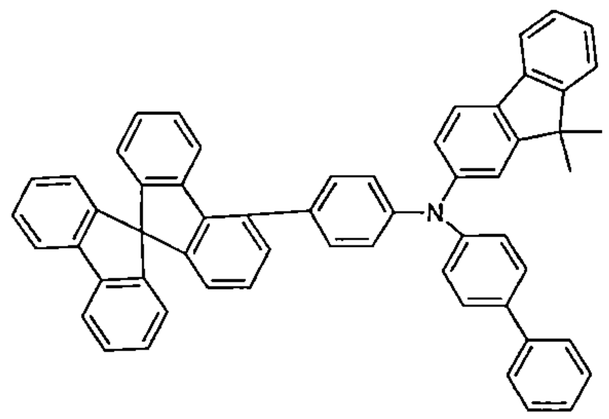
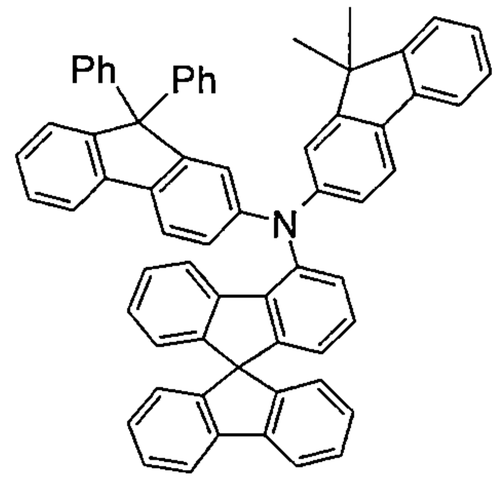
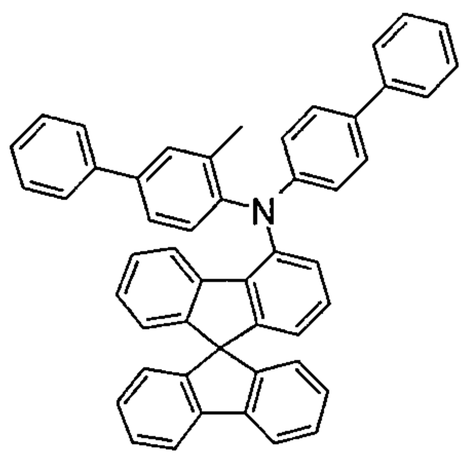
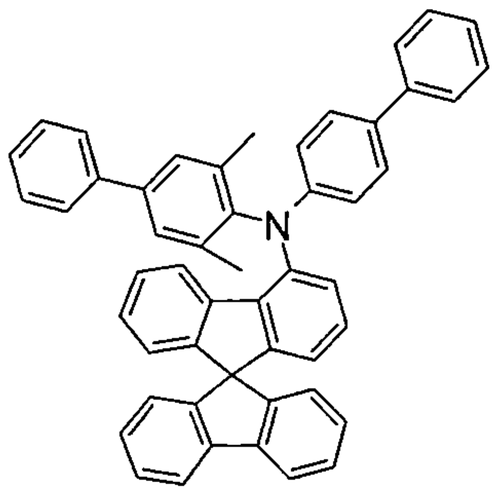
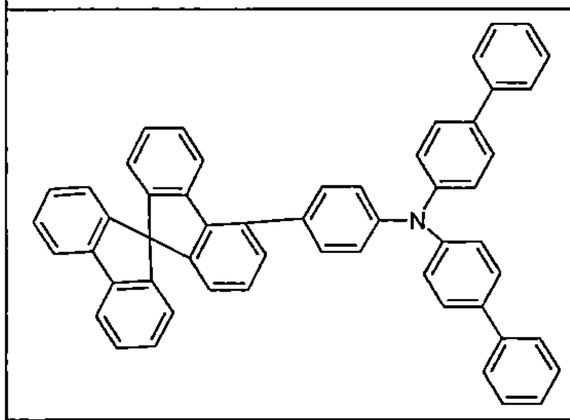
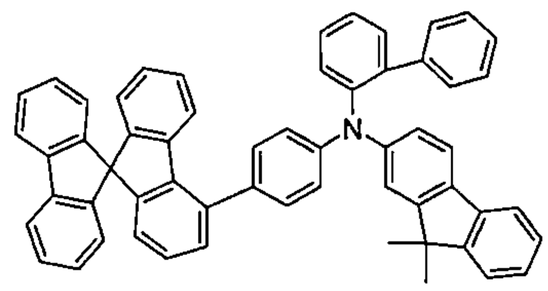
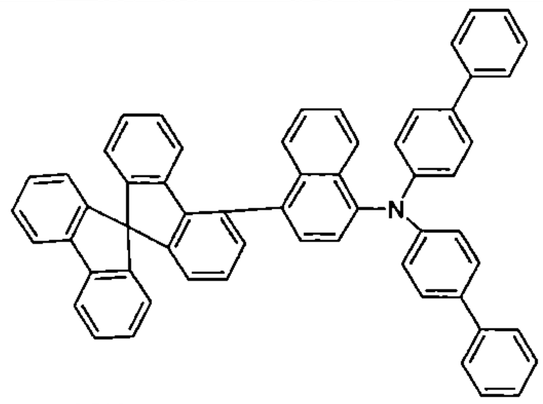
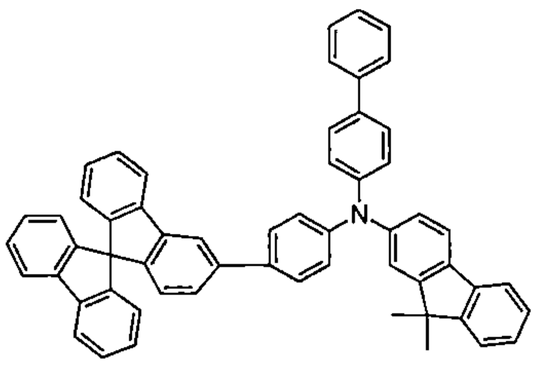
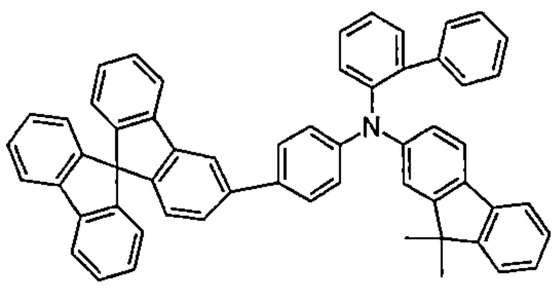
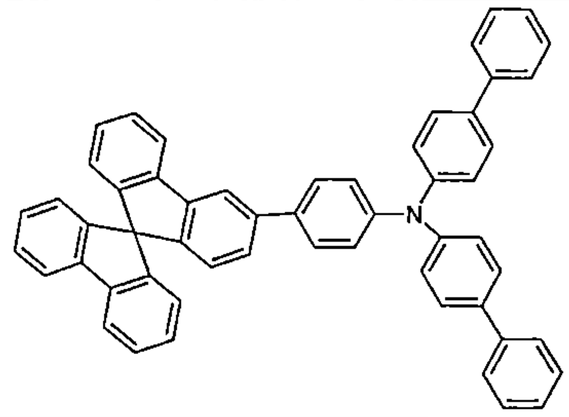
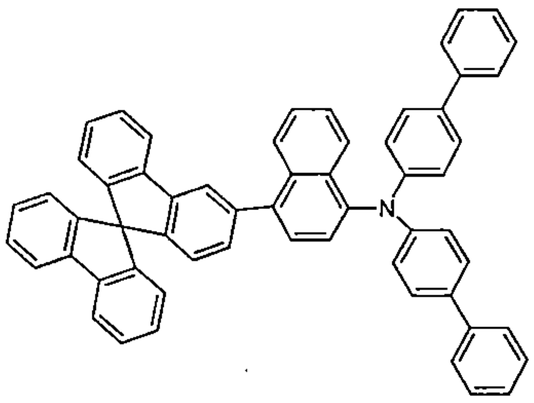
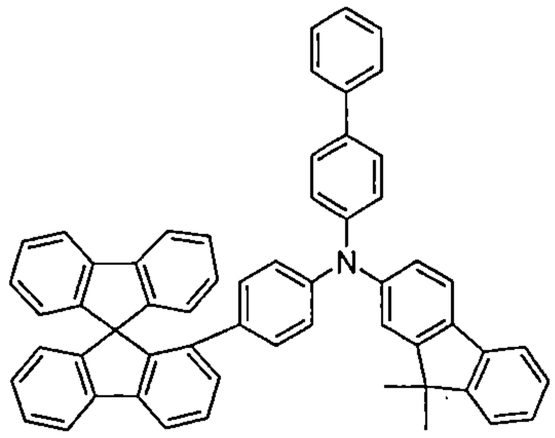
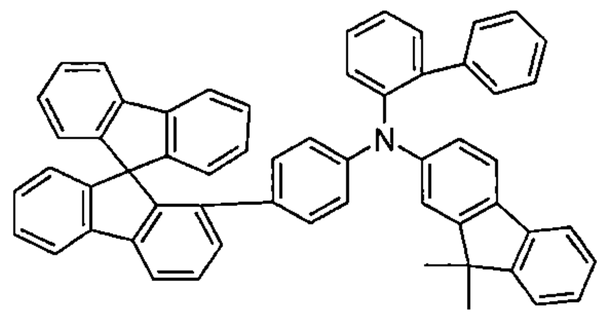


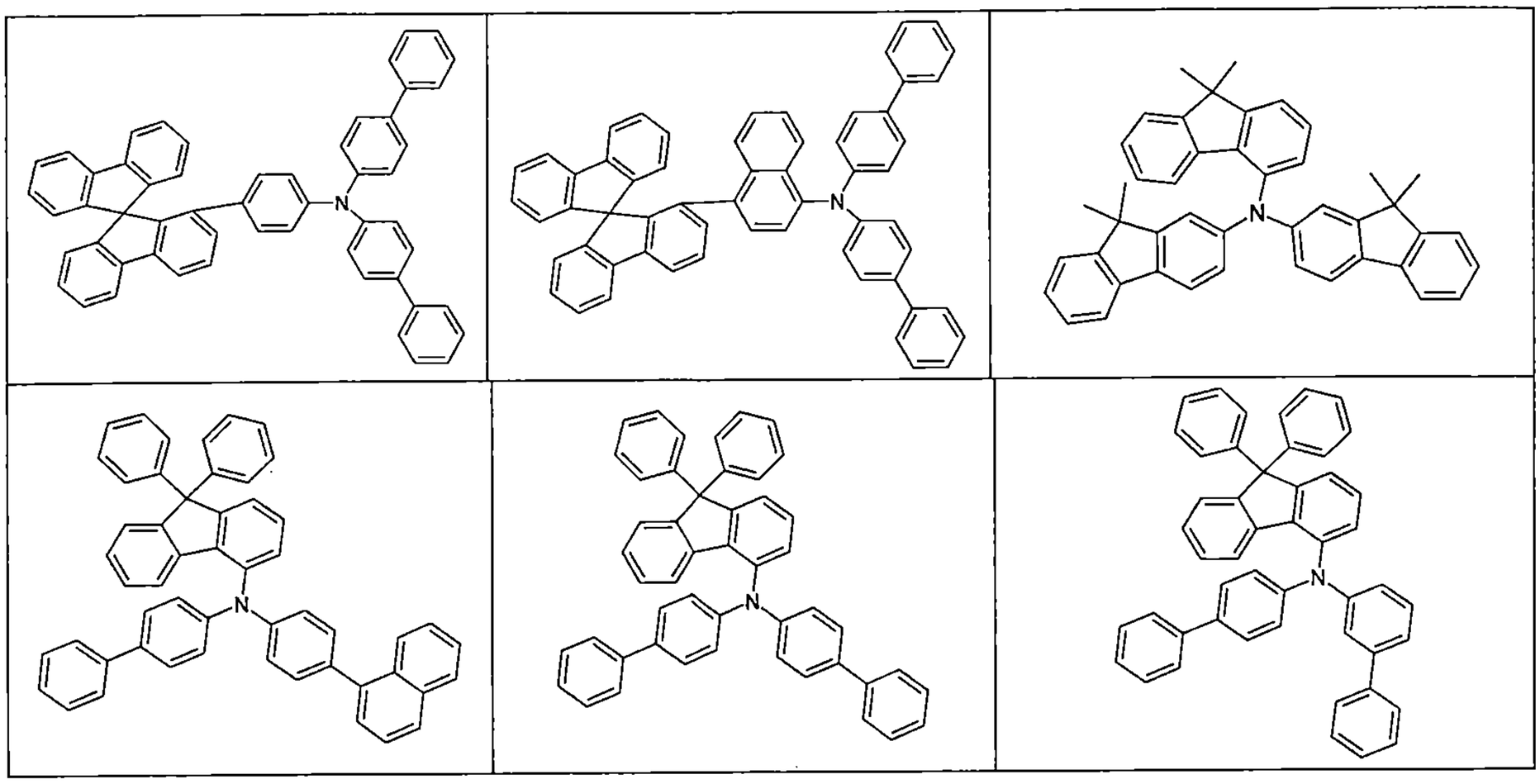
		
		
		
		
		



[0146] 多層同樣可能導入二層發光層之間，其具有阻擋激子的功能及/或控制電致發光裝置內的電荷平衡及/或發生電荷(電荷發生層，例如，在具有二或多層發光層的層系統內，例如，於發白光的 OLED 組件內)。然而，應當指出的是，並非每一此等層皆需存在。

[0147] 在此情況下，有機電致發光裝置可能含有一層發光層，或是其可能含有多層發光層。若有多層發光層存在，則彼等宜具有整體在 380 nm 及 750 nm 間之合計為多個的發光最大值，而整體導致白色發光，換言之，有可發螢光或發磷光的各種發光化合物被用於發光層。特別較佳的是三層系統，其中該三層呈現出藍色、綠色及橘色或紅色的發光(有關基本的結構，參見，例如，WO 2005/011013)；或是具有三層以上發光層的系統。該亦統亦可為混合系統，其中有一或多層係發螢光且有一或多層係發磷光的。發白光的有機電致發光裝置可用於照明的應用領域或是與濾色器一起用於全色彩顯示器。

[0148] 於本發明之一較佳體系中，有機電致發光裝置在一或多層的發光層內包含本發明之金屬錯合物作為發光化合物。

[0149] 當本發明之金屬錯合物用作為發光層內的發光化合物時，其宜與一或多個基質材料併用。本發明之金屬錯合物與基質材料之混合物包含 0.1 至 99 體積%(宜為 1 至 90 體積%，尤其宜為 3 至 40 體積%且尤指 5 至 15 體積%)之本發明金屬錯合物，基於發光物及基質材料之整體混合物。相對應地，該混合物包含 99.9 至 1 體積%(宜為 99 至 10 體積%，更佳為 97 至 60 體積%且尤指 95 至 85 體積%)之基質材料，基於發光物及基質材料之整體混合物。

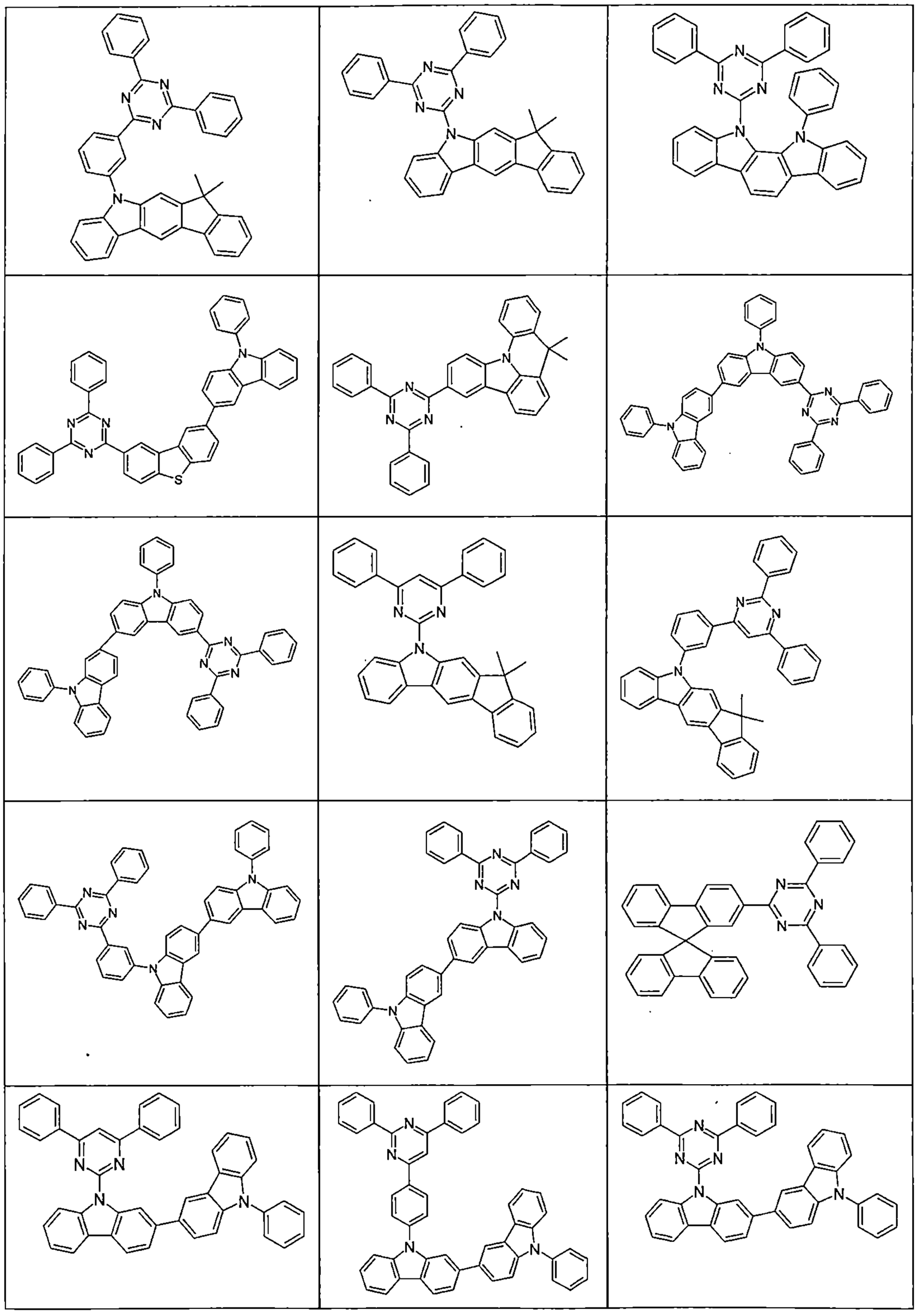
[0150] 所使用之基質材料通常可為根據先前技藝已知可供此目地之用的任何材料。基質材料的三重態能級(triplet level)宜高於發光物的三重態能級。

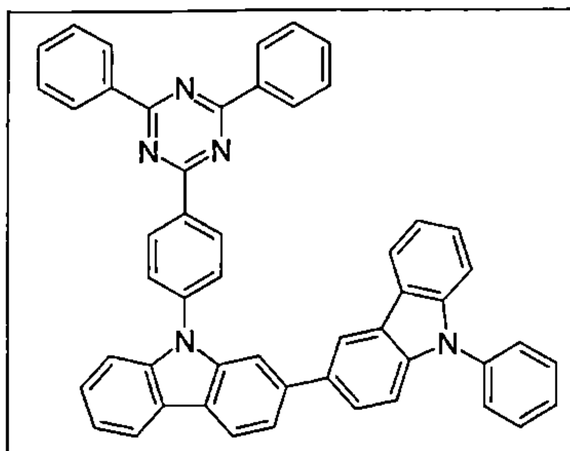
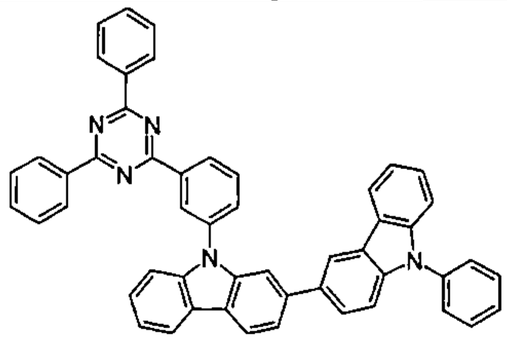
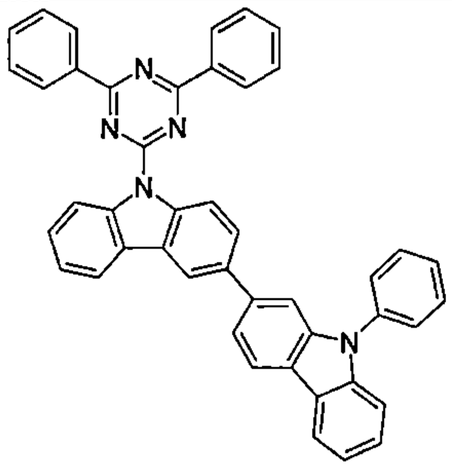
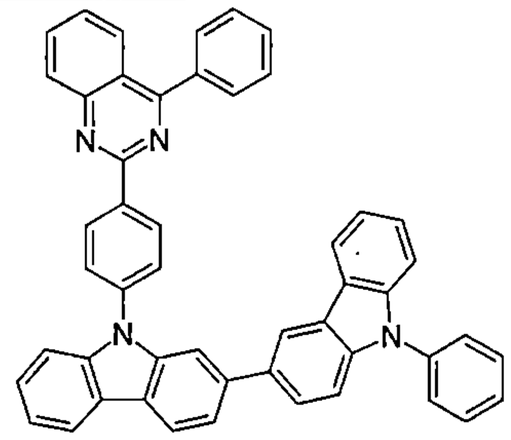
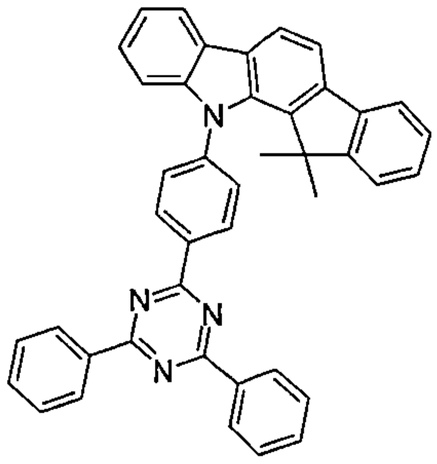
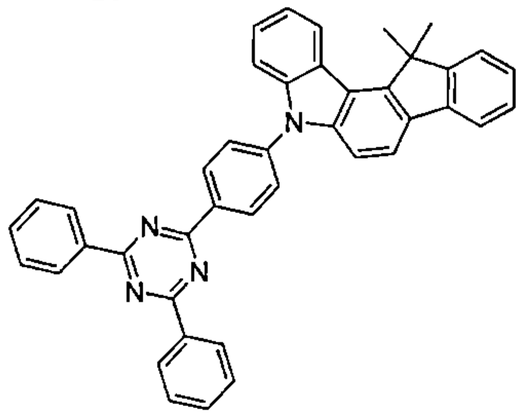
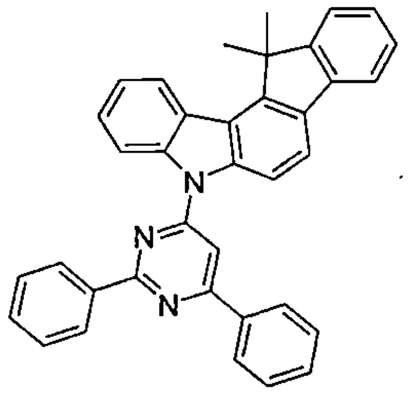
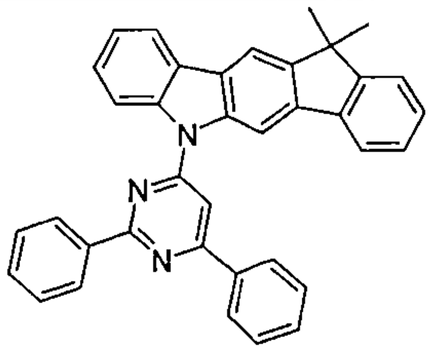
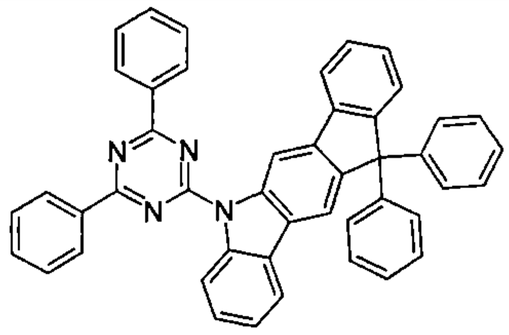
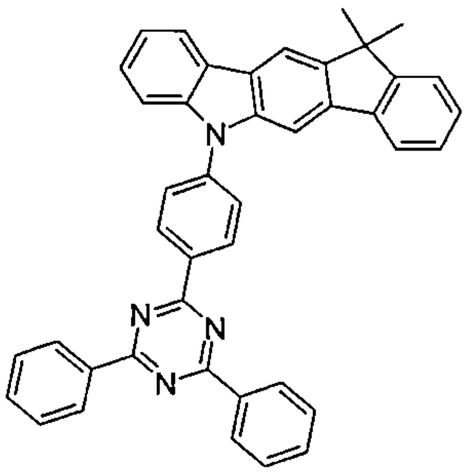
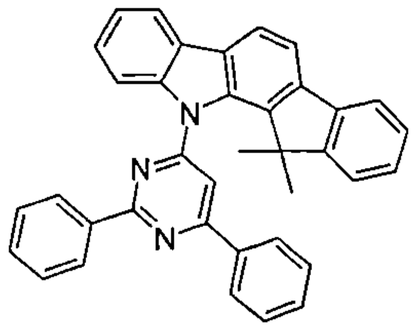
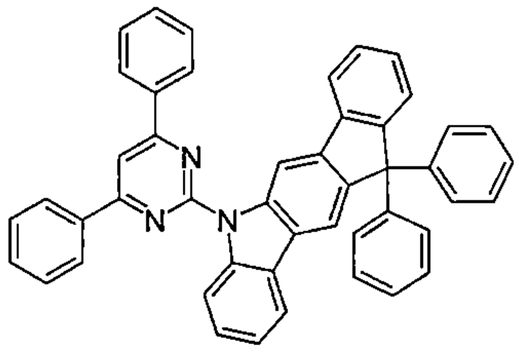
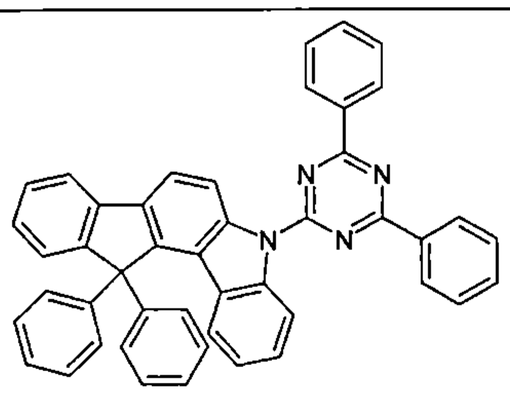
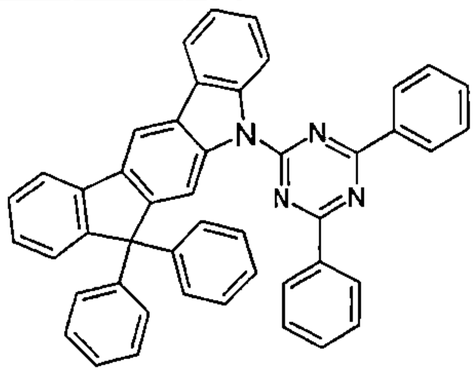
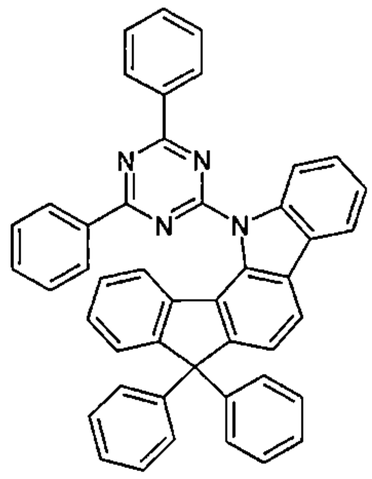
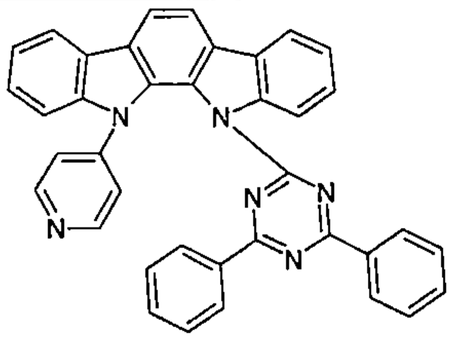
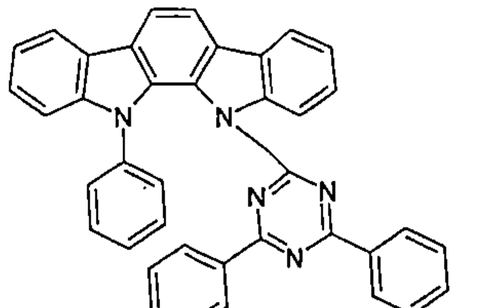
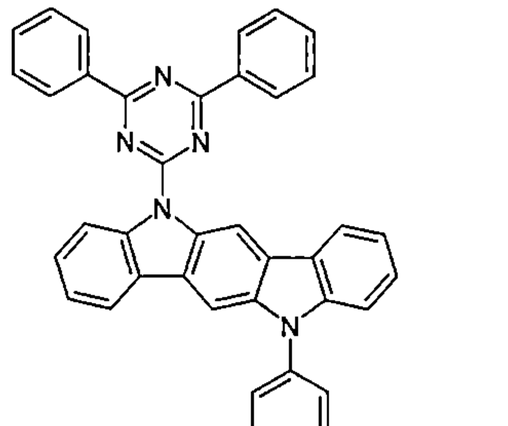
[0151] 對於根據本發明之化合物適合的基質材料係：酮類；氧化膦類；亞碸及碸類，例如，根據 WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627 或 WO 2010/006680 者；三芳基胺類；咔唑衍生物，例如，CBP(N,N- 二咔唑基聯苯)、m-CBP 或揭示於 WO2005/039246、US2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851 或 US 2009/0134784 的咔唑衍生物；三嗪類及咔唑類的組合，例如，根據 WO 2011/057706 或 WO 2014/015931；吲哚並咔唑衍生物，例如，根據 WO 2007/063754 或 WO 2008/056746 者；茚並

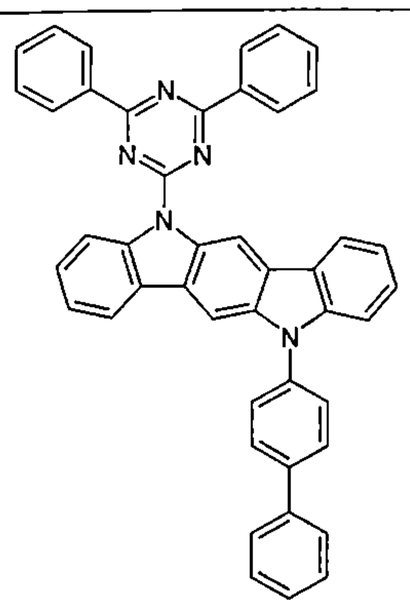
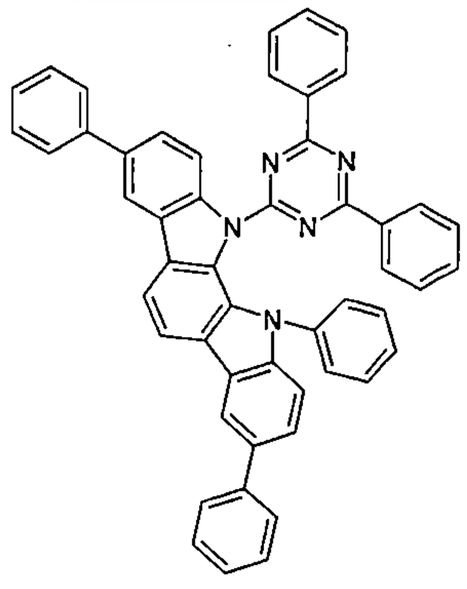
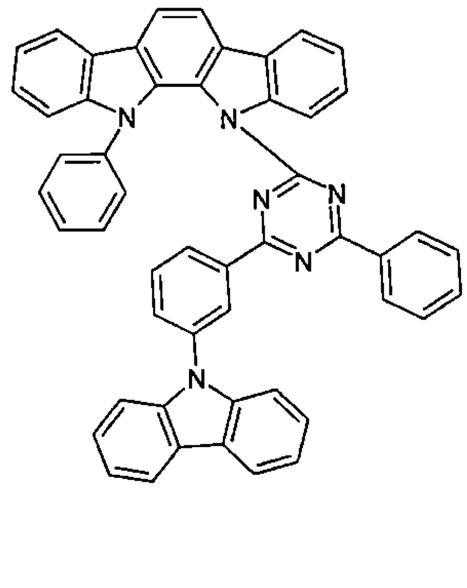
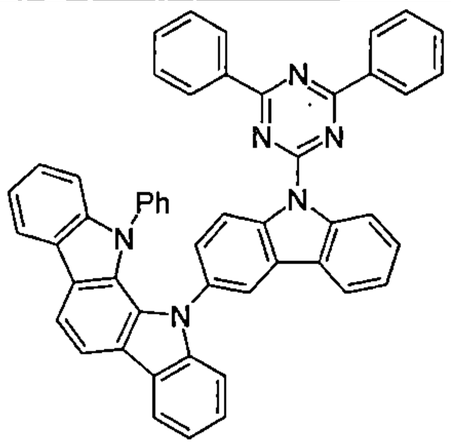
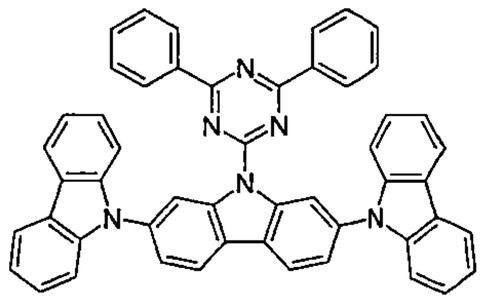
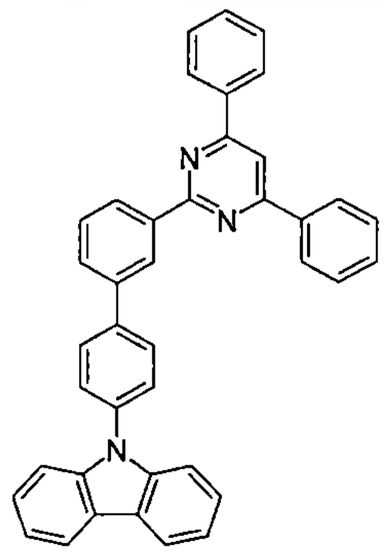
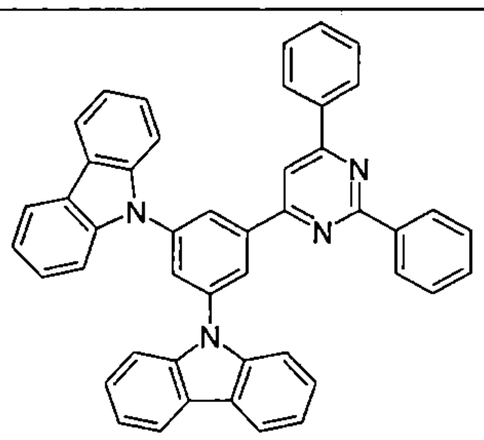
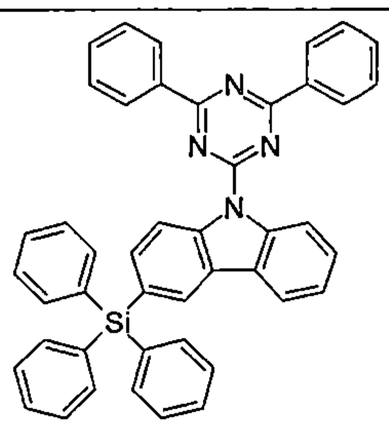
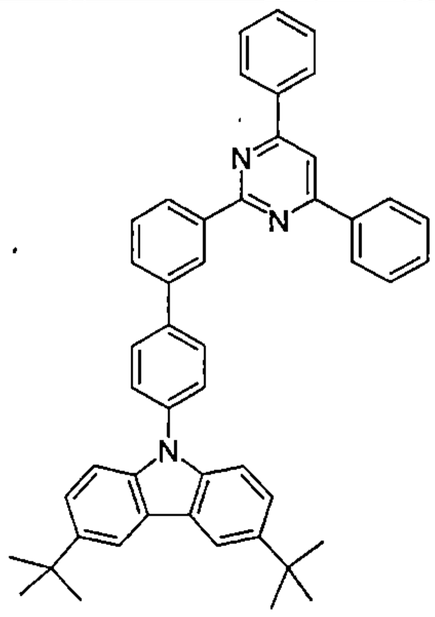
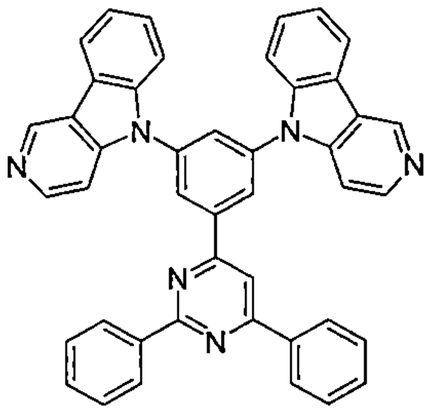
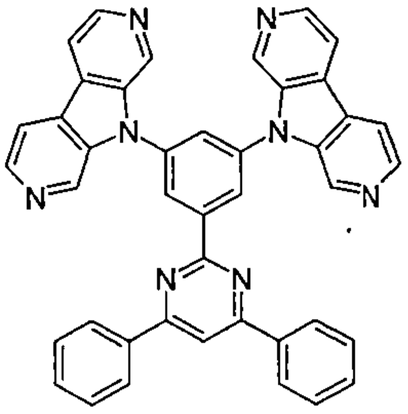
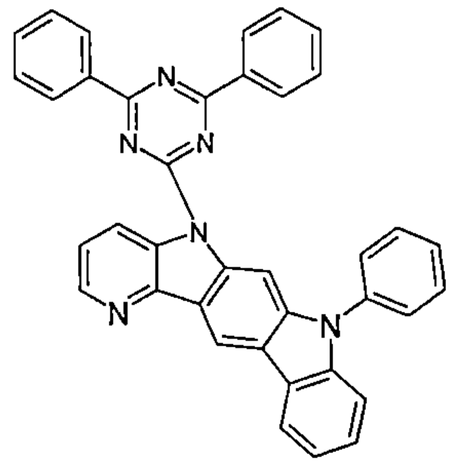
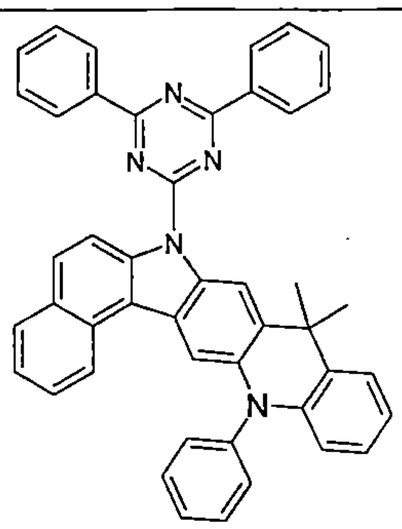
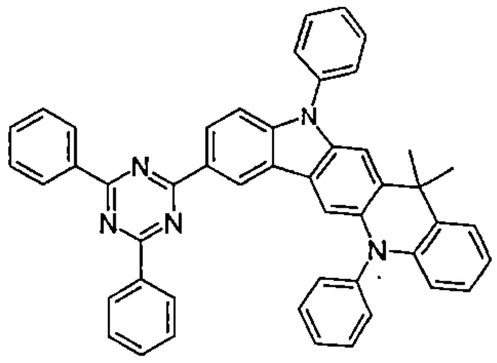
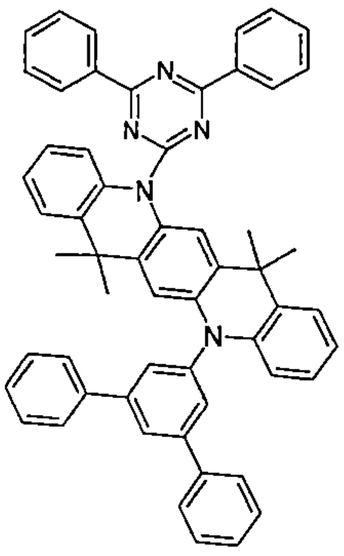
咔唑衍生物，例如，根據 WO 2010/136109、WO 2011/000455、WO 2013/041176 或 WO 2013/056776 者；螺環茚並咔唑衍生物，例如，根據 WO 2014/094963 或 WO 2015/124255 者；氮雜咔唑衍生物，例如，根據 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160 者；雙極性基質材料，例如，根據 WO 2007/137725 者；內醯胺類，例如，根據 WO 2011/116865、WO 2011/137951、WO 2013/064206 或 WO 2014/056567 者；矽烷類，例如，根據 WO 2005/111172 者；氮雜硼雜環戊烯類 (azaboroles) 或硼酸酯類，例如，根據 WO 2006/117052 或 WO 2013/091762 者；二氮雜矽雜環戊二烯 (diazasilole) 衍生物，例如，根據 WO 2010/054729 者；二氮雜磷雜環戊二烯 (diazaphosphole) 衍生物，例如，根據 WO 2010/054730 者；三嗪衍生物，例如，根據 WO 2010/015306、WO 2007/063754、WO 2008/056746 或 WO 2014/023388 者；鋅錯合物，例如，根據 EP 652273 或 WO 2009/062578 者；二苯並呋喃衍生物，例如，根據 WO 2009/148015 或未公開申請案 EP 14001573.6、EP 14002642.8 或 EP 14002819.2 者；或是橋聯的咔唑衍生物，例如，根據 US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107 或 WO 2011/088877 者；或是聯三伸苯衍生物，例如，根據 WO 2012/048781 者。

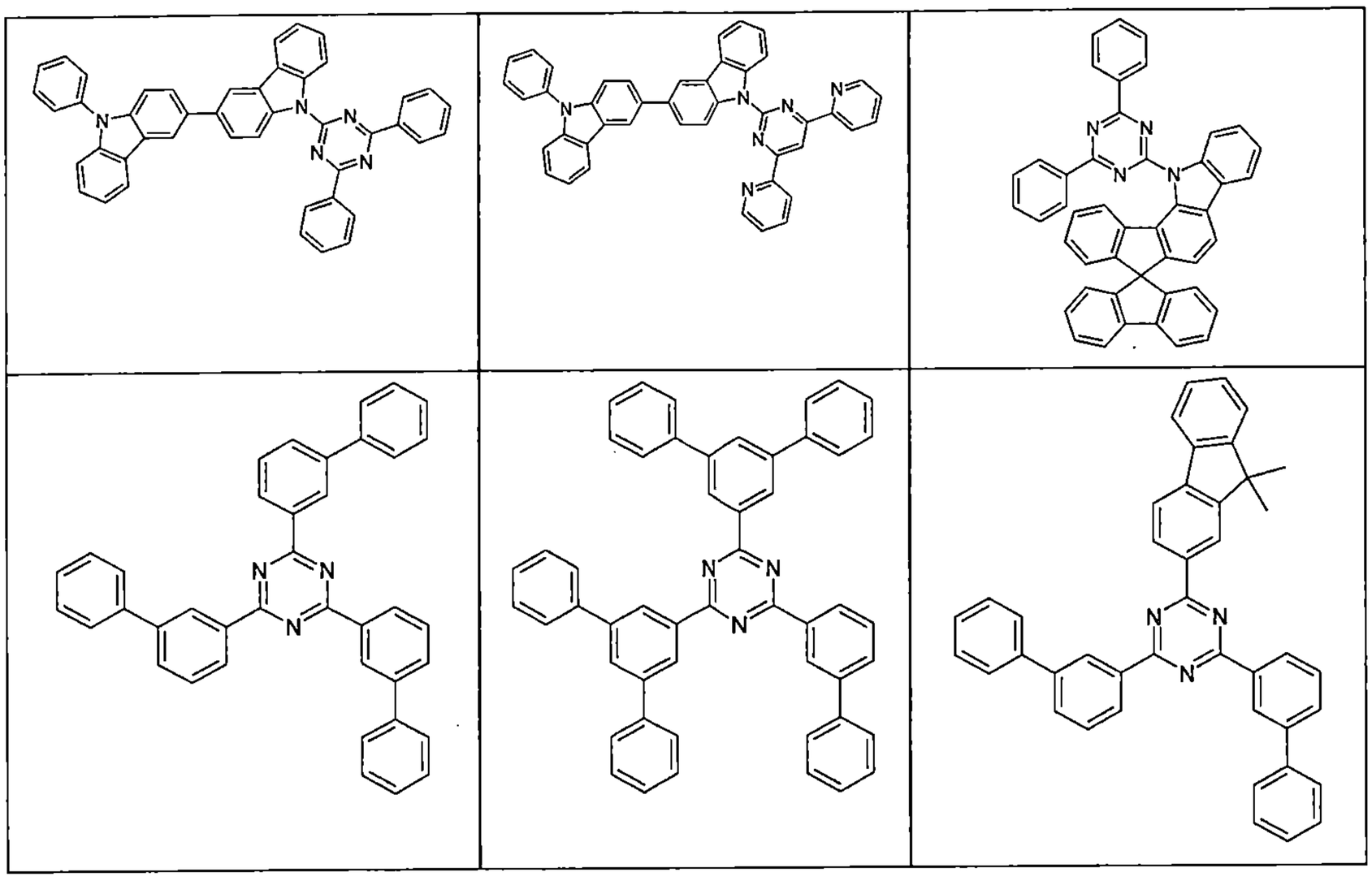
[0152] 適當之三重態基質材料的例子列於下文的表中。

[0153] 適當之三嗪及嘧啶衍生物的例子係下列結構：

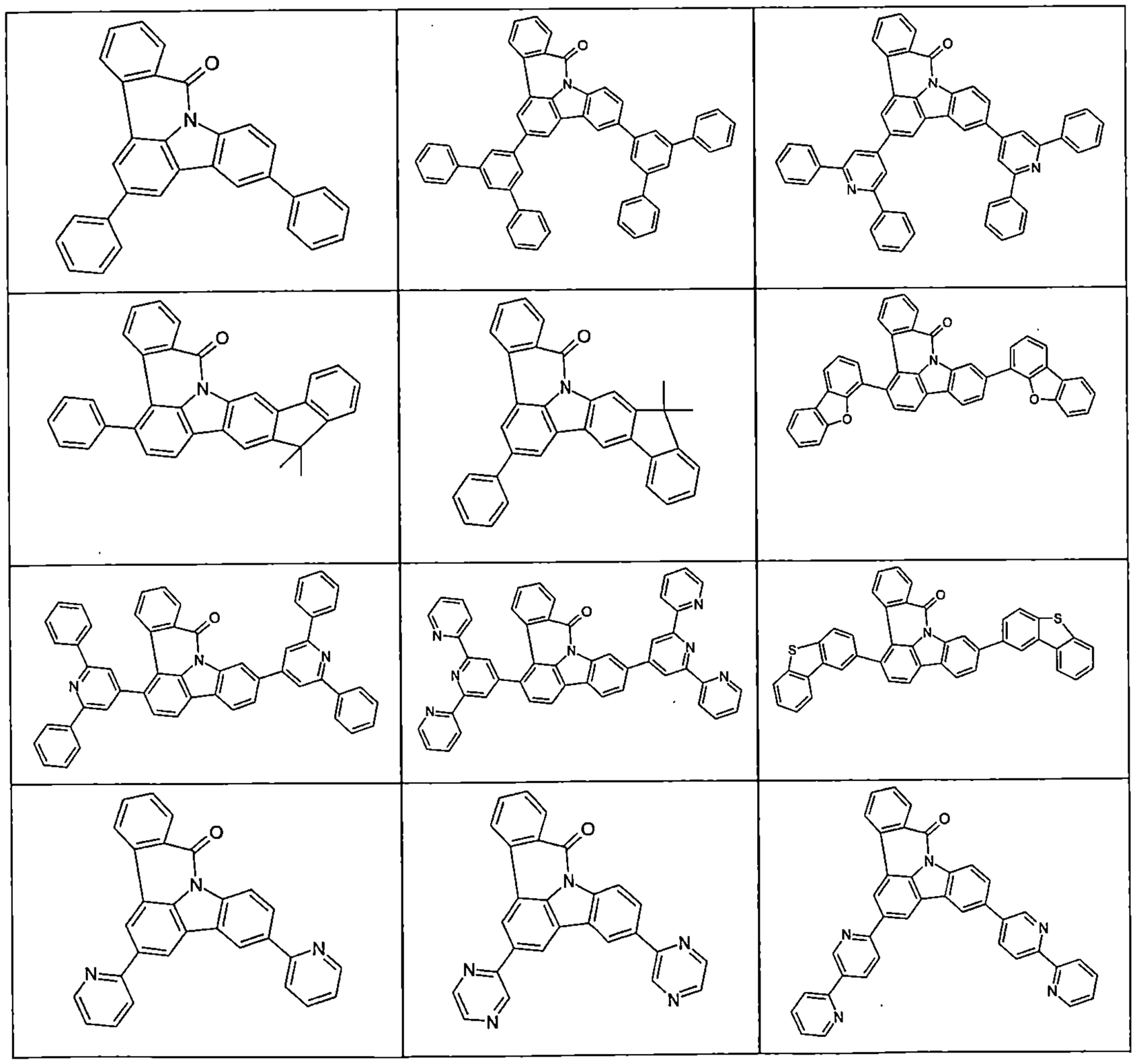


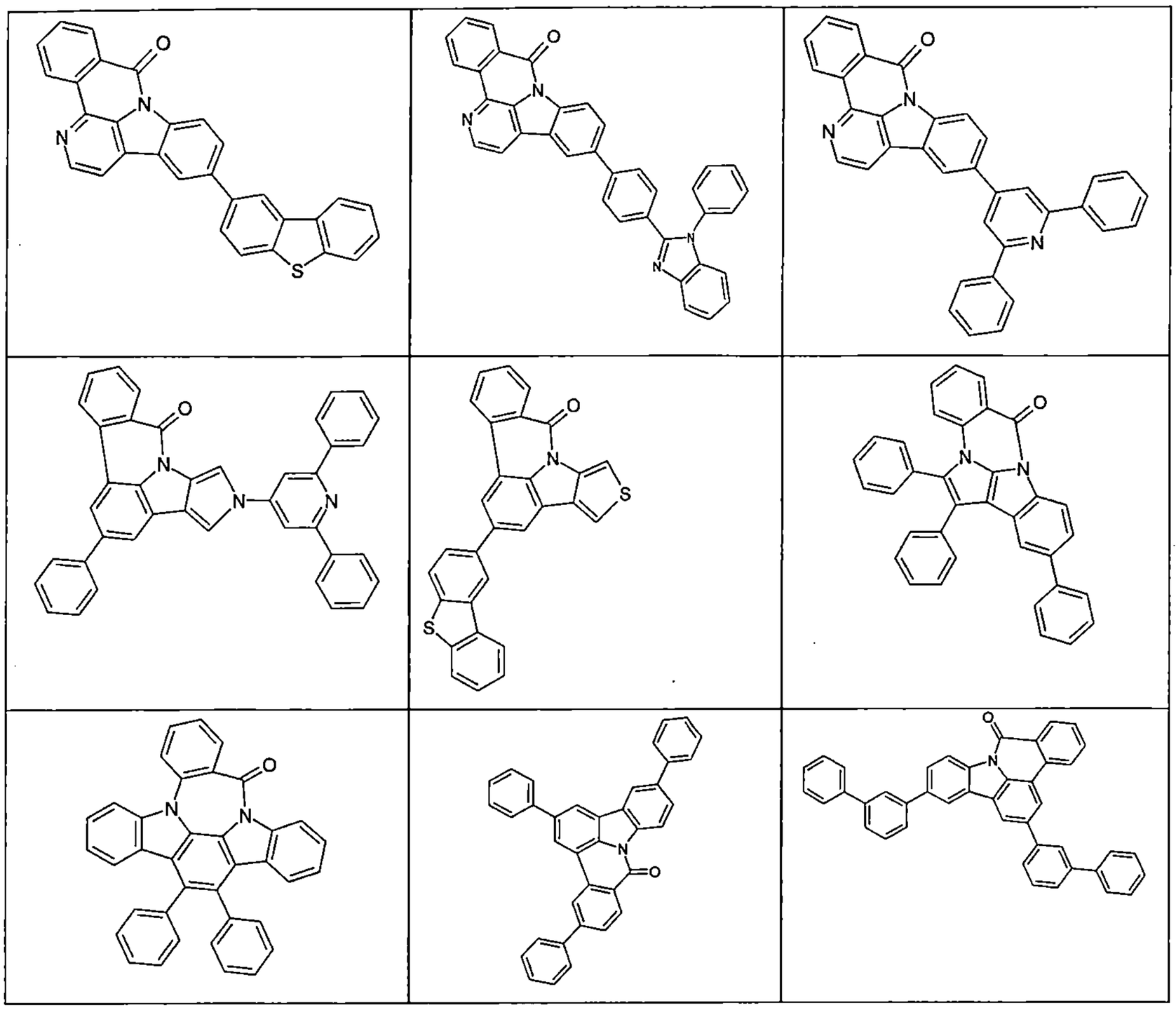
		
		
		
		
		
		

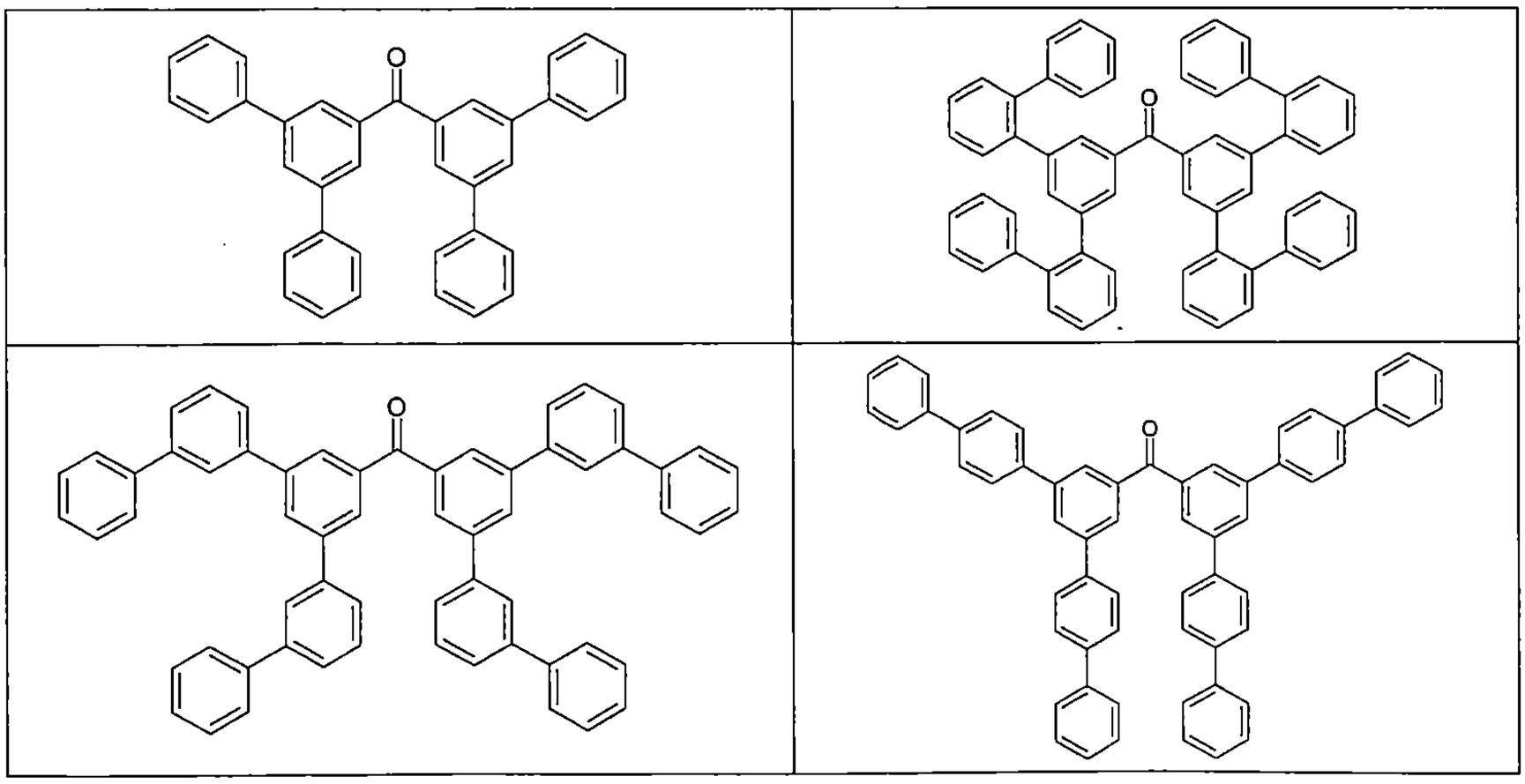


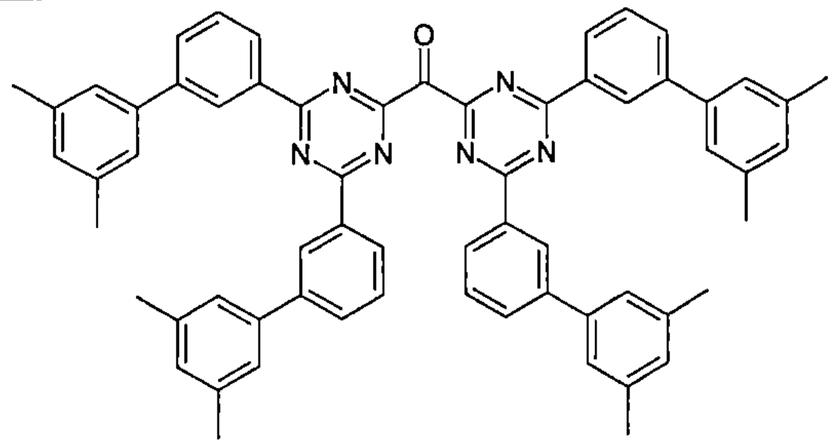
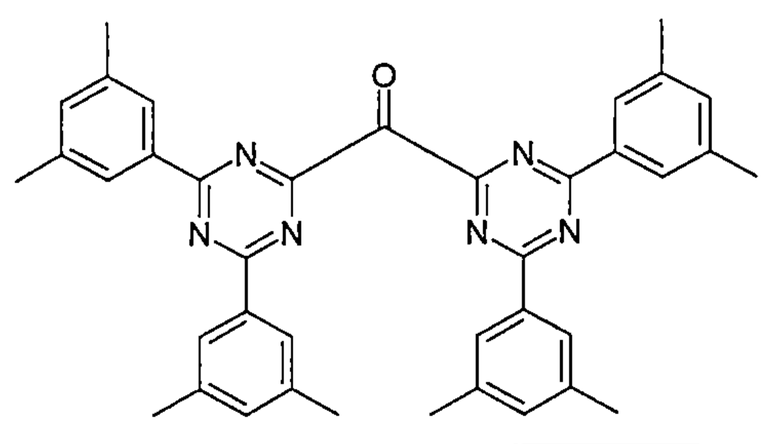
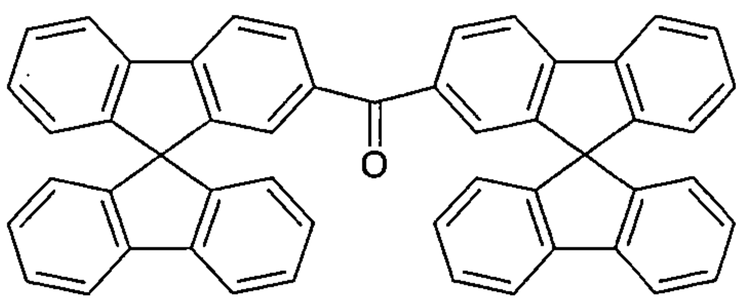
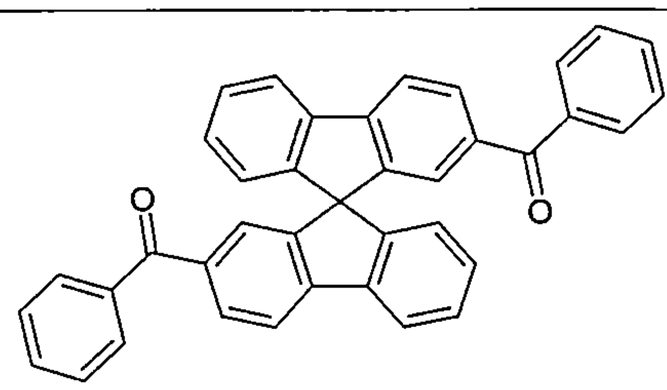
[0154] 適當之內醯胺衍生物的例子係下列結構：



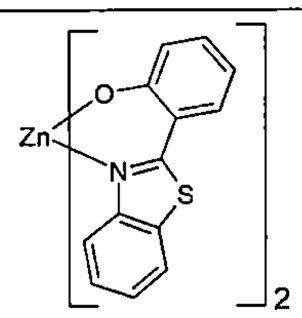
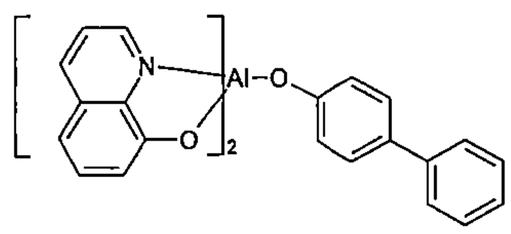
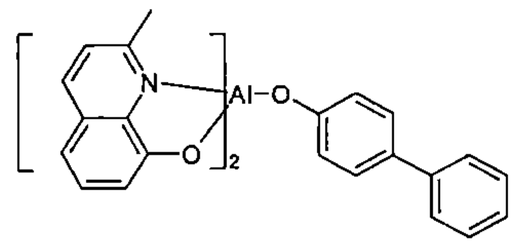
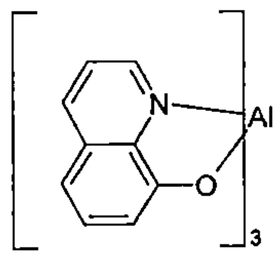
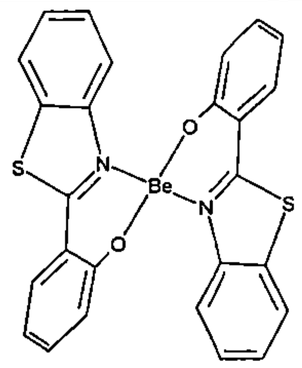
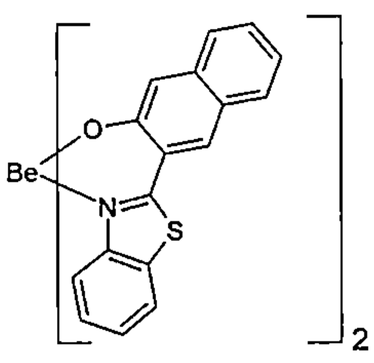


[0155] 適當之酮衍生物的例子係下列結構：

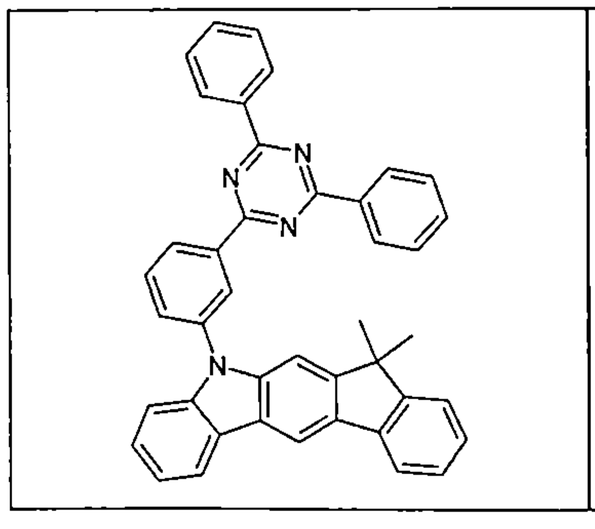
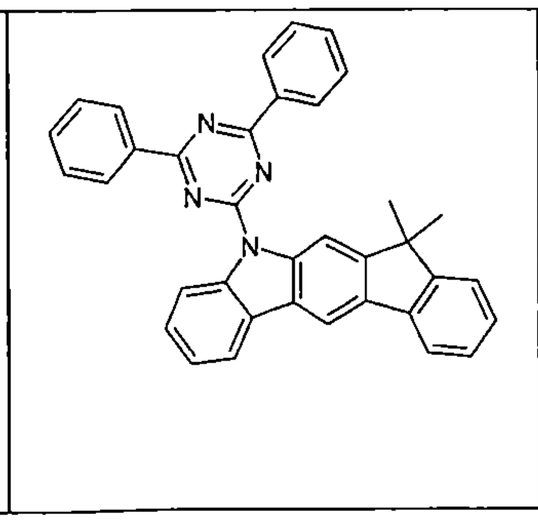
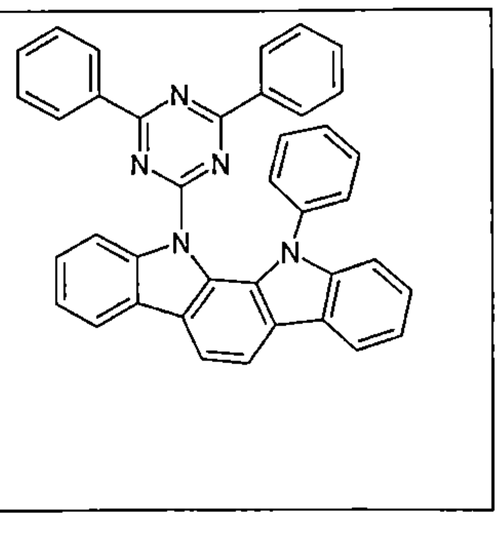


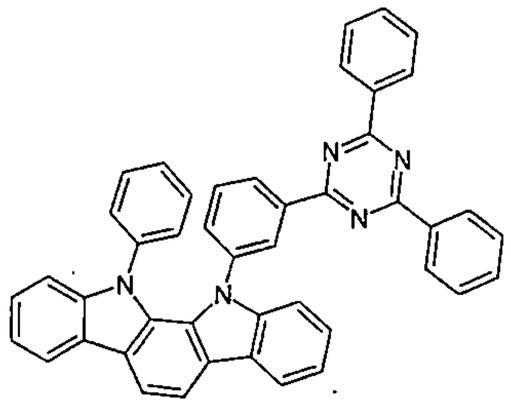
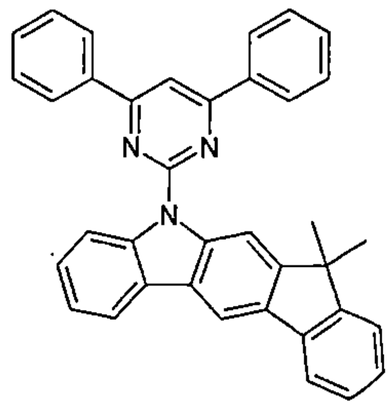
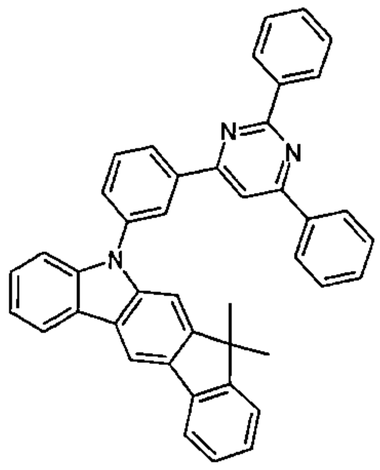
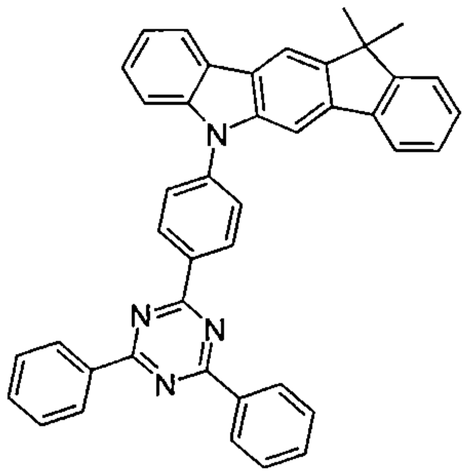
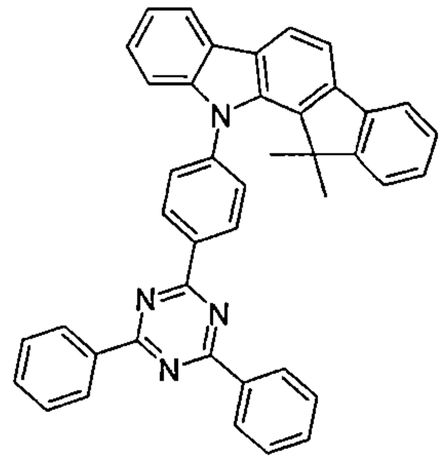
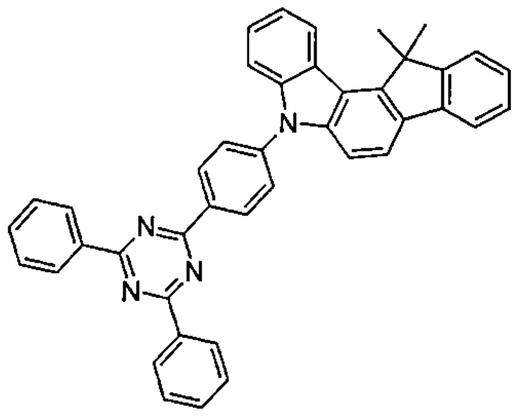
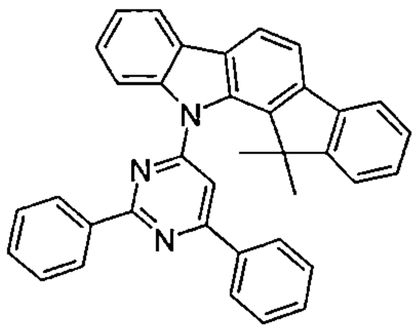
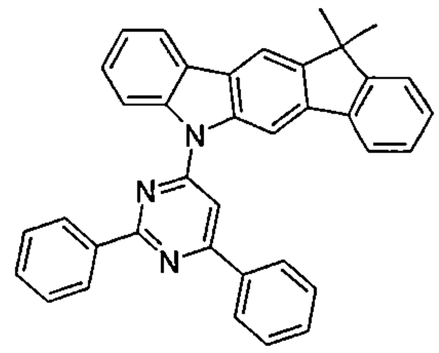
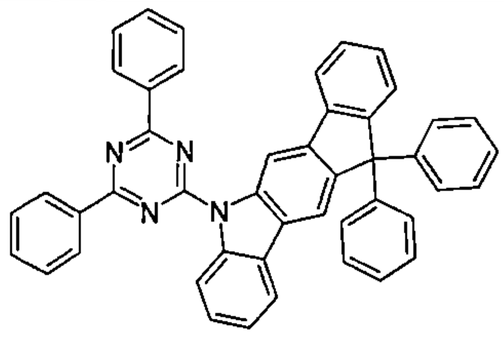
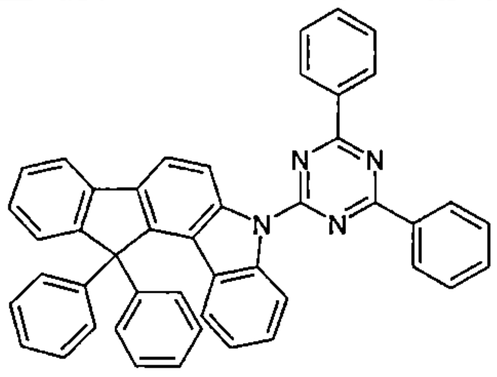
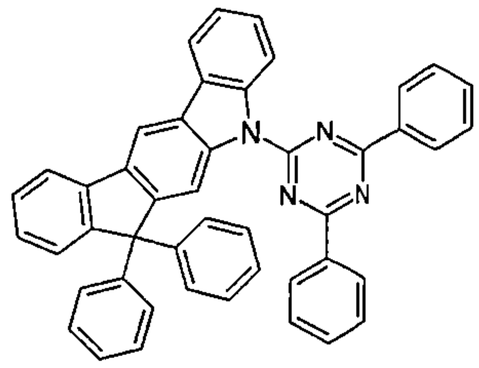
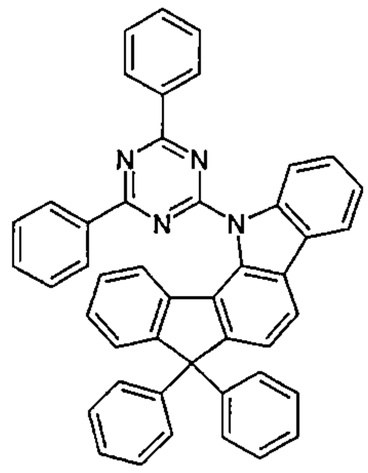
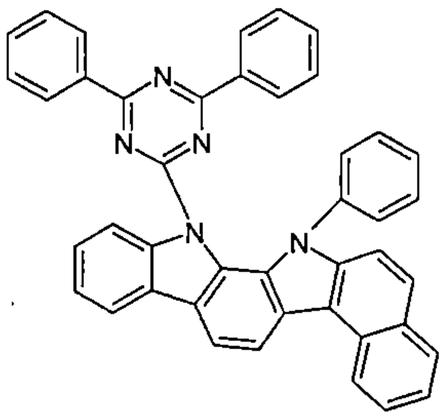
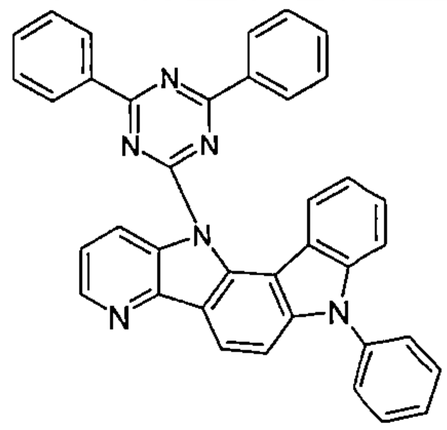
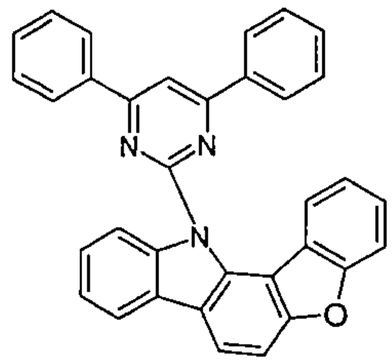
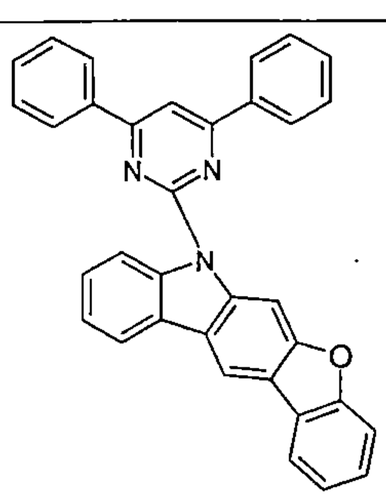
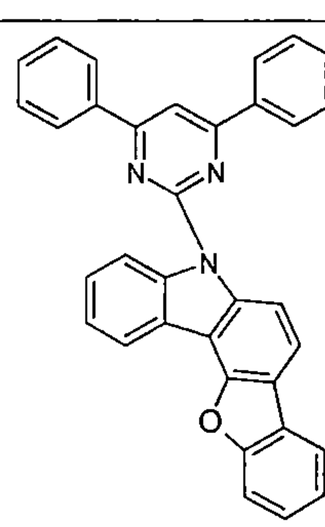
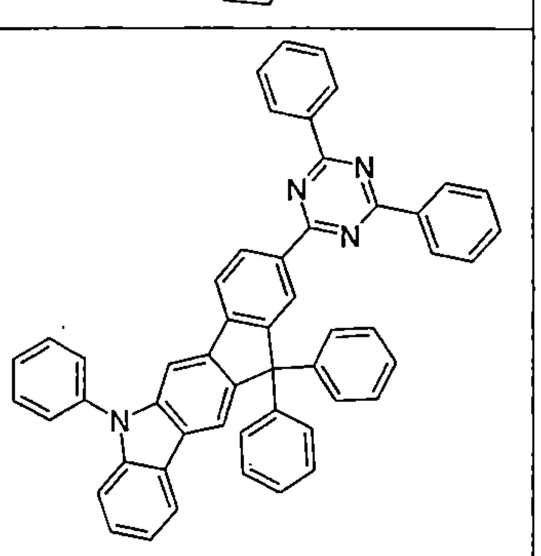
	
	

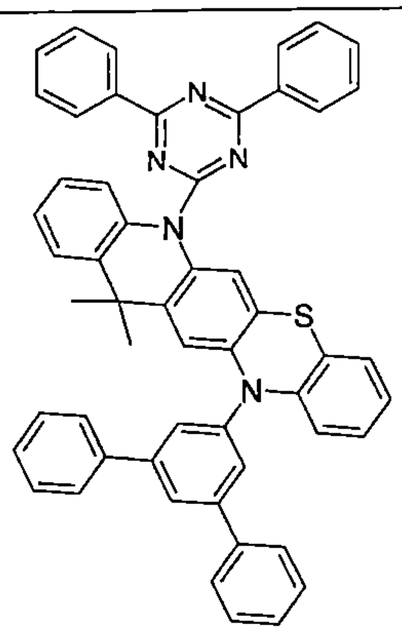
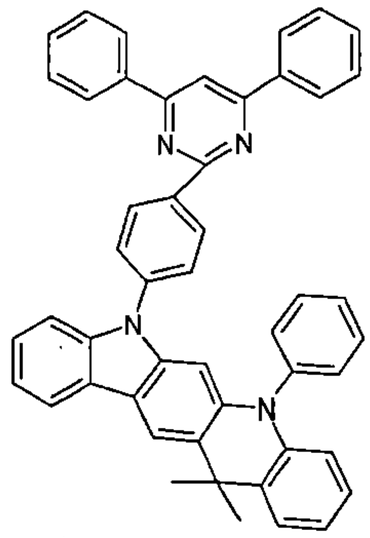
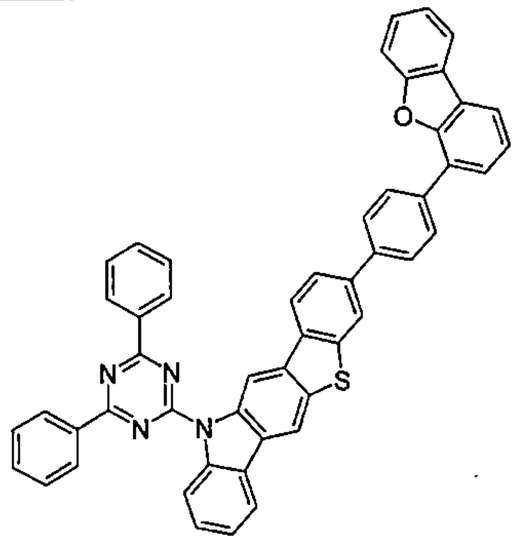
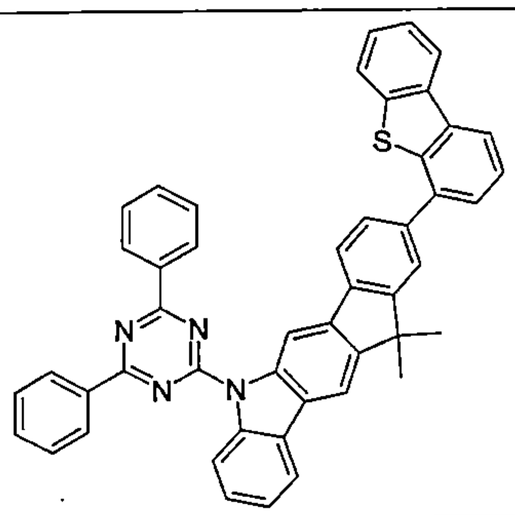
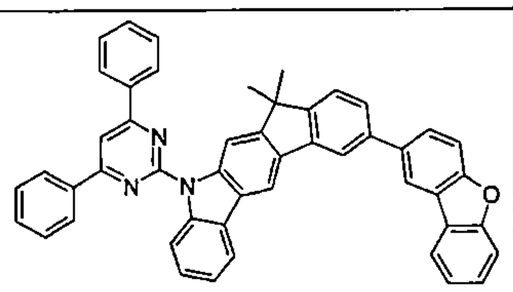
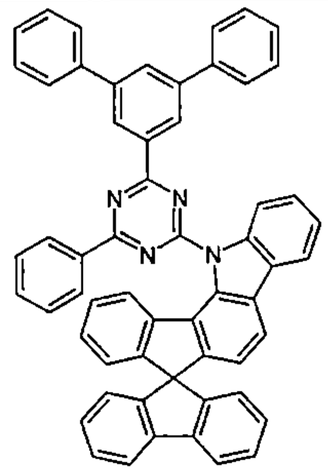
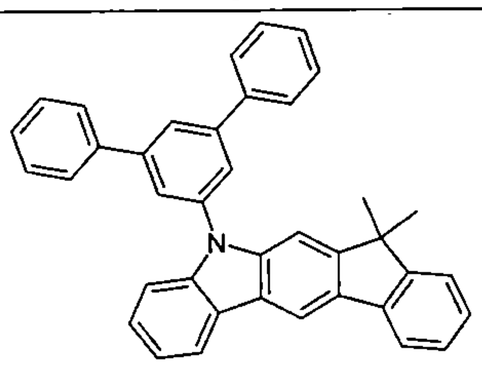
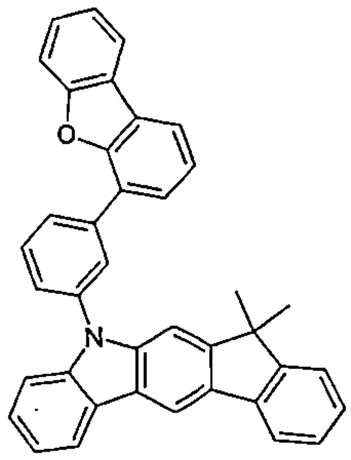
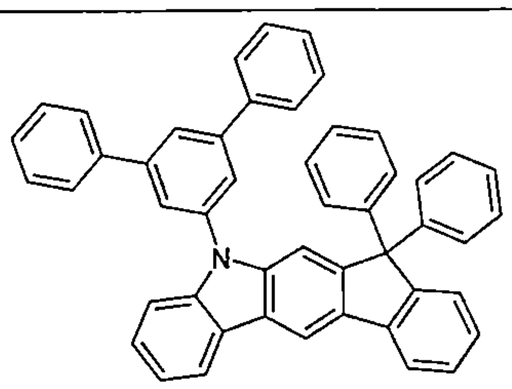
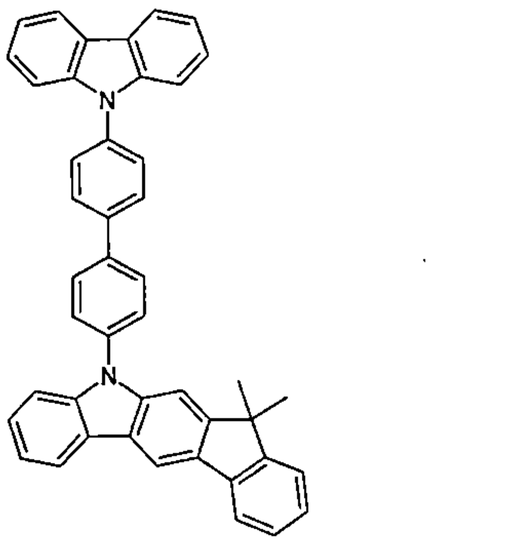
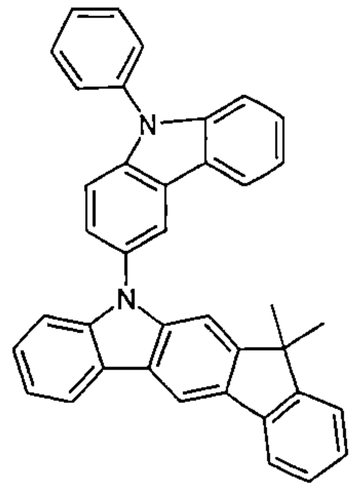
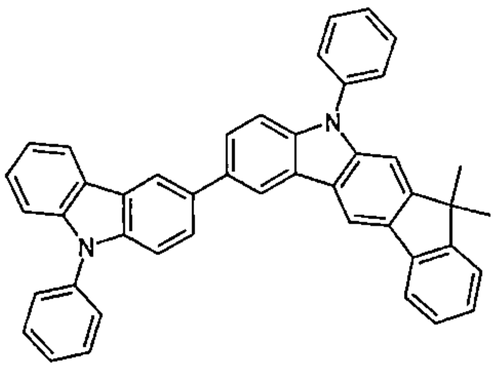
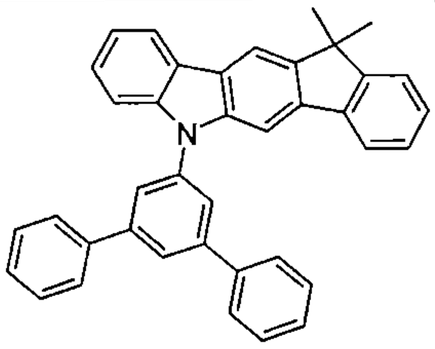
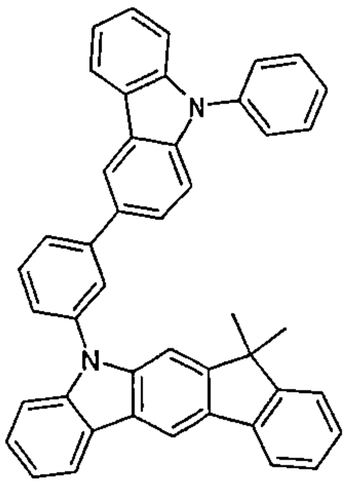
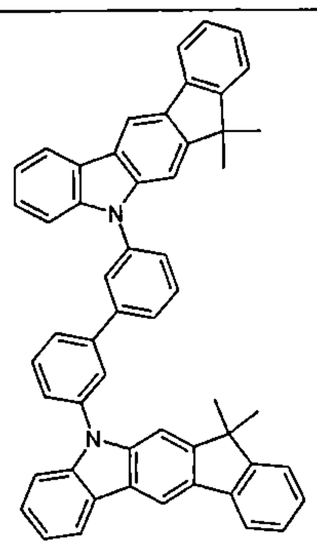
[0156] 適當之金屬錯合物的例子係下列結構：

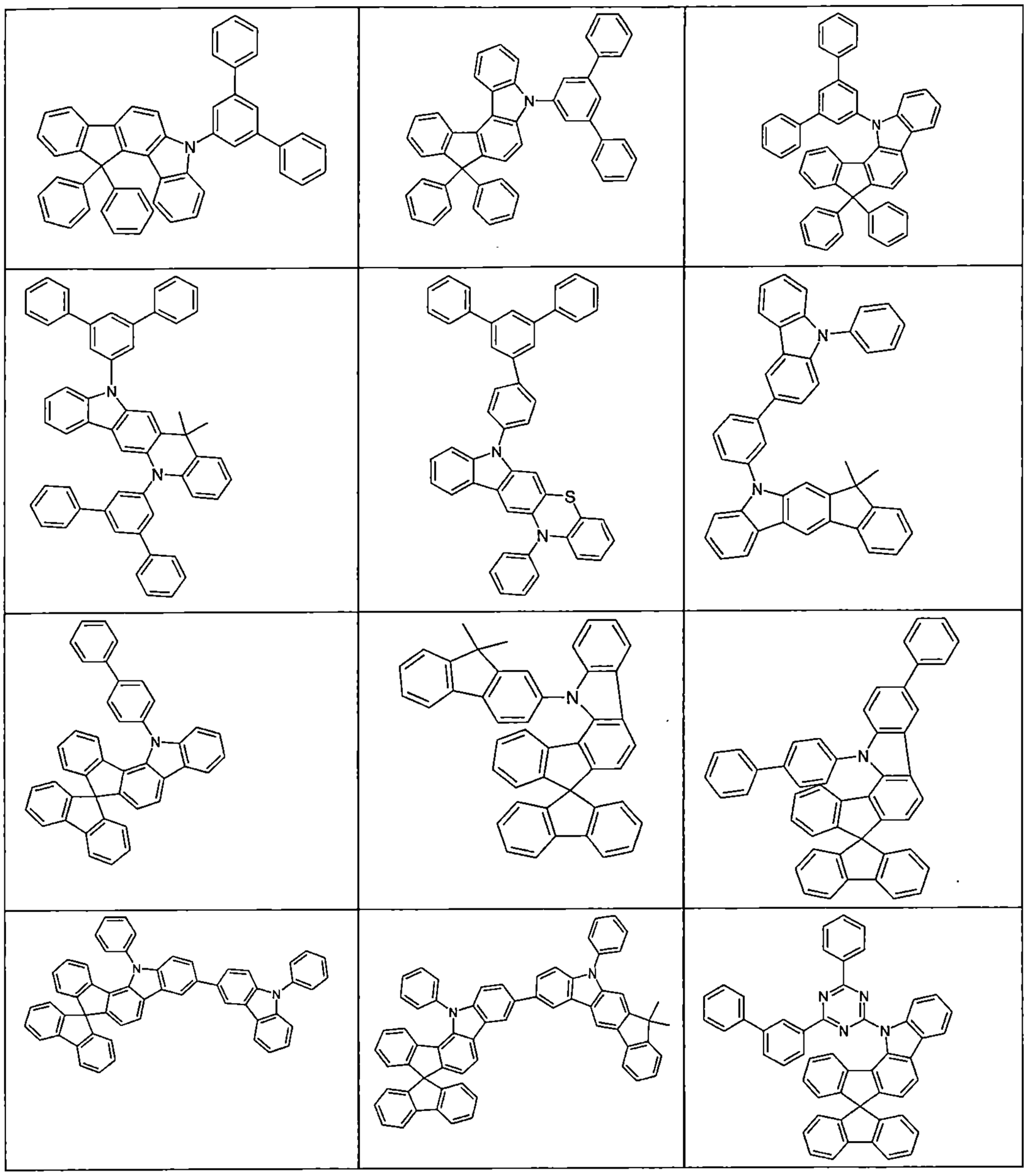
		
		

[0157] 適當之茚並-及吲哚咔唑衍生物的例子係下列結構：

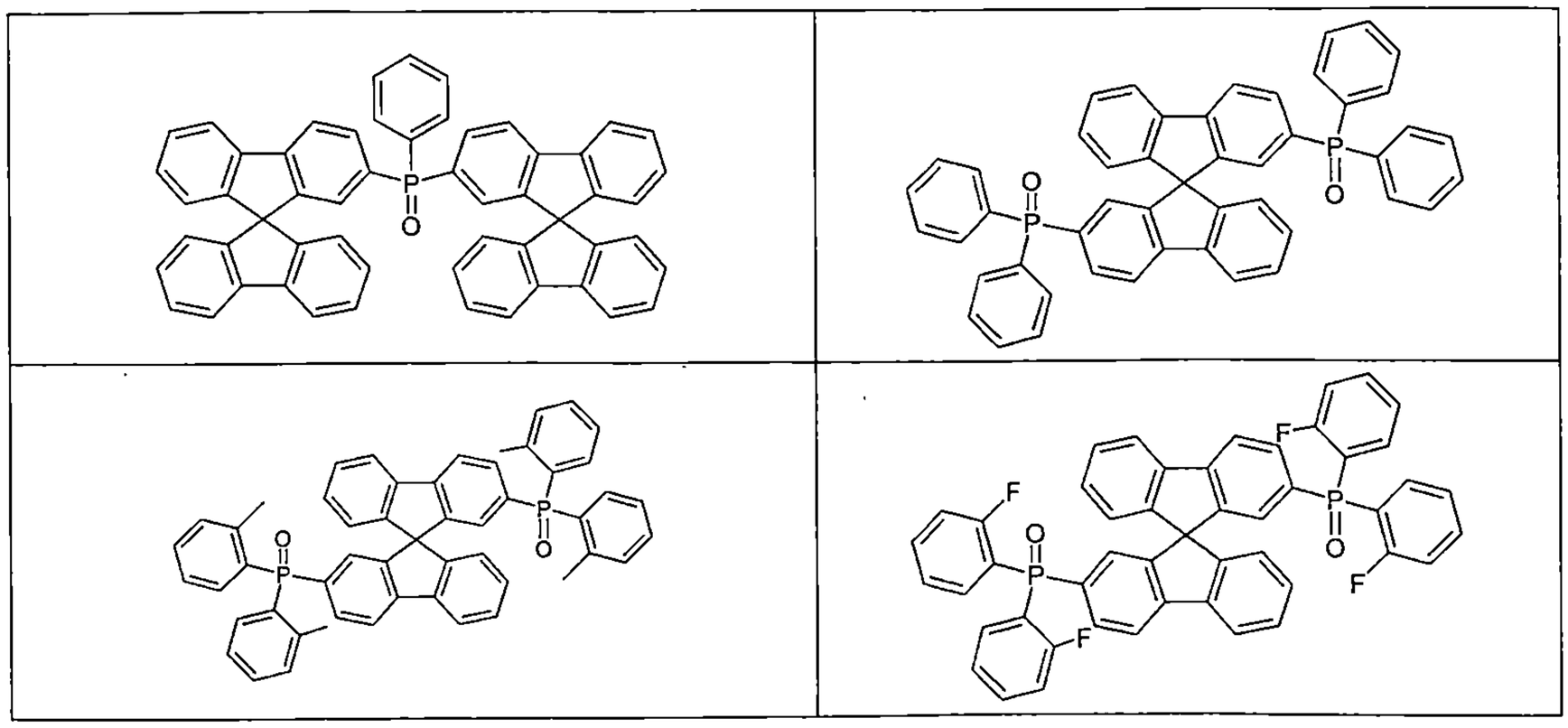
		

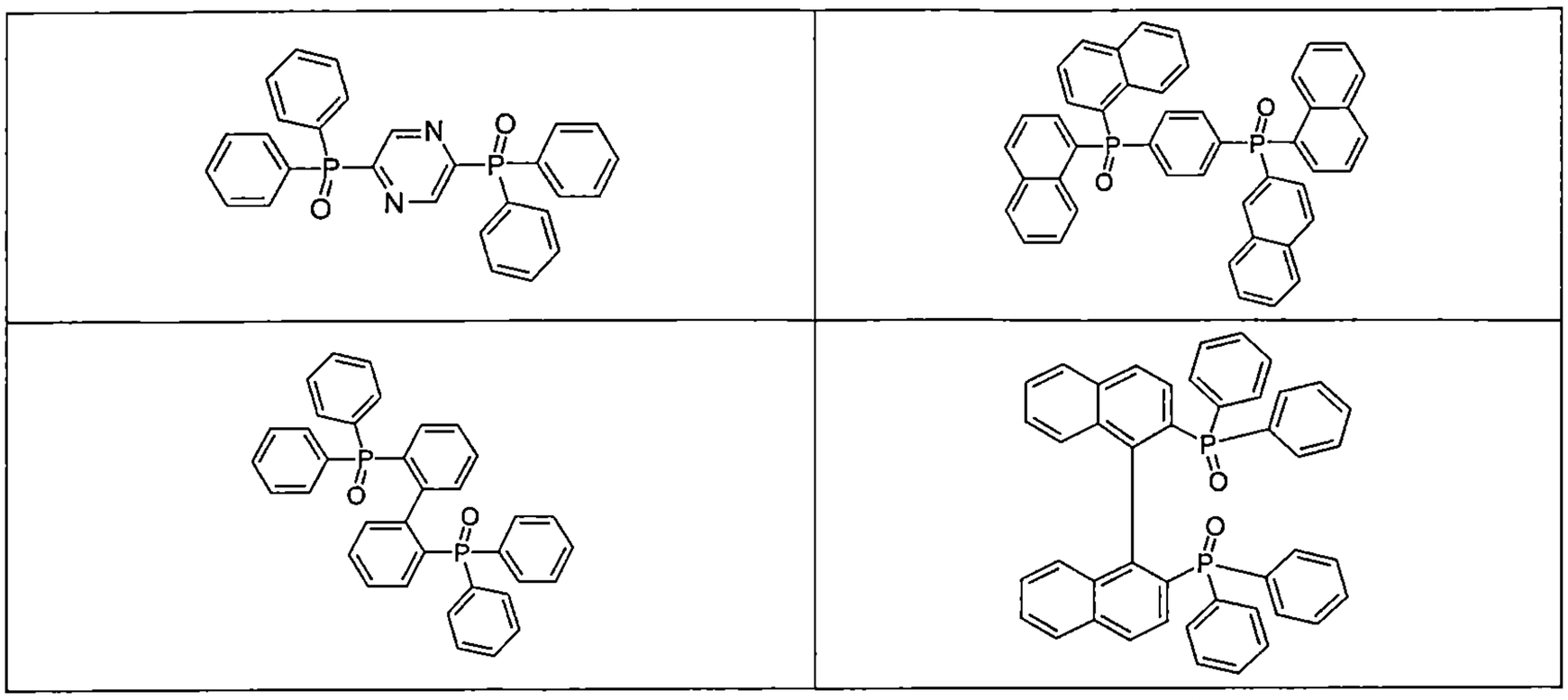
		
		
		
		
		
		

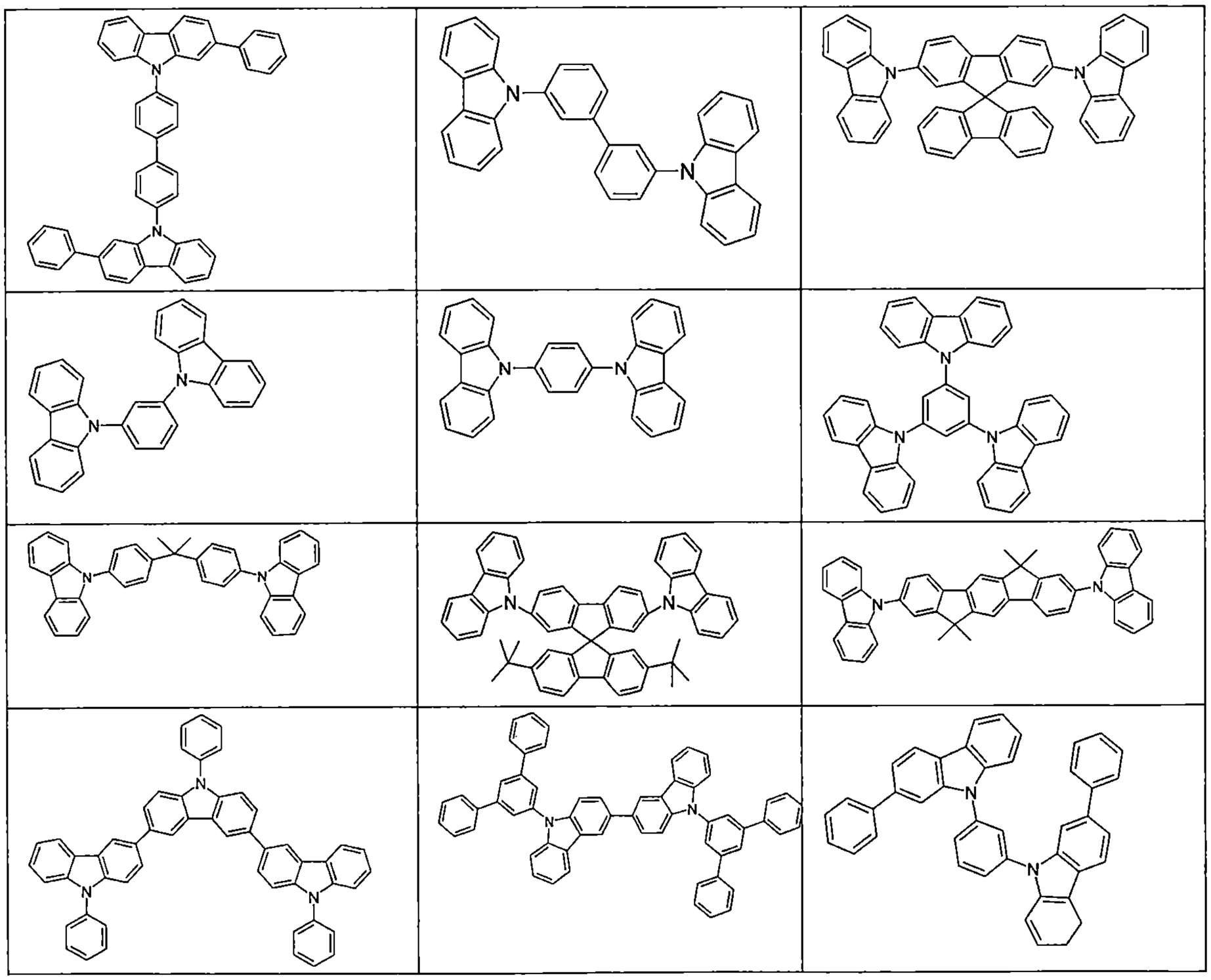


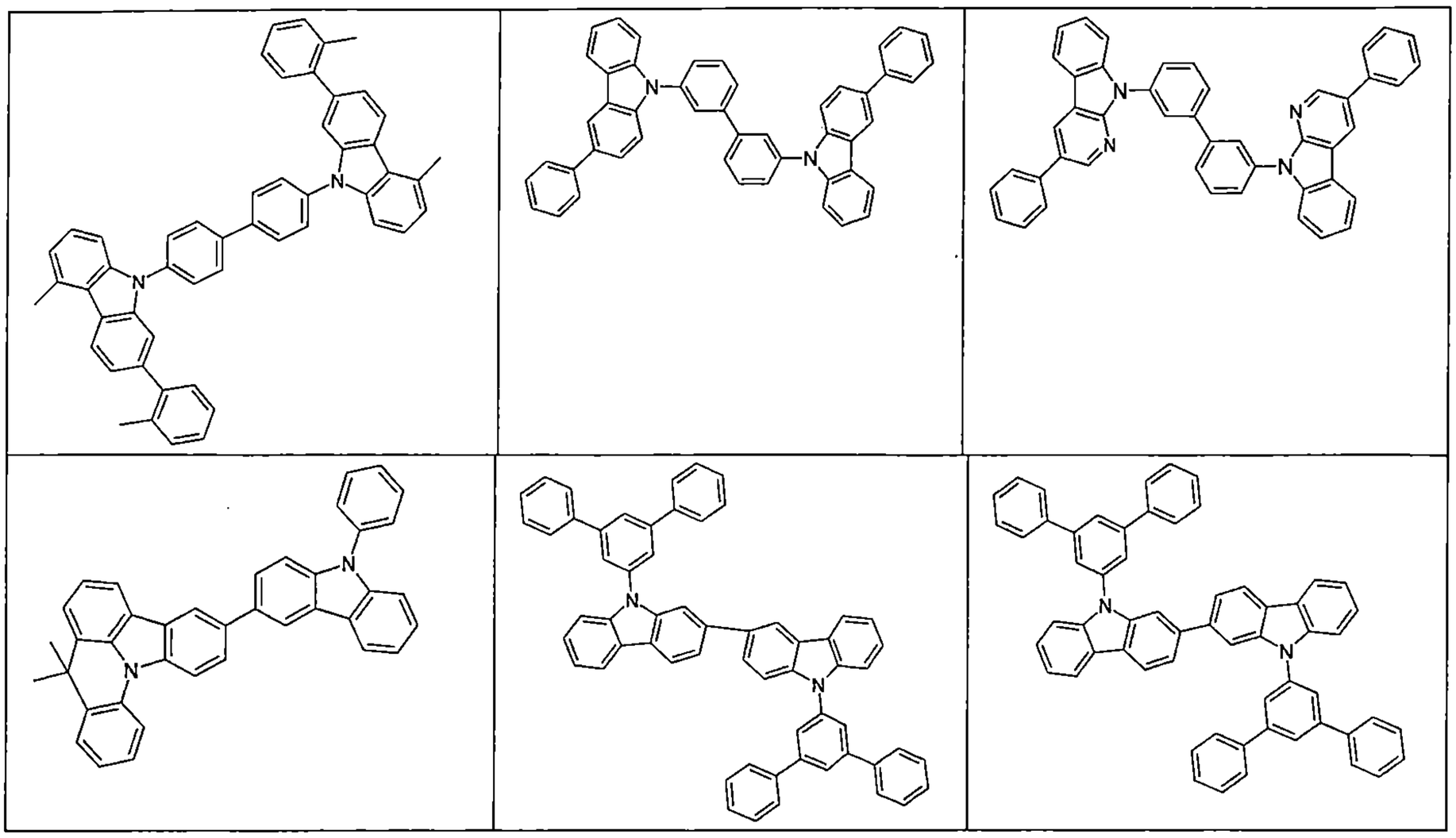
[0158] 適當之氧化膦衍生物的例子係下列結構：





[0159] 適當之咔唑衍生物的例子係下列結構：





[0160] 亦較佳的是，採用呈混合物形式之數個不同的基質材料，尤指至少一個電子傳導基質材料以及至少一個電洞傳導基質材料的混合物。較佳的組合為，例如，使用芳族酮、三嗪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本發明金屬錯合物的混合基質。同樣地，較佳的是使用電荷傳輸基質材料與電惰性的基質材料(未顯著涉及(若有的話)電荷傳輸)的混合物，例如，如WO 2010/108579 所敘述者。同樣較佳的是使用二種電子傳輸基質材料，例如，三嗪衍生物與內醯胺衍生物，例如，如 WO 2014/094964 所敘述者。

[0161] 另外較佳的是，使用二或多個三重態發光體連同基質的混合物。在此情況下，具有較短波之發光光譜的三重態發光體係充作為具有較長波發光光譜之三重態發光體的共基質(co-matrix)。例如，本發明之金屬錯合物有可能用作為在較長波長下發光之三重態發光體(例如，綠-

或紅色-發光三重態發光體)的共基質。在此情況下，亦較佳的是當較短波及較長波發光之金屬錯合物乃本發明之化合物時。

[0162] 視金屬的選擇以及配位基的確實結構而定，本發明之金屬錯合物亦可用於電子裝置之其他功能，例如，在電洞注入或傳輸層中作為電洞傳輸材料、作為電荷產生材料或電子阻擋材料、作為電洞阻擋材料或作為電子傳輸材料(例如，於電子傳輸層內)。當本發明之金屬錯合物係鋁錯合物時，其宜用於電子傳輸層。本發明之錯合物同樣可用於其他磷光金屬錯合物的發光層內作為基質材料。

[0163] 較佳的陰極係具有低工作函數之金屬、金屬合金或是由各種金屬組成的多層結構，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)。另外亦適合的是由鹼金屬或鹼土金屬及銀所組成的合金，例如，由鎂及銀組成的合金。在多層結構的情況下，除了前文所提到的金屬之外，其他具有相對較高工作函數的金屬，諸如，例如，銀，亦可使用，在該情況下，通常係使用金屬的組合，諸如，Mg/Ag、Ca/Ag 或 Ba/Ag。亦較佳的是，將具有高介電常數之材料的薄間層導入金屬陰極與有機半導體之間。對此目的而言，可採用之材料的例子係鹼金屬或鹼土金屬氟化物，還有對應的氧化物或碳酸鹽(例如，LiF、Li_2O、BaF_2、MgO、NaF、CsF、Cs_2CO_3 等等)。有機鹼金屬錯合

物，例如，Liq(喹啉酸鋰(lithium quinolinate))，同樣亦適用於此目的。此層的層厚度宜在 0.5 至 5 nm 之間。

[0164] 較佳的陽極係具有高工作函數的材料。較佳的是，陽極具有大於 4.5 eV 相對真空的工作函數。首先，適於此目的者一方面是具有高還原氧化電位的金屬，諸如，例如，銀、鉑或金。其次，金屬/金屬氧化物電極(例如，Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)亦為較佳者。就某些應用而言，至少有一個電極必須是透明的或部分透明的，俾便起動有機金屬(O-SC)的照射或光的發光(OLED/PLED，O-雷射)。在此，較佳的陽極材料係導電性的混合金屬氧化物。特別較佳的是銦錫氧化物(ITO)或銦鋅氧化物(IZO)。進一步較佳的是導電性、摻雜的有機材料，尤指導電性的摻雜聚合物，例如，PEDOT、PANI 或此等聚合物的衍生物。另外較佳的是當 p-摻雜之電洞傳輸材料應用作為電洞注入層的陽極之時，其中，適當的 p-摻雜劑係金屬氧化物(例如，MoO_3 或 WO_3)、或是(過)氟化缺電子芳族化合物。其他適當的 p-摻雜劑有 HAT-CN(六氰基六氮雜聯伸三苯)或購自 Novaled 的化合物 NPD9。此等之層簡化了注入具有低 HOMO 之材料(亦即，就量級而言大的 HOMO)的電洞注入。

[0165] 根據先前技藝用於層的任何材料通常可用於其他的層，且習於此藝之士能夠在無創新步驟的情況下，將各個此等材料與根據本發明的材料併用於電子裝置。

[0166] 裝置係相對地結構化的(structured)(視應用而

定)，觸點連接且最後進行密封，因為，在有水及/或空氣存在下，此等裝置的壽命會大幅地縮短。

[0167] 進一步較佳的是有機電致發光裝置，其特徵在於：有一或多層藉由昇華程序進行塗佈。在此情況下，該材料係於真空昇華系統內，於通常小於 10^{-5} 毫巴(宜小於 10^{-6} 毫巴)的初壓力下，藉由蒸鍍進行塗佈。初壓力亦可能甚至更低或甚至更高，例如，低於 10^{-7} 毫巴。

[0168] 同樣較佳的是具有下列特徵的有機電致發光裝置：有一或多層藉助 OVPD(有機氣相沉積)方法或藉助載體氣體昇華法塗覆。在此情況下，該材料係於 10^{-5} 毫巴至 1 巴的壓力下塗佈。此方法之一特別例子為 OVJP(有機蒸氣噴印)方法，其中該材料係透過噴嘴直接塗佈且因而結構化(例如，M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 2008, *92*, 053301)。

[0169] 進一步較佳的是具有下列特徵之有機電致發光裝置：一或多層係由溶液藉由，例如，旋轉塗覆，或是藉由任何印刷法(例如，網版印刷法、柔版印刷法、平板印刷法或噴嘴印刷法)製造得，但是特別較佳的是 LITI(光誘導熱轉印，熱轉印法)或噴霧印刷法。就此目的而言，可溶性化合物係必須的，其可透過，例如，適當的取代而得到。

[0170] 有機電致發光裝置亦可藉由塗佈來自溶液的一或多層以及藉由蒸鍍法塗佈一或多層其他的層，而以混合系統的形式製得。例如，可塗佈來自溶液之包含本發明

金屬錯合物與基質材料之發光層並且藉由真空蒸鍍法，在減壓下，於其上塗佈電洞阻擋及/或電子傳輸層。

[0171] 此等方法對於習於此藝之士而言係廣泛已知者且可毫無困難地施用於包含式(1)或前文所詳述之較佳體系之化合物的有機電致發光裝置。

[0172] 本發明之電子裝置，尤指有機電致發光裝置，因下列一或多個出乎意料的優點而優於先前技藝：

1. 本發明之金屬錯合物可在極短的時間及相對低的溫度下，以非常高的產率及非常高的純度合成得。

2. 本發明之金屬錯合物具有極佳的熱安定性，這亦顯現於該錯合物的昇華。

3. 本發明之金屬錯合物未呈現熱或光化學 fac/mer 或 mer/fac 異構化，這造成使用此等錯合物的優點。

4. 某些本發明之金屬錯合物具有非常窄的發光光譜，而導致產生高色純度的發光，這尤其對於顯示器的應用係理想的。

5. 包含本發明金屬錯合物作為發光材料的有機電致發光裝置具有非常優良的壽命。這甚至就簡單的 OLED(其中本發明之金屬錯合物係併入單一基質-亦即基質及主體材料)而言亦尤其如此。

6. 包含本發明金屬錯合物作為發光材料之有機電致發光裝置具有極佳的效率。

7. 本發明之金屬錯合物以具有非常有優良的氧化及還原安定性著稱，因此，彼等亦可用作為電動或電子傳輸

材料。

[0173] 前文所提及之此等優點並不伴隨有其他電子性質的減損。

[0174] 茲藉由下文的實施例，對本發明進行詳細的說明，無藉此而限制本發明之意。習於此藝之士能夠以使用該詳細訊息，在未行使創新的技藝的情況下，製造出本發明之其他的裝置，且因而能夠實施整個請求專利範圍的發明。

[0175]

【圖式簡單說明】

第 1 圖：化合物 Ir(L1)之單晶結構(ORTEP 圖，具有50%之機率度)，

a)沿著(假)C_3 軸的視圖

b)(假)C_3 軸的側視圖

為了更清晰起見，未顯示出氫原子。

第 2 圖：化合物 Ir(L48)之單晶結構(ORTEP 圖，具有50%之機率度)，

a)沿著(假)C_3 軸的視圖

b)(假)C_3 軸的側視圖

為了更清晰起見，未顯示出氫原子。

第 3 圖：化合物 Ir(L72)之單晶結構(ORTEP 圖，具有50%之機率度)，

a)沿著(假)C_3 軸的視圖

b)(假)C_3 軸的側視圖

為了更清晰起見，未顯示出氫原子。

第 4 圖：化合物 Ir(L111)之單晶結構(ORTEP 圖，具有 50%之機率度)，

a)沿著(假)C_3軸的視圖

b)(假)C_3軸的側視圖

為了更清晰起見，未顯示出氫原子。

第 5 圖：化合物 Ir(L116)之單晶結構(ORTEP 圖，具有 50%之機率度)，

a)沿著(假)C_3軸的視圖

b)(假)C_3軸的側視圖

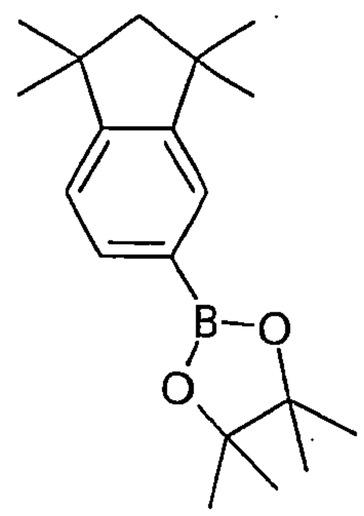
為了更清晰起見，未顯示出氫原子。

【實施方式】

[0176] 除非另有指明，下面的合成係於無水溶劑內、保護氣體氣氛中進行的。金屬錯合物另外還於排除光或於黃色光下處理。溶劑及試劑可購自，例如，Sigma-ALDRICH 或 ABCR。於方括號內的各別數字或標明個別化合物的數字係相關文獻上已知化合物的 CAS 編號。

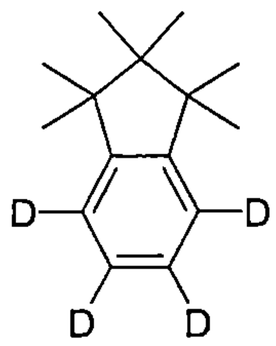
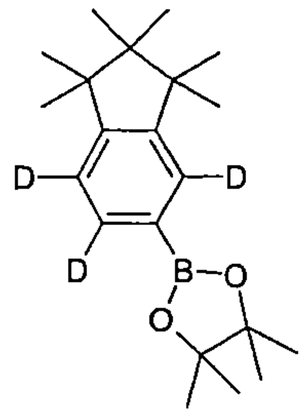
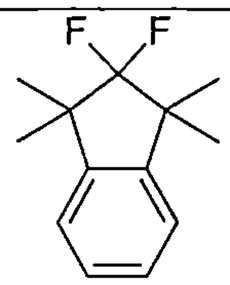
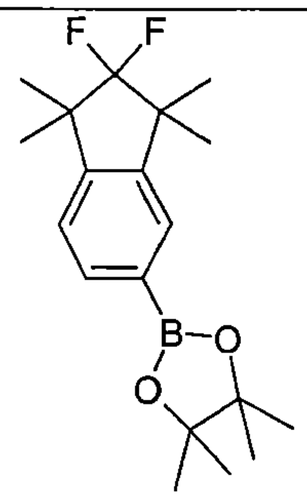
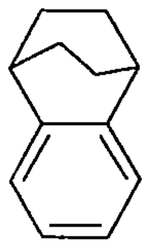
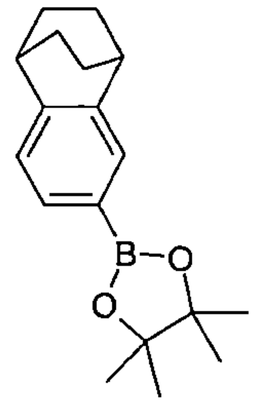
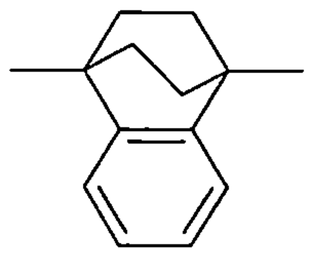
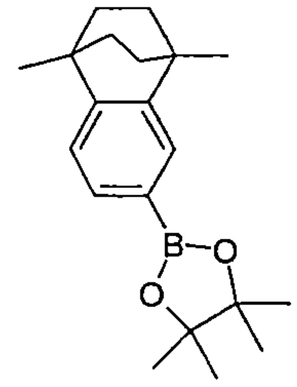
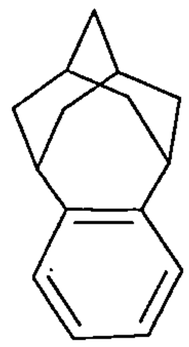
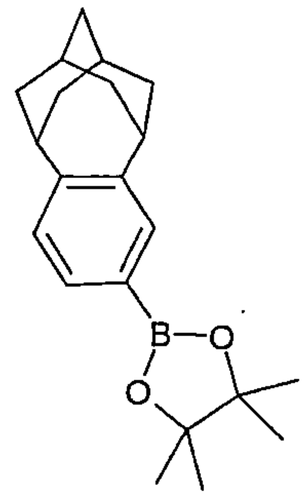
A. 合成子(synthones)S 的合成–部份 1：

實施例 S1：4,4,5,5-四甲基-2-(1,1,3,3-四甲基氫茚-5-基)-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷，[1312464-73-5]

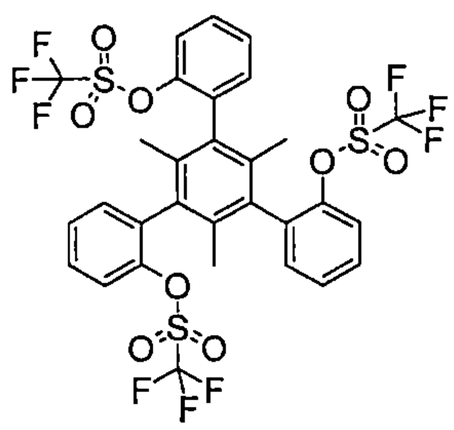


[0177] 將 3.3g (5 mmol)之雙[(1,2,5,6-η)-1,5-環辛二烯]二-μ-甲氧基二銥(I) [12148-71-9]添加至 800 ml 正庚烷中，然後添加 2.7 g(10 mmol)之 4,4'-二第三丁基-[2,2']聯吡啶[72914-19-3]，且接著添加 5.1 g(10 mmol)之聯硼酸頻那醇酯(bis(pinacolato)diborane)，並且於室溫下，將該混合物攪拌 15 分鐘。接著，先後添加 127.0 g(500 mmol)之聯硼酸頻那醇酯[73183-34-3]及 87.2 g(500 mmol)之 1,1,3,3-四甲基茚烷[4834-33-7]，並且將該混合物加熱至 80℃，歷時 12 小時(TLC 監測，庚烷：乙酸乙酯 5：1)。冷卻後，將 300 ml 乙酸乙酯添加至該反應混合物，令該混合物過濾通過矽膠床，並且於減壓下，將濾液完全濃縮。令粗製產物自丙酮(約 800 ml)再結晶析出二次。產量：136.6 g (455 mmol)，91%；純度：約 99%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0178] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

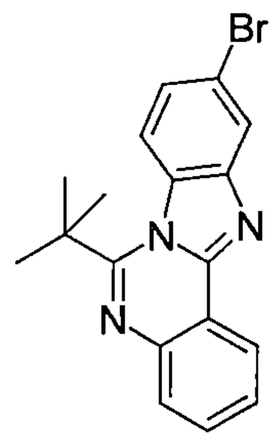
實施例	反應物	產物 硼酸酯	產率
S2	 142076-41-3		87%
S3	 59508-28-0		78%
S4	 4175-52-4		93%
S5	 2716-23-6		90%
S6	 60749-53-3		94%

實施例 S7：同反側-參-2,4,6-甲基苯參三氟甲烷磺酸參-1,3,5-(2-羥苯基)酯



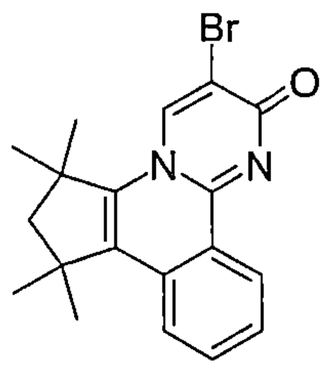
[0179] 於-5℃下，將 12.1 ml(150 mmol)吡啶添加至 11.9 g(30 mmol)之參-1,3,5-(2-羥苯基)-參-2,4,6-甲基苯(同側-[1421368-51-5]及反側-1421368-52-6]混合物)於 500 ml 二氯甲烷所形成的溶液中。然後，在 1 小時期間，逐滴添加 25.2 ml(150 mmol)之三氟甲烷磺酸酐與 200 ml 二氯甲烷的混合物，並且在 0℃下，將該混合物攪拌另外 1 小時，於攪拌一整夜的同時，令其溫熱至室溫。每次用 500 ml 之 1N HCl，將該反應混合物小心地清洗二次，用 500 ml 水清洗一次並且用飽和的氯化鈉溶液清洗一次，然後，經硫酸鈉乾燥。排出二氯甲烷後所得到的粗製產物係於未進一步純化的情況下進行進一步的轉化。產量：22.1g (28 mmol)，93%；純度：約 95%(根據 ^{1}H-NMR，同/逆混合物)。

實施例 S8：10-溴基-6-第三丁基苯並[4,5]咪唑並[1,2-c]喹唑啉



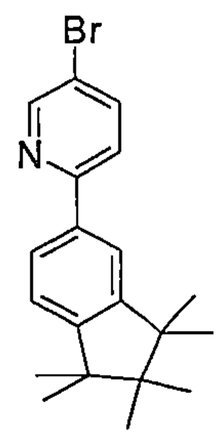
[0180] 於回流下，將 28.8 g(100 mmol)之 2-[5-溴基-1H-苯並咪唑-2-基]苯基胺[1178172-85-4]、42.2 g (350 mmol)之三甲基乙醯氯及 30.6 g(300 mmol)之三甲基乙酸的混合物加熱 50 小時。令該反應混合物冷卻至約 60℃，添加 100 ml 乙醇，將如此所得到著混合物攪伴入 500 g 冰與 500 ml 濃氨的混合物並且攪拌另外 15 分鐘，然後抽氣過濾出沉澱的固體，用水(每次 100 ml)清洗二次，並且予以抽氣乾燥。將粗製的產物納入 200 ml 二氯甲烷，令其過濾通過一短的矽膠管柱並且用 200 ml 二氯甲烷清洗，並且於減壓下，將二氯甲烷移除。於矽膠上，使用正庚烷：乙酸乙酯(2：1)，對該粗製的產物進行層析。產量：12.0 g (34 mmol)，34%。純度：約 97%(根據 ^{1}H-NMR)。

實施例 S9：5-溴基-1,1,3,3-四甲基-2,3-二氫-1H-3b,7-二氮雜-環戊[l]菲-6-酮



[0181] 於室溫下，將 615μl(12 mmol)之溴於 10 ml 冰醋酸所形成的溶液逐滴地至 2.9 g(10 mmol)之 1,1,3,3-四甲基-2,3-二氫-1H-3b,7-二氮雜環戊[I]菲-6-酮[1616465-59-8]於 50 ml 冰醋酸所形成的懸浮液中。添加結束後，於另外 5 小時期間，將該混合物加熱至 60℃，然後於減壓下，將冰醋酸實質地移除。將殘留物納入 200 ml 乙酸乙酯，用 50 ml 飽和的碳酸鈉溶液清洗一次，用水(每次 50 ml)清洗二次並且用 50 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次，且令其經硫酸鎂乾燥。於矽膠上，使用正庚烷：乙酸乙酯(2：1)，對該粗製的產物進行層析。產量：2.4 g (6.5 mmol)，65%。純度：約 97%(根據 ^{1}H-NMR)。

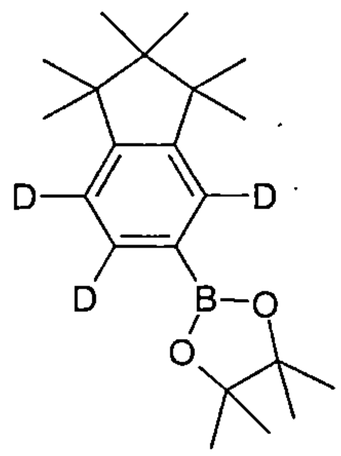
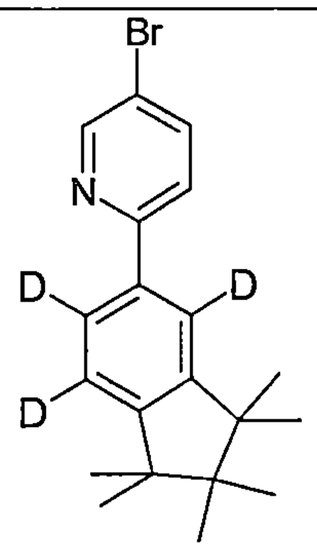
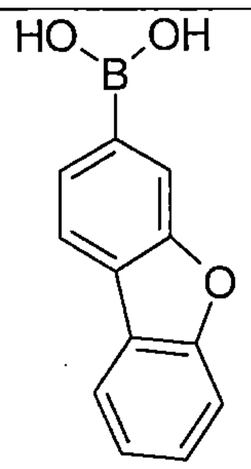
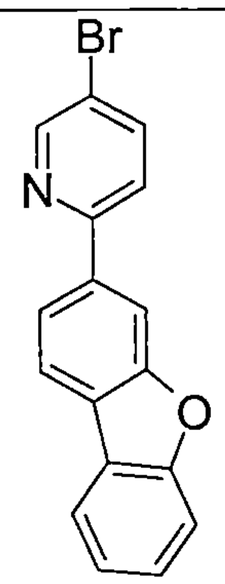
實施例 S10：5-溴基-2-[1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷-5-基]吡啶

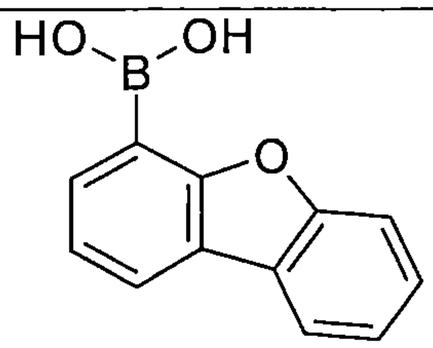
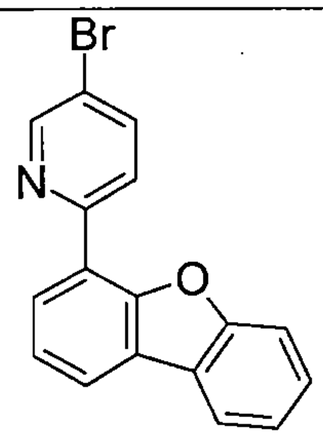
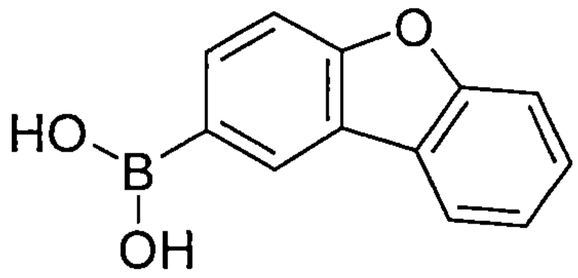
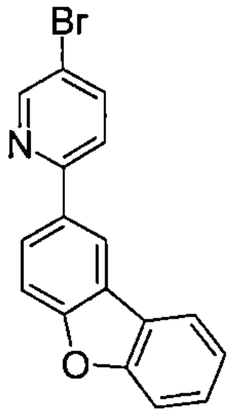
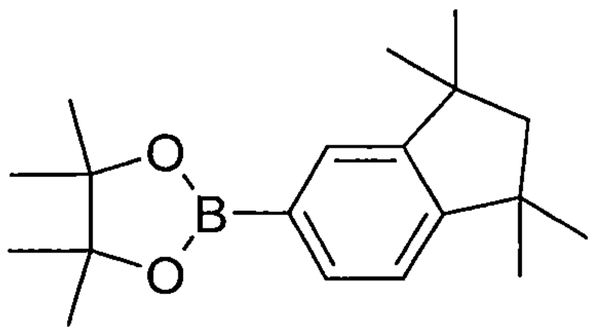
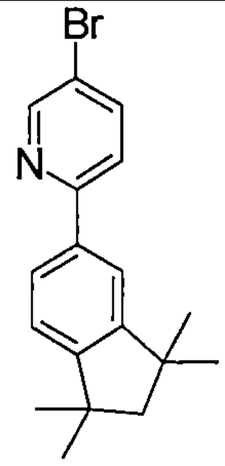
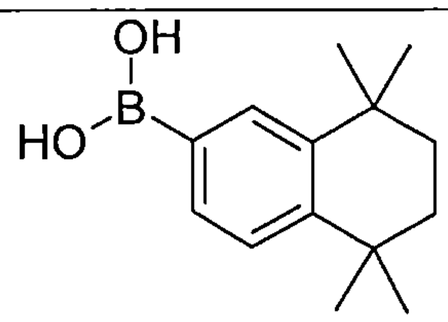
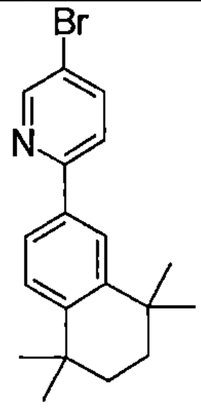
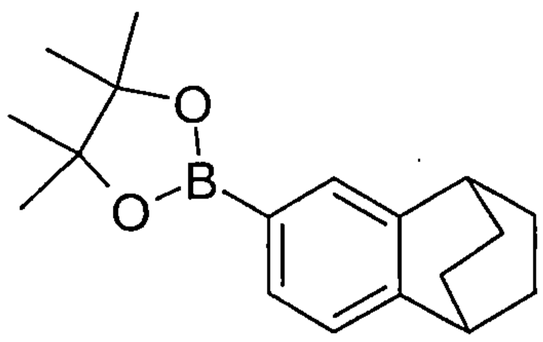
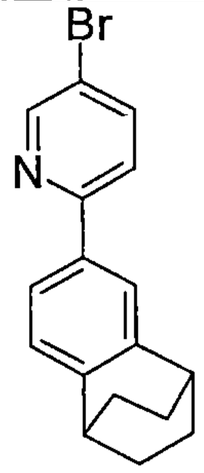
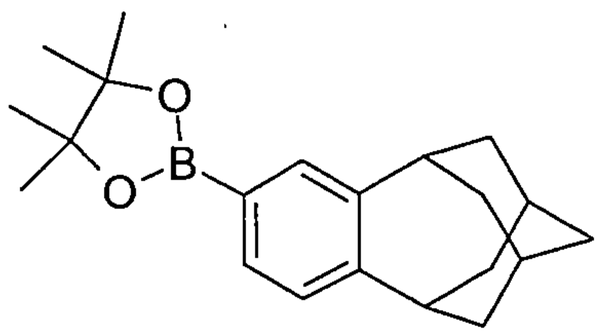
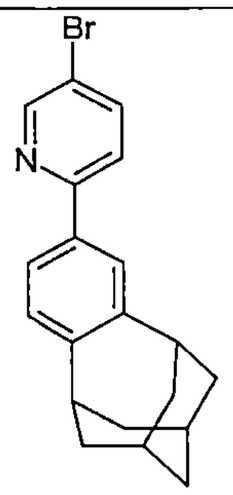


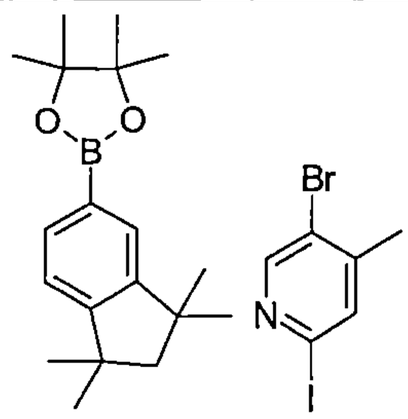
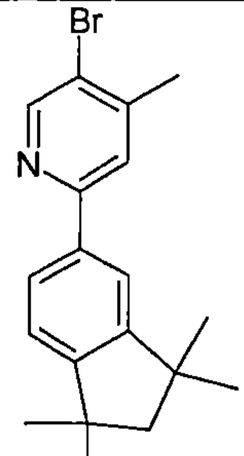
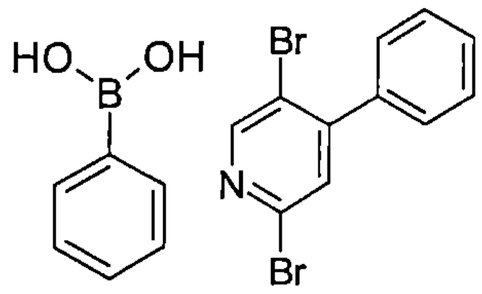
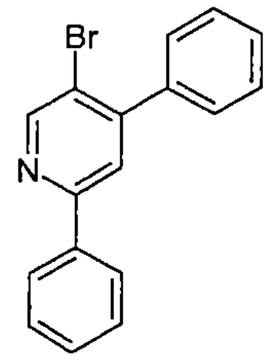
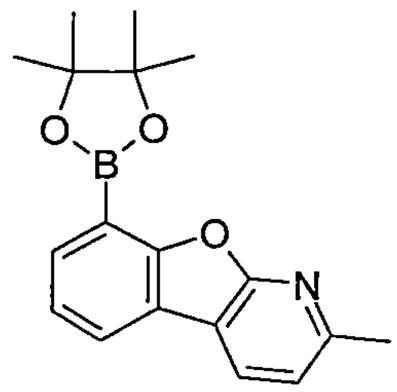
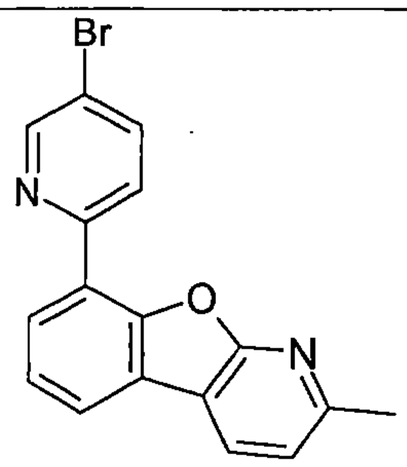
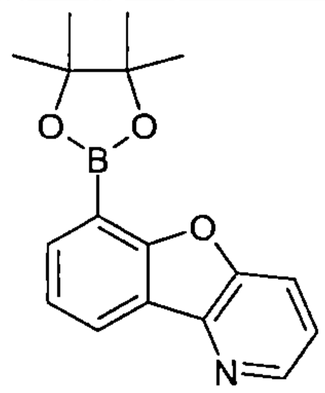
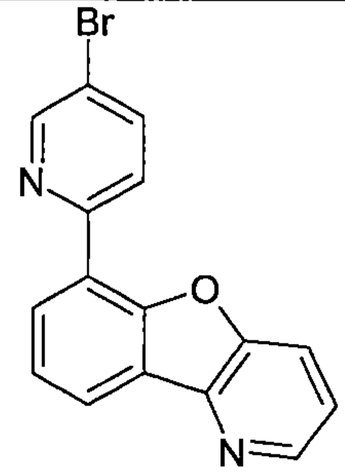
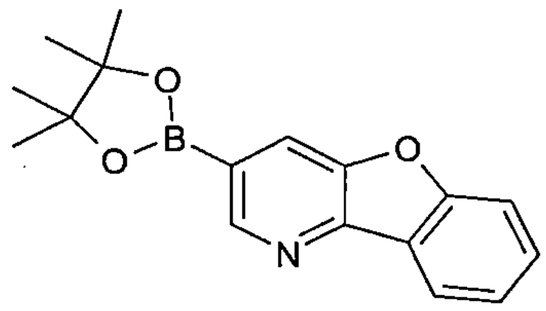
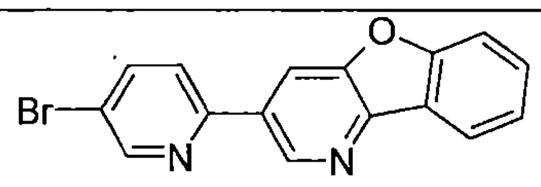
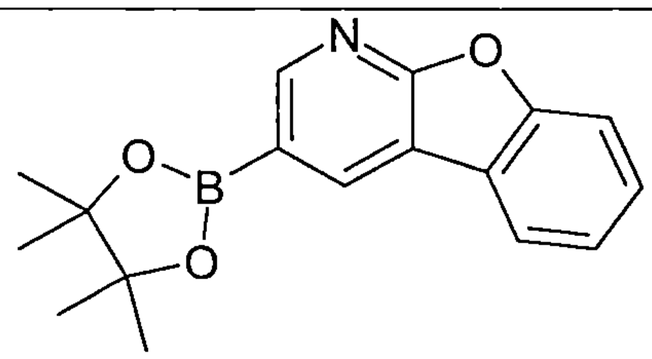
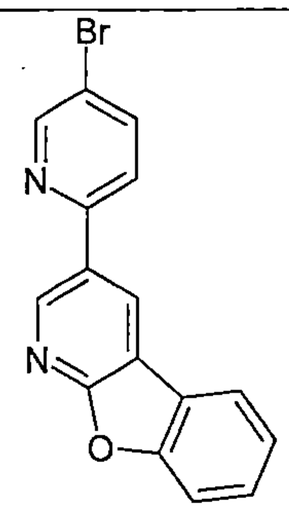
[0182] 於回流下，在充分攪拌的情況下，將 164.2 g (500 mmol)之 2-(1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷-5-基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷[152418-16-9](同樣地可能使用硼酸類)、142.0 g(500 mmol)之 5-溴基-2-碘基吡啶[223463-13-6]、159.0 g (1.5 mol)碳酸鈉、5.8 g(5 mmol)

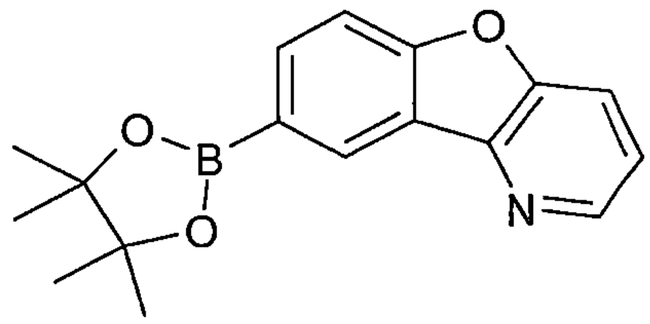
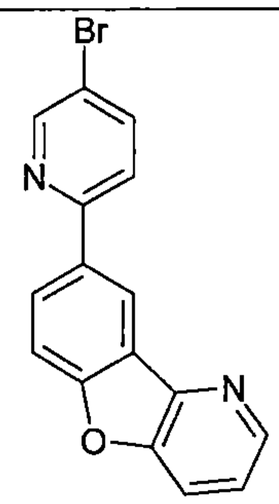
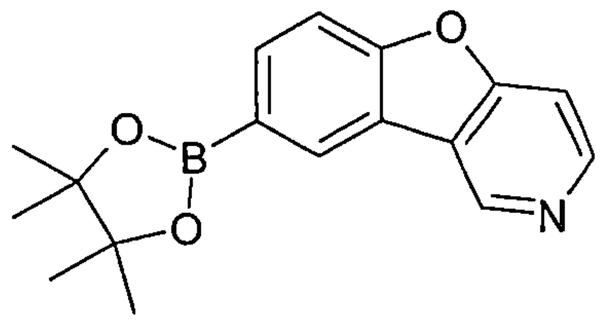
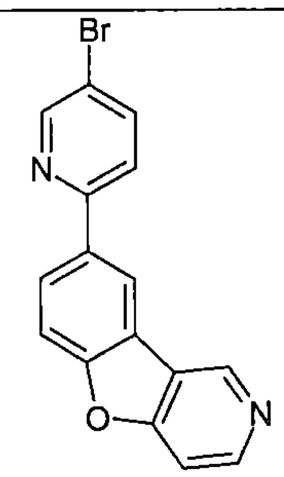
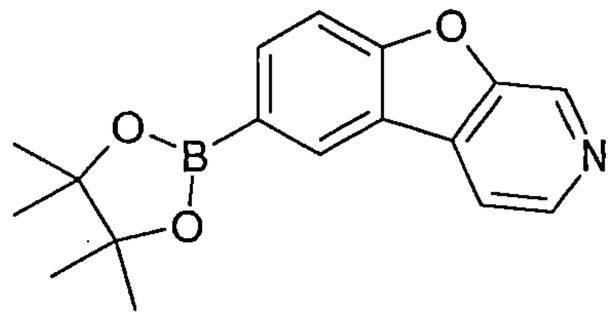
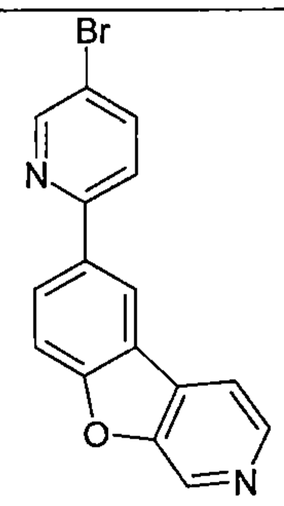
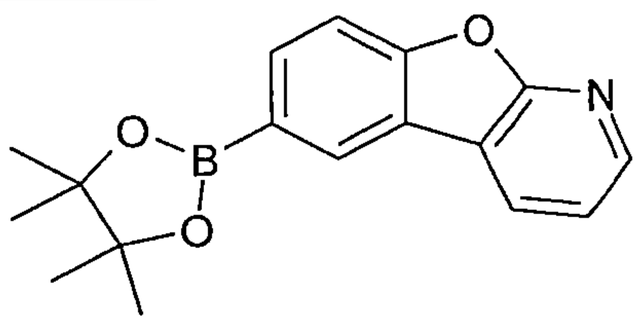
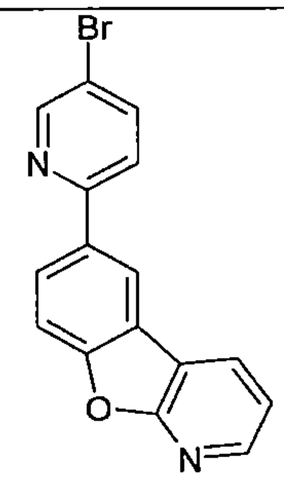
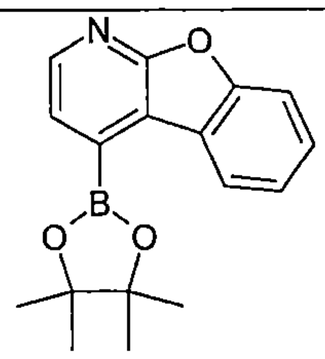
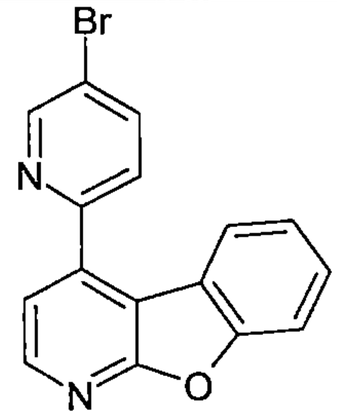
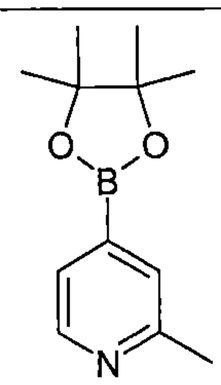
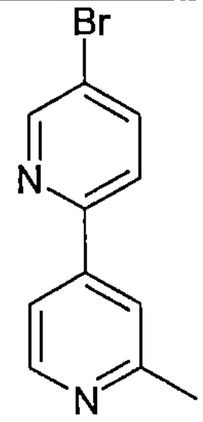
之肆(三苯基膦基)鈀(0)、700 ml甲苯、300 ml乙醇及700 ml水的混合物加熱16小時。冷卻後，添加1000 ml甲苯，將有機相移除並且用300 ml甲苯再萃取水相。用500 ml飽和的氯化鈉溶液清洗合併的有機相一次。在有機相經硫酸鈉乾燥且溶劑已在減壓下移除後，令該粗製的產物自300 ml乙醇再結晶析出二次。產量：130.8 g (365 mmol)，73%。純度：約95%(根據 ^{1}H-NMR)。

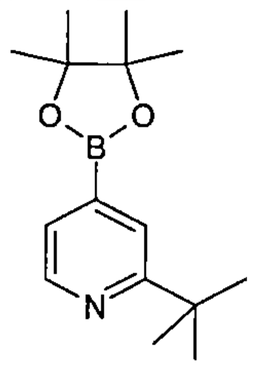
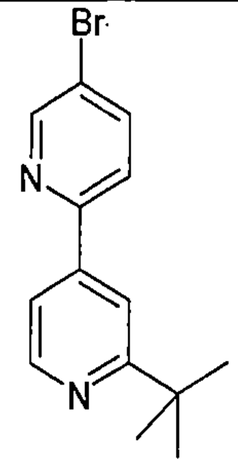
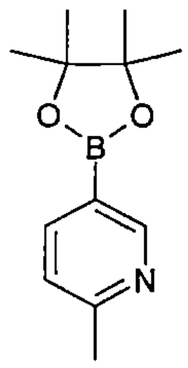
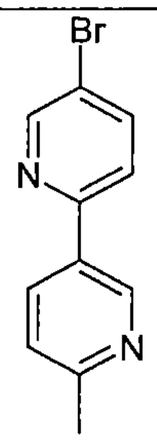
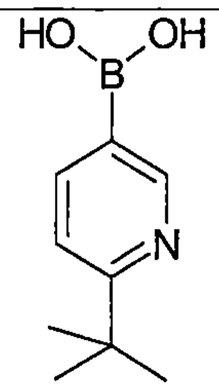
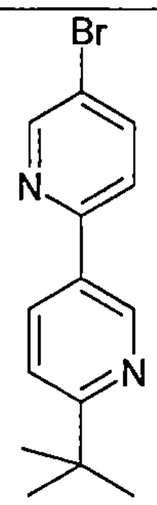
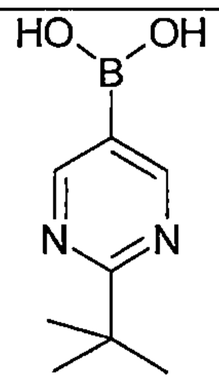
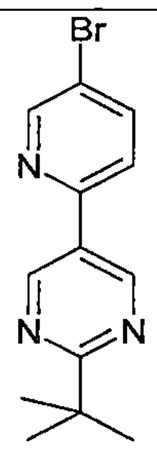
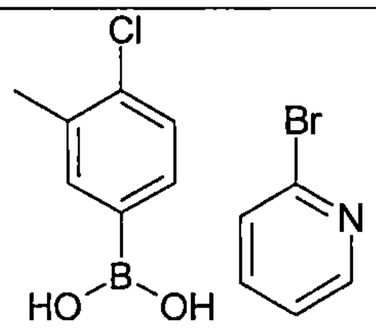
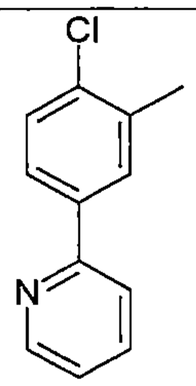
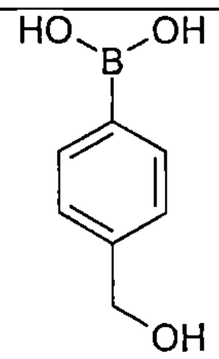
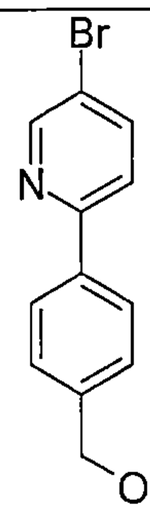
[0183] 可依類似方式來製備下列化合物，通常係使用5-溴基-2-碘基吡啶([223463-13-6])作為吡啶衍生物，其未分別地列於下文的表中，且僅有不同的吡啶衍生物明確地列於表中：

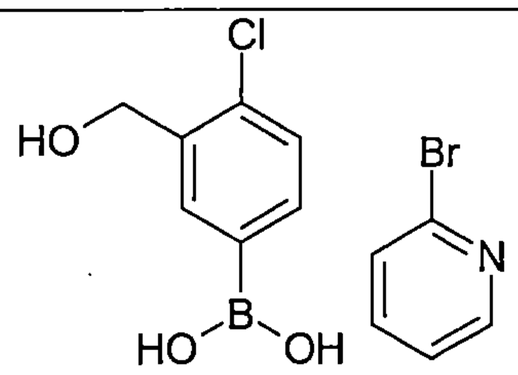
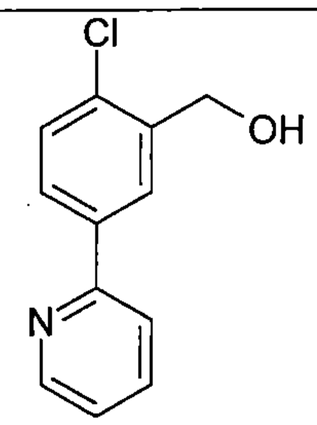
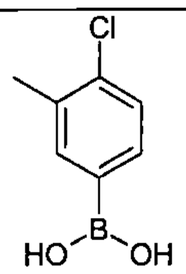
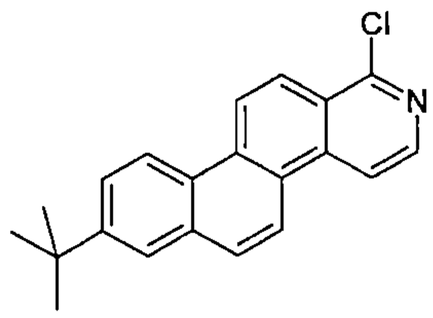
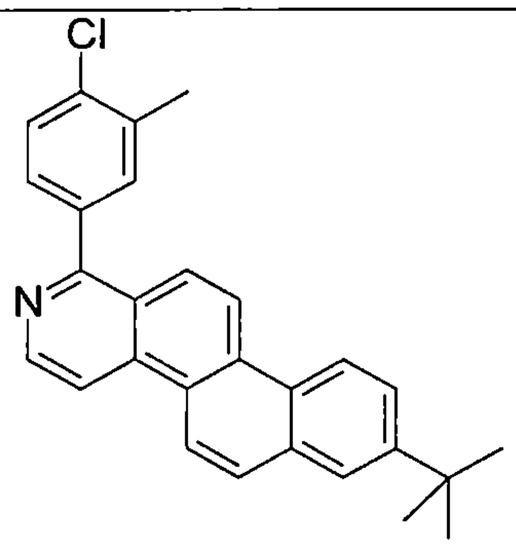
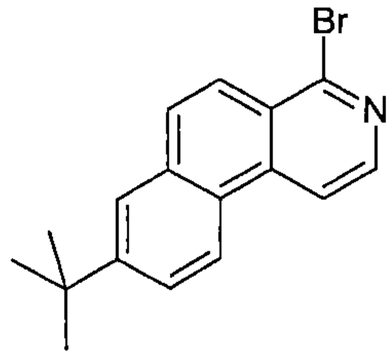
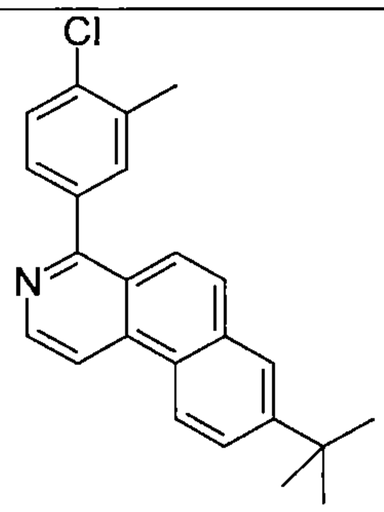
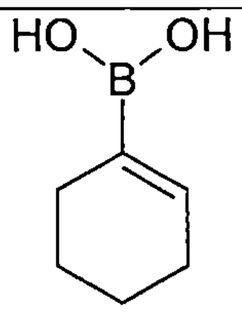
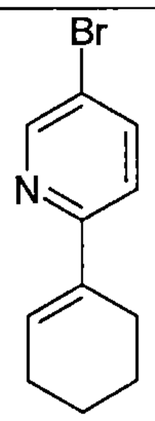
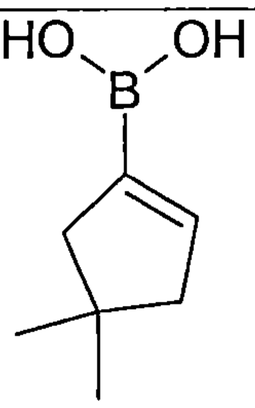
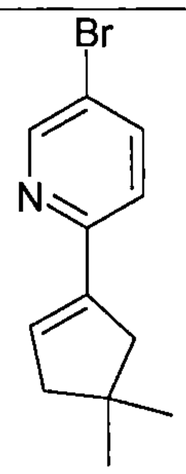
實施例	硼酸/酯 吡啶	產物	產率
S11	 S2		76 %
S12	 395087-89-5		75 %

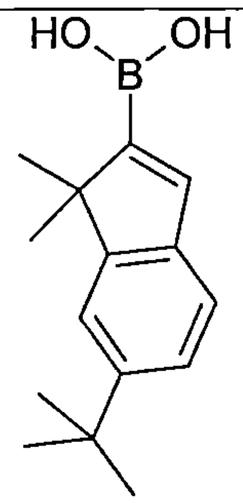
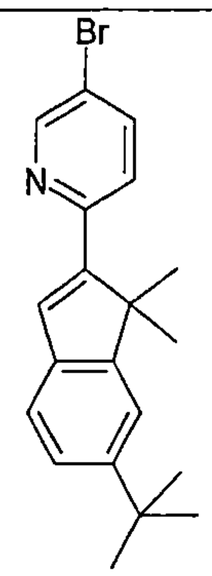
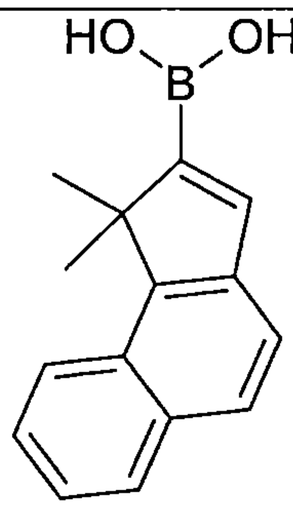
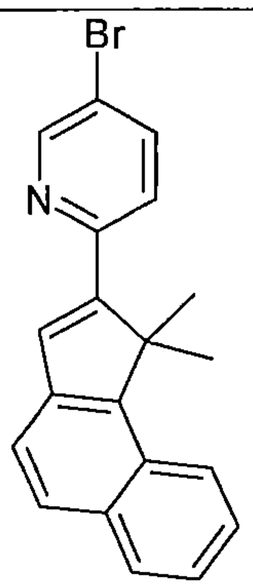
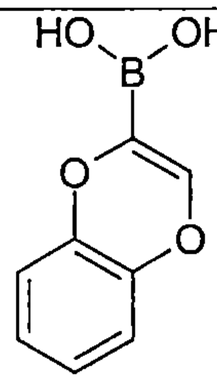
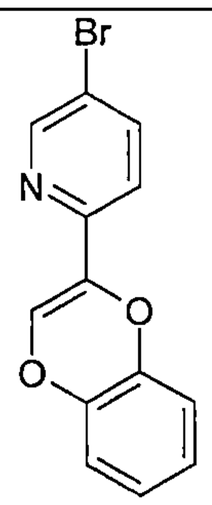
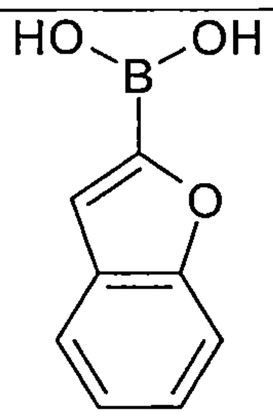
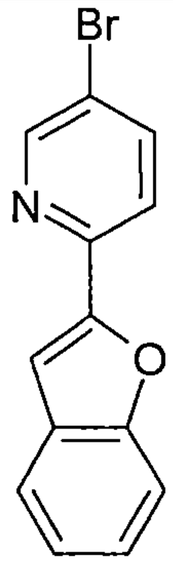
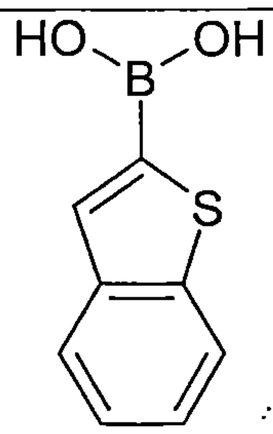
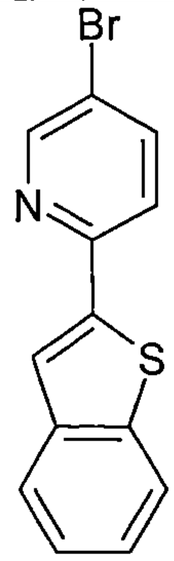
S13	 100124-06-9		69 %
S14	 402936-15-6		71 %
S15	 1312464-73-5		80 %
S16	 169126-63-0		78 %
S17	 S4		78 %
S18	 S6		81 %

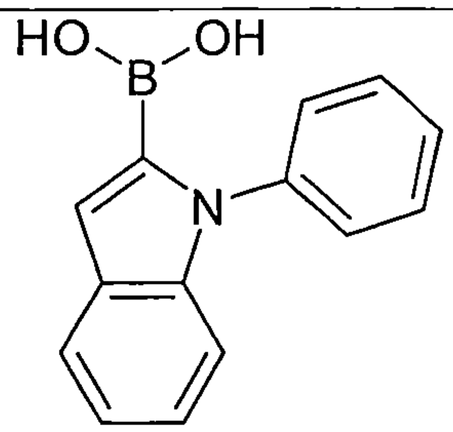
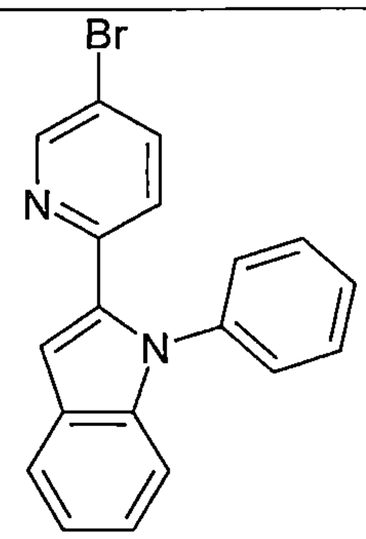
S19	 1312464-73-5 / 941294-57-1		77 %
S20	 98-80-6 / 1381937-40-1		73 %
S59	 1609374-04-0		68 %
S71	 S63		70 %
S72	 S64		65 %
S73	 S65		60 %

S74	 S66		71 %
S75	 S67		69 %
S76	 S68		67 %
S77	 S69		62 %
S78	 S70		48 %
S79	 660867-80-1		67 %

S80	 1627722-65-9		60 %
S81	 610768-32-6		65 %
S82	 1174312-53-8		63 %
S94	 1352570-51-4		43 %
S108	 161950-10-3 / 109-04-6		76 %
S125	 59016-93-2		61 %

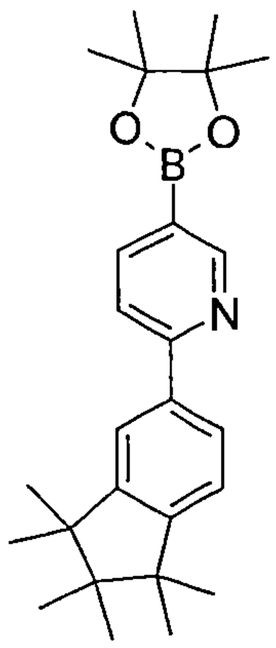
S126	 1430237-54-9 / 109-04-6		58 %
S140	 161950-10-3  1620789-34-5		53 %
S141	161950-10-3  1616510-96-3		58 %
S144	 89490-05-1		48 %
S145	 1146616-04-7		39 %

S146	 1599428-90-6		65 %
S147	 1603843-09-9		57 %
S148	 1107064-32-3		81 %
S149	 98437-24-2		78 %
S150	 98437-23-1		68 %

S151	 98437-23-1		24 %

實施例 S21：2-[1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷-5-基]-5-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷-2-基)吡啶

變型 A：



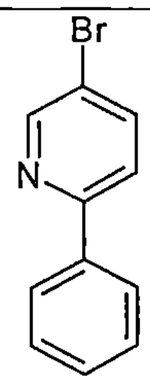
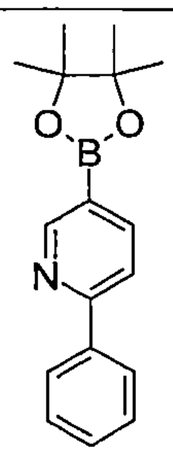
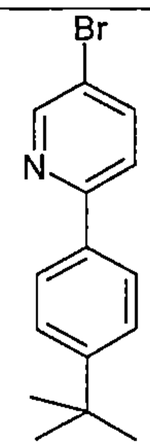
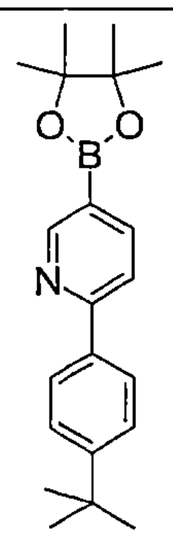
[0184] 將 35.8 g (100 mmol)之 S10、25.4 g (100 mmol)之聯硼酸頻那醇酯[73183-34-3]、49.1 g (500 mmol)之乙酸鉀、1.5 g(2 mmol)之 1,1-雙(二苯基膦)鐵茂二氯鈀(II)錯合物連同 DCM[95464-05-4]、200 g 玻璃珠(直徑 3 mm)、700 ml 之 1,4-二噁烷及 700 ml 甲苯的混合物加熱回流 16 小時。冷卻後，令該懸浮液過濾通過矽藻土床並且於減壓下，將溶劑移除。用 1000 ml 熱的正庚烷、環己烷或甲苯，將該黑色的殘留物水解，並且趁熱令其過濾通過矽藻土床，然後予以濃縮至約 200 ml，在該過程中，產物

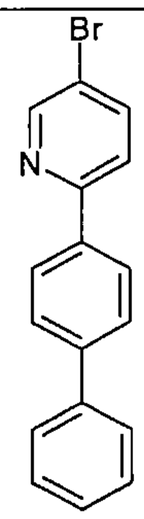
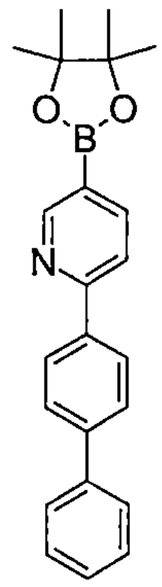
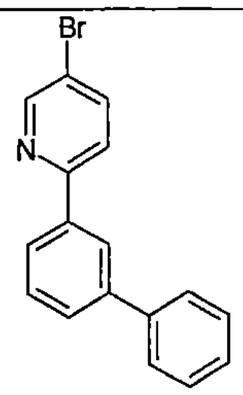
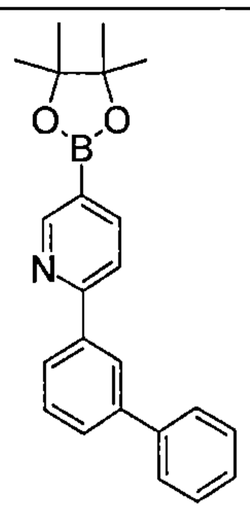
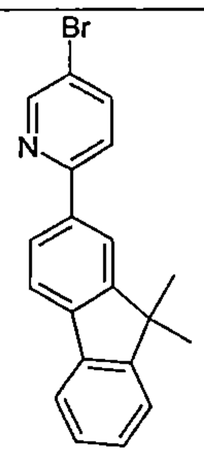
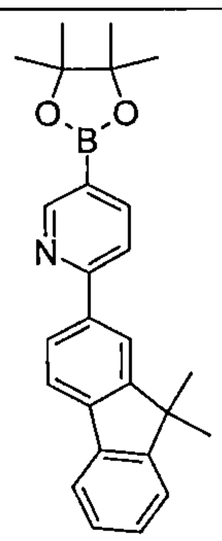
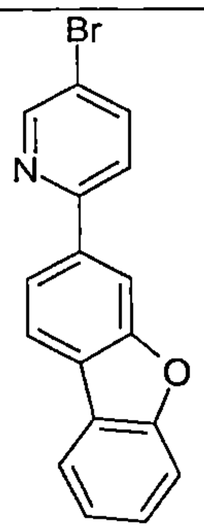
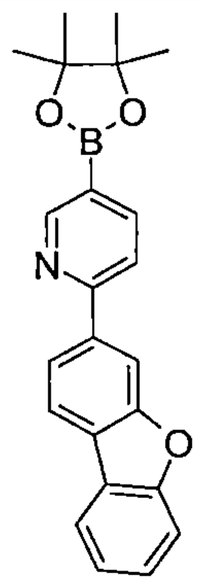
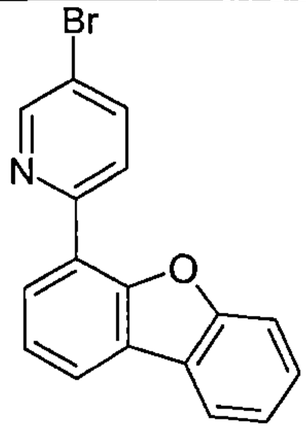
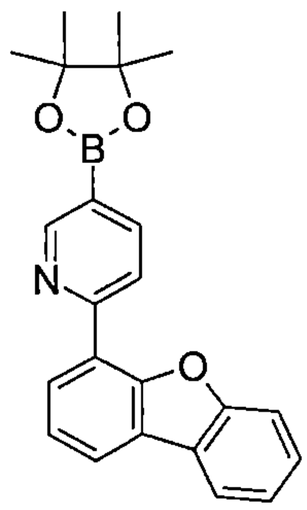
會開始晶化。另外，可用乙酸乙酯進行熱萃取。置於冷卻器內一整夜，讓結晶化完成，並且過濾出結晶且用少量正庚烷清洗。由母液可得到第二份產物。產量：31.6 g(78 mmol)，78%。純度：約 95%(根據 ^{1}H NMR)。

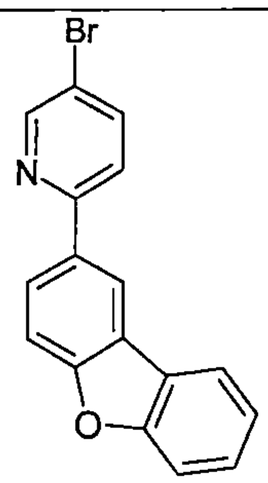
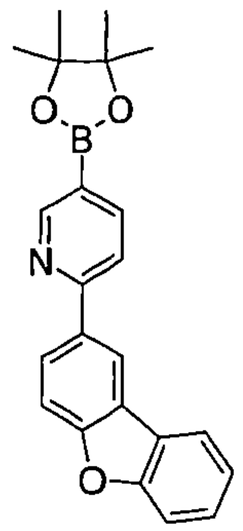
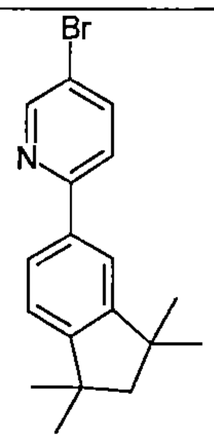
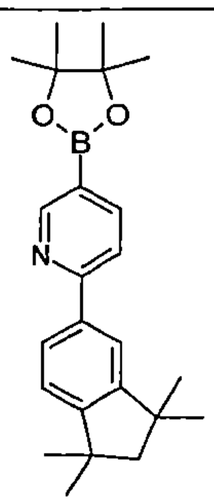
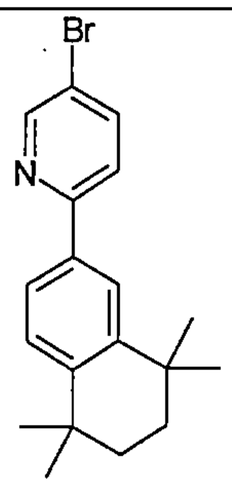
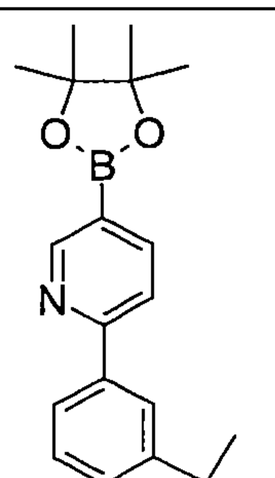
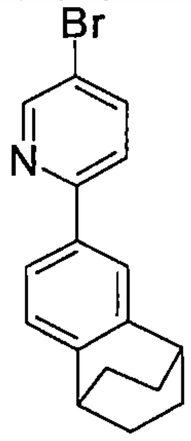
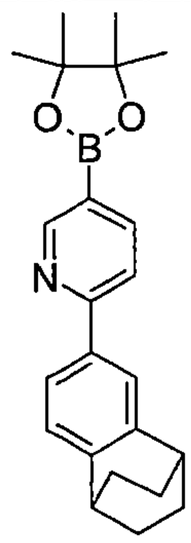
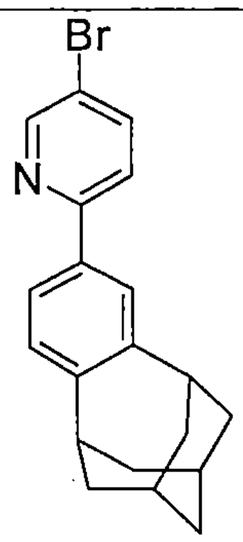
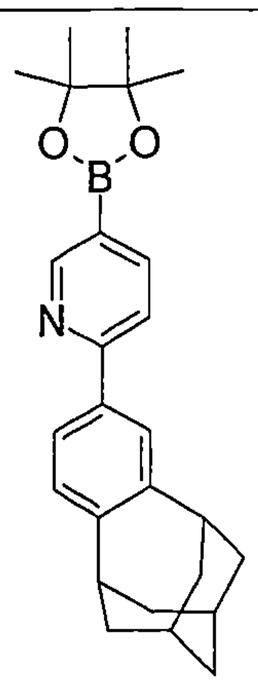
變型 B：芳基氯化物的轉化

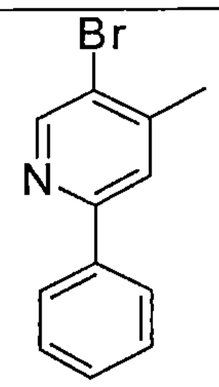
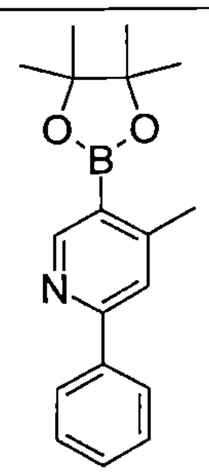
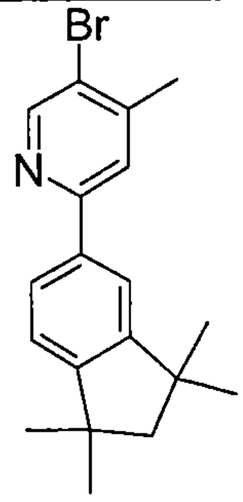
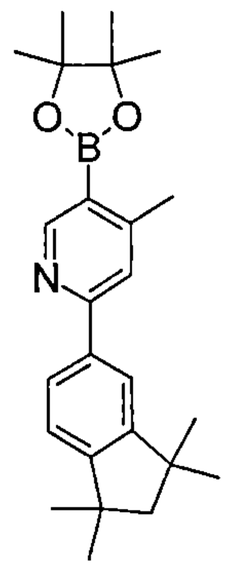
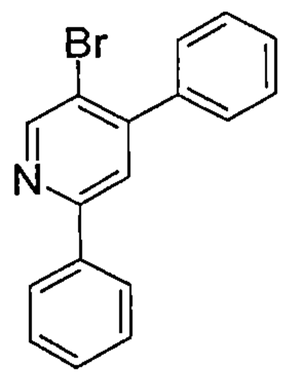
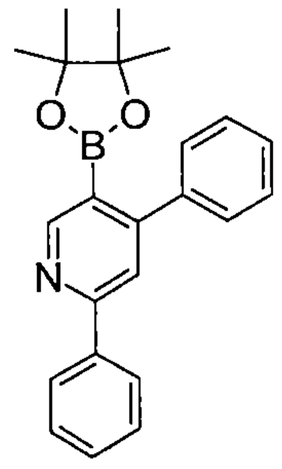
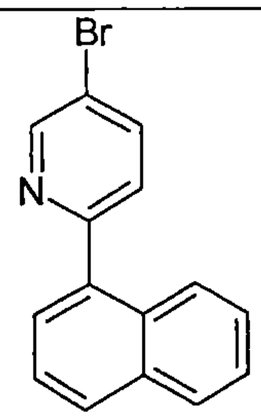
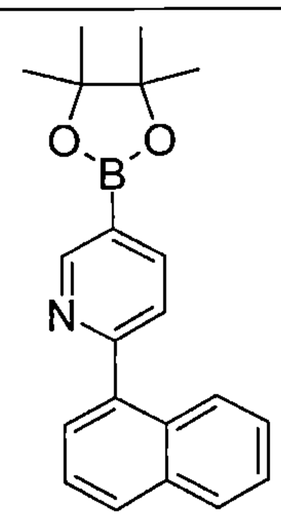
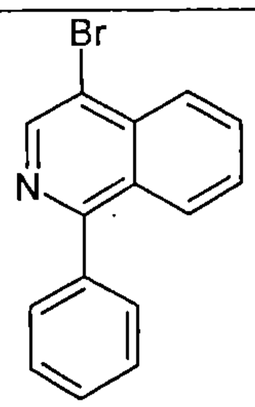
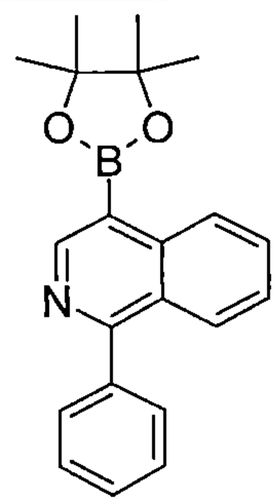
[0185] 如變型 A，但使用 2 mmol 之 SPhos [657408-07-6]及 1 mmol 乙酸鈀(II)，而非 1,1-雙(二苯基膦)鐵茂二氯鈀(II)錯合物連同 DCM。

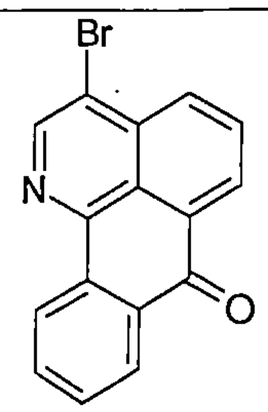
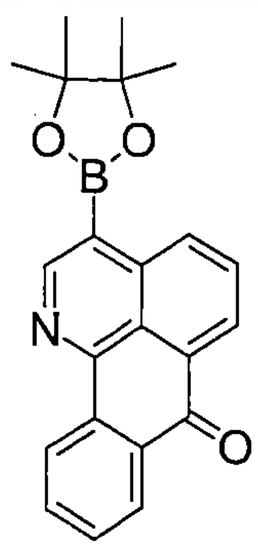
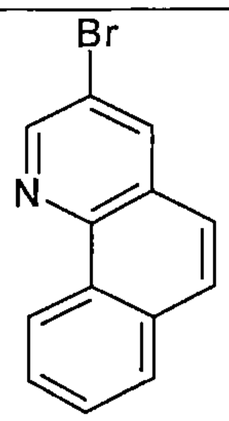
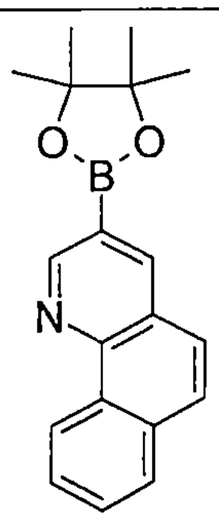
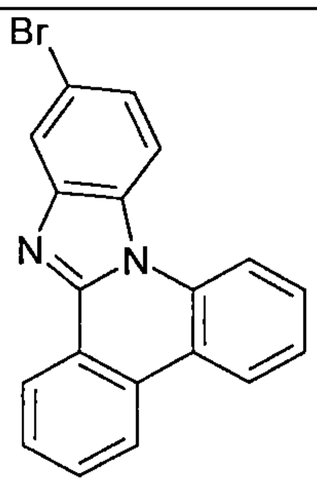
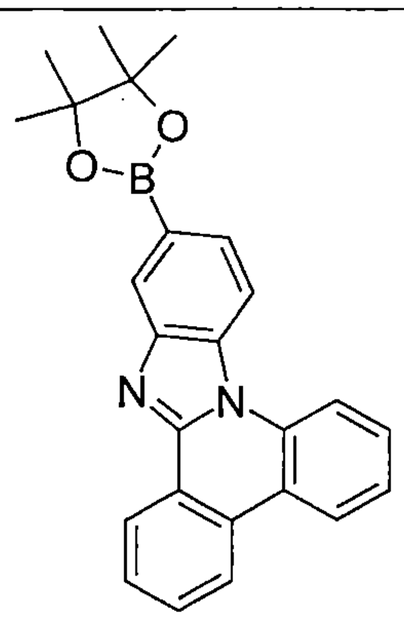
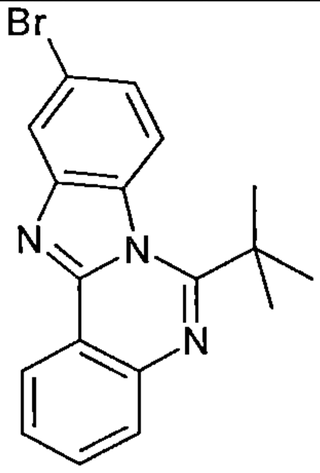
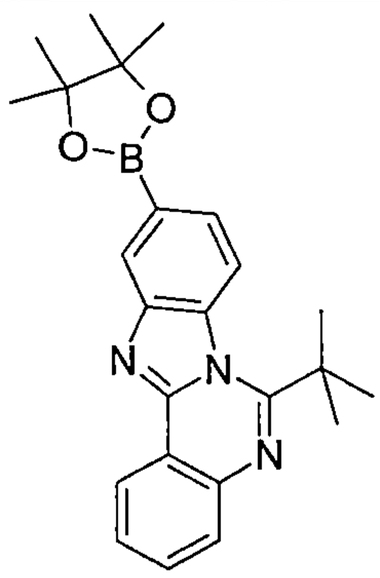
[0186] 依類似的方式，可製備下列化合物，且亦可能將環己烷、甲苯、乙腈或彼等溶劑之混合物，而非正庚烷，用於純化。

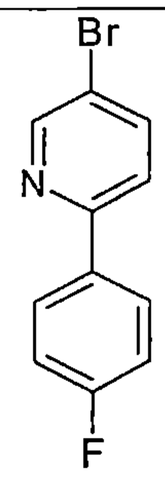
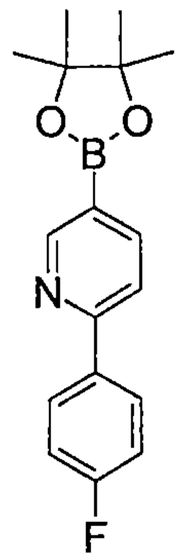
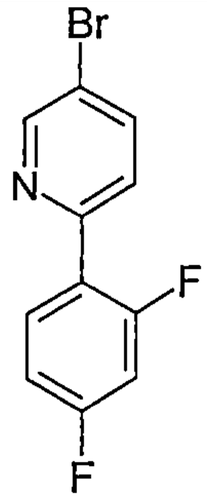
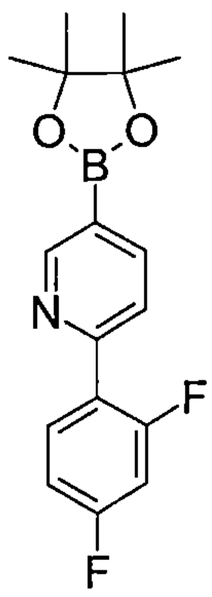
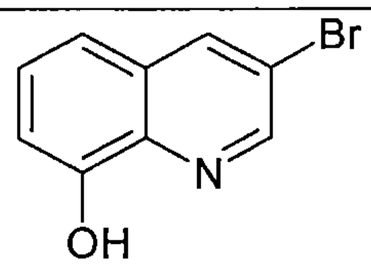
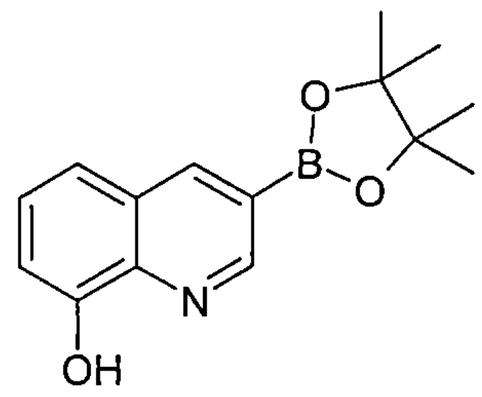
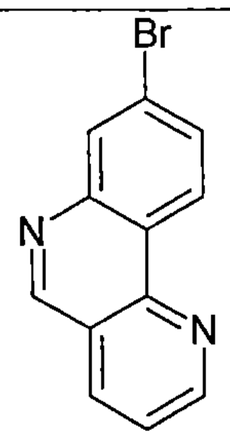
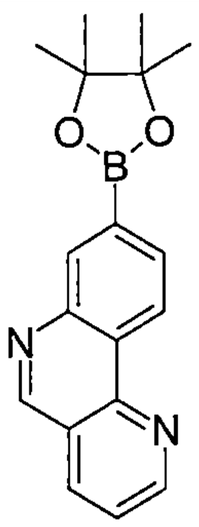
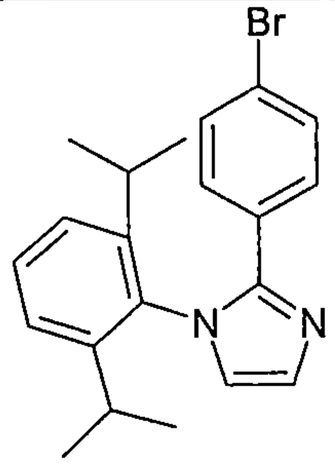
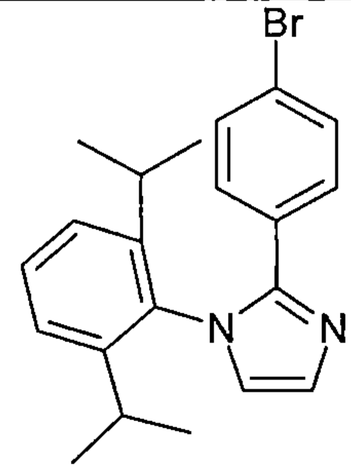
實施例	溴化物 – 變型 A 氯化物 – 變型 B	產物	產率
S22	 27012-25-5		85 %
S23	 1215073-34-9		80 %

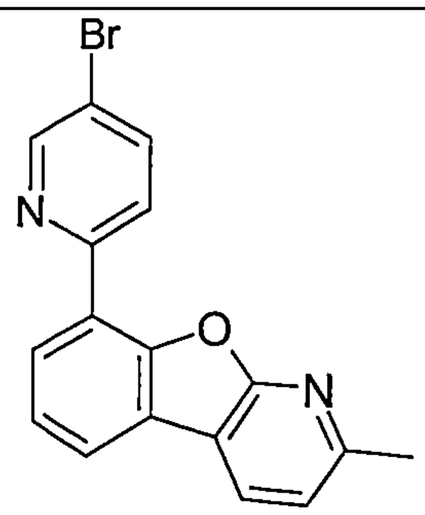
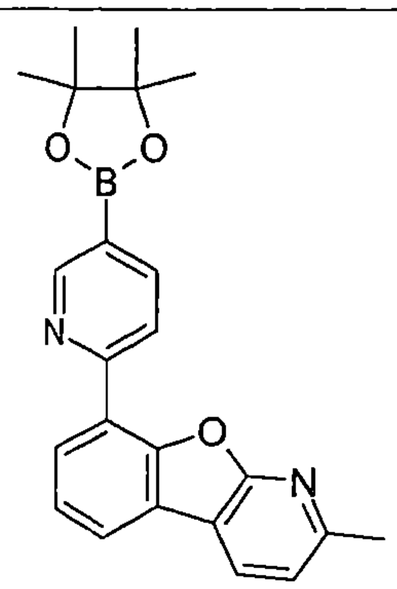
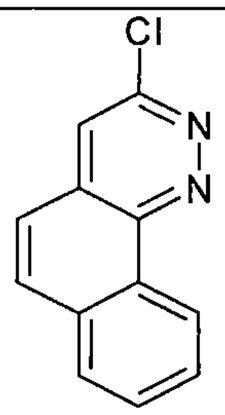
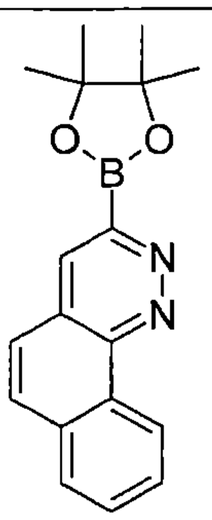
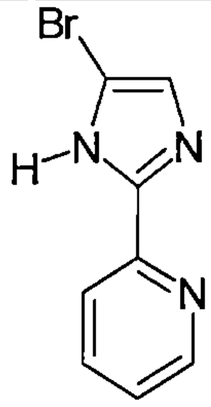
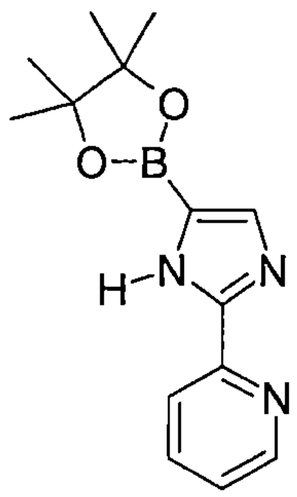
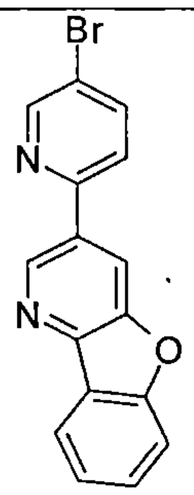
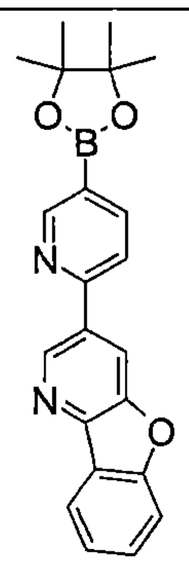
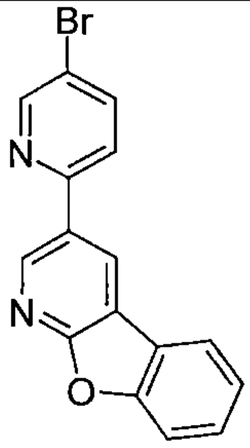
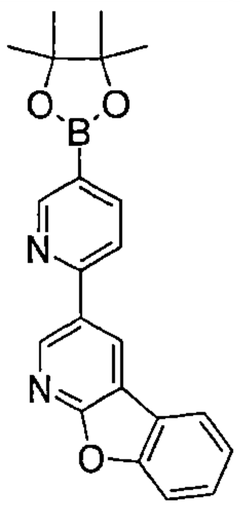
S24	 1035556-84-3		83 %
S25	 875462-73-0		74 %
S26	 1486482-87-4		77 %
S27	 S12		79 %
S28	 S13		67 %

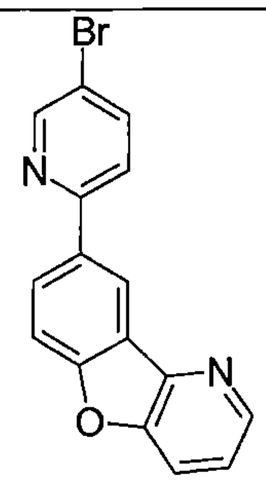
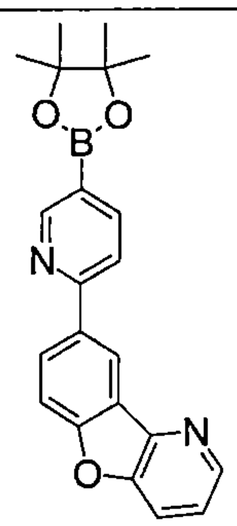
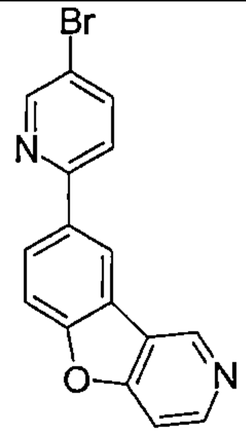
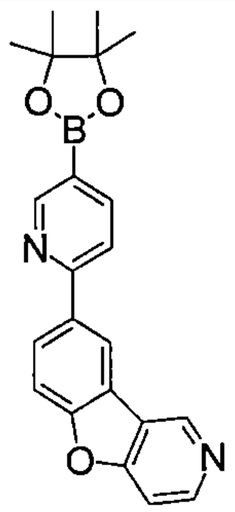
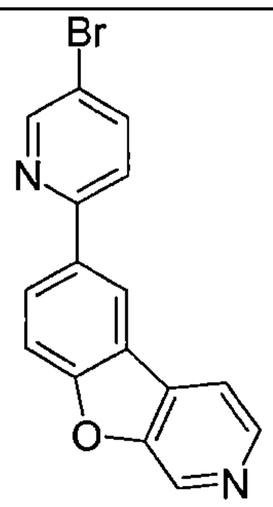
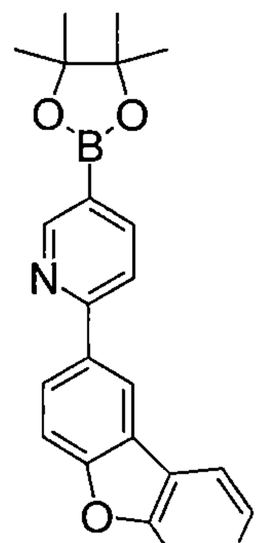
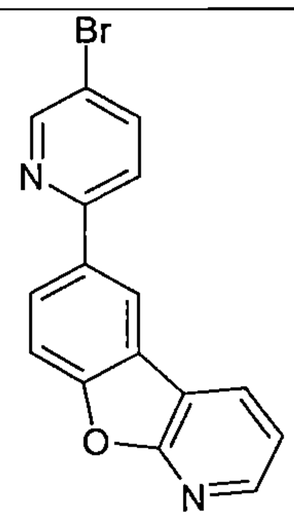
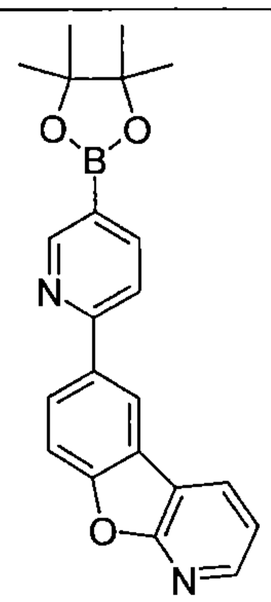
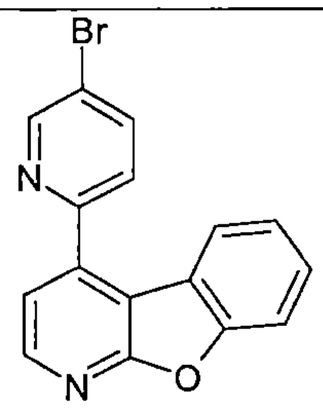
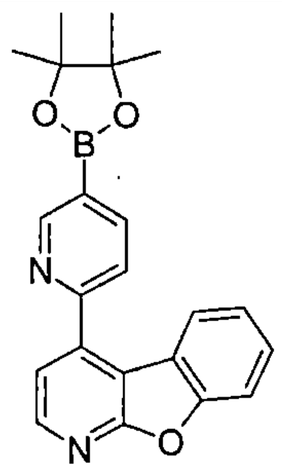
S29	 S14		70 %
S30	 S15		82 %
S31	 S16		80 %
S32	 S17		80 %
S33	 S18		78 %

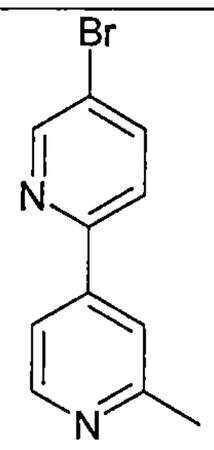
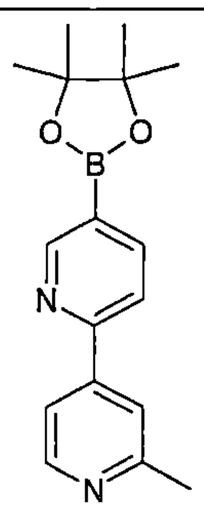
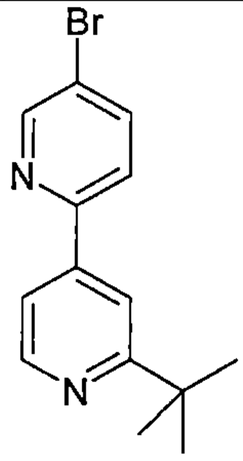
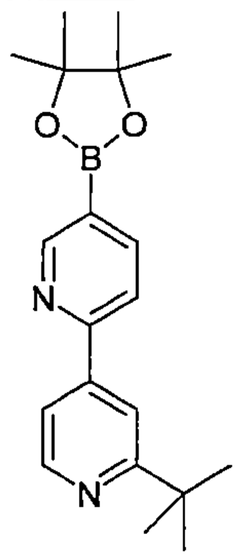
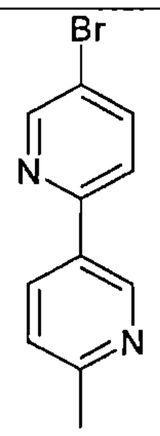
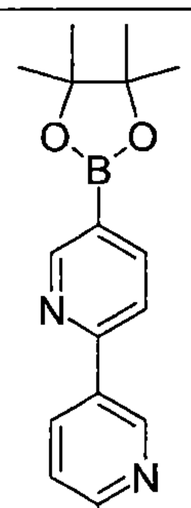
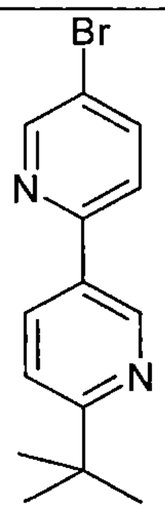
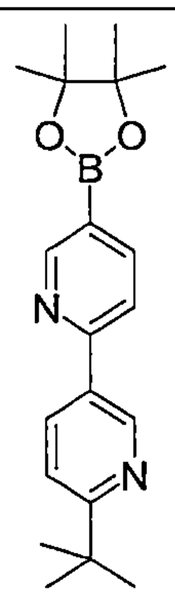
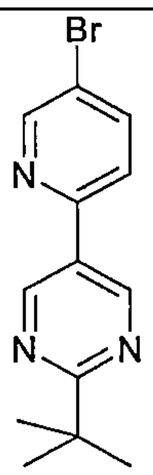
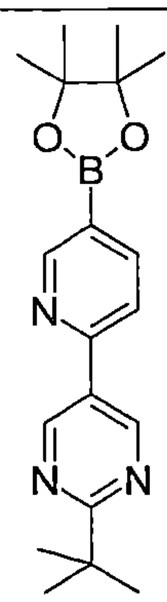
S34	 31686-64-3		74 %
S35	 S19		76 %
S36	 S20		70 %
S37	 88345-95-3		68 %
S38	 22960-25-4		76 %

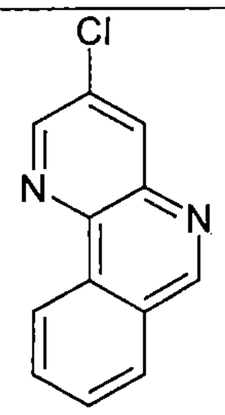
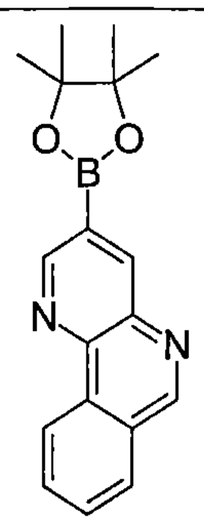
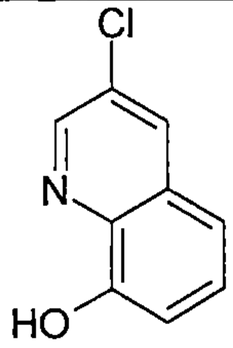
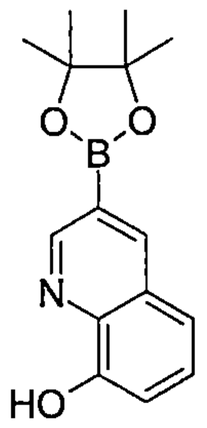
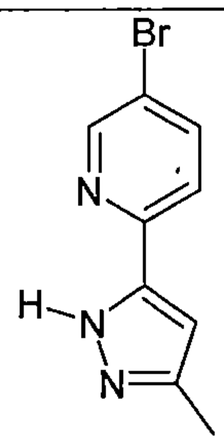
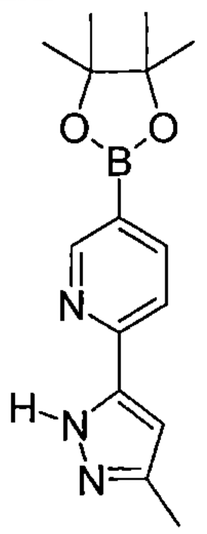
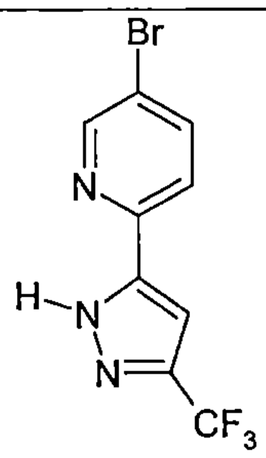
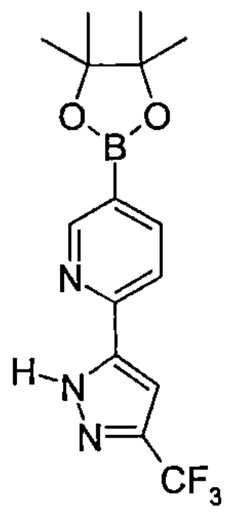
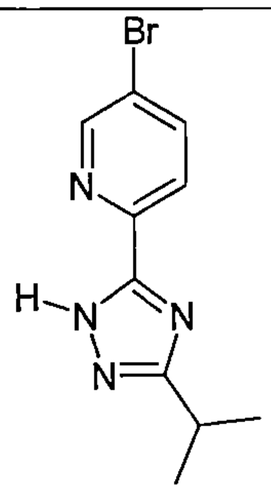
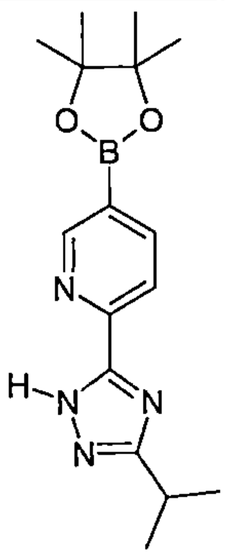
S39	 57669-37-1		83 %
S40	 68473-51-8		85 %
S41	 1623150-49-1		80 %
S42	 S8		78 %
S43	 S9		76 %

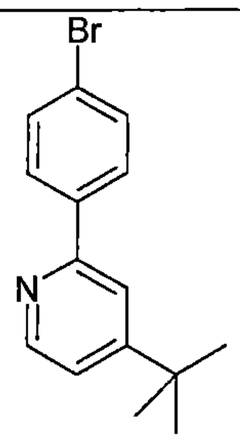
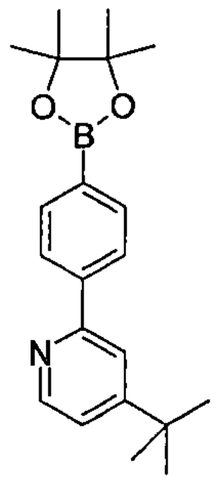
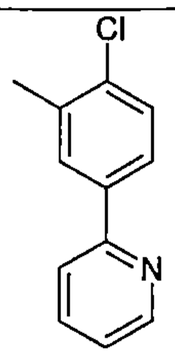
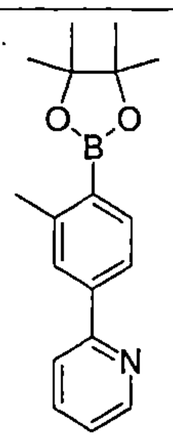
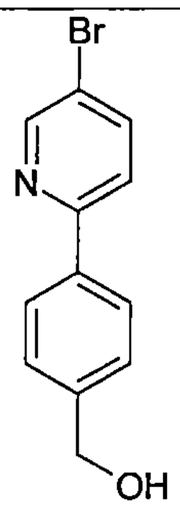
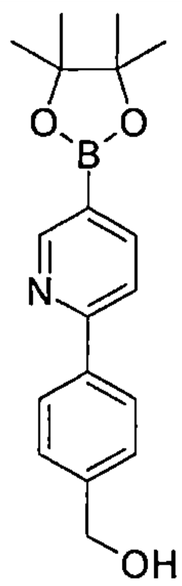
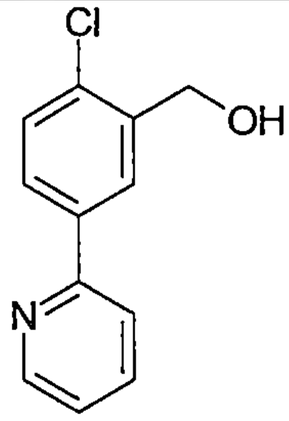
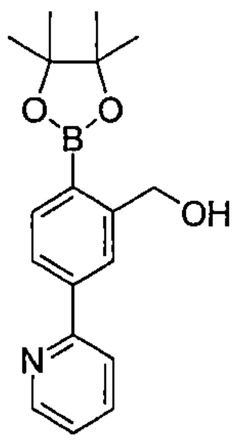
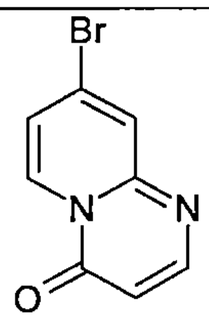
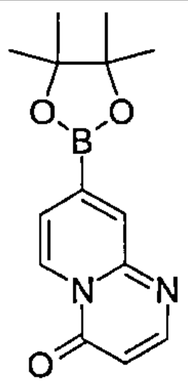
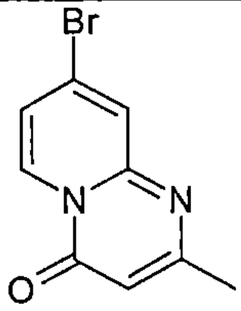
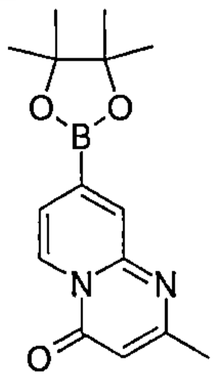
S54	 463336-07-4		72 %
S55	 453530-70-6		69 %
S56	 139399-62-5		54 %
S57	 1039080-00-6		41 %
S58	 1492036-006		58 %

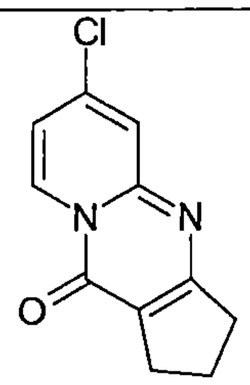
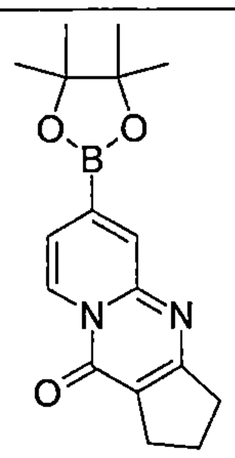
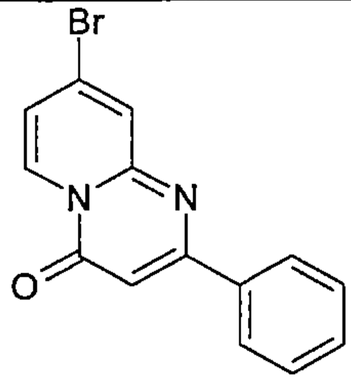
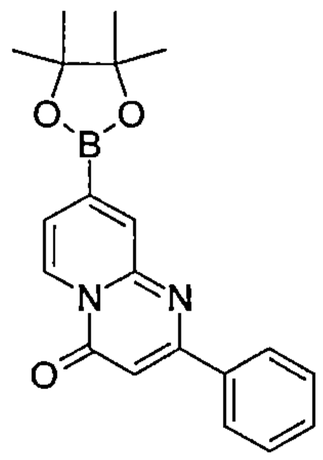
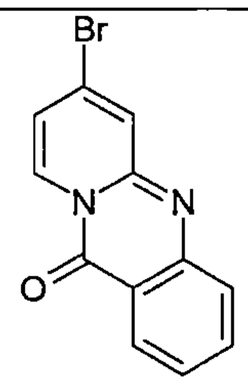
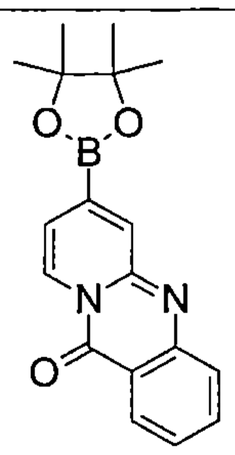
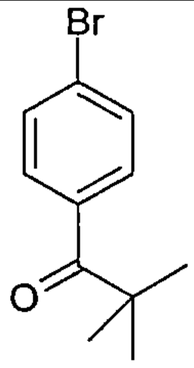
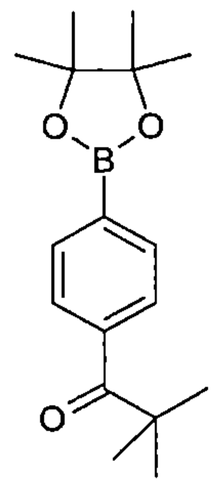
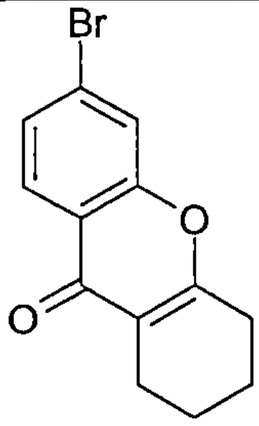
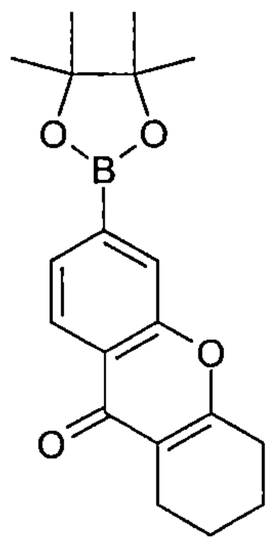
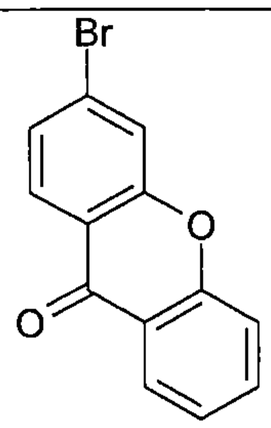
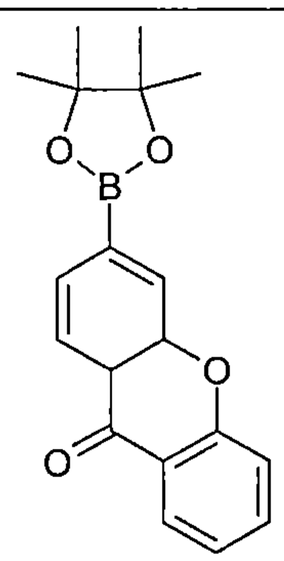
S60	 S59		60 %
S61	 361979-42-2		66 %
S62	 71048-48-1		33 %
S83	 S72		81 %
S84	 S73		77 %

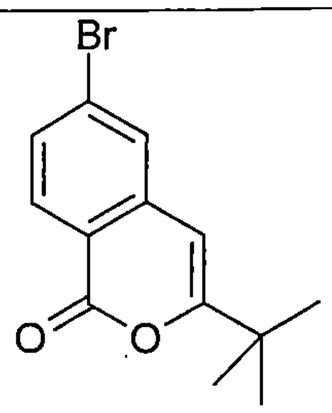
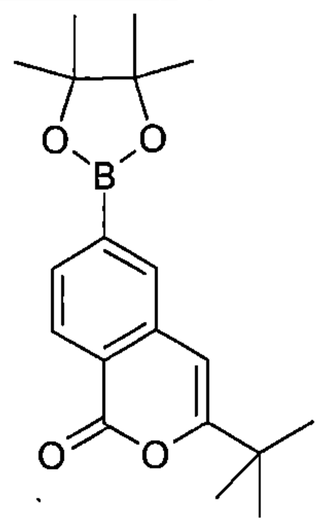
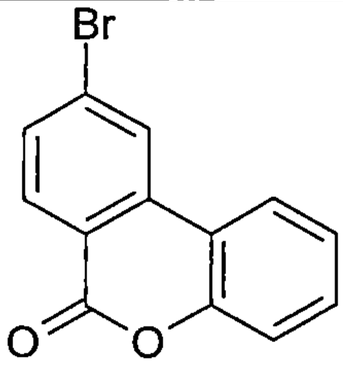
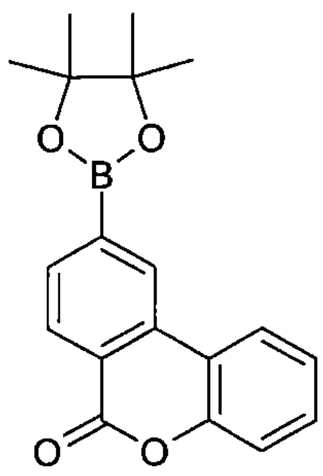
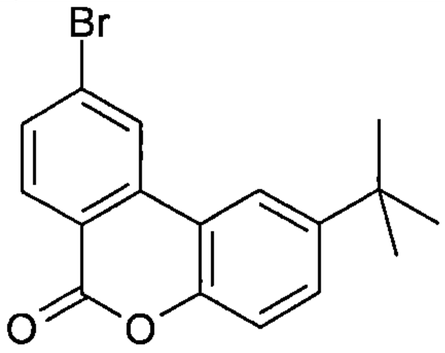
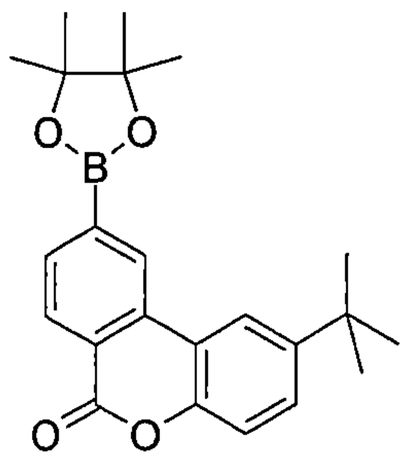
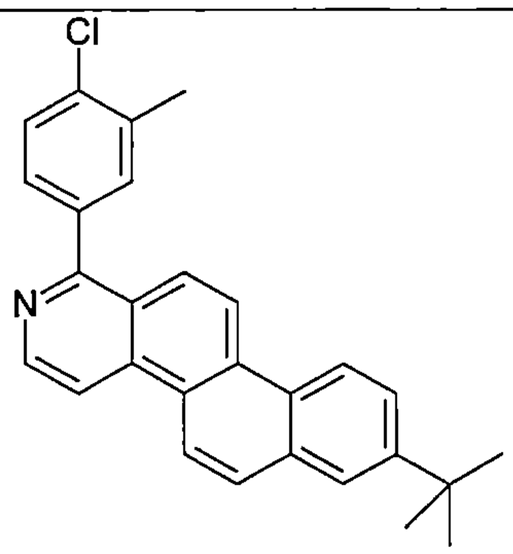
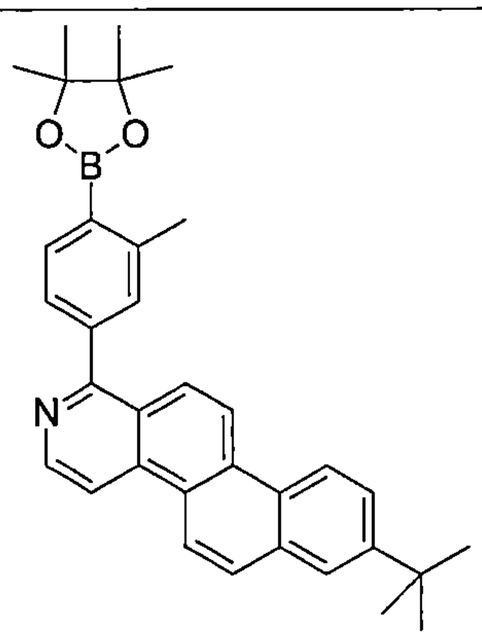
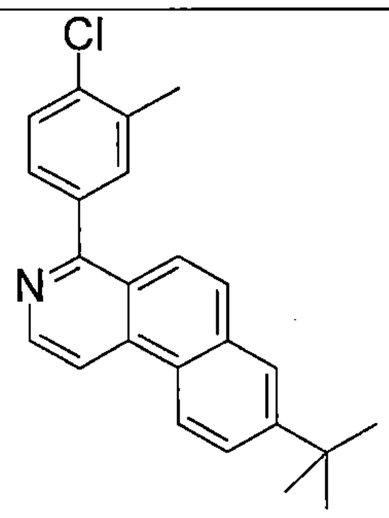
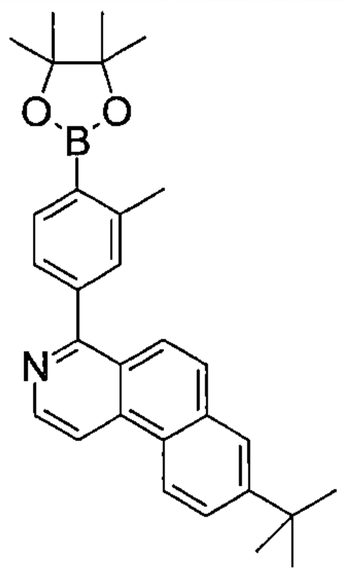
S85	 S74		75 %
S86	 S75		78 %
S87	 S76		70 %
S88	 S77		74 %
S89	 S78		69 %

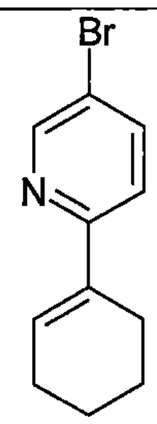
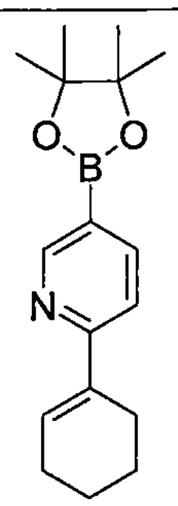
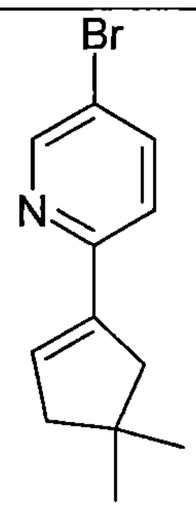
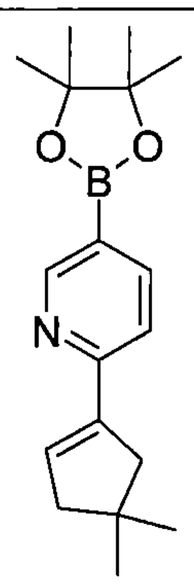
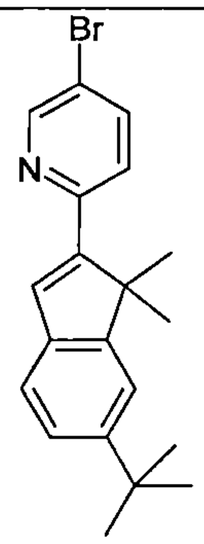
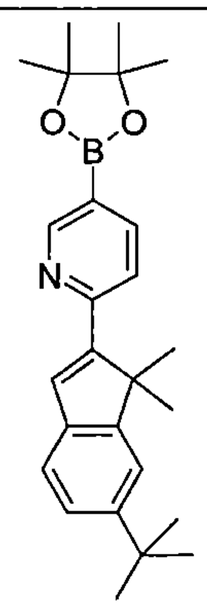
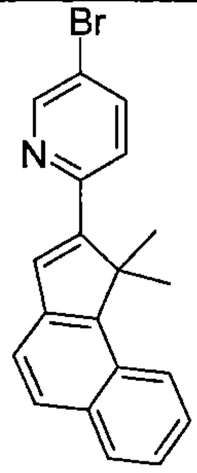
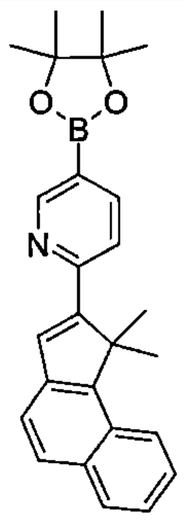
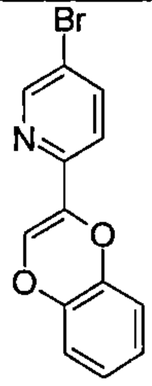
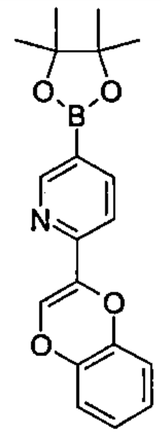
S90	 S79		73 %
S91	 S80		69 %
S92	 S81		76 %
S93	 S82		75 %
S95	 S94		67 %

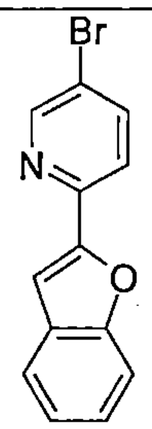
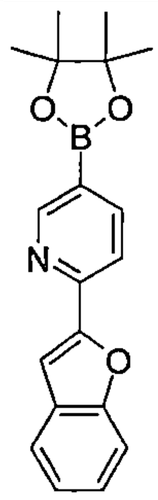
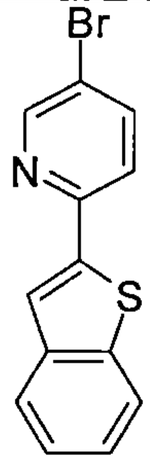
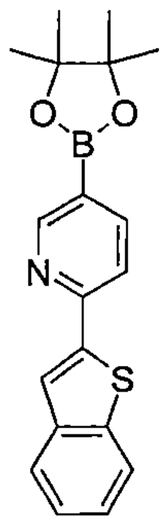
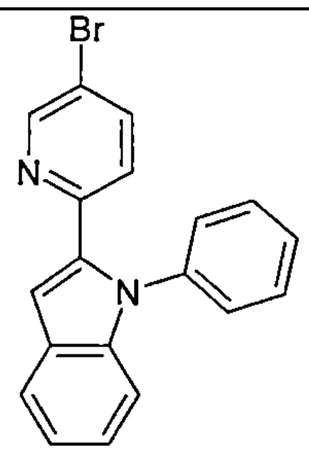
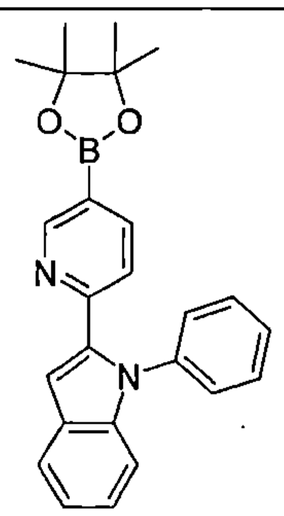
S96	 1421504-00-8		63 %
S97	 102878-83-1		48 %
S98	 1239480-83-1		46 %
S99	 188918-99-2		51 %
S100	 1342192-56-6		48 %

S103	 1246851-70-6		88 %
S109	 S108		90 %
S127	 S125	 以乙酸乙酯熱萃取	87 %
S128	 S126	 以乙酸乙酯熱萃取	66 %
S129	 1198413-10-3		72 %
S130	 1781699-85-1		75 %

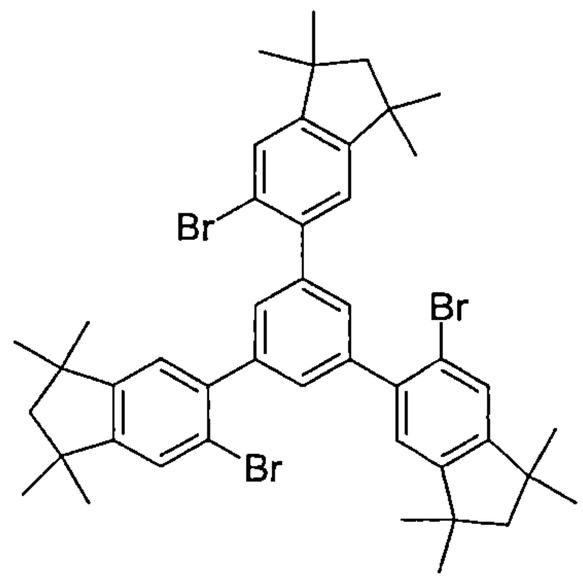
S131	 60781-85-3		78 %
S132	 1338923-08-2		82 %
S133	 1446208-20-3		80 %
S134	 30314-45-5		75 %
S135	 80268-54-8		68 %
S136	 500286-36-2		80 %

S137	 1257834-06-2		79 %
S138	 1469912-47-7		71 %
S139	 1469912-48-8		76 %
S142	 S140		81 %
S143	 S141		79 %

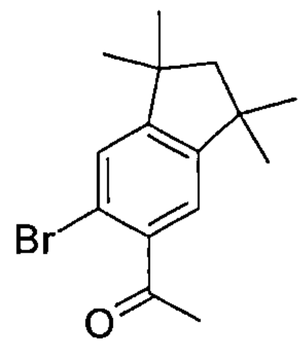
S152	 S144		76 %
S153	 S145		70 %
S154	 S146		81 %
S155	 S147		84 %
S156	 S148		91 %

S157	 S149		89 %
S158	 S150		90 %
S159	 S151		66 %

實施例 S44： 1,3,5-參(6-溴基-1,1,3,3-四甲基茚烷-5-基)苯



a) 1-(6-溴基-1,1,3,3-四甲基茚烷-5-基)乙酮



[0187] 程序係根據 I. Pravst et al., Tetrahedron Lett., 2006, 47, 4707。

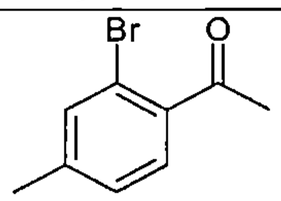
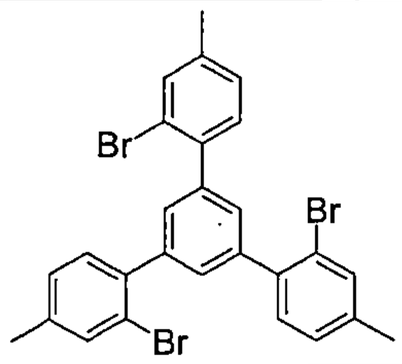
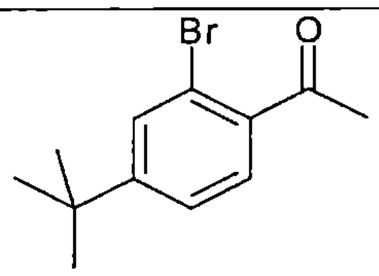
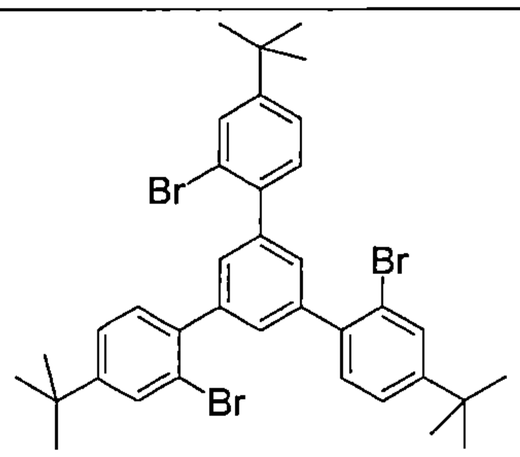
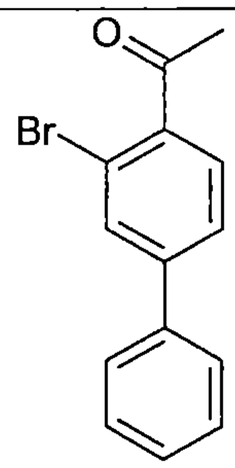
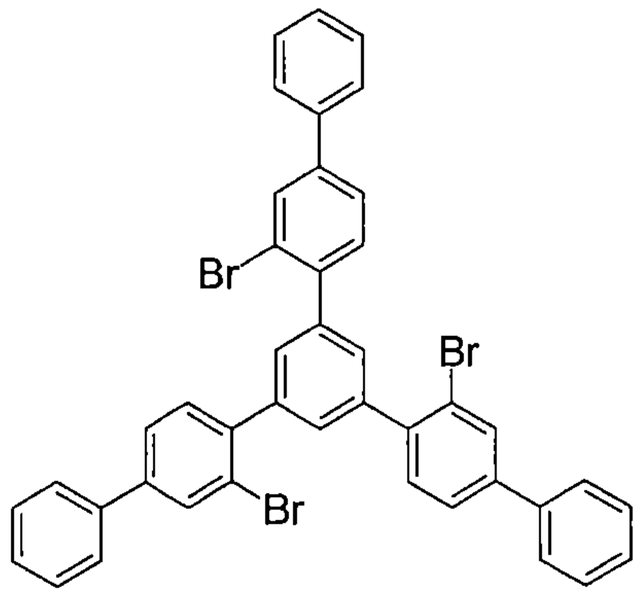
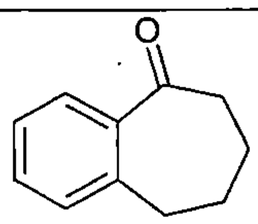
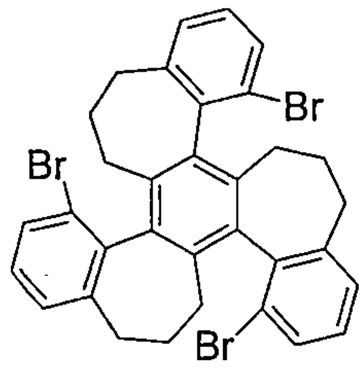
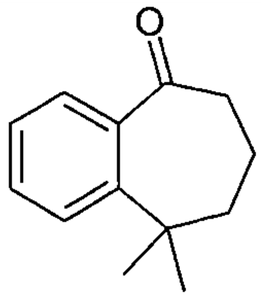
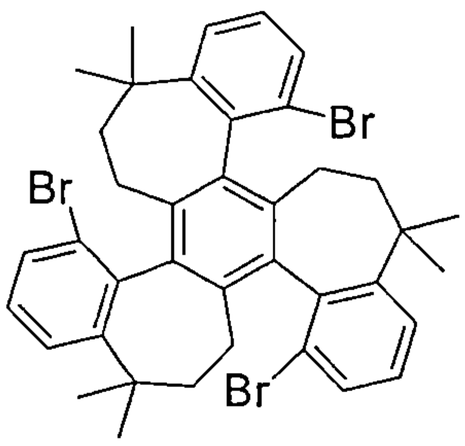
[0188] 在 120℃下，將 21.6 g (100 mmol)之 1-(1,1,3,3-四甲基茚烷-5-基)乙酮[17610-14-9]、39.2 g (220 mmol)之 N-溴基琥珀醯亞胺、1.6 g (2.5 mmol)之 $[Cp^*RhCl_2]_2$ [12354-85-7]、3.4 g (10 mmol)之六氟銻酸銀(I) [26042-64-8]、20.0 g (110 mmol)之乙酸酮(II) [142-71-2]及 500 ml 之 1,2-二氯乙烷的混合物攪拌 20 小時。冷卻後，使用矽膠床，將固體過濾出，於減壓下，將溶劑移除並且令殘留物自乙腈再結晶析出三次。產量：12.1 g(41 mmol)，41%。純度：約 97%(根據 ^{1}H-NMR)。

b) 1,3,5-參(6-溴基-1,1,3,3-四甲基茚烷-5-基)苯，S44

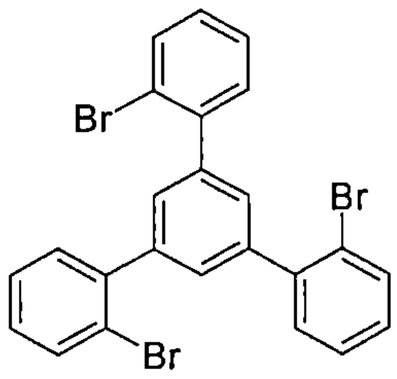
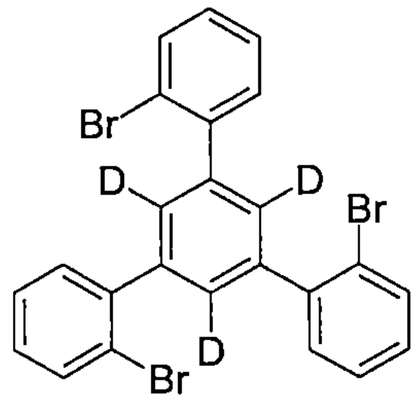
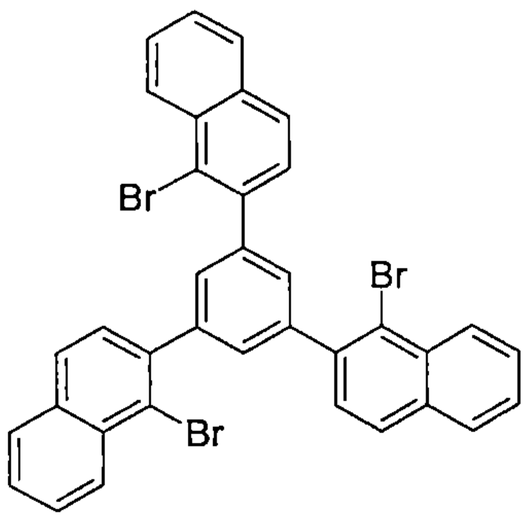
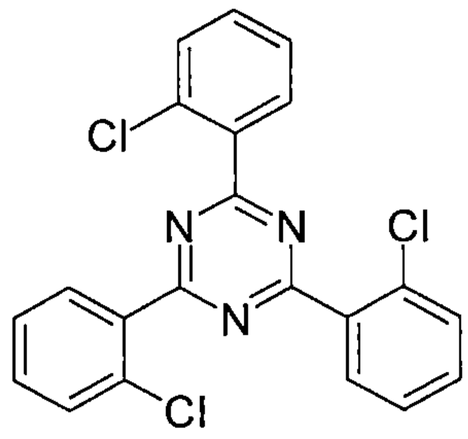
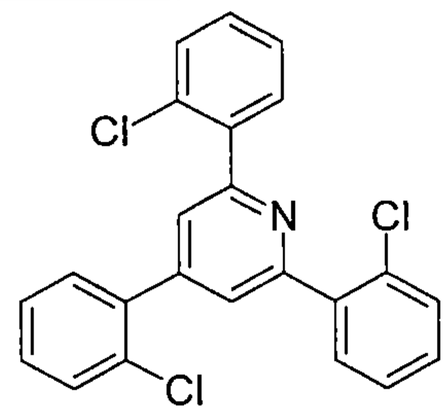
[0189] 於水分離器上，在 150℃下，將 12.1 g (41 mmol)之 1-(6-溴基-1,1,3,3-四甲基茚烷-5-基)乙酮及 951 mg (5 mmol)之甲苯磺酸單水合物[6192-52-5](或是三氟甲烷磺酸，變型 B)的混合物攪拌 48 小時。冷卻後，將該殘留物納入 300 ml 乙酸乙酯，用水(每次 100 ml)清洗三次並且用 100 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，然後，令其經硫

酸鎂乾燥。於矽膠上，使用正庚烷：乙酸乙酯(5：1)，對殘留物進行層析。產量：4.3 g(5 mmol)，38%。純度：約97%(根據 ^{1}H-NMR)。

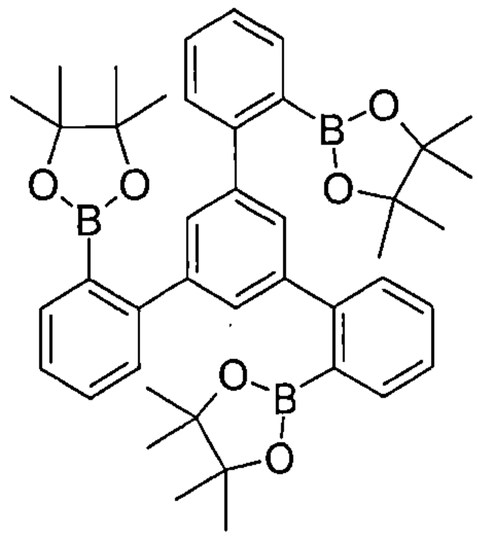
[0190] 依類似的方式，可製備下列化合物：

實施例	酮或溴基酮變型	產物	產率
S45	 103286-27-7 B		52 %
S46	 147438-85-5		33%
S47	 628735-63-7 B		60 %
S48	 826-73-3 B		23 %
S49	 3345-09-3 B		20 %

[0191] 下列文獻上已知的化合物可用作為合成子：

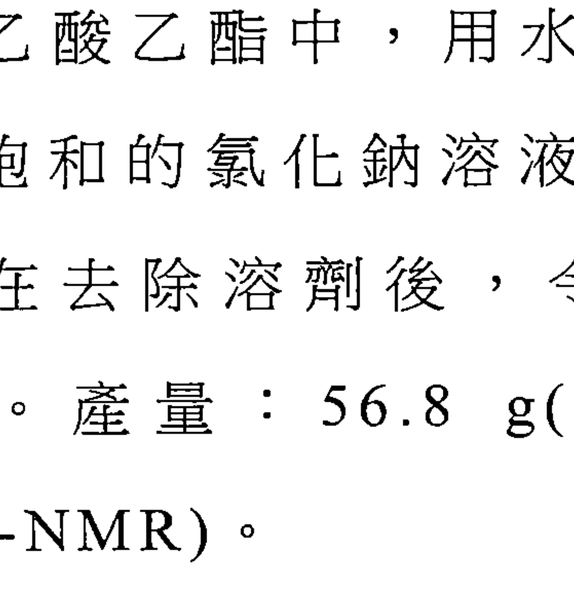
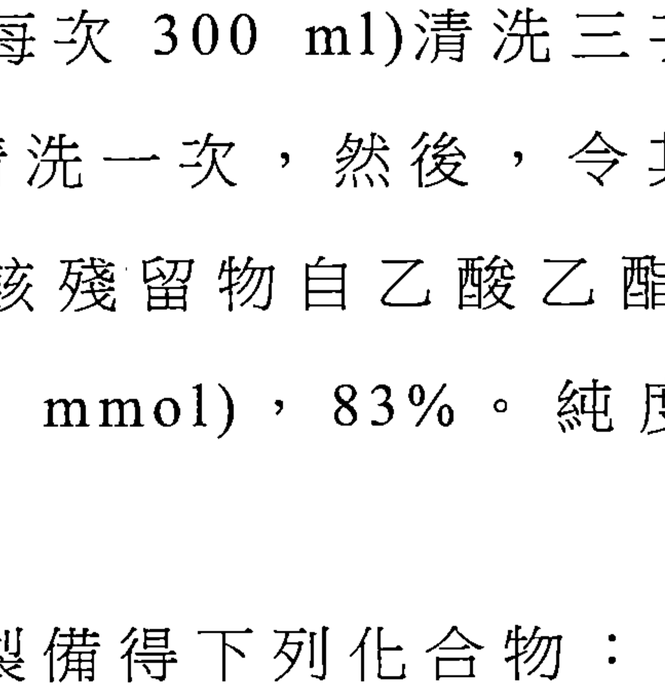
合成子	
 380626-56-2 S50	 1272029-05-6 S51
 1422181-40-5 S52	 857972-74-8 S53
 857500-72-2 S101	

實施例 S102：

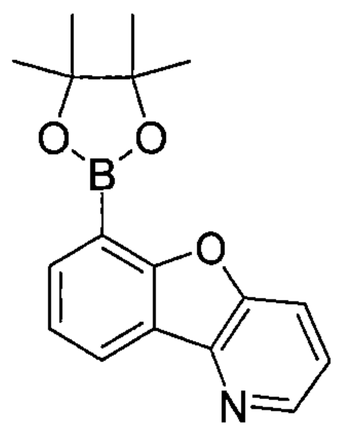


[0192] 將 54.3 g (100 mmol)之 1,3,5-參(2-溴苯基)苯，S50，[380626-56-2]、80.0 g (315 mmol)之聯硼酸頻那醇酯[73183-34-3]、30.9 g (315 mmol)之乙酸鉀、701 mg (2.50 mmol)之三環己基膦、281 mg (1.25 mmol)之乙酸鈀(II)、1000 ml 之 1,4-二噁烷已及 200 g 玻璃珠(直徑 3 mm)之混合物加熱回流 16 小時。冷卻後，令該懸浮液過濾通過矽藻土床並且於減壓下，將溶劑移除。將殘留物納入 1000 ml 乙酸乙酯中，用水(每次 300 ml)清洗三次並且用 300 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次，然後，令其經硫酸鎂乾燥。在去除溶劑後，令該殘留物自乙酸乙酯/甲醇再結晶析出。產量：56.8 g(83 mmol)，83%。純度：約 95%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0193] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	芳基鹵	硼酸酯	產率
S160	 1149597-92-1		86 %

實施例 S63：6-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷-2-基)-苯並[4,5]呋喃並[3,2-b]吡啶

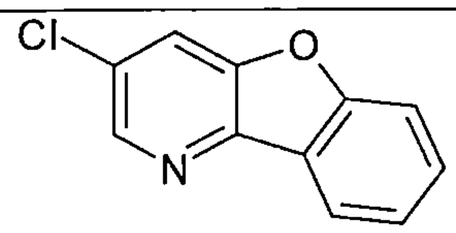
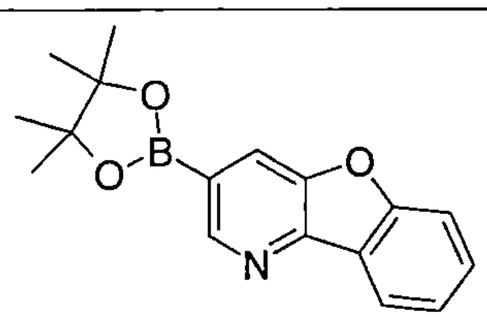
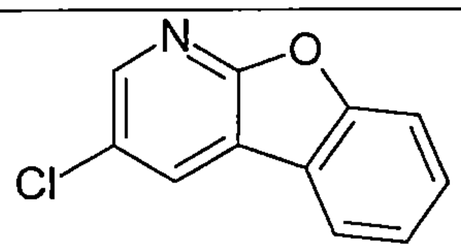
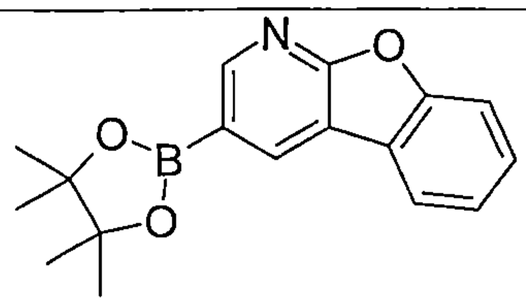
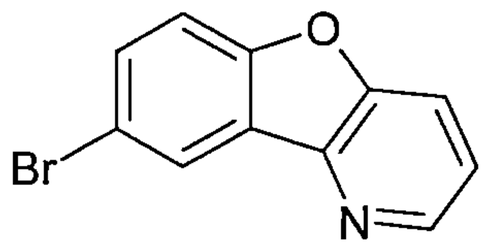
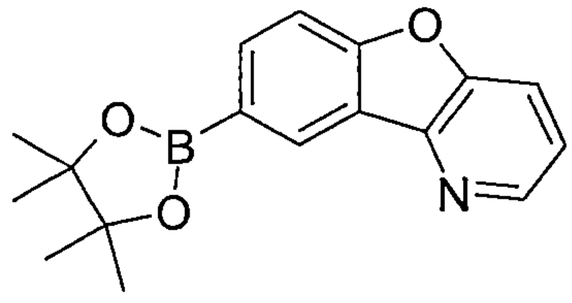
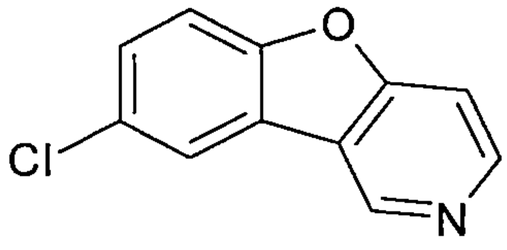
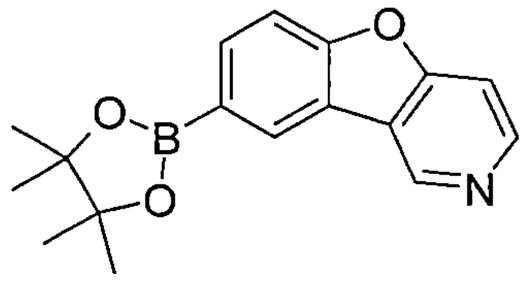
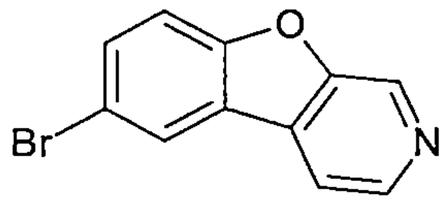
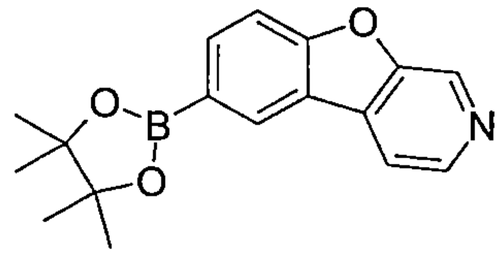
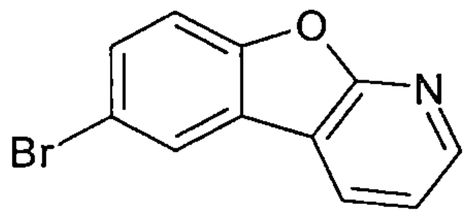
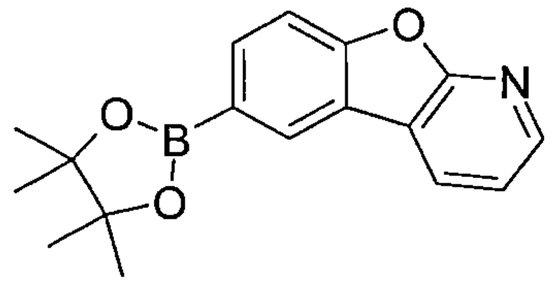
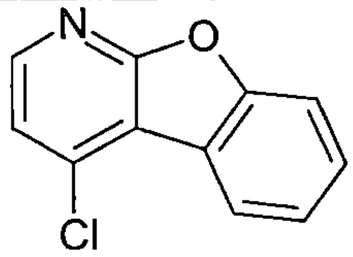
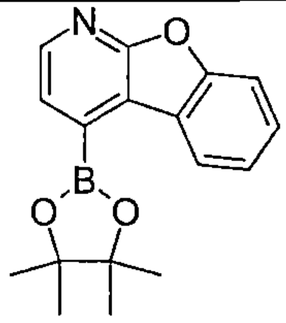
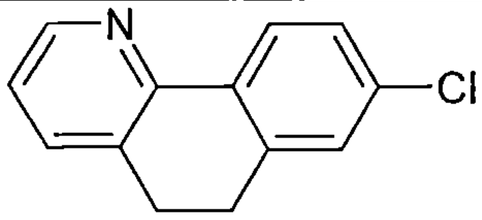
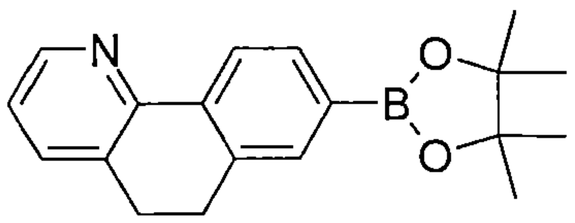


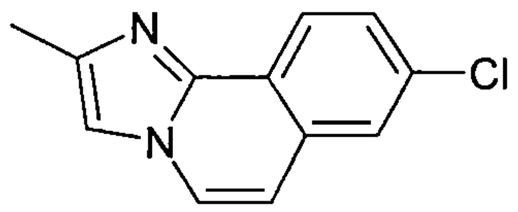
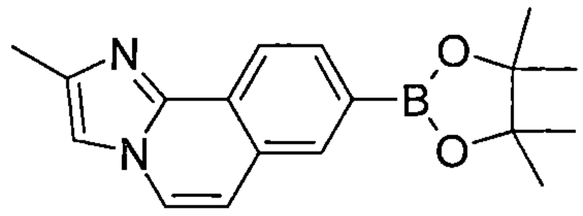
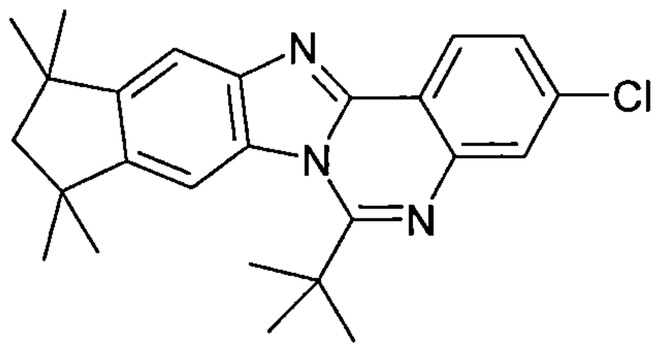
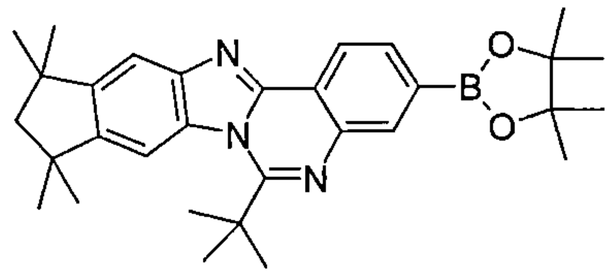
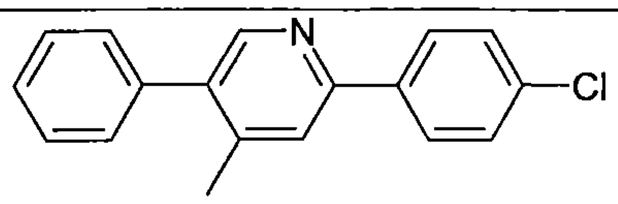
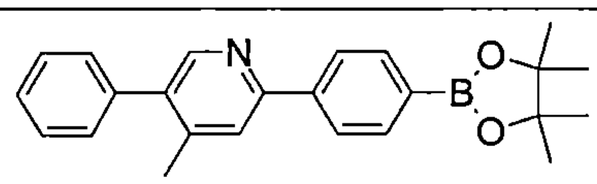
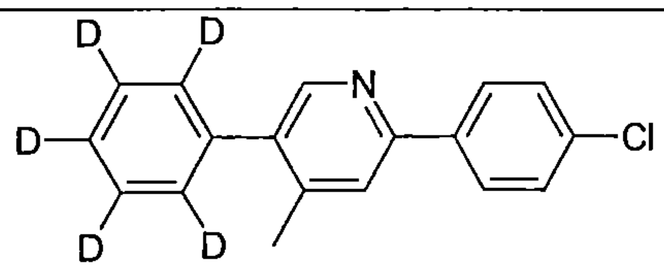
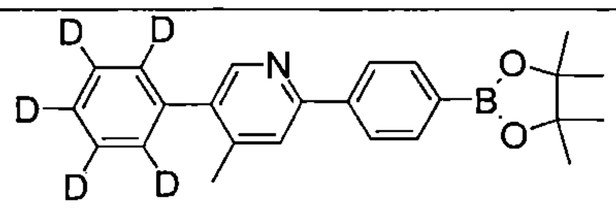
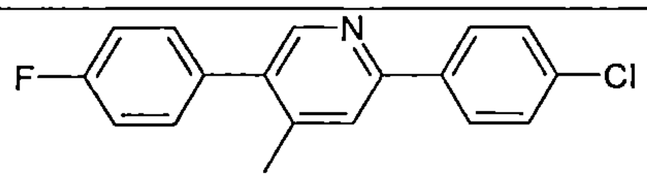
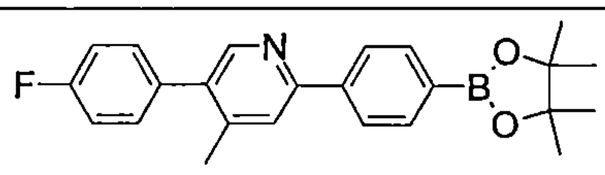
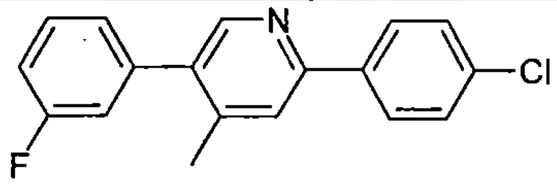
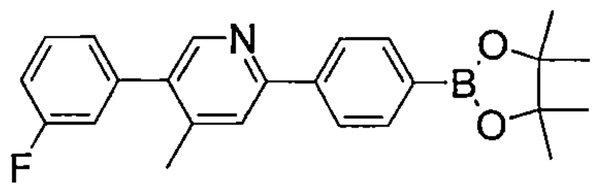
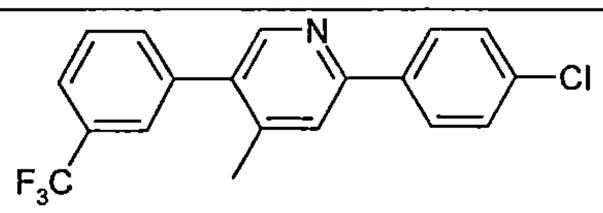
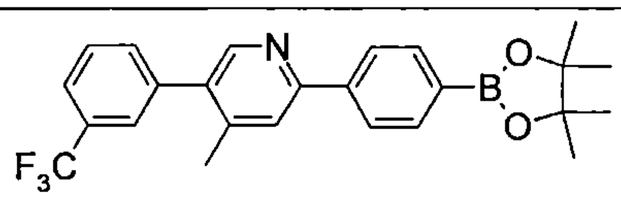
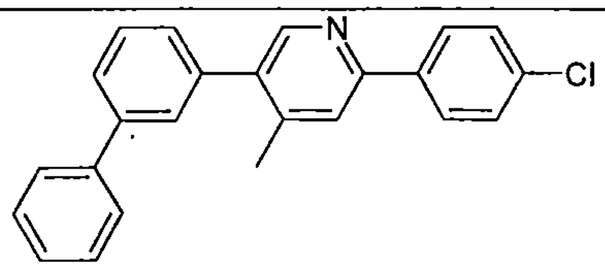
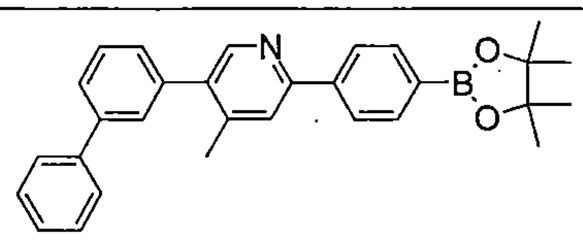
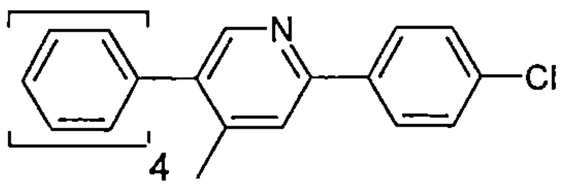
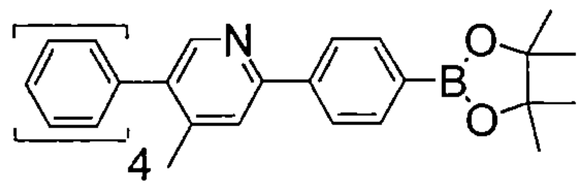
[0194] 程序係依照 Ishiyama, T. et al., Tetrahedron, 2001, 57(49), 9813。

[0195] 依序先後將 1.7 g(6 mmol)之三環己基膦[2622-14-2]及 1.7 g(3 mmol)之 $Pd(dba)_2$ [32005-36-0]添加至 20.4 g (100 mmol)之 6-溴基苯並[4,5]呋喃並[3,2-b]吡啶[1609623-76-8]、27.9 g (110 mmol 聯硼酸頻那醇酯[73183-34-3]、19.6 g (200 mmol)之無水乙酸鉀以及 200 g 玻璃珠(直徑 3 mm)於 500 ml 二噁烷所形成之已充分攪拌的混合物中，並且於 90℃下，將該混合物攪拌 16 小時。可採用之另類觸媒系統係 534 mg (1.3 mmol)之 SPhos [657408-07-6]以及 225 mg (1 mmol)之乙酸鈀(II)。冷卻後，過濾出固體並且用 200 ml 二噁烷予以清洗，然後於減壓下，將二噁烷實質地去除。將殘留物納入 500 ml 乙酸乙酯，用水(每次 300 ml)清洗三次並且用 300 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，然後，令其經硫酸鎂乾燥。令去除乙酸乙酯後所得到的泡沫狀物自乙腈/甲醇再結晶析出。

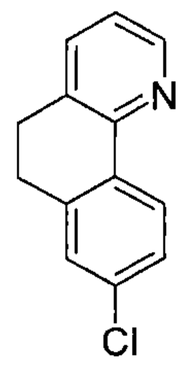
產量：23.0(78 mmol)，78%。純度：約 95%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0196] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

實施例	芳基鹵	硼酸酯	產率
S64	 54168-14-8		56 %
S65	 1424369-37-8		64 %
S66	 1384187-12-5		76 %
S67	 1174752-58-9		64 %
S68	 1585249-35-9		73 %
S69	 1507349-39-4		70 %
S70	 31874-94-9		48 %
S105	 S104		88 %

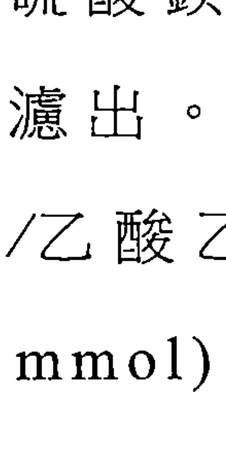
S106	 102200-03-3		76 %
S107			80 %
S118	 S111		81 %
S119	 S112		78 %
S120	 S113		75 %
S121	 S114		77 %
S122	 S115		70 %
S123	 S116		80 %
S124	 S117 250 ml 二噁烷 / 250 ml 鄰二甲苯		87 %

實施例 S104：



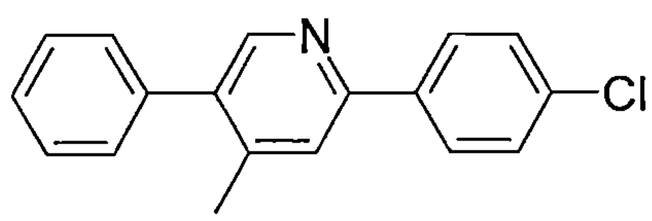
[0197] 於熱壓器內、120℃下，將 18.1 g (100 mmol)之 6-氯基四氫萘酮[26673-31-4]、16.5 g (300 mmol)之炔丙胺[2450-71-7]、796 mg [2 mmol]之四氯金酸鈉(III)二水合物以及 200 ml 甲醇之混合物攪拌 24 小時。冷卻後，於減壓下，將乙醇移除，將殘留物納入 200 ml 乙酸乙酯，用 200 ml 水清洗該溶液三次並且用 100 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥，然後，使用已預漿化的矽膠床，將硫酸鎂過濾出。於減壓下將乙酸乙酯移除後，於矽膠上，用正庚烷/乙酸乙酯(1：2 v/v)對殘留物進行層析。產量：9.7 g(45 mmol)，45%。純度：約 98%(根據 ^{1}H-NMR)。

實施例 S110：



[0198] 將 25.1 g (100 mmol)之 2,5-二溴吡啶[3430-26-0]、15.6 g (100 mmol)之 4-氯基苯基硼酸[1679-18-1]、27.6 g (200 mmol)之碳酸鉀、1.57 g (6 mmol)之三苯基膦[603-35-0]、676 mg (3 mmol)乙酸鈀(II)[3375-31-3]、200 g 之玻璃珠(直徑 3 mm)、200 ml 乙腈以及 100 ml 乙醇的混合物加熱回流 48 小時。冷卻後，於減壓下，將溶劑移除，添加 500 ml 甲苯，用水(每次 300 ml)清洗該混合物二次並且用 200 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，令其經硫酸鎂乾燥並且過濾通過已預漿化的矽膠床，其後用 300 ml 甲苯予以清洗。於減壓下去除甲苯後，令其自甲醇/乙醇(1：1 v/v)再結晶析出一次並且自正庚烷再結晶析出一次。產量：17.3 g(61 mmol)，61%。純度：約 95%(根據 ^{1}H-NMR)。

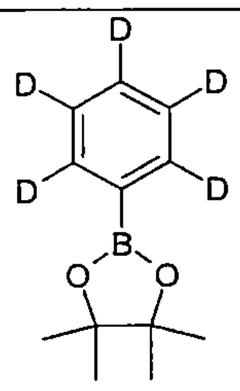
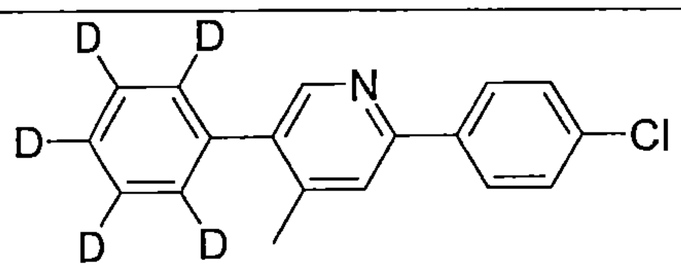
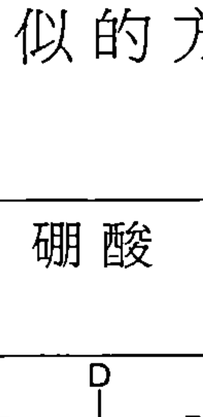
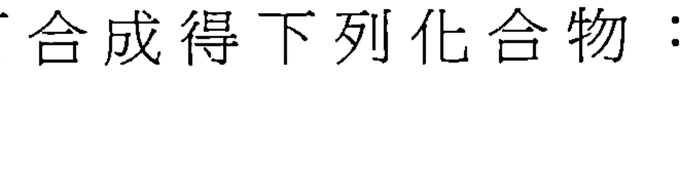
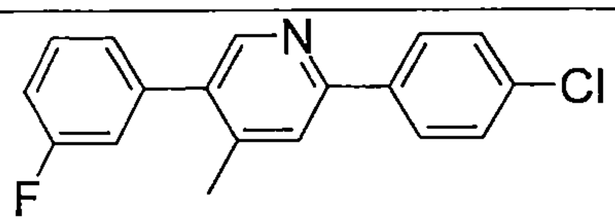
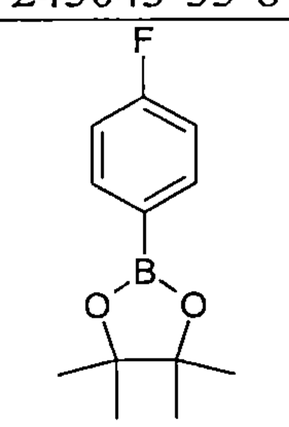
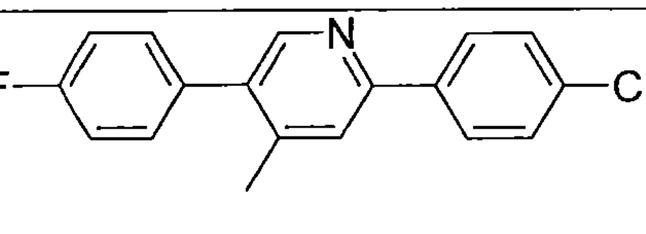
實施例 S111：

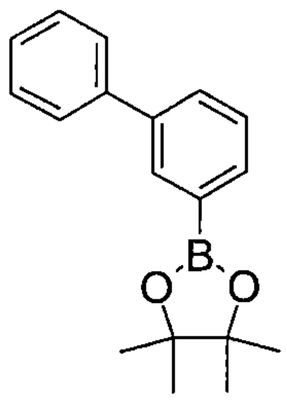
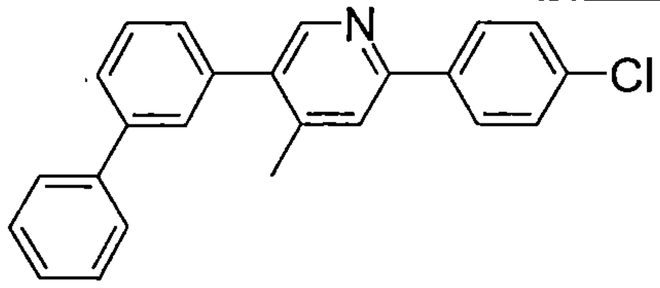
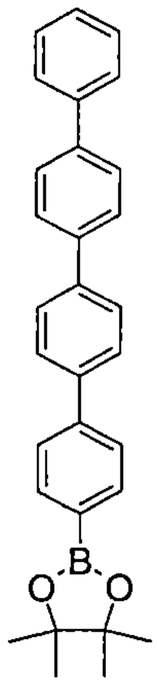
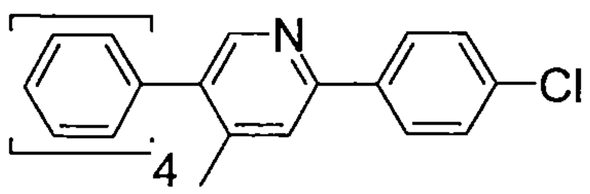


[0199] 將 28.3 g (100 mmol)之 S110、12.8 g (105 mmol)之苯基硼酸、31.8 g (300 mmol)之碳酸鈉、787 mg (3 mmol)三苯基膦、225 mg (1 mmol)之乙酸鈀(II)、300 ml 甲苯、150 ml 乙醇以及 300 ml 水的混合物加熱回流 48 小時。冷卻後，用 300 ml 甲苯增量該混合物，並且移出

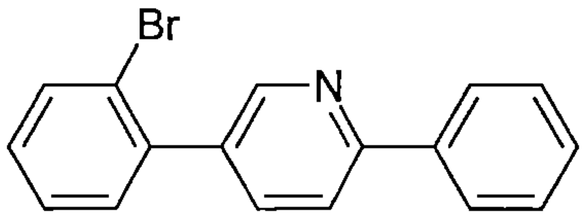
有機相，用 300 ml 水清洗一次並且用 200 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥。在去除溶劑後，令殘留物於矽膠上進行層析(甲苯/乙酸乙酯，9：1 v/v)。產量：17.1 g(61 mmol)，61%。純度：約 97%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0200] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

實施例	硼酸	產物	產率
S112	 245043-33-8		56 %
S113	 214360-58-4		61 %
S114	 936618-92-7		51 %
S115	 325142-82-3		55 %

S116	 912844-88-3		61 %
S117	 1802233-15-3		76 %

實施例 S200：

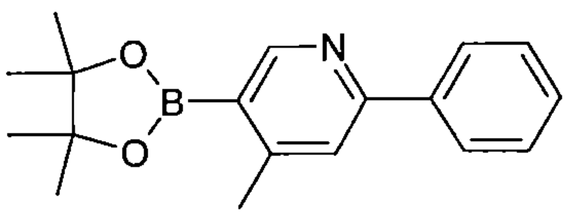
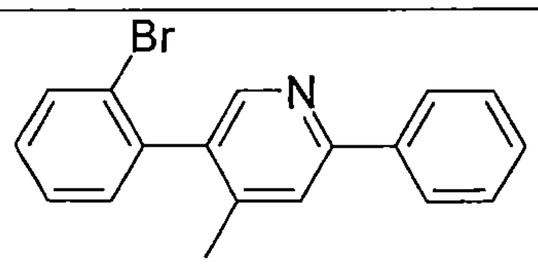
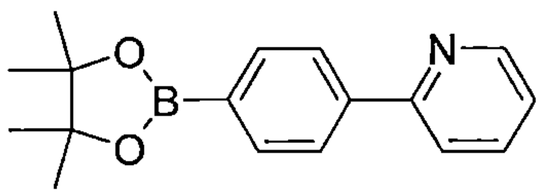
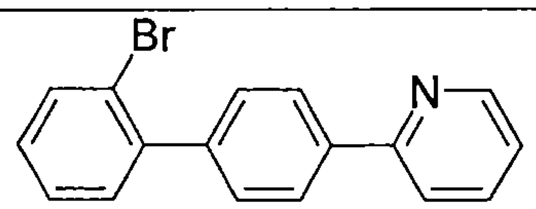
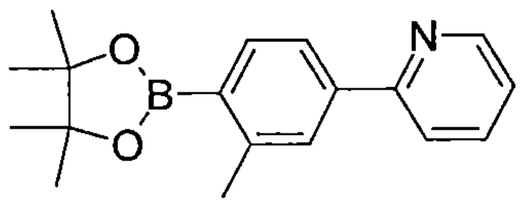
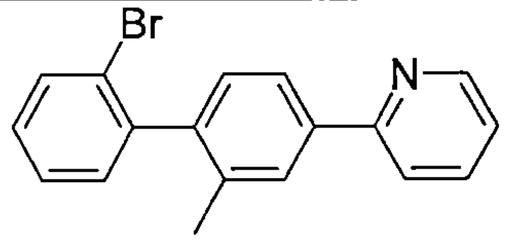
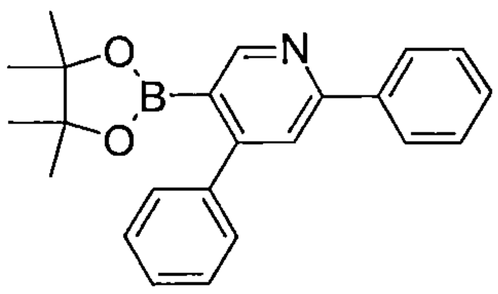
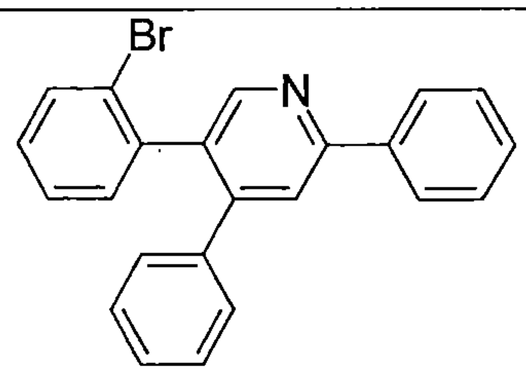
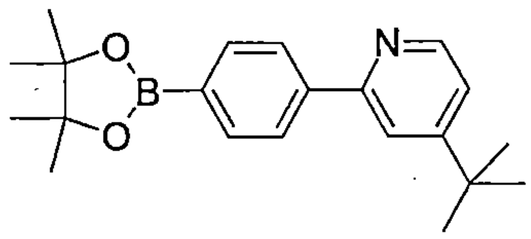
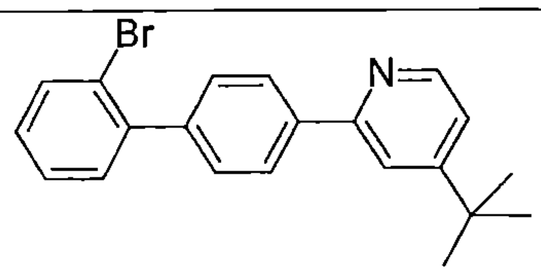
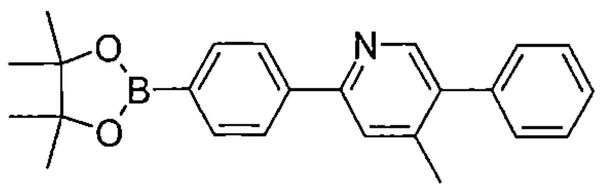
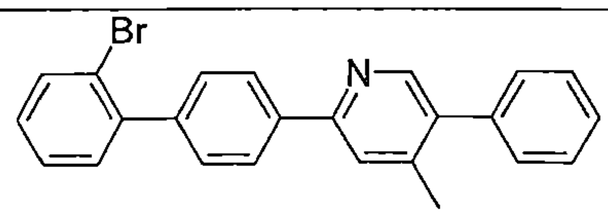


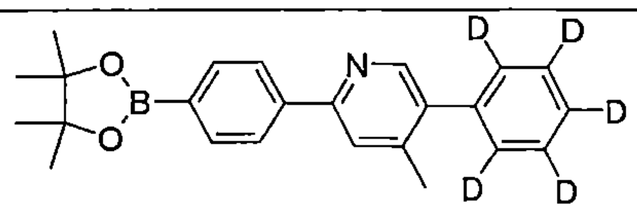
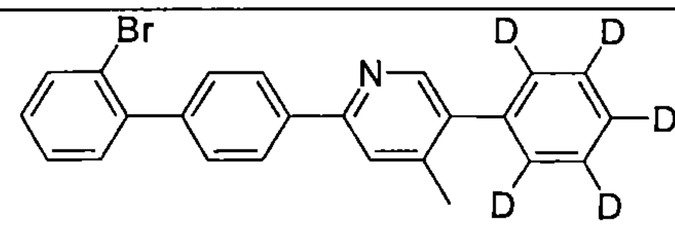
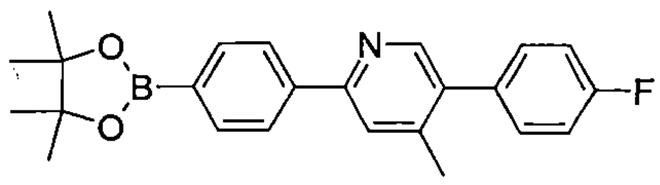
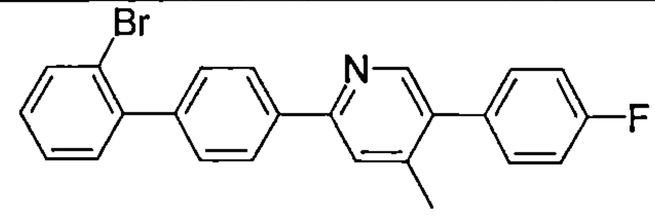
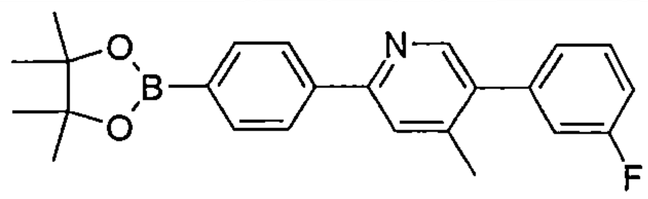
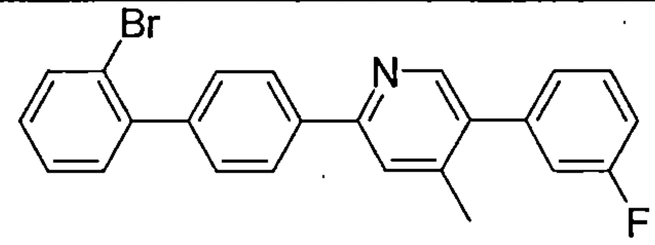
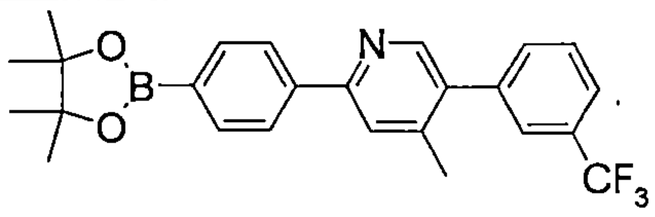
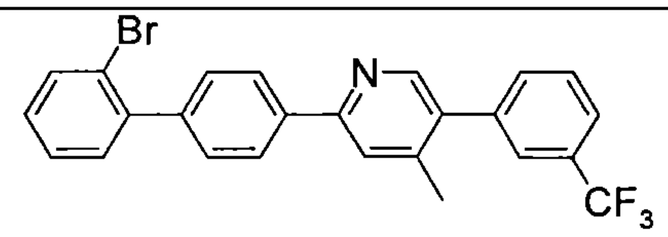
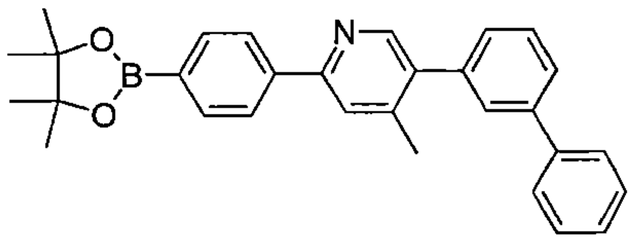
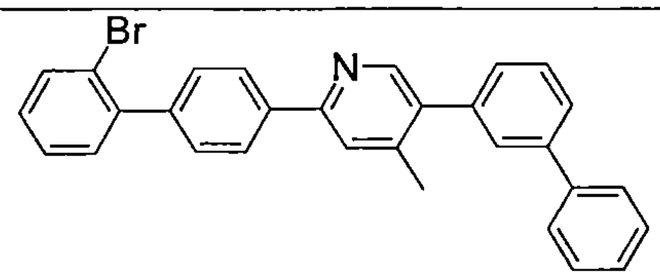
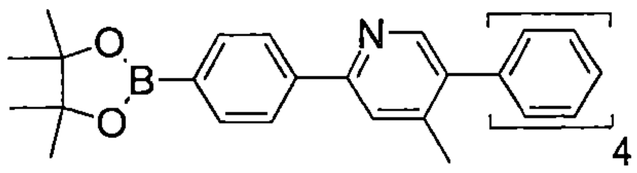
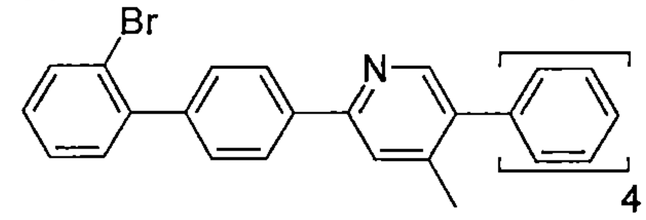
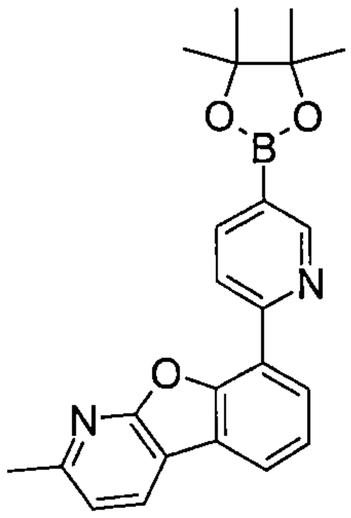
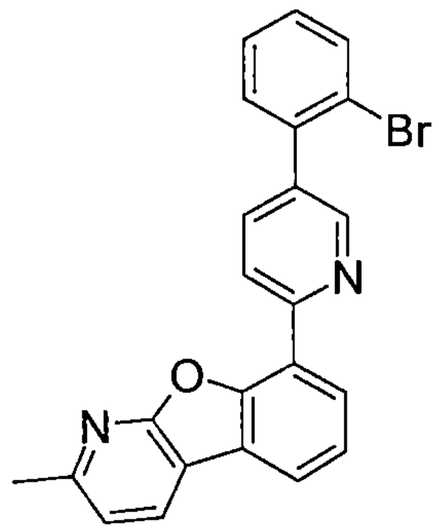
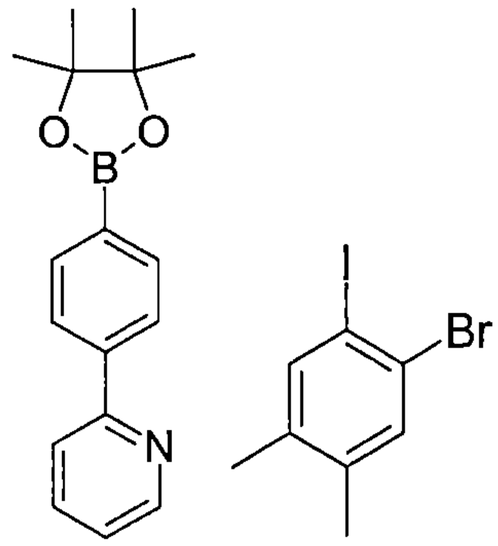
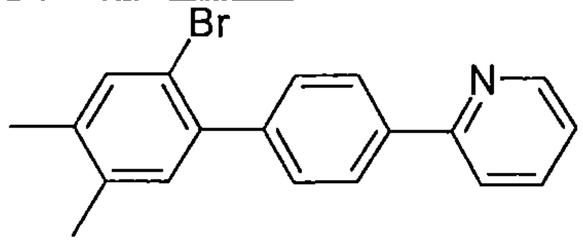
[0201] 將 28.1 g (100 mmol)之 2-苯基-5-[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷-2-基]吡啶[879291-27-7]、28.2 g (100 mmol)之 1-溴基-2-碘基苯[583-55-1]、31.8 g (300 mmol)之碳酸鈉、787 mg(3 mmol)之三苯基膦、225 mg(1 mmol)之乙酸鈀(II)、300 ml 甲苯、150 ml 乙醇以及 300 ml 水的混合物加熱回流 24 小時。冷卻後，用 500 ml 甲苯增量該混合物，並且將有機相移出，用 500 ml 水清洗一次並且用 500 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，並且令

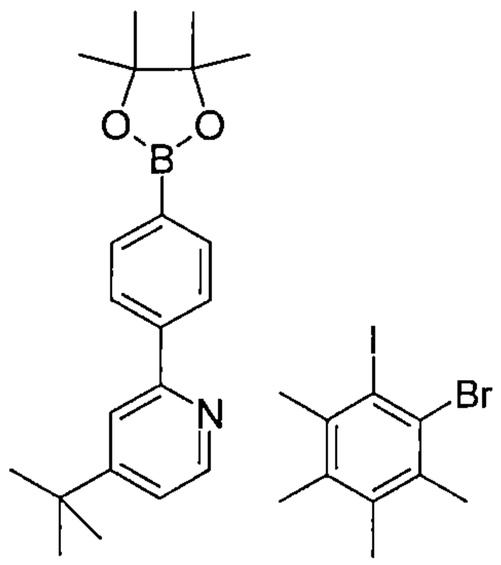
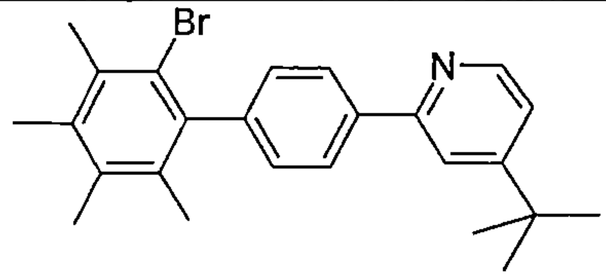
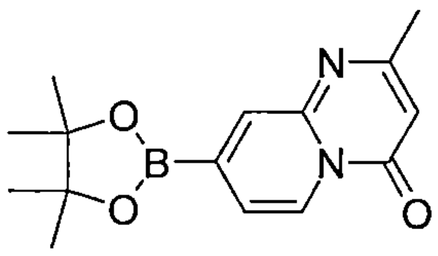
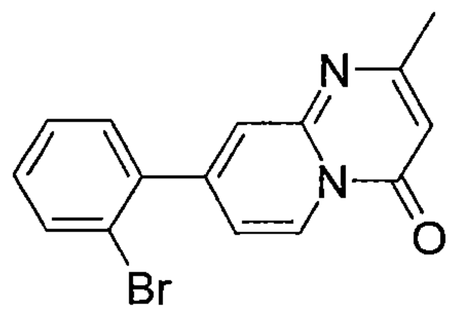
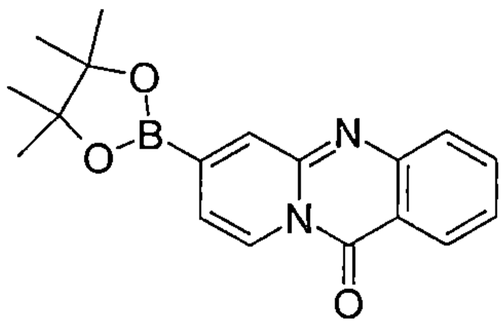
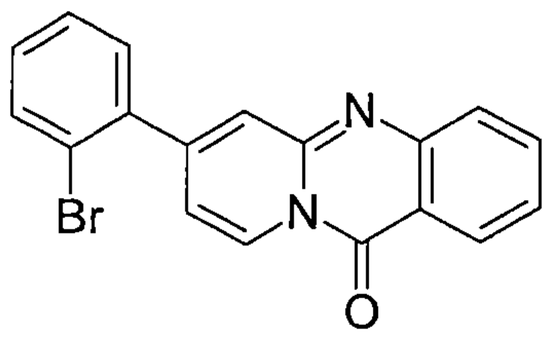
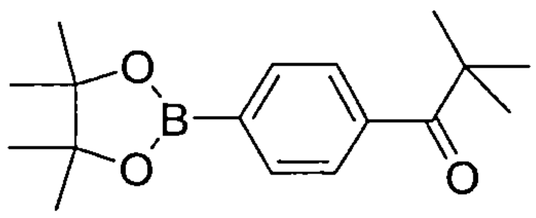
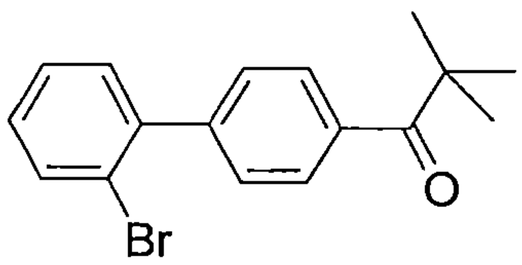
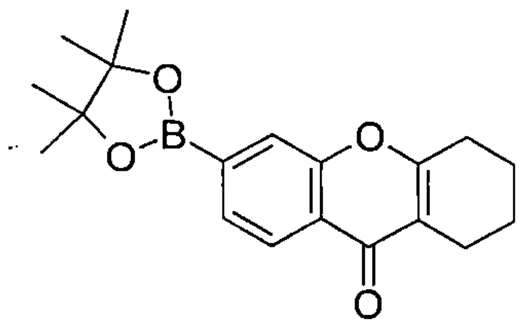
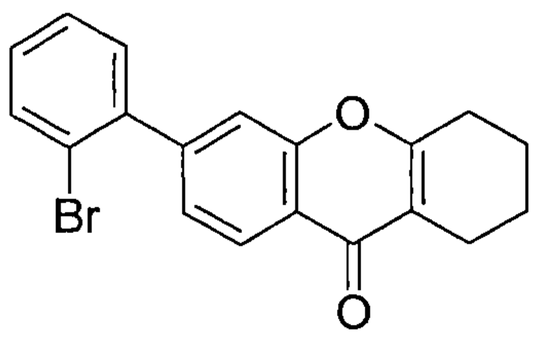
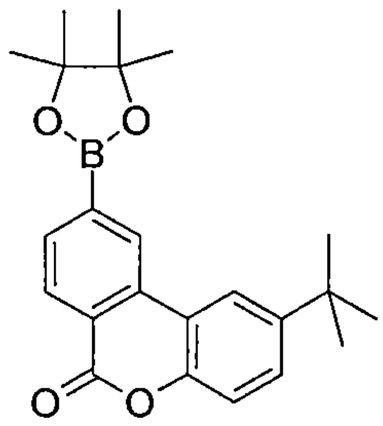
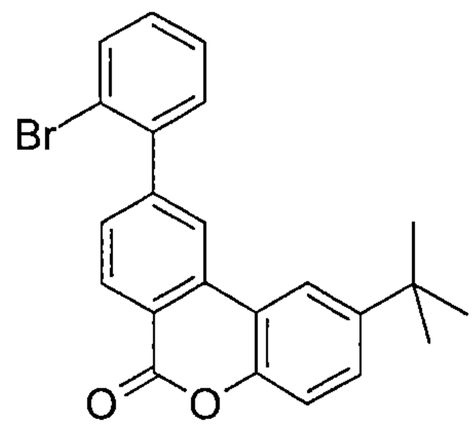
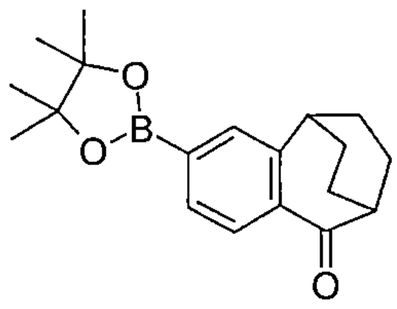
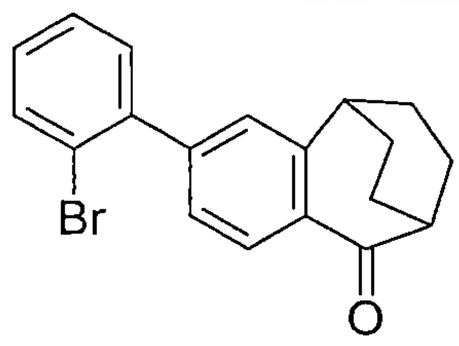
其經硫酸鎂乾燥。在移除溶劑後，令殘留物自乙酸乙酯/正庚烷再結晶析出或是於矽膠上進行層析(甲苯/乙酸乙酯，9：1 v/v)。

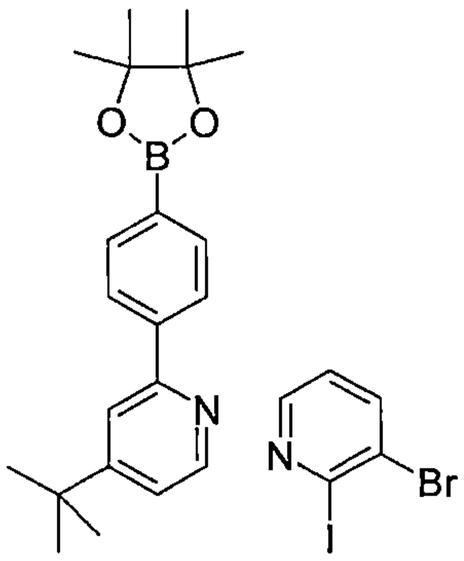
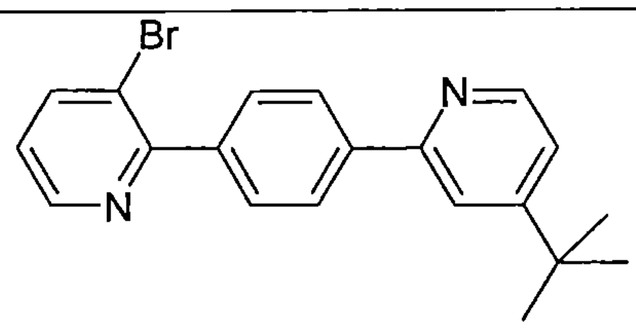
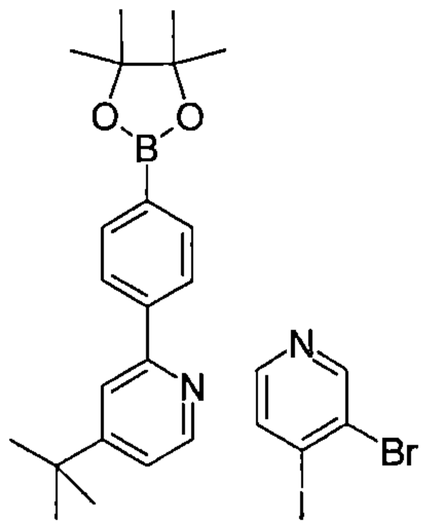
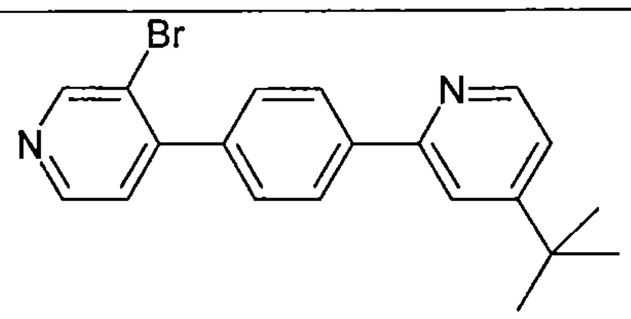
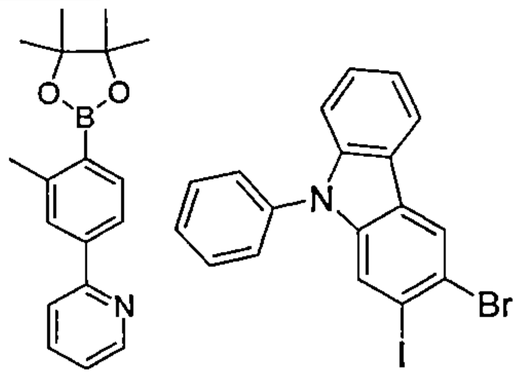
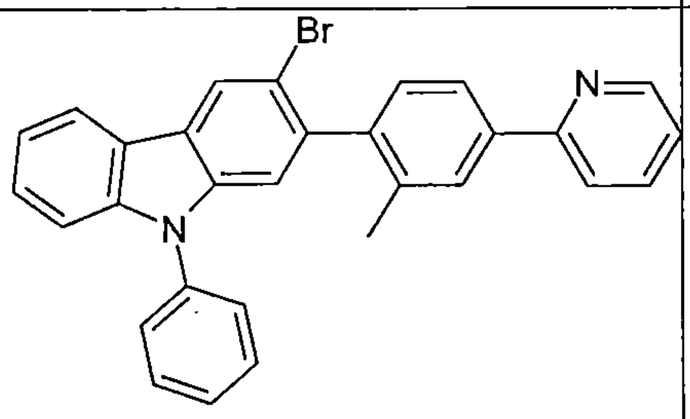
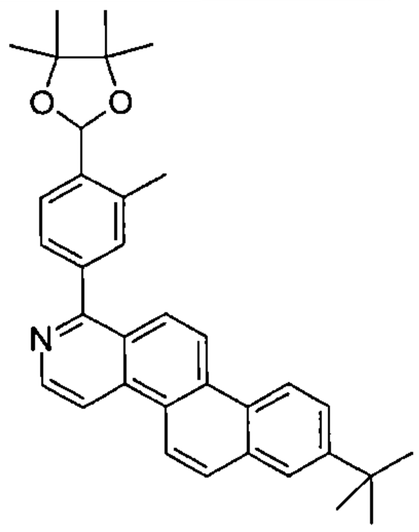
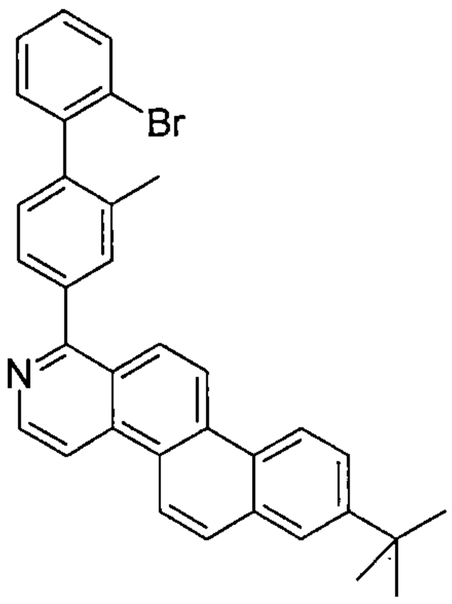
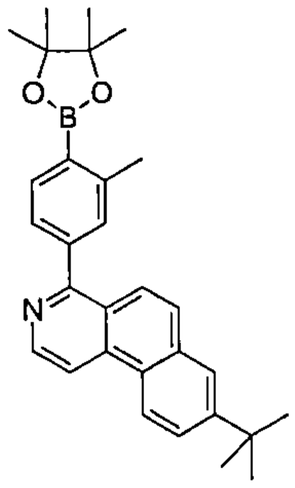
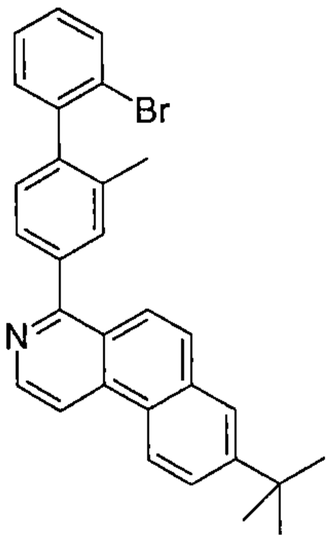
產量：22.7 g(73 mmol)，73%。純度：約 97%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0202] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

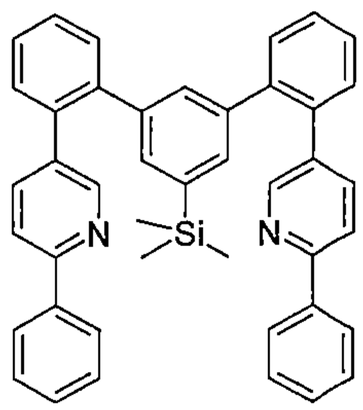
實施例	硼酸	產物	產率
S201	 S34		56 %
S202	 908350-80-1		72 %
S203	 S109		75 %
S204	 S36		71 %
S205	 S103		70 %
S206	 S118		69 %

S207	 S119		67 %
S208	 S120		63 %
S209	 S121		59 %
S210	 S122		48 %
S211	 S123		68 %
S212	 S124		79 %
S213	 S60		70 %
S214	 908350-80-1 / 96843-22-0		73 %

S215	 S103 / 41571-55-5		68 %
S216	 S130		65 %
S217	 S133		72 %
S218	 S134		70 %
S219	 S135		55 %
S220	 S139		70 %
S221	 S628		62 %

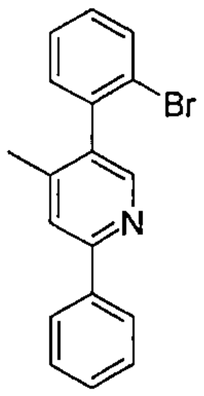
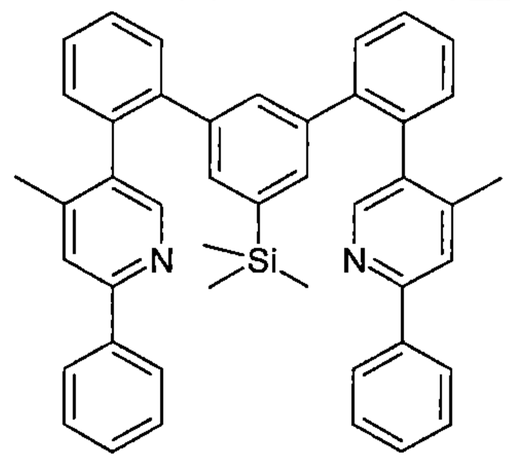
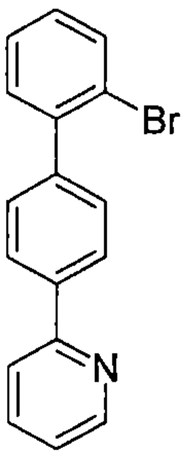
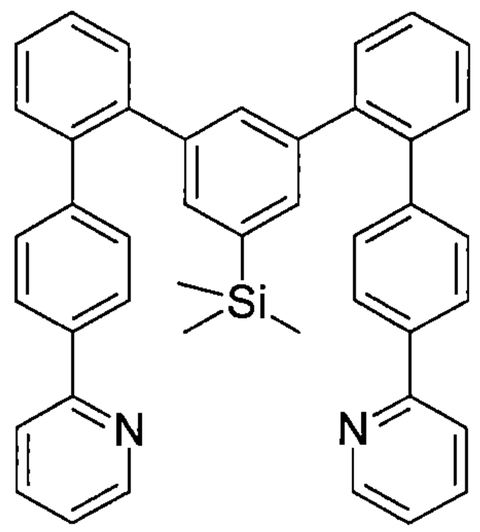
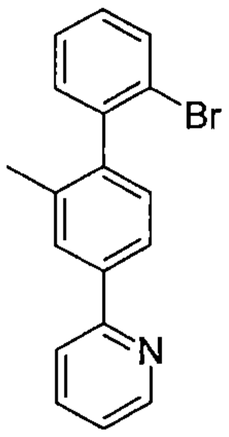
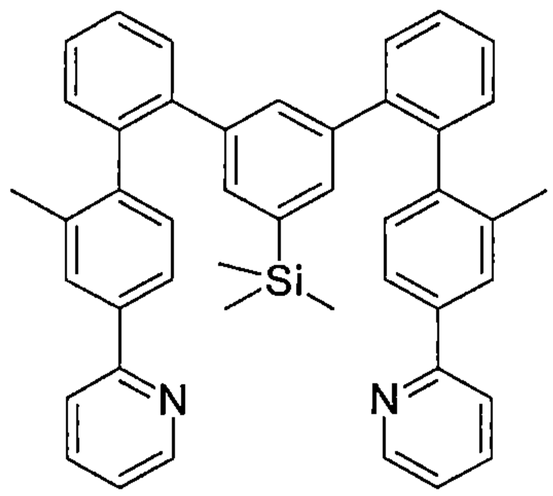
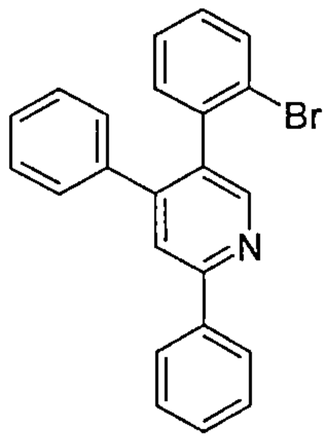
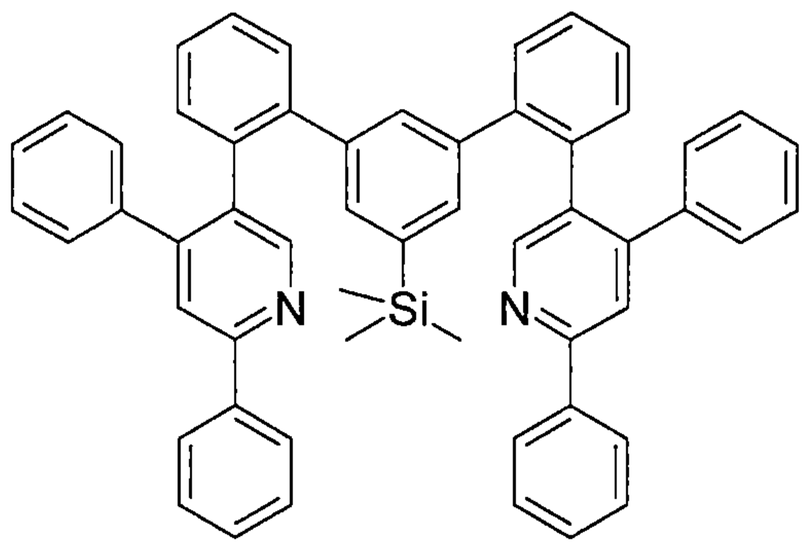
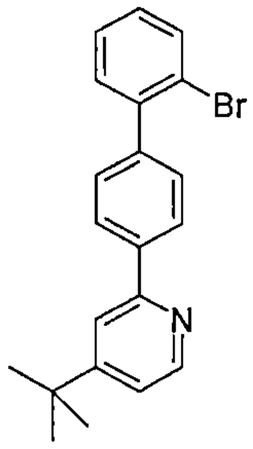
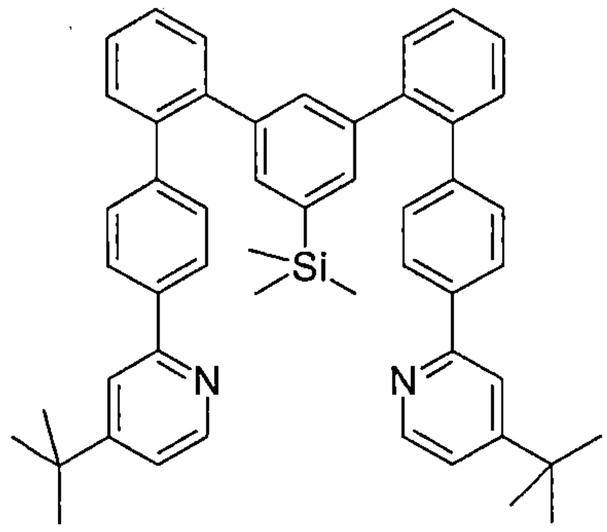
S222	 S103 / 408502-43-2		48 %
S223	 S103 / 89167-19-1		55 %
S224	 S109 / 1549979-37-4		60 %
S225	 S142		64 %
S226	 S143		58 %

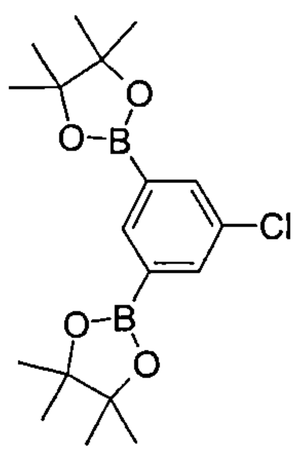
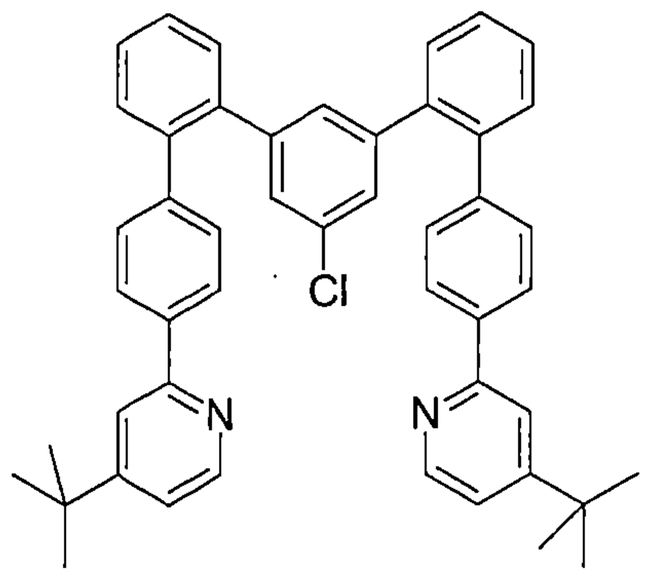
實施例 S300：



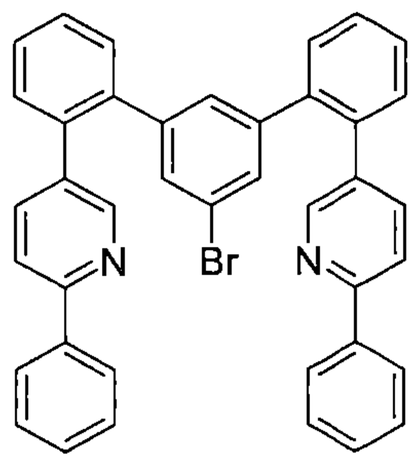
[0203] 將 40.2 g (100 mmol)之 2,2'-[5-(三甲基矽基)-1,3-伸苯基]雙[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷[383175-93-7]、65.2 g (210 mmol)之 S200、42.4 g (400 mmol)之碳酸鈉、1.57 g(6 mmol)之三苯基膦、500 mg(2 mmol)之乙酸鈀(II)、500 ml 甲苯、200 ml 乙醇乙及 500 ml 水的混合物加熱回流 48 小時。冷卻後，用 500 ml 甲苯增量該混合物，並且移出有機相，用 500 ml 水清洗一次並且用 500 ml 飽和氯化鈉清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥。溶劑已移出後，令該殘留物於矽膠上進行層析(正庚烷/乙酸乙酯，2：1 v/v)。產量：41.4 g(68 mmol)，68%。純度：約 95%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0204] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

實施例	溴化物	產物	產率
S301	 S201		70 %
S302	 S202		83 %
S303	 S203		72 %
S304	 S204		68 %
S305	 S205		79 %

S306	S205  1417036-49-7		80 %

實施例 S400：

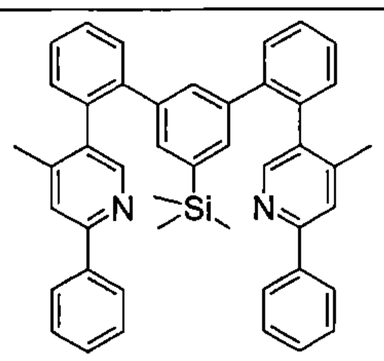
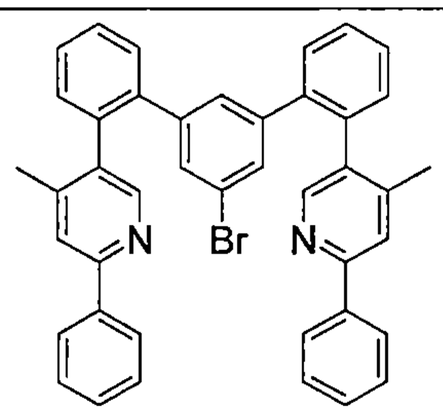
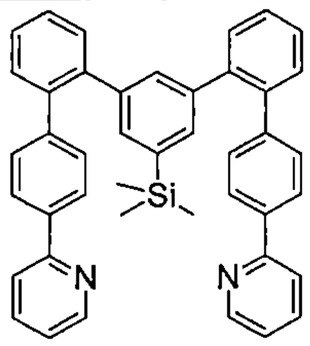
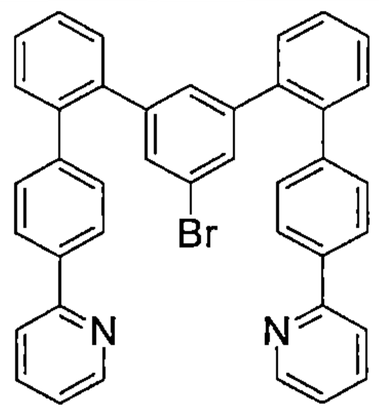
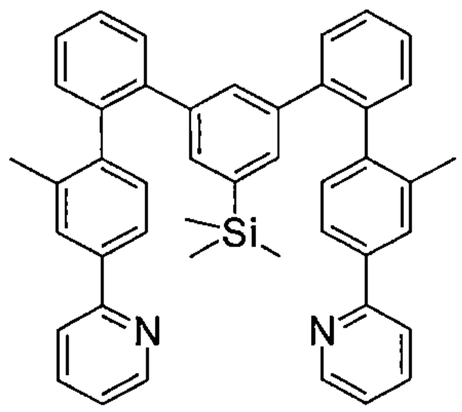
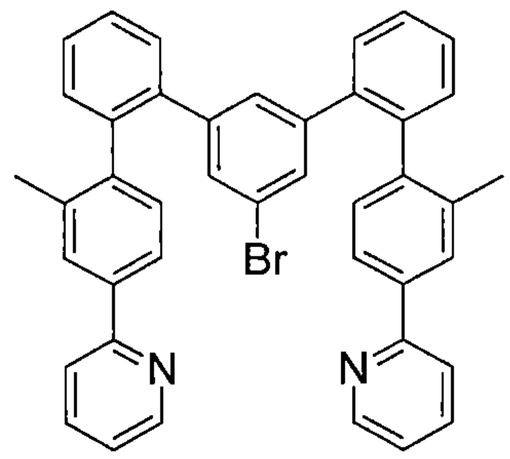
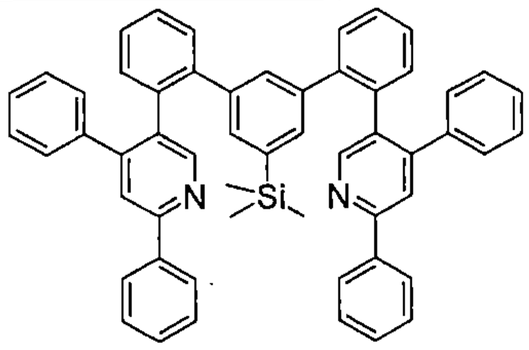
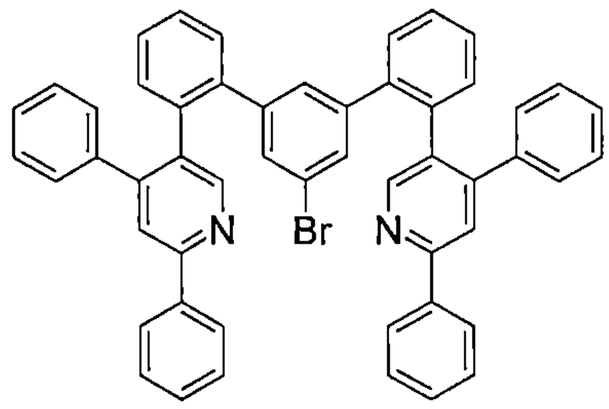
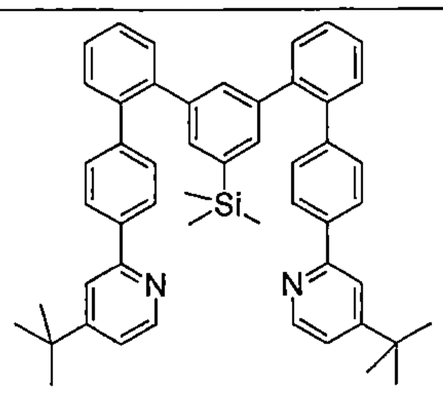
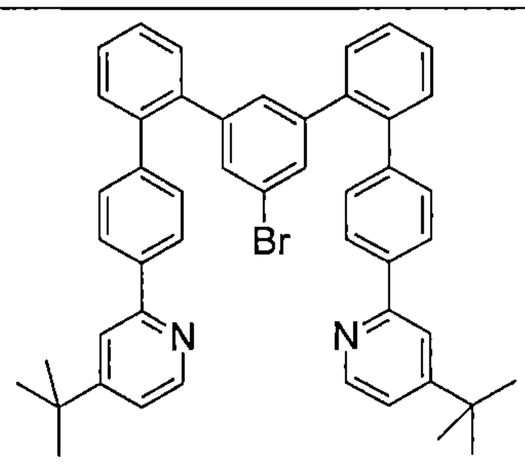


[0205] 於黑暗中，將 8.2 ml(160 mmol)之溴及 100 ml 二氯甲烷的混合物逐滴添加至 60.9 g (100 mmol)之 S300 於 500 ml 二氯甲烷所形成之已冷卻至 0℃的溶液中。添加結束後，令該混合物溫熱至室溫並且予以攪拌另外 16 小時。然後，依序先後添加 100 ml 水、300 ml 碳酸氫鈉溶液以及 150 ml 之 5%氫氧化鈉水溶液。移出有機相，用 200 ml 水清洗三次並且用 200 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，然後，令其經硫酸鎂乾燥。溶劑移除後，令油狀的殘留物自乙酸乙酯再結晶析出(約 1.5 ml/g)。產量：約 20 g 粗製產物 1。對母液進行層析(購自 A. Semrau 的 CombiFlash Torrent)。產量：約 20 g 粗製產物 2。令合併

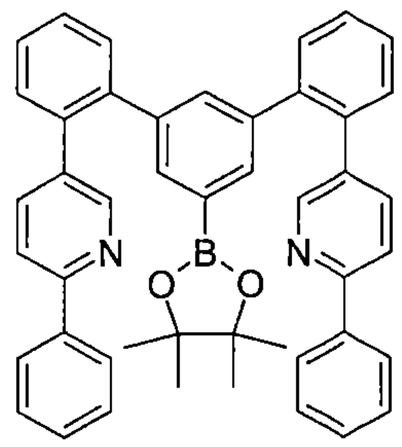
的粗製產物一起再次自乙酸乙酯再結晶析出。

產量：33.8 g(55 mmol)，55%。純度：約 97%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0206] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

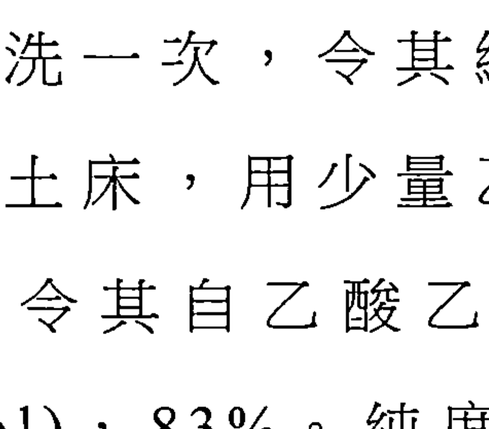
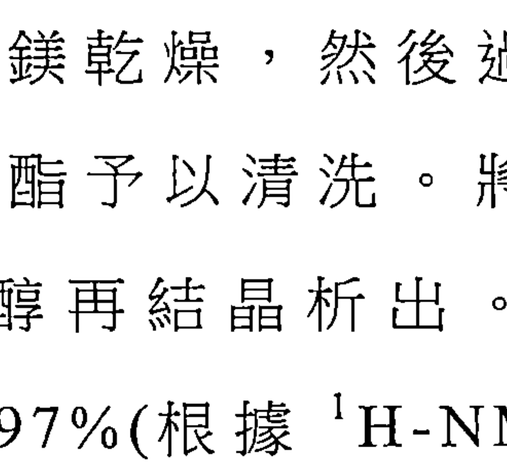
實施例	反應物	產物	產率
S401	 S301		48 %
S402	 S302		50 %
S403	 S303		54 %
S404	 S304		55 %
S405	 S305		61 %

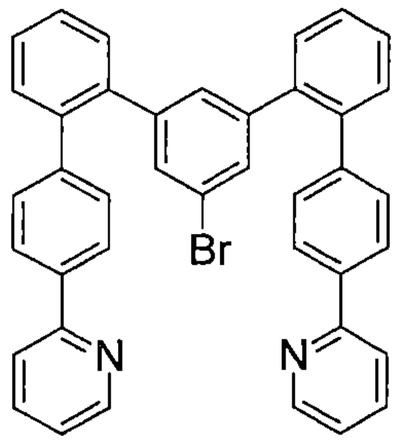
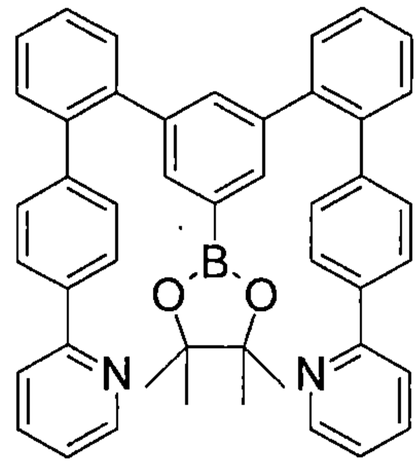
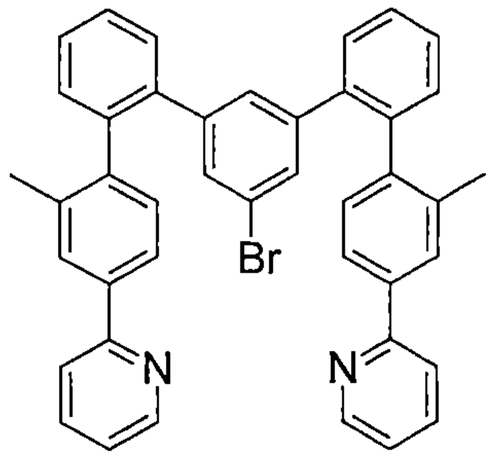
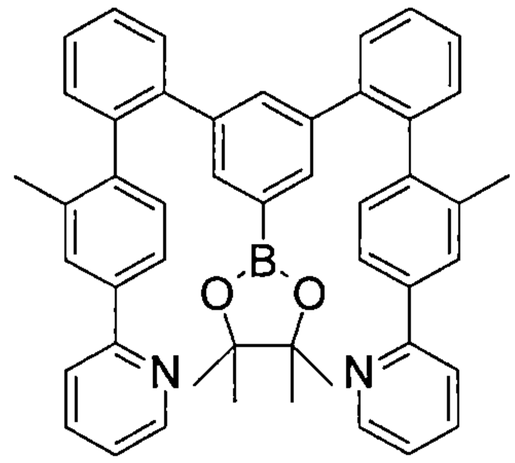
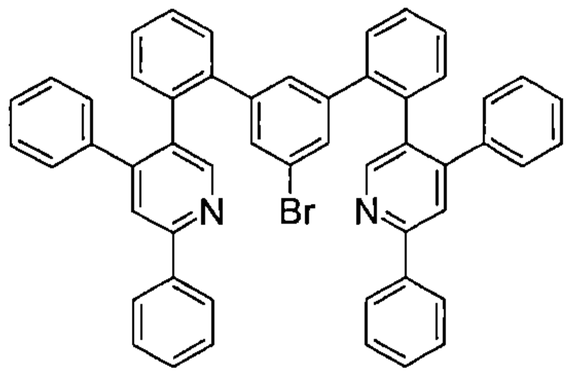
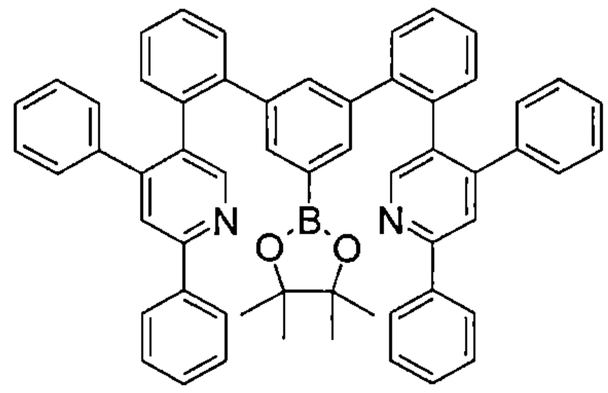
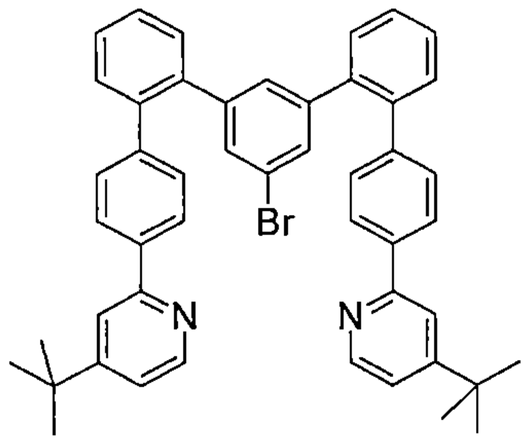
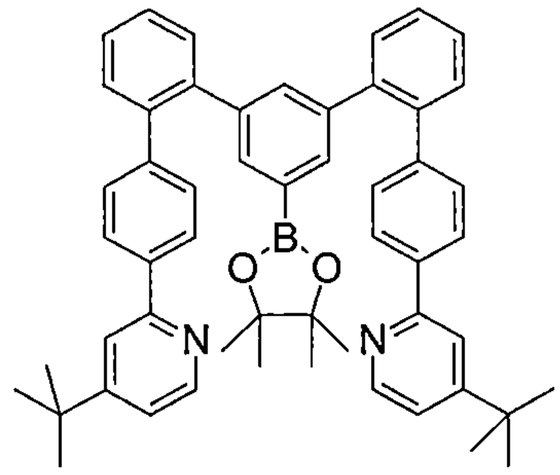
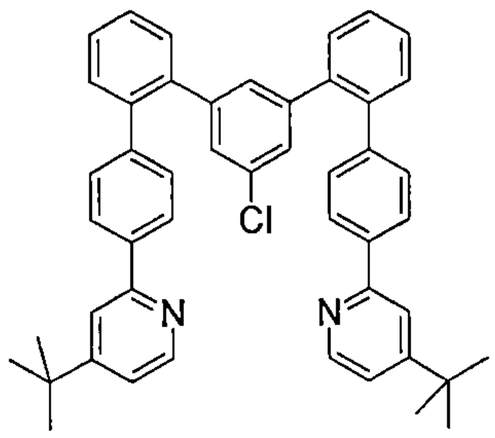
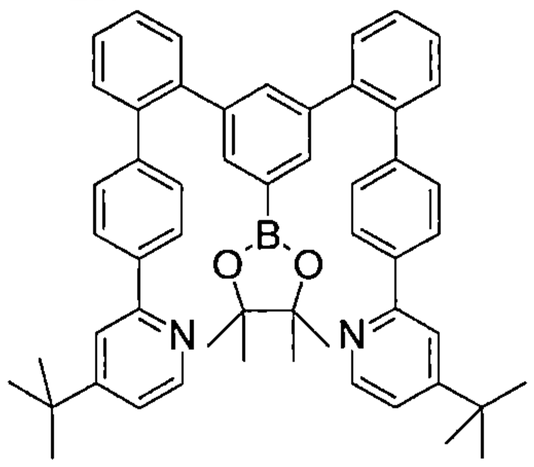
實施例 S500：



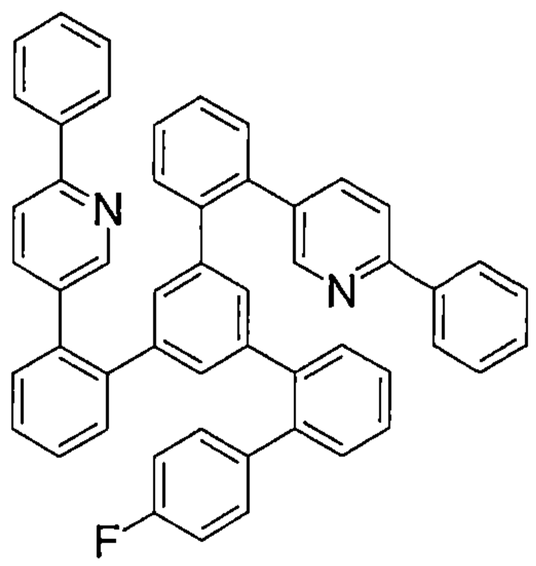
[0207] 將 61.6 g (100 mmol)之 S400、27.9 g (110 mmol)之聯硼酸頻那醇酯[73183-34-3]、29.4 g (300 mmol)之乙酸鉀、561 mg(2 mmol)之三環己基膦、225 mg(1 mmol)之乙酸鈀(II)、100 g之玻璃珠(直徑 3 mm)及 500 ml之 1,4-二噁烷的混合物加熱回流 16 小時。冷卻後，於減壓下，自懸浮液除盡 1,4-二噁烷，並且將殘留物納入 500 ml 乙酸乙酯中，用 300 ml 水清洗二次並且用 200ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，令其經硫酸鎂乾燥，然後過濾通過預漿化的矽藻土床，用少量乙酸乙酯予以清洗。將濾液濃縮至乾，然後令其自乙酸乙酯/甲醇再結晶析出。產量：55.0 g(83 mmol)，83%。純度：約 97%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0208] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

實施例	反應物	產物	產率
S501	 S401		78 %

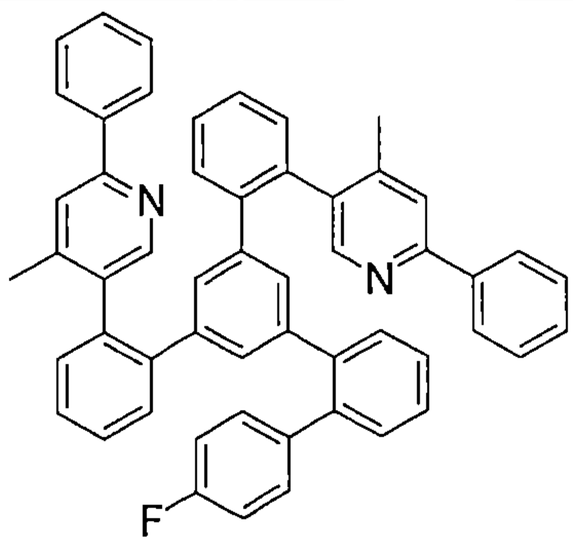
S502	 S402		70 %
S503	 S403		64 %
S504	 S404		77 %
S505	 S405		73 %
S505	 S306		80 %

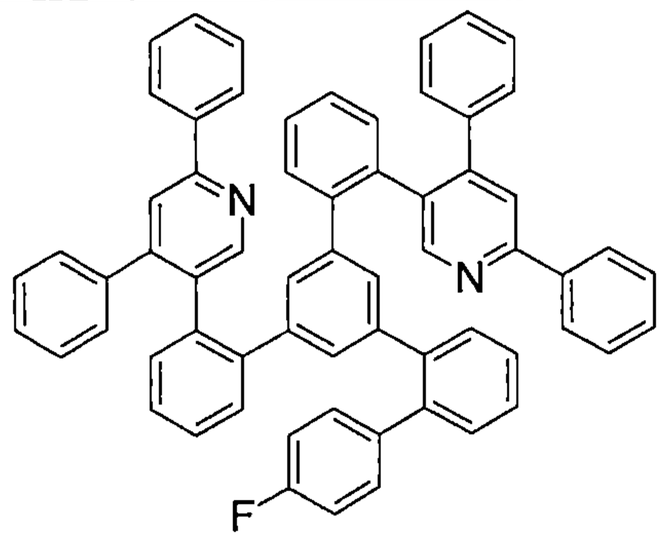
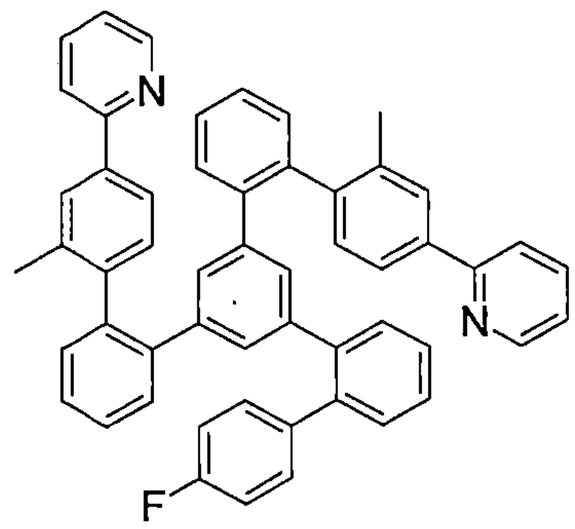
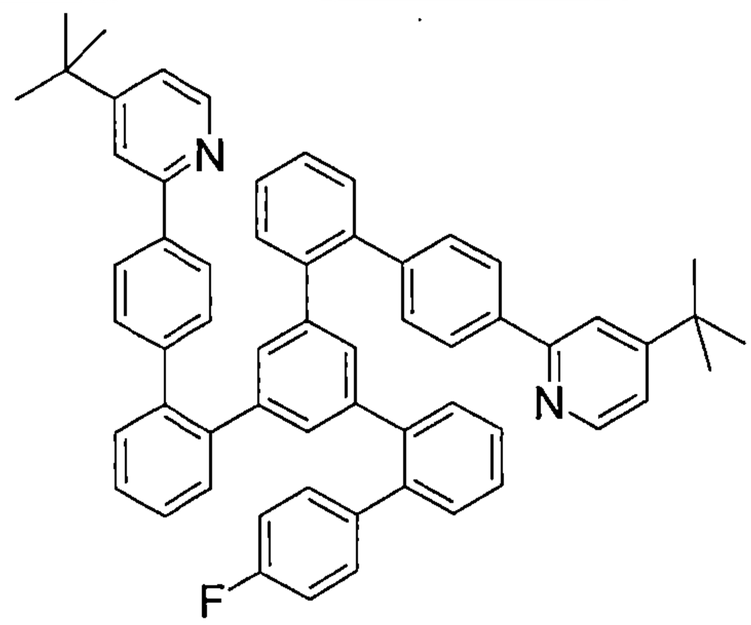
實施例 S600：



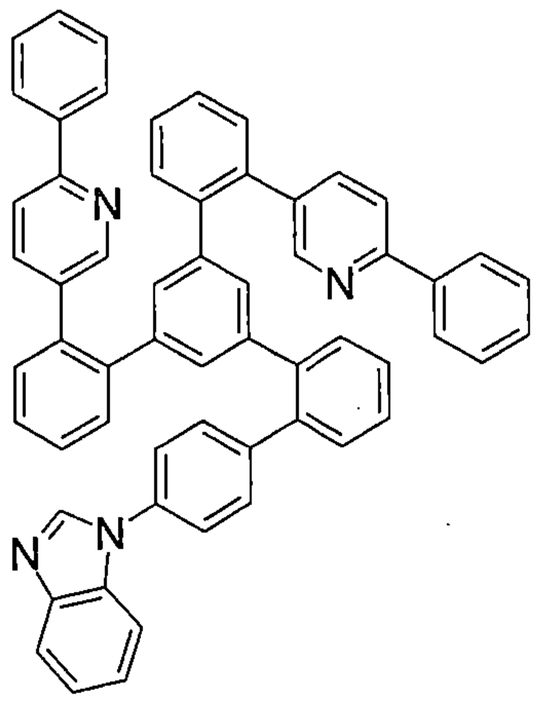
[0209] 將 66.3 g (100 mmol)之 S500、27.6 g (110 mmol)之 2-溴基-4'-氟基-1,1'-聯苯[89346-54-3], 63.7 g (300 mmol)之磷酸三鉀、1.64 g (4 mmol)之 SPhos [657408-07-6]、449 mg (2 mmol)之乙酸鈀(II)、700 ml甲苯、300 ml 二噁烷及 500 ml 水之混合物加熱回流 8 小時。冷卻後，移出有機相，用 300 ml 水清洗二次並且用 200 ml飽和氯化鈉溶液清洗一次，令其經硫酸鎂乾燥，然後過濾通過預漿化的矽藻土床，用甲苯予以清洗。將濾液濃縮至乾，然後令由此所得到的固體自乙酸乙酯/甲醇再結晶析出二次。產量：49.5 g(70 mmol)，70%。純度：約97%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0210] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

實施例	反應物	產物	產率
S601	S501		74 %

S602	S504		71 %
S603	S503		73 %
S604	S505		81 %

實施例 S610：

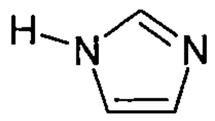
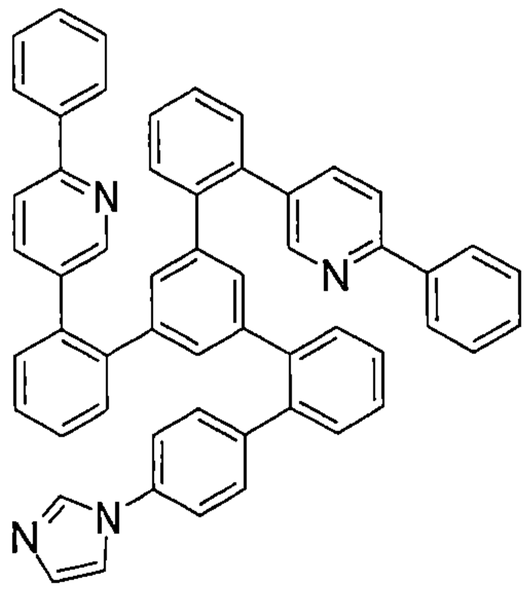
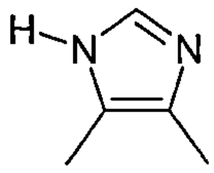
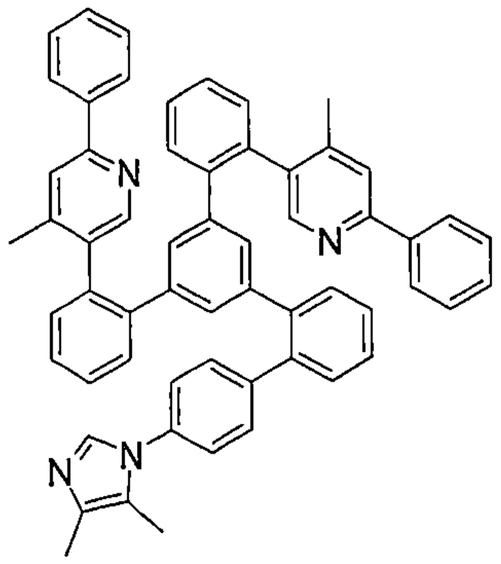


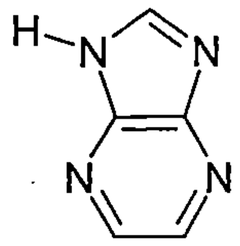
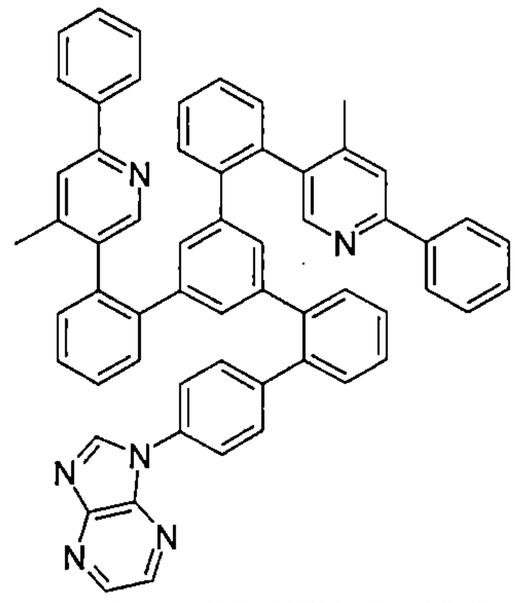
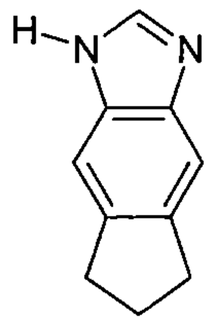
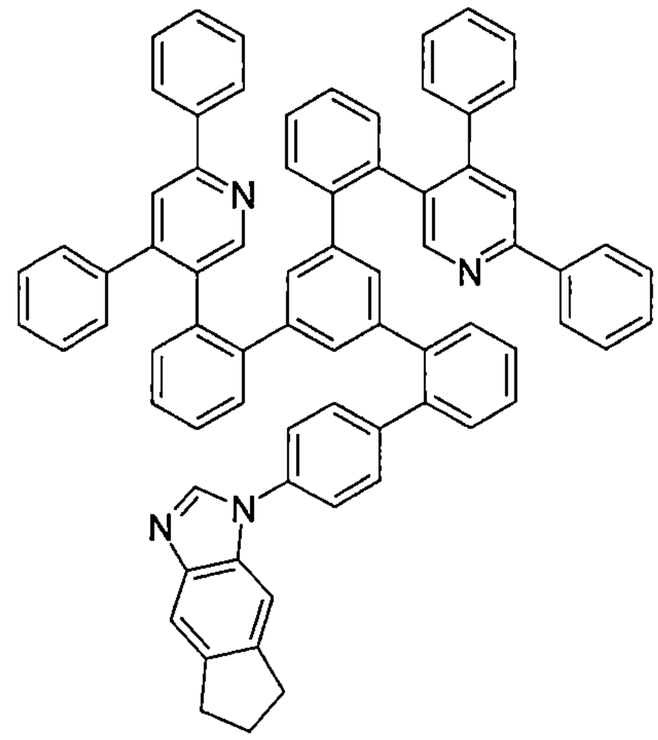
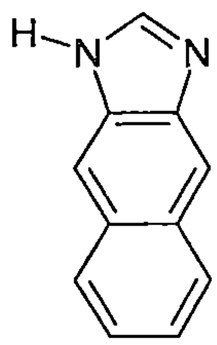
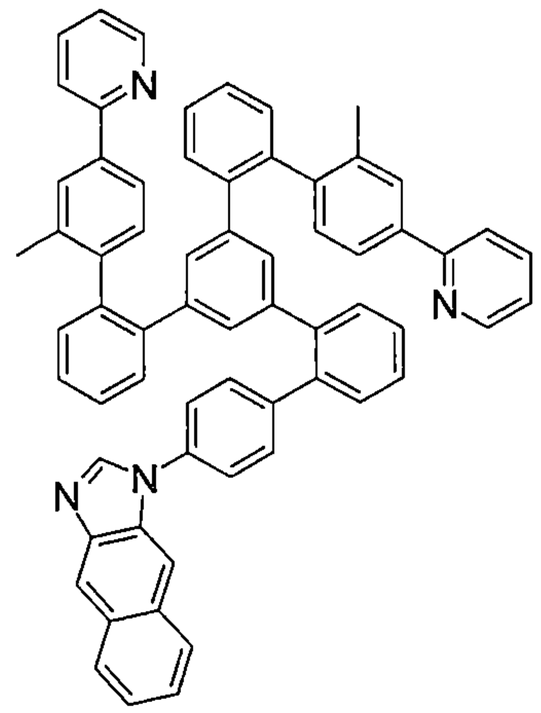
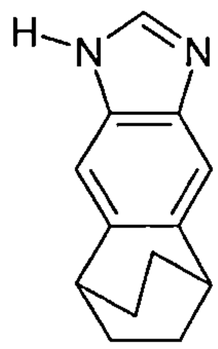
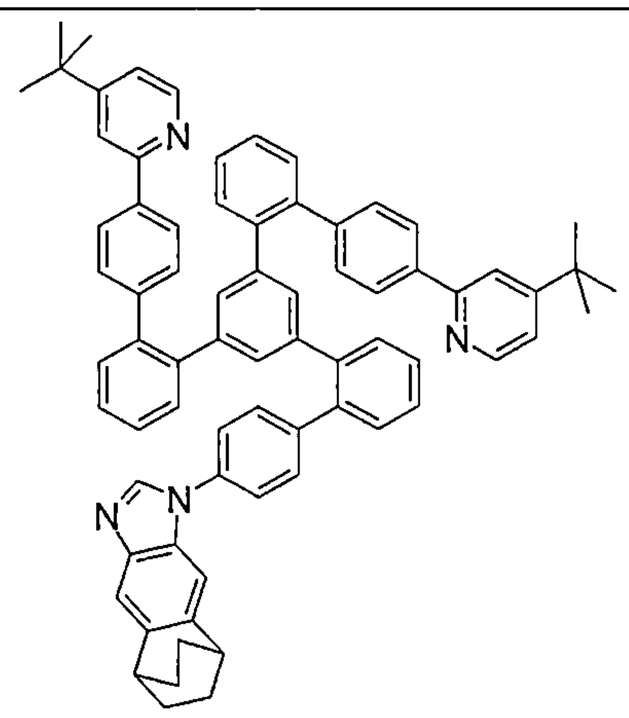
[0211] 類似於 F. Diness et al., Angew. Chem. Int.

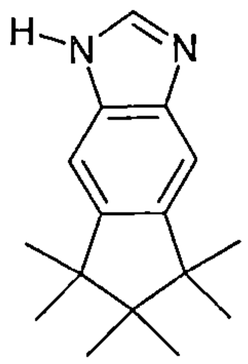
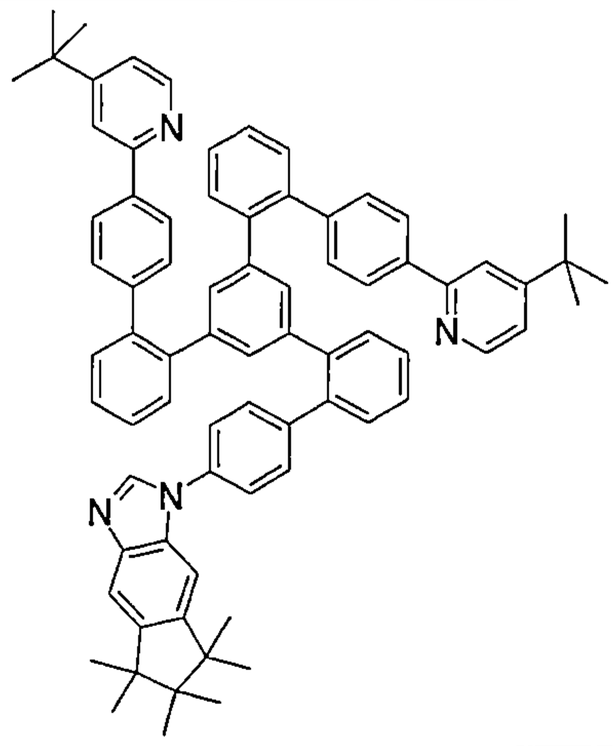
Ed., 2012, 51, 8012。

[0212] 於攪拌熱壓器內，將 35.3 g (50 mmol)之S600、11.8 g (100 mmol)之苯並咪唑乙及 97.9 g(300 ml)碳酸銫於 500 ml 之 N,N-二甲基乙醯胺的混合物加熱至175℃，歷時 16 小時。冷卻後，將溶劑實質地排出並且將殘留物納入 500 ml 甲苯，用水(每次 300 ml)清洗三次並且用 300 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，令其經硫酸鎂乾燥，然後過濾通過預漿化的矽藻土床。於減壓下去除溶劑後，令殘留物自乙酸乙酯/甲醇再結晶析出。產量：33.0 g(41 mmol)，82%。純度：約 97%(根據 ^{1}H-NMR)。

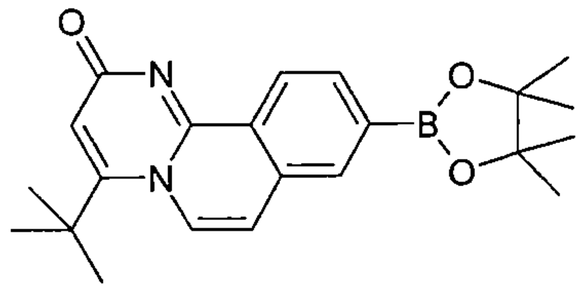
[0213] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

實施例	反應物	產物	產率
S611	S600  233-32-4		74 %
S612	S601  2302-39-8		64 %

S613	S601  273-94-9		78 %
S614	S602  83655-80-5		75 %
S615	S603  269-07-8		70 %
S616	S604  7271-60-5		64 %

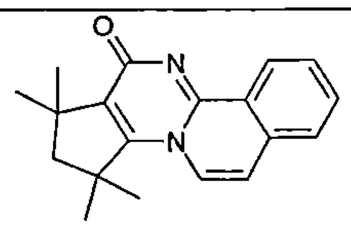
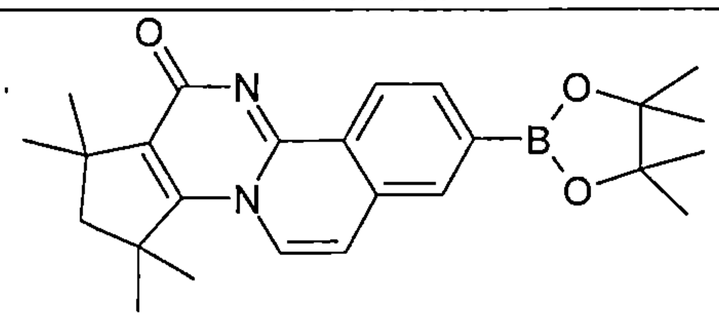
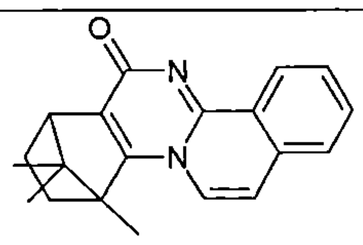
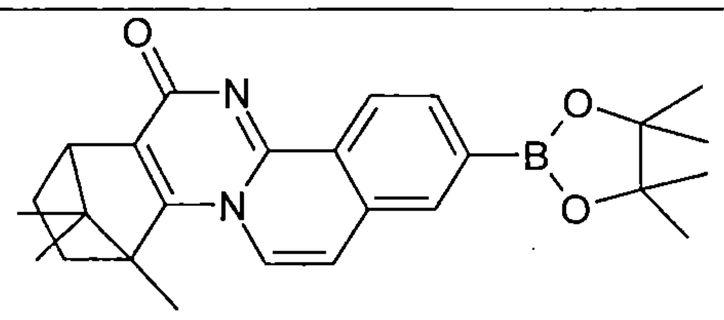
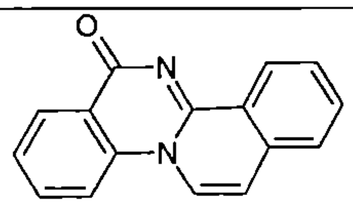
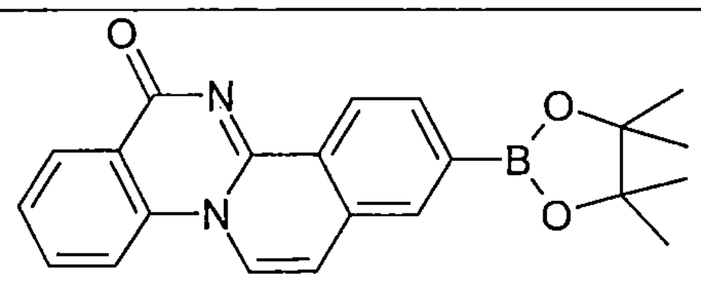
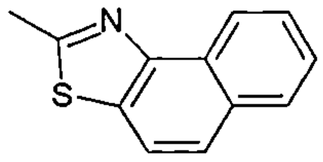
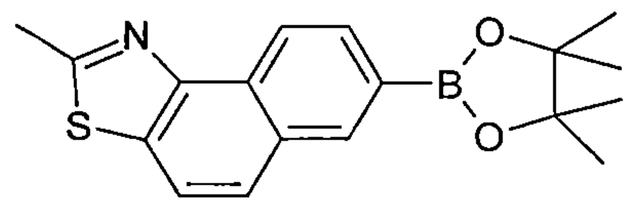
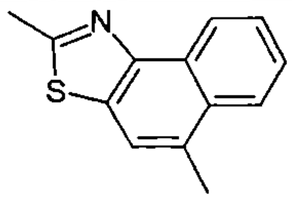
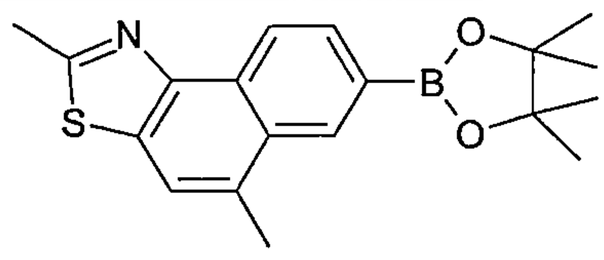
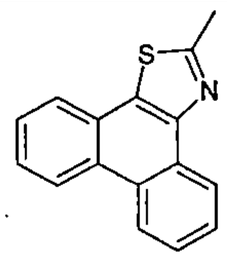
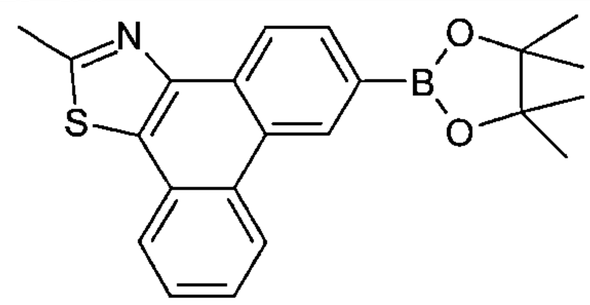
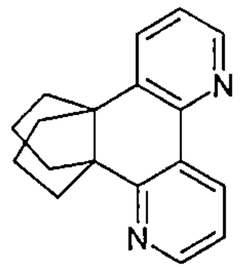
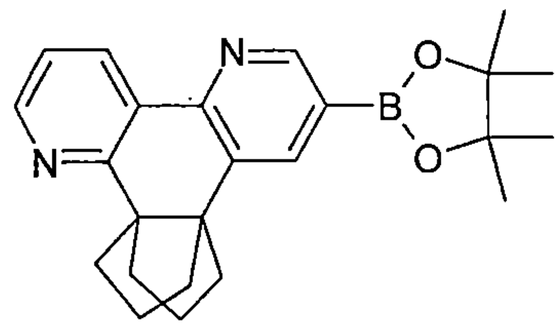
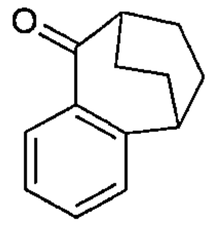
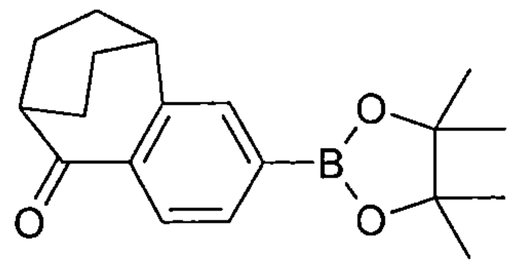
S617	S604  1562420-66-9		68 %

實施例 S620：

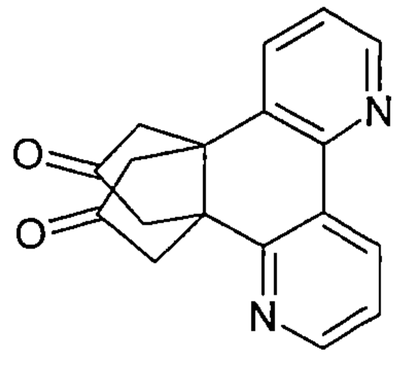


[0214] 將 1.7 g (2.5 mmol)之雙[(1,2,5,6-η)-1,5-環辛二烯]二-μ-甲氧基二銥(I)[12148-71-9]及 1.4 g (5 mmol)之 4,4'-二第三丁基-[2,2']聯吡啶[72914-19-3]先後添加至 12.6 g (50 mmol)之 4-第三丁基-2H-嘧啶並[2,1-a]異喹啉-2-酮、12.7 g (50 mmol)之聯硼酸頻那醇酯[73183-34-3]與 200 ml 之均三甲苯的混合物中，並接著混合物於 120℃攪拌 16 小時。冷卻後，於減壓下將溶劑移除，將殘留物納入二氯甲烷並且過濾通過預漿化的矽藻土床，並且將濾液濃縮乾，然後在矽膠上，使用二氯甲烷：乙酸乙酯(9：1)進行層析。產量：8.0 g(21 mmol)，42%。純度：約 95%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0215] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

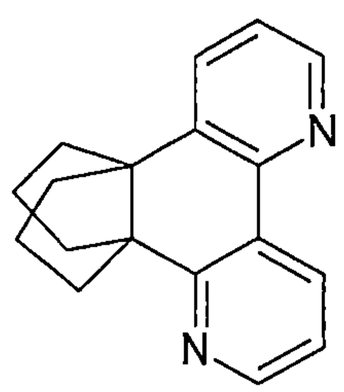
實施例	反應物	產物 硼酸酯	產率
S621	 1616465-35-0		31 %
S622	 1616465-31-6		37 %
S623	 1615694-84-2		17 %
S624	 2682-45-3		27 %
S625	 109129-67-1		51 %
S626	 21639-90-7		13 %
S627	 S651		23 %
S628	 56129-78-3		21 %

實施例 S650：



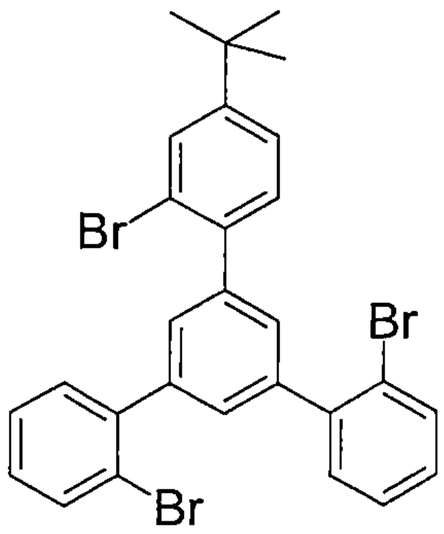
[0216] 由 11.5 g(500 mmol)的鈉及 1000 ml 甲醇製備得甲醇鈉溶液。在攪拌的同時，將 43.6 g (250 mmol)之 1,3-丙酮二羧酸二甲酯[1830-54-2]添加至該甲醇鈉溶液，並且將混合物攪拌另外 10 分鐘。然後，添加呈固體形式的 21.0 g (100 mmol)之 1,7-啡啉-5,6-二酮[82701-91-5]。於回流下攪拌 16 小時之後，在減壓下將甲醇移除。將 1000 ml 冰醋酸小心地添加至殘留物(注意：發泡!)，並且將 60 ml 水及 180 ml 濃氫氯酸添加至該棕色溶液中。將該反應混合物加熱回流 16 小時，然後令其冷卻，倒入 5 kg 冰中並且在冷卻的同時，藉由添加固體氫氧化鈉溶液予以中和。抽氣過濾出沉澱的固體，用水(每次 300 ml)清洗三次並且於減壓下乾燥。將粗製的產物置於 40℃之 1000 ml 二氯甲烷內攪拌 1 小時，然後趁熱通過矽藻土床過濾，以去除不溶的部份。於減壓下去除二氯甲烷後，將殘留物溶於 100 ml 沸騰的二噁烷中，然後由 80℃開始逐滴添加 500 ml 甲醇。冷卻且於室溫下攪拌另外 12 小時後，抽氣過濾出固體，用少量甲醇清洗並且於減壓下乾燥。產量：18.3 g(63 mmol)，63%。純度：約 90%(根據 ^{1}H-NMR)。此等所得到的產物未純化即進行進一步轉化。

實施例 S651：

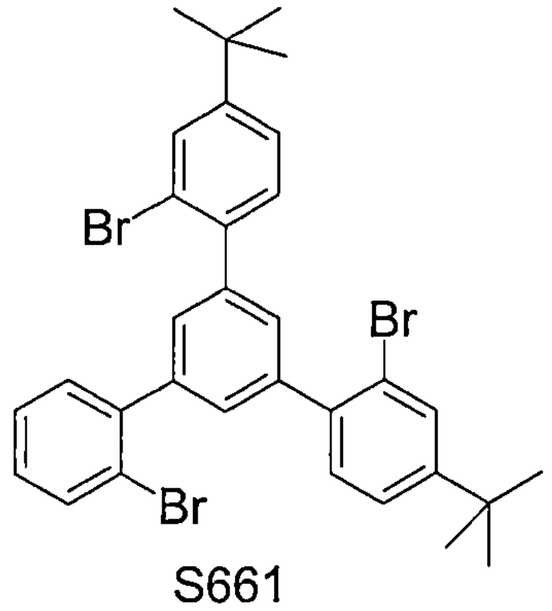


[0217] 將 21.0 g (100 mmol)之 S650、50.1 g (1 mol)之肼水合物、67.3 g (1.2 mol)之氫氧化鉀以及 400 ml 乙二醇的混合物加熱回流 4 小時。然後，逐漸地升高溫度並且於水分離器上，將生成的水及過量的肼蒸除。於回流狀態下 16 小時後，令反應混合物冷卻，倒入 2L 水內並且用二氯甲烷(每次 500 ml)萃取三次。用水(每次 300 ml)清洗二氯甲烷相五次並且用飽和氯化鈉溶液(每次 300 ml)清洗二次，並且經硫酸鎂乾燥。於減壓下去除二氯甲烷後，在矽膠上，使用二氯甲烷對油狀殘留物進行層析(Rf 約 0.5)。可對此等所得到的淺黃色油狀物進行庫格羅荷蒸餾(Kugelrohr distillation)或令其自甲醇再結晶析出，以進一步純化。產量：15.5 g(59 mmol)，59%；純度：約 97%(根據 ^{1}H-NMR)。

實施例 S660 及 S661：



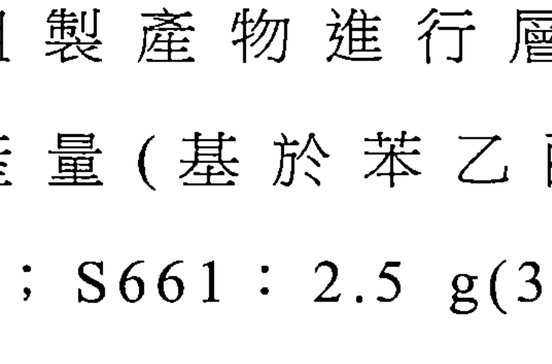
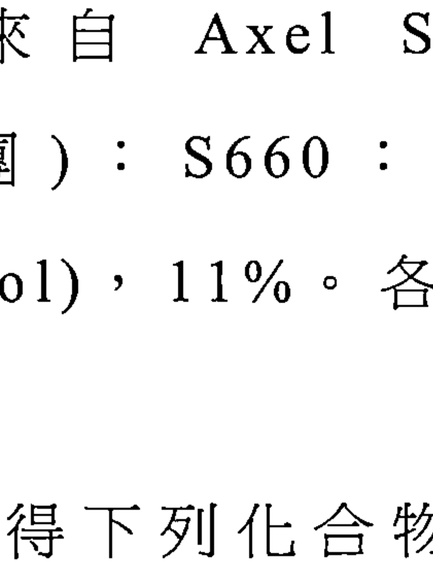
S660

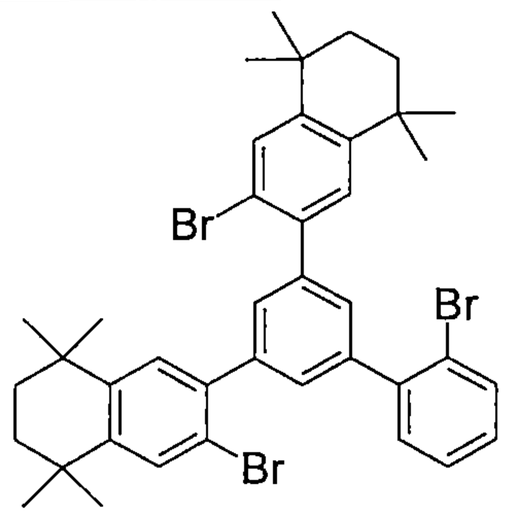
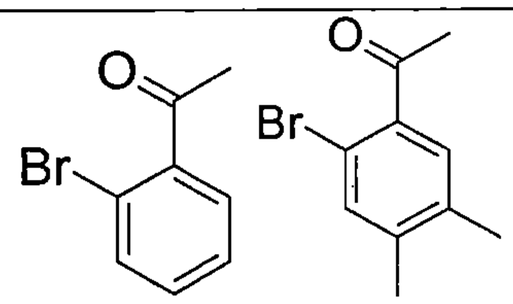
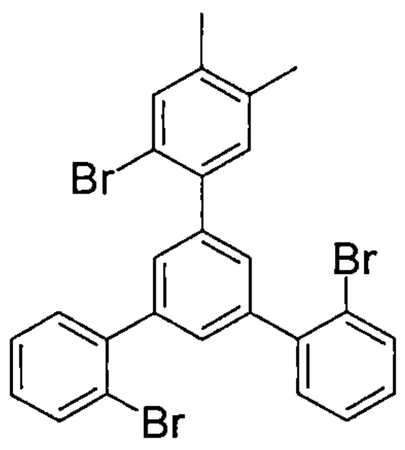
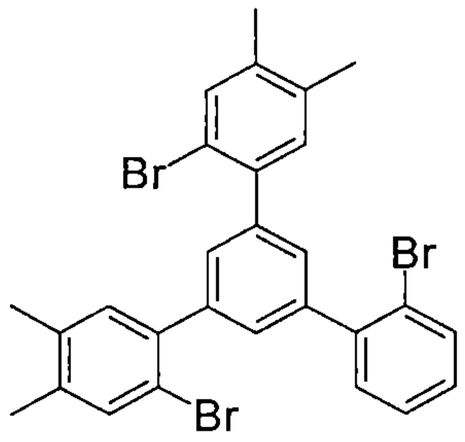
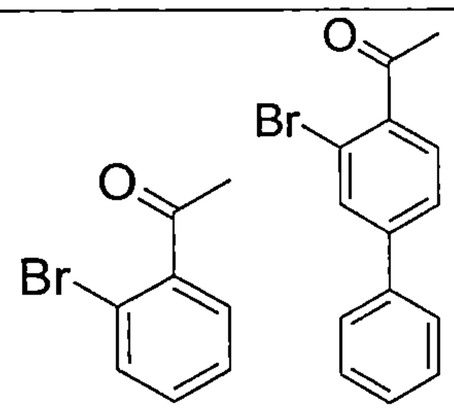
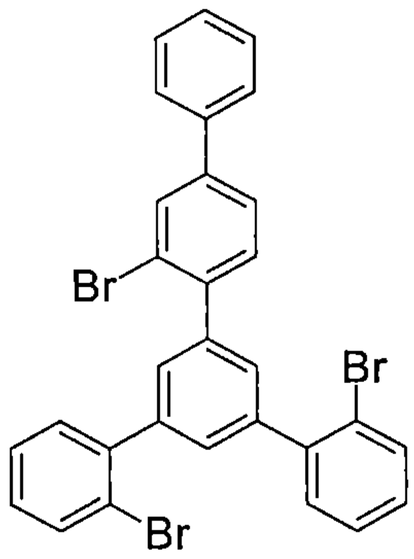
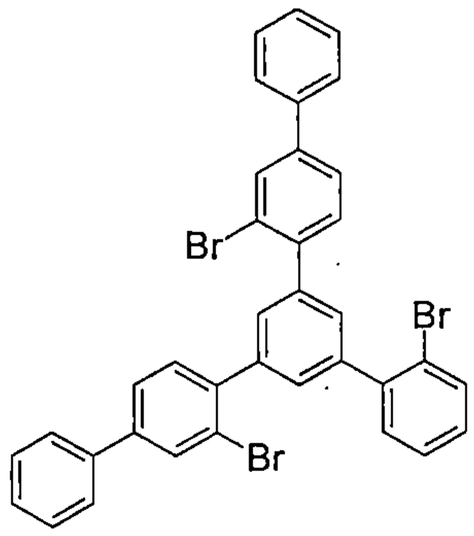


S661

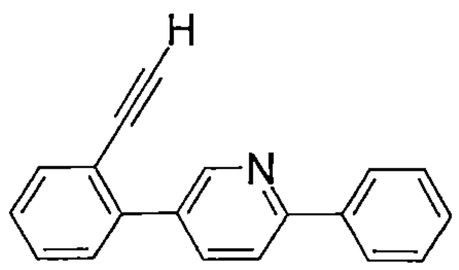
[0218] 於水分離器上，140℃下，將 10.0 g (50 mmol)之 2-溴基苯乙酮[2142-69-0]、11.3 g (50 mmol) 之 2-溴基-4-第三丁基苯乙酮[147438-85-5]及 1.5 g (10 mmol) 之三氟甲烷磺酸[1493-13-6]的混合物攪拌 18 小時。冷卻後，將殘留物納入乙酸乙酯，用水(每次 100 ml)清洗三次並且用 100 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，然後經硫酸鎂乾燥。對粗製產物進行層析(來自 Axel Semrau 的 Torrent)。產量(基於苯乙酮基團)：S660：2.6 g(4.3 mmol)，12%；S661：2.5 g(3.8 mmol)，11%。各情況下的純度：約 97%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0219] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	反應物	產物	產率
S662	 2142-69-0 / 27452-18-2		11 %

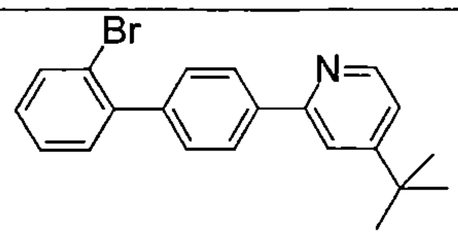
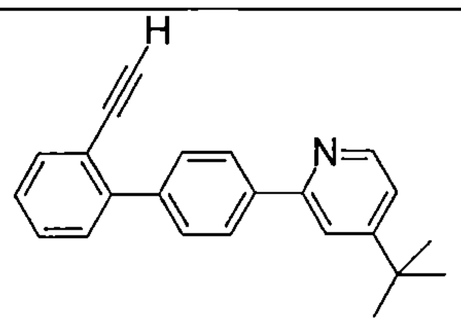
S663	如 S662		10 %
S664	 2142-69-0 / 15089-75-5		12 %
S665	如 S664		14 %
S666	 2142-69-0 / 628735-63-7		16 %
S667	如 S666		17 %

實施例 S680：



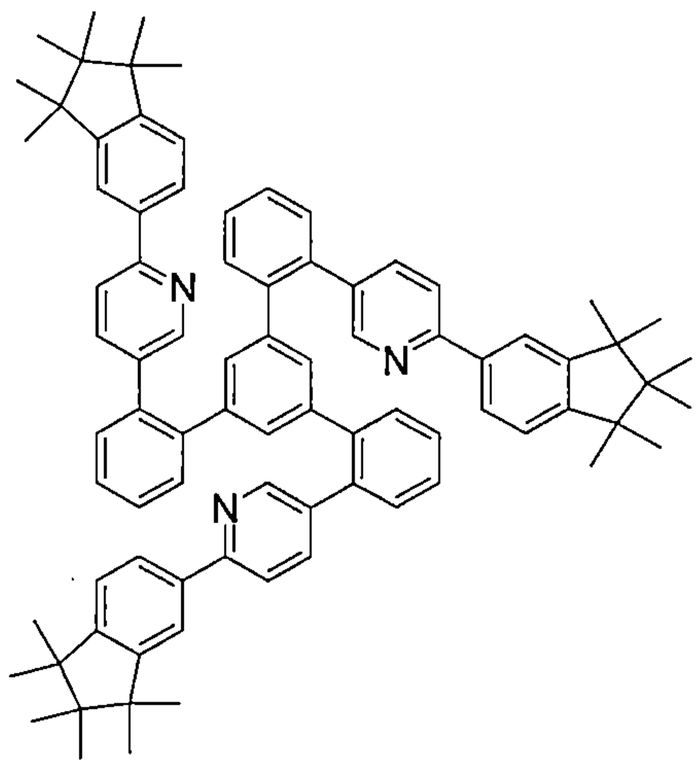
[0220] 將 762 mg (4 mmol)之碘化銅(I) [7681-65-4]及 1.4 g(2 mmol)之氯化雙(三苯基膦)鈀(II)[13965-03-2]依序先後添加至 29.7 g (100 mmol)之 S200、11.0 g (110 mmol)三甲基矽基乙炔[1066-54-2]、300 ml 之 DMF 及 20.8 ml (150 mmol)之三乙胺[121-44-8]的混合物中，然後，於 80℃下，將該混合物攪拌 6 小時。冷卻後，過濾出沉澱的三乙基銨氫氯化物，於減壓下，將濾液濃縮至乾，將殘留物納入 300 ml 之 DCM 並且過濾通過預漿化的矽藻土床，並且用水(每次 100 ml)清洗濾液三次並且用 100 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，並且經硫酸鎂乾燥。過濾出硫酸鎂，於減壓下，將濾液濃縮，將油狀殘留物納入 300 ml 甲醇，添加 27.6 g (200 mmol)之碳酸鉀[584-08-7]及 50 g 玻璃珠(直徑 3 mm)，室溫下，將該混合物攪拌 12 小時，使用預漿化的矽藻土床，過濾出碳酸鉀及玻璃珠，並且於減壓下，將濾液完全濃縮。產量：22.7g(89 mmol)，89%。純度：約 95%(根據 ^{1}H-NMR)。此等所得到的產物未純化即進行進一步轉化。

[0221] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	反應物	產物	產率
S681	 S205		90 %

B：配位基及配位基前驅物 L 的合成 – 部份 1：

實施例 L1：



變型 A：

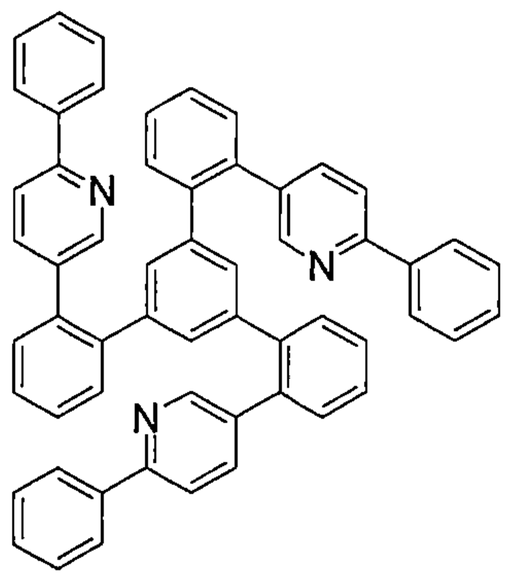
[0222] 在非常充分攪拌的情況下，將 54.1 g (100 mmol)之 1,3,5-參(2-溴苯基)苯，S50，[380626-56-2]、141.9 g (350 mmol)之 2-[1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷-5-基]-5-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷-2-基)吡啶 S21、106.0 g(1 mol)之碳酸鈉、5.8 g(5 mmol)之肆(三苯基膦基)鈀(0)、或是可替代之呈 3：1 莫耳比之三苯基-或三-鄰甲苯基膦與乙酸鈀(II)、750 ml 甲苯、200 ml 乙醇及 500 ml 水的混合物加熱回流 24 小時。24 小時後，添加

300 ml之5重量%的乙醯基半胱胺酸水溶液，於回流下將該混合物攪拌另外 16 小時並且令其冷卻，移出水相並且將有機相濃縮至乾。將該棕色泡沫狀物納入 300 ml 乙酸乙酯並且令其過濾通過經乙酸乙酯預漿化的矽膠床(直徑 15 cm，長度 20 cm)，以便移除棕色成份。在濃縮至 200 ml後，於充分攪拌下，將該溶液逐滴添加至 1000 ml甲醇中，在該過程中，有米色的固體沉澱析出。抽氣過濾出固體，用甲醇(每次 200 ml)清洗二次並且於減壓下進行乾燥。再次重覆該再沉澱過程。產量：54.7g(48 mmol)，48%。純度：約 95%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0223] 剩餘的第二個成份常係二取代產物及/或是去溴化的二取代產物。約 90%或更低的純度足供用於鄰金屬化反應。若需要，配位基可在矽膠上進行層析(正庚烷或環己烷或甲苯與乙酸乙酯、二氯甲烷、丙酮等的組合，視需要添加極性質子成份，諸如，甲醇或乙酸)。另外，可令缺乏大體積之烷基基團的配位基自乙酸乙酯或乙腈(視需要添加甲醇或乙醇)再結晶析出。具有小於約 1000-1200 g/mol 之莫耳質量的配位基可在高真空(壓力約 10^{-5} 毫巴)進行庫格羅荷昇華。

[0224] 配位基的 NMR 光譜(尤指具有橋聯子配位基之配位基者)常係複雜的，因為溶液內常有同側及反側旋轉異構體的混合物。

實施例 L2：



變型 B：

[0225] 與實施例 L1 類似的程序，S21 被 S22 所取代。

[0226] 純化：在來自鈴木偶合反應的有機相濃縮後，將該棕色泡沫狀物納入 300 ml 之二氯甲烷：乙酸乙酯(8：1，v/v)的混合物並且令其過濾通過經二氯甲烷：乙酸乙酯(8：1，v/v)預漿化的矽膠床(直徑 15 cm，長度 20 cm)，俾便去除棕色成份。濃縮後，令剩餘的泡沫狀物自 800 ml 乙酸乙酯(添加有 400 ml 沸騰的甲醇)再結晶析出，然後，自 1000 ml 純乙酸乙酯第二次再結晶析出，接著於高真空(壓力約 10^{-5} 毫巴，溫度 280℃)下進行庫格羅荷昇華。具有大於約 1000-1200 g/mol 之莫耳質量的配位基係於未進行庫格羅荷昇華/蒸餾的情況下使用。產量：50.6g(66 mmol)，66%。純度：約 99.7%(根據 ^{1}H-NMR)。

變型 C：

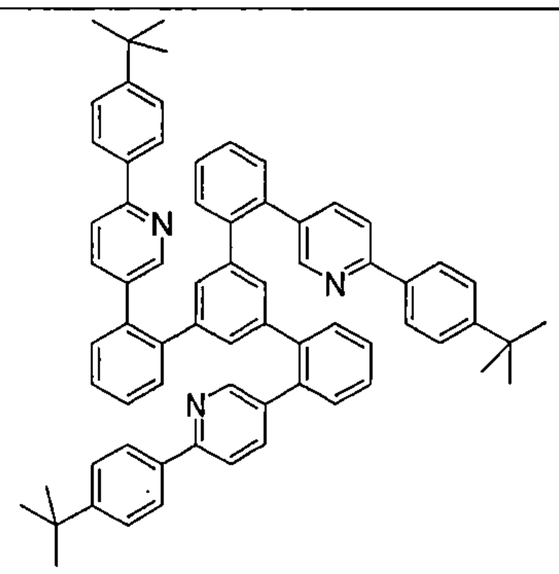
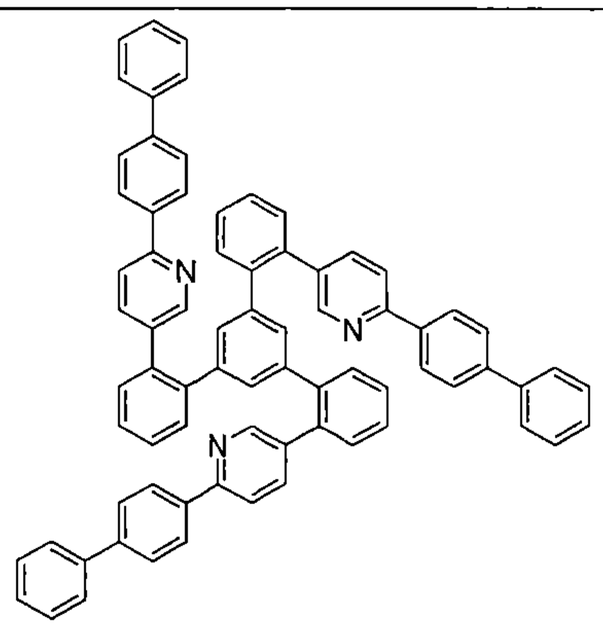
[0227] 依與實施例 L1 類似的程序，但用 S22 替代 S21，用 127.4 g (600 mmol)之磷酸三鉀[7778-53-2]替代碳酸鈉並且用 1.6 g (4 mmol)之 SPhos [657408-07-6]及 674

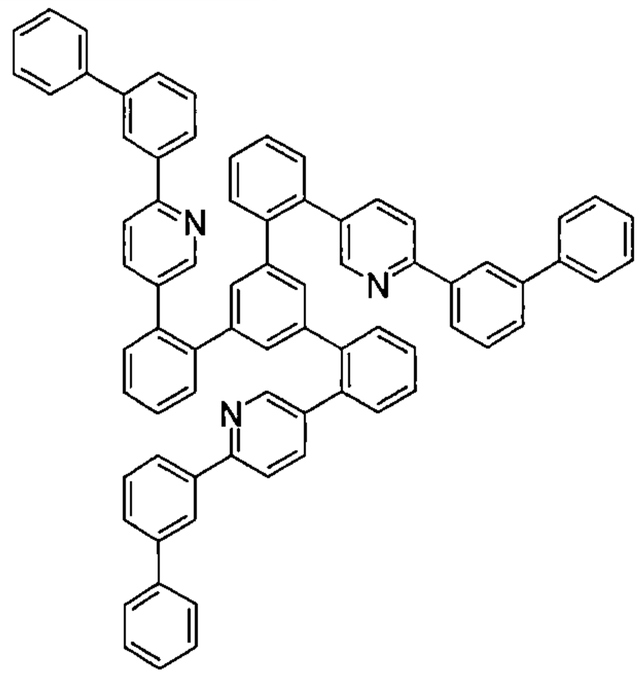
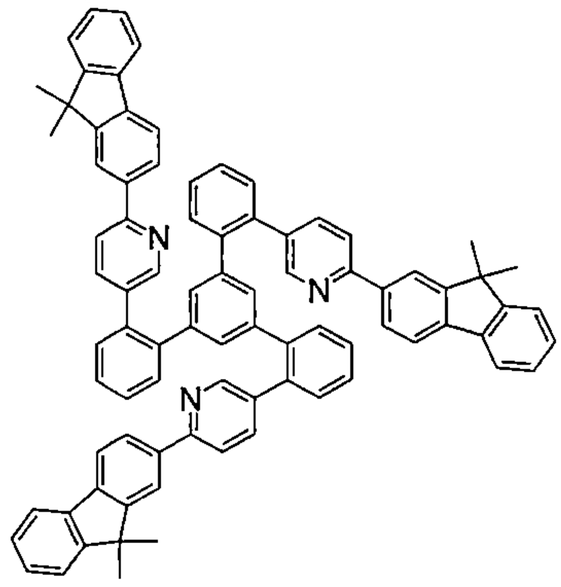
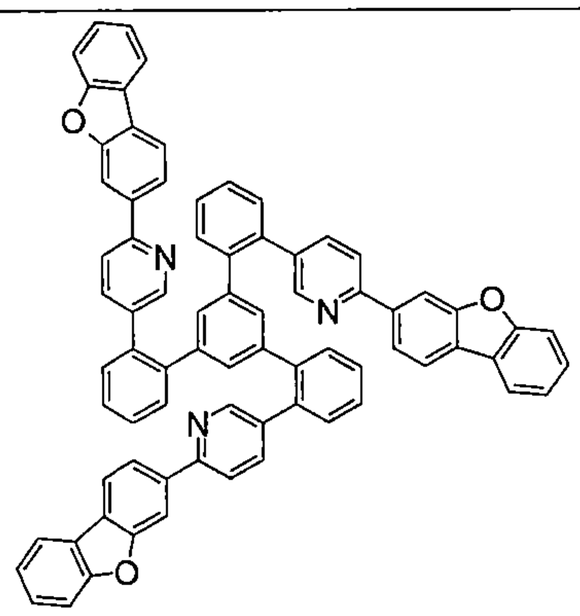
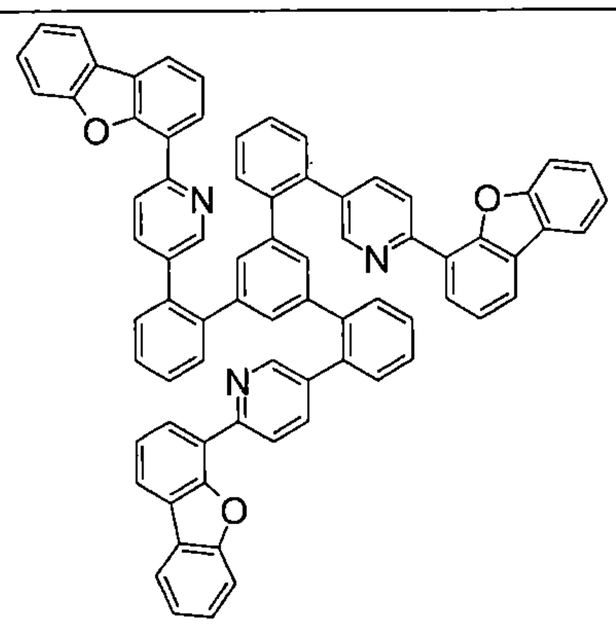
mg (3 mmol)之乙酸鈀[3375-31-3]替代肆(三苯基膦基)鈀(0)。純化：如變型 B。產量：40.6g(53 mmol)，53%。純度：約 99.5%(根據 ^{1}H-NMR)。

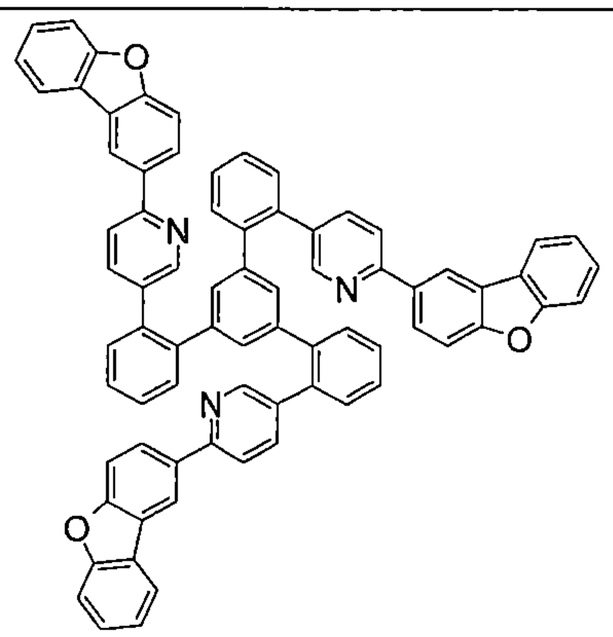
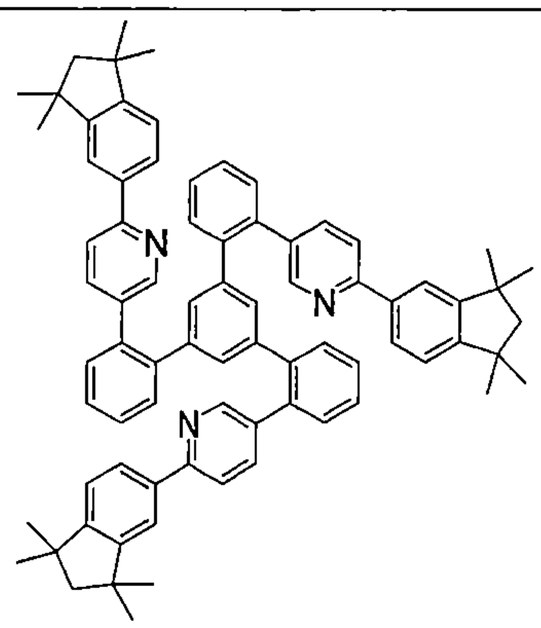
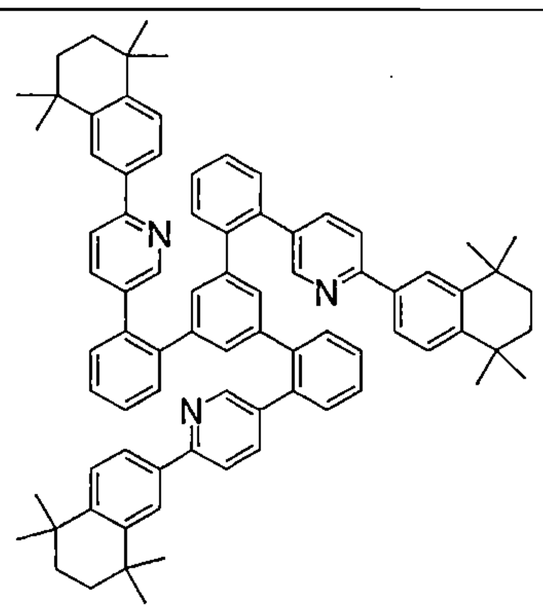
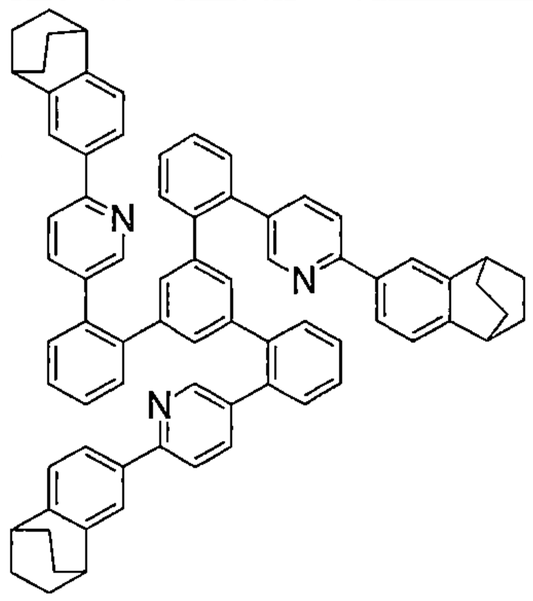
變型 D：

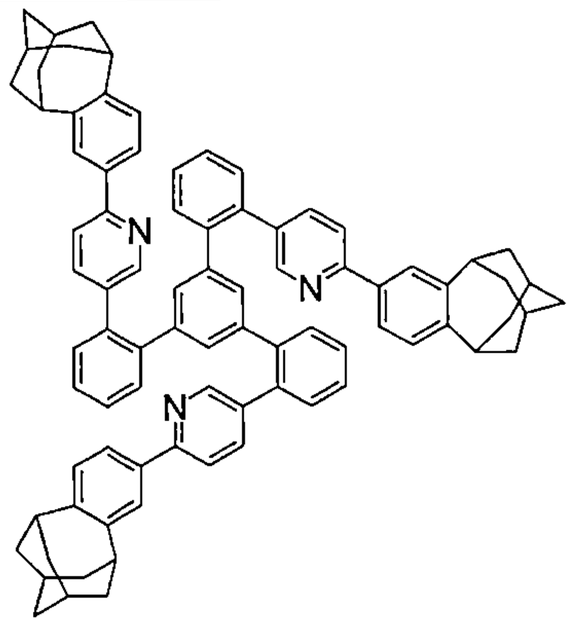
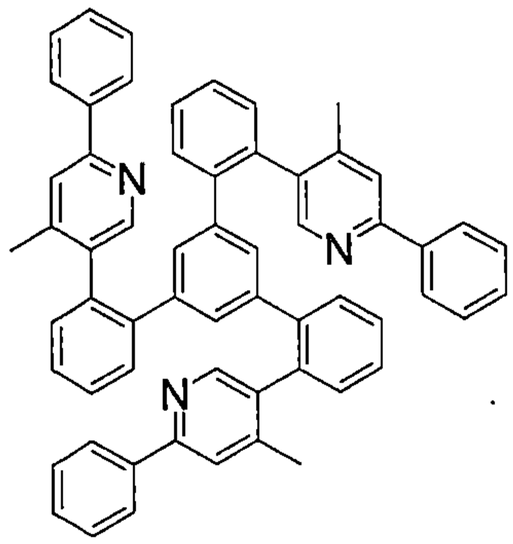
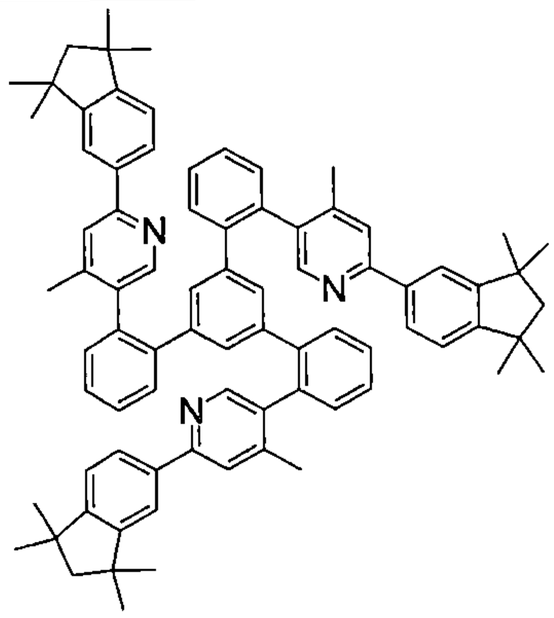
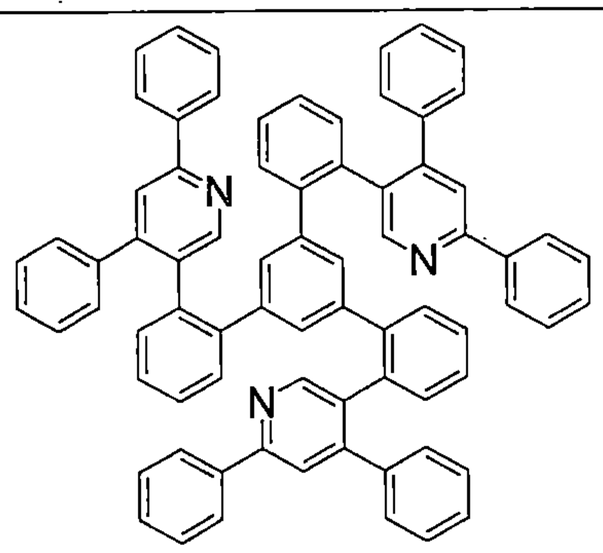
[0228] 用 200 ml 之 DCM 萃取水相五次。自合併的有機相去除溶劑。將殘留物納入 1000 ml 之 DCM：乙腈：甲醇 1：1：0.1 並且令其過濾通過矽藻土。於減壓下，自濾液移除溶劑，並且藉由於 300 ml 熱甲醇內攪拌，對該殘留物進行萃取，然後於減壓下乾燥。

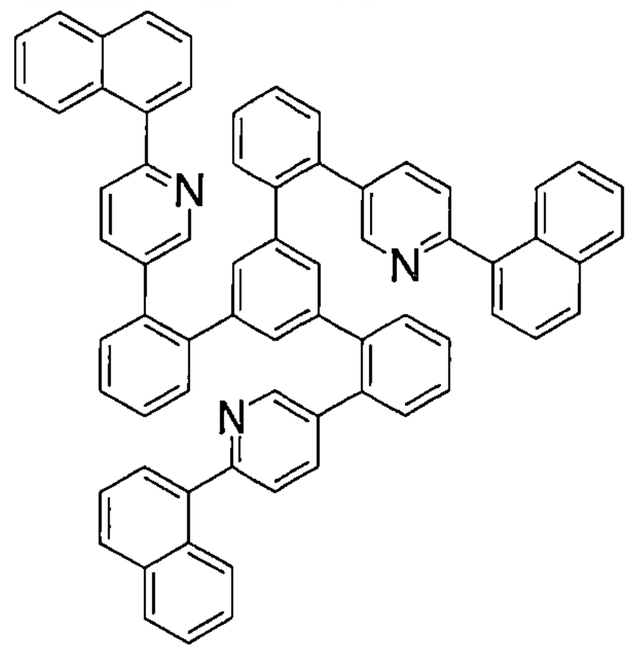
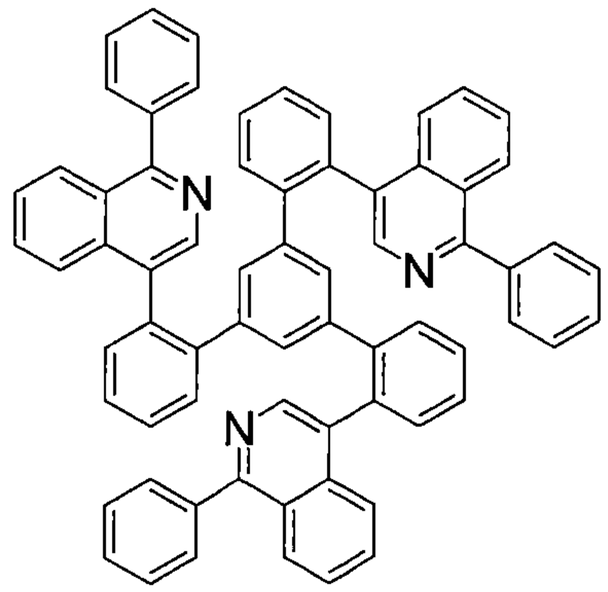
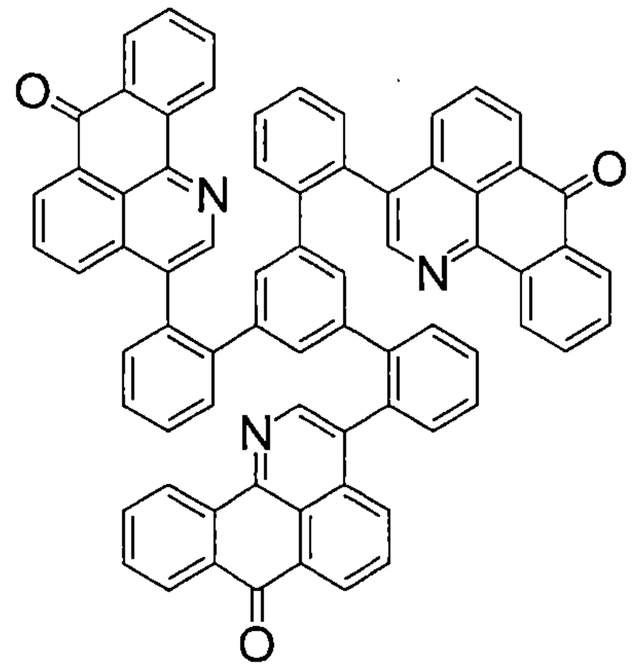
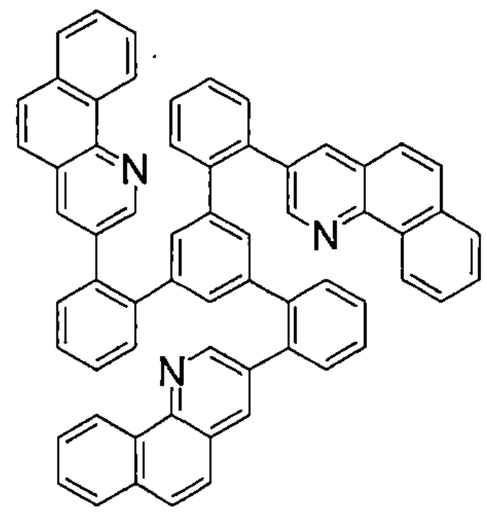
[0229] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

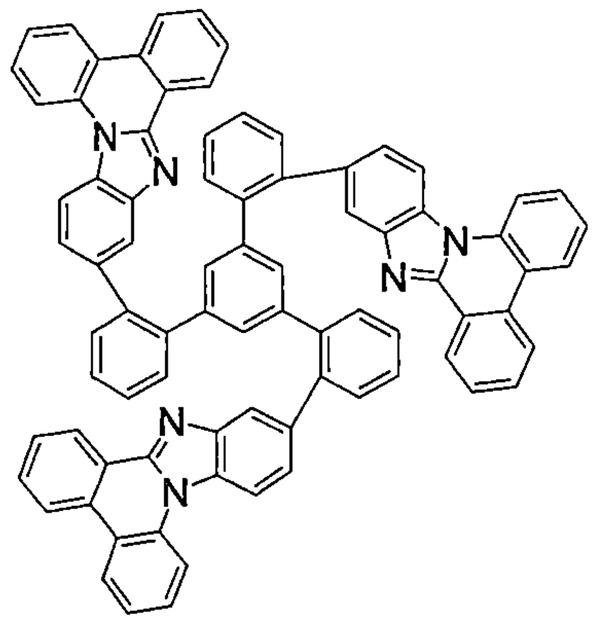
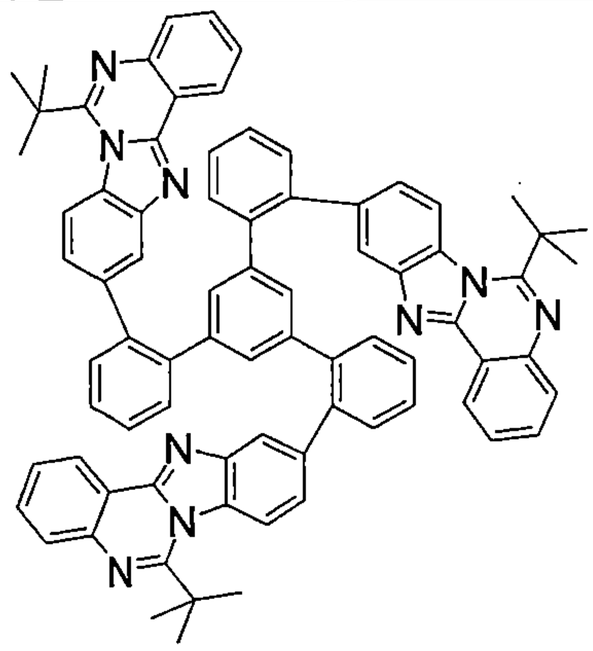
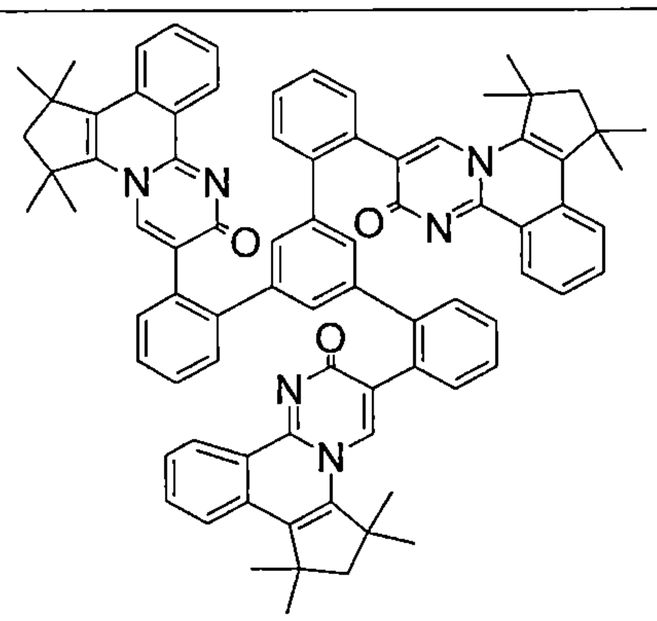
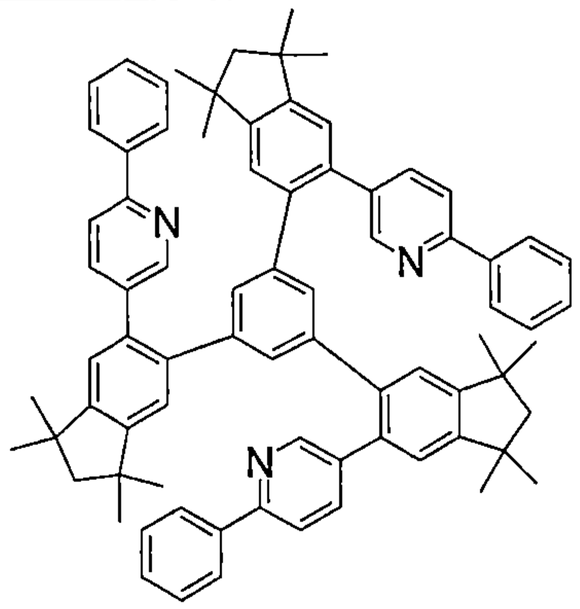
實施例	溴化物 硼酸／酯／四氟硼酸酯	產物變型	產率
L3	S50 S23	 B	63 %
L4	S50 S24	 B	72 %

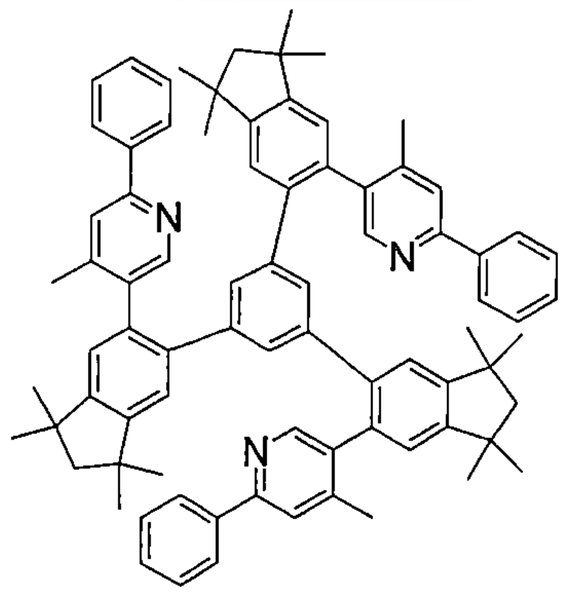
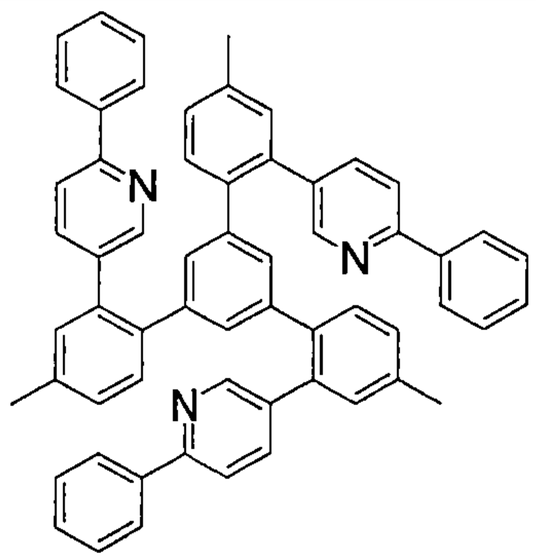
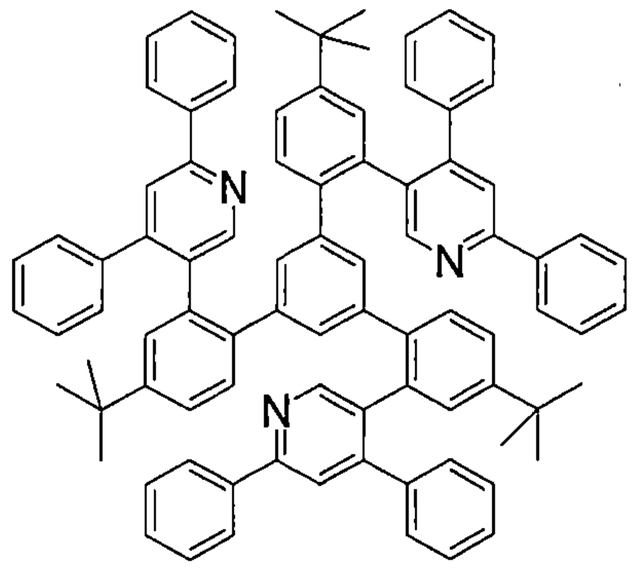
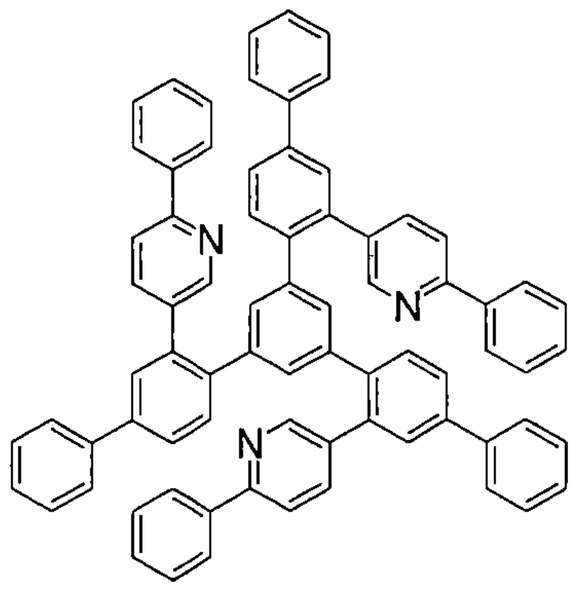
L5	S50 S25	 A	58 %
L6	S50 S26	 A	60 %
L7	S50 S27	 B	58 %
L8	S50 S28	 A	51 %

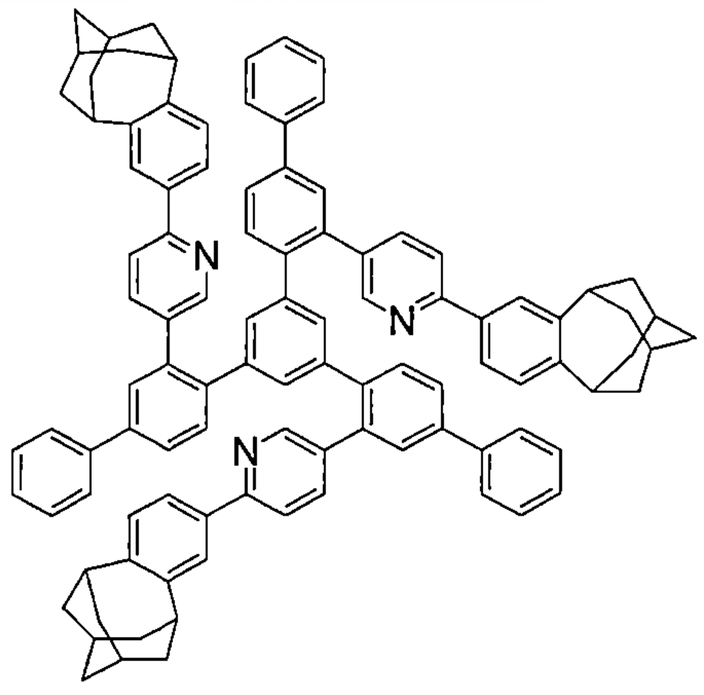
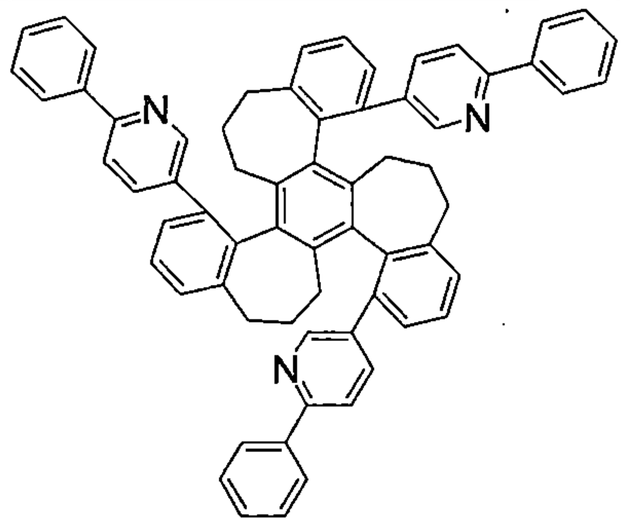
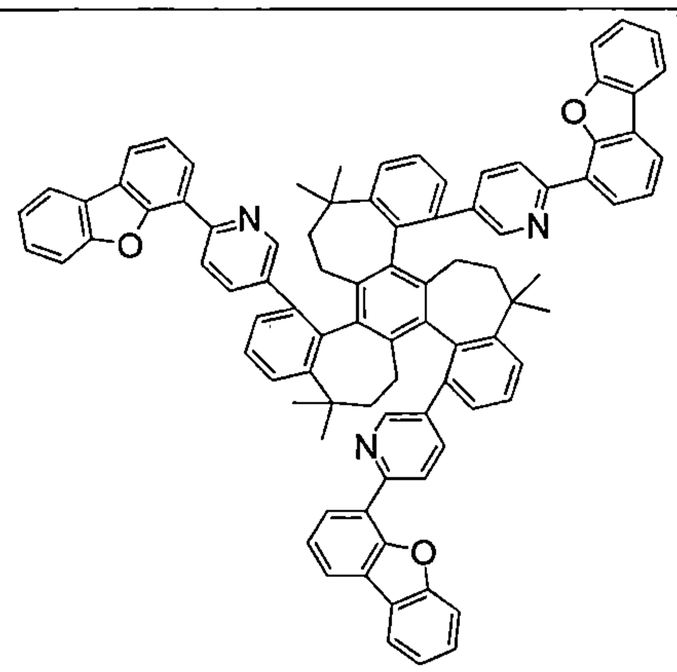
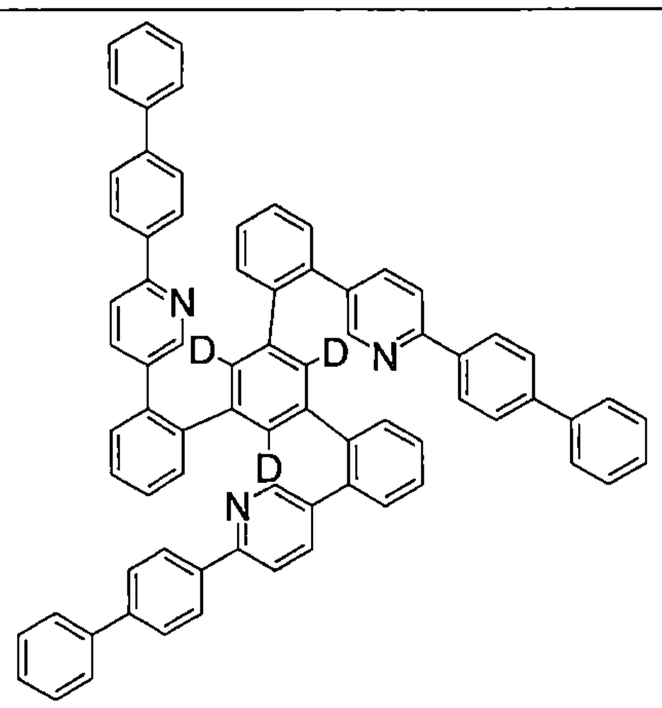
L9	S50 S29	 B	52 %
L10	S50 S30	 A	51 %
L11	S50 S31	 A	47 %
L12	S50 S32	 A	50 %

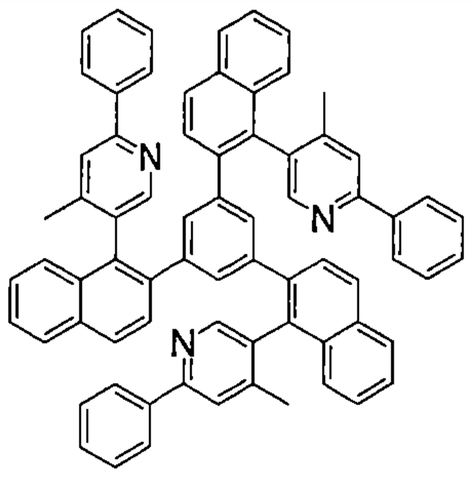
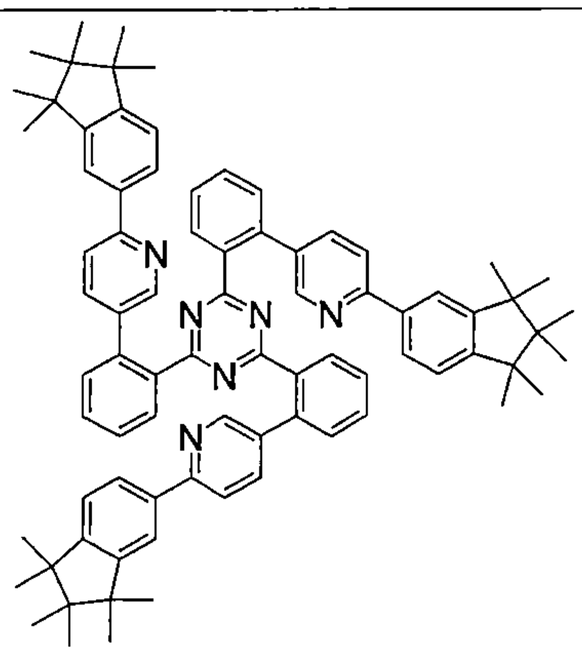
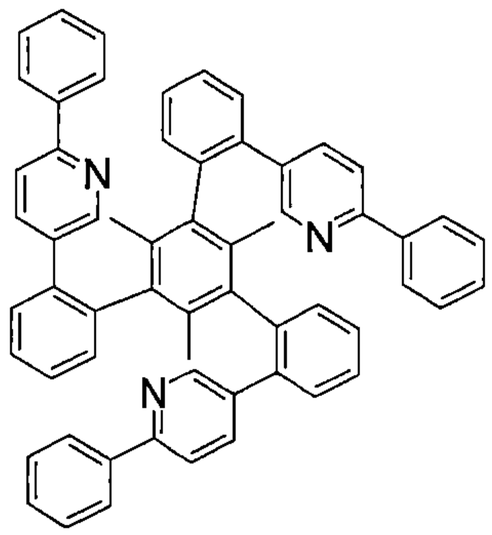
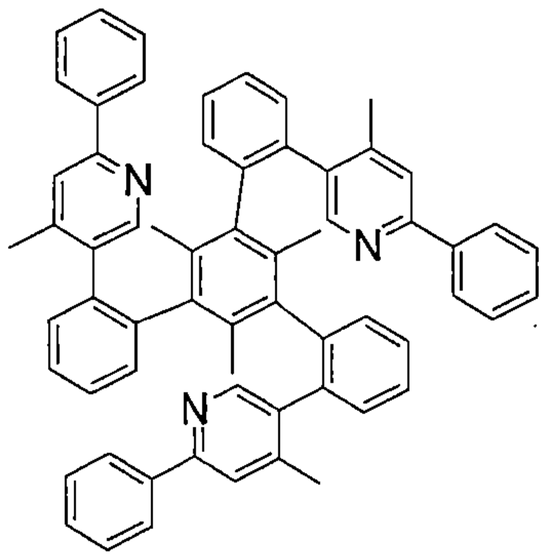
L13	S50 S33	 A	53 %
L14	S50 S34	 C	43 %
L15	S50 S35	 C	40 %
L16	S50 S36	 C	54 %

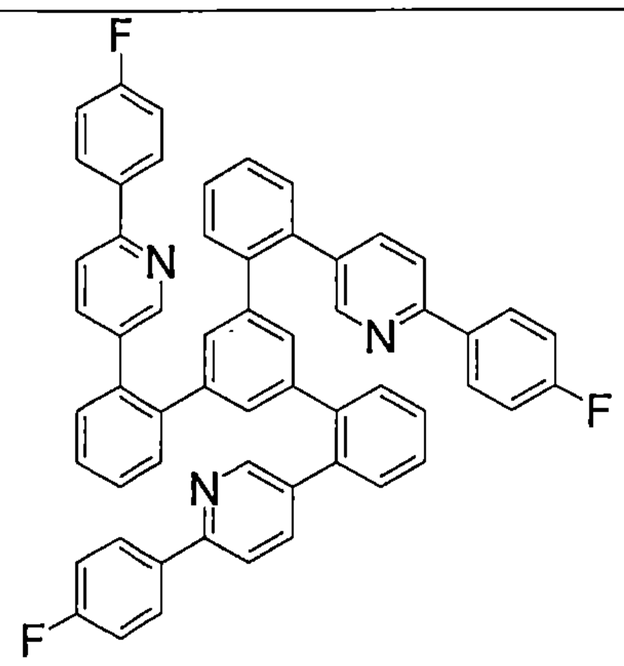
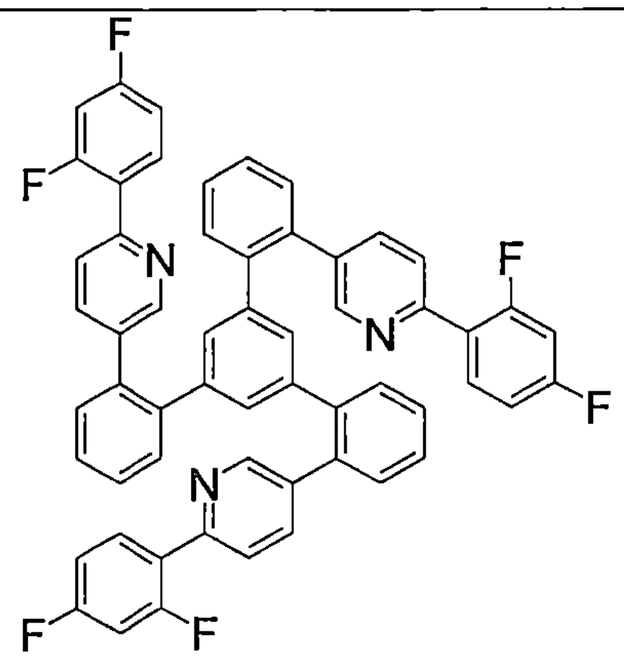
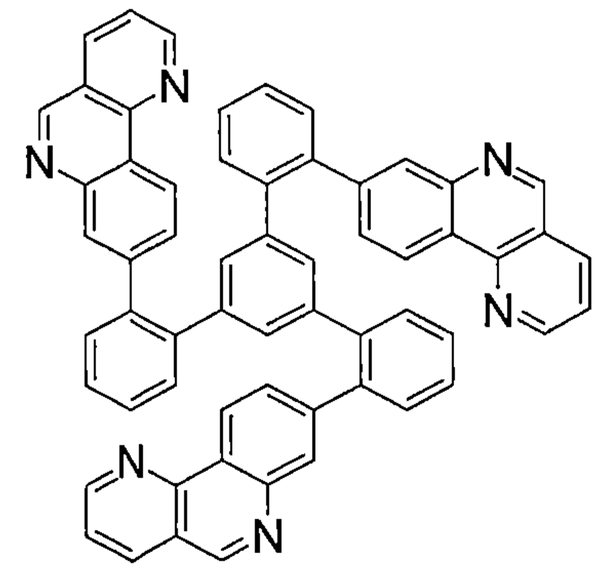
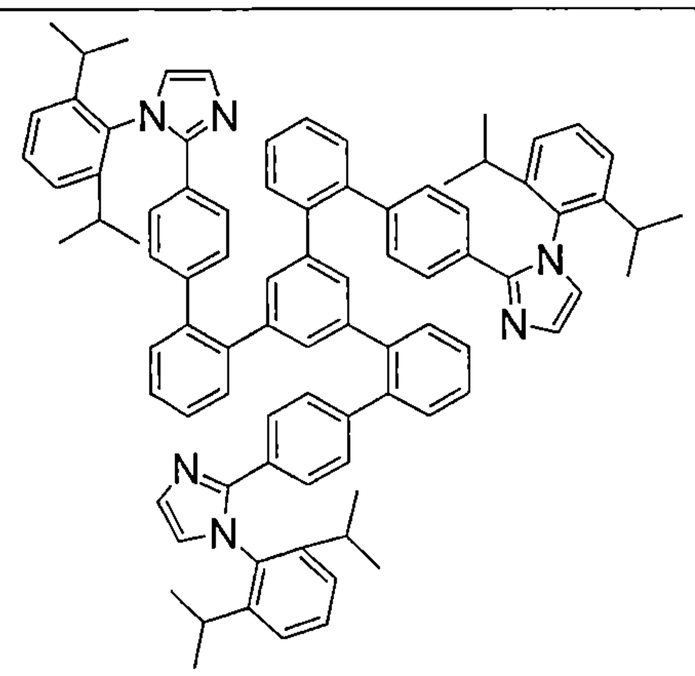
L17	S50 S37	 B	59 %
L18	S50 S38	 B	45 %
L19	S50 S39	 B	57 %
L20	S50 S40	 C	60 %

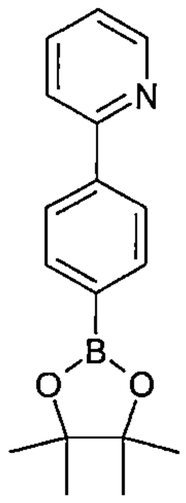
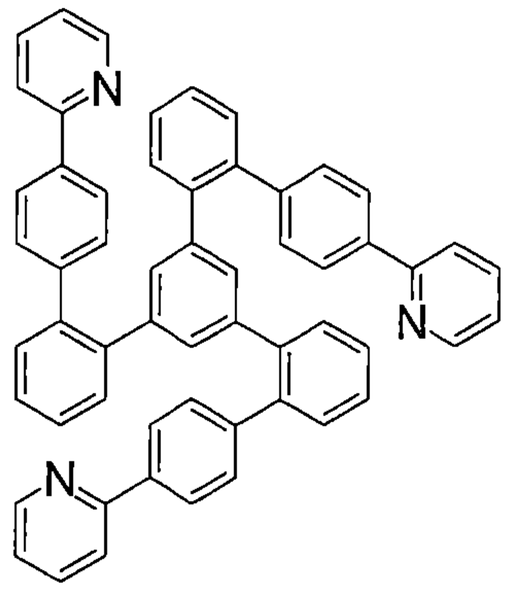
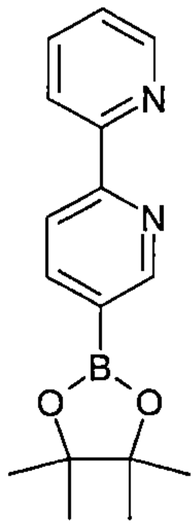
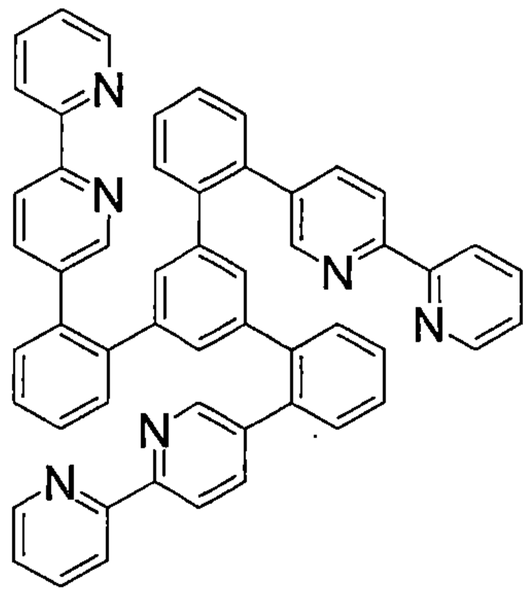
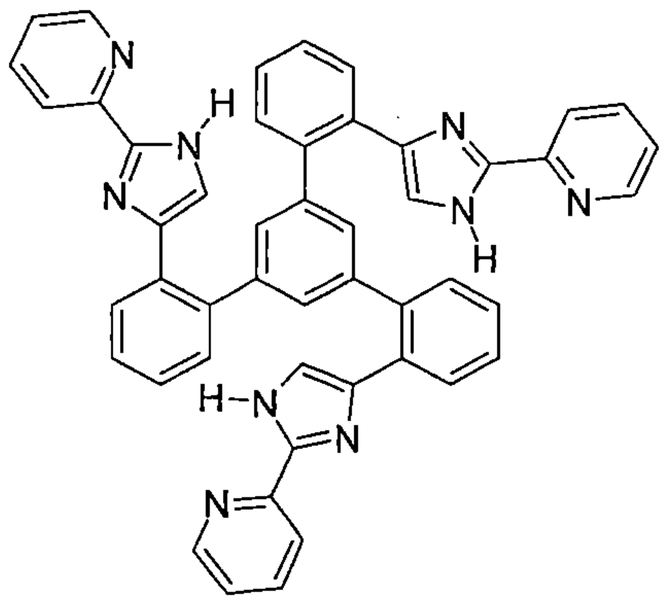
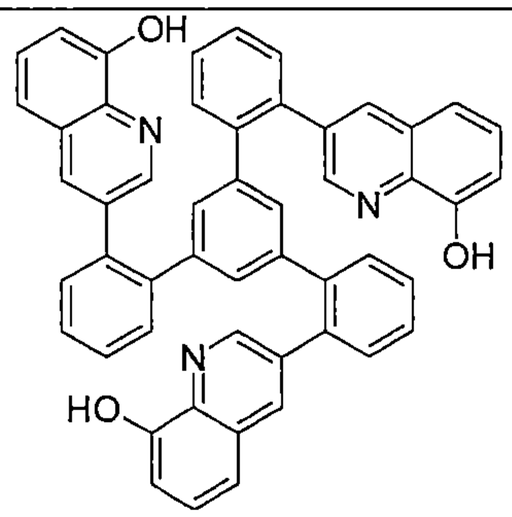
L21	S50 S41	 B	62 %
L22	S50 S42	 C	60 %
L23	S50 S43	 A	57 %
L24	S44 S22	 A	43 %

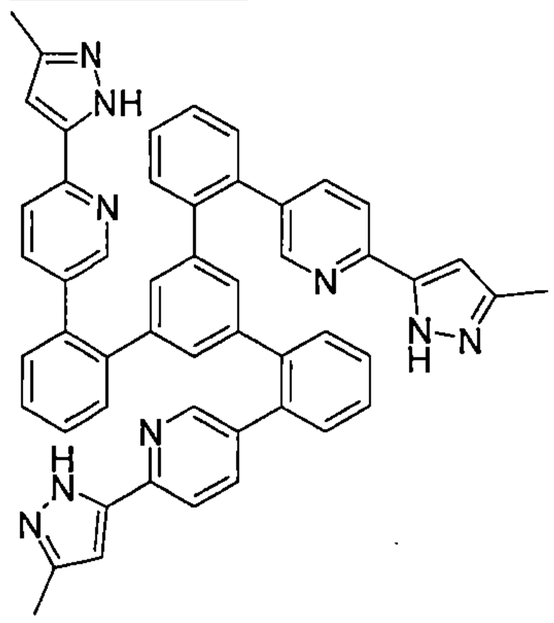
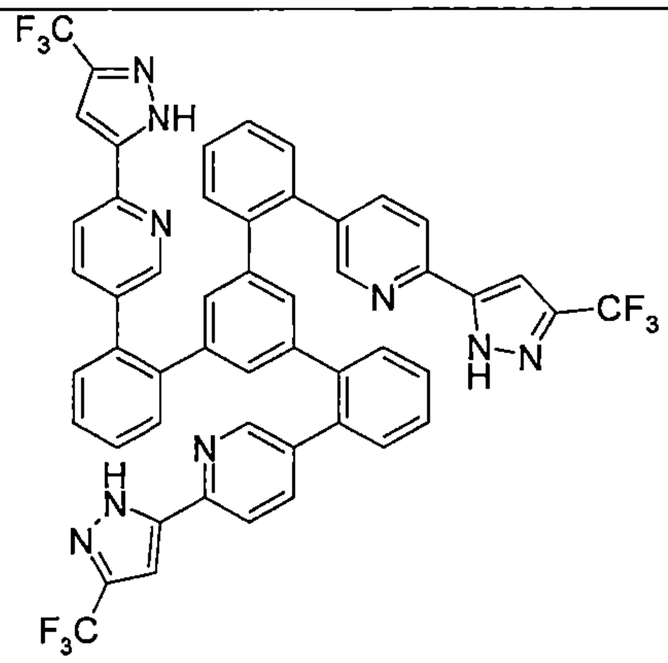
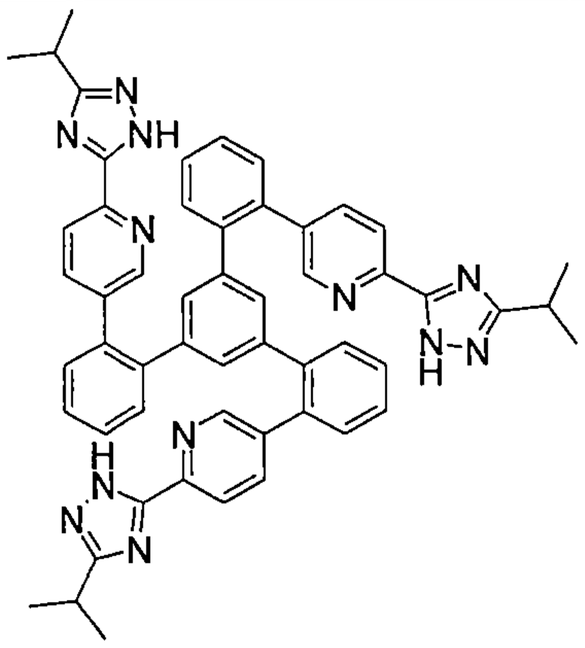
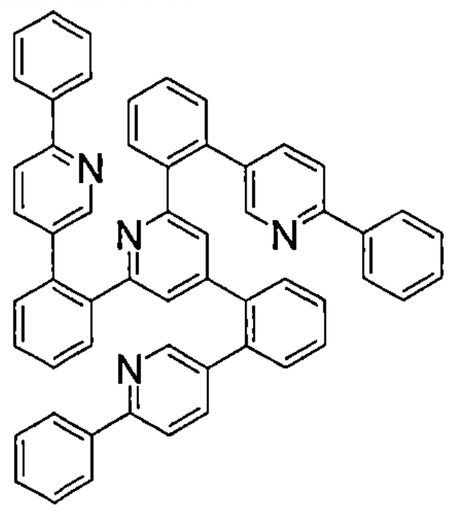
L25	S44 S34	 C	40 %
L26	S45 S22	 C	59 %
L27	S46 S36	 C	55 %
L28	S47 S22	 B	62 %

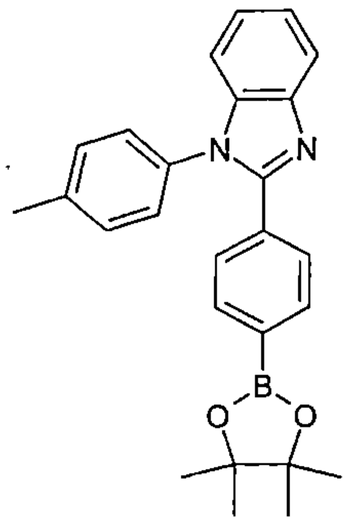
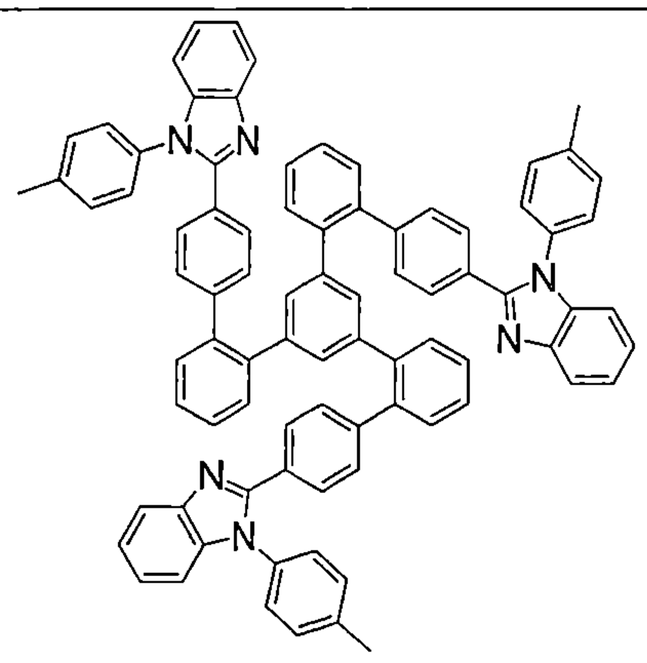
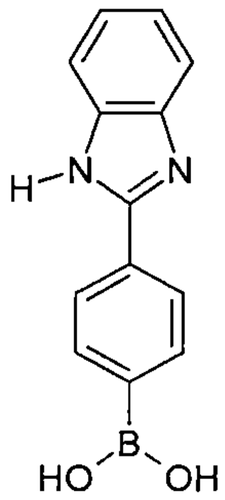
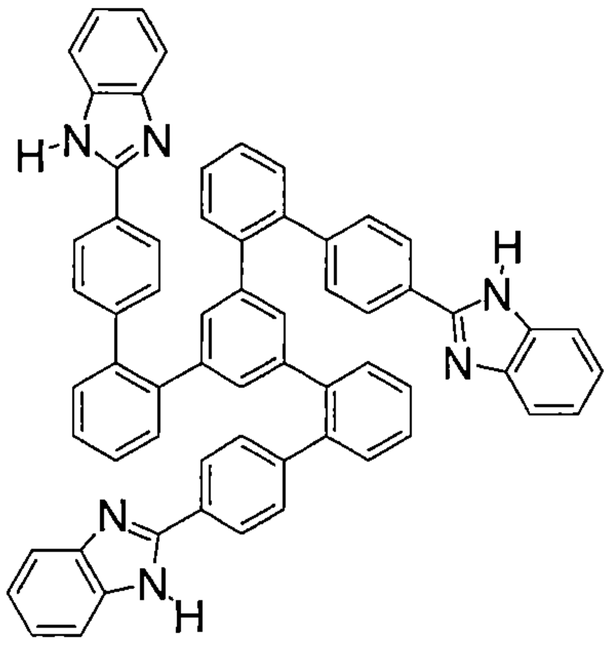
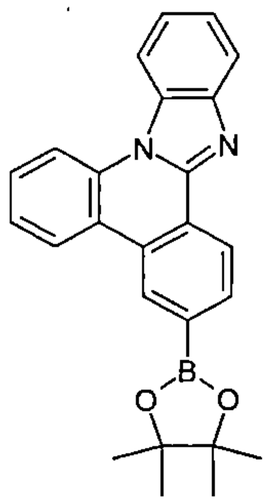
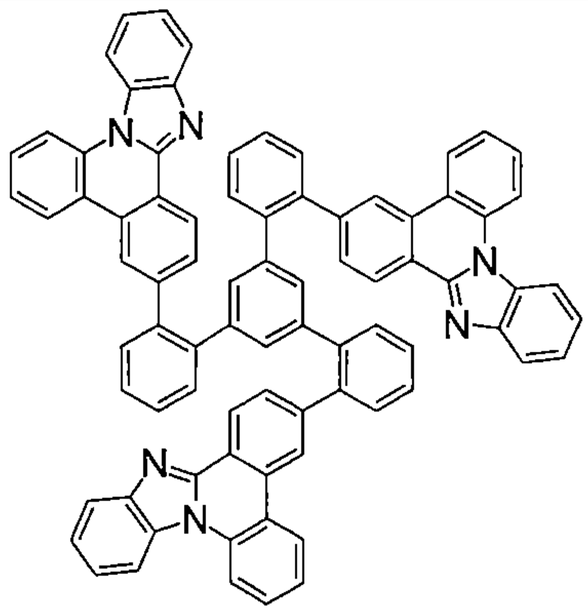
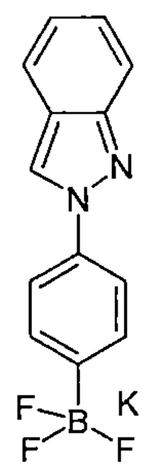
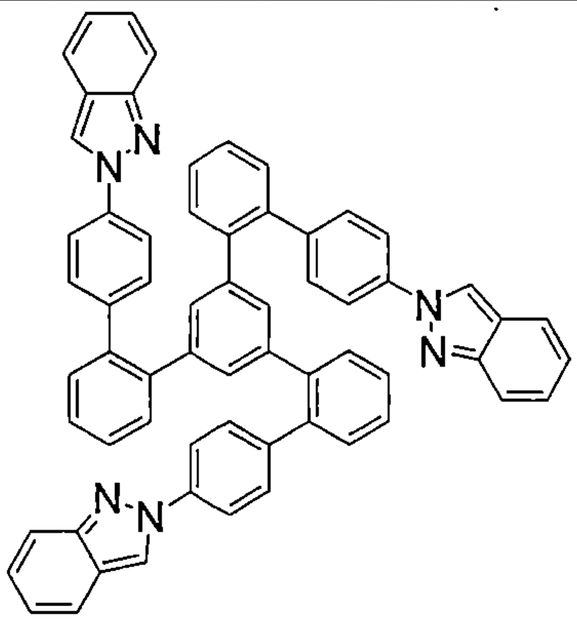
L29	S47 S33	 A	49 %
L30	S48 S22	 A	38 %
L31	S49 S28	 C	40 %
L32	S51 S24	 A	69 %

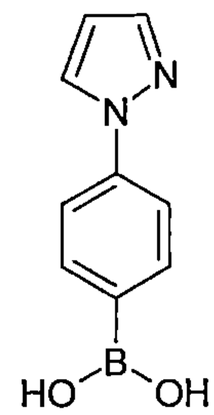
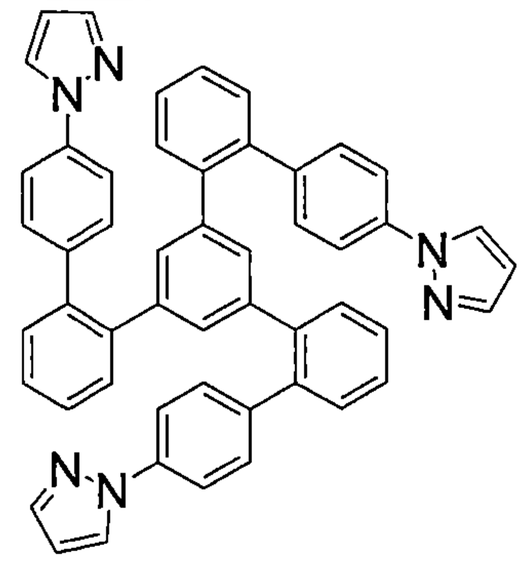
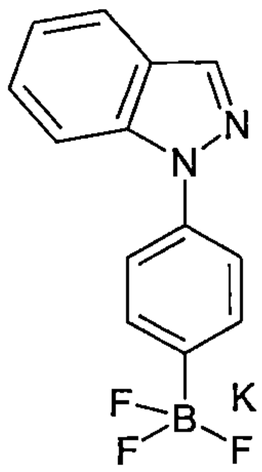
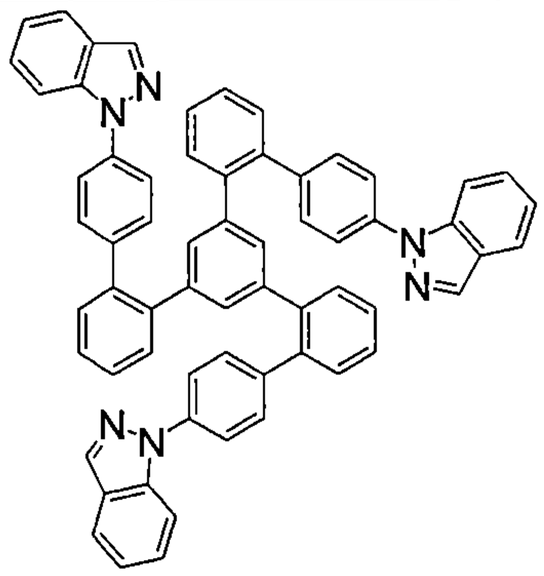
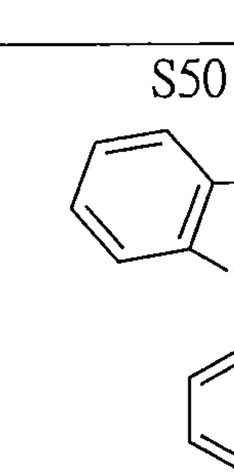
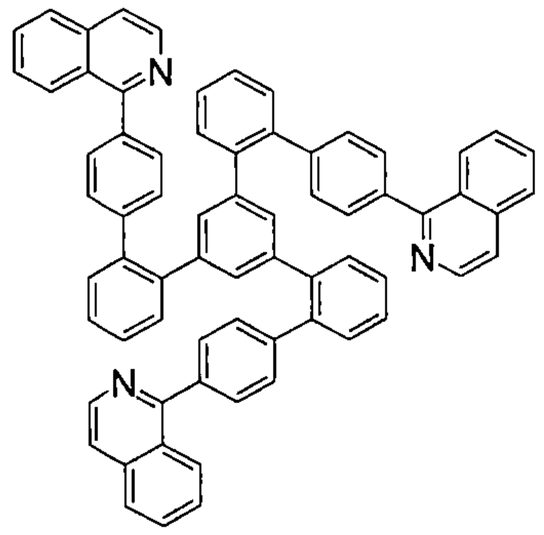
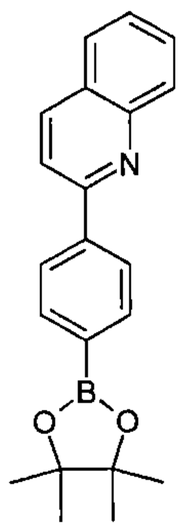
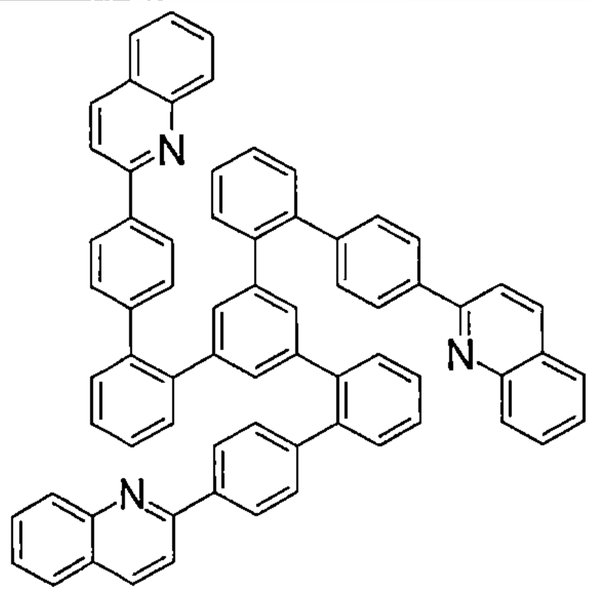
L33	S52 S34	 C	53 %
L34	S53 S21	 A	64 %
L35 同側 + 反側	S7 S22	 A	46 %
L36 同側 + 反側	S7 S34	 C	39 %

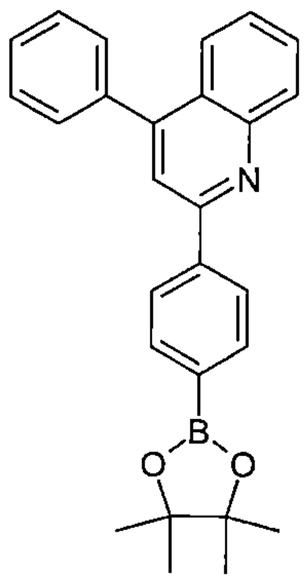
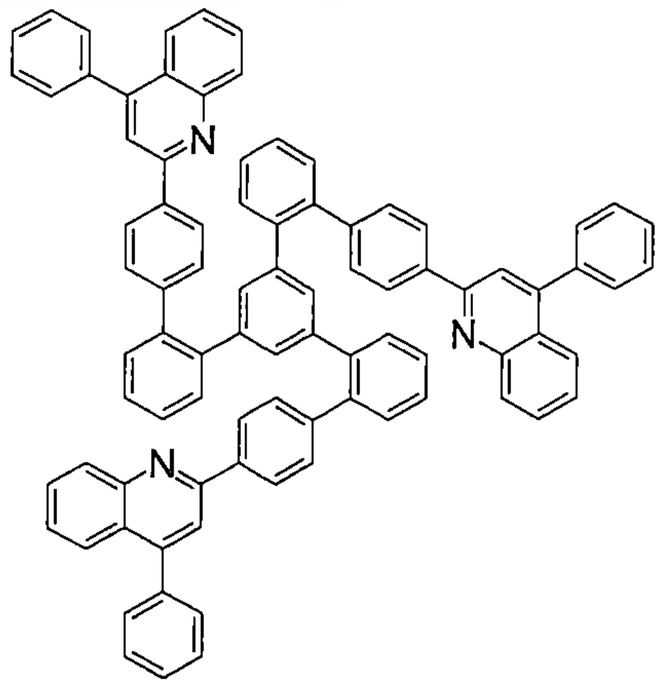
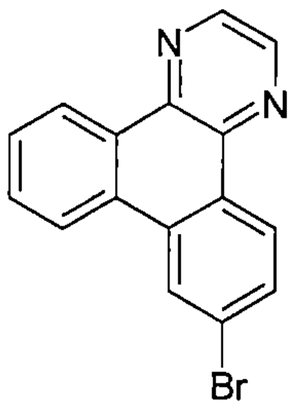
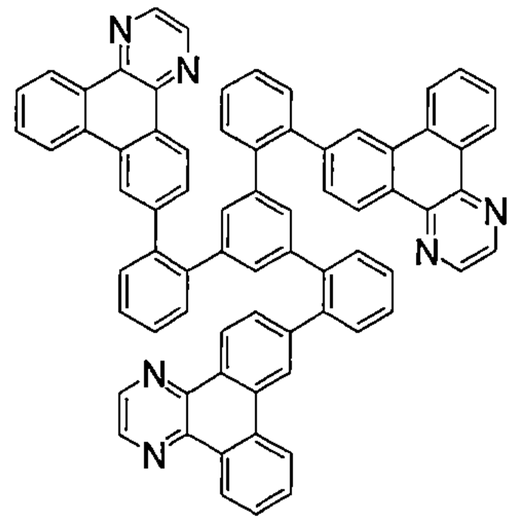
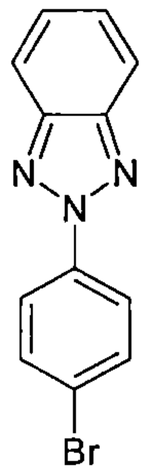
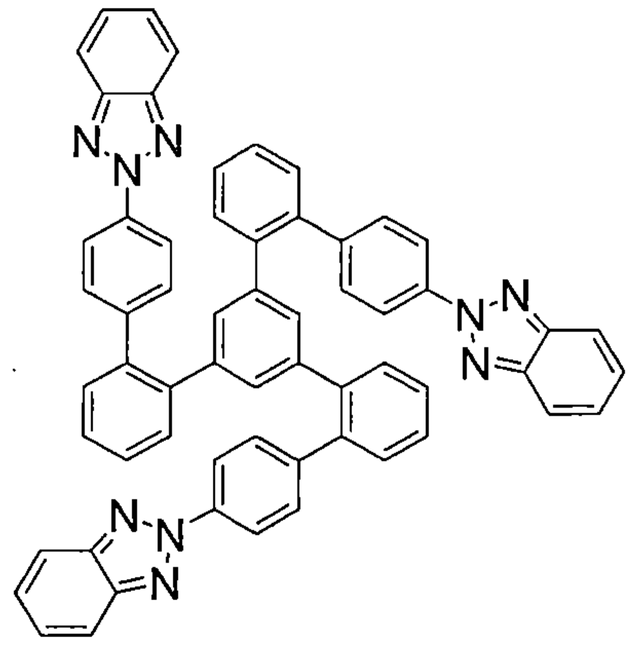
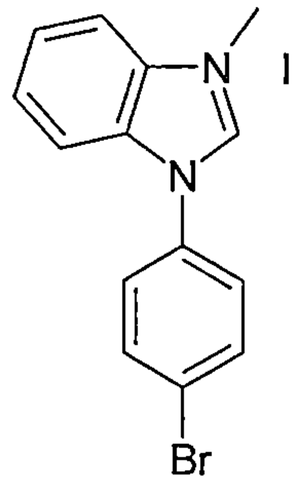
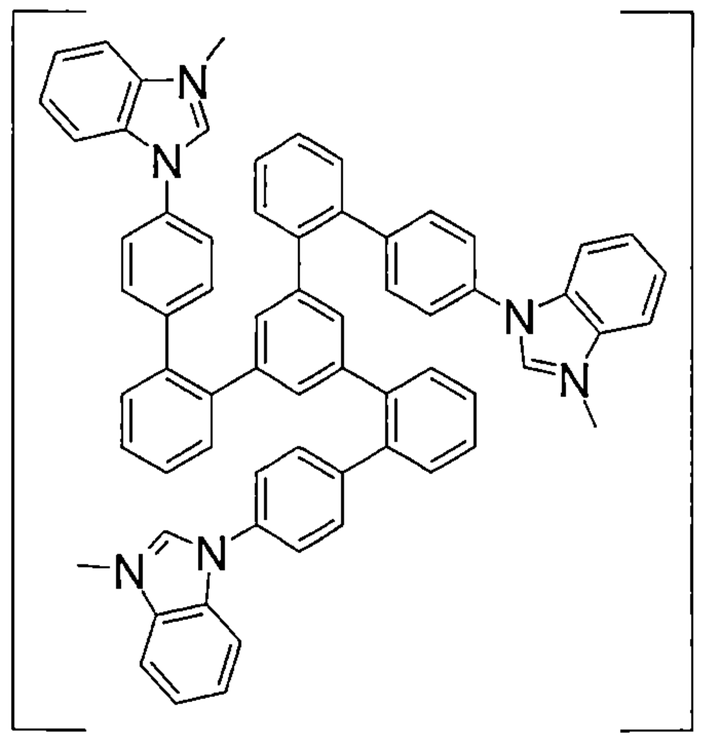
L37	S50 S54	 B	71 %
L38	S50 S55	 B	62 %
L63	S50 S57	 B	57 %
L64	S50 S58	 B	49 %

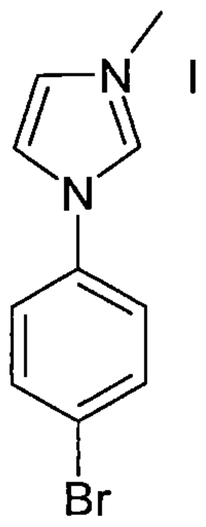
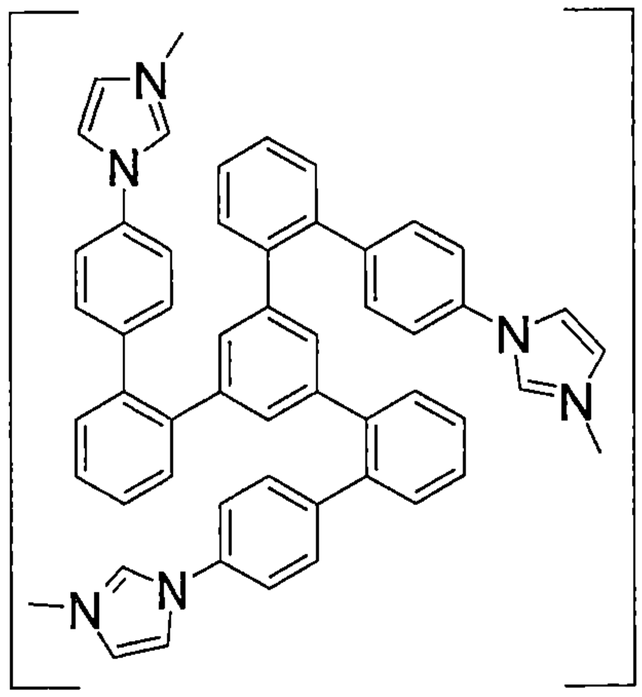
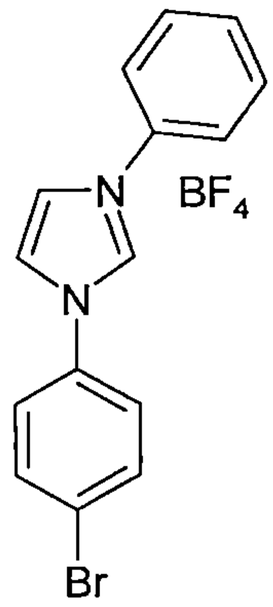
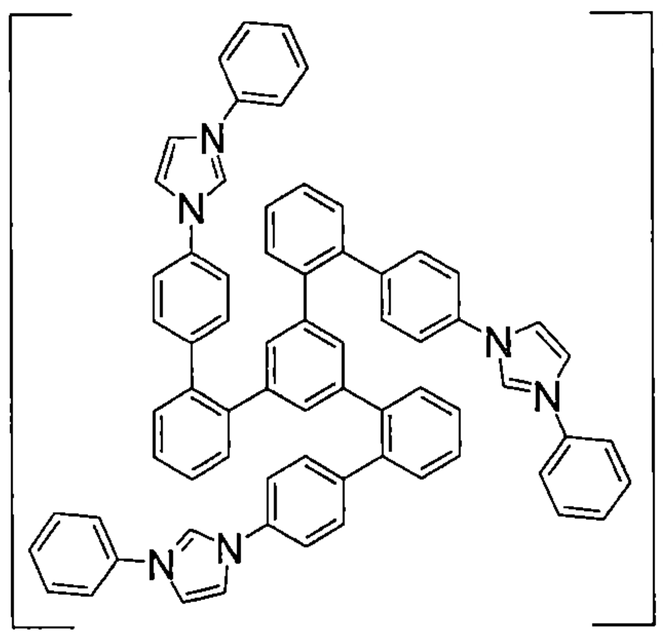
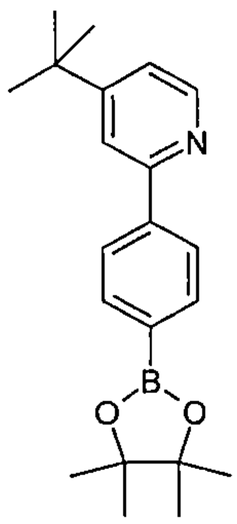
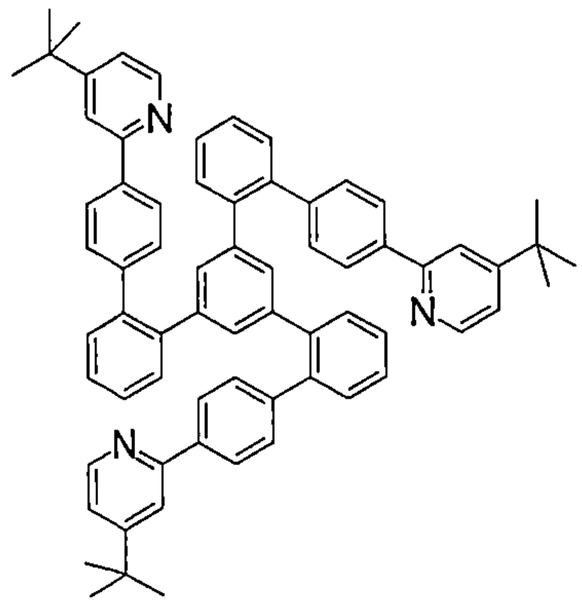
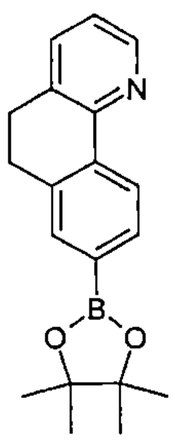
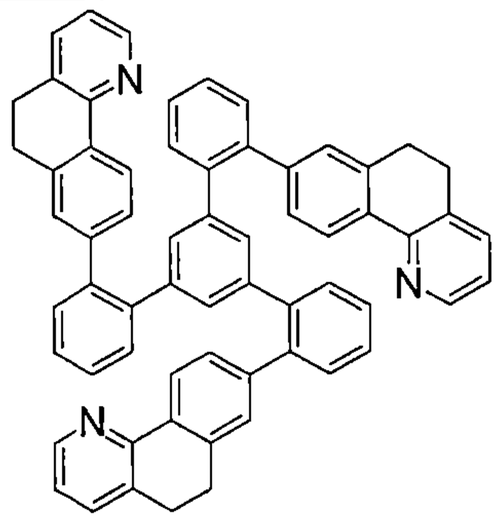
L72	S50  [908350-80-1]	 B	58 %
L74	S50  [562098-24-2]	 C	28 %
L76	S50 S62	 B	34 %
L91	S50 S97	 B	38 %

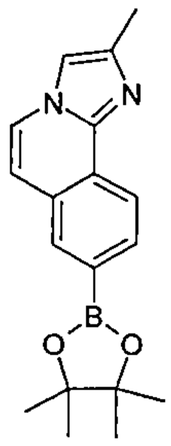
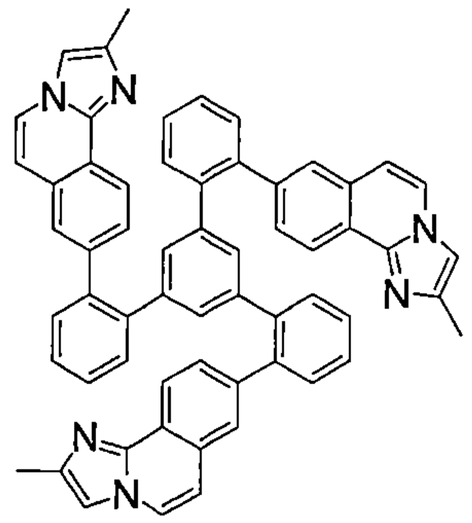
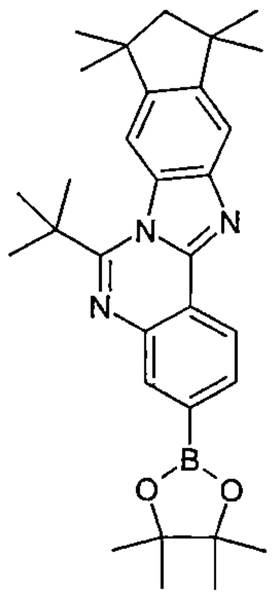
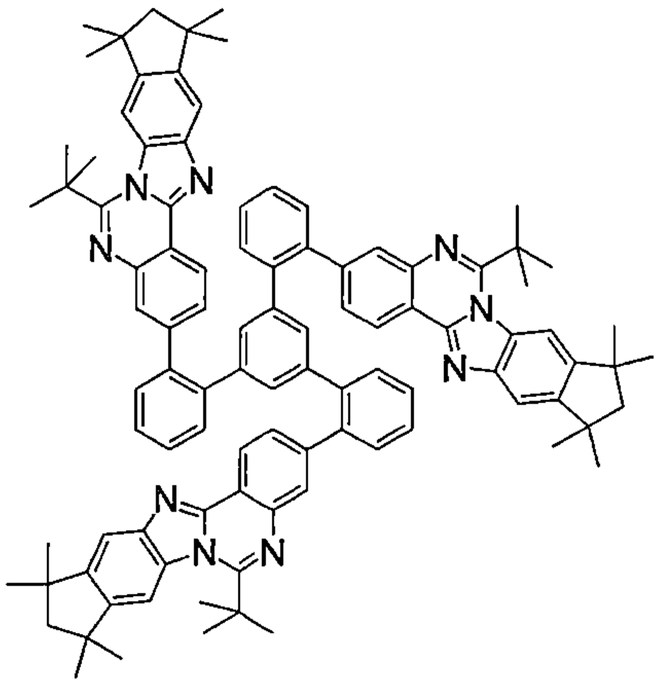
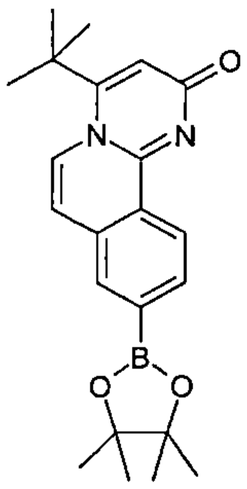
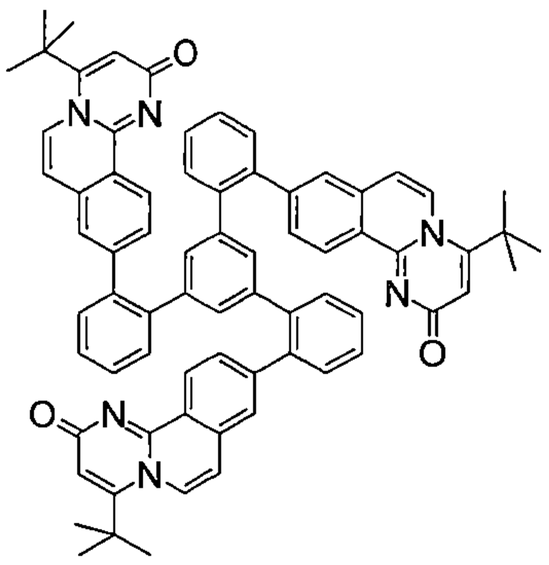
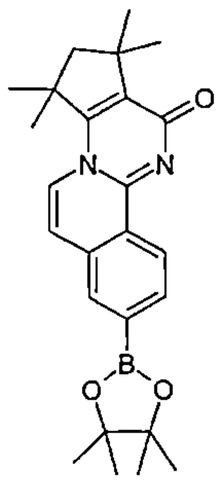
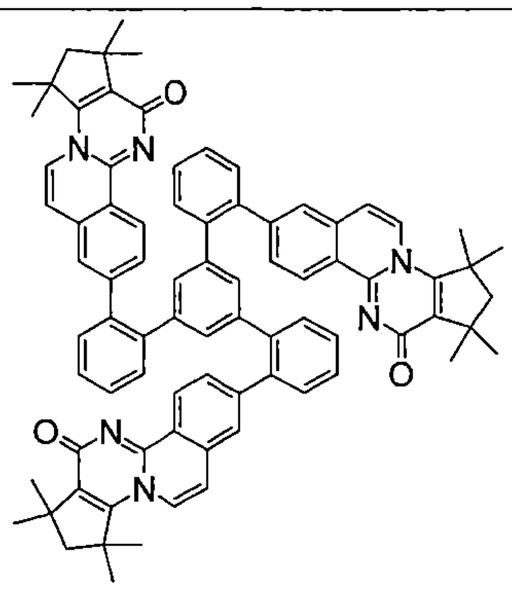
L92	S50 S98	 A	41 %
L93	S50 S99	 A	37 %
L94	S50 S100	 A	34 %
L95	S101 S22	 B	50 %

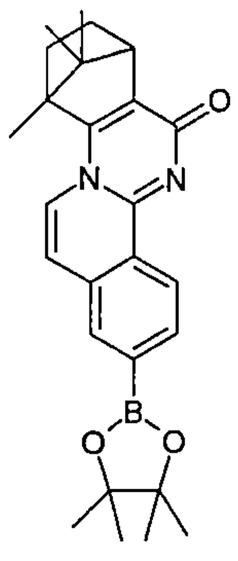
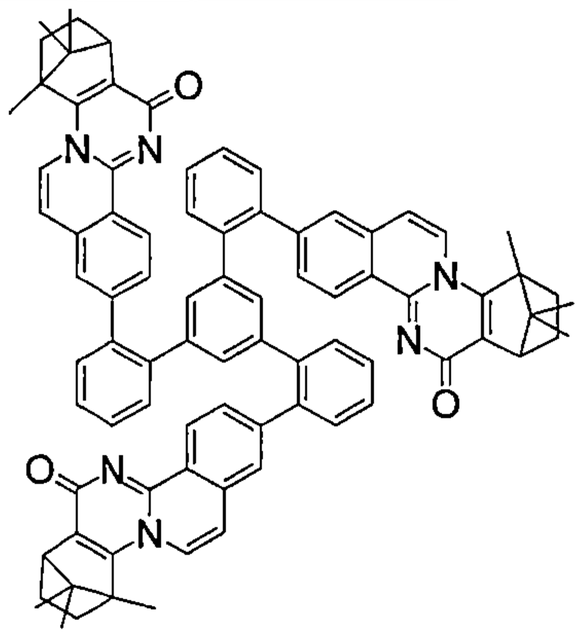
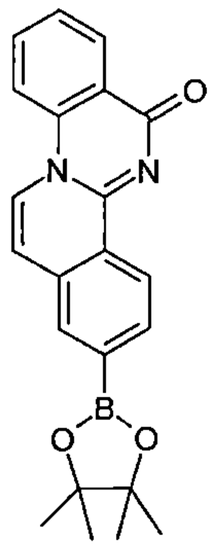
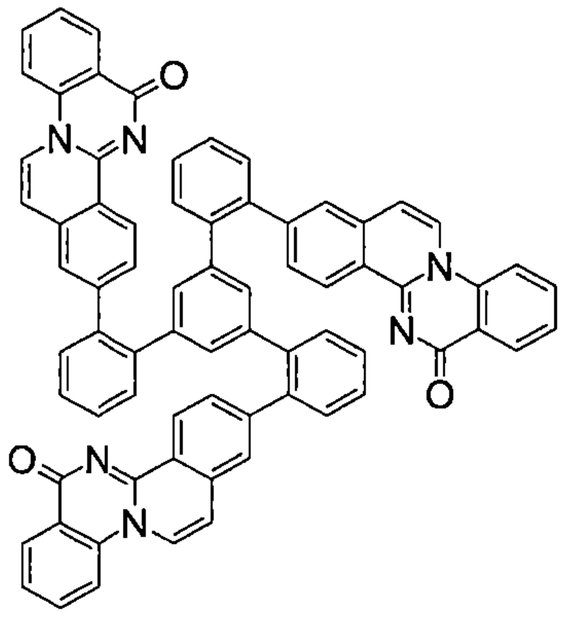
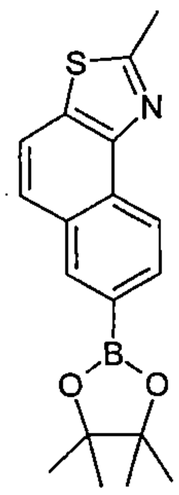
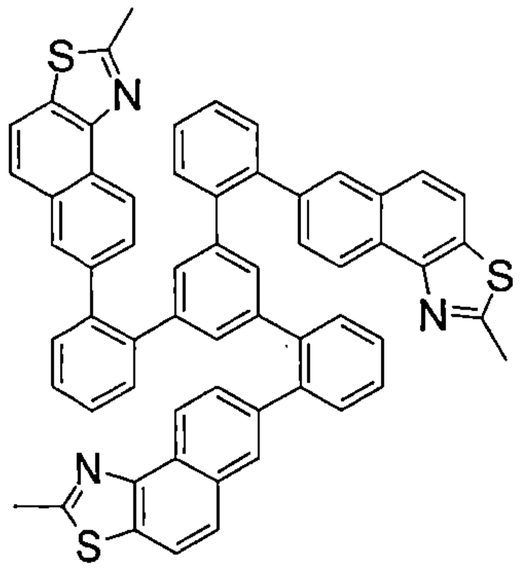
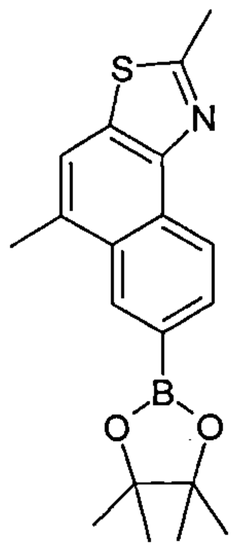
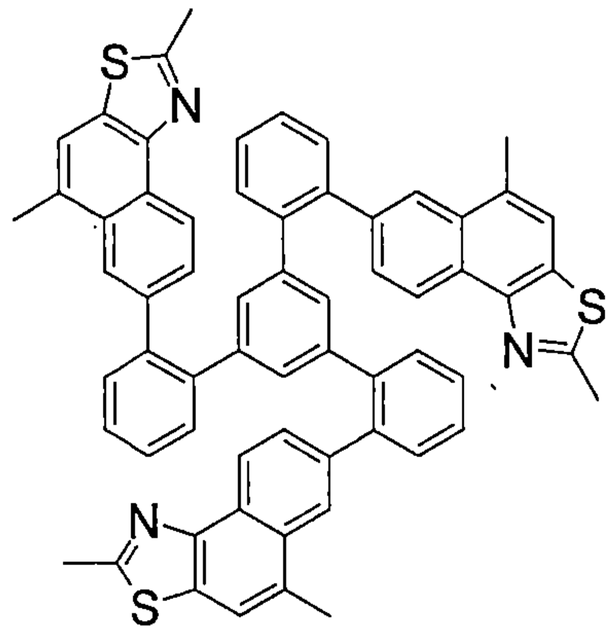
L96	S50  [1397275-52-3]	 B	56 %
L97	S50  [1191061-89-8]	 A	48 %
L98	S50  [1228267-13-7]	 B	66 %
L99	S50  [1432475-28-9]	 B	34 %

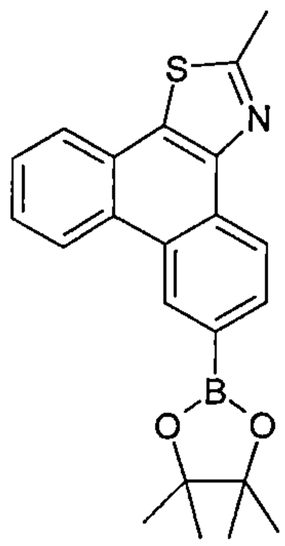
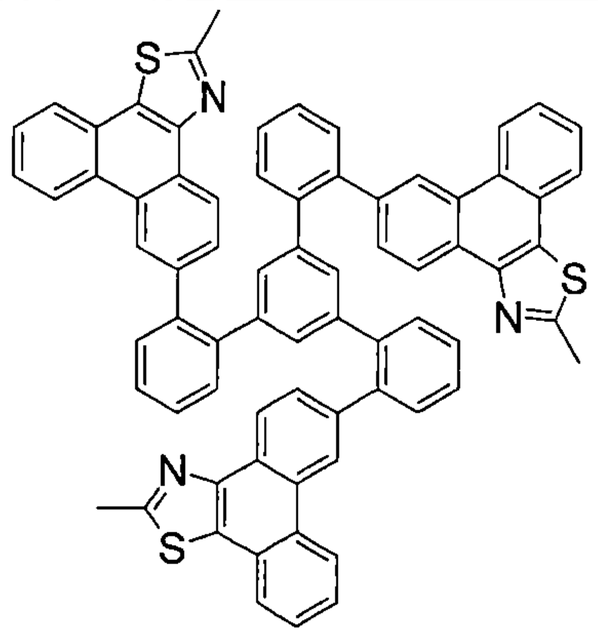
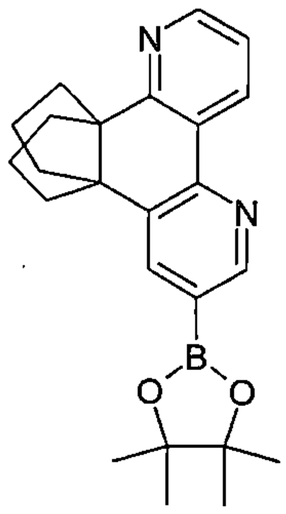
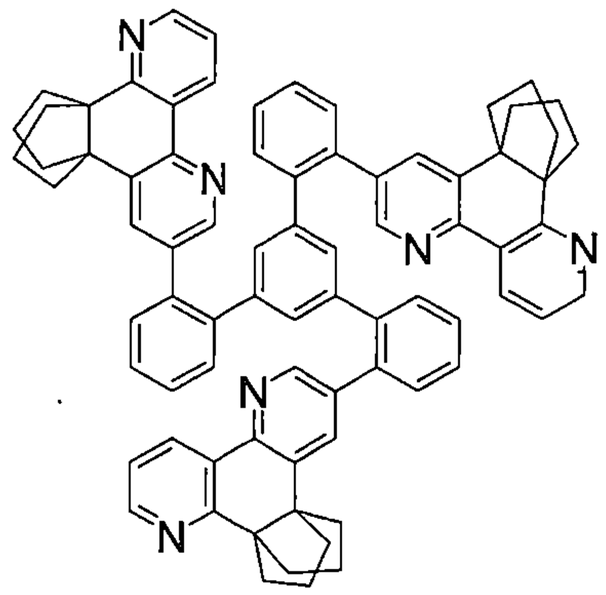
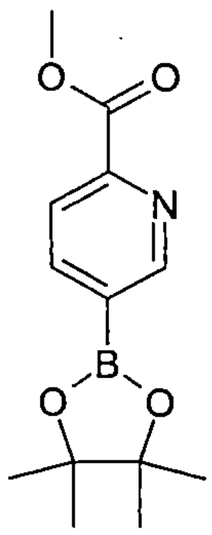
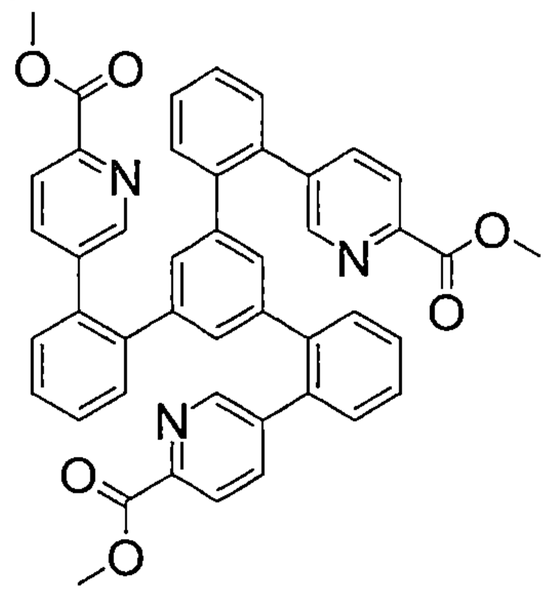
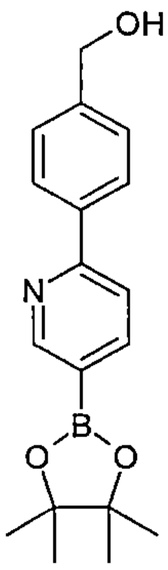
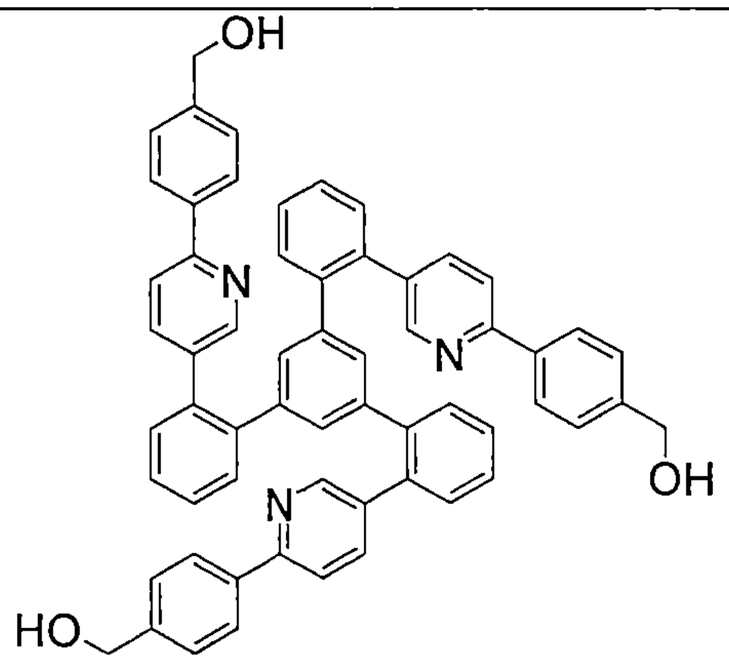
L100	S50  [891270-35-2]	 B	37 %
L101	S50  [1432475-27-8]	 B	46 %
L102	S50  [11160 82-29-1]	 A	54 %
L103	S50  [1383803-71-1]	 A	58 %

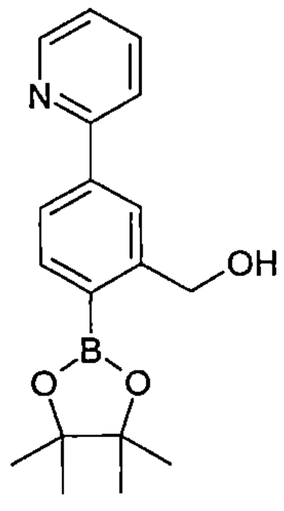
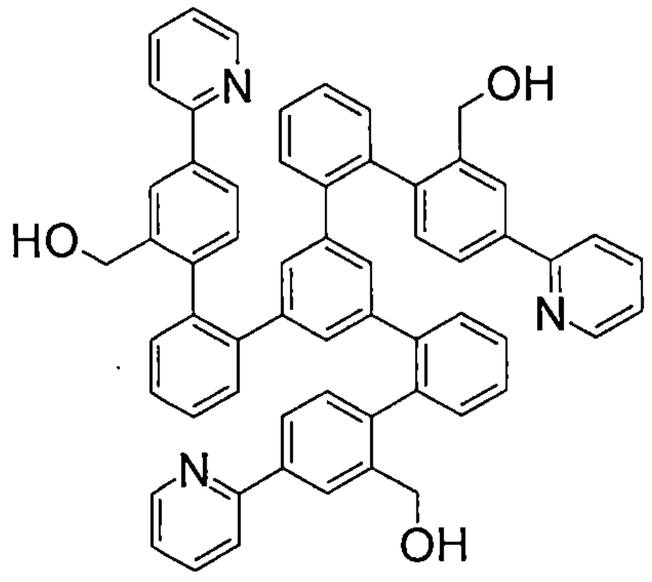
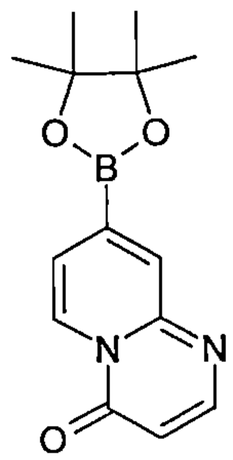
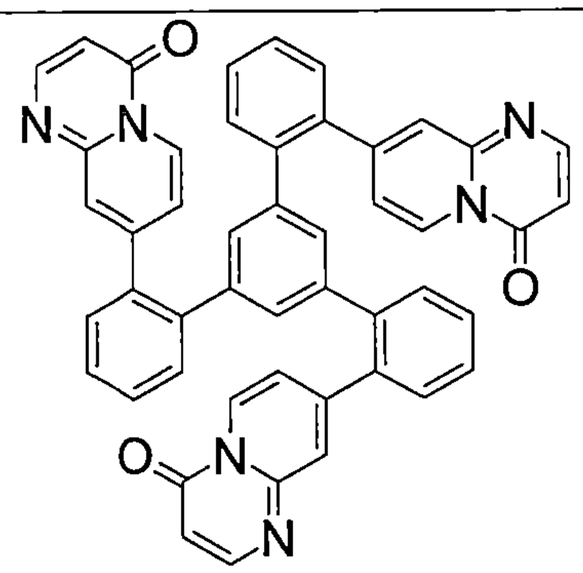
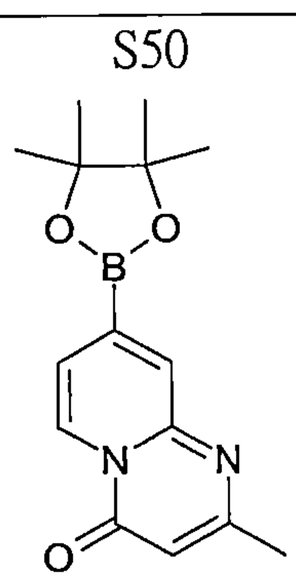
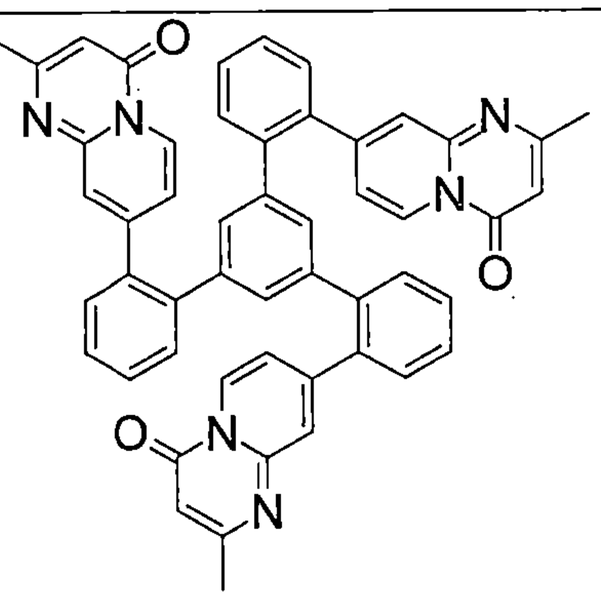
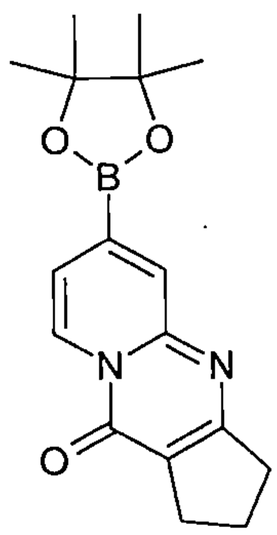
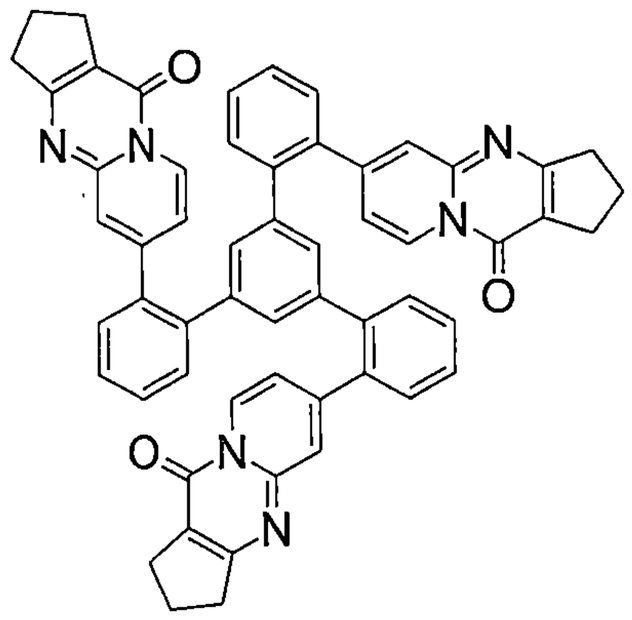
L104	S50  [1204238-11-8]	 A	50 %
L105	S102  [1182724-82-8]	 B	63 %
L106	S102  [3682-79-9]	 B	55 %
L107	S102  [1402749-00-1]	 A 使用 $NaHCO_3$ 而非 Na_2CO_3	30 %

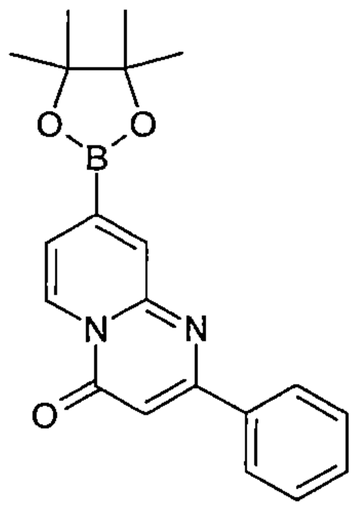
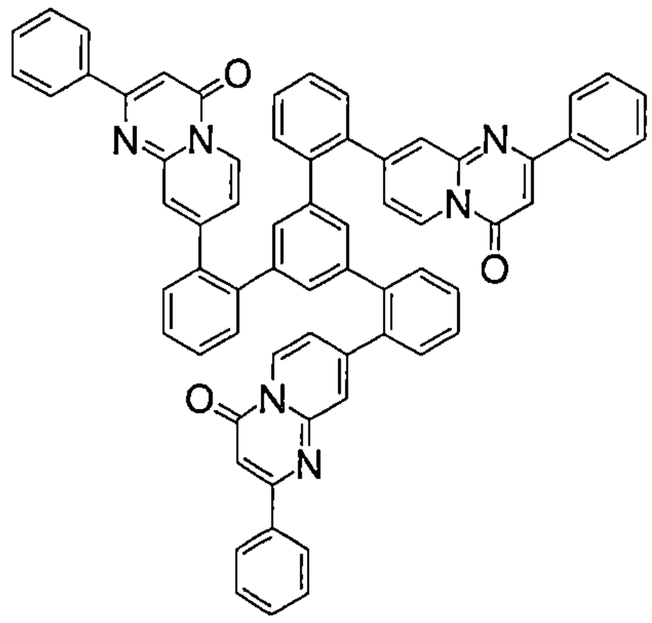
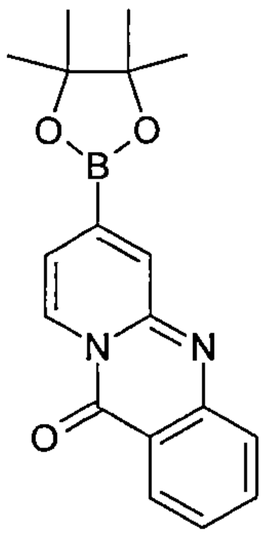
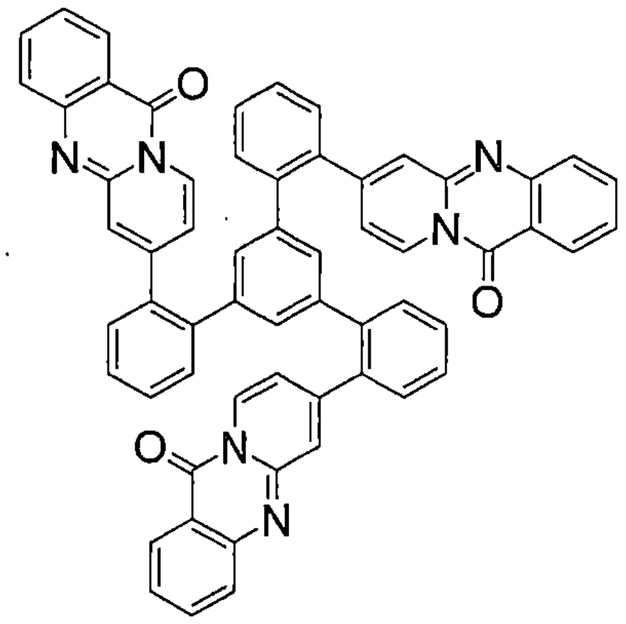
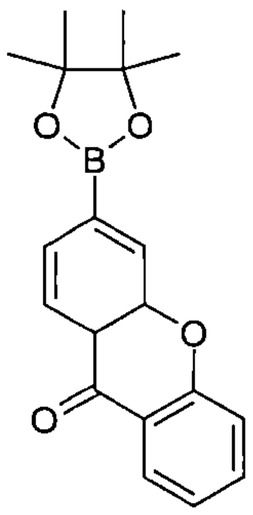
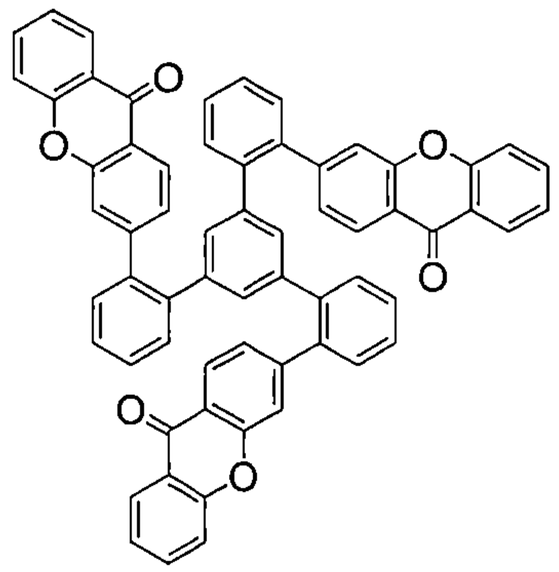
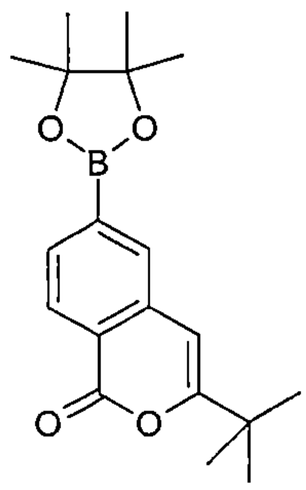
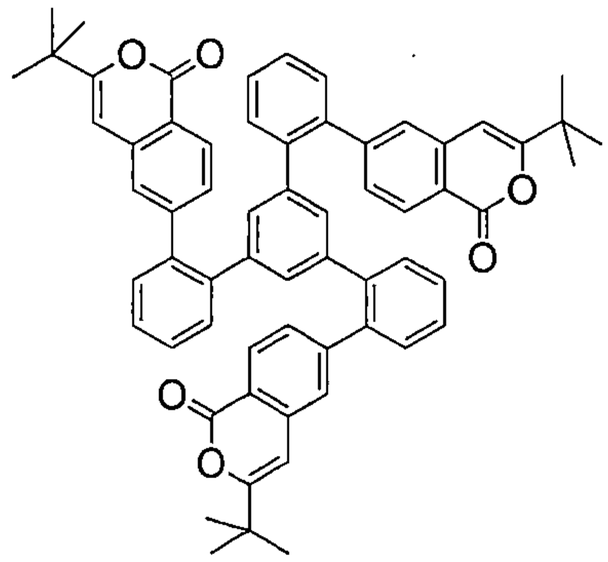
L108	S102  [1265899-48-6]	 3 I A 使用 $NaHCO_3$ 而非 Na_2CO_3 D	28 % 48 %
L109	S102  [1434057-17-6]	 3 (BF_4) A 使用 $NaHCO_3$ 而非 Na_2CO_3	34 %
L111	S50  S103	 B	56 %
L112	S50  S105	 B	64 %

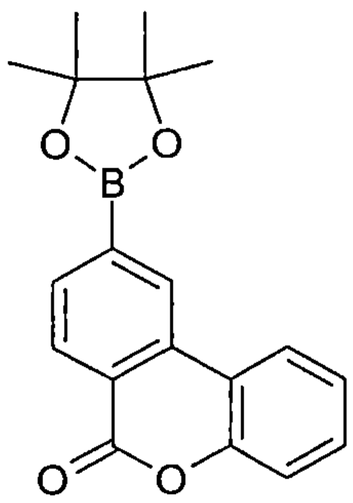
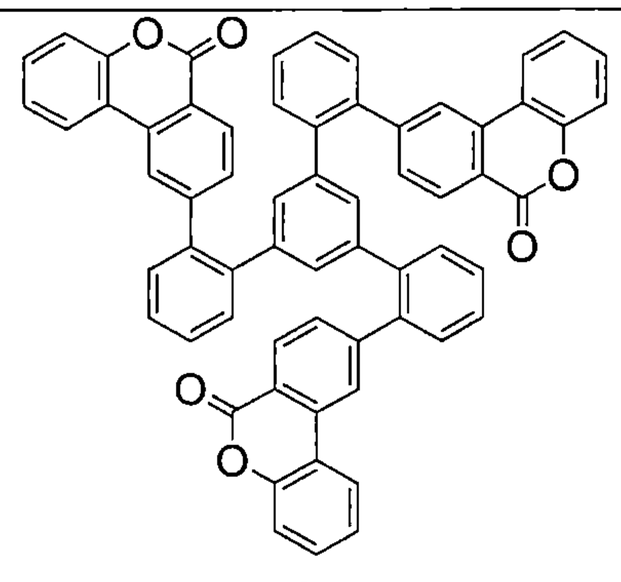
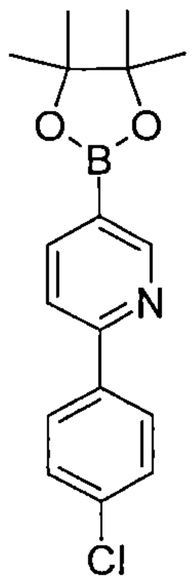
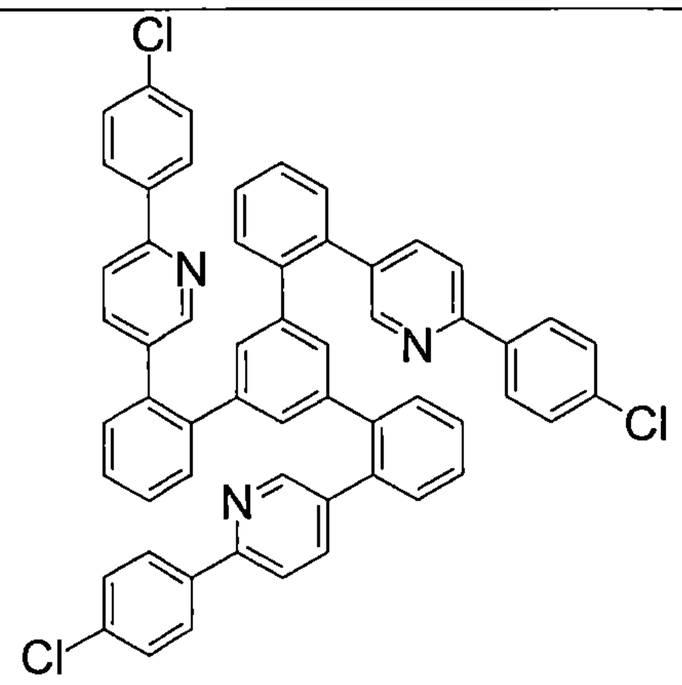
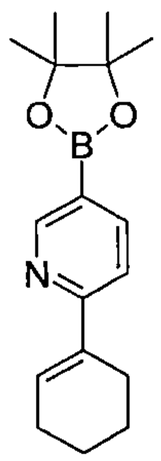
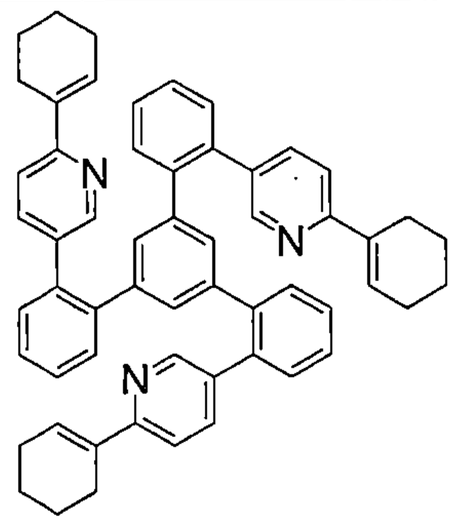
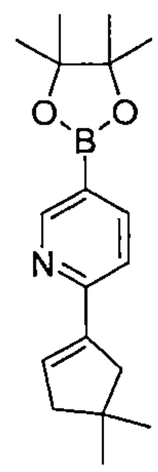
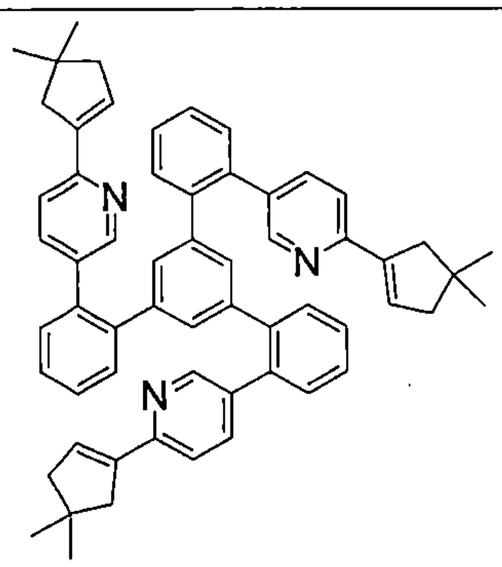
L113	S50  S106	 B	51 %
L114	S50  S107	 C	68 %
L116	S50  S620	 C	57 %
L117	S50  S621	 C	64 %

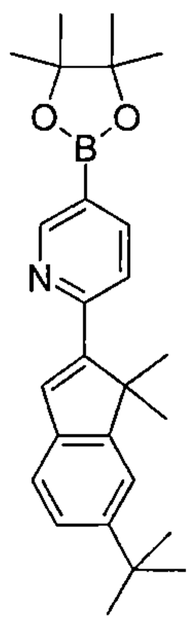
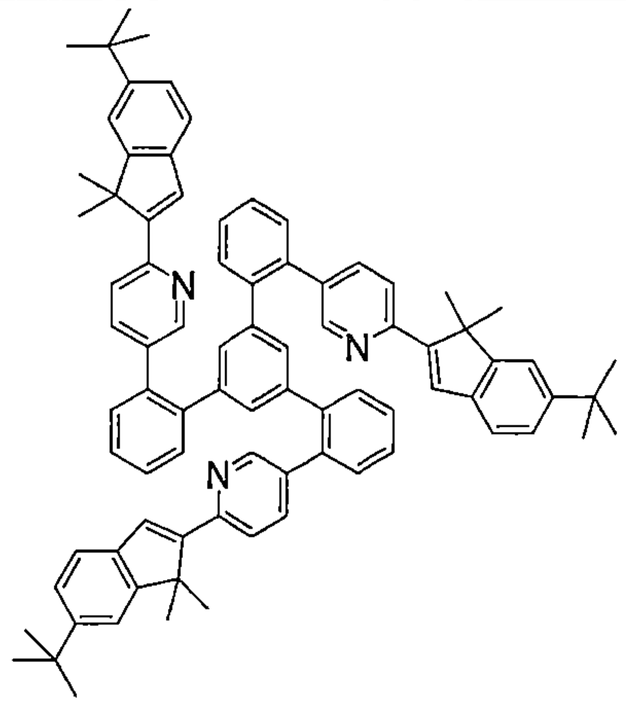
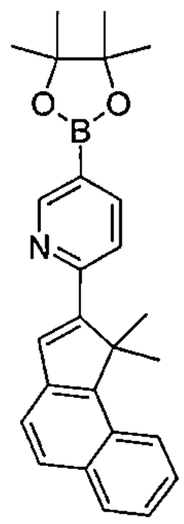
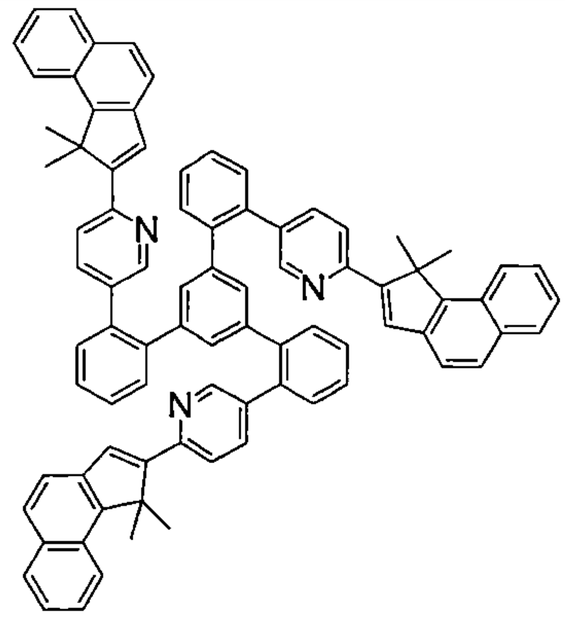
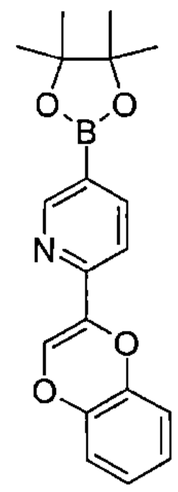
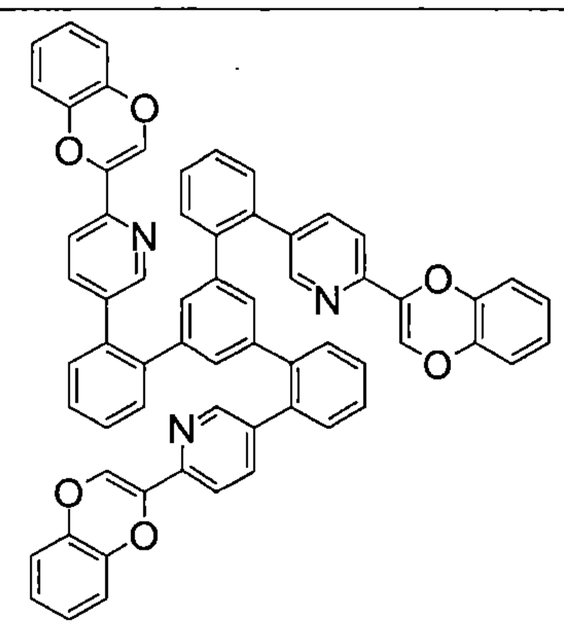
L118	S50  S622	 C	62 %
L119	S50  S623	 B	68 %
L120	S50  S624	 B	70 %
L121	S50  S625	 B	72 %

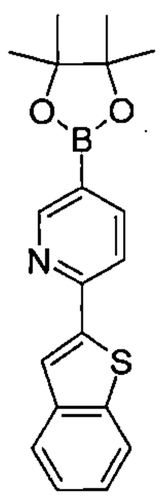
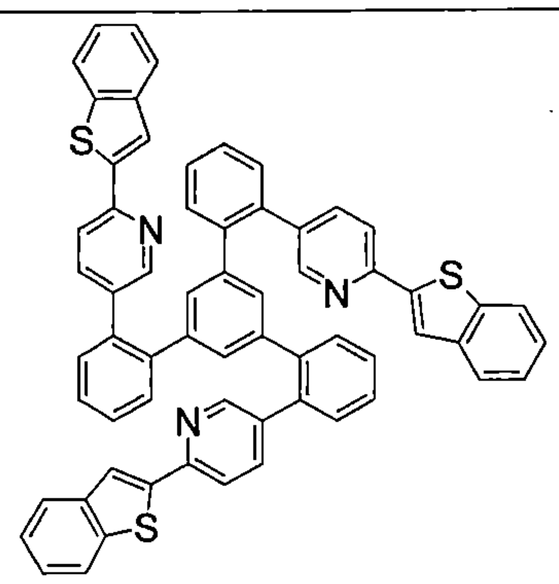
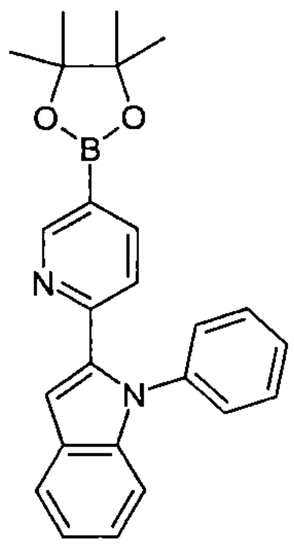
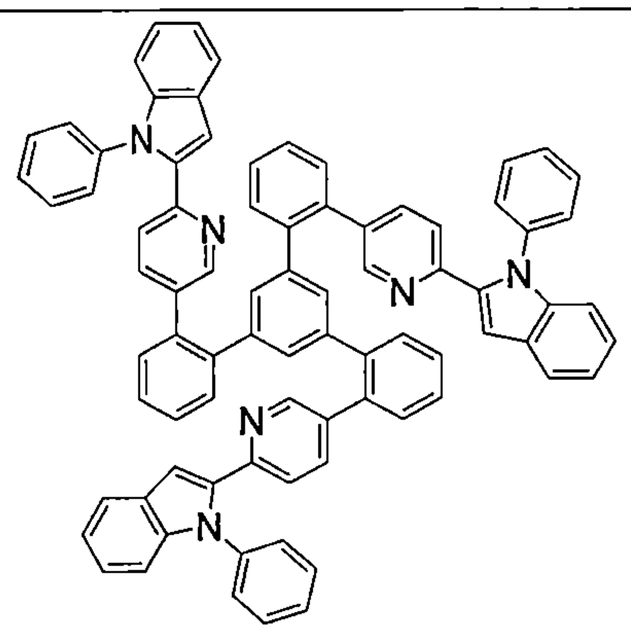
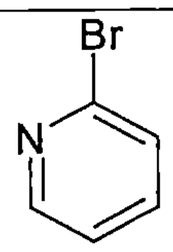
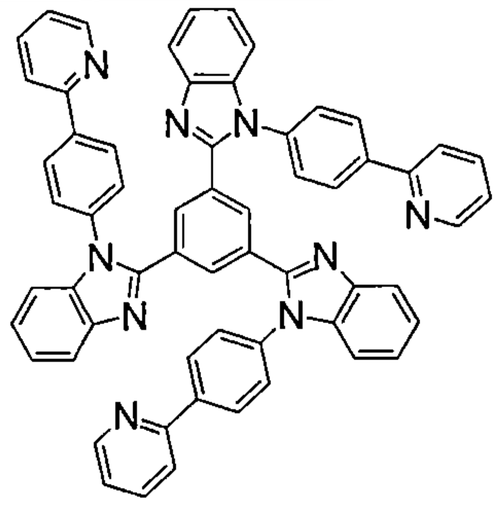
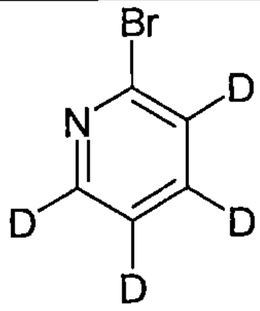
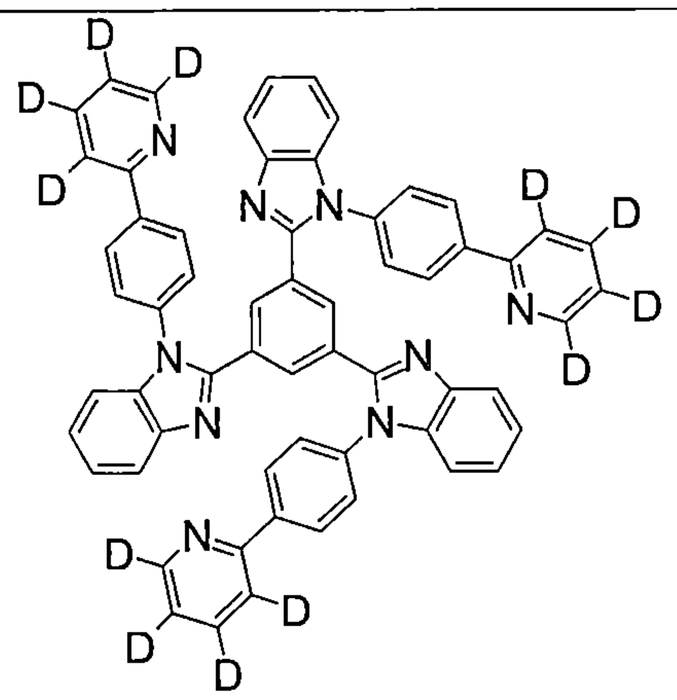
L122	S50  S626	 B	84 %
L123	S50  S627	 C	67 %
L124	S50  1072945-86-8	 觸媒：2 mmol $Pd(Ac)_2$ / 6 mmol PPh_3，鹼：$NaHCO_3$	51 %
L125	S50  S127	 B	68 %

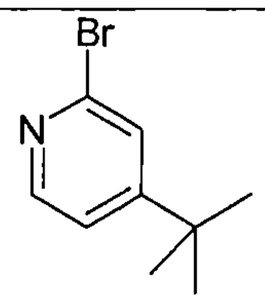
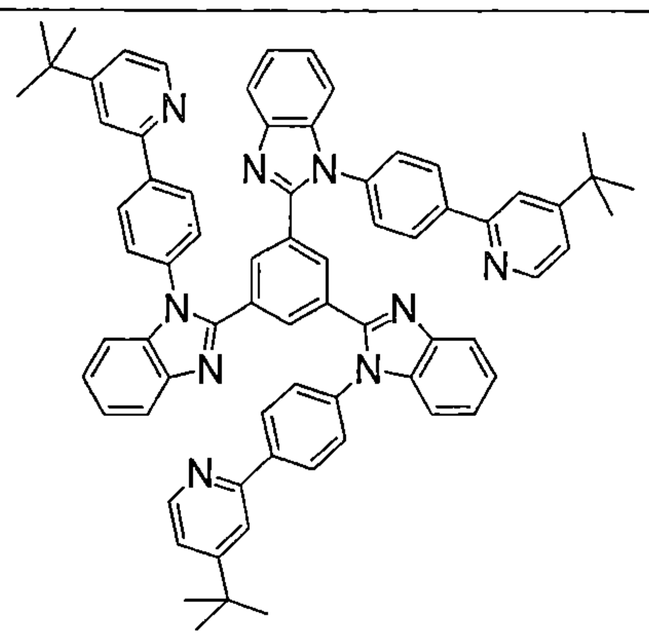
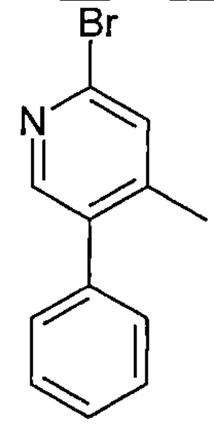
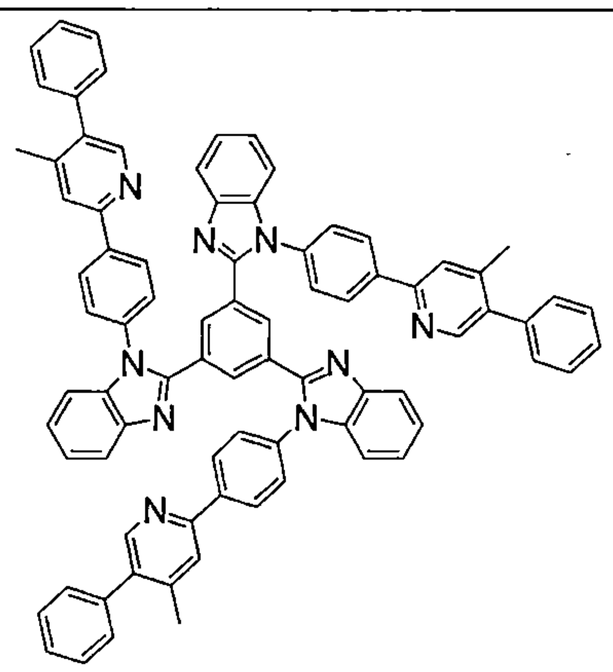
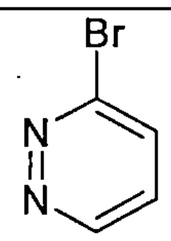
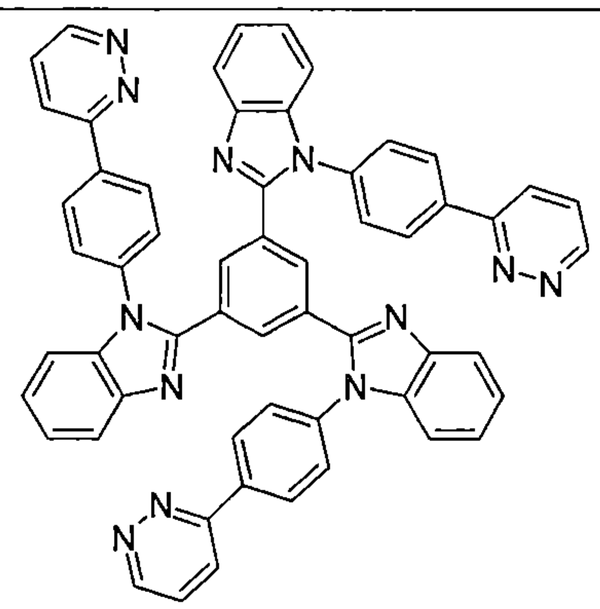
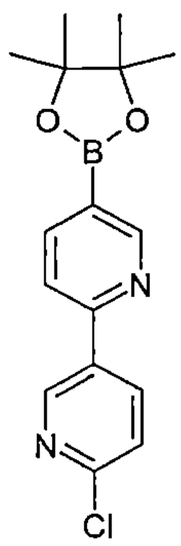
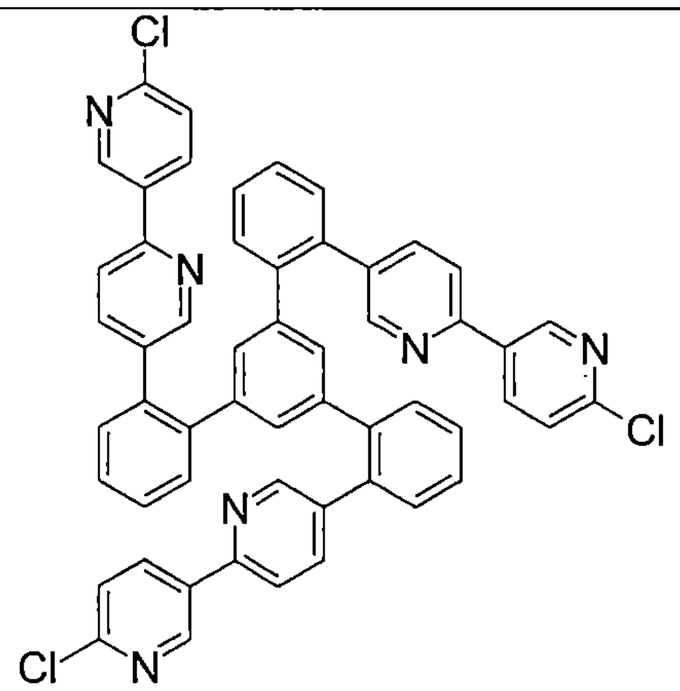
L126	S50  S128	 B	62 %
L127	S50  S129	 B	71 %
L128	S50  S130	 B	70 %
L129	S50  S131	 B	66 %

L130	S50  S132	 B	75 %
L131	S50  S133	 B	81 %
L132	S50  S136	 B	80 %
L133	S50  S137	 B	58 %

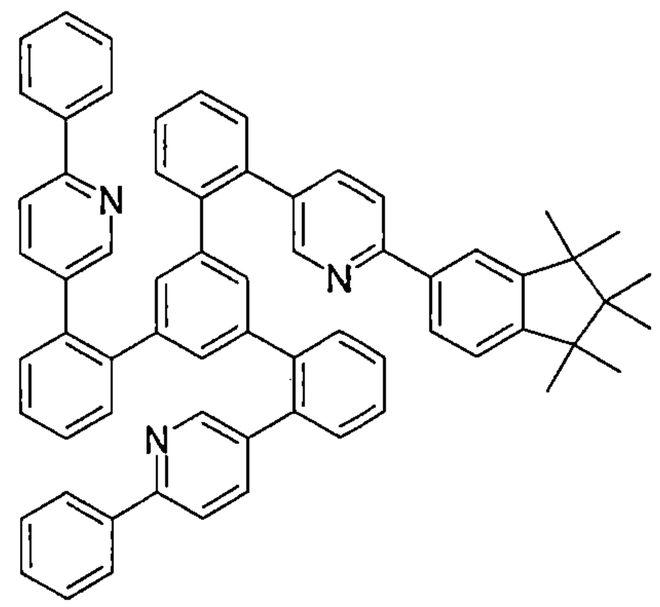
L134	S50  S138	 B	79 %
L135	S50  S1001	 B	68 %
L136	S50  S144	 B	58 %
L137	S50  S145	 A	61 %

L138	S50  S146	 B	70 %
L139	S50  S147	 B	69 %
L140	S50  S148	 B	66 %
L141	S50 S149	B	80 %

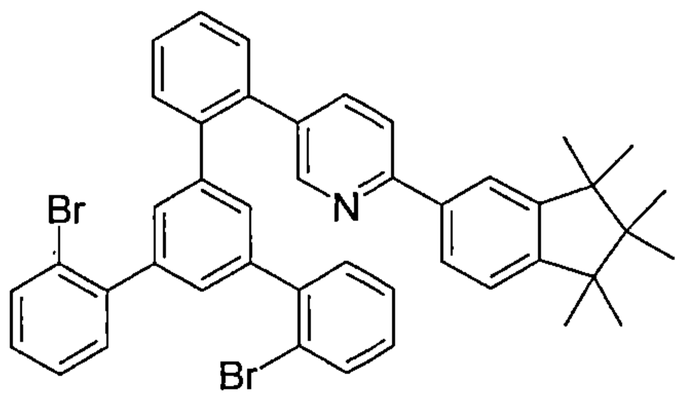
L142	S50  S150	 B	77 %
L143	S50  S151	 B	54 %
L144	 109-04-6 S160	 B	61 %
L145	 70766-71-1 S160	 B	64 %

L146	 50488-34-1 S160	 B	67 %
L147	 1438809-78-9 S160	 B	70 %
L148	 88491-61-6 S160	 B	
L149	S50  1216756-37-4	 B	28 %

實施例 L39：



a) L39-中間物 1



[0230] 於充分攪拌下，將 54.1 g (100 mmol)之 1,3,5-三(2-溴苯基)苯、S50、[380626-56-2]、40.5 g (100 mmol)之 2-[1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷-5-基]-5-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷-2-基)吡啶 21(在下文中亦稱為硼酸酯 1)、31.8 g (300 mmol)之碳酸鈉、1.2 g (1 mmol)之肆(三苯基膦基)鈀(0)、300 ml 甲苯、100 ml 乙醇及 200 ml 之水的混合物加熱回流 24 小時。冷卻後，將水相移除並且將有機相濃縮至乾。將棕色的泡沫狀物納入 300 ml 乙酸乙酯並且令其過濾通過經乙酸乙酯預漿化的矽膠床(直徑 15 cm，長度 20 cm)，以便移除棕色的成份。接著，於

矽膠上，對該泡沫狀物進行層析二次(正庚烷：乙酸乙酯 5：1)。產量：25.2 g (34 mmol)，34%；純度：約 95%(根據 ^{1}H-NMR)。

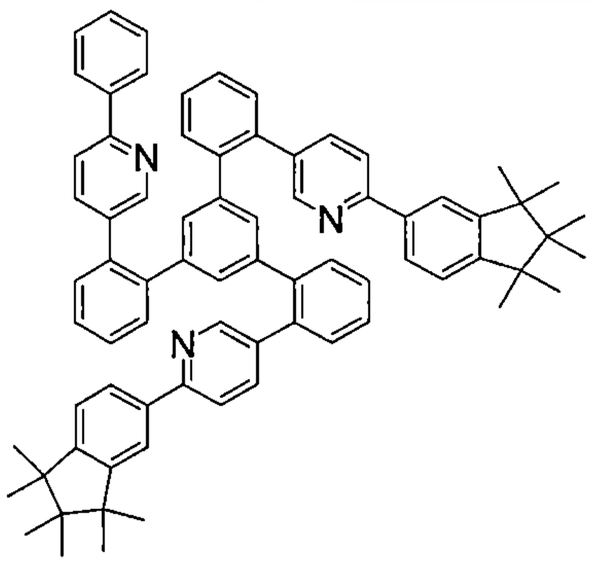
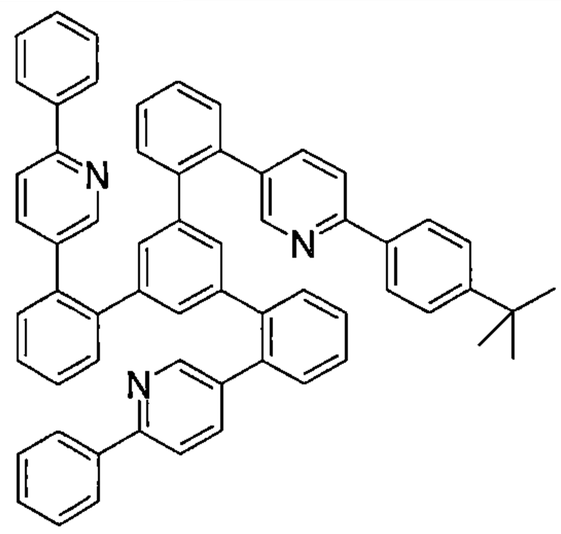
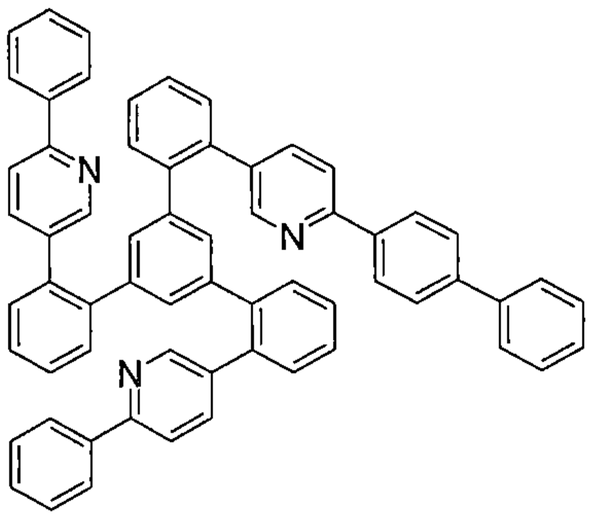
b) L39

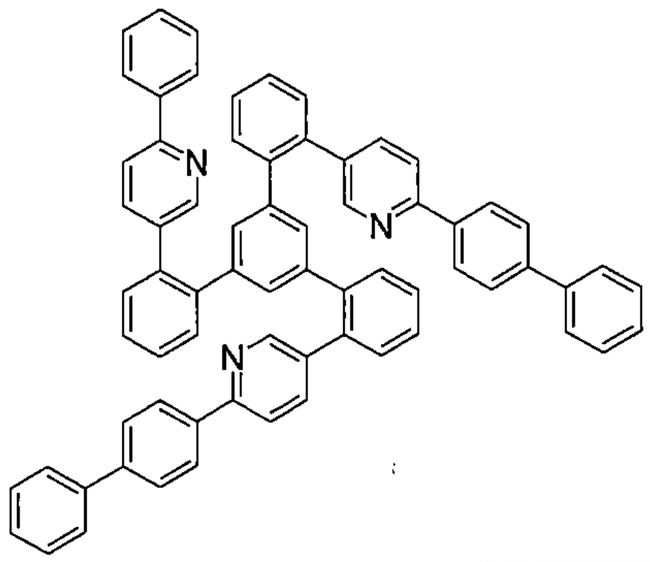
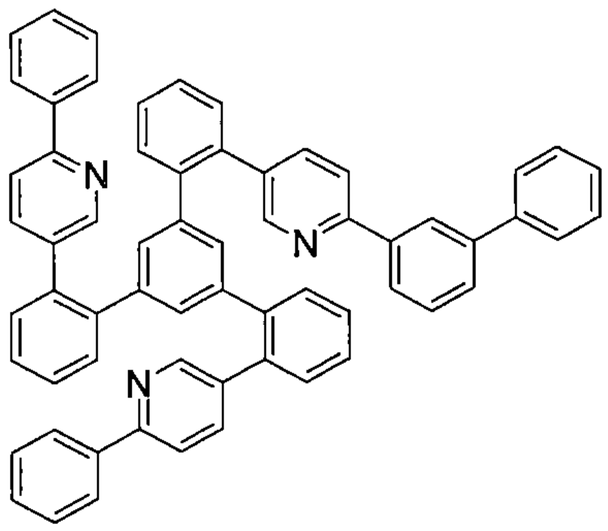
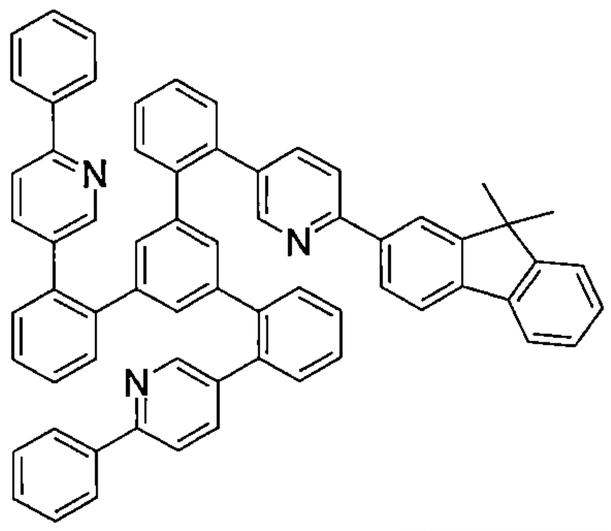
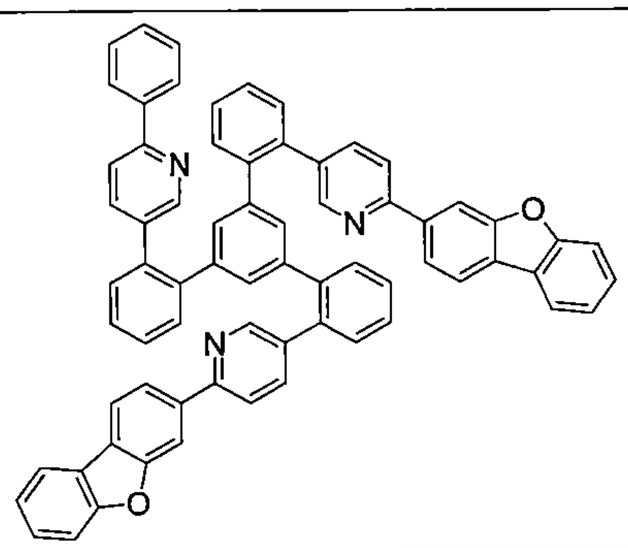
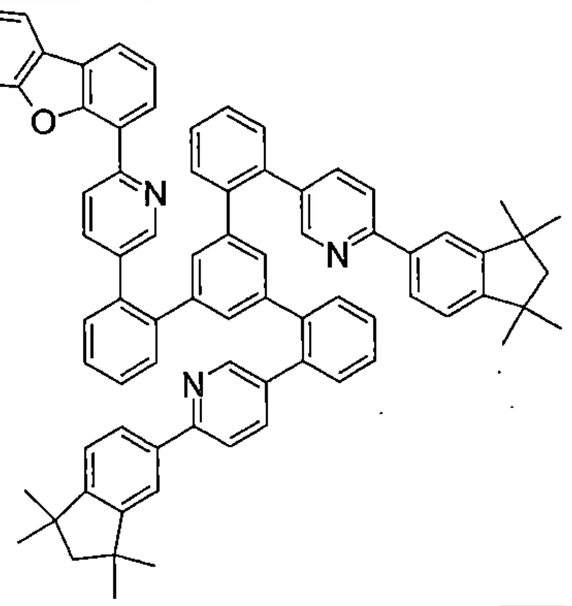
[0231] 在非常充分的攪拌下，將 22.3 g (30 mmol)之 L39-中間物 1、22.5 g (80 mmol)之 2-苯基-5-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷-2-基)吡啶，S22(在下文中亦稱作硼酸酯 2)、63.6 g (600 mmol)之碳酸鈉、3.5 g(3 mmol)之肆(三苯基膦基)鈀(0)、600 ml 甲苯、200 ml 乙醇及 400 ml 水的混合物加熱回流 24 小時。24 小時後，添加 200 ml 之 5 重量%乙醯基半胱胺酸水溶液，於回流下，將該混合物攪拌另外 16 小時且令其冷卻，移出水相並且將有機相濃縮至乾。將棕色泡沫狀物納入 300 ml 乙酸乙酯並且令其過濾通過經乙酸乙酯預漿化的矽膠床(直徑 15 cm，長度 20 cm)，以便去除棕色成份。在濃縮至 200 ml 之後，於非常充份的攪拌下，將該溶液逐滴地添加至 1000 ml 甲醇中，於該過程中，有米色固體沉澱出來。抽氣過濾出該固體，用甲醇(每次 200 ml)清洗二次並且於減壓下乾燥。再次重覆該再沉澱程序。接著，於矽膠上，對該泡沫狀物進行層析(正庚烷：乙酸乙酯 3：1)二次。產量：16.0g (18 mmol)，60%。純度：約 99.0%(根據 ^{1}H-NMR)。

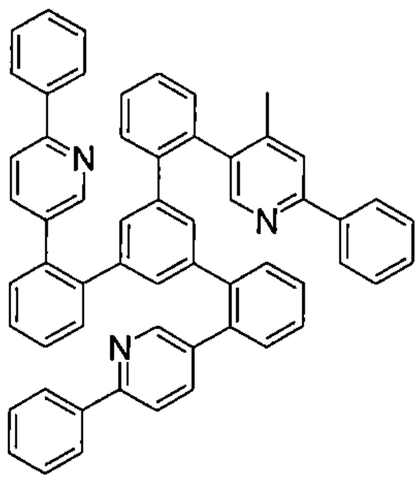
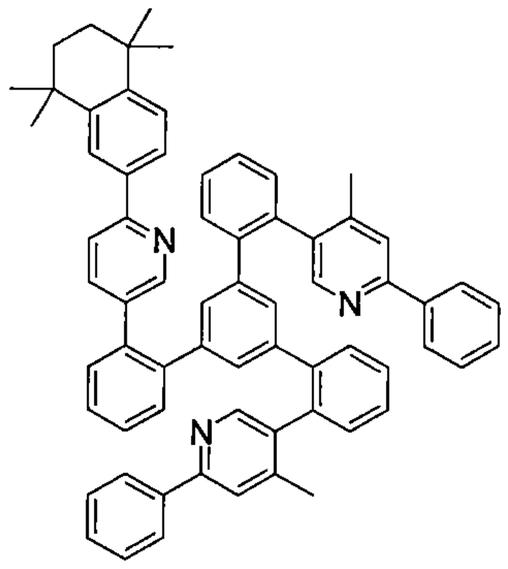
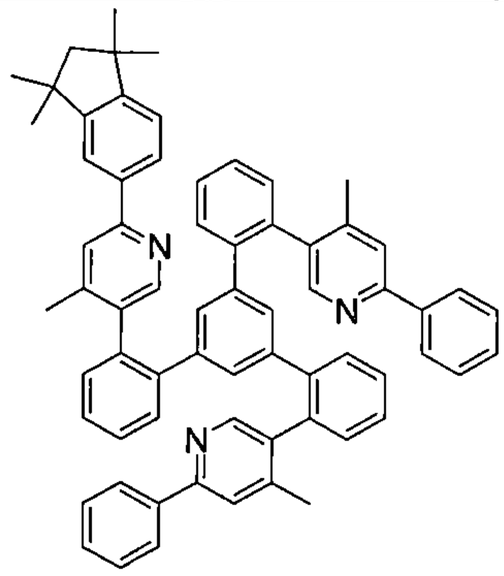
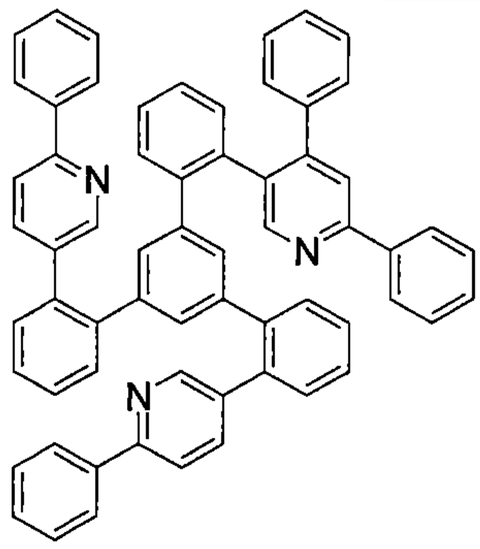
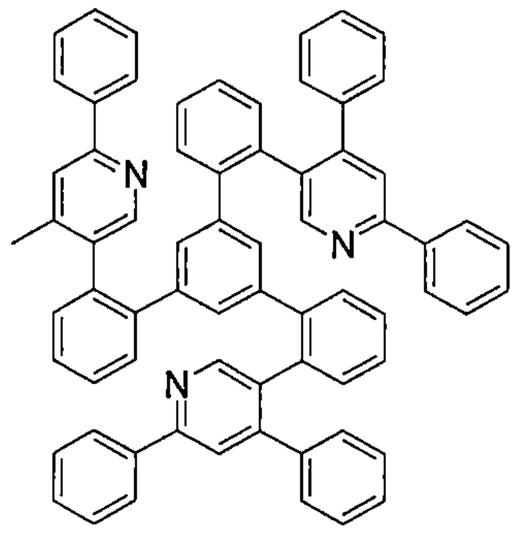
[0232] 剩餘的第二個成份常係二取代產物及/或是去

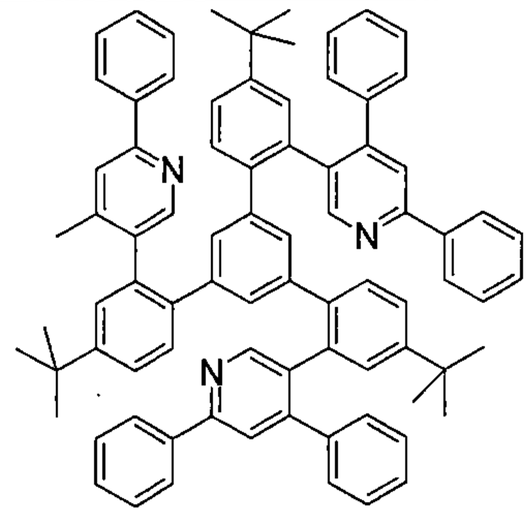
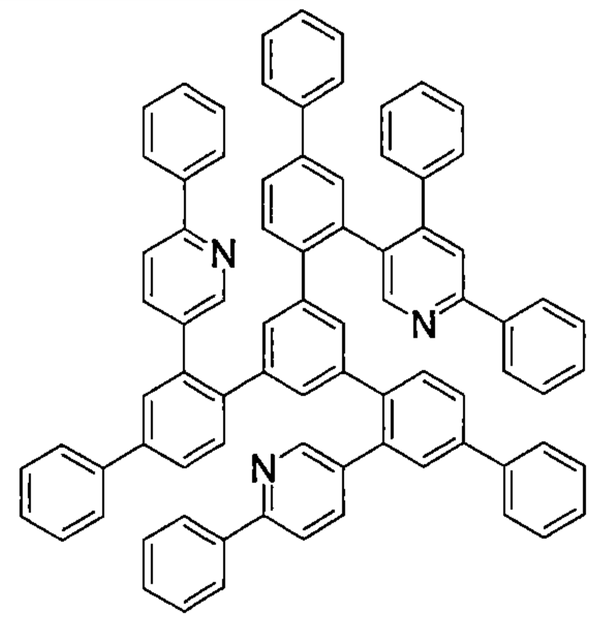
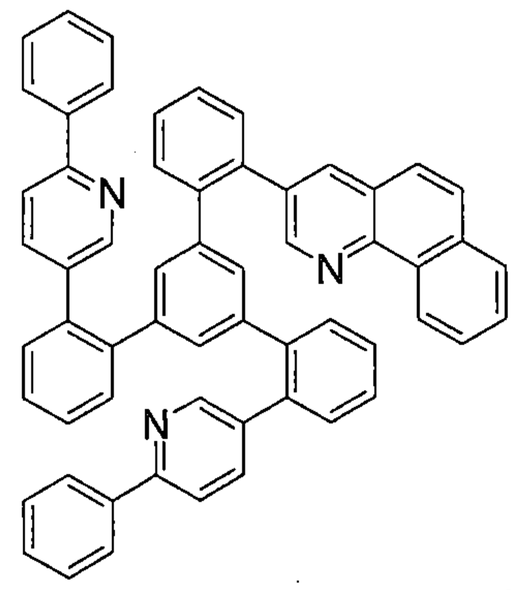
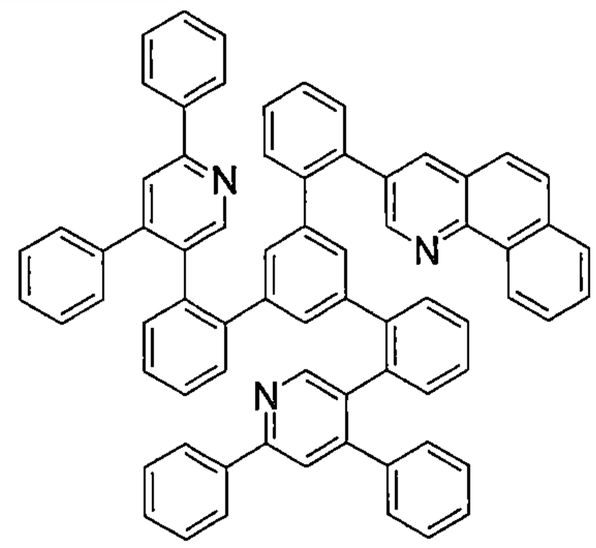
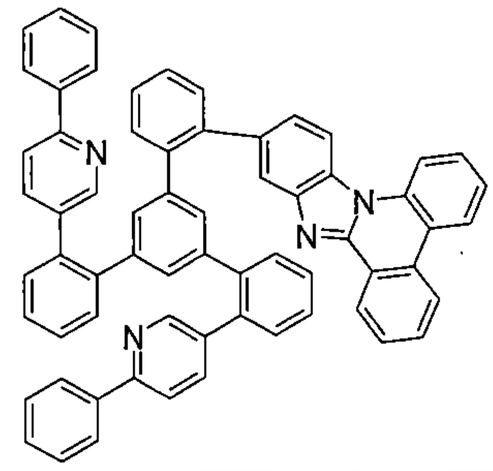
溴化的二取代產物。純度足夠將該配位基用於鄰金屬化反應。若需要，配位基可藉由重複的矽膠層析法(正庚烷或環己烷或甲苯與乙酸乙酯的組合)，而進一步純化。另外，可令配位基自乙酸乙酯(視需要添加甲醇或乙醇)再結晶析出。具有小於約 1000-1200 g/mol 之莫耳質量的配位基可在高真空(壓力約 10^{-5} 毫巴)下進行庫格羅荷昇華。

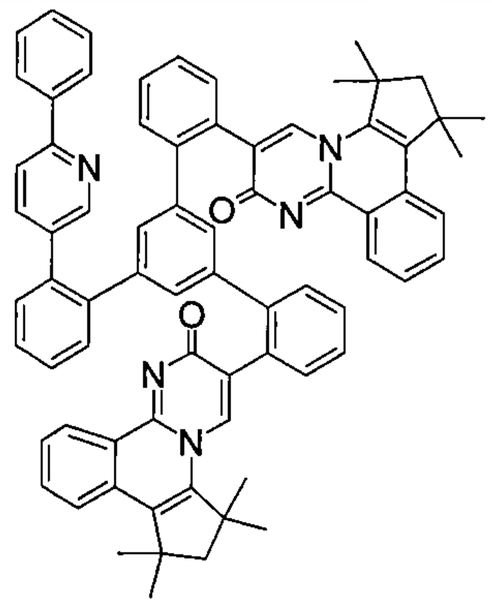
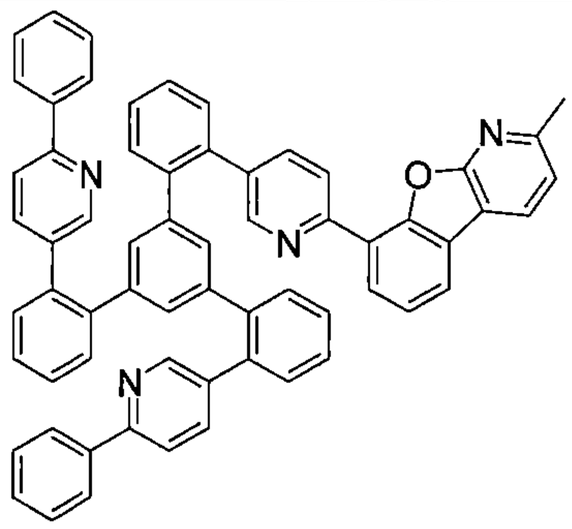
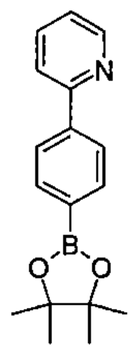
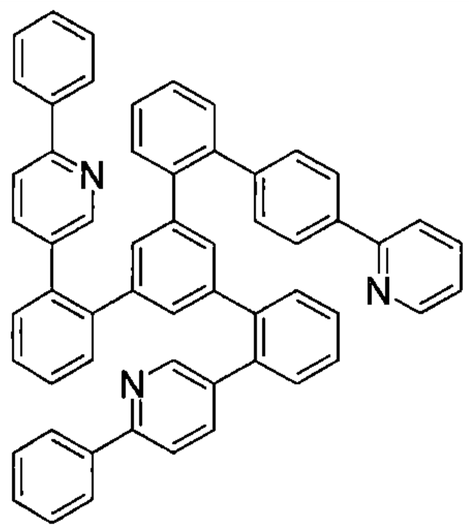
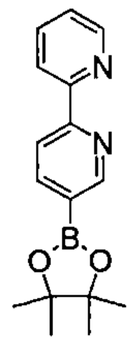
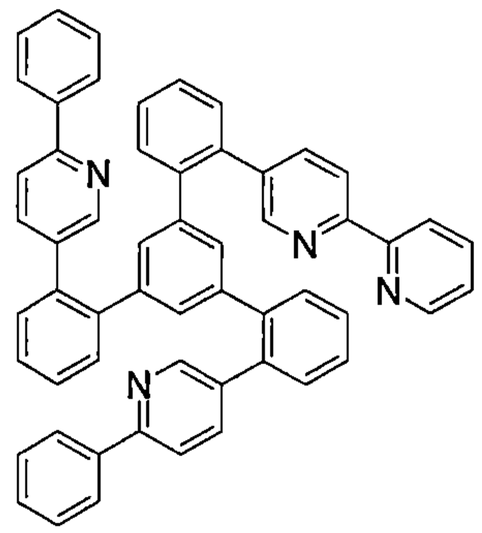
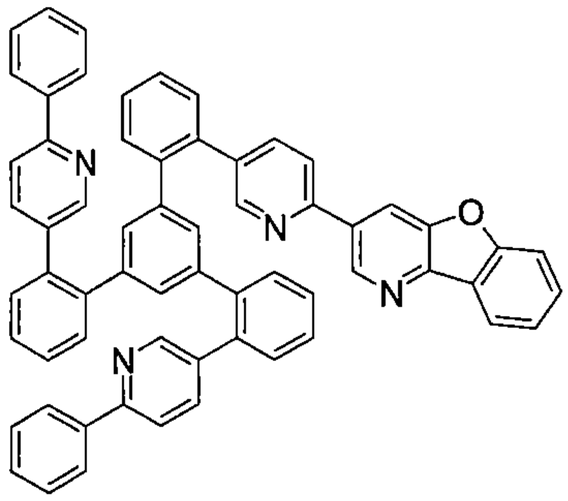
[0233] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

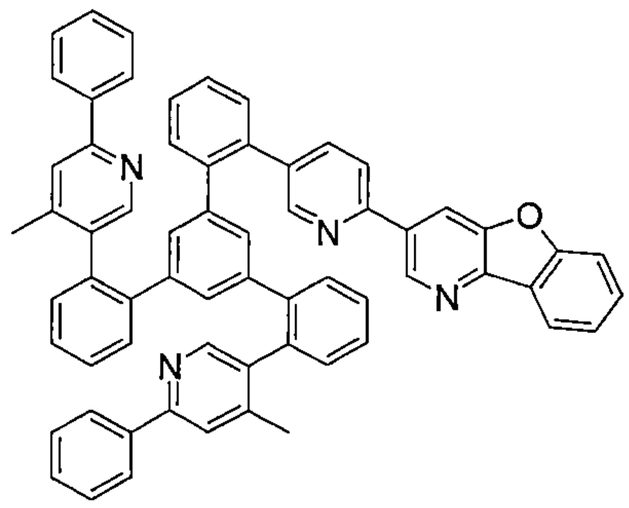
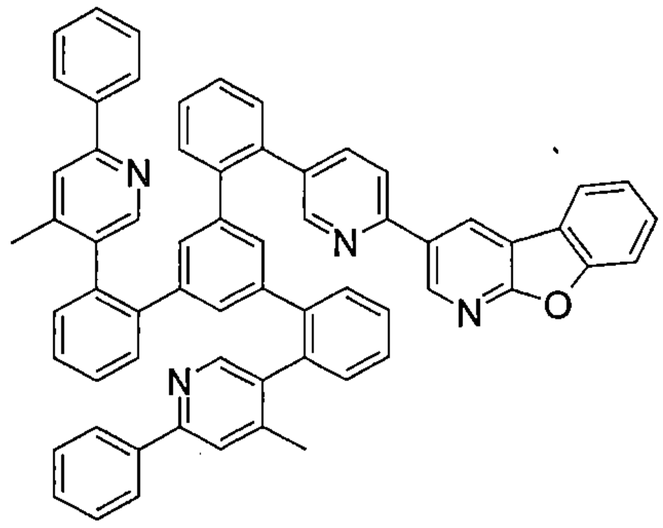
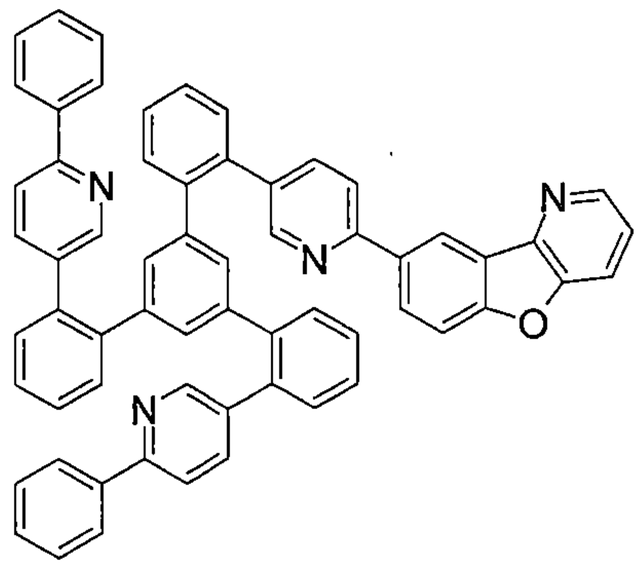
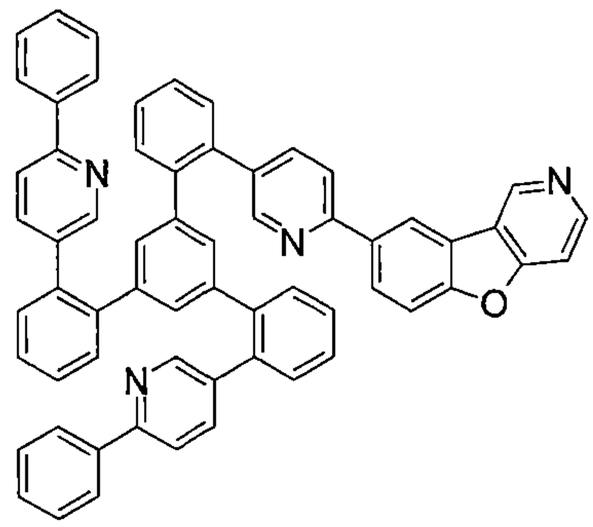
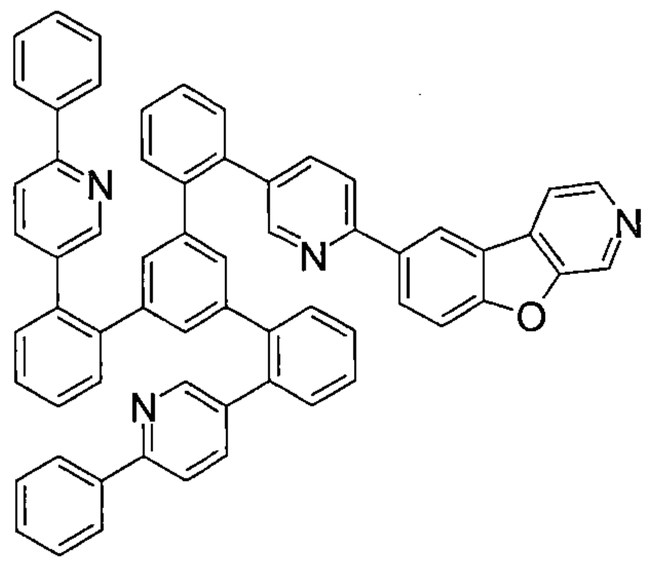
實施例	溴化物 硼酸/酯 1 及 2	產物	產率
L40	S50 1 x S22 2 x S21		20 %
L41	S50 1 x S23 2 x S22		22 %
L42	S50 1 x S24 2 x S22		25 %

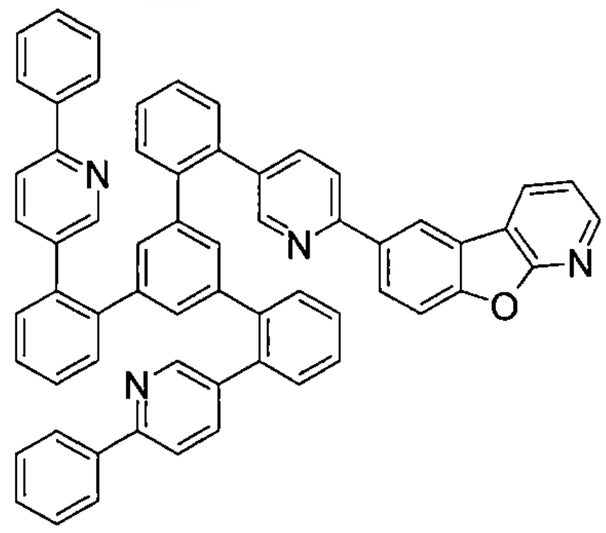
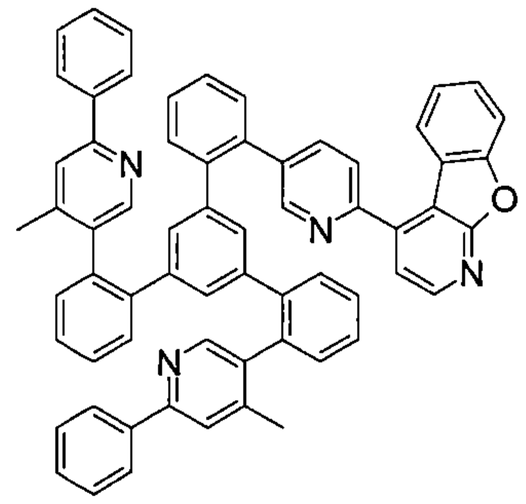
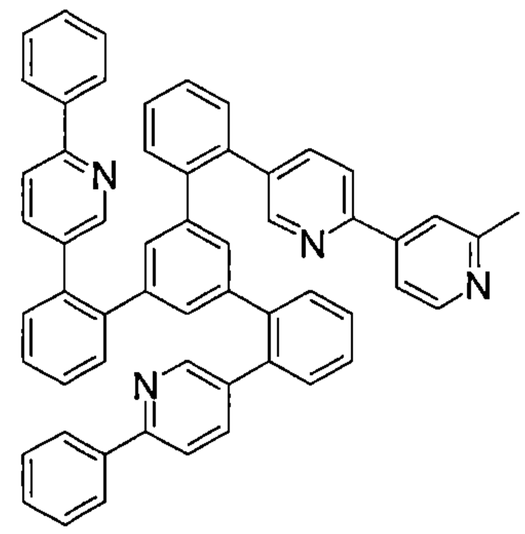
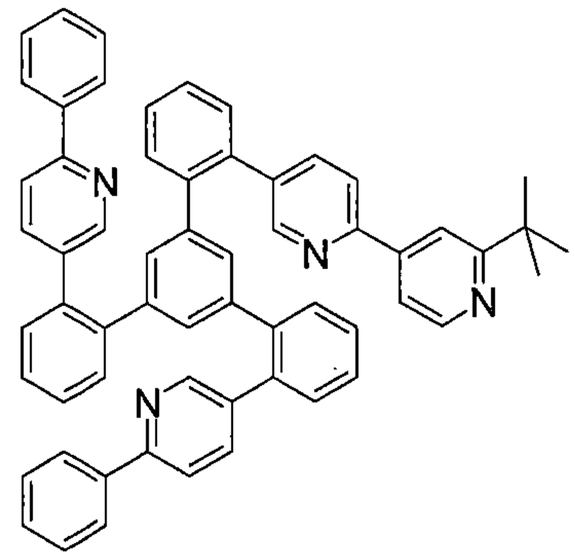
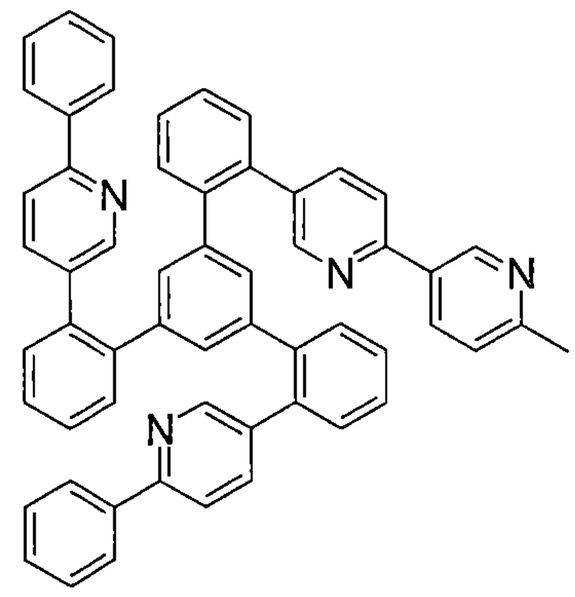
L43	S50 1 x S22 2 x S24		24 %
L44	S50 1 x S25 2 x S22		18 %
L45	S50 1 x S26 2 x S22		21 %
L46	S50 1 x S22 2 x S27		20 %
L47	S50 1 x S28 2 x S30		17 %

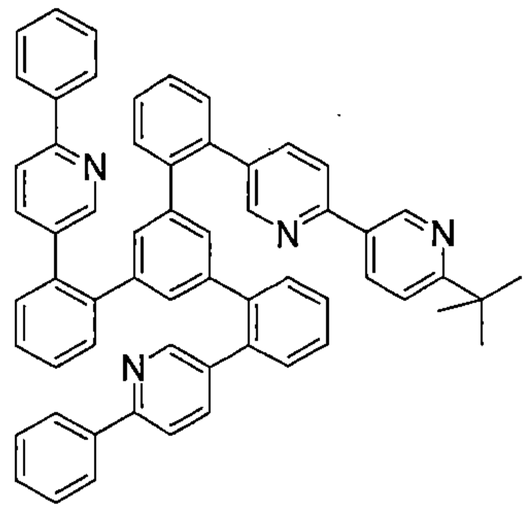
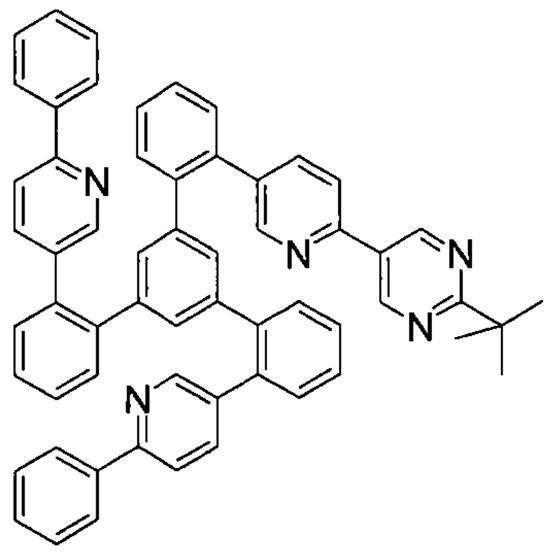
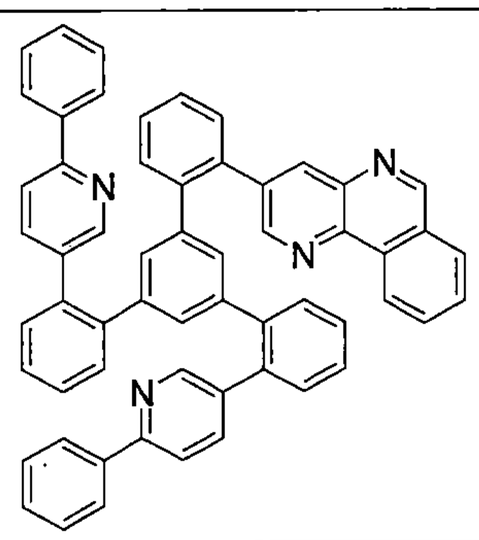
L48	S50 1 x S34 2 x S22		20 %
L49	S50 1 x S31 2 x S34		23 %
L50	S50 1 x S35 2 x S34		23 %
L51	S50 1 x S36 2 x S22		20 %
L52	S50 1 x S34 2 x S36		24 %

L53	S46 1 x S34 2 x S36		19 %
L54	S47 1 x S22 2 x S36		20 %
L55	S50 1 x S40 2 x S22		24 %
L56	S50 1 x S40 2 x S36		22 %
L57	S50 1 x S41 2 x S22		26 %

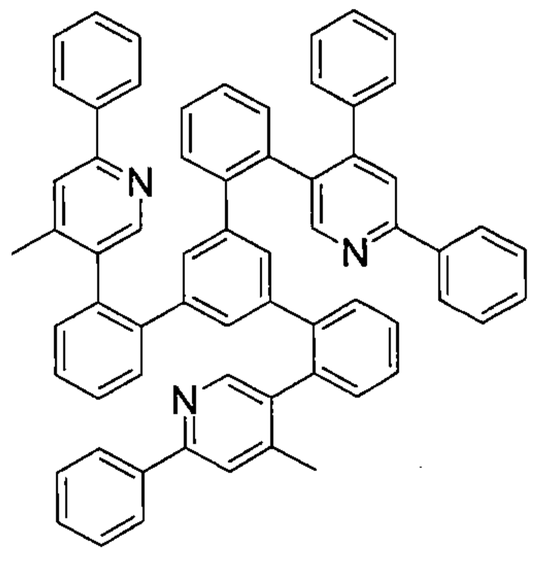
L58	S50 1 x S22 2 x S43		25 %
L71	S50 1 x S60 2 x S22		28 %
L73	S50  1 x [908350-80-1] 2 x S22		24 %
L75	S50  1 x [562098-24-2] 2 x S22		19 %
L77	S50 1 x S83 2 x S22		17 %

L78	S50 1 x S83 2 x S34		25 %
L79	S50 1 x S84 2 x S34		27 %
L80	S50 1 x S85 2 x S22		25 %
L81	S50 1 x S86 2 x S22		23 %
L82	S50 1 x S87 2 x S22		26 %

L83	S50 1 x S88 2 x S22		30 %
L84	S50 1 x S89 2 x S36		22 %
L85	S50 1 x S90 2 x S22		21 %
L86	S50 1 x S91 2 x S22		25 %
L87	S50 1 x S92 2 x S22		25 %

L88	S50 1 x S93 2 x S22		27 %
L89	S50 1 x S95 2 x S22		24 %
L90	S50 1 x S96 2 x S22		26 %

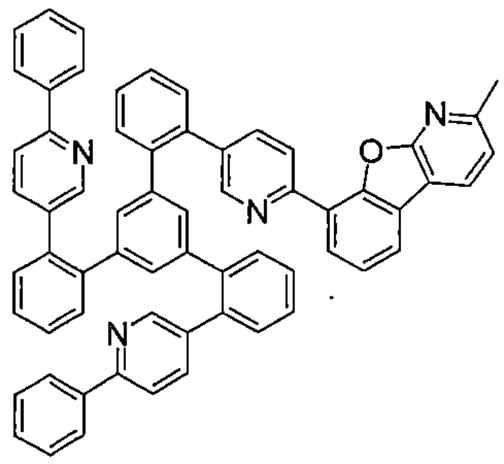
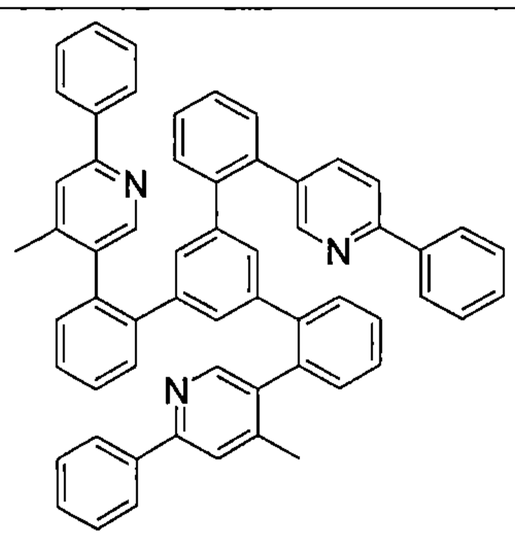
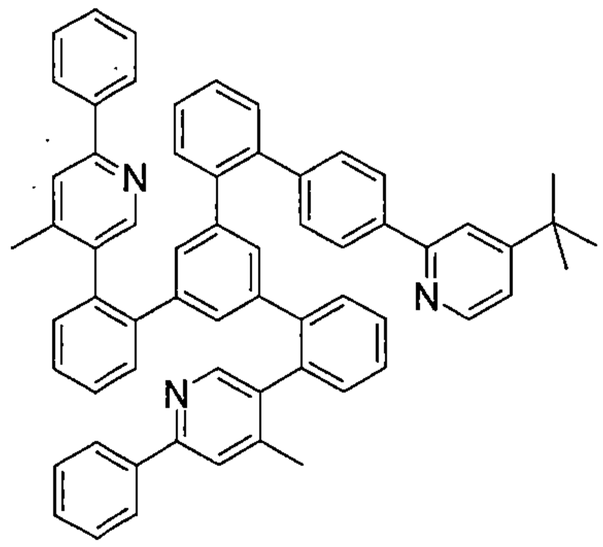
實施例 L200：

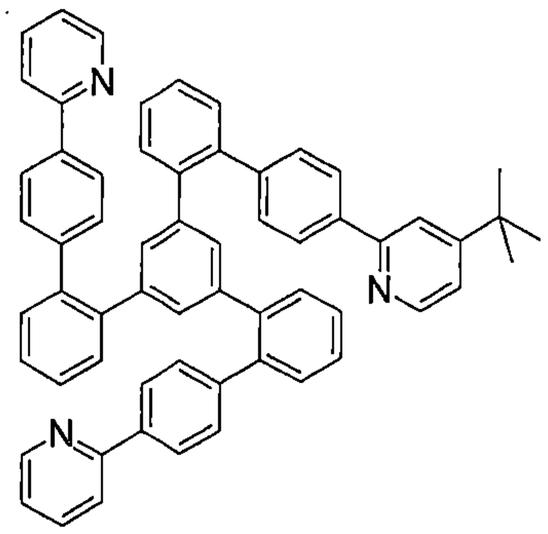
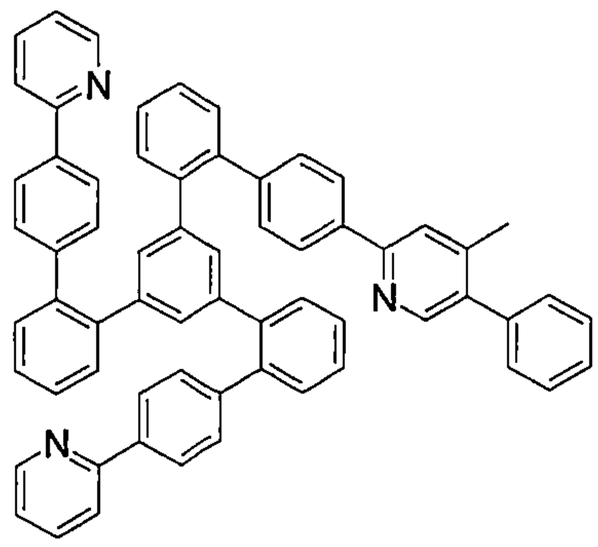
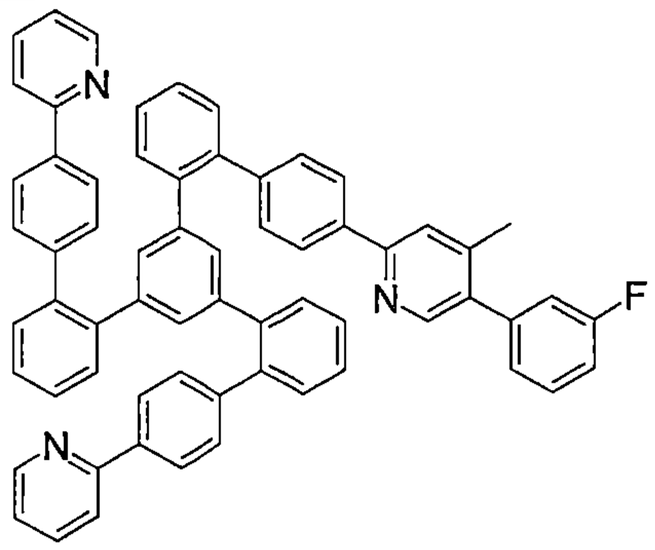
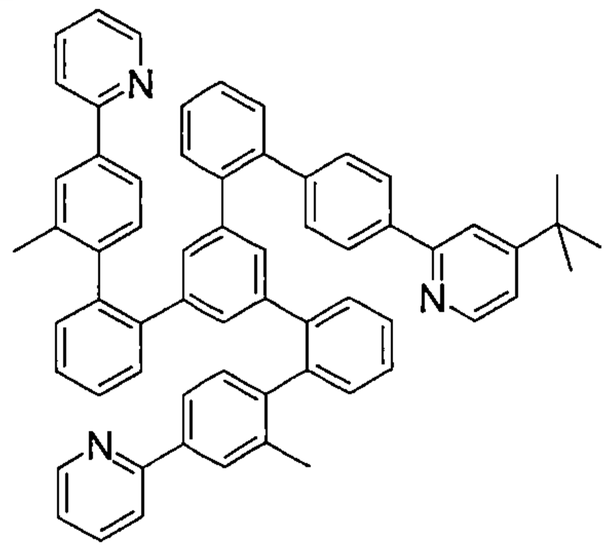
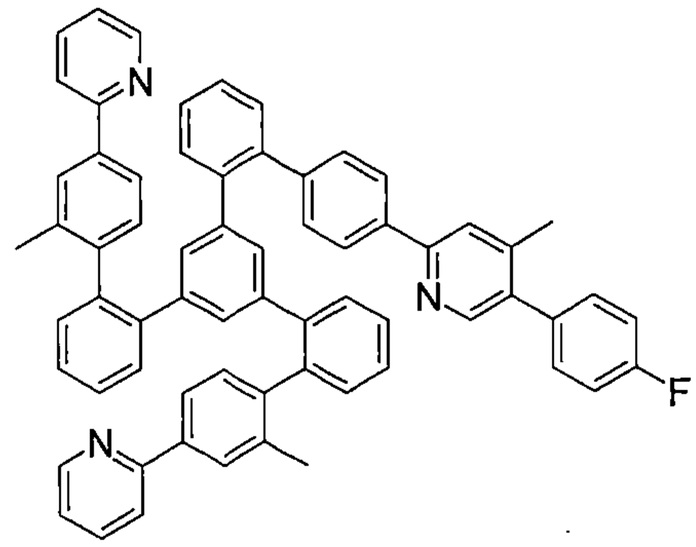


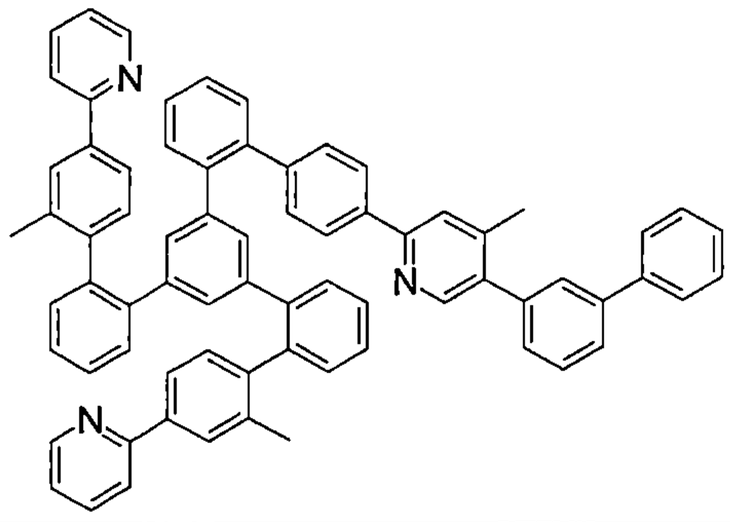
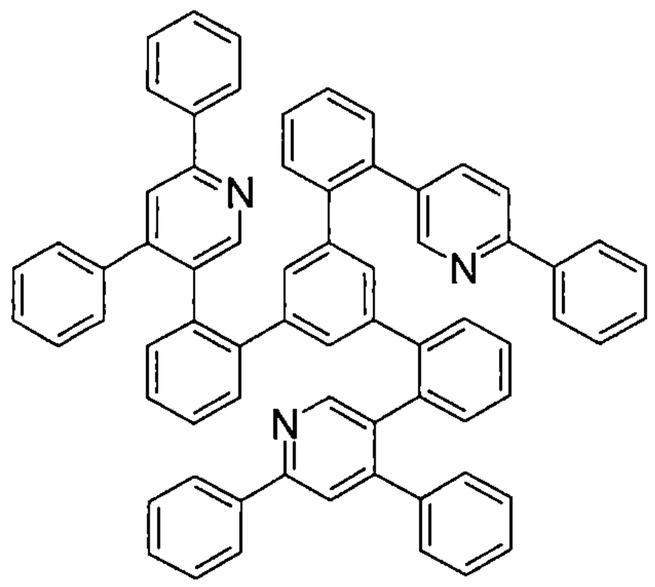
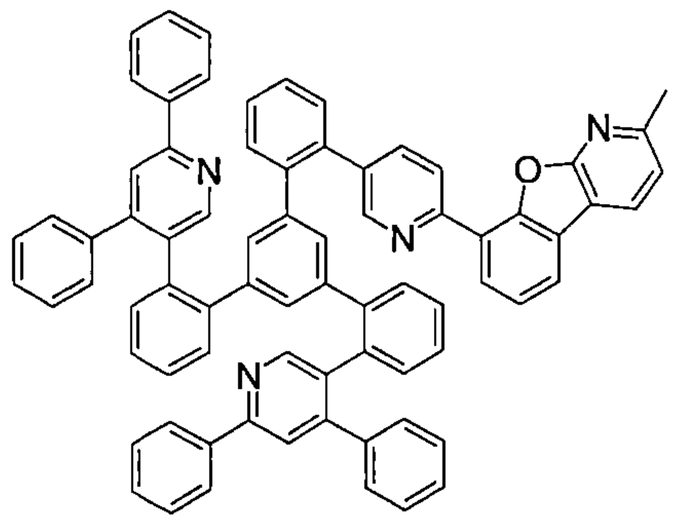
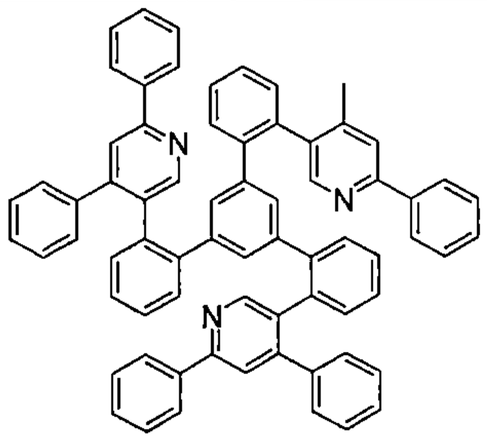
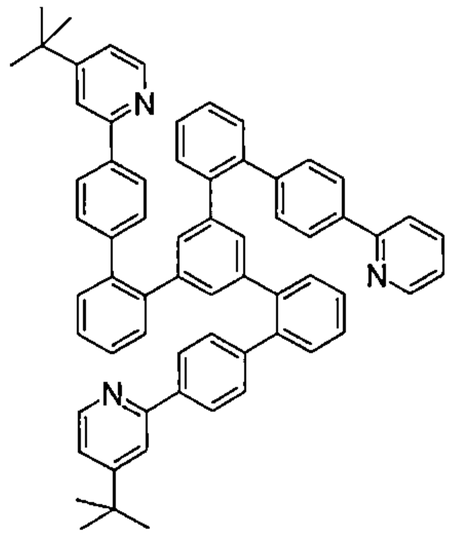
[0234] 將 69.1 g (100 mmol)之 S501、42.5 g (110 mmol)之 S204、63.7 g (300 mmol)之磷酸三鉀、1.64 g (4 mmol)之 SPhos [657408-07-6]、449 mg (2 mmol)之乙酸鈀

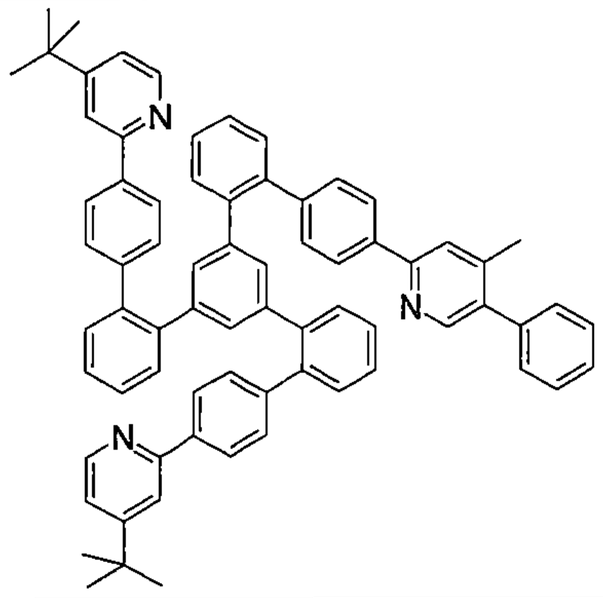
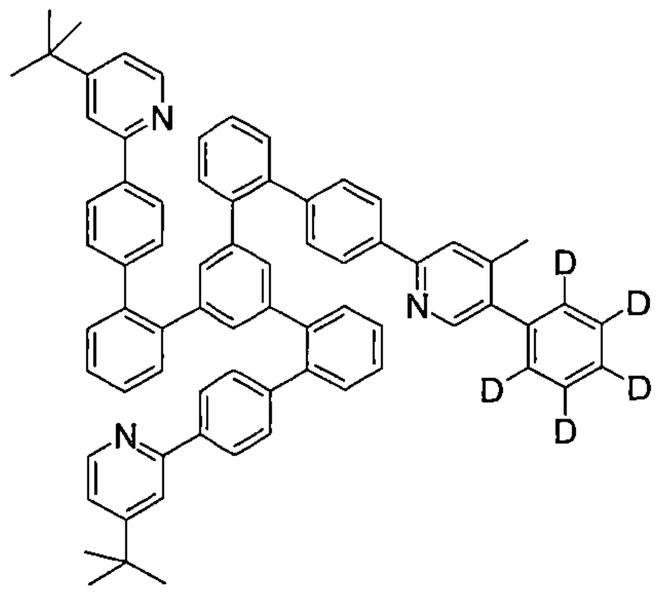
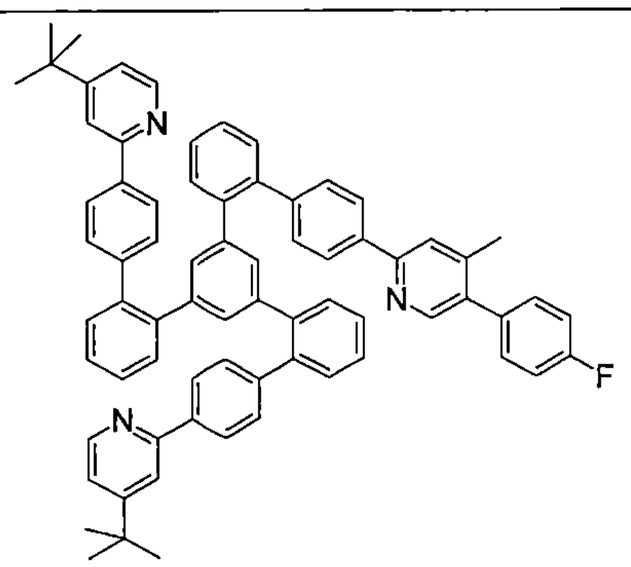
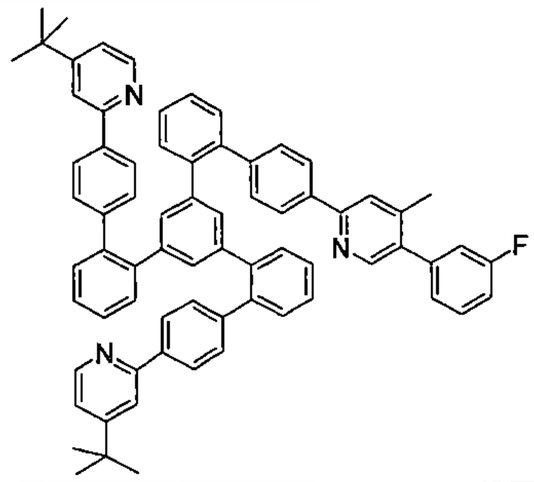
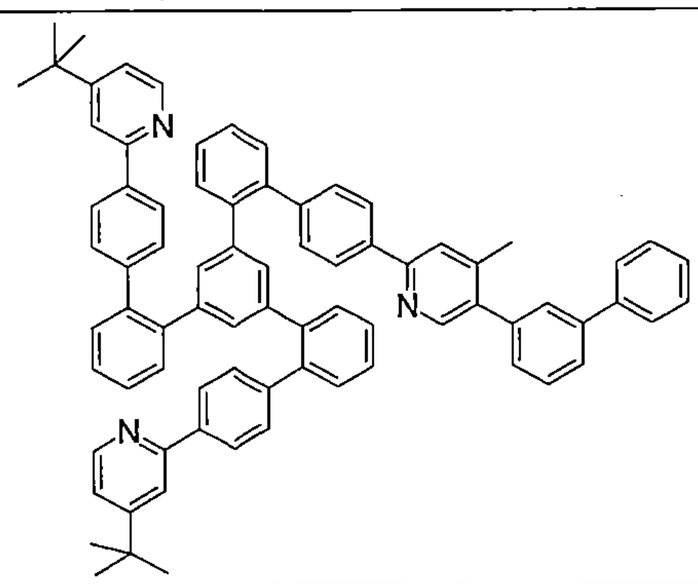
(II)、700 ml 甲苯、300 ml 二噁烷以及 500 ml 水的混合物加熱回流 8 小時。冷卻後，將有機相移出，用 300 ml 水清洗二次並且用 200 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，令其經硫酸鎂乾燥，然後過濾通過預漿化的矽藻土床，用甲苯予以清洗。將濾液濃縮至乾，然後令殘留物自乙酸乙酯/甲醇再結晶析出二次。產量：45.5g (54 mmol)，54%。純度：約 97%(根據 ^{1}H-NMR)。

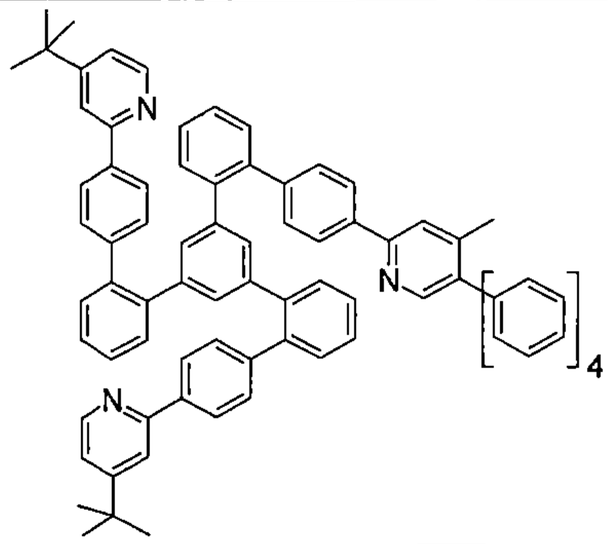
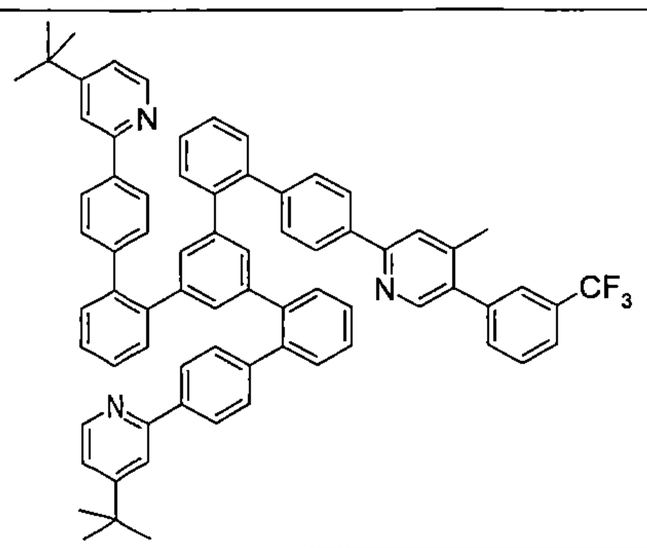
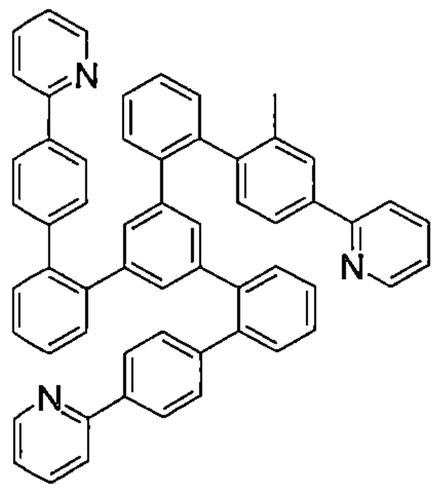
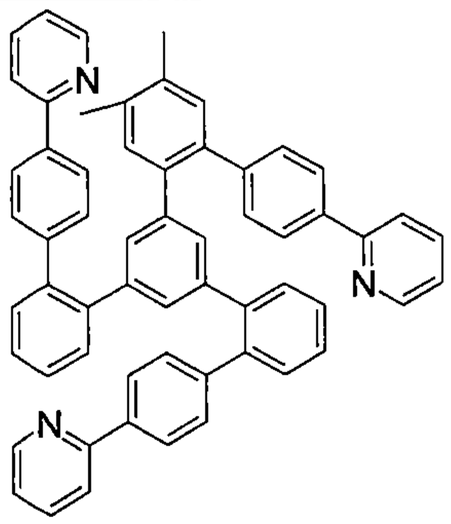
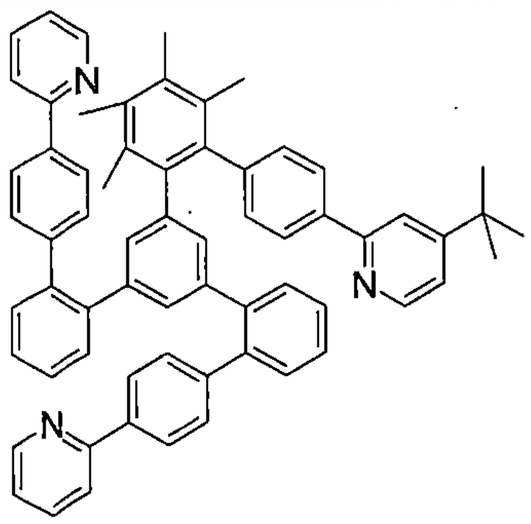
[0235] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

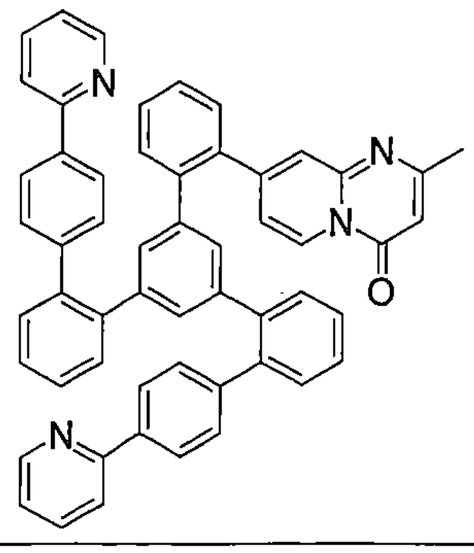
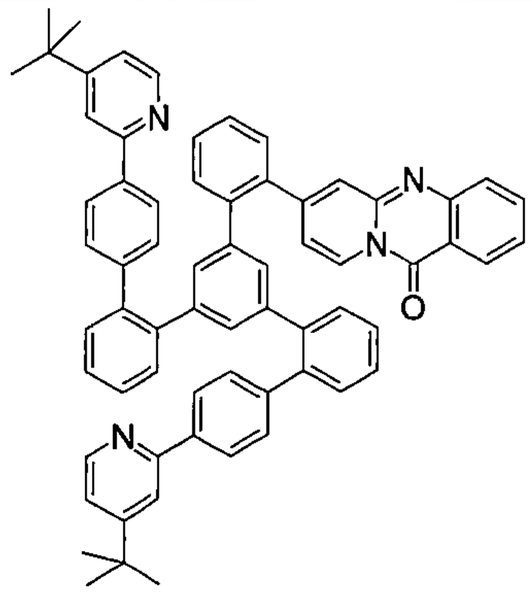
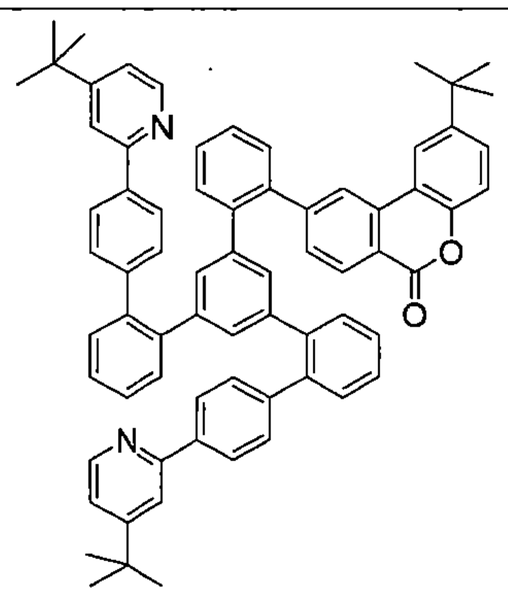
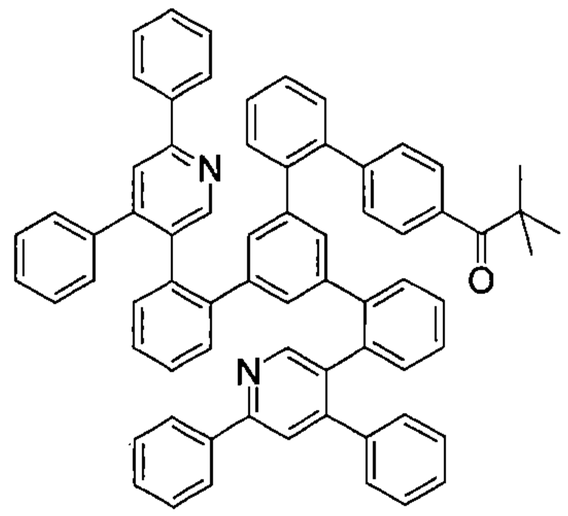
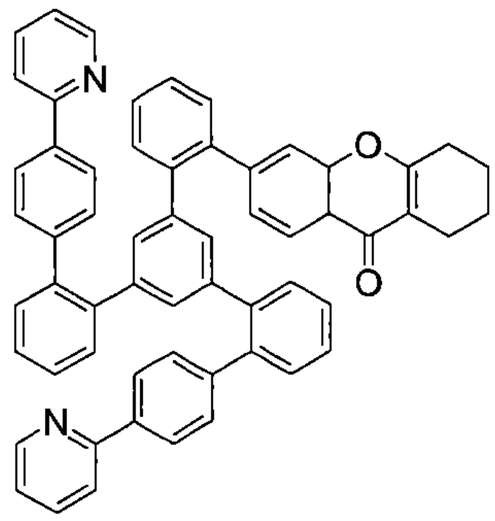
實施例	反應物	產物	產率
L71	S500 S213		76 %
L201	S501 S200		74 %
L202	S501 S205		70 %

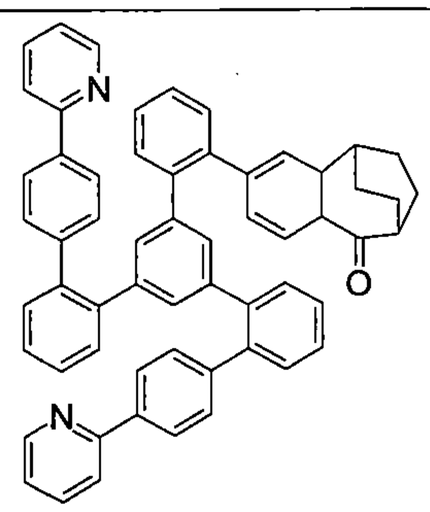
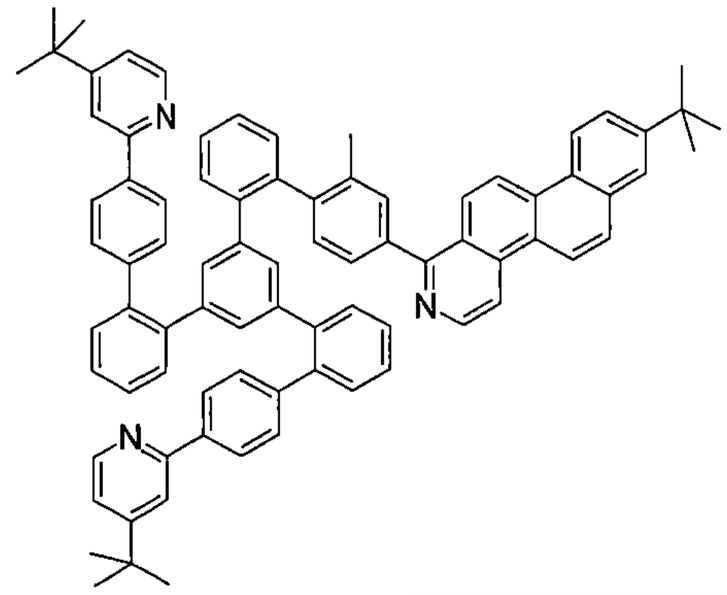
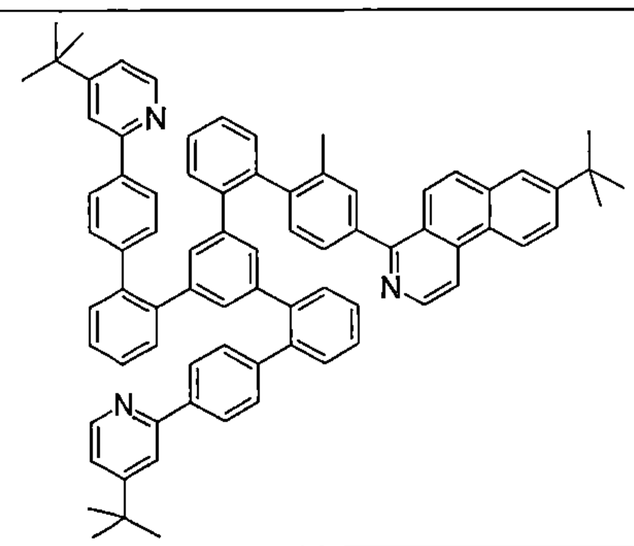
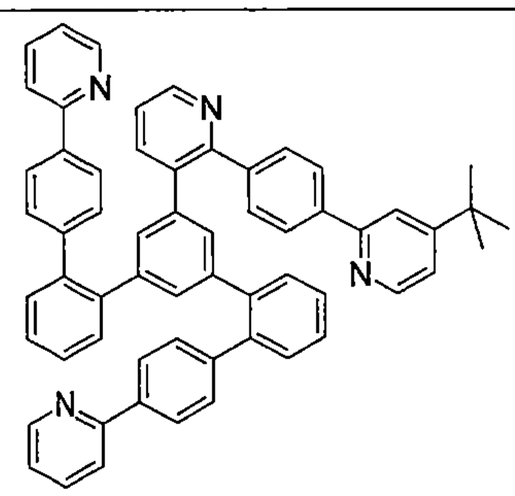
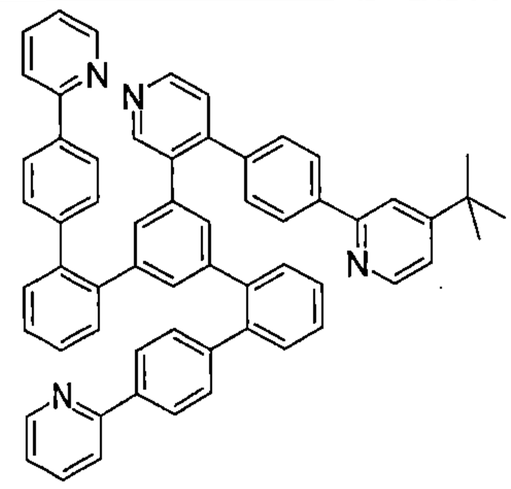
L203	S502 S205		71 %
L204	S502 S206		76 %
L205	S502 S209		77 %
L206	S503 S205		81 %
L207	S503 S208		77 %

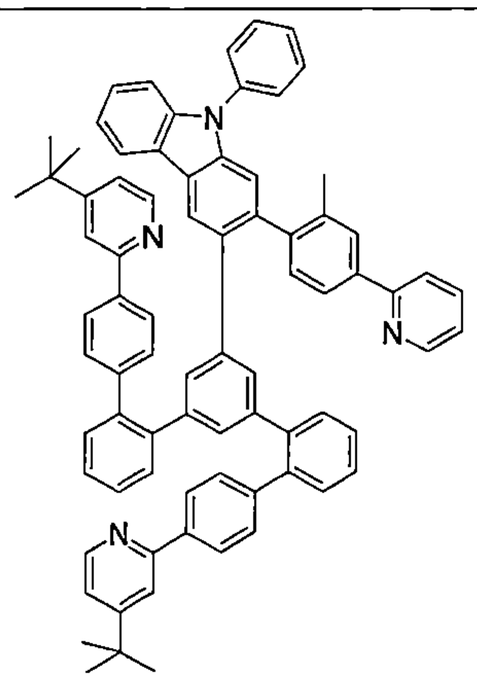
L208	S503 S211		68 %
L209	S504 S200		75 %
L210	S504 S213		80 %
L211	S504 S201		69 %
L212	S505 S202		75 %

L213	S505 S206		76 %
L214	S505 S207		71 %
L215	S505 S208		70 %
L216	S505 S209		73 %
L217	S505 S211		69 %

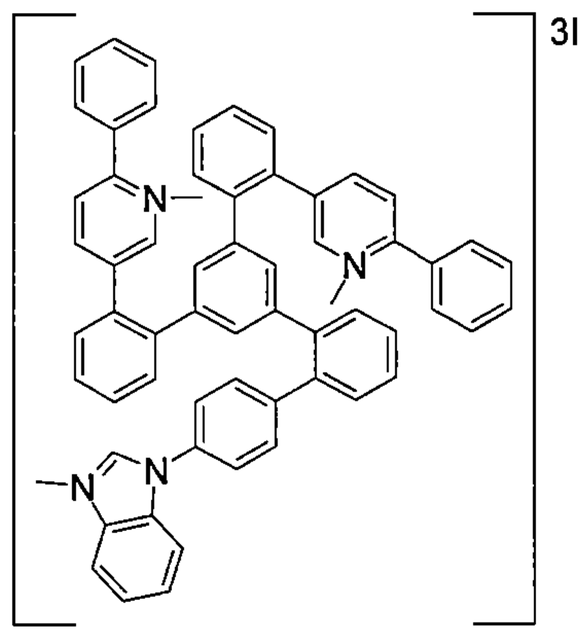
L218	S505 S212		80 %
L219	S505 S210		68 %
L220	S502 S203		70 %
L221	S502 S214		67 %
L222	S502 S215		70 %

L223	S502 S216		63 %
L224	S505 S217		70 %
L225	S505 S220		68 %
L226	S504 S218		75 %
L227	S502 S219		48 %

L228	S502 S221		66 %
L229	S505 S225		57 %
L230	S505 S226		69 %
L231	S502 S222		64 %
L232	S502 S223		67 %

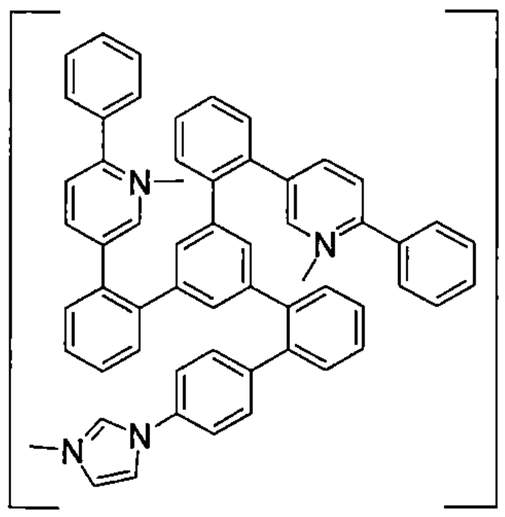
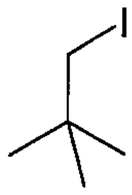
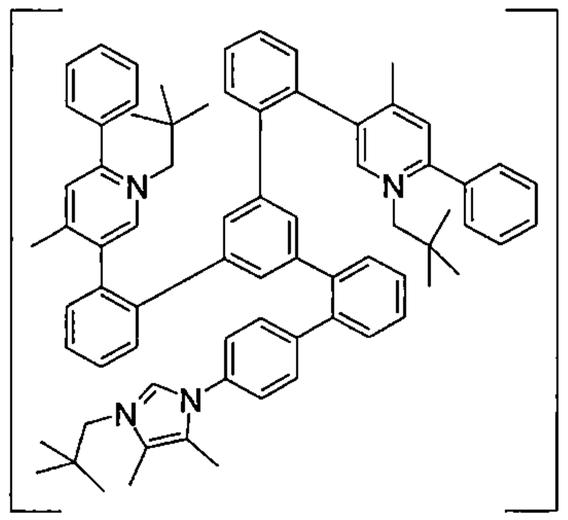
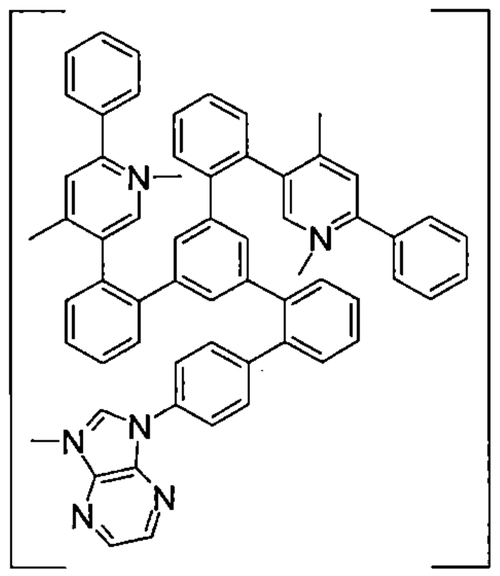
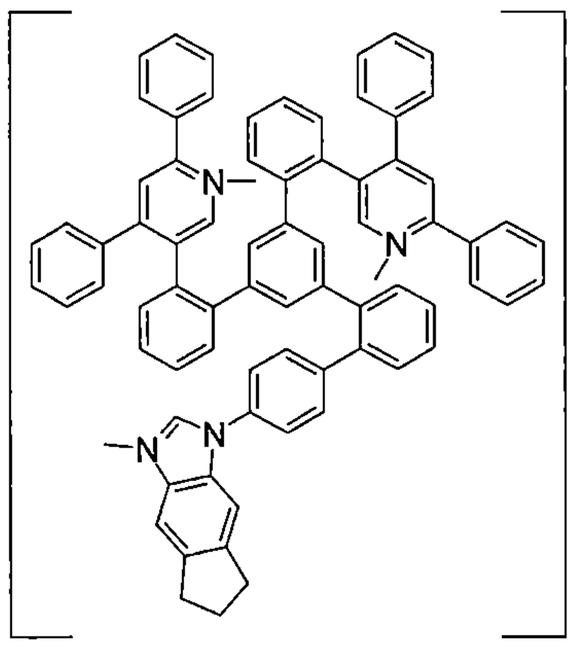
L233	S505 S224		61 %

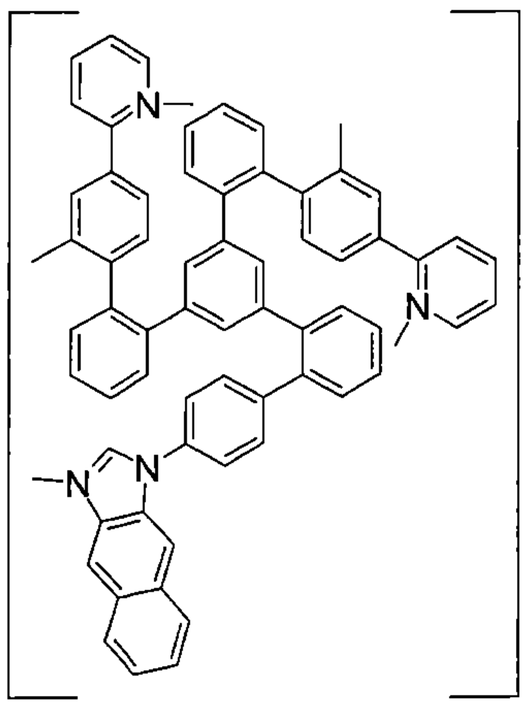
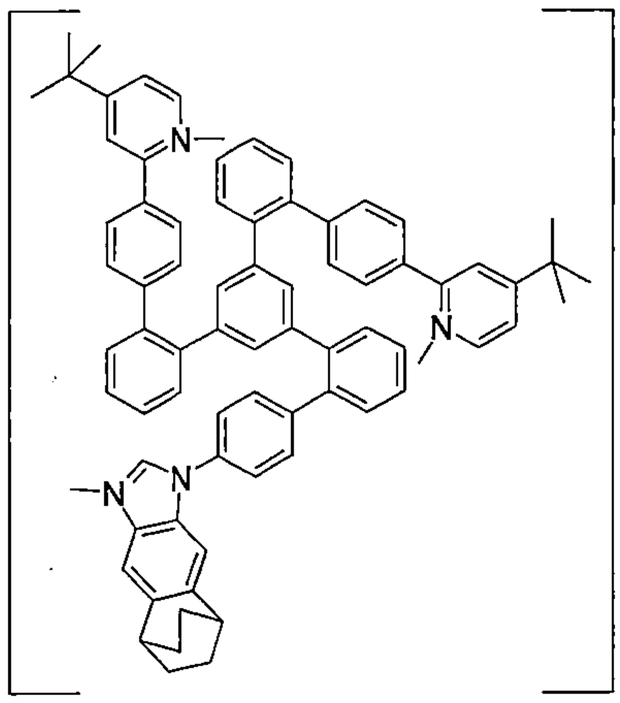
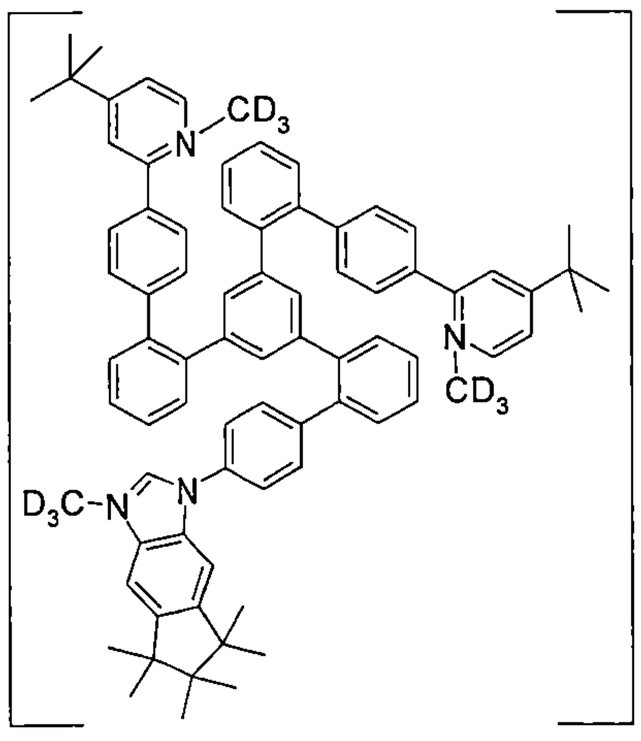
實施例 L250：



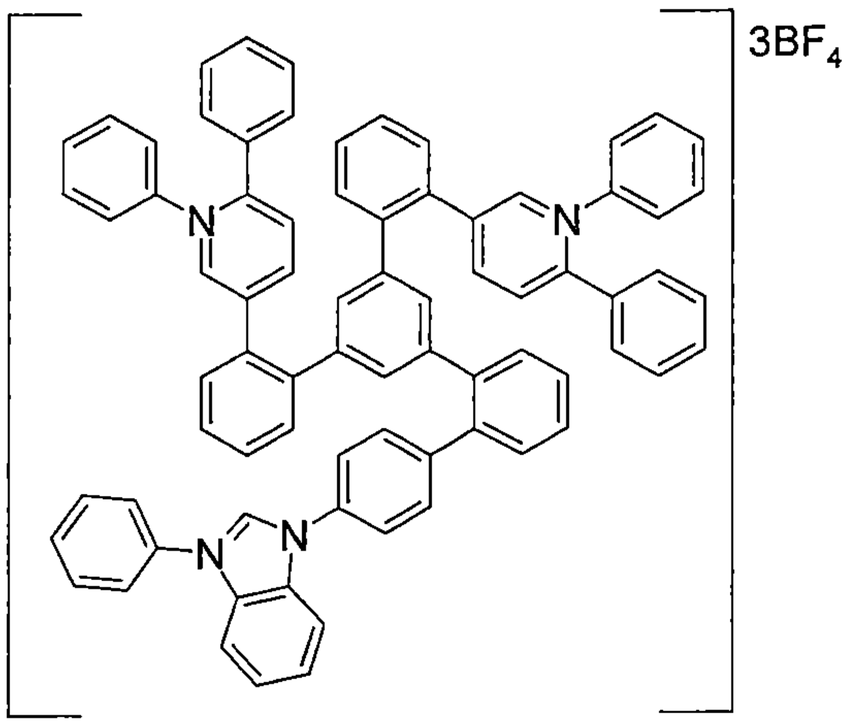
[0236] 將 18.8 ml(300 mmol)之甲基碘[74-88-4]逐滴地添加至 40.3 g (50 mmol)之 S610 於 300 ml 之 DCM 所形成的溶液中，並且於攪拌壓熱器中，將該混合物加熱至 60℃，歷時 24 小時。冷卻後，於減壓下，將溶劑及過量的甲基碘抽除。此等所得到配位基前驅物未進一步純化即進行轉化。產量：61.5 g (50 mmol)，定量。純度：約 99%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0237] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

實施例	反應物	產物	產率
L251	S611		定量
L252	S612  15501-33-4	 二噁烷, 140 ℃	定量
L253	S613		定量
L254	S614		定量

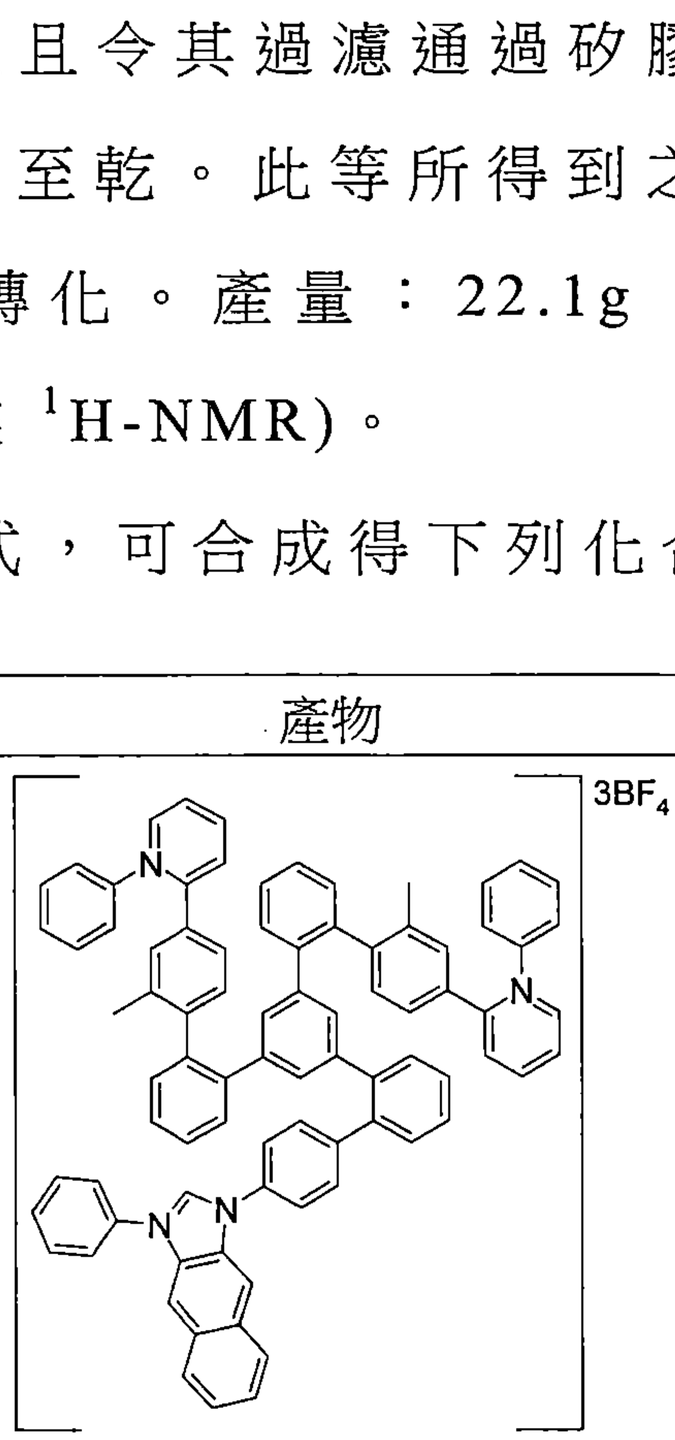
L255	S615	 3I	定量
L256	S616	 3I	定量
L257	S617 D_3C—I 865-50-9	 3I	定量

實施例 L260：

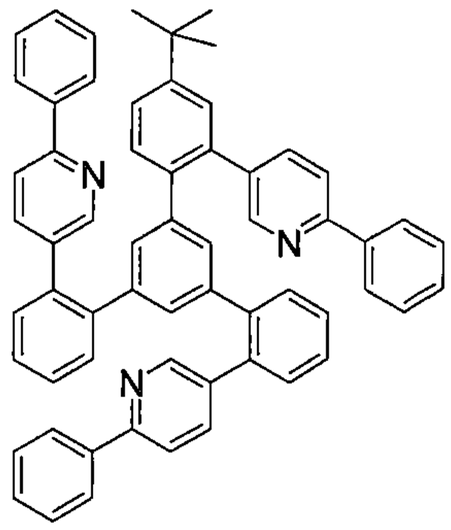


[0238] 將 16.1 g (20 mmol)之 S610、23.9 g (85 mmol)之四氟硼酸二苯基碘鎓[313-39-3]、363 mg (2 mmol)之乙酸酮(II)[142-71-2]於 200 ml 之 DMF 所形成之混合物加熱至 100℃，歷時 8 小時。冷卻後，於減壓下移除溶劑，將殘留物納入 100 ml 二氯甲烷、100 ml 丙酮與 20 ml 甲醇的混合物中並且令其過濾通過矽膠床，並，且萃取出核心級份並且濃縮至乾。此等所得到之配位基前驅物未進一步純化即進行轉化。產量：22.1g (17 mmol)，85%。純度：約 90%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0239] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

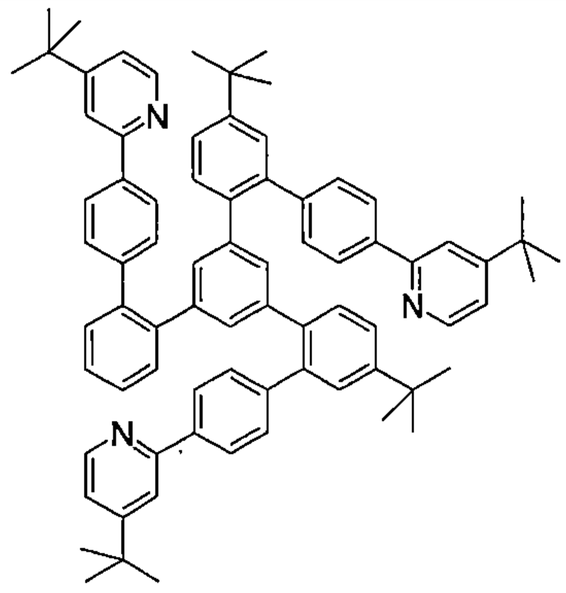
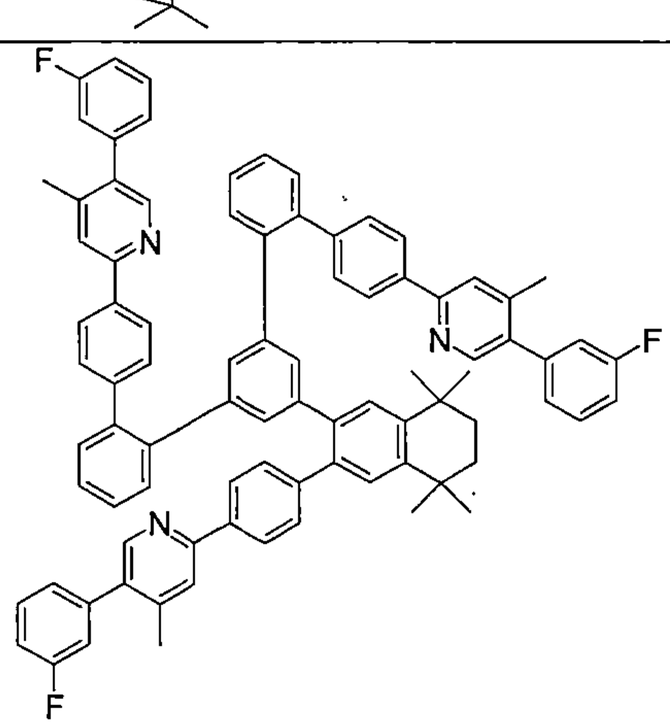
實施例	反應物	產物	產率
L261	S615		89 %

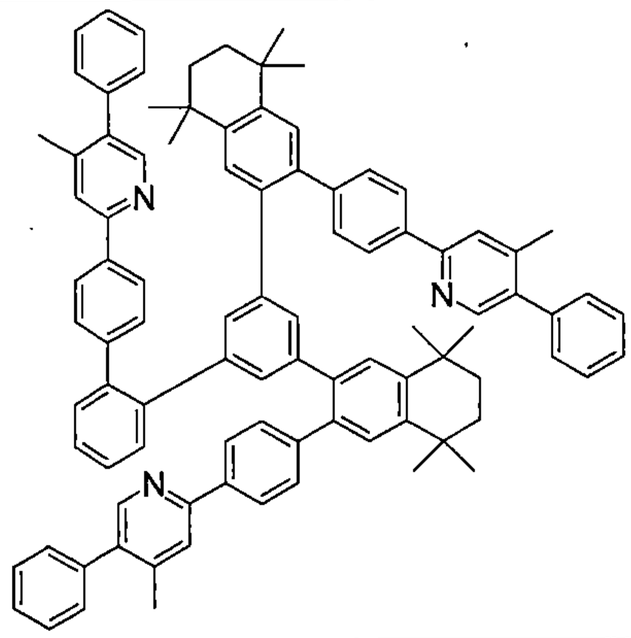
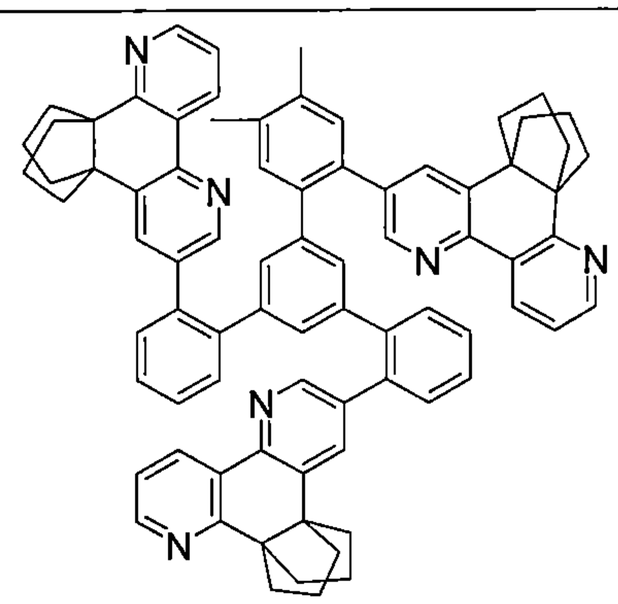
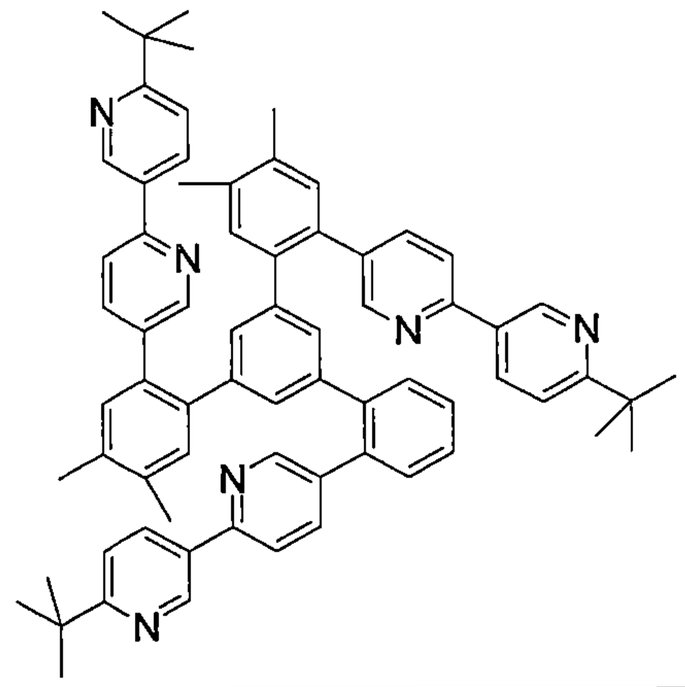
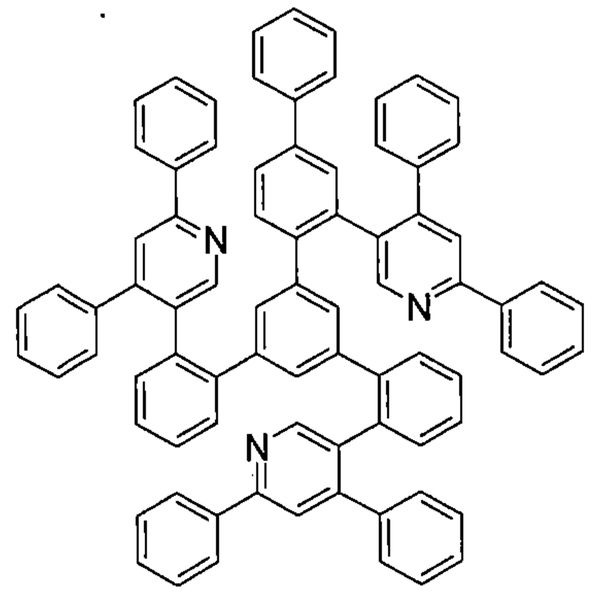
實施例 L270：

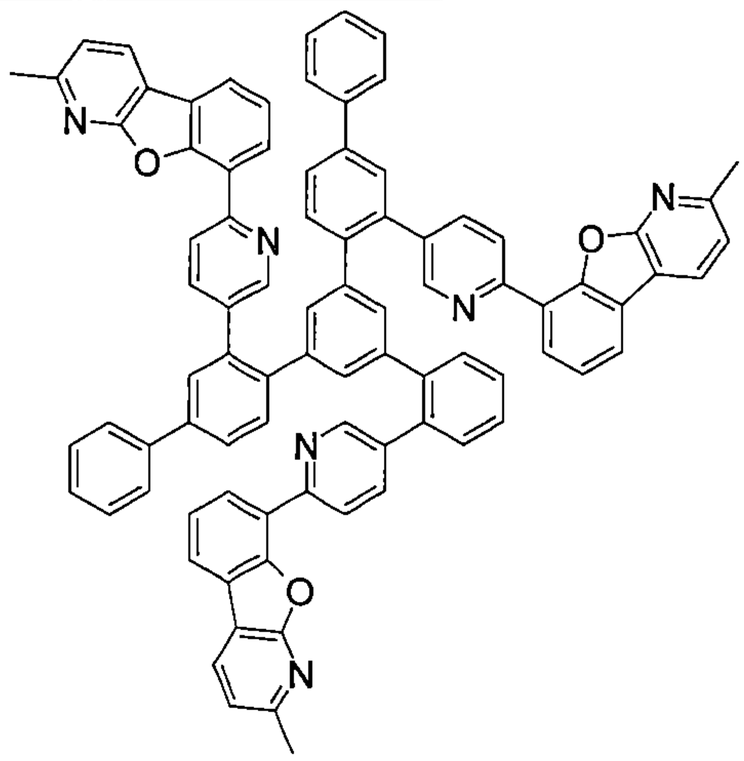


[0240] 程序係根據實施例 L2。使用 12.0 g (20 mmol) 之 S660 及 19.7 g (70 mmol)之 S22，剩餘的其他成份係依比例調整。產量：10.7g (13 mmol)，65%。純度：約 98%(根據 ^{1}H-NMR)。

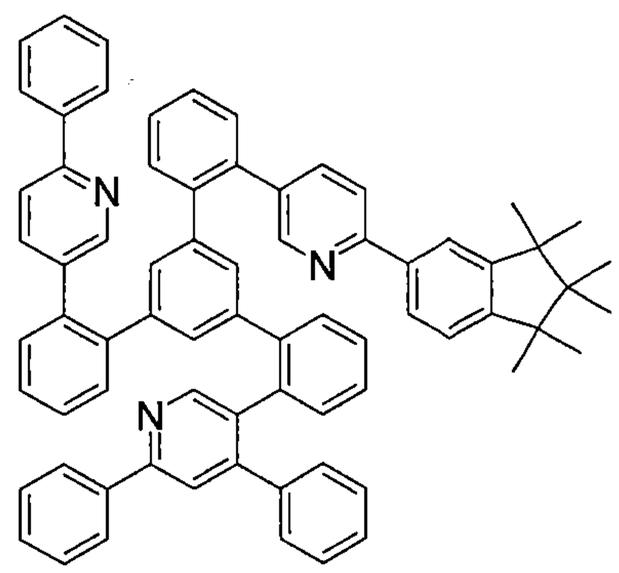
[0241] 依類似的方式，可合成得下列化合物：

實施例	反應物	產物	產率
L271	S661 S103		69 %
L272	S662 S121		60 %

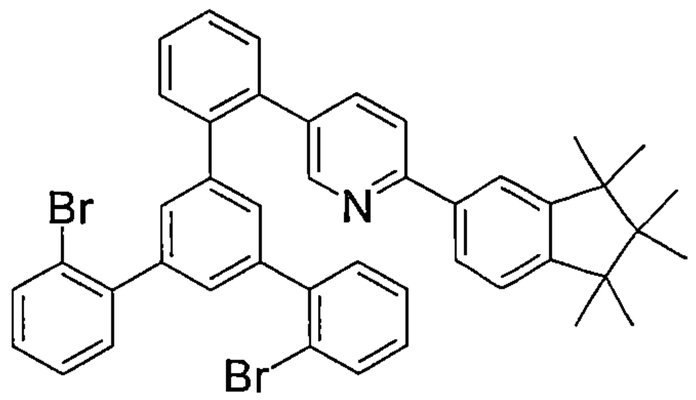
L273	S663 S118		65 %
L274	S664 S627		70 %
L275	S665 S93		49 %
L276	S666 S36		64 %

L277	S667 S60		71 %

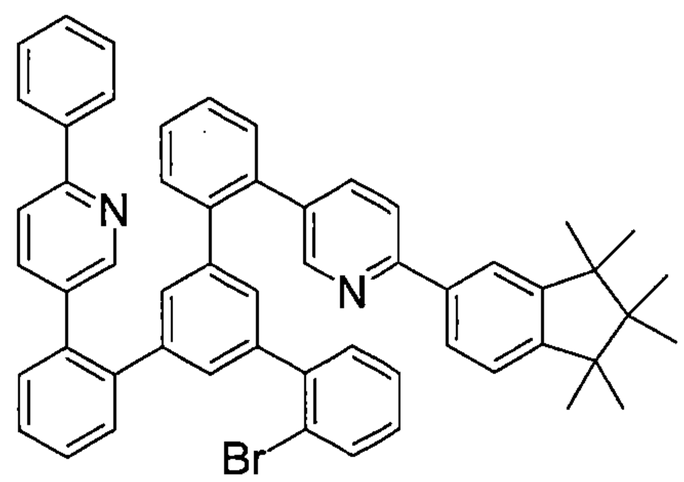
實施例 L59：



a) L59-中間物 1 = L39-中間物 1



b) L59-中間物 2



[0242] 在非常充分攪拌下，將 74.2 g (100 mmol)之 L59-中間物 1、28.1 g (100 mmol)之 2-苯基-5-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷-2-基)吡啶，S22(在下文中亦稱為硼酸酯 2)、31.8 g (300 mmol)之碳酸鈉、1.2 g (1 mmol)之肆(三苯基膦基)鈀(0)、300 ml 甲苯、100 ml 乙醇及 200 ml 之水的混合物加熱回流 24 小時。冷卻後，移出水相並且將有機相濃縮至乾。將棕色的泡沫狀物納入 300 ml 乙酸乙酯並且令其過濾通過經乙酸乙酯預漿化的矽膠床(直徑 15 cm，長度 20 cm)，以便移出棕色成份。接著，在矽膠上，對泡沫狀物進行層析二次(正庚烷：乙酸乙酯 5：1)。產量：29.4g (36 mmol)，36%。純度：約 95%(根據 ^{1}H-NMR)。

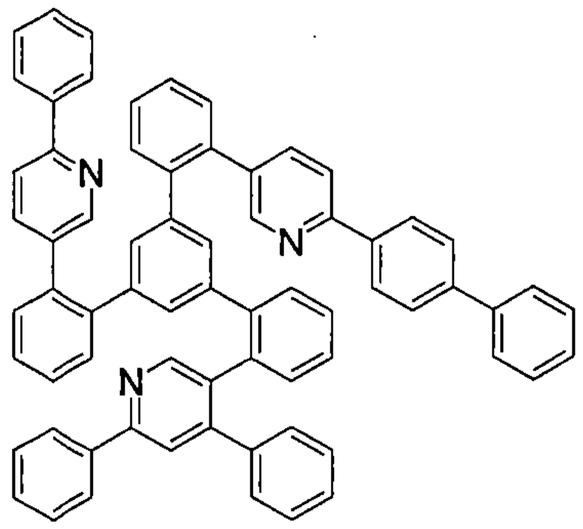
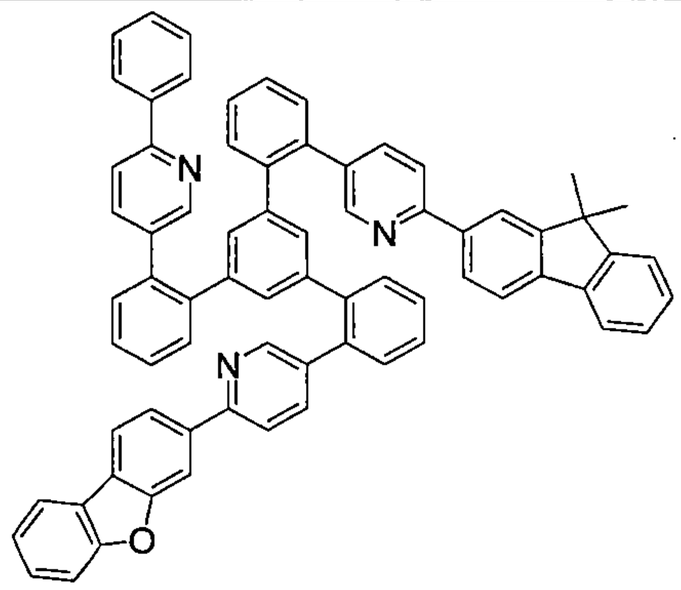
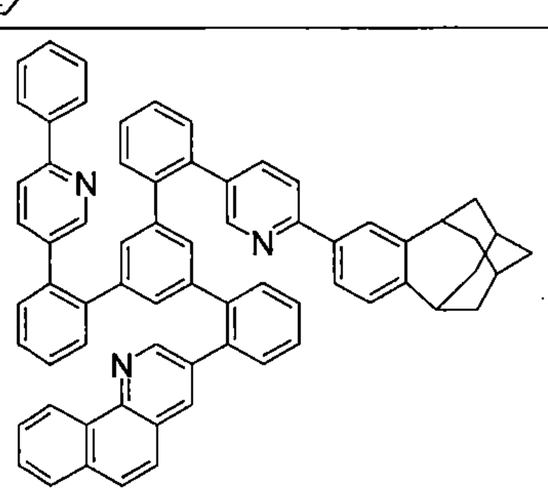
c) L59

[0243] 在非常充分攪拌下，將 24.5 g (30 mmol)之 L59-中間物 2、22.5 g (40 mmol)之 2,4-二苯基-5-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷-2-基)吡啶，S36(在下文中亦稱為硼酸酯 3)、10.6 g (100 mmol)之碳酸鈉、633 mg (0.6 mmol)之肆(三苯基膦基)鈀(0)、100 ml 甲苯、70 ml

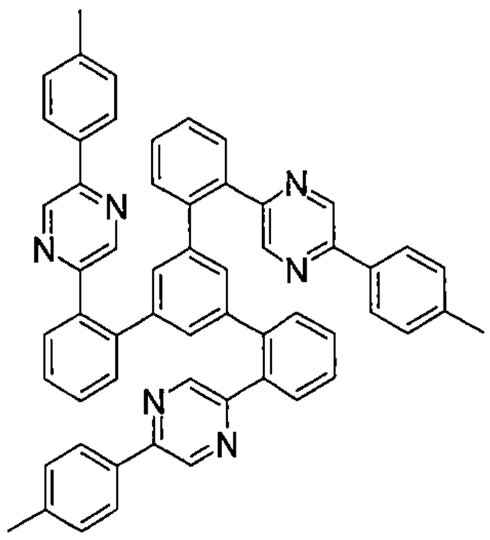
乙醇及 150 ml 水的混合物加熱回流 24 小時。24 小時後，添加 100 ml 之 5 重量%乙醯基半胱胺酸水溶液，於回流下，將該混合物攪拌另外 16 小時且令其冷卻，移除水相並且將有機相濃縮至乾。將棕色泡沫狀物納入 300 ml 乙酸乙酯並且令其過濾通過經乙酸乙酯預漿化的矽膠床(直徑 15 cm，長度 20 cm)，以便去除棕色成份。在濃縮至 100 ml 之後，於非常充份的攪拌下，將該溶液逐滴地添加至 500 ml 甲醇中，在該過程中，有米色固體沉澱出來。抽氣過濾出該固體，用甲醇(每次 100 ml)清洗二次並且於減壓下乾燥。再次重覆該再沉澱程序。接著，於矽膠上，對該泡沫狀物進行層析二次(正庚烷：乙酸乙酯 3：1)。產量：15.4g (16 mmol)，53%。純度：約 99.0%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0244] 剩餘的第二個成份常係二取代產物及/或是去溴化的二取代產物。純度足以將該配位基用於鄰金屬化反應。若需要，配位基可藉由重複的矽膠層析法(正庚烷或環己烷或甲苯與乙酸乙酯的組合)，而進一步純化。另外，可令配位基自乙酸乙酯(視需要添加甲醇或乙醇)再結晶析出。具有小於約 1000-1200 g/mol 之莫耳質量的配位基可在高真空(壓力約 10^{-5} 毫巴)下進行庫格羅荷昇華。

[0245] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	溴化物 硼酸/酯 1、2及3	產物	產率
L60	S50 S22 S24 S36		11 %
L61	S50 S22 S26 S27		10 %
L62	S50 S22 S33 S40		13 %

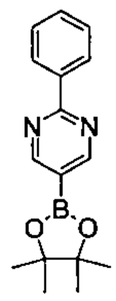
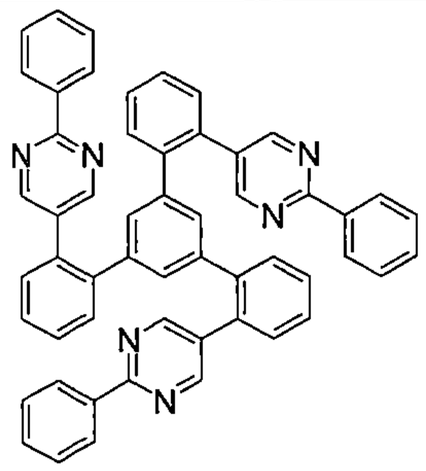
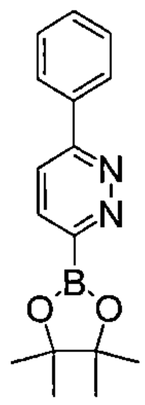
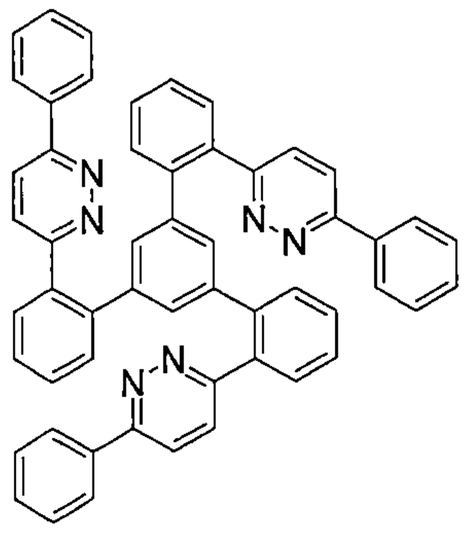
實施例 L65：

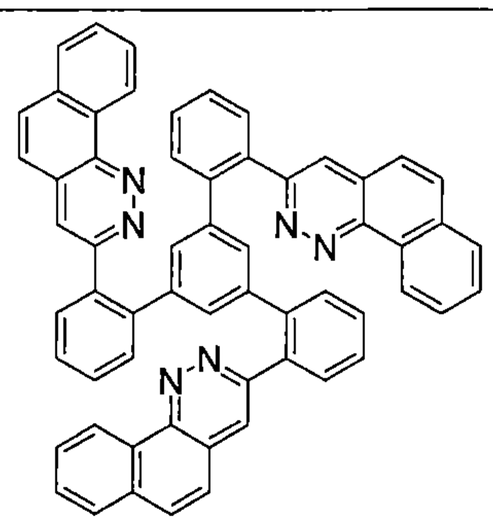


[0246] 依與實施例 L1 類似的程序，用 103.7 g (350

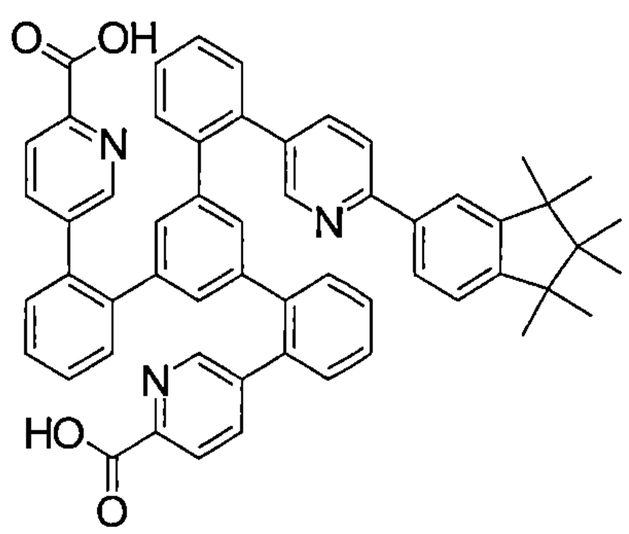
mmol)之 2-(4-甲基苯基)-5-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷-2-基)吡嗪[1402172-34-2]取代 S21。純化：在來自鈴木偶合反應的有機相濃縮後，將該棕色泡沫狀物納入 300 ml 之二氯甲烷：乙酸乙酯(8：1，v/v)的混合物並且令其過濾通過經二氯甲烷：乙酸乙酯(8：1，v/v)預漿化的矽膠床(直徑 15 cm，長度 20 cm)，以便去除棕色成份。濃縮後，令剩餘的泡沫狀物自 600 ml 乙酸乙酯再結晶析出三次，然後於高真空(壓力約 10^{-5} 毫巴，溫度 290℃)下進行庫格羅荷昇華。產量：38.9g (48 mmol)，48%。純度：約 99.5%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0247] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	溴化物 / 硼酸或酯	產物	產率
L66	S50  [1264510-78-2]		53 %
L67	S50  [1258867-70-7]		46 %

L110	S50 S61		63 %

實施例 L68：



a) L68 中間物 1 = L39-中間物 1

製備參見 L39。

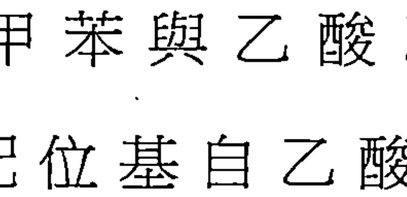
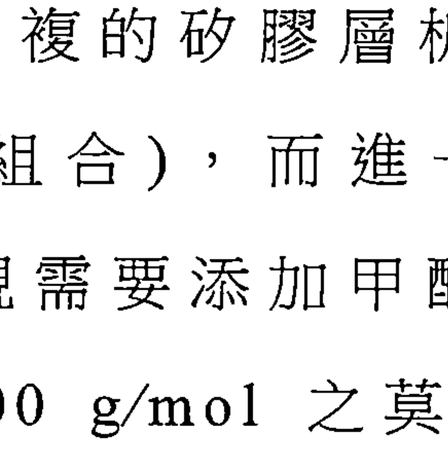
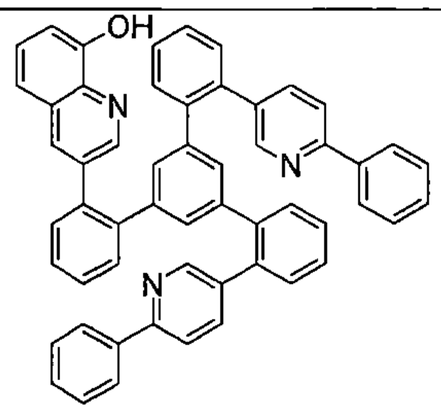
b) L68:

[0248] 在非常充分的攪拌下，將 22.3 g (30 mmol)之 L68-中間物 1、22.5 g (80 mmol)之 5-硼酸基-2-吡啶羧酸 [913836-11-0](在下文中亦稱為硼酸酯 2)、63.6 g(600 mmol)之碳酸鈉、3.5g(3 mmol)之肆(三苯基膦基)鈀(0)、600 ml 甲苯、200 ml 乙醇以及 400 ml 水的混合物加熱回流 24 小時。冷卻後，藉由添加 10 N 氫氯酸，將該混合物小心地中和，移出水相並且用 200 ml 乙酸乙酯進行再萃取，令合併的有機相過濾通過矽藻土，然後予以濃縮至

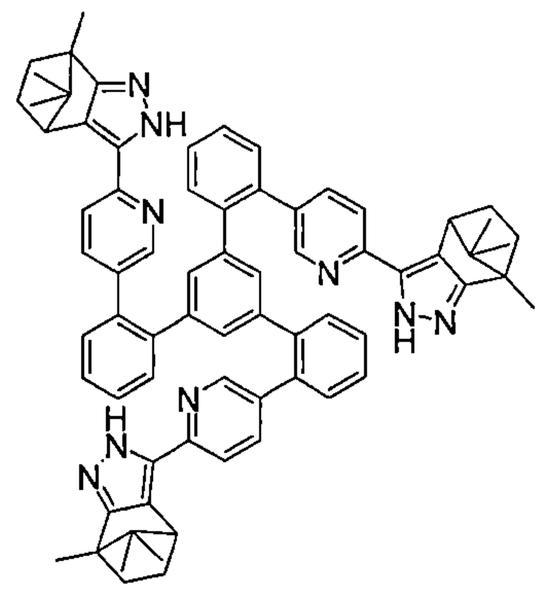
乾。令殘留物自 DMF(添加了乙醇)再結晶析出三次，然後自乙腈再結晶析出二次。產量：10.7g (13 mmol)，43%。純度：約 99.0%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0249] 剩餘的第二個成份常係二取代產物及/或是去溴化的二取代產物。純度足夠將該配位基用於鄰金屬化反應。若需要，配位基可藉由重複的矽膠層析法(正庚烷或環己烷或甲苯與乙酸乙酯的組合)，而進一步純化。另外，可令配位基自乙酸乙酯(視需要添加甲醇或乙醇)再結晶析出。具有小於約 1000-1200 g/mol 之莫耳質量的配位基可在高真空(壓力約 10^{-5} 毫巴)下進行庫格羅荷昇華。

[0250] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	溴化物 硼酸/酯 1 及 2	產物	產率
L69	S50  1 x [913836-11-0] 2 x S22		26 %
L70	S50 1 x S56 2 x S22		21 %

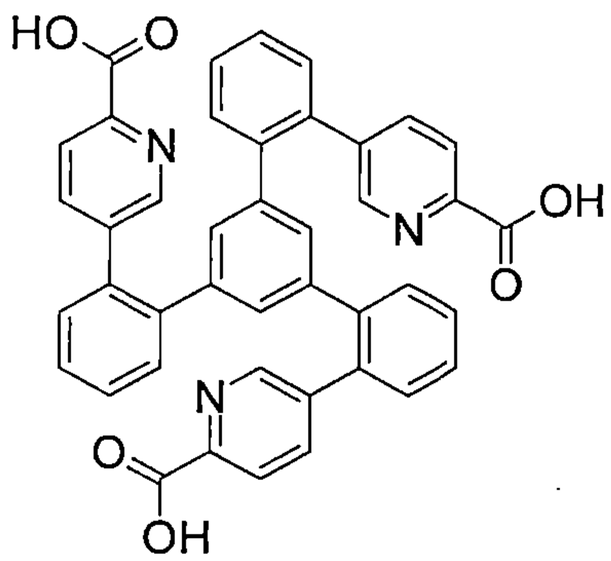
實施例 L280：



[0251] 將 15.2 g (100 mmol)之(1R)-(+)-樟腦[464-49-3]於 100 ml 之 THF 所形成的溶液，逐滴地添加至 2.4 g (100 mmol)之氫化鈉於 200 ml THF 所形成之已充分攪拌、冷卻至 0℃的懸浮液中(小心：有氫冒出)。於 0℃下攪拌了 15 分鐘且於室溫下攪拌了另外 30 分鐘之後，令該反應混合物與 21.4 g(30 mmol)之 L124 摻和，然後，於回流下攪拌 5 小時。冷卻後，藉由小心地添加 5 重量%氫氯酸至達 pH=8，來執行驟熄。用 300 ml 水及 300 ml 乙酸乙酯增量該混合物，移出有機相，用乙酸乙酯(每次 200 ml)萃取水相三次，並且將有機相合併並且用 300 ml 水清洗二次，用 300 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，然後，令其經硫酸鎂乾燥。將去除乙酸乙酯後所得到的黃色油狀物溶於 200 ml 乙醇中，在攪拌的同時，逐滴添加 21.0 ml(150 mmol)肼水合物，然後，將該混合物加熱回流 16 小時。冷卻後，於減壓下移除溶劑，並且將殘留物溶於 500 ml 乙酸乙酯，用 300 ml 水清洗二次並且用 300 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次，然後令其經硫酸鎂乾燥。令移除溶劑後所得到的殘留物自乙腈/乙酸乙酯再結晶析出二次。產

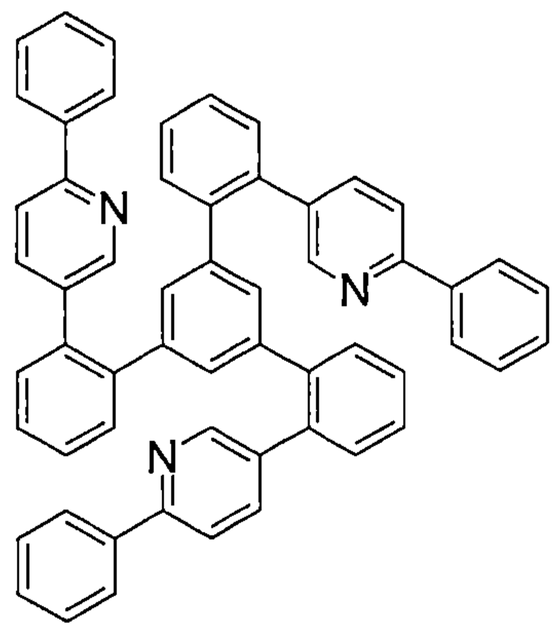
量：14.6g (13.8 mmol)，46%。純度：約 97.0%(根據 ^{1}H-NMR)。

實施例 L290：



[0252] 將 71.2 g (100 mmol)之 L124、22.4 g (400 mmol)之 KOH、400 ml之乙醇及 100 ml 水的混合物加熱回流 8 小時。於減壓下實質地去除溶劑，添加 300 ml 水並且用乙酸將該混合物酸化至 pH 5-6。用二氯甲烷(每次 200 ml)萃取該混合物五次並且令合併的萃出物經硫酸鎂乾燥。去除溶劑後所得到的粗製產物未進一步純化即進行轉化。產量：63.6g (95 mmol)，92%。純度：約 95.0%(根據 ^{1}H-NMR)。

實施例 L2：藉由炔類之環三聚合的製備



[0253] 將 1.8 g(10 mmol)之二碳基環戊二烯基鈷[12078-25-0]添加至 25.5 g (100 mmol)之 S680 於 200 ml 二噁烷所形成的溶液中，並且將該混合物加熱回流三天。冷卻後，於減壓下去除溶劑，並且將殘留物納入二氯甲烷並且令其過濾通過預漿化的矽膠床。濃縮後，令剩餘的泡沫狀物自 200 ml 乙酸乙酯(添加有 100 ml 沸騰的甲醇)再結晶析出，然後，自 400 ml 純乙酸乙酯第二次再結晶析出，接著於高真空(壓力約 10^{-5} 毫巴，溫度 280℃)下進行庫格羅荷昇華。產量：20.7g (27 mmol)，81%。純度：約 99.5%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0254] 依類似的方式，可由 S681 至備得 L111；產率：77%。

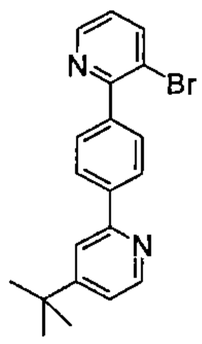
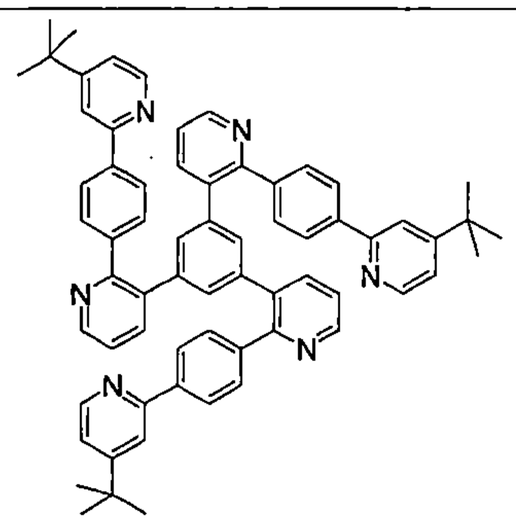
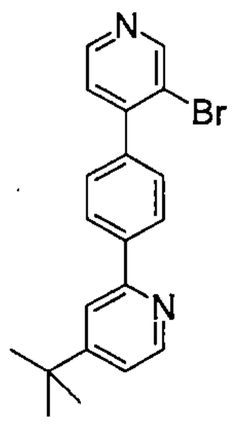
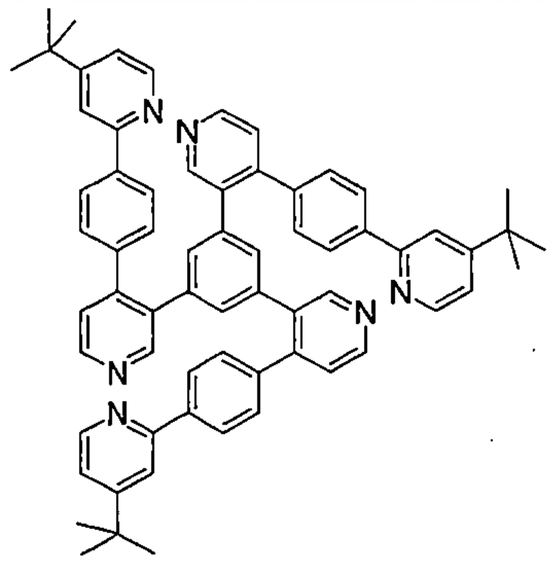
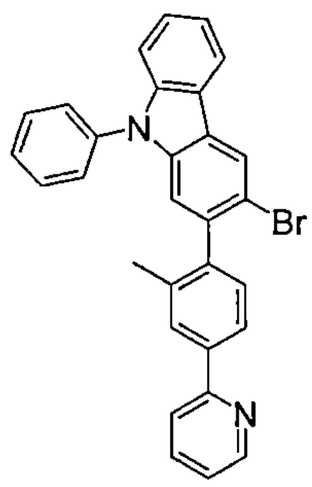
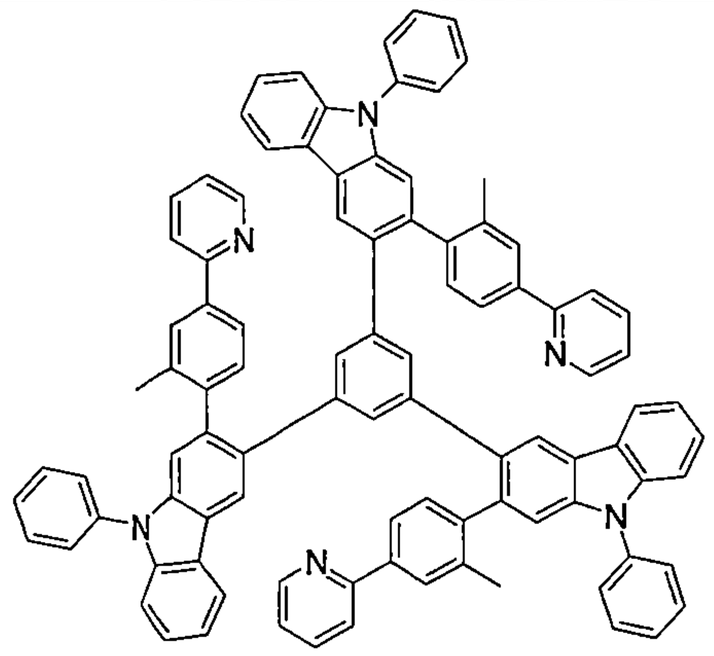
實施例 L2：

由 2,2',2''-(1,3,5-次苯基)參[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷的製備

[0255] 依實施例 L2，變型 B 的程序。使用 45.6 g (100 mmol) of 2,2',2''-(1,3,5-次苯基)參[4,4,5,5-四甲基-

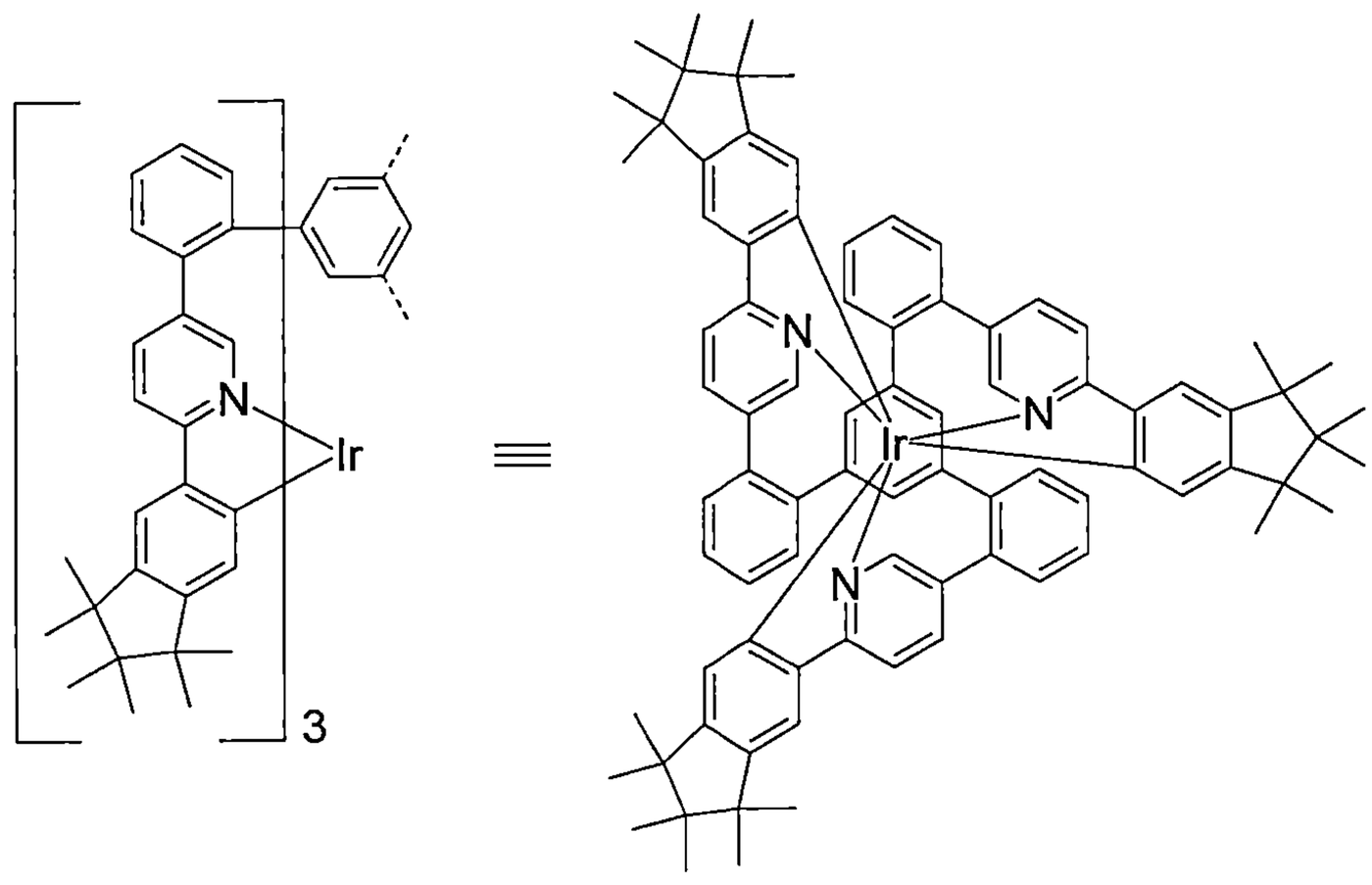
1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷[365564-05-2]及 96.2 g (310 mmol)之 S200；剩餘的其他成份係依比例調整。產量：52.1g (68 mmol)，68%。純度：約 98%(根據 ^{1}H-NMR)。

[0256] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	硼酸酯溴化物	產物	產率
L300	365564-05-2  S222		41 %
L301	365564-05-2  S223		62 %
L302	365564-05-2  S224		60 %

C：金屬錯合物的合成–部份 1：

實施例 Ir(L1)：

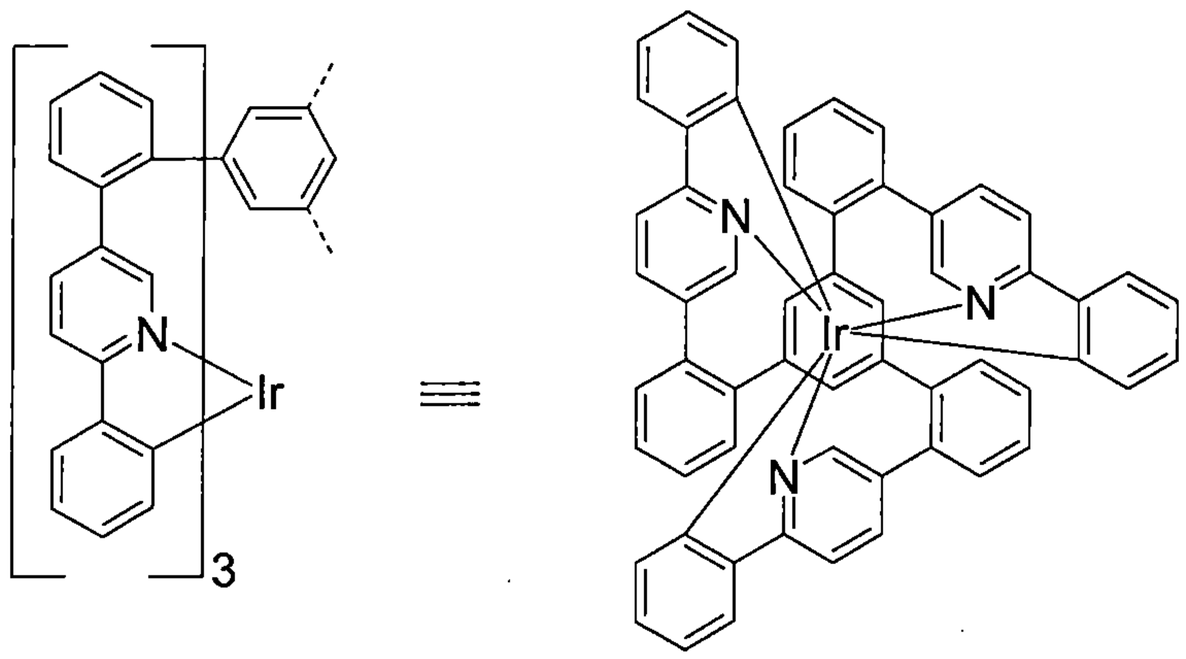


變型 A：

[0257] 將 11.39 g (10 mmol)之配位基 L1、4.90 g (10 mmol)之參乙醯基丙酮基銥(III) [15635-87-7]及 120 g 氫醌[123-31-9]的混合物先裝填入 500 ml 雙頸圓底燒瓶(裝備有玻璃套管磁芯)。該燒瓶配備了水分離器(供密度低於水的介質所用)以及空氣冷凝器(帶有氬圍包)。將該燒瓶置於金屬加熱浴內。經由氬氣圍包系統，由頂部開始沖洗裝置 15 分鐘，讓氬氣由該雙頸燒瓶的側頸流出去。通過雙頸燒瓶的側頸，將玻璃套管 Pt-100 熱電偶導入燒瓶並且讓末端剛好位於磁攪拌棒核心的上方。然後，用家庭用鋁箔紙寬鬆地纏繞數圈，使該裝置絕熱，該絕熱係執行上到水分離器的垂直上升管。然後，使用加熱的實驗攪拌器系統，將該裝置快速加熱至 250-260℃(使用浸入在熔化之已攪拌反應混合物內的 Pt-100 熱感器測量)。在接下來的 1.5

小時期間，將該反應混合物維持在 250-260℃，於該期間有少量的冷凝液蒸餾出，將其收集於水分離器內。冷卻後，將熔融的餅狀物機械粉碎並且藉由與 500 ml 甲醇一起煮沸進行萃取。令此等所得到的米色懸浮液過濾通過雙端濾片(double-ended frit)，並且用 50 ml 甲醇清洗該米色的固體一次，然後，於減壓下進行乾燥。粗製產量：定量。將此等所得到的固體溶於 200 ml 二氯甲烷並且於黑暗中、排除空氣的情況下，令其過濾通過約 1 kg 之經二氯甲烷預漿化的矽膠(管柱直徑約 18 cm)，將黑色的成份留在起點。截出核心級份並且於旋轉式蒸發器上進行濃縮，同時連續地逐滴添加甲醇，直到結晶析出為止。在藉由抽氣取出後，用少量甲醇清洗並且於減壓下乾燥，在小心排除空氣及光的情況下，藉由使用甲苯/乙腈 3：1(v/v)進行連續熱萃取五次以及使用乙酸乙酯進行熱萃取二次(在各情況下，起始加料的量係約 150 ml，萃取套筒：Whatman 之纖維素製標準 Soxhlet 套筒)，進一步純化該橘色產物。最後，在 330℃、高真空下，對產物進行熱處理。產量：11.5g (8.4 mmol)，84%。純度：> 99.9%(根據 HPLC)。

實施例 Ir(L2)：



變型 B：

[0258] 依與 Ir(L1)類似的程序。粗製產量：定量。將此等所得到的固體溶於 1500 ml 二氯甲烷並且於黑暗中、排除空氣的情況下，令其過濾通過約 1 kg 之經二氯甲烷預漿化的矽膠(管柱直徑約 18 cm)，將黑色的成份留在起點。截出核心級份並且於旋轉式蒸發器上予以實質地濃縮，同時連續地逐滴添加甲醇，直到結晶析出為止。在藉由抽氣取出後，用少量甲醇清洗並且於減壓下乾燥，在小心排除空氣及光的情況下，藉由使用甲苯/乙腈 3：1(v/v)進行連續熱萃取五次以及使用乙酸乙酯進行熱萃取二次(在各情況下，起始加料的量係約 150 ml，萃取套筒：Whatman 之纖維素製標準 Soxhlet 套筒)，進一步純化該黃色產物。最後，於高真空(壓力約 10^{-5} 且溫度約 380℃)下，對該產物進行分昇華二次。產量：7.74g (8.1 mmol)，81%。純度：> 99.9%(根據 HPLC)。

變型 C：

[0259] 依與 Ir(L2)變型 B 類似的程序，但使用 300

ml 乙二醇[111-46-6]而非 120 g 氫醌並且混合物係於 225 ℃下攪拌 16 小時。在冷卻至 70℃後，用 300 ml 乙醇稀釋該混合物，抽氣(P3)過濾出固體，用乙醇(每次 100 ml)清洗三次，然後於減壓下乾燥。如變型 B 所述地進行進一步純化。產量：7.35g (7.7 mmol)，77%。純度：> 99.9%(根據 HPLC)。

變型 C*：

[0260] 依與 Ir(L2)變型 B 類似的程序，但使用 300 ml 乙二醇[107-21-1]而非 120 g 氫醌並且混合物係於回流下攪拌 24 小時。在冷卻至 70℃後，用 300 ml 乙醇稀釋該混合物，抽氣(P3)過濾出固體，用乙醇(每次 100 ml)清洗三次，然後於減壓下乾燥。如變型 B 所述地進行進一步純化。產量：7.54g (7.9 mmol)，79%。純度：> 99.9%(根據 HPLC)。

變型 D：

[0261] 依與 Ir(L2)變型 B 類似的程序，但使用 3.53 g(10 mmol)之氯化銥(III) x n H_2O(n 係約 3)而非 4.90 g (10 mmol)之參乙醯基丙酮基銥(III) [15635-87-7]且使用 300 ml 乙二醇[111-46-6]而非 120 g 氫醌並且混合物係於 225 ℃下攪拌 16 小時。在冷卻至 70℃後，用 300 ml 乙醇稀釋該混合物，抽氣(P3)過濾出固體，用乙醇(每次 100 ml)清洗三次，然後於減壓下乾燥。如變型 B 所述地進行進一步

純化。產量：5.64g (5.9 mmol)，59%。純度：> 99.9%(根據 HPLC)。

變型 E：參-碳烯錯合物

[0262] 於 30℃下，將 20 mmol 之碳烯配位基與 60 mmol 之 Ag_2O 於 300 ml 二噁烷所形成的懸浮液攪拌 12 小時。然後添加 10 mmol 之$[Ir(COD)Cl]_2$ [12112-67-3]並且將該混合物加熱回流 8 小時。趁該混合物還熱的時候，過濾出固體並且用熱二噁烷(每次 50 ml)予以清洗，將濾液合併並且於減壓下濃縮至乾。於鹼性鋁礬土上，使用乙酸乙酯/環己烷或甲苯，對此等所得到的粗製產物進行層析。在小心排除空氣及光的情況下，藉由使用乙腈進行連續熱萃取五次以及使用乙酸乙酯/甲醇進行熱萃取二次(在各情況下，起始加料的量係約 200 ml，萃取套筒：Whatman 之纖維素製標準 Soxhlet 套筒)，進一步純化該產物。最後，於高真空下，該產物進行昇華及/或熱處理。純度：> 99.8%(根據 HPLC)。

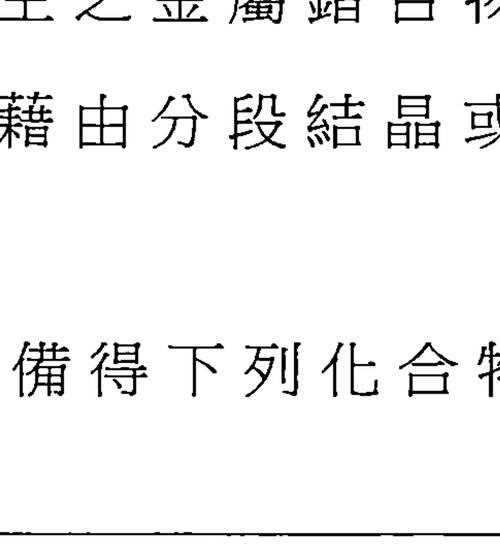
變型 F：與混合苯基吡啶及碳烯配位組的錯合物

[0263] 依與變型 A 類似的程序，但添加 2.5 g (20 mmol)之 4-二甲胺基吡啶[112258-3]及 2.3 g (10 mmol)之氧化銀(I) [20667-12-3]至反應混合物。

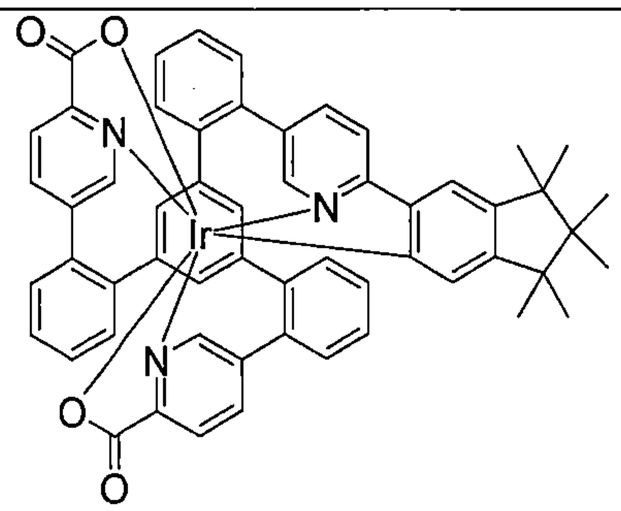
[0264] 所得到的金屬錯合物通常係呈 Λ 與 Δ 異構物/鏡像異構物之 1：1 混合物。下文中所舉出之錯合物的鏡

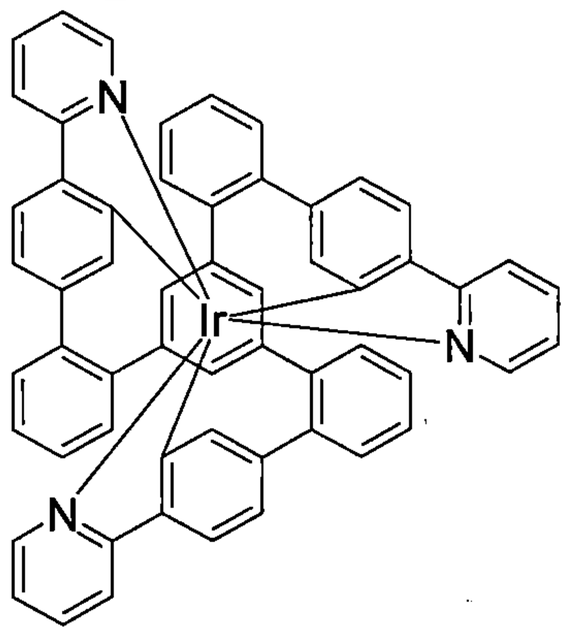
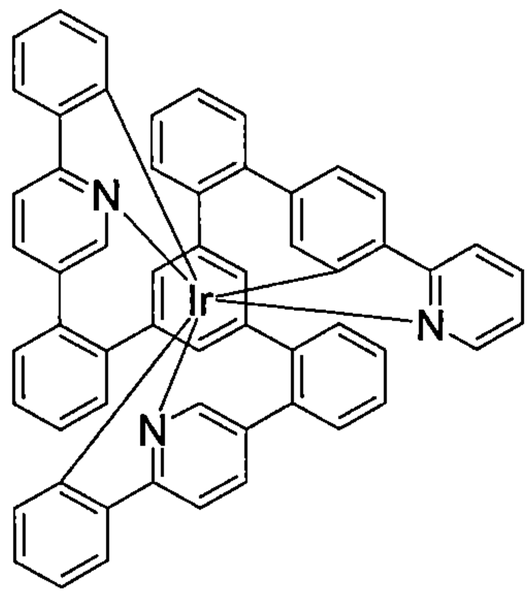
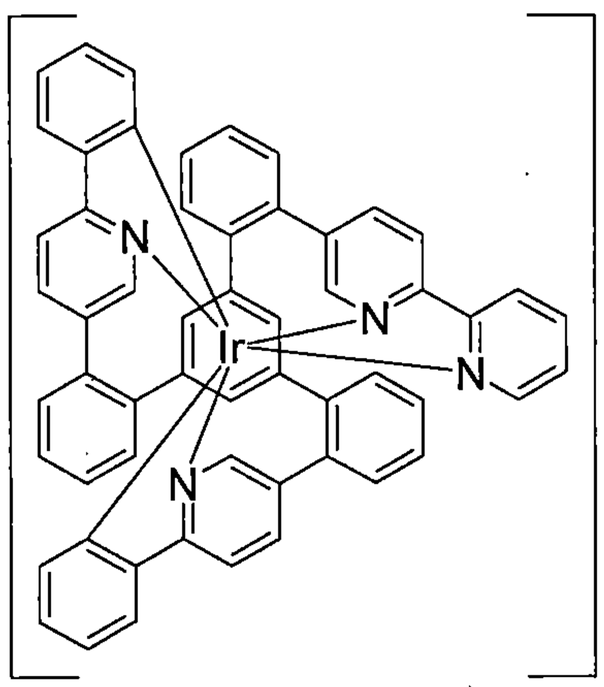
像通常係僅顯示一個異構物。若使用具有三個不同子配位基之配位基，或使用掌性配位基作為消旋物，則衍生之金屬錯合物係以非鏡像異構物混合物的形式得到。彼等可藉由分段結晶或藉由層析方式加以分離。若掌性配位基係以鏡像異構純的形式來使用，則衍生之金屬錯合物係以非鏡像異構物混合物的形式得到，其藉由分段結晶或層析的分離導致產生純的鏡像異構物物。

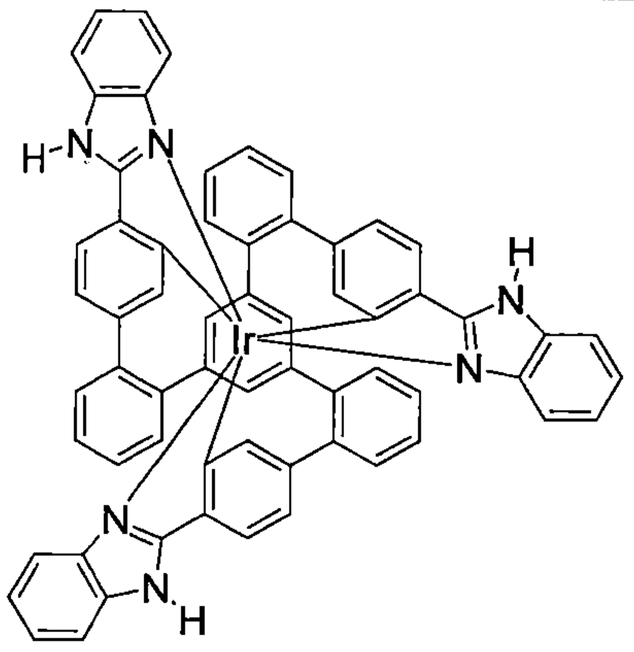
[0265] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

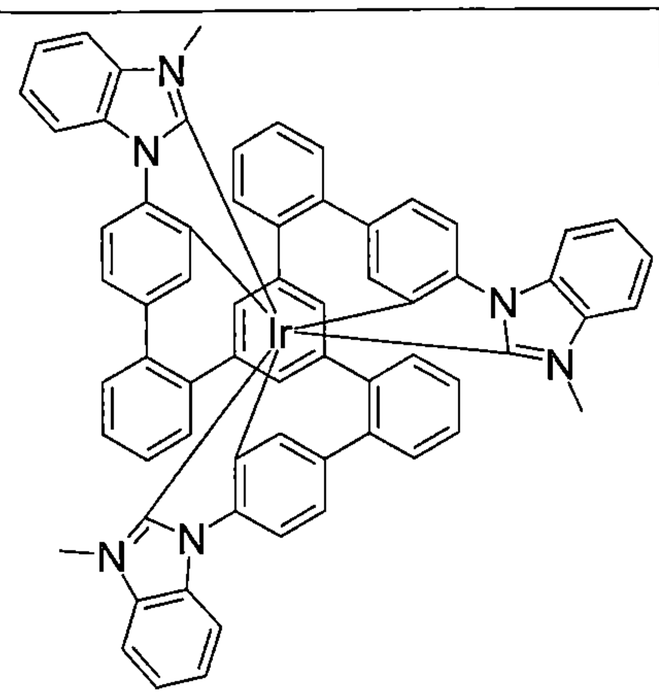
實施例	配位基 金屬合成 子*	產物	變型 反應時間* 反應溫度* 萃取劑*	產率
Rh(L2)	L2 $Rh(acac)_3$ 14284- 92-5	Rh(L2)	 B	56 %
Ir(L3)	L3	Ir(L3)	A C	76 % 78 %
Ru(L3)	L3 $RuCl_3$ * 3H2O 13815- 94-6	Ru(L3)	B	48 %
Ir(L4)	L4	Ir(L4)	A C	72 % 69 %
Ir(L5)	L5	Ir(L5)	A	64 %
Ir(L6)	L6	Ir(L6)	A	71%
Ir(L7)	L7	Ir(L7)	A	70 %
Ir(L8)	L8	Ir(L8)	A	63 %
Ir(L9)	L9	Ir(L9)	A	69 %
Ir(L10)	L10	Ir(L10)	A D	77 % 51 %

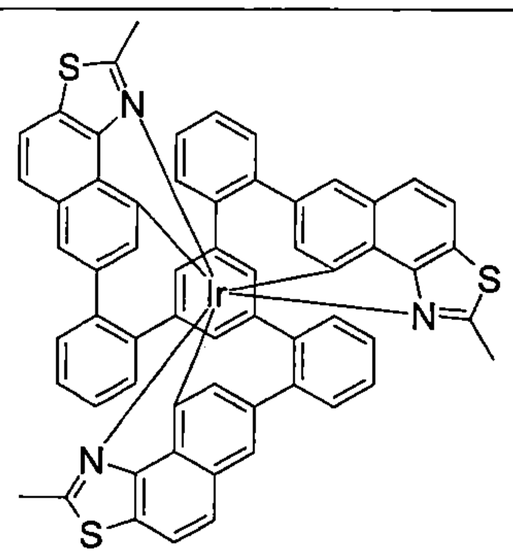
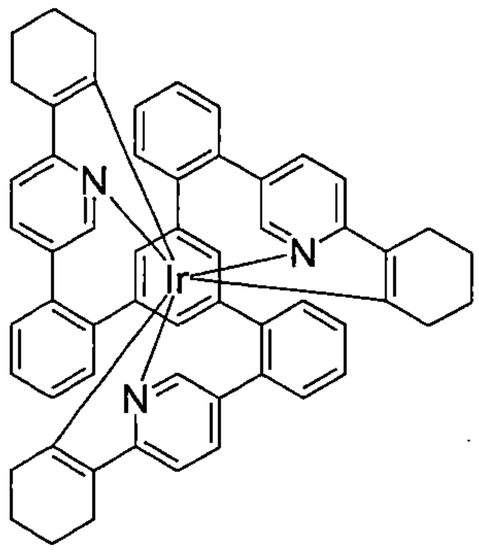
Ir(L11)	L11	Ir(L11)	A	74 %
Ir(L12)	L12	Ir(L12)	A	69 %
Ir(L13)	L13	Ir(L13)	A	75 %
Ir(L14)	L14	Ir(L14)	B 鄰二甲苯	80 %
Ir(L15)	L15	Ir(L15)	A	78 %
Ir(L16)	L16	Ir(L16)	A	74 %
Ir(L17)	L17	Ir(L17)	A	77 %
Ir(L18)	L18	Ir(L18)	A	54 %
Ir(L19)	L19	Ir(L19)	B 12 小時 鄰二甲苯	67 %
Ir(L20)	L20	Ir(L20)	B 10 小時 260 ℃	51 %
Ir(L21)	L21	Ir(L21)	B 16 小時 鄰二甲苯	59 %
Ir(L22)	L22	Ir(L22)	B 16 小時	62 %
Ir(L23)	L23	Ir(L23)	B 16 小時 270 ℃	54 %
Ir(L24)	L24	Ir(L24)	A	67 %
Ir(L25)	L25	Ir(L25)	A	69 %
Ir(L26)	L26	Ir(L26)	A	73 %
Ir(L27)	L27	Ir(L27)	B	64 %
Ir(L28)	L28	Ir(L28)	B	76 %
Ir(L29)	L29	Ir(L29)	A	71 %
Ir(L30)	L30	Ir(L30)	A	51 %
Ir(L31)	L31	Ir(L31)	A	55 %
Ir(L32)	L32	Ir(L32)	A C	70 % 71 %
Ir(L33)	L33	Ir(L33)	A	38 %
Ir(L34)	L34	Ir(L34)	B	42 %
Ir(L35)	L35	Ir(L35)	B	68 %
Ir(L36)	L36	Ir(L36)	B	65 %
Ir(L37)	L37	Ir(L37)	B	70 %
Ir(L38)	L38	Ir(L38)	B	66 %
Ir(L39)	L39	Ir(L39)	A	61 %
Ir(L40)	L40	Ir(L40)	A	58 %
Ir(L41)	L41	Ir(L41)	B	69 %
Ir(L42)	L42	Ir(L42)	B	64 %
Ir(L43)	L43	Ir(L43)	B	64 %
Ir(L44)	L44	Ir(L44)	B	59 %
Ir(L45)	L45	Ir(L45)	B	66 %

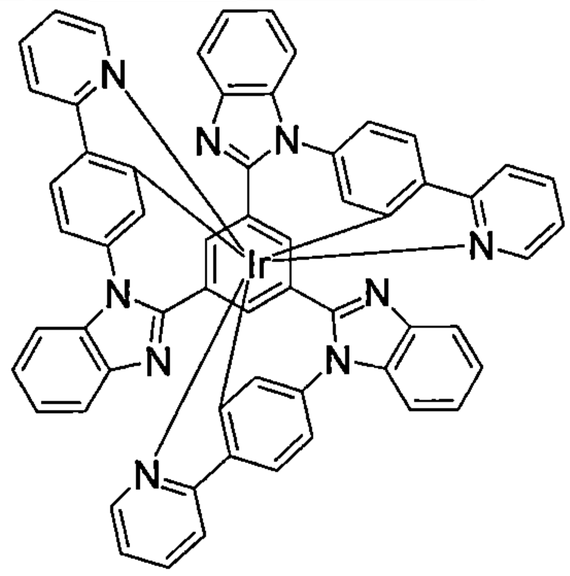
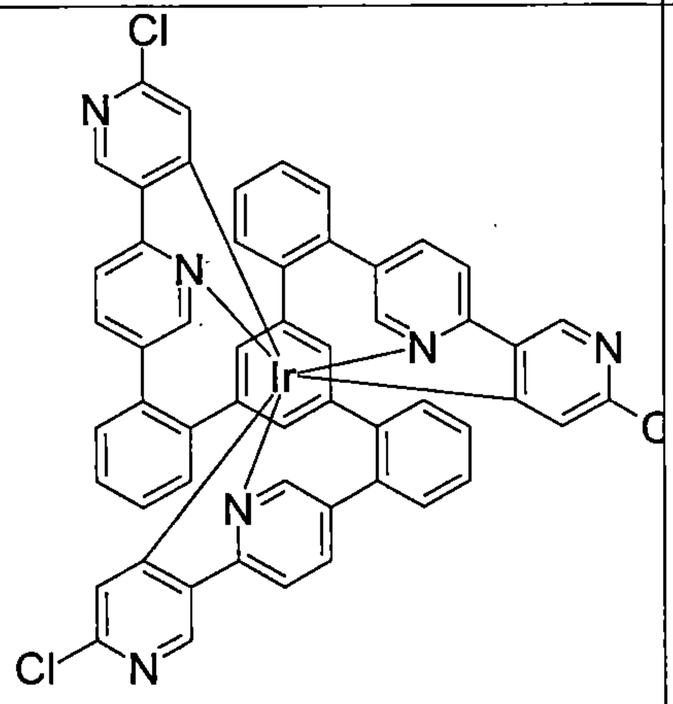
Ir(L46)	L46	Ir(L46)	B D	70 % 56 %
Ir(L47)	L47	Ir(L47)	B 環己烷:甲苯(1:1, v/v)	59 %
Ir(L48)	L48	Ir(L48)	B	61 %
Ir(L49)	L49	Ir(L49)	B	64 %
Ir(L50)	L50	Ir(L50)	B	67 %
Ir(L51)	L51	Ir(L51)	B	69 %
Rh(L51)	L51 $Rh(acac)_3$ 14284-92-5	Rh(L51)	B	60 %
Ir(L52)	L52	Ir(L52)	B 環己烷:甲苯(1:1, v/v)	60 %
Ir(L53)	L53	Ir(L53)	B 環己烷:甲苯(1:1, v/v)	59 %
Ir(L54)	L54	Ir(L54)	B	66 %
Ir(L55)	L55	Ir(L55)	B	67 %
Ir(L56)	L56	Ir(L56)	B	70 %
Ir(L57)	L57	Ir(L57)	B	65 %
Ir(L58)	L58	Ir(L58)	B	53 %
Ir(L59)	L59	Ir(L59)	B 環己烷:甲苯(1:1, v/v) 非鏡像異構物混合物	60 %
Ir(L60)	L60	Ir(L60)	B 非鏡像異構物混合物	62 %
Ir(L61)	L61	Ir(L61)	B 環己烷:甲苯(1:1, v/v) 非鏡像異構物混合物	65 %
Ir(L62)	L62	Ir(L62)	B 非鏡像異構物	58 %
Ir(L63)	L63	Ir(L63)	B	68 %
Ir(L64)	L64	Ir(L64)	B	44 %
Ir(L65)	L65	Ir(L65)	B	39 %
Ir(L66)	L66	Ir(L66)	B	43 %
Ir(L67)	L67	Ir(L67)	B	40 %
Ir(L68)	L68	Ir(L68)	 C	67 %
Ir(L69)	L69	Ir(L69)	C	70 %

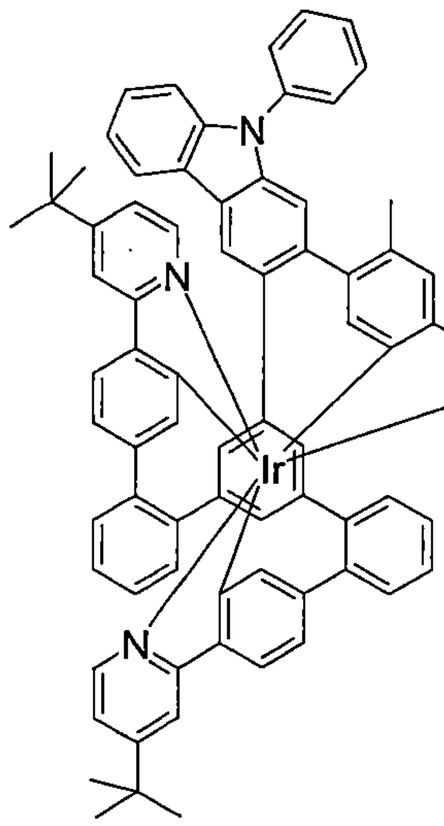
Ir(L70)	L70	Ir(L70)	C	65 %
Ir(L71)	L71	Ir(L71)	B	74 %
Rh(L71)	L71 $Rh(acac)_3$ 14284-92-5	Rh(L71)	B	70 %
Ir(L72)	L72	Ir(L72)	 B	74 %
Ir(L72)	L72	Ir(L72)	C*	68 %
Ir(L73)	L73	Ir(L73)	 B	58 %
Ir(L75)	L75	Ir(L75)	 D 添加 30 mmol 之 2,6-二甲基吡啶. 藉由自 DMF/乙腈再結晶析出的純化	34 %

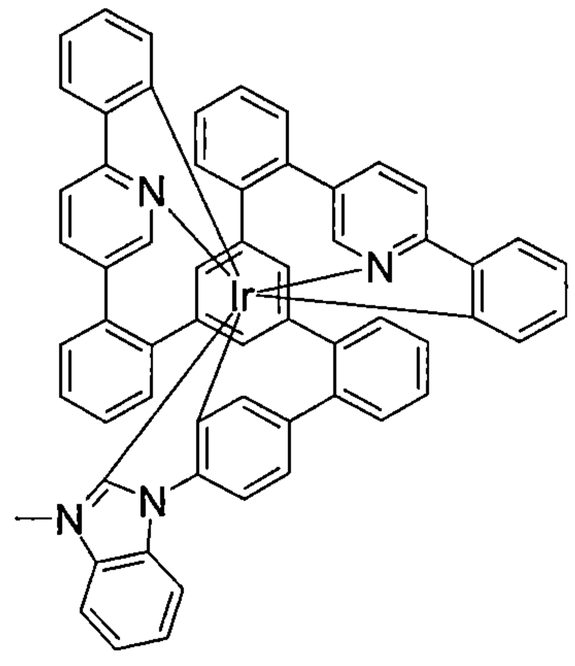
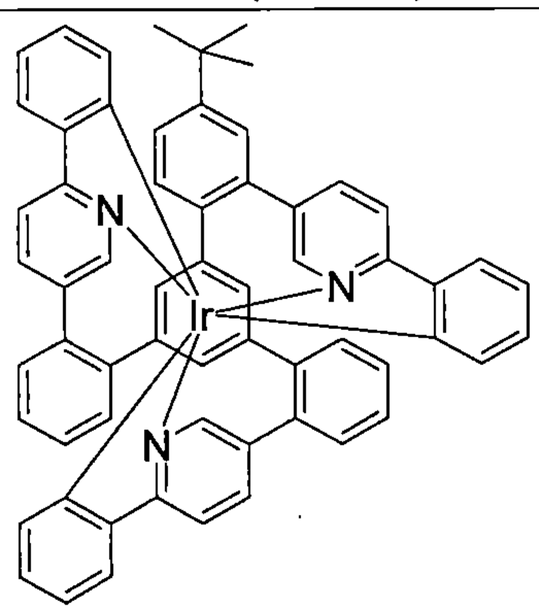
Ir(L77)	L77	Ir(L77)	B	70 %
Ir(L78)	L78	Ir(L78)	B	58 %
Ir(L79)	L79	Ir(L79)	B	61 %
Ir(L80)	L80	Ir(L80)	B	65 %
Ir(L81)	L81	Ir(L81)	B	67 %
Ir(L82)	L82	Ir(L82)	B	71 %
Ir(L83)	L83	Ir(L83)	B	65 %
Ir(L84)	L84	Ir(L84)	B	66 %
Ir(L85)	L85	Ir(L85)	B	58 %
Ir(L86)	L86	Ir(L86)	B	57 %
Ir(L87)	L87	Ir(L87)	B	61 %
Ir(L88)	L88	Ir(L88)	B	58 %
Ir(L89)	L89	Ir(L89)	B	58 %
Ir(L90)	L90	Ir(L90)	B	50 %
Ir(L95)	L95	Ir(L95)	B	55 %
Ir(L96)	L96	Ir(L96)	B	72 %
Ir(L97)	L97	Ir(L97)	 B 乙酸乙酯	30 %
Ir(L98)	L98	Ir(L98)	B 均三甲苯	66 %
Ir(L99)	L99	Ir(L99)	B	51 %
Ir(L100)	L100	Ir(L100)	B	40 %
Ir(L101)	L101	Ir(L101)	B	48 %
Ir(L102)	L102	Ir(L102)	B	63 %
Ir(L103)	L103	Ir(L103)	B	31 %
Ir(L104)	L104	Ir(L104)	A	34 %
Ir(L105)	L105	Ir(L105)	B	54 %
Ir(L106)	L106	Ir(L106)	B	67 %

Ir(L107)	L107	Ir(L107)	 E	39 %
Ir(L108)	L108	Ir(L108)	E	33 %
Ir(L109)	L109	Ir(L109)	E	27 %
Ir(L110)	L110	Ir(L110)	B	56 %
Ir(L111)	L111	Ir(L111)	B	85 %
Rh(L111)	L111 $Rh(acac)_3$ 14284-92-5	Rh(L111)	B	71 %
Ru(L111)	L111 $RuCl_3$ * 3H2O 13815-94-6	Ru(L111)	B	36 %
Ir(L112)	L112	Ir(L112)	B	81 %
Ir(L113)	L113	Ir(L113)	B 260 ℃/5 小時	61 %
Ir(L114)	L114	Ir(L114)	265 ℃/6 小時 B	58 %
Ir(L116)	L116	Ir(L116)	B 265℃ 2 小時 均三甲苯	40 %
Ir(L117)	L117	Ir(L117)	如 Ir(L116)	39 %
Ir(L118)	L118	Ir(L118)	如 Ir(L116) 非鏡像異構物 使用 DCM 在矽膠上 進行的層析分離	42 %
Ir(L119)	L119	Ir(L119)	如 Ir(L116)	58 %

Ir(L120)	L120	Ir(L120)	 如 Ir(L116)	66 %
Ir(L121)	L121	Ir(L121)	如 Ir(L116)	53 %
Ir(L122)	L122	Ir(L122)	如 Ir(L116)	59 %
Ir(L123)	L123	Ir(L123)	如 Ir(L116)	62 %
Ir(L125)	L125	Ir(L125)	B 255 ℃ 2.5 小時	66 %
Ir(L126)	L126	Ir(L126)	如 Ir(L125)	63 %
Ir(L127)	L127	Ir(L127)	B 乙酸乙酯	64 %
Ir(L128)	L128	Ir(L128)	如 Ir(L127)	58 %
Ir(L129	L129	Ir(L129	如 Ir(L127)	55 %
Ir(L130)	L130	Ir(L130)	B 甲苯	60 %
Ir(L131)	L131	Ir(L131)	B 均三甲苯	63 %
Ir(L132)	L132	Ir(L132)	如 Ir(L127)	36 %
Ir(L133)	L133	Ir(L133)	如 Ir(L131)	44 %
Ir(L134)	L134	Ir(L134)	如 Ir(L131)	40 %
Ir(L135)	L135	Ir(L135)	B 二氯甲烷	75 %
Ir(L136)	L136	Ir(L136)	 B 250℃ / 2 小時 乙酸乙酯	44 %
Ir(L137)	L137	Ir(L137)	如 Ir(L136)	51 %
Ir(L138)	L138	Ir(L138)	如 Ir(L136)	73 %
Ir(L139)	L139	Ir(L139)	如 Ir(L136)	70 %

Ir(L140)	L140	Ir(L140)	如 Ir(L97)	68 %
Ir(L141)	L141	Ir(L141)	如 Ir(L97)	61 %
Ir(L142)	L142	Ir(L142)	如 Ir(L97)	65 %
Ir(L143)	L143	Ir(L143)	如 Ir(L97)	37 %
Ir(L144)	L144	Ir(L144)	 B 鄰二甲苯	63 %
Ir(L145)	L145	Ir(L145)	如 Ir(L144)	55 %
Ir(L146)	L146	Ir(L146)	如 Ir(L144)	66 %
Ir(L147)	L147	Ir(L147)	如 Ir(L144)	68 %
Ir(L148)	L148	Ir(L148)	如 Ir(L144)	48 %
Ir(L149)	L149	Ir(L149)	 B	31 %
Ir(L200)	L200	Ir(L200)	B	73 %
Ir(L201)	L201	Ir(L201)	B 乙酸乙酯	70 %
Ir(L202)	L202	Ir(L202)	如 Ir(L201)	67 %
Ir(L203)	L203	Ir(L203)	如 Ir(L201)	70 %
Ir(L204)	L204	Ir(L204)	如 Ir(L201)	70 %
Ir(L205)	L205	Ir(L205)	如 Ir(L201)	73 %
Ir(L206)	L206	Ir(L206)	如 Ir(L201)	75 %
Ir(L207)	L207	Ir(L207)	B 乙酸正丁酯	75 %
Ir(L208)	L208	Ir(L208)	如 Ir(L201)	72 %
Ir(L209)	L209	Ir(L209)	如 Ir(L201)	70 %
Ir(L210)	L210	Ir(L210)	B	76 %
Ir(L211)	L211	Ir(L211)	如 Ir(L201)	75 %

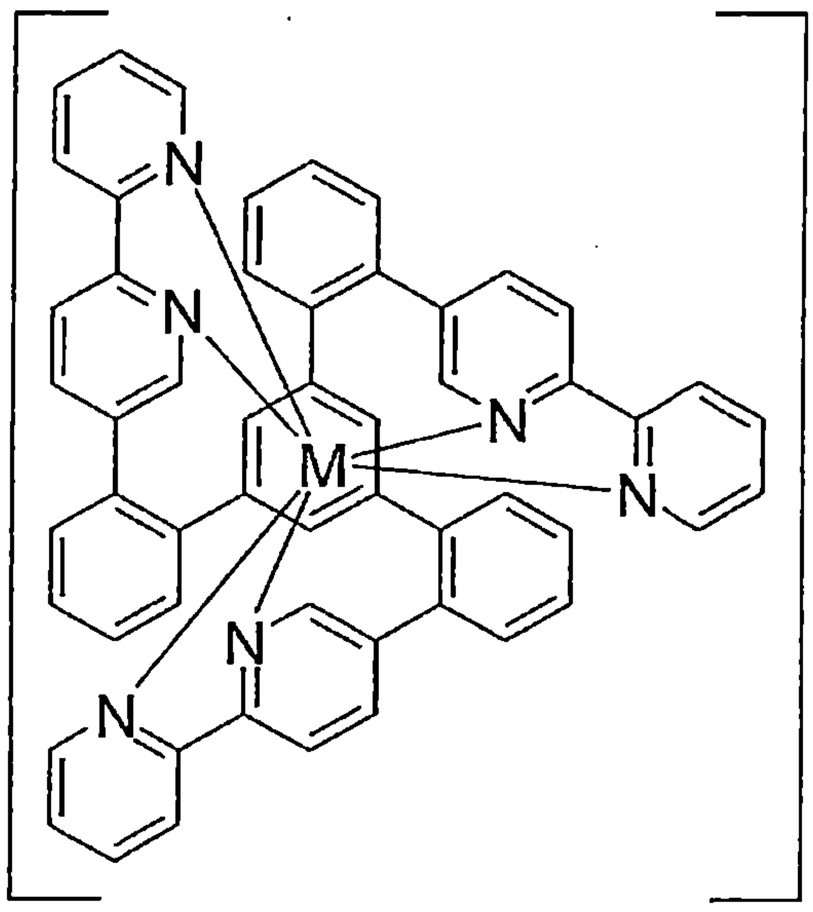
Ir(L212)	L212	Ir(L212)	如 Ir(L201)	68 %
Ir(L213)	L213	Ir(L213)	如 Ir(L201)	79 %
Ir(L214)	L214	Ir(L214)	如 Ir(L201)	67 %
Ir(L215)	L215	Ir(L215)	如 Ir(L201)	70 %
Ir(L216)	L216	Ir(L216)	如 Ir(L201)	71 %
Ir(L217)	L217	Ir(L217)	如 Ir(L201)	66 %
Ir(L218)	L218	Ir(L218)	B	69 %
Ir(L219)	L219	Ir(L219)	B 氟基苯	55 %
Ir(L220)	L220	Ir(L220)	如 Ir(L201)	63 %
Os(L220)	L220	Os(L220)	C 在氧化鋁上使用 DCM進行的層析， 中性	39 %
Ir(L221)	L221	Ir(L221)	如 Ir(L201)	67 %
Ir(L222)	L222	Ir(L222)	B 乙酸丁酯	64 %
Ir(L223)	L223	Ir(L223)	B 乙酸丁酯	57 %
It(L224)	L224	It(L224)	如 Ir(L223)	61 %
Ir(L225)	L225	Ir(L225)	如 Ir(L201)	33 %
Ir(L226)	L226	Ir(L226)	B	14 %
Ir(L227)	L227	Ir(L227)	如 Ir(L201)	21 %
Ir(L228)	L228	Ir(L228)	如 Ir(L201)	26 %
Ir(L229)	L229	Ir(L229)	B 均三甲苯	67 %
Ir(L230)	L230	Ir(L230)	如 Ir(L229)	63 %
Ir(L231)	L231	Ir(L231)	B	50 %
Ir(L232)	L232	Ir(L232)	B	61 %
Ir(L233)	L233	Ir(L233)	 B 乙酸丁酯	63 %

Ir(L250)	L250	Ir(L250)	 F 2x 熱乙酸乙酯萃取 5x 熱甲苯萃取	31 %
Ir(L251)	L251	Ir(L251)	如 Ir(L250)	40 %
Ir(L252)	L252	Ir(L252)	如 Ir(L250)	38 %
Ir(L253)	L253	Ir(L253)	如 Ir(L250)	27 %
Ir(L254)	L254	Ir(L254)	如 Ir(L250)	33 %
Ir(L255)	L255	Ir(L255)	如 Ir(L250)	30 %
Ir(L256)	L256	Ir(L256)	如 Ir(L250)	30 %
Ir(L257)	L257	Ir(L257)	如 Ir(L250)	40 %
Ir(L260)	L260	Ir(L260)	如 Ir(L250)	40 %
Ir(L261)	L261	Ir(L261)	如 Ir(L250)	42 %
Ir(L270)	L270	Ir(L270)	 B	65 %
Ir(L271)	L271	Ir(L271)	如 Ir(L270)	70 %
Ir(L272)	L272	Ir(L272)	如 Ir(L270)	61 %
Ir(L273)	L273	Ir(L273)	如 Ir(L270)	64 %
Ir(L274)	L274	Ir(L274)	如 Ir(L270)	64 %
Ir(L275)	L275	Ir(L275)	B 2.5 小時 265 ℃ 二氯甲烷	48 %
Ir(L276)	L276	Ir(L276)	如 Ir(L270)	70 %

Ir(L277)	L277	Ir(L277)	如 Ir(L270)	69 %
Ir(L300)	L300	Ir(L300)	B	27 %
Ir(L301)	L301	Ir(L301)	B	48 %
It(L302)	L302	It(L302)	B 甲苯	66 %

*：在若是與通用方法不同時標示

配位基 L74 的金屬錯合物：

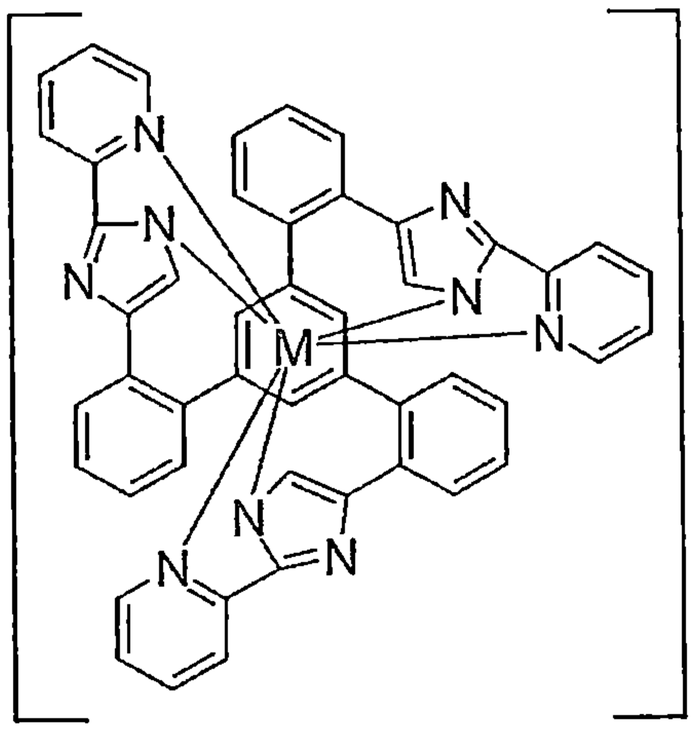


[0266] 於 75℃下，將 1 mmol 適當金屬鹽於 20 ml 乙醇或乙醇/水(1：1 v/v)所形成之已加熱至 75℃的溶液逐滴地添加 769 mg(1 mmol)之 L74 於 10 ml DMSO 所形成的溶液中。如果適合的話，在添加 6 mmol 之適當鹽(KPF_6、$(NH_4)PF_6$、KBF_4 等)(於 10 ml 乙醇或乙醇/水(1：1，v/v)中)的情況下，進行離子交換。冷卻後，抽氣過濾出微晶狀的沉澱物，用冷甲醇予以清洗並且於減壓下乾燥。純化可藉由自乙腈/甲醇再結晶析出來執行。

[0267] 依類似方式，可製備得下列化合物：

實施例	配位基 金屬鹽	產物	產率
M1	L74 $Fe(ClO_4)_2$	$[Fe(L74)](ClO_4)_2$	68 %
M2	L74 $Fe(ClO_4)_3$	$[Fe(L74)](ClO_4)_3$	76 %
M3	L74 $Ru(ClO_4)_3$	$[Ru(L74)](ClO_4)_3$	70 %
M4	L74 $Os(ClO_4)_2$	$[Os(L74)](ClO_4)_2$	39 %
M5	L74 $Co(ClO_4)_3$	$[Co(L74)](ClO_4)_3$	63 %
M6	L74 $RhCl_3$ x H_2O KPF_6	$[Rh(L74)](PF_6)_3$	58 %
M7	L74 $(NH_4)_3[IrCl_6]$ x H_2O KPF_6	$[Ir(L74)](PF_6)_3$	69 %
M8	$ZnCl_2$ KBF_4	$[Zn(L74)](BF_4)_3$	73 %

配位基 L76 的金屬錯合物：

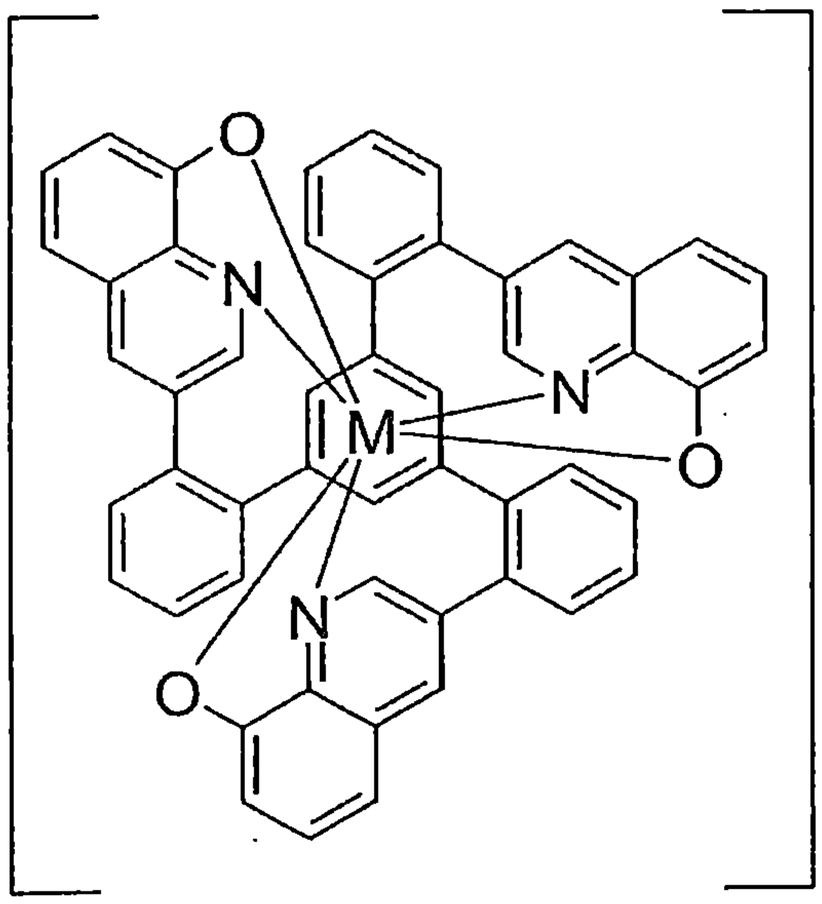


[0268] 在 75℃下，將 1 mmol 適當金屬鹽於 20 ml 乙醇或乙醇/水(1：1 v/v)所形成之已加熱至 75℃的溶液逐滴地添加至 736 mg (1 mmol)之 L76 及 643 mg (6 mmol)之 2,6-二甲基吡啶於 10 ml 之 DMSO 所形成的溶液中，並且將該混合物攪拌另外 10 小時。如果適合的話，在添加 6 mmol 之適當鹽(KPF_6、$(NH_4)PF_6$、KBF_4等)(於 10 ml 乙醇或乙醇/水(1：1，v/v)中)的情況下，進行離子交換。冷卻後，抽氣過濾出微晶狀的沉澱物，用冷甲醇予以清洗並且於減壓下乾燥。純化可藉由自乙腈/甲醇再結晶析出來執行。

[0269] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	配位基 金屬鹽	產物	產率
M100	L76 $FeCl_3$ 水合物	Fe(L76)	68 %
M101	L76 $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ 無 2,6-二甲基吡啶	$NH_4[Ru(L76)]$	47 %
M102	L76 $RuCl_3$ 水合物	Ru(L76)	56 %
M103	L76 $OsCl_3$ 水合物	Os(L76)	61 %
M104	L76 $RhCl_3$ 水合物	Rh(L76)	47 %
M105	L76 $IrCl_3$ 水合物	Ir(L76)	72 %
M106	L76 $(NH_4)_2[PtCl_6]$ 以固定形式添加 NH_4PF_6	$[Pt(L76)](PF_6)$	64 %

配位基 L91 之金屬錯合物：



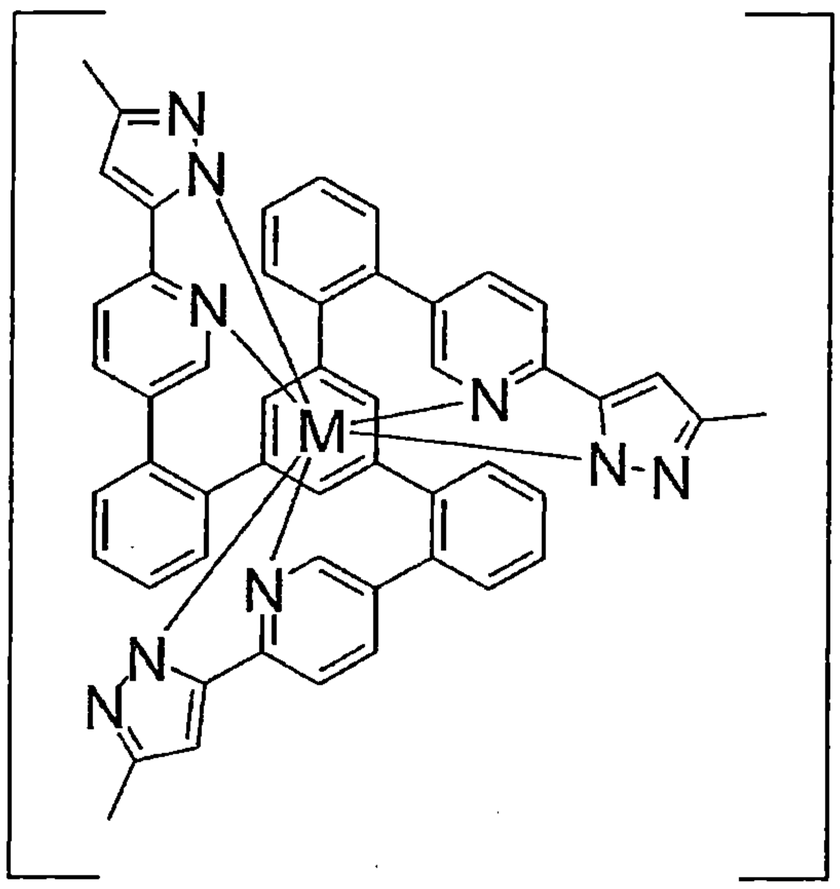
-3 / -2 / -1 / 0 / +1 / +2
適當的相對離子

[0270] 在 75℃下，將 1 mmol 適當金屬鹽於 20 ml 乙醇或乙醇/水(1：1 v/v)所形成之已加熱至 75℃的溶液逐滴地添加至 736 mg (1 mmol)之 L91 及 643 mg (6 mmol)之 2,6-二甲基吡啶於 10 ml 之 DMSO 所形成的溶液中，並且將該混合物另外攪拌 10 小時。如果適合的話，在添加 6 mmol 之適當鹽(KPF_6、$(NH_4)PF_6$、KBF_4等)(於 10 ml 乙醇或乙醇/水(1：1，v/v)中)的情況下，進行離子交換。冷卻後，抽氣過濾出微晶狀的沉澱物，用冷甲醇予以清洗並且於減壓下乾燥。純化可藉由自乙腈/甲醇再結晶析出來執行。

[0271] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	配位基 金屬鹽	產物	產率
M200	L91 $AlCl_3$	Al(L91)	86 %
M201	L91 $GaCl_3$	Ga(L91)	78 %
M202	L91 $InCl_3$	In(L91)	75 %
M203	L91 $LaCl_3$	La(L91)	44 %
M204	L91 $CeCl_3$	Ce(L91)	48 %
M205	L91 $FeCl_3$	Fe(L91)	91 %
M206	L91 $RuCl_3$	Ru(L91)	88 %

配位基 L92 的金屬錯合物：



-3 / -2 / -1 / 0 / +1 / +2 / +3

適當的相對離子

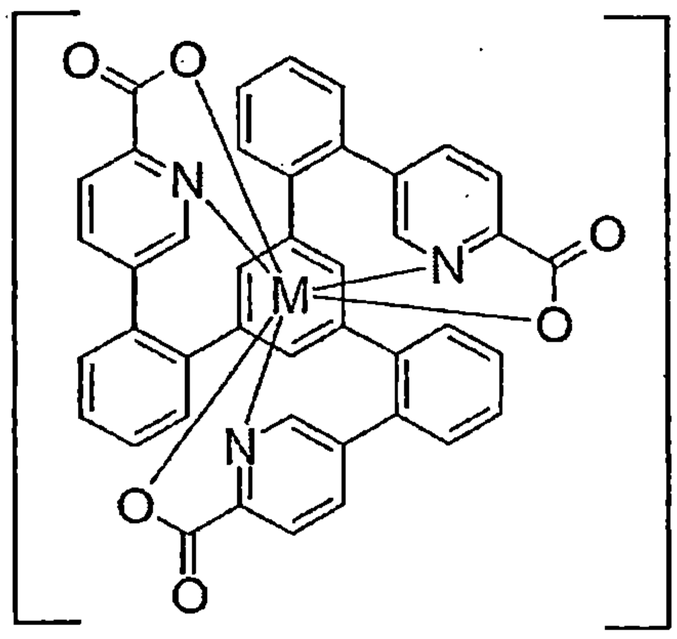
[0272] 在 75℃下，將 1 mmol 適當金屬鹽於 20 ml 乙醇或乙醇/水(1：1 v/v)所形成之已加熱至 75℃的溶液逐滴地添加至 778 mg (1 mmol)之 L92 及 643 mg (6 mmol)之

2,6-二甲基吡啶於 10 ml 之 DMSO 所形成的溶液中，並且將該混合物另外攪拌 10 小時。如果適合的話，在添加 6 mmol 之適當鹽(KPF_6、$(NH_4)PF_6$、KBF_4等)(於 10 ml 乙醇或乙醇/水(1：1，v/v)中)的情況下，進行離子交換。冷卻後，抽氣過濾出微晶狀的沉澱物，用冷甲醇予以清洗並且於減壓下乾燥。純化可藉由自乙腈/甲醇再結晶析出或藉由熱萃取及後續的分昇華來執行。在掌性配位基 L280 的情況下所形成之非鏡像異構物混合物可藉由在矽烷化矽膠(silanized silica gel)上進行的層析法加以分離。

[0273] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	配位基 金屬鹽	產物	產率
M300	L92 $GaCl_3$	Ga(L92)	68 %
M301	L92 $InCl_3$	In(L92)	70 %
M302	L92 $IrCl_3$ 水合物	Ir(L92)	76 %
M303	L93 $LaCl_3$	La(L93)	55 %
M304	L93 $FeCl_3$	Fe(L93)	86 %
M305	L93 $IrCl_3$ 水合物	Ir(L93)	84 %
M306	L94 $RuCl_3$	Ru(L94)	78 %
M307	L94 $IrCl_3$ 水合物	Ir(L94)	81 %
M308	L280 $AlCl_3$	Al(L280) 非鏡像異構物混合物	58 %
M309	L280 $FeCl_3$	Fe(L280) 非鏡像異構物混合物	86 %
M310	L280 $RuCl_3$	Ru(L280) 非鏡像異構物混合物	74 %
M311	L280 $IrCl_3$ 水合物	Ir(L280) 非鏡像異構物混合物	79 %

配位基 L290 的金屬錯合物：



-3 / -2 / -1 / 0 / +1 / +2
適當的相對離子

[0274] 依與實施例 M200 類似的程序。

[0275] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	配位基 金屬鹽	產物	產率
M400	L290 $AlCl_3$	Al(L290)	66 %
M401	L290 $GaCl_3$	Ga(L290)	70 %
M402	L290 $LaCl_3$	La(L290)	48 %
M403	L290 $CeCl_3$	Ce(L290)	53 %
M404	L290 $FeCl_3$	Fe(L290)	89 %
M405	L290 $RuCl_3$	Ru(L290)	87 %
M406	L290 $IrCl_3$ 水合物	Ir(L290)	77 %

D：金屬錯合物的官能化 – 部份 1：

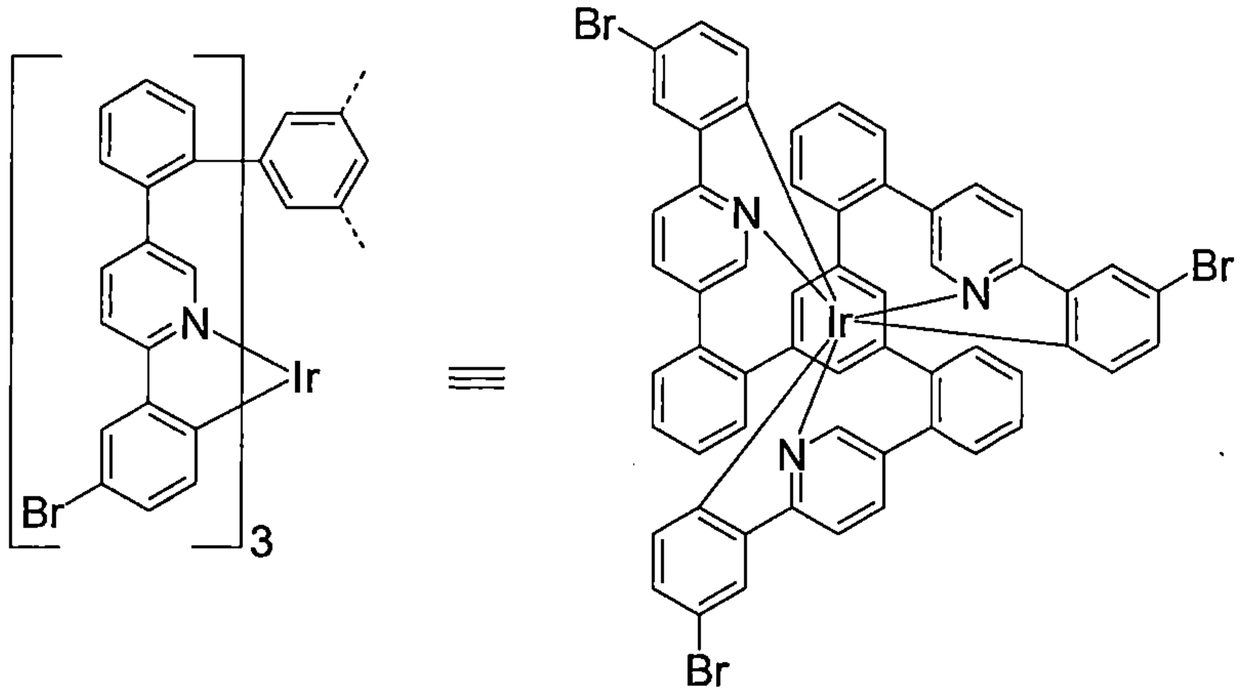
1)銥錯合物的鹵化：

[0276] 於黑暗中且排出了空氣的情況下、於-30 至+30℃下，將 A x 10.5 mmol 之 N-鹵基琥珀醯亞胺(鹵素：Cl、Br、I)添加至 10 mml 之在與銥呈對位的位置上帶有 A x C-H 基團(A=1, 2, 3)之錯合物於 500 ml 至 2000 ml 二氯甲烷(取決於金屬錯合物的溶解度)所形成的溶液或懸浮液中，並且將該混合物攪拌 20 小時。微溶於 DCM 的錯合物亦可於其他溶劑(TCE、THF、DMF、氯基苯等等)及升溫下轉化。接著，於減壓下，將溶劑實質地去除。殘留物藉由與 100 ml 甲醇一起沸騰來進行萃取，並且抽氣過濾出固體，用 30 ml 甲醇予以清洗三次，然後於減壓下乾燥。這會產生在與銥呈對位位置溴化的銥錯合物。HOMO(CV)為約-5.1 至 5.0 eV 且量級較小之錯合物傾向於氧化(Ir(III) > Ir(IV))，氧化劑乃自 NBS 釋出的溴。該氧化反應由發光體之否則應為黃至紅色的溶液/懸浮液內的明顯綠色色調顯而易知。於此等情況下，添加另外當量的 NBS。就一般後續處理而言，添加 300-500 ml 甲醇及 2 ml 肼水合物(作為還原劑)，這會致使該綠色溶液/懸浮液變為黃色(Ir(IV)的還原 > Ir(III))。然後，於減壓下，將溶劑實質地排出，添加 300 ml 甲醇，並且抽氣過濾出固體，用甲醇(每次 100 ml)清洗三次並且於減壓下進行乾燥。

[0277] 次化學計量的溴化反應，例如，在與銥呈對位之位置具有 3 個 C-H 基團的單-及二溴化反應，通常係以較化學計量溴化反應低的選擇性來進行。此等溴化反應的粗製產物可藉由層析法來分離(來自 A. Semrau 之

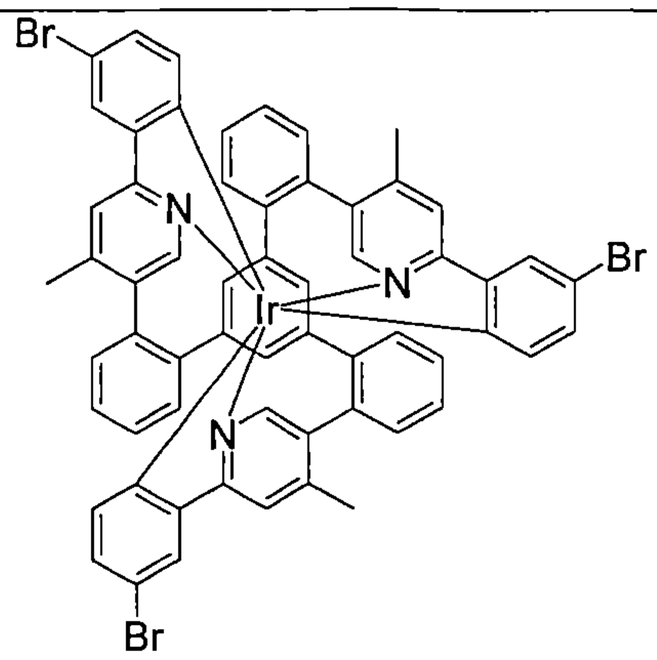
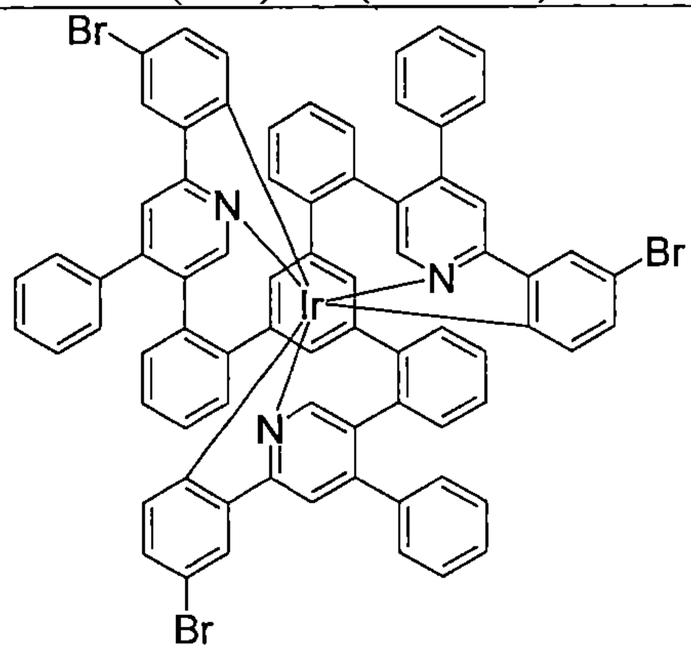
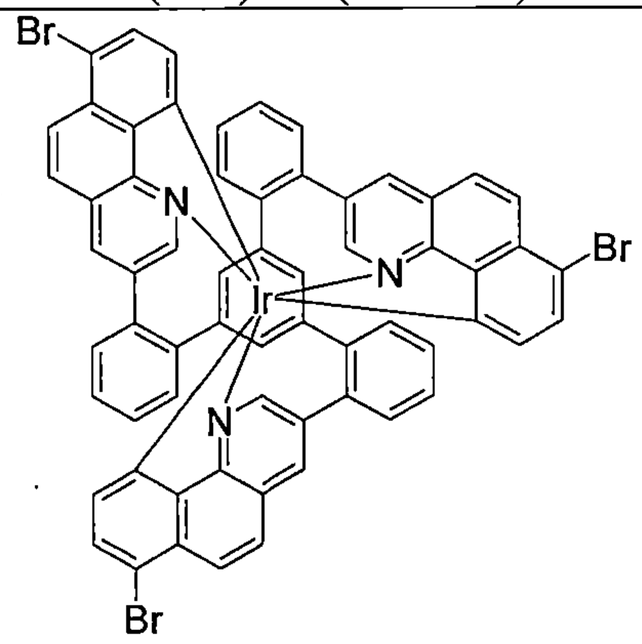
CombiFlash Torrent)。

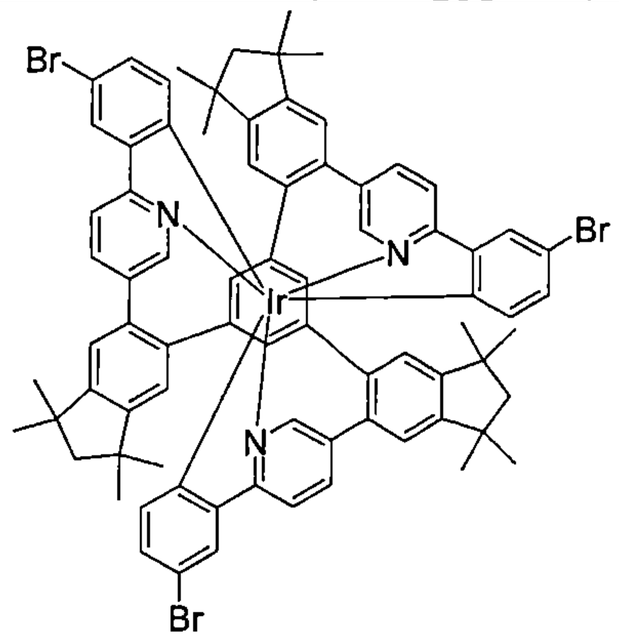
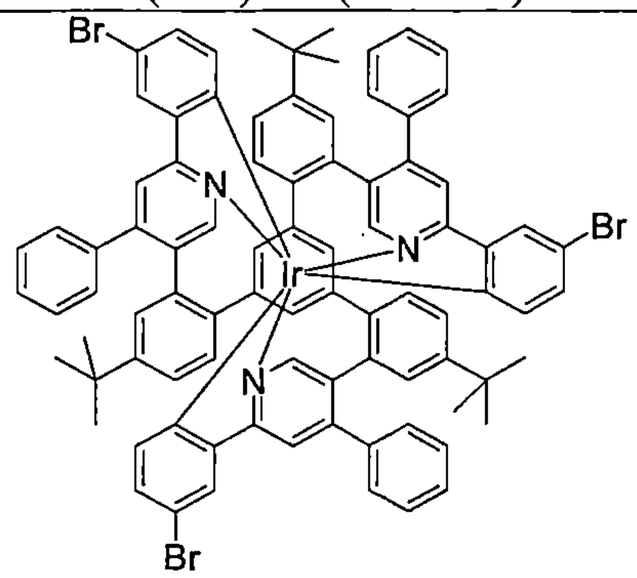
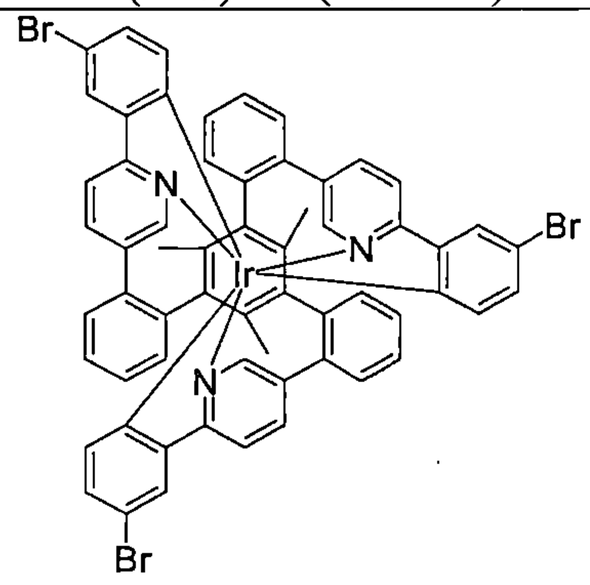
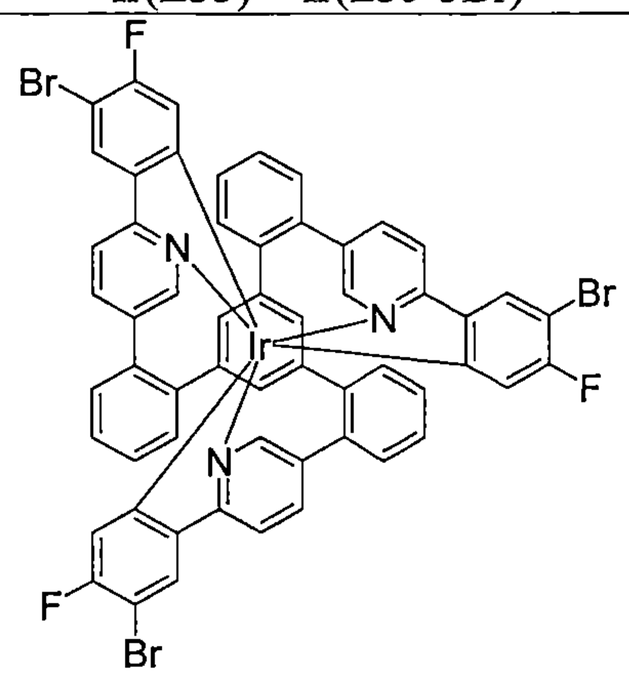
Ir(L2-3Br)的合成：

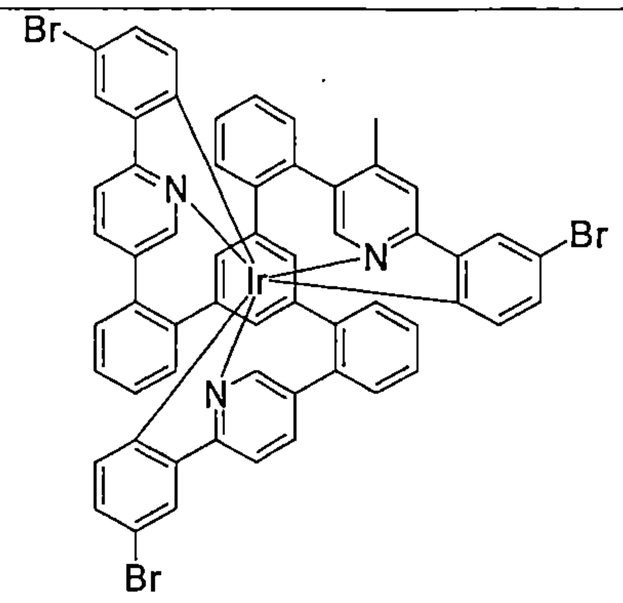
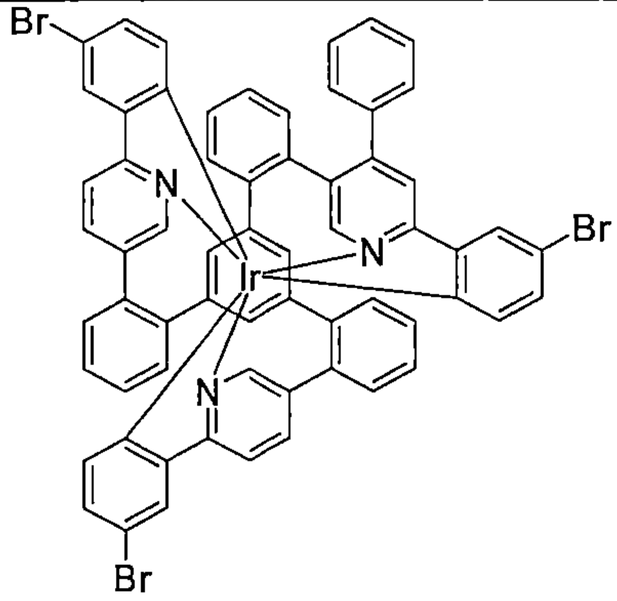
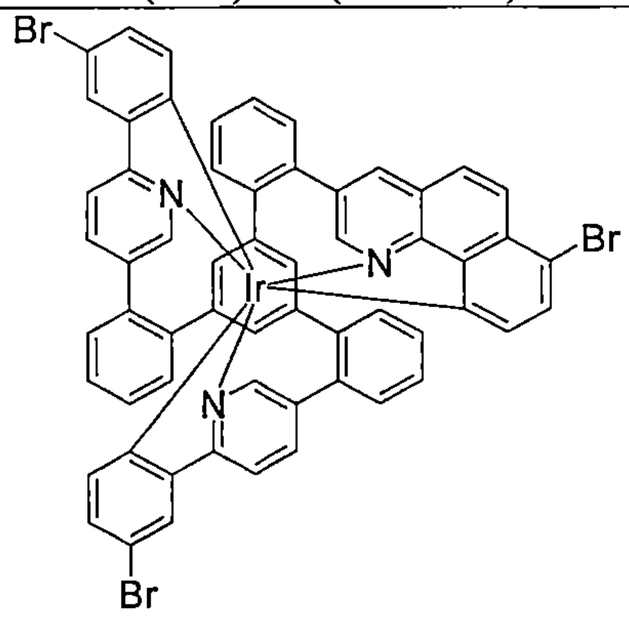
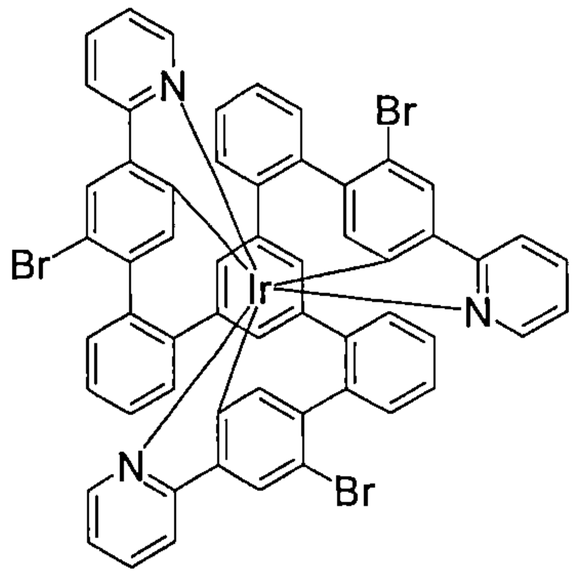


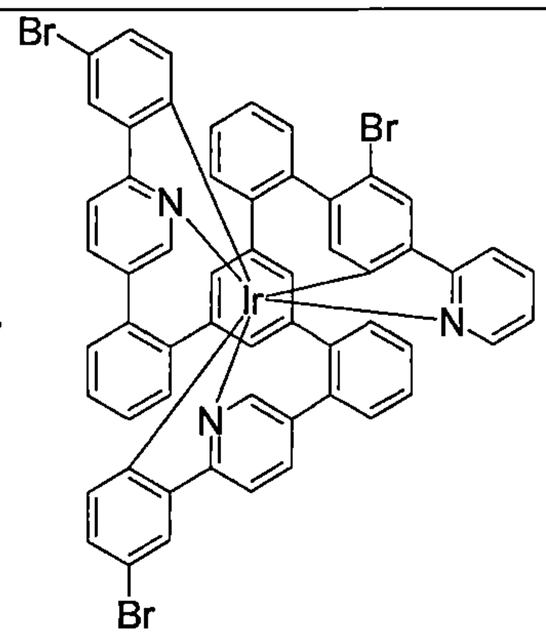
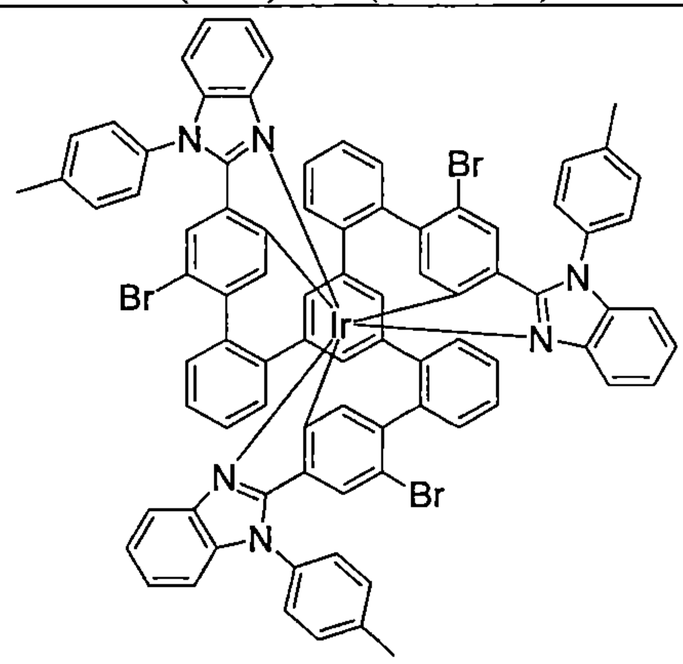
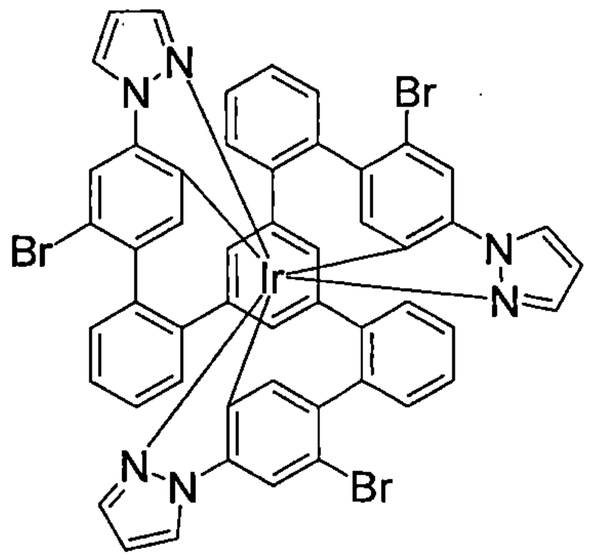
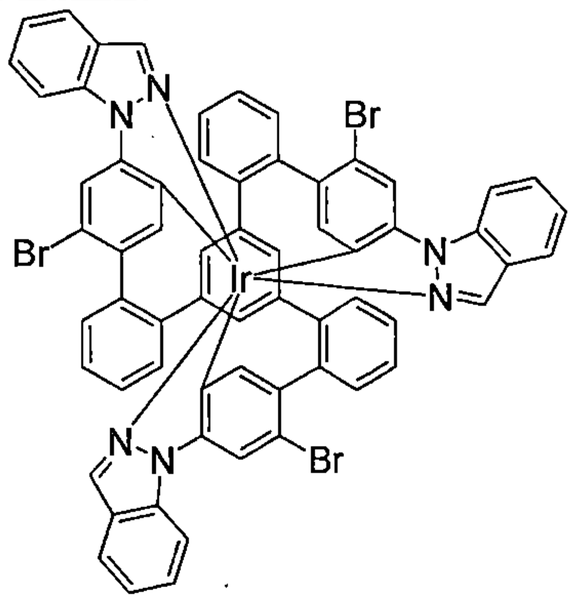
[0278] 一次將所有 5.6 g (31.5 mmol)之 N-溴基琥珀醯亞胺添加至 9.6 g (10 mmol)之 Ir(L2)於 2000 ml DCM 所形成之已在 0℃下攪拌過的懸浮液中，然後，將該混合物另外攪拌 20 小時。於減壓下去除約 1900 ml DCM 之後，將 100 ml 甲醇添加至該黃色懸浮液中，並且抽氣過濾出固體，用約 50 ml 甲醇清洗三次，然後，於減壓下乾燥。產量：11.3g (9.5 mmol)，95%；純度：> 99.0 %(根據 NMR)。

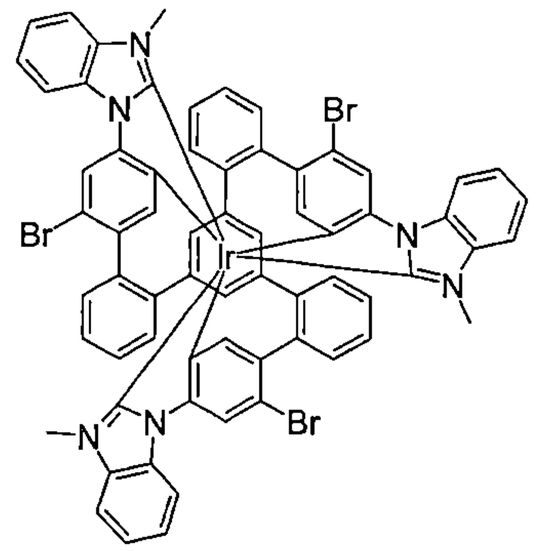
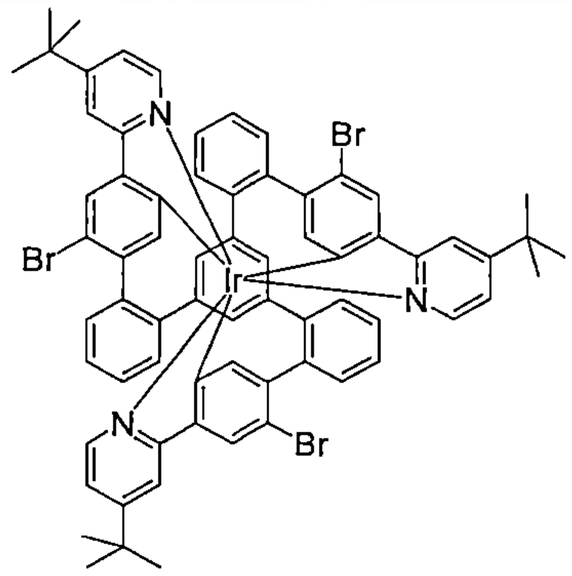
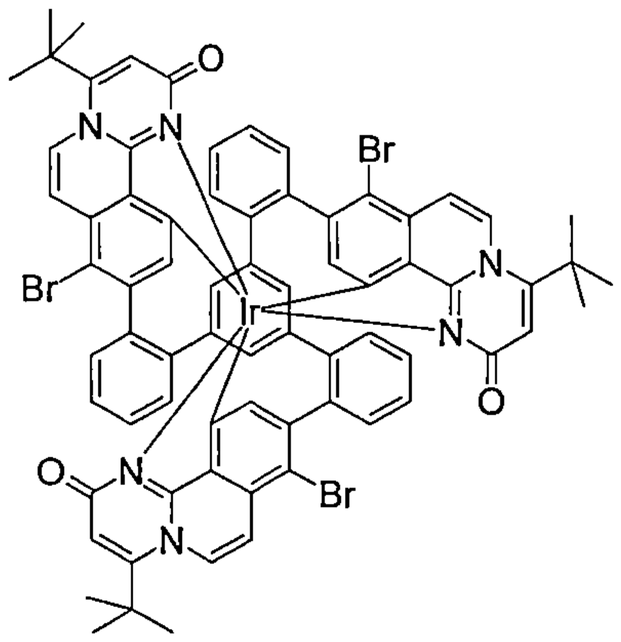
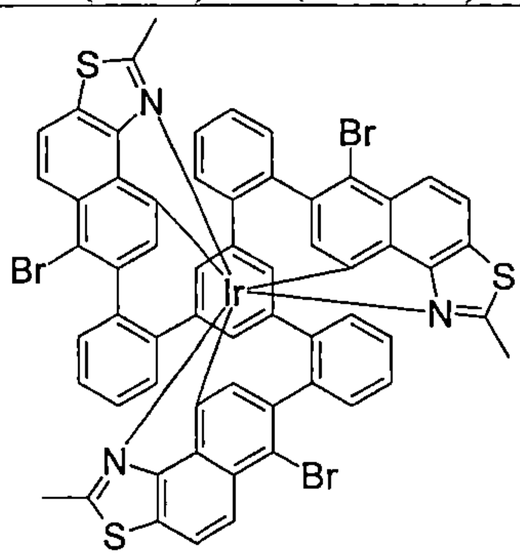
[0279] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

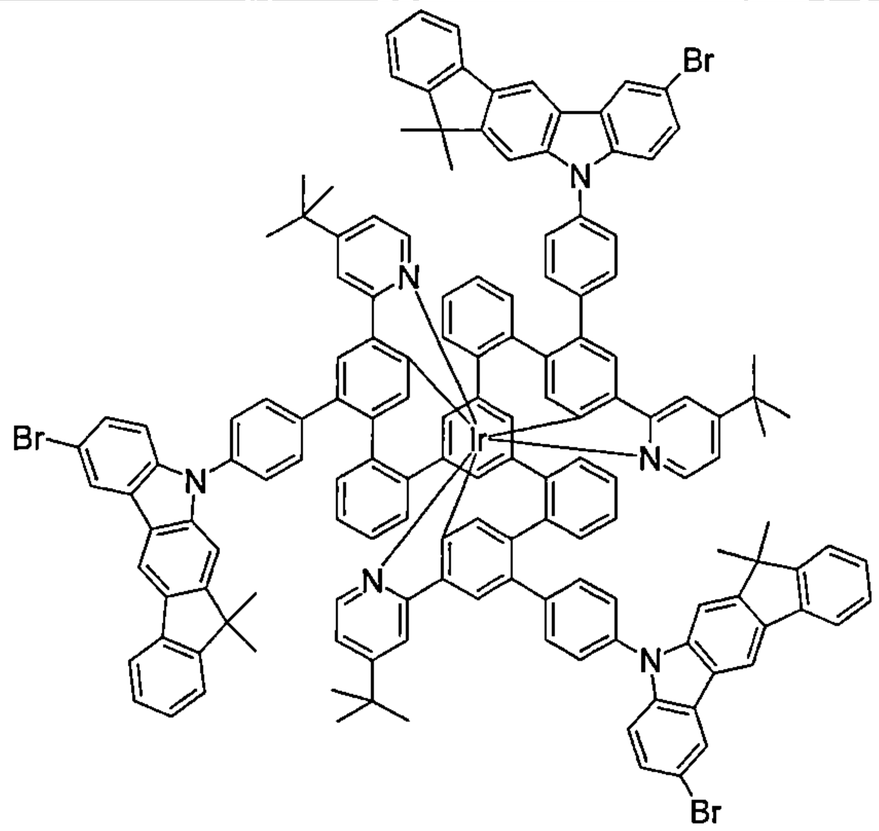
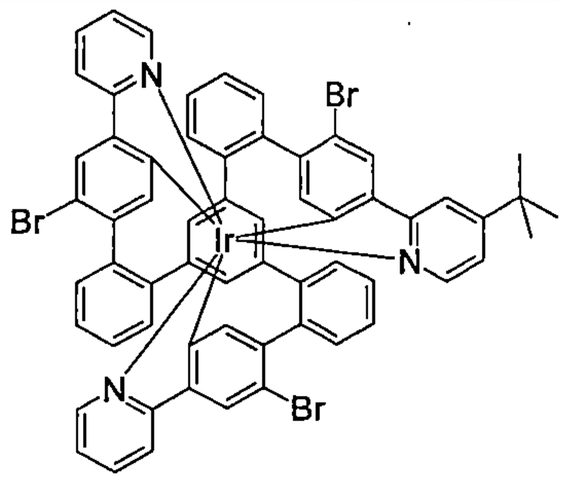
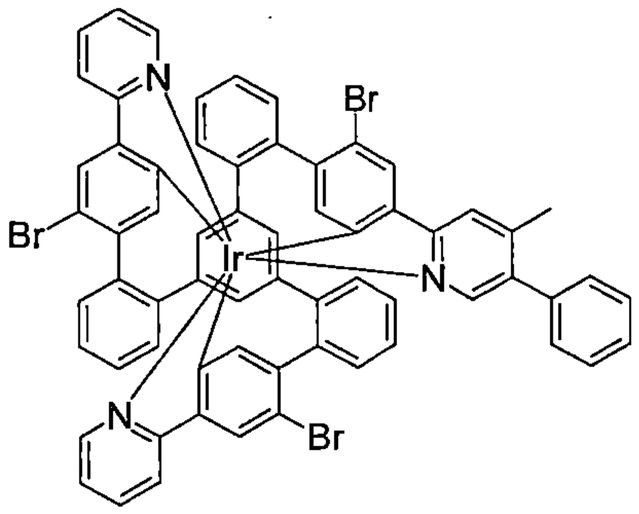
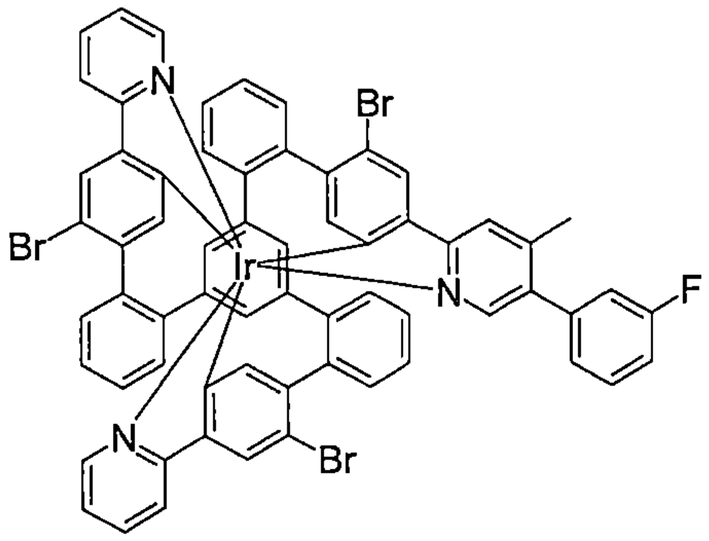
實施例	反應物 > 溴化錯合物	產率
	三溴化	
Ir(L14-3Br)	 Ir(L14) > Ir(L14-3Br)	95 %
Ir(L16-3Br)	 Ir(L16) > Ir(L16-3Br)	90 %
Ir(L20-3Br)	 Ir(L20) > Ir(L20-3Br)	97 %
Ir(L22-3Br)	 Ir(L22) > Ir(L22-3Br)	96 %

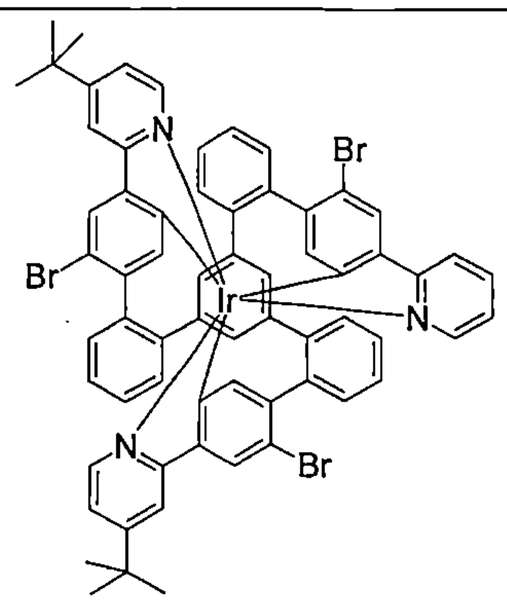
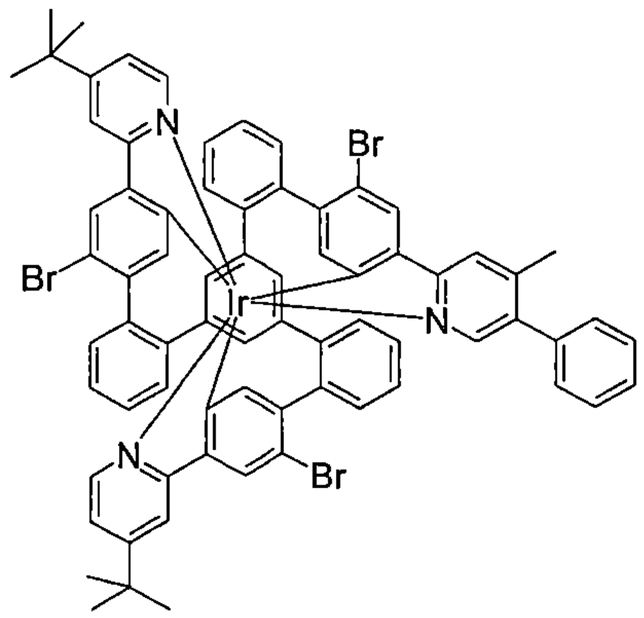
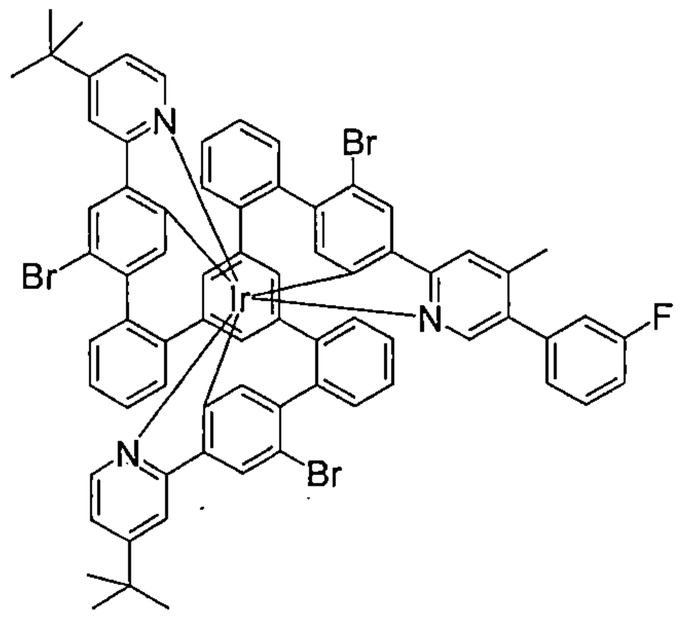
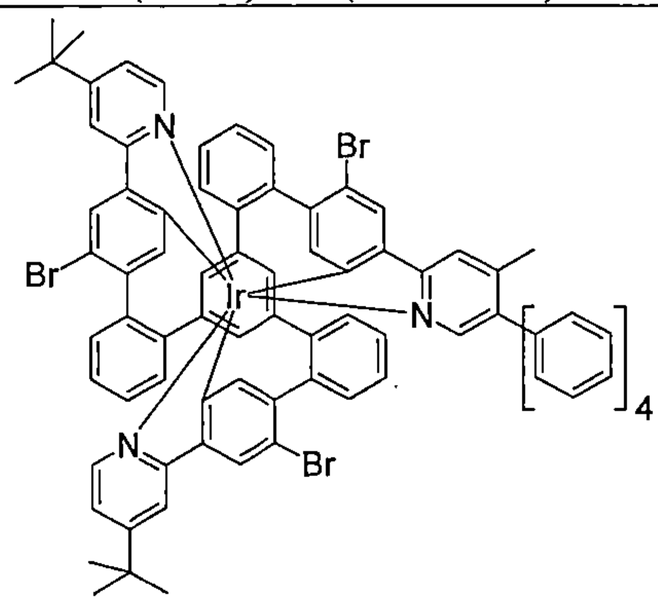
Ir(L24-3Br)	 Ir(L24) > Ir(L24-3Br)	93 %
Ir(L27-3Br)	 Ir(L27) > Ir(L27-3Br)	90 %
Ir(L35-3Br)	 Ir(L35) > Ir(L35-3Br)	95 %
Ir(L37-3Br)	 Ir(L37) > Ir(L37-3Br)	92 %

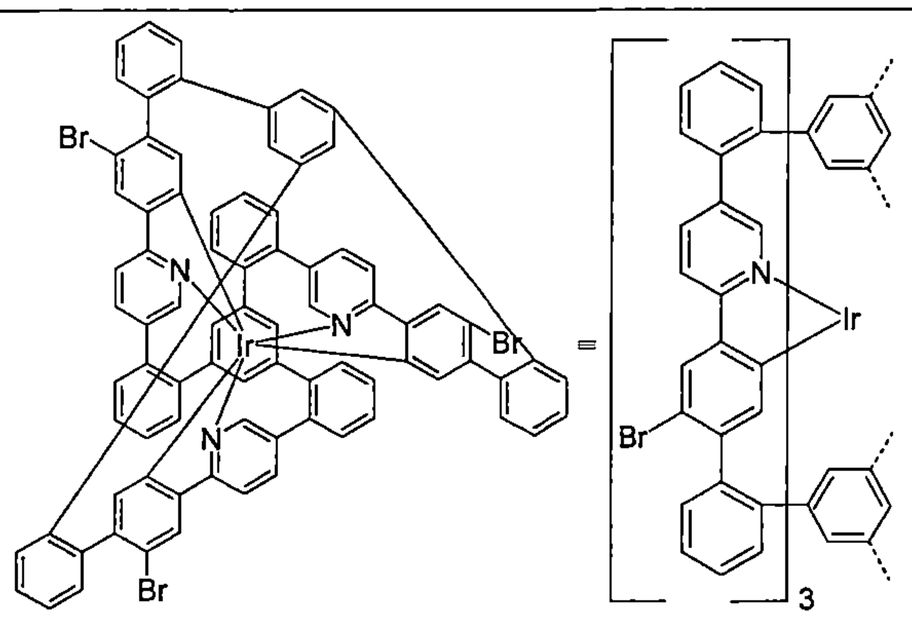
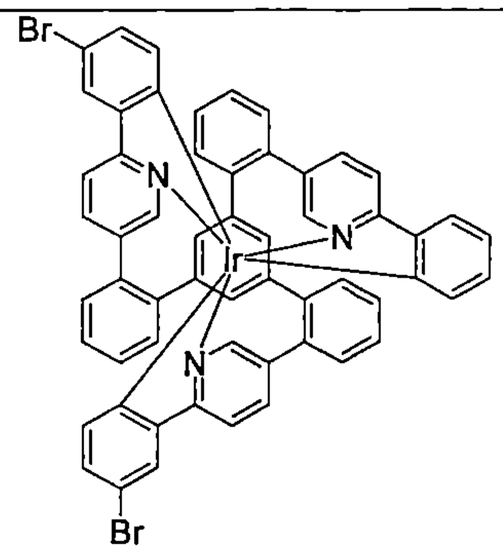
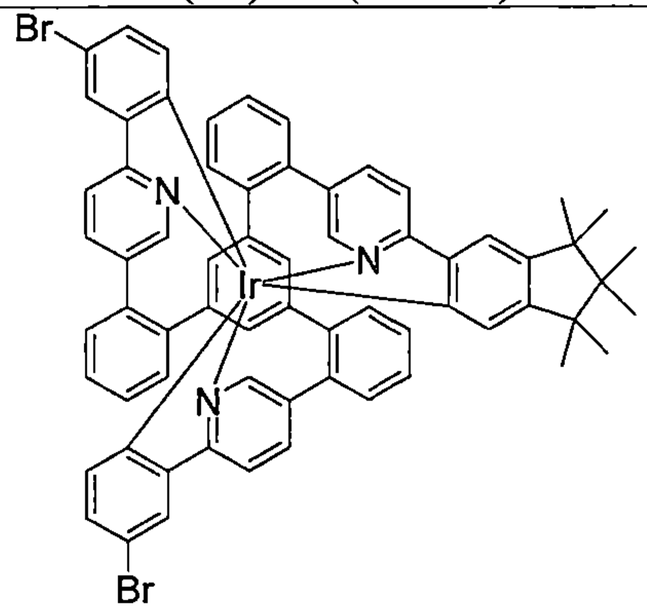
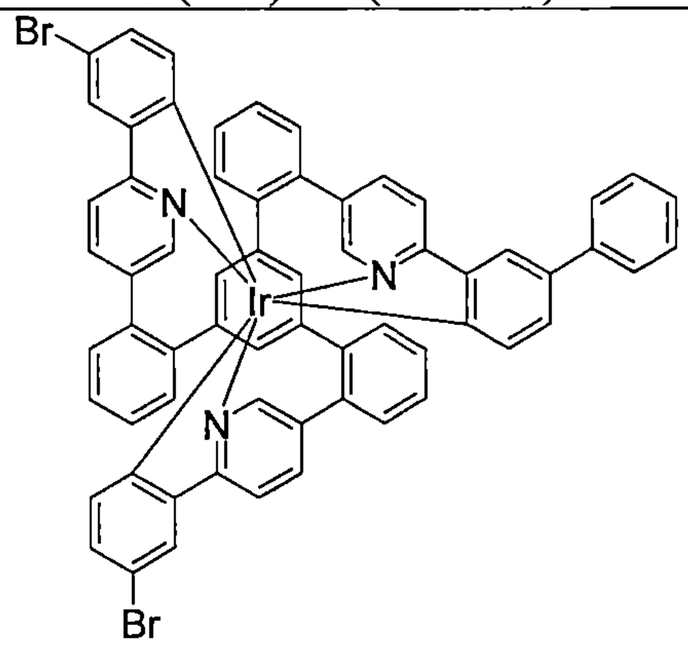
Ir(L48-3Br)	 Ir(L48) > Ir(L48-3Br)	90 %
Ir(L51-3Br)	 Ir(L51) > Ir(L51-3Br)	90 %
Ir(L55-3Br)	 Ir(L55) > Ir(L55-3Br)	95 %
Ir(L72-3Br)	 Ir(L72) > Ir(L72-3Br)	96 %

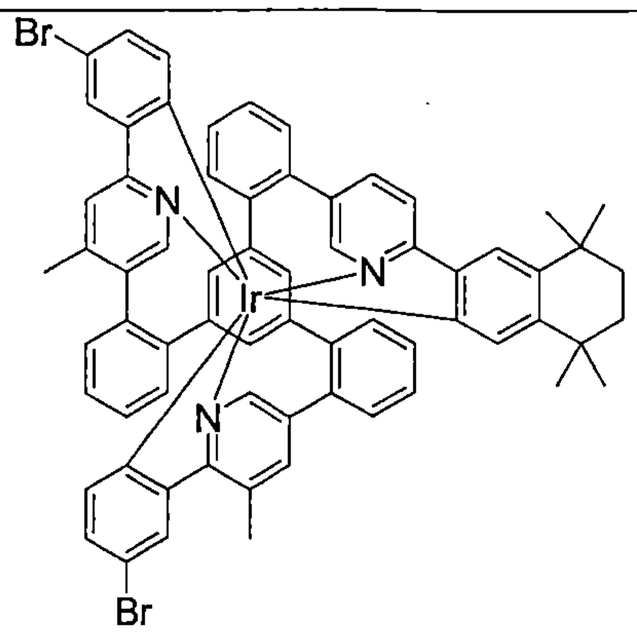
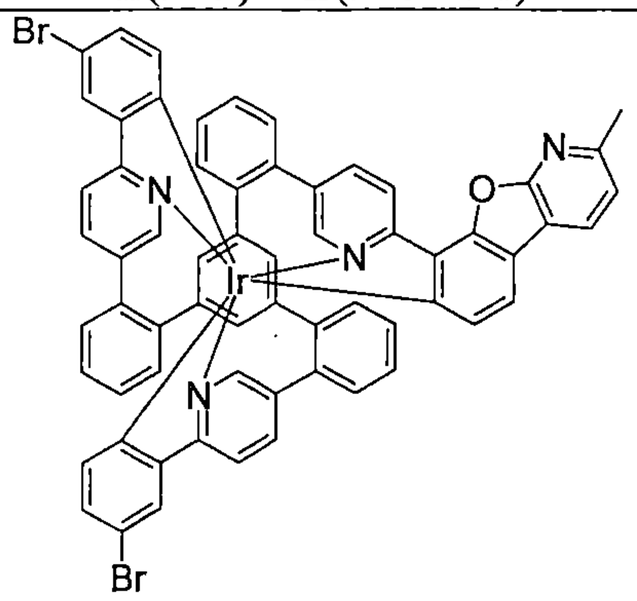
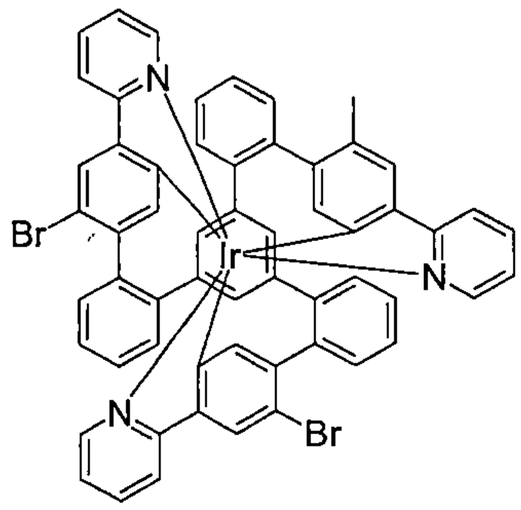
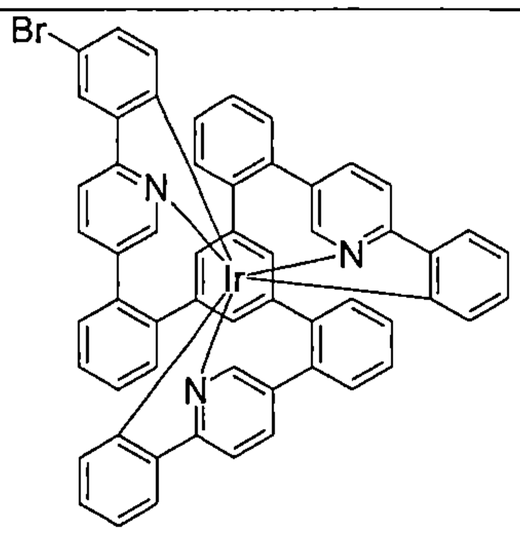
Ir(L73-3Br)	 Ir(L73) > Ir(L73-3Br)	91 %
Ir(L96-3Br)	 Ir(L96) > Ir(L96-3Br)	89 %
Ir(L100-3Br)	 Ir(L100) > Ir(L100-3Br)	87 %
Ir(L101-3Br)	 Ir(L101) > Ir(L101-3Br)	46 %

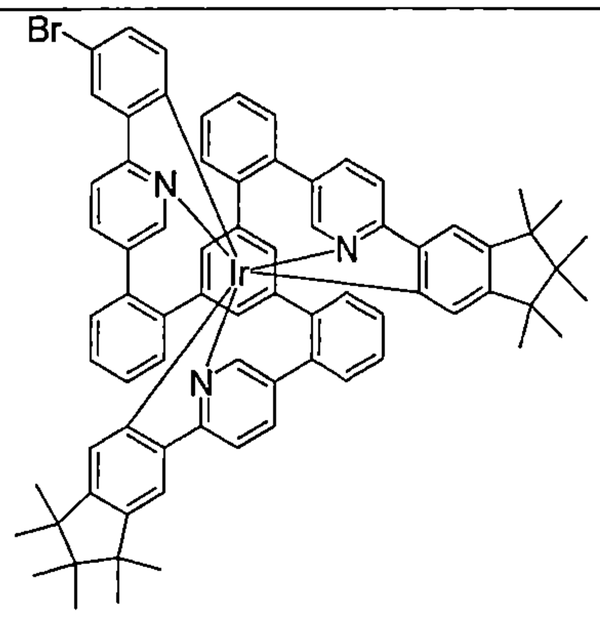
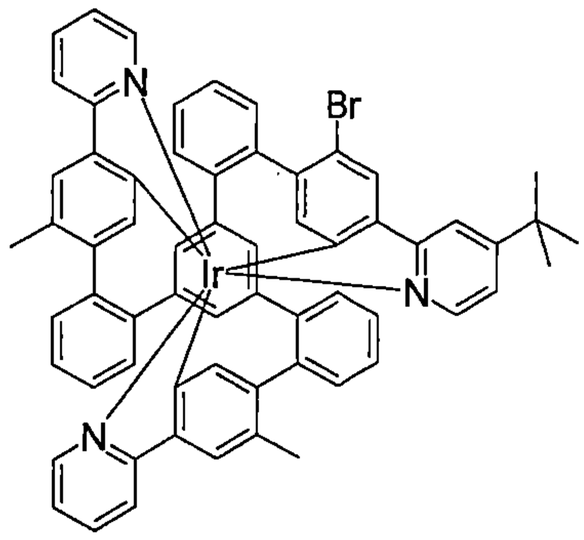
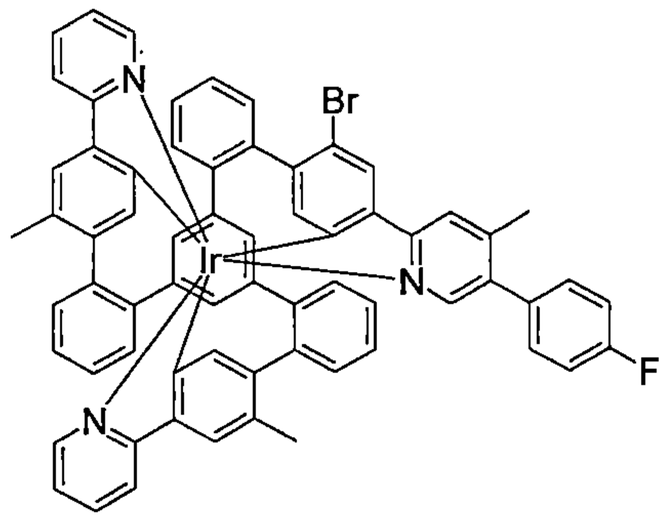
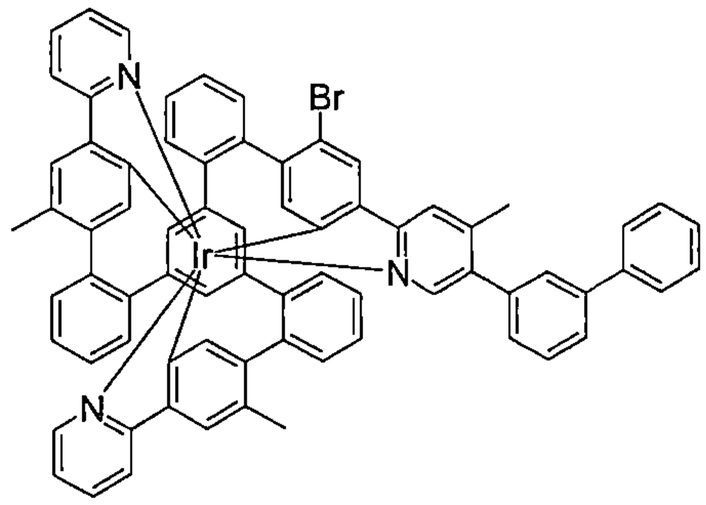
Ir(L107-3Br)	 Ir(L107) > Ir(L107-3Br) 矽膠層析	67 %
Ir(L111-3Br)	 Ir(L111) > Ir(L111-3Br)	96%
Ir(L116-3Br)	 Ir(L116) > Ir(116-3Br)	95 %
Ir(L120-3Br)	 Ir(L120) > Ir(L120-3Br)	90 %

Ir123-3Br	 Ir123 > Ir123-3Br 使用 4.15 mmol 之 NBS 添加 2 ml 肼水合物至甲醇	92 %
Ir(L203-3Br)	 Ir(L203) > Ir(L203-3Br)	95 %
Ir(L204-3Br)	 Ir(L204) > Ir(L204-3Br)	96 %
Ir(L205-3Br)	 Ir(L205) > Ir(L205-3Br)	94 %

Ir(L212-3Br)	 Ir(L212) > Ir(L212-3Br)	96 %
Ir(L213-3Br)	 Ir(L213) > Ir(L213-3Br)	95 %
Ir(L216-3Br)	 Ir(L216) > Ir(L216-3Br)	95 %
Ir(L218-3Br)	 Ir(L218) > Ir(L218-3Br)	95 %

Ir150-3Br	 Ir150 > Ir150-3Br	96 %
	二溴化	
Ir(L2-2Br)	 Ir(L2) > Ir(L2-2Br)	33 %
Ir(L39-2Br)	 Ir(L39) > Ir(L39-2Br)	63 %
Ir(L44-2Br)	 Ir(L44) > Ir(L44-2Br)	62 %

Ir(L49-2Br)	 Ir(L49) > Ir(L49-2Br)	67 %
Ir(L71-2Br)	 Ir(L71) > Ir(L71-2Br)	96 %
Ir(L220-2Br)	 Ir(L220) > Ir(L220-2Br) DMSO 溶劑	95 %
	單溴化	
Ir(L2-Br)	 Ir(L2) > Ir(L2-Br) DMSO 溶劑	24 %

Ir(L40-Br)	 Ir(L40) > Ir(L40-Br)	64 %
Ir(L206-Br)	 Ir(L206) > Ir(L206-Br) 使用 2.1 mmol 之 NBS 添加 2 ml 肼水合物至甲醇	93 %
Ir(L207-Br)	 Ir(L207) > Ir(L207-Br) 使用 2.1 mmol 之 NBS 添加 2 ml 肼水合物至甲醇	94 %
Ir(L208-Br)	 Ir(L208) > Ir(L208-Br) 使用 2.1 mmol 之 NBS 添加 2 ml 肼水合物至甲醇	89 %

2)與溴化銥錯合物的鈴木偶合反應：

變型 A，二相反應混合物：

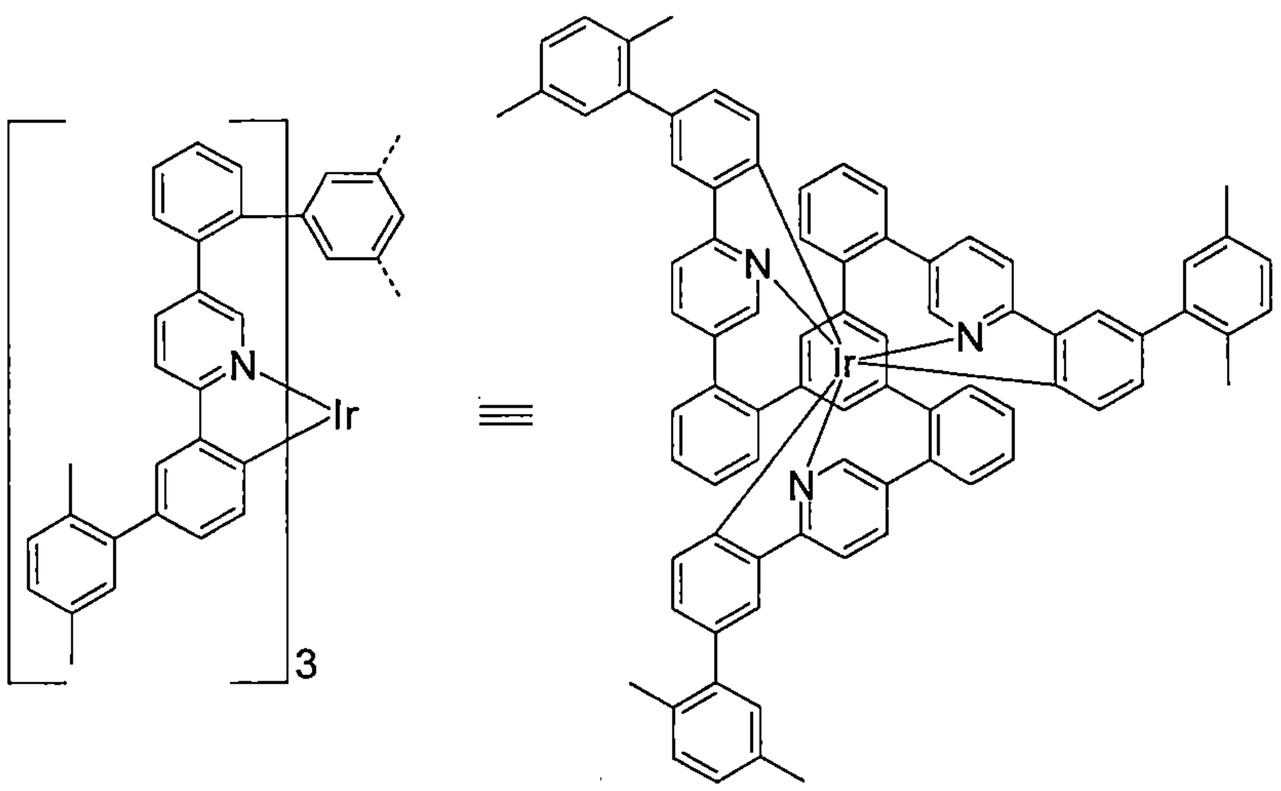
[0280] 依序先後將 0.6 mmol 三鄰甲苯基膦及 0.1 mmol 乙酸鈀(II)添加至 10 mmol 溴化錯合物、12-20 mmol 硼酸或硼酸酯(相對於每一溴官能)及 40-80 mmol 磷酸三鉀於 300 ml 甲苯、100 ml 二噁烷及 300 ml 水之混合物所形成的懸浮液中，並且將混合物加熱回流 16 小時。冷卻後，添加 500 ml 水及 200 ml 甲苯，移出水相，並且用 200 ml 水清洗有機相三次並且用 200 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥。令該混合物過濾通過矽藻土床並且用甲苯清洗，於減壓下，將甲苯幾乎完全去除，添加 300 ml 甲醇，並且抽氣過濾出沉澱的粗製產物，用甲醇(每次 50 ml)清洗三次並且於減壓下乾燥。於矽膠上，對粗製產物進行層析。最後，該金屬錯合物進行熱處理或昇華作用。處理可在高真空(壓力約 10^{-6} 毫巴)下、約 200-300℃的溫度範圍內執行。昇華作用係於高真空(壓力約 10^{-6} 毫巴)下、約 300-400℃的溫度範圍內執行，該昇華作用宜以分昇華的形式進行。

變型 B，單相反應混合物：

[0281] 依序先後將 0.6 mmol 三鄰甲苯基膦及 0.1 mmol 乙酸鈀(II)添加至 10 mmol 溴化錯合物、12-20 mmol 硼酸或硼酸酯(相對於每一溴官能)及 60-100 mmol 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)及 100 g 玻璃珠(直徑 3 mm)於 100 ml-500 ml 非質子性溶劑(THF、二噁烷、二甲苯、均三甲苯、二甲基甲醯胺、NMP、DMSO 等)所形成的懸浮液中，並且將該混合物回流加熱 1-24 小時。另外，亦可能使用其他膦類，諸如，三苯基膦、三第三丁基膦、Sphos、Xphos、RuPhos、XanthPhos 等等，在此等膦類的情況下，較佳的膦：鈀比例係 3：1 至 1.2：1。於減壓下去除溶劑，將產物納入適當的溶劑(甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯等等)，並且如變型 A 所敘述地執行純化。

Ir100 的合成：

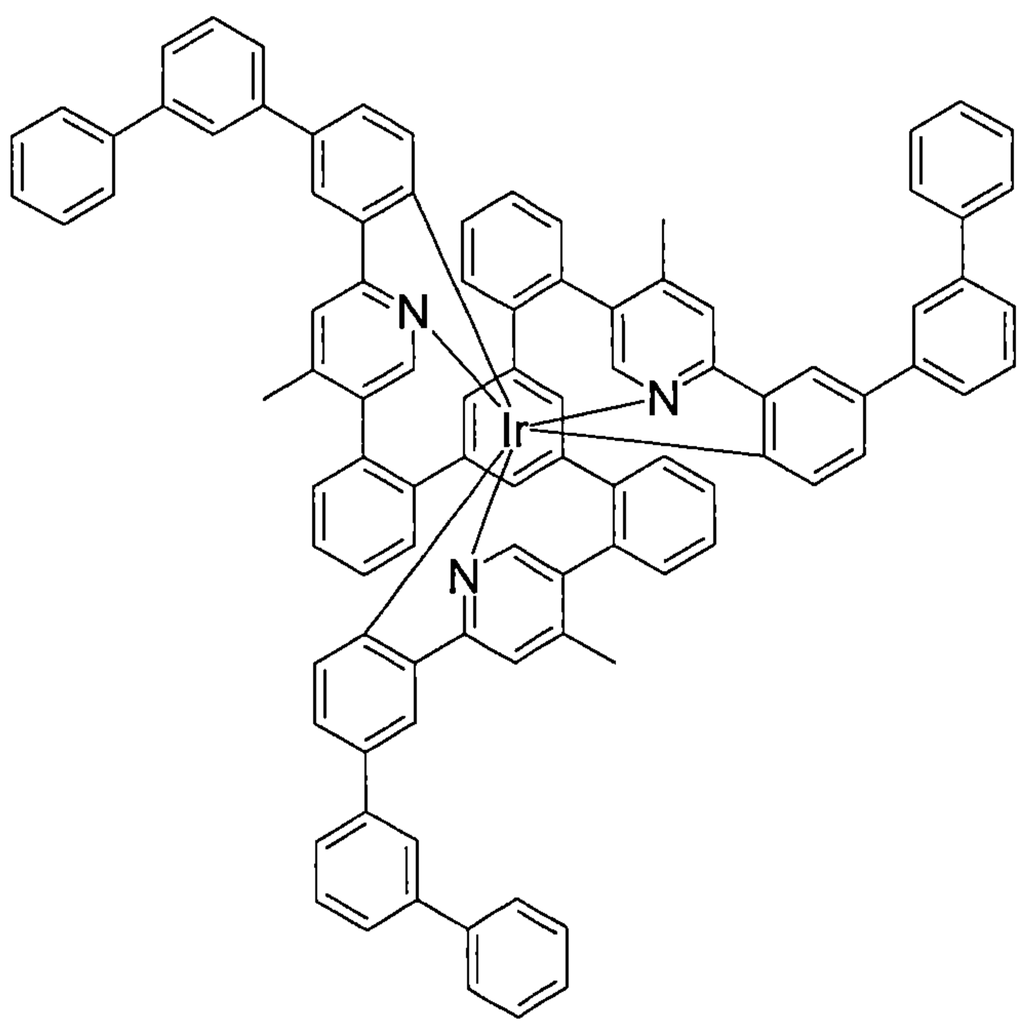


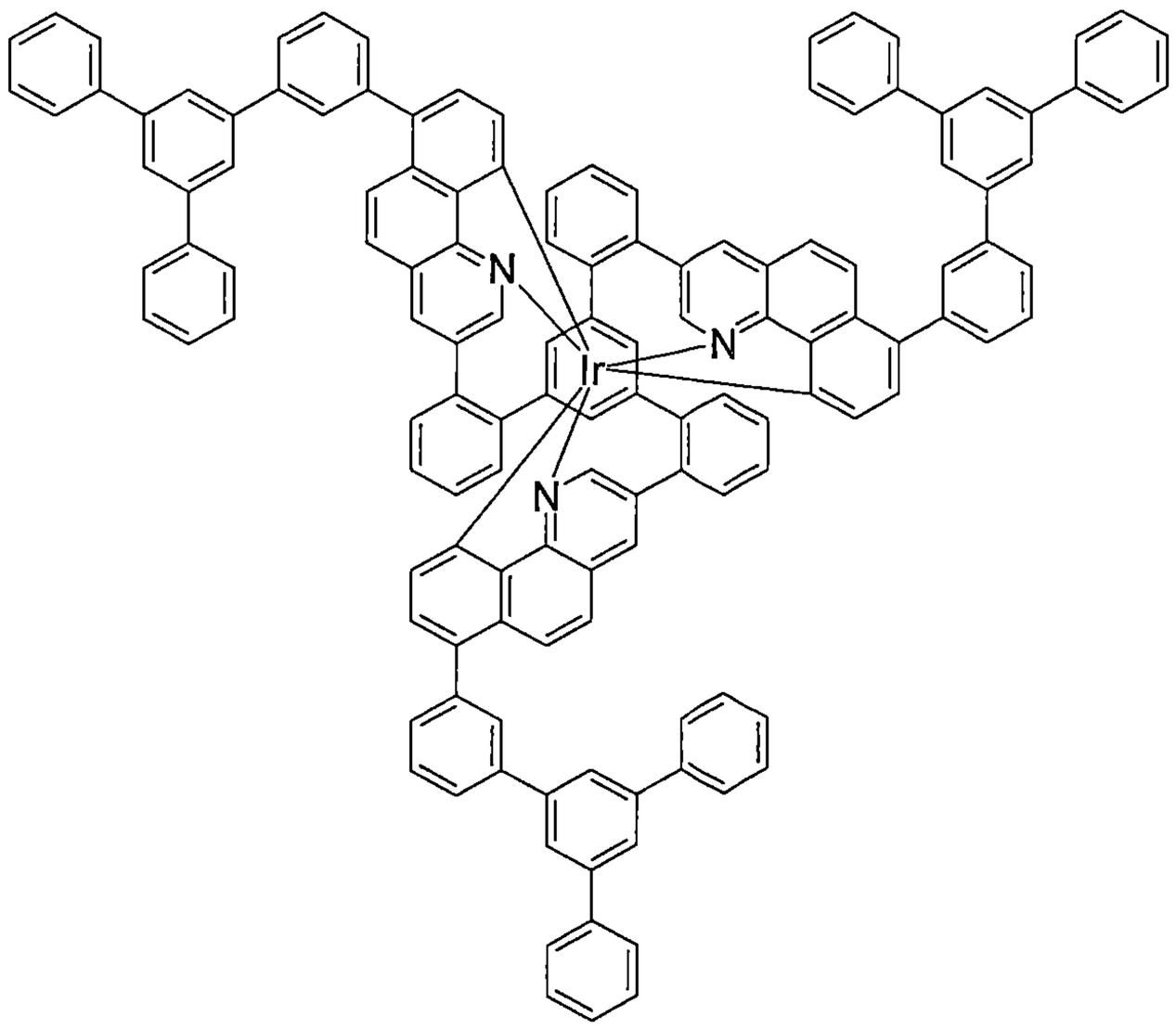
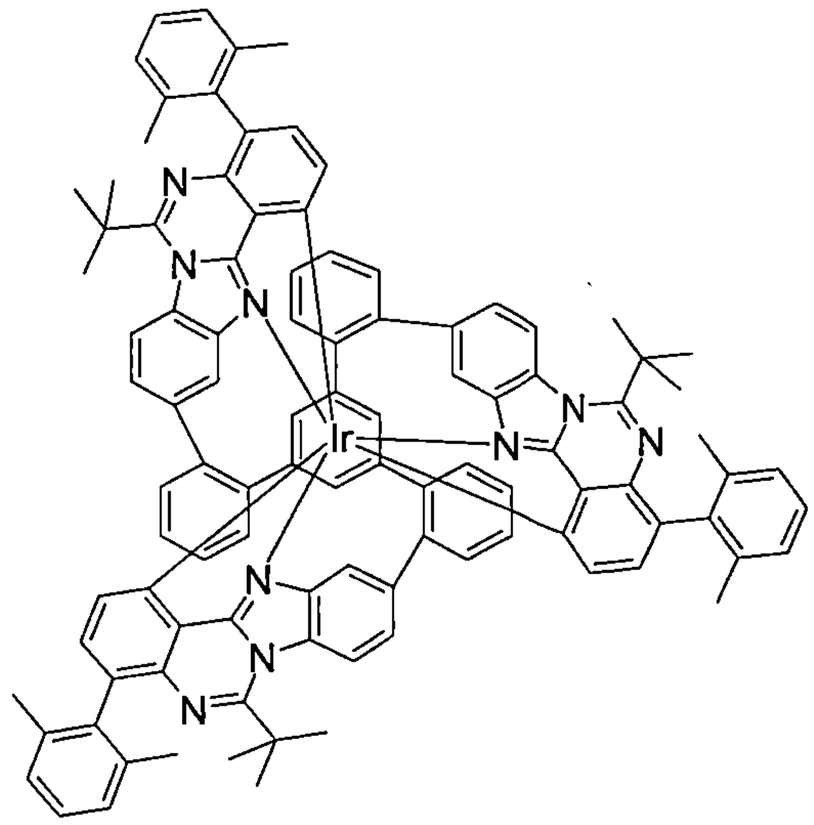
變型 A：

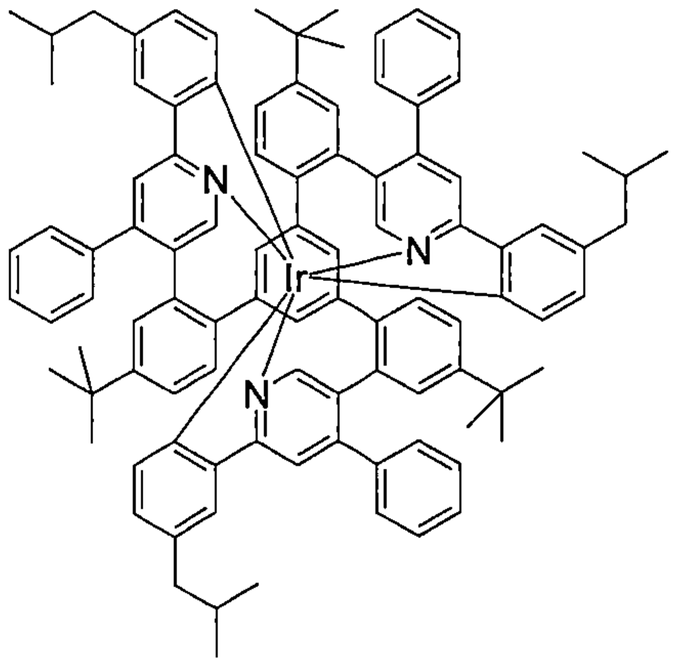
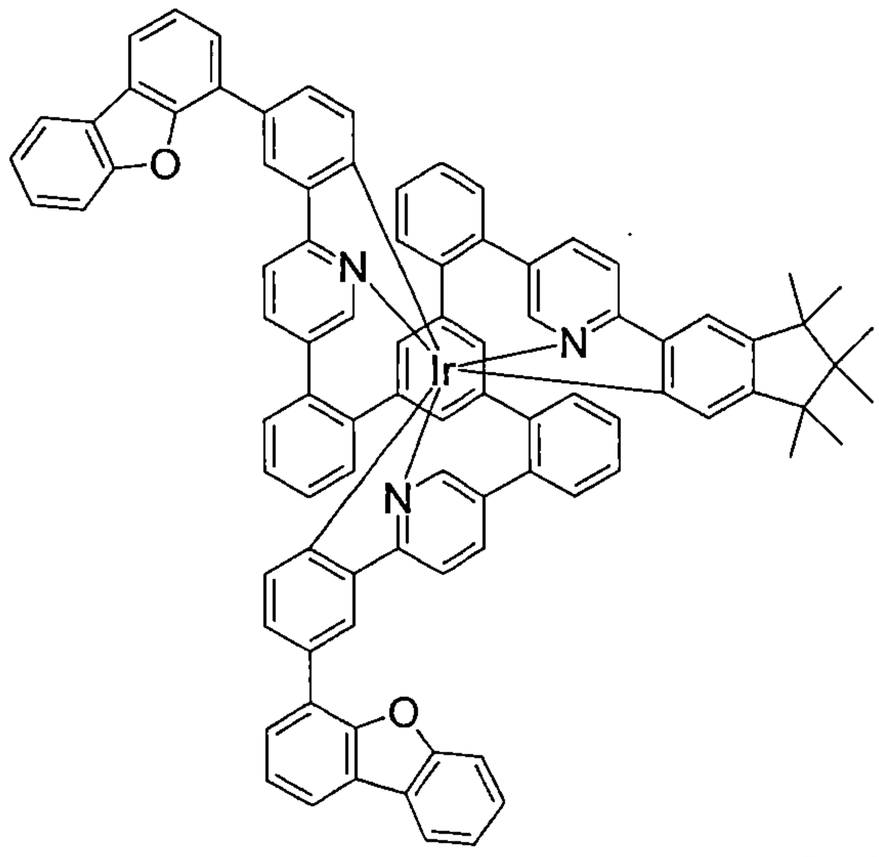
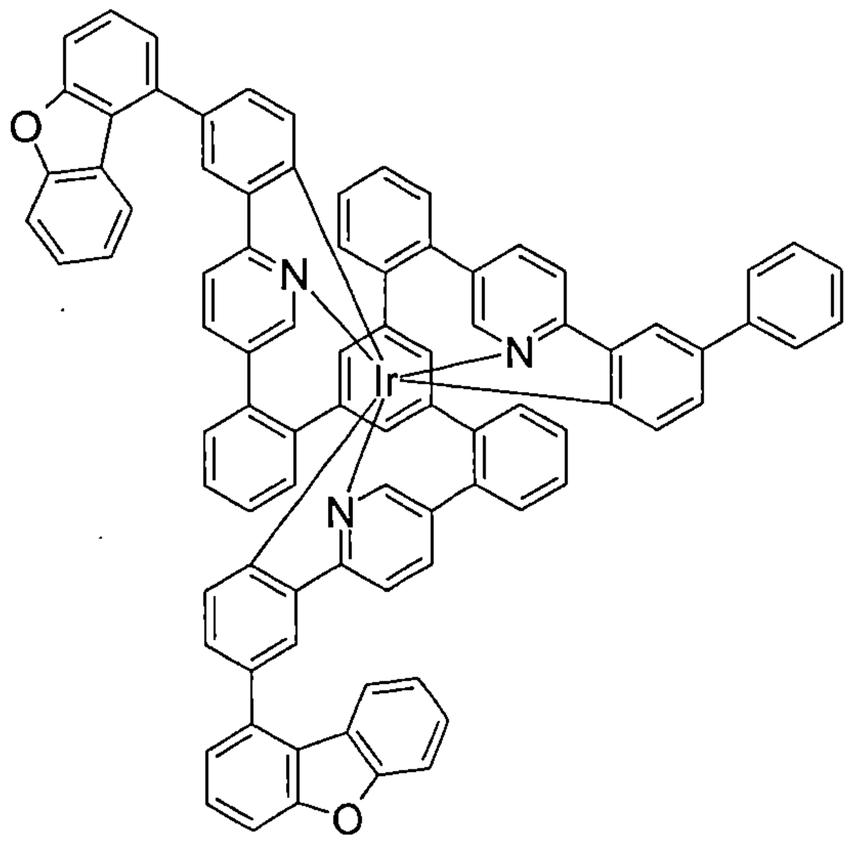
[0282] 使用 11.9 g (10.0 mmol)之 Ir(L2-3Br)及 9.0 g (60.0 mmol)之 2,5-二甲基苯基硼酸[85199-06-0]、17.7 g (60 mmol)之磷酸三鉀(無水)、183 mg (0.6 mmol)之三鄰甲

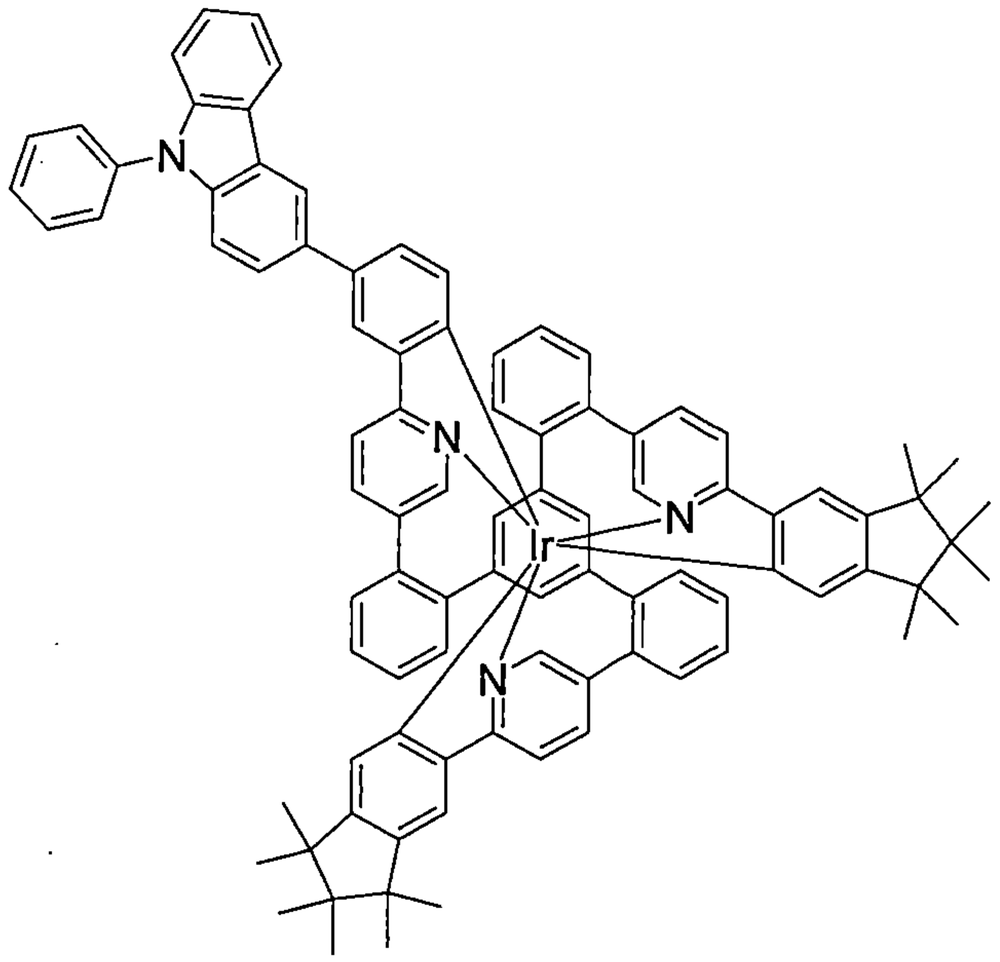
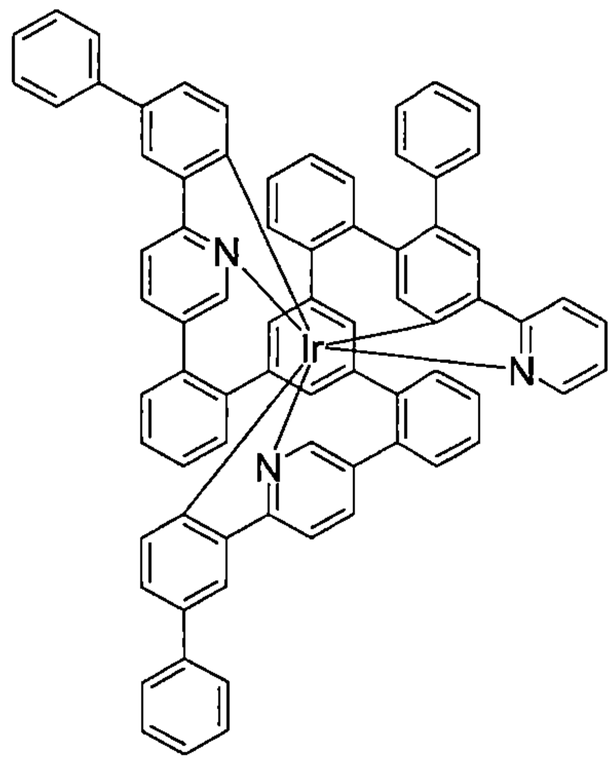
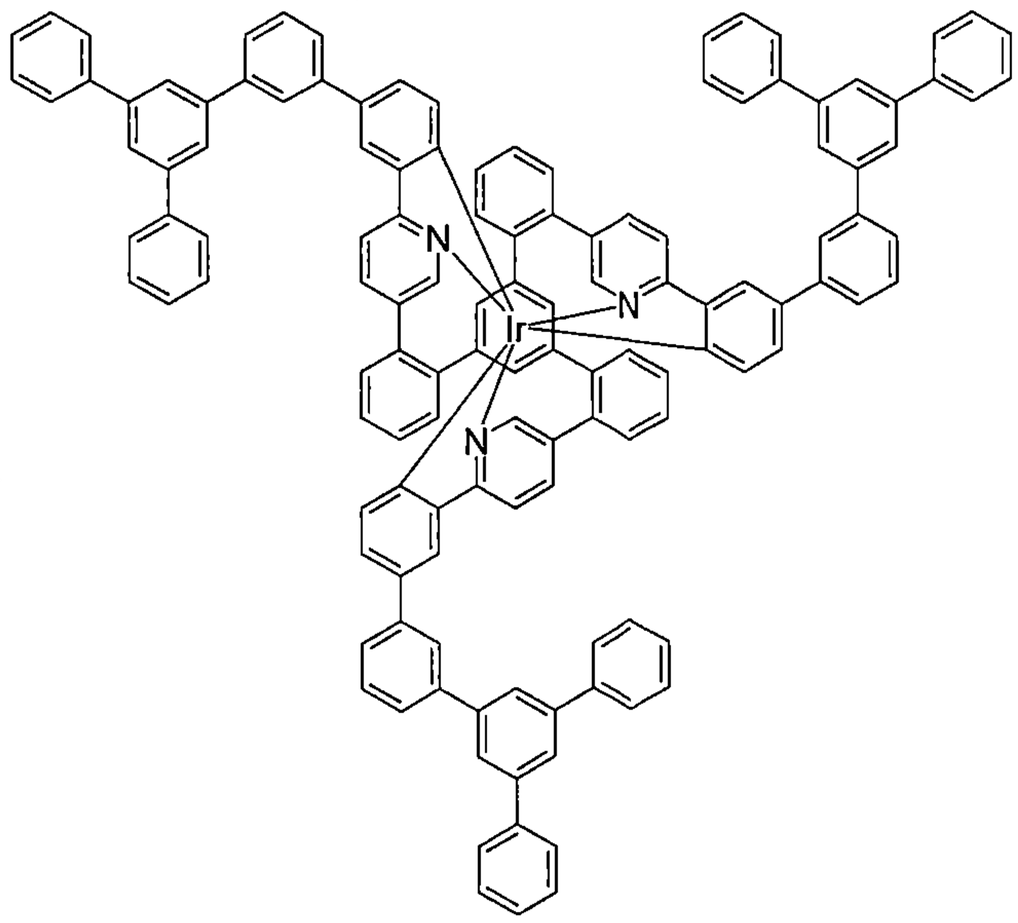
苯基膦[6163-58-2]、23 mg (0.1 mmol)之乙酸鈀(II)、300 ml甲苯、100 ml二噁烷以及300 ml水，回流，16小時。於矽膠上，使用甲苯/乙酸乙酯(9：1，v/v)進行層析分離二次，接著使用乙酸乙酯/二氯甲烷(1：1，v/v)進行熱萃取五次。產量：6.8 g (5.7 mmol)，57%；純度：約99.9%(根據HPLC)。

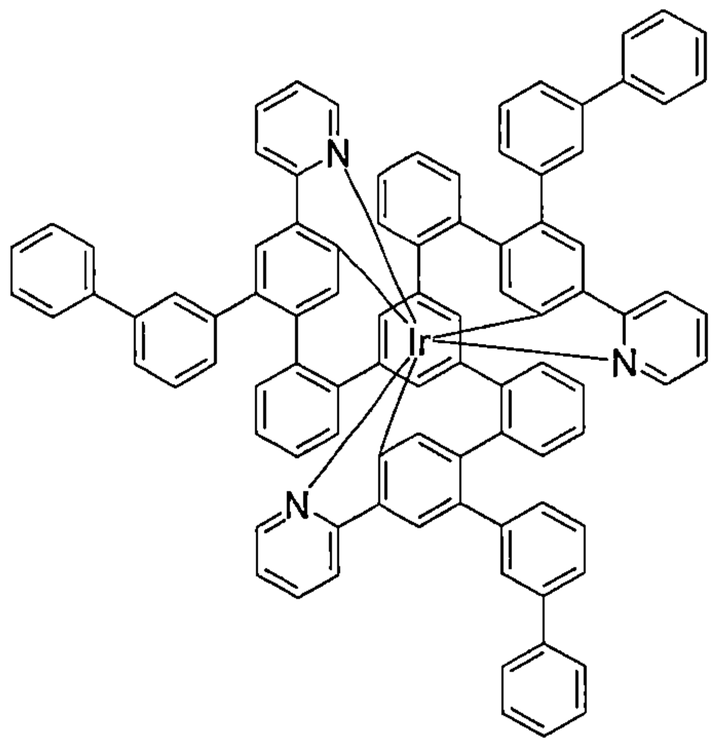
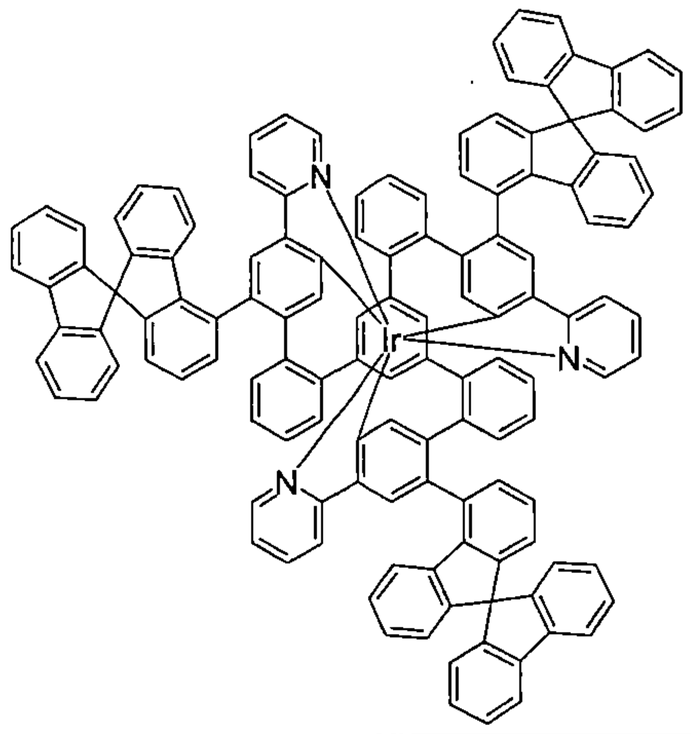
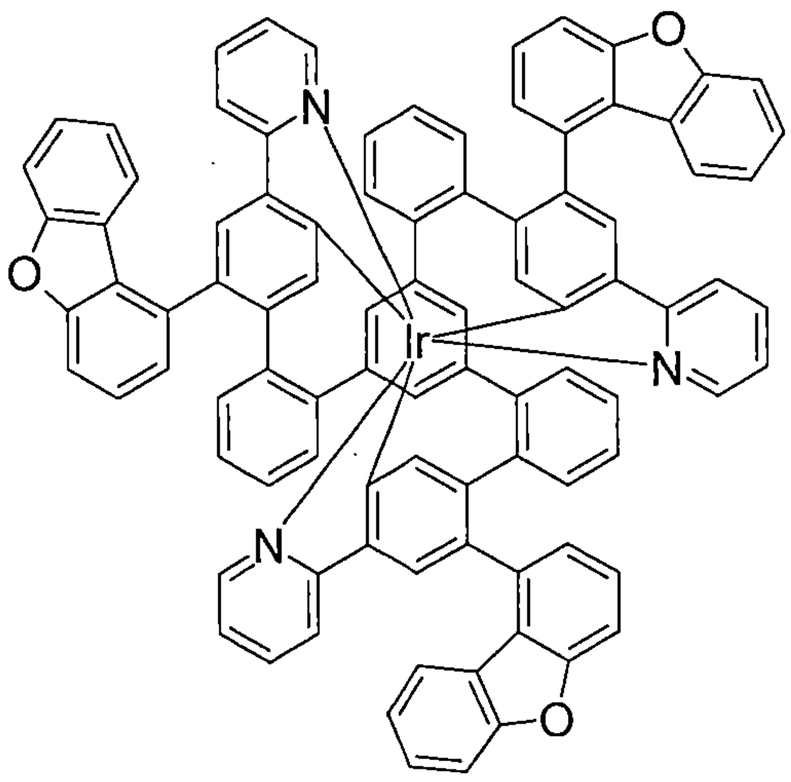
[0283] 依類似的方式，可製備得下列化合物

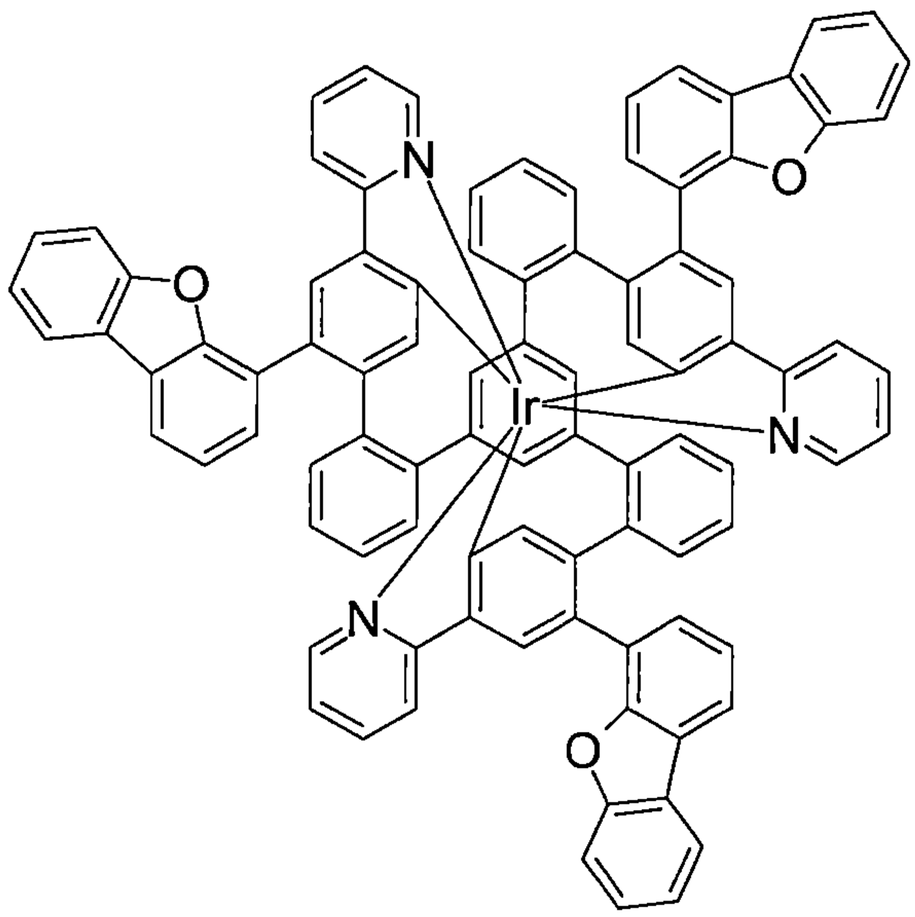
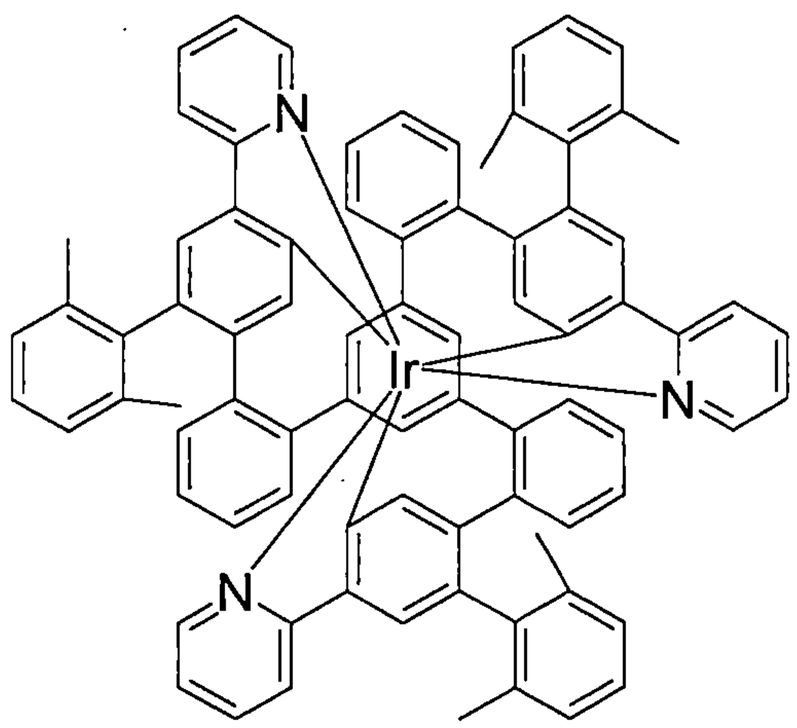
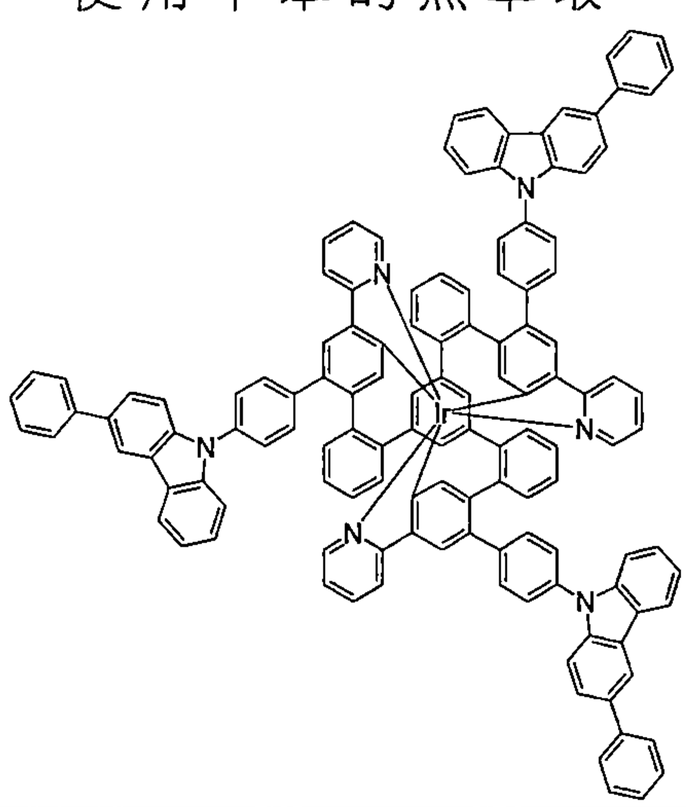
實施例	溴化物/硼酸/變型 產物	產率
Ir101	Ir(14-3Br) / 5122-95-2 A 	61 %

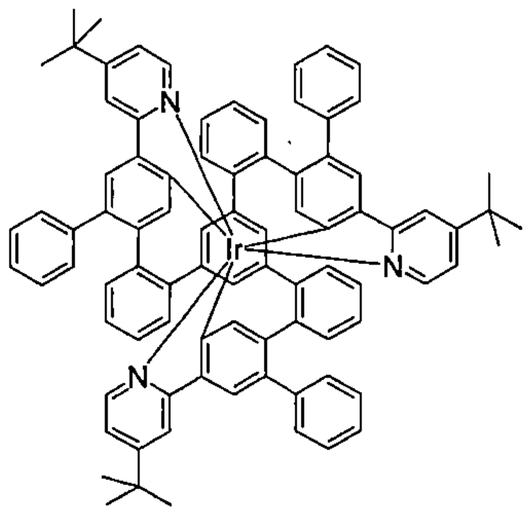
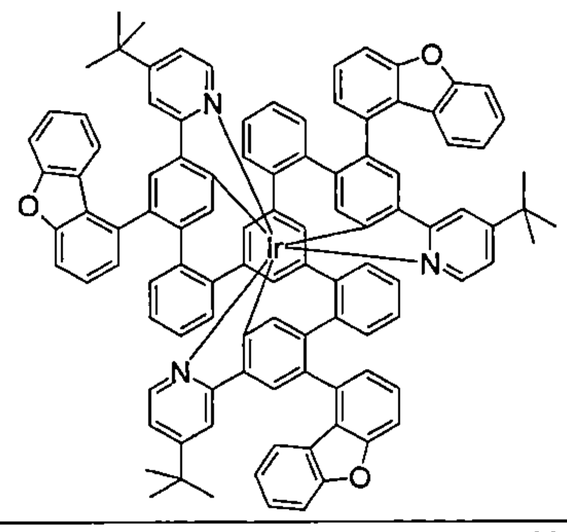
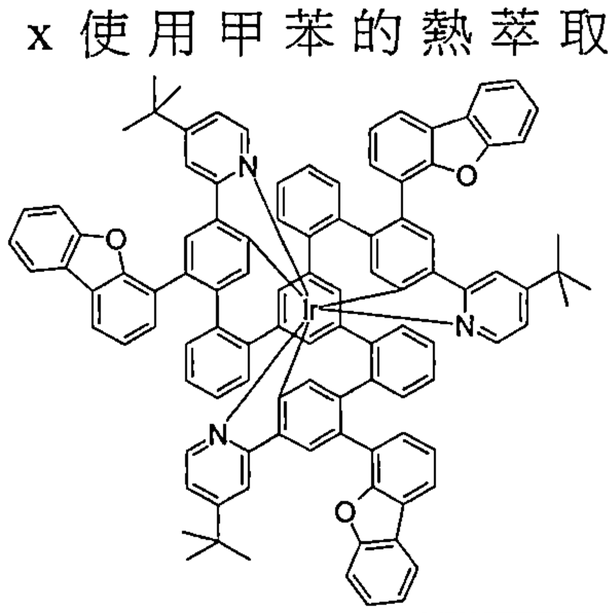
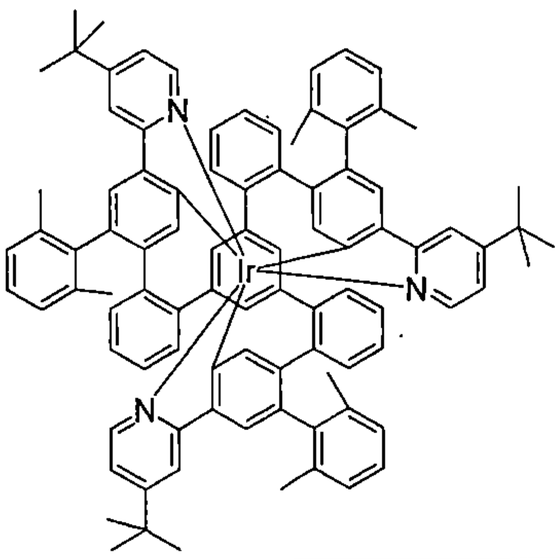
Ir102	Ir(L20-3Br) / 1233200-59-3 A 	53 %
Ir103	Ir(L22-3Br) / 100379-00-8 / B SPhos:$Pd(ac)_2$ / 2:1 / Cs_2CO_3 /二噁烷 使用甲苯/二氯甲烷(8：2 v/v)的層析分離 	41 %

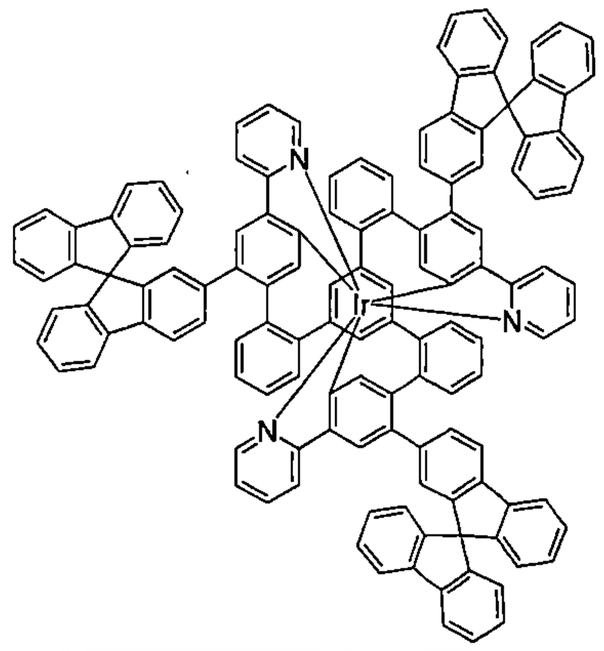
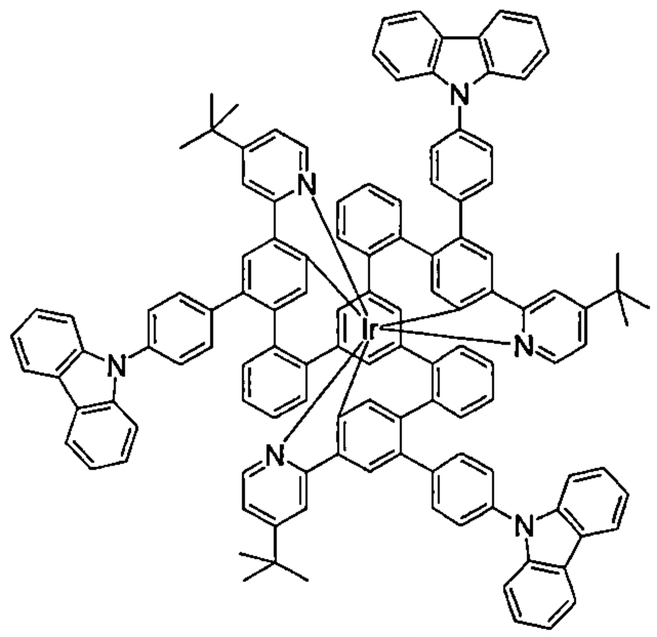
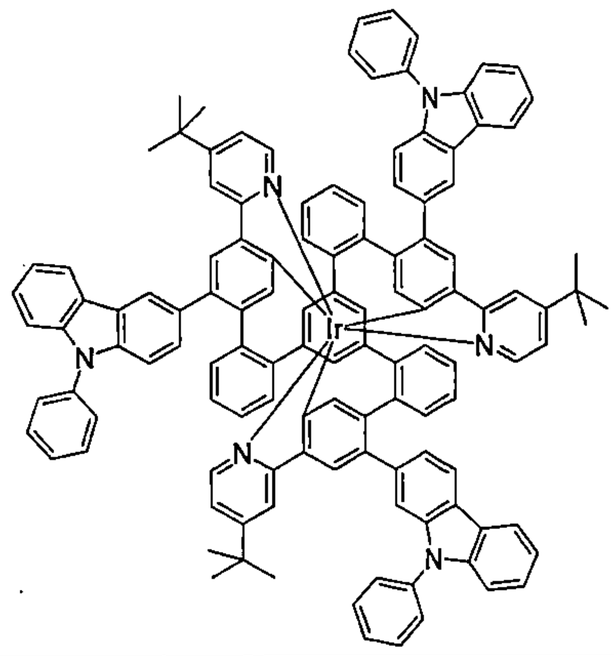
Ir104	Ir(L27-3Br) / 84110-40-7 / B SPhos:$Pd(ac)_2$ / 2:1 / K_3PO_4 * $3H_2O$ 甲苯/使用甲苯的層析分離 	66 %
Ir105	Ir(L39-2Br) / 100124-06-9 / A 	55 %
Ir106	Ir(L44-2Br) / 162607-19-4 / A 	46 %

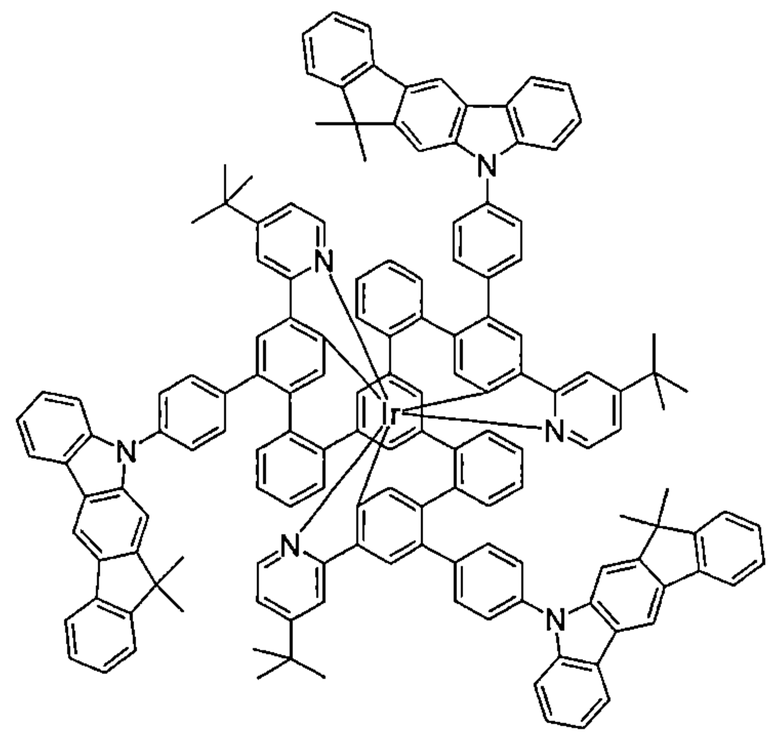
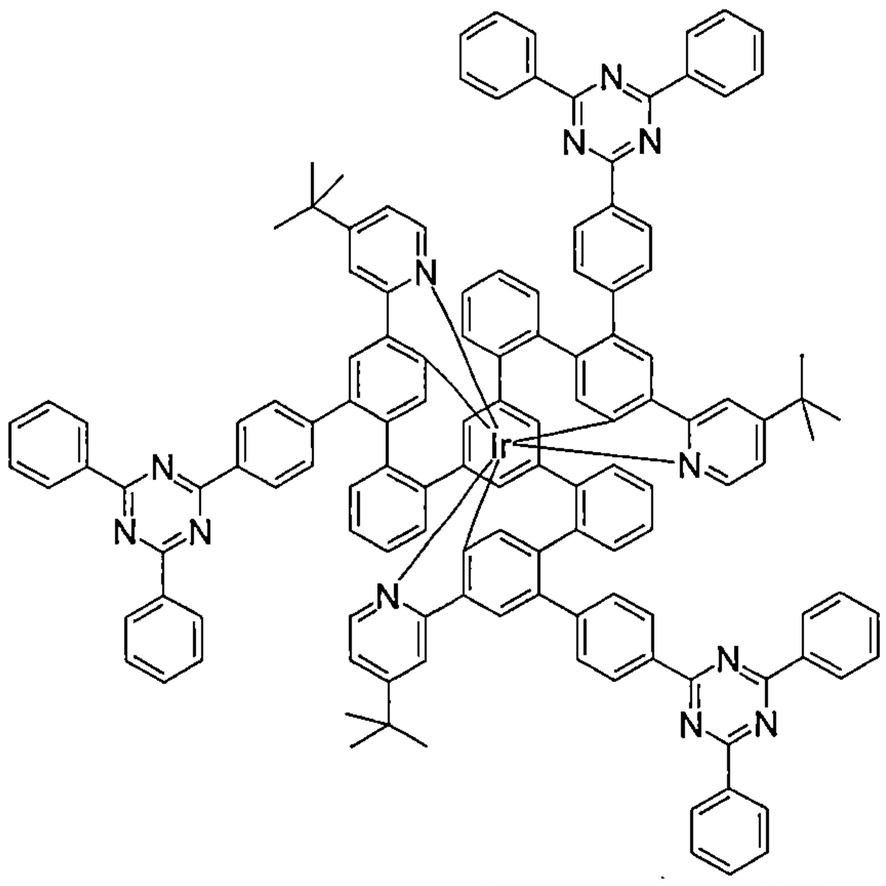
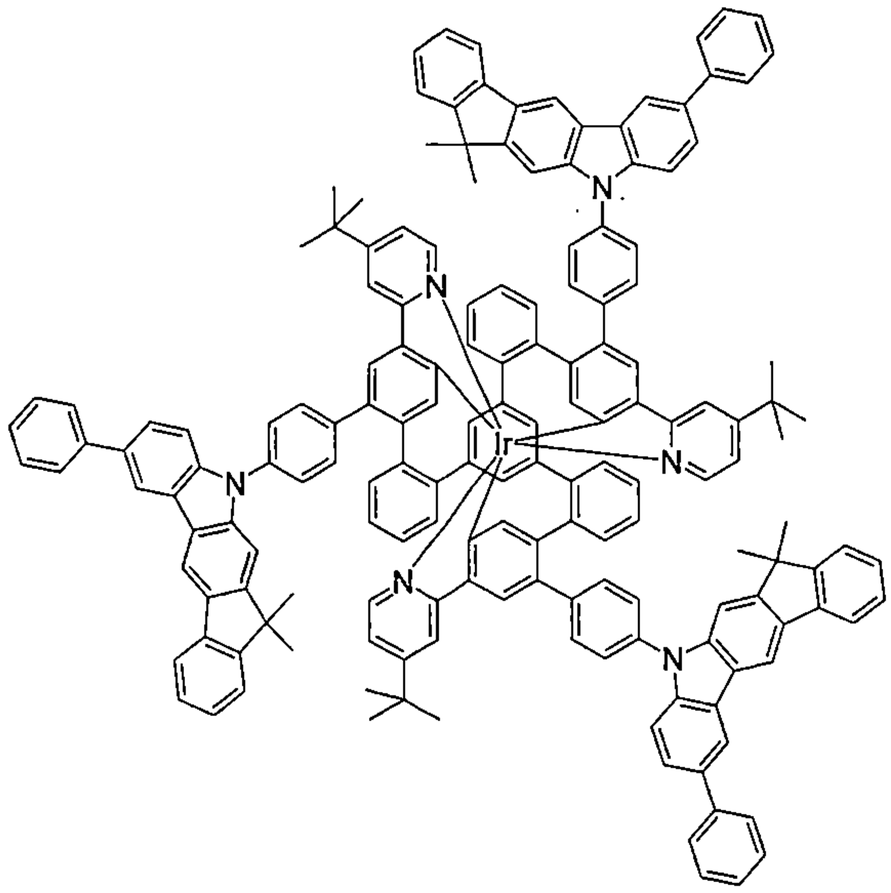
Ir107	Ir(L40-Br) / 854952-58-2 / A 	62 %
Ir108	Ir(L73-3Br) / 98-80-6 / A 	47 %
Ir109	Ir(L2-3Br) / 1233200-59-3 / A 	57 %

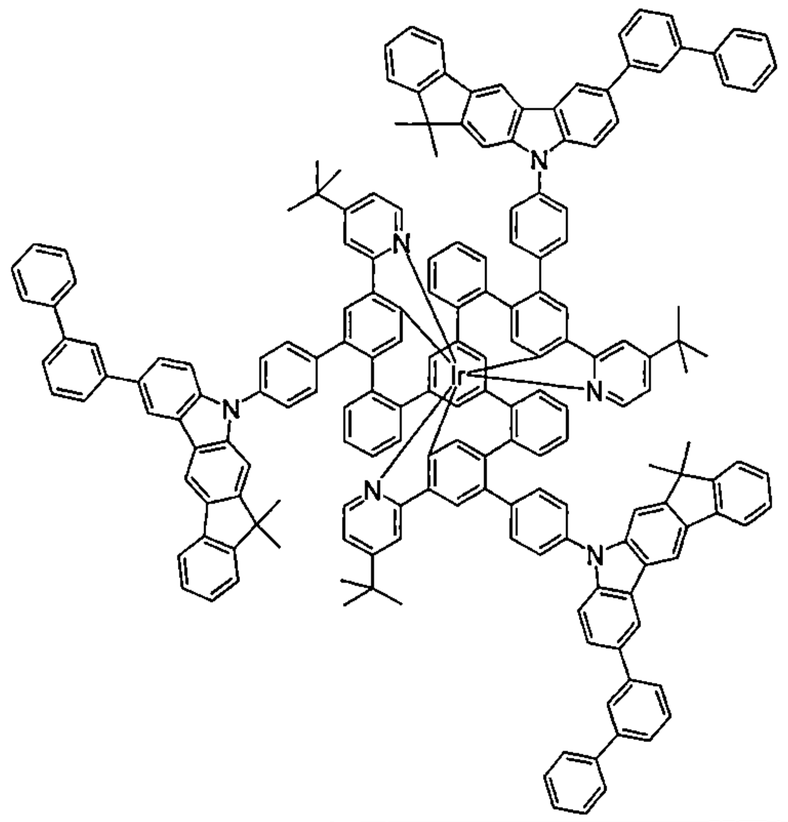
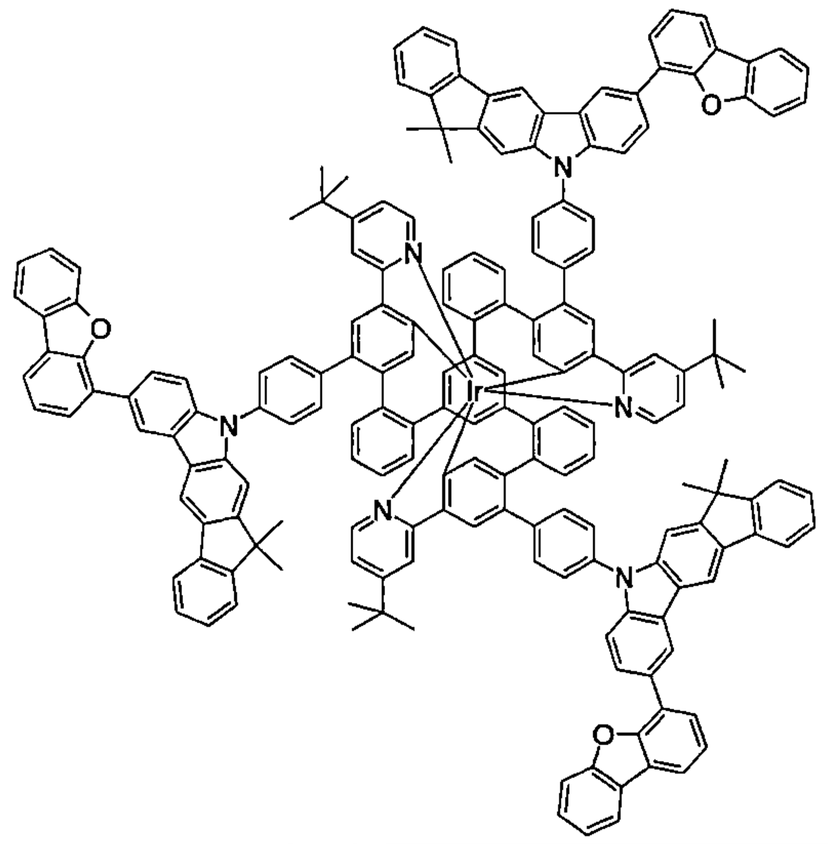
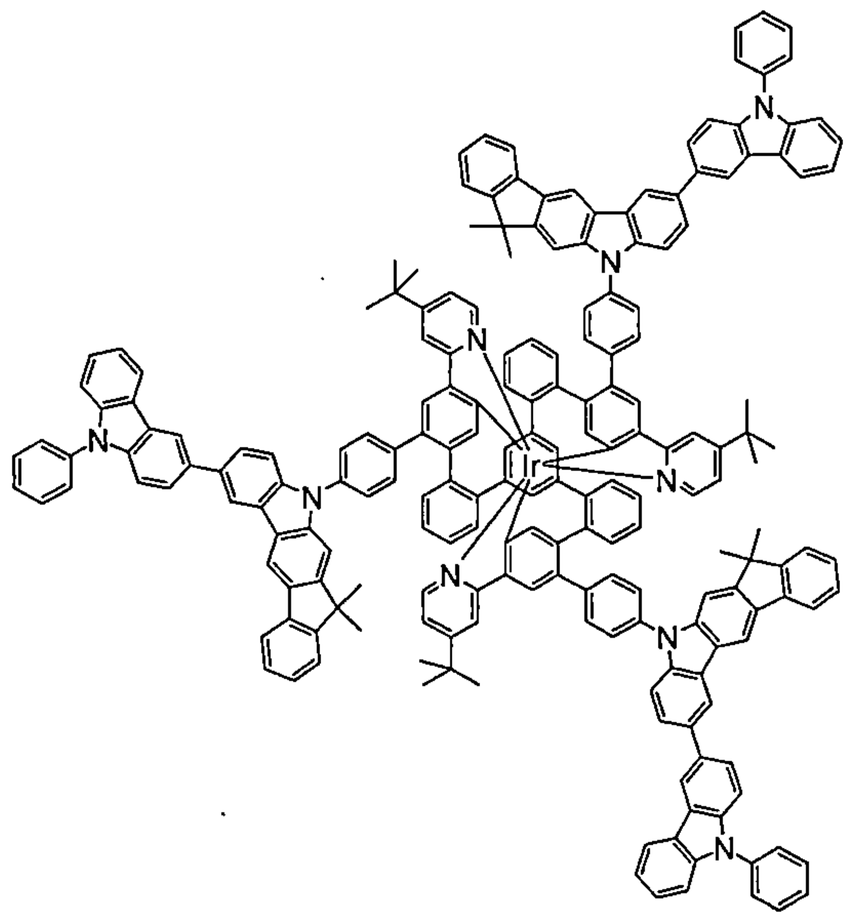
Ir110	Ir(L72-3Br) / 5122-95-2 / B 9 mol % $Pd(PPh_3)_4$ / K_3PO_4 x 1 H_2O / DMSO / 80℃ / 60 小時 使用 DCM 進行層析純化 以及使用乙酸乙酯進行 8 次熱萃取  Δ 及 Λ 鏡像異構物的分離，參見 14)	55 %
Ir111	Ir(L72-3Br) / 1421789-05-0 / 條件如 Ir110 	46 %
Ir112	Ir(L72-3Br) / 162607-19-4 /條件如 Ir110 	53 %

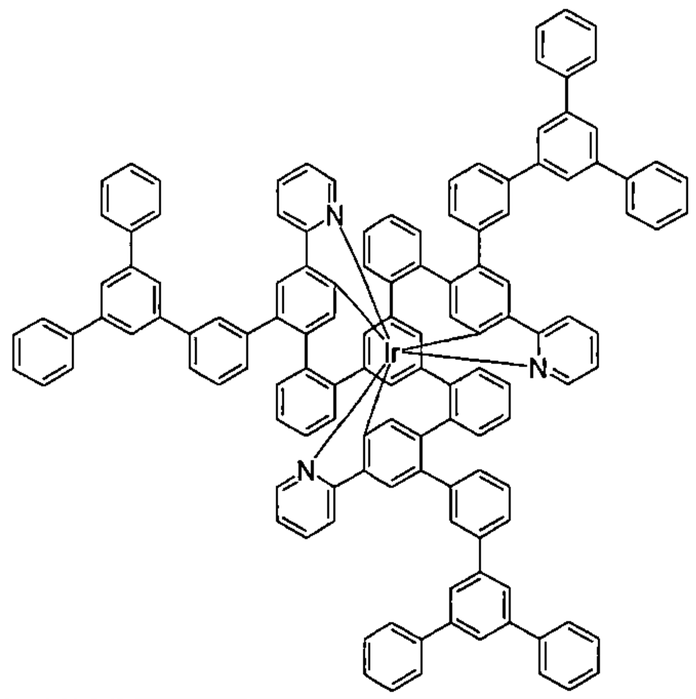
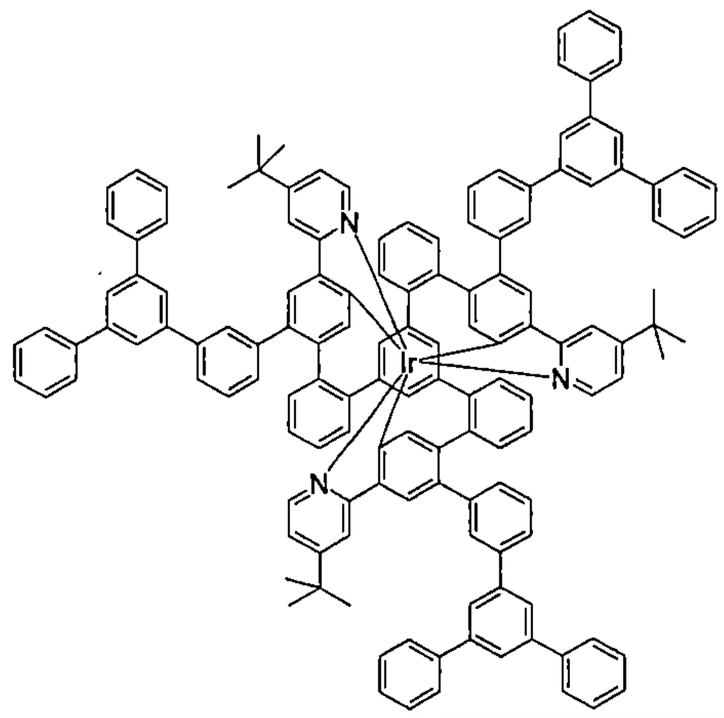
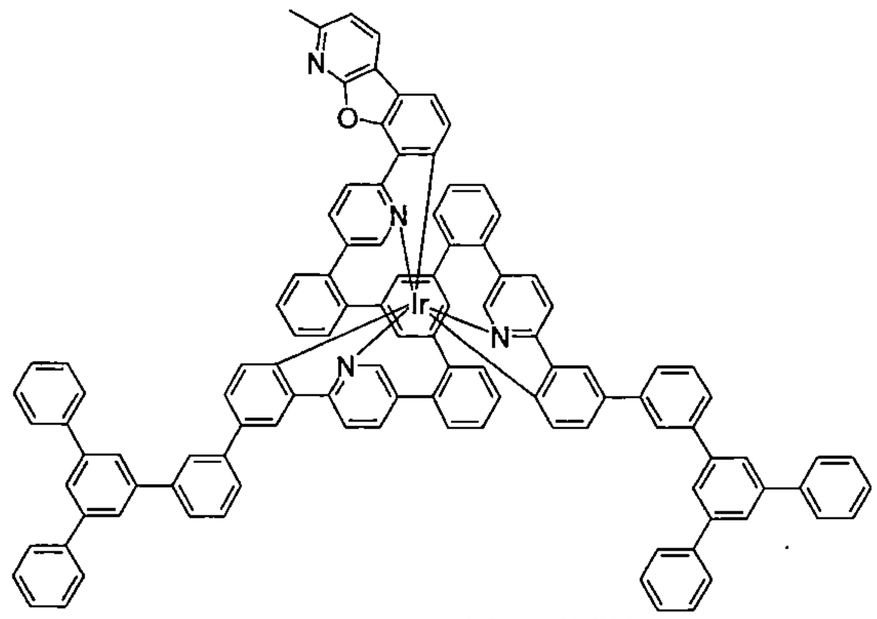
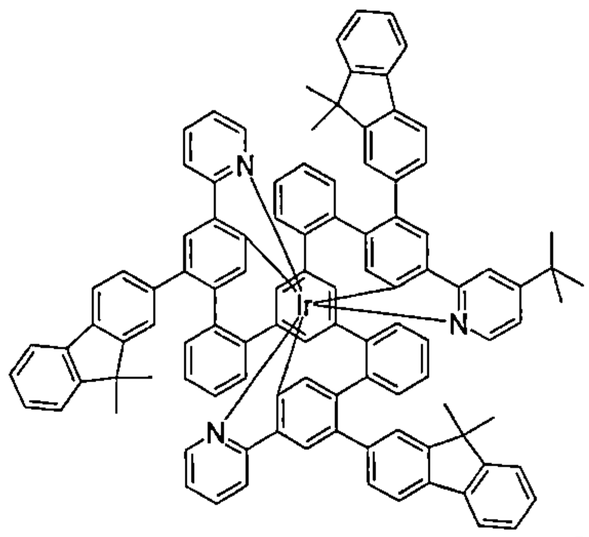
Ir113	Ir(L72-3Br) / 100124-06-9 /條件如 Ir110 3 x 使用乙酸丁酯的熱萃取 / 3 x 使用甲苯的熱萃取 	55 %
Ir114	Ir(L72-3Br) / 100379-00-8 /條件如 Ir110 使用甲苯的熱萃取 	50 %
Ir115	Ir(L72-3Br) / 1703019-86-6 /條件如 Ir110 使用甲苯的熱萃取 	49 %

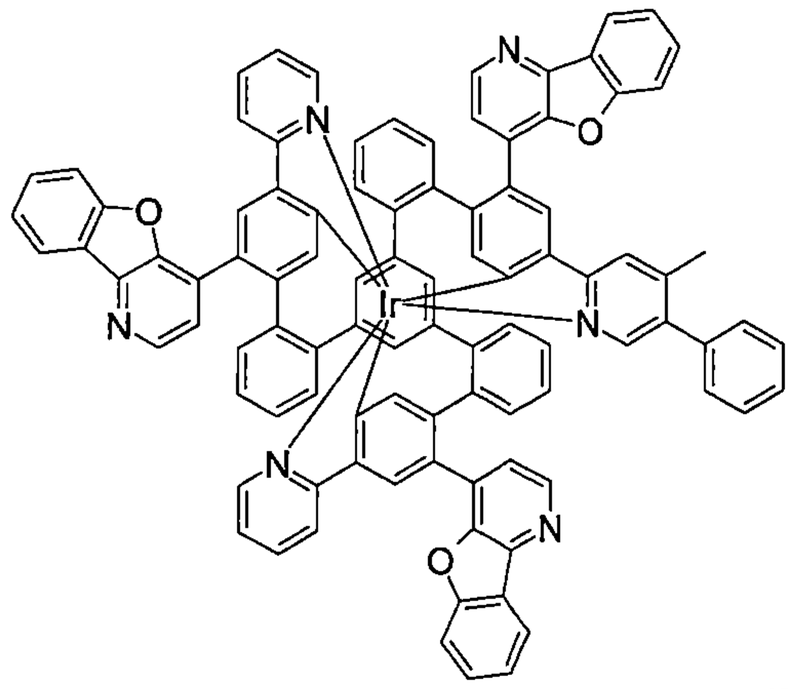
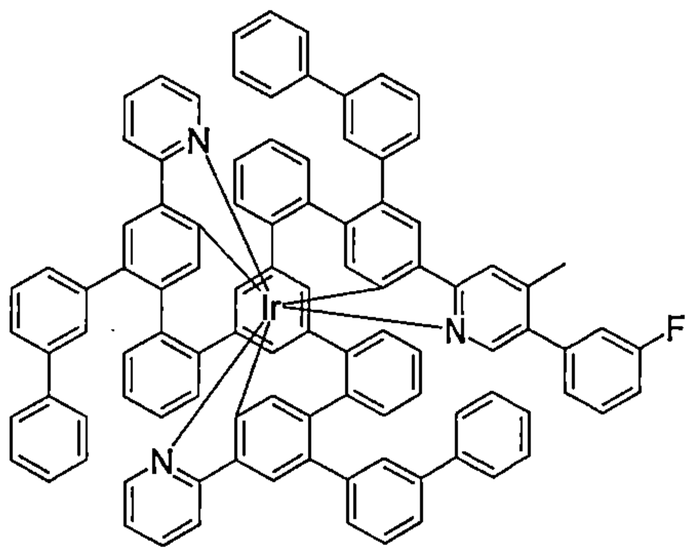
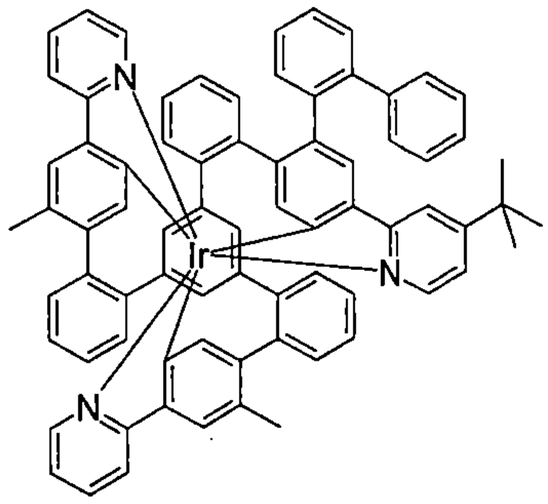
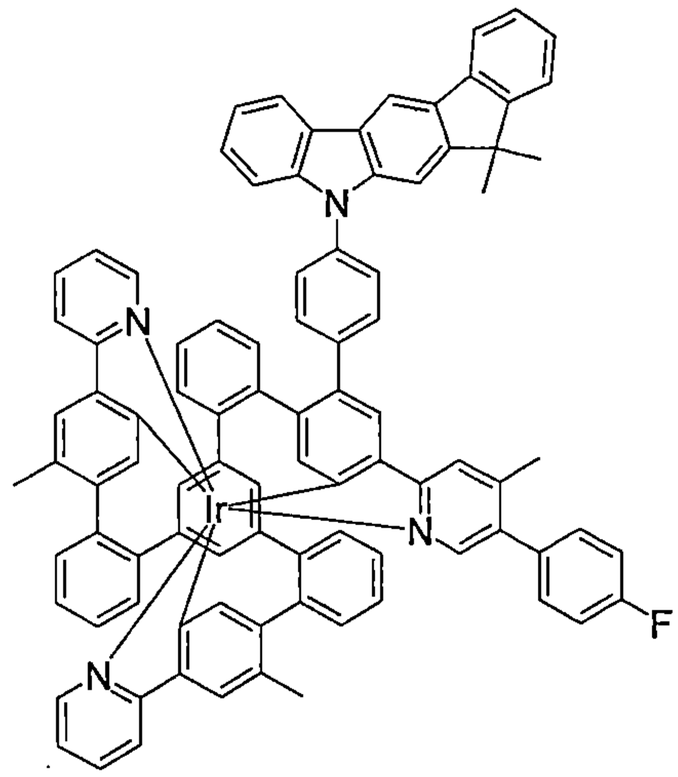
Ir116	Ir(L111-3Br) / 5122-95-2 / A 使用 DCM 進行層析純化 / 5 x 使用乙酸乙酯的熱萃取  分昇華：壓力約 10^{-5} 毫巴/溫度約 390 ℃	52 %
Ir117	Ir(L111-3Br) / 162607-19-4 / 條件如 Ir116 	43 %
Ir118	Ir(L111-3Br) / 100124-06-9 /條件如 Ir116 5 x 使用甲苯的熱萃取 	61 %
Ir119	Ir(L111-3Br) / 100379-00-8 / 條件如 Ir110 	46 %

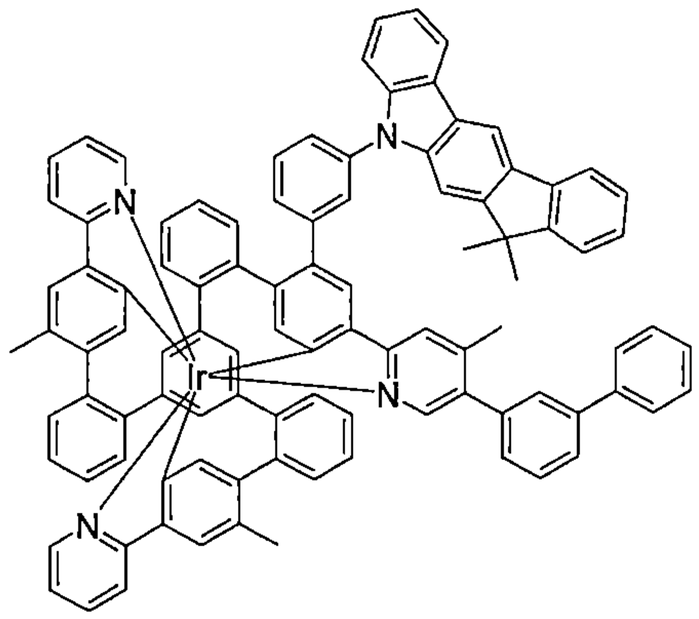
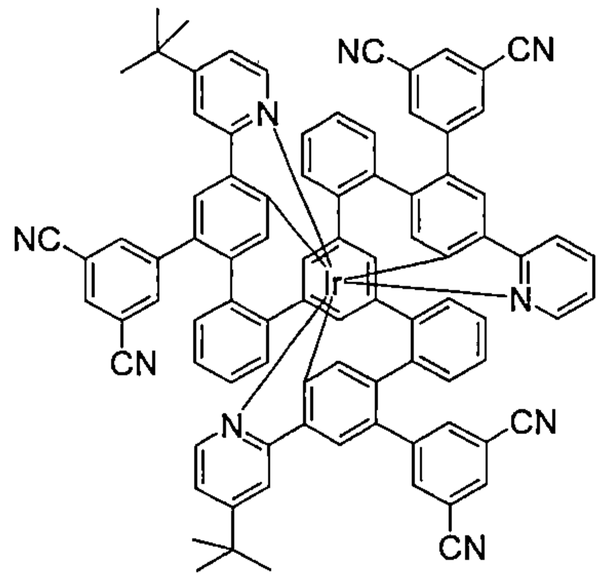
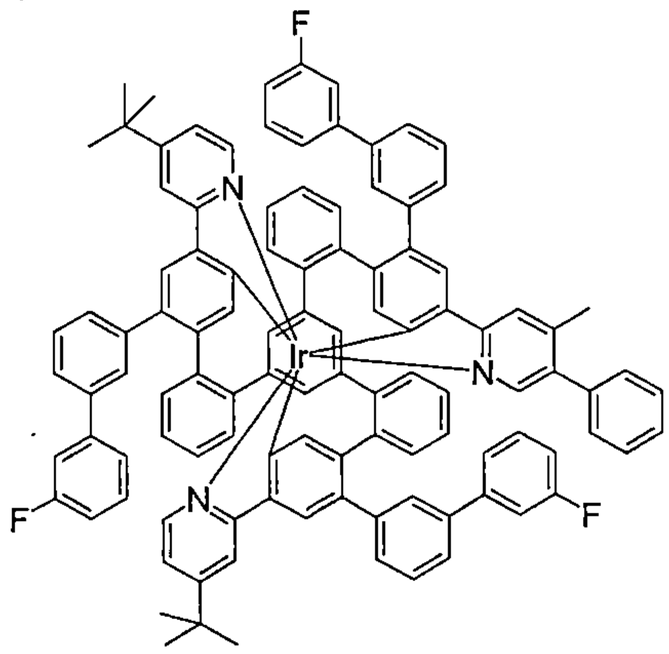
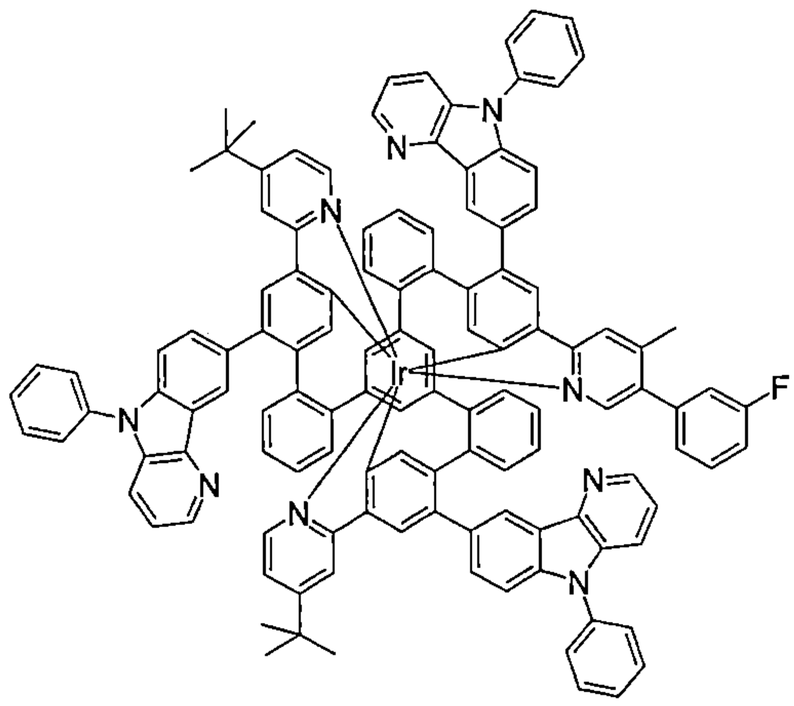
Ir120	Ir(L72-3Br) / 236389-21-2 /條件如 Ir116 	59 %
Ir121	Ir(L111-3Br) / 419536-33-7 /條件如 Ir116 5 x 使用甲苯的熱萃取 	67 %
Ir122	Ir(L111-3Br) / 854952-58-2 /條件如 Ir116 	51 %

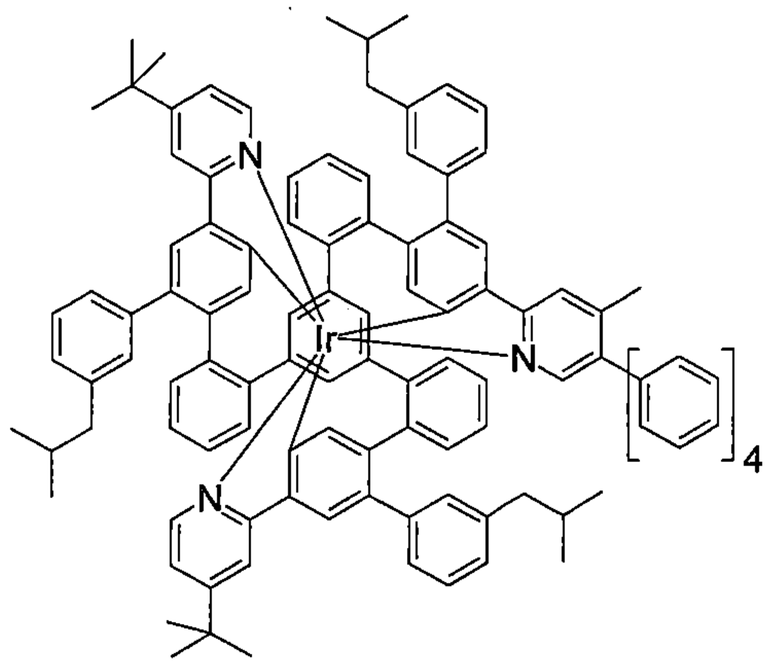
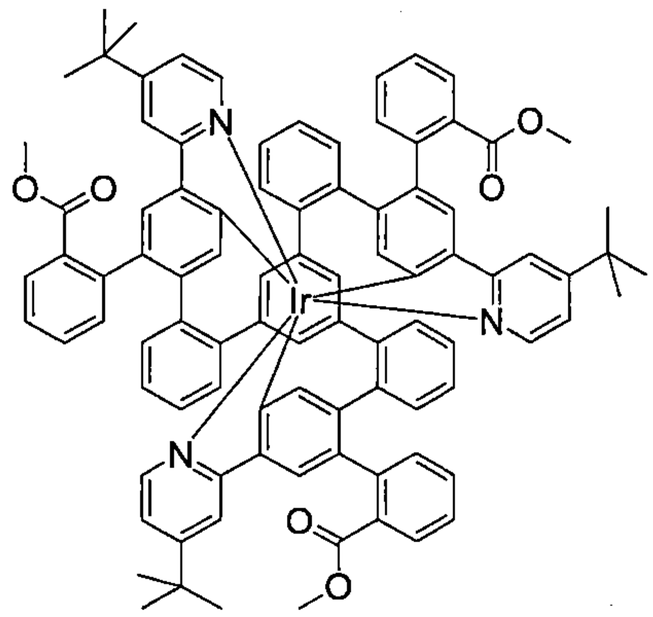
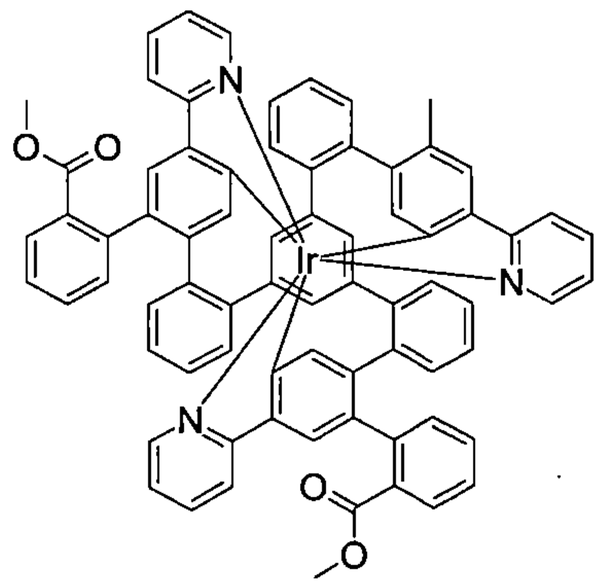
Ir123	Ir(L111-3Br) / 1357066-50-2 /條件如 Ir116 5 x 使用甲苯的熱萃取 	71 %
Ir124	Ir(L111-3Br) / 1313018-07-3 / 條件如 Ir116 	68 %
Ir126	Ir123-3Br / 98-80-6 /條件如 Ir116 8 x 使用乙酸丁酯/甲苯 2：1，v/v 的熱萃取 	50 %

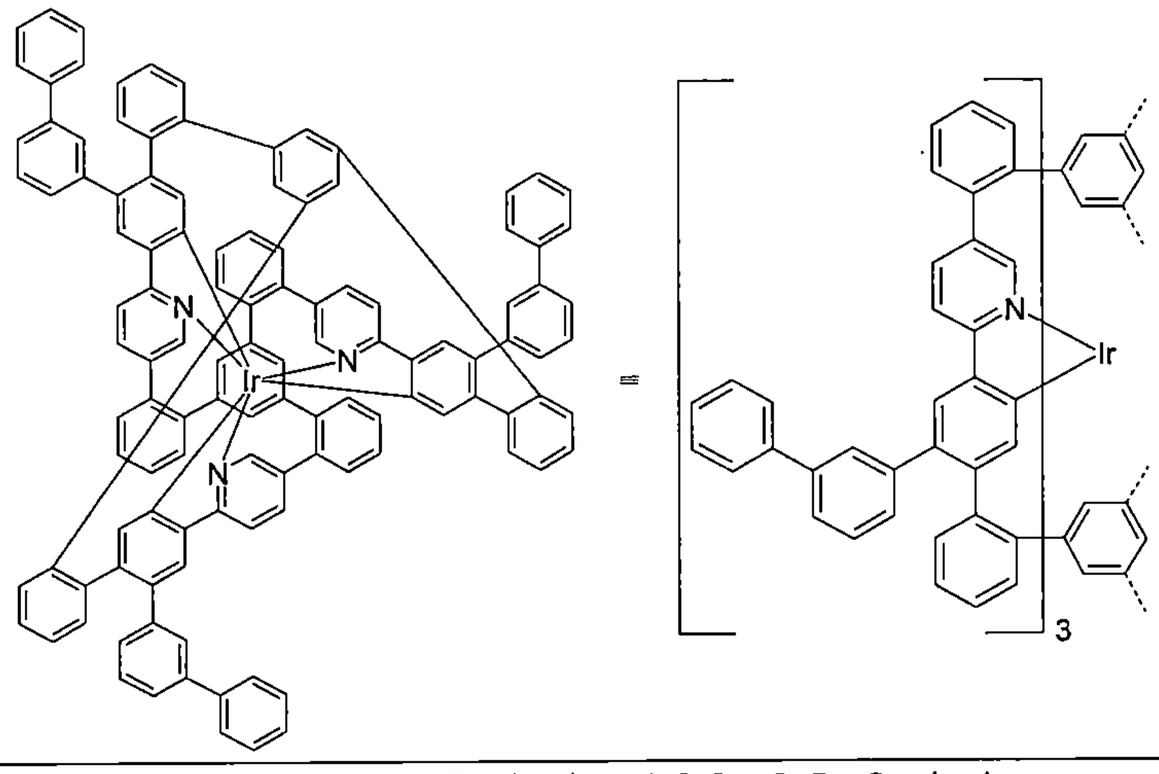
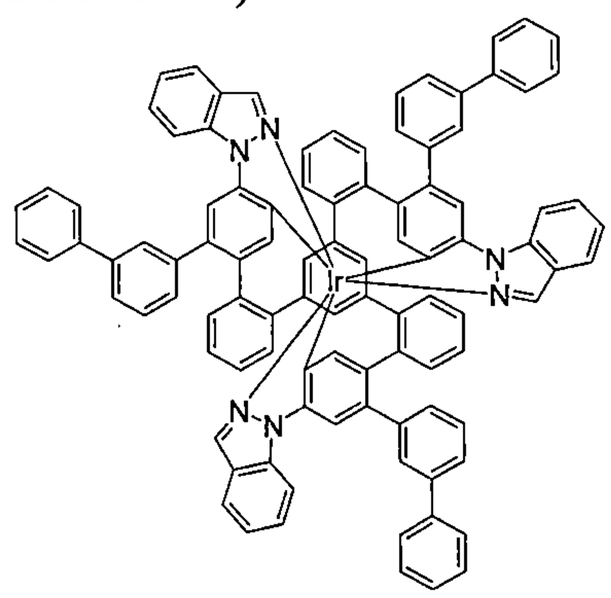
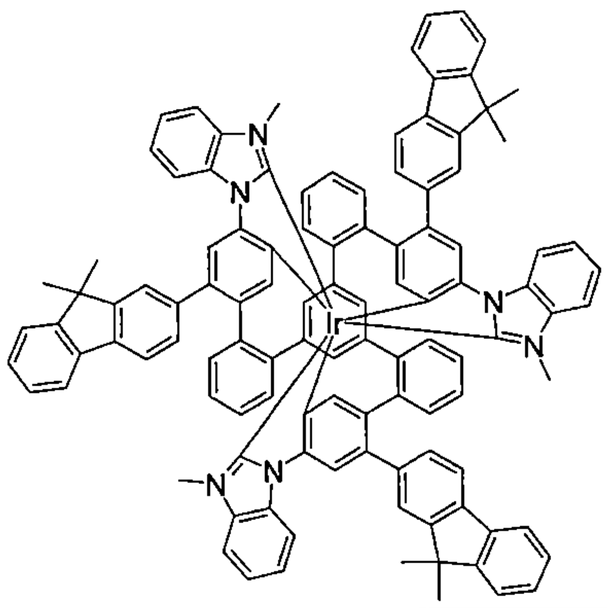
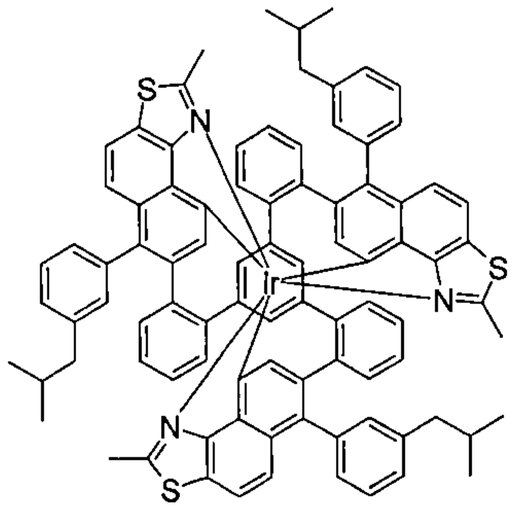
Ir127	Ir123-3Br / 5122-95-2 /條件如 Ir116 	55 %
Ir128	Ir123-3Br / 100124-06-9 / 條件如 Ir116 	63 %
Ir129	Ir123-3Br / 854952-58-2 / 條件如 Ir116 	59 %

Ir131	Ir(L72-3Br) / 1233200-59-3 / 條件如 Ir110 	51 %
Ir132	Ir(L111-3Br) / 1233200-59-3 / 條件如 Ir116 	54 %
Ir133	Ir(L71-2Br) / 1233200-59-3 / 條件如 Ir116 	60 %
Ir134	Ir(L203-3Br) / 333432-28-3 / 條件如 Ir116 	57 %

Ir135	Ir(L204-3Br) / 1680179-22-9 / 條件如 Ir116 	62%
Ir136	Ir(L205-3Br) / 5122-95-2 / 條件如 Ir116 	59 %
Ir137	Ir(L206-Br) / 5122-95-2 / 條件如 Ir116 	61 %
Ir138	Ir(L207-Br) / 1357066-50-2 / 條件如 Ir116 	58 %

Ir139	Ir(L208-Br) / 1369587-64-3 / 條件如 Ir116 	53 %
Ir140	Ir(L212-3Br) / 1212021-54-9 / 條件如 Ir116 	68 %
Ir141	Ir(L213-Br) / 1106676-79-2 / 條件如 Ir116 	55 %
Ir142	Ir(L216-Br) / 1259025-43-8 / 條件如 Ir116 	57 %

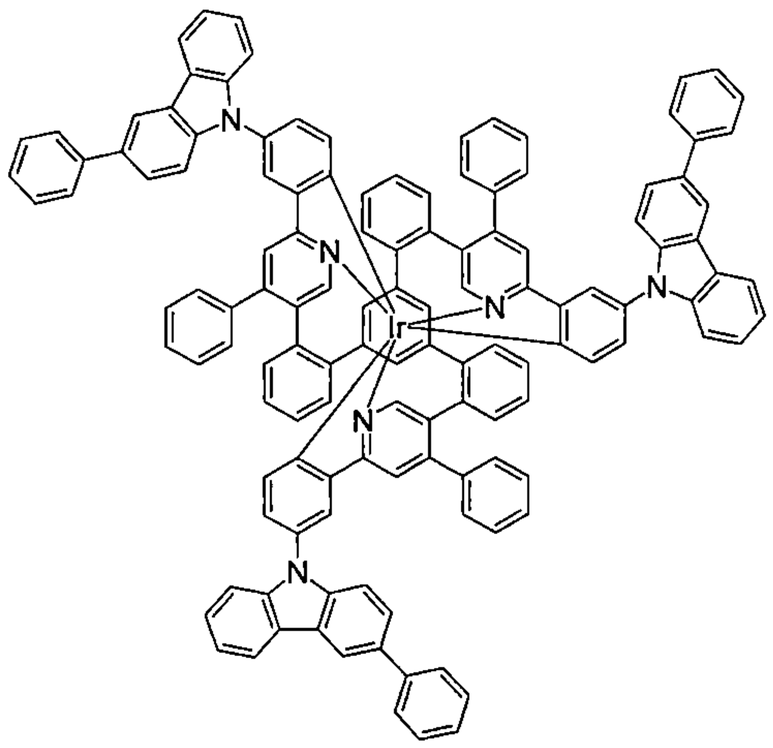
Ir143	Ir(L218-3Br) / 153624-42-1 / 條件如 Ir116 	48 %
Ir144	Ir(L111-3Br) / 374538-03-1 / B 6 mol % $Pd(PPh_3)_4$ / K_3PO_4 x 1 H_2O / DMSO / 100 ℃ / 40 小時 使用 DCM 的層析純化 	55 %
Ir145	Ir(L220-2Br) / 374538-03-1 / 如 Ir144 	61 %
Ir146	Ir(L220-2Br) / 98-80-6 / 如 Ir144	65 %

Ir151	Ir150-3Br / 5122-95-2 / B 9 mol % $Pd(PPh_3)_4$ / K_3PO_4 x 1 H_2O / DMSO / 80 ℃ / 60 小時 使用 DCM 的層析純化/以及 5 次使用乙酸乙酯的熱萃取 	60 %
Ir152	Ir(L101-3Br) / 5122-95-2 / A 	42 %
Ir153	Ir(L107-3Br) / 333432-28-3 / 條件如 Ir151 	66 %
Ir154	Ir(L120-3Br) / 153624-42-1 / 條件如 Ir151 	55 %

3)與銥錯合物之布赫瓦得偶合反應(Buchwald coupling)

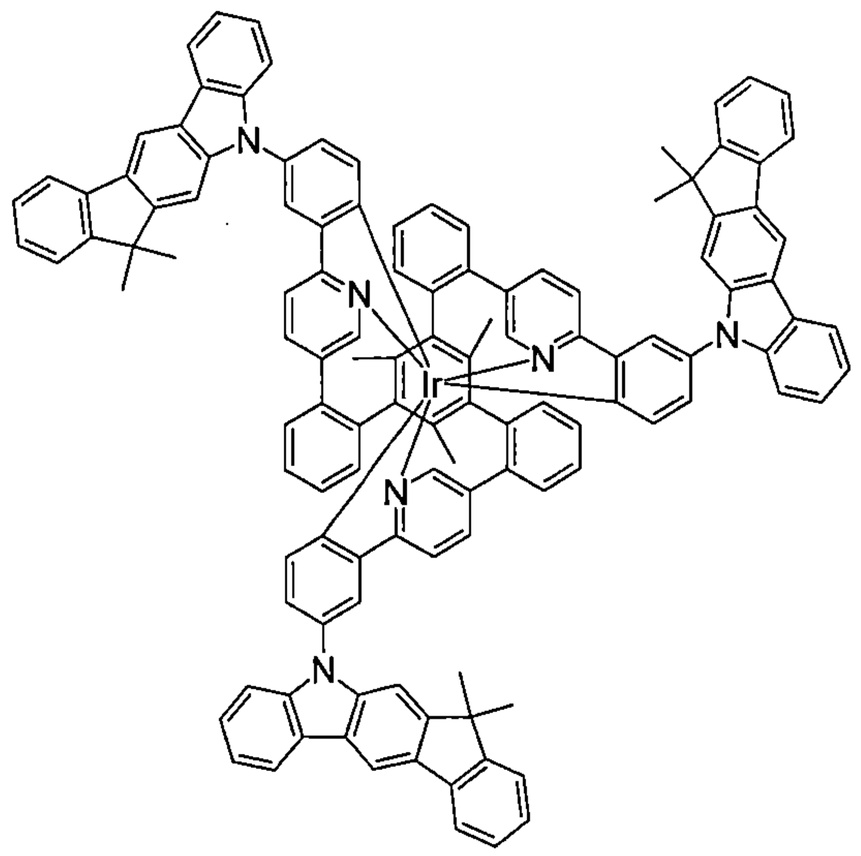
[0284] 依序先後將 0.4 mmol 之三第三丁基膦及 0.3 mmol 乙酸鈀(II)添加至 10 mmol 溴化錯合物、12-20 mmol 二芳基胺或咔唑(相對於每一溴官能)、1.1 莫耳量之第三丁醇鈉(相對於所用的每一胺)或 80 mmol 磷酸三鉀(無水)(在咔唑的情況下)、100 g 玻璃珠(直徑 3 mm)與 300-500 ml 甲苯或鄰二甲苯(在咔唑的情況下)的混合物中，並且在充分攪拌下，將該混合物加熱回流 16-30 小時。冷卻後，添加 500 ml 水，將水相移出並且用 200 ml 水清洗有機相二次並且用 200 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥。令該混合物過濾通過矽藻土床並且用甲苯或鄰二甲苯予以清洗，於減壓下，將溶劑幾乎完全移除，添加 300 ml 乙醇，並且抽氣過濾出沉澱的粗製產物，用乙醇(每次 50 ml)清洗三次並且於減壓下乾燥。藉由矽膠層析或熱萃取，將粗製產物純化。最後，該金屬錯合物進行熱處理或昇華。熱處理係在高真空(壓力約 10^{-6} 毫巴)下、約 200-300℃的溫度範圍內執行。昇華作用係於高真空(壓力約 10^{-6} 毫巴)下、約 300-400℃的溫度範圍內執行，該昇華作用宜以分昇華的形式進行。

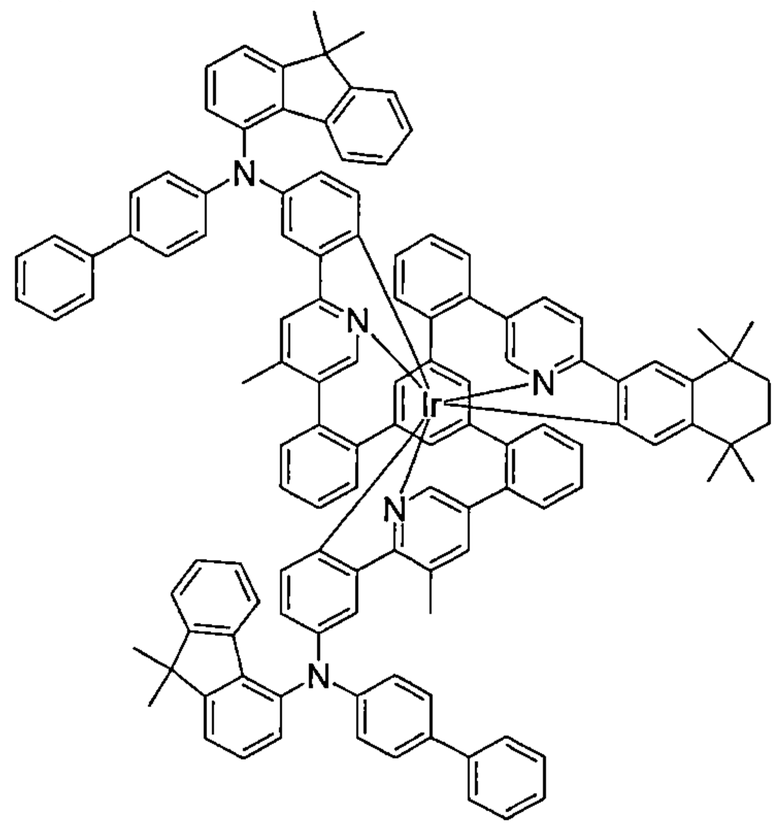
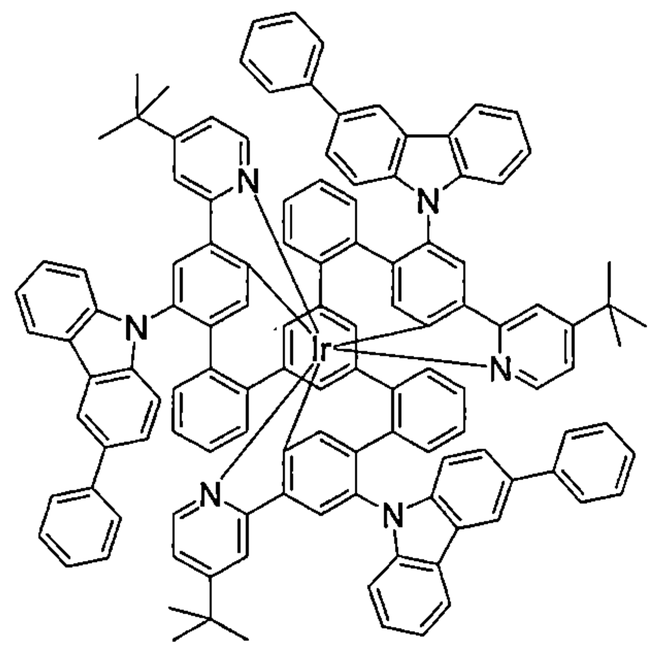
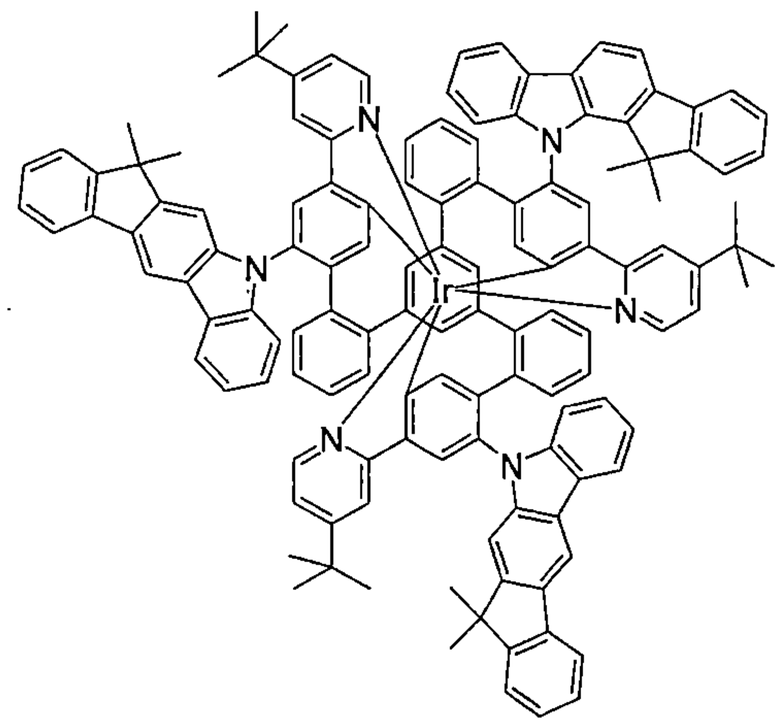
Ir200 的合成：

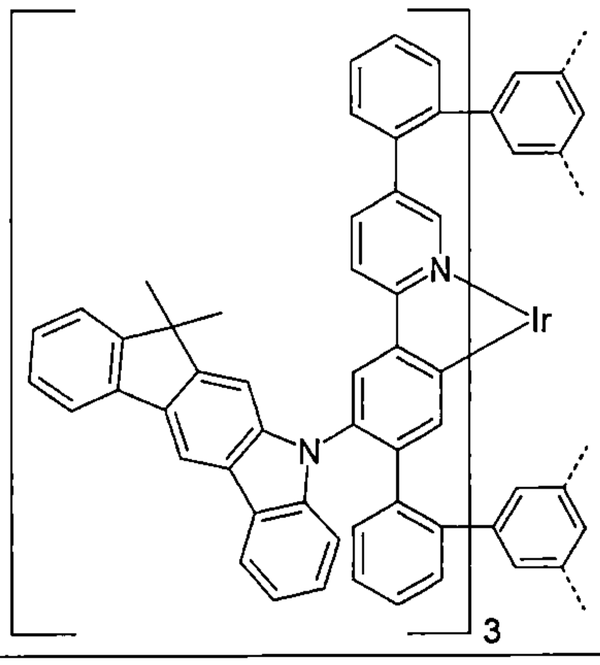


[0285] 使用 14.2 g (10 mmol)之 Ir(L16-3Br)及 9.7 g (40 mmol)之 3-苯基咔唑[103012-26-6]。使用甲苯，於矽膠上進行層析三次，熱處理。產量：6.5 g (3.4 mmol)，34%；純度：約 99.8 %(根據 HPLC)。

[0286] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	反應物 / 胺或咔唑 產物	產率
Ir201	Ir(L35-3Br) /n 1257220-47-5 	39 %

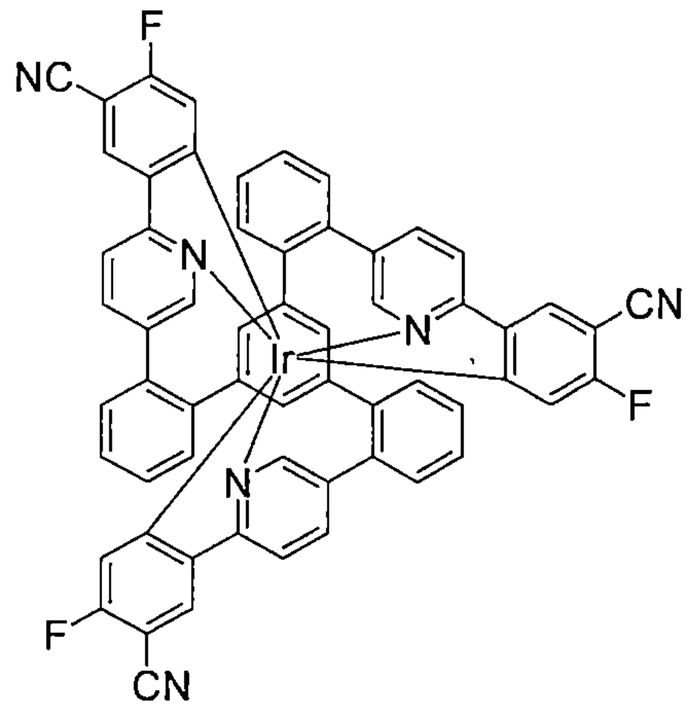
Ir202	Ir(L49-2Br) / 1421789-16-3 	67 %
Ir203	Ir(L111-3Br) / 103012-26-6 使用 PCy_3 而非 $P(t\text{-}Bu)_3$ 	27 %
Ir204	Ir(L111-3Br) / 1257220-47-5 使用 PCy_3 而非 $P(t\text{-}Bu)_3$ 	23 %

Ir205	Ir150-3Br / 1257220-47-5 使用 PCy_3 而非 $P(t\text{-}Bu)_3$ 	28 %

4)銥錯合物的氰化反應：

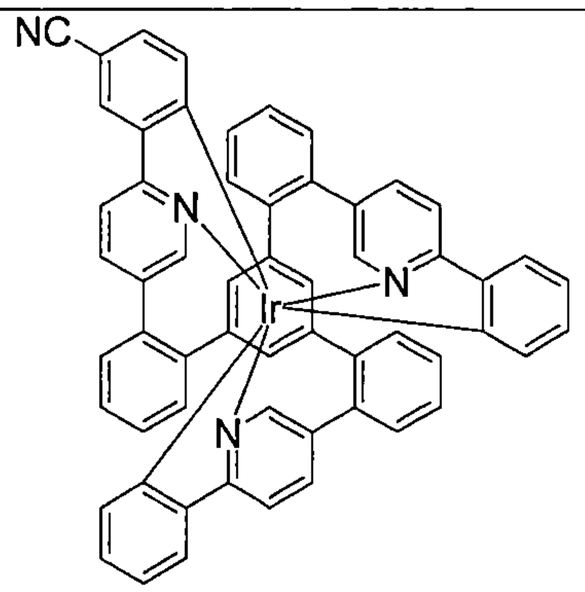
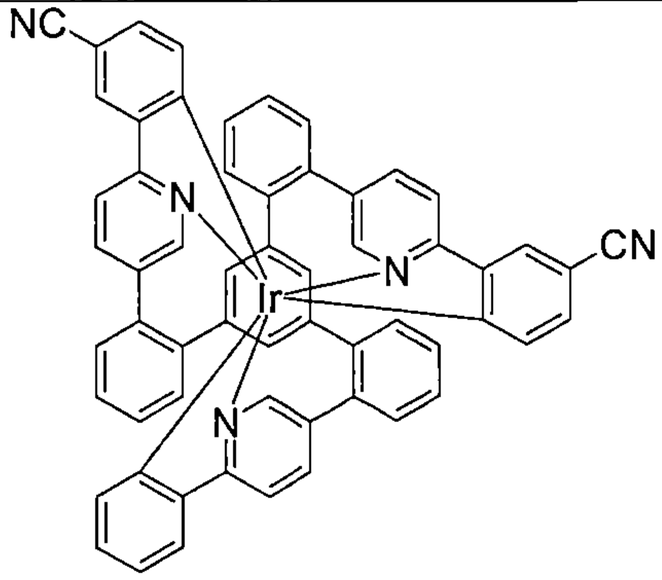
[0287] 於 180℃下，將 10 mmol 溴化錯合物、13 mmol 氰化銅(I)(相對於每一溴官能)以及 300 ml NMP 的混合物攪拌 20 小時。冷卻後，於減壓下移除溶劑，將殘留物納入 500 ml 二氯甲烷，使用矽藻土過濾出該銅鹽，於減壓下將二氯甲烷濃縮至幾乎乾，添加 100 ml 乙醇，並且抽氣過濾出沉澱的固體，用乙醇(每次 50 ml)清洗二次並且於減壓下乾燥。藉由矽膠層析及/或熱萃取，將粗製產物純化。熱處理係在高真空(壓力約 10^{-6} 毫巴)下、約 200-300℃的溫度範圍內執行。昇華作用係於高真空(壓力約 10^{-6} 毫巴)下、約 300-400℃的溫度範圍內執行，該昇華作用宜以分昇華的形式進行。

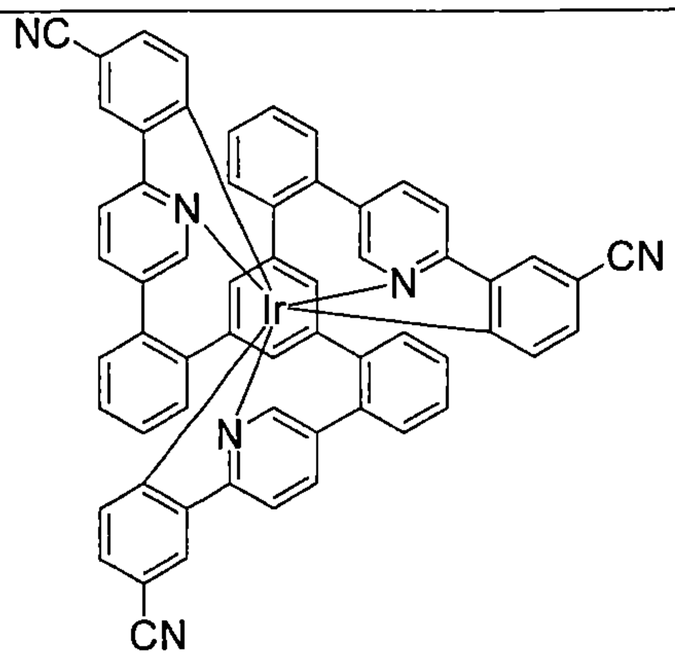
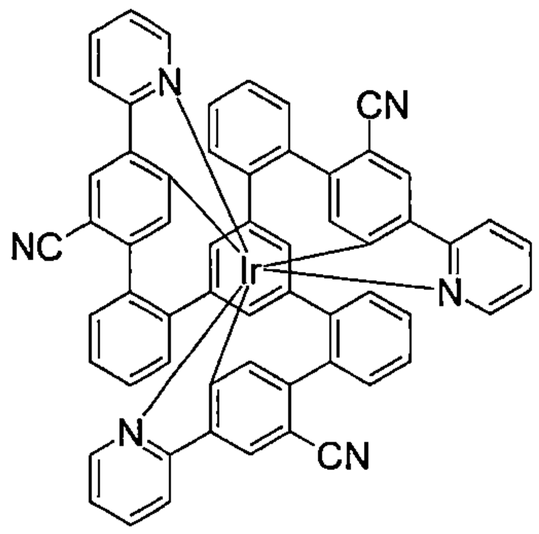
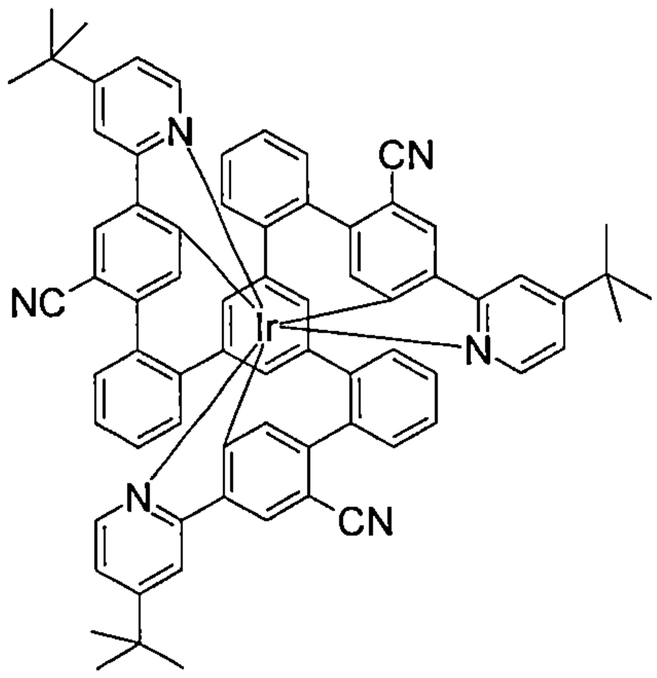
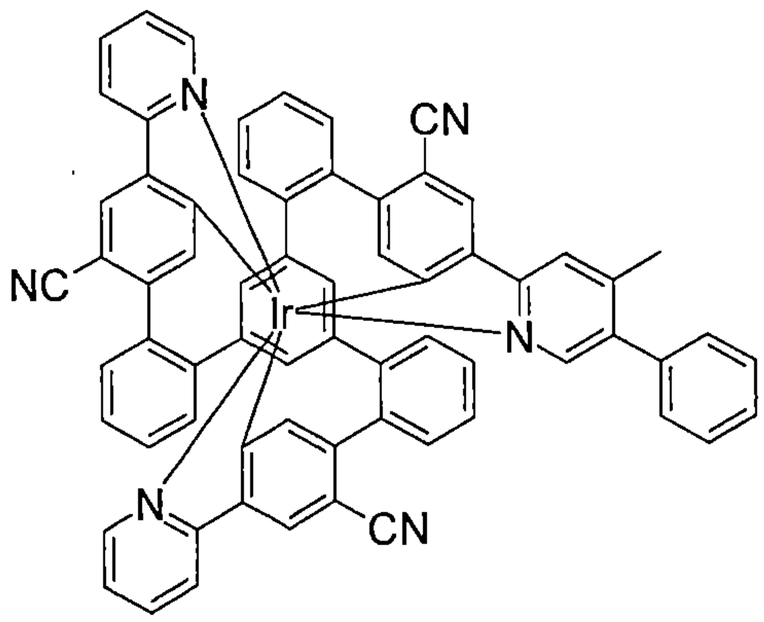
Ir300 的合成：

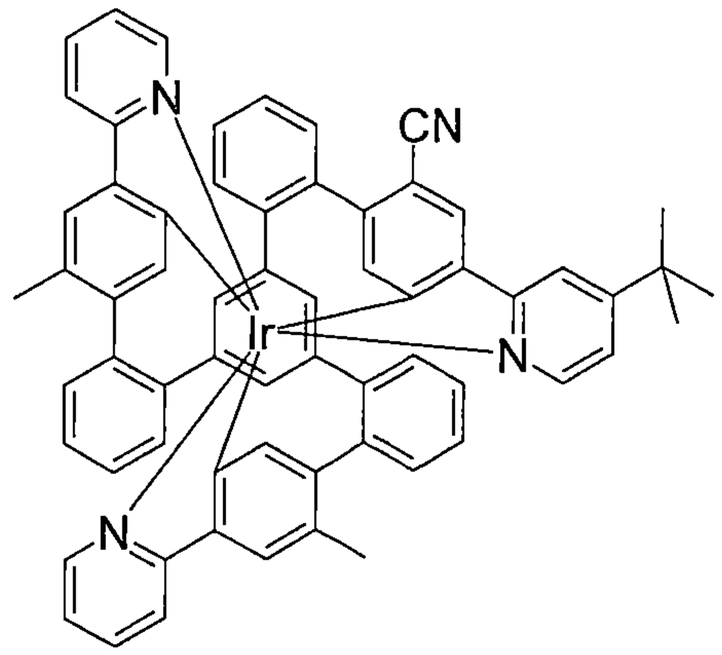
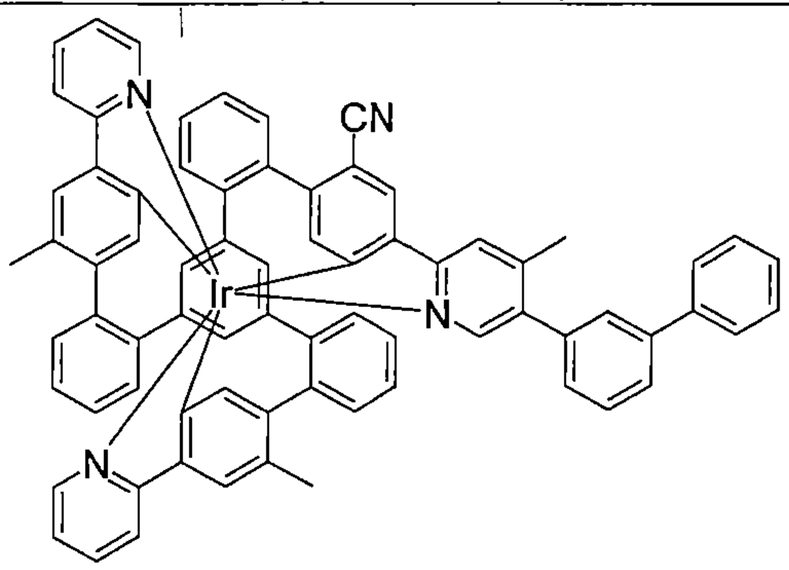
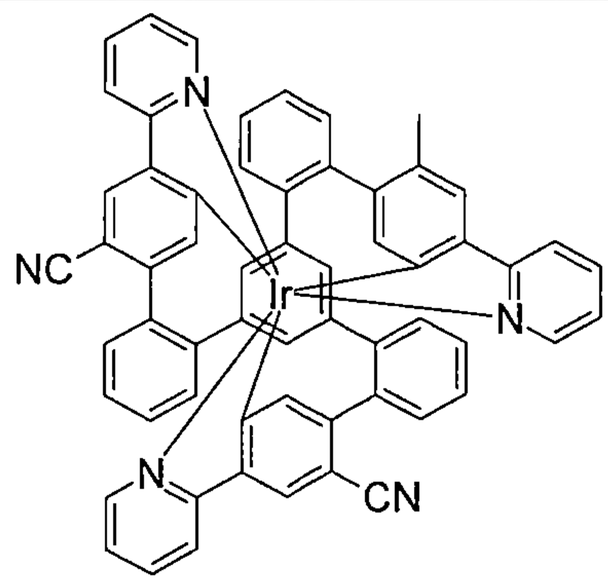
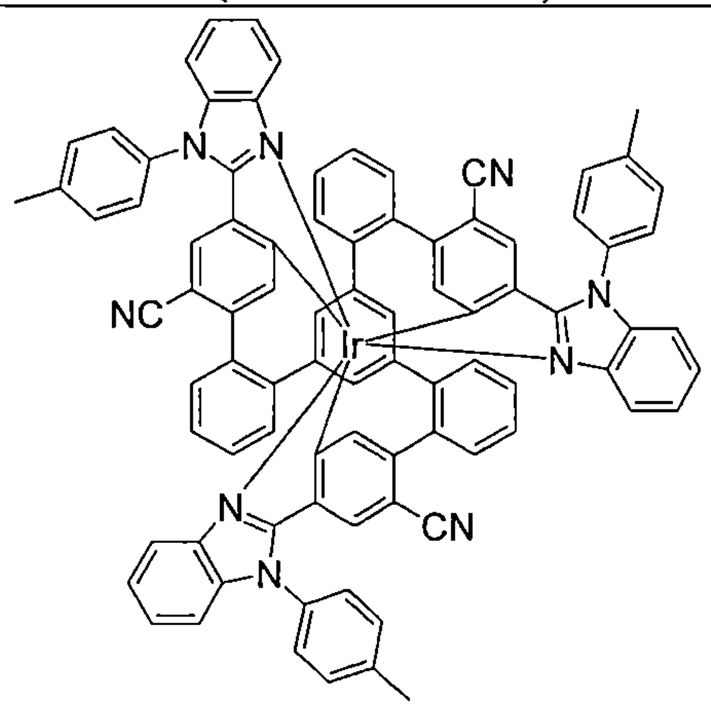


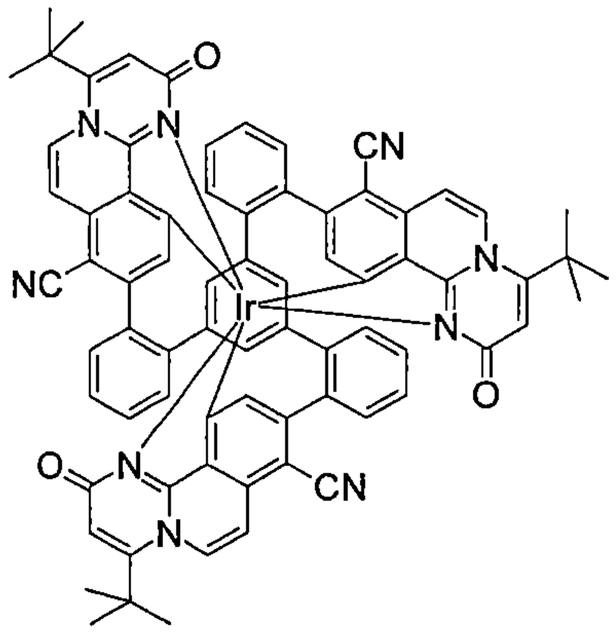
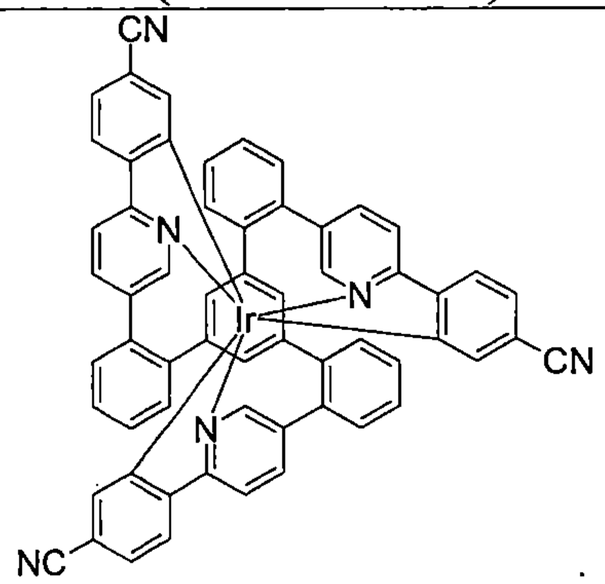
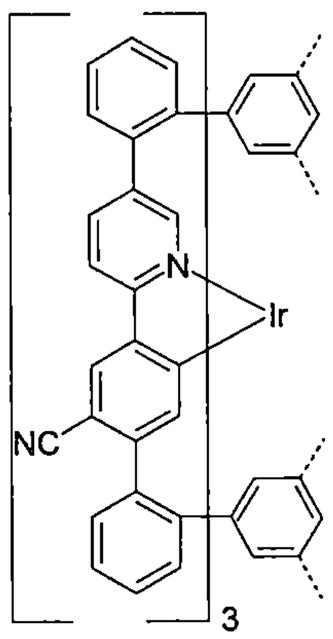
[0288] 使用 12.4 g (10 mmol)之 Ir(L37-3Br)及 3.5 g (39 mmol)之氰化銅(I)。於矽膠上，使用二氯甲烷進行層析二次，昇華。產量：5.6 g (4.9 mmol)，49%；純度：約 99.9 %(根據 HPLC)。

[0289] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	反應物 氰化產物	產率
Ir301	 Ir(L2-Br)	44 %
Ir302	 Ir(L2-2Br)	44 %

Ir303	 Ir(L2-3Br)	51 %
Ir304	 Ir(L72-3Br)	60 %
Ir305	 Ir(L111-3Br)	58 %
Ir306	 Ir(L204-3Br)	62 %

Ir307	 Ir(L206-Br)	64 %
Ir308	 Ir(L208-Br)	60 %
Ir309	 Ir(L220-2Br)	67 %
Ir310	 Ir(L96-3Br)	67 %

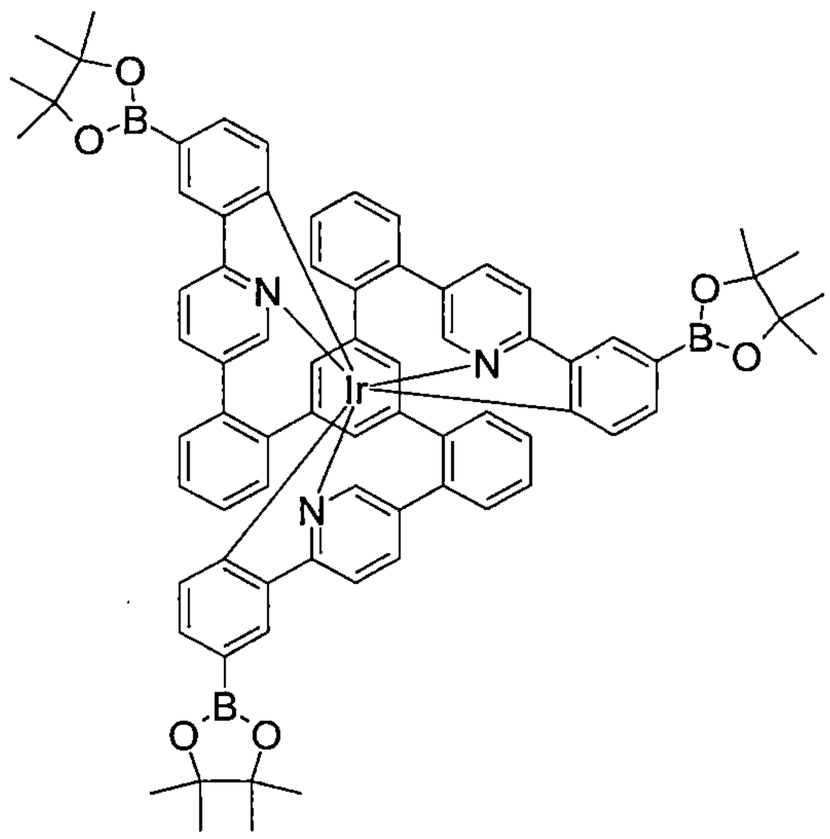
Ir311	 Ir(L116-3Br)	72 %
Ir312	 Ir(L135)	68 %
Ir313	 Ir150-3Br	64 %

5)銥錯合物的硼化反應(borylation)：

[0290] 於 80-160℃下，將 10 mmol 溴化錯合物、12 mmol 聯硼酸頻那醇酯[73183-34-3](相對於每一溴官能)、30 mmol 無水乙酸鉀(相對於每一溴官能)、0.2 mmol 三環己基膦、0.1 mmol 乙酸鈀(II)以及 300 ml 溶劑(二噁烷、DMSO、NMP、甲苯等等)的混合物攪拌 4-16 小時。於減

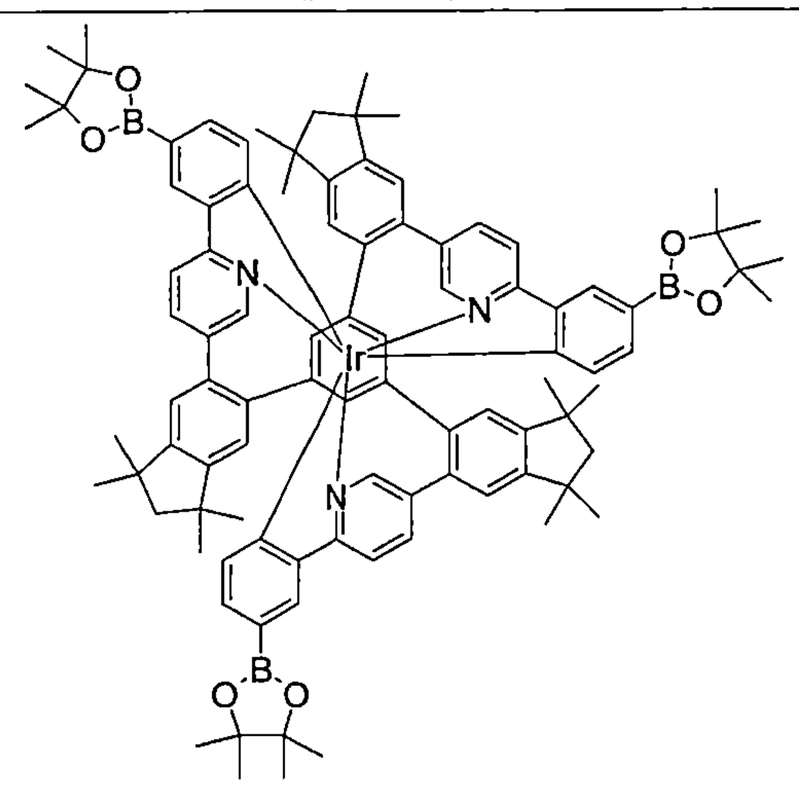
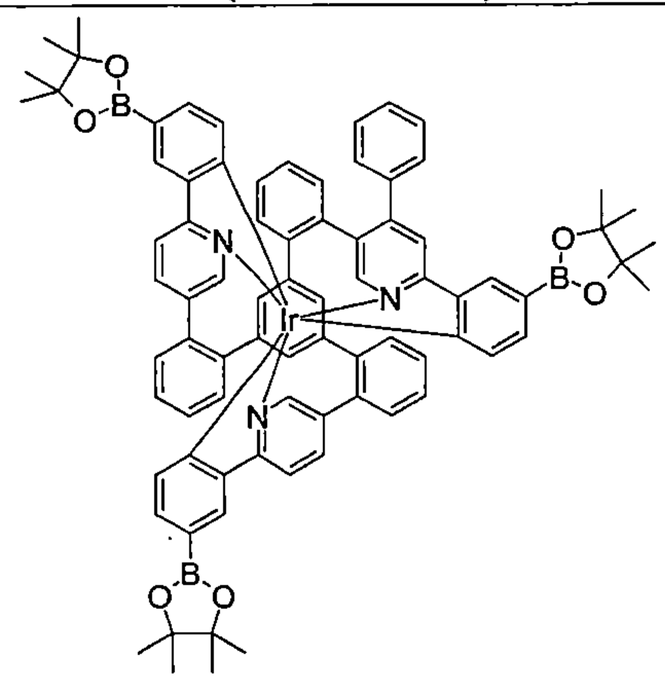
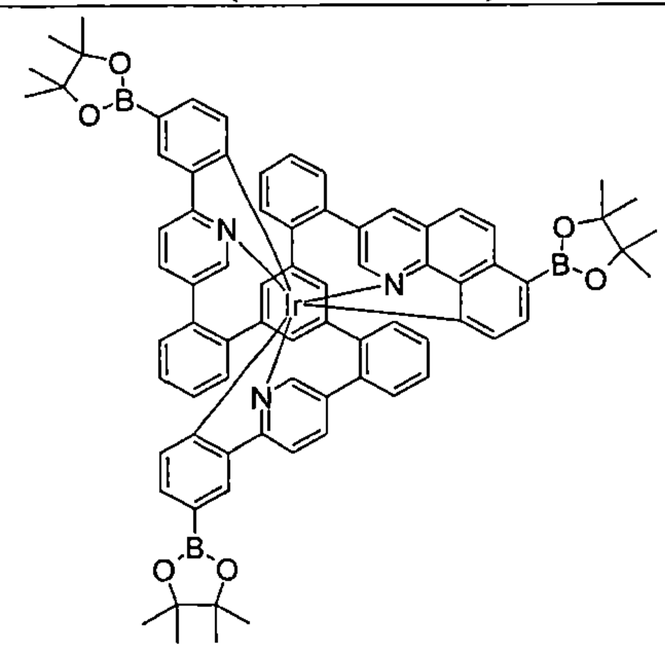
壓下移除溶劑後，將殘留物納入 300 ml 二氯甲烷、THF 或乙酸乙酯並且令其過濾通過矽藻土床，於減壓下，將濾液濃縮至結晶開始為止，最後逐滴添加約 100 ml 甲醇，以便完成結晶化。該化合物可自二氯甲烷、乙酸乙酯或 THF(添加甲醇)再結晶析出。

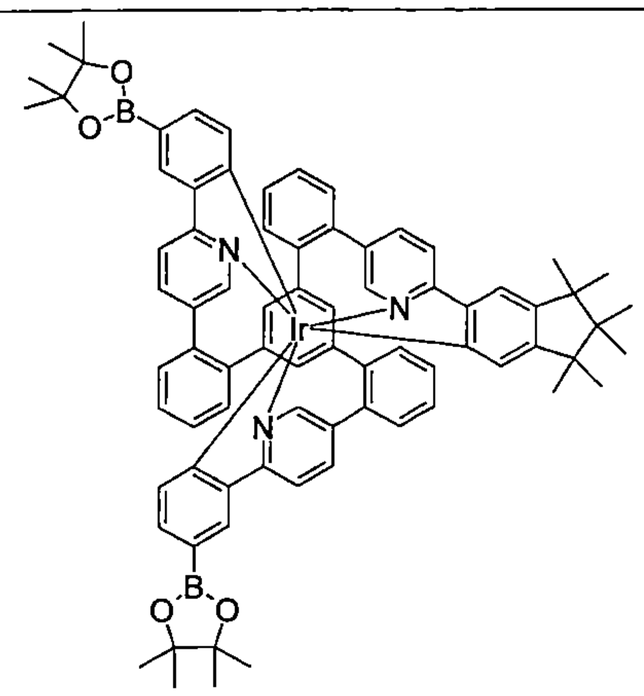
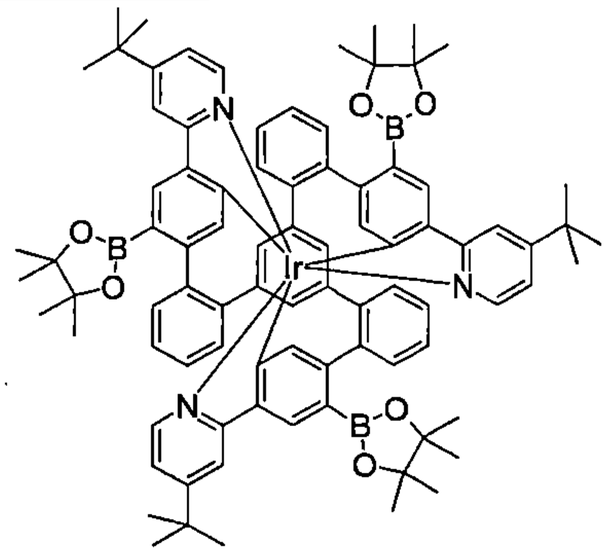
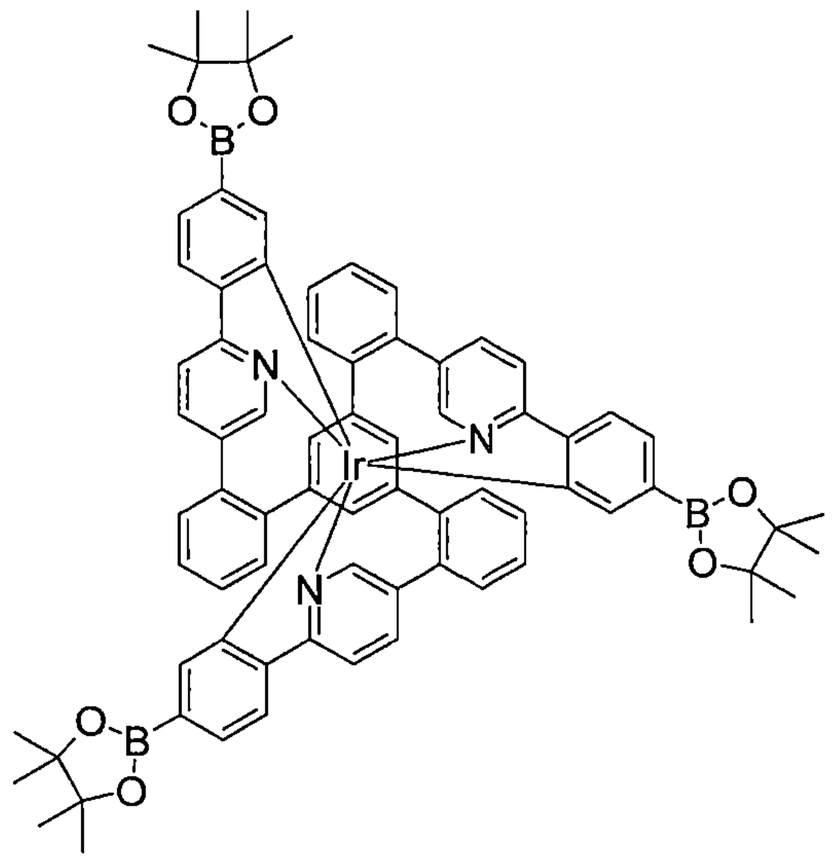
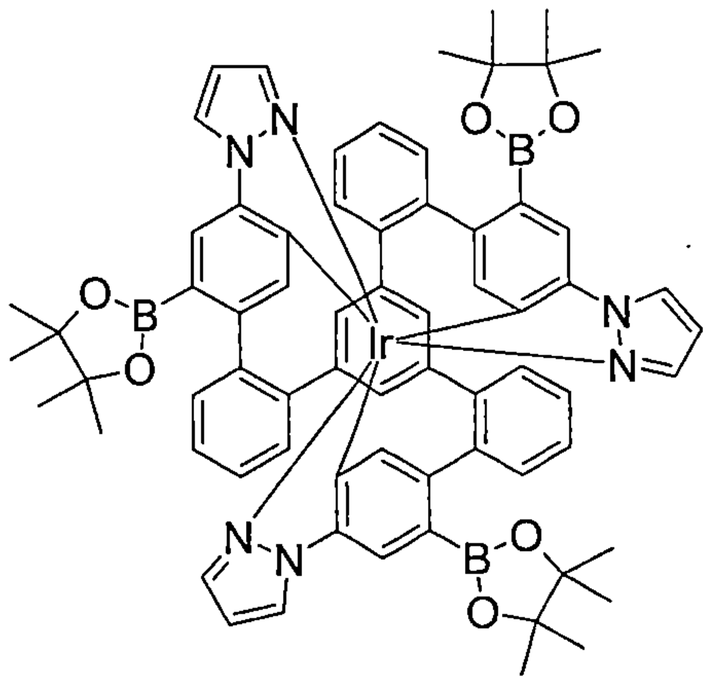
Ir400 的合成：

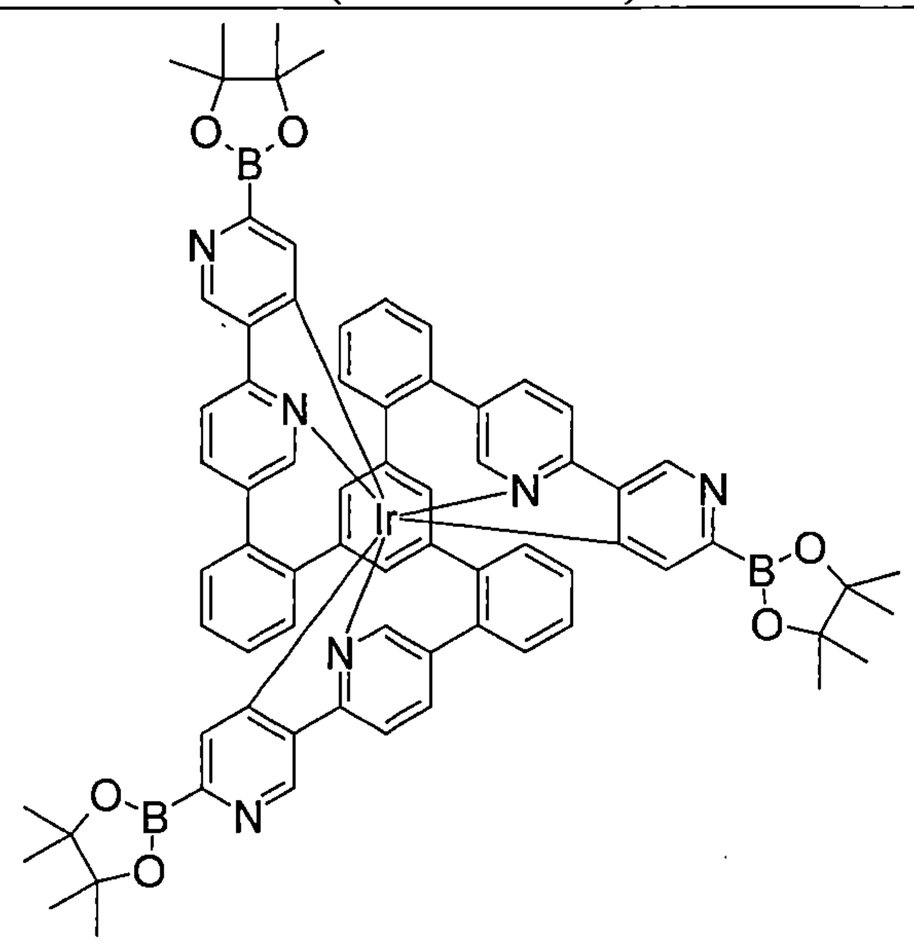


[0291] 使用 11.9 g (10 mmol)之 Ir(L2-3Br)及 9.1 g (36 mmol)之聯硼酸頻那醇酯[73183-34-3]，二噁烷/甲苯 1：1 v/v，120℃，16 小時，納入 THF 並且於其中進行矽藻土過濾。自 THF：甲醇再結晶析出。產量：7.3 g (5.5 mmol)，55%；純度：約 99.8 %(根據 HPLC)。

[0292] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	產物 反應物	產率
Ir401	 Ir(L24-3Br)	39 %
Ir402	 Ir(L51-3Br)	48 %
Ir403	 Ir(L55-3Br)	55 %

Ir404	 Ir(L-39-2Br)	63 %
Ir405	 Ir(L111-3Br)	48 %
Ir406	 Ir(L135) 二噁烷/DMSO	68 %
Ir407		60 %

Ir408	 Ir(L100-3Br) Ir(L149) 二噁烷/DMSO	76 %

6)與硼化銥錯合物的鈴木偶合反應:

變型 A，二相反應混合物：

[0293] 依序先後將 0.6 mmol 三鄰甲苯基膦及 0.1 mmol 乙酸鈀(II)添加至 10 mmol 硼化錯合物、12-20 mmol 芳基溴(相對於每一$(RO)_2B$ 官能)及 80 mmol 磷酸三鉀於 300 ml 甲苯、100 ml 二噁烷及 300 ml 水之混合物所形成的懸浮液中，並且將該混合物加熱回流 16 小時。冷卻後，添加 500 ml 水及 200 ml 甲苯，將水相移出，並且用 200 ml 水清洗有機相三次並且用 200ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次並且令其經硫酸鎂乾燥。令該混合物過濾通過矽藻土床並且用甲苯清洗，於減壓下，將甲苯幾乎完全移除，添加 300 ml 甲醇，並且抽氣過濾出沉澱的粗製產物，用甲醇(每次 50 ml)清洗三次並且於減壓下乾燥。粗製產物於矽膠上進行層析二次及/或藉由熱萃取進行純化。最

後，該金屬錯合物進行熱處理或昇華。熱處理係在高真空(壓力約 10^{-6} 毫巴)下、約 200-300℃的溫度範圍內執行。昇華作用係於高真空(壓力約 10^{-6} 毫巴)下、約 300-400℃的溫度範圍內執行，該昇華作用宜以分昇華的形式進行。

變型 B，單相反應混合物：

[0294] 依序先後將 0.6 mmol 三鄰甲苯膦及 0.1 mmol 乙酸鈀(II)添加至 10 mmol 硼化錯合物、12-20 mmol 芳基溴(相對於每一$(RO)_2B$ 官能)及 60-100 mmol 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)及 100 g 玻璃珠(直徑 3 mm)於 100 ml-500 ml 非質子性溶劑(THF、二噁烷、二甲苯、均三甲苯、二甲基甲醯胺、NMP、DMSO 等)所形成的懸浮液中，並且將該混合物加熱回流 1-24 小時。另外，亦可能使用其他膦類，諸如，三苯基膦、三第三丁基膦、Sphos、Xphos、RuPhos、XanthPhos 等等，在此等膦類的情況下，較佳的膦：鈀比例係 3：1 至 1.2：1。於減壓下去除溶劑，將產物納入適當的溶劑(甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯等等)，並且如變型 A 所敘述地執行純化。

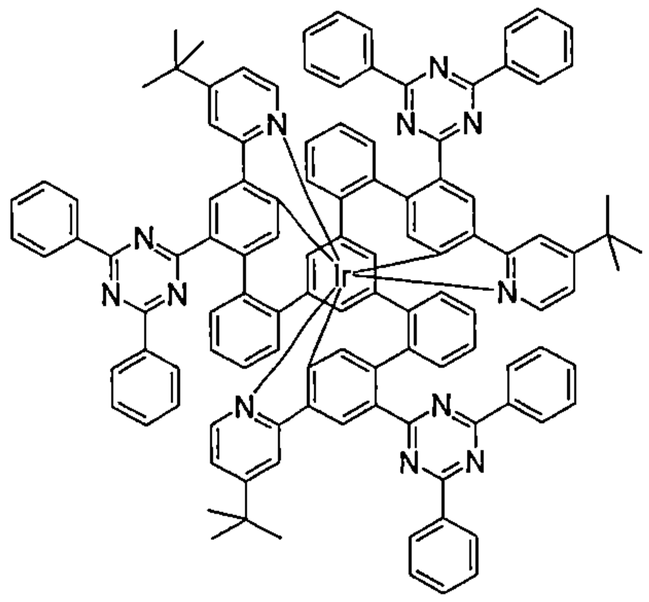
Ir100 的合成：

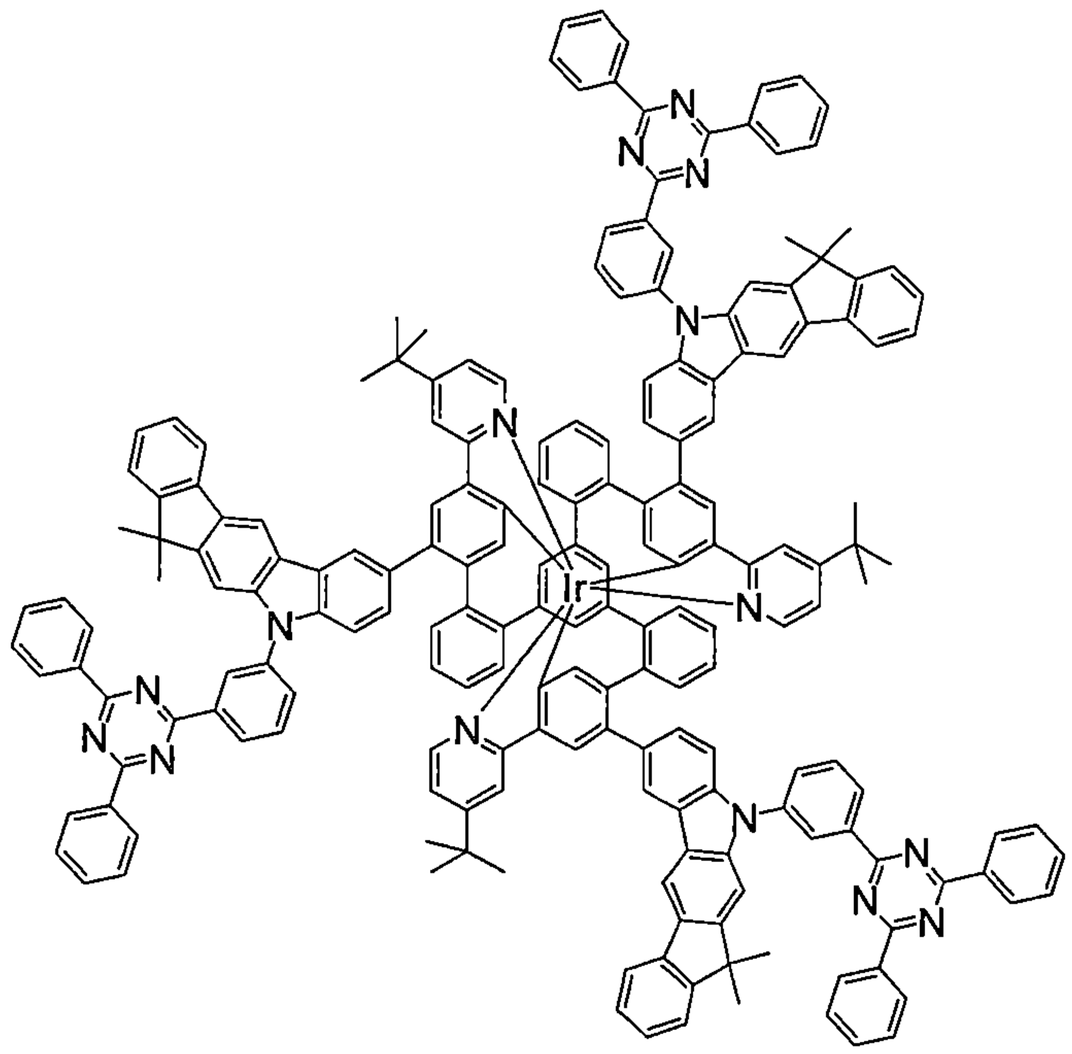
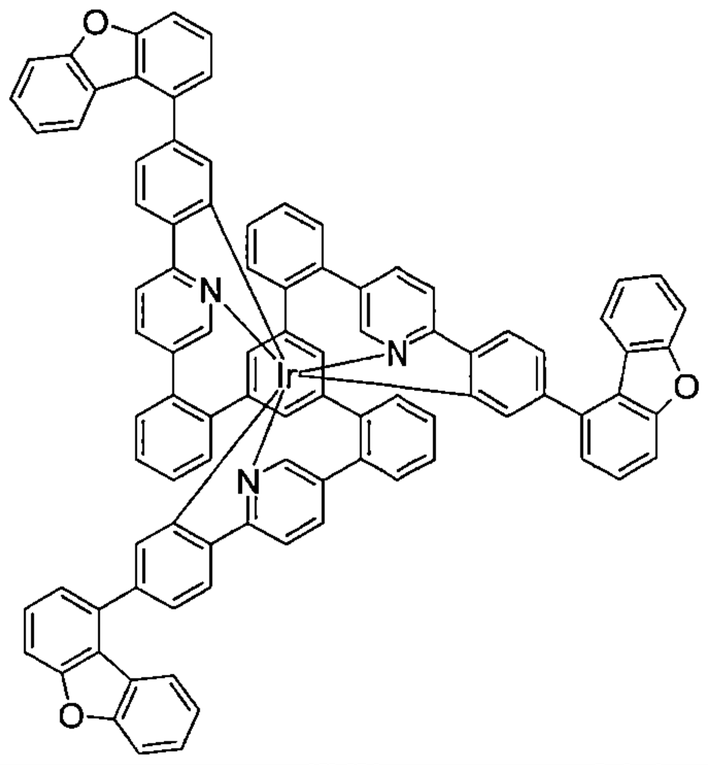
變型 A：

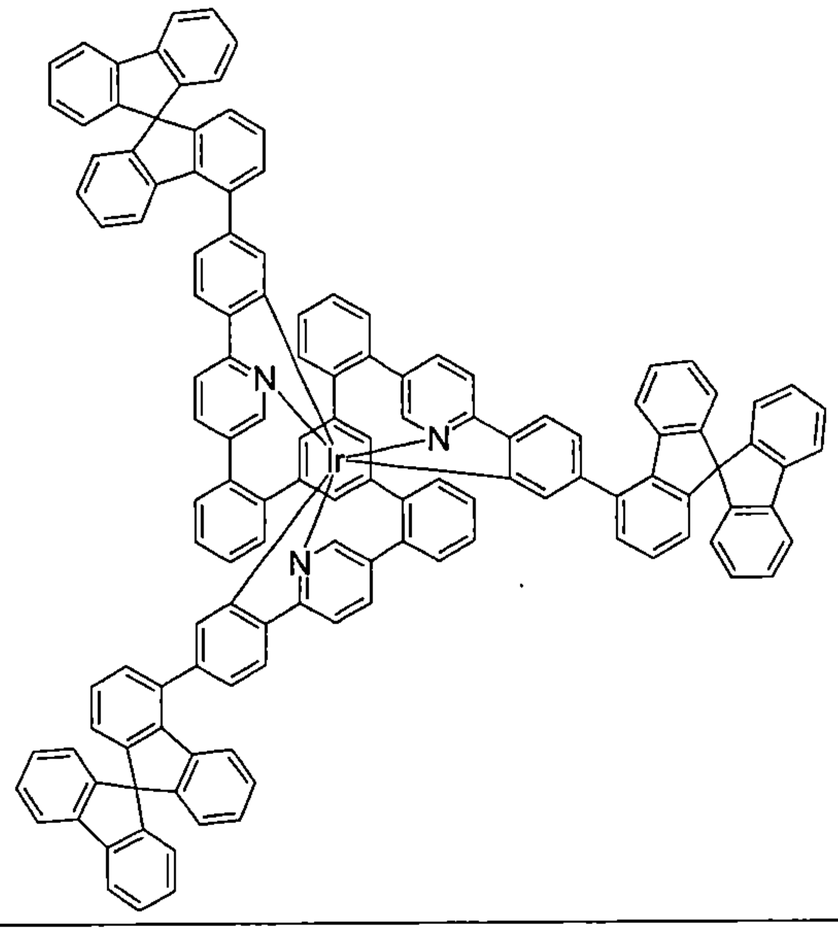
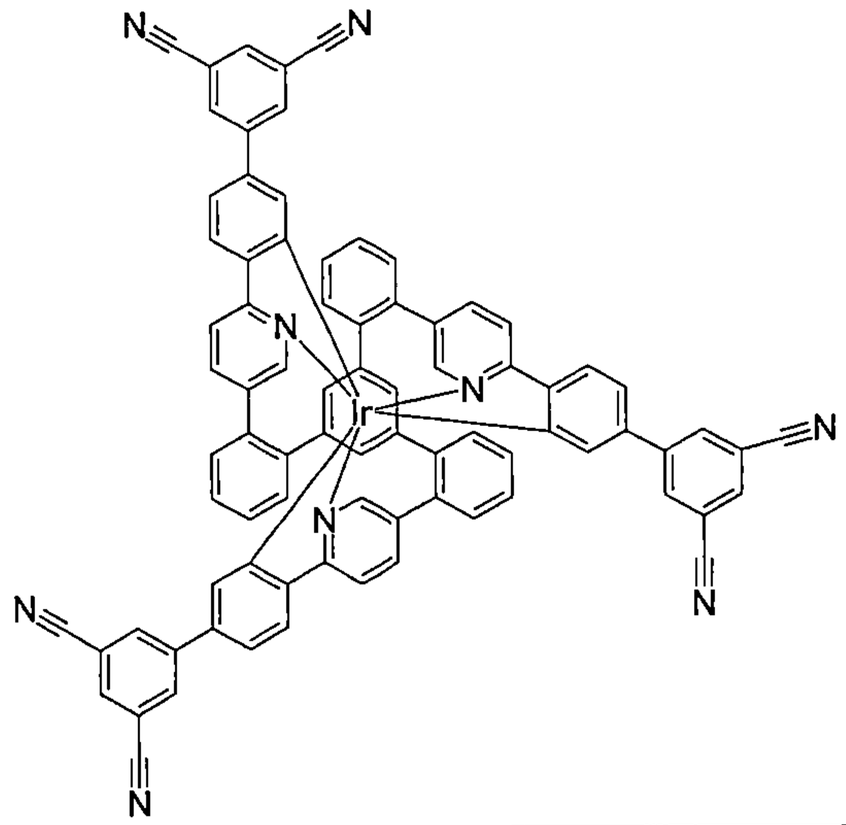
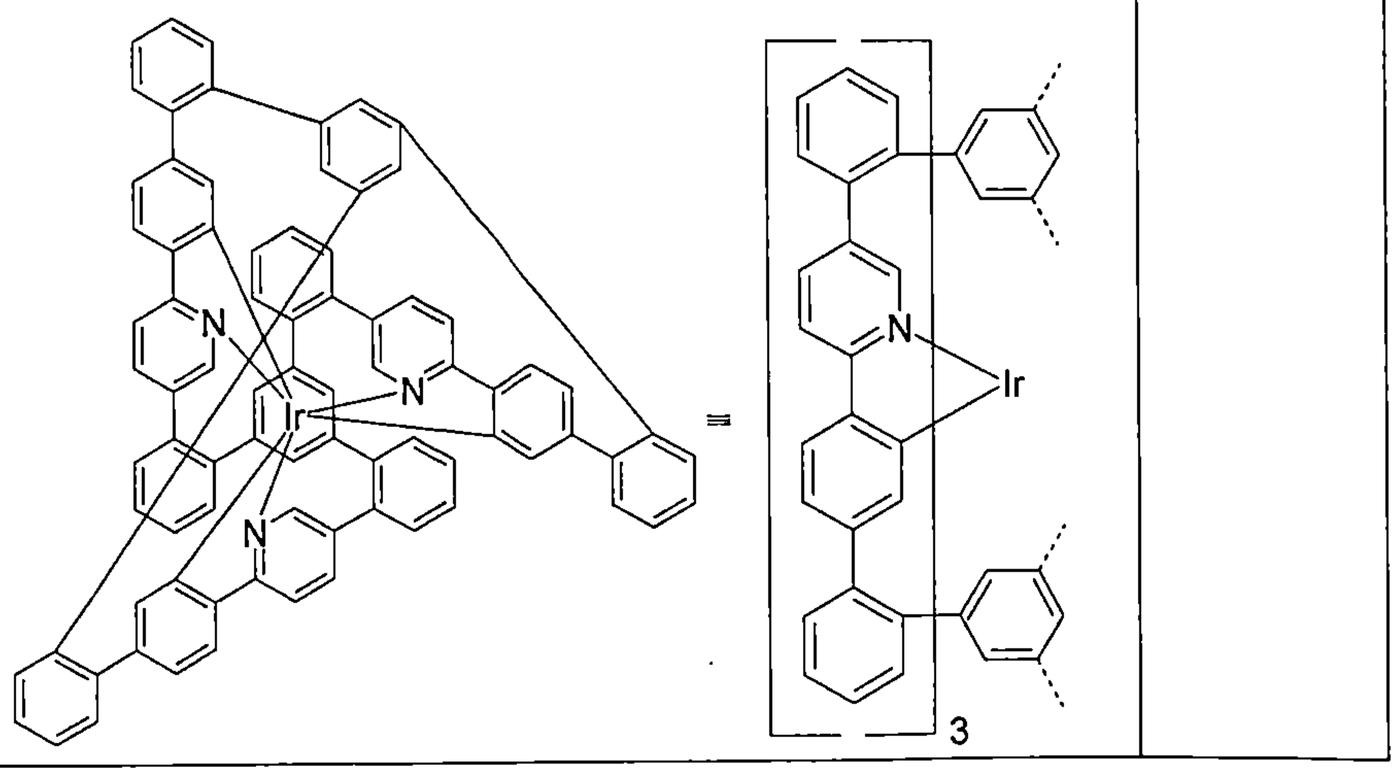
[0295] 使用 13.3 g (10.0 mmol)之 Ir400 及 7.4 g (40.0 mmol)之 1-溴基-2,5-二甲基苯[553-94-6]、17.7 g (60

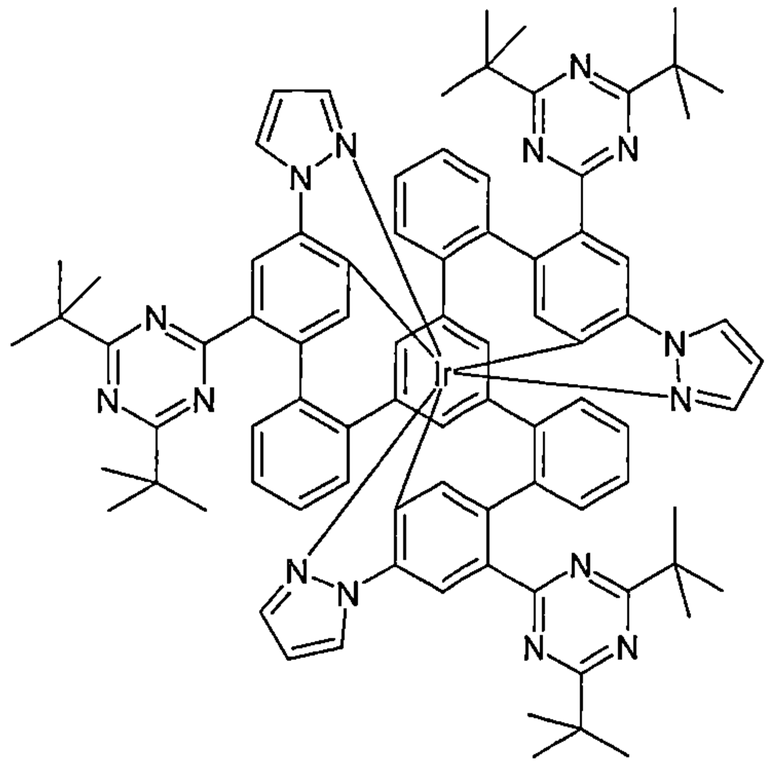
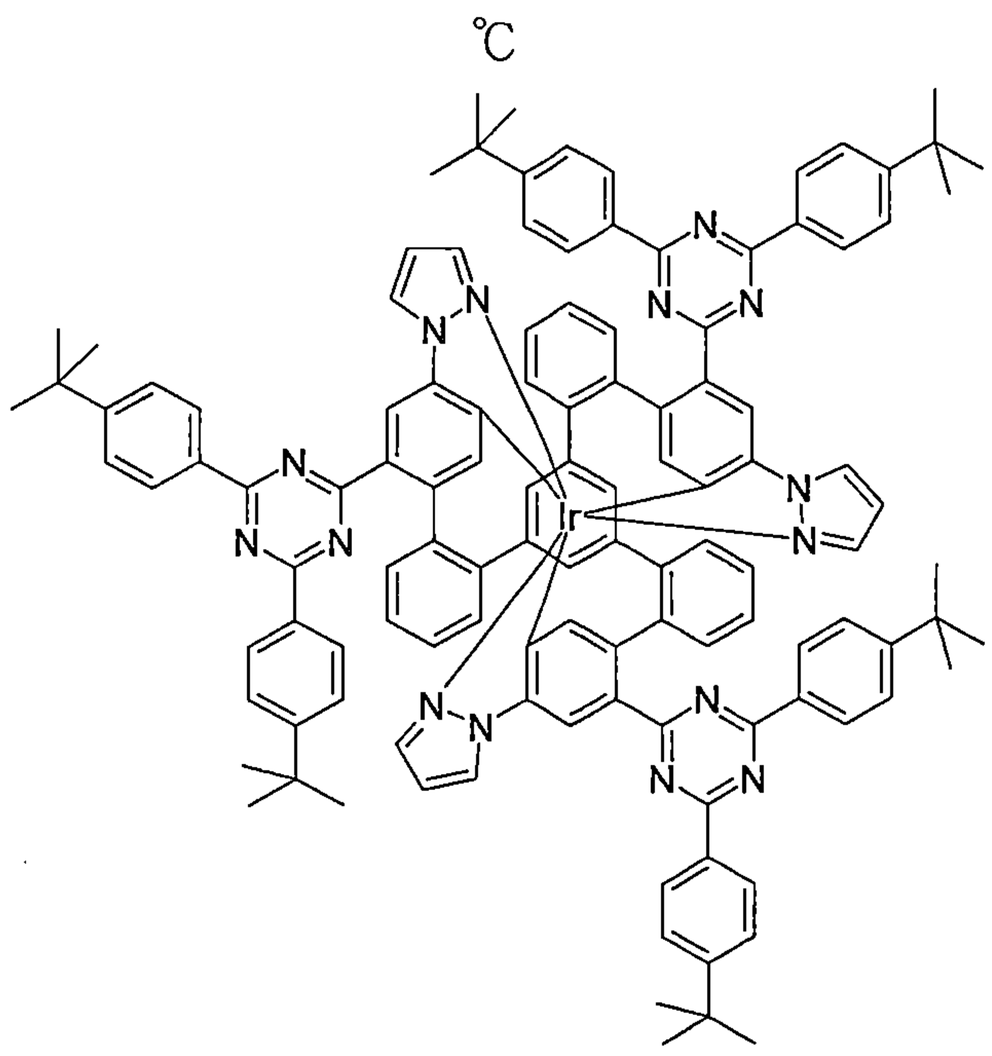
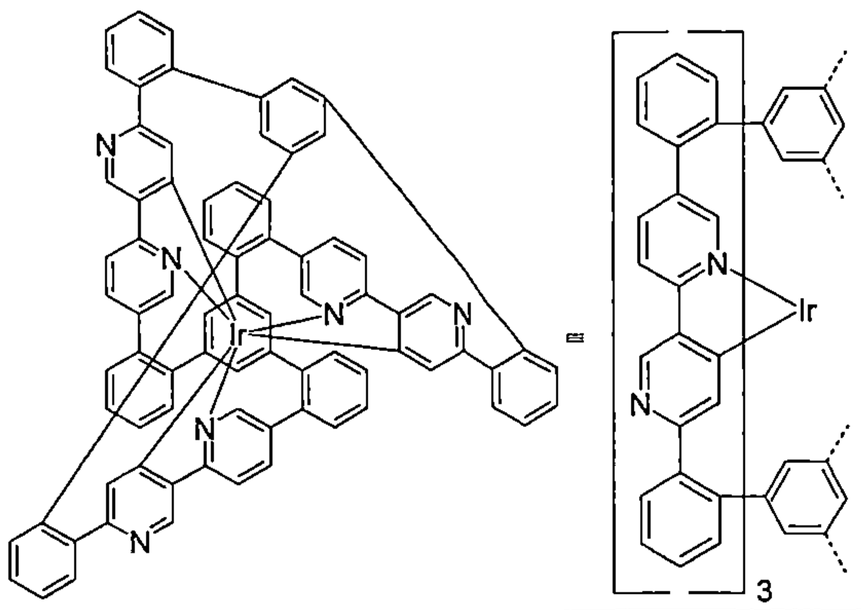
mmol)之磷酸三鉀(無水)、183 mg (0.6 mmol)之三鄰甲苯基膦[6163-58-2]、23 mg (0.1 mmol)之乙酸鈀(II)、300 ml甲苯、100 ml 二噁烷及 300 ml 水，100℃，16 小時。於矽膠上，使用甲苯/乙酸乙酯(9：1，v/v)進行層析分離二次。產量：6.7 g (5.3 mmol)，53%；純度：約 99.9 %(根據 HPLC)。

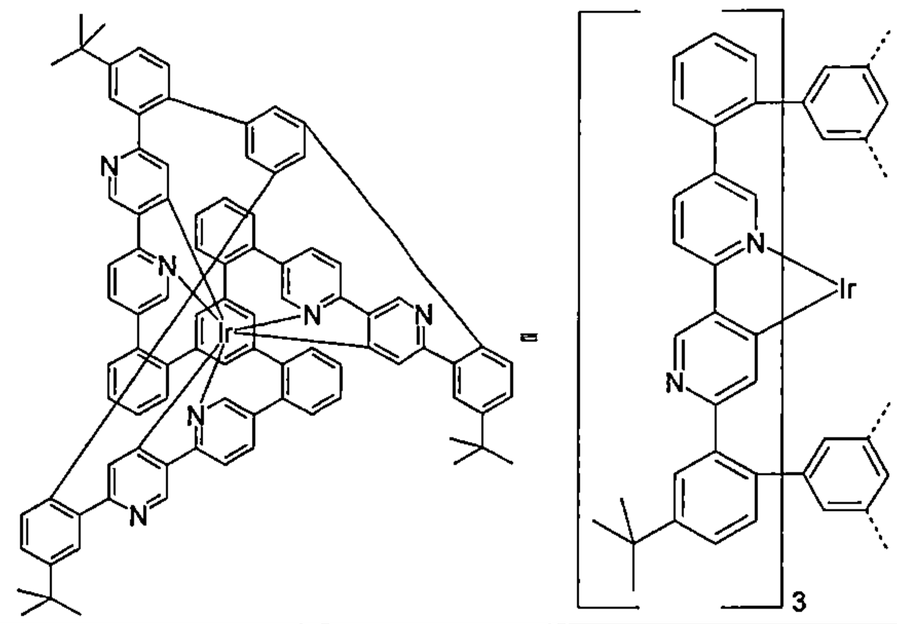
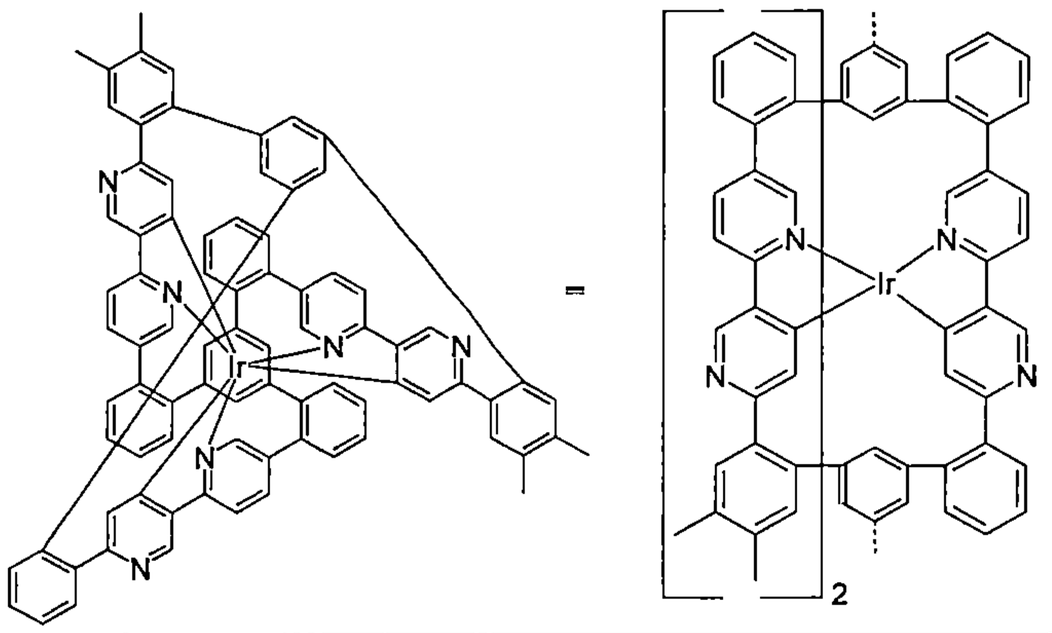
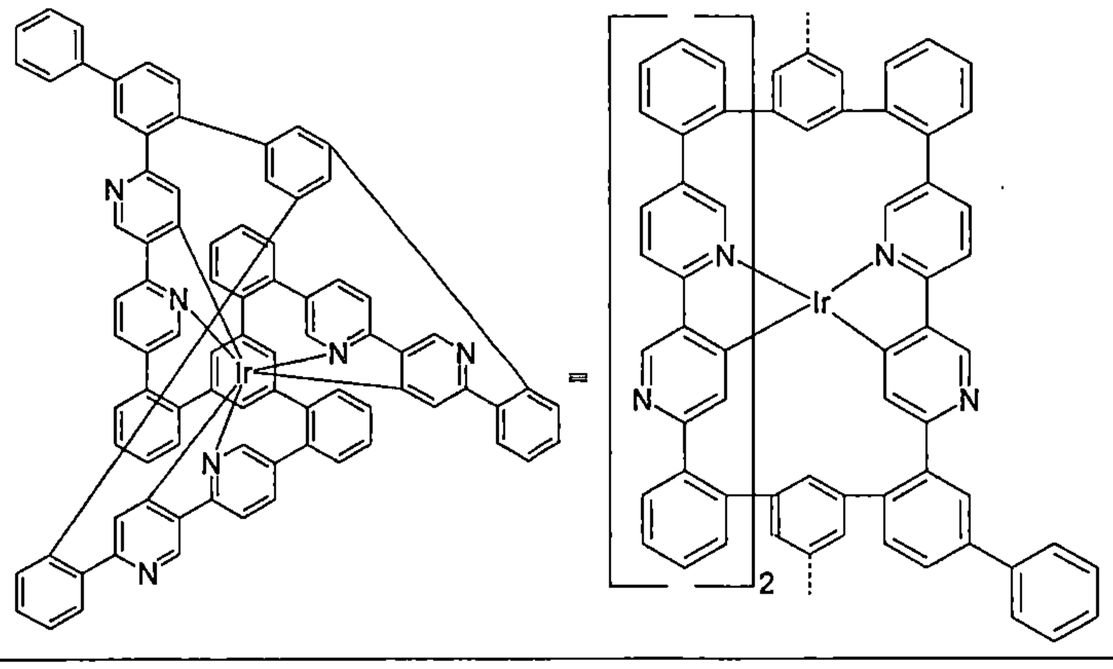
[0296] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	反應物 / 觸媒 / 變型 / 鹼 / 溶劑 產物	產率
Ir125	Ir405 / 3842-55-5 / A 	39 %

Ir130	Ir405 / 1613576-58-1 / A 	35 %
Ir147	Ir406 / 50548-45-3 / B / S-Phos / $Pd(ac)_2$ / $K_3PO_4 * H_2O$ / DMSO / 100 ℃ / 24 小時 	58 %

Ir148	Ir406 / 1161009-88-6 / A 	63 %
Ir149	Ir406 / 160892-07-9 / A 	72 %
Ir150	Ir406 / 380626-56-2 / A 	33 %

Ir155	Ir407 / 73084-03-4 / A 	58 %
Ir156	Ir407 / 253158-13-3 / B / K_3PO_4 x 3 H_2O / PPh_3 : $Pd(ac)_2$ (3:1) / DMSO 100 ℃ 	55 %
Ir157	Ir408 / 380626-56-2 / A 	21 %

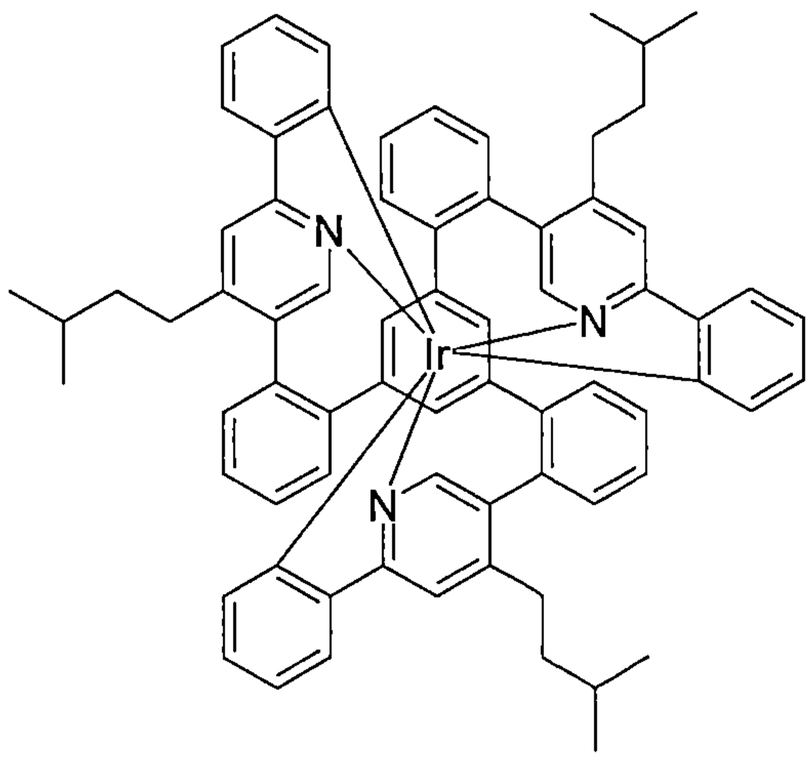
Ir158	Ir408 / S46 / A 	27 %
Ir159	Ir408 / S665 / A 	25 %
Ir160	Ir408 / S666 / A 	23 %

7)銥錯合物的烷基化：

[0297] 將 50 ml 剛製備的 LDA 溶液(1M，於 THF 中)添加至 10 mmol 錯合物於 1500 ml THF 中所形成的錯合物，並且於 25℃下，將該混合物攪拌 24 小時。然後，在

充分攪拌下，將 200 mmol 烷化劑一次全部添加，液態烷化劑係於未稀釋的情況下添加，而固體烷化劑則係呈於 THF 中所形成的溶液。於室溫下，將該混合物攪拌另外 60 分鐘，於減壓下，將 THF 移除並且於矽膠上，對殘留物進行層析。進一步的純係藉由熱萃取來進行–如前文所述地。最後，該金屬錯合物進行熱處理或昇華。熱處理係在高真空(壓力約 10^{-6} 毫巴)下、約 200-300℃的溫度範圍內執行。昇華作用係於高真空(壓力約 10^{-6} 毫巴)下、約 300-400℃的溫度範圍內執行，該昇華作用宜以分昇華的形式進行。

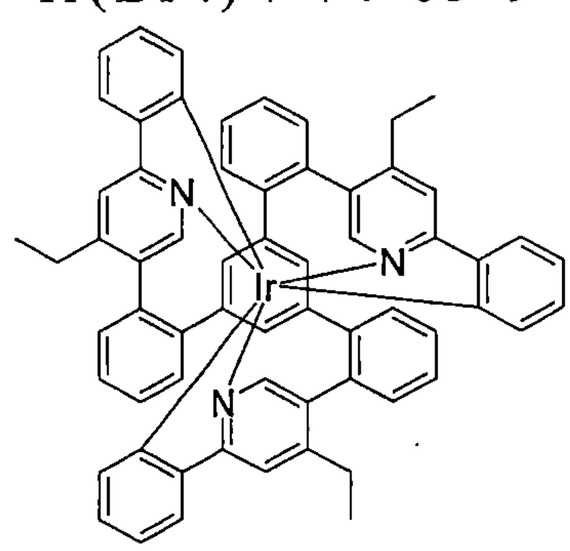
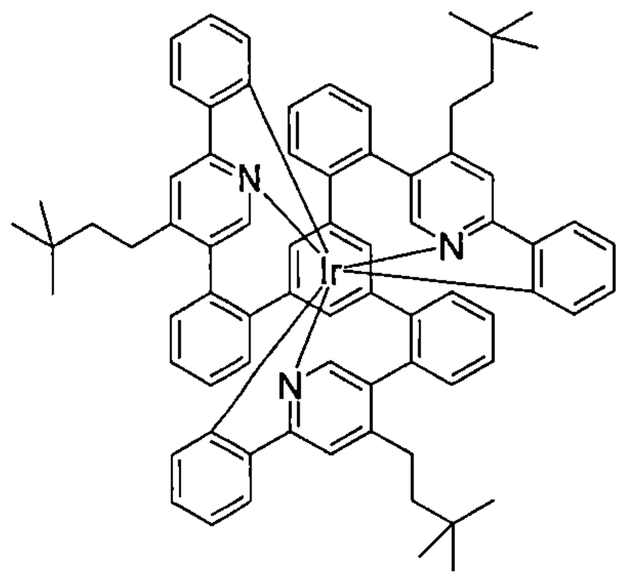
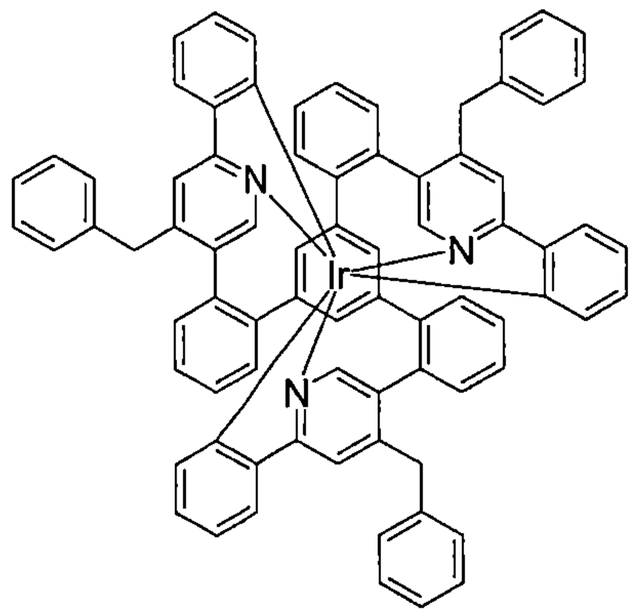
Ir700 之合成：

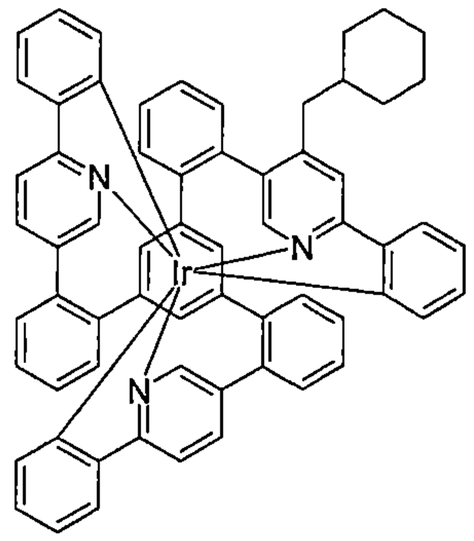
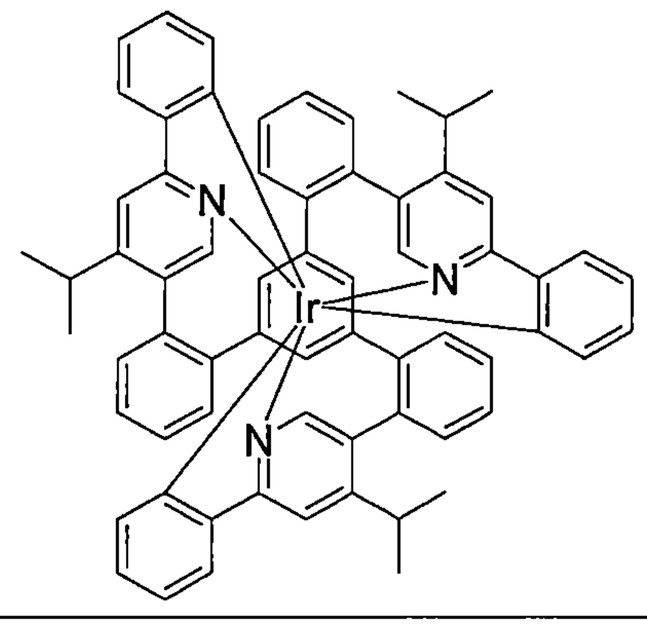


[0298] 使用 9.8 g (10.0 mmol)之 Ir(L14)及 21.7 ml (200 mmol)之 1-溴基-2-甲基丙烷[78-77-3]。於矽膠上，使用甲苯進行層析分離二次，接著，使用乙腈進行熱萃取五次。產量：2.7 g (2.3 mmol)，23%；純度：約 99.7 %(根

據 HPLC)。

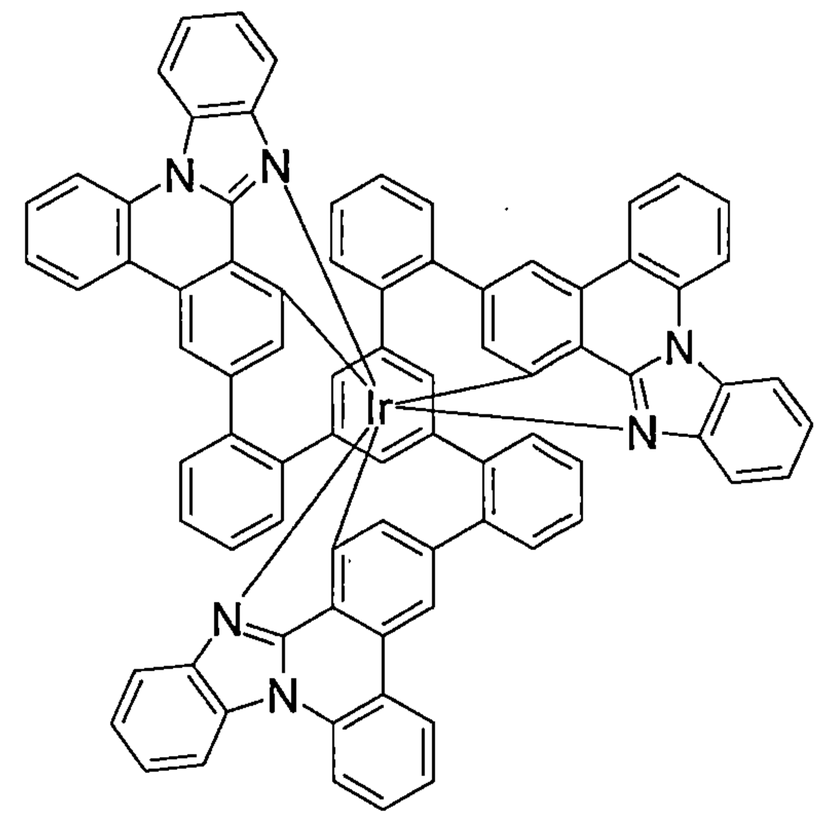
[0299] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	反應物 / 烷化劑 產物	產率
Ir701	Ir(L14) / 74-83-9 	29 %
Ir702	Ir(L14) / 630-17-1 	27 %
Ir703	Ir(L14) / 100-39-0 	34 %

Ir704	Ir(L52) / 108-85-0 1.6 當量 LDA / 6.7 當量烷化劑 	35 %
Ir705	Ir701 / 74-83-9 	26 %

8)銥錯合物的芳基化

Ir(L98)的合成：

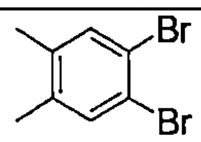
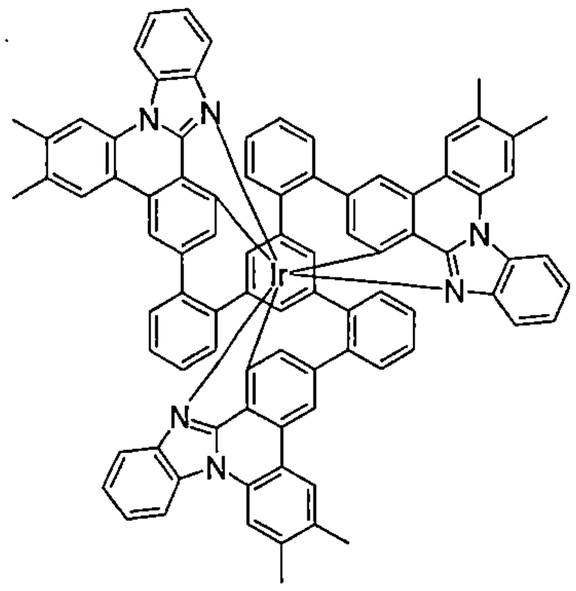


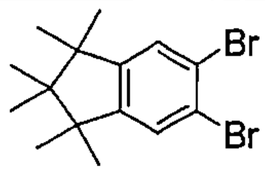
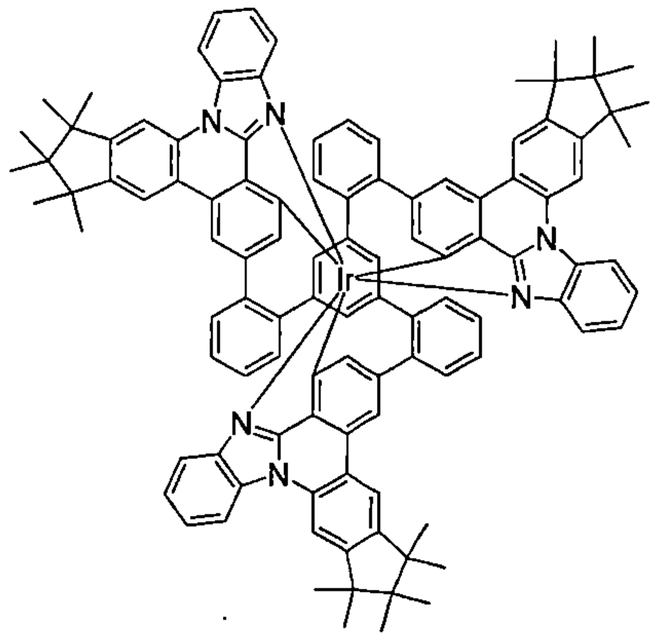
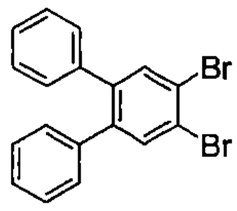
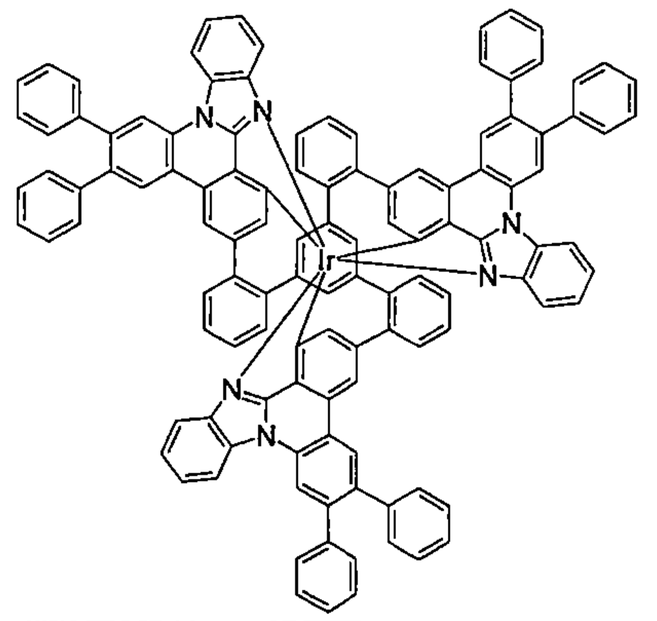
[0300] 依序先後將 578.62 mg (1 mmol)之 Xanthphos

[161265-03-8]及 1156 mg (1 mmol)之肆(三苯基膦基)鈀(0) [14221-01-3]添加至 10.7 g (10 mmol)之 Ir(L97)、14.2 g (60 mmol)之鄰二溴基苯[583-53-9]及 39.1 g (120 mmol)之碳酸銫於 400 ml 二甲基甲醯胺(DMAC)所形成的混合物，並且於回流下，將該混合物攪拌 60 小時。冷卻後，於減壓下，將 300 ml DMAC 移除，用 1000 ml 甲醇稀釋該混合物並且予以攪拌 1 小時，並且抽氣過濾出黃色固體，用 100 ml 甲醇清洗並且於減壓下乾燥。藉由將該黃色固體置於 200 ml 水與 100 ml 甲醇的熱混合物內攪拌，進行萃取，抽氣過濾，用甲醇清洗並且於減壓下乾燥。進一步的純化係如"C：金屬錯合物的合成"中所敘述地來執行。

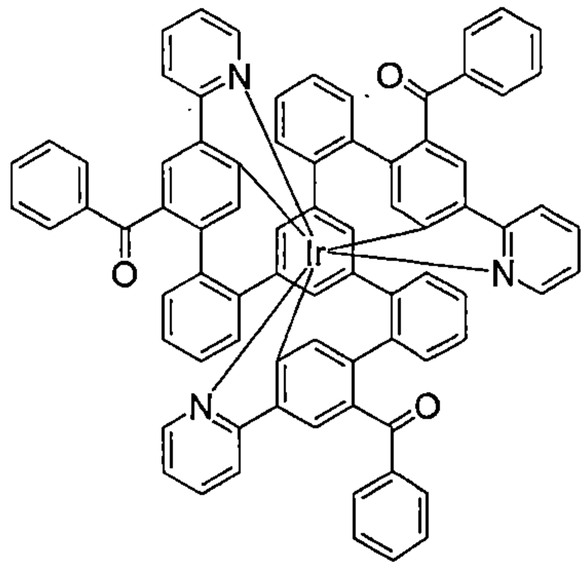
產量：6.9 g (5.3 mmol)，53%；純度：約 99.7 %(根據 HPLC)。

[0301] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	反應物 = Ir(L97) /二溴基芳族 / 產物	產率
Ir710	 24932-48-7 	59 %

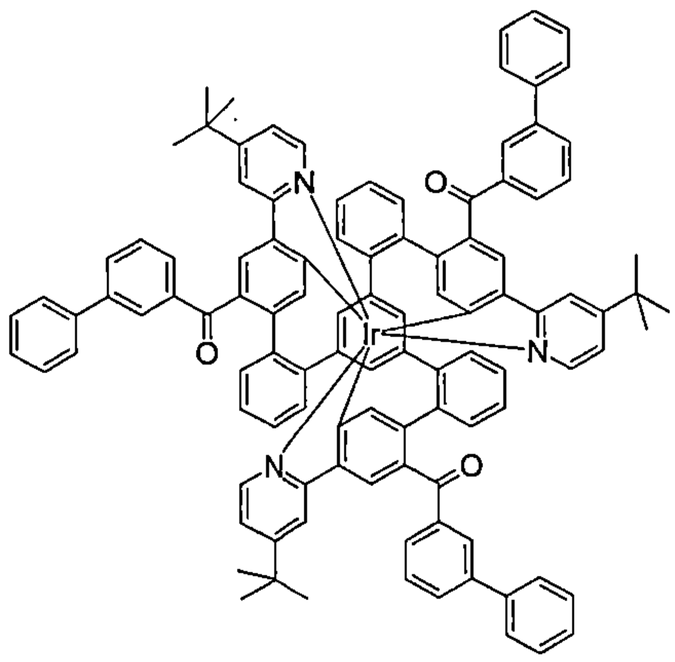
Ir711	 15411011-19-2 	53 %
Ir712	 912922-63-5 	46 %

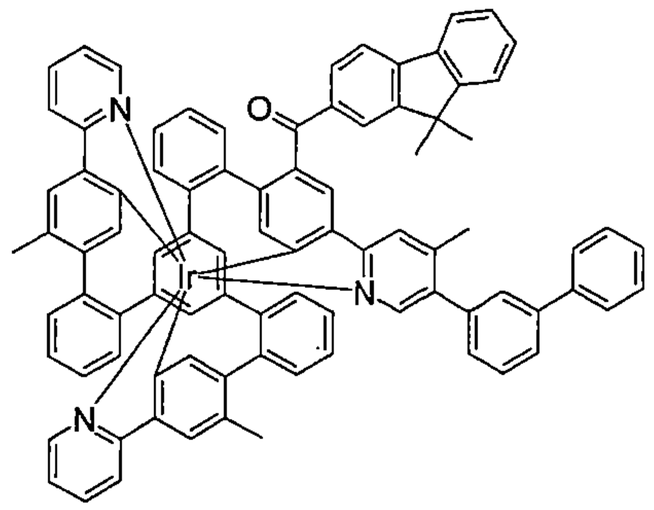
9)含羰基之銥錯合物，Ir720的合成：



[0302] 於室溫下，將 60 ml 溴化苯基鎂溶液(1M，於 THF 中)逐滴地添加至 10.3 g (10 mmol)之 Ir304 於 500 ml THF 所形成的懸浮液中。接著，於回流下，將該反應混合物攪拌另外 2 小時，然後令其冷卻並且藉由逐滴添加 20 ml 甲醇及 20 ml 水，予以淬熄。於減壓下去除溶劑之後，將殘留物納入 300 ml 之 N,N-二甲基乙醯胺，添加 20 ml 含水的 5N HCl 並且於回流下，將該混合物沸騰 12 小時。於減壓下移除溶劑後，將殘留物納入 500 ml 甲苯，用水(每次 200 ml)清洗三次，用 200 ml 飽和碳酸鈉溶液清洗一次且用 200 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，然後令其經硫酸鎂乾燥。在去除溶劑後，藉由在矽膠上，使用 DCM 進行層析分離二次，接著使用甲苯進行熱萃取五次，執行進一步的純化。產量：4.8 g (3.8 mmol)，38%；純度：約 99.8 %(根據 HPLC)。

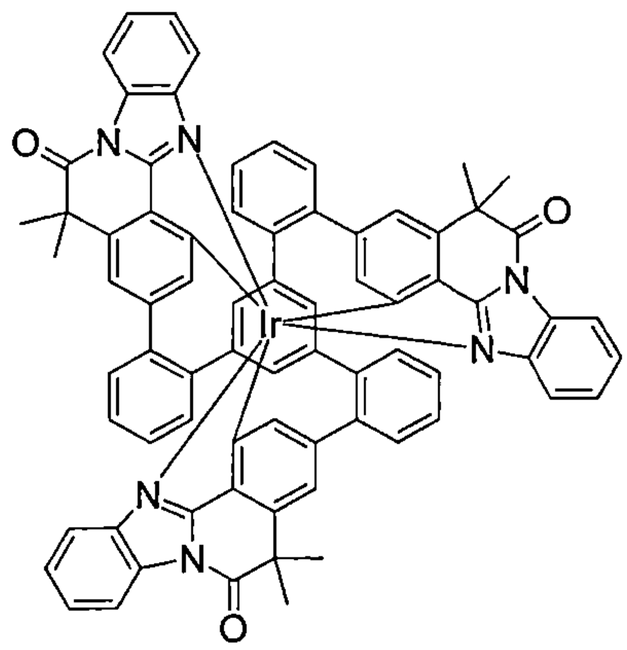
[0303] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	反應物 /格任亞化合物 /產物	產率
Ir721	Ir305 / 103068-18-4 	43 %

Ir722	Ir308 / 20 mmol 1155294-76-0 	63 %

10)含內醯胺的銥錯合物

Ir730 的合成：

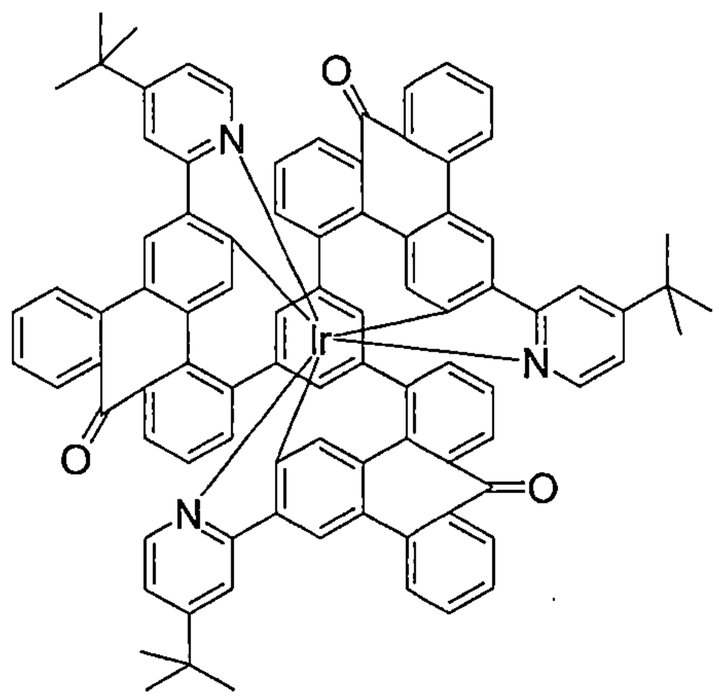


[0304] 將 1.2 g(50 mmol)之氫化鈉分成數份添加至 10.7 g(10 mmol)之 Ir(L97)於 300 ml THF 所形成的溶液中。於室溫下攪拌 10 分鐘後，在以冰冷卻的同時，逐滴添加 3.8 ml(40 mmol)甲基丙醯氯[920-46-7](於 50 ml THF 中)。令該混合物溫熱至室溫並且攪拌另外 12 小時。於減壓下去除溶劑後，將殘留物納入 100 ml 甲醇中並且攪拌另外 30 分鐘，並且抽氣過濾出沉澱的固體，用 50 ml 甲醇清洗三次並且於 30℃、減壓下乾燥。將此等所得到的固體溶於 500 ml DCM 中，並且於冰/鹽浴中，將該溶液冷

卻至 0℃，然後，逐滴添加 3.1 ml(40 mmol)三氟甲烷磺酸[76-05-1]。於室溫下攪拌 16 小時後，逐滴添加 50 ml 三乙基胺，並且用水(每次 200 ml)清洗該混合物三次並且用 200 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次並且令其經硫酸鎂乾燥，使用矽藻土過濾出後者並且於減壓下將濾液濃縮至乾。於矽膠上，使用 DCM 對此等所得到的粗製產物進行層析，然後藉由五次使用鄰二甲苯的熱萃取，進行純化。產量：5.6 g (4.4 mmol)，44%；純度：約 99.8%(根據 HPLC)。

11)含羰基的銥錯合物

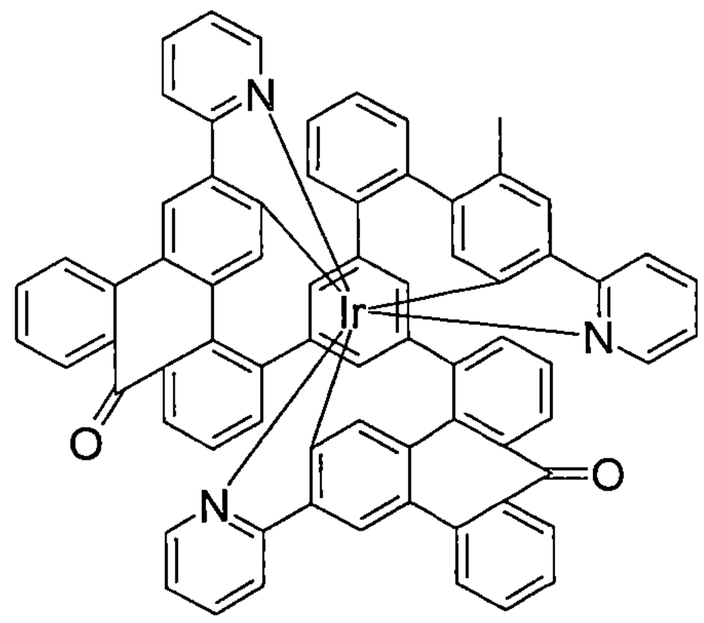
Ir740 的合成：



[0305] 60℃、充分攪拌下，將 5.3 ml (60 mmol)之三氟甲烷磺酸[1493-13-6]逐滴地添加至 15.3 g (10 mmol)之 Ir144 於 1000 ml 均三甲苯所形成的溶液中，然後將該混合物攪拌 12 小時。冷卻後，添加 300 ml 冰水，用飽和的

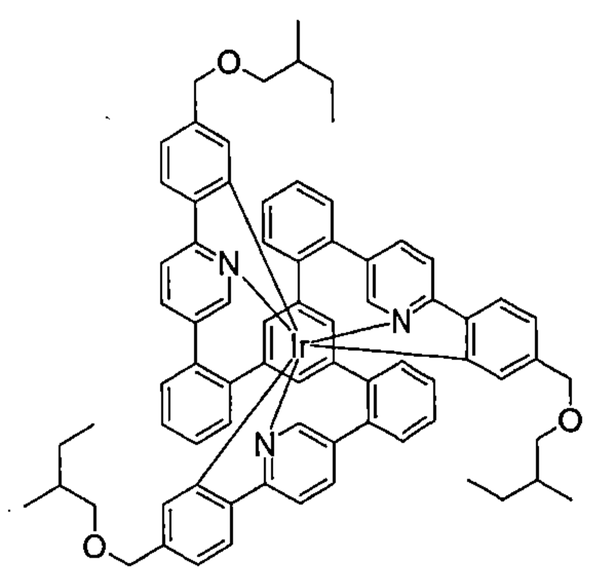
碳酸氫鈉溶液中和該混合物，並且移出有機相，用水(每次 300 ml)清洗二次並且用 200 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥。過濾出乾燥劑，將濾液濃縮至乾並且於矽膠上對殘留物進行層析二次(DCM/乙酸乙酯，9：1 v/v)。藉由使用乙酸乙酯熱萃取五次，進行後續的純化。產量：3.9 g (2.7 mmol)，27%；純度：約 99.8 %(根據 HPLC)。

[0306] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	反應物 產物	產率
Ir741	Ir145 	34 %

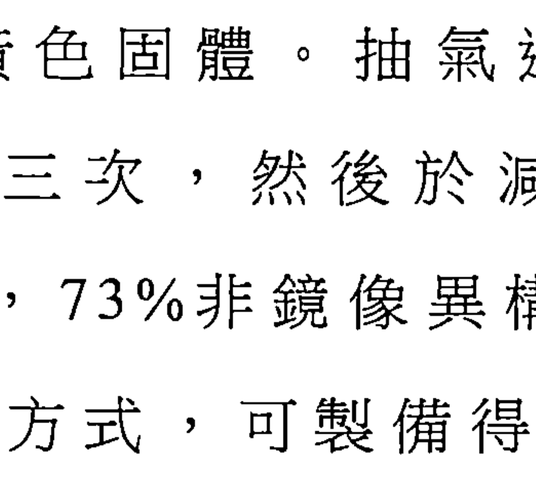
12)帶有苄基醇官能之銥錯合物的烷基化反應

非鏡像異構物混合物 Ir750 的合成：



[0307] 在充分攪拌下，將 960 mg(40 mmol)分成數份添加於 10.5 g (10 mmol) Ir(L125)於 300 ml DMF 所形成的懸浮液中(注意：有氫冒出)。於 60℃下加熱且攪拌 30 分鐘後，逐滴添加 9.9 g (50 mmol)之(2S)-1-碘基-2-甲基丁烷[29394-58-9]於 50 ml DMF 所形成的混合物，然後於 80℃下，將該混合物攪拌 16 小時。冷卻後，於減壓下，將所有的揮發性級份去除並且將殘留物納入 500 ml DCM 中，用 200 ml 水清洗三次並且用 200 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥。使用預漿化的矽藻土過濾出乾燥劑，將 300 ml 甲醇添加至濾液中，然後，於旋轉式蒸發器(70℃的水浴)上，將約 90%溶劑蒸除，所得到的產物係呈橘-黃色固體。抽氣過濾出固體並且用甲醇(每次 50 ml)清洗三次，然後於減壓下進行乾燥。產量：9.2 g (7.3 mmol)，73%非鏡像異構物。

[0308] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

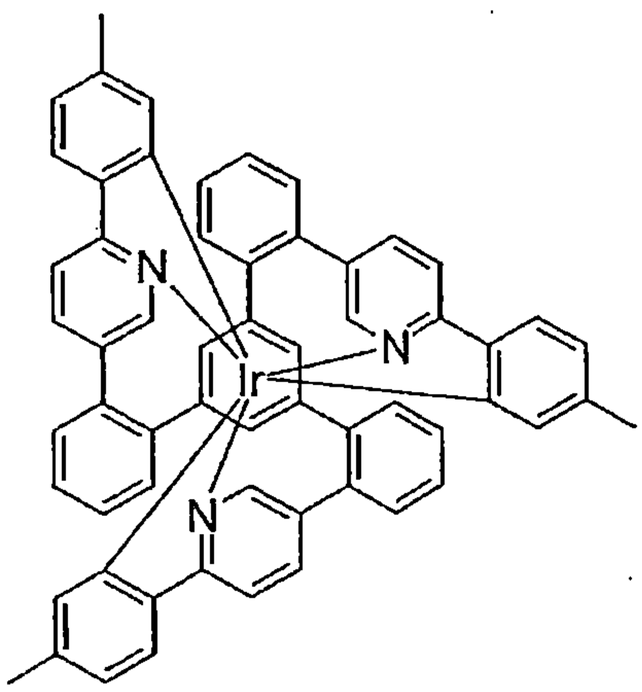
實施例	反應物/產物	產率
Ir751	Ir(L126) / 非鏡像異構物 	69 %

Ir750 之非鏡像異構物的分離：

[0309] 在矽膠(約 1200 g，管柱幾何約 10 x 50 cm)上，使用甲苯將非鏡像異構物混合物 Ir750 分成二個鏡像異構純的非鏡像異構物 Ir750-1 (Rf 約 0.6，3.7 g)及 Ir750-2 (Rf 約 0.4，4.0 g)。依類似的方式，可將 Ir751 之非鏡像異構物混合物分成二個鏡像異構純的非鏡像異構物 Ir751-1 及 Ir751-2。

13)帶有苄基醚官能之銥錯合物的氫解反應：

鏡像異構物 Ir760-1 及 Ir760-2 的合成

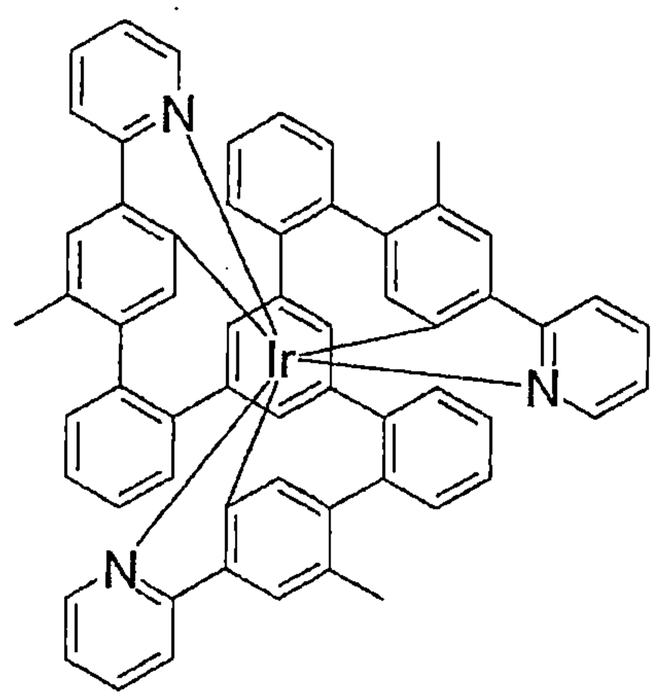


Δ- 或　Λ 鏡像異構物

[0310] 將 2 ml (10 mmol)聚甲基羥基矽氧烷[9004-73-3]及 87 mg (0.5 mmol)之氯化鈀(II) [7647-10-1]添加至 3.7 g (2.9 mmol)之 Ir750-1 於 50 ml 甲苯及 50 ml 甲醇所形成的溶液中，並且於壓熱器內，在 60℃下，將該混合物攪拌 30 小時。冷卻後，於減壓下，將溶劑移除並且於矽膠上，使用二氯甲烷對殘留物進行層析二次。藉由使用乙腈/乙酸乙酯(2：1，v/v)的熱萃取，執行進一步的純化。

Ir760-1 的產量： 2.1 g (2.1 mmol)，72%；純度：約 99.8% (根據 HPLC)。可依類似的方式將 Ir750-2 轉化。

[0311] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	反應物/產物	產率
Ir761-1 Ir761-2	Ir751-1 及 Ir751-2  Δ- 或 Λ 鏡像異構物	67 % 64 %

[0312] 一般而言，與消旋物相較之下，錯合物的純 Δ 及 Λ 鏡像異構物於有機溶劑(二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、THF、甲苯、大茴香醚、3-苯氧基甲苯、DMSO、DMF 等等)內具有好很多的溶解度且在低很多的溫度下(通常係低 30-60℃)昇華，

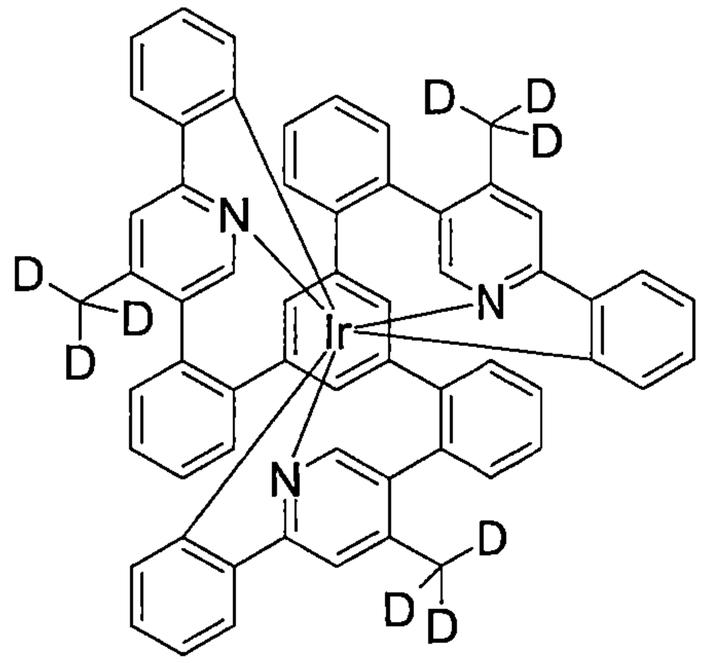
例如，Ir761 之消旋物，藉由等量之 Ir761-1 及 Ir761-2 的共結晶化製備得：於室溫下之甲苯內的溶解度< 1 mg/ml，昇華溫度：390℃/壓力約 10^{-5} 毫巴。Ir761-1 或 Ir761-2：於室溫下之甲苯內的溶解度約 mg/ml，昇華溫度：350℃/壓力約 10^{-5} 毫巴。

14)藉助於掌性管柱層析法之 Δ 及 Λ 鏡像異構物的分離：

[0313] 可藉助於分析及/或製備層析法，於掌性管柱上，藉由標準實驗方法，例如，於 ChiralPak AZ-H (from Chiral Technologies INC.)上使用正己烷/乙醇(90：10)之 Ir110 的分離(滯留時間 18.5 分鐘及 26.0 分鐘)，將錯合物之 Δ 及 Λ 鏡像異構物加以分離。

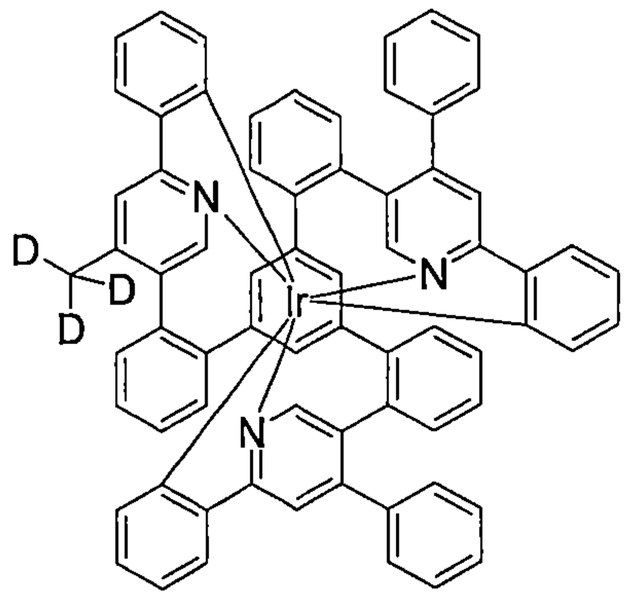
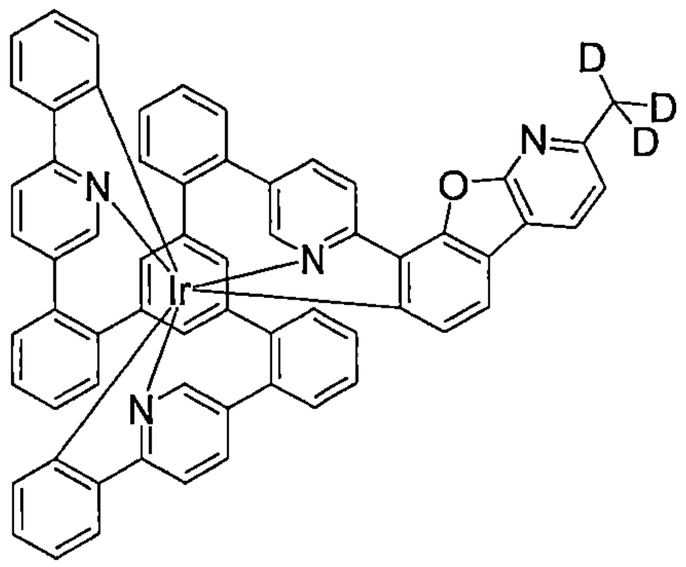
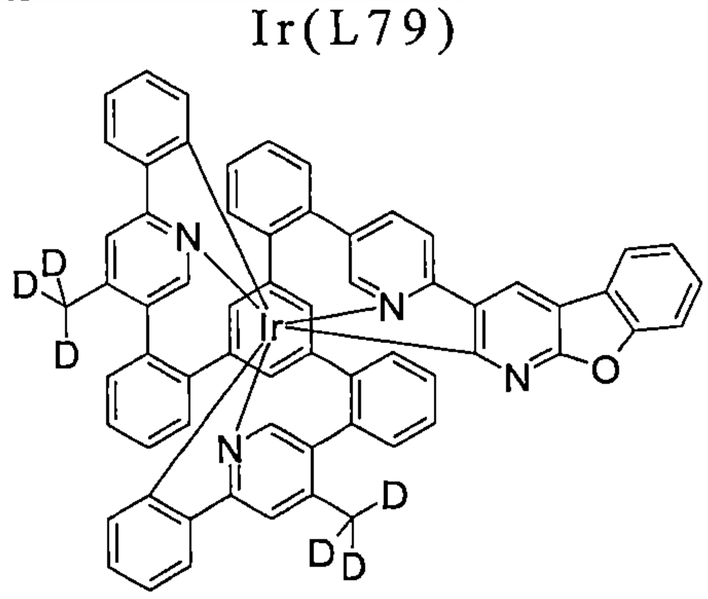
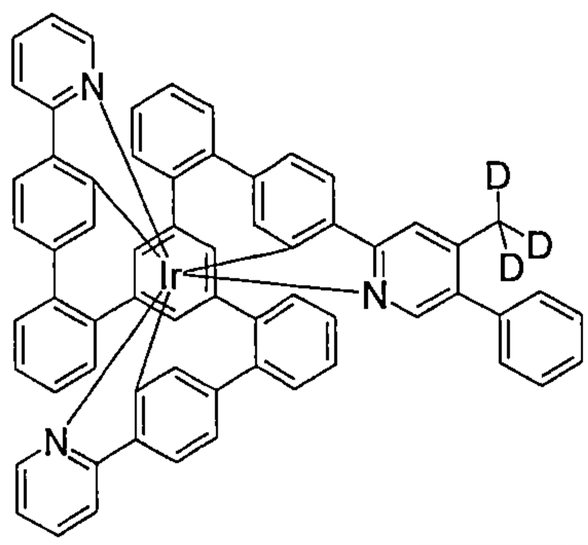
15)銥錯合物的氚化：

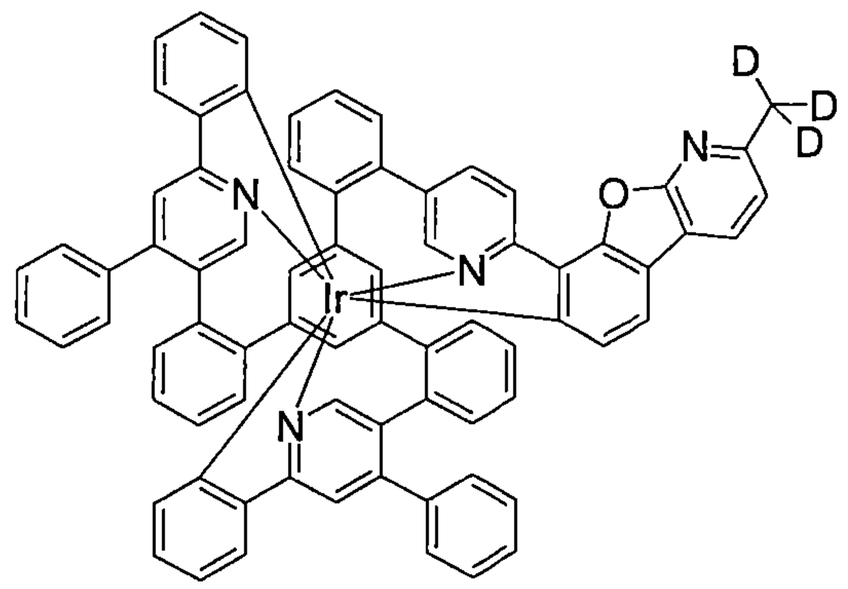
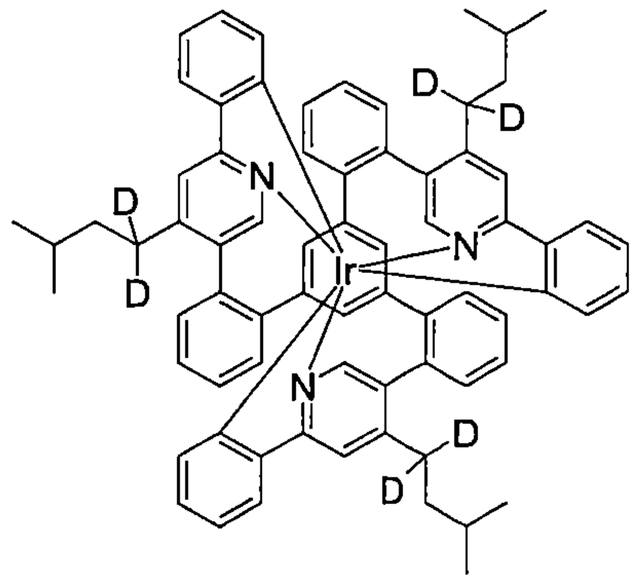
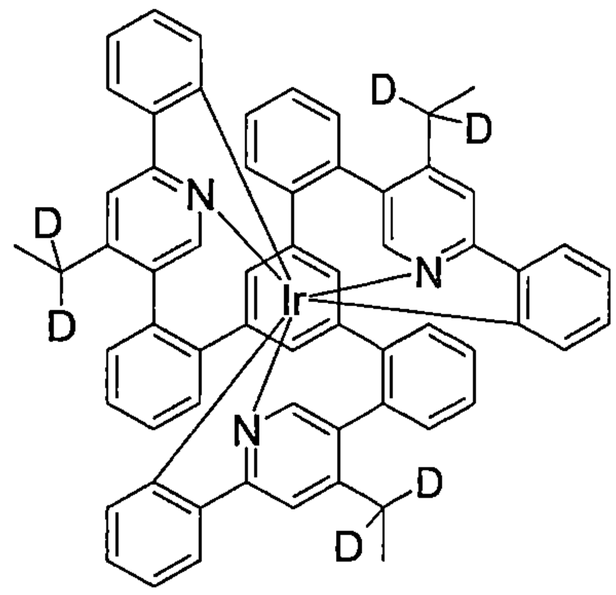
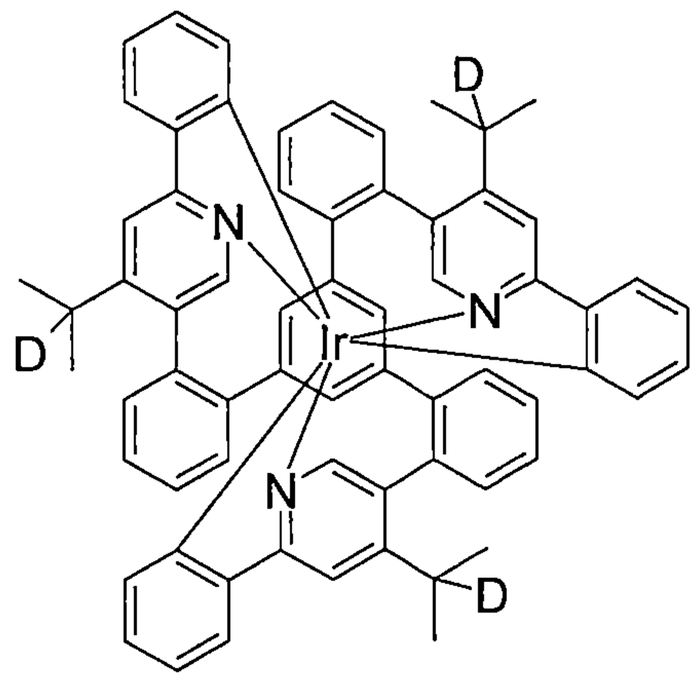
實施例： Ir(L14-D9)



[0314] 於壓熱器內，將 1.0 g(1 mmol)之 Ir(L14)、68 mg (1 mmol)乙醇鈉、30 ml 乙醇-D1 以及 50 ml DMSO-D6 的混合物加熱至 90℃，歷時 80 小時。冷卻後，於減壓下去除溶劑並且於矽膠上，使用 DCM 對殘留物進行層析。產量：0.88 g(0.87 mmol)，87%，氚化程度 > 90%。

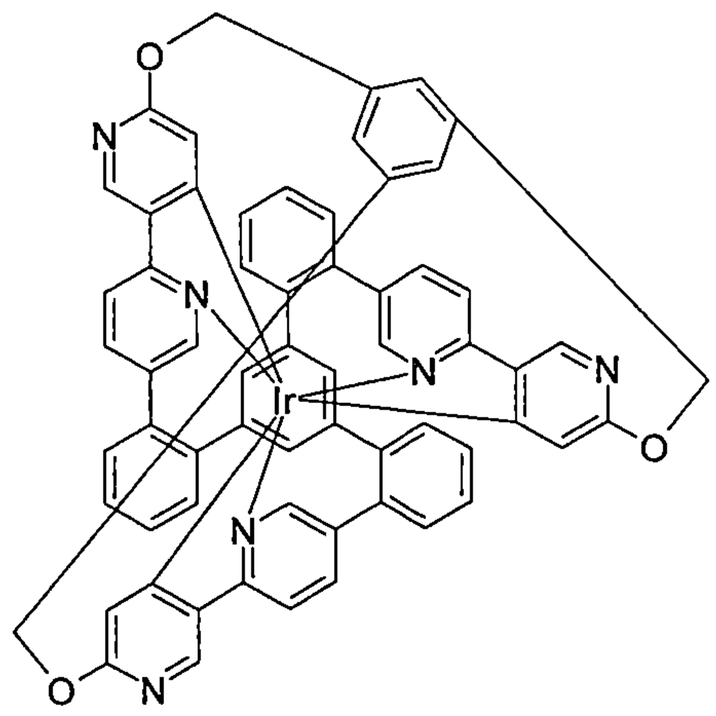
[0315] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	反應物/產物	產率
Ir(L52-D3)	Ir(L52) 	90 %
Ir(L71-D3)	Ir(L71) 	87 %
Ir(L79-D6)	Ir(L79) 	85 %
Ir(L204-D3)	Ir(L204) 	88 %

Ir(L210-D3)	Ir(L210) 	89 %
Ir700-D6	Ir700 	83 %
Ir701-D6	Ir701 	85 %
Ir705-D3	Ir705 	83 %

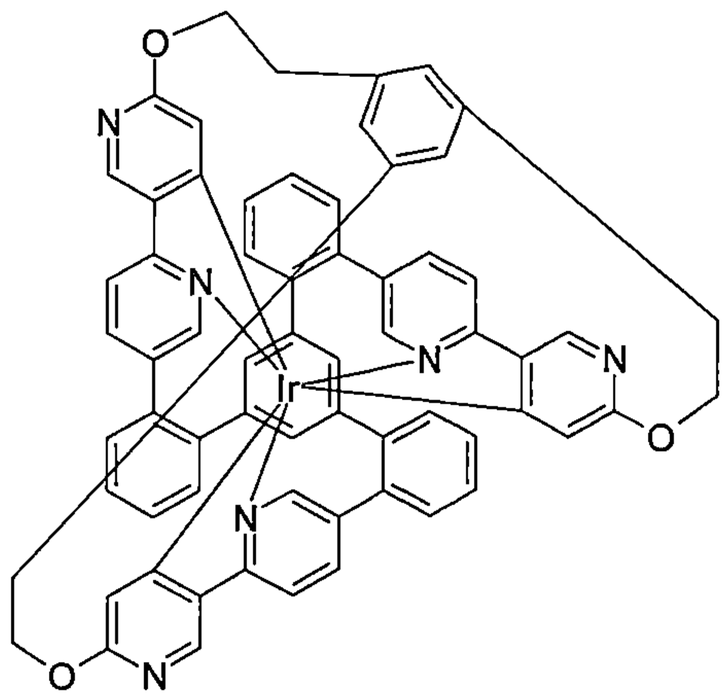
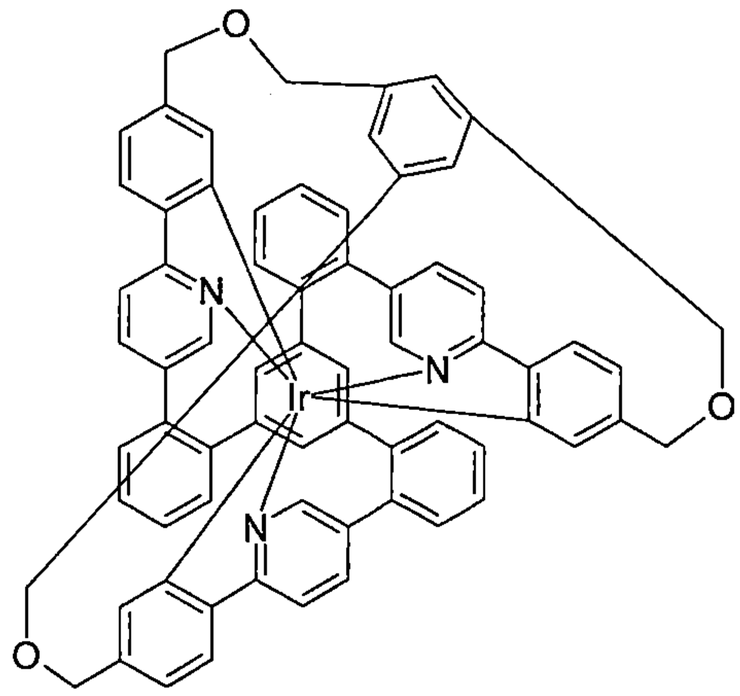
16)帶有二個不同橋接單元的穴狀化合物：

實施例 Ir800：



[0316] 將 120 mg(5 mmol)氫化鈉添加至 202 mg(1.2 mmol)之 1,3,5-苯三甲醇[4464-18-0]於 50 ml 無水 DMSO 所形成的懸浮液中，並且於 60℃下，將該混合物攪拌 1 小時。然後添加 1058 mg(1 mmol)之 Ir(L149)並且於 120℃下，將該反應混合物攪拌 16 小時。冷卻後，於減壓下移除 DMSO，將殘留物納入 200 ml 二氯甲烷，並且用水(每次 100 ml)清洗該溶液三次並且用 200 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，然後令其經硫酸鎂乾燥。過濾出乾燥劑，將濾液濃縮至乾並且於矽膠上，使用二氯甲烷/乙酸乙酯(9：1 v/v)對殘留物進行層析。產量：179 mg(0.16 mmol)，16%；純度：約 99.8%(根據 HPLC)。

[0317] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	反應物/產物	產率
Ir801	Ir(L149) 18226-43-2 	37 %
Ir802	Ir(L125) 使用在 DMSO 內之 NaH 的去質子化反應， 然後添加 18226-42-1 	34 %

17)含有金屬錯合物的聚合物：

溴化物或硼酸衍生物作為可聚合基團之通用聚合方法，鈴木聚合反應

變型 A－ 二相反應混合物：

[0318] 將單體(溴化物及硼酸或硼酸酯類，根據 HPLC 之純度> 99.8%)溶於或懸浮於表中所指明的組成物中，於 2 體積份之甲苯：6 體積份二噁烷：1 體積份水之

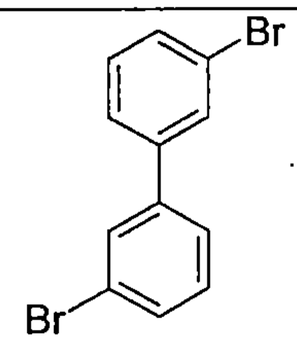
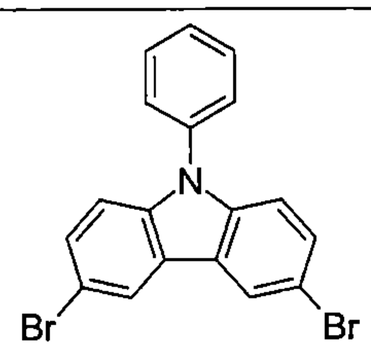
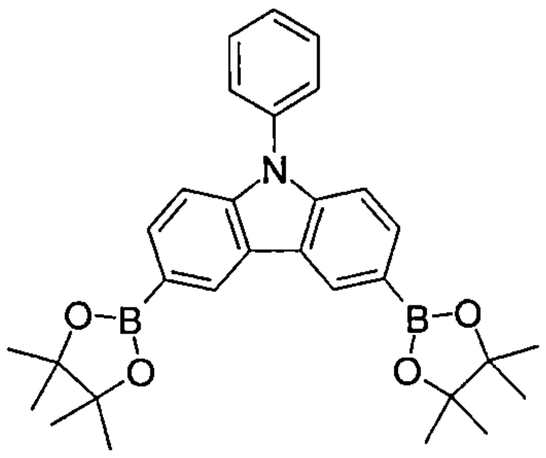
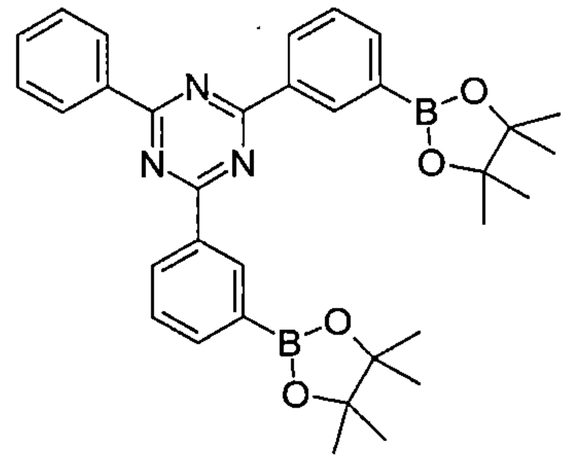
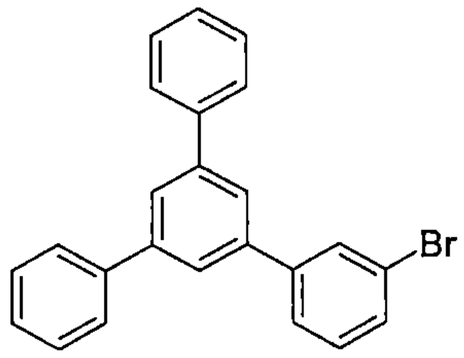
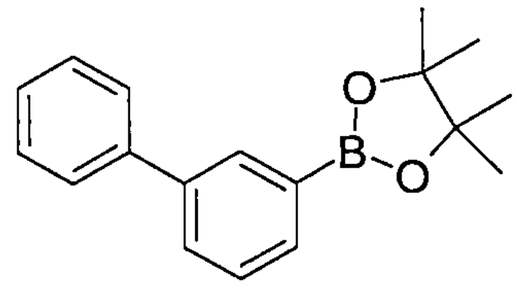
混合物中的總濃度為約 100 mmo/l。然後添加 2 莫耳單量磷酸三鉀(相對於所使用的每一溴官能)，將該混合物攪拌另外 5 分鐘，然後，依序先後添加 0.03 至 0.003 莫耳單量之三-鄰甲苯基膦及 0.005 至 0.0005 莫耳當量之乙酸鈀(II)(膦與鈀的比例宜為 6：1)(相對於每一溴官能)，並且在充分攪拌下，將該混合物加熱回流 2-3 小時。若混合物的黏度增加地太顯著，可使用 2 體積份甲苯：3 體積份二噁烷的混合物加以稀釋。在總共 4-6 小時之反應時間後，添加 0.05 莫耳當量(相對於所使用的每一硼酸官能)之單溴芳族化合物，然後在 30 分鐘之後，添加 0.05 莫耳當量(相對於所使用之每一溴官能)之單硼酸或單硼酸酯，以供封端，並且將該混合物煮沸另外 1 小時。冷卻後，用 300 ml 甲苯稀釋該混合物，移出水相，並且用水(每次 300 ml)清洗有機相二次，令其經硫酸鎂乾燥並且過濾通過矽藻土床，俾便移出鈀，然後予以濃縮至乾。將粗製的聚合物溶於 THF(濃度約 10-30 g/l)並且在充分攪拌下，令該溶液逐漸地進入甲醇的體積二次。抽氣過濾出聚合物並且用甲醇清洗三次。重複該再沉澱操作五次，然後於減壓、30-50 ℃下，將聚合物乾燥至恆重。

變型 B –單相反應混合物：

[0319] 將單體(溴化物及硼酸或硼酸酯類，根據 HPLC 之純度> 99.8%)溶於或懸浮於表中所指明的組成物中，於溶劑(THF、二噁烷、二甲苯、均三甲苯、二甲基甲

醯胺、NMP、DMSO 等等)中的總濃度為約 100 mmo/l。然後，添加 3 莫耳當量之鹼(氟化鉀、磷酸三鉀(無水、單水合物或三水合物)、碳酸鉀、碳酸銫等等，各呈無水形式)(相對於每一溴官能)以及當量重量的玻璃珠(直徑 3 mm)，將該混合物攪拌另外 5 分鐘，然後依序先後添加 0.003 莫耳當量之三-鄰甲苯基膦及 0.005 至 0.0005 莫耳當量乙酸鈀(II)(膦與鈀的比例宜為 6：1)(相對於每一官能)，並且在充分攪拌下，將該混合物攪拌 2-3 小時。另外，亦可能使用其他膦類，諸如，三第三丁基膦、Sphos、Xphos、RuPhos、XanthPhos 等等，在此等膦類的情況下，較佳的膦：鈀比例係 2：1 至 1.3：1。在總共 4-12 小時之反應時間後，添加 0.05 莫耳當量之單溴芳族化合物，然後在 30 分鐘之後，添加 0.05 莫耳當量之單硼酸或單硼酸酯，以供封端，並且將該該混合物煮沸另外 1 小時。於減壓下，將溶劑實質地去除，將殘留物納入甲苯並且如變型 A 所敘述地，將聚合物純化。

[0320] 單體 M/封端劑 E：

 16400-51-4 M1	 57103-20-5 M2
 618442-57-2 M3	 1238752-26-5 M4
 1233200-57-1 E1	 912844-88-3 E2

聚合物：

[0321] 聚合物的組成，mmol：

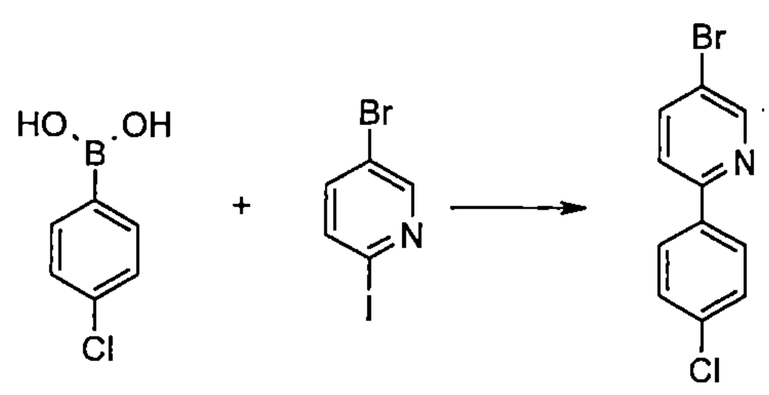
聚合物	M1	M2	M3	M4	Ir 錯合物
P1	---	30	---	45	Ir(L14-3Br) / 10
P2	5	25	---	40	Ir(L39-2Br) / 10
P3	10	40	25	20	Ir404 / 5

[0322] 本發明之聚合物的分子量及產率：

聚合物	Mn [$gmol^{-1}$]	多分散性	產率
P1	240000	4.6	71%
P2	250000	2.3	57%
P3	200000	2.2	60%

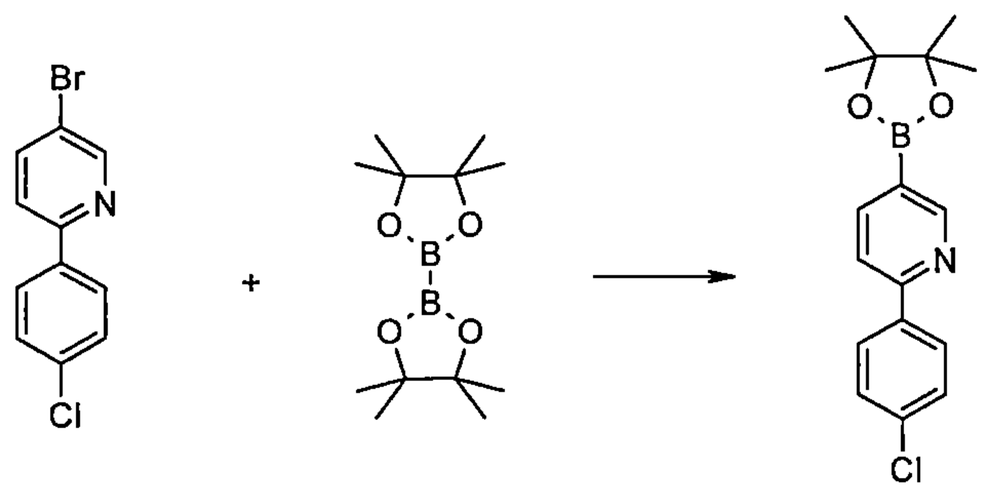
D:合成子的合成– 部份 2

實施例 S1000： 5-溴基-2-(4-氯苯基)吡啶



[0323] 將 129.9 g 之 4-氯苯基硼酸(810 mmol) [1679-18-1]、250.0 g 之 5-溴基-2-碘基吡啶(250 mmol) [223463-13-6]及 232.7 g 之碳酸鉀(1.68 mol)稱量於裝備有回流冷凝器、氬氣圍包、精密玻璃攪拌棒及內部溫度計的 4L 四頸燒瓶內，用氬氣將該燒瓶惰性化，並且添加 1500 ml 乙腈及 1000 ml 無水乙醇。亦將 100 g 玻璃珠(直徑 3 mm)加入於其中並且將該懸浮液均化 5 分鐘。然後添加 5.8 g 氯化雙(三苯基膦)鈀(II) (8.3 mmol) [13965-03-2]。在激烈攪拌下，將該反應混合物加熱回流一整夜。冷卻後，藉由旋轉式蒸發，將溶劑移除並且藉由於分液漏斗，使用甲苯及水萃取，對殘留物進行一般性後續處理。用 500 ml 水清洗有機相二次並且用 300 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經無水硫酸鈉乾燥，然後，於減壓下移除溶劑。抽氣過濾出沉澱固體並且用乙醇清洗。令所得到的黃色固體自 800 ml 之回流中的乙腈再結晶析出。得到米色的固體。產量：152.2 g(567.0 mmol)，70%；純度：約 95%(根據 ^{1}H NMR)。

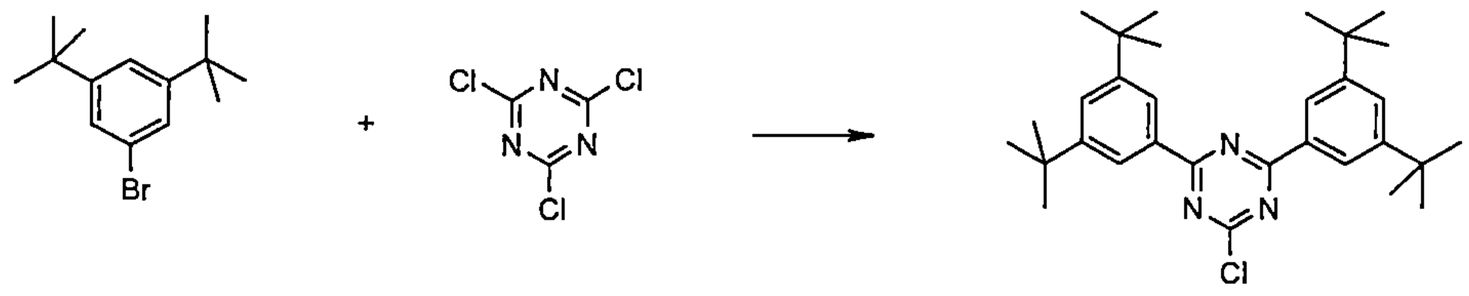
實施例 S1001：2-(4-氯苯基)-5-(4,4,5,5-四甲基[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷-2-基)吡啶



[0324] 將 162.0 g (600 mmol)之 S1000、158.0 g (622 mmol)之聯硼酸頻那醇酯[73183-34-3]、180.1 g (1.83 mol)之乙酸鉀[127-08-2]及 8.9 g (12.1 mmol)之反式-二氯基雙(三環己基膦)鈀(II)[29934-17-6]稱量於裝備有回流冷凝器、精密玻璃攪拌棒、加熱浴及氬氣接頭的 4L 四頸燒瓶內，並且添加 2200 ml 1,4-二噁烷。亦添加 100 g 之玻璃珠(直徑 3 mm)並且用氬氣將該反應混合物惰性化並且予以加熱回流 24 小時。冷卻後，於減壓下將溶劑移除並且藉由於分液漏斗，使用 1000 ml 乙酸乙酯及 1500 ml 水萃取，對殘留物進行一般性後續處理。用 500 ml 水萃取有機相一次並且用 300 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次，令其經無水硫酸那乾燥並且過濾通過矽膠充填的濾片。用 500 ml 乙酸乙酯清洗矽膠床二次並且於減壓下，將所得到的濾液濃縮。令所得到的棕色固體自 1000 ml 之回流中的正庚烷再結晶析出。得到一米色固體。產量：150.9 g(478 mmol)，80%；純度：約 97%(根據 ^{1}H NMR)。

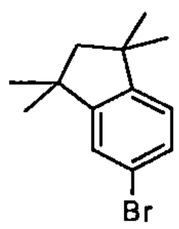
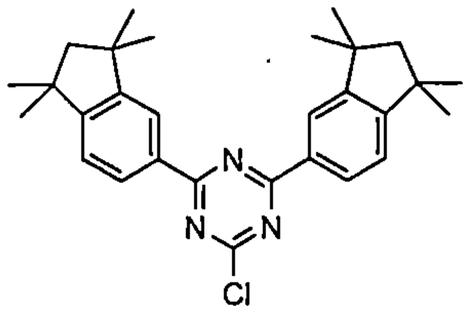
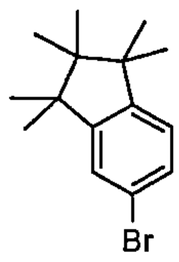
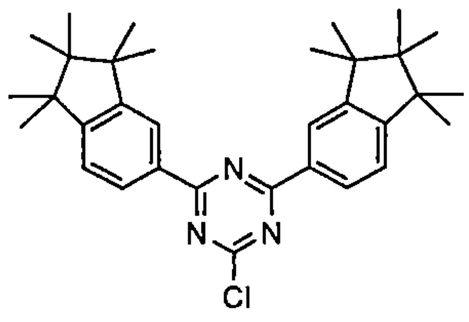
實施例 S1002：對稱三嗪單元的合成

2-氯基-4,6-雙(3,5-二-第三丁基苯基)[1,3,5]三嗪



[0325] 先將5.8 g (239 mmol)鎂金屬裝填於加熱烘烤過的燒瓶內，且緩慢地逐滴添加73.0 g(271 mmol)之溴基-3,5-二-第三丁基苯[22385-77-9]於400 ml無水THF所形成的溶液，使得該反應溶液於回流下不斷沸騰。添加完成後，令該溶液在回流下沸騰另外2小時，然後令其冷卻。於另一燒瓶中，另外裝入20.0 g (108.5 mmol)之三聚氯化氰(於400 ml無水THF中)並且予以冷卻至0℃。以使內部溫度不超過20℃的方式，逐滴地添加格任亞試劑。添加完成後，令該反應混合物溫熱至室溫，歷時一整夜。在以冰冷卻的同時，藉由添加500 ml之1 mol/l HCl溶液，將反應淬熄。分離出各相並且用乙酸乙酯萃取水相三次。將有機相合併並且用飽和氯化鈉溶液清洗，然後令其經硫酸鈉乾燥，並且於減壓下，將濾液濃縮。將所得到的淺棕色油狀物與甲醇摻合並且予以加熱至回流。冷卻後，抽氣過濾出沉澱的無色固體，用庚完清洗並且於減壓下乾燥。產量：23.6 g(48 mmol)，47%；純度：約97%(根據^{1}H NMR)。

[0326] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	溴反應物	產物	產率
S1003	 [169695-24-3]		60%
S1004	 [1562418-80-7]		57%

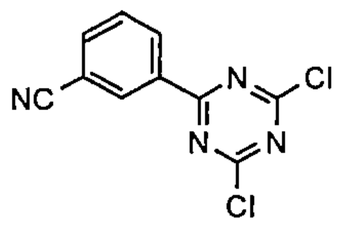
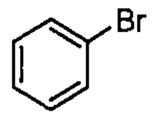
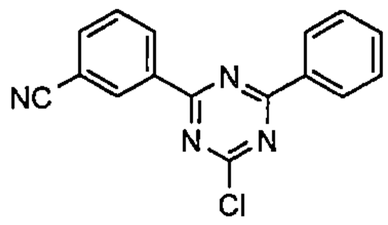
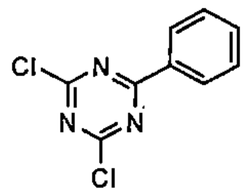
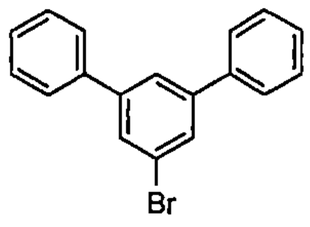
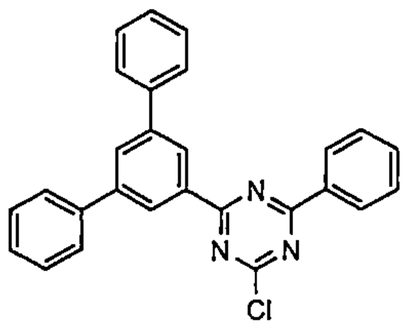
實施例 S1005：不對稱三嗪單元的合成

2-第三丁基-4-(4-第三丁基苯基)-6-氯基[1,3,5]三嗪

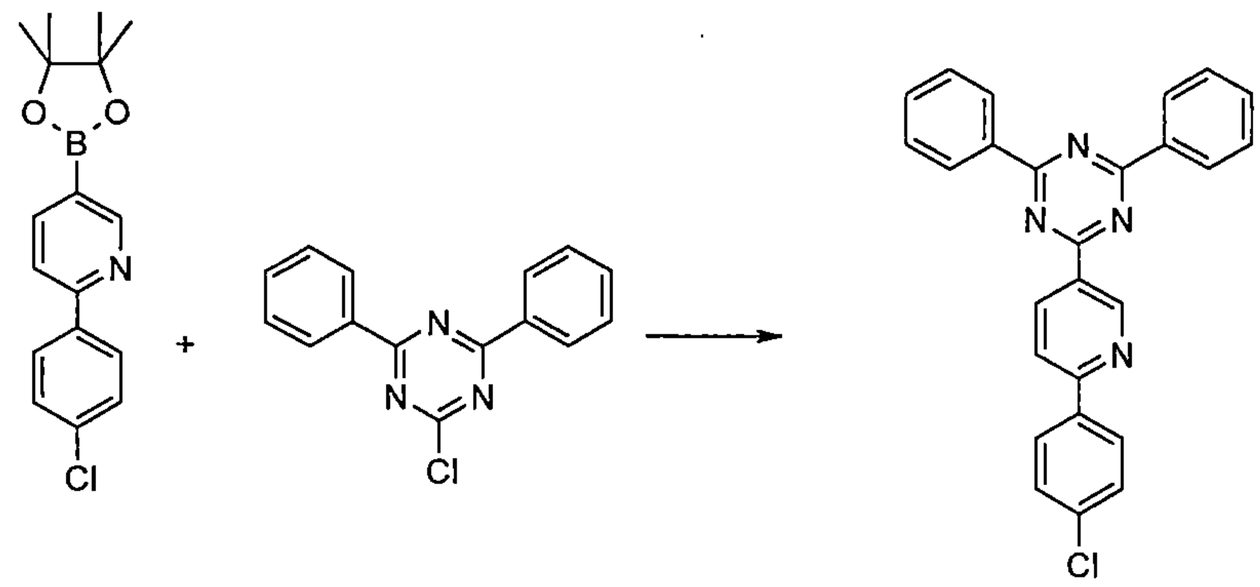
[0327] 先將 3.4 g (140 mmol)鎂金屬裝填於加熱烘烤過的燒瓶內，且緩慢地逐滴添加 30.0 g(141 mmol)之 1-溴基-4-第三丁基苯[3972-65-4]於 50 ml 無水 THF 所形成的溶液，使得該反應溶液於回流下不斷沸騰。添加完成後，令該溶液於回流下沸騰另外 2 小時，然後令其冷卻。於另一燒瓶中，另外裝入 30.1 g (146 mmol)之 2-第三丁基-4,6-二氯基[1,3,5]三嗪(於 75 ml 無水 THF 中)並且予以冷卻至 0℃。以使內部溫度不超過 20℃的方式，逐滴地添加格任亞試劑。添加完成後，令該反應混合物溫熱至室溫，歷時一整夜。在以冰冷卻的同時，藉由添加 200 ml 之 1 mol/l HCl 溶液，將反應淬熄。將各相分離並且用甲苯清洗水相三次。將有機相合併並且用飽和氯化鈉溶液清洗，然後令其經硫酸鎂乾燥，並且於減壓下將濾液濃縮。所得到的紅棕色油狀物係於未進一步純化的情況下使用。產量：34

g(112 mmol)，79%；純度：約 90%(根據 ^{1}H NMR)。

[0328] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

實施例	三嗪	溴化物	產物	產率
S1006	 [1207841-72-2]	 [108-86-1]		52%
S1007	 [1700-02-3]	 [103068-20-8]		61%

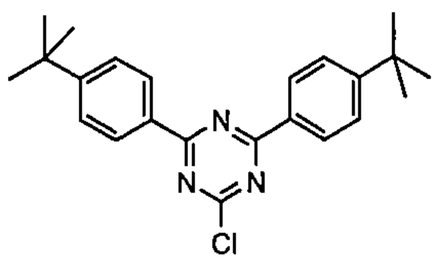
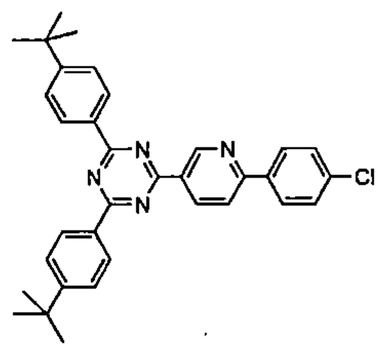
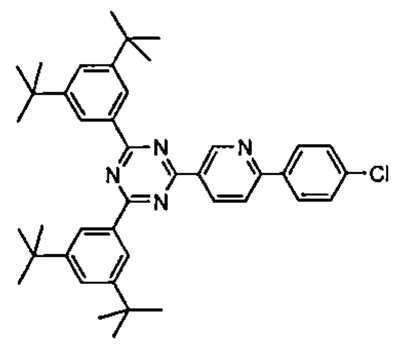
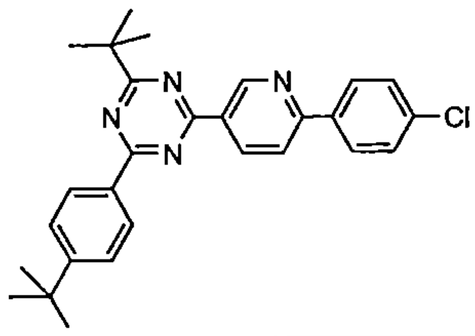
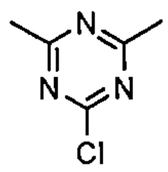
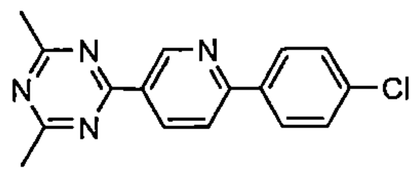
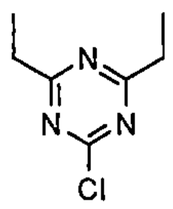
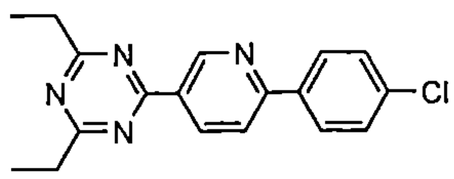
實施例 S1008：5-溴基-2-(1,1,2,2,3,3-六甲基茚烷-5-基)吡啶

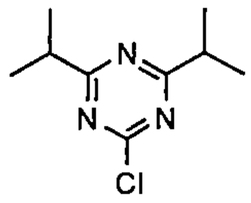
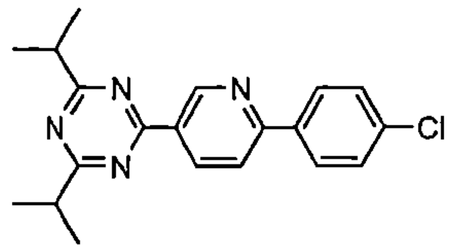
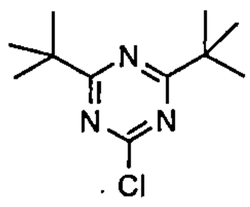
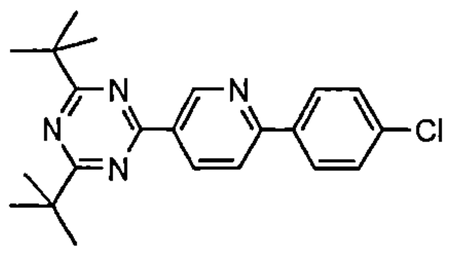
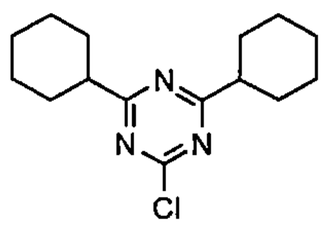
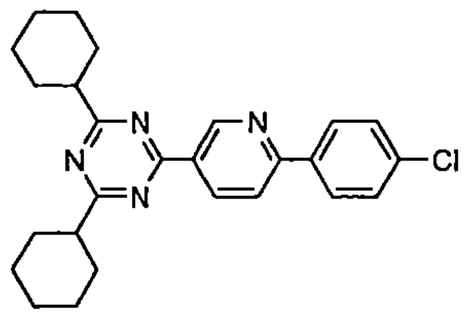
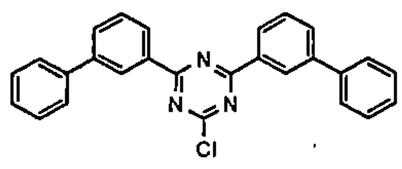
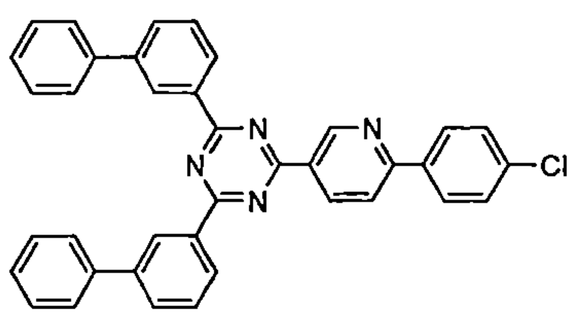
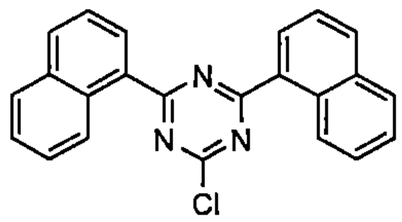
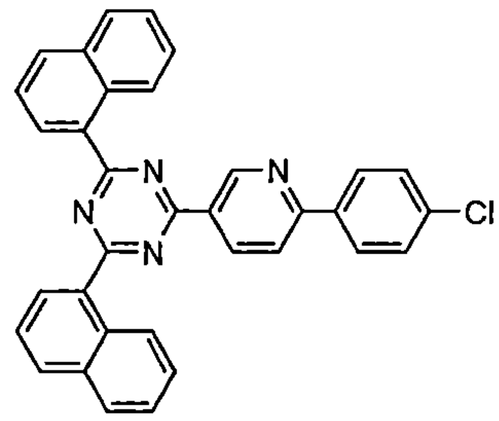
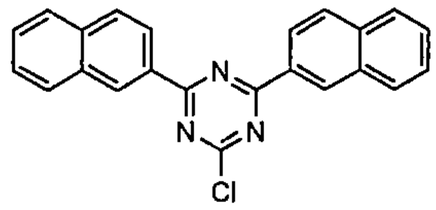
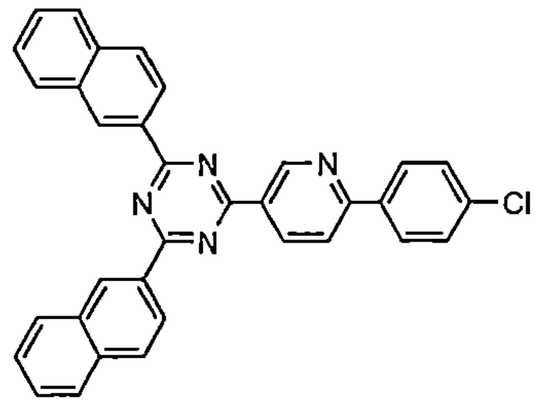
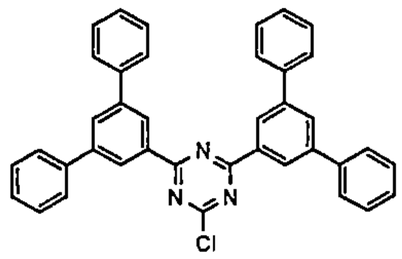
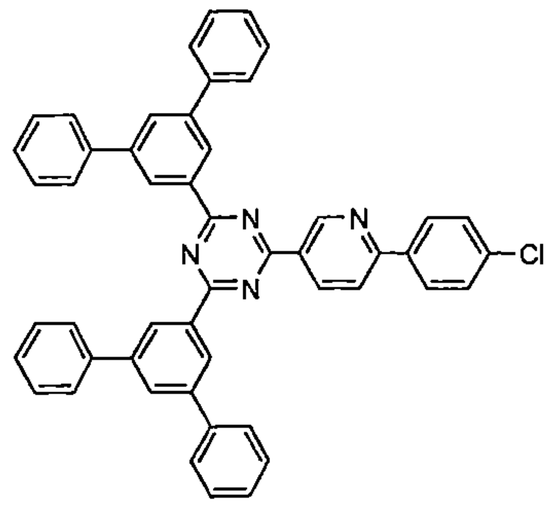


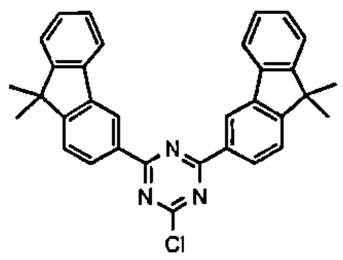
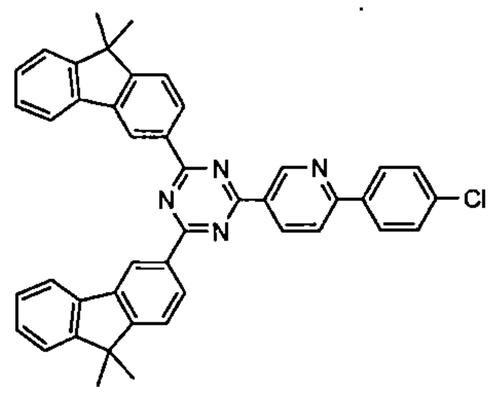
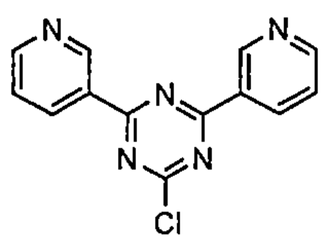
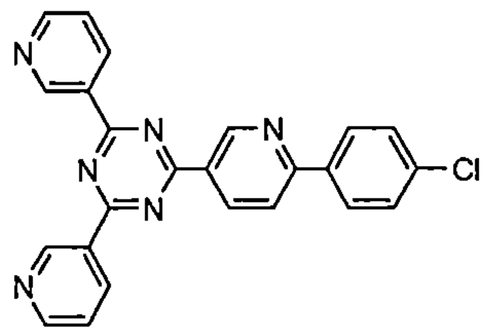
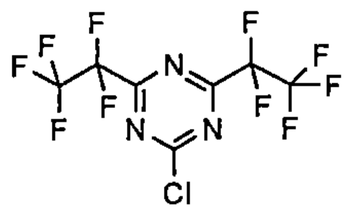
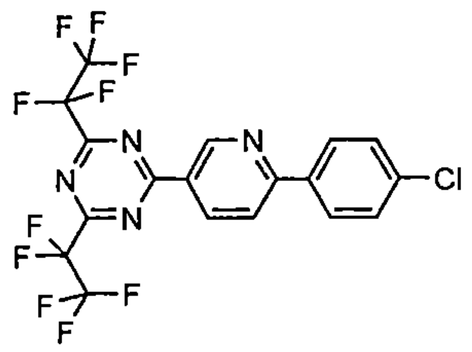
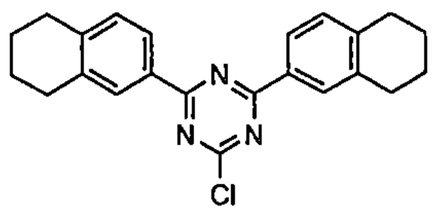
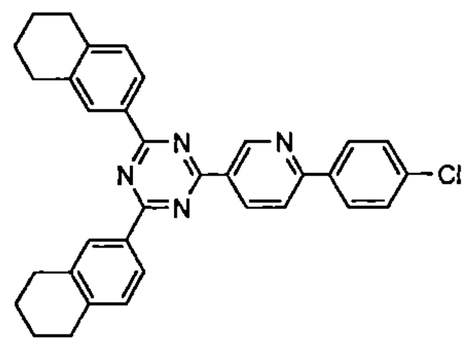
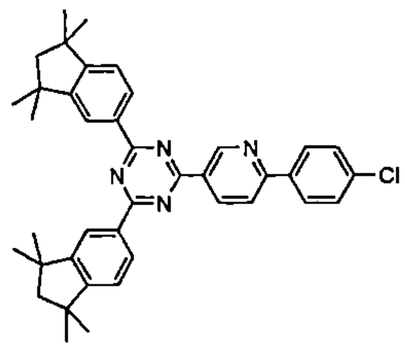
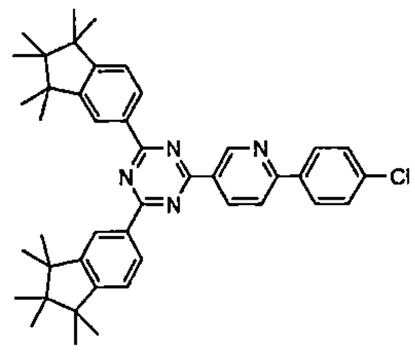
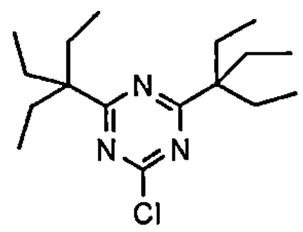
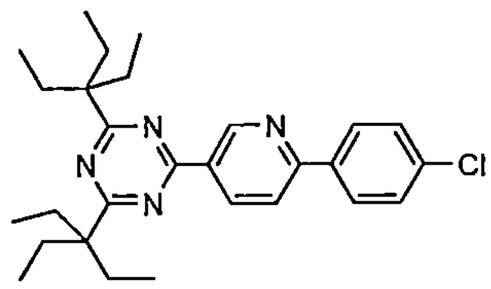
[0329] 將 76.5 g (242 mmol)之 S1001、65.6 g (245 mmol) 2-氯基-4,6-二苯基-[1,3,5]-三嗪[3842-55-5]、2.8 g (2.4 mmol) 肆(三苯基膦)鈀(0)及 64.3 g(606 mmol)之碳酸鈉稱量於 2L 四頸燒瓶內，將該混合物惰性化，並且添加

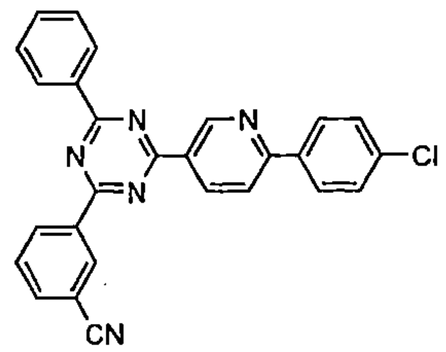
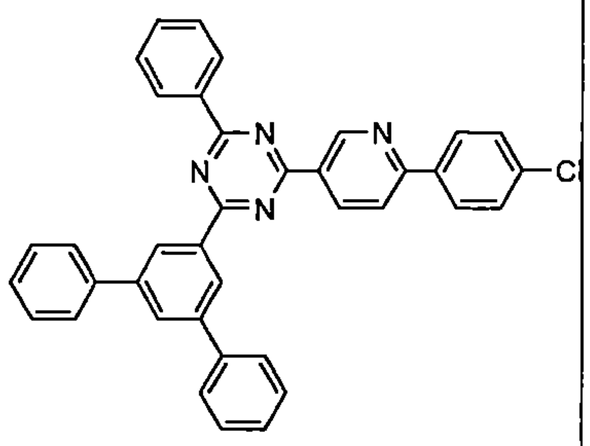
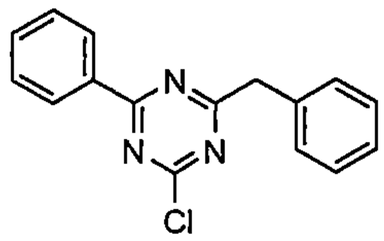
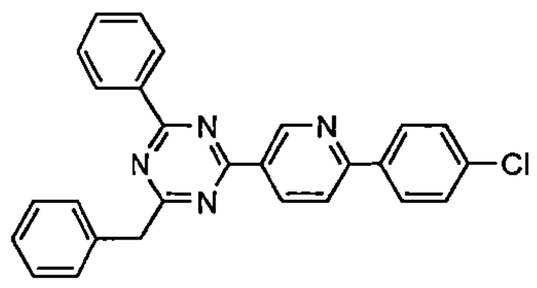
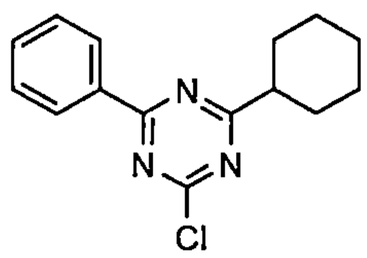
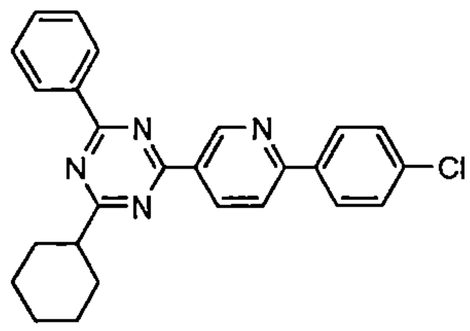
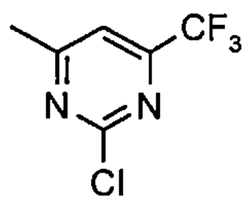
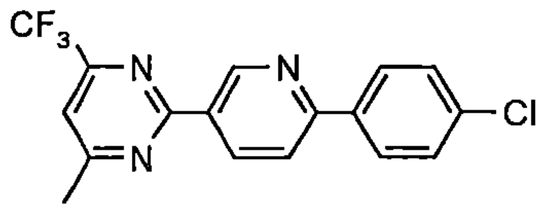
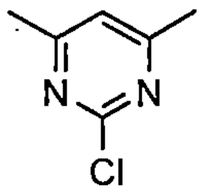
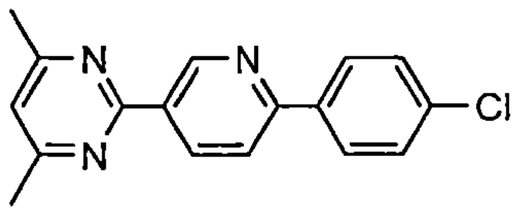
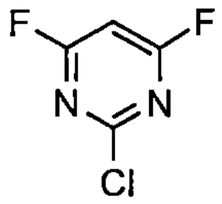
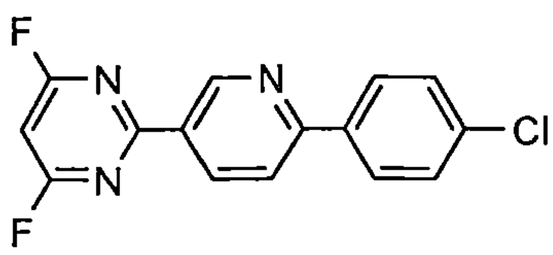
1200 ml已脫氣的甲苯及200 ml已脫氣的水。於回流下，將該反應混合物攪拌 24 小時。反應結束後，抽氣過濾出沉澱的固體並且用 50 ml水清洗三次，用 50 ml乙醇清洗三次並且用 20 ml甲苯清洗二次。所得到的灰色固體在未進一步純化的情況下使用。產量：75.5 g(179 mmol)，74%；純度：約 98%(根據 ^{1}H NMR)。

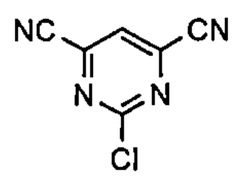
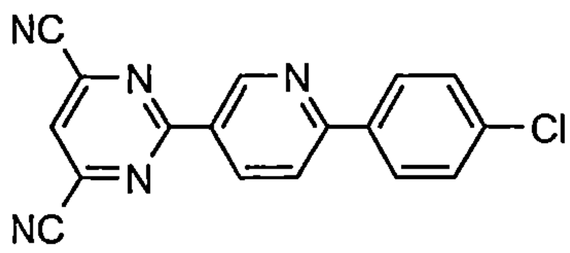
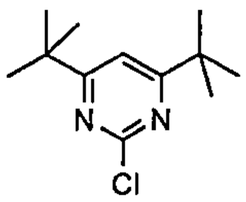
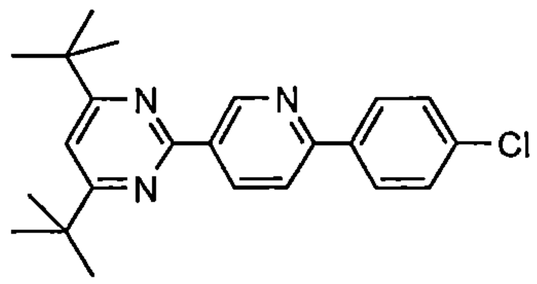
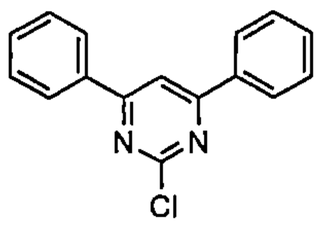
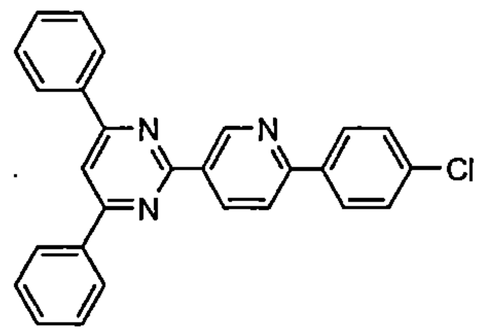
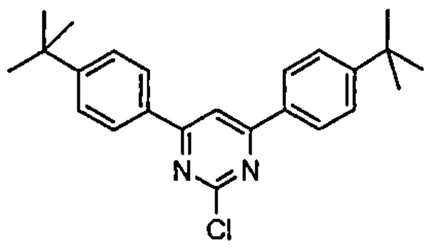
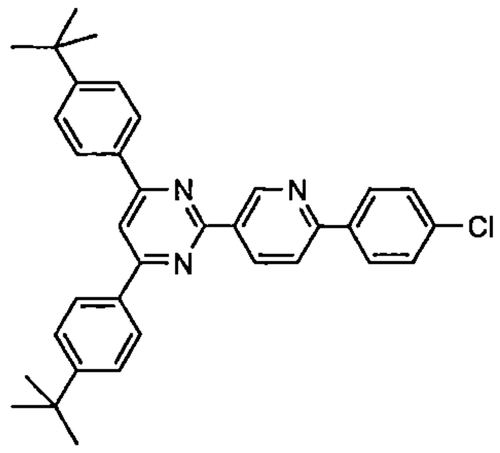
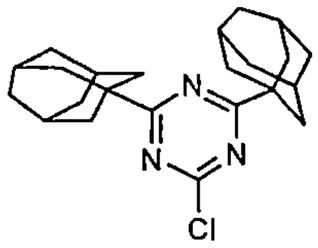
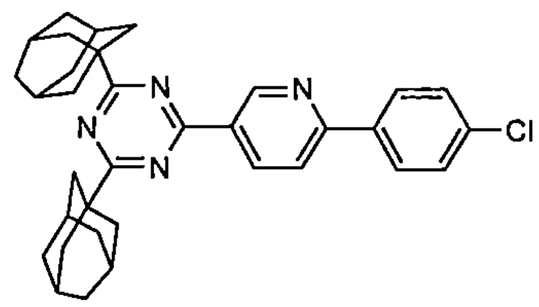
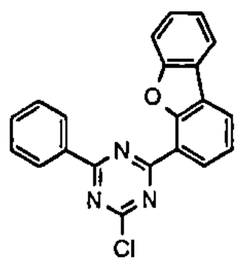
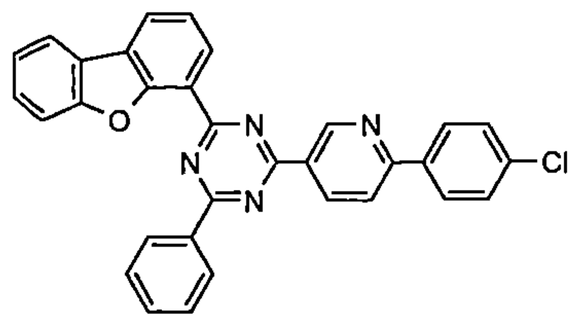
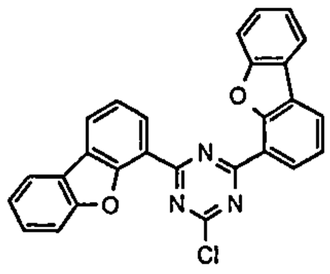
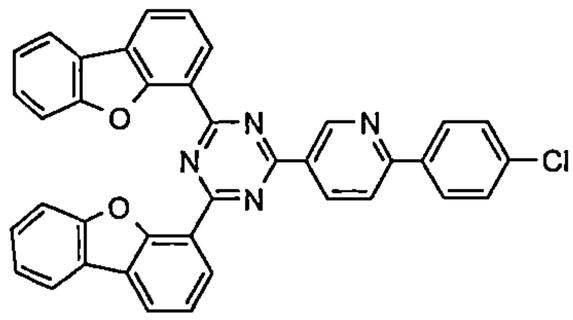
[0330] 依類似的方式，還可構建下列配位基：

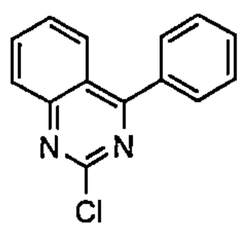
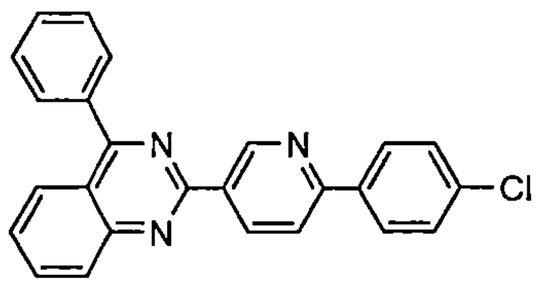
實施例	氯化物	產物	產率
S1009	 [253158-13-3]		60%
S1010	S1002		58%
S1011	S1005		73%
S1012	 [30894-84-9]		41%
S1013	 [701-77-9]		50%

S1014	 [911798-79-3]		56%
S1015	 [73084-03-4]		66%
S1016	 [78941-35-2]		61%
S1017	 [1205748-61-3]		77%
S1018	 [78941-32-9]		58%
S1019	 [1247124-77-1]		52%
S1020	 [1205748-51-1]		78%

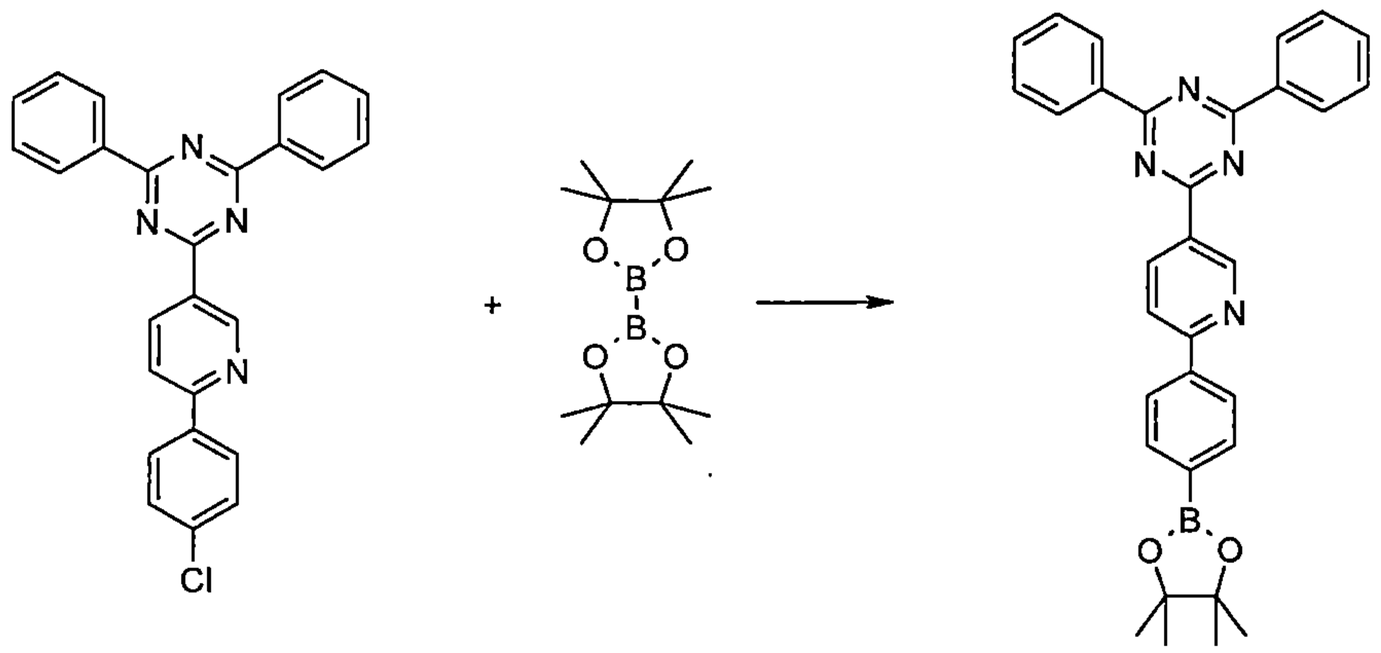
S1021	 [1646532-00-4]		69%
S1022	 [1418124-08-9]		45%
S1023	 [736-68-5]		49%
S1024	 [253133-88-9]		71%
S1025	S1003		77%
S1026	S1004		75%
S1027	 [1092838-17-9]		68%

S1028	S1006		59%
S1029	S1007		74%
S1030	 [80984-77-6]		60%
S1031	 [1426435-09-7]		61%
S1032	 [241164-09-0]		31%
S1034	 [4472-44-0]		41%
S1035	 [38953-30-9]		35%

S1036	 [29872-58-0]		41%
S1036	 [71162-19-1]		72%
S1037	 [2915-16-4]		81%
S1038	 [1035556-77-4]		79%
S1039	 [1092838-15-7]		70%
S1040	 [1472729-25-1]		80%
S1041	 [1699739-83-7]		85%

S1042	 [29874-83-7]		60%

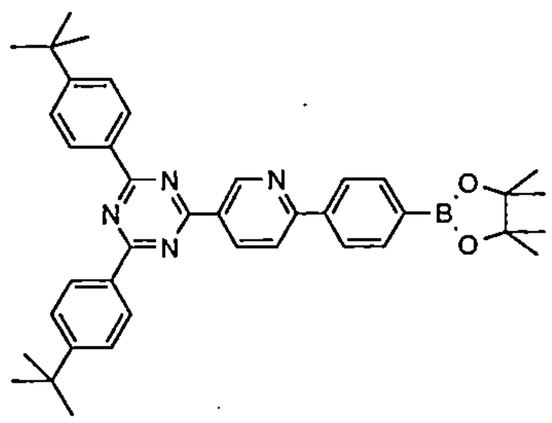
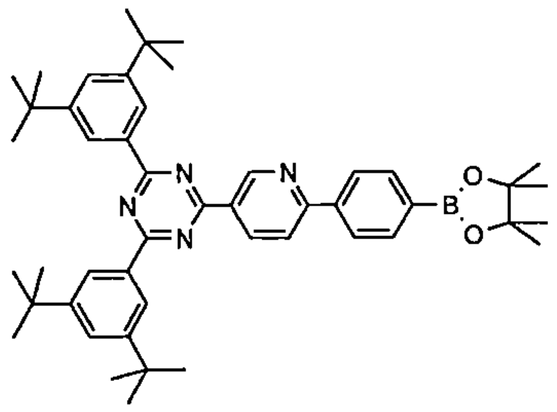
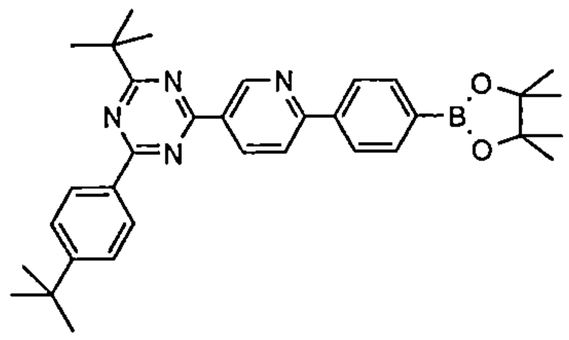
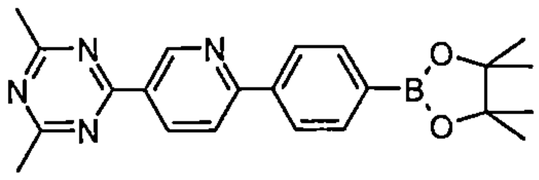
實施例 S1100：2,4-二苯基-6-{6-[4-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷-2-基)苯基]吡啶-3-基}[1,3,5]三嗪

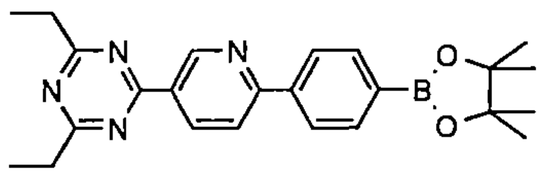
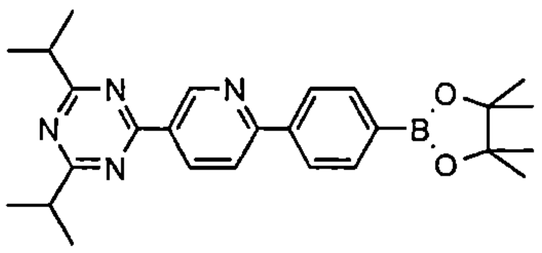
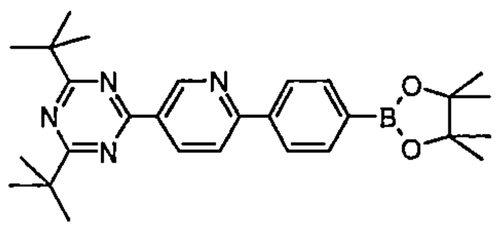
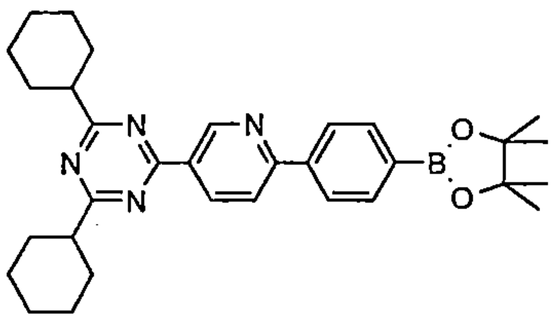
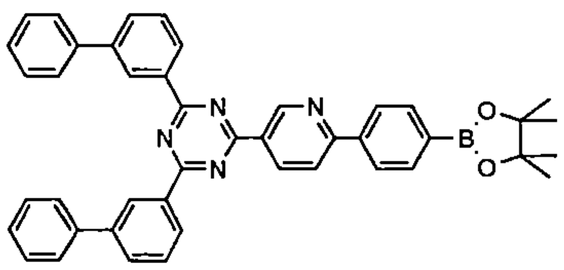
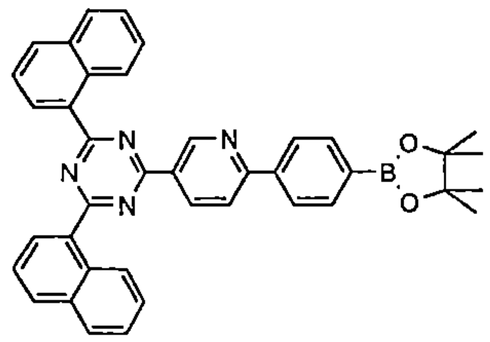
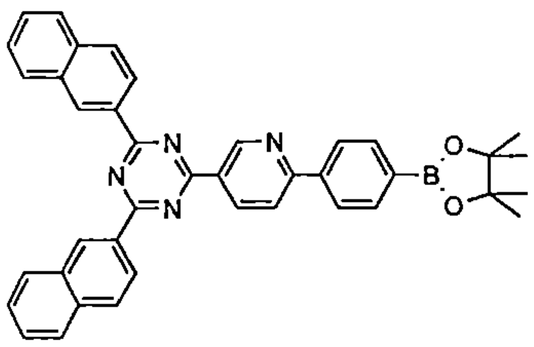
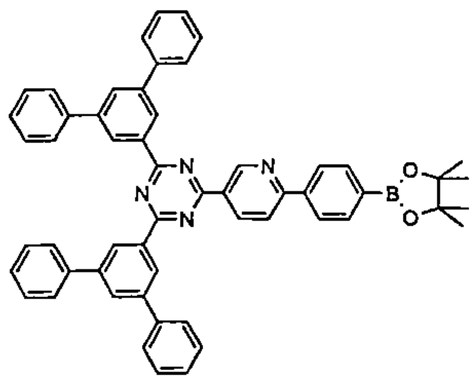


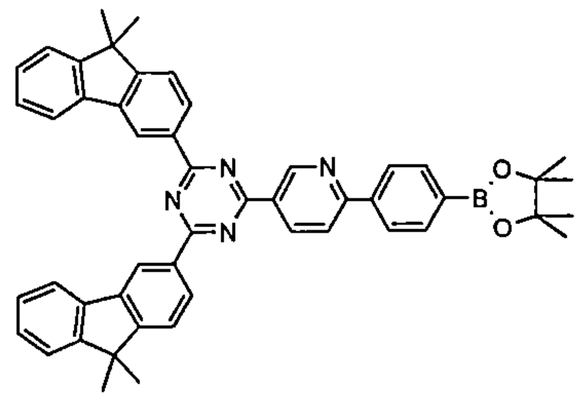
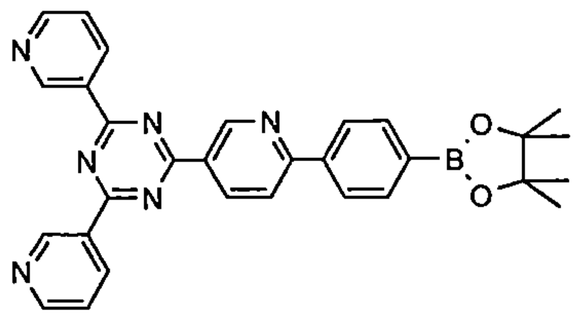
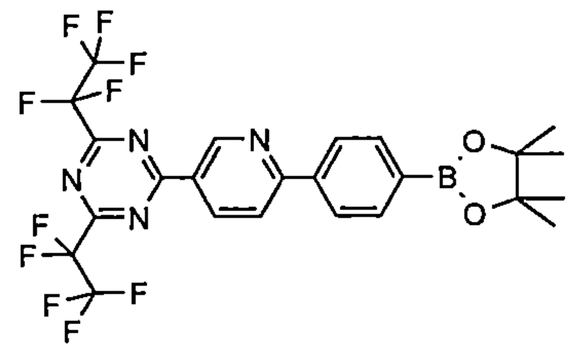
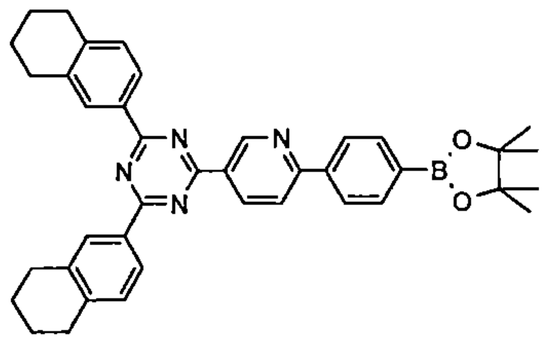
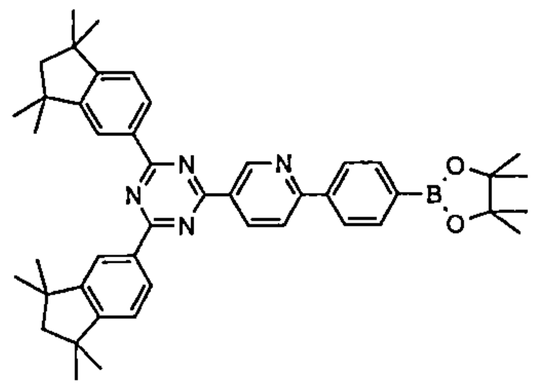
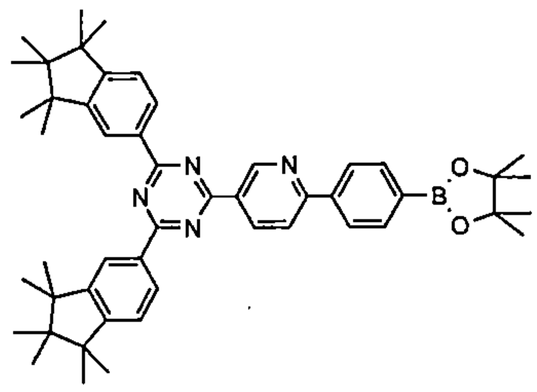
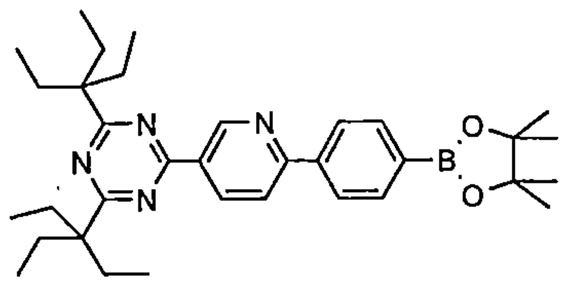
[0331] 將 99.5 g (236.4 mmol)之 S1000、61.6 g (243 mmol)之聯硼酸頻那醇酯[73183-34-3]、69.6 g (709 mmol)之乙酸鉀[127-08-2]、1.9 g (4.7 mmol) of 2-二環己基膦基2',6'-二甲氧基聯苯[657408-07-6]及 800 mg (3.6 mmol)之乙酸鈀(II) [3375-31-3]稱量於裝備有回流冷凝器、精密玻璃攪拌棒、加熱浴及氬氣接頭的 2L 四頸燒瓶內，將該混合物惰性化並且添加 1000 ml 已脫氣的 1,4-二噁烷。亦添加 100 g 玻璃珠(直徑 3 mm)，然後，於回流下，將該反應混合物攪拌 24 小時。冷卻後，於減壓下將溶劑移除，並且藉由與 1000 ml 乙醇及 500 ml 水的熱混合物一起攪拌，對所得到的殘留物進行萃取。抽氣過濾出所得到的灰

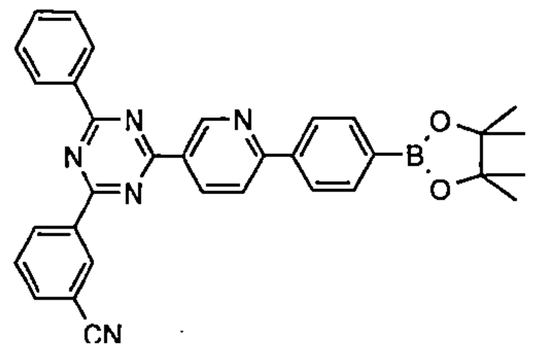
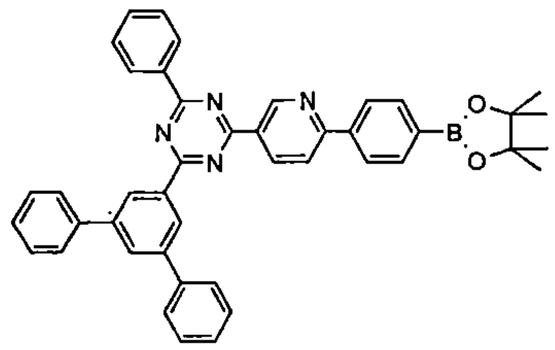
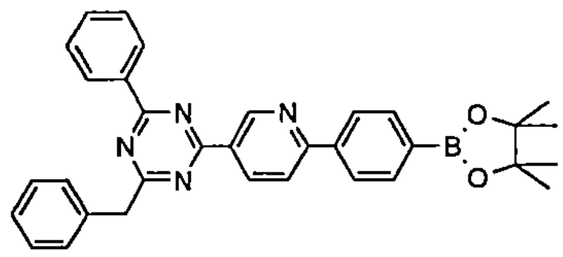
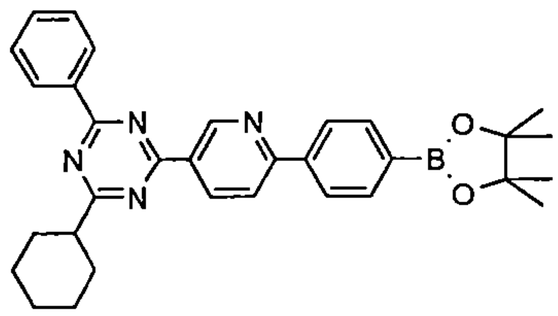
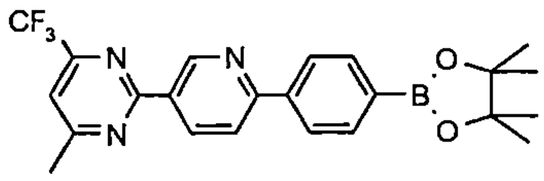
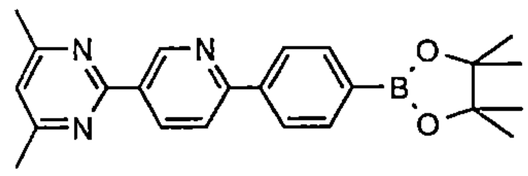
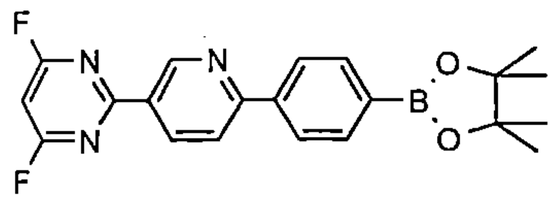
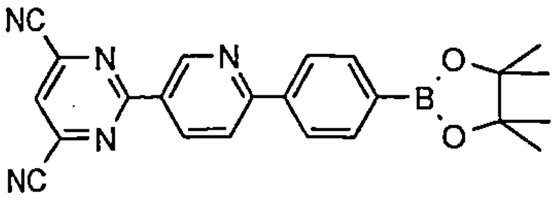
色固體，用 100 ml 乙醇清洗三次，並且於 70℃ 且 30 毫巴的真空乾燥櫥內進行乾燥。藉由使用 1,4-二噁烷連續熱萃取三次(乾燥劑，在各情況下，起始加料的量係約 300 ml，熱萃取套筒：Whatman 之纖維素製標準 Soxhlet 套筒)，執行進一步的純化。得到一淡黃色固體。產量：90.8 g(177 mmol)，75%；純度：約 99%(根據 ^{1}H NMR)。

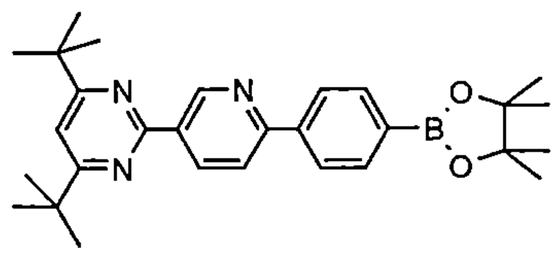
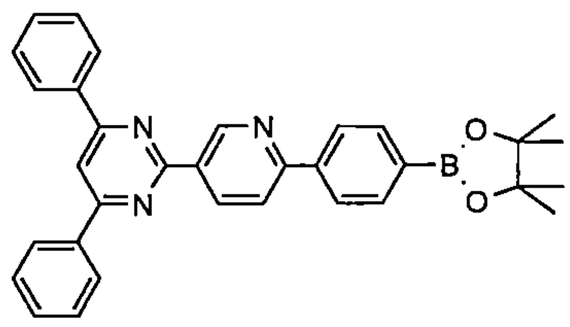
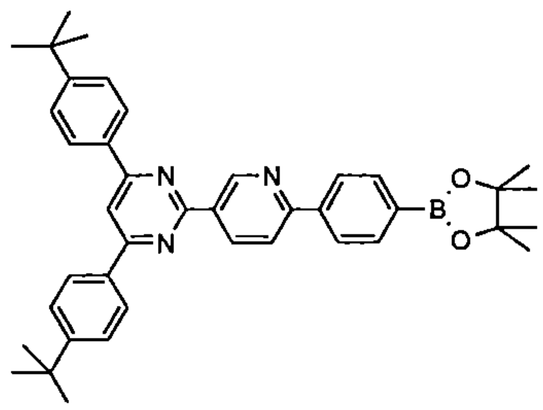
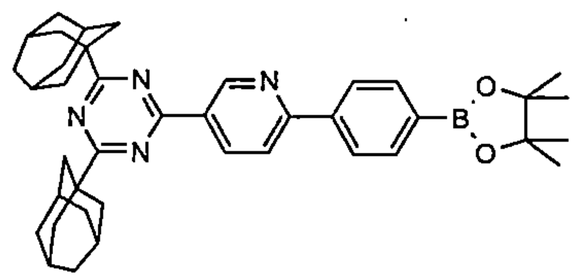
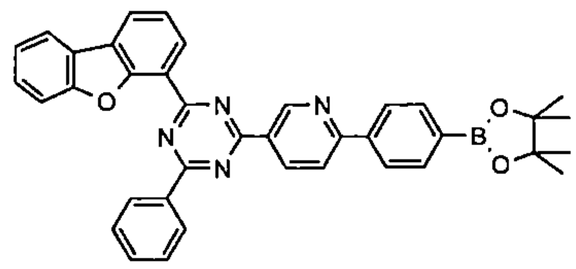
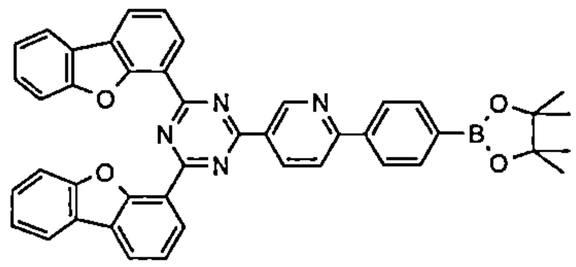
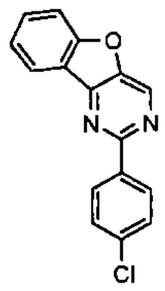
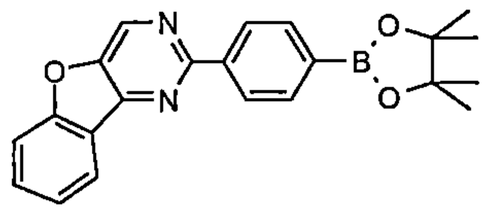
[0332] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

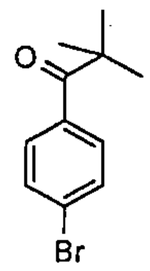
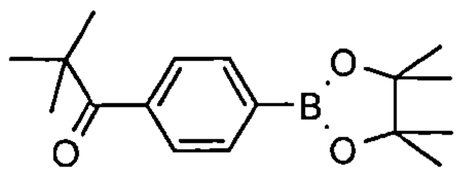
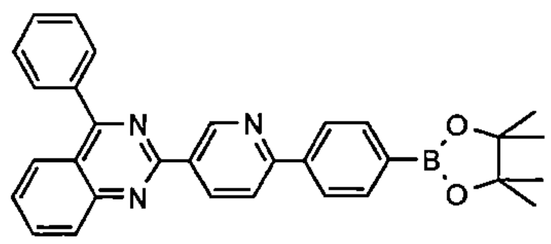
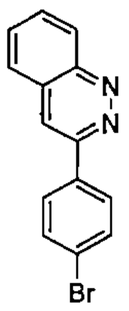
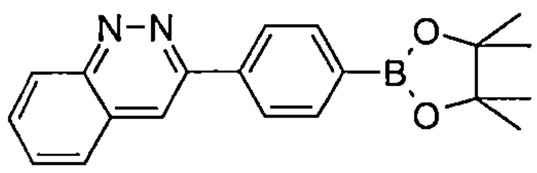
實施例	氯化物/合成子	萃取劑	產物	產率
S1101	S1009	環己烷		77%
S1102	S1010	環己烷		80%
S1103	S1011	乙腈		73%
S1104	S1012	乙酸乙酯		75%

S1105	S1013	乙酸乙酯		67%
S1106	S1014	乙酸乙酯		65%
S1107	S1015	環己烷		66%
S1108	S1016	環己烷		61%
S1109	S1017	鄰二甲苯		77%
S1110	S1018	鄰二甲苯		76%
S1111	S1019	甲苯		78%
S1112	S1020	均三甲苯		86%

S1113	S1021	甲苯		80%
S1114	S1022	甲苯		70%
S1115	S1023	乙酸乙酯		59%
S1116	S1024	甲苯		65%
S1117	S1025	環己烷		72%
S1118	S1026	環己烷		70%
S1119	S1027	環己烷		78%

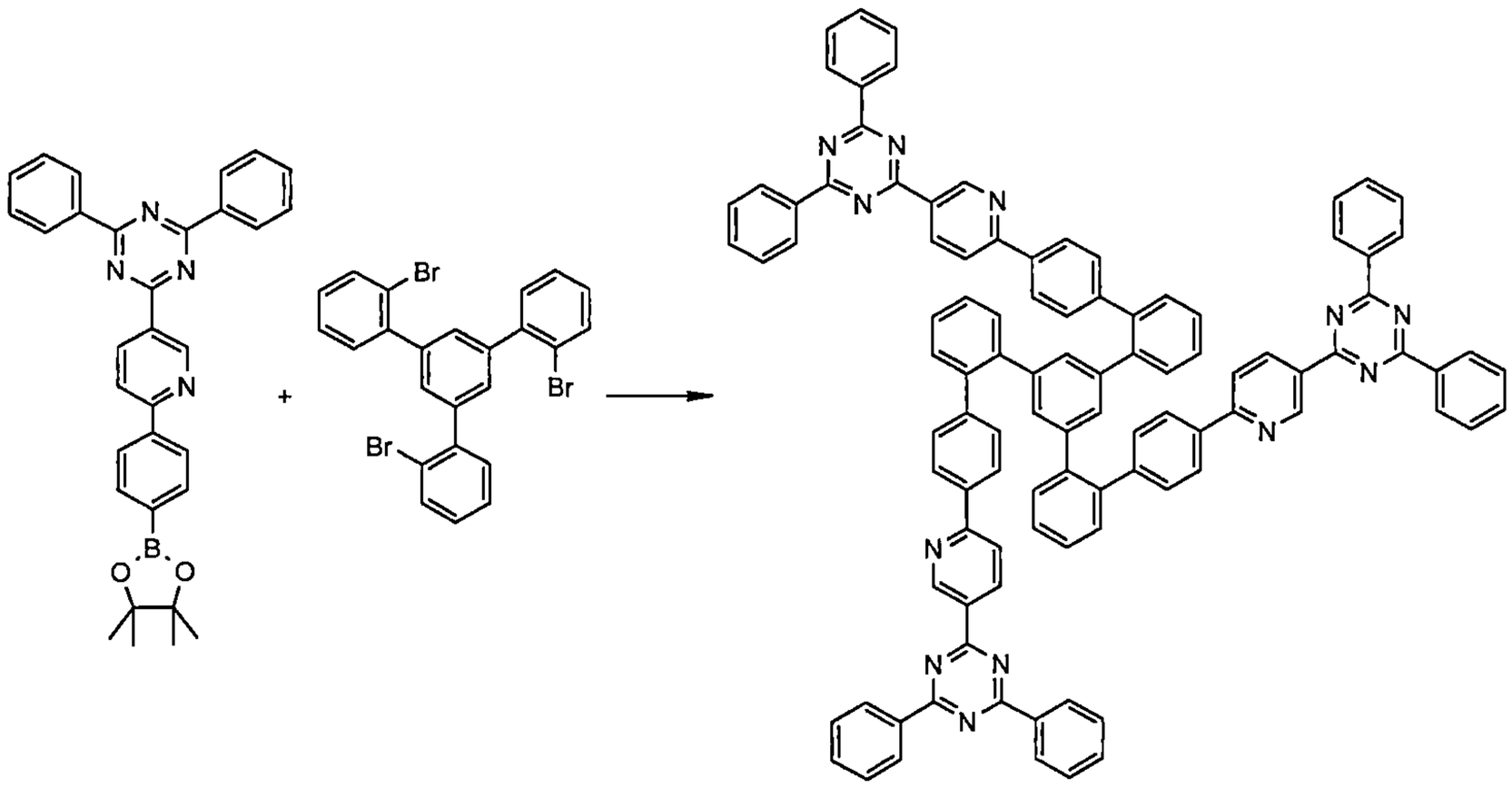
S1120	S1028	甲苯		80%
S1121	S1029	甲苯		74%
S1122	S1030	二噁烷		77%
S1123	S1031	二噁烷		70%
S1124	S1032	乙腈		72%
S1125	S1034	乙酸乙酯		65%
S1126	S1035	乙醇		68%
S1127	S1036	乙腈		70%

S1128	S1036	環己烷		75%
S1129	S1037	甲苯		80%
S1130	S1038	環己烷		79%
S1131	S1039	乙酸乙酯		72%
S1132	S1040	乙酸乙酯		74%
S1133	S1041	對二甲苯		82%
S1134	 [1374216-04-2]	乙酸乙酯		78%

S1135	 [30314-45-5]	層析法		80%
S1136	S1042	甲苯		70%
S1137	 [1401421-23-5]	二噁烷		74%

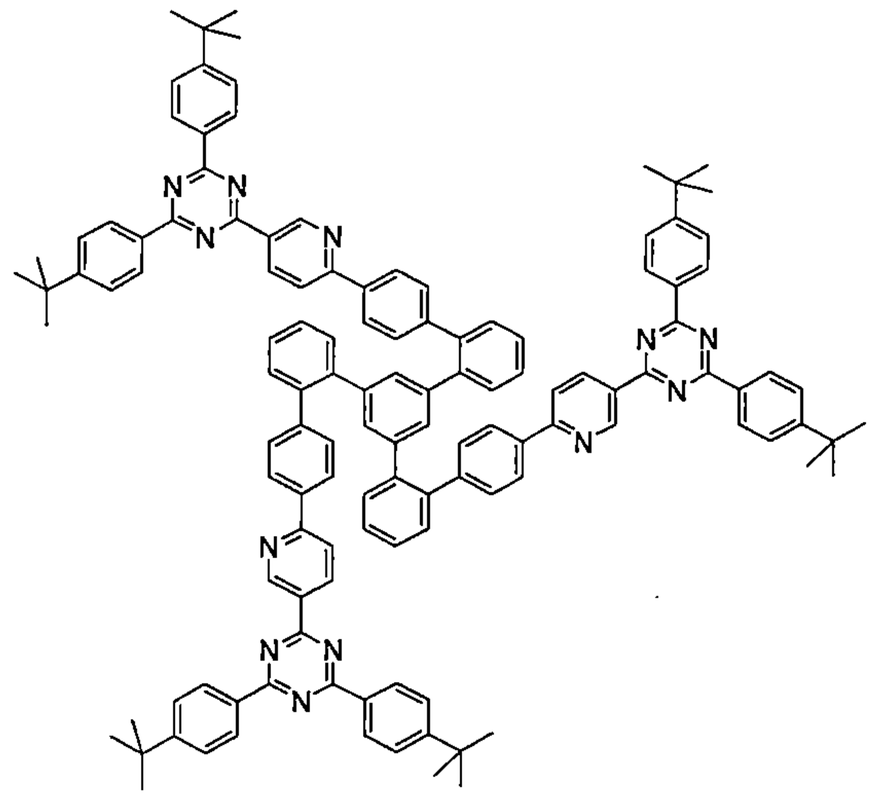
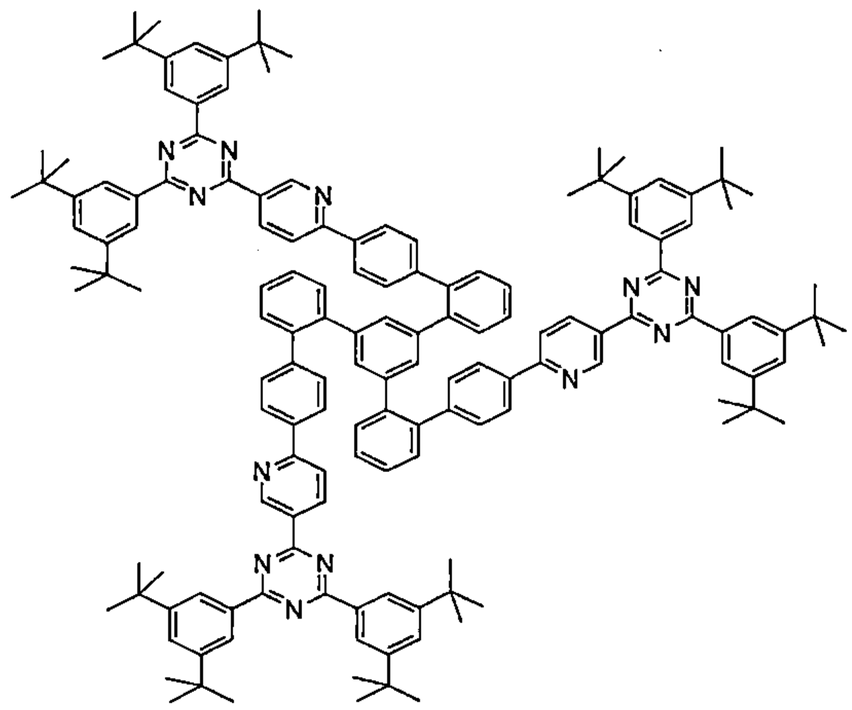
E：配位基的合成部份 2：

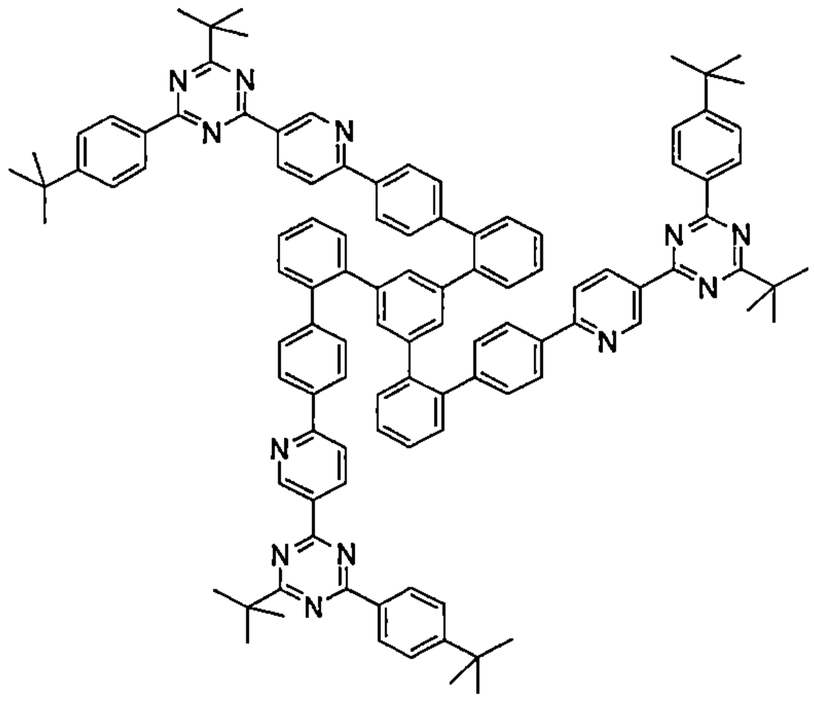
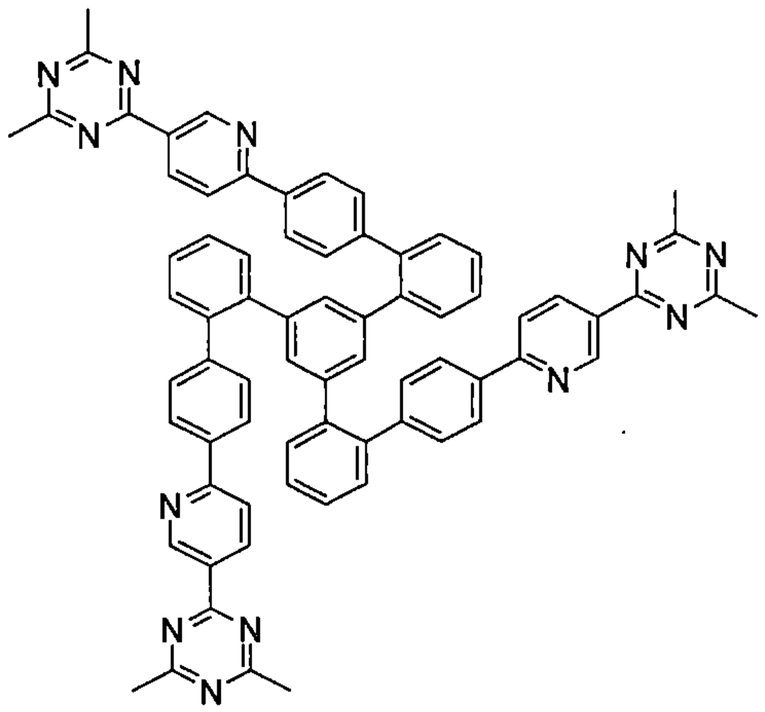
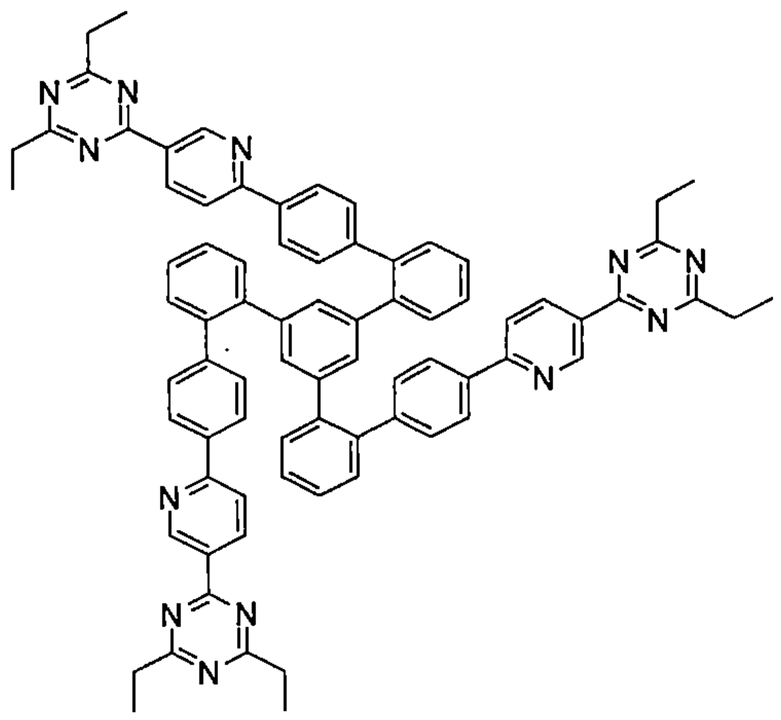
實施例 L1000：2-[6-[4-[2-[3,5-雙[2-[4-[5-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-2-吡啶基]苯基]苯基]苯基]苯基]苯基]-3-吡啶基]-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪

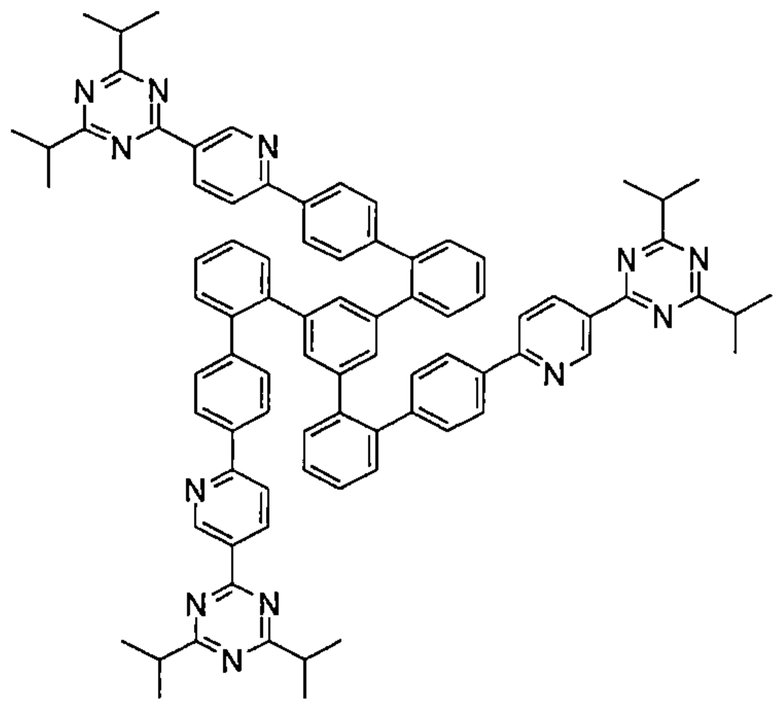
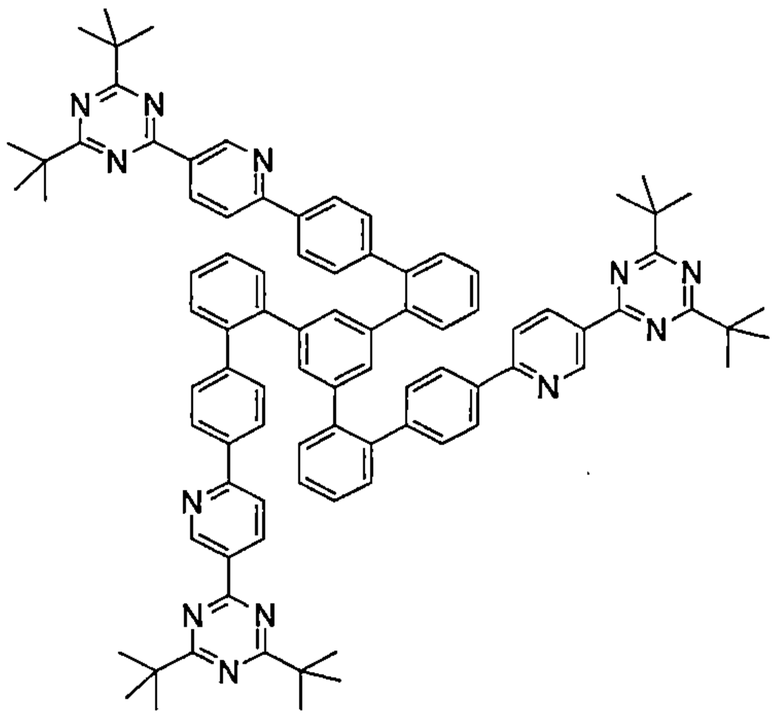
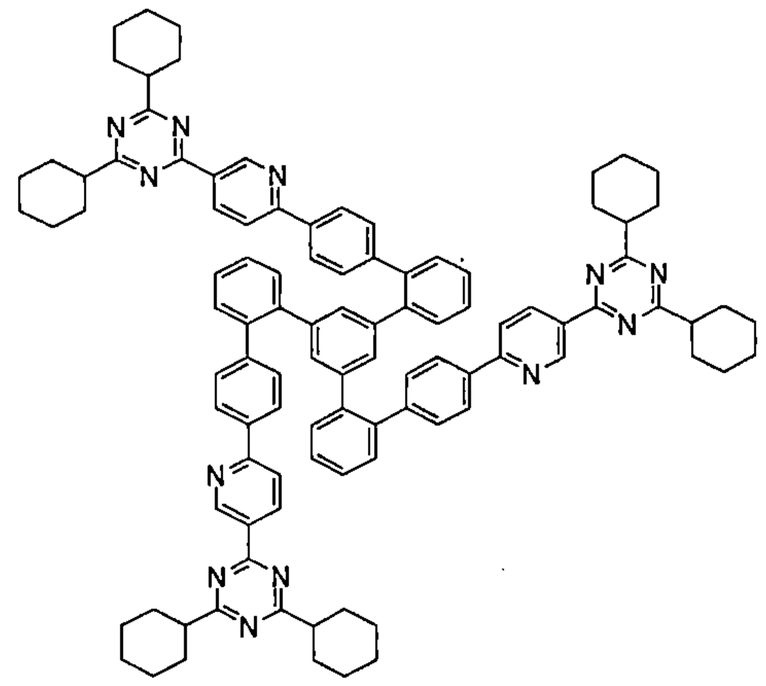


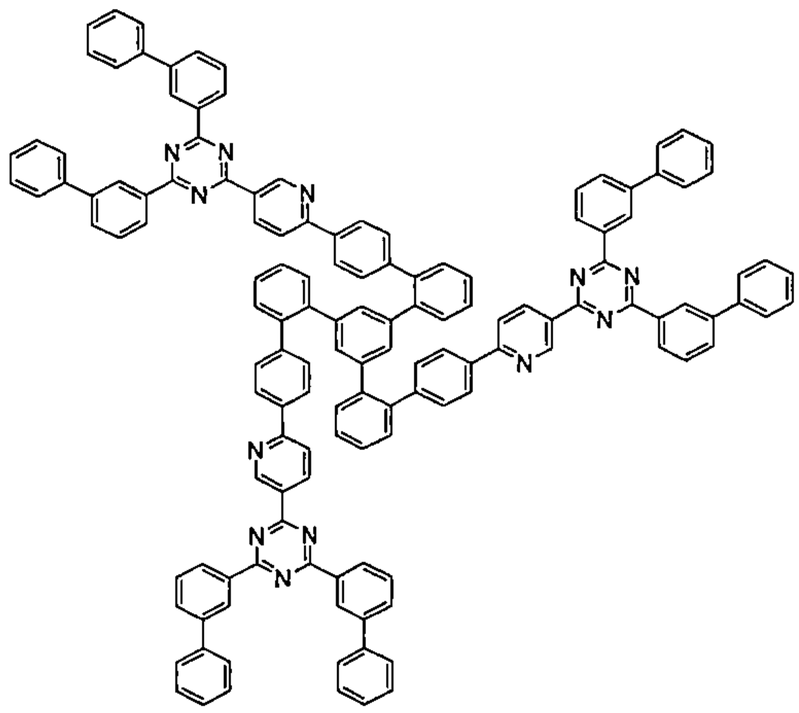
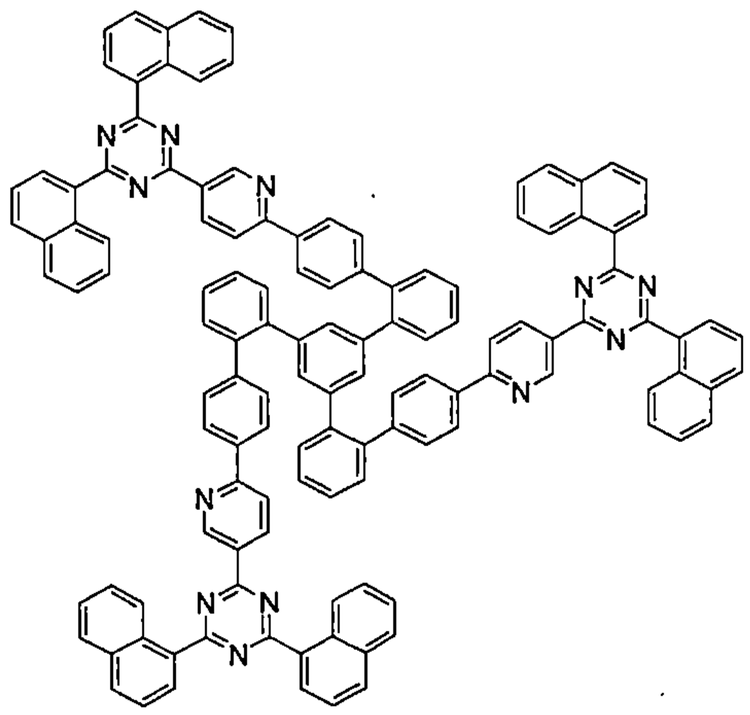
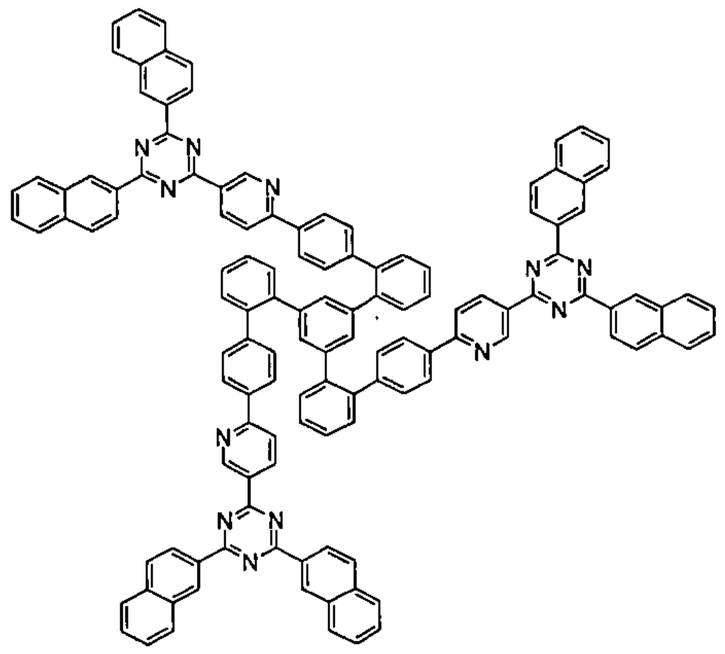
[0333] 將 40.0 g (76.1 mmol)之 S1100、12.1 g (22.3 mmol)之 1,3,5-參(2-溴苯基)苯[380626-56-2]、17.2 g (162 mmol) 碳酸鈉、526 mg (2.0 mmol)之三苯基膦[603-35-0]及 150 mg (0.67 mmol)之乙酸鈀(II)稱量於裝備有回流冷凝器、精密玻璃攪拌棒、加熱浴及氬氣接頭的 2L 四頸燒瓶內，並且添加 400 ml 甲苯、200 ml 乙醇及 200 水。用氬氣將該反應混合物惰性化並且於回流下攪拌 48 小時。冷卻後，抽氣過濾出沉澱的灰色固體並且用 100 ml 乙醇清洗五次，然後在真空乾燥櫥內，於 70℃下乾燥。藉由使用鄰二甲苯連續熱萃取三次(乾燥劑，在各情況下，起始加料的量係約 300 ml，熱萃取套筒：Whatman 之纖維素製標準 Soxhlet 套筒)，以執行進一步純化。藉助於層析法，可將具有較佳溶解度的衍生物純化。得到一淺黃色固體。產量：23.7 g(177 mmol)，69%；純度：約 97%(根據 ^{1}H NMR)。

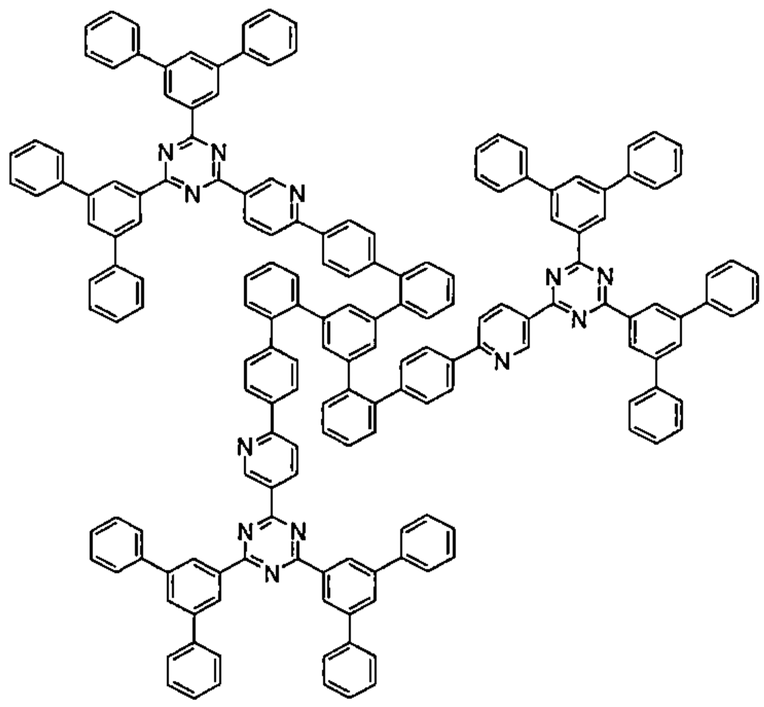
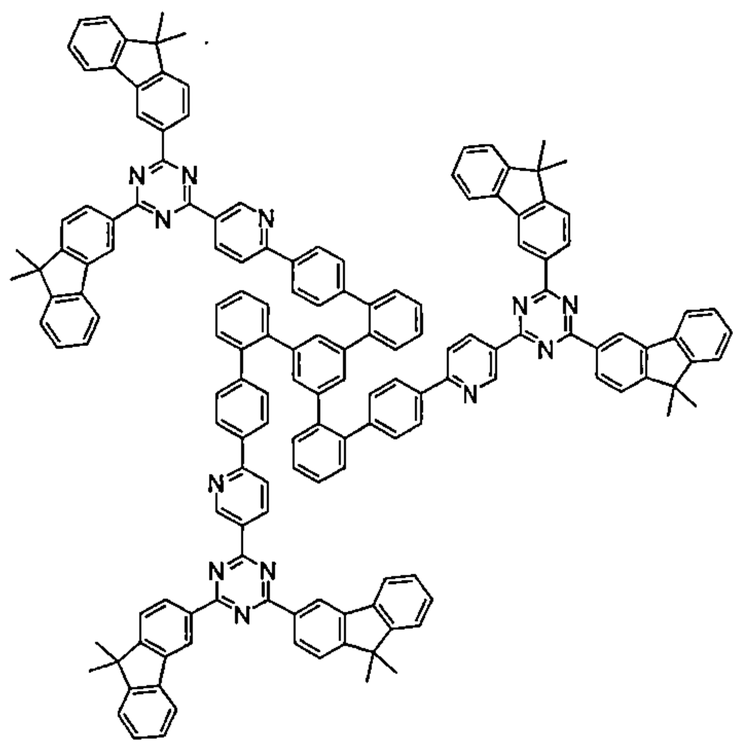
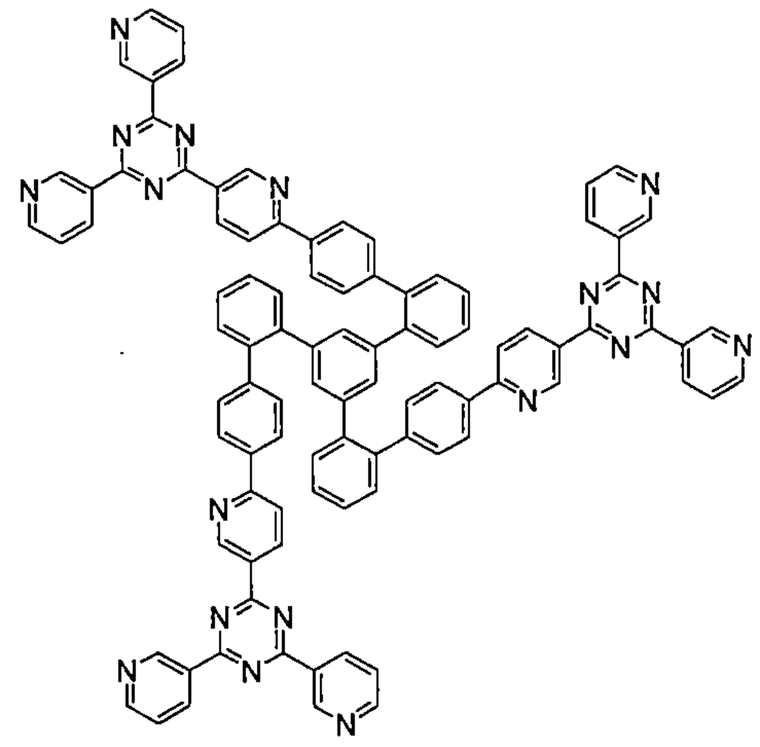
[0334] 依類似的方式，可製得下列化合物：

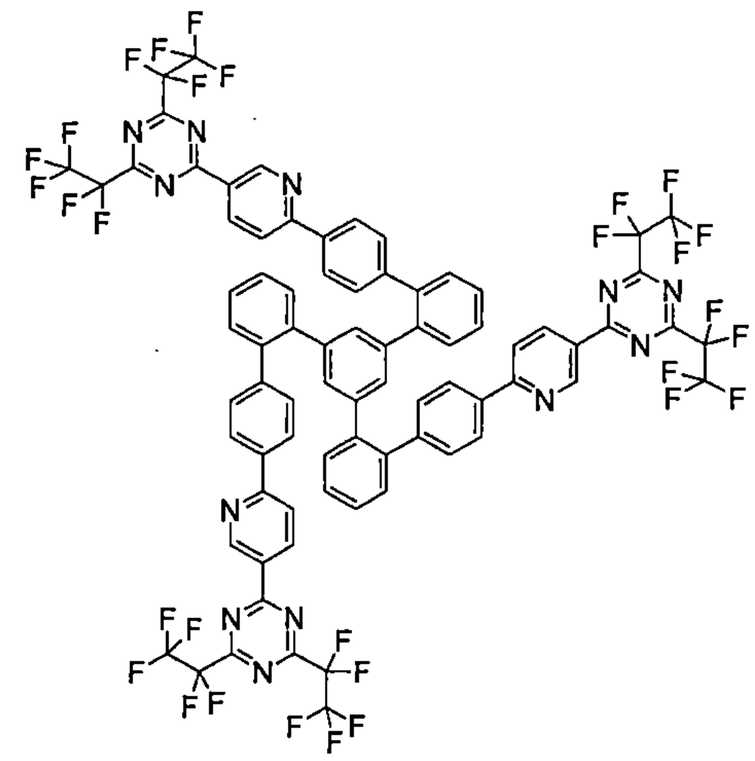
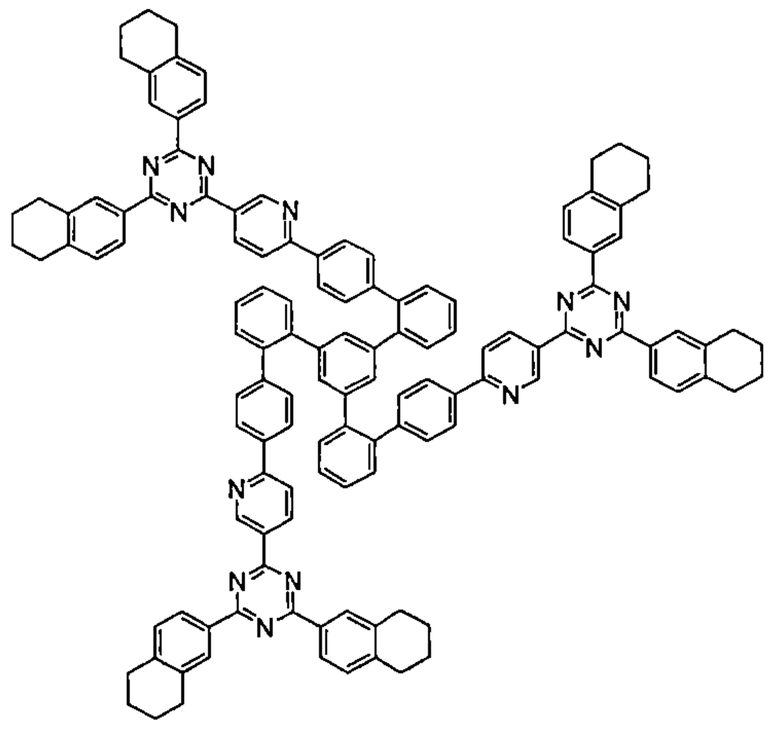
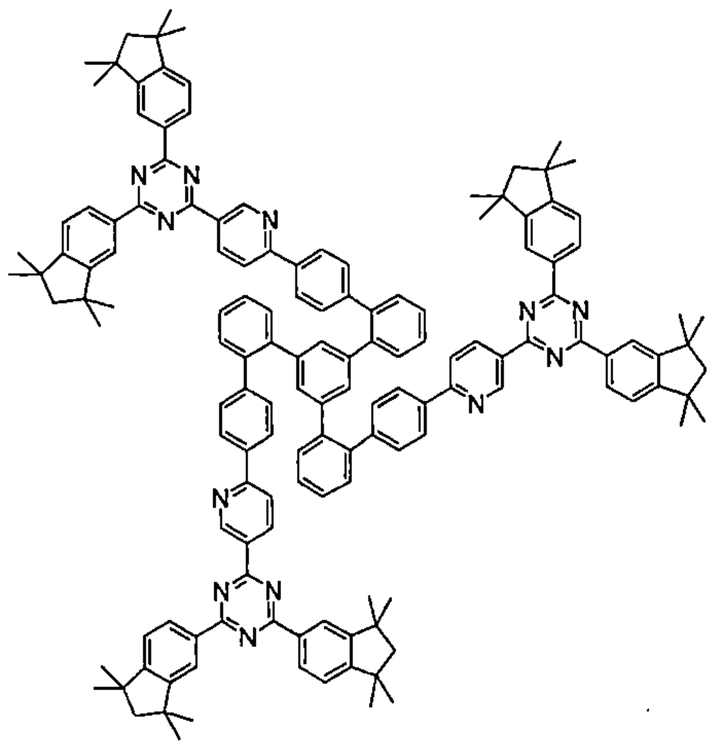
實施例	產物/ 合成子/ 萃取劑/純化	產率
L1001	 S1101 層析	55%
L1002	 S1102 乙酸乙酯	60%

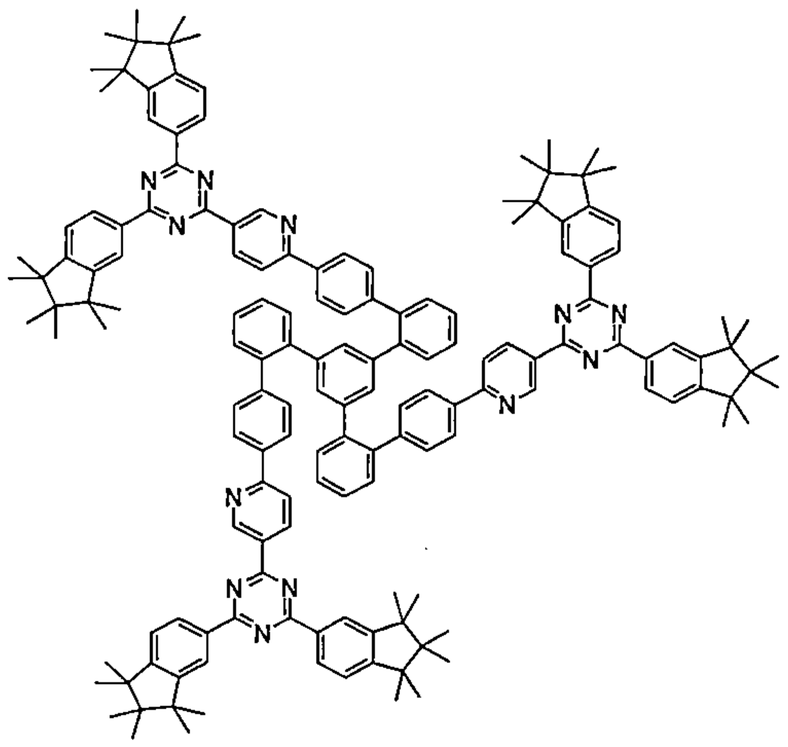
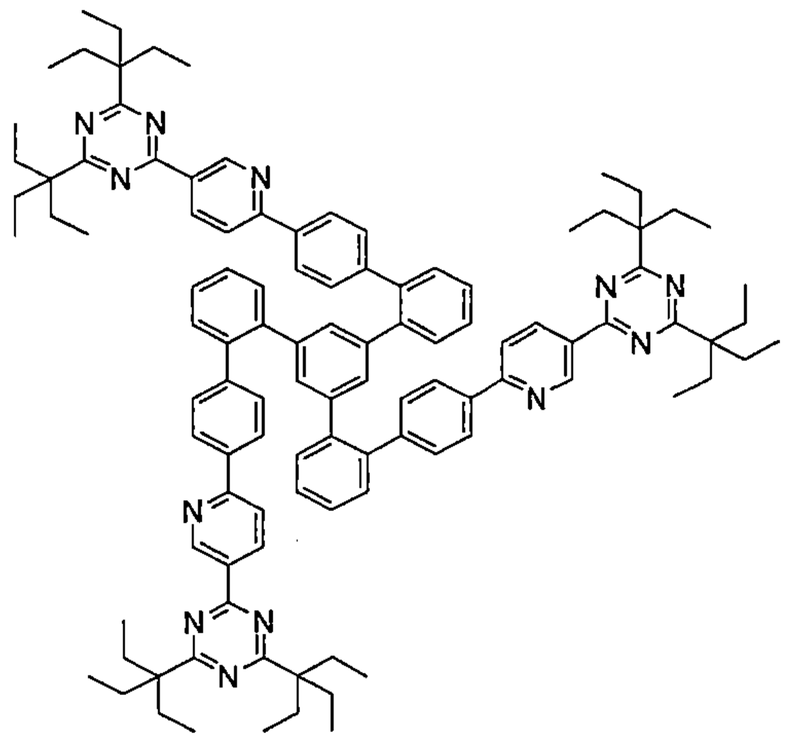
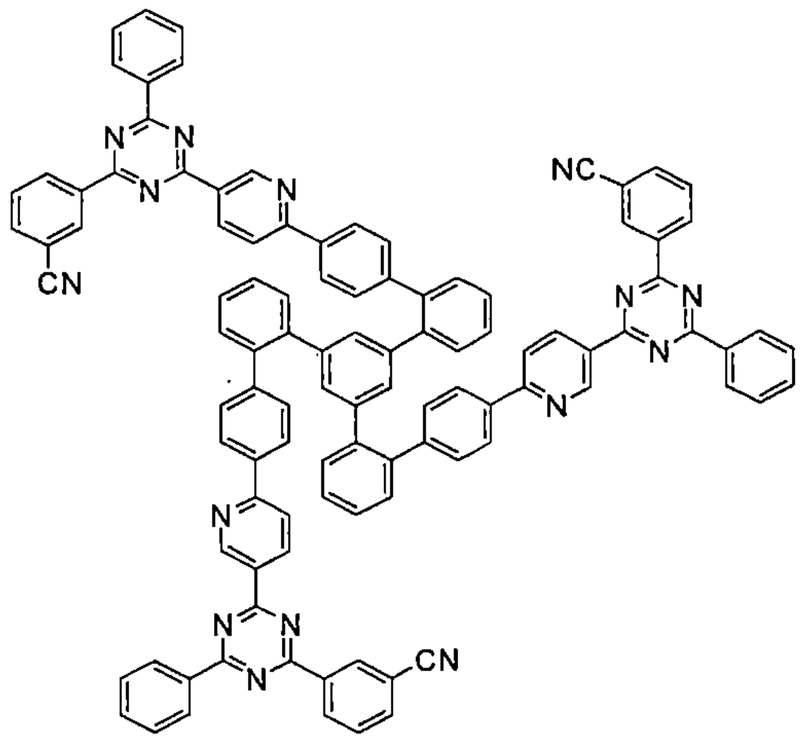
L1003	 S1103 層析	66%
L1004	 S1104 甲苯	70%
L1005	 S1105 甲苯	62%

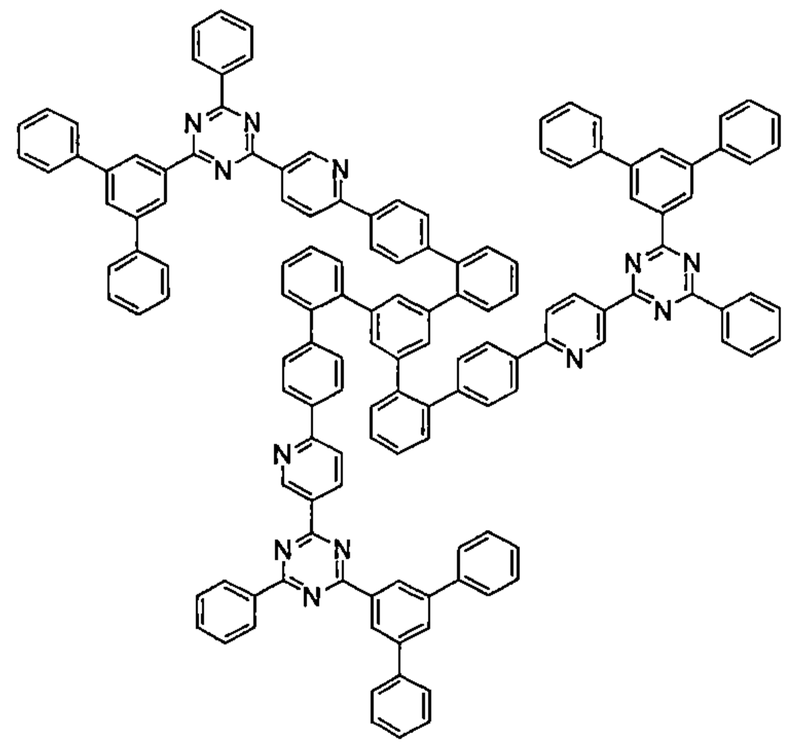
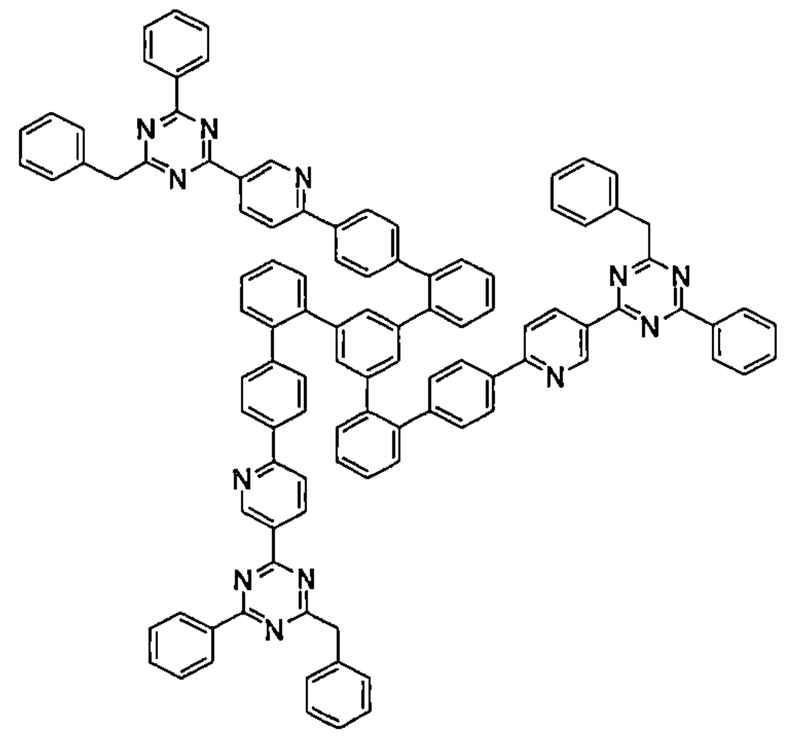
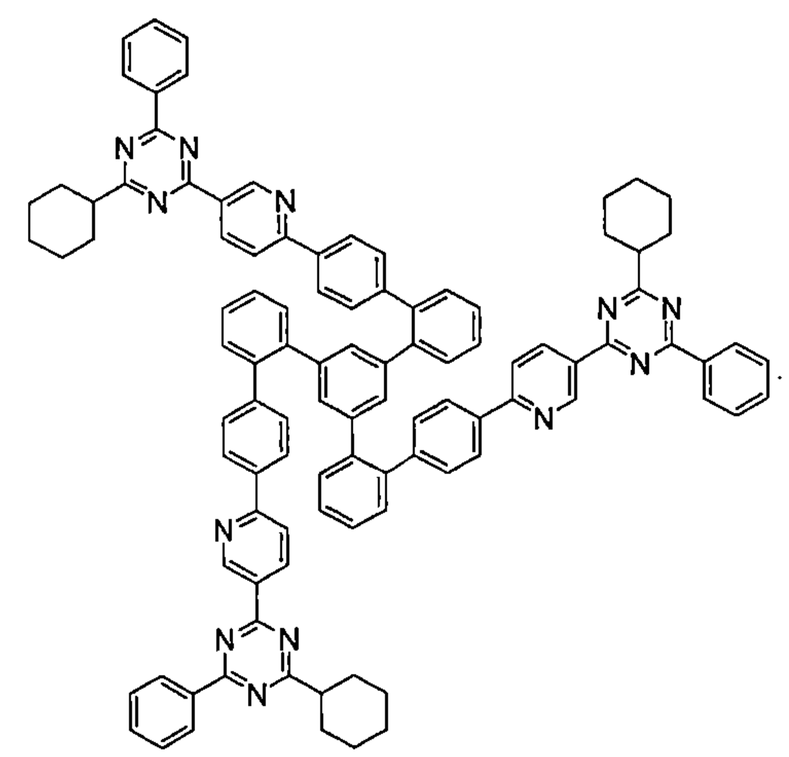
L1006	 S1106 甲苯	60%
L1007	 S1107 乙酸乙酯	71%
L1008	 S1108 甲苯	75%

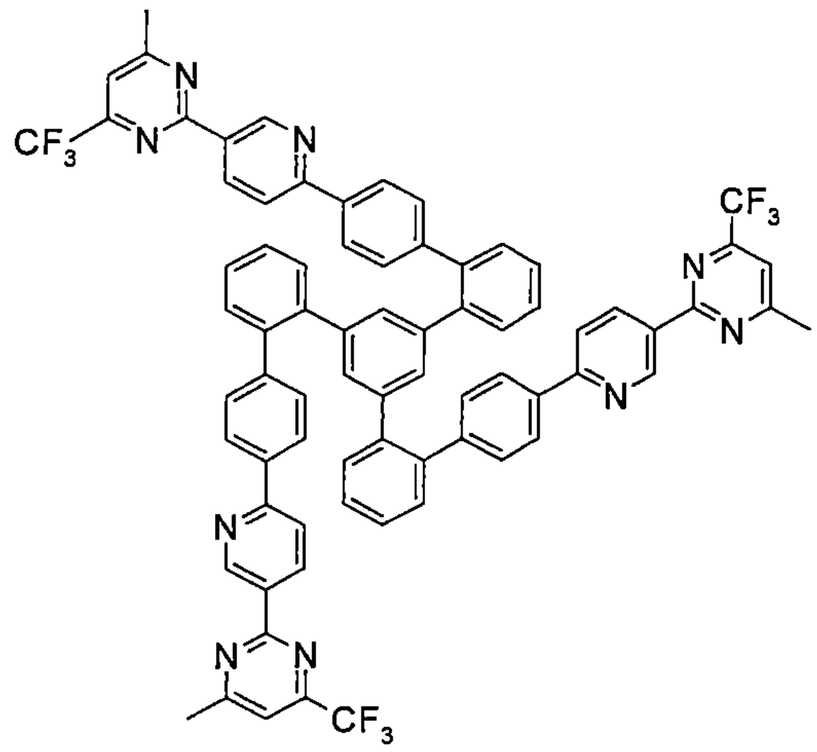
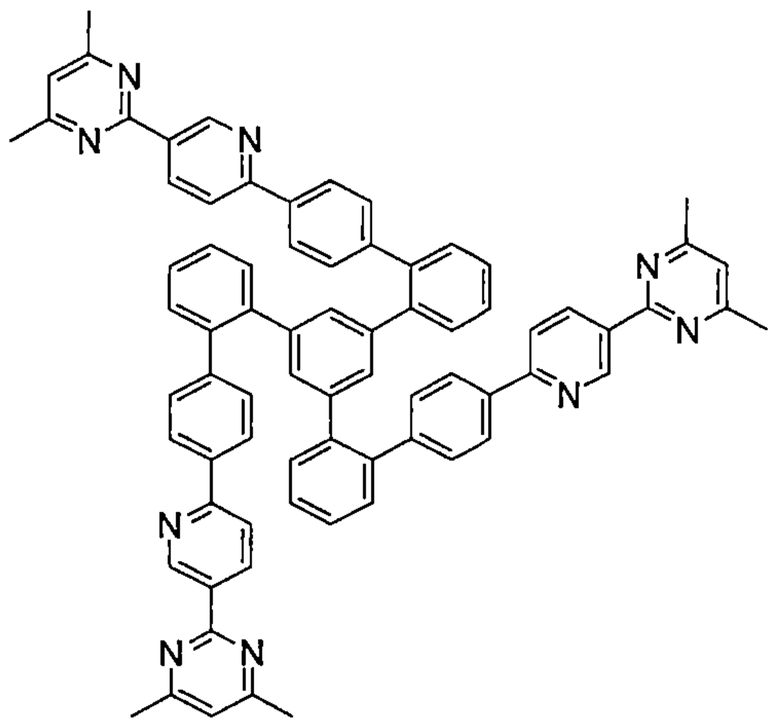
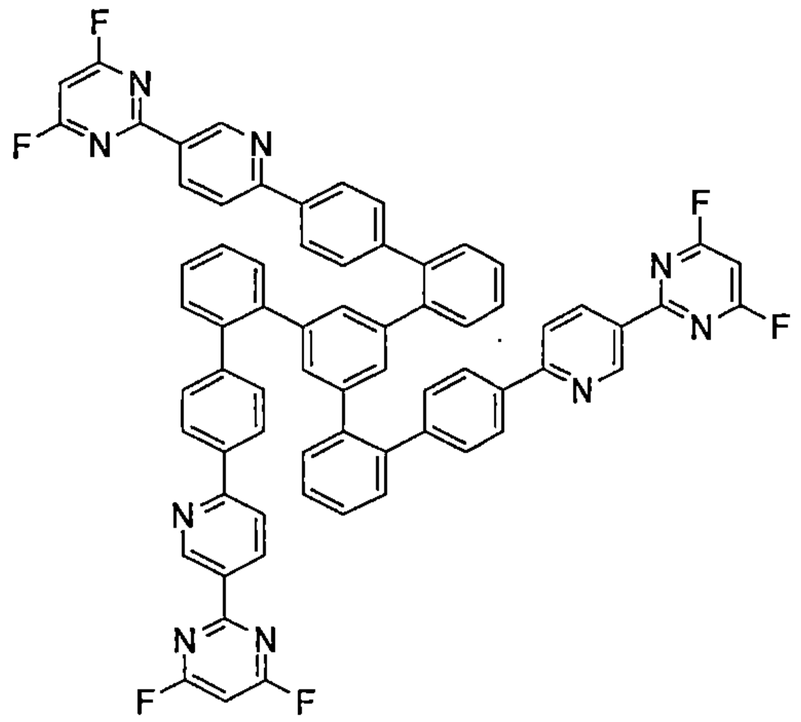
L1009	 S1109 鄰二甲苯	82%
L1010	 S1110 甲苯	80%
L1011	 S1111 甲苯	81%

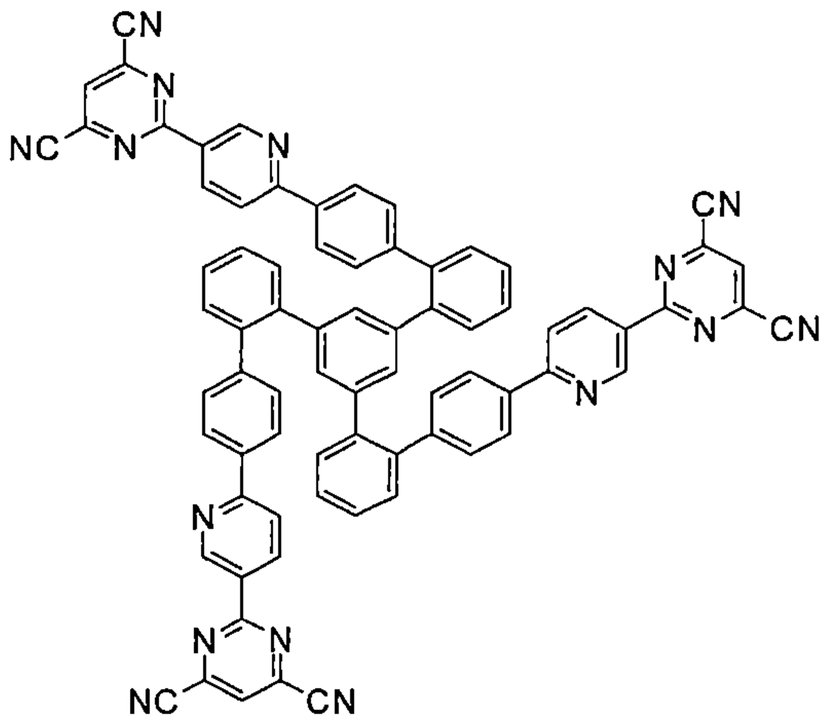
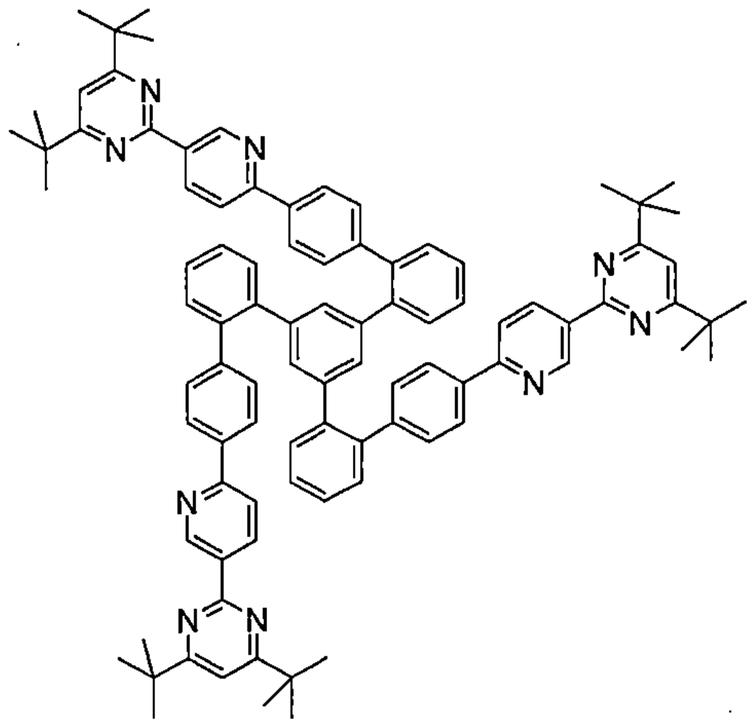
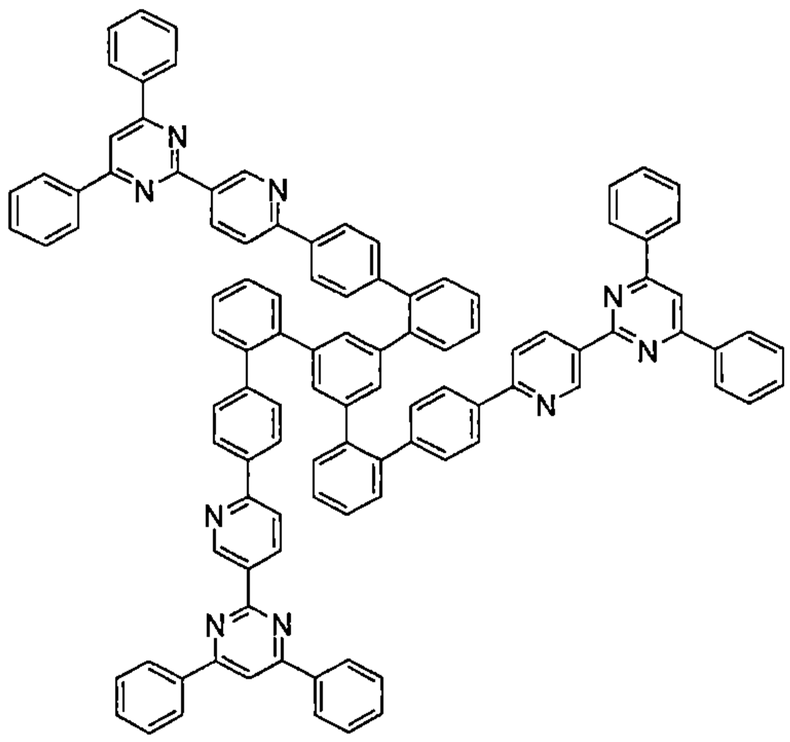
L1012	 S1112 對二甲苯	88%
L1013	 S1113 均三甲苯	85%
L1014	 S1114 鄰二甲苯	73%

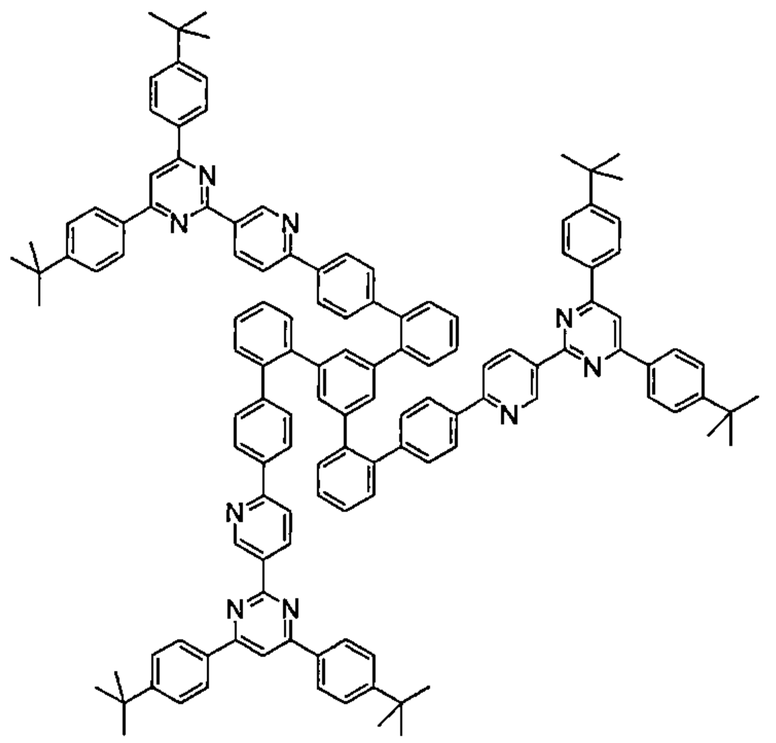
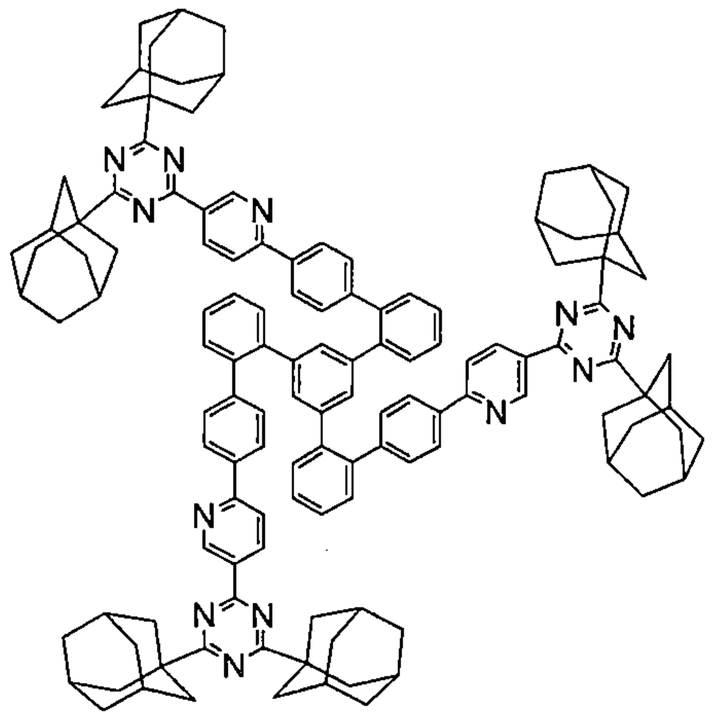
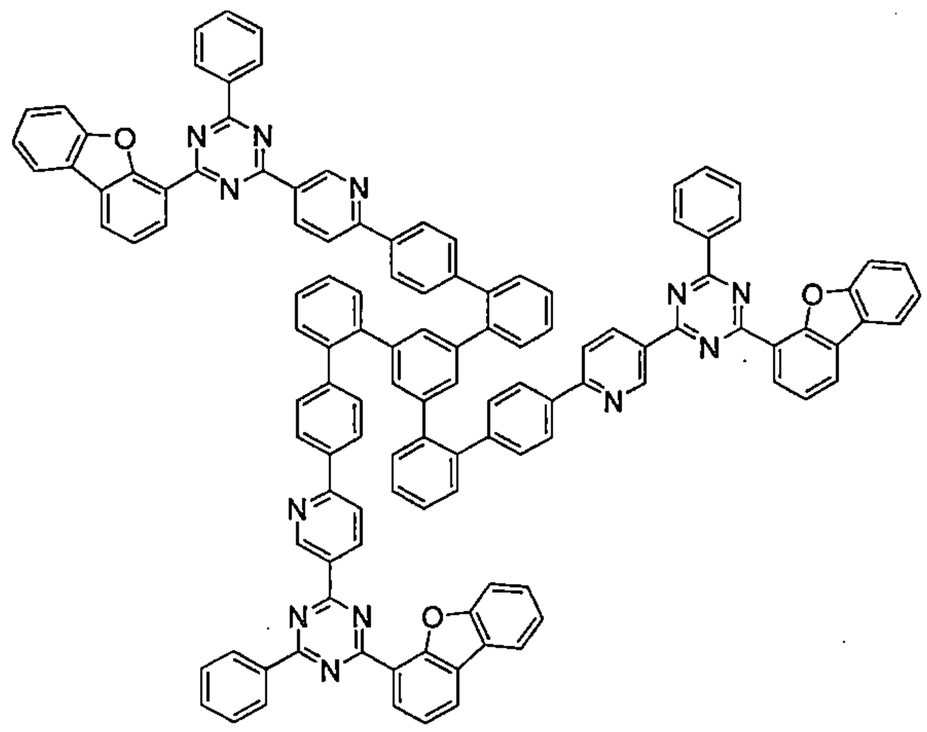
L1015	 S1115 乙酸乙酯	55%
L1016	 S1116 甲苯	59%
L1017	 S1117 二噁烷	71%

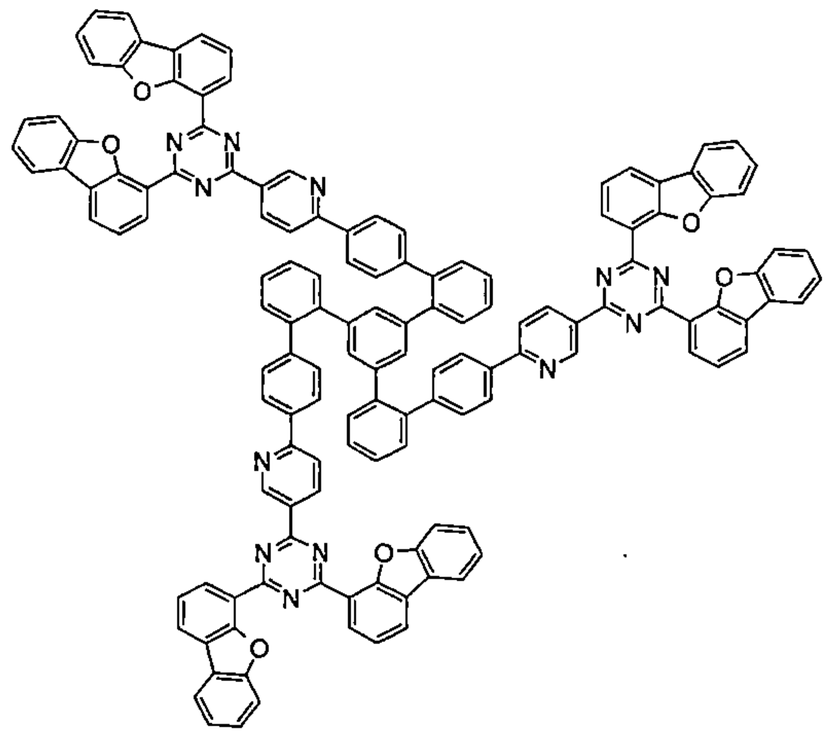
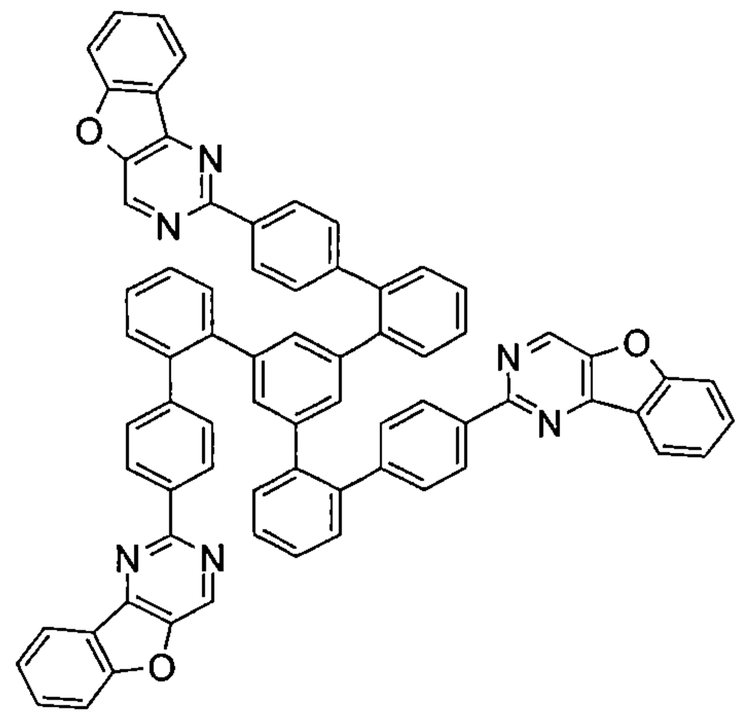
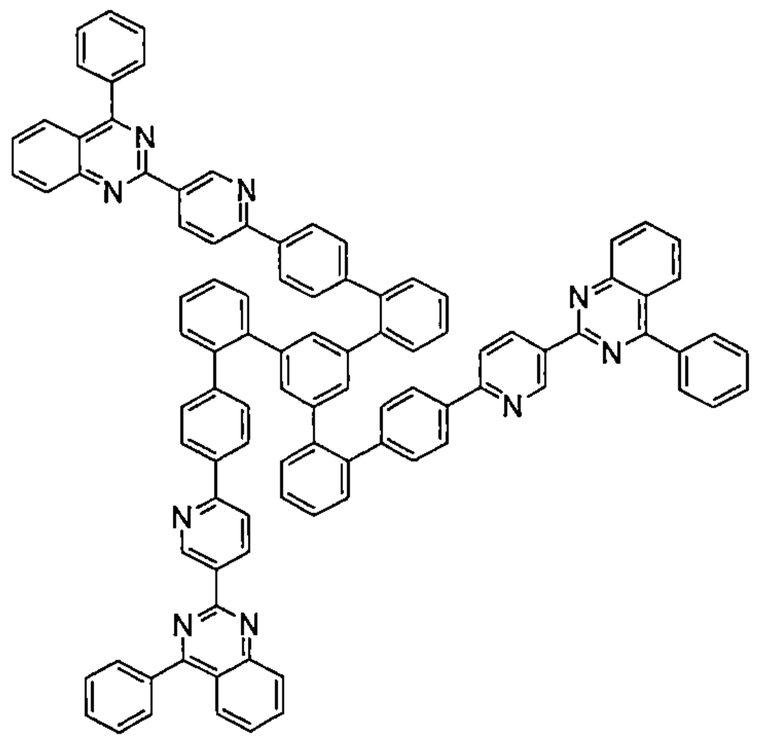
L1018	 S1118 二噁烷	78%
L1019	 S1119 甲苯	78%
L1020	 S1120 甲苯	80%

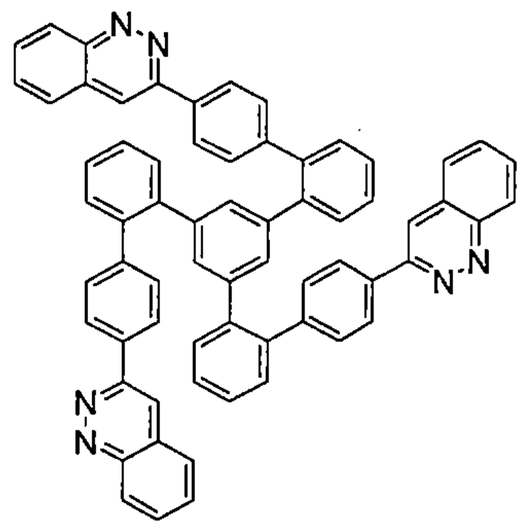
L1021	 S1121 鄰二甲苯	74%
L1022	 S1122 鄰二甲苯	77%
L1023	 S1123 二噁烷	70%

L1024	 S1124 乙酸乙酯	72%
L1025	 S1125 甲苯	65%
L1026	 S1126 正丁醇	68%

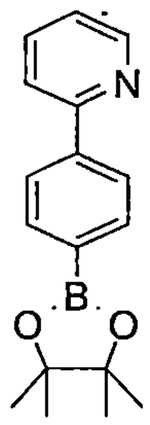
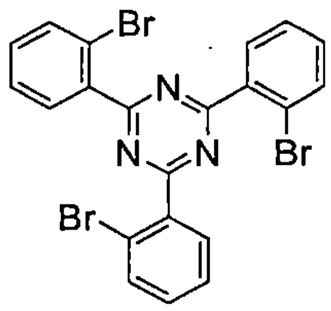
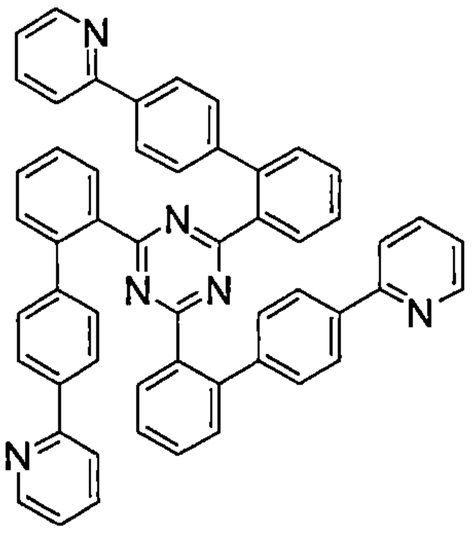
L1027	 S1127 乙腈	70%
L1028	 S1128 層析	75%
L1029	 S1129 鄰二甲苯	80%

L1030	 S1130 層析	79%
L1031	 S1131 乙酸乙酯	72%
L1032	 S1132 甲苯	74%

L1033	 S1133 鄰二甲苯	82%
L1034	 S1134 甲苯	76%
L1036	 S1136 甲苯	70%

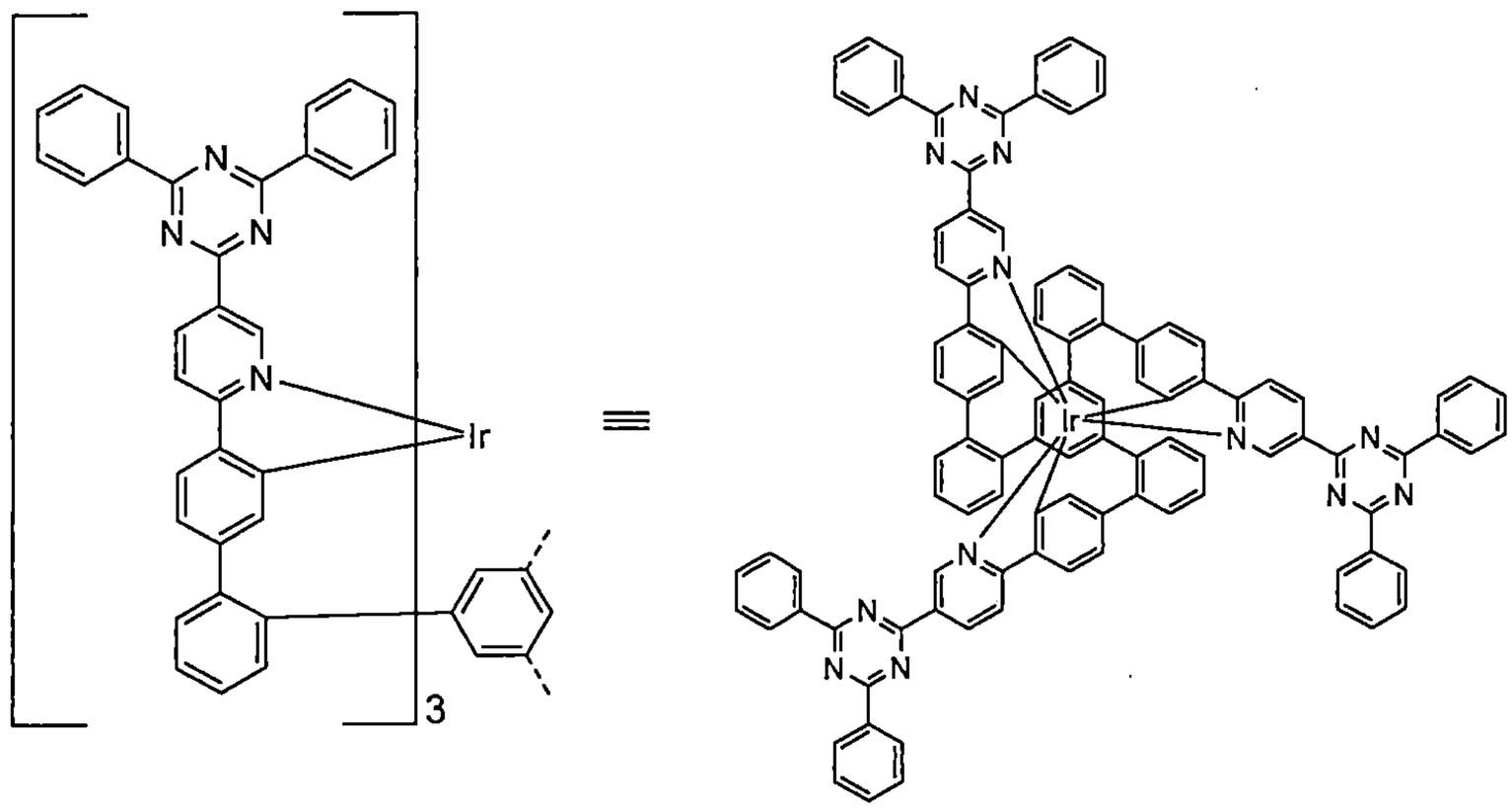
L1037	 S1137 甲苯	68%

[0335] 依類似的方式，可製備得下列配位基：

實施例	硼酸酯	溴化物	產物	產率
L1035	 [908350-80-1]	 [1690315-37-7]		70%

F:金屬錯合物的合成–部份 2

實施例 Ir(L1000)

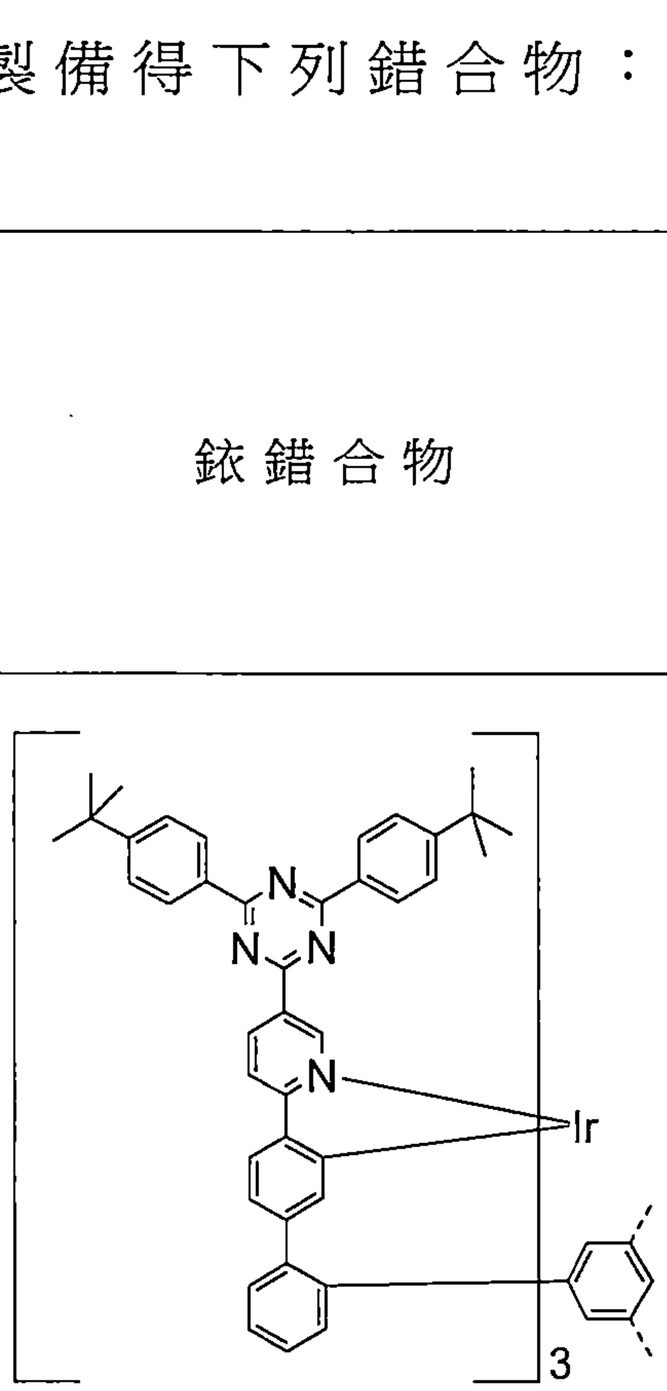


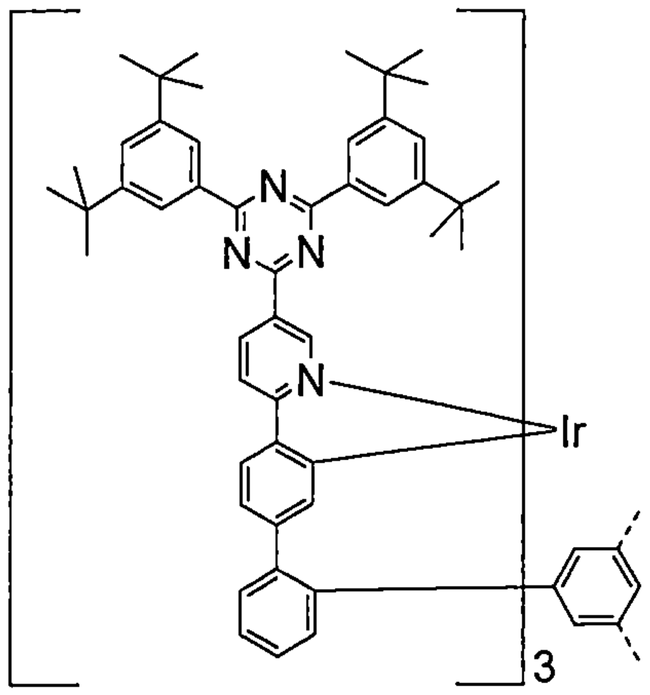
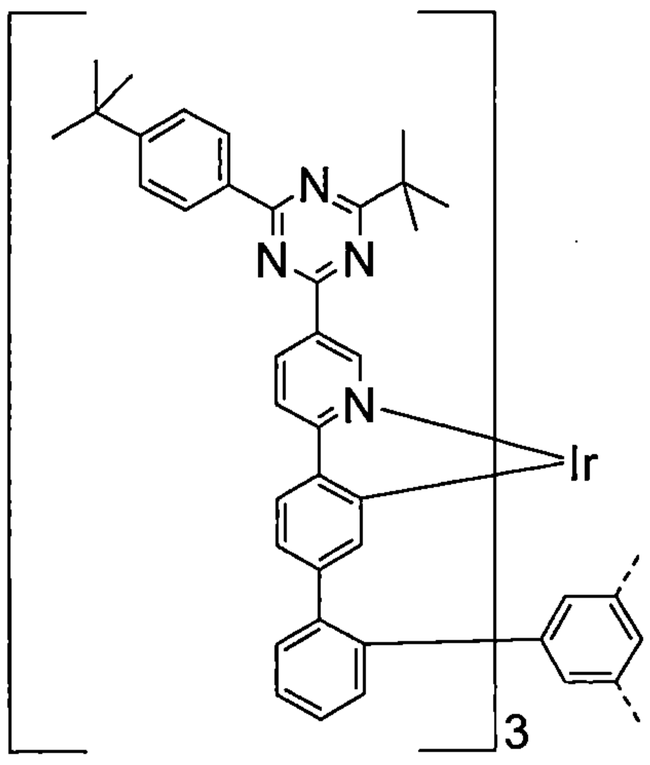
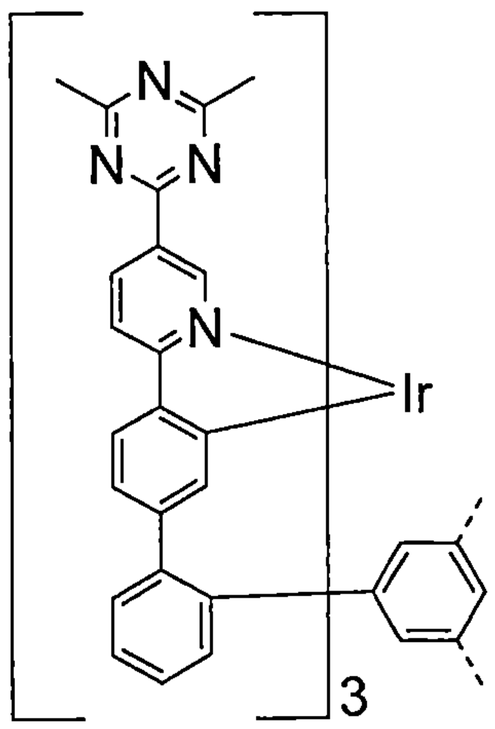
變型 A：

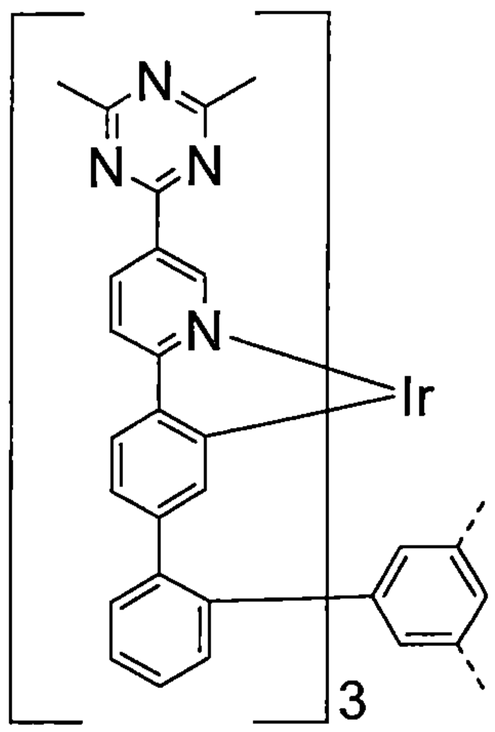
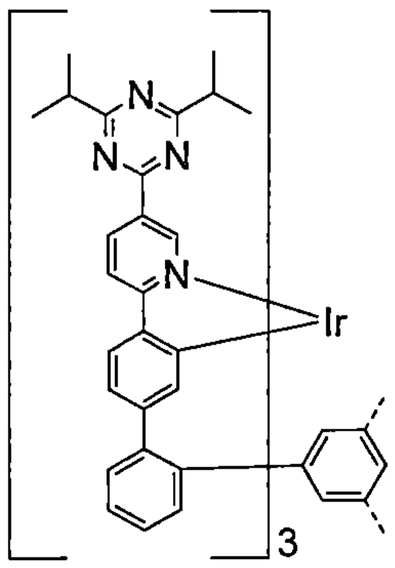
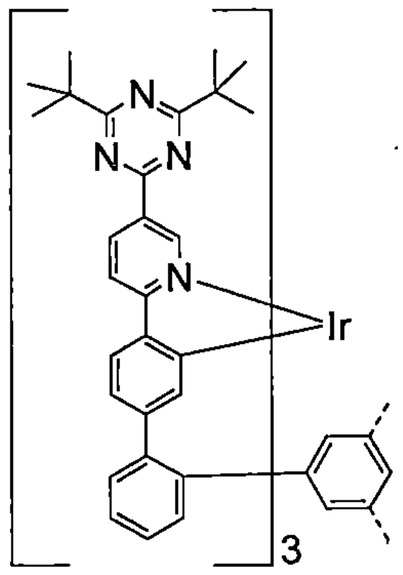
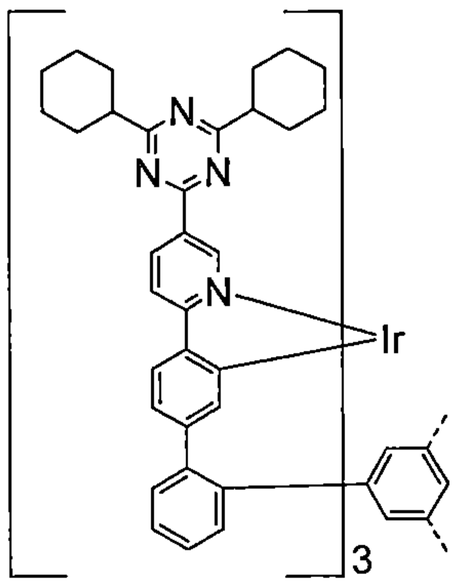
[0336] 先將 14.6 g (10 mmol)之配位基 L1000、4.9 g (10 mmol)參乙醯基丙酮基銥(III) [15635-87-7]及 180 g 氫醌[123-31-9]裝載於配備有玻璃套管攪拌核心的 1000 ml 雙頸圓底燒瓶。該燒瓶備有水分離器(供密度小於水的介質)以及具有氬氣圍包的空氣冷凝器。將該燒瓶置於金屬加熱浴內。經由氬氣圍包系統，使用氬氣，由頂端開使沖洗該裝置 15 分鐘，讓氬氣由該雙頸燒瓶的側頸流出。通過雙頸燒瓶的側頸，將玻璃套管 Pt-100 熱電偶導入燒瓶並且讓末端剛好位於磁攪拌棒核心的上方。然後，用家庭用鋁箔紙寬鬆地纏繞數圈，使該裝置絕熱，該絕熱係執行上到水分離器的垂直上升管。然後，使用加熱的實驗攪拌器系統，將該裝置快速加熱至 250℃(反應溫度)，使用浸入在熔化之已攪拌反應混合物內的 Pt-100 熱感器測量得。在接下來的 2 小時(反應時間)，將該反應混合物維持在 250℃，在該期間有少量的冷凝液蒸餾出，將其收集於

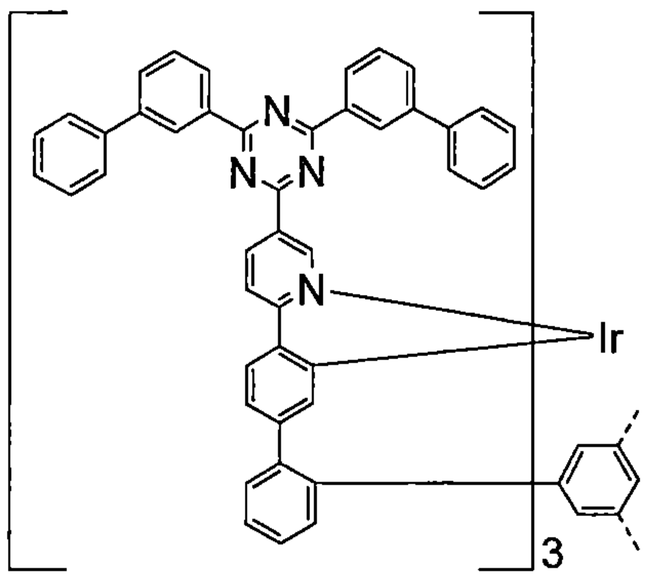
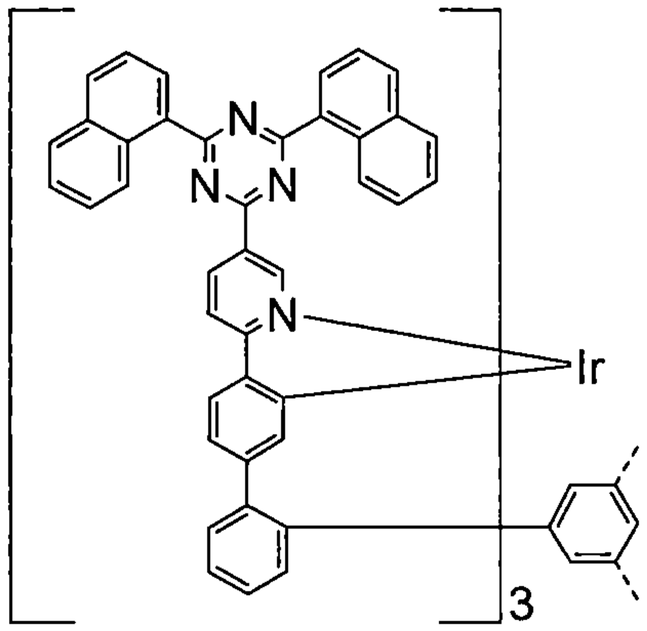
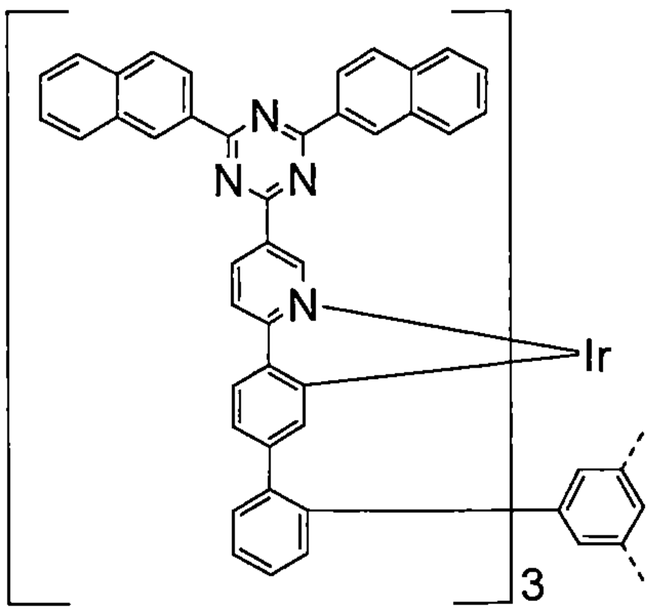
水分離器內。冷卻至 100℃後，將 500 ml 甲醇小心地添加至熔融的餅狀物，並且煮沸至紅色的懸浮泡沫狀物形成為止。令此等所得到的紅色懸浮液過濾通過雙端濾片(P3)，並且用 100 ml 甲醇清洗該紅色固體三次，然後於減壓下乾燥。粗製產量：定量。在小心排除空氣及光的情況下，藉由使用乙酸乙酯進行連續熱萃取五次(乾燥劑，在各情況下，起始加料的量係約 150 ml，萃取套筒：Whatman 之纖維素製標準 Soxhlet 套筒)，進一步純化該紅色產物。最後，於高真空下，對該產物進行熱處理(壓力約 10^{-6} 毫巴，溫度達 250℃)或昇華(壓力約 10^{-6} 毫巴，溫度達 300-400℃)。產量：12.1 g(6.2 mmol)，62%；純度：> 99.9%(根據 HPLC)。

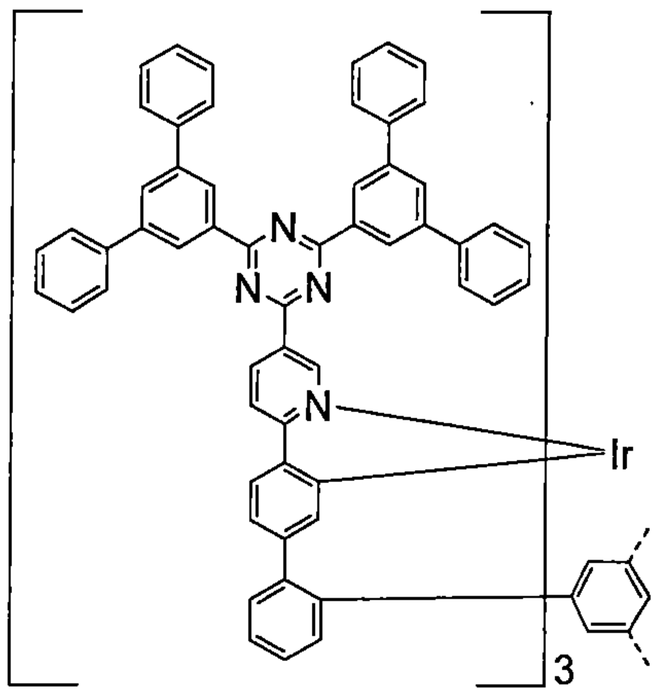
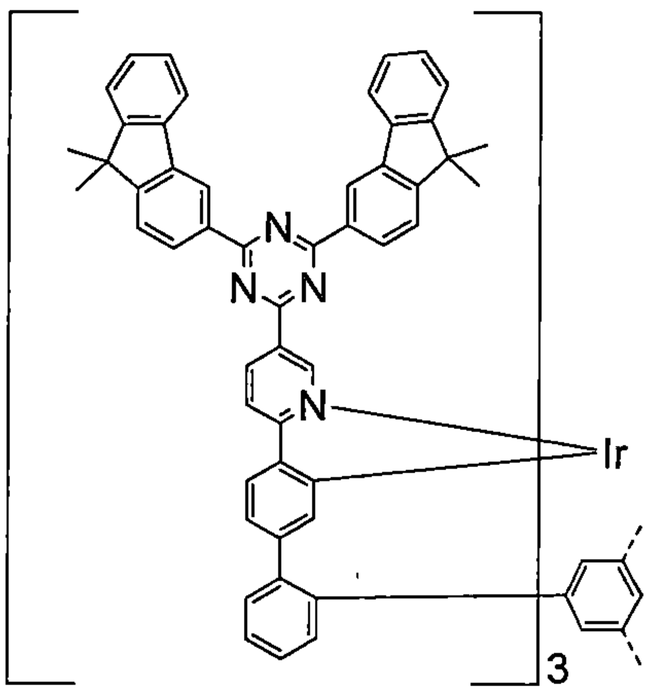
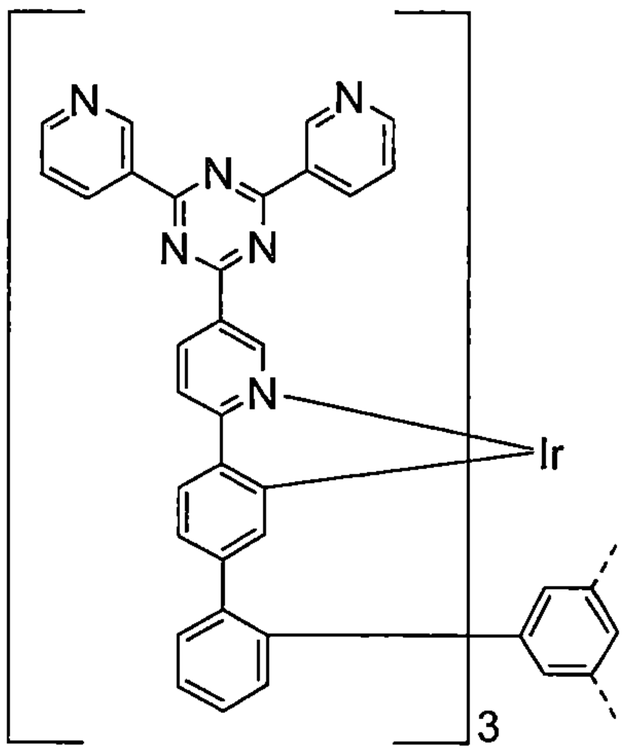
[0337] 可製備得下列錯合物：

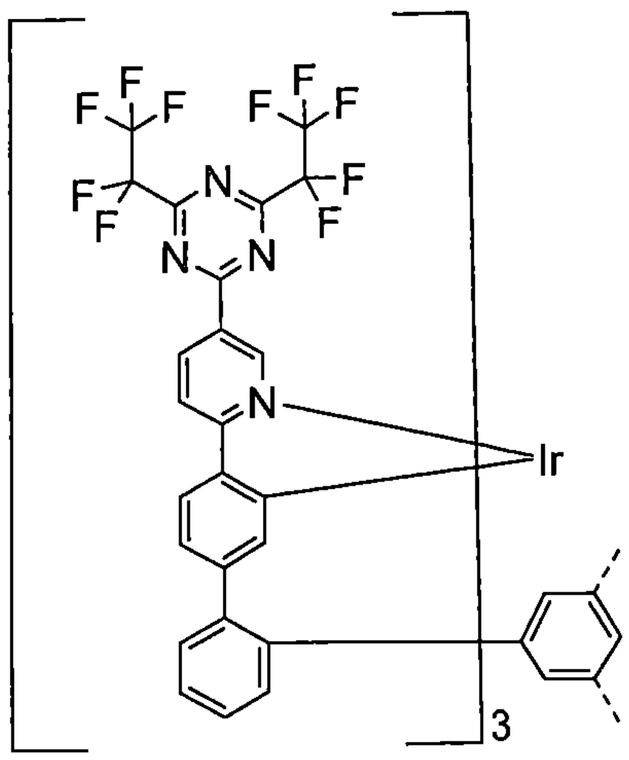
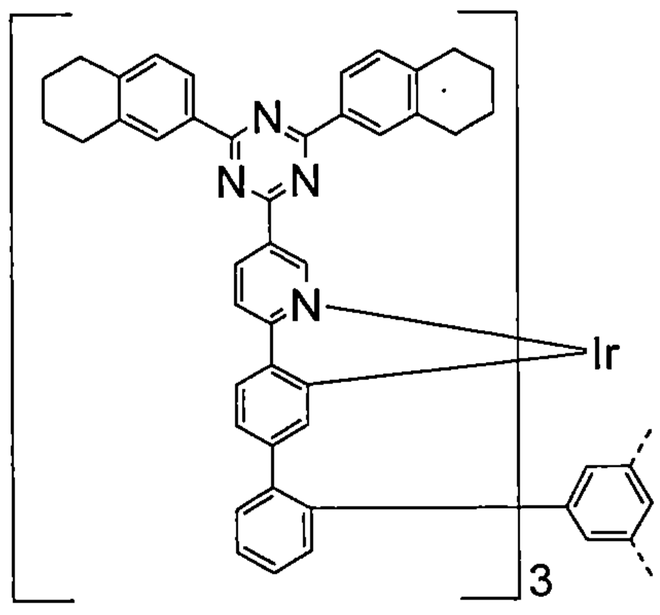
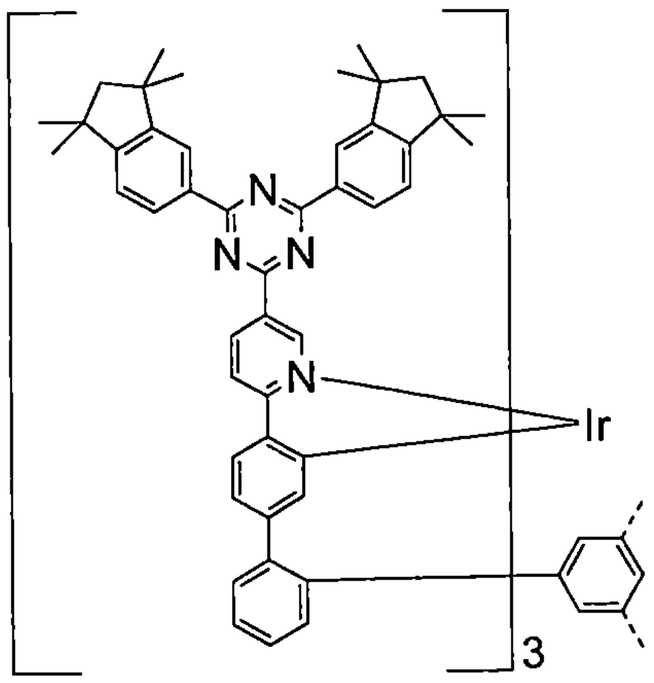
實施例	銥錯合物	配位基 變型 溫度 反應時間 萃取劑	產率
Ir(L1001)		L1001 A 250 ℃ 2 小時 乙腈	65%

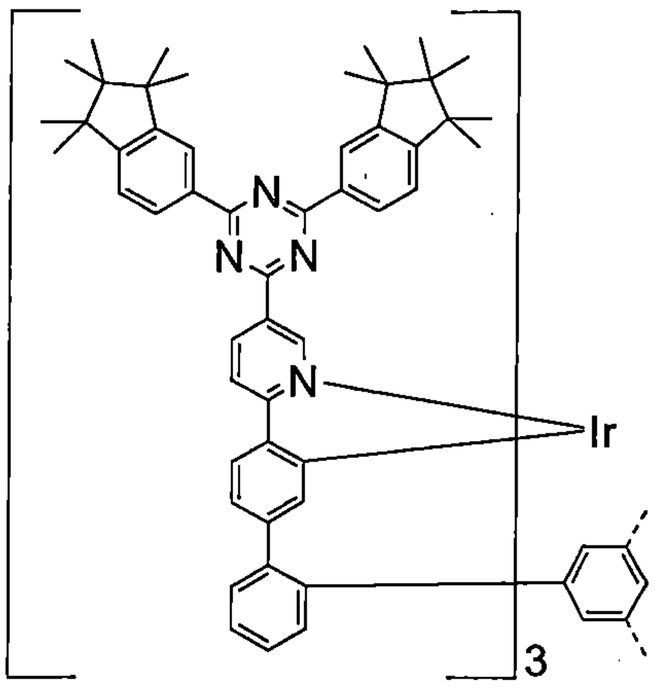
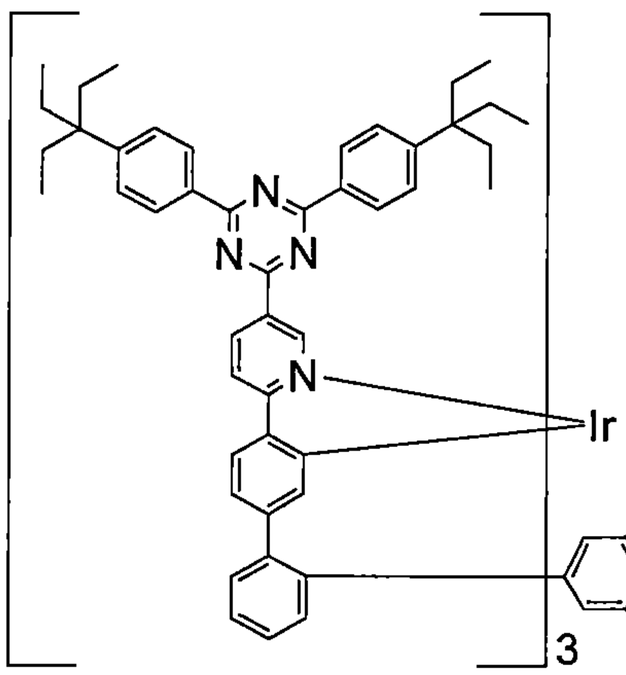
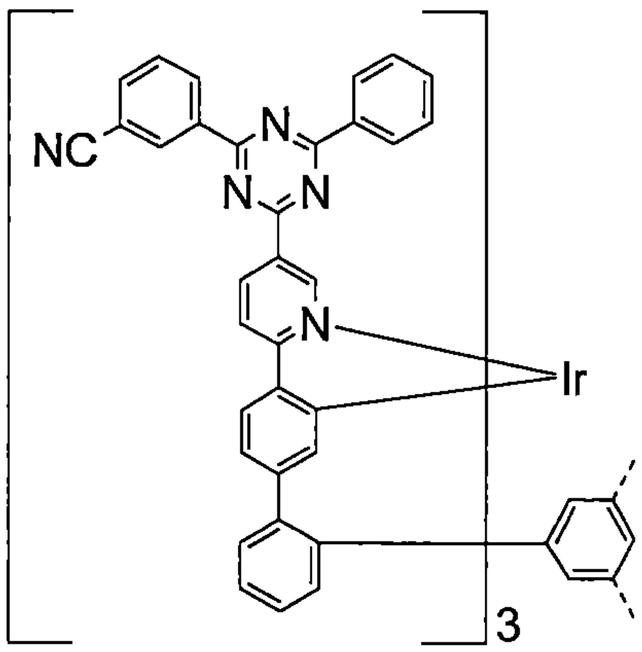
Ir(L1002)		L1002 A 250 ℃ 2.5 小時 乙腈/乙酸乙酯 1:1	70%
Ir(L1003)		L1003 A 250 ℃ 3 小時 甲苯/庚烷 1:1	80%
Ir(L1004)		L1004 A 250 ℃ 3 小時 甲苯	68%

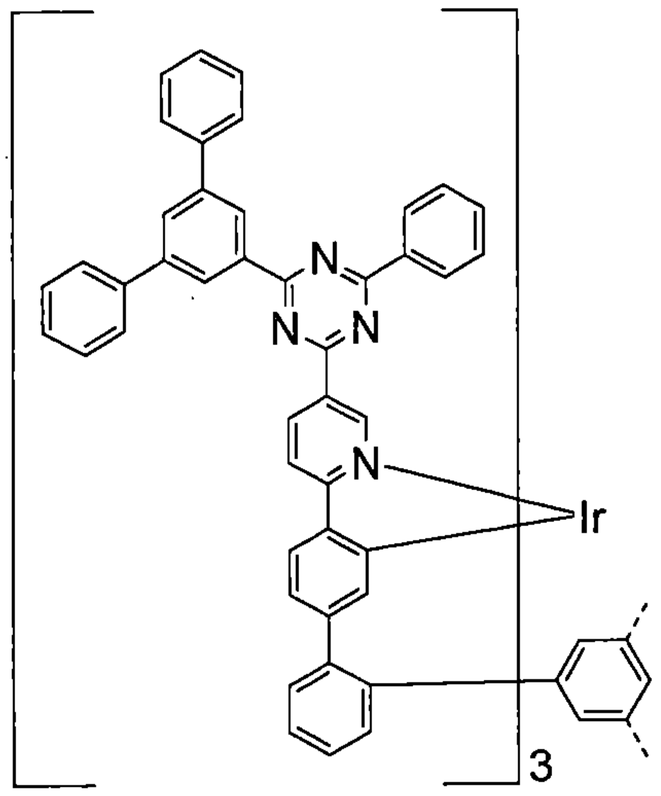
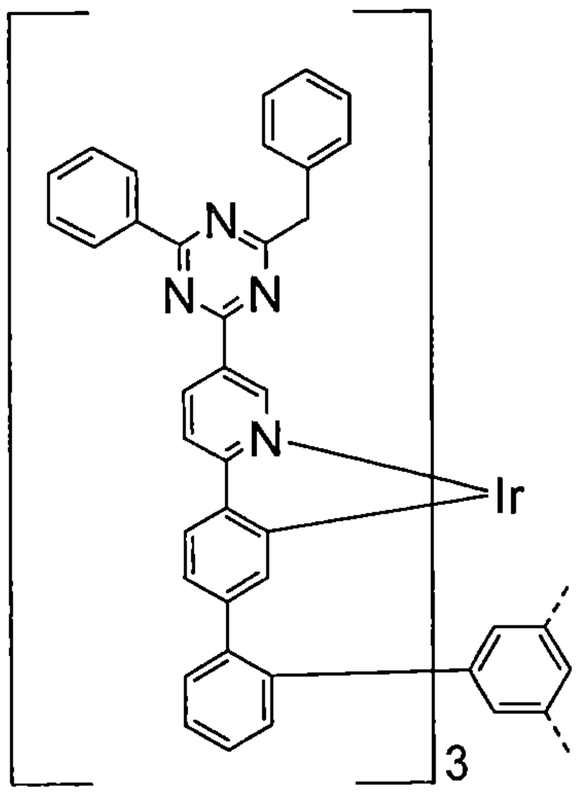
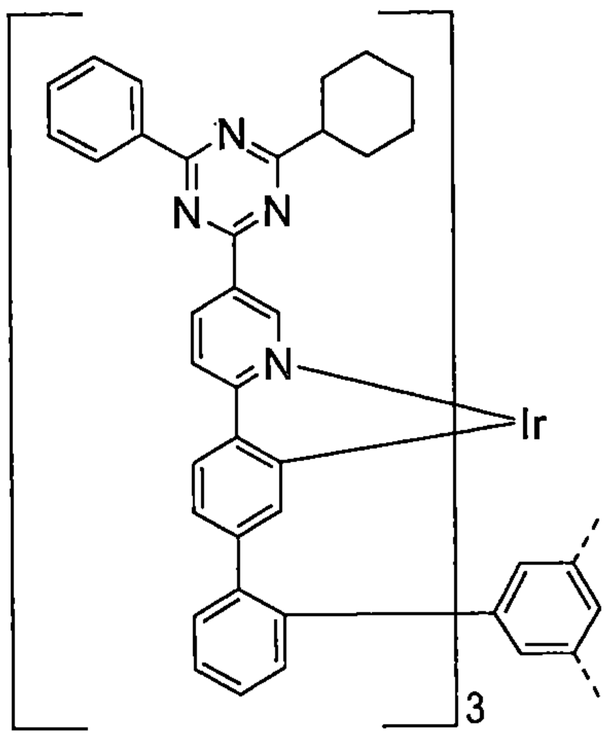
Ir(L1005)		L1005 A 250 ℃ 4 小時 甲苯	75%
Ir(L1006)		L1006 A 250 ℃ 3 小時 乙酸乙酯	74%
Ir(L1007)		L1007 A 250 ℃ 2 小時 乙酸乙酯/乙腈 1:1	66%
Ir(L1008)		L1008 A 250 ℃ 3 小時 甲苯	67%

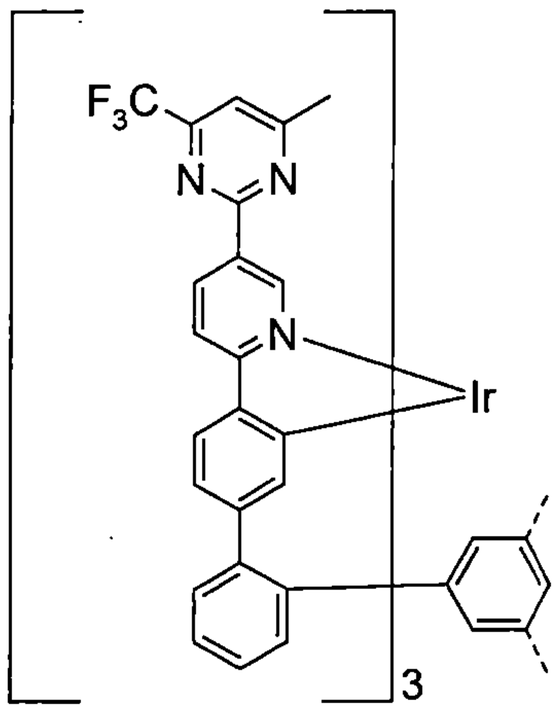
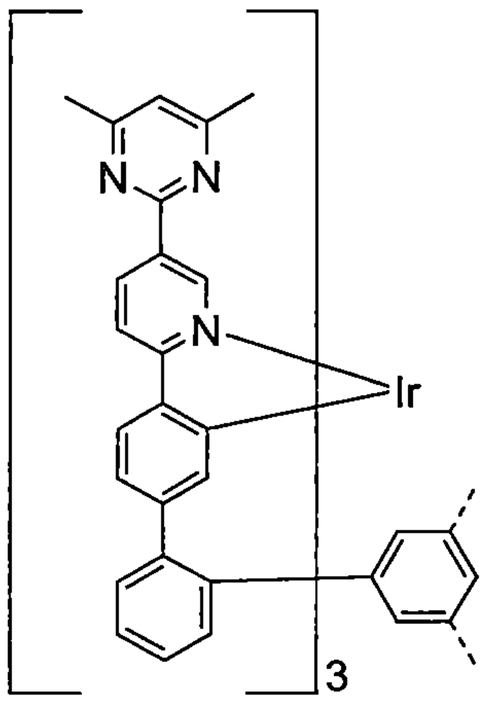
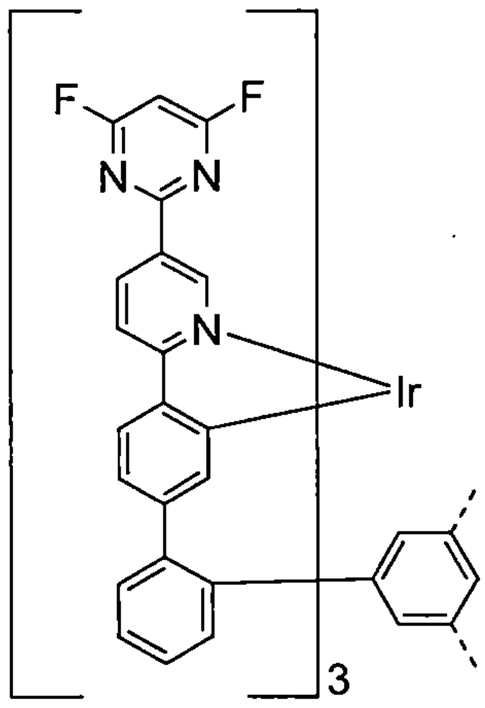
Ir(L1009)		L1009 A 250 ℃ 2 小時 甲苯	60%
Ir(L1010)		L1010 A 250 ℃ 4 小時 甲苯	58%
Ir(L1011)		L1011 A 250 ℃ 4 小時 甲苯	59%

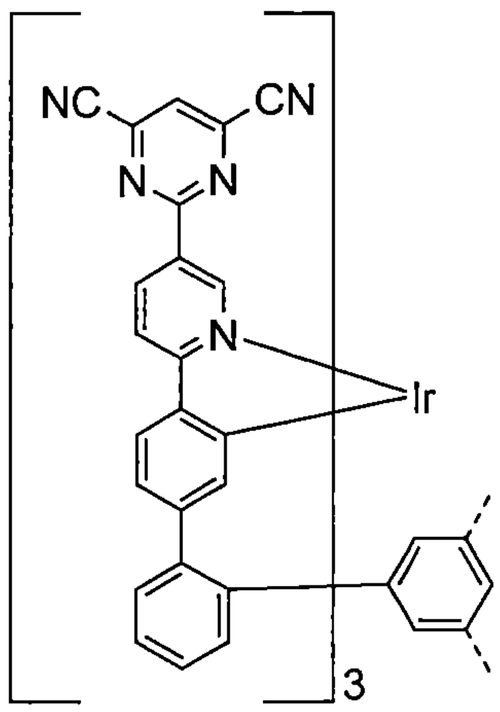
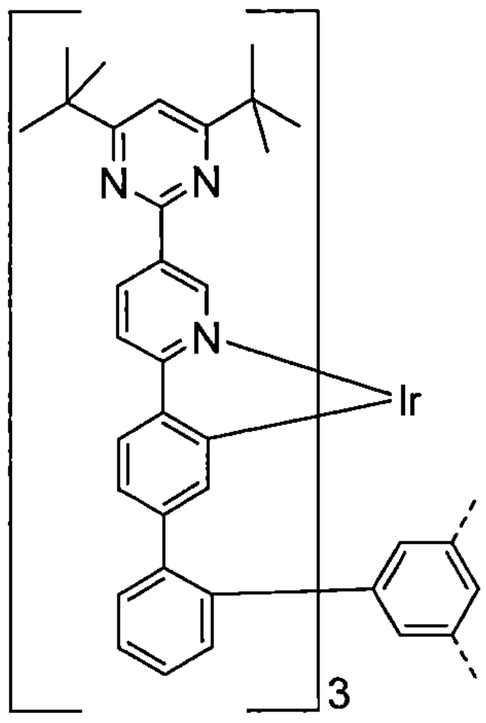
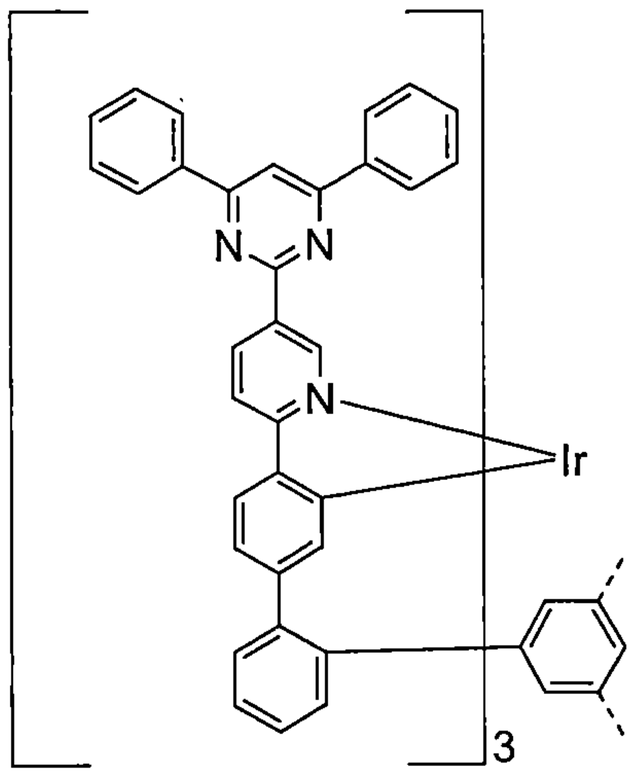
Ir(L1012)		L1012 A 250 ℃ 2 小時 鄰二甲苯	80%
Ir(L1013)		L1013 A 250℃ 2 小時 甲苯	76%
Ir(L1014)		L1014 A 250 ℃ 3 小時 甲苯	50%

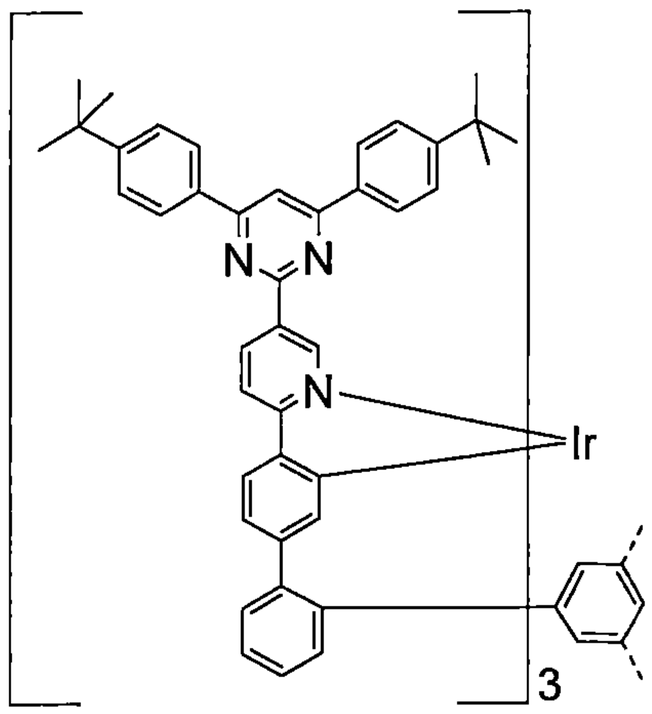
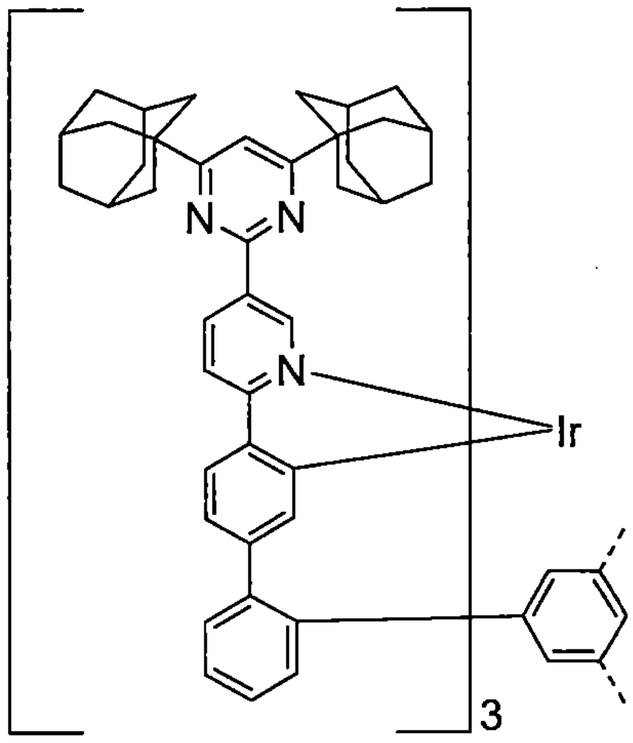
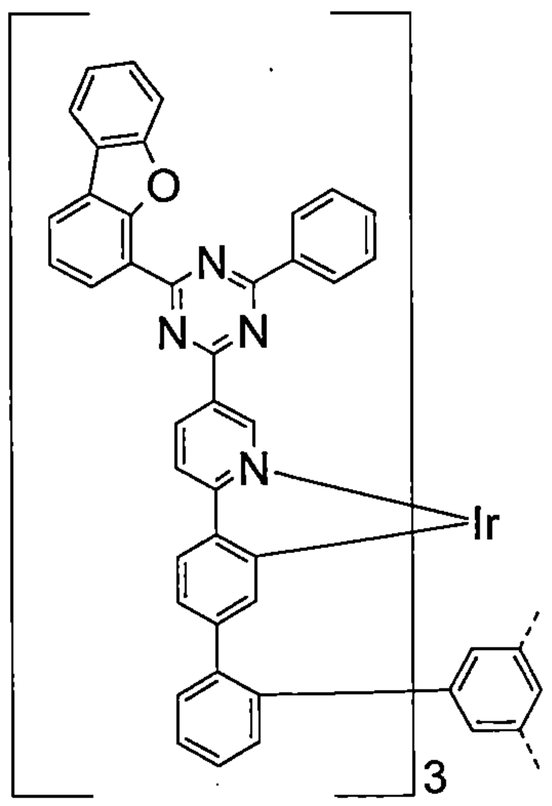
Ir(L1015)		L1015 A 250 ℃ 3 小時 乙酸乙酯	53%
Ir(L1016)		L1016 A 250℃ 2 小時 甲苯	70%
Ir(L1017)		L1017 A 250 ℃ 2 小時 乙酸乙酯	65%

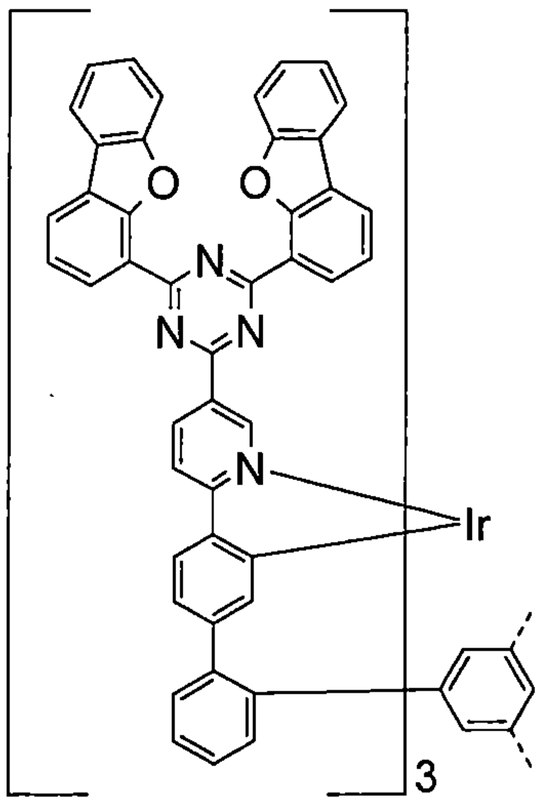
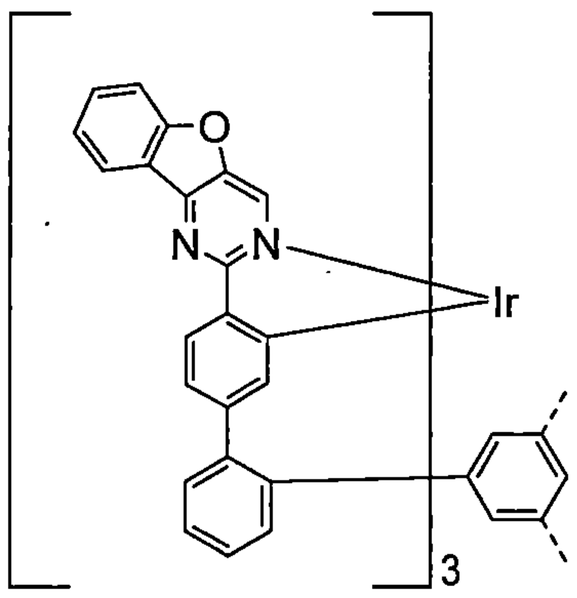
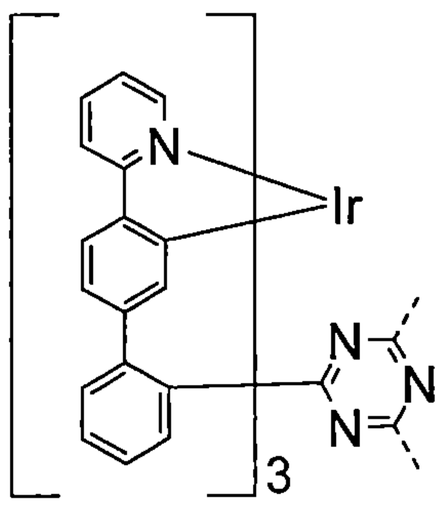
Ir(L1018)		L1018 A 250℃ 2 小時 乙酸乙酯	69%
Ir(L1019)		L1019 A 250 ℃ 3 小時 環己烷	72%
Ir(L1020)		L1020 A 250℃ 2 小時 甲苯	14%

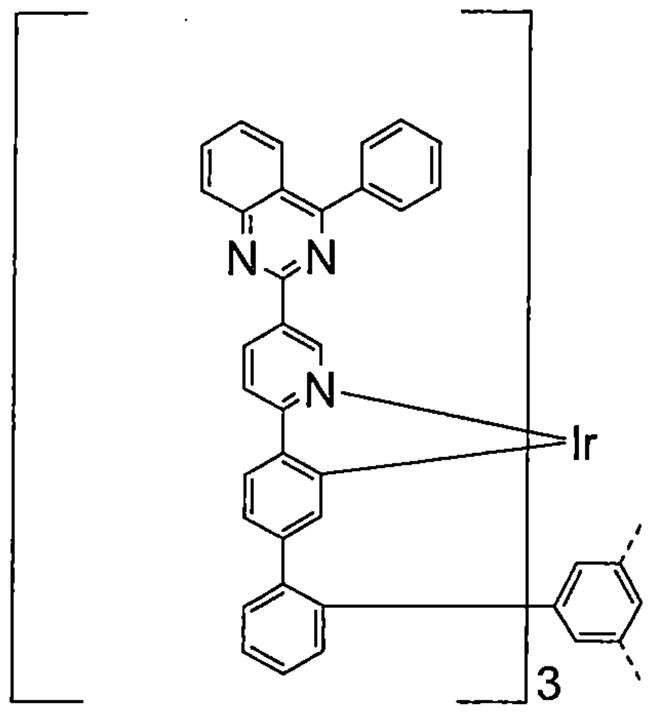
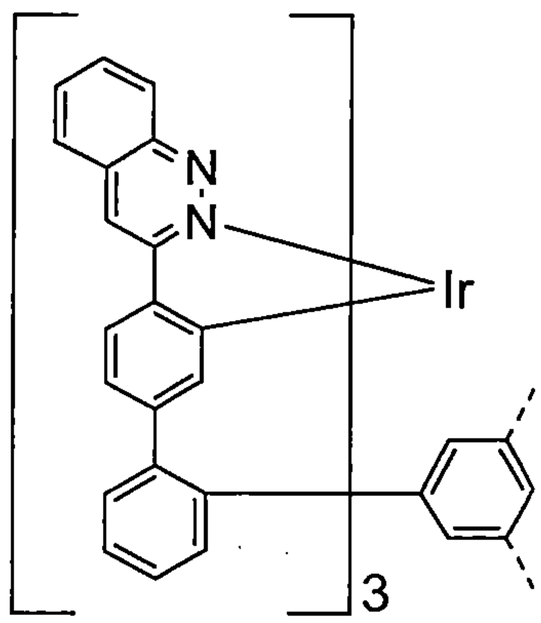
Ir(L1021)		L1021 A 250 ℃ 2 小時 甲苯/庚烷 1:1	68%
Ir(L1022)		L1022 A 250 ℃ 3 小時 乙酸乙酯	60%
Ir(L1023)		L1023 A 250 ℃ 2 小時 乙酸乙酯	58%

Ir(L1024)		L1024 A 250 ℃ 4 小時 乙腈	64%
Ir(L1025)		L1025 A 250 ℃ 3 小時 乙酸乙酯	66%
Ir(L1026)		L1026 A 250℃ 5 小時 乙腈	62%

Ir(L1027)		L1027 A 250℃ 5 小時 乙腈	16%
Ir(L1028)		L1028 A 250℃ 2 小時 環己烷	75%
Ir(L1029)		L1029 A 250℃ 2 小時 乙酸乙酯	80%

Ir(L1030)		L1030 A 250℃ 3 小時 乙酸乙酯/乙腈 1:1	55%
Ir(L1031)		L1031 A 250℃ 3 小時 - 層析	53%
Ir(L1032)		L1032 A 250 ℃ 3 小時 甲苯	74%

Ir(L1033)		L1033 A 250 ℃ 4 小時 甲苯	70%
Ir(L1034)		L1034 A 250 ℃ 2 小時 乙酸乙酯	63%
Ir(L1035)		L1035 A 250℃ 4 小時 甲苯	55%

Ir(L1036)		L1036 A 250℃ 2 小時 甲苯	60%
Ir(L1037)		L1037 A 225℃ 10 小時 甲苯	45%

G.金屬錯合物的官能化– Part 部份 2：

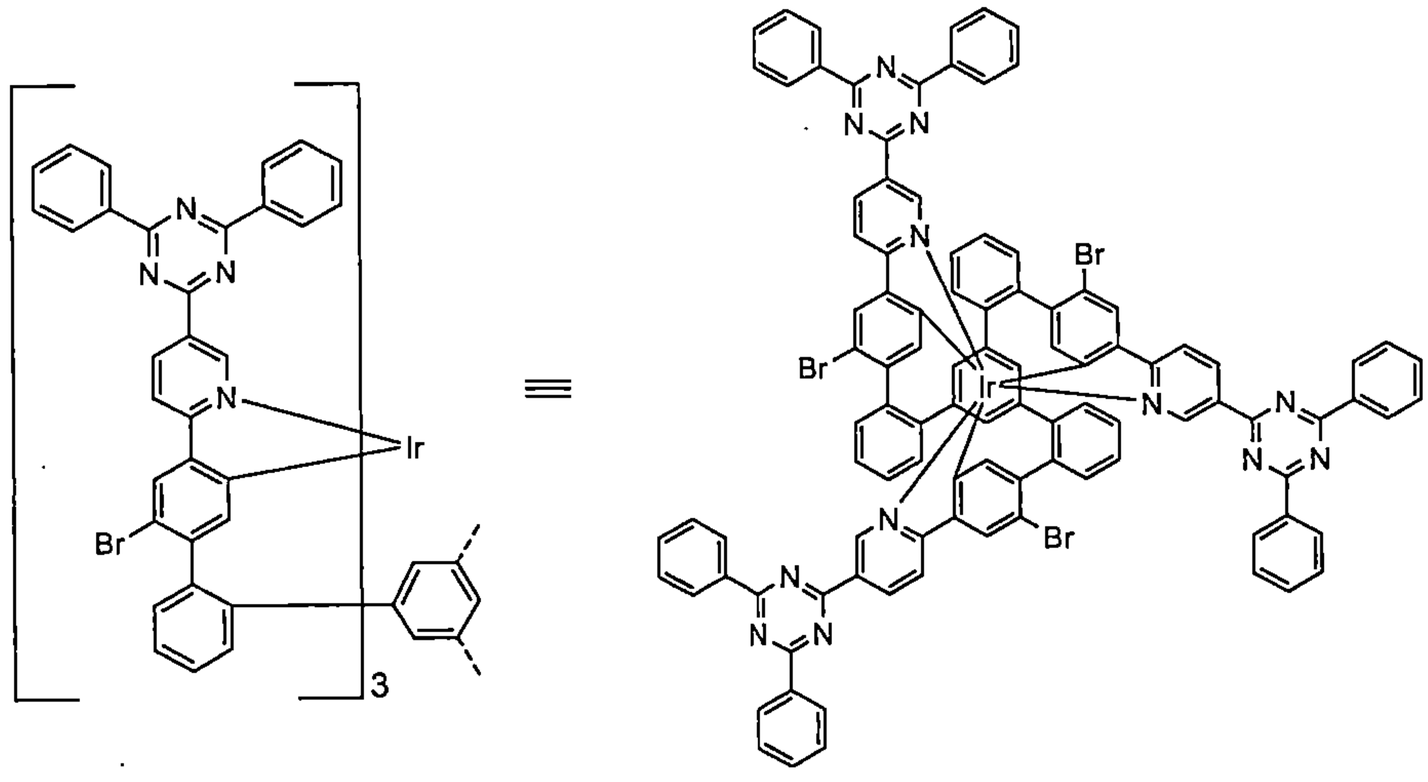
1)金屬錯合物的鹵化：

[0338] 在黑暗中且排除空氣的情況下，於-30 to +30℃，將 A x 10.5 mmol 之 N-鹵基琥珀醯亞胺(鹵素：Cl、Br、I)添加至 10 mmol 與銥呈對位之位置上帶有 A x C-H 基團(其中，A=1、2 或 3)的錯合物於 500 ml 至 2000 ml(依據金屬錯合物的溶解度)之二氯甲烷所形成之溶液或懸浮液中，並且將該混合物攪拌 20 小時。微溶於 DCM 的錯合物亦可於其他溶劑(TCE、THF、DMF、氯基苯等等)

及升溫下轉化。接著，在真空中實質地移除溶劑。藉由令殘留物與 100ml 甲醇一起煮沸，加以萃取，抽氣過濾出固體，用 30 ml 甲醇清洗三次，然後於真空中乾燥。得到在與銥呈對位位置上溴化的銥錯合物。

[0339] 次化學計量的溴化反應，例如，在與銥呈對位之位置具有 3 個 C-H 基團的單-及二溴化反應，通常係以較化學計量溴化反應低的選擇性來進行。此等溴化反應的粗製產物可藉由層析法來分離(來自 A. Semrau 之 CombiFlash Torrent)。

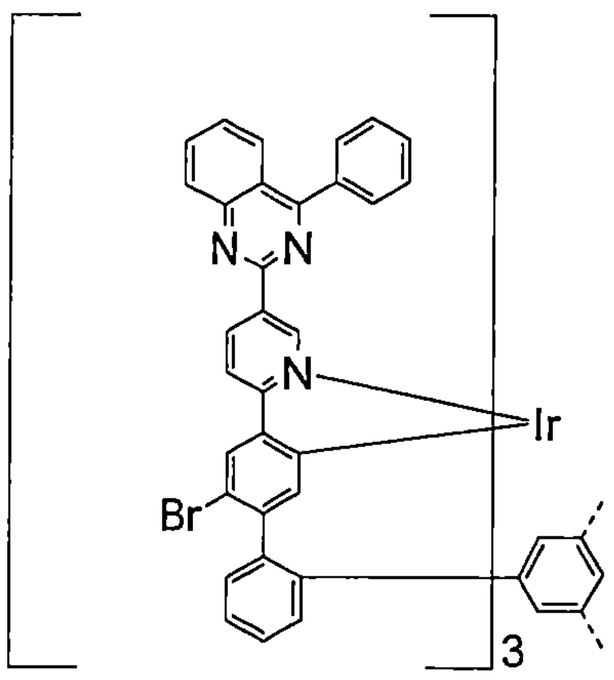
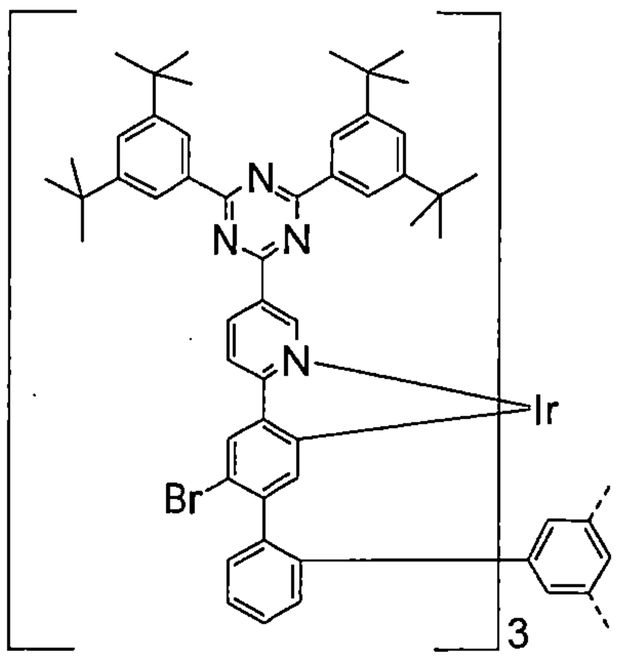
實施例 Ir(L1000-3Br)：

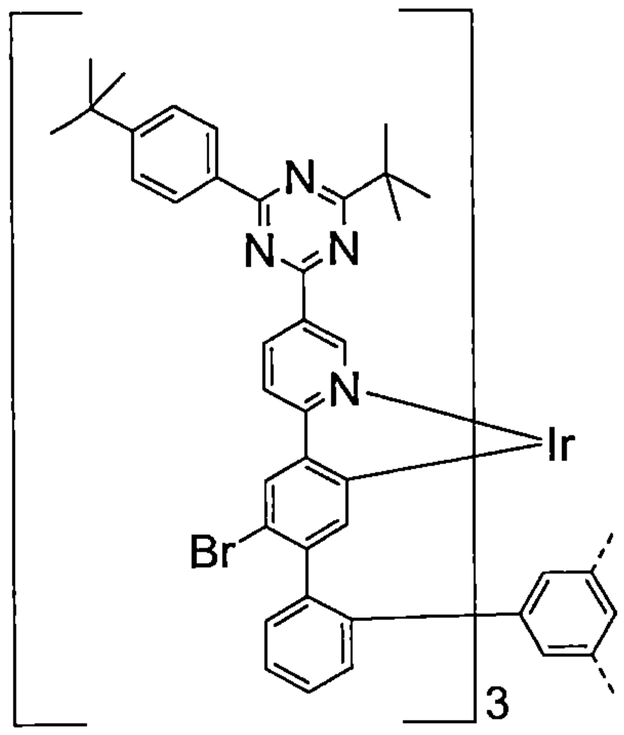
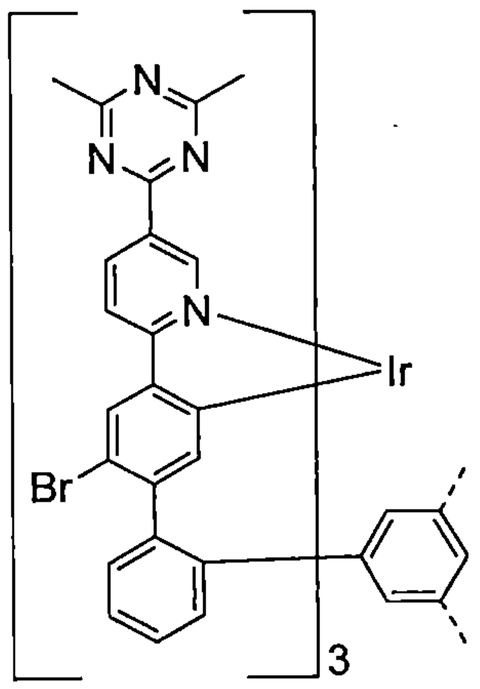
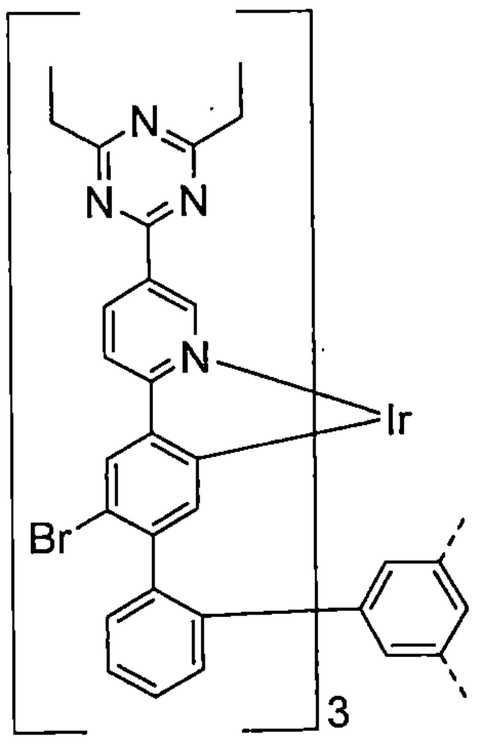


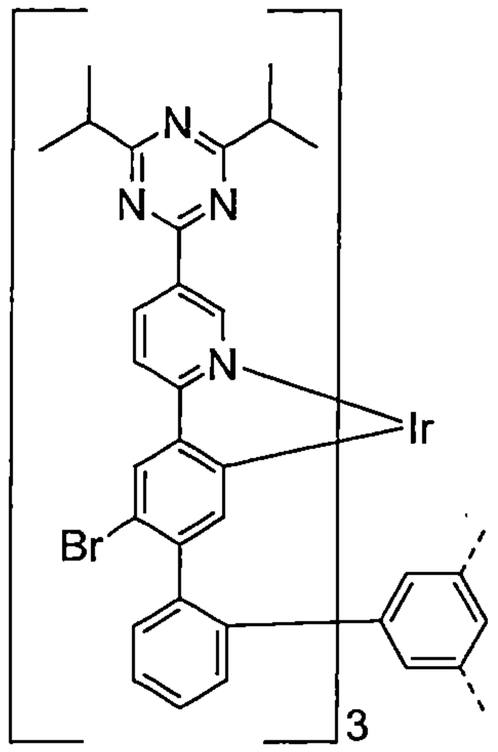
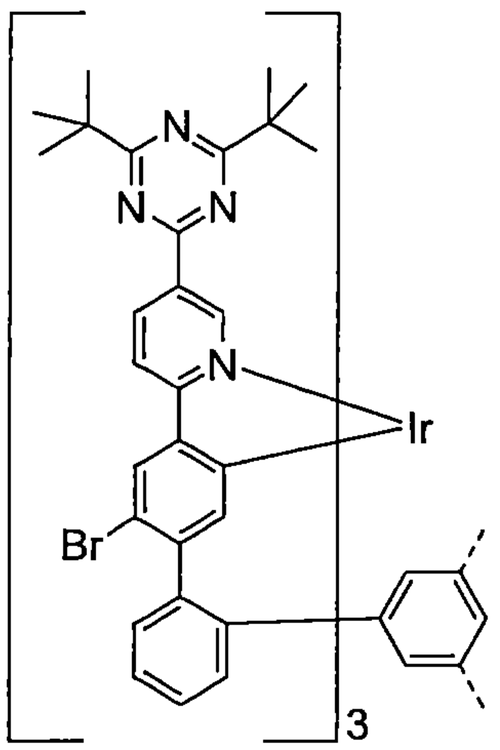
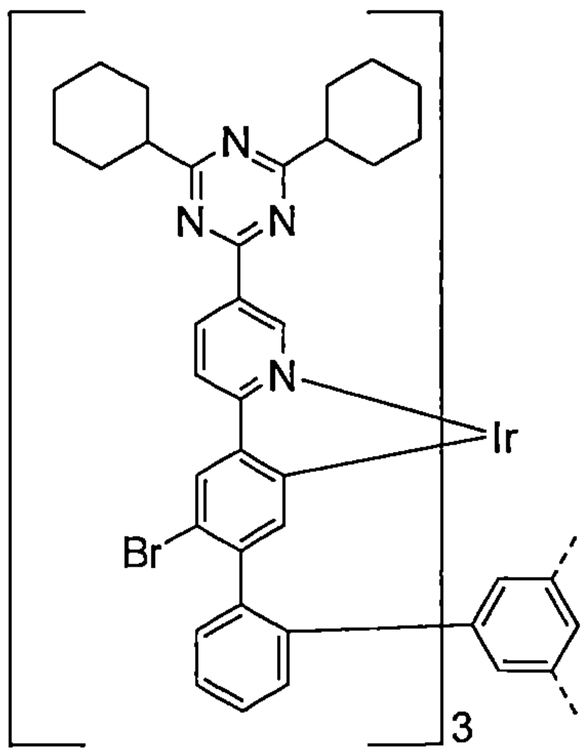
[0340] 將 8.8 g(49.5 mmol) N-溴基琥珀醯亞胺一次全部添加於 24.7 g (15.0 mmol)之 Ir(L1000)於 2000 ml DCM 所形成之已於 0℃下攪拌過的懸浮液中，亦添加 0.1 ml 47%氫溴酸，並且於 0℃下，將該混合物攪拌 2 小時，然後於室溫下攪拌另外 20 小時。於減壓下去除約 1900 ml

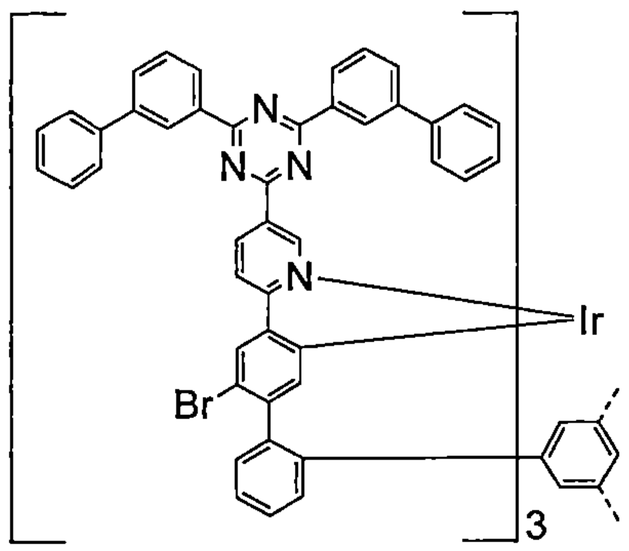
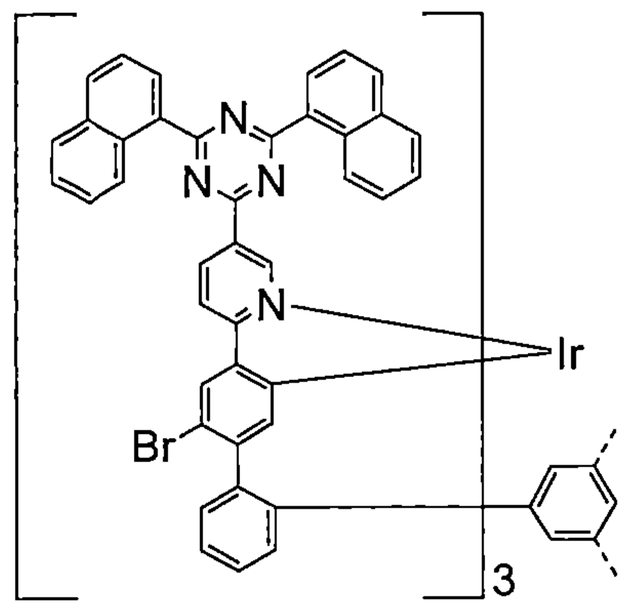
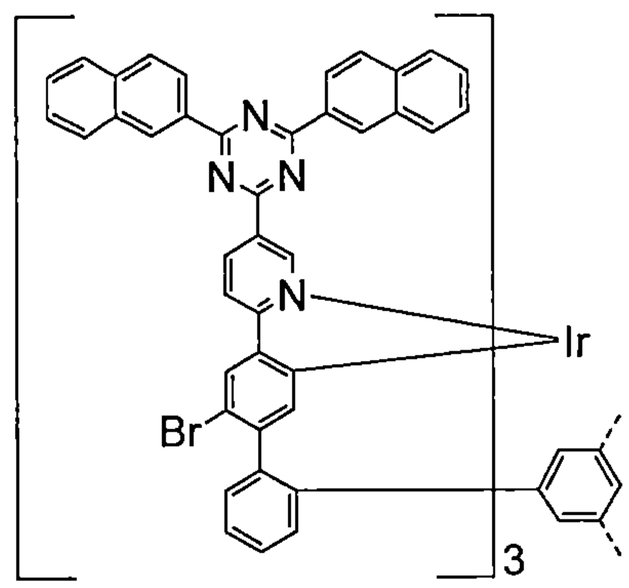
DCM 後，將 150 ml 甲醇添加至該紅色懸浮液中，並且抽氣過濾出固體，用約 50 ml 甲醇清洗三次，然後於減壓下乾燥。產量：25.5 g(13.5 mmol)，90%；純度：> 99.0%(根據 ^{1}H NMR)。

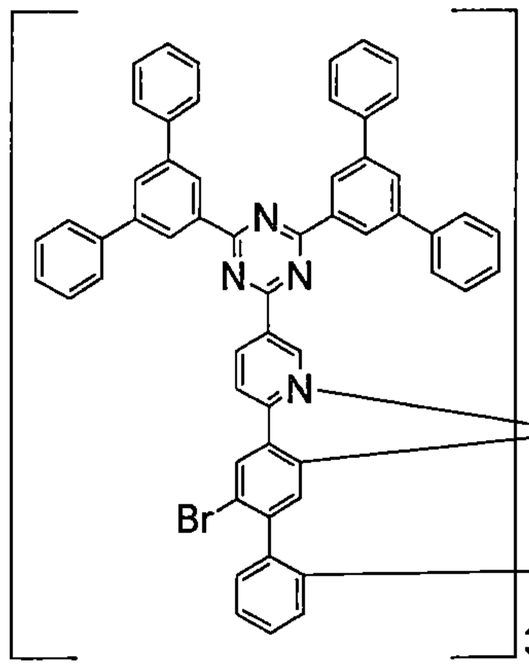
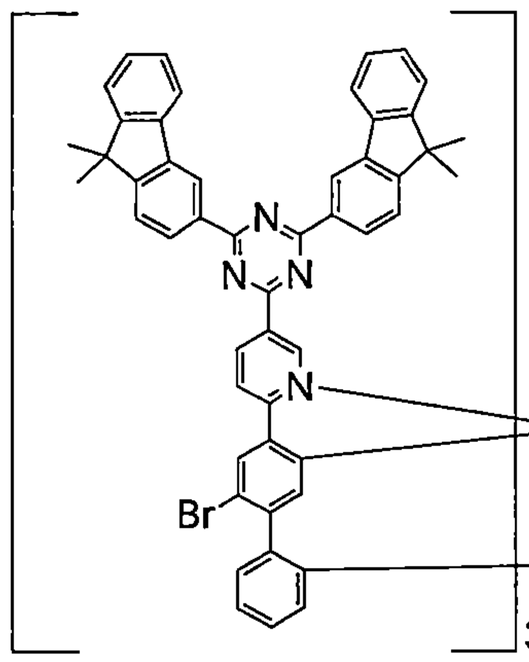
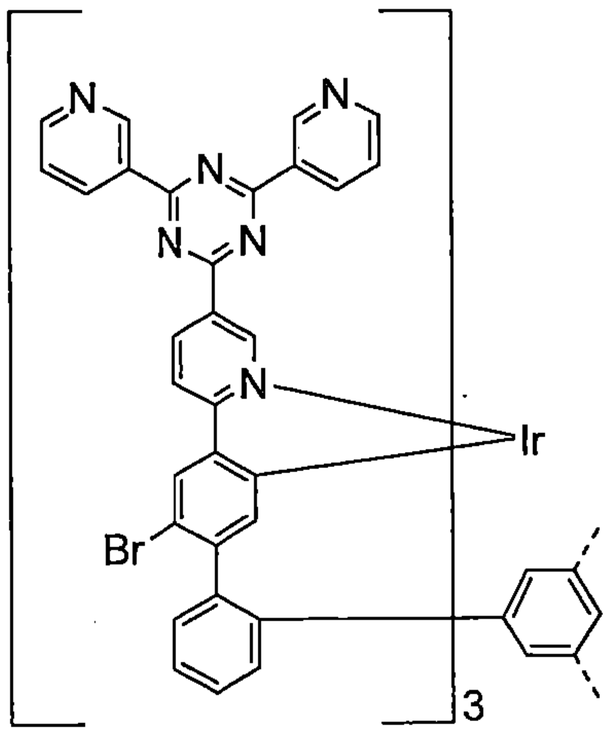
[0341] 依類似的方式，可製備得下列化合物：

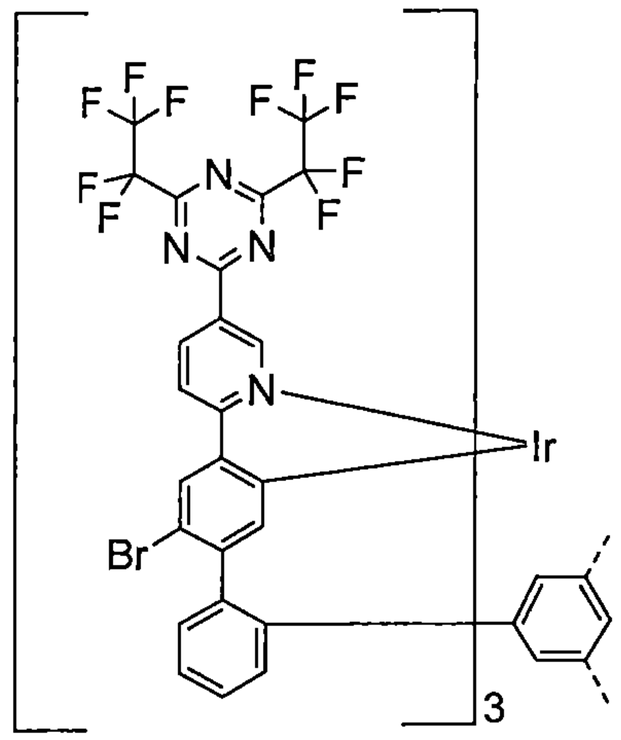
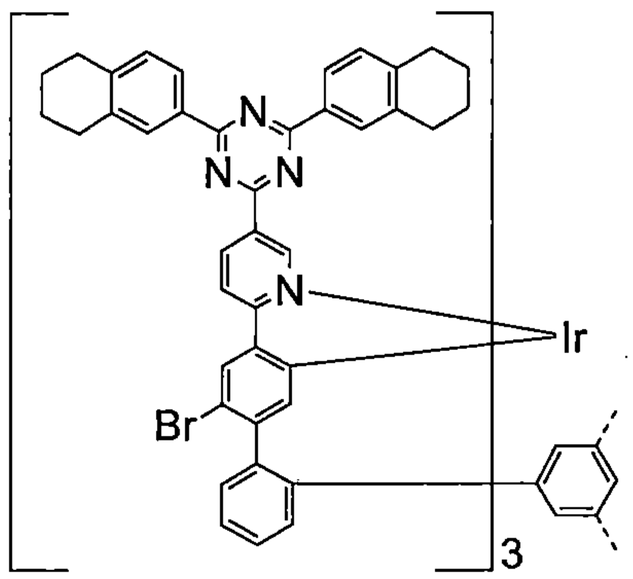
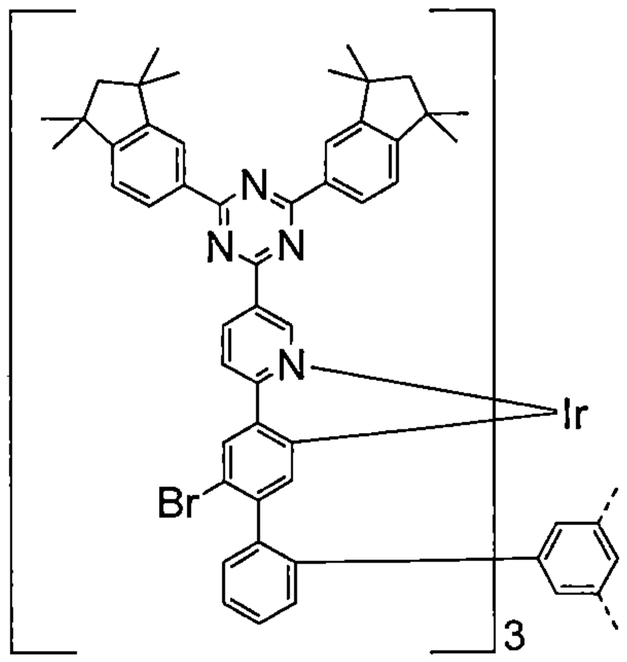
實施例	反應物	銥錯合物	產率
Ir(L1001-3Br)	Ir(L1001)		81%
Ir(L1002-3Br)	Ir(L1002)		80%

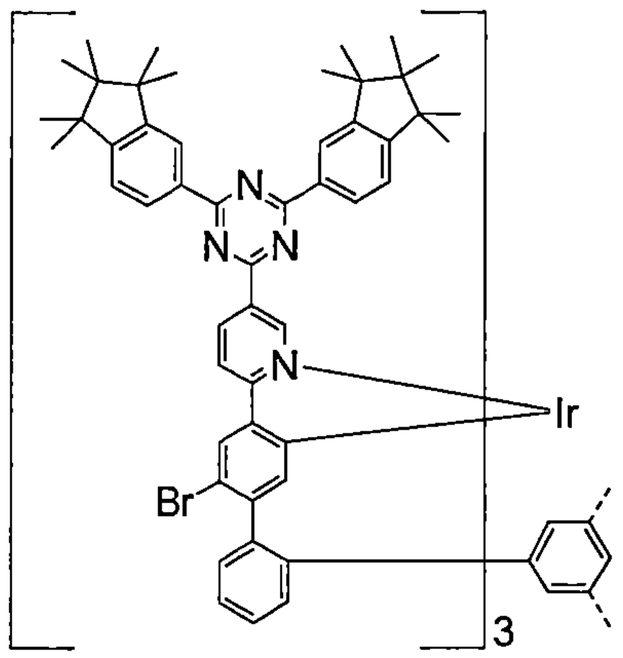
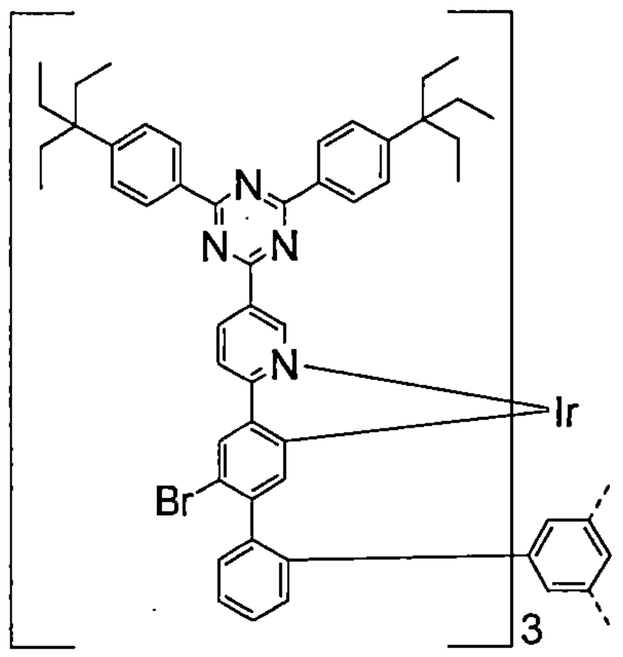
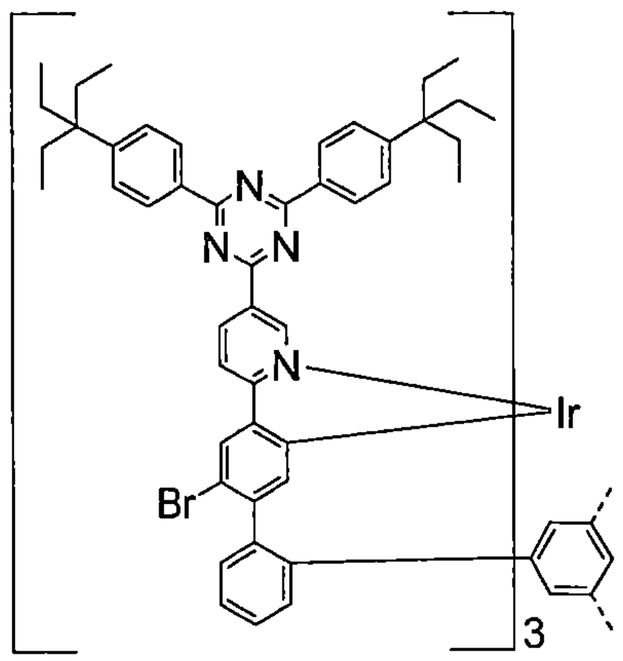
Ir(L1003-3Br)	Ir(L1003)		86%
Ir(L1004-3Br)	Ir(L1004)		72%
Ir(L1005-3Br)	Ir(L1005)		79%

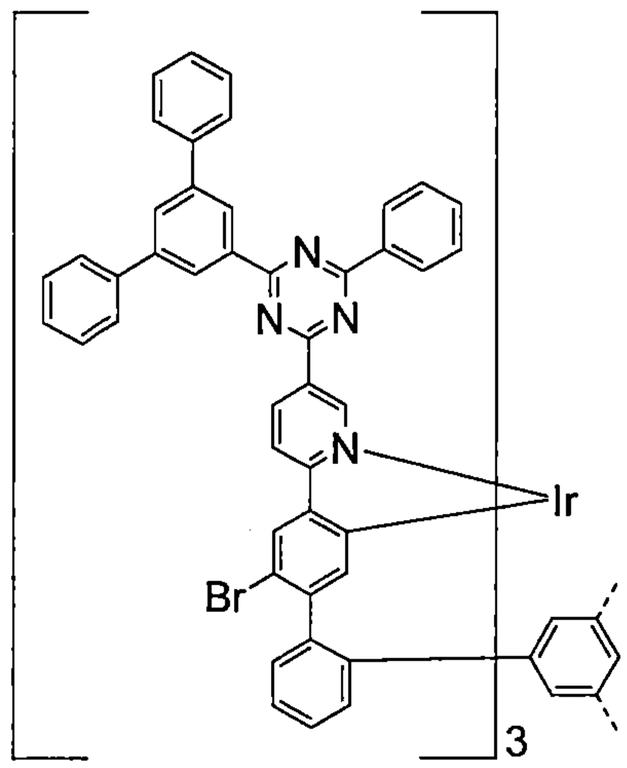
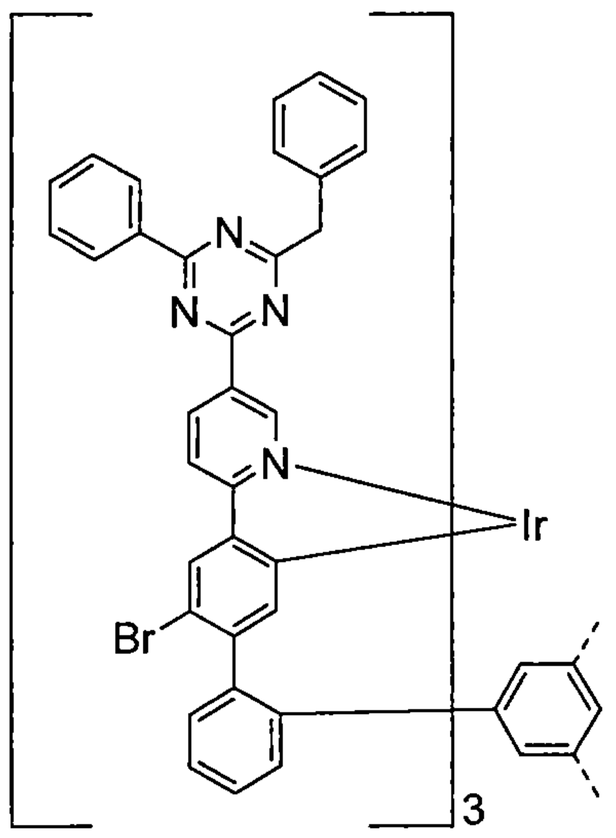
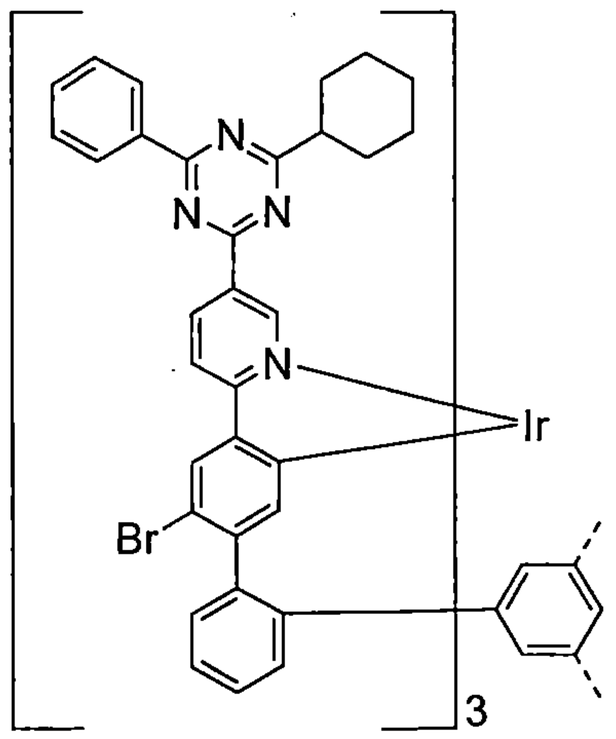
Ir(L1006-3Br)	Ir(L1006)		77%
Ir(L1007-3Br)	Ir(L1007)		84%
Ir(L1008-3Br)	Ir(L1008)		89%

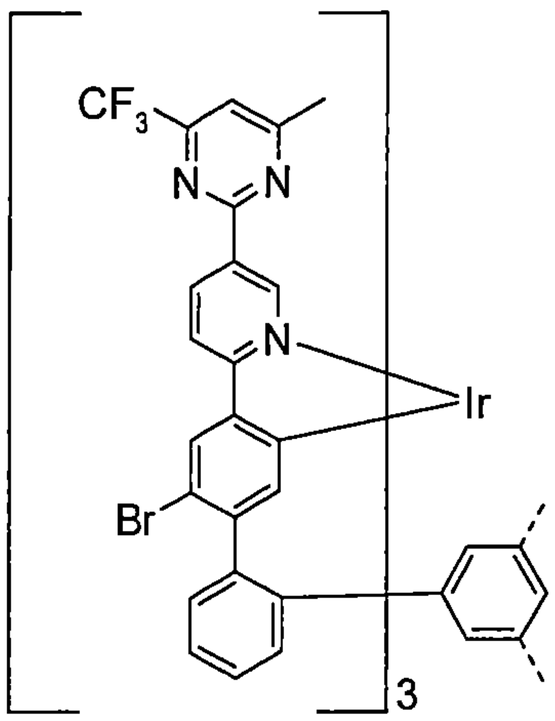
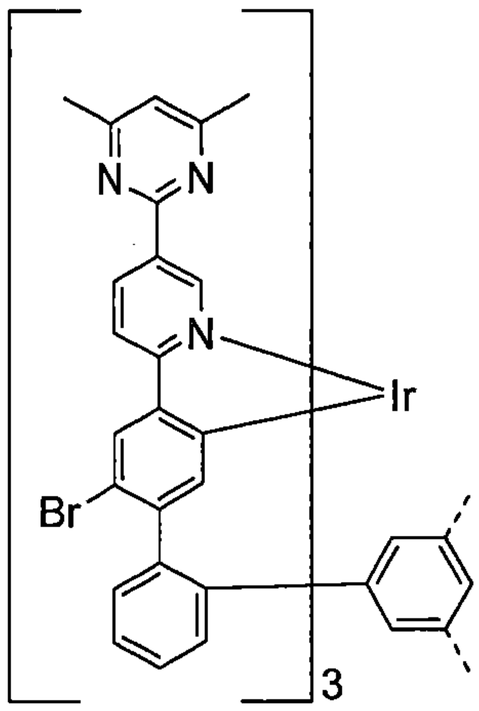
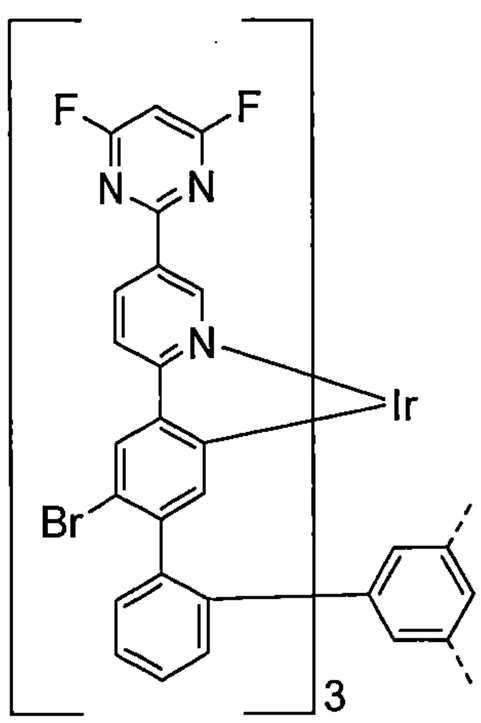
Ir(L1009-3Br)	Ir(L1009)		85%
Ir(L1010-3Br)	Ir(L1010)		78%
Ir(L1011-3Br)	Ir(L1011)		81%

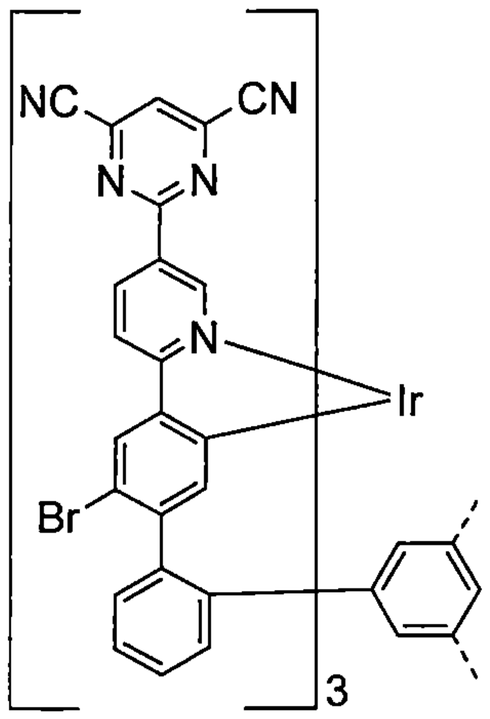
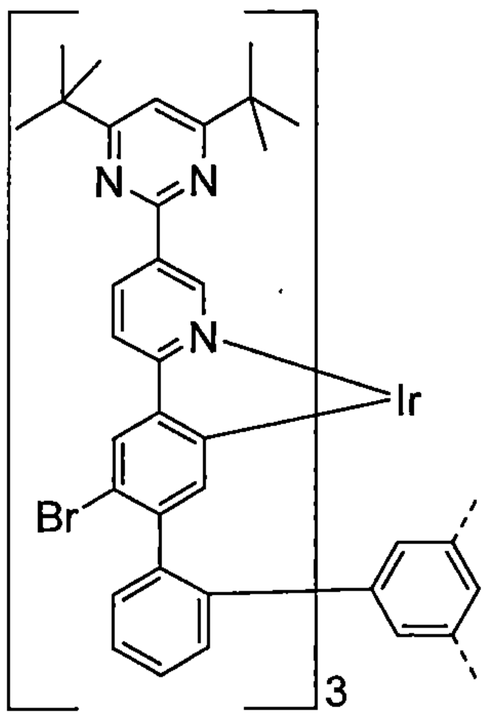
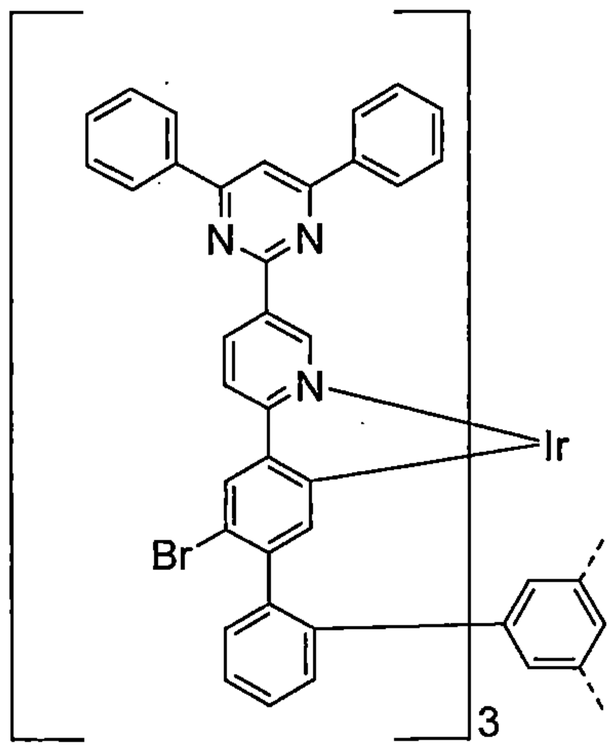
Ir(L1012-3Br)	Ir(L1012)		94%
Ir(L1013-3Br)	Ir(L1013)		96%
Ir(L1014-3Br)	Ir(L1014)		71%

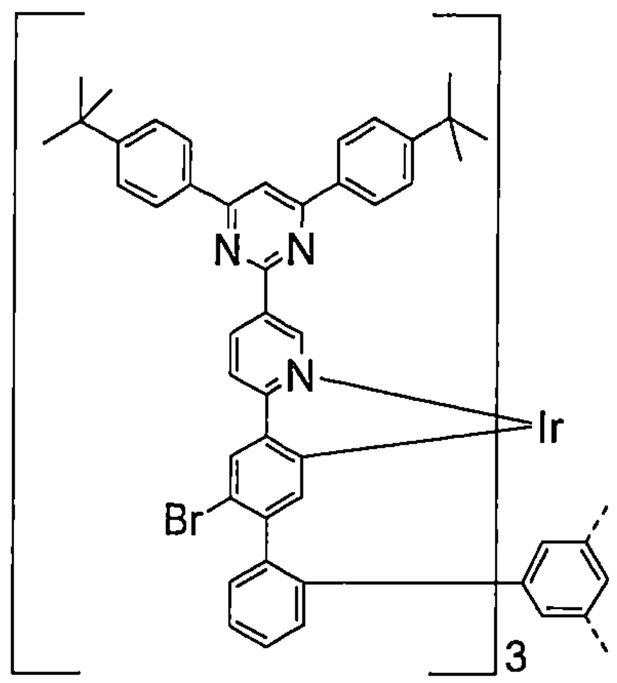
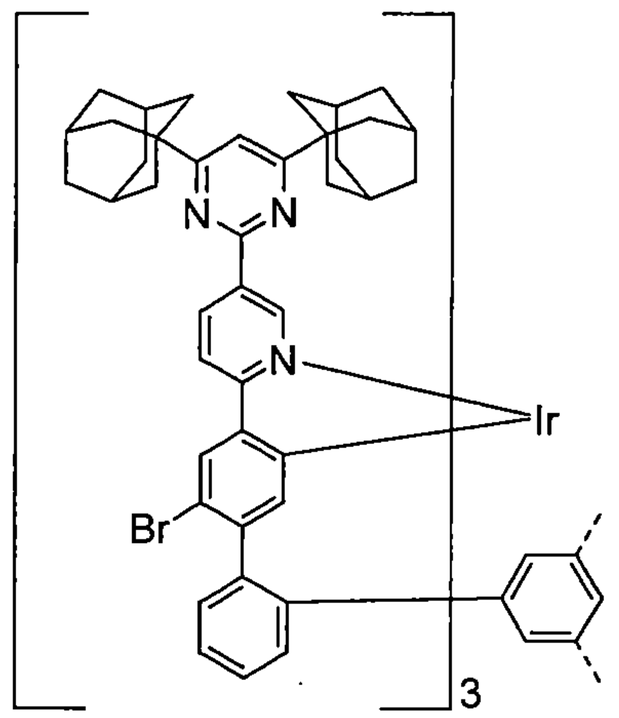
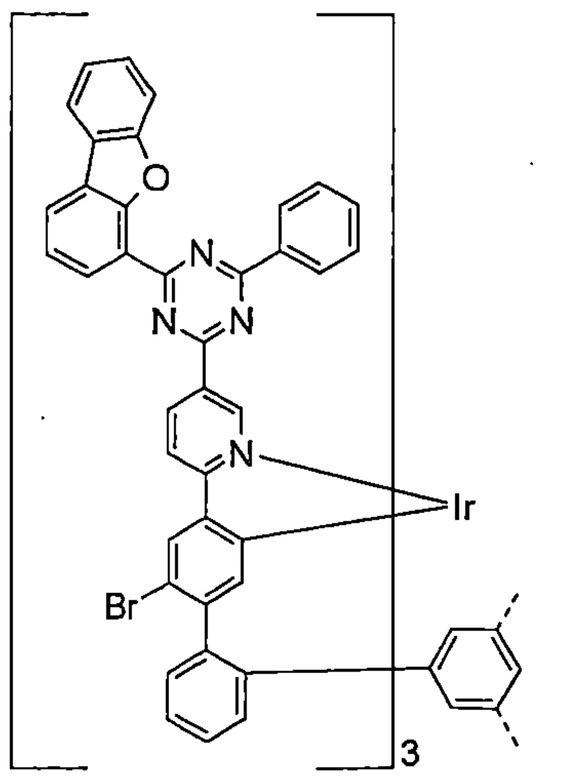
Ir(L1015-3Br)	Ir(L1015)		75%
Ir(L1016-3Br)	Ir(L1016)		90%
Ir(L1017-3Br)	Ir(L1017)		82%

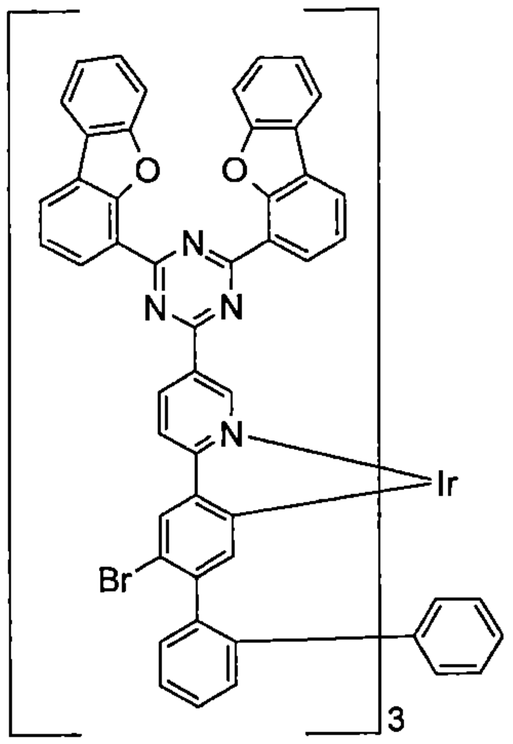
Ir(L1018-3Br)	Ir(L1018)		80%
Ir(L1019-3Br)	Ir(L1019)		80%
Ir(L1020-3Br)	Ir(L1020)		85%

Ir(L1021-3Br)	Ir(L1021)		87%
Ir(L1022-3Br)	Ir(L1022)		93%
Ir(L1023-3Br)	Ir(L1023)		90%

Ir(L1024-3Br)	Ir(L1024)		82%
Ir(L1025-3Br)	Ir(L1025)		88%
Ir(L1026-3Br)	Ir(L1026)		76%

Ir(L1027-3Br)	Ir(L1027)		78%
Ir(L1028-3Br)	Ir(L1028)		85%
Ir(L1029-3Br)	Ir(L1029)		95%

Ir(L1030-3Br)	Ir(L1030)		91%
Ir(L1031-3Br)	Ir(L1031)		85%
Ir(L1032-3Br)	Ir(L1032)		88%

Ir(L1033-3Br)	Ir(L1033)		84%

2)與溴化銥錯合物的鈴木偶合反應

變型 A，二相反應混合物：

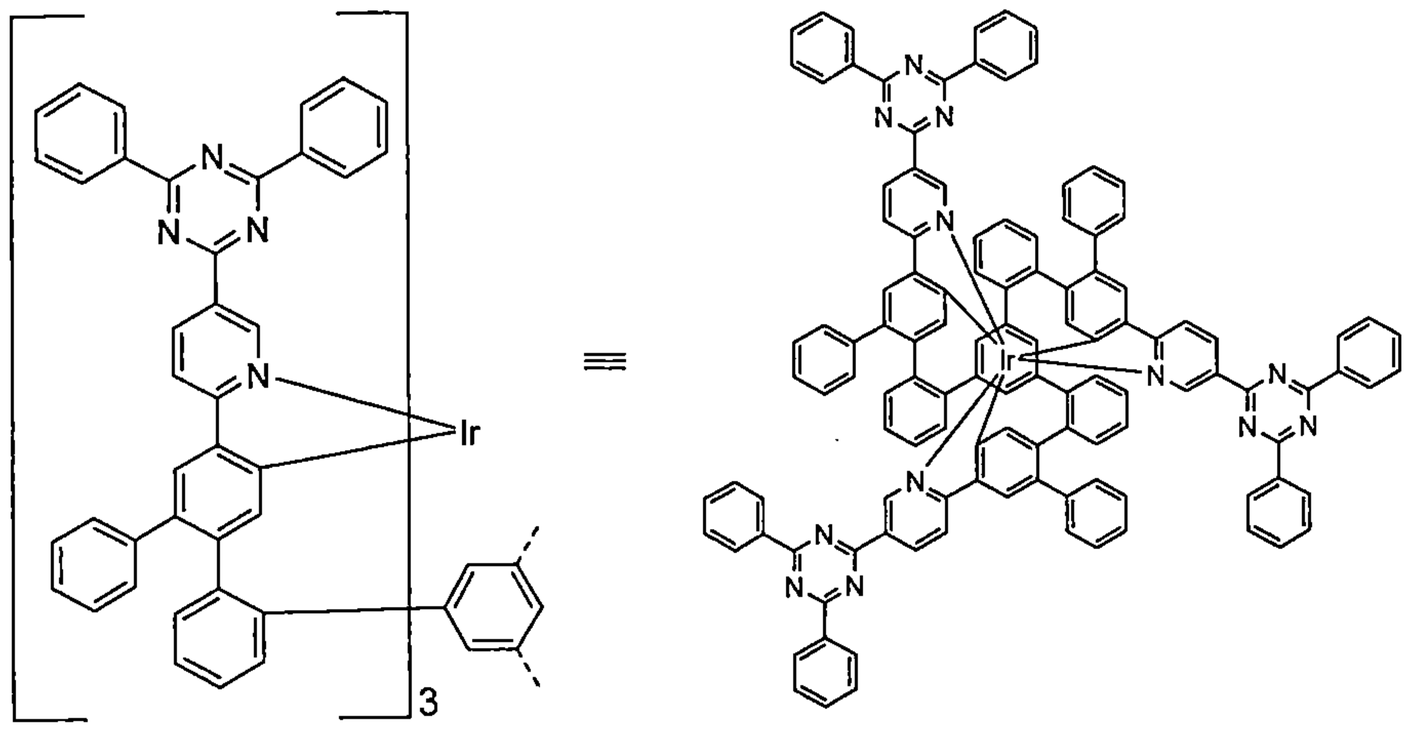
[0342] 先後將 0.6 mmol 之三-鄰甲苯膦及 0.1 mmol 乙酸鈀(II)，添加至 10 mmol 溴化錯合物、12-30 mmol 硼酸或硼酸酯(相對於每一溴官能)及 60-100 mmol 磷酸三鉀於 300 ml 甲苯、150 ml 乙醇與 150 ml 水所形成的混合物中，並且將該混合物加熱回流 24 小時。冷卻後，添加 500 ml 水及 200 ml 甲苯，分離出水相，並且用 200 ml 水清洗有機相三次，用 200 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次，並且令其經硫酸鎂乾燥。令該混合物過濾通過矽藻土床並且用甲苯清洗，於真空中，將甲苯幾乎完全去除，添加 300 ml 甲醇，並且抽氣過濾出沉澱的粗製產物，用甲醇清洗三次(每次 50 ml)並且於減壓下乾燥。於矽膠上對粗製產物進行管柱層析。最後，對該金屬錯合物進行熱處理或令其進行昇華。該加熱處理係於高真空(壓力約 10^{-6} 毫巴)、約 200-300℃的溫度範圍內下進行。昇華係於高真

空(壓力約 10^{-6} 毫巴)、約 300 至約 400℃的溫度範圍下進行的，且昇華宜以分昇華的形式進行。

變型 B，單相反應混合物：

[0343] 先後將 0.6 mmol 之三-鄰甲苯膦及 0.1 mmol 乙酸鈀(II)，添加至 10 mmol 溴化錯合物、12-30 mmol 硼酸或硼酸酯(相對於每一溴官能)及 60-100 mmol 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)與 100 g 玻璃珠(直徑 3 mm)於 100 ml-500 ml 非質子性溶劑(THF、二噁烷、二甲苯、均三甲苯、二甲基甲醯胺、NMP、DMSO 等)所形成的懸浮液中，並且將該混合物加熱回流 24 小時。另外，其他的膦類，諸如，三-第三丁基膦、SPhos、XPhos、RuPhos、XanthPhos 亦可使用，在此等膦類的情況下，較佳的膦：鈀比例為 2：1 至 1.2：1。於減壓下，移除溶劑，並且將產物納入適當的溶劑(甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯等)且如變型 A 所記述地執行純化。

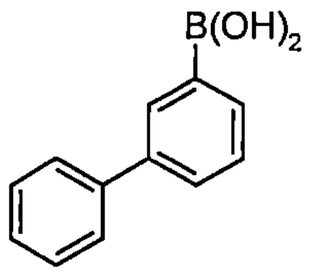
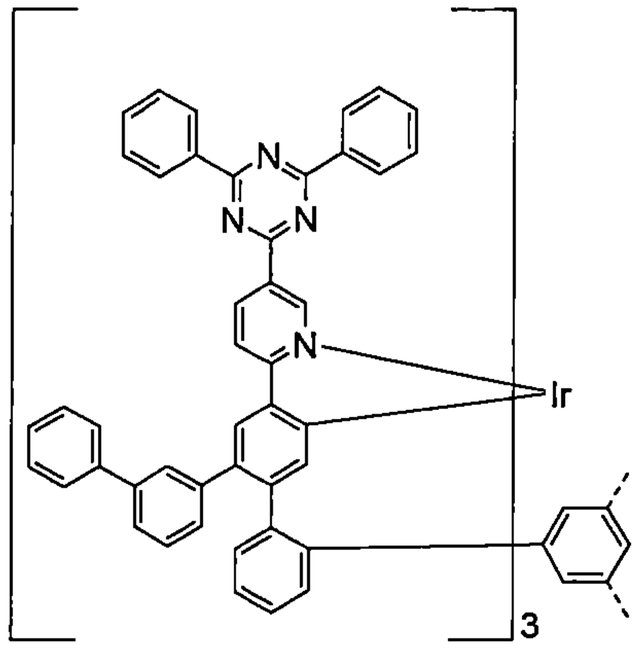
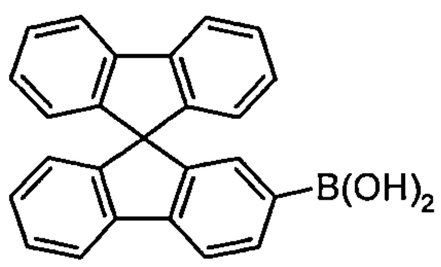
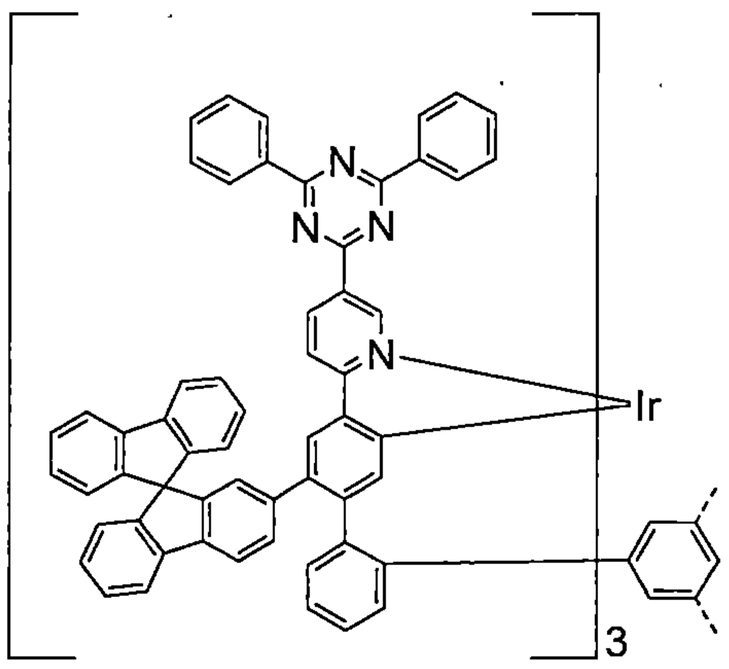
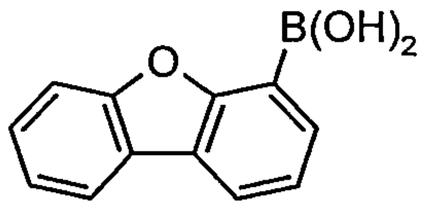
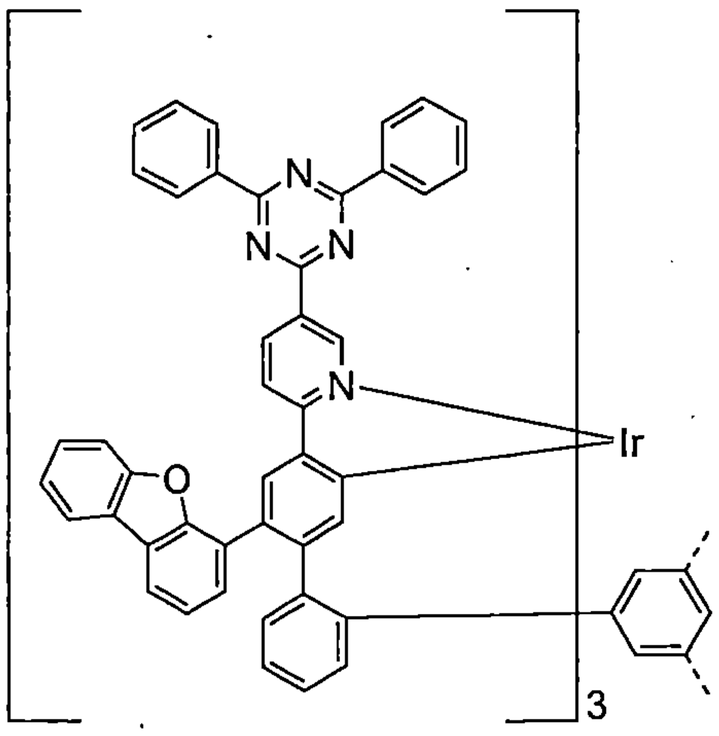
Ir1000 的合成：

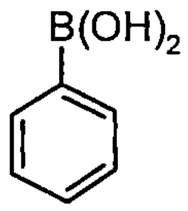
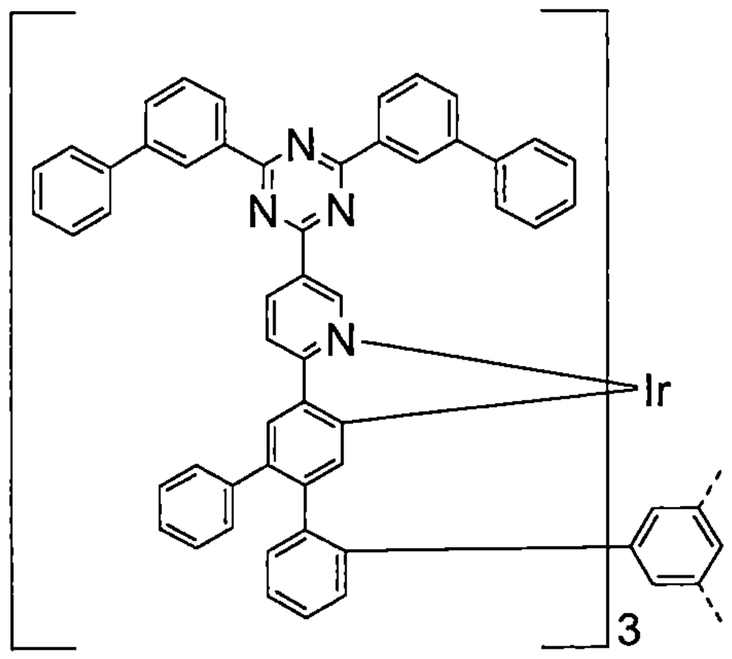
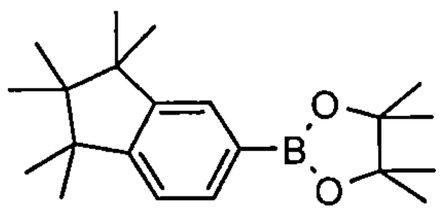
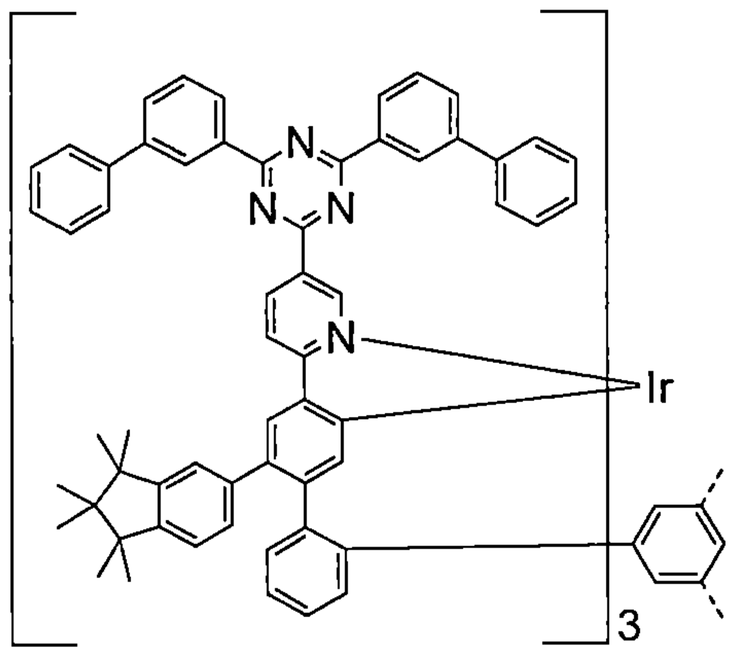
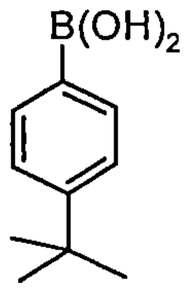
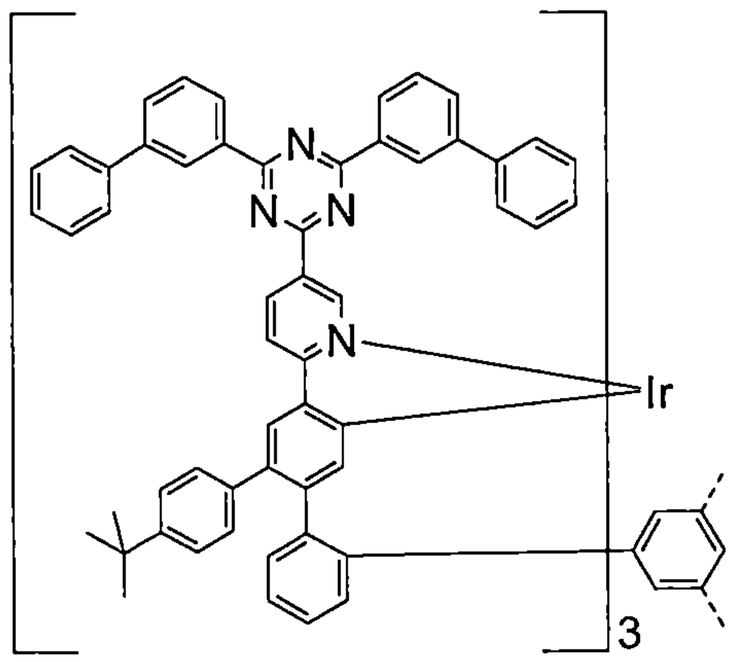


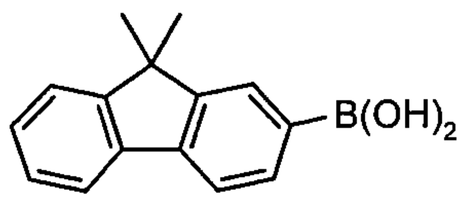
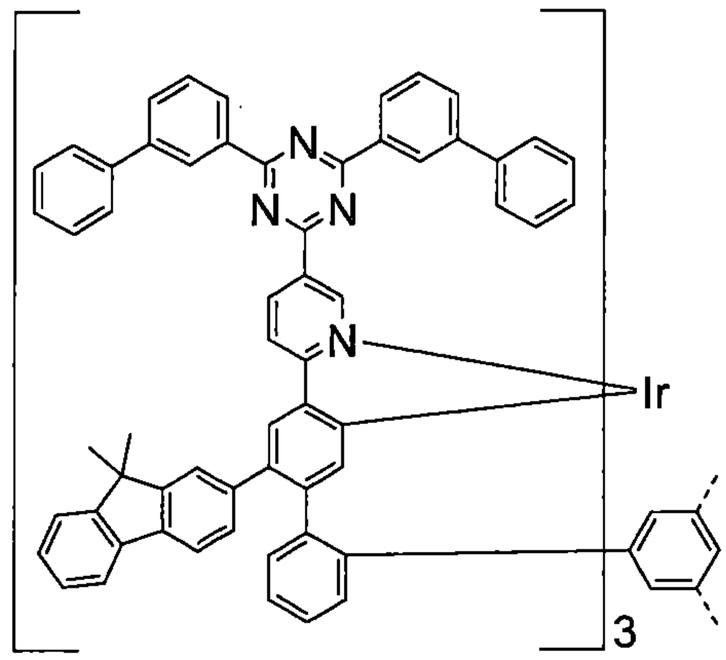
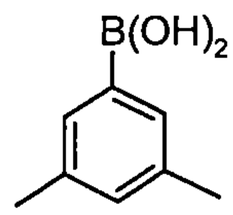
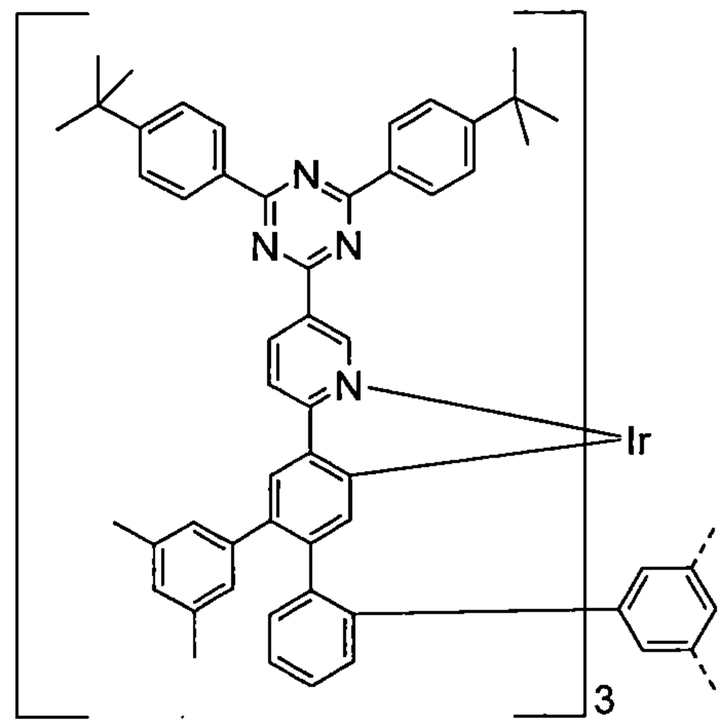
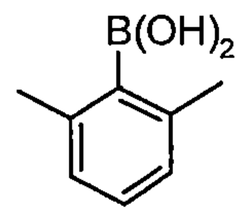
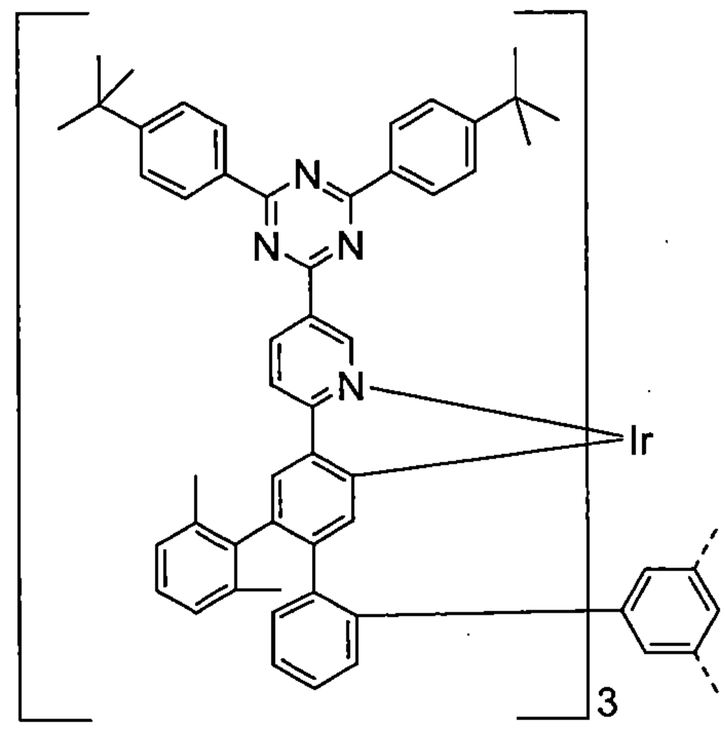
變型 A：

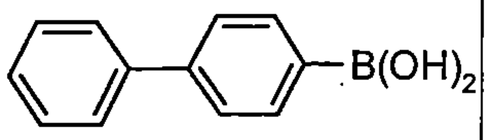
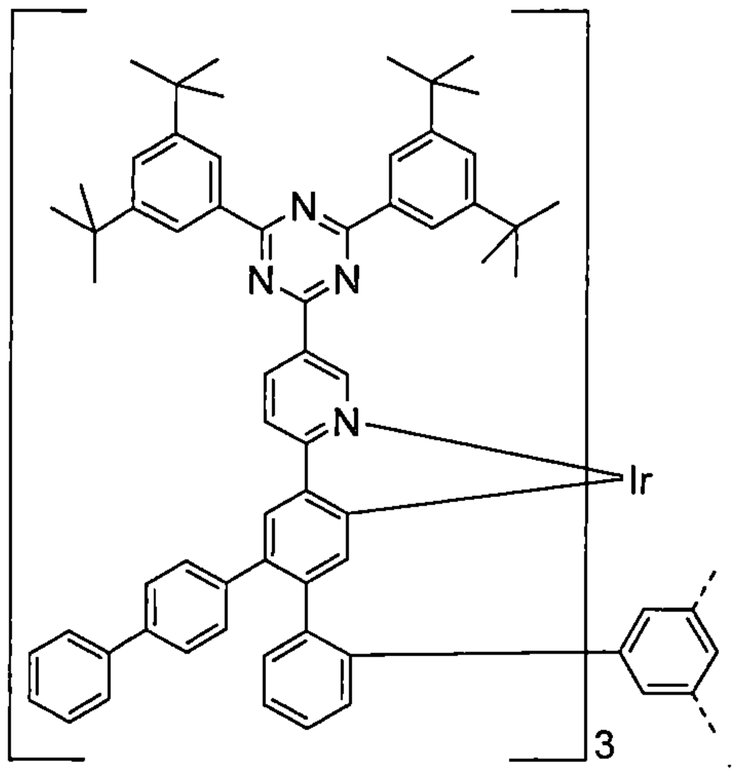
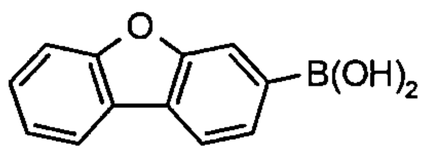
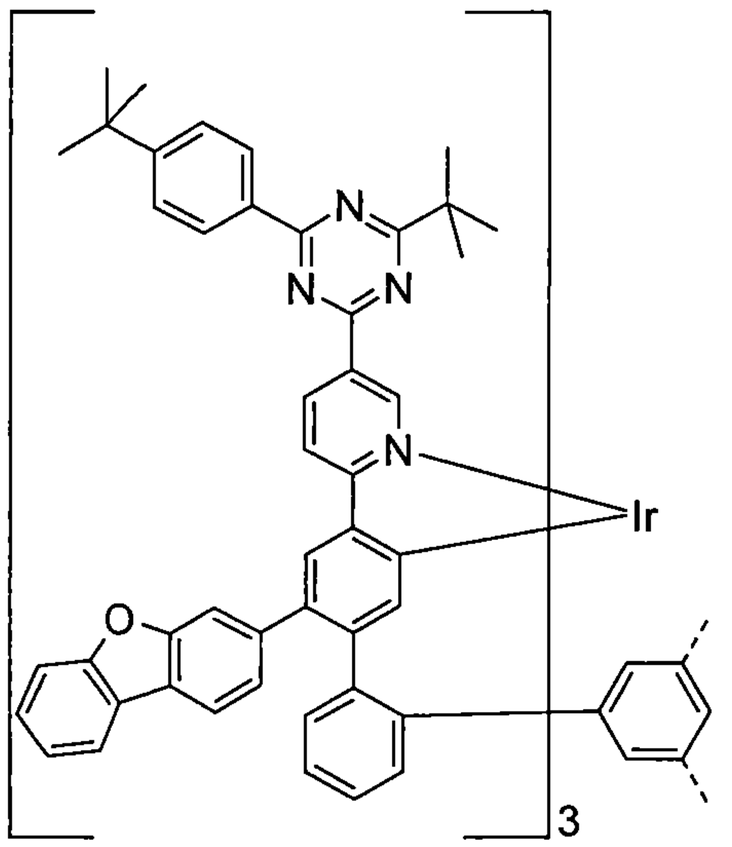
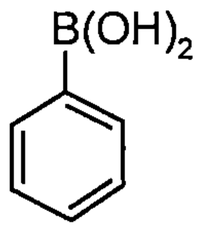
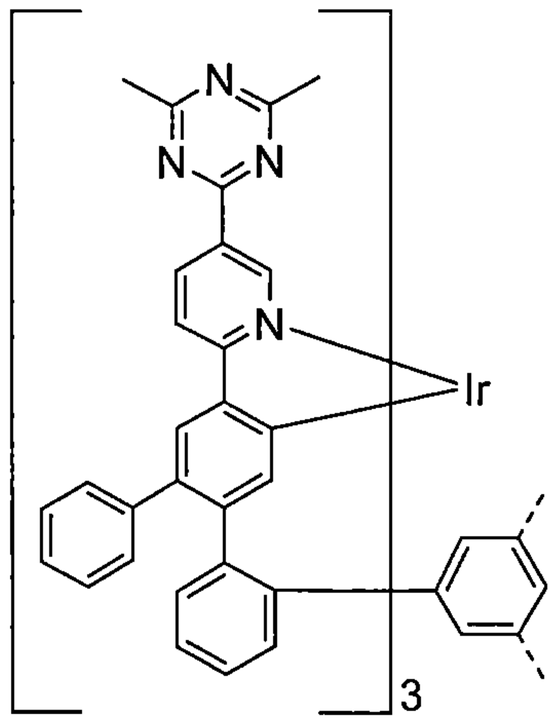
[0344] 使用 18.9 g(10.0 mmol)之 Ir(L1000-3Br)及 9.8 g(80.0 mmol)苯基硼酸[98-80-6]、19.1 g(90 mmol)磷酸三鉀(無水)、183 mg(0.6 mmol)三-鄰甲苯基膦[6163-58-2]、23 mg(0.1 mmol)乙酸鈀(II)、300 ml 甲苯、150 ml 乙醇及 150 ml 水、回流、24 小時。使用甲苯，於矽膠上進行層析分離二次，接著使用乙酸乙酯進行熱萃取五次。產量：9.8 g (5.2 mmol)，52%；純度：約 99.9%(根據 HPLC)。

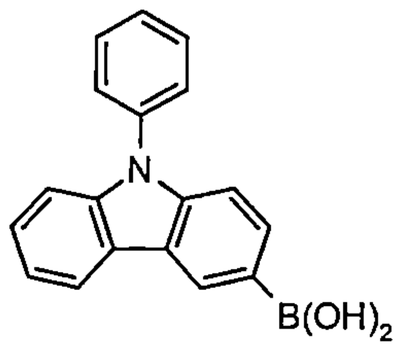
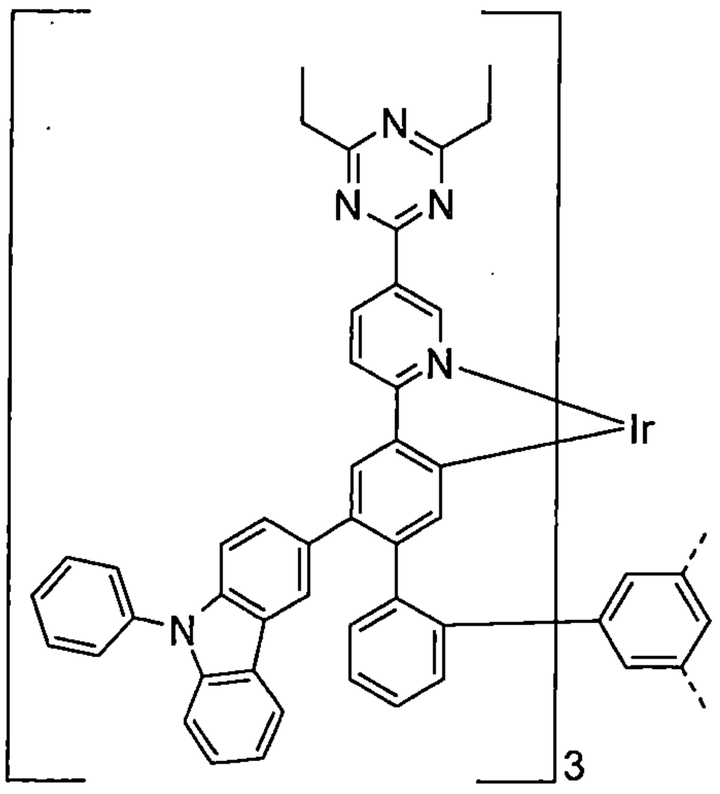
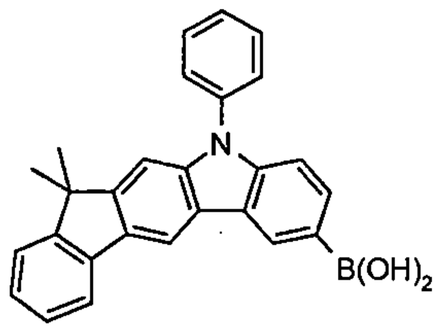
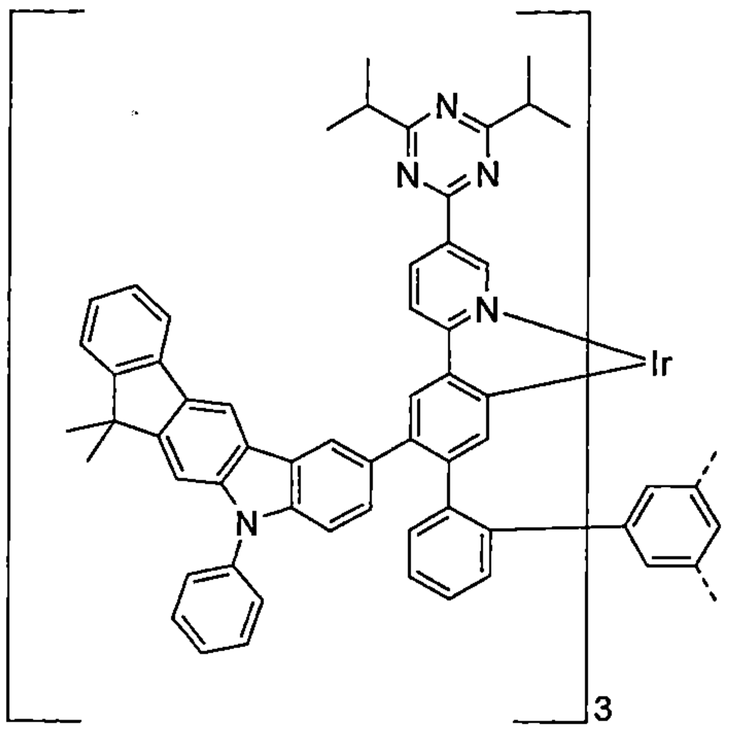
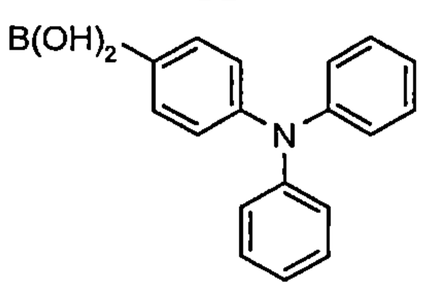
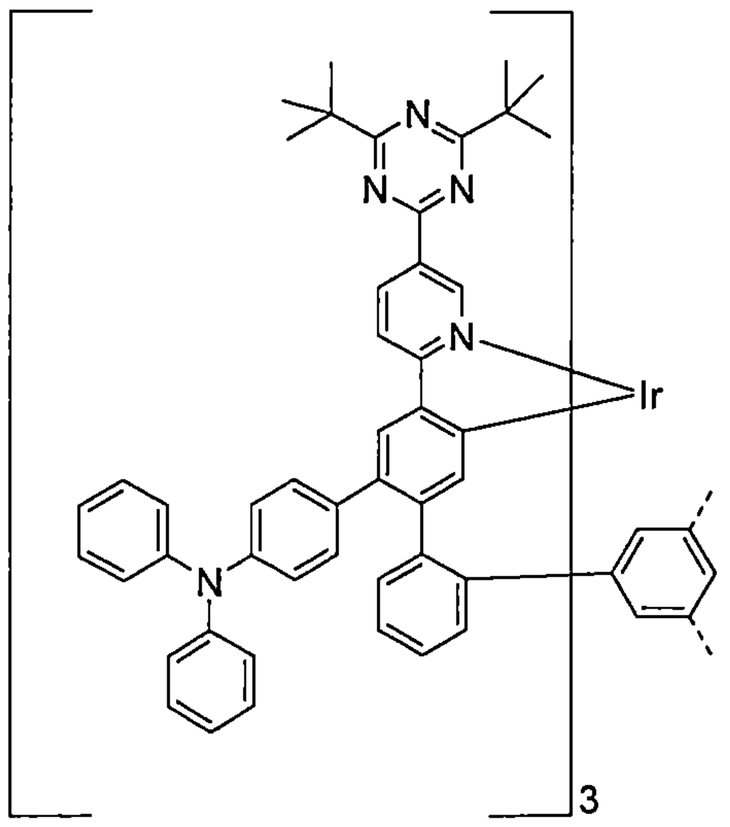
[0345] 依類似的方式，可製備得下列錯合物：

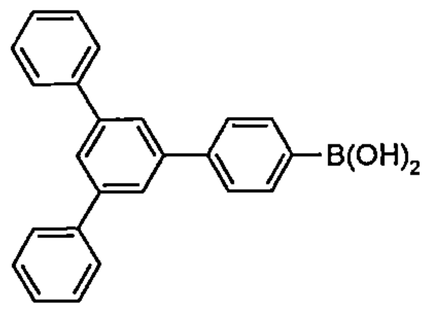
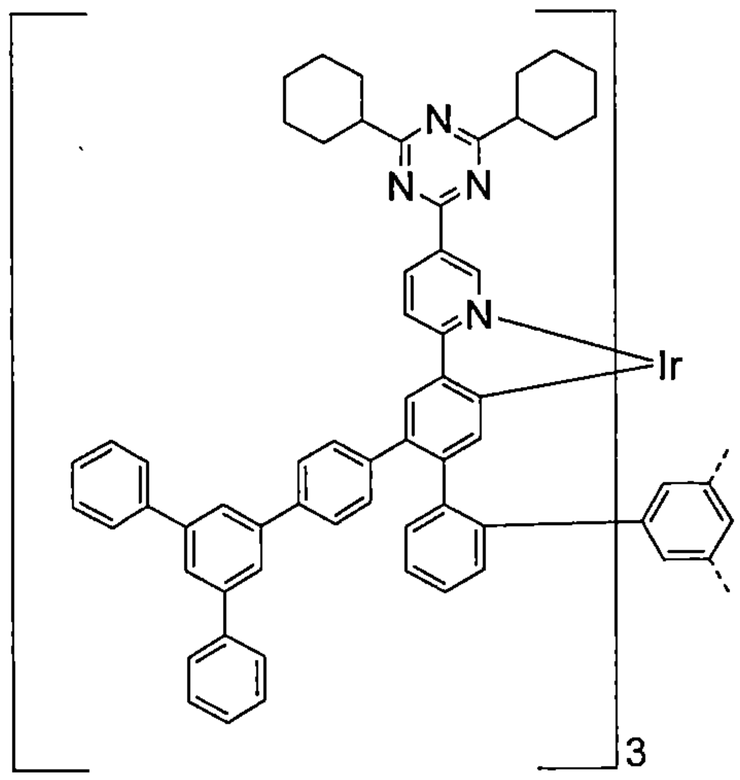
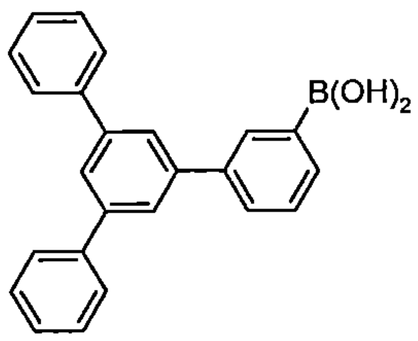
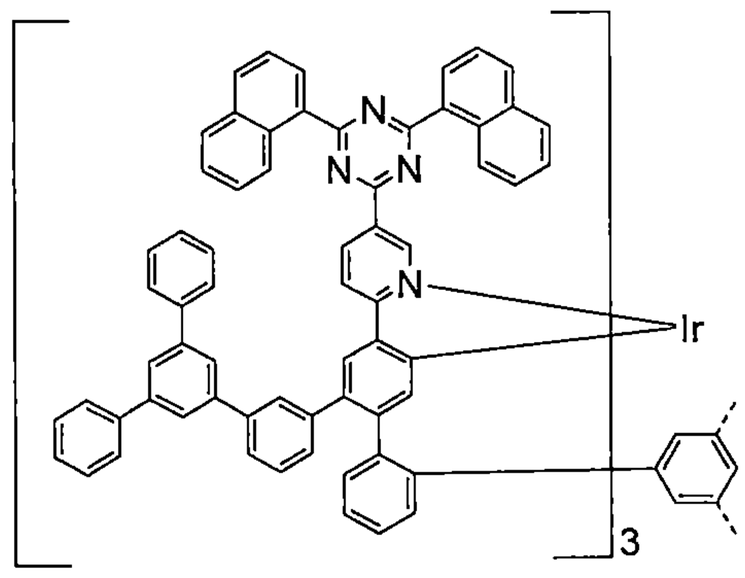
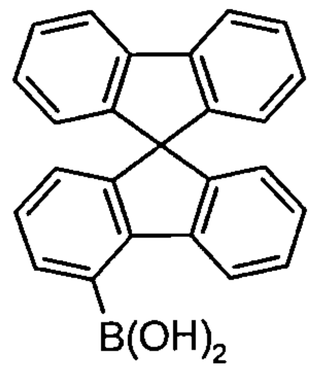
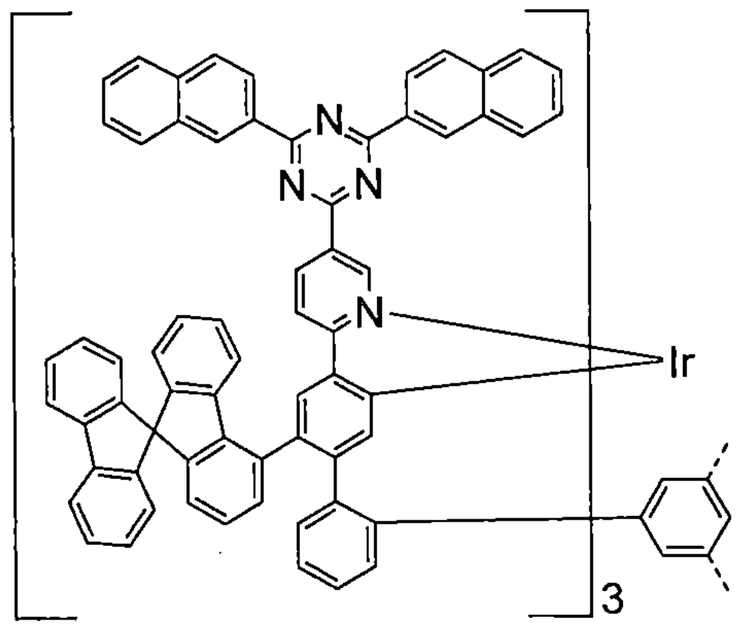
實施例	反應物 變型/ 反應條件 硼酸 熱萃取劑	銥錯合物	產量
Ir1001	Ir(L1000-3Br) A  [5122-95-2] 甲苯/庚烷 1:1		50%
Ir1002	Ir(L1000-3Br) A  [236389-21-2] 乙酸乙酯		42%
Ir1003	Ir(L1000-3Br) A  [100124-06-9] 乙酸乙酯		56%

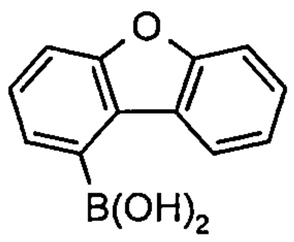
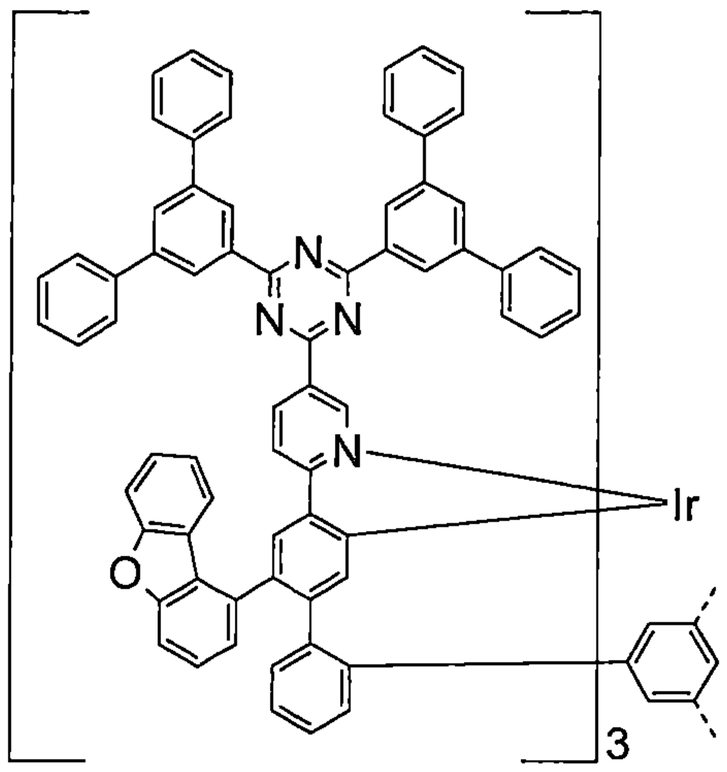
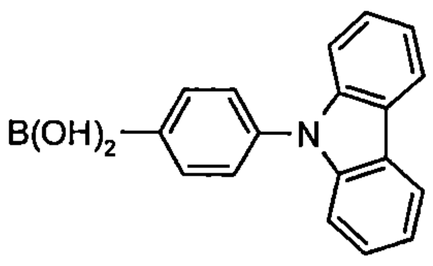
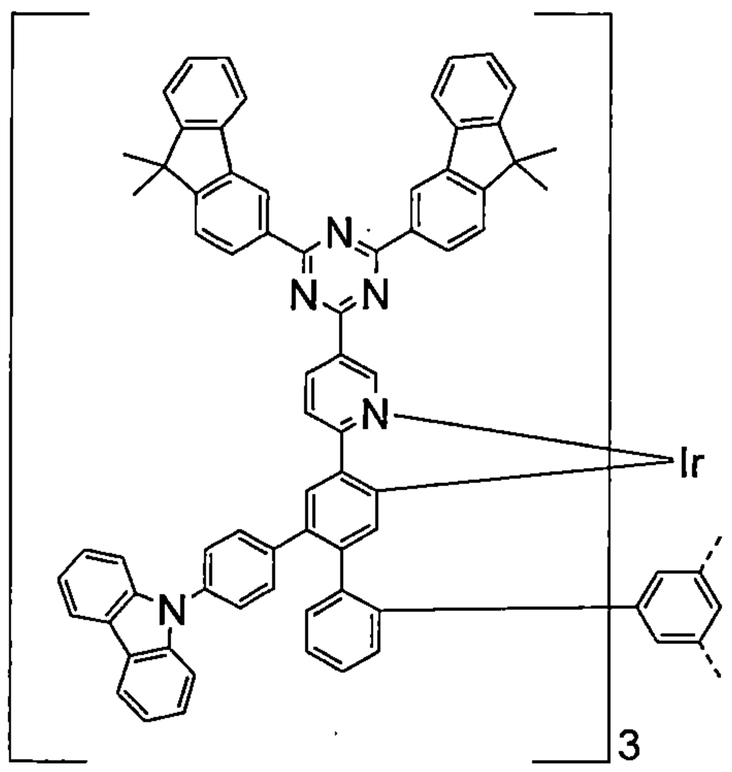
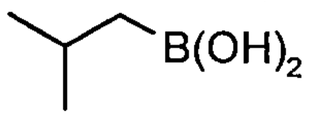
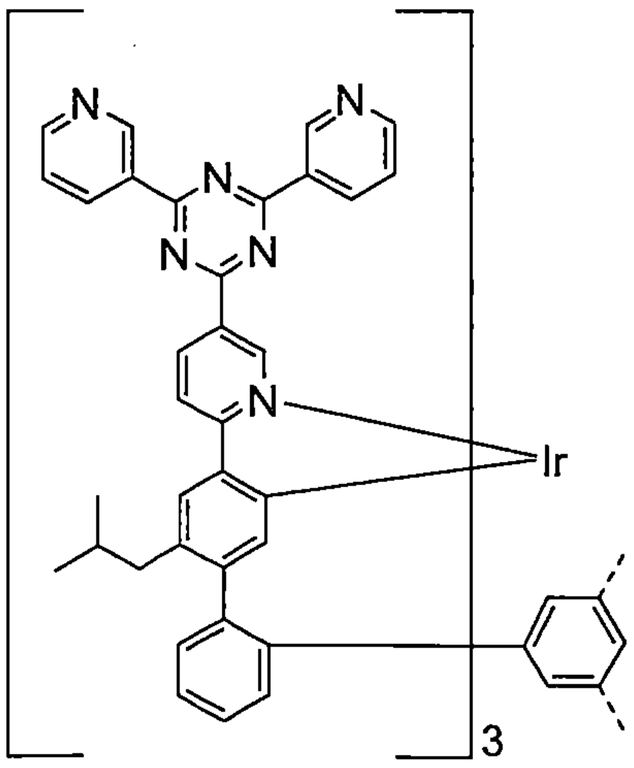
Ir1004	Ir(L1009-3Br) A  [98-80-6] 甲苯		45%
Ir1005	Ir(L1009-3Br) A  [1562418-16-9] 乙酸乙酯		20%
Ir1006	Ir(L1009-3Br) A  [123324-71-0] 甲苯/庚烷 2:1		39%

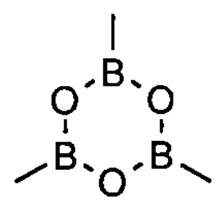
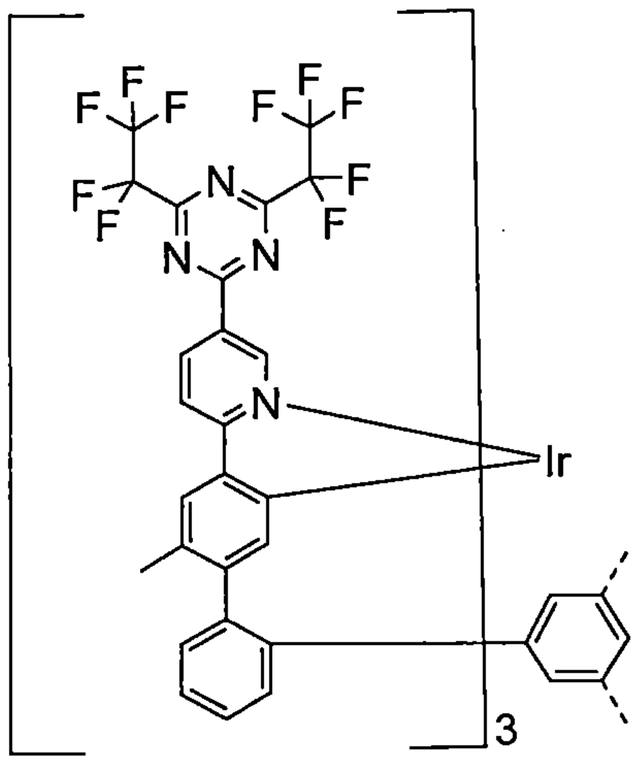
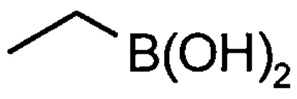
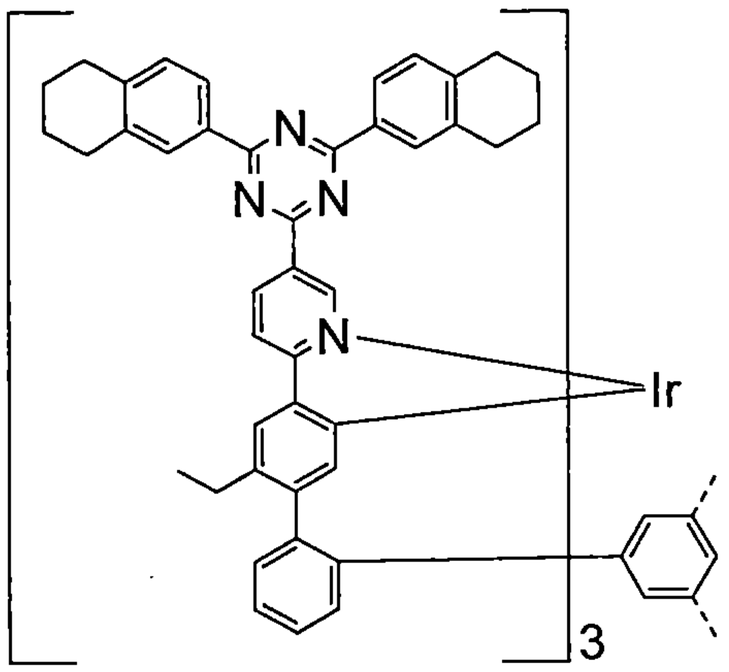
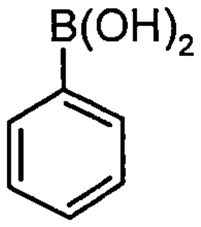
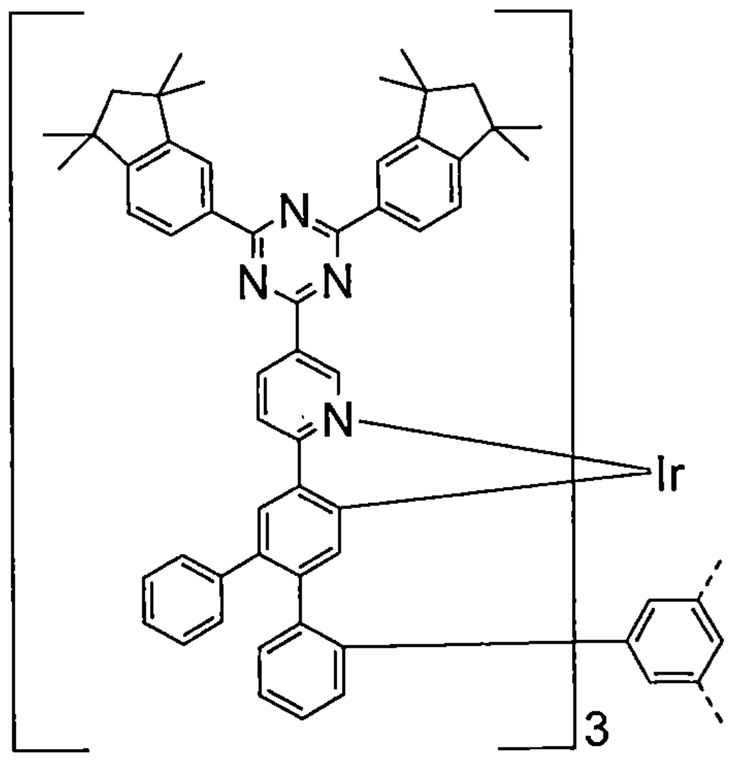
Ir1007	Ir(L1009-3Br) A  [333432-28-3] 甲苯		52%
Ir1008	Ir(L1001-3Br) A  [172975-69-8] 甲苯/庚烷 1:1		44%
Ir1009	Ir(L1001-3Br) A  [100379-00-8] 乙酸乙酯		55%

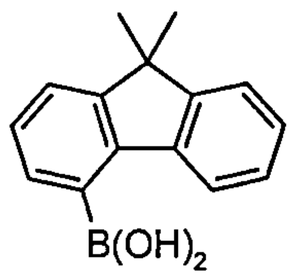
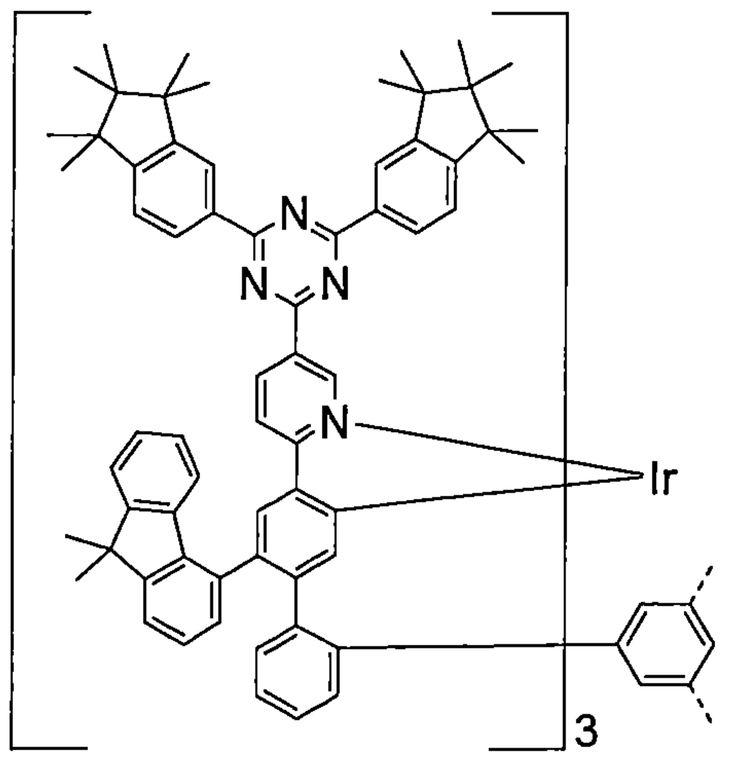
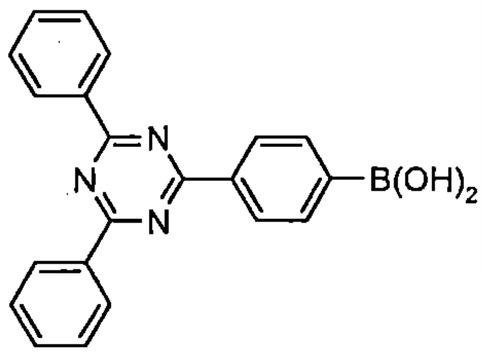
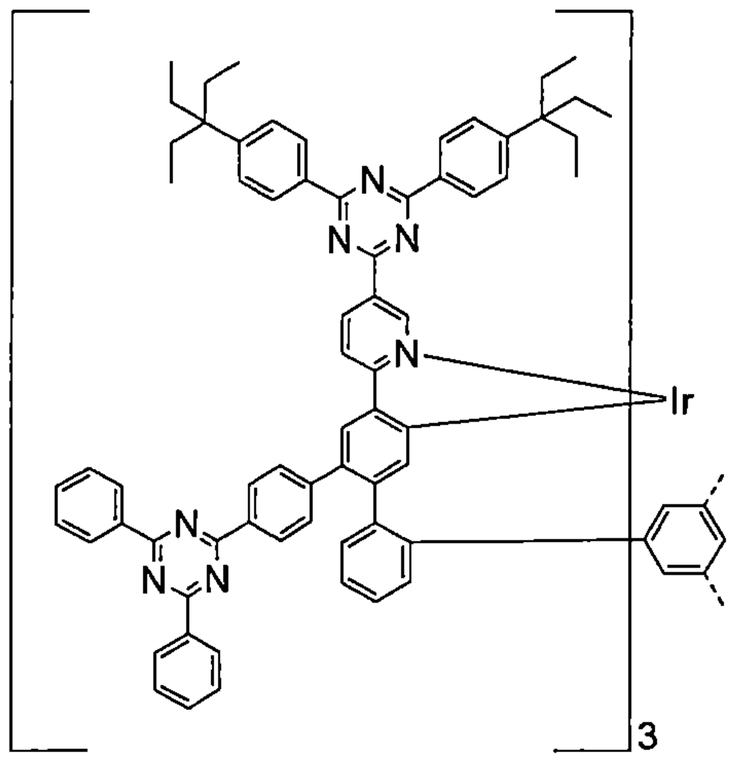
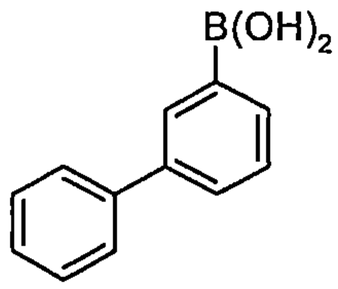
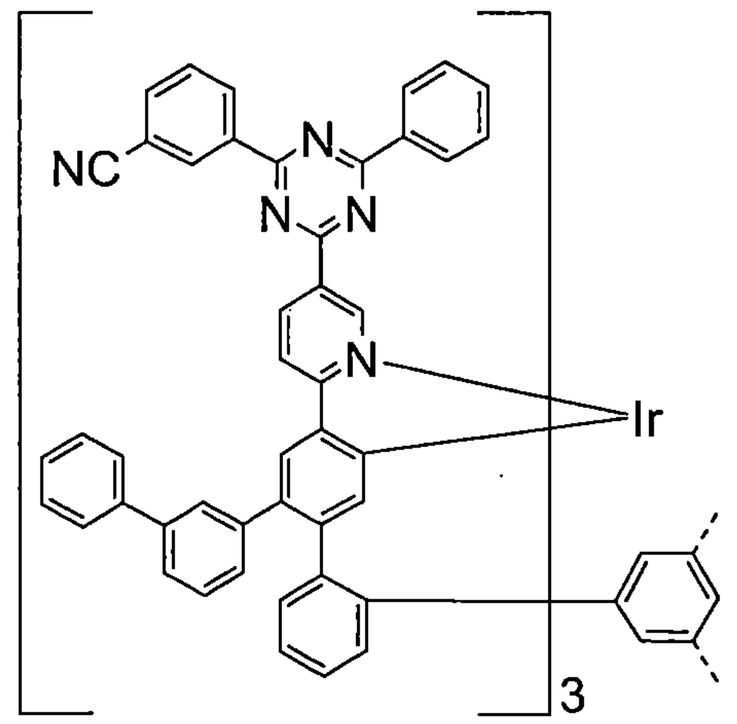
Ir1010	Ir(L1002-3Br) A  乙酸乙酯		35%
Ir1011	Ir(L1003-3Br) B $Pd(OAc)_2$/S-Phos 1:1.3, KF，二噁烷  [395087-89-5] 甲苯/庚烷 1:1		41%
Ir1012	Ir(L1004-Br) A  [98-80-6] 乙酸乙酯		56%

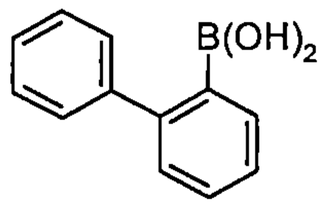
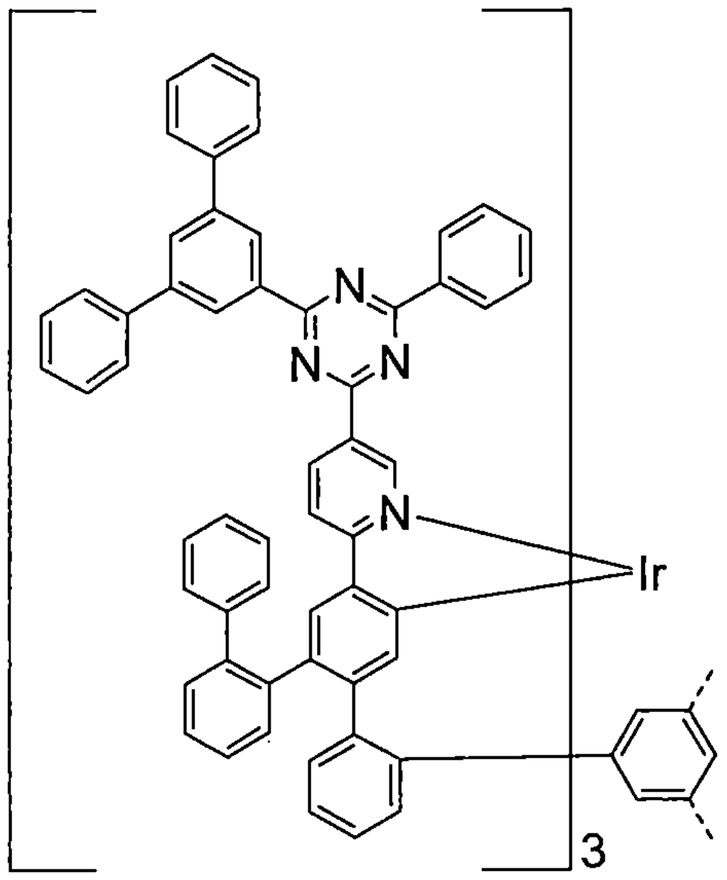
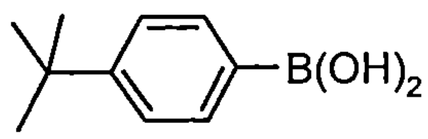
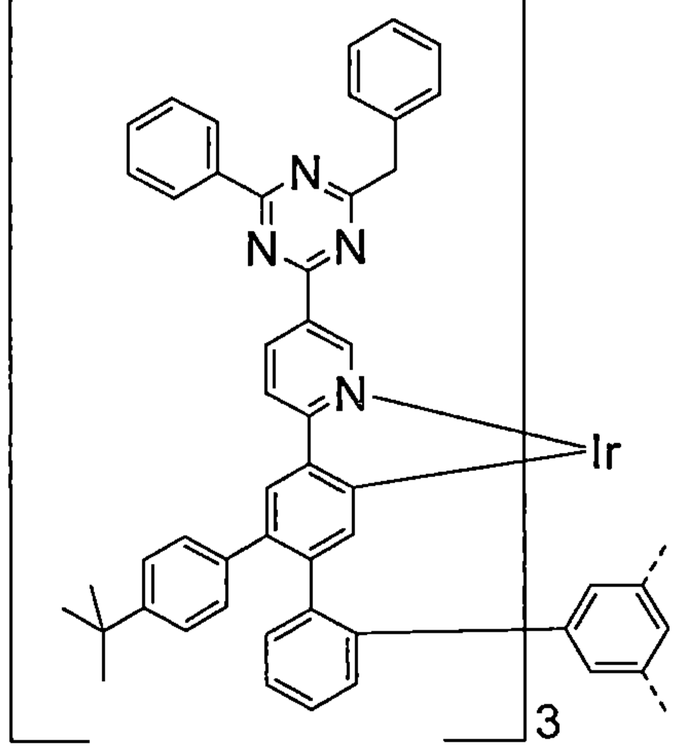
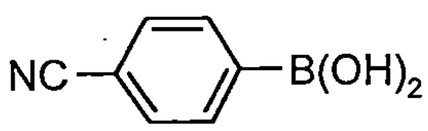
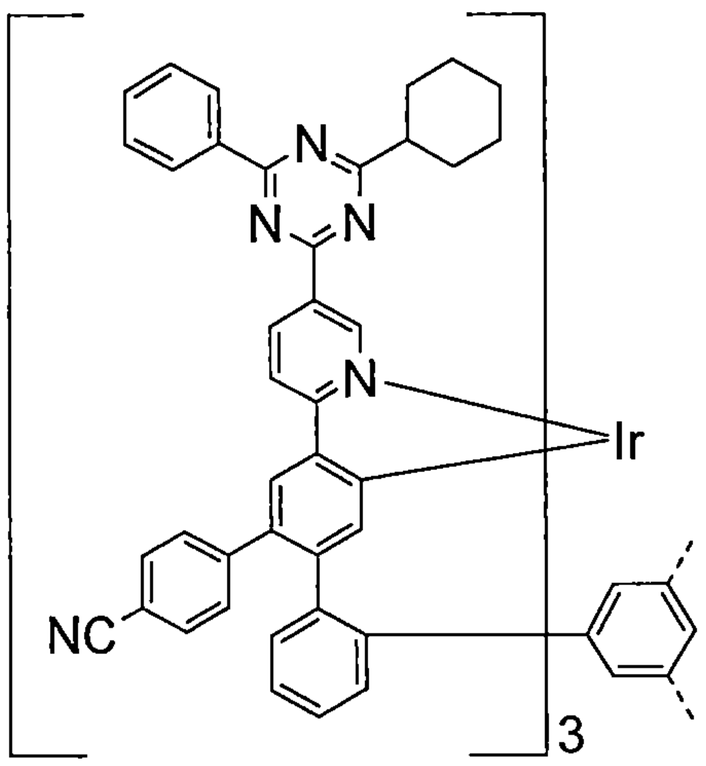
Ir1013	Ir(L1005-3Br) A  [854952-58-2] 乙酸乙酯		60%
Ir1014	Ir(L1006-3Br) A  [1379585-25-7] 甲苯		58%
Ir1015	Ir(L1007-3Br) A  [201802-67-7] 乙酸乙酯		60%

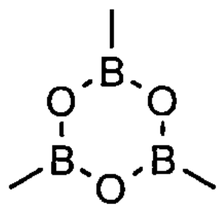
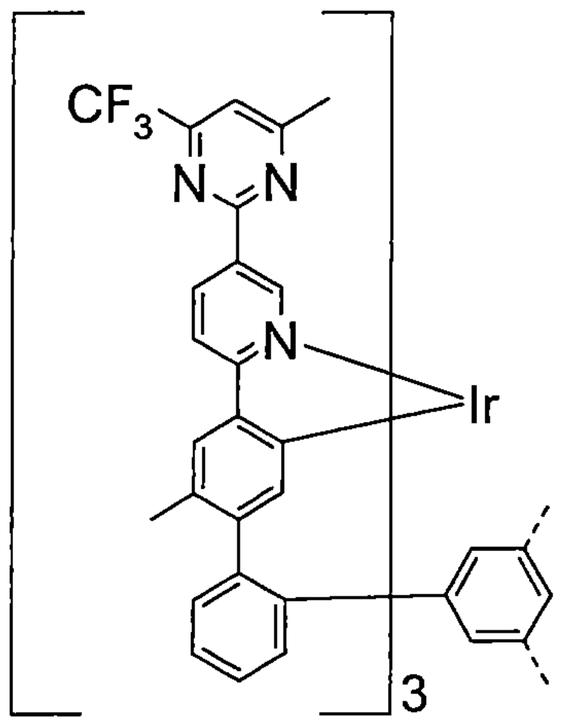
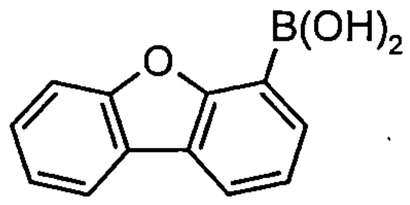
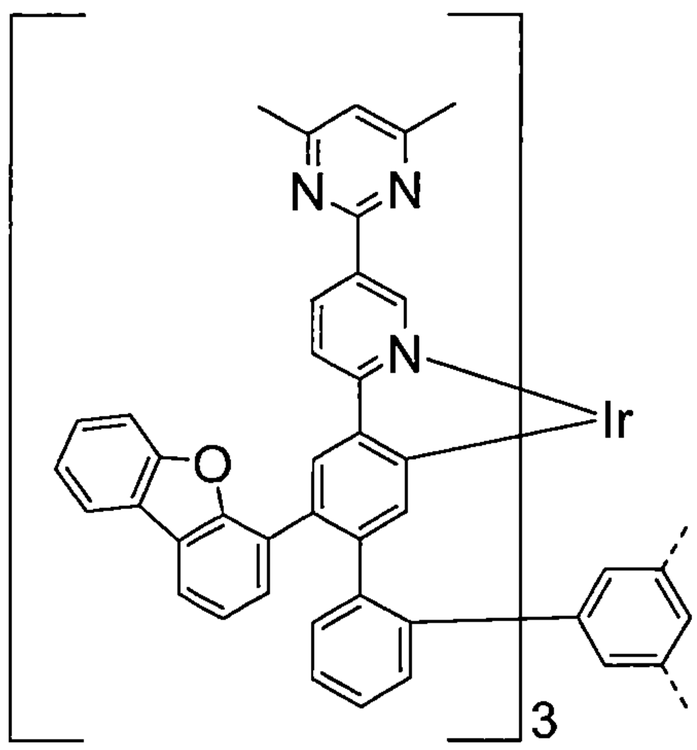
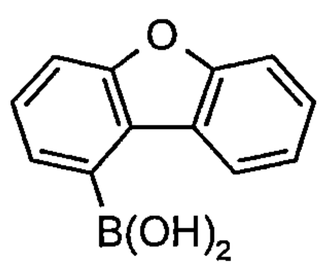
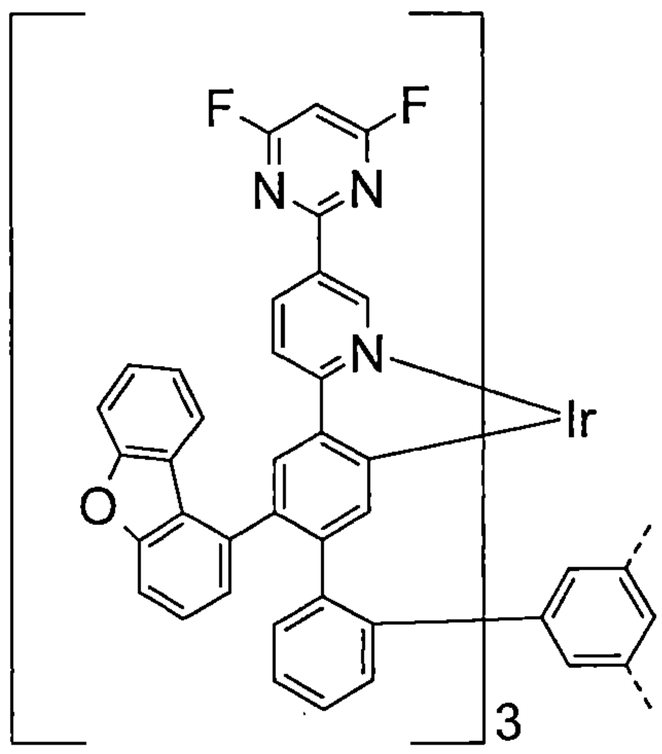
Ir1016	Ir(L1008-3Br) A  [491612-72-7] 甲苯		55%
Ir1017	Ir(L1010-3Br) A  [1233200-59-3] 乙酸乙酯		56%
Ir1018	Ir(L1011-3Br) A  [1421789-05-0] 甲苯		61%

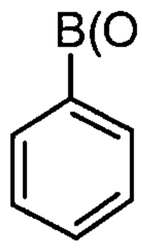
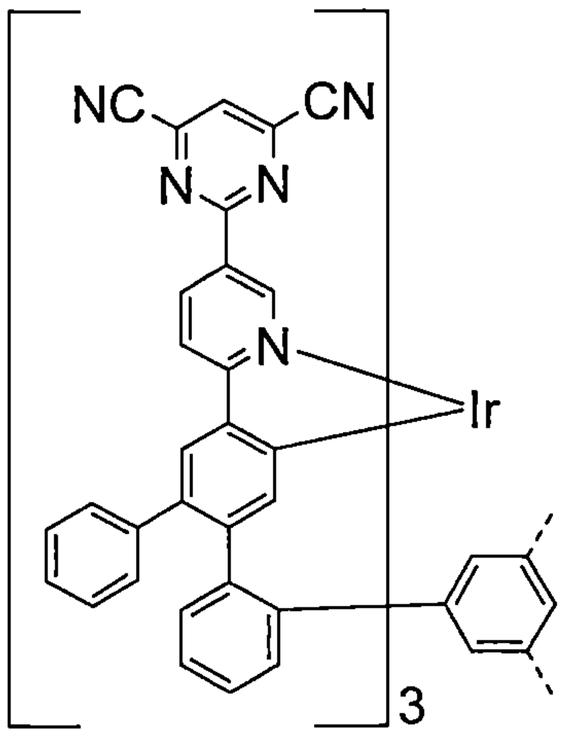
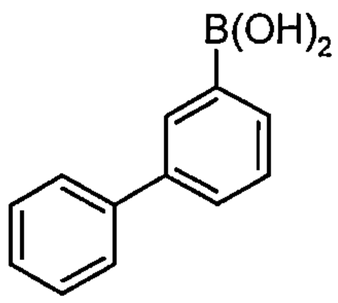
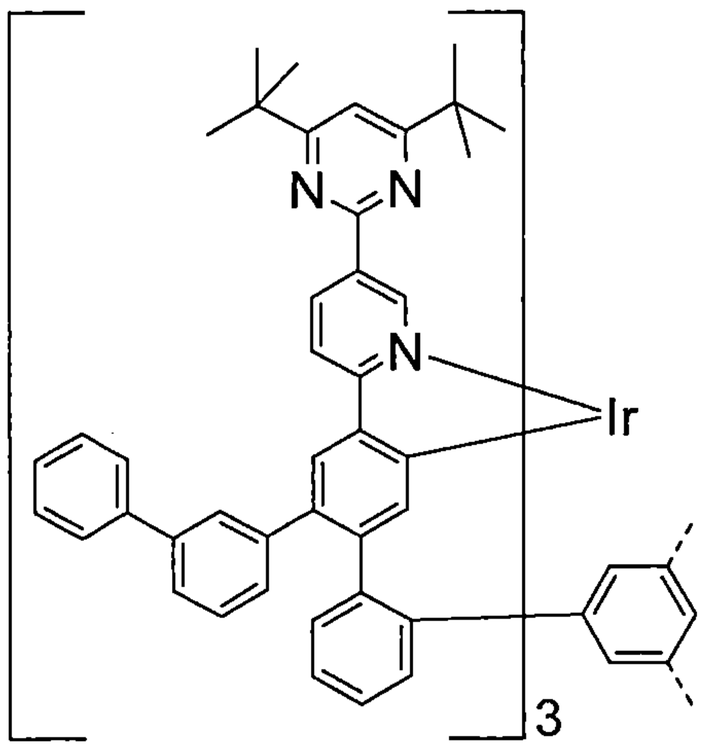
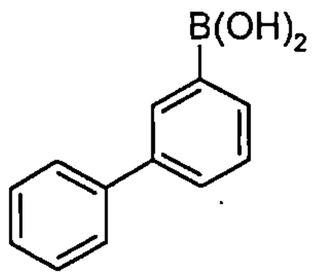
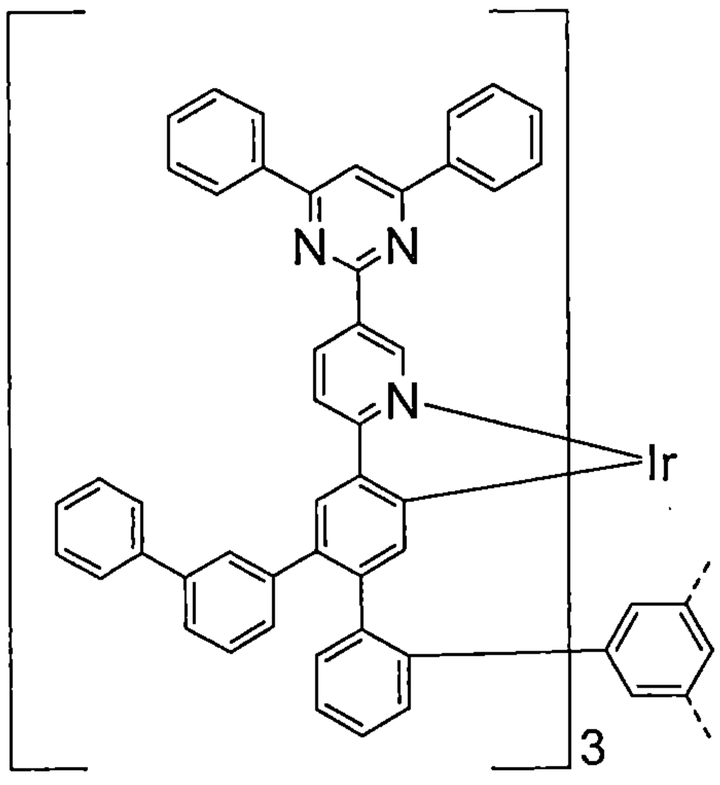
Ir1019	Ir(L1012-3Br) A  [162607-19-4] 甲苯		55%
Ir1020	Ir(L1013-3Br) A  [419536-33-7] 乙酸乙酯		50%
Ir1021	Ir(L1014-3Br) B $Pd(OAc)_2$/S-Phos 1:1.3, $CsCO_3$，甲苯  [84110-40-7] 甲苯/庚烷 2:1		28%

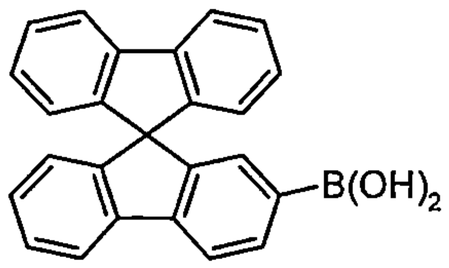
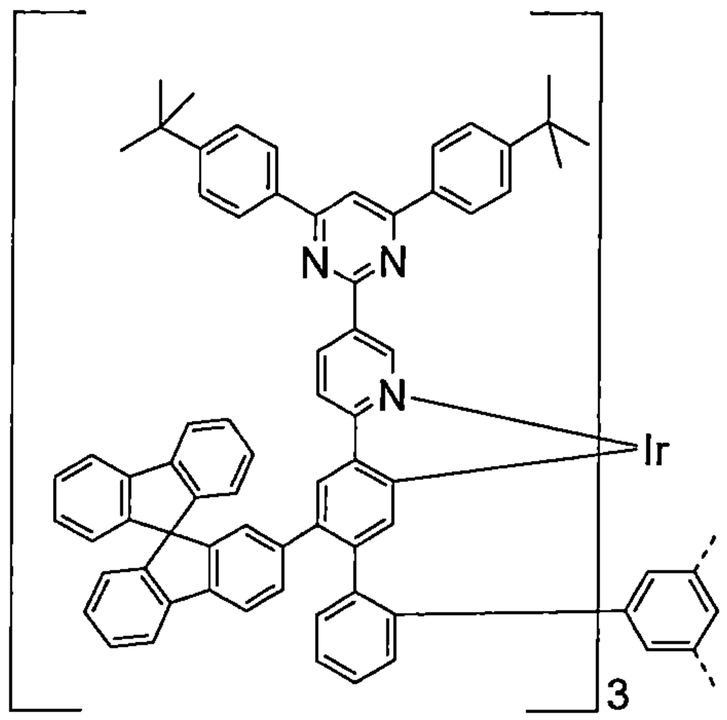
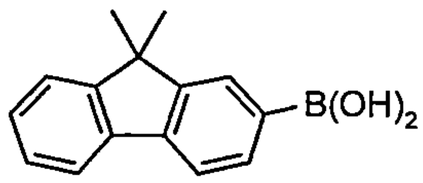
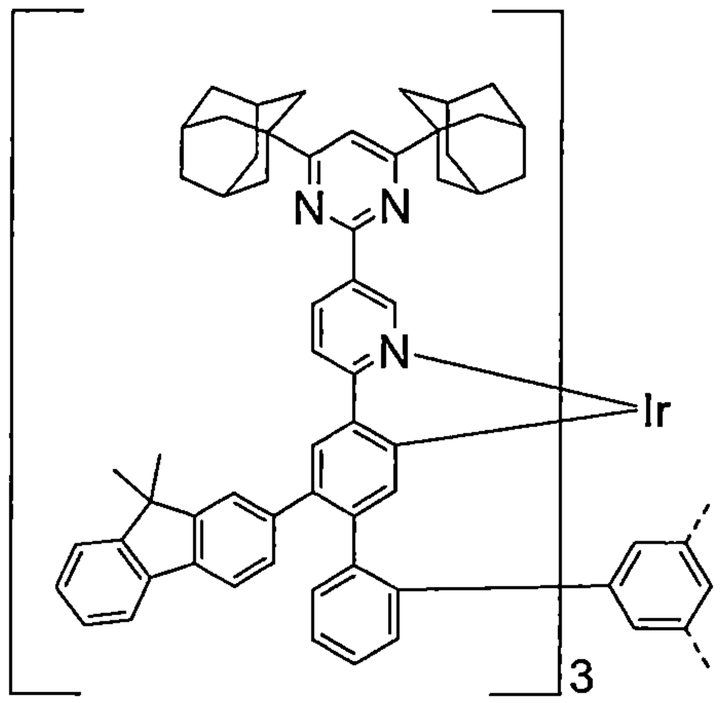
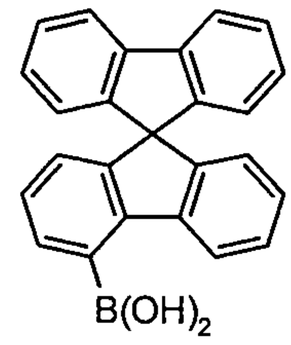
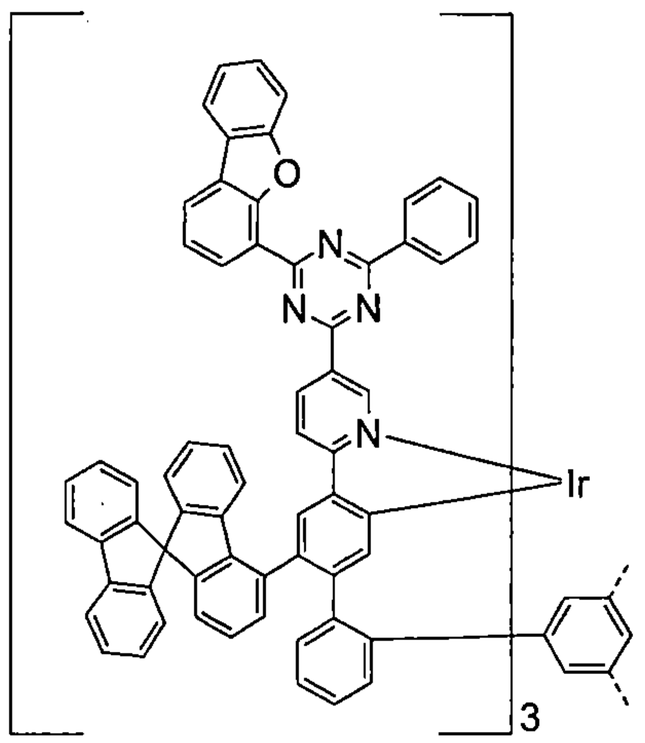
Ir1022	Ir(L1015-3Br) B $Pd(OAc)_2$/S-Phos 1:1.3, K_3PO_4 x 3 H_2O，甲苯  [823-96-1] 乙酸乙酯		16%
Ir1023	Ir(L1016-3Br) B $Pd(OAc)_2$/S-Phos, 1:1.3, $CsCO_3$，二噁烷  [4433-63-0] 甲苯/庚烷 5:1		20%
Ir1024	Ir(L1017-3Br) A  [98-80-6] 乙酸乙酯		60%

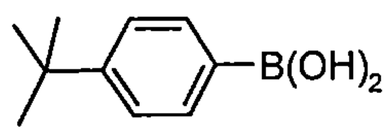
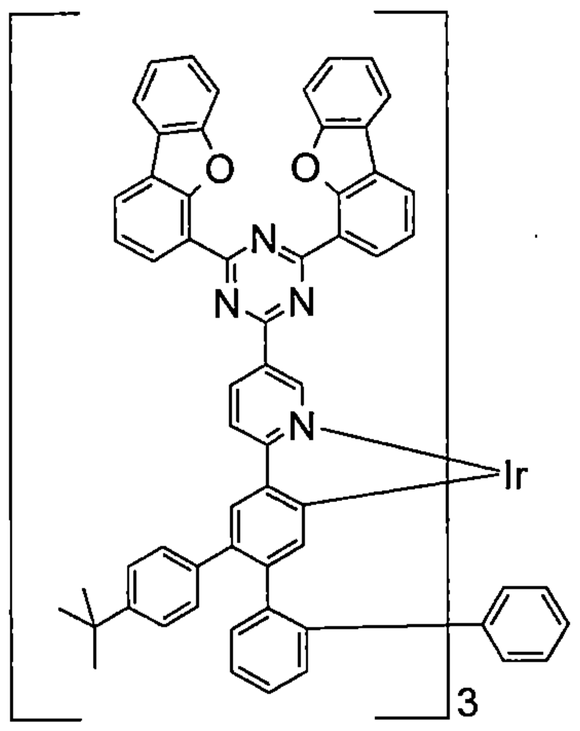
Ir1025	Ir(L1018-3Br) A  [1246022-50-3] 乙酸乙酯		50%
Ir1026	Ir(L1019-3Br) A  [1313018-07-3] 甲苯		41%
Ir1027	Ir(L1020-3Br) A  [5122-95-2] 甲苯		71%

Ir1028	Ir(L1021-3Br) A  [4688-76-0] 甲苯		14%
Ir1030	Ir(L1022-Br) A  [123324-71-0] 乙酸乙酯		45%
Ir1031	Ir(L1023-Br) A  [126747-14-6] 甲苯/庚烷 3:1		61%

Ir1032	Ir(L1024-3Br) B $Pd(OAc)_2$/S-Phos 1:1.3, K_3PO_4 x 3 H_2O，甲苯  [823-96-1] 乙酸乙酯		27%
Ir1033	Ir(L1025-3Br) A  [100124-06-9] 甲苯		50%
Ir1034	Ir(L1026-3Br) A  [162607-19-4] 乙酸乙酯		40%

Ir1035	Ir(L1027-3Br) A  [98-80-6] 甲苯		50%
Ir1036	Ir(L1028-3Br) A  [5122-95-2] 乙酸乙酯		67%
Ir1037	Ir(L1029-3Br) A  [5122-95-2] 甲苯		70%

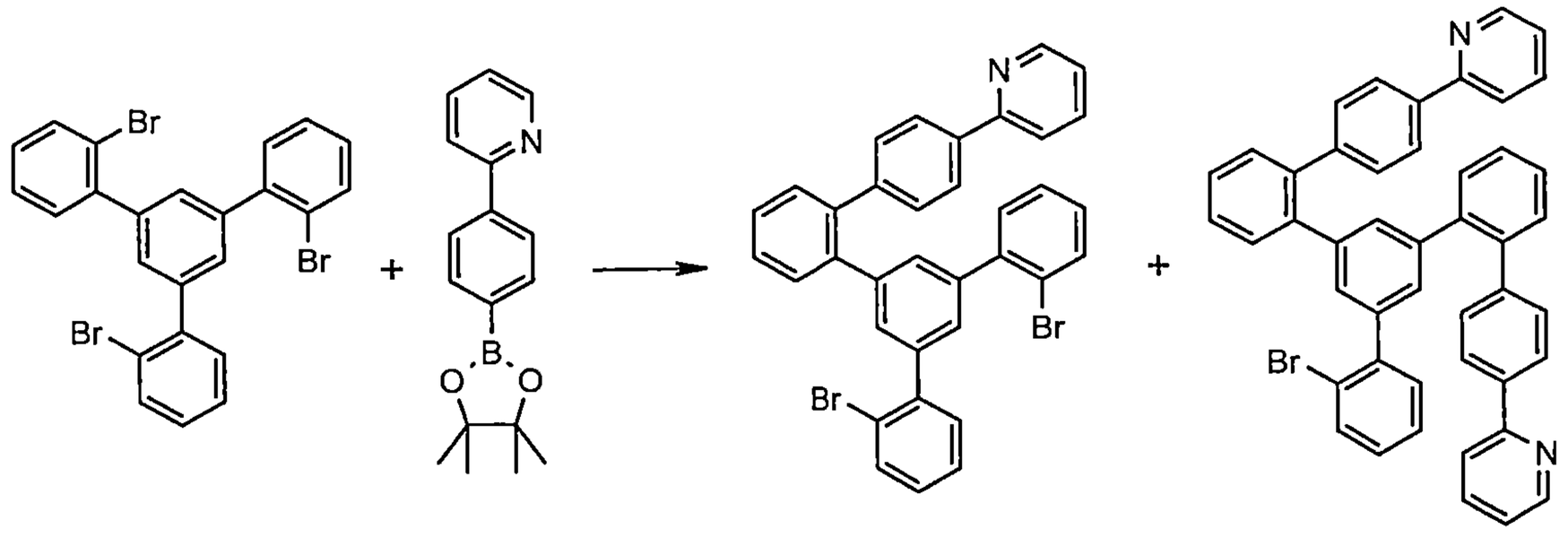
Ir1038	Ir(L1030-3Br) A  [236389-21-2] 乙酸乙酯		40%
Ir1039	Ir(L1031-3Br) A  [333432-28-3] 甲苯/庚烷 3:1		61%
Ir1040	Ir(L1032-3Br) A  [1421789-05-0] 甲苯		88%

Ir1041	Ir(L1033-3Br) A  [123324-71-0] 甲苯		38%

H:不對稱配位基的合成：

第一個變型：

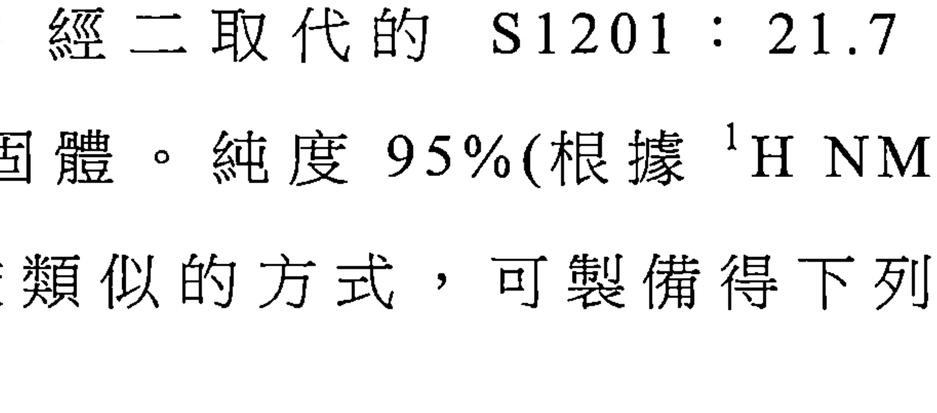
實施例 S1200 及 S1201：續接層析分離的鈴木偶合反應

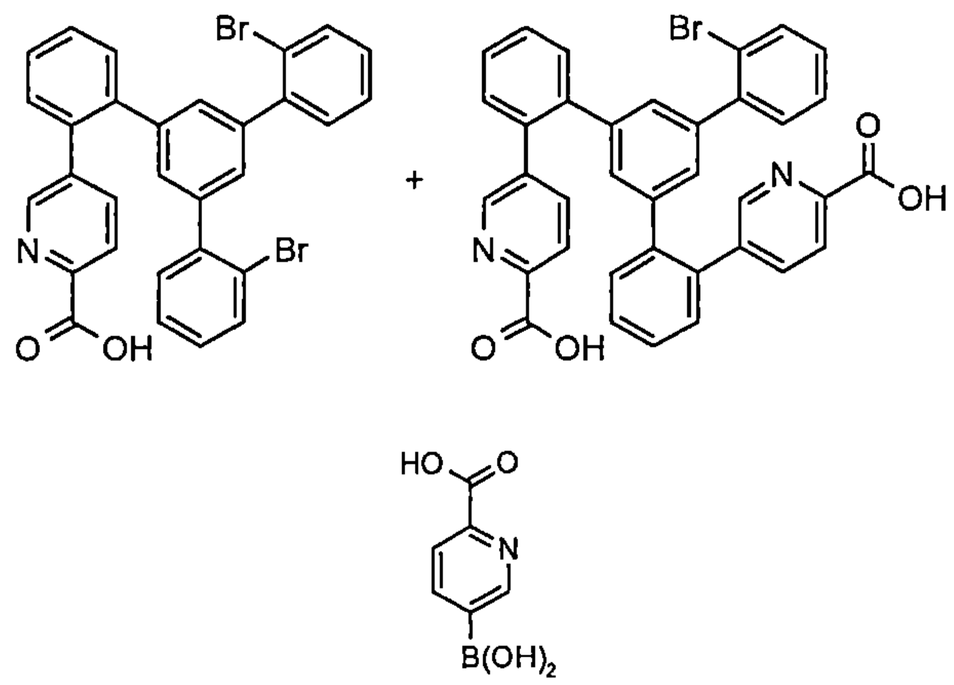


[0346] 將 50 g 之 1,3,5-參(2-溴苯基)苯(92.1 mmol) [380626-56-2]、51.8 g 之 2-[4-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷-2-基)苯基]吡啶(184.2 mmol) [908350-80-1]及 84.0 g 之氟化銫(553 mmol)稱量於裝備有回流冷凝器、氬氣圍包、精密玻璃攪拌棒及內部溫度計的 2L 四頸燒瓶內，用氬氣將該燒瓶惰性化，然後添加 1000 ml 二乙二醇

二甲醚且添加 100 g 玻璃珠(直徑 3 mm)。用氬氣將該反應混合物惰性化 15 分鐘，然後添加 3.2g 之氯化雙(三苯基膦)鈀(II) (4.6 mmol) [13965-03-2]。冷卻後，在旋轉式蒸發器上，於約 10 毫巴及 80℃的浴溫下，藉由旋轉式蒸發，將溶劑實質地去除，並且藉由使用 500 ml 甲苯及 500 ml 水於分液漏斗內進行的萃取，對殘留物進行一般性後續處理。用 200 ml 甲苯萃取水相一次，然後用 300 ml 水清洗合併的有機相一次，用 150 ml 飽和氯化鈉溶液清洗一次並且令其經硫酸鈉乾燥，於減壓下，將溶劑移除。於矽膠上，對殘留物進行層析。梯度洗提：洗提劑：甲苯 98%/乙酸乙酯 2%。產量：經單取代的產物 S1200：11.9 g (19.3 mmol)，21%，呈黃色固體。純度 95%(根據 ^{1}H NMR)。產量：經二取代的 S1201：21.7 g(31.3 mmol)，34%，呈棕色固體。純度 95%(根據 ^{1}H NMR)。

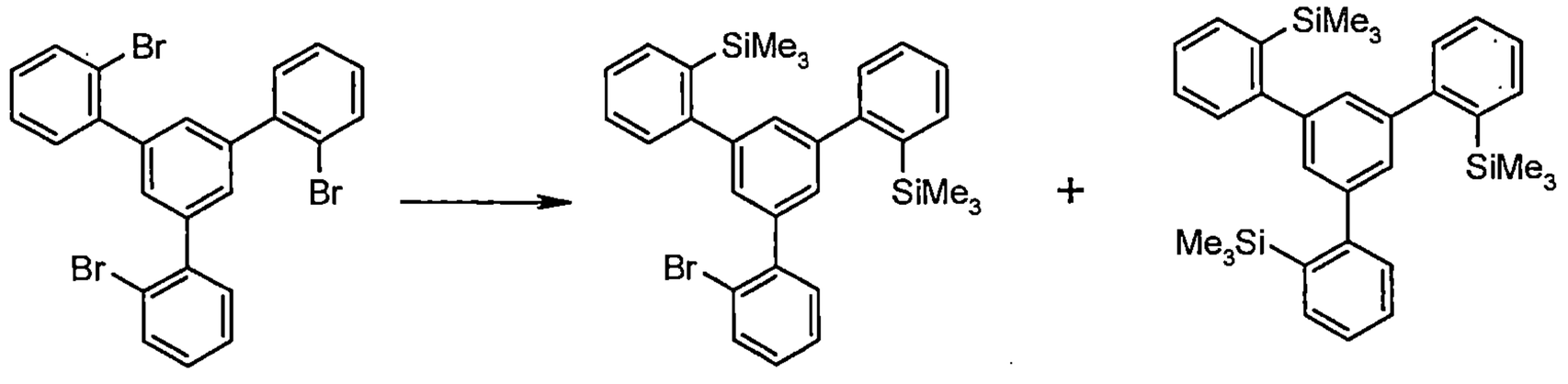
[0347] 依類似的方式，可製備得下列合成子：

實施例	產物 硼酸/酯	產率
S1204/S1205	 S1136	18%/32%

S120 6/S1 207	 [913836-11-0]	15%/ 28%

第二個變型：

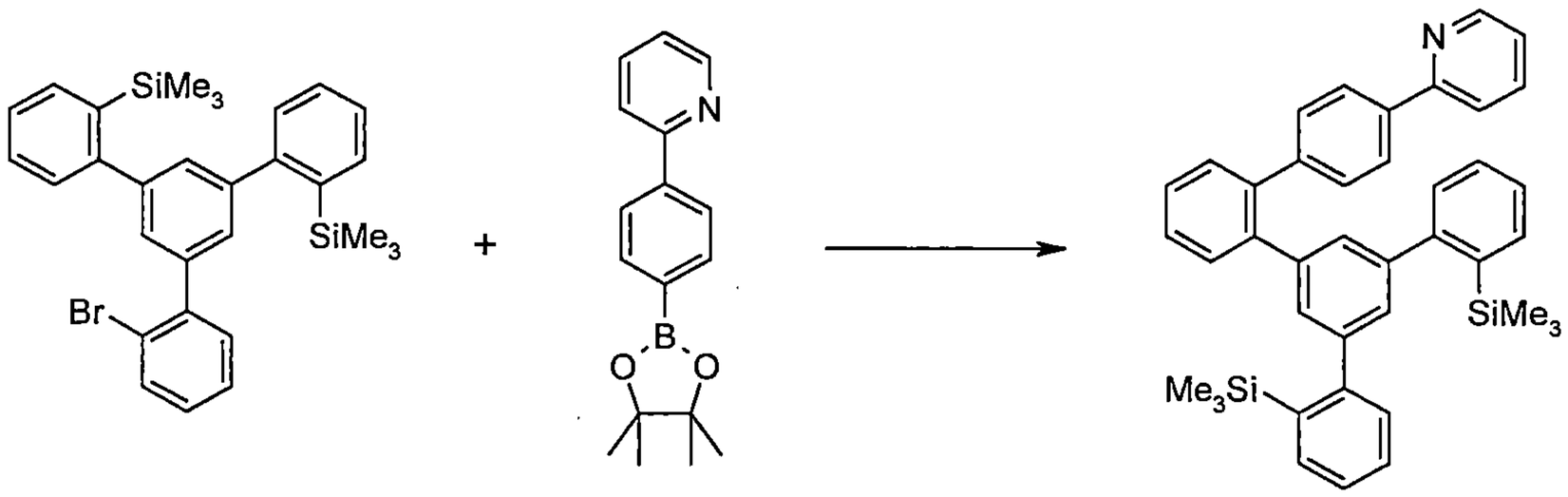
實施例 S1202：1,3,5-參(2-溴苯基)苯的矽烷化



[0348] 於裝備有精密玻璃攪拌棒、內部溫度計及氬氣圍包的 2L 四頸燒瓶中，將 50 g 之 1,3,5-參(2-溴苯基)苯(92.1 mmol) [380626-56-2]溶於 1000 ml 之無水 THF 中並且於丙酮/乾冰浴中，予以冷卻至-78℃。然後，以內部溫度不超過-65℃的方式，逐滴將 92.1 ml 之正丁基鋰(230.3 mmol)添加於正己烷所形成 2.5 mol/l 溶液[109-72-8]。於此溫度下，將該混合物攪拌另外 1 小時。接著，經由滴液漏斗，快速添加 30.5 ml 氯基三甲基矽烷(239.5

mmol) [75-77-4](於 300 ml 無水 THF 中)，於-78℃下，將該反應混合物攪拌另一小時，然後令其逐漸解凍至室溫，歷時一整夜。逐滴地緩慢添加 20 ml 甲醇。接著，將該反應混合物轉移至分液漏斗並且藉由使用 1000 ml 乙酸乙酯及 1000 ml 水萃取，進行一般性後續處理。再次用 500 ml 乙酸乙酯萃取水相，並且用 500 ml 水及 250 ml 飽和氯化鈉溶液清洗合併的有機相，令其經硫酸鈉乾燥並且藉由旋轉式蒸發，濃縮至乾。得到一黃色油狀物，其自未進一步純化的情況下，於下一個階段進行轉化。產量：43.1 g，根據 NMR，其中有約 60%係有 2 倍 TMS 取代的產物，且有約 40%的產物有 3-倍 TMS 取代。

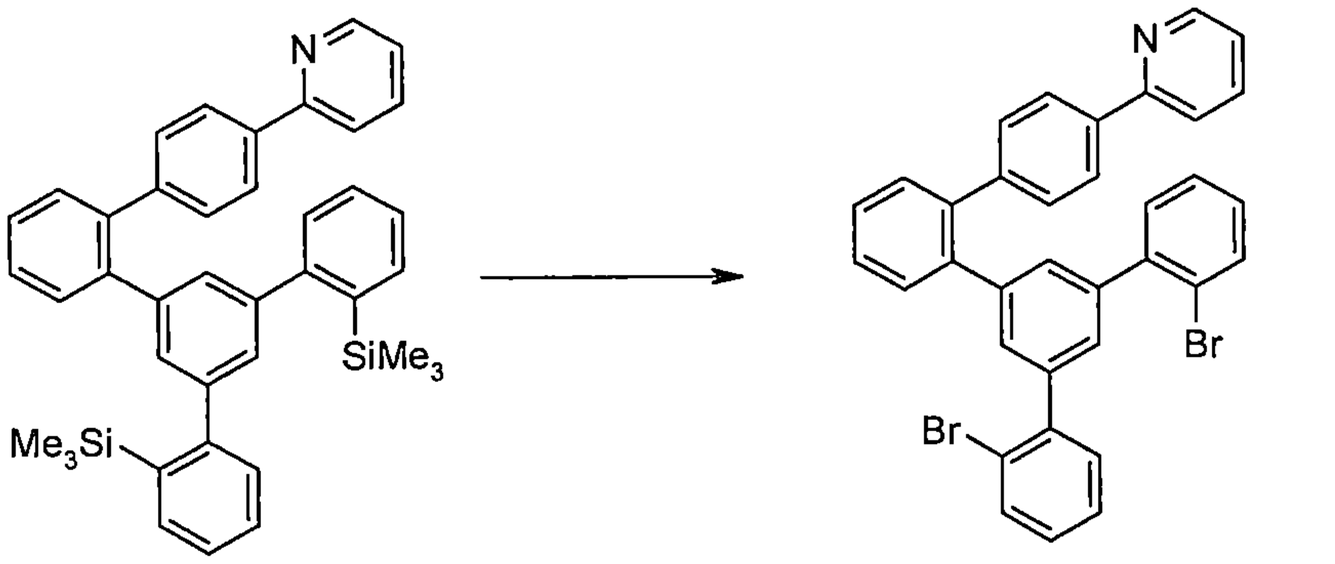
實施例 S1203：矽烷化溴苯基苯的鈴木偶合反應



[0349] 將 40.0 g S1202(其中有 24 mmol 係[2-[3-(2-溴苯基)-5-(2-三甲基矽基苯基)苯基]苯基]三甲基矽烷)、16.2 g 之 2-[4-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼雜環戊烷-2-基)苯基]吡啶(57.6 mmol) [908350-80-1]、7.6 g (72

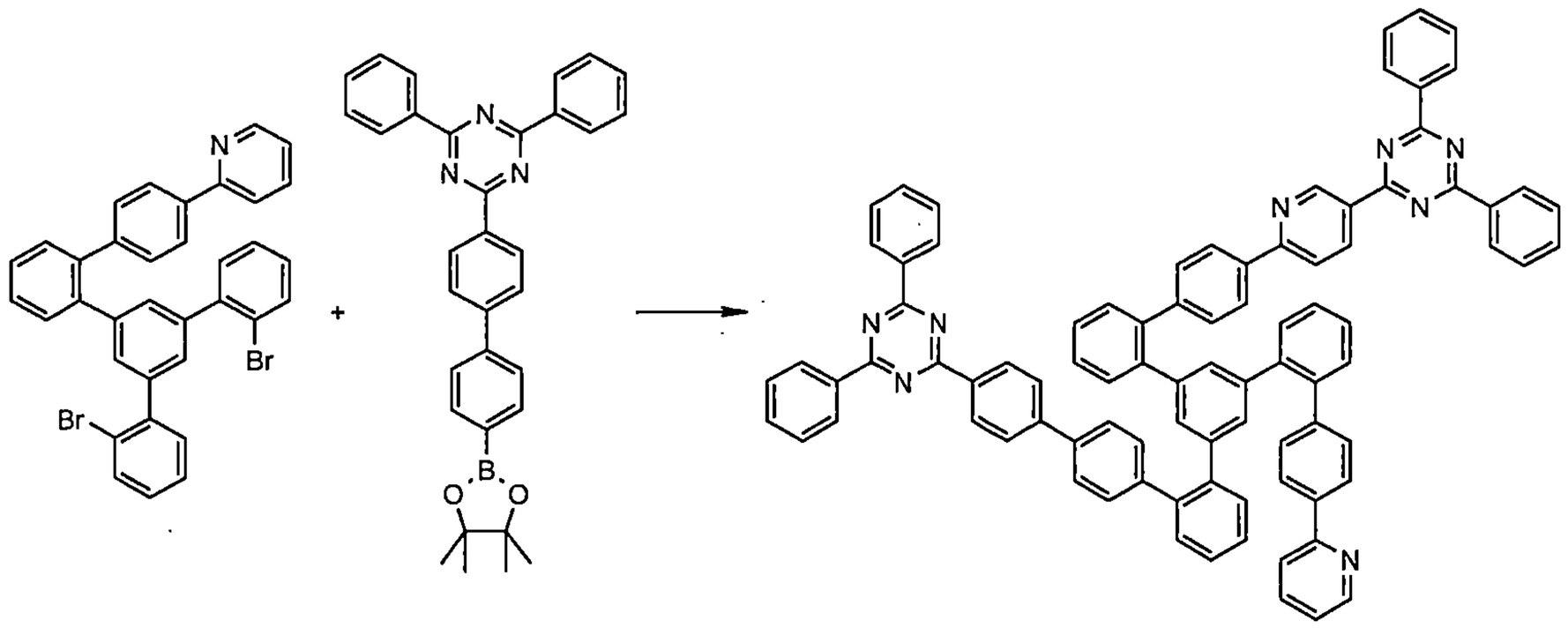
mmol)之碳酸鈉、567 mg(2.2 mmol)三苯基膦[603-35-0]及162 mg (0.72 mmol)之乙酸鈀(II) [3375-31-3]稱量於裝備有回流冷凝器、精密攪拌棒、加熱浴及氬氣接頭的 1L 四頸燒瓶內，並且添加 200 ml 甲苯、100 ml 乙醇及 100 ml 水。用氬氣將該反應混合物惰性化並且於回流下攪拌 24 小時。冷卻後，移出有機相，用 100 ml 甲苯萃取水相一次，並且用 200 ml 水清洗合併的有機相一次，用 100 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次，並且令其於旋轉式蒸發器上，濃縮至 50 ml。於矽膠上，對所得到的溶液進行層析。梯度洗提洗提劑：庚烷 > 庚烷/二氯甲烷 1：1。藉由旋轉式蒸發，將產物級份濃縮，將 100 ml 正庚烷添加至此等所得到的粉紅色油狀物，並且於室溫下，將該混合物攪拌一整夜。抽氣過濾出沉澱的固體並且用 20 ml 正庚烷清洗二次。得到一白色固體。產量：11.6 g(19.2 mmol)，80%；純度：98%(根據 ^{1}H NMR)。

實施例 S1200：S1203 的溴化



[0350] 於裝備有磁性攪拌棒及氬氣圍包的 500 ml 二頸燒瓶內，將 11.5 g S1203 (19.0 mmol)溶於 180 ml 二氯甲烷並且於冰/水浴中，予以冷卻至 0℃。於滴液漏斗內，將 2.5 ml 溴(49.4 mmol)與 100 ml 二氯甲烷混合，然後緩慢地逐滴添加。在添加結束後，去除冰/水浴並且於室溫下，將該反應混合物攪拌另外 6 小時。然後，逐滴添加 20 ml 飽和的亞硫酸鈉溶液，50 ml 飽和的碳酸氫鈉溶液以及 3 ml 之 20%(w/w)氫氧化鈉溶液。將該反應混合物轉置於分液漏斗內，並且移出有機相，用 100 ml 水清洗 5 次且用 50 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗二次，令其經硫酸鈉乾燥並且於減壓下濃縮。得到一黃色固體。產量：9.4 g(15.2 mmol)，80%；純度：95%(根據 ^{1}H NMR)。

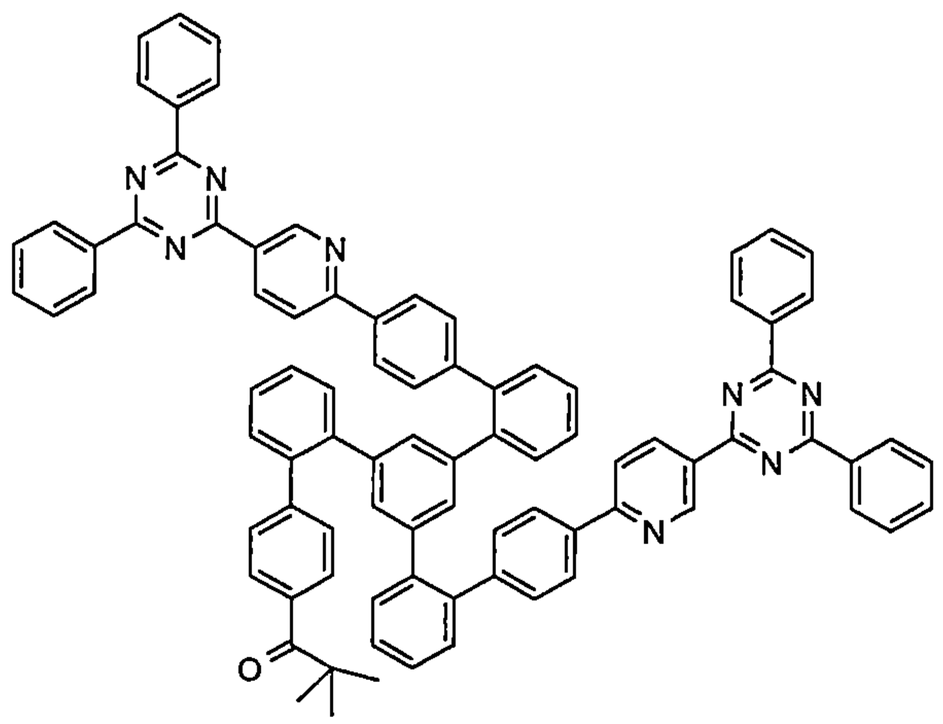
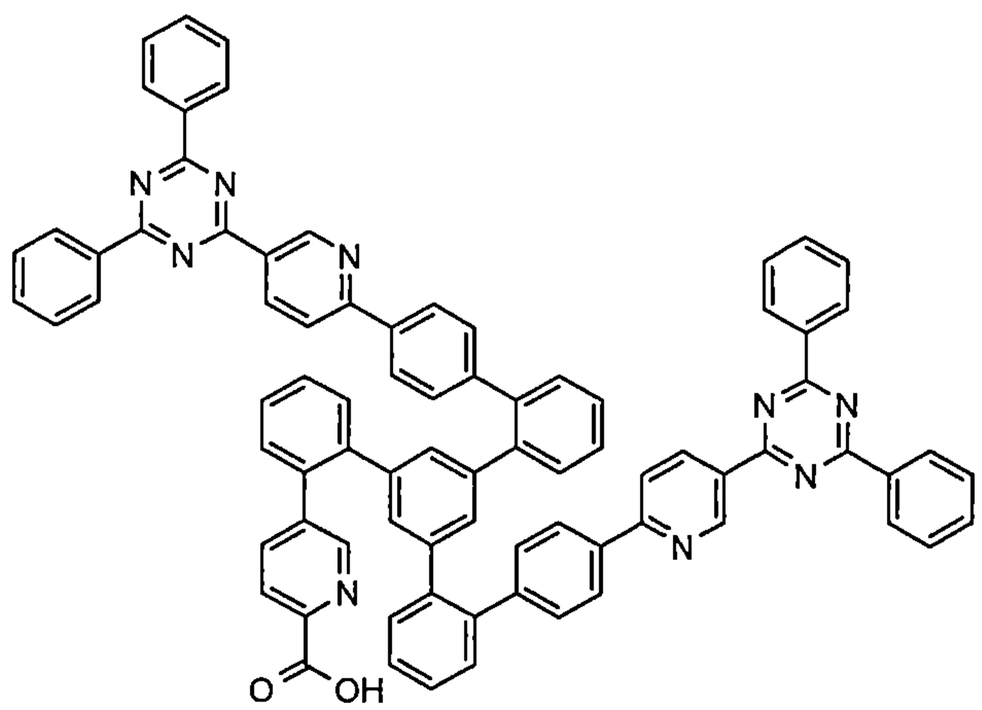
實施例 L1200：配位基的合成



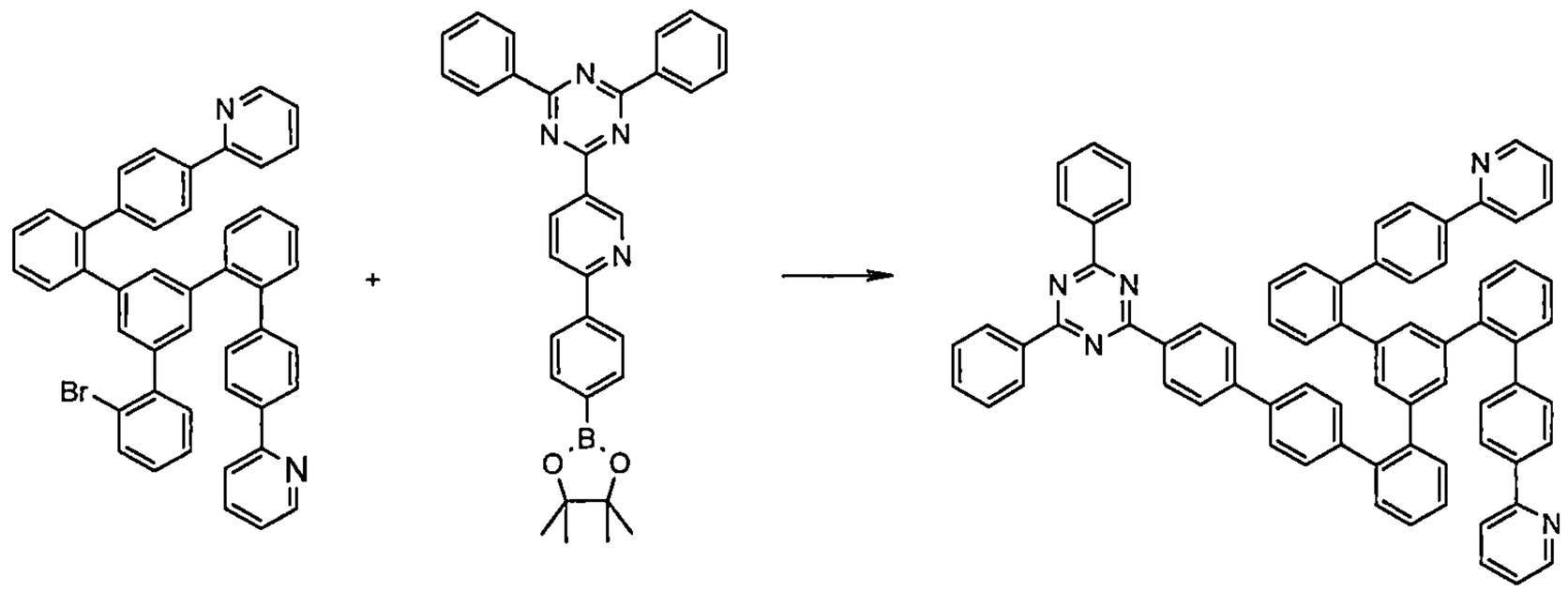
[0351] 將 10 g 之 S1200(16.2 mmol)、19.9 g 之 S1100 (38.9 mmol)及 14.8 g 之氟化銫(97 mmol)稱量於裝

備有回流冷凝器、氬氣圍包、精密玻璃攪拌棒及內部溫度計的 1L 四頸燒瓶內，用氬氣將該燒瓶惰性化，然後添加 500 ml 二乙二醇二甲醚及 50 g 玻璃珠(直徑 3 mm)。於氬氣氛中，將該反應混合物惰性化 15 分鐘，然後添加 569 mg 之氯化雙(三苯基膦)鈀(II) (0.81 mmol) [13965-03-2]，並且在內部溫度 130℃下，將該反應混合物攪拌一整夜。冷卻後，於旋轉式蒸發器上、約 10 毫巴及 80℃的浴溫下，藉由旋轉式蒸發，將溶劑實質地移除並且藉由於分液漏斗內，用 200 ml 甲苯及 300 ml 水的萃取，對殘留物進行一般後續處理。用 100 ml 甲苯萃取水相一次，然後用 200 ml 水清洗合併的有機相一次且用 100 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次，令其經硫酸鈉乾燥，並且於減壓下去除溶劑。於矽膠上，對殘留物進行層析。梯度洗提：洗提劑：庚烷/乙酸乙酯 4：1 > 庚烷/乙酸乙酯 3：1。得到一白色固體。產量：13.5 g(11.0 mmol)，68%；純度：97%(根據 ^{1}H NMR)。

[0352] 依類似的方式，可合成得下列配位基：

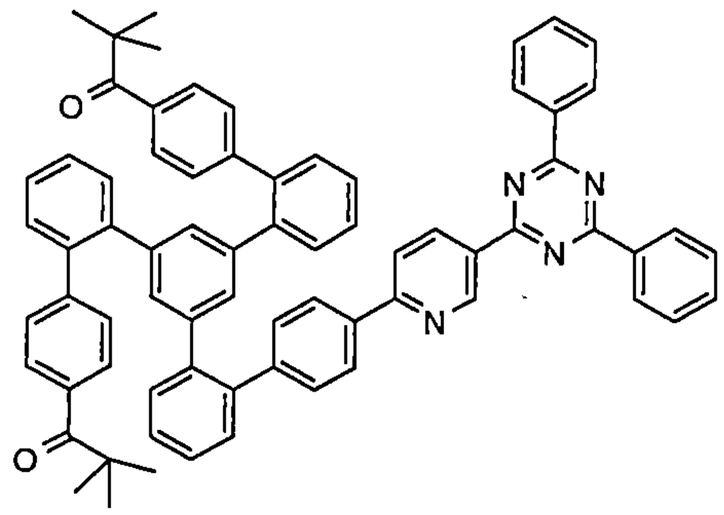
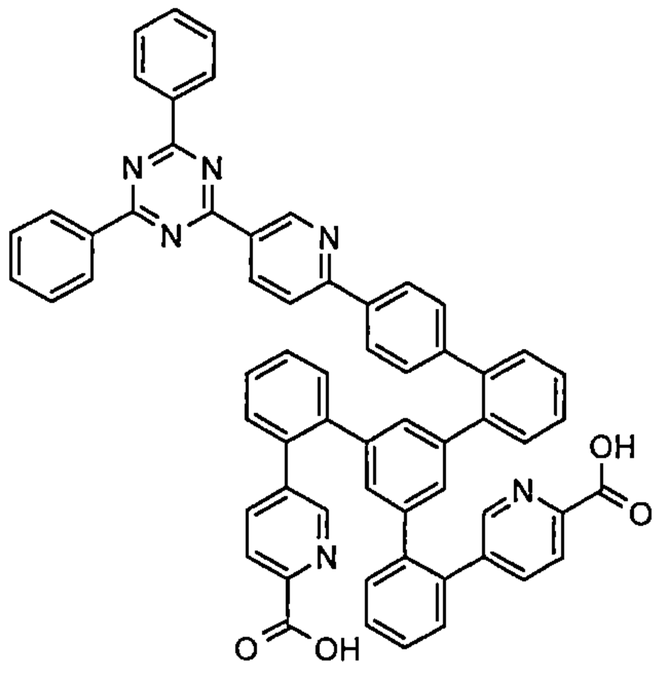
實施例	產物/ 合成子/ 純化	產率
L1202	 S1204 層析 甲苯/乙酸乙酯 9:1	70%
L1204	 S1206 層析 甲苯/乙酸乙酯 2:1 →甲苯/乙酸乙酯 1:2	55%

實施例 L1201：配位基 am 的合成



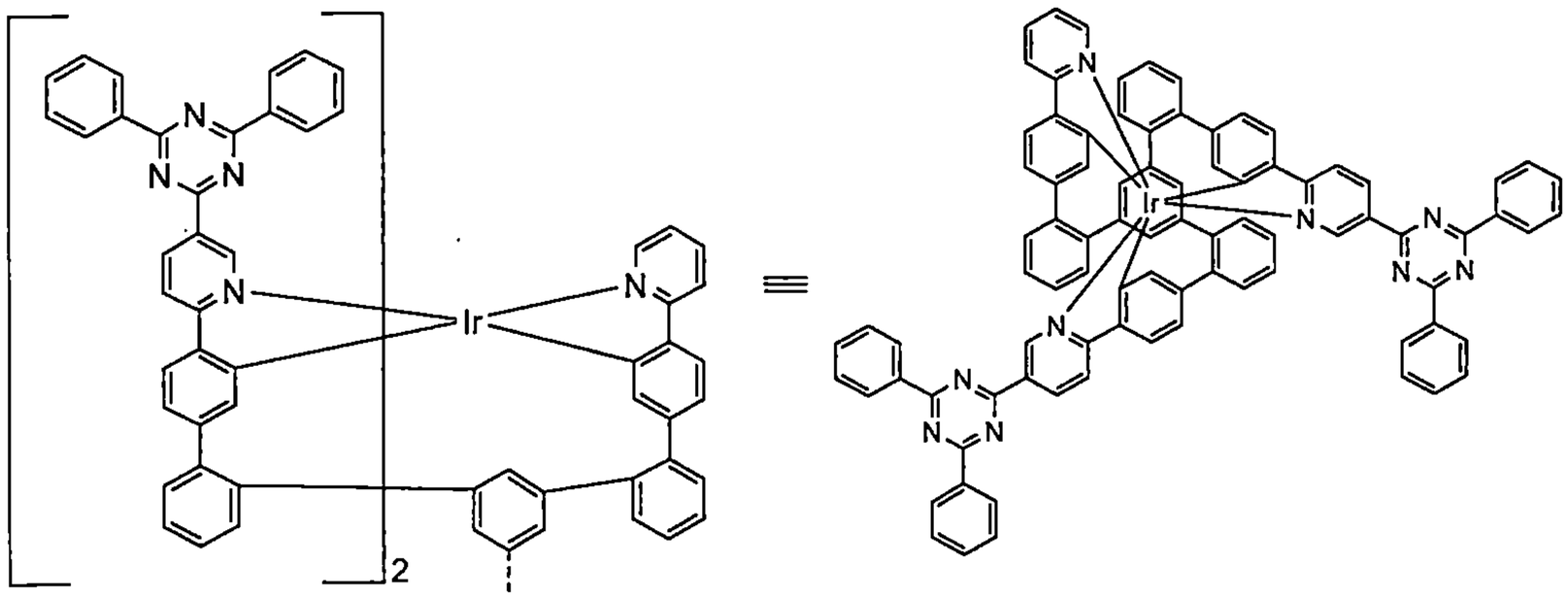
[0353] 將 10 g 之 S1201 (14.5 mmol)、8.9 g 之 S1100 (17.3 mmol)及 13.2 g 之氟化銫(87 mmol)稱量於裝備有回流冷凝器、氬氣圍包、精密玻璃棒及內部溫度計的 1L 四頸燒瓶內，用氬氣將燒瓶惰性化，然後添加 400 ml 二乙二醇二甲醚及 50 g 玻璃珠(直徑 3 mm)。於氬氣氛下，將該反應混合物惰性化 15 分鐘，然後添加 509 mg 氯化雙(三苯基膦)鈀(II)(0.73 mmol) [13965-03-2]並且在內部溫度 130℃下，將該反應混合物攪拌一整夜。冷卻後，於旋轉式蒸發器上、約 10 毫巴及 80℃的浴溫下，藉由旋轉式蒸發，將溶劑實質地移除並且藉由於分液漏斗內，用 200 ml 甲苯及 300 ml 水的萃取，對殘留物進行一般後續處理。用 100 ml 甲苯萃取水相一次，然後用 200 ml 水清洗合併的有機相一次且用 100 ml 飽和的氯化鈉溶液清洗一次，令其經硫酸鈉乾燥，並且於減壓下去除溶劑。於矽膠上，對殘留物進行層析。梯度洗提：洗提劑：二氯甲烷 > 二氯甲烷/乙酸乙酯 95：5。令所得到的黃色固體自 60 ml 回流中的乙酸乙酯再結晶析出。得到一白色固體。產量：10.7 g(10.7 mmol)，74%；純度：99%(根據 ^{1}H NMR)。

[0354] 依類似的方式，可合成得下列配位基：

實施例	產物/ 合成子/ 純化	產率
L1203	 S1205 層析 甲苯/乙酸乙酯　20:1 → 甲苯/乙酸乙酯　10:1	65%
L1205	 S1207 層析 甲苯/乙酸乙酯　2:1 → 甲苯/乙酸乙酯 1:3	58%

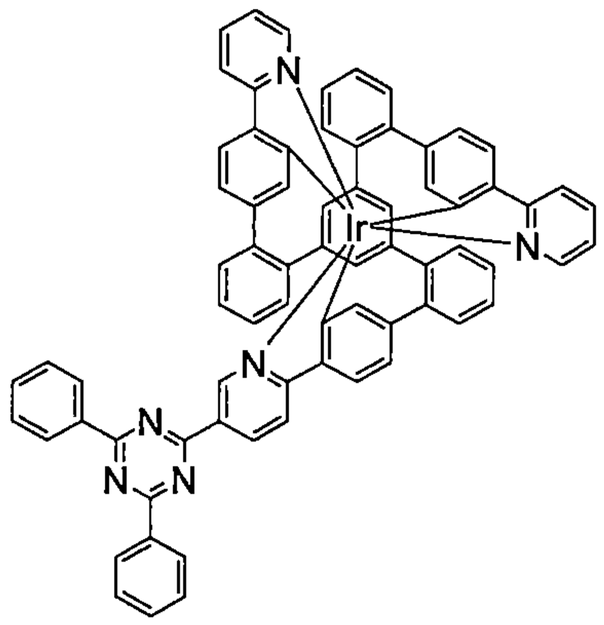
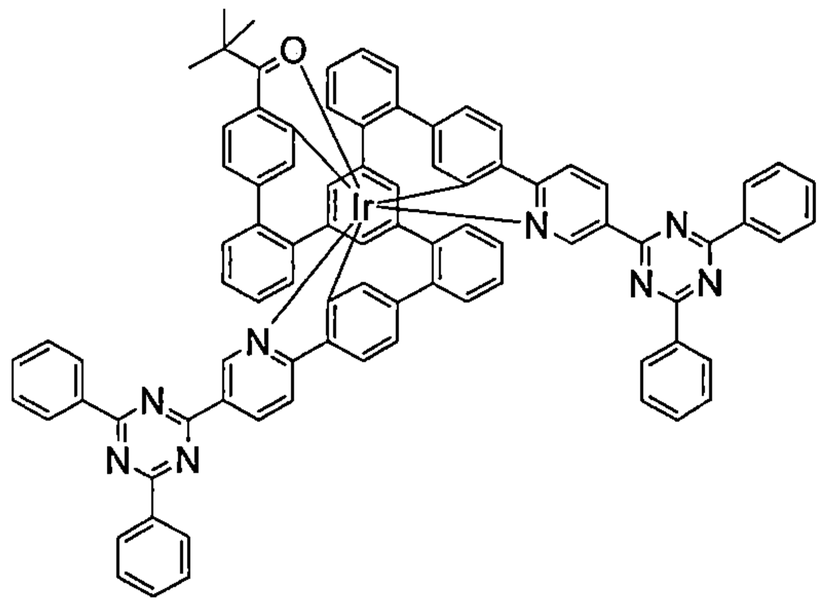
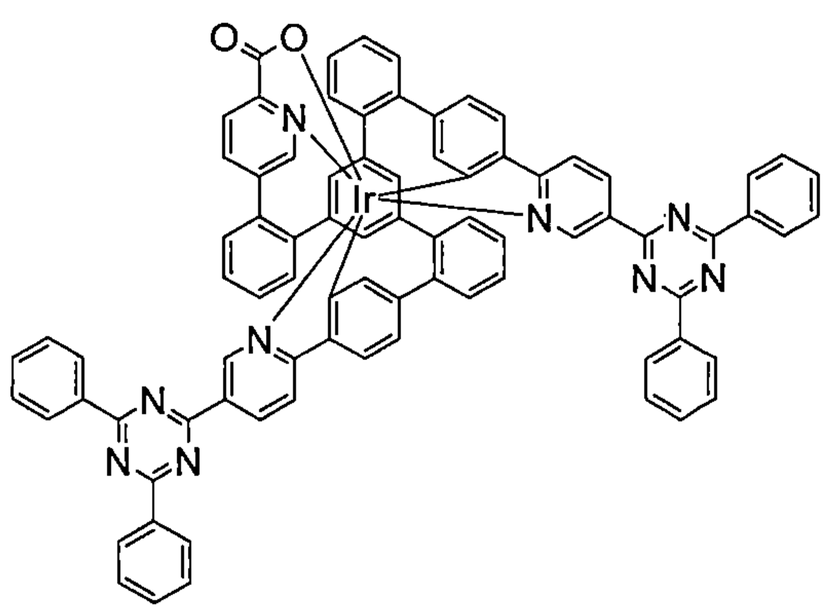
I：金屬錯合物的合成– 部份 3:

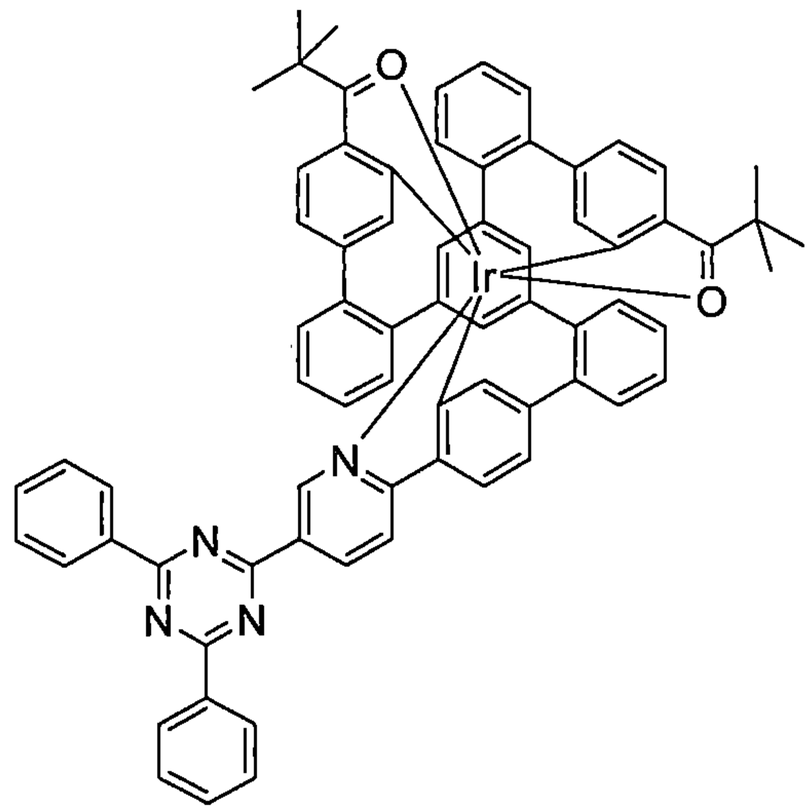
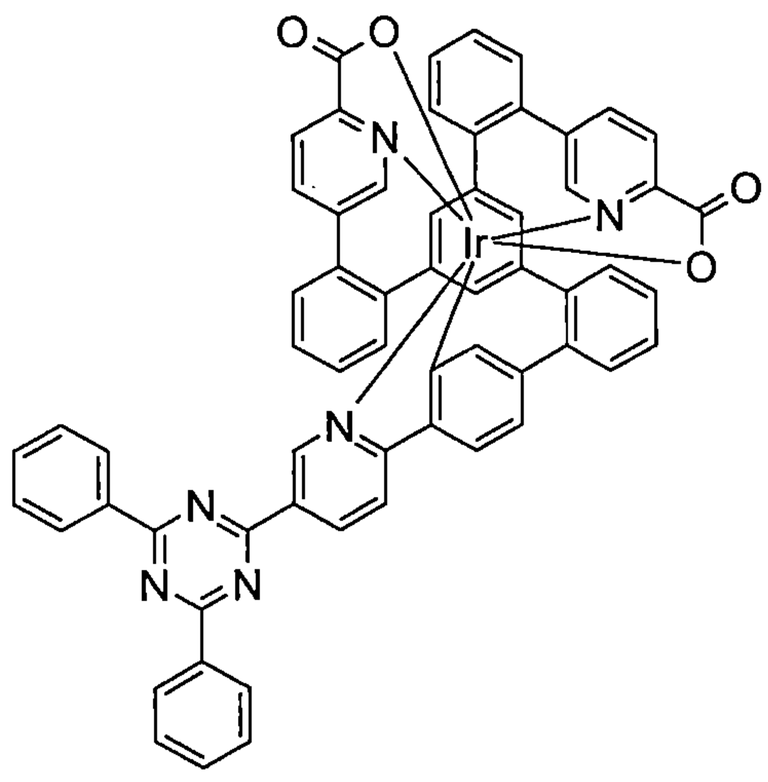
實施例 Ir(L1200)



[0355] 依照與 Ir(L1000)之合成(參見 B. 金屬錯合物的合成，變型 A)類似的程序。於矽膠上，對粗製的產物進行管柱層析，使用甲苯作為洗提劑。在小心排除空氣及光的情況下，藉由使用乙酸乙酯/乙腈 1：1 進行連續熱萃取五次(乾燥劑，在各情況下，起始加料的量係約 150 ml，萃取套筒：Whatman 之纖維素製標準 Soxhlet 套筒)，進一步純化粗製產物。最後，於高真空下，對該產物進行熱處理(壓力約 10^{-6} 毫巴，溫度達 250℃)或昇華(壓力約 10^{-6} 毫巴，溫度達 300-400℃)。得到一紅色固體。產量：8.5 g(6.0 mmol)，60%；純度： > 99.9%(根據 ^{1}H NMR)。

[0356] 依類似的方式，可製備得下列錯合物：

實施例	銥錯合物	配位基 變型 溫度 反應時間 萃取劑	產率
Ir(L1201)		L1201 A 250 ℃ 2 小時 環己烷	60%
Ir(L1202)		L1202 A 250 ℃ 2.5 小時 乙腈/乙酸乙酯 1:1	40%
Ir(L1204)		L1204 A 250℃ 2 小時 環己烷	54%

Ir(L1203)		L1203 A 250℃ 3 小時 環己烷	14%
Ir(L1205)		L1205 A 250℃ 2 小時 乙酸乙酯	16%

實施例 A：熱及光物理性質以及氧化與還原電位

[0357] 表 1 彙整了比較材料 IrPPy、Ir1 至 4(結構參見表 13)以及本發明之選定材料的熱及光化學性質以及氧化與還原電位。與根據先前技藝的材料相較之下，本發明之化合物具有改良的熱安定性及光安定性。儘管根據先前技藝之材料在 380℃下儲存 7 天後，呈現出棕色的變色及灰化且在 >2 莫耳%之區域的第二個組份可於 ^{1}H NMR 偵測到，本發明之錯合物在此等條件下係惰性的。此熱穩固性就於高壓下(蒸氣小分子裝置)加工材料而言，係特別緊

要的。此外，本發明之化合物於無水 C_6D_6 溶液內、以波長約 455 nm 的光照射下，具有非常優良的光安定性。詳而言之，與含有二牙配位基的先前技藝之錯合物對比地，於 ^1H NMR 位能偵測出面式-經式異構化。如由表 1 可推斷的，本發明之化合物於溶液中普遍顯現出非常高的 PL 量子效率。

表 1：

錯合物	熱安定性 光化學安定性	PL-max. FWHM	PLQE	HOMO LUMO
比較實施例，結構參見表 13				
IrPPy	分解 分解	509 67	0.97 甲苯	--- ---
Ir1	--- ---	513 60	0.97 甲苯	-5.09 -1.99
Ir2	分解 分解	516 69	0.97 甲苯	-5.05 -1.71
Ir3	分解 分解	510* ---	0.76* 丁腈	--- ---
Ir4	分解 分解	524* ---	0.79* 乙腈	--- ---
Ir6	分解 分解	595 63	0.82 甲苯	-5.18 -2.70
本發明之實施例				
Ir(L1)	--- ---	545 66	1.00 甲苯	-4.84 -1.99
Ir(L2)	未分解 未分解	530 66	0.98 甲苯 0.93 乙腈	-5.07 -2.12
Ir(L14)	未分解 未分解	522 64	1.00 甲苯	-5.02 -1.98
Ir(L34)	--- ---	586 86	0.75 甲苯	-4.89 -2.42
Ir(L48)	未分解 未分解	535 70	0.94 甲苯	-5.06 -2.11
Ir(L71)	未分解 未分解	543 74	0.98 甲苯	--- ---

Ir(L72)	未分解 未分解	520 64	0.97 甲苯	-5.07 -1.99
Ir(L97)	未分解 未分解	520 73	0.74 THF	--- ---
Ir(L98)	未分解 未分解	505 38	0.94 甲苯	--- ---
Ir(L111)	未分解 未分解	519 61	0.99 甲苯	-4.99 -1.94
Ir(L112)	--- ---	527 71	0.91 DCM	--- ---
Ir(L114)	--- ---	497, 536 32	0.77 甲苯	-5.05 ---
Ir(L200)	未分解 未分解	523 60	0.97 甲苯	-5.03 -2.01
Ir(L204)	--- ---	526 65	0.94 甲苯	--- ---
Ir(L200)	未分解 未分解	523 60	0.97 甲苯	-5.03 -2.01
Ir(L220)	未分解 未分解	523 60	0.97 甲苯	--- ---
Ir101	--- ---	526 62	0.97 甲苯	--- ---
Ir109	--- ---	535 65	0.96 甲苯	-5.09 -2.19
Ir110	--- ---	520 56	0.97 甲苯	-5.07 -2.06
Ir111	--- ---	519 60	0.96 甲苯	--- ---
Ir112	--- ---	517 57	0.97 甲苯	--- ---
Ir113	--- ---	519 64	0.94 DCM	--- ---
Ir114	--- ---	524 59	0.97 甲苯	--- ---
Ir115	--- ---	518 56	0.95 DCM	--- ---
Ir116	未分解 未分解	520 55	0.97 甲苯	-5.01 -1.91
Ir117	未分解 未分解	515 55	0.98 甲苯	--- ---
Ir118	未分解 未分解	516 55	0.98 甲苯	--- ---
Ir119	--- ---	522 59	0.97 甲苯	--- ---

Ir120	--- ---	523 56	0.95 甲苯	--- ---
Ir121	--- ---	519 56	0.97 甲苯	--- ---
Ir122	--- ---	524 58	0.95 甲苯	--- ---
Ir123	--- ---	519 54	0.97 甲苯	-5.08 -2.01
Ir124	--- ---	524 55	0.99 甲苯	--- ---
Ir126	--- ---	519 51	0.99 甲苯	-5.04 -1.97
Ir146	未分解 未分解	523 56	0.98 甲苯	-5.02 -2.02
Ir301	未分解 未分解	523 68	0.98 甲苯	--- ---
Ir303	未分解 未分解	505 64	0.89 甲苯	-5.56 -2.41
Ir305	未分解 未分解	491, 526 52	甲苯 0.99	--- ---
Ir309	未分解 未分解	506 59	甲苯 0.98	-5.29 -2.25
Ir405	--- ---	507 59	甲苯 0.93	--- ---
Ir700	--- ---	522 63	0.96 甲苯	-5.02 -2.02
Ir(L1000)	未分解	604 50	0.84 甲苯	-5.21 --
Ir(L1001)	未分解	599 47	0.88 甲苯	-5.17 -2.70
Ir(L1009)	未分解	609 54	0.83 甲苯	-- --
Ir(L1036)	未分解	593 47	0.84 甲苯	-- --
Ir1000	未分解	609 46	0.90 甲苯	-- --
Ir1001	未分解	605 45	0.90 甲苯	-- --
Ir1002	未分解	613 48	0.85 甲苯	-5.18 -2.83
Ir1003	未分解	604 47	0.91 甲苯	-- --
Ir1004	未分解	610 51	-- --	-- --
Ir1005	未分解	618 55	-- --	-- --

Ir1006	未分解	615 51	-- --	-- --
Ir1007	未分解	615 50	-- --	-- --
Ir(L1200)	未分解	618 77	-- --	-- --
Ir(L1201)	未分解	626 86	0.67 甲苯	-- --

*：源自 G. St-Pierre et al., Dalton Trans, 2011, 40, 11726 的數據。

說明：

- Therm. stab. (熱安定性)：

在減壓、380℃下，於藉由熔合所密閉的安瓿內儲存7天。視覺評估顏色變化/棕色變色/灰化以及藉助 ^{1}H NMR 光譜進行分析。

- Photo. stab. (光化學安定性):

使用藍光(約 455 nm，1.2 W 來自 Dialight Corporation, USA 的 Lumispot)，在室溫下，照射於無水 C_6D_6 中的 1M 溶液(藉由熔合密閉的脫氣 NMR 試管)。

- PL-max.:

已脫氣之約 10^{-5}M 溶液於室溫、370 nm 激發波長下的最大 PL 光譜(nm)，溶劑係參見 PLQE 管柱。

- FWHM:

室溫下之 PL 光譜的半高峰寬(half-height width)。

- PLQE.:

已脫氣之約 10^{-5}M 溶液於指定溶劑內、室溫下的吸收光致發光量子效率。

- HOMO, LUMO:

以[eV](相對於真空)表示，於二氯甲烷溶液(氧化)或THF(還原)內測定，使用內部鐵茂參考物(-4.8 eV(相對於真空))。

實施例 B：Ir(L2)相對於 Ir3 及 Ir(L72)相對於 Ir4 之合成產率的比較

[0358] 相較於根據先前技藝 Ir3 之化合物(33%)，於相等合成條件下(變型 C*)，本發明化合物 Ir(L2)係以較佳的產率(79%)得到。同樣適用於 Ir(L72)(68%)相對於 Ir4(37%)。Ir3 及 Ir4 之產率：參見 G. St-Pierre et al., Dalton Trans, 2011, 40, 11726。

實施例 C：選定錯合物於 25℃的溶解度

[0359] 就由溶液(旋轉塗佈、噴墨印刷、噴嘴印刷(nozzle printing)、棒式塗佈(bar coating)等等)加工本發明之錯合物而言，需要的是固體含量約 5 mg/ml 或更多之具有長久安定性的溶液。

表 2：選定錯合物的溶解度

錯合物	溶劑	溶解度
Ir(L1)	甲苯	> 5 mg/ml
Ir(L64)	大茴香醚	> 5 mg/ml
Ir(L118)	甲苯	> 10 mg/ml
Ir(L39)	3-苯氧基甲苯	> 5 mg/ml
Ir(L49)	3-苯氧基甲苯	> 10 mg/ml
Ir(L53)	甲苯	> 10 mg/ml
Ir(L280)	甲苯	> 10 mg/ml
Ir101	3-苯氧基甲苯	> 10 mg/ml
Ir104	甲苯	> 20 mg/ml
Ir105	3-苯氧基甲苯	> 15 mg/ml
Ir108	3-苯氧基甲苯	> 15 mg/ml
Ir113	3-苯氧基甲苯	> 15 mg/ml
Ir116	甲苯	> 5 mg/ml
Ir126	鄰二甲苯	> 25 mg/ml
Ir127	鄰二甲苯	> 50 mg/ml
Ir132	3-苯氧基甲苯	> 50 mg/ml
Ir151	3-苯氧基甲苯	> 30 mg/ml
Ir152	3-苯氧基甲苯	> 30 mg/ml
Ir308	3-苯氧基甲苯	> 20 mg/ml
Ir700	3-苯氧基甲苯	> 50 mg/ml
Ir1019	3-苯氧基甲苯	> 10 mg/ml
Ir1038	3-苯氧基甲苯	> 10 mg/ml

實施例：OLEDs 的製造

1)真空加工的裝置：

[0360] 根據本發明之 OLEDs 及根據先前技藝之 OLEDs 係藉由根據 WO 2004/058911 的通用程序製造得的，該程序已經過調整適用於本文所敘述的情況(層厚度的變化，所使用的材料)。

[0361] 各種 OLEDs 的結果呈現於下文的實施例。帶有結構化 ITO5(50 nm，銦錫氧化物)的玻璃板形成 OLEDs 所施用的基板。OLEDs 主要具有下列層結構：基板/電洞傳輸層 1(HTL1)，由經 5% NDP-9(購自 Novaled)摻雜的 HTM 所組成，20 nm/電洞傳輸層 2(HTL2)/電子阻擋層(EBL)/發光層(EML)/任意的電洞阻擋層(HBL)/電子傳輸層(ETL)/任意的電子注入層(EIL)以及最後的陰極。該陰極係由厚度 100 nm 的鋁層所形成的。

[0362] 首先，對真空加工的 OLEDs 進行說明。為達此目地，於真空室中，藉由熱蒸鍍法，塗佈所有的材料。在此，發光層經常係由至少一基質材料(主體材料)及發光摻雜劑(發光體)所組成，該摻雜劑係藉由共蒸鍍法，以一定的體積比例與基質材料或複數個基質材料摻合。在此，諸如 M3：M2：Ir(L2) (55%：35%：10%)的表達方式意指材料 M3 係以 55%的體積比出現在在該層中，M2 係以 35%的比例出現在該層中，且 Ir(L2)係以 10%的比例出現於該層中。類似地，電子傳輸層亦可由二種材料的混合物所組成。OLEDs 的精確結構示於表 2。用於製造 OLEDs 的材料示於表 13。

[0363] OLEDs 係藉由標準方法特性化。為達此目的，茲由電流/電壓/發光強度特性線(IUL 特性線)來測定電致發光光譜、電流效率(以 cd/A 測得)以及電壓(在 1000 cd/m^2 下，以 V 測得)。就選定的實驗，進行壽命的測定。壽命係定義為：發光密度由某初始發光強度降低到某一比

例之後的時間。數字 LD50 意指特定的壽命係發光密度降至初始發光密度之 50%(亦即，由，例如，1000 cd/m^2 至 500 cd/m^2)的時間。視發光顏色而定，可選用不同的初始發光強度。藉助於習於此藝之士已知的轉換公式，可將壽命的數值轉換為其他初始發光密度的數字(figure)。在此，1000 cd/m^2 之初始發光密度的壽命乃標準的數字。

本發明之化合物用作為磷光 OLEDs 內之發光體材料的用途

[0364] 根據本發明之化合物特別可用於 OLEDs 的發光層作為磷光發光體材料。使用根據表 13 之銥化合物作為根據先前技藝的對照。OLEDs 的結果彙整於表 4。

表 3：OLEDs 的結構

實施例	HTL2 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度
綠色 OLEDs					
Ref.-D1	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D2	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (90%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D3	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D4	HTM 40 nm	---	M1:Ir2 (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D5	HTM 40 nm	---	M1:Ir2 (90%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D6	HTM 40 nm	---	M1:Ir2 (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D7	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir2 (60%:30%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D8	HTM 40 nm	---	M1:Ir3 (90%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D1	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L2) (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D2	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L2) (90%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D3	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L2) (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D4	HTM 40 nm	---	M2:Ir(L2) (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D5	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L2) (60%:30%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D6	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L14) (60%:30%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

表 4：真空加工 OLEDs 的結果

實施例	EQE (%) 1000 cd/m²	電壓(V) 1000 cd/m²	CIE x/y 1000 cd/m²	LD50(小時) 1000 cd/m²
綠色 OLEDs				
Ref.-D1	15.8	2.7	0.33/062	55000
Ref.-D2	15.6	3.3	0.33/062	70000
Ref.-D3	16.0	3.3	0.33/062	85000
Ref.-D4	17.4	2.5	0.35/0.61	160000
Ref.-D5	17.3	3.2	0.35/0.61	210000
Ref.-D6	17.7	3.2	0.35/0.62	240000
Ref.-D7	17.6	3.1	0.35/0.62	340000
Ref.-D8	17.8	3.2	0.34/0.62	180000
D1	17.8	2.6	0.40/0.59	320000
D2	18.1	3.0	0.40/0.59	360000
D3	18.3	2.9	0.40/0.58	430000
D4	19.7	3.0	0.40/0.59	450000
D5	19.2	3.0	0.40/0.59	480000
D6	20.3	3.1	0.37/0.61	570000

2)其他真空加工的組件

[0365] 下文的實施例 D7 至 D84 及 Ref-D9 與 Ref-D14(參見表 5 及 6)呈現出其他 OLEDs 的數據。加工係如 1)所敘述地進行，但使用下文所敘述的其他基板：用 UV 臭氧(UVP 之 PR-100 UV 臭氧產生器)預處理塗佈了厚度 50 nm 之結構化 ITO5(銦錫氧化物)的已洗淨玻璃板(於 Miele 實驗玻璃洗滌公司洗淨，Merck Extran 清潔劑)25 分鐘，並且在 30 分鐘內，用 20 nm PEDOT：PSS (聚(3,4-乙二氧基噻吩)聚(苯乙烯磺酸酯)，購自德國賀利氏貴金屬 GmbH，商品名 CLEVIOS™ P VP AI 4083，由水溶液旋塗)塗佈，以改良加工，然後在 180℃烘烤 10 分鐘。OLEDs 係施用於此等經塗佈的玻璃板所形成的基板。

[0366] 於實施例 D27、D28、Ref-D13 及 Ref-D14 中，使用摻雜了 5% NDP-9 的 20 nm 厚 HTM2 層取代摻雜

了 5% NDP-9 的 20 nm 厚 HTM 層。

[0367] OLEDs 係以標準的方式加以特性化。了此一目的，茲對電致發光光譜、電流效率((以 cd/A 測得)、功率效率(以 lm/w 測得)以及外部量子效率(EQE，以百分比測得)(呈光度之函數，假定藍伯放射(Lambertian radiation)特性，由電流-電壓-光度特性(IUL 特性線)計算得)，還有壽命，進行測定。電致發光光譜係於 1000 cd/cm^2 的光度下測定，並且由其計算出 CIE 1931 x 及 y 色座標。表 6 內的參數 U1000 係指 1000 cd/cm^2 之光度所需的電壓。EQE1000 係指在 1000 cd/m^2 之運轉光度下的外部量子效率。

[0368] 壽命 LT80 係定義為在以 40 mA/cm^2 的恒電流運轉過程中，光度降至起始光度之 80%之後的時間。

表 5：其他真空加工 OLEDs 的構造

實施例	HTL2 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度
D7	HTM 40nm		M1:Ir116 (95%:5%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D8	HTM 40nm		M1:Ir116 (90%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D9	HTM 40nm		M1:Ir116 (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D10	HTM 40nm		M1:Ir116 (80%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D11	HTM 40nm		M1:M3:Ir116 (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm

D12	HTM 40nm		M1:M3:Ir116 (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D13	HTM 40nm		M6:Ir116 (90%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D14	HTM 40nm		M6:Ir116 (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D15	HTM 40nm		M1:Ir(L111) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D16	HTM 40nm		M6:Ir(L111) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D17	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L111) (40%:40%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D18	HTM 40nm		M1:Ir(L48) (90%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D19	HTM 40nm		M1:Ir(L48) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D20	HTM 40nm		M1:Ir(L48) (80%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D21	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L48) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D22	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L48) (42.5%:42.5%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D23	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L48) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D24	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L48) (30%:60%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D25	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L48) (57%:28%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D26	HTM 40nm		M7:M3:Ir(L14) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D27	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L14) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm

D28	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L14-D9) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D29	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L14) (47.5%:47.5%:5%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D30	HTM 40nm		M2:M3:Ir(L2) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D31	HTM 40nm		M2:M3:Ir(L2) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D32	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L3) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D33	HTM 50nm		M1:M3:Ir(L20) (40%:50%:10%) 35nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D34	HTM 50nm		M1:M3:Ir(L18) (40%:50%:10%) 35nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D35	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L23) (40%:45%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D36	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L117) (35%:55%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D37	HTM 40nm		M6:Ir(L27) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D38	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L51) (45%:40%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D39	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L71) (45%:40%:15%) 35nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D40	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L79) (20%:60%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D41	HTM 40nm		M8:M9:Ir(L88) (55%:30%15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D42	HTM 40nm		M1:Ir(L112) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D43	HTM 30nm		M8:Ir(123) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm

D44	HTM 40nm		M1:Ir(L128) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D45	HTM 40nm		M8:Ir(L133) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D46	HTM 50nm		M1:Ir(L138) (85%:15%) 40nm	ETM1 5nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D47	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L138) (42.5%:42.5%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D48	HTM 40nm		M1:M9:Ir(L146) (50%:40%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D49	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L200) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D50	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L201) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D51	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L202) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D52	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L206) (50%:35%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D53	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L204) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D54	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L222) (40%:45%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D55	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L255) (40%:45%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D56	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L271) (40%:40%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D57	HTM 30nm	Ir116 20nm	M1:M9:Ir(L67) (60%:20%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D58	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L274) (50%:40%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D59	HTM 40nm		M1:M3:Ir301 (40%:45%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm

D60	HTM 40nm		M1:M3:Ir302 (20%:70%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D61	HTM 40nm		M1:M9:Ir305 (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D62	HTM 40nm		M1:M9:Ir306 (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D63	HTM 40nm		M1:M3:Ir307 (40%:45%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D64	HTM 40nm		M1:M9:Ir311 (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D65	HTM 40nm		M1:M9:Ir313 (60%:25%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D66	HTM 40nm		M1:M3:Ir150 (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D67	HTM 40nm		M1:M3:IrL760-1 (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D68	HTM 40nm		M1:M3:Ir146 (45%:40%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D69	HTM 40nm		M7:M10:Ir(L25) (50%:30%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D70	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L8) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D71	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L20) (40%:40%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D72	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L99) (60%:30%:10%) 40nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D73	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L101) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D74	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L121) (55%:30%:15%) 40nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D75	HTM 40nm		M1:M9:Ir(L145) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm

D76	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L82) (45%:40%:15%) 40nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D77	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L88) (35%:50%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D78	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L89) (35%:50%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D79	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L210) (55%:30%:15%) 40nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D80	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L233) (65%:30%:5%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D81	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L69) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D82	HTM 40nm		M6:Ir116 (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	M200 30nm
D83	HTM 40nm		M6:Ir116 (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	M400 30nm
D84	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L257) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
Ref-D9	HTM 40nm		M1:IrPPy (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
Ref-D10	HTM 40nm		M1:Ir2 (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
Ref-D11	HTM 40nm		M1:M3:IrPPy (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
Ref-D12	HTM 40nm		M1:M3:Ir2 (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
Ref-D13	HTM2 40nm		M1:M3:Ir2 (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
Ref-D14	HTM2 40nm		M1:M3:Ir2 (47.5%:47.5%:5%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm

表 6：其他真空加工之 OLEDs 的數據

實施例	EQE1000 (%)	U1000 (V)	CIE x/y	LT80 (小時)
D7	20.6	2.9	0.33/0.64	50
D8	20.5	2.9	0.33/0.64	130
D9	20.1	2.9	0.33/0.64	230
D10	19.4	2.9	0.33/0.63	255
D11	20.8	3.0	0.32/0.64	245
D12	21.9	3.0	0.32/0.64	260
D13	22.9	3.0	0.33/0.64	90
D14	21.9	3.0	0.33/0.64	175
D15	15.7	3.2	0.36/0.62	290
D16	17.9	3.1	0.35/0.62	190
D17	17.0	3.4	0.35/0.62	305
D18	17.8	3.0	0.39/0.59	170
D19	17.6	2.9	0.40/0.59	400
D20	17.2	3.1	0.40/0.58	515
D21	20.1	3.2	0.39/0.59	465
D22	19.5	3.1	0.40/0.59	500
D23	20.5	3.1	0.40/0.59	330
D24	18.1	3.3	0.39/0.59	260
D25	19.5	3.0	0.40/0.59	500
D26	19.4	3.8	0.35/0.62	280
D27	20.5	3.2	0.35/0.62	240
D28	20.9	3.2	0.34/0.62	290
D29	19.2	3.3	0.36/0.61	305
D30	19.3	3.3	0.36/0.60	210
D31	20.3	3.1	0.36/0.61	195
D32	20.4	3.3	0.37/0.62	280
D33	19.8	3.2	0.46/0.53	580
D34	18.0	3.2	0.67/0.33	490
D35	21.1	3.3	0.33/0.64	360
D36	20.3	3.3	0.32/0.65	370
D37	19.9	3.2	0.45/0.52	390
D38	20.9	3.1	0.45/0.53	420
D39	19.9	3.2	0.42/0.57	510
D40	20.3	3.3	0.28/0.65	280
D41	18.8	3.3	0.18/0.38	330
D42	17.0	3.2	0.37/0.62	450
D43	20.7	3.5	0.20//0.55	370
D44	18.0	3.1	0.36/0.60	210
D45	18.5	3.3	0.18/0.39	190
D46	17.9	3.2	0.67/0.33	90
D47	20.2	3.1	0.64/.035	200
D48	20.9	3.1	0.32/0.64	425

D49	21.3	3.1	0.43/0.55	380
D50	20.7	3.3	0.37/0.61	360
D51	15.2	3.2	0.52/0.48	260
D52	19.0	3.3	0.36/0.62	350
D53	20.3	3.1	0.38/0.61	440
D54	19.0	3.3	0.34/0.63	350
D55	20.8	3.2	0.36/0.63	400
D56	18.6	3.1	0.34/0.62	330
D57	20.2	3.2	0.46/0.51	410
D58	19.6	3.3	0.20/0.52	315
D59	21.0	3.2	0.36/0.61	330
D60	20.7	3.3	0.32/0.61	310
D61	20.3	3.5	0.22/0.56	280
D62	20.6	3.4	0.24/0.57	360
D63	21.3	3.2	0.32/0.63	360
D64	23.3	3.5	0.23/0.54	180
D65	21.0	3.5	0.28/0.59	310
D66	20.8	3.1	0.40/0.59	470
D67	20.5	3.3	0.37/0.62	390
D68	21.8	3.2	0.35/0.62	400
D69	20.2	3.3	0.36/0.61	270
D70	19.8	3.3	0.42/0.55	430
D71	18.8	3.2	0.47/0.51	410
D72	18.3	3.3	0.46/0.50	200
D73	19.1	3.3	0.35/0.53	110
D74	19.5	3.3	0.42/0.54	410
D75	21.4	3.2	0.31/0.63	390
D76	19.6	3.3	0.43/0.55	380
D77	21.1	3.3	0.33/0.63	400
D78	20.8	3.4	0.34/0.63	360
D79	22.1	3.3	0.47/0.51	420
D80	21.0	3.3	0.34/0.63	400
D81	20.5	3.4	0.39/0.58	190
D82	19.7	3.5	0.33/0.64	230
D83	20.4	3.4	0.33/0.63	290
D84	21.3	3.4	0.36/0.62	300
Ref-D9	18.1	3.1	0.34/0.62	70
Ref-D10	17.1	3.0	0.34/0.62	185
Ref-D11	17.1	3.2	0.31/0.63	95
Ref-D12	17.9	3.0	0.32/0.63	265
Ref-D13	18.4	3.2	0.33/0.63	150
Ref-D14	17.0	3.1	0.34/0.62	200

3)其他真空加工之發藍光組件

[0369] 接下來的實施例 D85 至 D90(參見表 7 及 8)

中，呈現出發藍光之 OLEDs 的數據。加工及特性化記述於 2)。

[0370] 電致發光光譜係於 1000 cd/cm^2 的光度下測定，並且由其計算出 CIE 1931 x 及 y 色座標。表 8 內的參數 U1000 係指 1000 cd/cm^2 之光度所需的電壓。EQE1000 係指在 1000 cd/m^2 之運轉光度下的外部量子效率。壽命 LT50 係定義為在 1000 cd/m^2 之起始亮度下，光度降至起始光度之 50%之後的時間。

表 7：藍色之真空加工 OLEDs 的構造

實施例	HTL2 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度
D85	HTM 30nm	EBM1 10 nm	M8:Ir(L64) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D86	HTM 30nm	EBM1 10 nm	M8:Ir(L64) (85%:15%) 30nm	ETM2 10nm	M300 30nm
D87	HTM 30nm	EBM1 10 nm	M8:Ir(L64) (85%:15%) 30nm	ETM3 10nm	M200 30nm
D88	HTM 30nm	Ir(L100) 10 nm	M8:Ir(L64) (85%:15%) 30nm	ETM3 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D89	HTM 30nm	EBM1 10 nm	M9:Ir(L107) (85%:15%) 30nm	ETM3 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D90	HTM 30nm	EBM1 10 nm	M8:Ir(L114) (85%:15%) 30nm	ETM3 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm

表 8：藍色之真空加工 OLEDs 的數據

實施例	EQE1000 (%)	U1000 (V)	CIE x/y	LT50 (小時)
D85	17.1	4.3	0.17/0.38	1800
D86	18.6	4.5	0.18/0.38	2200
D87	16.3	4.7	0.18/0.39	2000
D88	18.8	4.5	0.18/0.38	2500
D89	5.1	5.7	0.16/0.11	---
D90	22.7	4.9	0.16/0.37	3400

4)發白光的 OLEDs

[0371] 根據 1)之通用方法，製造出具有下列層結構的發白光的 OLEDs：

表 9：白色 OLEDs 的結構

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 nm	EBM1: Ir(L105) (97%:3%) 9 nm	M8:M3: Ir(L64) (45%:50 %:5%) 8 nm	M3: Ir116 (90%: 10%) 7 nm	ETM1 10 nm	ETM1: ETM2 (50%: 50%) 30 nm

表 10：裝置結果

實施例	EQE (%) 1000 cd/m^2	電壓(V) 1000 cd/m^2	CIE x/y 1000 cd/m^2 CRI	LD50 (小時) 1000 cd/m^2
D-W1	21.8	6.1	0.43/0.46 83	7500

溶液加工裝置：

A：由具有低分子量之可溶性官能性材料開始

[0372] 根據本發明之銥錯合物亦可由溶液進行加

工，且其中，就製程技術而言，與真空加工 OLEDs 相較之下，彼等可導致產生明顯較簡單的 OLEDs，然而卻具有優良的性質。此等組件的製造係基於聚合性發光二極體(PLEDs)的製造，其已記載於文獻中多次(例如，於 WO 2004/037887 中)。該結構係由基板/ITO/電洞注入層(60 nm)/間層(80 nm)/發光層(80 nm)/電洞阻擋層(10 nm)/電子傳輸層(40 nm)/陰極所組成。為此目的，茲採用 Technoprint 的基板(鈉鈣玻璃)，於其上塗佈 ITO 結構(銦錫氧化物，透明的導電陽極)。於一潔淨的室內，用去離子水及清潔劑(Deconex 15 PF)，將基板清潔乾淨，然後，藉由 UV/臭氧電漿處理，予以活化。然後，同樣於潔淨室內，藉由旋轉塗佈法，塗敷 20 nm 電洞注入層。所需之旋轉速度係取決於稀釋的程度以及特定旋轉塗佈機的幾何形狀。在 200℃的加熱板上，將基板烘烤 30 分鐘，以便自層去除殘留的水。間層係用來充作電洞傳輸，在此情況下，係使用 Merck 的 HIL-X092。另外，間層亦可被僅需符合不會因後續之由溶液進行 EML 沉積的加工步驟而再次脫離之條件的一或多層所取代。將本發明之三重態發光體連同基質材料溶於甲苯或氯基苯中，俾便製造發光層。此等溶液內的典型固體含量係在 16 至 25 g/l 之間，如在本文中地，供裝置所用之 60 nm 的典型層厚度係藉由旋轉塗佈法達成的。溶液加工的裝置類型 1a 含有發光層，其係由 M4：M5：IrL (40%：45%：15%)所組成；類型 1b 者含有發光層，其係由 M4：M5：IrL (20%：60%：20%)所

組成；而類型 2 者含有發光層，其係由 M4：M5：IrLa：IrLb (30%：34%：30%：6%)，換言之，彼等含有二種不同的 Ir 錯合物。發光層係於惰性氣氛中(在目前的情況下係氬氣)，藉由旋轉塗佈法進行塗佈，並且於 160℃下烘烤 10 分鐘。蒸鍍於後者之上的係電洞阻擋層(10 nm ETM1)以及電子傳輸層(40 nm ETM1 (50%)/ETM2 (50%))(蒸鍍系統係來自 Lesker 或諸如此類的廠商，典型的蒸鍍壓力係 5 x 10^{-6} 毫巴)。最後，藉由蒸鍍法，塗敷鋁的陰極(100 nm)(Aldrich 之高純度鋁)。為了將裝置與空氣及大氣水分阻隔，最後，將裝置囊封，然後進行特性化。所給定之 OLED 實施例尚未最佳化，表 11 彙整了所得到的數據。

表 11：使用由溶液加工之材料的結果

實施例	發光體 裝置	EQE(%) 1000 cd/m^2	電壓(V) 1000 cd/m^2	CIE x/y	LT50 (小時) 1000 cd/m^2
綠色、黃色、橘色及紅色 OLEDs					
Sol-Ref-Red1	Ir5 類型 1a	15.0	6.2	0.68/0.32	4000
Sol-RedD1	Ir(L34) 類型 1a	15.7	6.5	0.57/0.43	40000
Sol-RedD2	Ir1 Ir(L34) 類型 2	15.7	6.6	0.56/0.44	140000
Sol-RedD3	Ir109 Ir(L34) 類型 2	16.1	6.5	0.56/0.44	200000
Sol-RedD4	Ir109 Ir5 類型 2	17.1	6.3	0.67/0.33	270000
Sol-RedD5	Ir1 Ir(L1000) 類型 2	17.4	6.1	0.64/0.36	210000

Sol-RedD6	Ir1 Ir(L1001) 類型 2	17.0	6.1	0.62/0.37	545000
Sol-RedD7	Ir1 Ir1000 類型 2	17.8	6.3	0.64/0.36	210000
Sol-RedD8	Ir1 Ir1001 類型 2	18.6	5.7	0.63/0.37	285000
Sol-RedD9	Ir1 Ir1002 類型 2	18.5	6.2	0.63/0.37	77000
Sol-RedD10	Ir1 Ir1003 類型 2	19.3	5.4	0.62/0.38	282000
Sol-RedD11	Ir1 Ir1005 類型 2	17.6	5.9	0.67/0.33	165000
Sol-RedD12	Ir1 Ir(L1200) 類型 2	15.9	6.4	0.67/0.33	130000
Sol RedD13	Ir(L1) Ir(L1200) 類型 2	16.1	6.5	0.67/0.33	120000
Sol RedD14	Ir(L104) 類型 1b	18.1	4.8	0.66/0.34	70000
Sol RedD15	Ir110 Ir(L104) 類型 2	19.1	4.8	0.65/0.34	470000
Sol-RedD16	Ir1 Ir(L1009) 類型 2	18.2	6.0	0.65/0.35	250000
Sol-RedD17	Ir1 Ir1007 類型 2	18.4	6.4	0.66/0.34	270000
Sol-RedD18	Ir116 Ir(L1036) 類型 2	18.0	5.9	0.60/0.40	350000
Sol-RedD19	Ir1 Ir(L1021) 類型 2	17.8	6.1	0.64/0.36	255000
Sol-RedD20	Ir1 Ir(L1008) 類型 2	18.3	5.8	0.57/0.43	240000
Sol-RedD21	Ir1 Ir(L1019) 類型 2	17.4	6.2	0.61/0.38	450000

Sol-RedD22	Ir1 Ir(L1017) 類型 2	17.2	6.4	0.60/0.40	400000
Sol RedD23	Ir116 Ir(L1014) 類型 2	17.5	6.3	0.66/0.34	200000
Sol RedD24	Ir1 Ir(L1014) 類型 2	17.5	6.3	0.66/0.34	200000
Sol RedD25	Ir110 Ir(L1020) 類型 2	17.2	6.8	0.68/0.32	180000
Sol RedD26	Ir1 Ir(L1024) 類型 2	17.0	6.0	0.63/0.36	140000
Sol RedD27	Ir1 Ir1019 類型 2	17.8	6.3	0.62/0.38	320000
Sol RedD28	Ir1 Ir1017 類型 2	17.6	6.1	0.65/0.35	300000
Sol RedD29	Ir1 Ir1008 類型 2	17.2	6.4	0.63/0.36	370000
Sol RedD30	Ir110 Ir1040 類型 2	18.0	6.0	0.64/0.36	330000
Sol-Ref- Green1	Ir1 類型 1a	19.8	5.2	0.36/0.61	200000
Sol- GreenD1	Ir109 類型 1a	20.9	5.2	0.40/0.59	450000
Sol-Ref- Green2	Ir1 類型 1b	19.6	4.8	0.36/0.61	220000
Sol- GreenD2	Ir110 類型 1b	23.3	4.4	0.34/0.62	360000
Sol- GreenD3	Ir114 類型 1b	21.1	4.4	0.36/0.62	55000
Sol- GreenD4	Ir116 類型 1b	21.6	4.5	0.34/0.63	240000
Sol- GreenD5	Ir118 類型 1b	21.1	4.8	0.34/0.62	160000
Sol- GreenD6	Ir700 類型 1b	15.2	5.8	0.40/0.60	240000
Sol- GreenD7	Ir702 類型 1b	16.3	5.7	0.39/0.61	280000
Sol- GreenD8	Ir704 類型 1b	16.1	5.8	0.39/0.61	270000

Sol-GreenD9	Ir705 類型 1b	15.9	5.7	0.40/0.60	300000
Sol-GreenD10	Ir705-D3 類型 1b	16.1	5.8	0.40/0.59	320000
Sol-GreenD11	Ir721 類型 1b	19.9	5.0	0.33/0.64	330000
Sol-GreenD12	Ir722 類型 1b	20.6	5.2	0.33/0.64	300000
Sol-GreenD13	Ir740 類型 1b	20.1	5.0	0.37/0.61	320000
Sol-GreenD14	Ir101 類型 1b	21.1	4.5	0.38/0.60	350000
Sol-GreenD15	Ir106 類型 1b	21.3	4.5	0.37/0.62	270000
Sol-GreenD16	Ir107 類型 1b	19.9	4.3	0.39/0.60	400000
Sol-GreenD17	Ir113 類型 1b	23.0	4.4	0.34/0.62	260000
Sol-GreenD18	Ir111 類型 1b	22.2	4.6	0.35/0.63	360000
Sol-GreenD19	Ir112 類型 1b	21.9	4.5	0.34/0.63	350000
Sol-GreenD20	Ir115 類型 1b	21.1	4.2	0.33/0.61	390000
Sol-GreenD21	Ir120 類型 1b	20.7	4.6	0.34/0.62	290000
Sol-GreenD22	Ir122 類型 1b	20.0	4.2	0.36/0.61	310000
Sol-GreenD23	Ir124 類型 1b	22.4	4.5	0.35/0.61	340000
Sol-GreenD24	Ir126 類型 1b	21.7	4.2	0.35/0.62	400000
Sol-GreenD25	Ir127 類型 1b	21.8	4.2	0.35/0.62	390000
Sol-GreenD26	Ir128 類型 1b	21.5	4.3	0.35/0.63	420000
Sol-GreenD27	Ir129 類型 1b	21.0	4.1	0.37/0.60	340000
Sol-GreenD28	Ir131 類型 1b	23.0	4.4	0.35/0.62	310000
Sol-GreenD29	Ir132 類型 1b	22.8	4.4	0.35/0.62	320000
Sol-GreenD30	Ir133 類型 1b	19.0	4.5	0.42/0.57	310000
Sol-GreenD31	Ir136 類型 1b	20.3	4.5	0.37/0.60	220000

Sol-GreenD32	Ir138 類型 1b	21.5	4.3	0.37/0.61	280000
Sol-GreenD33	Ir141 類型 1b	21.7	4.5	0.34/0.63	140000
Sol-GreenD34	Ir143 類型 1b	22.7	4.4	0.38/0.61	340000
Sol-GreenD35	Ir146 類型 1b	21.9	4.4	0.35/0.62	340000
Sol-GreenD36	Ir151 類型 1b	22.4	4.5	0.41/0.58	430000
Sol-GreenD37	Ir201 類型 1b	20.0	4.3	0.36/0.61	340000
Sol-GreenD38	Ir203 類型 1b	21.7	4.4	0.34/0.63	380000
Sol-GreenD39	Ir205 類型 1b	22.1	4.4	0.39/0.59	400000
Sol-GreenD40	Ir308 類型 1b	20.8	4.5	0.35/0.62	350000
Sol-GreenD41	Ir(L11) 類型 1b	21.1	4.6	0.43/0.56	300000
Sol-GreenD42	Ir(L23) 類型 1b	21.6	4.4	0.34/0.61	190000
Sol-GreenD43	Ir(L25) 類型 1b	17.2	5.8	0.39/0.60	260000
Sol-GreenD44	Ir(L27) 類型 1b	19.9	4.8	0.45/0.52	360000
Sol-GreenD45	Ir(L96) 類型 1b	20.3	4.6	0.35/0.62	390000
Sol-GreenD46	Ir(L118) 類型 1b	23.1	4.5	0.34/0.62	200000
Sol-GreenD47	IrL(146) 類型 1b	20.2	4.3	0.31/0.64	380000
Sol-GreenD48	Ir(L208) 類型 1b	19.5	4.5	0.38/0.60	340000
Sol-GreenD49	Ir(L130) 類型 1b	16.8	4.6	0.36/0.60	160000
Sol-GreenD50	Ir(L47) 類型 1b	19.3	4.5	0.39/0.58	400000
Sol-GreenD51	Ir(L53) 類型 1b	20.9	4.7	0.46/0.51	260000
Sol-GreenD52	Ir(L218) 類型 1b	20.3	4.6	0.38/0.59	390000
Sol-GreenD53	Ir(L226) 類型 1b	21.9	4.4	0.47/0.50	180000
Sol-GreenD54	Ir(L273) 類型 1b	20.0	4.5	0.37/0.61	400000

Sol-GreenD55	Ir(L280) 類型 1a	6.3	4,9	0.39/0.55	---
Sol-GreenD56	Ir(L302) 類型 1b	22.4	4.4	0.35/0.63	350000
Sol-GreenD57	Ir801 類型 1b	20.3	4.6	0.34/0.62	410000
Sol-GreenD58	IrL802 類型 1b	21.0	4.5	0.39/0.59	380000

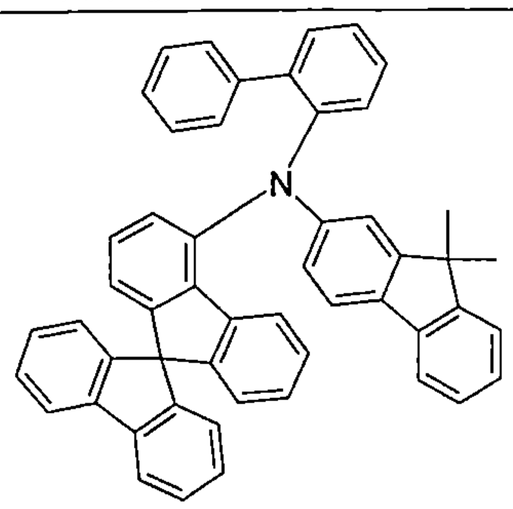
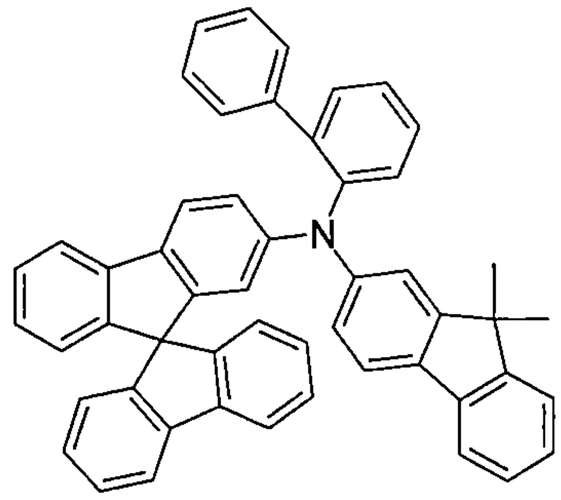
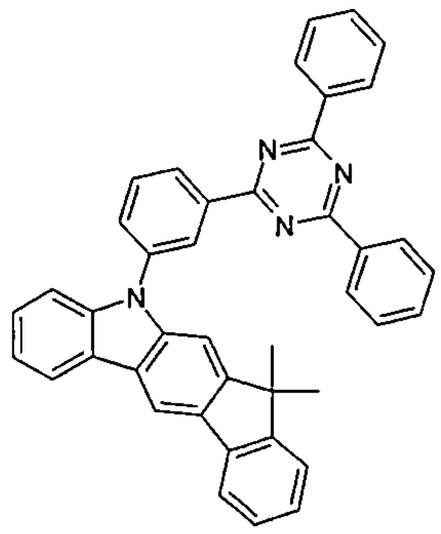
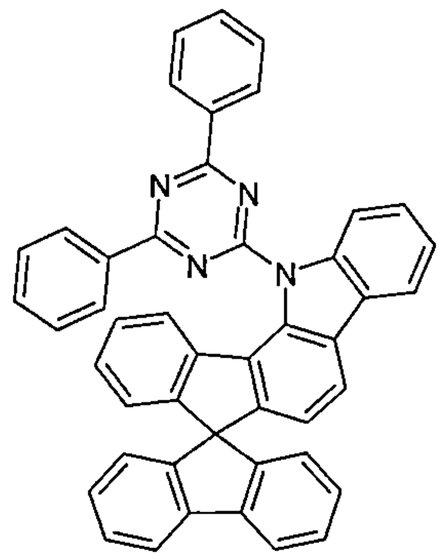
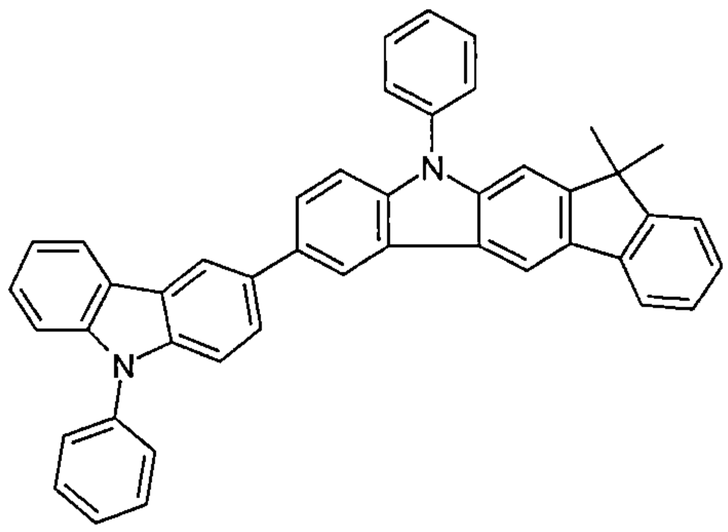
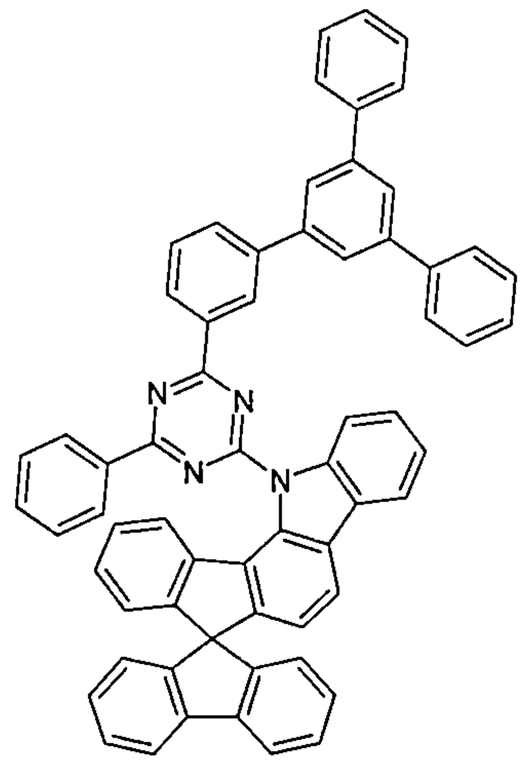
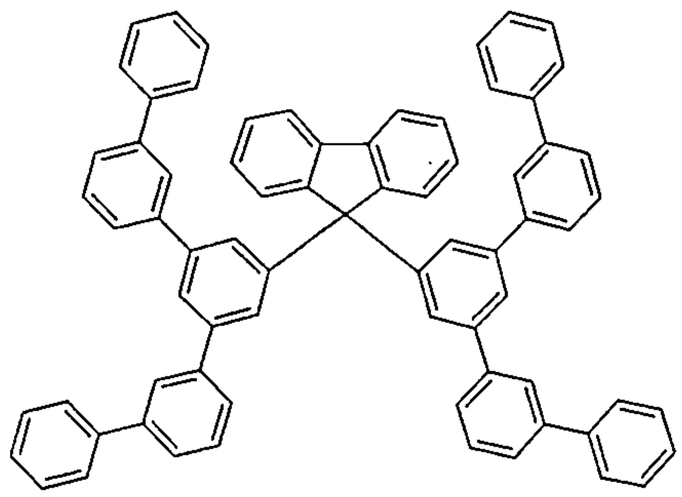
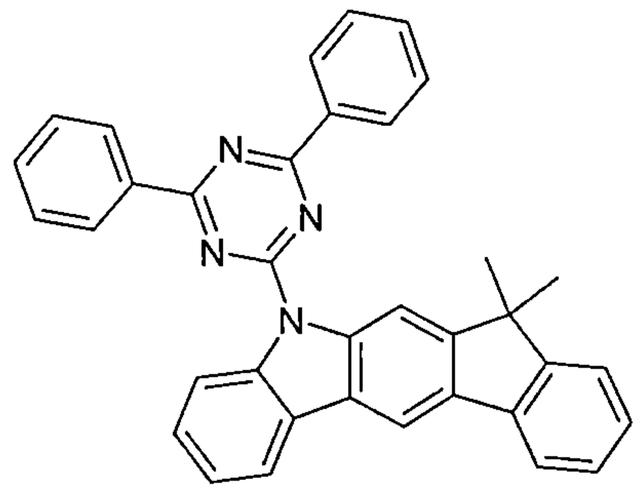
B：由聚合性官能材料開始：

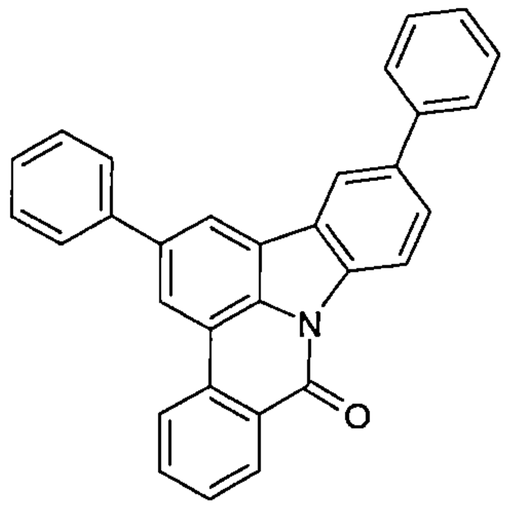
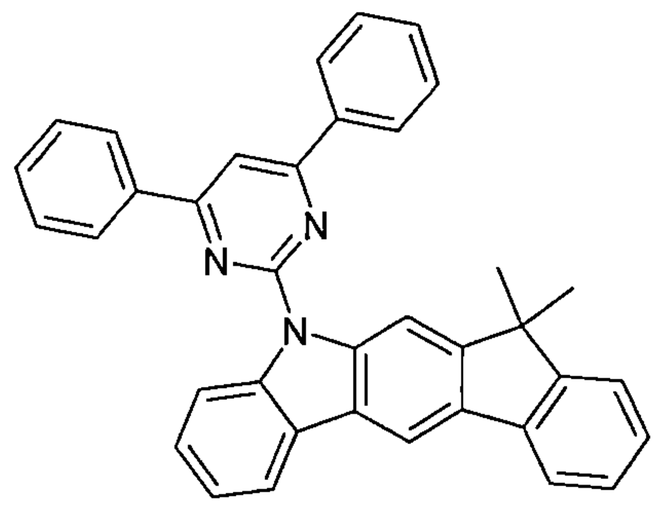
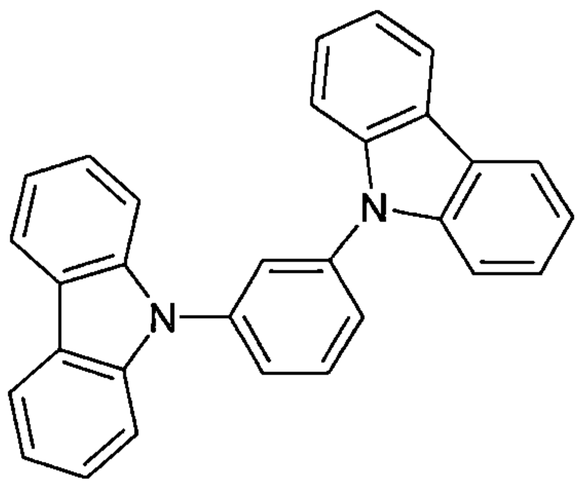
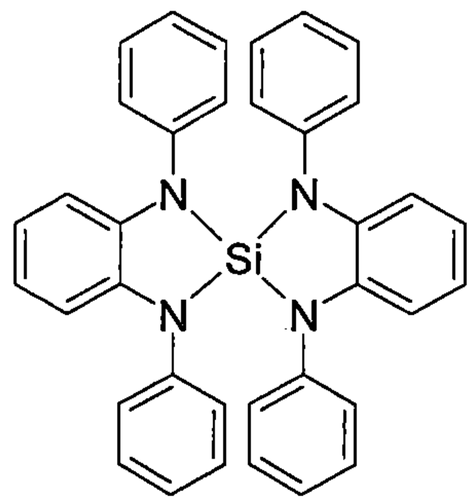
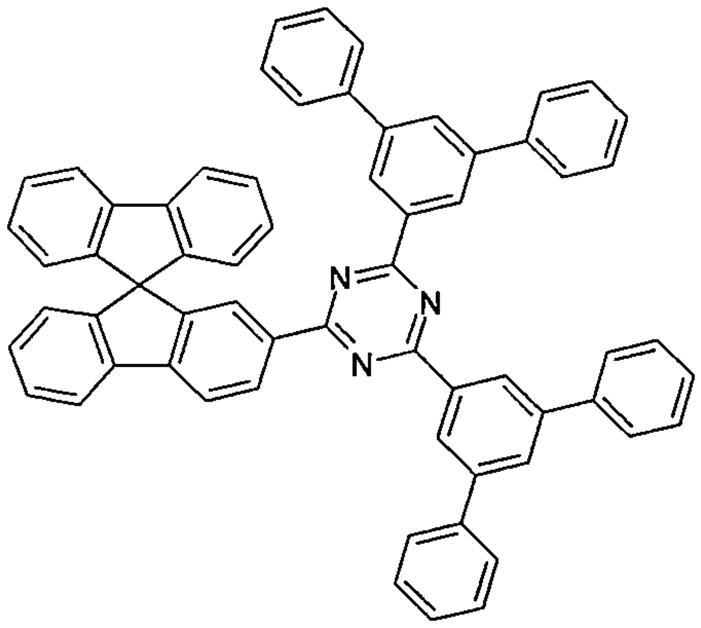
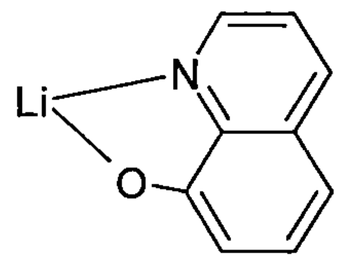
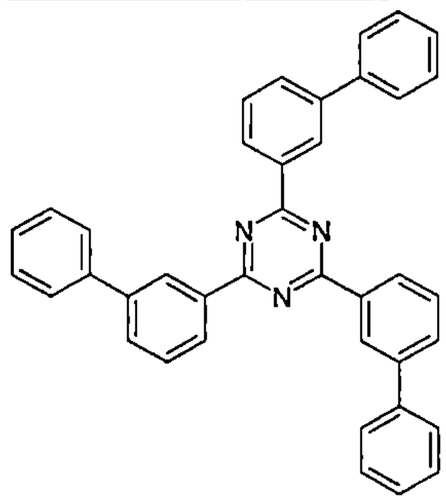
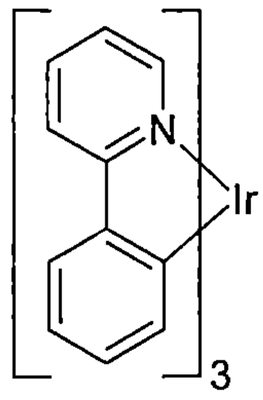
[0373] 如 A 所記述之 OLEDs 的製造。就發光層的製造而言，令本發明之聚合物溶於甲苯。當如在此處者，裝置之 40 nm 的典型層厚度係欲藉助旋轉塗佈法來達成，則此等溶液之典型固體含量係在 10 至 15 g/l 之間。所舉出之 OLED 實施例尚未最佳化，表 12 彙整了所得到的數據。

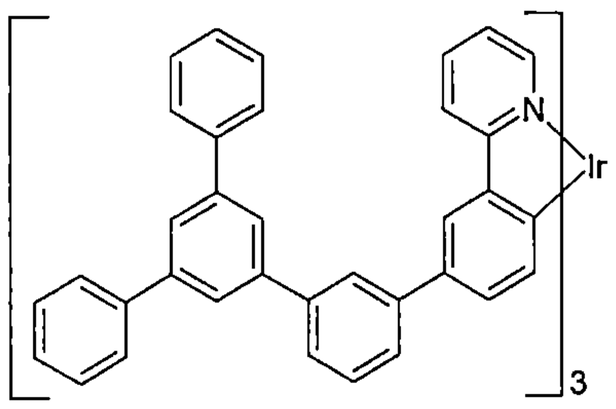
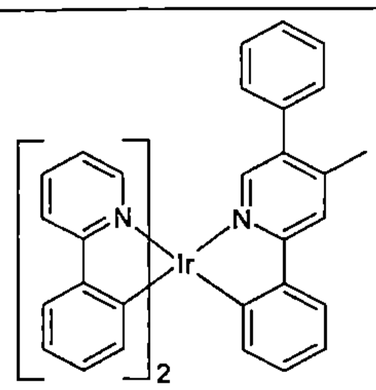
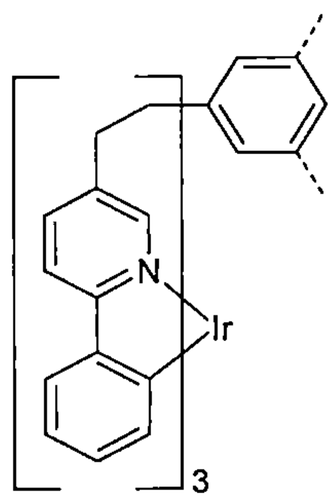
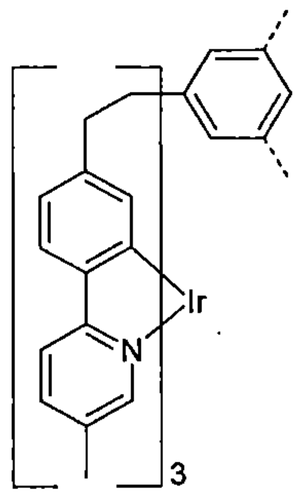
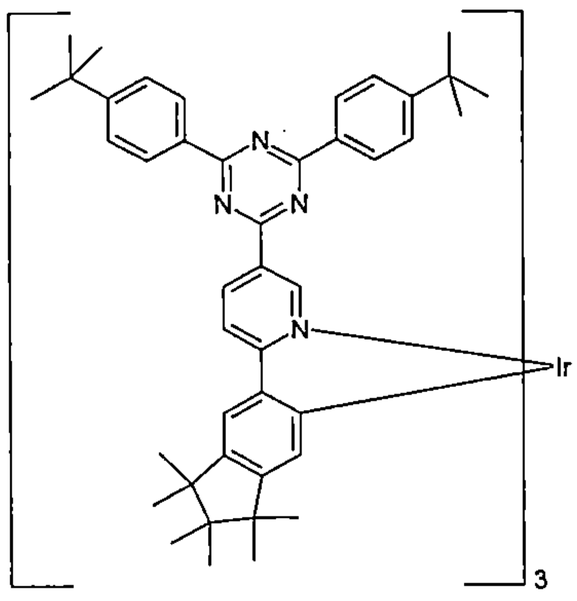
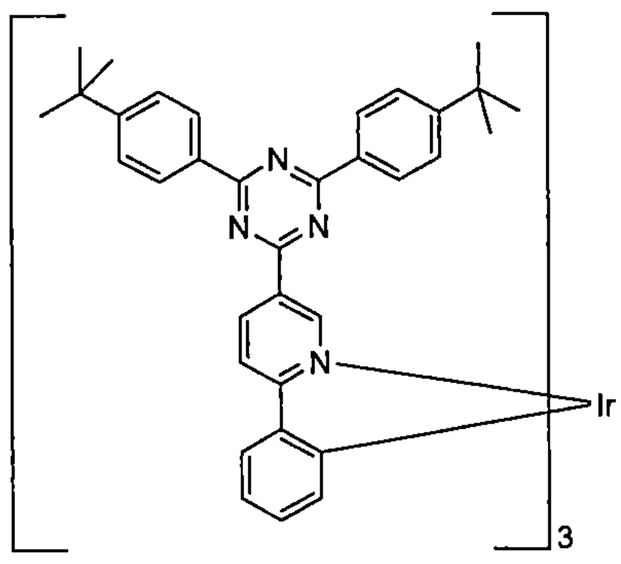
表 12：使用由溶液加工之材料的結果

實施例	聚合物	EQE (%) 1000 cd/m²	電壓(V) 1000 cd/m²	CIE x/y 1000 cd/m²
綠色 OLEDs				
D-P1	P1	19.8	4.1	0.39/0.59
黃色 OLEDs				
D-P2	P2	20.0	4.0	0.43/0.55
D-P3	P3	19.7	4.0	0.42/0.56

表 13：所使用之材料的結構式

 HTM = M9 1450933-44-4	 HTM2 1364603-07-5
 M1 1257248-13-7	 M2 1615703-29-1
 M3 1357150-54-9	 M4 1616231-60-7
 M5 1246496-85-4	 M6 1257220-48-6

 M7 1615695-76-5	 M8 1238297-78-3
 M9 550378-78-4	 EBM1 12006465-62-4
 ETM1 = HBM1 = M10 1233200-52-6	 ETM2 25387-93-3
 ETM3 1201800-83-0	 IrPPy 693794-98-8

 Ir1 1269508-30-6	 Ir2 1215692-34-4
 Ir3* 861806-70-4	 Ir4* 873436-02-3
 Ir5 EP14002623.8	 Ir6 1202823-72-0

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

第 105102876 號

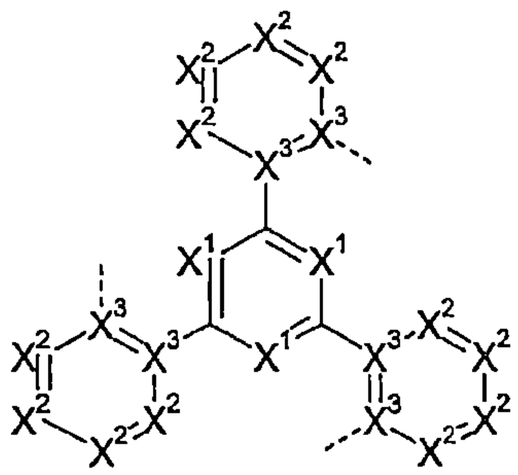
公告本

民國 108 年 11 月 6 日修正

修正本

申請專利範圍

1.一種含有六牙三足配位基之單金屬的金屬錯合物，其中有三個二牙子配位基配位至金屬且該三個可相同或互異之二牙子配位基係經由式(1)的架橋鍵聯：



式(1)

其中虛線鍵表示該等二牙子配位基與此結構的鍵結，且所使用的符號係如下：

X^1 在各情況下係相同或互異且示 C (其亦可為經取代的)或 N；

X^2 在各情況下係相同或互異且示 C (其亦可為經取代的)或 N，或是二個相鄰的 X^2 基團一同示 N (其亦可為經取代的)、O 或 S，而形成 5 員環，或是當環內的 X^3 基團中有一個示 N 時，二個相鄰的 X^2 基團一同示 C (其亦可為經取代的)或 N，而形成 5 員環，先決條件是：各個環內不超過二個的相鄰 X^2 基團示 N；同時，任何出現的取代基亦可相互或與鍵結至 X^1 的取代基形成環系統；

X^3 在各情況下，於一環中係示 C，或是有一 X^3 基團示 N 且於相同環內之其他 X^3 基團示 C；其中於三個環

內的 X^3 基團係可獨立選擇的；先決條件是：當環內的 X^3 基團中有一個示 N，則二個相鄰的 X^2 基團一同示 C (其亦可為經取代的)或 N；

同時，由式(1)之架橋所分開的三個二牙配位基亦可藉由另一架橋來閉環，而形成穴狀化合物(cryptate)，

其中當 X^1 及/或 X^2 係經取代的碳原子及/或當二個相鄰的 X^2 基團係經取代的氮原子或經取代的碳原子時，該取代基係選自下列的取代基 R：

R　在各情況下係相同或互異且示 H、D、F、Cl、Br、I、$N(R^1)_2$、CN、NO_2、OH、COOH、$C(=O)N(R^1)_2$、$Si(R^1)_3$、$B(OR^1)_2$、$C(=O)R^1$、$P(=O)(R^1)_2$、$S(=O)R^1$、$S(=O)_2R^1$、OSO_2R^1、具有 1 至 20 個碳原子的直鏈烷基、烷氧基或烷硫基基團或是具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基基團或是具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基基團(其中該烷基、烷氧基、烷硫基、烯基或炔基基團各可經一或多個 R^1 原子團所取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^1C=CR^1$、C≡C、$Si(R^1)_2$、C=O、NR^1、O、S 或 $CONR^1$ 所替代)、或是芳族或雜芳族環系統(其具有 5 至 40 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代)、或是芳氧基或雜芳氧基基團(其具有 5 至 40 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^1 原子團所取代)；同時，二個 R 原子團亦可一起形成環系統；

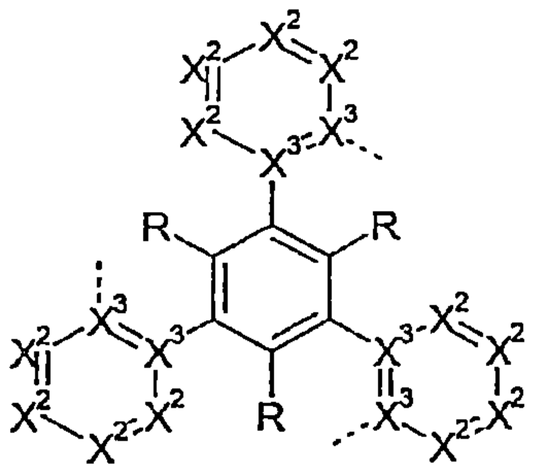
R^1　在各情況下係相同或互異且係示 H、D、F、Cl、

Br、I、$N(R^2)_2$、CN、NO_2、$Si(R^2)_3$、$B(OR^2)_2$、$C(=O)R^2$、$P(=O)(R^2)_2$、$S(=O)R^2$、$S(=O)_2R^2$、OSO_2R^2、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基、烷氧基或烷硫基基團或是具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基基團或是具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基基團(其中該烷基、烷氧基、烷硫基、烯基或炔基基團各可經一或多個 R^2 原子團所取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^2C=CR^2$、C≡C、$Si(R^2)_2$、C=O、NR^2、O、S 或 $CONR^2$ 所替代)、或是芳族或雜芳族環系統(其具有 5 至 40 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代)、或是芳氧基或雜芳氧基基團(其具有 5 至 40 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代)；同時，二或多個 R^1 原子團可一起形成環系統；

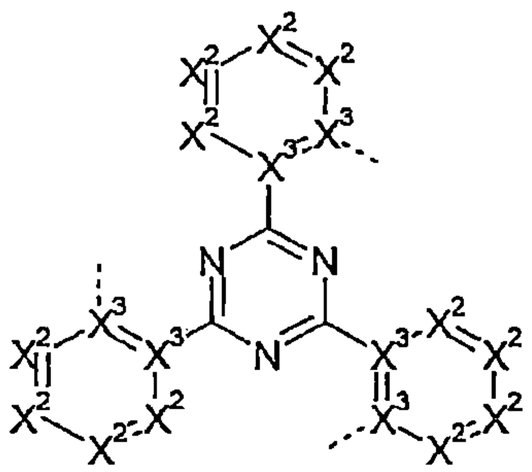
R^2 在各情況下係相同或互異且係示 H、D、F 或是具有 1 至 20 個碳原子之脂族、芳族及/或雜芳族有機原子團，其中一或多個氫原子亦可被 F 所替代，及

其中該金屬係不包括鑭系元素及錒系元素之過渡金屬、或主族金屬。

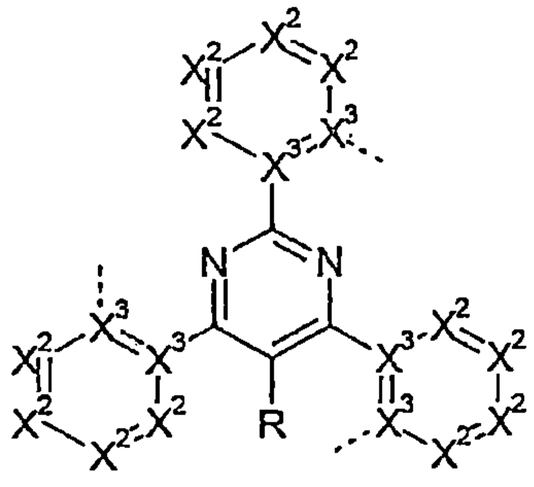
2.如申請專利範圍第 1 項之金屬錯合物，其中式(1)之基團係選自式(2)至(5)之結構：



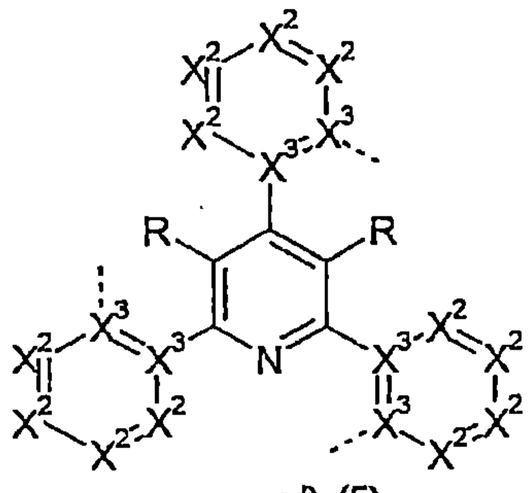
式 (2)



式 (3)



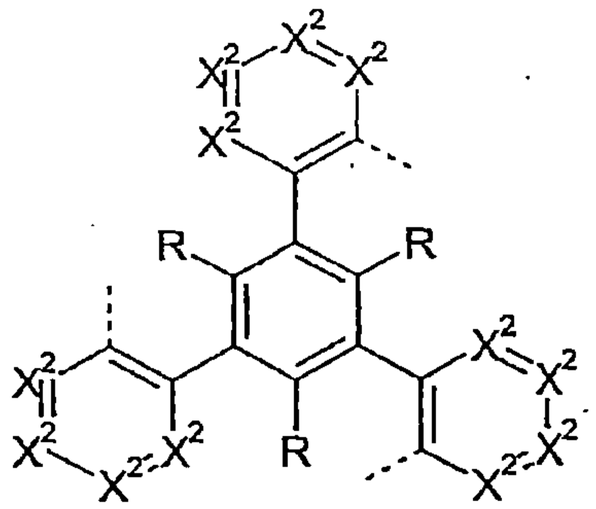
式 (4)



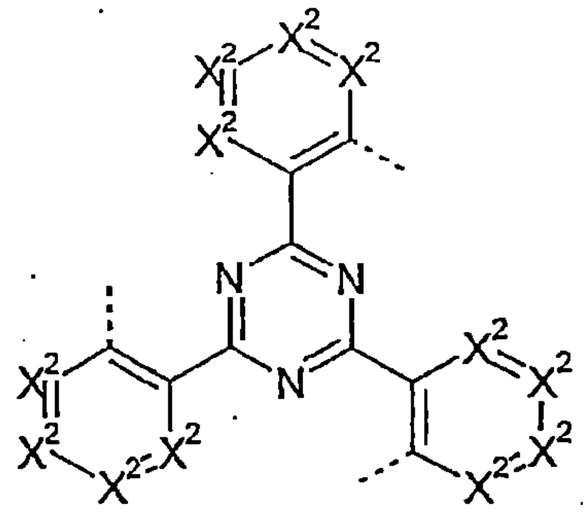
式 (5)

其中所使用的符號具有申請專利範圍第 1 項所給定的定義。

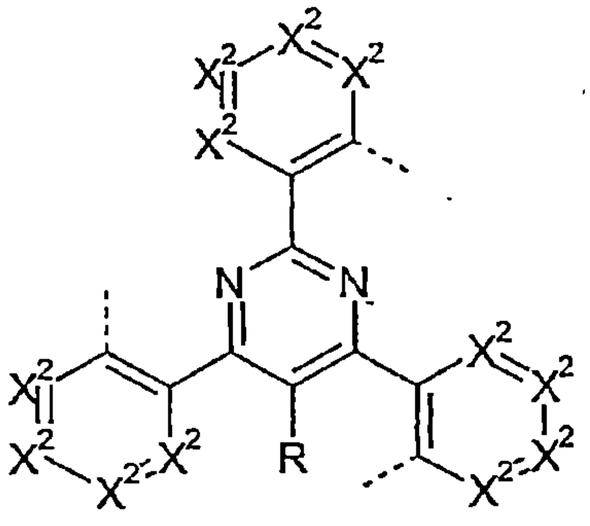
3.如申請專利範圍第 2 項之金屬錯合物，其中符號 X^3 示 C，且式(1)之基團係選自式(2a)至(5a)：



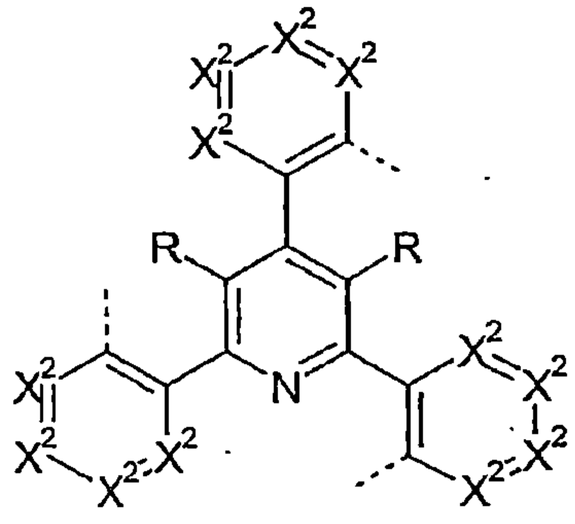
式 (2a)



式 (3a)

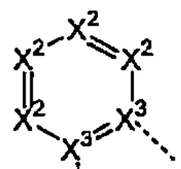


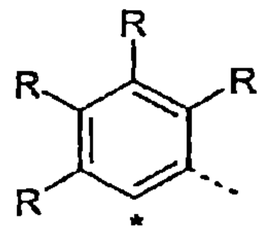
式 (4a)

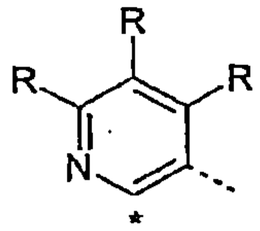


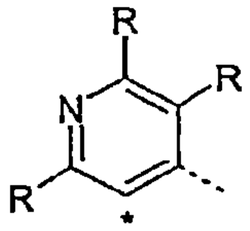
式 (5a)

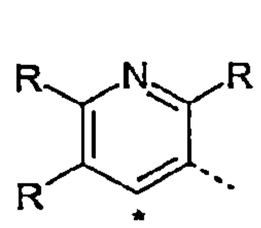
其中符號具有申請專利範圍第 1 項所給定的定義。

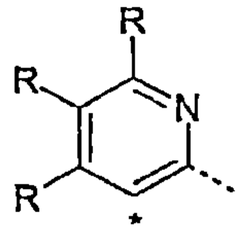
4.如申請專利範圍第 2 項之金屬錯合物，其中式(1)至(5)之單元內之如式  所示的二價伸芳基或伸雜芳基基團在各情況下係相同或互異且選自式(7)至(31)：

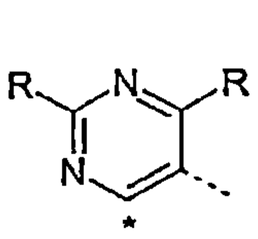

式(7)

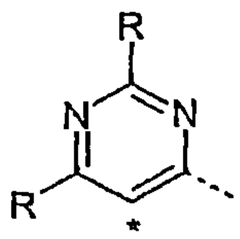

式(8)

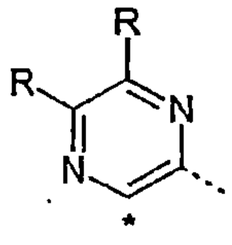

式(9)

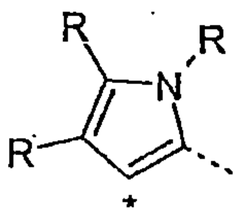

式(10)

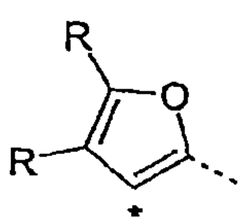

式(11)

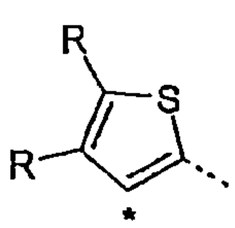

式(12)

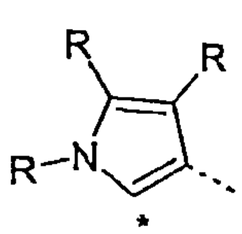

式(13)

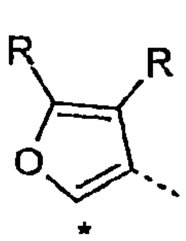

式(14)

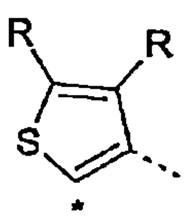

式(15)

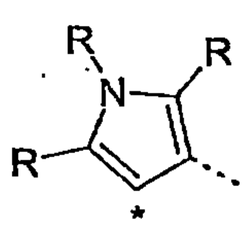

式(16)

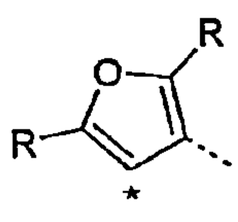

式(17)

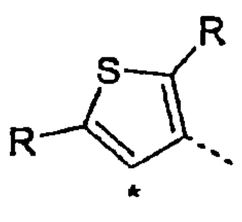

式(18)

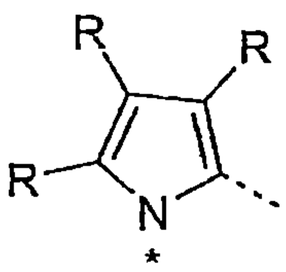

式(19)

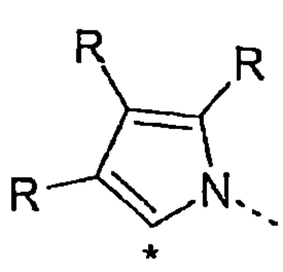

式(20)

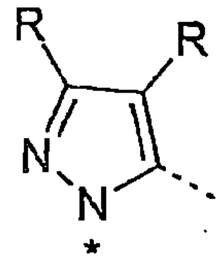

式(21)

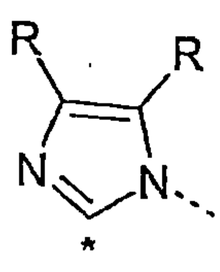

式(22)

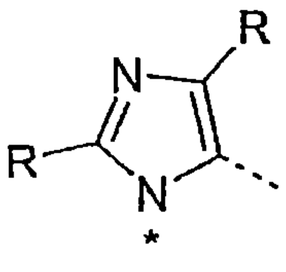

式(23)

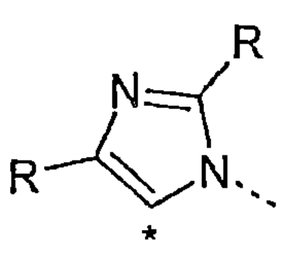

式(24)

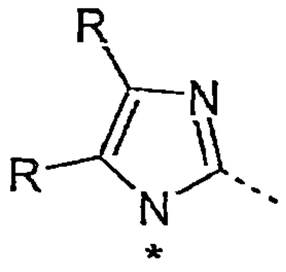

式(25)

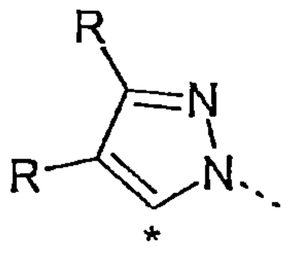

式(26)


式(27)


式(28)

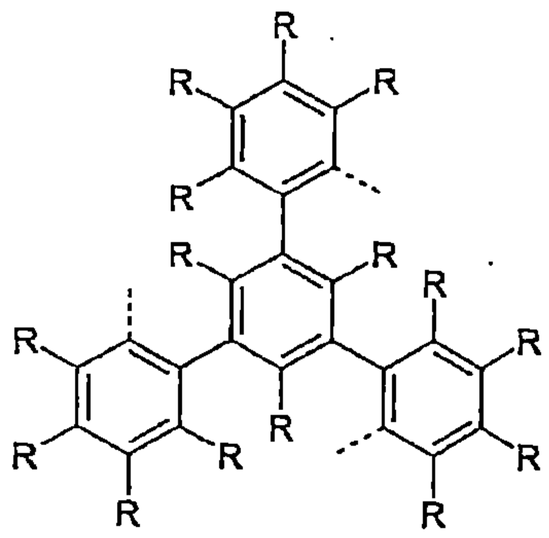

式(29)


式(30)

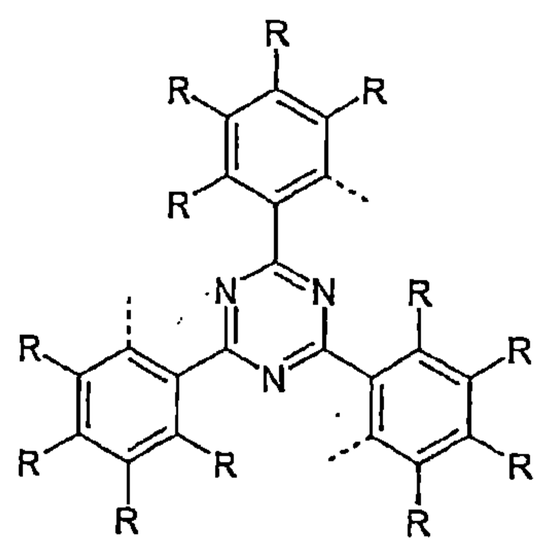

式(31)

其中虛線鍵在各情況下表示與二牙子配位基鍵聯的位置，*表示單元與式(1)至(5)內的中央三價芳基或雜芳基基團鍵聯的位置，且 R 具有申請專利範圍第 1 項所給定的定義。

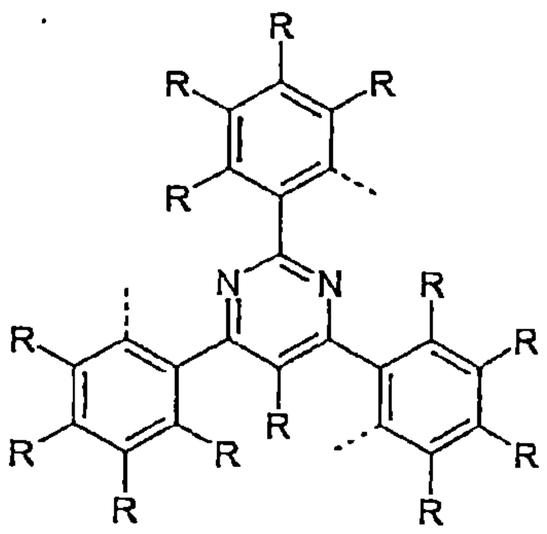
5.如申請專利範圍第 1 項之金屬錯合物，其中式(1)之基團係選自式(2b)至(5b)的基團：



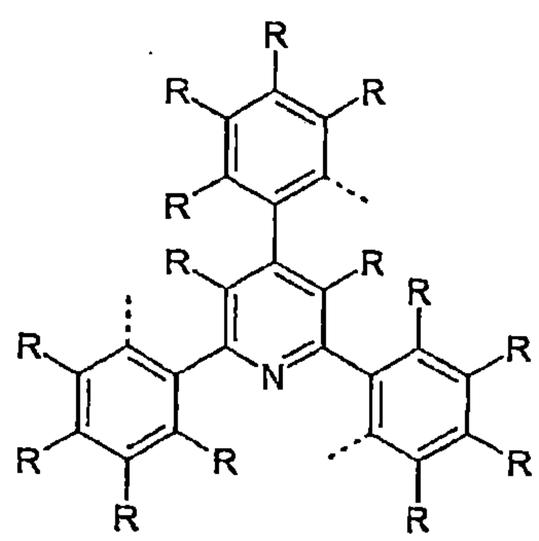
式 (2b)



式 (3b)



式 (4b)



式 (5b)

其中所使用的符號具有申請專利範圍第 1 項所給定的定義。

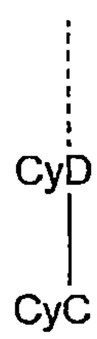
6.如申請專利範圍第 1 項之金屬錯合物，其中該等三個二牙子配位基可係選擇相同者，或是其中該等二牙子配位基中的二個可係選擇相同者，而第三個二牙子配位基係與前二個二牙子配位基不同。

7.如申請專利範圍第 1 項之金屬錯合物，其中該金屬係選自由鋁、銦、鎵及錫所組成之群組，且其中該等二牙子配位基在各情況下係相同或互異且具有二個氮原子或二個氧原子或一個氮原子及一個氧原子作為配位原子；或是

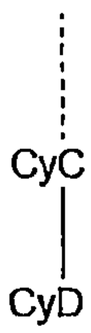
其中該金屬係選自由下列所組成之群組：鉻、鉬、鎢、錸、釕、銥、鈀、鉑、銅、銀及金，且其中該等二牙子配位基在各情況下係相同或互異且具有一個碳原子及一個氮原子或二個碳原子或二個氮原子或二個氧原子或一個氧原子及一個氮原子作為配位原子。

8.如申請專利範圍第 1 項之金屬錯合物，其中該金屬係銥(III)，且該等二牙子配位基中有二個經由一個碳原子及一個氮原子各自配位至該銥且第三個二牙子配位基係經由一個碳原子及一個氮原子或經由二個氮原子或經由一個氮原子及一個氧原子或經由二個氧原子配位至該銥。

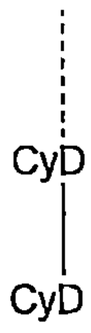
9.如申請專利範圍第 1 項之金屬錯合物，其中該等二牙子配位基中至少一者係式(L-1)、(L-2)、(L-3)或(L-4)的結構：



式(L-1)



式(L-2)



式(L-3)



式(L-4)

其中虛線鍵代表子配位基至式(1)架橋的鍵結，且所使用的其他符號係如下：

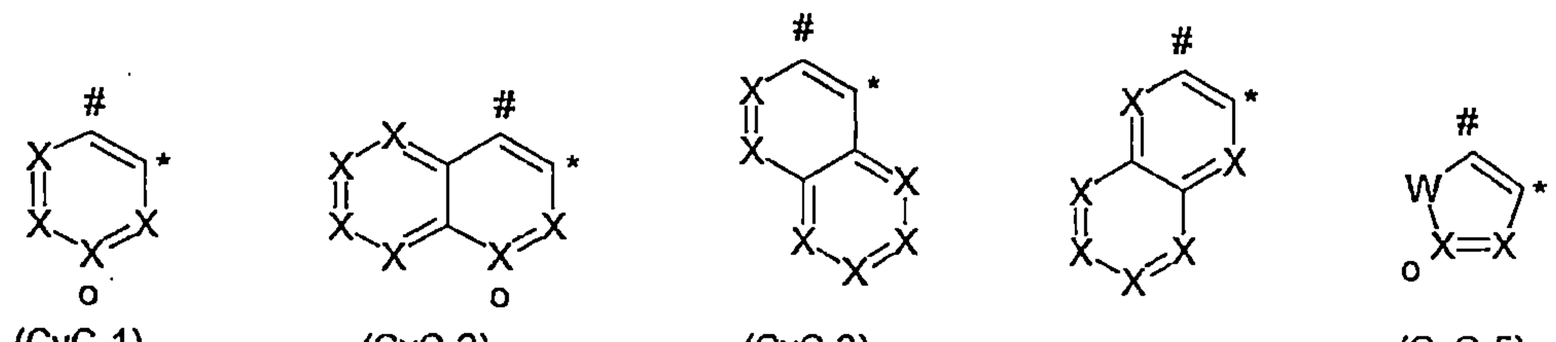
CyC 在各情況下係相同或互異且示經取代或未經取代的芳基或雜芳基基團，其具有 5 至 14 個芳族環原子且在各情況下經由碳原子配位至金屬，且經由一共價鍵鍵結至

(L-1)及(L-2)內的 CyD，且經由一共價鍵鍵結至(L-4)內的另一 CyC 基團；

CyD 在各情況下係相同或互異且示經取代或未經取代的雜芳基基團，其具有 5 至 14 個芳族環原子且經由氮原子或經由碳烯碳原子配位至金屬，且經由一共價鍵鍵結至(L-1)及(L-2)內的 CyC，且經由一共價鍵鍵結至(L-3)內的另一 CyD 基團；

同時，二或多個任意的取代基可一起形成環系統，其中該任意的取代基係獨立地選自申請專利範圍第 1 項中所定義的取代基 R。

10.如申請專利範圍第 9 項之金屬錯合物，其中 CyC 係選自式(CyC-1)至(CyC-20)的結構，其中 CyC 基團於各情況下係在標示為#的位置上鍵結至(L-1)及(L-2)內的 CyD 及(L-4)內的 CyC，且於標示為*的位置上鍵結至金屬，

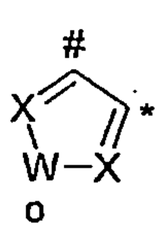

(CyC-1)

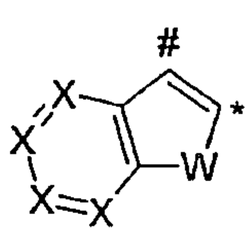
(CyC-2)

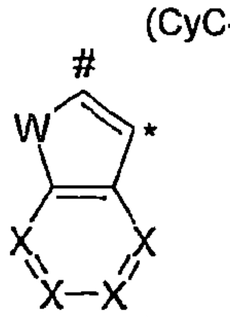
(CyC-3)

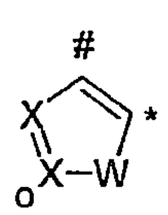
(CyC-4)

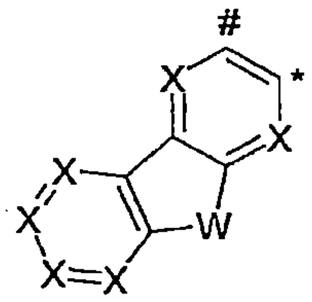
(CyC-5)

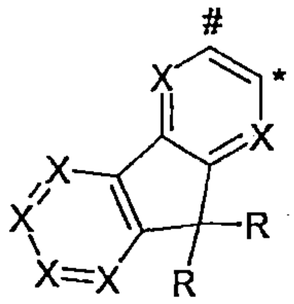

(CyC-6)

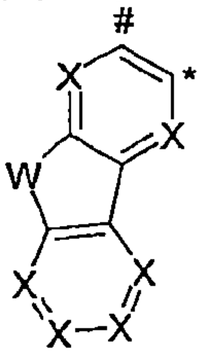

(CyC-7)

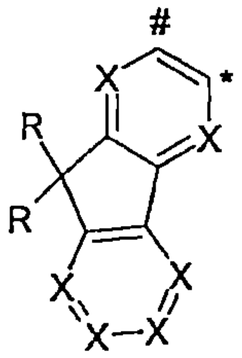

(CyC-8)

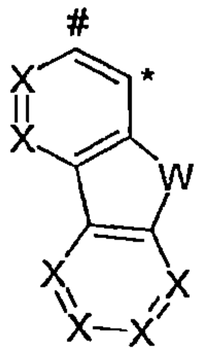

(CyC-9)


(CyC-10)

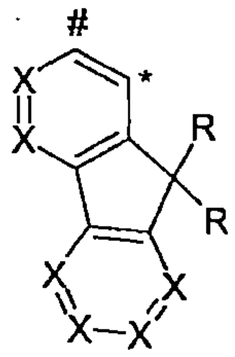

(CyC-11)


(CyC-12)

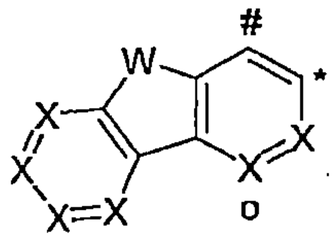

(CyC-13)



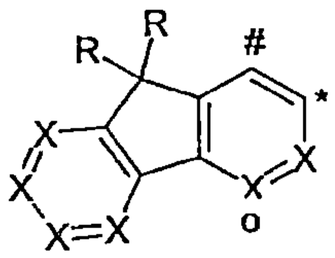
(CyC-14)



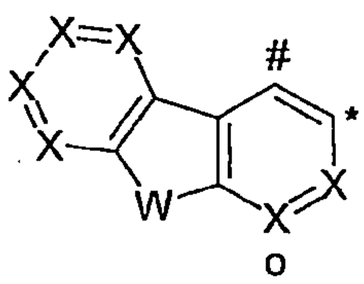
(CyC-15)



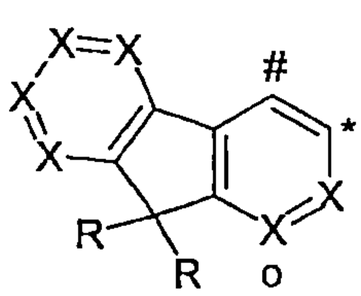
(CyC-16)



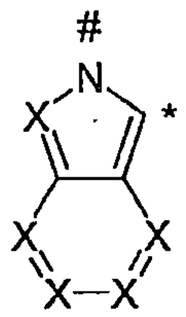
(CyC-17)



(CyC-18)

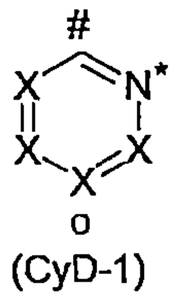


(CyC-19)

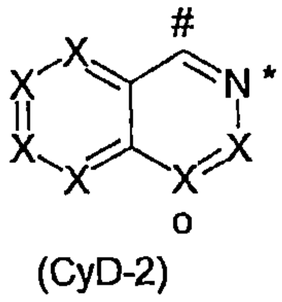


(CyC-20)

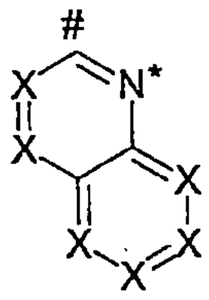
且其中 CyD 係選自式(CyD-1)至(CyD-14)，其中 CyD 基團在各情況下係在標示為#的位置上鍵結至(L-1)及(L-2)內的 CyC 及(L-3)內的 CyD，且於標示為*的位置上鍵結至金屬，



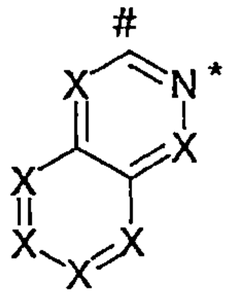
(CyD-1)



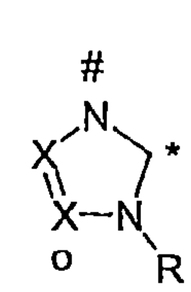
(CyD-2)



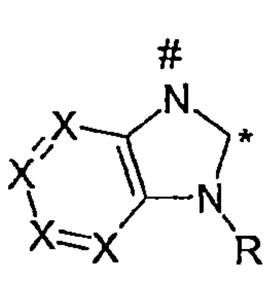
(CyD-3)



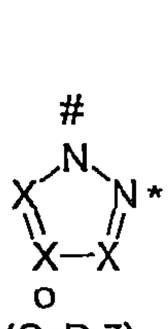
(CyD-4)



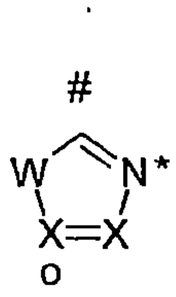
(CyD-5)



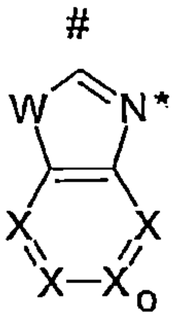
(CyD-6)



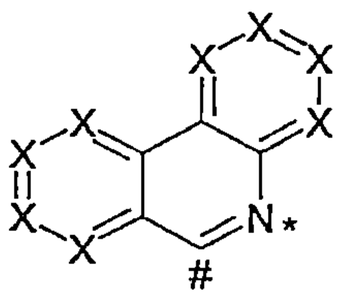
(CyD-7)

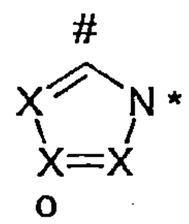


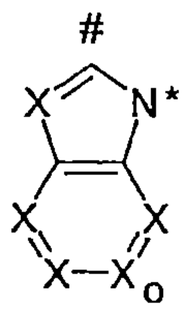
(CyD-8)

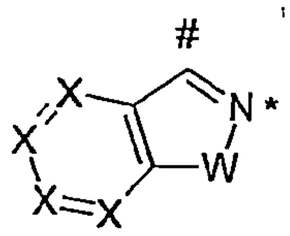


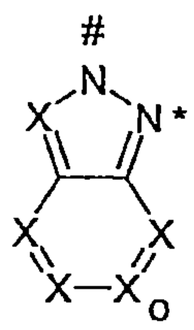
(CyD-9)


(CyD-10)


(CyD-11)


(CyD-12)


(CyD-13)


(CyD-14)

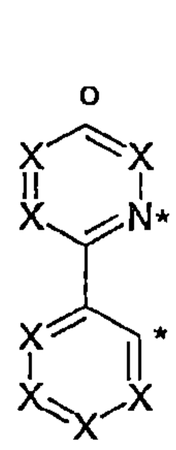
其中 R 具有申請專利範圍第 1 項所給定的定義，且所使用的其他符號係如下：

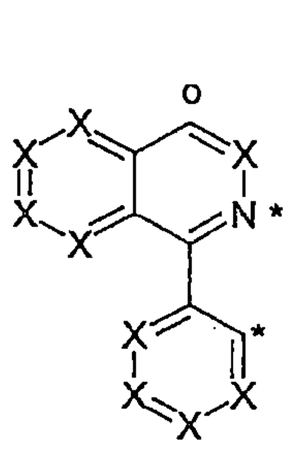
X　在各情況下係相同或互異且示 CR 或 N，先決條件為：每一個環有不超過二個 X 符號示 N；

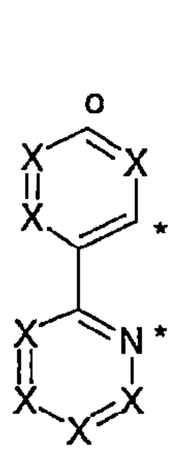
W　在各情況下係相同或互異且示 NR、O 或 S；

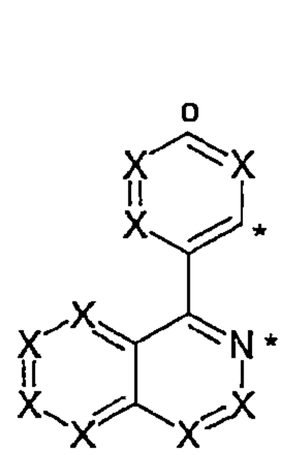
先決條件是：當式(1)的架橋係鍵結至 CyC 時，有一符號 X 示 C 且式(1)之架橋係鍵結至此碳原子，且當式(1)的架橋係鍵結至 CyD 時，有一符號 X 示 C 且式(1)之架橋係鍵結至此碳原子，其中經由標記為"o"的位置與式(1)之架橋鍵結。

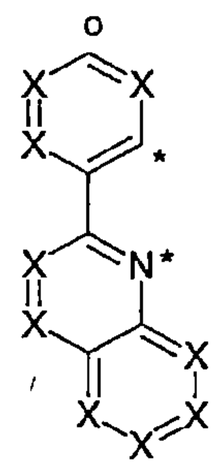
11.如申請專利範圍第 1 項之金屬錯合物，其中該二牙子配位基中至少一者係選自式(L-1-1)、(L-1-2)及(L-2-1)至(L-2-3)的結構：


(L-1-1)


(L-1-2)


(L-2-1)

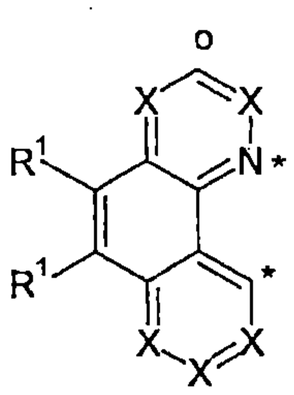

(L-2-2)


(L-2-3)

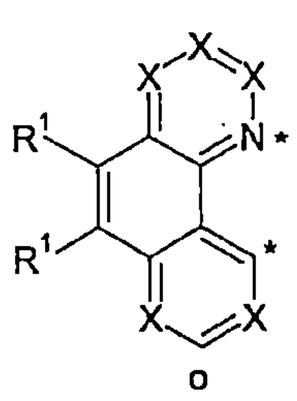
其中所使用的符號具有申請專利範圍第 1 或 10 項所

給定的定義，且“o”代表與式(1)之架橋鍵結的位置；

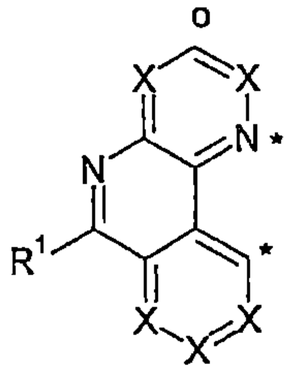
及/或其中該二牙子配位基中至少一者係選自(L-5)至(L-32)的結構：



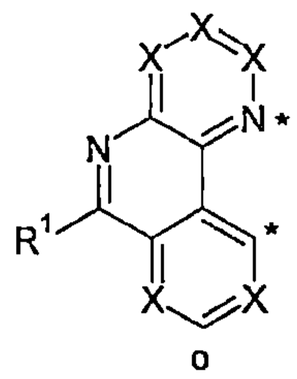
(L-5)



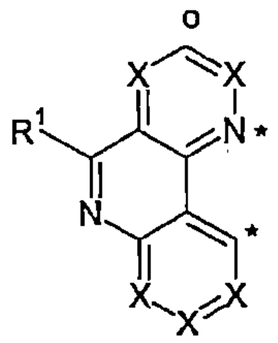
(L-6)



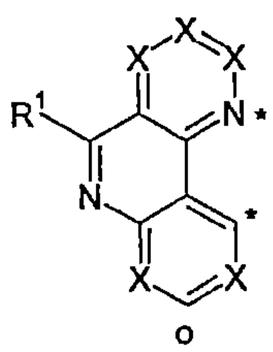
(L-7)



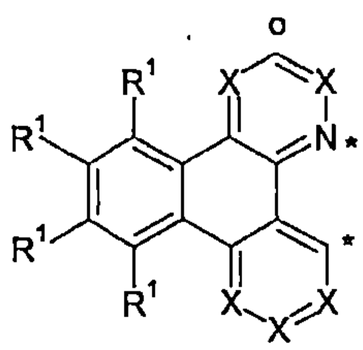
(L-8)



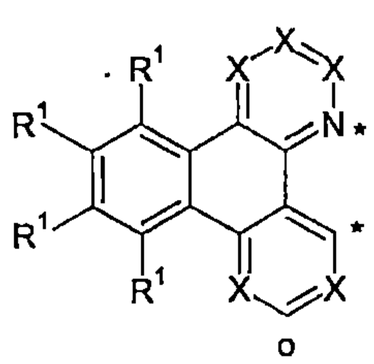
(L-9)



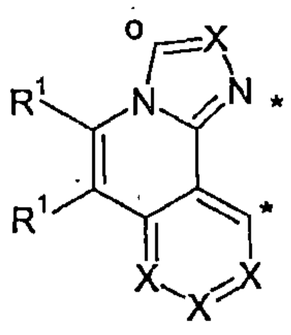
(L-10)



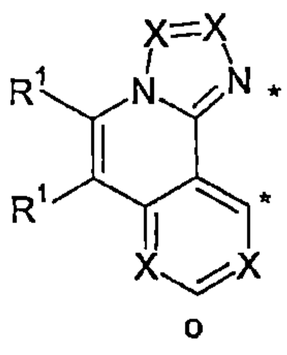
(L-11)



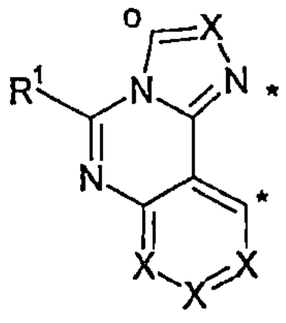
(L-12)



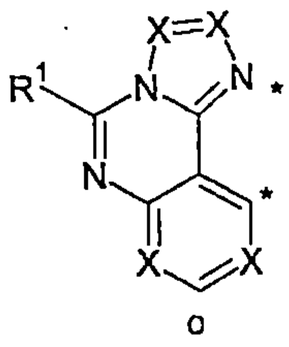
(L-13)



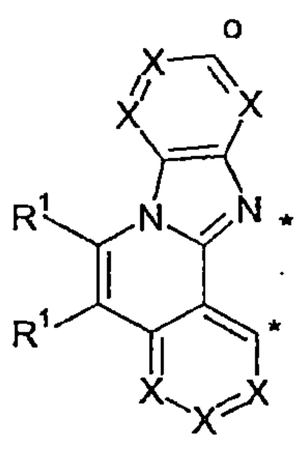
(L-14)



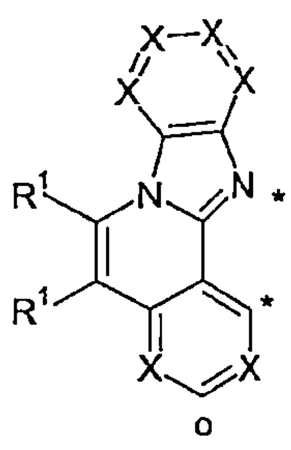
(L-15)



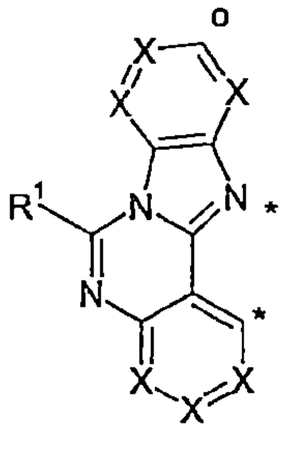
(L-16)



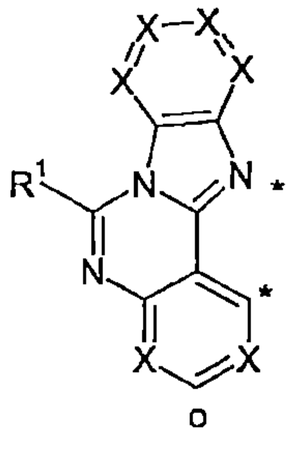
(L-17)



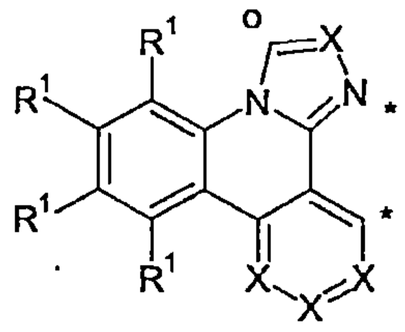
(L-18)



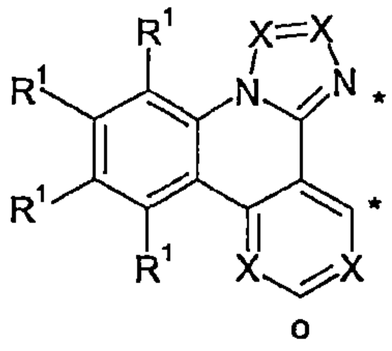
(L-19)



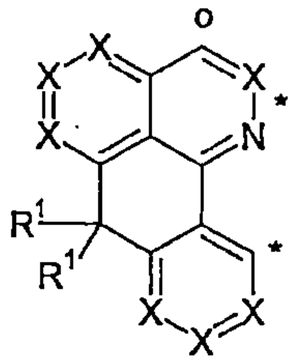
(L-20)



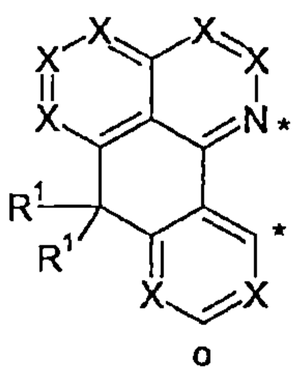
(L-21)



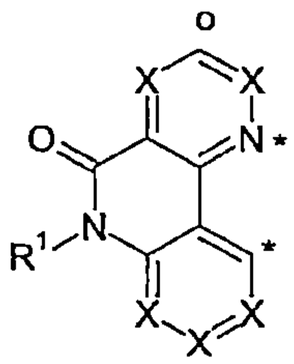
(L-22)



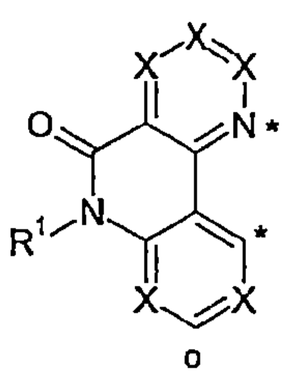
(L-23)



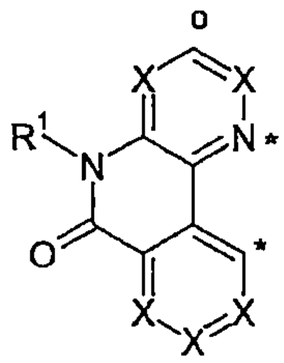
(L-24)



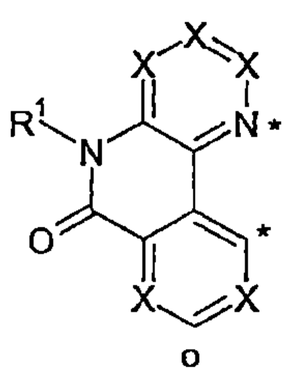
(L-25)



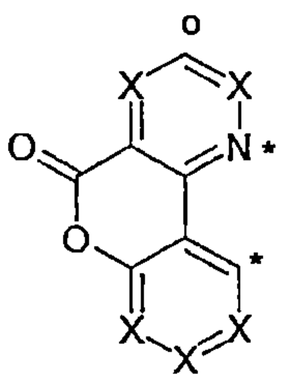
(L-26)



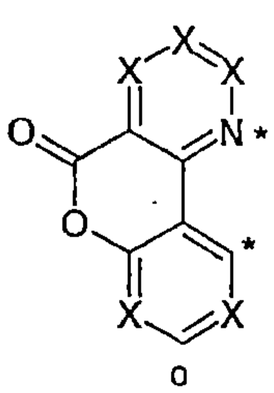
(L-27)



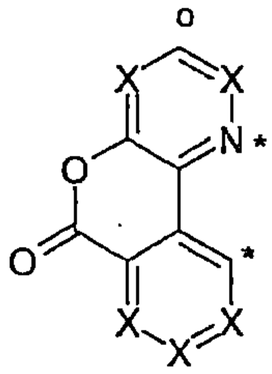
(L-28)



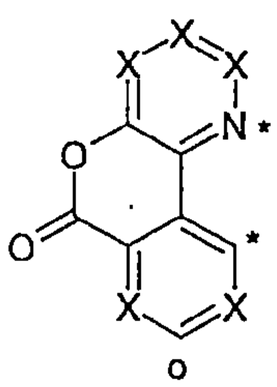
(L-29)



(L-30)



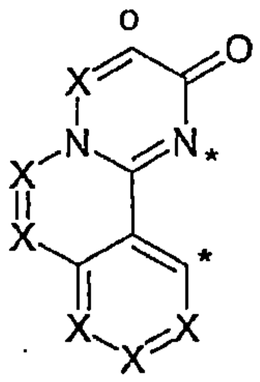
(L31)



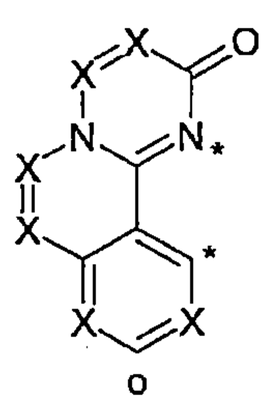
(L-32)

其中所使用的符號具有申請專利範圍第 1 或 10 項所給定的定義，且“o”表示此子配位基鍵聯至式(1)之基團的位置；

及/或其中該二牙子配位基中至少一者係選自下列式(L-33)及(L-34)的結構：



(L-33)

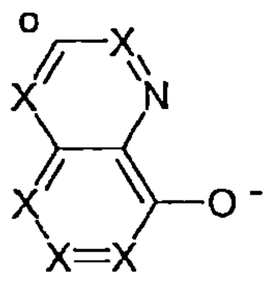


(L-34)

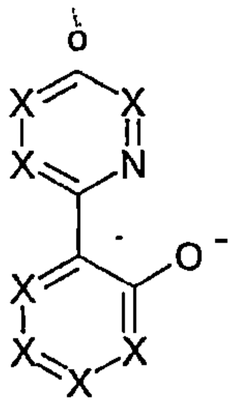
其中 R 具有申請專利範圍第 1 項所給定的定義，*代表配位至金屬的的位置，“o”示子配位基與式(1)之基團的鍵聯位置，且所使用的其他符號係如下：

X　在各情況下係相同或互異且示 CR 或 N，先決條件為：每一環有不超過一個 X 符號示 N；

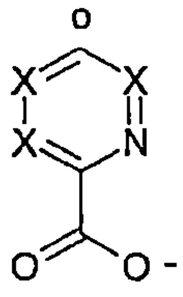
及/或其中該二牙子配位基中至少一者係選自下列式(L-41)至(L-44)的結構：



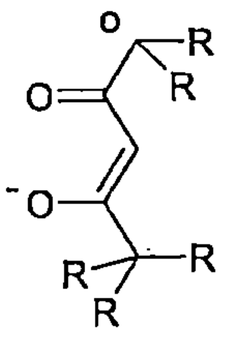
(L-41)



(L-42)



(L-43)

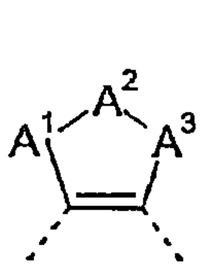


(L-44)

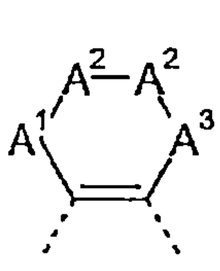
其中子配位基(L-41)至(L-43)各經由明確顯示出的氮原子及帶負電荷的氧原子配位至金屬，且子配位基(L-44)係經由二個氧原子配位，X 具有申請專利範圍第 10 項所給定的定義，且“o”標明子配位基鍵聯至式(1)之基團的位置。

12.如申請專利範圍第 1 項之金屬錯合物，其中該金

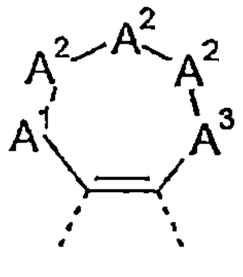
屬錯合物具有鍵結於相鄰碳原子上的二個 R 取代基及/或二個 R^1 取代基且它們一起形成式(43)至(49)中之一者的環：



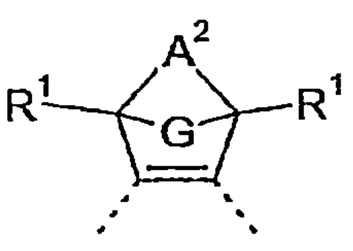
式 (43)



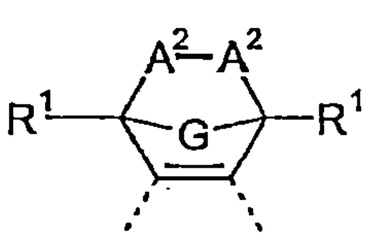
式 (44)



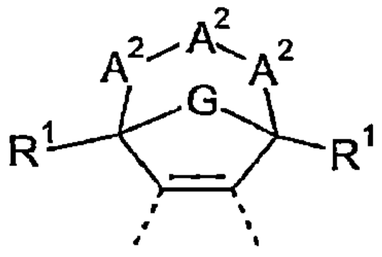
式 (45)



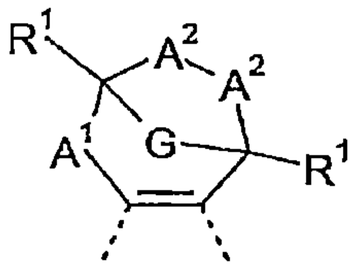
式 (46)



式 (47)



式 (48)



式 (49)

其中 R^1 及 R^2 具有申請專利範圍第 1 項所定義的定義，虛線鍵表示該二個碳原子在配位基上的鍵聯，此外：

A^1、A^3 在各情況下係相同或互異且示 $C(R^3)_2$、O、S、NR^3 或 C(=O)；

A^2 示 $C(R^1)_2$、O、S、NR^3 或 C(=O)；

G 示伸烷基基團(其具有 1、2 或 3 個碳原子且可經一或多個 R^2 原子團所取代)、$-CR^2=CR^2-$ 或鄰位鍵結的伸芳基或伸雜芳基基團(其具有 5 至 14 個芳族環原子且可經一或多個 R^2 原子團所取代)；

R^3 在各情況下係相同或互異且示 H、F、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基基團、具有 3 至 10 個碳原子的支鏈或環狀烷基或烷氧基基團(其中該烷基或烷氧

基基團在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代，其中一或多個非相鄰的 CH_2 基團可被 $R^2C=CR^2$、C≡C、$Si(R^2)_2$、C=O、NR^2、O、S 或 $CONR^2$ 所替代)、或是具有 5 至 24 個芳族環原子且在各情況下可經一或多個 R^2 原子團所取代的芳族或雜芳族環系統、或是具有 5 至 24 個芳族環原子且可經一或多個 R^2 原子團所取代的芳氧基或雜芳氧基基團；同時，鍵結至相同碳原子之二個 R^3 原子團可一起形成脂族或芳族環系統且因此形成螺環系統；此外，R^3 與相鄰的 R 或 R^1 原子團可形成脂族環系統；

先決條件為：此等基團中沒有二個雜原子係直接互相鍵結且沒有二個 C=O 基團係直接互相鍵結的。

13.一種寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其含有一或多種如申請專利範圍第 1 至 12 項中之一或多項之金屬錯合物，其中存在一或多個該金屬錯合物至該聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物的鍵，而非氫原子或取代基。

14.一種調配物，其包含至少一種如申請專利範圍第 1 至 12 項中之一或多項之金屬錯合物、或至少一種如申請專利範圍第 13 項之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物以及至少一種溶劑。

15.一種如申請專利範圍第 1 至 12 項中之一或多項之金屬錯合物或如申請專利範圍第 13 項之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物的用途，其係用於電子裝置或作為氧敏化劑或作為光引發劑或光觸媒。

16.一種電子裝置，其包含至少一種如申請專利範圍

第 1 至 12 項中之一或多項的金屬錯合物或一種如申請專利範圍第 13 項之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其中該電子裝置係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、有機光學偵檢器、有機光接收器、有機場淬滅裝置、發光電化學電池、氧感測器、氧敏化劑及有機雷射二極體。

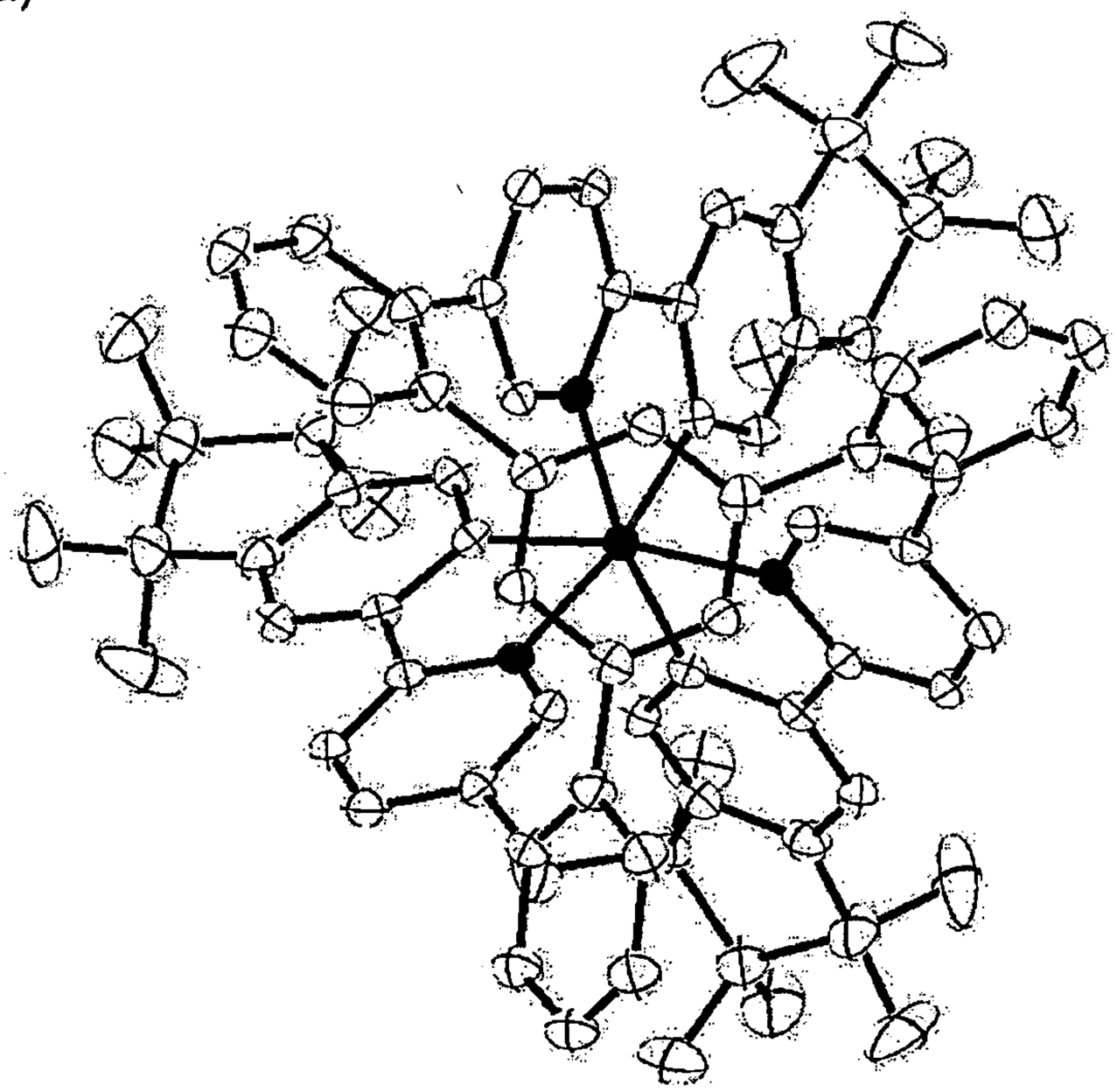
17.如申請專利範圍第 16 項之電子裝置，其中該電子裝置係有機電致發光裝置，其中：將如申請專利範圍第 1 至 12 項中之一或多項的金屬錯合物用於一或多層發光層作為發光化合物、或是用於電洞注入層或電洞傳輸層作為電洞傳輸化合物、或是用於電子傳輸層或電洞阻擋層作為電子傳輸化合物。

公告本

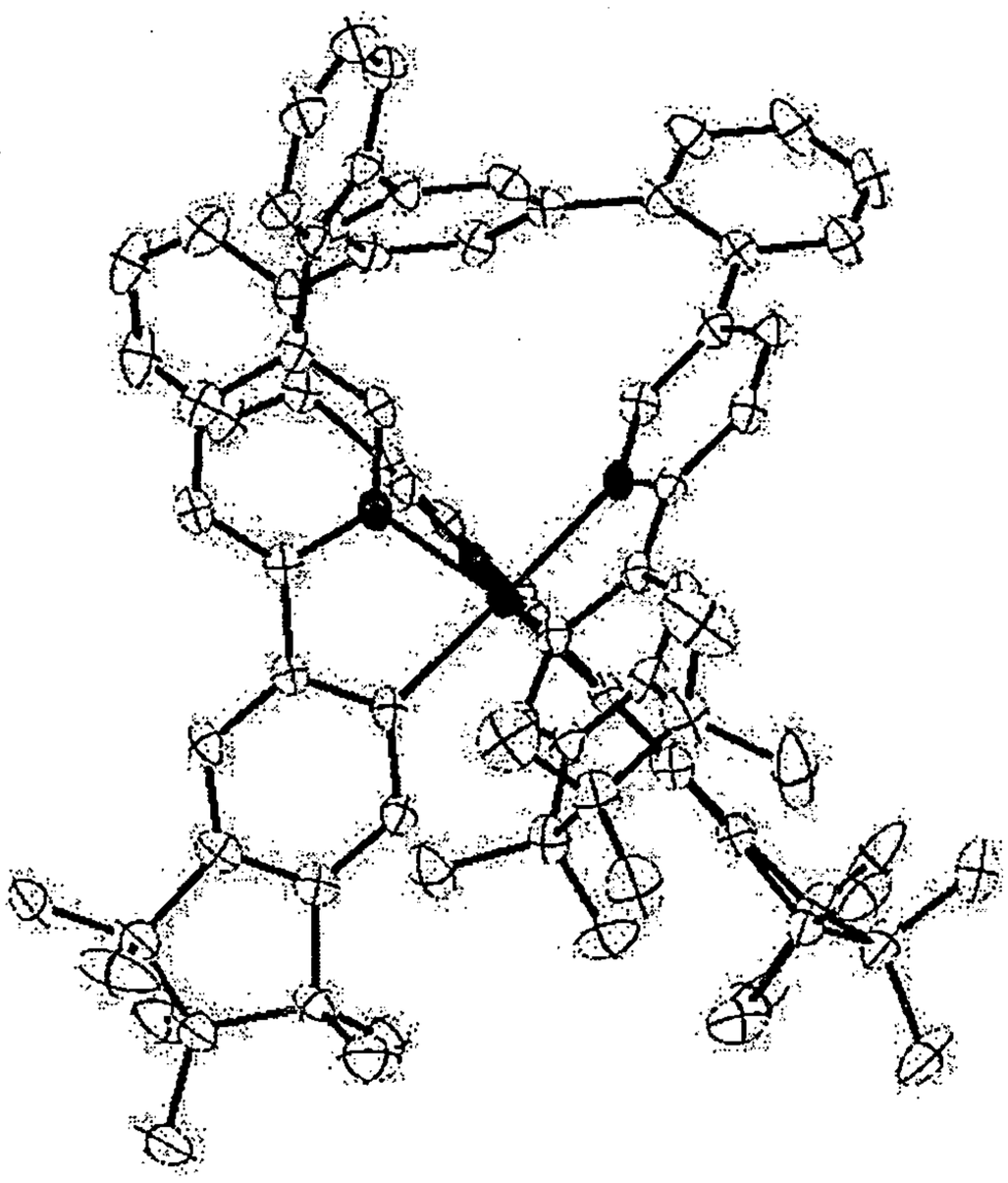
圖式

第 1 圖

a)

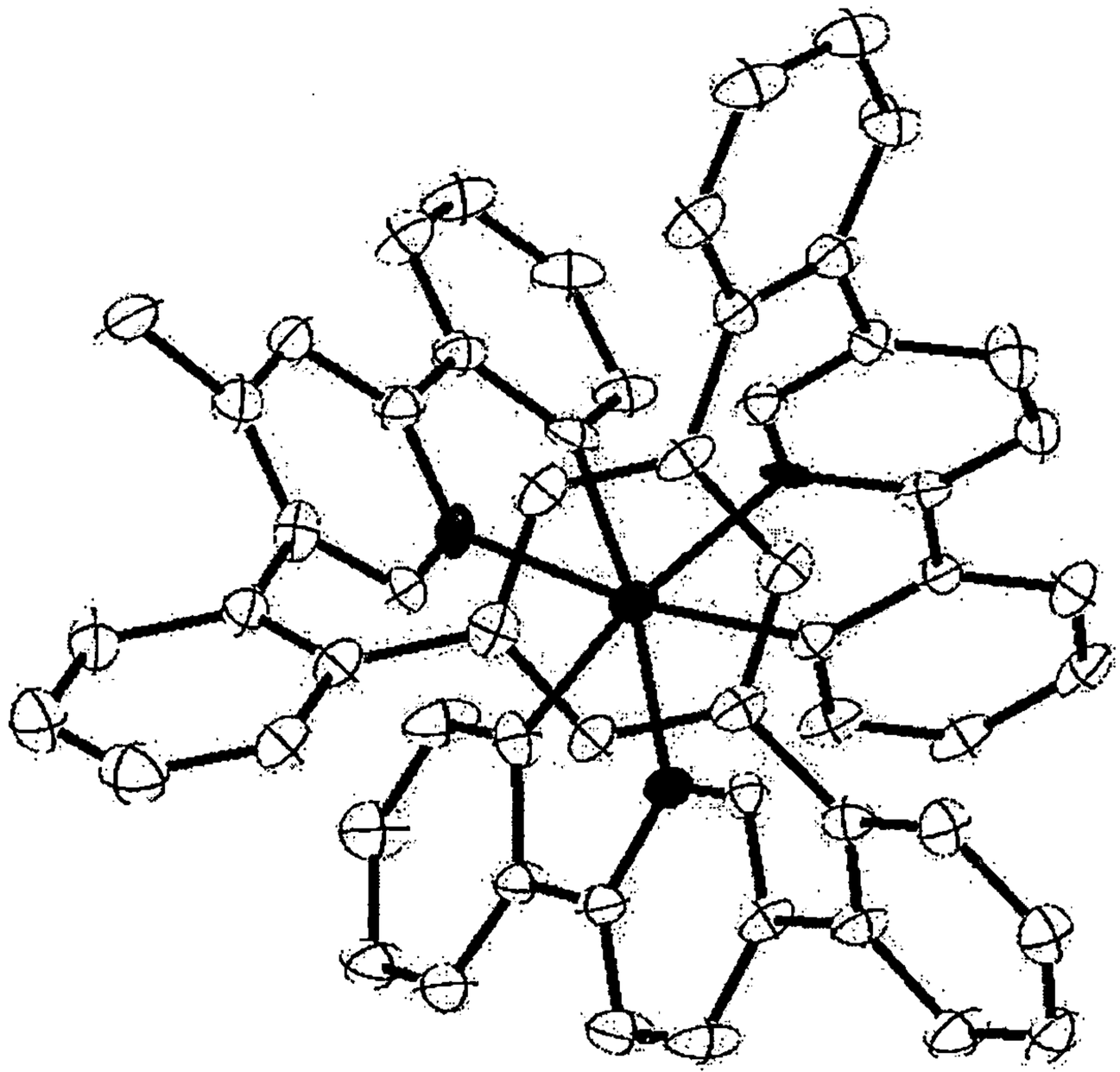


b)

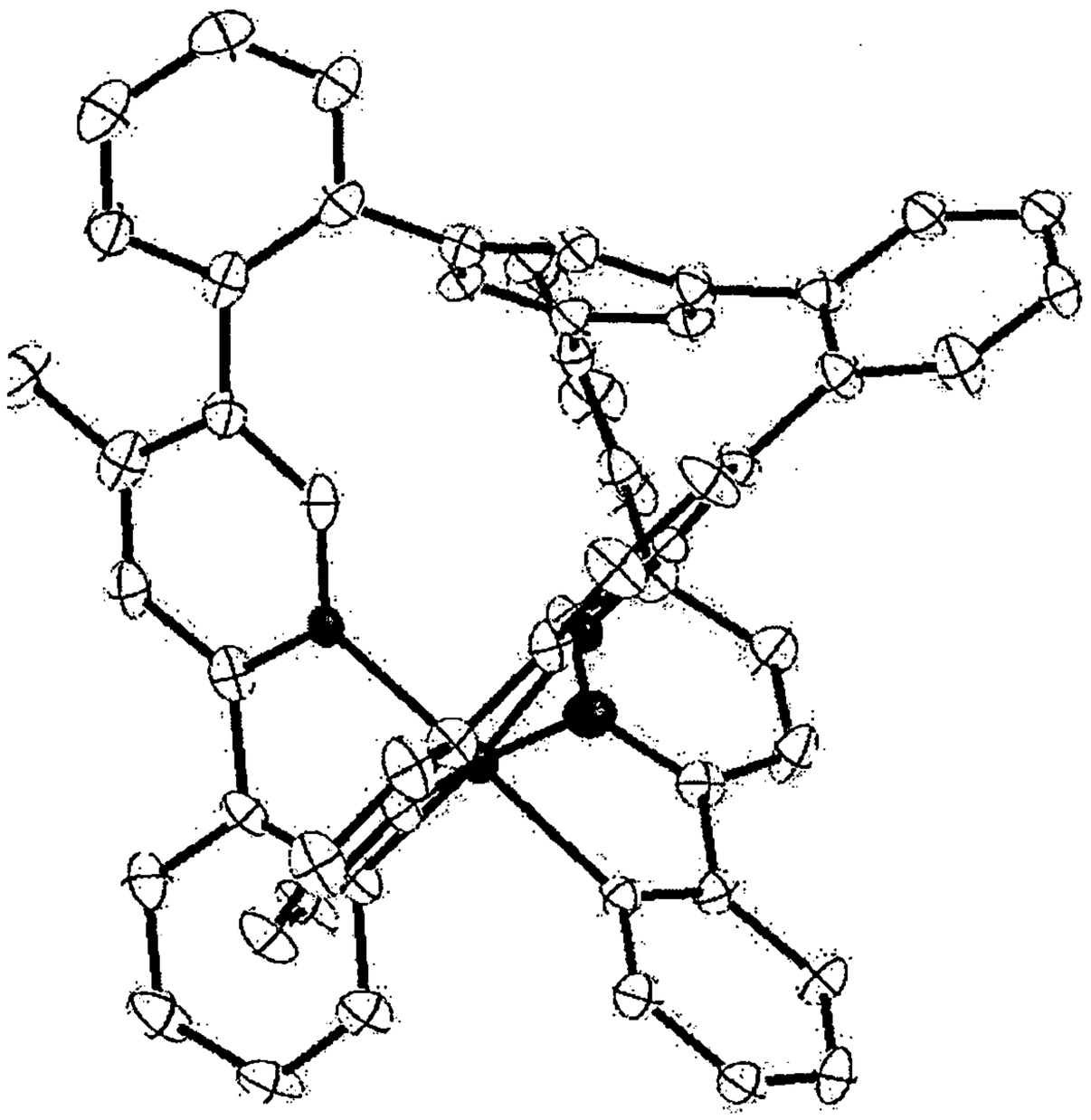


第 2 圖

a)

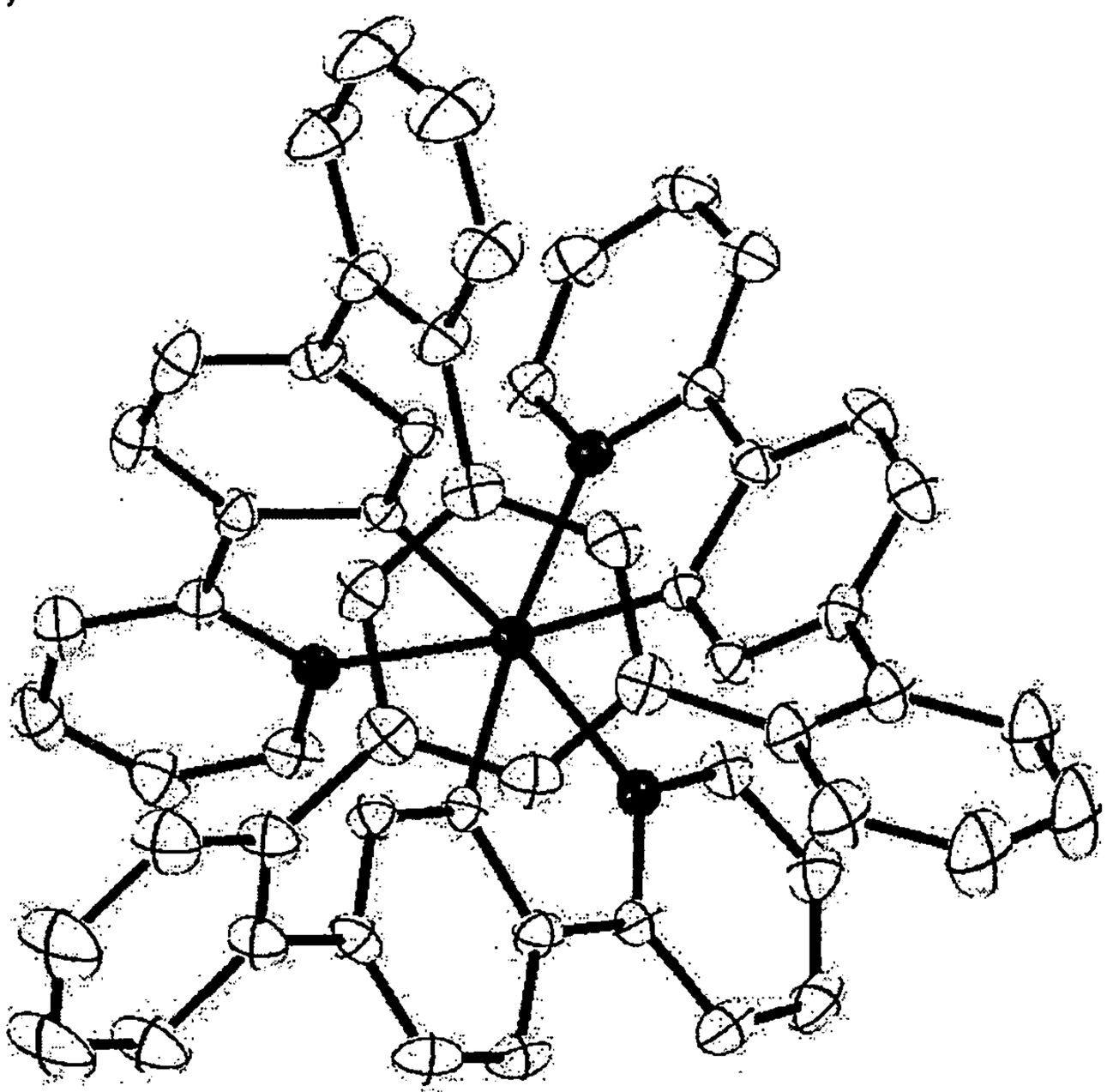


b)

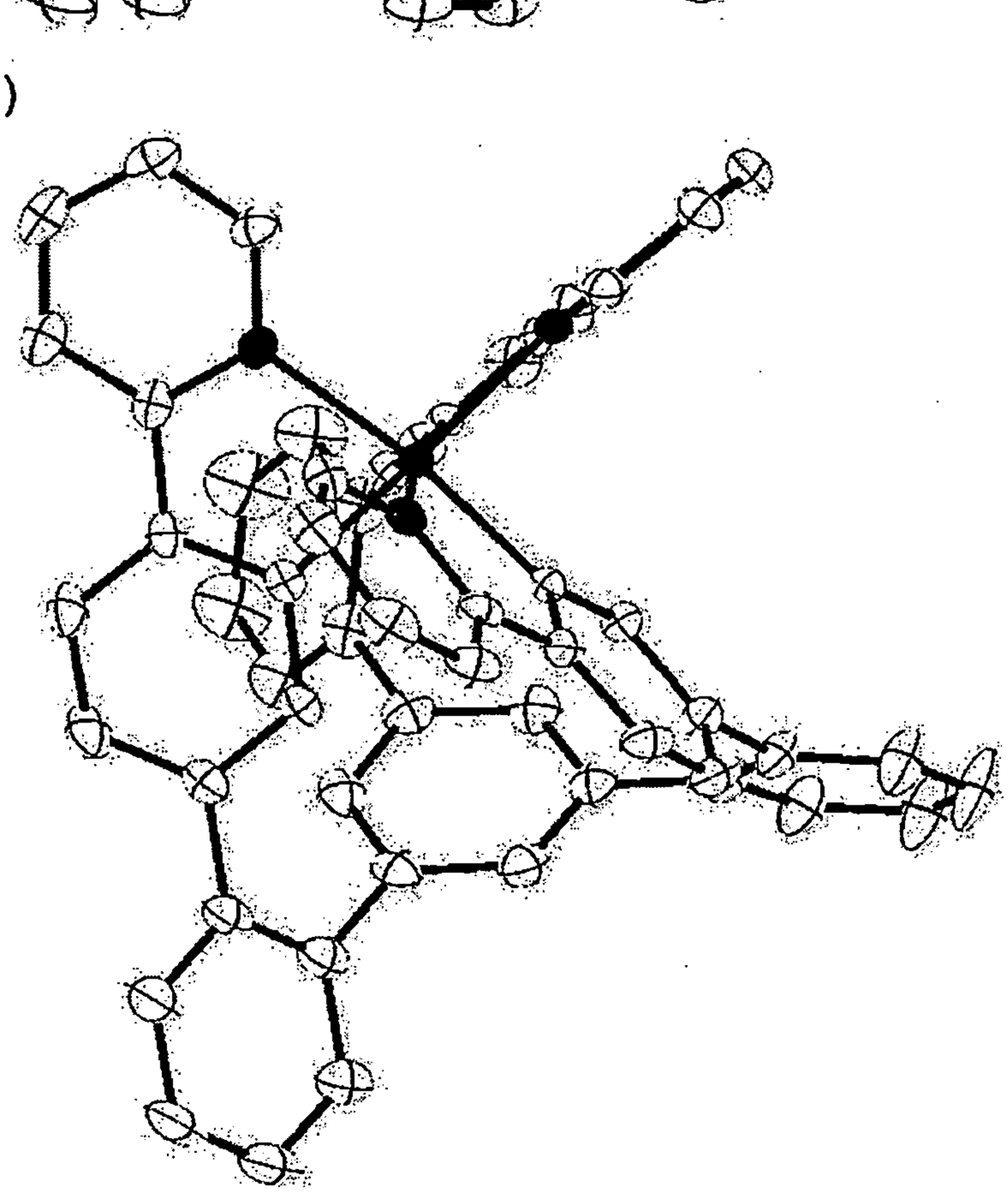


第 3 圖

a)

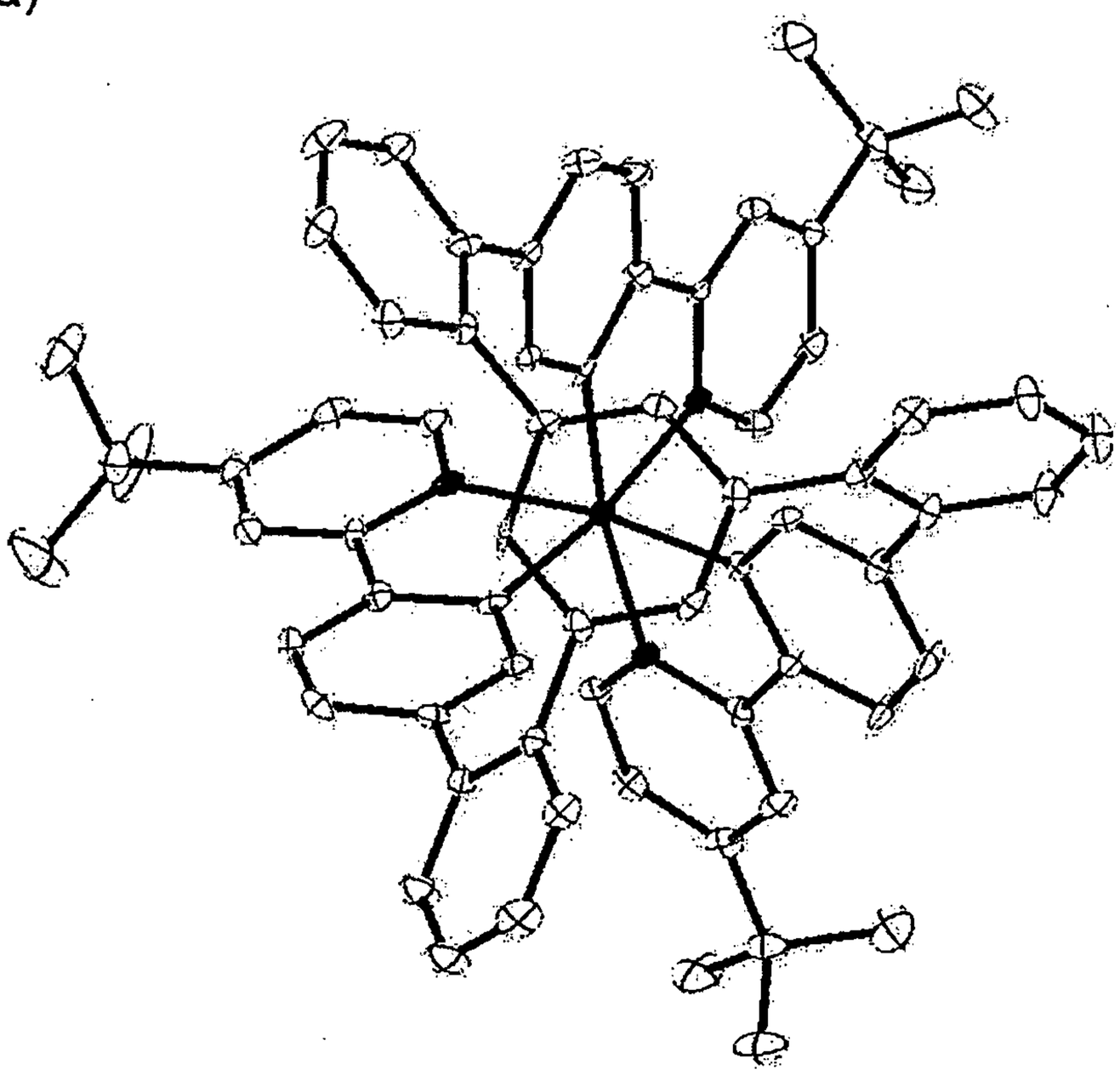


b)

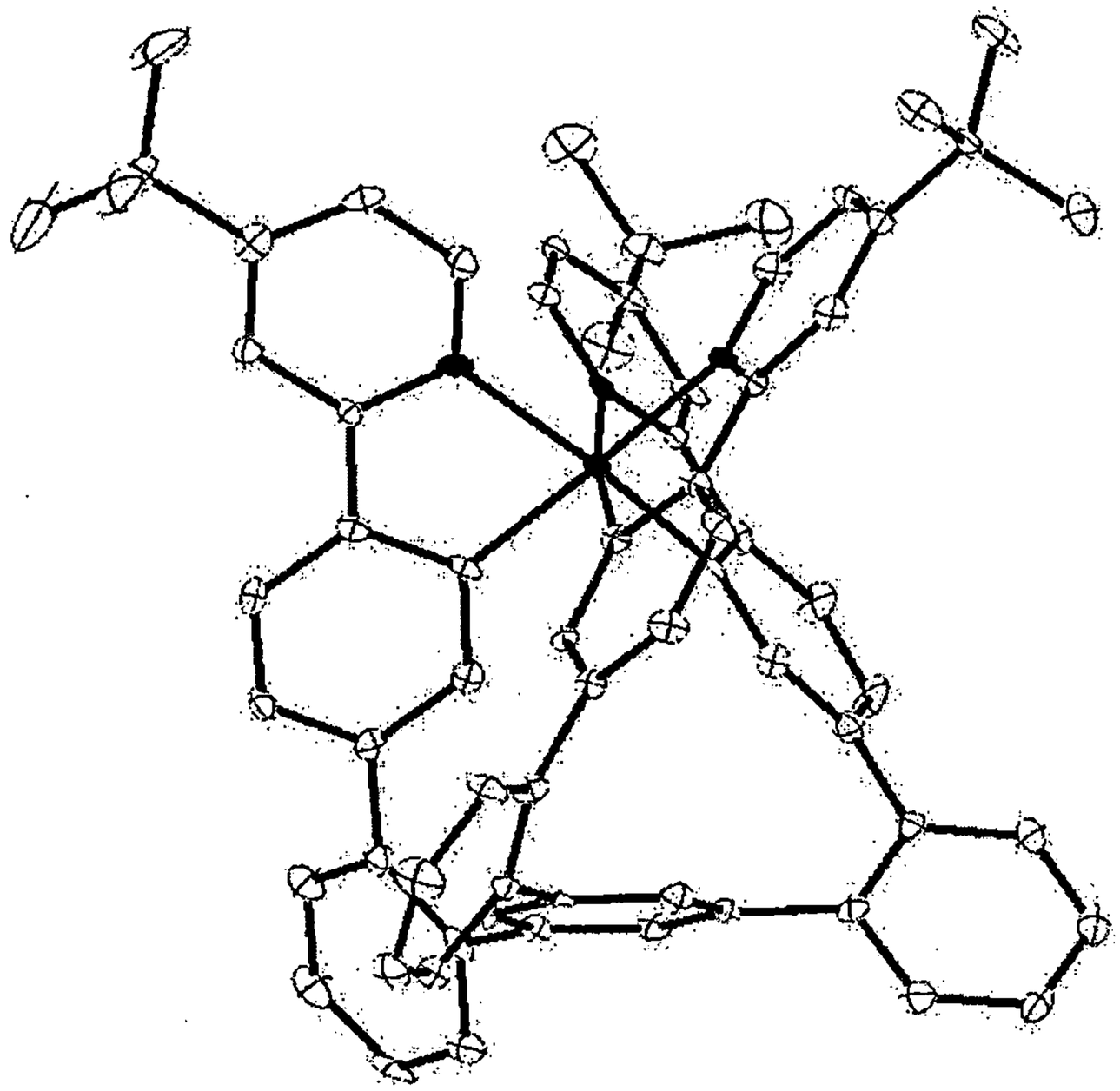


第 4 圖

a)

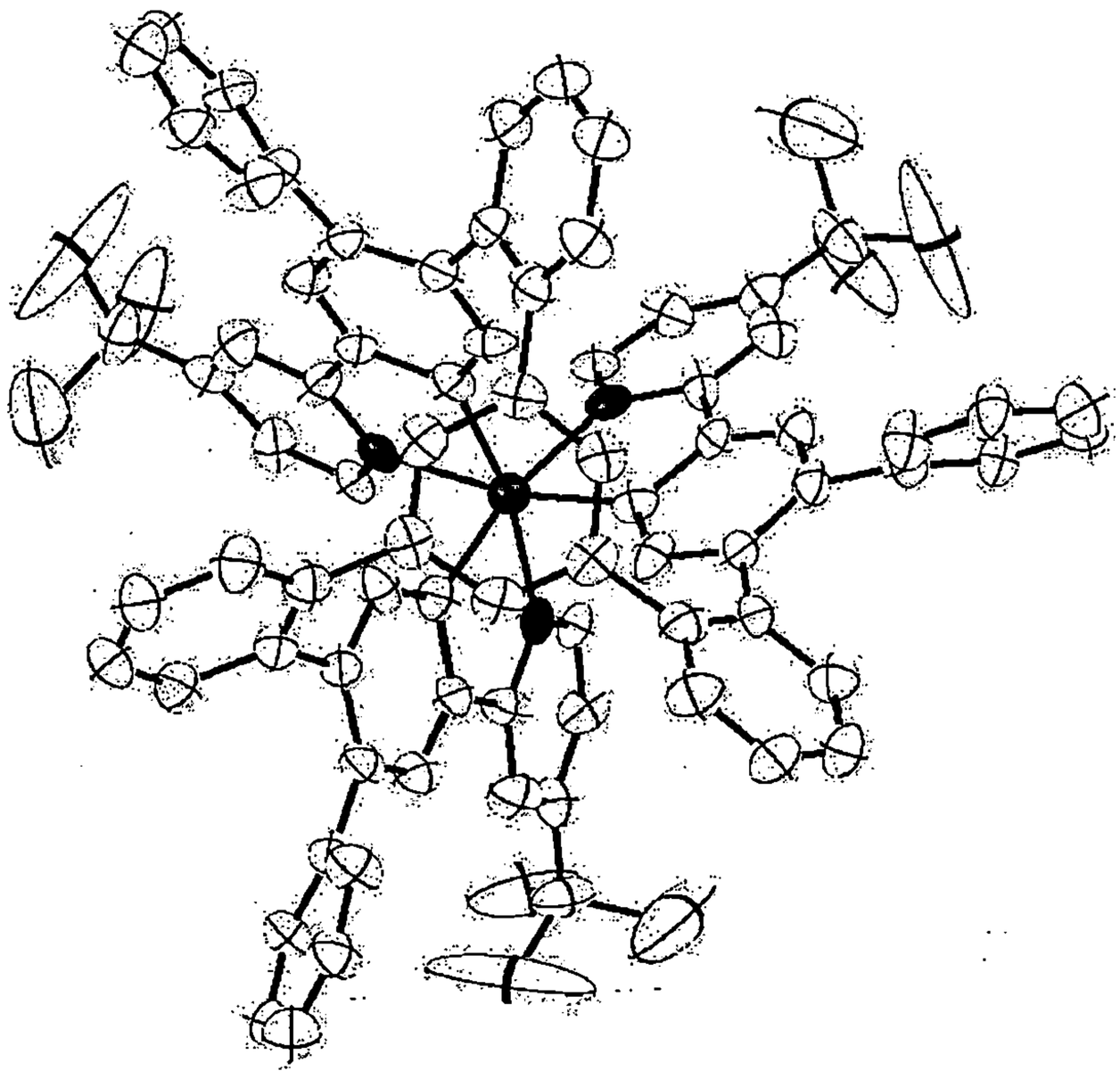


b)



第 5 圖

a)



b)

