


國立交通大學
應用化學研究所
碩士論文

二價鐵金屬磷光錯合物的合成及其光物理的研究

Synthesis and Photophysical Properties of
Phosphorescent Osmium (II) Complexes



研究生：林書伊

指導教授：許慶豐 博士

中華民國九十六年六月

二價鐵金屬磷光錯合物的合成及其光物理的研究

研究生:林書伊

指導教授:許慶豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

中文摘要

近幾年來，具有發光性質的過渡金屬錯化合物成為備受矚目的重要發光材料之一。這是因為他們除了有好的熱穩定性，又因為重原子效應，使得其量子效率比一般螢光材料來得高，也因此這種過渡金屬錯化合物在 OLED 的領域上具有相當的發展潛力。

本篇論文的第一部分合成出在室溫下具有藍色磷光放光的鐵金屬錯合物 $[\text{Os}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{X})]$ 及 $[\text{Os}_2(\text{tfa})(\text{CO})_4(\text{fppz})_2\text{H}]$ ，其中 $\text{N}^{\wedge}\text{N} = 2\text{-pyridyl pyrazole (or triazole) ligands}$ ， $\text{X} = \text{tfa, Cl, Br, I}$ 。另外我們為了研究附屬配基對於結構以及光物理性質的影響而進行了 CO 的取代反應，成功的合成出 6a~6c 三異構物。利用 X-ray 單晶繞射來確定錯合物 $[\text{Os}_2(\text{tfa})(\text{CO})_4(\text{fppz})_2\text{H}]$ **2**、 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{tfa})(\text{fppz})]$ **5a** 和 $[\text{Os}(\text{tfa})(\text{fppz})(\text{PPh}_2\text{Me})_2(\text{CO})]$ **6a~6c** 的結構並利用理論計算討論放光的機制。

第二部份敘述主要是利用 $\text{N}^{\wedge}\text{O}$ 配基合成出 $[\text{Os}(\text{N}^{\wedge}\text{O})_2(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{CO})]$ ，其中 $\text{N}^{\wedge}\text{O}$ 我們分別選擇 picolinic acid (pic) 及 8-quinolinolate (Q)，並對其光物理性質做探討。

Synthesis and Photophysical Properties of Phosphorescent Osmium (II) Complexes

student : Sue-Yi Lin

advisor : Dr. Ching-Fong Shu

Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract :

The luminescent complexes possessing third-row transition metal element have attracted much research attention in the past decades. In addition to their stability, these metal complexes often exhibit the excellent luminescence properties because of the strong spin-orbital coupling which could result in the 100% internal quantum yield theoretically. Therefore, they have become the most promising candidates for the applications and fabrications of OLEDs.

In the first part of this paper, great a series of Os(II) metal complexes such as $[\text{Os}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{X})]$ and $[\text{Os}_2(\text{tfa})(\text{CO})_4(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2\text{H}]$ were synthesized and characterized to attain highly efficient, room-temperature blue phosphorescence, where $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = 2-pyridyl pyrazole (or triazole) ligands, X = tfa, Cl, Br, I. Conduction of the CO substitution reaction and led to the successful isolation of there PPh₂Me substituted complexes (**6a**)~(**6c**) brought the research to probe the influence of ancillary ligands on their structural and photophysical properties, X-ray structural analyses on complexes $[\text{Os}_2(\text{tfa})(\text{CO})_4(\text{fppz})_2\text{H}]$ **2** 、 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{tfa})(\text{fppz})]$ **5a** and $[\text{Os}(\text{tfa})(\text{fppz})(\text{PPh}_2\text{Me})_2(\text{CO})]$ **6a**~**6c** were established to confirm their molecular structures. Basis on the theoretical approaches led us to interpret the photophysical properties of the Os(II) complexes.

In the second part, synthesis and characterization of a new Osmium (II) complexes $[\text{Os}(\text{N}^{\wedge}\text{O})_2(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{CO})]$, wheres $\text{N}^{\wedge}\text{O}$ = picolinic acid (pic) and 8-quinolinolate (Q) , were reported and the photophysical properties of the Os(II) complexes were also conducted and discussed.

謝誌

兩年的研究生活，即將劃下一個句點了。也終於要寫下這篇謝誌了，才發覺原來「謝誌」是本篇論文最難寫的一章了，一個工作的完成需要感謝的人太多了。

首先，感謝我的指導教授許慶豐教授，將我送到清大季昫老師實驗室作研究，讓我在清交兩年間認識了不少好朋友!更感謝我的指導教授季昫博士，這兩年我對老師除了充滿敬畏的心，老師對我的包容以及愛護，學生感激在心!

碩一的生活是在清交間來往奔波，很感謝交大實驗室可愛的阿爆同學，總是幫了我許多忙，也希望妳快點找到工作!以及阿廖同學，也總不吝嗇的教我昇華。另外還有阿嚕咪學姊、阿川、冷翰學長、神豬大乘學長在交大的照顧，我總有不懂問題，你們總是會很有耐心的教導我，另外還有阿琨學弟，雖然相處時間不長，謝謝你在口試間的幫忙，讓我不至於手忙腳亂!謝謝交大的你們!

在清大的生活中，碩一時，同 hood 且同樣來自東吳的懶人志翔學長，雖然你很懶，但是你還是很照顧初到新竹的我，引領我認識了交大及清大實驗室的朋友!還有很愛碎碎念的布魯斯學長，很謝謝學長總是在我實驗不順或者情緒不穩的時候，主動的開口幫我、開解我；還有在其他事情上，也總是很阿殺力的照顧我這個學妹，你在學妹心中已經不是謝謝可以形容的...講下去又要哭了!還有芳齊，心情不好的時候，妳總是會貼心的安慰我；心情好的時候，我們會龜在 hood 前聊八卦談心事!呵呵~妳跟布先生已經快變成實驗室的心靈導師了!還有還有疼我的宜慧學姊，跟妳聊天總是很快樂，雖然只有短短一年的相處，但是我永遠會記得妳!另外超愛喝啤酒的立軒學長，雖然很皮，但也教我做不少做實驗的經驗!對了~還有喝酒沒酒膽的學長方英雄及人超好的方嫂，謝謝你們!

論文完成也得感謝耀倫哥~謝謝你在我碩一時的指導，也才有今天論文的成果!謝謝辛苦幫我看論文而差點犧牲端午節的怡樺學姊以及裘學長，嘿嘿~為了論文，我也跟你們對喝了不少酒唷!另外也謝謝常幫我測 NMR 的學長們：愛開朗大笑的昇原學長、最近小一圈的凱倫學長、還有愛好和平的信義哥。相處兩年的同學：長達三年共計 1000 多個日子才能畢業的洪爺，記得常整理你的桌子阿!常常窩在書桌前看 paper，打電腦遊戲且喝酒喝不醉的爽哥；同 hood，講話超慢條斯理，EQ 很高，常搞失蹤的建宏；和我一起做兩年米田共，投影片硬是要比我多幾張，常常把吃苦當吃補的崑棋，這兩年有你們的陪伴，我們終於撐過來了!實驗室還有一

群可愛的學弟妹：愛裝醉的維銘，髮線很高的羅董，講話只有兩句可信的實驗室型男聰哥，當然還有超認真的瓊芳，喝酒會裝可愛的梅芳，因為有你們，實驗室總是充滿歡笑!另外~要謝謝我的好姐妹-cimie，好兄弟-ilg，從東吳開始到碩二結束，我們總是互相吐對方苦水，在兩年的路上，也不斷的鼓勵對方，未來~我們大家更要努力!!還有可恨的丁丁，因為你，我這兩年喝了不少酒，流了不少眼淚，不過，也謝謝你的磨練，讓我更堅強!

最後，當然最感激我親愛的家人，有你們的支持，我才能無憂的完成我想做的事情，而這份證書是獻給你們的!

最後的最後，謝謝在我心中那位很重要的人，超人~謝謝你近一年的支持與陪伴!



目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
謝誌.....	iii
圖目錄.....	ix
表目錄.....	xi
序論.....	1
第一章、顯示器簡介.....	1
第二章、OLED 的發展.....	3
第三章、螢光與磷光發光原理.....	5
第四章、影響螢光與磷光的因素.....	7
第五章、電激發磷光發光機制.....	9
第六章、元件發光效率.....	12
第一部份、二價鐵金屬藍色磷光錯化合物的合成及其光物理的研究	14
第一章、緒論.....	14
第一節、前言.....	14
第二節、鐵金屬的特性.....	17
第三節、本文目的.....	18
第二章、實驗部份.....	21
第一節、一般敘述.....	21
一、試藥.....	21
二、分析工具.....	21
第二節、實驗步驟.....	24
一、配位基的合成.....	24
1. 2-(3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol-5-yl)pyridine, (fppzH) 之合	

成	24
2. 3-trifluoromethyl-5-(4- <i>tert</i> -butyl-2-pyridyl)-1,2,4-triazole, (fbtzH) 之合成	25
二、錯合物的合成	27
1. 錯合物 $[\text{Os}_2(\text{tfa})_2(\text{CO})_6]$ (1) 之合成	27
2. 錯合物 $[\text{Os}_2(\text{tfa})(\text{CO})_4(\text{fppz})_2\text{H}]$ (2) 之合成	27
3. 錯合物 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{tfa})_2]$ (3) 之合成	28
4 錯合物 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{tfa})(\text{fbtz})]$ (4) 之合成	29
5. 錯合物 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{tfa})(\text{fppz})]$ (5a) 之合成	30
6. 錯合物 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{fppz})(\text{Cl})]$ (5b) 之合成	31
7. 錯合物 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{fppz})(\text{Br})]$ (5c) 之合成	32
8. 錯合物 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{fppz})(\text{I})]$ (5d) 之合成	33
9. 錯合物 $[\text{Os}(\text{tfa})(\text{fppz})(\text{PPh}_2\text{Me})_2(\text{CO})]$ (6a ~ 6c) 之合成	34
10. 錯合物 $[\text{Os}(\text{C}_2\text{Ph})(\text{fppz})(\text{CO})_3]$ (7) 之合成	35
第三章、結果與討論	37
第一節、錯合物的合成與討論	37
一、雙核錯合物 (1) (2) 的合成	37
二、錯合物 (3) 的合成	37
三、錯合物 $[\text{Os}(\text{tfa})(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ (4) (5a) 的合成	38
四、錯合物 $[\text{Os}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{X})]$ (5b) ~ (5d) 的合成	38
五、錯合物 $[\text{Os}(\text{tfa})(\text{fppz})(\text{PPh}_2\text{Me})_2(\text{CO})]$ (6a) ~ (6c) 的合成	38
第二節、錯合物的紅外線光譜討論	40
一、錯合物 (2) 的紅外線光譜討論	40
二、錯合物 (4) 和 (5a) 的紅外線光譜討論	40
三、錯合物 (5a) ~ (5d) 的紅外線光譜討論	41
四、錯合物 (6a) ~ (6c) 的紅外線光譜討論	42

第三節、錯合物的結構分析	44
一、錯合物 (2) 的結構分析	44
二、錯合物 (5a) 的結構分析	46
三、錯合物 (6a)~(6c) 的結構解析	48
第四節、錯合物 $[\text{Os}_2(\text{tfa})(\text{CO})_4(\text{fppz})_2\text{H}]$ (2) 的光物理性質探討	54
一、錯合物 (2) 的吸收與放光光譜	54
二、錯合物的理論計算探討	55
第五節、錯合物 $\text{Os}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{X})$ 系列的吸收與放光光譜	57
一、錯合物 (4) (5a)~(5d) (6a)~(6c) 的吸收與放光光譜	57
二、錯合物的理論計算探討	61
第四章、結論	66
第二部份、二價銨金屬錯合物之合成及其在發光元件上初步應用 ...	68
第一章、緒論	68
第一節、前言	68
第二節、本文目的	68
第二章實驗部份	69
第一節、實驗步驟	69
一、錯合物 (1a)(1b)(2a)(2b) 之合成	69
1. 錯合物 $[\text{Os}(\text{pic})_2(\text{CO})_2]$ (1a)(1b) 之合成	69
2. 錯合物 $[\text{Os}_2(\text{Pic})_2(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{CO})]$ (2a)(2b) 之合成	70
二、錯合物 (3a)(3b)(4a)(4b) 之合成	72
1. 錯合物 $[\text{Os}(\text{Q})_2(\text{CO})_2]$ (3a)(3b) 之合成	72
2. 錯合物 $[\text{Os}(\text{Q})_2(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{CO})]$ (4a)(4b) 之合成	73
第三章、結果與討論	75
第一節、實驗的合成與討論	75
一、錯合物 (1a)(1b)(2a)(2b) 的合成	75

二、錯合物 (3a)(3b)(4a)(4b) 的合成.....	76
第二節、錯合物的紅外線光譜討論.....	78
第三節、錯合物(2a)(2b)的結構解析.....	81
第四節、錯合物的光物理性質探討.....	85
第五節、錯合物的元件探討.....	87
第四章、結論.....	91
附錄一.....	92
1.錯合物 $[\text{Os}_3(\text{L})_2(\text{CO})_8]$ (1) 之合成.....	92
2.錯合物 $[\text{Os}(\text{L})_2(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (2) 之合成.....	92
附錄二.....	95
參考文獻：.....	121



圖目錄

圖 1、OLED 與 LCD 的元件基本構造.....	2
圖 2、以 PPV 為發光體的 PLED.....	3
圖 3、三層結構的 OLED 元件.....	4
圖 4、磷光元件的結構及能階示意圖.....	4
圖 5、磷光與螢光的放光過程.....	6
圖 6、光激發光的能階簡圖.....	7
圖 7、電子與電洞再結合所產生的激發態.....	9
圖 8、能量轉移機制.....	10
圖 9、摻雜不同濃度的 DCM2 於 Alq ₃ 的 EL 光譜.....	11
圖 10、磷光摻雜元件主客發光體能量的傳遞.....	11
圖 11、(a) 外部量子效率 (b) 內部量子效率的量測機構.....	13
圖 12、電子躍遷到放光的示意圖.....	15
圖 13、Os(II)與 Ru(II)錯合物的能階示意圖.....	17
圖 14、同一列、同配位基的金屬錯合物，相對能量比較 energy diagram	19
圖 15、Energy levels of the lower-lying excited states and the proposed relaxation pathway for complex 8	20
圖 16、增加拉電子能力使得電子密度轉移.....	20
圖 17、錯合物 2 的紅外線光譜圖.....	40
圖 18、錯合物 4 和 5a 的紅外線光譜圖.....	41
圖 19、錯合物 5a ~ 5d 的紅外線光譜圖.....	42
圖 20、錯合物 6a ~ 6c 的紅外線光譜圖.....	43
圖 21、錯合物 2 的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30%.....	44
圖 22、錯合物 5a 的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30%.....	46
圖 23、錯合物 6a ~ 6c 的鍵長，並和期刊中 (3) (4) 的鍵長趨勢相呼應	49
圖 24、錯合物 6a 的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30%.....	50

圖 25、錯合物 6b 的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30%.....	51
圖 26、錯合物 6c 的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30%.....	52
圖 27、錯合物 2 在 CH ₃ CN 中的吸收與放光光譜	54
圖 28、Selected frontier orbitals of complex 2	55
圖 29、錯合物 4 ~ 5d 在 CH ₃ CN 中的吸收與放光光譜.....	57
圖 30、錯合物 6a ~ 6c 在 CH ₃ CN 中的吸收與放光光譜	57
圖 31、 6a ~ 6c 的 HOMO 與 LUMO 相對高低圖	59
圖 32、Selected frontier orbitals of complex 4 ~ 5d	62
圖 33、Selected frontier orbitals of complex 6a ~ 6c	63
圖 34、化合物 2 ~ 6c 的放光機制整理.....	66
圖 35、童學長論文化合物的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30%.....	76
圖 36、錯合物 1a 與 1b 的紅外線光譜圖	78
圖 37、錯合物 3a 與 3b 的紅外線光譜圖	79
圖 38、錯合物 2a 與 2b 的紅外線光譜圖	79
圖 39、錯合物 4a 與 4b 的紅外線光譜圖	80
圖 40、錯合物 2a 的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30%.....	82
圖 41、錯合物 2b 的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30 %.....	83
圖 42、化合物 1a 1b 與 2a 2b 在 CH ₂ Cl ₂ 下所測的 UV-Vis 吸收光譜 ...	85
圖 43、以化合物 2a 與 2b 為 PLED 發光元件之結果	88
圖 44、以化合物 2a 與 2b 為發光元件 EL 光譜	89
圖 45、化合物 2a 、 2b 的氧化還原 CV 圖	91
圖 46、附錄錯合物 1 的 ORTEP 圖 (ic12391).....	94
圖 47、附錄錯合物 2 的 ORTEP 圖 (ic12530).....	94

表目錄

表 1、各顯示器的性質比較.....	2
表 2、實驗室合成之 N-heterocyclic ligand 及 Phosphine group.....	16
表 3、Selected Bond lengths [\AA] and angles [$^{\circ}$] for 2	45
表 4、錯合物 2 的晶體繞射數據資料.....	46
表 5、Selected Bond lengths [\AA] and angles [$^{\circ}$] for 5a	47
表 6、錯合物 5a 的晶體繞射數據資料.....	48
表 7、Selected Bond lengths [\AA] and angles [$^{\circ}$] for 6a	50
表 8、Selected Bond lengths [\AA] and angles [$^{\circ}$] for 6b	51
表 9、Selected Bond lengths [\AA] and angles [$^{\circ}$] for 6c	52
表 10、錯合物 6a ~ 6c 的晶體繞射數據資料.....	54
表 11、化合物 2 的光物理數據.....	54
表 12、The calculated energy levels of the lower-lying transitions of complex 2	55
表 13、錯合物 4 ~ 6c 在 CH_3CN 中的光物理數據	58
表 14、The calculated energy levels of the lower-lying transitions of complex 4 ~ 6c	64
表 15、Selected Bond lengths [\AA] and angles [$^{\circ}$] for 2a	82
表 16、Selected Bond lengths [\AA] and angles [$^{\circ}$] for 2b	83
表 17、錯合物 2a 和 2b 的晶體繞射數據資料	84
表 18、化合物 2a 和 2b 在 CH_2Cl_2 中的光物理數據.....	85
表 19、 2a 與 2b 元件的效率.....	90

序論

第一章、顯示器簡介

在我們的生活中，顯示器的功能就是在人類視覺和電子機械之間搭起一個橋樑，舉凡電腦螢幕、手機面板、MP3 Player、數位相機等，都是透過顯示器的介面功能，使我們生活更多彩多姿。而顯示器從最早的陰極射線管 (Cathode Ray Tube, CRT)，到近年來的平面顯示器 (Flat Panel Display, FPD)，逐漸走向「輕薄短小」及「省電」的潮流。

現今應用於 FPD 的技術主要有下列幾種：電漿顯示器 (Plasma Display)、液晶顯示器 (Liquid Crystal Display)，無機電激發光顯示器 (Electroluminescence Display)，發光二極體 (Light Emitting Diode)，真空螢光顯示器 (Vacuum Fluorescence Display)，及場致發射顯示器 (Field Emission Display) 等。而〈表 1〉為各顯示器技術的性質比較。

大多數的平面顯示器具有製程複雜、製作成本高的缺點，而在 OLED 顯示器與 LCD 的比較，溫度適應性亦較佳。LCD 於低溫下，應答速度將大幅下降，而 OLED 的操作溫度範圍可在 -40 ~ +85°C 間，足敷消費性產品需求。在製程方面，OLED 元件的製程比 LCD 容易，〈圖 1〉為 OLED 與 LCD 的元件基本構造。加上 OLED 是自發光，不需要背光模組 (Backlight) 及彩色濾光片 (Color Filter; CF)，亦不需要一般 TFT LCD 面板的灌液晶 (liquid crystal) 製程。除了材料成本減少之外，顯示器的重量亦可大幅減輕，因此 OLED 綜而言之具有對比強、亮度高、視角廣、速度快、耗電少、輕薄短小、有曲捲性等優點。然而在 OLED 的製程技術仍有問題需要克服，比如使用壽命尚有待加強、元件的製作技術也不像 LCD 般成熟，製作良率也有待提昇。

	CRT	LCD	OLED	LED	PDP	VFD
電壓特性	X	◎	◎	◎	X	△
發光亮度	○	○	◎	△	△	○
發光效率	○	○	◎	△	△	○
元件壽命	◎	○	○	◎	△	△
元件重量	X	◎	◎	△	○	△
元件厚度	X	◎	◎	△	○	△
應答速度	◎	△	◎	◎	○	○
視角	◎	△	◎	X	△	○
色彩	◎	○	◎	△	○	○
生產性	○	○	○	○	△	△
成本價格	◎	○	○	○	X	△

◎：非常好。○：好。△：普通。X：需要改善。

CRT：陰極射線管顯示器。LCD：液晶顯示器。LED：發光二極體顯示器。VFD：真空螢光顯示器。PDP：電漿顯示器。

表 1、各顯示器的性質比較

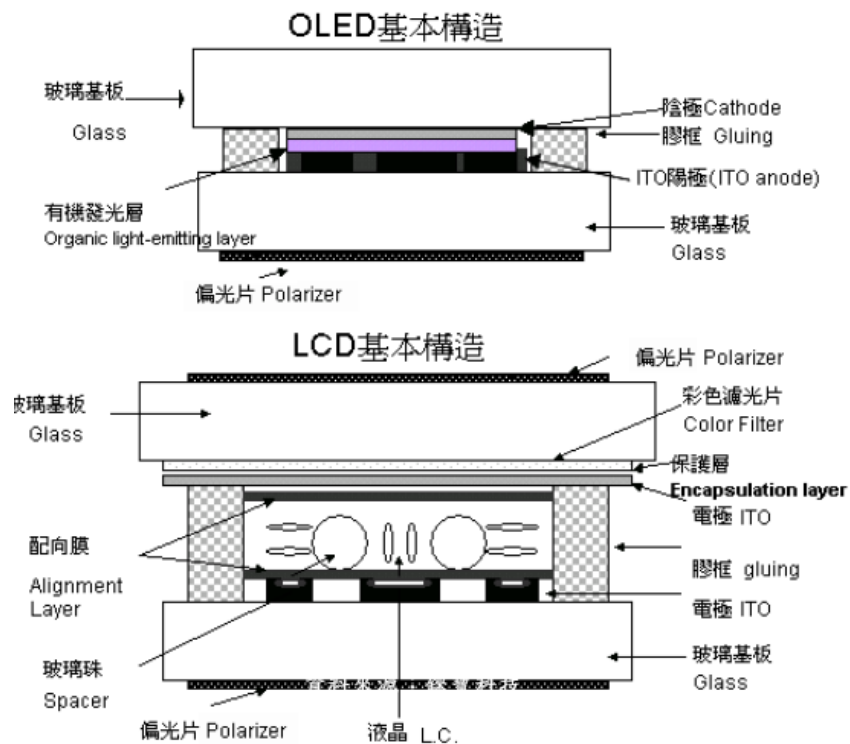


圖 1、OLED 與 LCD 的元件基本構造

第二章、OLED 的發展

有機發光二極體 (organic light emitting diode) 又稱為有機電致激發光元件，起源可追溯在 1963 年由 Pope 等人發表相關文獻¹，加電壓過 20 nm 厚的 anthracene 時，可觀察到 anthracene 發出藍色螢光，但由於單晶成長，大面積化困難，且所需的驅動電壓太大，因此不具有實用的價值。而有機發光二極體真正開始被正視是在 1987 年美國柯達 (Kodak) 公司的 Tang 等人以真空蒸鍍 Alq₃ (tris-(8-hydroxy quinolinol) aluminum) 及 HTM-2 <圖 2> 製成三層結構的小分子 OLED 元件後²，如 <圖 3> 所示，其具有高量子效率及低驅動電壓的特性，相較於先前的研究是屬革命性的突破。接著在 1990 年，英國劍橋大學 Friend 的研究團隊，發表以共軛高分子 PPV (poly-*p*-phenylene vinylene) <圖 2> 為發光層的 OLED 元件，即為 PLED (Polymer OLED)。³

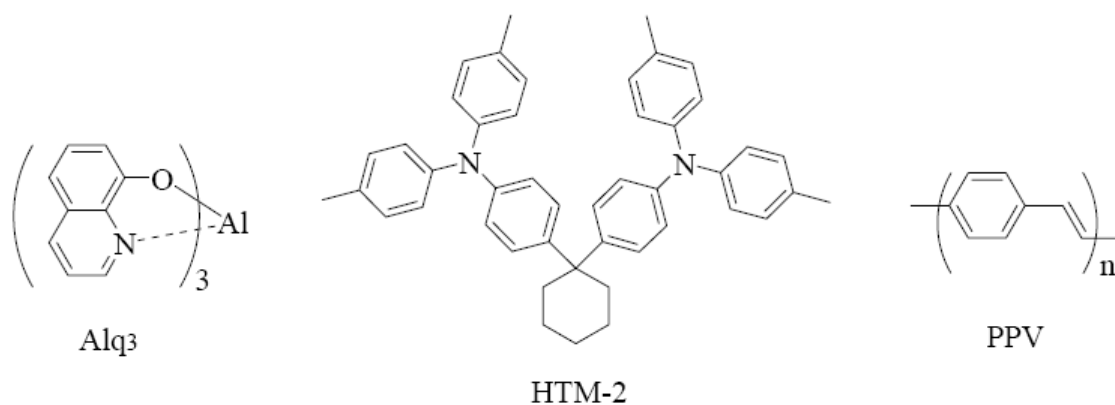


圖 2、以 PPV 為發光體的 PLED³

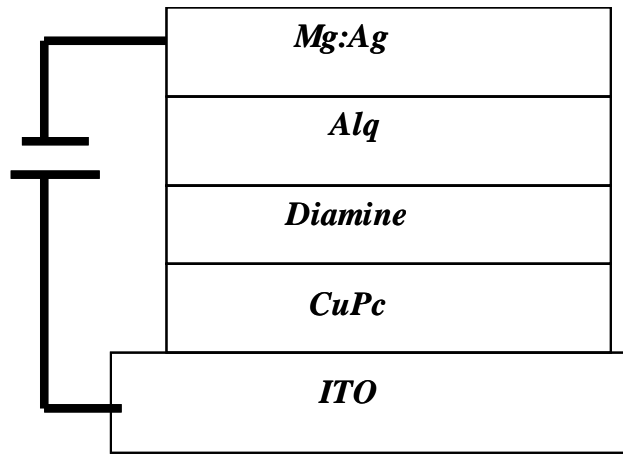


圖 3、三層結構的 OLED 元件²

OLED 的發光原理主要是利用電激發磷光 (electrophosphorescence)，如 <圖 4>，在元件的兩個電極施加偏壓，使得電子與電洞克服界面能障後，分別經由陽極和陰極進入電洞傳送層 (hole transporting layer, HTL) 的 HOMO 能階，以及電子傳送層 (electron transporting layer, ETL) 的 LUMO 能階。當電子與電洞在有發光特性的有機物質內再結合後，便形成光激子 (exciton) 被分子吸收後而放光⁴。

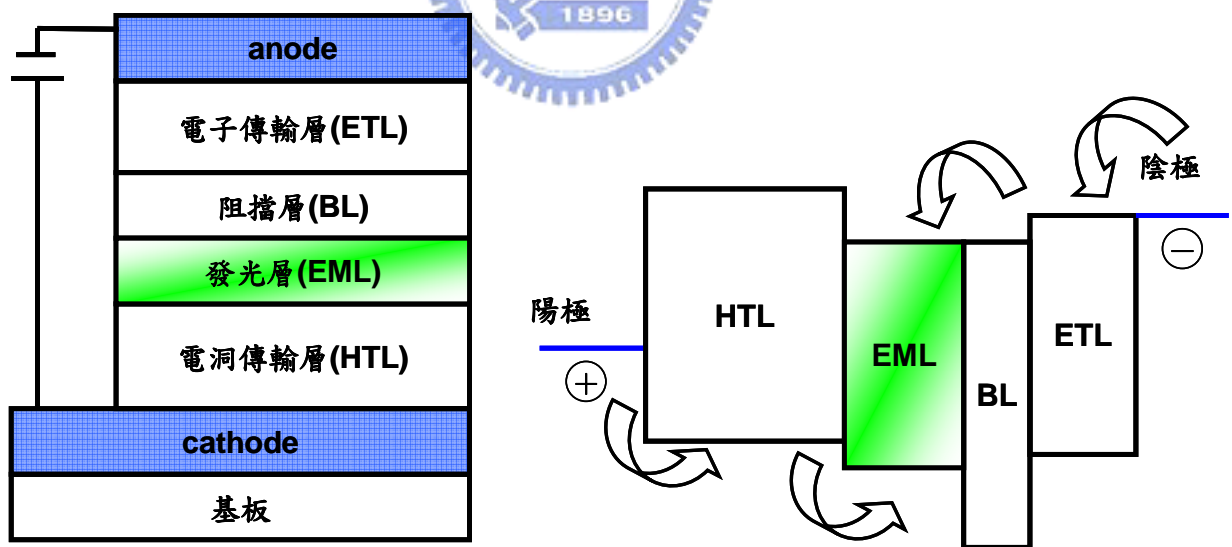


圖 4、磷光元件的結構及能階示意圖

第三章、螢光與磷光發光原理

當分子吸收可見光或紫外光形式的輻射能，其位於基態 (ground state) 能階之電子將被激發至較高能量的激發態 (excited stat)。此位於激發態的電子我們稱之為激子 (excitation)。激子隨即以不同的能量方式衰退返回基態，過程前後的能量差值將依材料分子的化學結構不同，而以不同的能量形式釋出。一般的非共軛性材料是將此能量差大部分轉為熱的形式放出。但對於共軛性的結構材料會有若干比例以光的形式釋出。此即一般所謂的螢光 (fluorescence) 或磷光 (phosphorescence)，參見 <圖 5 >。以量子力學的觀點，大多數穩定的分子都具有偶數電子，及所有電子均成對且彼此自旋方向反向，此時我們稱為單重基態 (singlet ground state; S_0)。當電子被激發到較高的能階，形成單重激發態 (excited singlet state; S_1) 或三重激發態 (excited triplet state; T_1)，其中 S_1 激態電子自旋方向和基態相反， T_1 激態電子自旋方向和基態相同。

螢光與磷光兩者的不同點就是螢光是單重激發態至單重基態的躍遷 ($S_1 \rightarrow S_0$ transition)，為 spin allowed，因此生命期較短，約在 $10^{-5} \sim 10^{-8}$ s 之間。而磷光是三重激發態至單重基態的躍遷 ($T_1 \rightarrow S_0$ transition)，屬於 spin forbidden 的放光方式，生命期較長，約在 micro sec (μ s) 至 min (m)。

一個位於激發態的分子，經過以下的途徑將能量釋放，其過程說明如下：參見 <圖 6>⁵

(1) 振動鬆弛 (vibration energy relaxation)：

電子吸收輻射能由基態躍遷到至激發態的高振動能階，由於分子間或與溶劑分子的互相碰撞，而使較高的振動能轉變為動能獲傳給其他分子，使得激發電子緩解 (relaxation) 至激發態之最低振動能階。

(2) 內轉換 (internal conversion) :

內轉換是指一個分子沒有輻射的發射，就能轉到較低能量的電子態的分子間過程，尤其以兩個電子能階非常接近而有振動能階重疊時內轉換特別明顯，這個過程通常只有 10^{-12} 秒或是更小。

(3) 外轉換 (external conversion) :

外轉換是指激發分子會因與未激發分子或溶劑分子等其它分子間相互作用而能量轉移，此時能量轉移以熱的形式 (non-radiative) 方式釋出，這個過程通常也只有 10^{-12} 秒。

(4) 系統間跨越 (intersystem crossing) :

這是指位於 S_1 最低振動能階的電子，躍遷到第一三重激發態 T_1 ，此時電子可能改變其自旋方向進入 T_1 ，此過程稱之為系統間跨越 (intersystem crossing)。通常時間約為 10 pico second (ps)，若有重原子在整個分子中，會因為重原子效應 (heavy atom effect) 而加強系統間跨越，甚至達到 100 % 的轉換。⁶

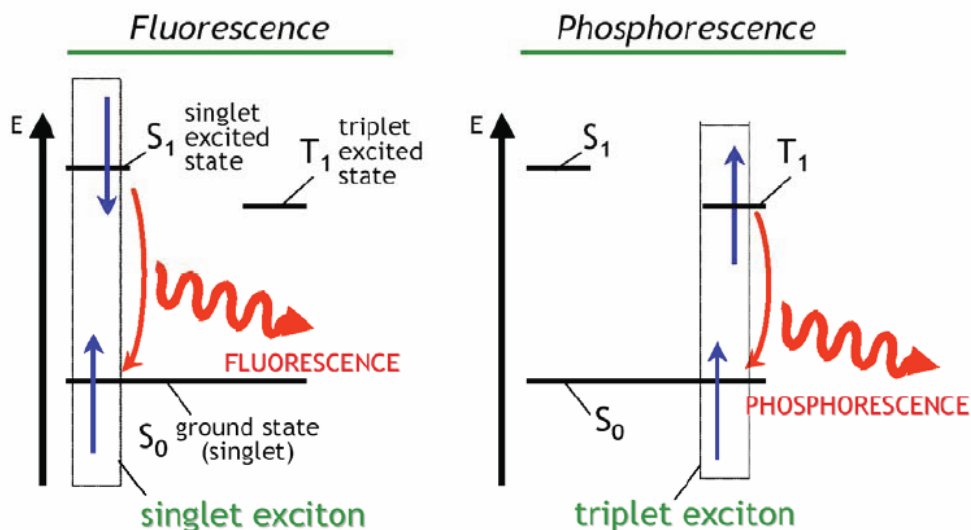


圖 5、磷光與螢光的放光過程

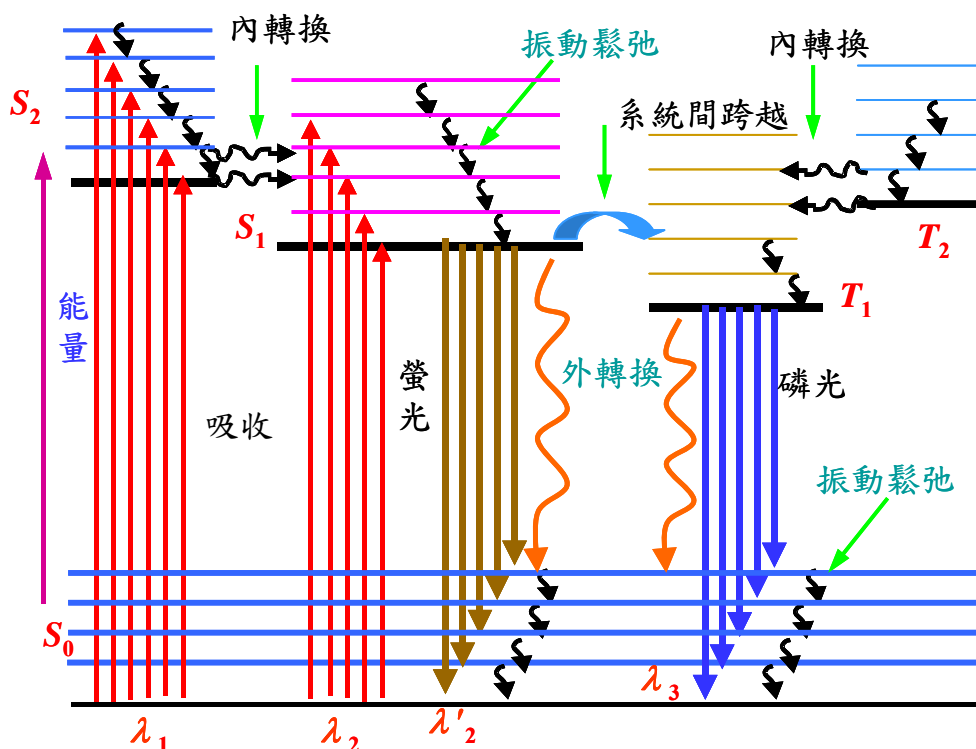


圖 6、光激發光的能階簡圖

第四章、影響螢光與磷光的因素

大多數的物質對於本身所吸收的輻射能，是以熱的形式 (non-radiative) 方式釋出於外界，該類化合物即不會發射螢光。螢光發生的條件是分子必須對輻射有強烈的吸收，所以一般有芳香性 (aromatic)、雜環性 (heterocyclic)，和高度共軛性 (conjugated)，且具有安定性結構分子會有螢光的發生，而影響螢光的因素有幾個：

(1) 取代基效應：通常具有推電子效應的取代基，即可使 π 電子發生未定域化增強其螢光性，反之具拉電子效應的取代基會降低螢光性，甚至抑制其螢光。

(2) 分子本身結構：通常具有剛性結構及平面性愈佳者特別容易放光 (比較少 non-radiative decay)。這也是為何有機螯合物與無機金屬產生出來的錯合物比較容易放光的原因。放光強度通常也會隨著環的數目增多而變大，也會愈往紅位移。

(3) 溫度效應：通常升高溫度會提高螢光分子互相碰撞或者螢光分子與溶劑碰撞相互碰撞機率 (external conversion)，使得螢光分子以熱的形式釋放能量，降低螢光強度。

(4) 重原子效應：有鹵素取代的分子，其螢光性會隨著原子序的增加而減弱。這是因為原子序愈高的原子其電子愈多，其自旋量子數和軌域量子數也愈大，兩者作用力也越強，使得容易產生系統間跨越，讓自旋方向倒轉，形成三重態激發態，造成磷光機率增加，同時也會減弱螢光強度，此種現象我們稱之為重原子效應 (heavy-atom effect)。重原子效應不單只有鹵素才有，大多數第二列或第三列的過渡金屬元素也都能誘發這種現象。

當以電激發元件時，產生的電子與電洞互相再結合形成激子的過程，會有單重激發態與三重激發態的形成，而兩者比例約為 1:3。換句話說，激子會有 25% 以螢光方式放光，而另外 75% 以磷光的途徑釋放能量。參見 <圖 7>⁴。這是根據量子力學的計算，與選擇律 (selection rule) 的受限條件，也就是在三重激發態的電子自旋因違反自旋角動量守恆 ($\Delta S \neq 0$)，此 3/4 的能量只能以非輻射的方式釋放能量，使得螢光內部量子效率上最高只有 25%。因此若能將被激發到三重激發態的能量轉換以光的形是釋放出來，將會大大的提升元件的量子效率。

當我們在分子中加入重金屬，尤其以 $Z = 75 \sim 77$ (如 Os、Ir、Pt) 重金屬離子，利用重原子效應，強烈的自旋軌域偶合作用 (Spin-orbital coupling)，使得原本被禁止的三重態能量緩解可以以磷光形式放光，如此一來單重態與三重態激發態都可以被利用在放光上，量子效率也會隨之大幅提升，進而可以發展高效率的有機發光二極體。

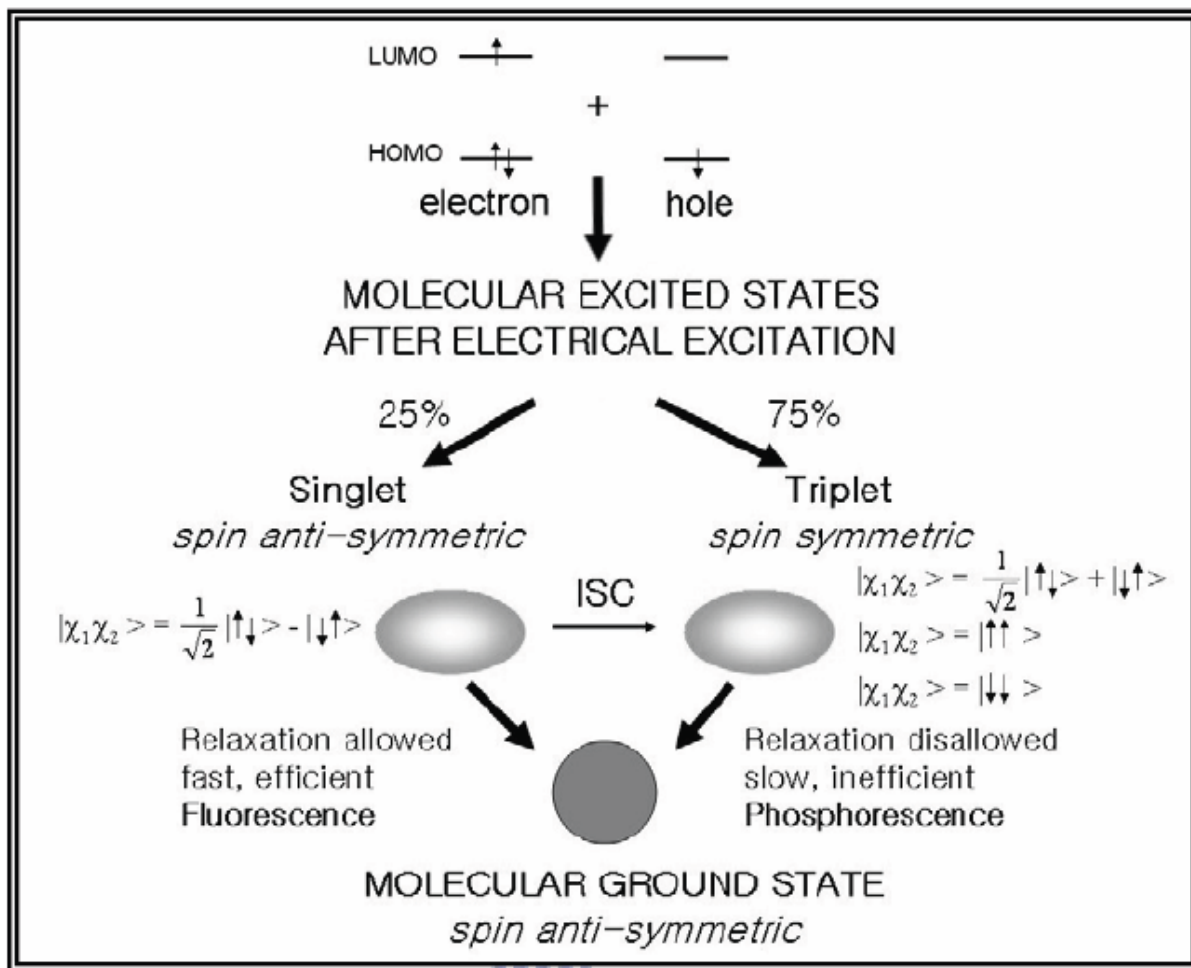


圖 7、電子與電洞再結合所產生的激發態⁴

第五章、電激發磷光發光機制

有機磷光發光材料主要是利用摻雜系統 (doping) 的方式來轉移能量，利用具有良好載子傳輸能力及發光特性的材料做為主發光體 (host emitter)，再摻雜入低濃度、具有高磷光效率的客發光體 (guest emitter)，而這樣的方式可以使分子與分子之間比較不會有堆疊的情形，因為堆疊會導致能量轉換與高濃度下的產生淬熄作用。另外還可以藉由能量轉移 (energy transfer) 的方式改變放光的光色、提高發光的效率。

主、客發光體之間的能量傳遞，主要分為庫倫引力形式的 Förster 能量轉移以及電子交換形式的 Dexter 能量轉移兩種。為方便討論，我們先將發光系統中的主發光體分子當作能量的予體 (donor, D)，而客發光體則視為能量的受體 (acceptor, A)。

(1) Förster 非輻射能量轉移：

它是分子間偶極-偶極 (dipole-dipole) 力作用所造成的能量轉移，作用範圍約為 50-100 Å。此機制中電子是由客發光體的基態躍至激發態，必需遵守電子自旋的一致性，故只能將能量轉移給客發光體的單重激發態。參見 <圖 8-a>。

(2) Dexter 非輻射能量轉移：

利用電子雲的重疊或分子的接觸的方式使電子在兩分子間直接交換，所以只能在 10-15 Å 的短距離之內進行能量轉移。由於電子交換必須符合 Wigner-Witmer 選擇律⁷，因此只適於單重態-單重態和三重態-三重態之間的能量轉移。參見 <圖 8-b>。

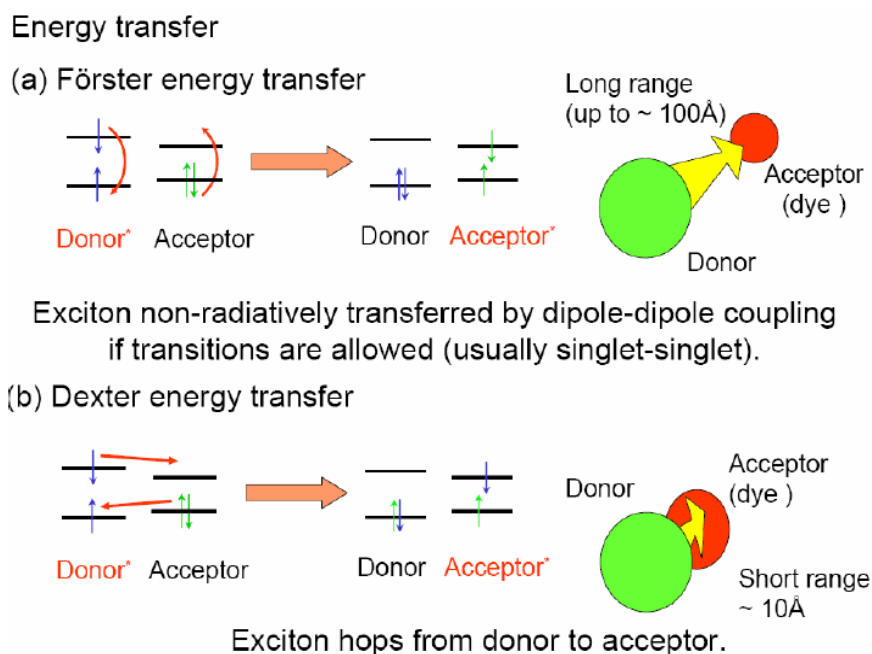


圖 8、能量轉移機制

以 DCM 摻雜在 Alq 的例子為例 <圖 9>，我們可以發現 DCM 濃度提高時，所呈現的光色就越紅，這之間的能量轉移就是透過摻雜系統(doping)的方式來轉移能量。⁸

而因為重原子效應的關係，導致幾乎所有的單重激態都經由系統間跨越變成了三重激態而放出磷光，而主發光體的三重激態，則經由 Dexter 轉移機制，將能量傳遞至客發光體 (摻雜物) 三重激態而釋放出磷光，也因為磷光摻雜元件可以有效地利

用單重態與三重態的所有能量，因此最大的內部量子效率幾乎可以達到極致 100%，參看〈圖 10〉。

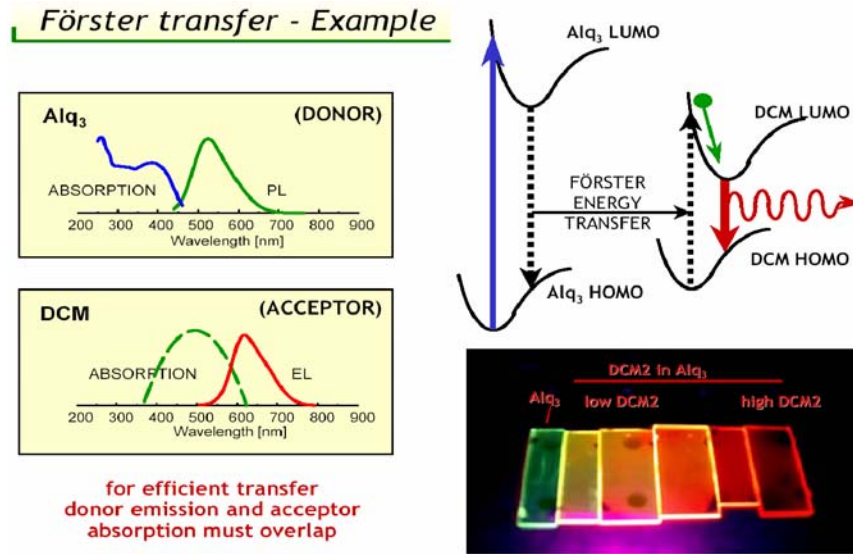


圖 9、摻雜不同濃度的 DCM2 於 Alq₃ 的 EL 光譜

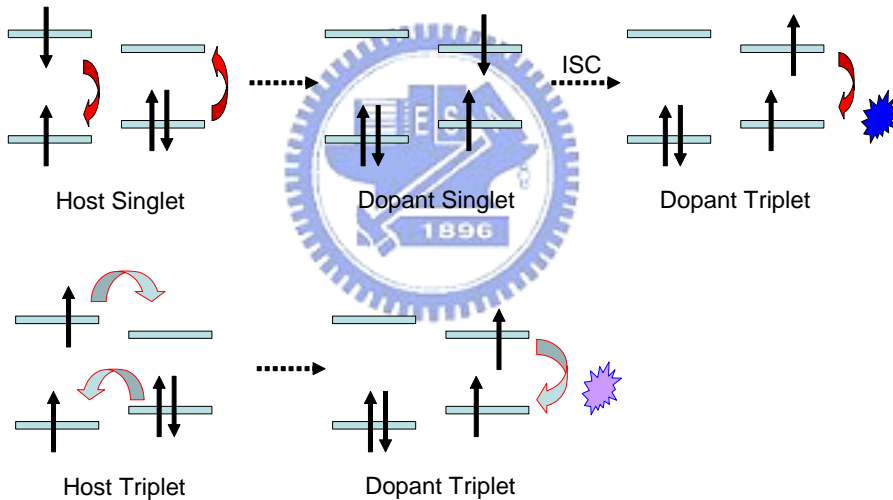


圖 10、磷光摻雜元件主客發光體能量的傳遞

另外除了上述兩種能量轉移的機制，還可以藉由電荷捕捉 (charge trapping) 的方式，即電子與電洞直接在客發光體分子上再結合形成激發子後放光⁹。這個機制通常會發生在客發光體的 HOMO 能階及 LUMO 能階被包含在主發光體的 HOMO、LUMO 能階之內時。通常能量轉移與電荷捕捉兩種方式是同時存在的，只是隨著情況的不同，某一種機制會成為主要的發光機制。

第六章、元件發光效率

由於 OLED 是屬於電激發光，因此量子效率比較能描述 OLED 內部發光機制的好壞。量子效率的定義為放出光子數目與注入電子數目的比率，而量子效率又可分為外部量子效率 (external quantum efficiency, η_{ext}) 及內部量子效率 (internal quantum efficiency, η_{int})。

(1) 內部量子效率：

需考慮幾個因素包括：

元件中電子與電洞再結合率，「 γ 」；激子產生機率，「 η_r 」；發光量子效率，「 η_f 」。

其關係式如 <式 6-1>：

$$\eta_{\text{int}} = \gamma \times \eta_r \times \eta_f \quad (\text{式 6-1})$$

在理想狀態下，元件中電子與電洞再結合率 $\gamma=1$ ，表示注入的電子與電洞皆有效形成激子。激子產生機率 η_r 則依所使用的發光材料不同而改變，例如螢光材料所能產生的激子機率約為 25%，而相對的，一般磷光材料由於重原子效應，使得另外 75% 之三重態激發子也可以參予放光。另外若以單純以一個獨立分子的放光來看，發光量子效率 η_f 相當於分子材料固有的螢光發光效率，在此理想狀態下可視為 100%。因此發光體為螢光材料時，內部量子效率最高為 25%，磷光內部量子效率可達 100%。

(2) 外部量子效率：

指的在光測方向收集到的光子數目與注入電子數目的比率，量測方法如 <圖 11-a>，由於 OLED 是屬於多層結構，發光層放出的光會因為波導效應或再吸收而損失。扣除此一效應測得的量子效率稱為內部量子效率，最常使用的量測儀器是積分球 <圖 11-b>，而出光率 (light coupling efficiency, η_c) 即為外部量子效率與內部量子效率的比率。

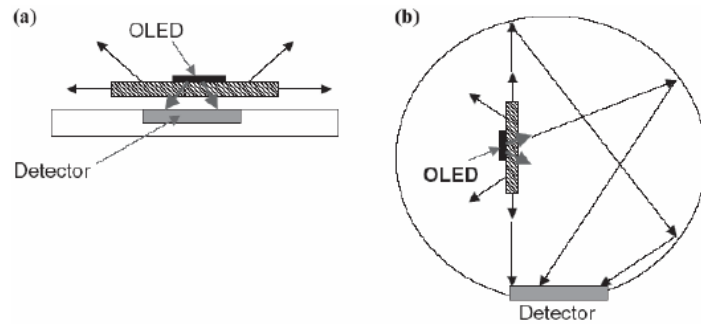


圖 11、(a) 外部量子效率 (b)內部量子效率的量測機構⁴



第一部份、二價鐵金屬藍色磷光錯化合物的合成及其光物理的研究

第一章、緒論

第一節、前言

近幾十年來，具有發光性質的過渡金屬錯化合物成為備受矚目的重要發光材料之一。這是因為它們本身擁有發光的特性，其能量坐落於可見光的範圍內，又因為重原子效應，使得其量子效率比一般螢光材料來得高，對於產品商品化來說，牽扯到省電與否的成本問題，也因此這種自發光的過渡金屬錯化合物在 OLED 的領域上具有相當的發展潛力。

相關文獻中所提到的過渡金屬錯化合物，例如 Ru(II)、Ir(III)、Os(II)、Rh(III) 這類 d^6 電子組態的金屬，當它們與 diimine 配位基搭配組合而成的錯化合物，藉由在配位基上不斷的衍生化，展現出 $^3\pi\pi^*$ 、 $^3dd^*$ 、 $^3d\pi^*$ (MLCT) 等放光機制。例如形成陽離子金屬錯合物 $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ， $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ，和 $[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ，其中 $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine。或者利用 N-heterocyclic ligand 所形成的中性分子錯化合物，例如 $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ 和 $[\text{Pt}(\text{bpy})_2]$ ，其中 $\text{ppyH} = 2$ -phenylpyridine¹⁰。而其中以 Ru 為中心金屬所形成的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 及其衍生物，具有 MLCT 的激發態，可應用於發光體 (luminophores)，光催化劑 (photocatalysts)、光敏劑 (photosensitizers) 與太陽能轉換方面。

而過去在本實驗室利用第三列過渡金屬 Ru(II)、Os(II) 搭配實驗室所合成的 fppzH 、 fptzH 、 bptzH 、 bppzH 、 ibpzH 、 ifpzH 、 ibpzH 等 ligand，參見 <表 2>，除了上述的 N-heterocyclic ligand，另外還加入了各種 phosphine group 來平衡中心金屬的，以形成穩定的八面體結構。主要原因是因為 phosphine 為一個好的 π -acceptor，也是強場配基 (strong field ligand)，可使金屬軌域的 t_{2g} 和 e_g 開裂更大，增大 metal-center 的 dd -transition 的能隙，所以可以抑制 metal-metal 或 metal-ligand stretching vibration

的非輻射的放光。參見 <圖 12>。從近紅外光 (NIR) 到飽和的紅光，綠光到藍光都需要在配位基上作微調的改變，除此之外也和金屬原子的特性相關。而目前利用 Os(II) 金屬所做出的化合物可以從飽和的紅光涵蓋到橘光、綠光及藍光。

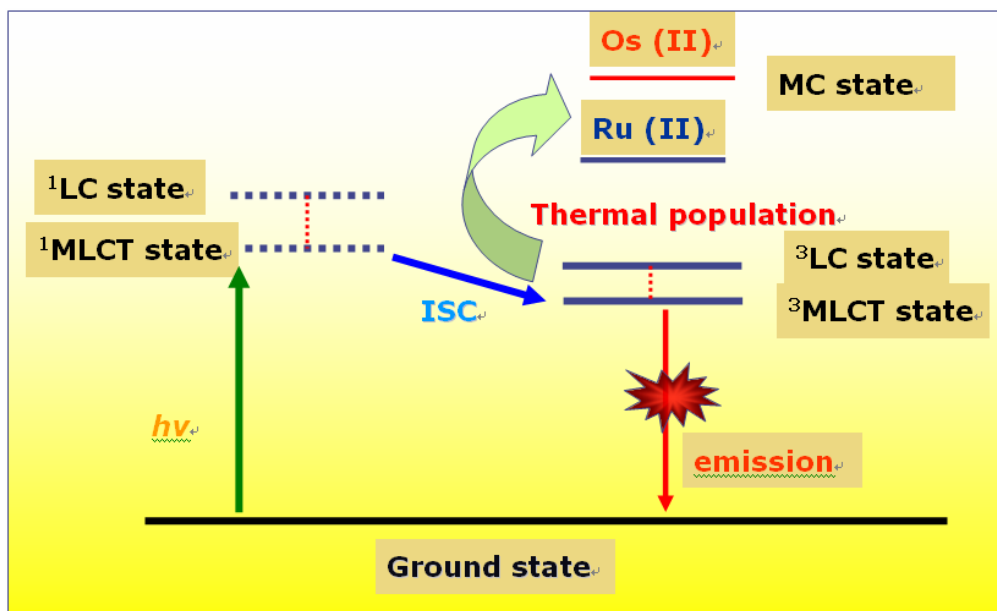


圖 12、電子躍遷到放光的示意圖



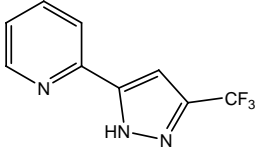
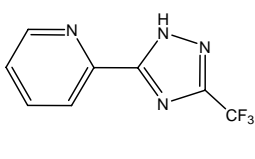
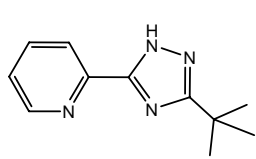
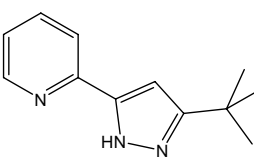
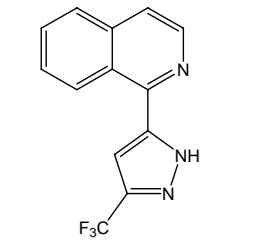
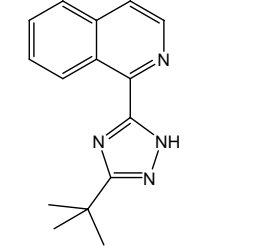
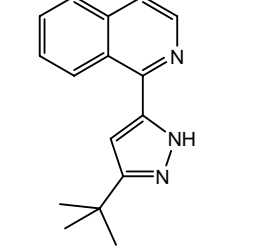
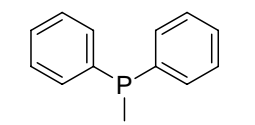
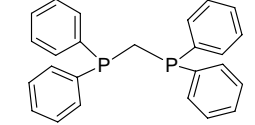
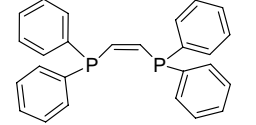
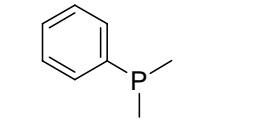
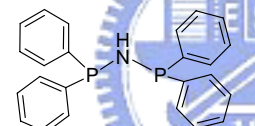
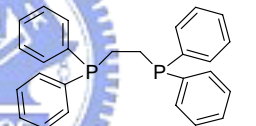
fppzH	fptzH	bptzH	bppzH
			
ifpzH	ibtzH	ibpzH	
			
PPh ₂ Me	dppm	dppee	
			
PPhMe ₂	dppa	dppe	
			

表 2、實驗室合成之 N-heterocyclic ligand 及 Phosphine group

第二節、鐵金屬的特性

鐵金屬原子序為 76，屬於第三列過渡金屬，Os(II) 的電子組態為 d^6 ，與 Re(I)、Ir(III) 有相同的組態，利用這些金屬合成出來的磷光發光材料通常具有較穩定的激發態與高量子效率，這是因為它們具有強的重原子效應而增強磷光。而 Os(II) 相對於第二列過渡金屬 Ru(II)，Os(II) 具有更大的 dd 能階分裂，所以位於 MLCT or LC 能階的電子不容易藉由 thermal population 的方式轉換到 MC 能階而以非輻射的方式釋放能量，如 <圖 13> 所示。由於鐵金屬與配位基的軌域重疊性較高，鍵結也較強，錯合物的穩定性增加，且整個分子也呈現較剛硬的特性，這對於發光的特性有顯著的提升。而另外一個優點是鐵金屬的重原子效應比較強，自旋軌域耦合加快系統間的跨越的速率，使得鐵金屬的磷光效率較鈦金屬為佳。

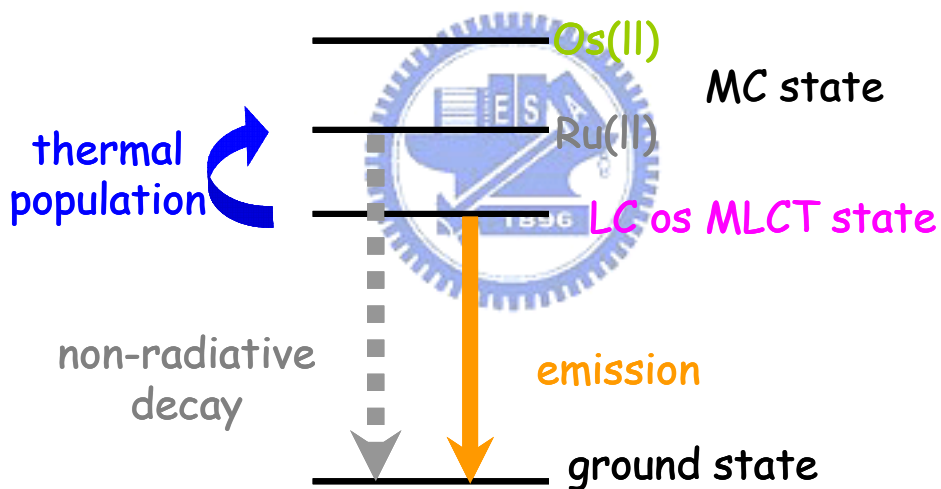


圖 13、Os(II)與 Ru(II)錯合物的能階示意圖

第三節、本文目的

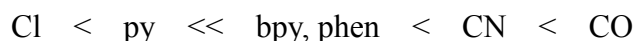
在藍光的發展方面，由於藍光的能量較高，其激發態的能階 (可能是 LC 或是 MLCT) 與中心金屬的 dd 能階 (MC state) 可能會較為靠近，在室溫下若是經由激發，電子可能藉由熱傳動 (thermal population) 躍遷到中心金屬的 dd 能階，以 Os 為例，我們可以視為是由 bonding 性質的 t_{2g} 軌域到 anti-bonding 性質的 e_g 軌域，其中經由激發的電子，若是跑到金屬的 dd 能階，事實上是處於 Os anti-bonding 性質的 e_g 軌域，因此整個分子由於在 anti-bonding 的軌域有電子存在，使得中心金屬與取代基的鍵結能力會較基態減弱許多，整個分子會呈現外張的現象，因此分子經由振動或是伸縮，將能量快速散失，甚至部分的化合物可能會有光解的現象 (以光做為激發源為例)，因此如何加大 MC 能階與 LC 能階 (或是 MLCT 能階) 的能差，便是藍色金屬磷光的解決方法。¹¹

總結以上的原因，可以歸納為幾個重要的設計方向：

1. 強的自旋軌域耦合可以加速系統間跨越速率，以產生較短生命期的磷光，降低非輻射衰退的比例。
2. 任何金屬中心能階 (MC state) 必須高於最低激發態一定程度，以避免因為電子可能藉由熱傳動 (thermal population) 躍遷到中心金屬的 dd 能階，造成光化學反應或是非輻射衰退。
3. 最低激發態應具有電荷轉移 (charge transfer, CT) 或是定域在配位基 (ligand localized, $\pi\pi^*$) 的性質，以避免光化學上的不穩定性。
4. 若放光機制為完全的 $\pi\pi^*$ 磷光，則生命期可能會太長，導致放光效率不佳。加強自旋軌域耦合或是混合電荷躍遷能階，可以加速 $\pi\pi^*$ 磷光的放光。

其中最重要的一點，就是加大 MC 能階與 LC 能階 (或是 MLCT 能階) 的能差，也就是將最低金屬中心能階提升至無法和最低激發態競爭衰退機制。參見 <圖 14>。

1. 加大 MC 能階：在週期表中，第三列過渡金屬的 orbital splitting (Δ) 較大，是較適宜的中心金屬選擇，而具有強結晶場的配位基也具有增加金屬中心能階的能力，依強度可以得到如下的順序¹²：



2. 降低 LC 能階 (或是 MLCT 能階)：對於 MLCT 躍遷來說，主要受到配位基還原與金屬氧化的難易程度的影響，當配位基越容易還原，中心金屬越容易氧化時，MLCT 能態也就越低。而 $\pi\pi^*$ 能態則主要受配位基本身控制，不過也可以由改變配位基上的官能團，加入異種原子與延伸共軛系統來進行調整。

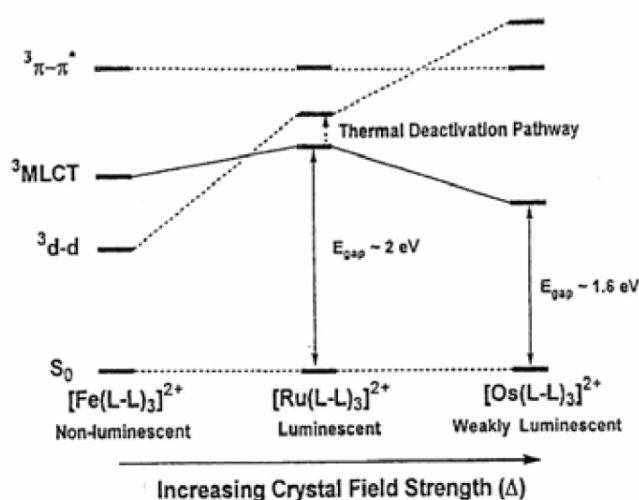


圖 14、同一列、同配位基的金屬錯合物，相對能量比較 energy diagram

而從以前本實驗室所發表的有關 Os 錯化物的文獻¹³¹⁴當中，當我們以 Os 金屬結合兩個 pyridyl azolates 發色團，比如 <圖 15>，當配基 azolate 以 trans 的方式與金屬鍵結，可能會因為電子的斥力影響，而弱化整個金屬與配基的鍵結強度，因此造成在室溫的時候，電子由激態經由 surface crossing 以非輻射方式回到基態。而另外，如果我們再加上一個中性的配基，如 <圖 16>。我們可以由過去的經驗知道，當配基 L 增加拉電子的能力，例如期刊中¹⁵化合物 (11) (12) (13) 藉由額外的 π -conjugation 使得電子密度由 equatorial pyrazolate 轉移到 axial N donor ligand，也就

是最低的 excited state 混合了 thermal accessible ligand-to- ligand charge transfer (LLCT)，因此增加 radiative lifetime，也因此放光量子效率降低。

由以上整體得到的概念，我們在設計放光錯合物時，以鐵為中心金屬，搭配 CO 這個強場配位基，形成 $\text{Os}(\text{CO})_X$ 的主體，再加入單一 π -chromophore 並同時滿足配位數，合成了 $\text{Os}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3\text{X}$ 類型的錯合物，其中 $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{diimine}$ ， $\text{X} = \text{tfa}$ 、 Cl 、 Br 、 I ，探討這些錯合物的光物理性質。

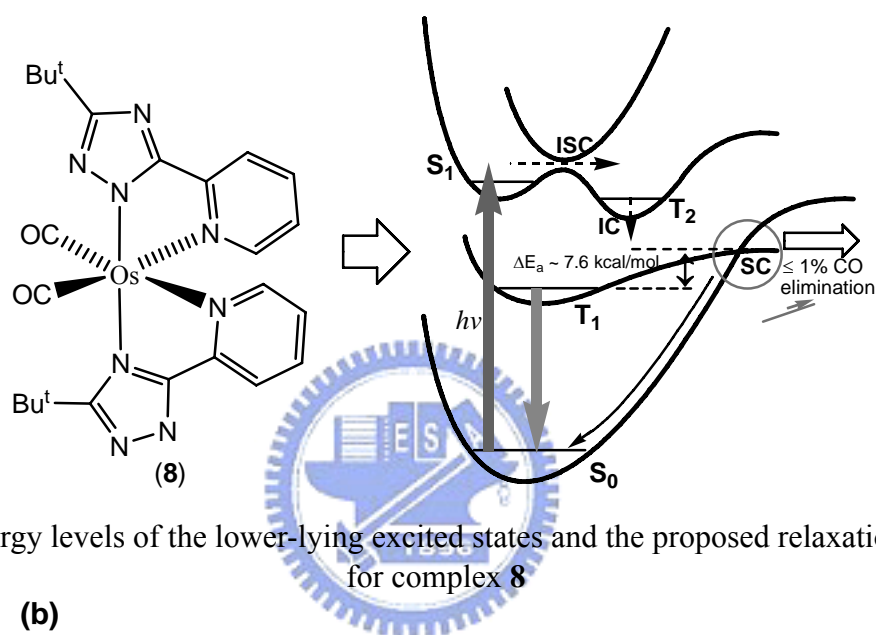


圖 15、Energy levels of the lower-lying excited states and the proposed relaxation pathway for complex 8

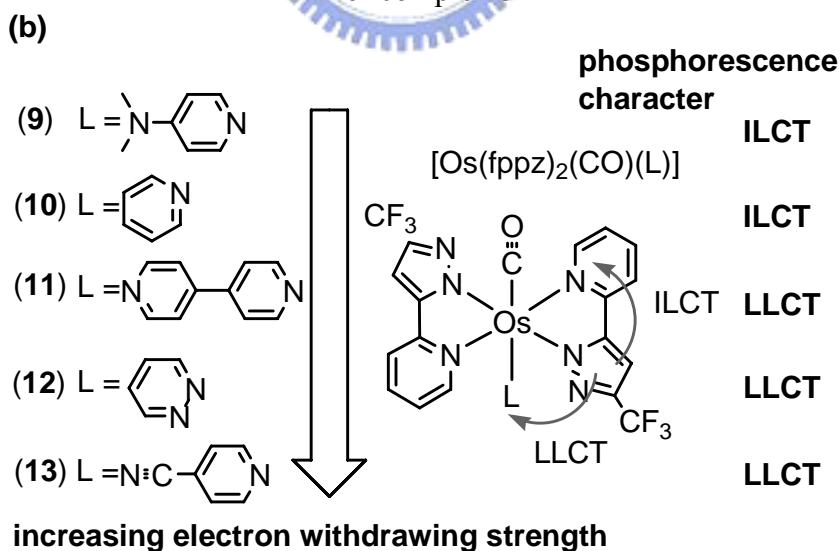


圖 16、增加拉電子能力使得電子密度轉移

第二章、實驗部份

第一節、一般敘述

一、試藥

所有使用的藥品除了特別說明外其餘皆購自 Merck、Aldrich、Lancaster、Acros 或 TCI。其中各反應所使用的溶劑亦經由適當的方法乾燥處理過，例如：二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 以氫化鈣 (calcium hydride; CaH_2) 乾燥，乙醚 (Ether) 及四氫呋喃 (THF 均以鈉及二苯酮作乾燥劑，當溶劑呈現藍紫色時，表示水均已經清除)。

二、分析工具

1. 儀器廠牌及型號： Varian Mercury-400 (^1H , 400 MHz; ^{13}C , 100 MHz) 及國科會清大貴儀 Varian INOVA-500。測定時將化合物溶於氘溶劑之中，對於化學位移的參考線則是以氘溶劑中殘餘的氫或自然含量的 ^{13}C 為標準；例如： CDCl_3 (H, 7.24 ppm; C, 77 ppm)。此外，光譜數據中單重峰 (singlet) 以 s 表示；雙重峰 (doublet) 以 d 表示；三重峰 (triplet) 以 t 表示；四重峰 (quartet) 以 q 表示；多重峰 (multiplet) 以 m 表示。偶合常數則以 J 值來表示，其中 J_{HH} 代表氫核與氫核間的偶合常數， J_{HP} 代表氫核與磷核間的偶合常數，以 Hz 為單位。

2. 質譜分析《Mass Spectrometer, MS》

委託國科會清華大學及交通大學貴儀中心質譜分析室測定。儀器廠牌及型號：日本 JEOL JMS-SX102A 及英國 Micromass TRIO-2000 質譜儀，JEOL JMS-SX102A 的主要規格為扇型磁場式質譜儀，有 EI， $\pm\text{FAB}$ ， $\pm\text{CI}$ ， $\pm\text{DCI}$ ， $\pm\text{Cs}$ ，GC/HRMS，LC-FRIT/LRMS 及 LC-ESI/LRMS 等游離方式。導入方式有 DIP (直接導入) 及 GC (層析儀導入) 及 LC (層析儀導入)，可做各種游離方式的正離子及負離子測定，並可作接續掃描 (linked scan)。最高解析能力 $\text{resolution} \geq 60,000$ (10 % Valley)。最大質量範圍為 $m/z = 2,400$ amu (10 kV)。系統中具有質譜資料庫可供比對。主要附件：

HP Apollo 9000-400 電腦系統，HP 5890 II GC 與 GC / MS 界面及 Shimadzu LC-9A 與 LC / MS 界面。可產生待測物的離子碎裂圖，以提供待測物的化學組成結構。配上層析系統，可以做混合物的組成分析。

3. 元素組成分析《Elemental Analysis, EA》

委託國科會交通大學貴儀中心的元素分析研究室操作。儀器廠牌及型號：Heraeuc CHN-OS Rapid 和 Heraeuc CHN-Rapid Elemental Analyzer，包括樣品自動供給器、電腦資料處理機和西德 Sartorius- micro 天秤，可自動分析樣品中碳、氫、氮之重量百分比。

4. X-ray 單晶繞射《X-ray Single Crystal Diffractometer, XRD》

委託台灣大學貴儀中心的 X-光單晶繞射研究室測定。儀器廠牌及型號：德國 Siemens SMART 1000 CCD，配有 X 光產生器 3.0 kW, Kappa Goniometer, Host Computer (Dec 3500, SGI O2) 及低溫繞射溫控系統(Oxford Cryosystems)。並且利用 NRCC-SPD-VAX 及 SHELXTL 套裝軟體進行資料處理。

5. 紫外-可見光光譜儀《Ultraviolet-Visible Spectrometer, UV-VIS》

儀器廠牌及型號：Hitachi U3300。利用 UV-VIS 光譜儀偵測化合物在薄膜或溶液狀態光學吸收光譜，光譜單位為 nm。

6. 螢光光譜儀《Fluorescence Spectrophotometer, PL》

儀器廠牌及型號：Hitachi F-4500。利用 PL 光譜儀偵測化合物在薄膜或溶液狀態之螢光放射光譜。

7. 螢光生命期偵測光譜儀《Single Photon Counter, SPC》

光源：

儀器廠牌及型號：Edinburgh nF900 Nanosecond Flashlamp。利用尖端放電使 H₂ 放光當光源，去偵測化合物在無氧狀態下的生命期。

偵測器：

儀器廠牌及型號：Edinburgh FS920 Steady State Fluorescence Spectrometer。

8. 紅外光譜儀《Fourier Transform Infrared , FTIR》

儀器廠牌及型號：Perkin Elmer system 2000。量測時將預測化合物溶於適量之溶劑，放置於 holder，主要量測化合物之官能基，光譜單位為 cm^{-1} 。

9. 循環伏特計量法《Cyclic Voltammetry , CV》

儀器廠牌及型號：CH Instruments Electrochemical Analyzer。

輔助電極：白金絲；工作電極：白金、金汞合金電極；參考電極：Ag-AgNO₃。

溶液的配製：

電解液：0.1 M 的 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ 溶液 (261.1 mg 溶於 7 mL dry THF)

待測溶液：待測物 (0.001 M) 與 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ 溶液 261.1 mg 溶於 7 mL dry THF。

電極清洗：

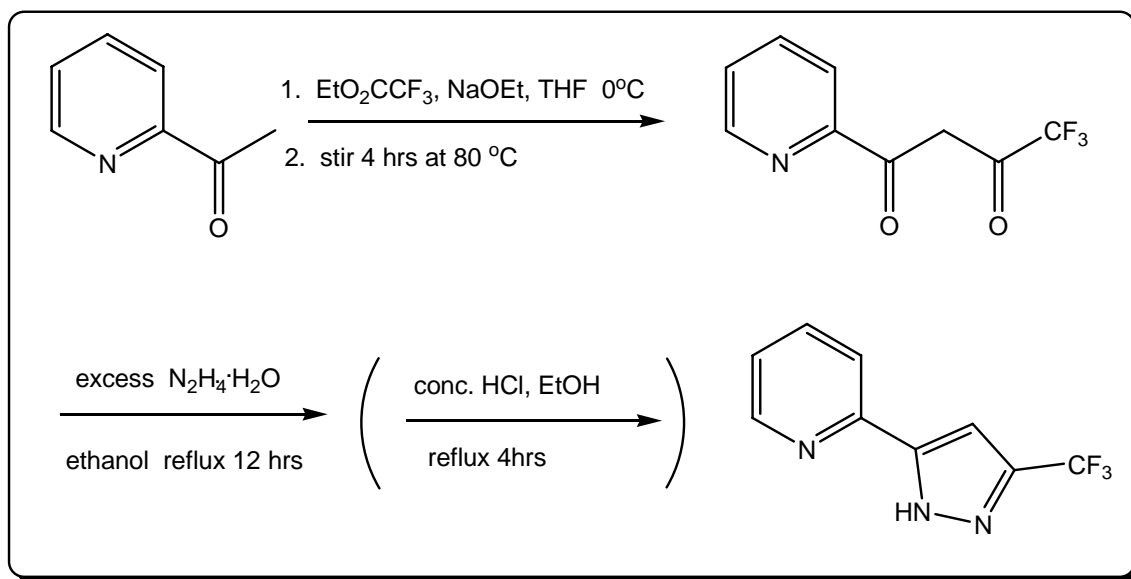
輔助電極及參考電極： H_2O → dry ethanol 沖洗 → dry THF 沖洗。

工作電極：視表面情形加水以砂紙磨 → dry ethanol 沖洗 → dry THF 沖洗，最後再以 N_2 purge 溶液 10 分鐘 (須注意參考電極內部不可有氣泡)。

第二節、實驗步驟

一、配位基的合成

1. 2-(3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol-5-yl)pyridine, (fppzH) 之合成

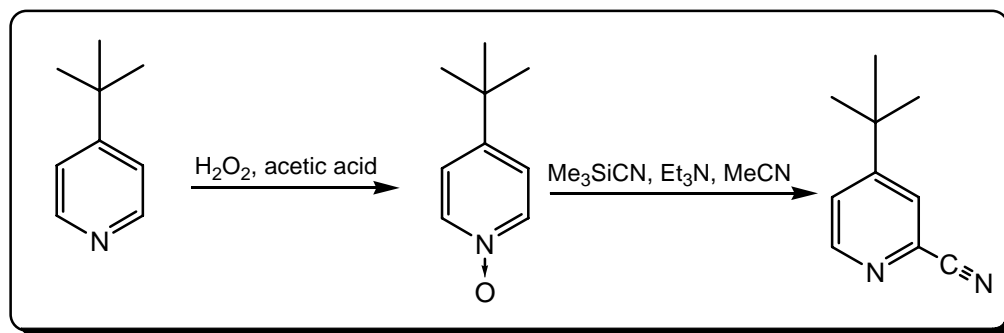


取 Sodium ethoxide (5.10 g, 75.10 mmol) 分散於 80 mL THF 中，在冰浴下加入 2-acetylpyridine (5.0 mL, 50.10 mmol)，約攪拌 30 min 左右，再逐滴加入 ethyl trifluoroacetate (6.5 mL, 55.30 mmol)，攪拌至溫度回到室溫，再迴流 20 小時。反應完畢後，靜置冷卻至室溫，把反應瓶中的 THF 溶劑抽乾，可得一個黃棕色固體，把此固體溶於適量的水，利用鹽酸把水溶液調至酸性 (pH 約等於 3~4)，加入 30 mL CH_2Cl_2 ，進行萃取，再加入 30 mL 水進行水洗，共三次，留下有機層以 Na_2SO_4 除水，使用過濾板過濾掉 Na_2SO_4 ，收集有機層，把溶劑抽乾，即可獲得 1,3-dione；把產生的 1,3-dione 置於 150 mL 的反應瓶加入約 80 mL 的無水 ethanol，再加入過量之 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (約 5 當量)，迴流 12 小時，反應完畢後，抽乾溶劑，可獲的一些黃棕色固體，或是黃棕色的粘稠物，若獲得的產物是粘稠狀的，再加入些許的鹽酸以無水 ethanol 迴流約 4 小時，反應完後抽掉部分溶劑，利用 CH_2Cl_2 萃取，並以無水 Na_2SO_4 除水，可得到最後之產物，利用真空昇華 (400 mtorr / $80\sim 90^\circ\text{C}$) 純化，可得到產物 6.20 g (26.8 mmol, 54%)。

Spectral data of fppzH: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298K): δ 12.64 (s, 1H), 8.66 (dd, $J_{\text{HH}} = 4.8, 1.6$ Hz, 1H), 7.80 (td, $J_{\text{HH}} = 7.6, 1.6$ Hz, 1H), 7.64 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.6, 1.2$ Hz, 1H), 7.32 (ddd, $J_{\text{HH}} = 7.6, 4.8, 1.2$ Hz, 1H), 6.94 (s, 1H).

2. 3-trifluoromethyl-5-(4-*tert*-butyl-2-pyridyl)-1,2,4-triazole, (fbtzH) 之合成

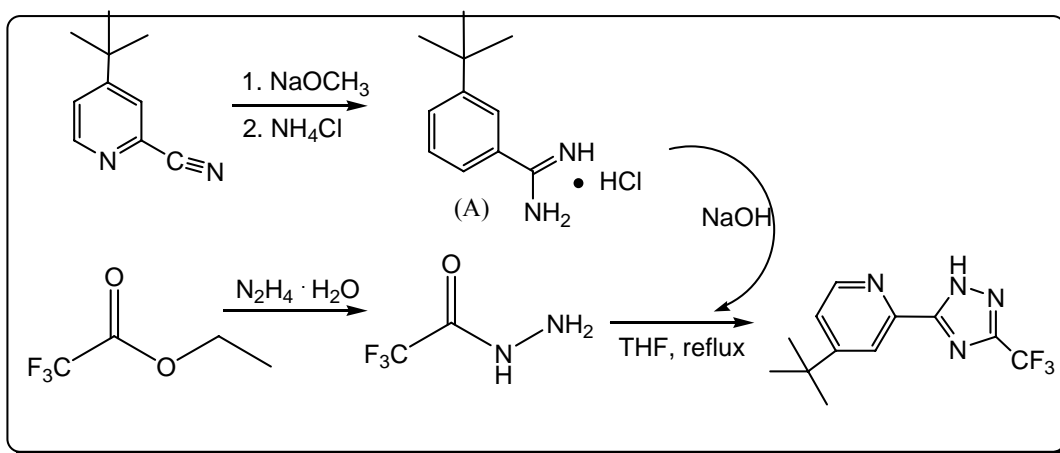
Step 1 : 合成 4-*tert*-butyl-2-cyanopyridine¹⁶



將 4-*tert*-butylpyridine (14.8 mL, 0.10 mol) 溶於 70 mL 的冰醋酸，再將 30 % 的 H₂O₂ 20 mL 緩緩加入，將溫度控制在 70~75 °C，於氮氣下反應 24~36 小時，溫度降回室溫後，利用 NaOH 水溶液中中和掉多餘的酸，以 CH₂Cl₂ 萃取出我們要的產物，利用無水 MgSO₄ 除水，抽乾溶劑後可以得到淡黃色固體，如果夠純可直接抽真空得 98 % 之產物。否則，以 CH₂Cl₂ 為沖提液經由管柱層析，可以得到白色的固體，再利用昇華方式去除產物中的水，經兩次昇華後，可以得到白色固體 13.6 g (0.09 mol)，產率為 90 %。

將上述所得到的 4-*tert*-butylpyridine-N-oxide 全部倒入 100 mL 反應瓶，加入乾燥過後的 CH₃CN (50 mL)，並加入 NEt₃ (18.8 mL, 0.135 mol) 與 trimethylsilylcyanide (Me₃SiCN, 27 g, 0.27 mol) 於氮氣下迴流 24 小時，反應完成後利用 Na₂CO₃ 水溶液中中和，以 CH₂Cl₂ 萃取數次，以無水 MgSO₄ 除水，把溶劑抽掉，可得黃褐色的油狀物，以 EA/hexane = 1:1 經由短的管柱層析，可以得到透明無色的油狀物 10.0 g (0.06 mol, 70 %)。

Step 2 : 合成 fbtzH



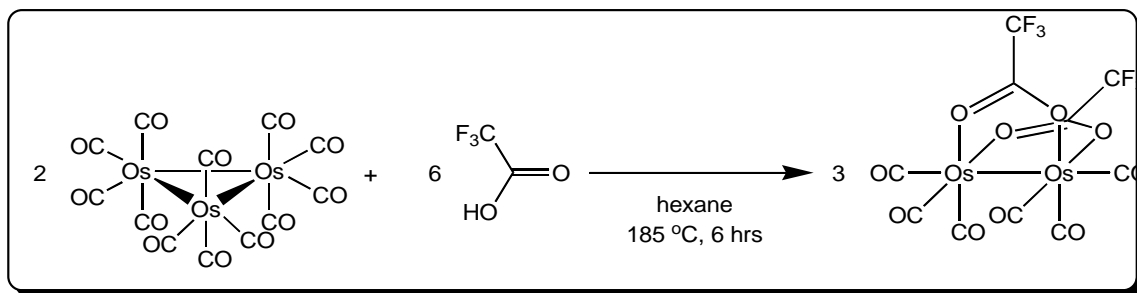
把 4-*tert*-butyl-2-cyanopyridine (5 g, 31 mmol) 與 NaOCH₃ (168 mg, 3.1 mmol) 混合溶於 MeOH，於室溫下攪拌 12 小時，再加入 NH₄Cl (2 g, 38 mmol) 迴流 4 小時，將 MeOH 移除置換成 EtOH，再迴流 30 分鐘，待溫度回到室溫，將鹽類濾去，靜置一天會發現還有部分鹽類析出，將之移除，最後將溶液抽乾可以得到白色的粉末 compound A。

將 ethyl trifluoroacetate (2.5 mL, 21 mmol) 與 N₂H₄·H₂O (1.03 mL, 21 mmol) THF 迴流 1 小時，待反應溫度回到室溫時，將上述的 compound A (4.2 g, 21 mmol) 加入，並加入 NaOH (852 mg, 21 mmol)，再一起迴流 8 小時，利用飽和的 NaHCO₃ 水溶液中中和溶液 pH 值，以 EA 將產物從水溶液中萃取出來，最後以 EA / hexane = 1 : 1 為沖提液經由管柱層析，可以得到白色的固體產物 3.2 g (11 mmol, 56%)。

Spectral data of fbtzH : ¹H NMR (400 MHz, d₆-acetone, 298K): δ 8.61 (d, 1H, *J*_{HH} = 5.6 Hz), 8.19 (d, 1H, *J*_{HH} = 2.0 Hz), 7.61 (dd, 1H, *J*_{HH} = 5.6, 2.0 Hz), 1.37 (s, 9H, ^tBu).

二、錯合物的合成

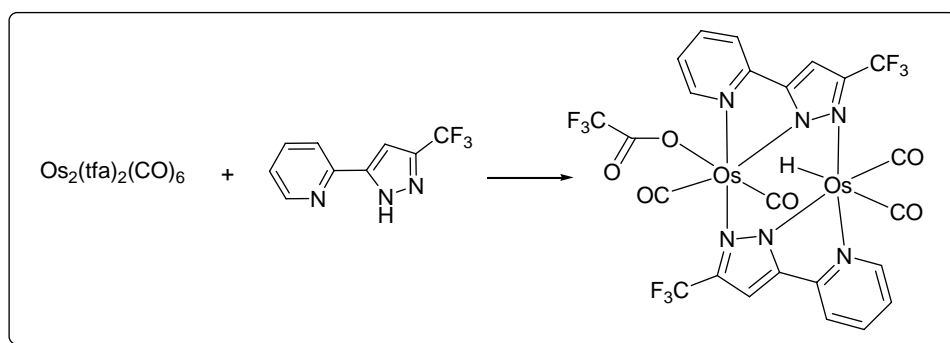
1. 錯合物 $[\text{Os}_2(\text{tfa})_2(\text{CO})_6]$ (1) 之合成



取 $\text{Os}_3\text{CO}_{12}$ (1.0 g, 1.1 mmol)，磨碎並置於高壓反應器中，注入 45 ml 的 hexane，緩緩加入 trifluoroacetic acid (0.26 mL, 3.3 mmol)。將反應器鎖緊後緩慢加熱至 185 °C。反應 6 小時後待反應器回至室溫，緩慢打開排氣閥洩氣。打開反應器可得淡黃色片狀晶體與黃色溶液，將溶液抽乾所得之固體經由昇華 (200 mtorr / 75 °C) 得到淡黃色粉末產物 **1** (1.02 g, 1.3 mmol, 78 %)。

Spectral data of $[\text{Os}_2(\text{tfa})_2(\text{CO})_6]$: MS (EI, ^{192}Os), m/z 746 ($\text{M}^+ - \text{CO}$). IR (CH_2Cl_2): ν (CO), 2114 (w), 2082 (vs), 2034 (s), 2014 (s) cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{F}_6\text{O}_{10}\text{Os}_2$: C, 15.38; H, 0.00. Found: C, 15.51; H, 0.00.

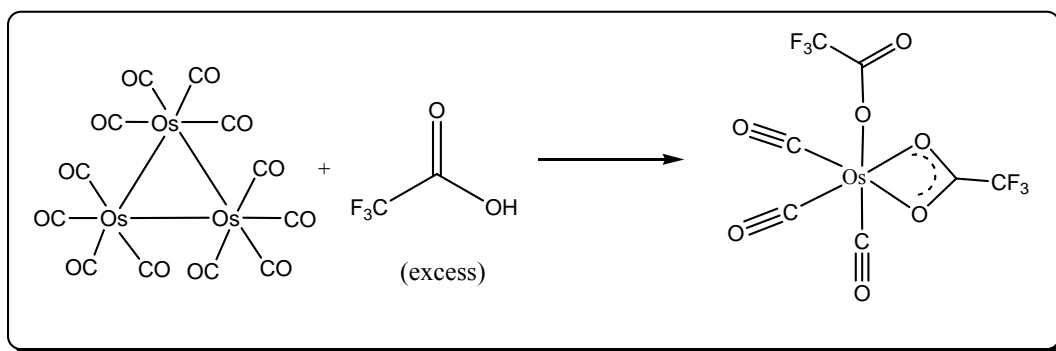
2. 錯合物 $[\text{Os}_2(\text{tfa})(\text{CO})_4(\text{fppz})_2\text{H}]$ (2) 之合成



將 $\text{Os}_2(\text{tfa})_2(\text{CO})_6$ (100 mg, 0.129 mmol) 與 fppz (61 mg, 0.28 mmol) 以 1 : 2.2 的比例一起置入圓底瓶中，8 mL 的 toluene 為溶劑，迴流 2.5 小時，抽乾溶劑後，以 EA : hexane = 3 : 1 為沖提液，經由管柱層析，之後移除溶劑，以 CH_2Cl_2 / ether diffuse 再結晶，可得到米黃色固體產物 **2** (25 mg, 0.024 mmol, 19%)。

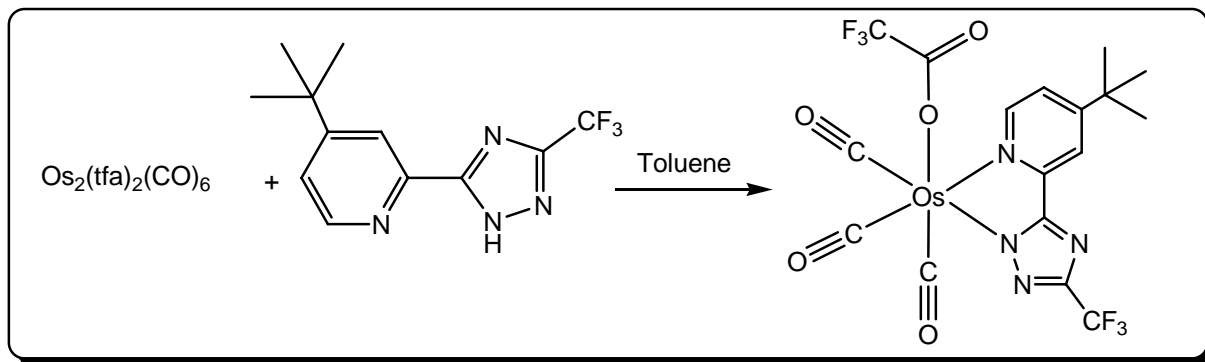
Spectral data of $[\text{Os}_2(\text{tfa})(\text{CO})_4(\text{fppz})_2\text{H}]$: MS (EI, ^{192}Os), m/z 1031(M^+). IR (CH_2Cl_2): ν (CO), 2133 (w, Os–H), 2055 (vs), 2028 (vs), 1982 (vs), 1955 (vs) cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ 9.28 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=4.8$ Hz), 9.23 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=6.4$ Hz), 8.31~8.21 (m, 4H), 7.76~7.66 (m, 2H), 7.56~7.51 (m, 2H), -10.74 (s, Os–H). ^{19}F NMR (470.3 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -58.14 (s, 3F), -58.66 (s, 3F), -75.64 Hz(s, 3F). Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{F}_9\text{N}_6\text{O}_6\text{Os}_2$: C, 27.96; H, 1.08; N, 8.15; Found: C, 27.89 ; H, 1.29 ; N, 8.15.

3. 錯合物 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{tfa})_2]$ (**3**) 之合成



取 $\text{Os}_3\text{CO}_{12}$ (500 mg, 0.55 mmol)，磨碎並置於高壓反應器中，加入 7 mL 的 trifluoroacetic acid 為溶劑與反應物。將反應器鎖緊後置於 185°C 的烘箱。反應 5 小時後待反應器回至室溫，旋開反應器，取出液體先以 H_2O 和 EA 進行萃取，收集有機層並利用無水 MgSO_4 除水，利用真空把溶劑移除，再以 CH_2Cl_2 和少量的 ether 沖洗後，可得白色粉末產物 **3** (530 mg, 1.1 mmol, 64%)。

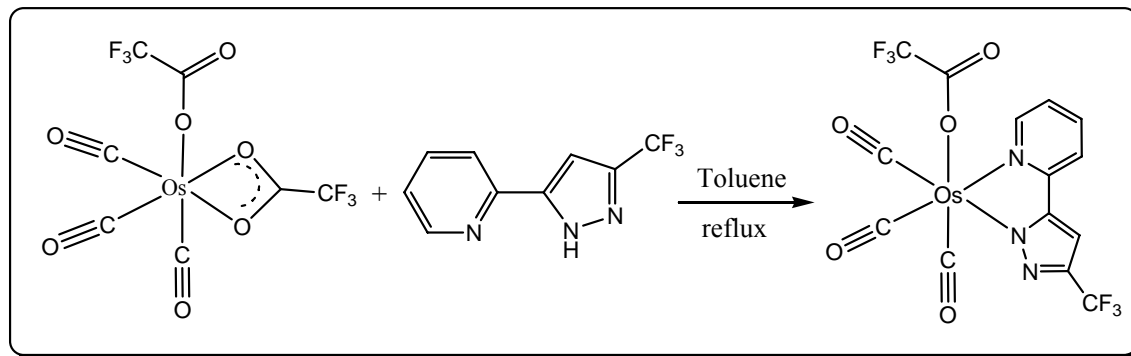
4 錯合物 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{tfa})(\text{fbtz})]$ (4) 之合成



取錯合物 **2** (100 mg, 0.13 mmol) 於 Carius tube 中，加入 3-trifluoromethyl-5-(4-*tert*-butyl-2-pyridyl)-1,2,4-triazole (77 mg, 0.28 mmol)，接上真空系統抽至低壓狀態，以火焰槍將反應瓶細端封閉，置於 185 °C 的烘箱中 1 小時。待反應完成後，將反應瓶自烘箱取出並冷卻至室溫。以銼刀銼開反應瓶，以 CH_2Cl_2 將瓶內化合物洗出，昇華 (150 °C / 100 mtorr) 後再以 CH_2Cl_2 /ether 進行再結晶，可得白色晶體產物 **4** (55 mg, 0.084 mmol, 32%)。

Spectral data of 4: MS (EI, ^{192}Os): m/z 658 (M^+). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$, 2134 (vs), 2066 (vs), 2046 (vs) cm^{-1} . ^1H NMR (500 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ 9.12 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz), 8.26 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz), 7.84 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.0, 2.5$ Hz), 1.48 (s, 9H). ^{13}C NMR (125.7 MHz, acetone- d_6 , 298 K): δ 172.1 (CO), 169.0 (CO), 168.9 (CO), 166.4 (CO), 165.8, 162.7 (q, $^2J_{\text{CF}} = 38$ Hz, CCF_3), 157.2 (q, $^2J_{\text{CF}} = 37$ Hz, CCF_3), 155.7 (CH), 149.9, 125.1 (CH), 121.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 270$ Hz, CF_3), 120.4 (CH), 115.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 289$ Hz, CF_3), 36.7 (CMe_3), 30.2 (3C). ^{19}F NMR (470 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ -64.60 (s, 3F), -74.88 (s, 3F). Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_5\text{Os}$: C, 31.10; H, 1.84; N, 8.53. Found: C, 31.14; H, 2.12; N, 8.33.

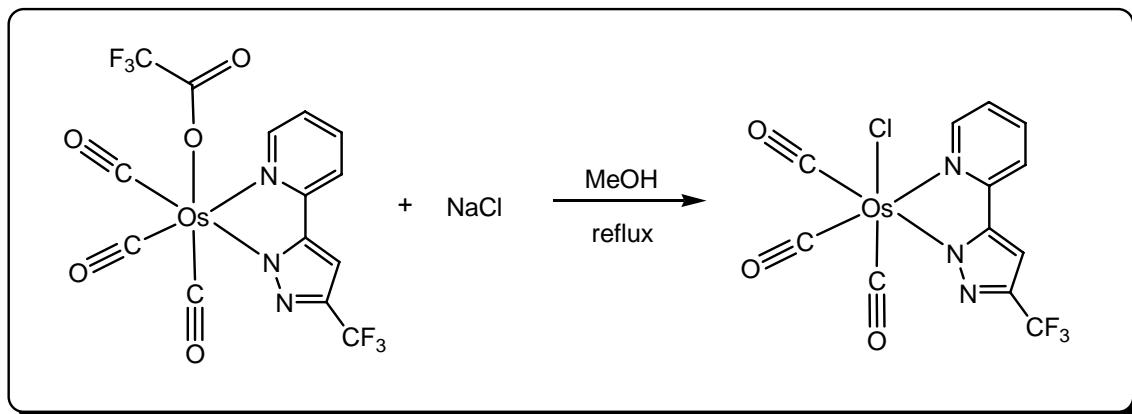
5. 錯合物 [Os(CO)₃(tfa)(fppz)] (5a) 之合成



取 Os(tfa)₂(CO)₃ (70 mg, 0.140 mmol) 與 fppz (34 mg, 0.156 mmol) 一起置入圓底瓶中，以 6 mL 的 toluene 為溶劑，迴流 2 小時，抽乾溶劑後，以 CH₂Cl₂/ ether 再結晶，可得到白色固體產物 **5a** (58 mg, 0.10 mmol, 68 %)。

Spectral data of 5a :MS (EI, ¹⁹²Os): m/z 601 (M⁺). IR (CH₂Cl₂): ν(CO), 2132 (vs), 2063 (vs), 2040 (vs) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, d₆-acetone, 298 K): δ 9.13 (d, 1H, J_{HH} = 5.5 Hz, CH), 8.34 (dt, 1H, J_{HH} = 7.9, 1.5 Hz, CH), 8.22 (d, 1H, J_{HH} = 7.5 Hz, CH), 7.34 (ddd, 1H, J_{HH} = 6.0, 5.5, 1.5 Hz, CH), 7.28 (s, 1H, CH). ¹³C NMR (126 MHz, d₆-acetone, 298 K): δ 173.1 (CO), 169.6 (CO), 167.5 (CO), 162.7 (q, ²J_{CF} = 37 Hz, CCF₃), 155.4 (CH), 155.0, 152.4, 146.0 (q, ²J_{CF} = 37 Hz, CCF₃), 143.3 (CH), 125.4 (CH), 122.9 (q, ¹J_{CF} = 266 Hz, CF₃), 122.2 (CH), 115.1 (q, ¹J_{CF} = 287 Hz, CF₃), 104.0 (CH). ¹⁹F NMR (470 MHz, d₆-acetone, 298 K): δ -61.35 (s, 3F), -74.77 (s, 3F). Anal. Calcd for C₁₄H₅F₆N₃O₅Os: C, 28.05; H, 0.84; N, 7.01. Found: C, 28.04; H, 1.16; N, 7.01.

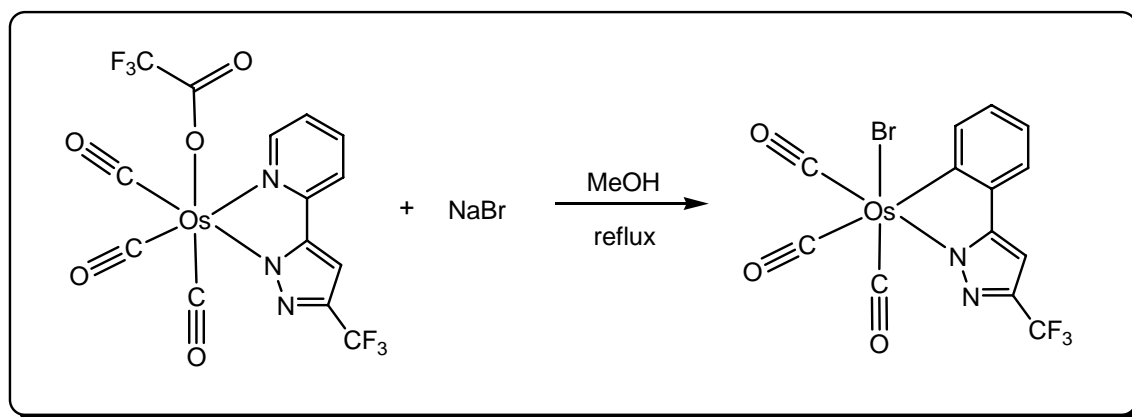
6. 錯合物 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{fppz})(\text{Cl})]$ (**5b**) 之合成



將化合物 **5a** (100 mg, 0.167 mmol) 與 NaCl (39 mg, 0.668 mmol) 一起置入圓底瓶中，以少量的 MeOH 為溶劑，迴流 4 小時，抽乾溶劑後以 H_2O 和 CH_2Cl_2 萃取，取有機層抽乾後進行昇華，可在 200 mtorr / $150\text{ }^\circ\text{C}$ 得到白色粉末，再以 CH_2Cl_2 / MeOH 再結晶，可得到白色固體產物 **5b** (78 mg, 0.15 mmol, 90 %)。

Spectral data of 5b : MS (EI, ^{192}Os): m/z 523 (M^+). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$, 2128 (vs), 2058 (vs), 2032 (vs) cm^{-1} . ^1H NMR (500 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ 9.09 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, CH), 8.28 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.9, 1.0$ Hz, CH), 8.18 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH), 7.57 (ddd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0, 6.0, 2.0$ Hz, CH), 7.24 (s, 1H, CH). ^{13}C NMR (126 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ 173.0 (CO), 170.1 (CO), 165.5 (CO), 154.9, 154.5 (CH), 151.8, 145.7 (q, $^2J_{\text{CF}} = 37$ Hz, CCF_3), 142.6 (CH), 125.4 (CH), 123.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 266$ Hz, CF_3), 122.2 (CH), 104.0 (CH). ^{19}F NMR (470 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ -61.17 (s, 3F). Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{ClF}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Os}$: C, 27.62; H, 0.97; N, 8.05. Found: C, 27.58; H, 1.16; N, 7.84.

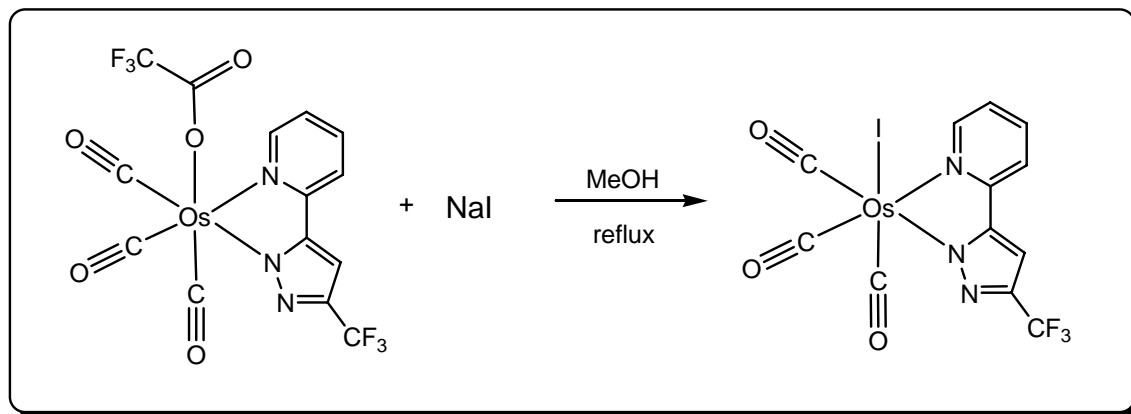
7. 錯合物 $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{fppz})(\text{Br})]$ (**5c**) 之合成



將化合物 **5a** (100 mg, 0.167 mmol) 與 NaBr (68 mg, 0.668 mmol) 一起置入圓底瓶中，以少量的 MeOH 為溶劑，迴流 4 小時，抽乾溶劑後以 H_2O 和 CH_2Cl_2 萃取，取有機層抽乾後進行昇華，可在 200 mtorr / 150°C 得到白色粉末，再以 CH_2Cl_2 / MeOH 再結晶，可得到白色固體 **5c** (85 mg, 0.15 mmol, 90%)。

Spectral data of 5c: MS (EI, ^{192}Os): m/z 567 (M^+). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$, 2127 (vs), 2058 (vs), 2033 (vs) cm^{-1} . ^1H NMR (500 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ 9.10 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, CH), 8.28 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8, 2.0$ Hz, CH), 8.19 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH), 7.56 (ddd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.0, 6.0, 1.0$ Hz, CH), 7.25 (s, 1H, CH). ^{13}C NMR (126 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ 172.6 (CO), 169.9 (CO), 164.5 (CO), 155.0, 154.7 (CH), 151.8, 145.8 (q, $^2J_{\text{CF}} = 37$ Hz, CCF_3), 142.6 (CH), 125.4 (CH), 123.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 268$ Hz, CF_3), 122.3 (CH), 104.0 (CH). ^{19}F NMR (470 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ -61.16 (s, 3F). Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{BrF}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Os}$: C, 25.45; H, 0.89; N, 7.42. Found: C, 25.46; H, 1.03; N, 7.21.

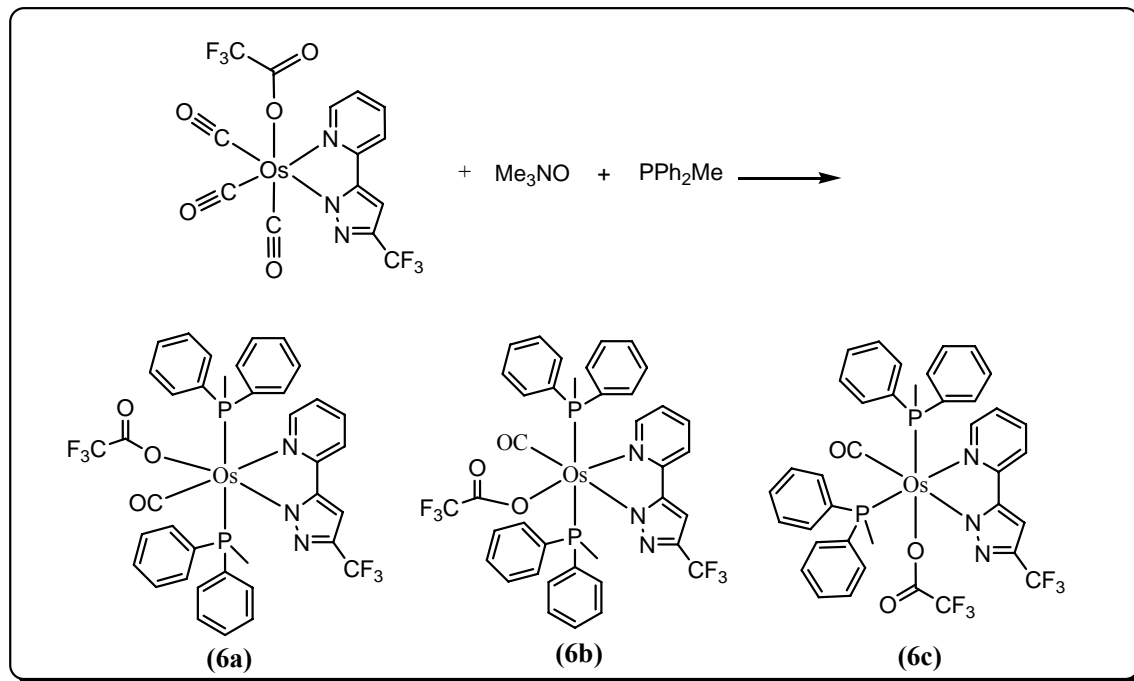
8. 錯合物 [Os(CO)₃(fppz)(I)] (5d) 之合成



將化合物 **5a** (100 mg, 0.167 mmol) 與 NaI (100 mg, 0.67 mmole) 一起置入圓底瓶中,以 25 mL 的 MeOH 為溶劑,迴流 4 小時,抽乾溶劑後以 H₂O 和 CH₂Cl₂ 萃取,取有機層抽乾後進行昇華 (160 °C / 100 mtorr) 得到白色粉末,再以 CH₂Cl₂/ MeOH 再結晶,可得到白色固體產物 **5d** (82 mg, 0.15 mmol, 92 %)。

Spectral data of 5d : MS (EI, ¹⁹²Os): m/z 615 (M⁺). IR (CH₂Cl₂): ν(CO), 2123 (vs), 2054 (vs), 2032 (vs) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, d₆-acetone, 298 K): δ 9.13 (d, J_{HH} = 5.6 Hz, 1H), 8.26 (dt, J_{HH} = 8.0, 1.0 Hz, 1H), 8.19 (d, J_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 7.54 (ddd, J_{HH} = 8.0, 6.0, 2.0 Hz, 1H), 7.27 (s, 1H). ¹³C NMR (126 MHz, d₆-acetone, 298 K): δ 172.1 (CO), 169.8 (CO), 162.9 (CO), 155.1 (CH), 151.9 (2C), 146.0 (q, ²J_{CF} = 37 Hz, CCF₃), 142.4 (CH), 125.3 (CH), 122.9 (q, ¹J_{CF} = 267 Hz, CF₃), 122.3 (CH), 104.1 (CH). ¹⁹F NMR (470 MHz, d₆-acetone, 298 K): δ -61.1 (s, 3F). Anal. Calcd for C₁₂H₅F₃IN₃O₃Os: C, 23.50; H, 0.82; N, 6.85. Found: C, 23.68; H, 1.16; N, 6.82.

9. 錯合物 $[\text{Os}(\text{tfa})(\text{fppz})(\text{PPh}_2\text{Me})_2(\text{CO})]$ (**6a** ~ **6c**) 之合成



將 $\text{Os}(\text{tfa})(\text{fppz})(\text{CO})_3$ (200 mg, 0.332 mmol) 溶於 25 mL toluene 後，緩慢加入溶於 5 mL CH_3CN 的 Me_3NO (27 mg, 0.365 mmol)，並在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下反應 1 小時後，待其回到室溫。另加入 PPh_2Me (0.09 mL, 0.498 mmol)，迴流 12 小時。之後以 $\text{EA}:\text{hexane} = 1:1$ 為沖提液，分離三異構物。三者都以 MeOH 再結晶可得淡黃色粉末 **6a** (105 mg, 0.111 mmol, 33%)，黃色粉末 **6b** (93 mg, 0.098 mmol, 30%)，白色粉末 **6c** (13 mg, 0.013 mmol, 4%)。

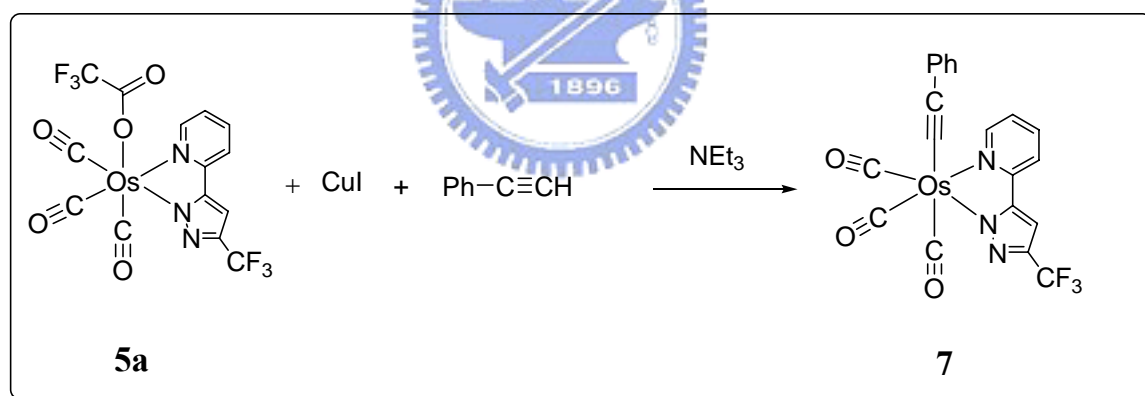
Spectral data of 6a: MS (FAB, ^{192}Os), m/z 946 ($\text{M}+1^+$), 832 ($\text{M}^+ - \text{tfa}$), 745 ($\text{M}^+ - \text{PPh}_2\text{Me}$). IR (CH_2Cl_2): ν (CO), 1955 (vs) cm^{-1} . ^1H NMR (500 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ 8.39 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz), 7.62 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 7.45 ~ 7.41 (m, 4H), 7.35 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 7.25 (t, 6H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 7.17 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 7.09 ~ 7.05 (m, 5H), 6.95 ~ 6.91 (m, 4H), 6.56 (s, 1H), 1.73 (t, 6H, $J_{\text{HP}} = 4.0$ Hz). ^{19}F NMR (470.3 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ -60.66 (s, 3F), -74.89 (s, 3F). ^{31}P NMR (202.3 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ -10.81 (s). Anal. Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{OsP}_2$: C, 48.36; H, 3.31; N, 4.45; Found: C, 48.53; H, 3.55; N, 4.70.

Spectral data of 6b: MS (FAB, ^{192}Os), m/z 946 ($\text{M}+1^+$), 832 ($\text{M}^+ - \text{tfa}$), 745 ($\text{M}^+ - \text{PPh}_2\text{Me}$). IR (CH_2Cl_2): ν (CO), 1937 (vs) cm^{-1} . ^1H NMR (500 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ

8.25 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz), 7.34 ~ 7.30 (m, 4H), 7.28 ~ 7.24 (m, 5H), 7.17 ~ 7.05 (m, 12H), 6.95 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz), 6.69 (dt, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.5$ Hz), 2.00 (t, 6H, $J_{\text{HP}} = 4.0$ Hz). ^{19}F NMR (470.3 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ -60.49 (s, 3F), -74.47 (s, 3F). ^{31}P NMR (202.3 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ -11.72 (s). Anal. Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{OsP}_2$: C, 48.36; H, 3.31; N, 4.45; Found: C, 48.32; H, 3.45; N, 4.69.

Spectral data of 6c : MS (FAB, ^{192}Os), m/z 945 (M^+), 832 ($\text{M}^+ - \text{tfa}$). IR (CH_2Cl_2): ν (CO), 1948 (vs) cm^{-1} . ^1H NMR (500 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ 8.05 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), 7.95 ~ 7.91 (m, 3H), 7.82 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.5$ Hz), 7.62 ~ 7.55 (m, 3H), 7.48 (dt, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.3, 2.5$ Hz), 7.39 ~ 7.34 (m, 3H), 7.28 (s, 1H), 7.24 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.5$ Hz), 7.18~7.14 (m, 5H), 7.06 (dt, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.5, 2.5$ Hz), 6.82~6.77 (m, 3H), 2.39 (d, 3H, $J_{\text{HP}} = 10.5$ Hz), 1.49 (d, 3H, $J_{\text{HP}} = 9.5$ Hz). ^{19}F NMR (470.3 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ -60.90 (s, 3F), -75.00 (s, 3F). ^{31}P NMR (202.3 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ -15.15 (d, $J_{\text{PP}} = 11.1$ Hz), -15.97 (d, $J_{\text{PP}} = 11.1$ Hz).

10. 錯合物 $[\text{Os}(\text{C}_2\text{Ph})(\text{fppz})(\text{CO})_3]$ (7) 之合成



將 $\text{Os}(\text{tfa})(\text{fppz})(\text{CO})_3$ (102 mg, 0.169 mmol) 與 CuI (4 mg, 0.0211 mmol) 溶於 10 mL 的 triethylamine，另加入 phenylacetylene (0.037 mL, 0.338 mmol)，室溫下攪拌 1 小時後結束反應。利用旋轉濃縮儀移除溶劑，以 MeOH 不斷的清洗固體，最後可得到白色粉末產物 7 (53 mg, 0.090 mmol, 54%)。

Spectral data of 7 : MS (FAB, ^{192}Os), m/z 590 ($\text{M}+1^+$). IR (CH_2Cl_2): ν ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2133 (w), ν (CO), 2112 (vs), 2046 (vs), 2033 (vs) cm^{-1} . ^1H NMR (500 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ 9.06 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz), 8.26 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.5$ Hz), 8.17 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 7.54 (dd,

^1H , $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.0\text{Hz}$), 7.23 (s, 1H), 7.11~7.04 (m, 3H), 6.97~6.95 (m, 2H). ^{19}F NMR (470.3 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ -60.94(s, 3F). Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Os}$: C, 40.88; H, 1.72; N, 7.15; Found: C, 40.27; H, 2.23; N, 6.96.



第三章、結果與討論

第一節、錯合物的合成與討論

一、雙核錯合物 (1) (2) 的合成

參照文獻¹⁷，利用 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 為起始物，與三氟醋酸反應可得到含有架橋配位基的雙核錯合物。這些反應都需要在比較劇烈的環境下進行，因此我們使用不鏽鋼高壓反應器執行反應，並且加熱至 $185\text{ }^\circ\text{C}$ ，維持 6 小時。錯合物 $[\text{Os}_2(\text{tfa})_2(\text{CO})_6]$ (1) 可在以 hexane 當溶劑的情況下得到將近 80% 的產率。

接著利用錯合物 1 與 pypzH 以 1:2.2 當量在 toluene 為溶劑的狀況下，反應 2.5 小時，預計想做出錯合物 5a，卻做出錯合物 2，且反應結果以 TLC 片追蹤，發現有許多的產物生成，其中產率比較高的為雙核錯化合物 $[\text{Os}_2(\text{tfa})(\text{CO})_4(\text{fppz})_2\text{H}]$ (2)。另外我們還可以發現有其他副產物的出現，不過它們的產率都很低，因此我們僅對雙核錯合物來做討論。



二、錯合物 (3) 的合成

參照文獻，利用 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 為起始物，與過量的三氟醋酸反應，並以三氟醋酸當溶劑，可得到錯合物 3。相同的這些反應都需要在比較劇烈的環境下進行，因此我們使用不鏽鋼高壓反應器執行反應，並且加熱至 $185\text{ }^\circ\text{C}$ ，維持 6 小時，但與化合物 1 合成上的差異在於 tfa 是作為溶劑以及反應物，且過量許多。化合物 3 的特性是對於 EA 的溶解度很好，而對於 CH_2Cl_2 溶解度極差，因此我們可以藉由多次 CH_2Cl_2 溶劑的清洗，而得到極純的錯合物 3。

三、錯合物 $[\text{Os}(\text{tfa})(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ (**4**) (**5a**) 的合成

合成錯合物 **4** 以 **1** 為起始物，**5a** 則以 **3** 為起始物，分別與 fbtzH、fppzH 在最佳化條件下而合成的。

錯合物 **4** 起始物為錯合物 $[\text{Os}_2(\text{tfa})_2(\text{CO})_6]$ (**1**)，再利用 Carius tube，在低壓下封管再於高溫下進行熱裂解反應，可以做出錯合物 **4**，純化容易。而錯合物 **5a** 則是以 toluene 為溶劑，加入 ligand 反應，反應時間大概約為 2 小時，產率約為 68%。另外，我們將起始物改為錯合物 $[\text{Os}_2(\text{tfa})_2(\text{CO})_6]$ (**1**)，再利用 Carius tube，在低壓下封管再於高溫下進行熱裂解反應，也可以做出錯合物 **5a**，產率也將近 70%。

四、錯合物 $[\text{Os}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{X})]$ (**5b**) ~ (**5d**) 的合成

5b、**5c** 與 **5d** 則是以 **5a** 作為起始物，在 MeOH 為溶劑的情況下和過量的鹽類 (NaCl、NaBr、NaI) 進行配位基置換反應獲得。可以發現，當 **5a** 溶於高極性的溶劑中，中心金屬和三氟醋酸根的鍵結會變得比較弱，此時溶於 MeOH 中的陰離子 (Cl^- 、 Br^- 、 I^-) 便有機會取代 tfa 而形成預期的錯合物。

錯合物 **5a** ~ **5d** 都可以在低壓下以 100 °C 左右的溫度進行昇華，並且以 CH_2Cl_2 與 hexane 進行再結晶純化產物。

五、錯合物 $[\text{Os}(\text{tfa})(\text{fppz})(\text{PPh}_2\text{Me})_2(\text{CO})]$ (**6a**) ~ (**6c**) 的合成

一開始以 **5a** 為起始物，在 toluene 為溶劑的情況下，直接加入 Me_3NO ，反應顏色漸漸變黃，最後變暗紅。一小時後，加入 PPh_2Me ，顏色變成黑色，推測可能是因為 **5a** 是在非質子性的溶劑下反應，當加入 Me_3NO 後，造成中間物不穩定，而最後的實驗結果非常不好。後來改善的條件有兩種，其一我們不改變溶劑，而將 Me_3NO 溶於 CH_3CN ，這樣使得反應顏色變化由原本的無色變成淡黃色，反應的結果也有改善。其二我們將溶劑改為 2-methoxyethanol，反應結果和條件一差不多。而產率方面，

6a、**6b** 都有不錯的產率，而 **6c** 低於 5%。不過此三者在 acetone 的溶液中 24 小時，顏色會由亮黃色變成暗綠色分解。



第二節、錯合物的紅外線光譜討論

一、錯合物 (2) 的紅外線光譜討論

由 <圖 17> 可知錯合物 **2** 具有四組 CO 伸展吸收，其 IR 吸收訊號都位於 2055、2028、1982、1955 cm^{-1} 左右，而另外還有 Os-H 的吸收在 2133 cm^{-1} ，和文獻¹⁸所報導的訊號位置相近。因此可由 IR 推測其有四個 CO 以及一個 hydride，後續的 X-ray <圖 21> 單晶繞射可證明出結構。

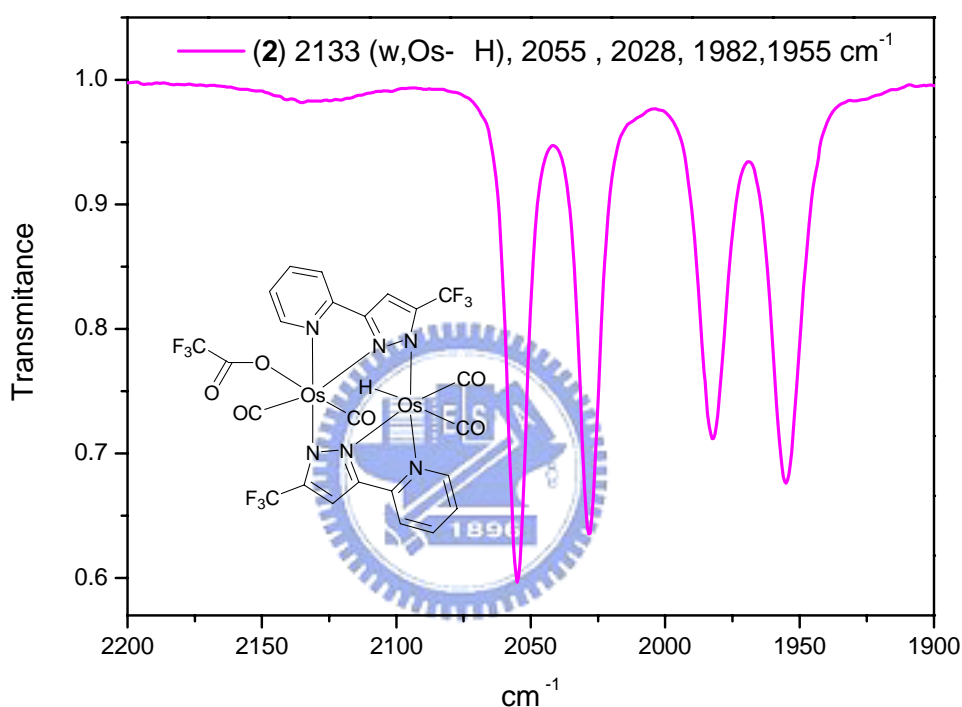


圖 17、錯合物 **2** 的紅外線光譜圖

二、錯合物 (4) 和 (5a) 的紅外線光譜討論

此系列錯合物的綜合光譜 <圖 18> 同樣具有三組 CO 吸收，表示錯合物具有 *fac*-[Os(CO)₃] 的結構。由訊號可以發現，吸收位置相似表示在 azloate 配位基上的 aromatic 官能團對中心金屬的電子分佈並沒有明顯的影響。

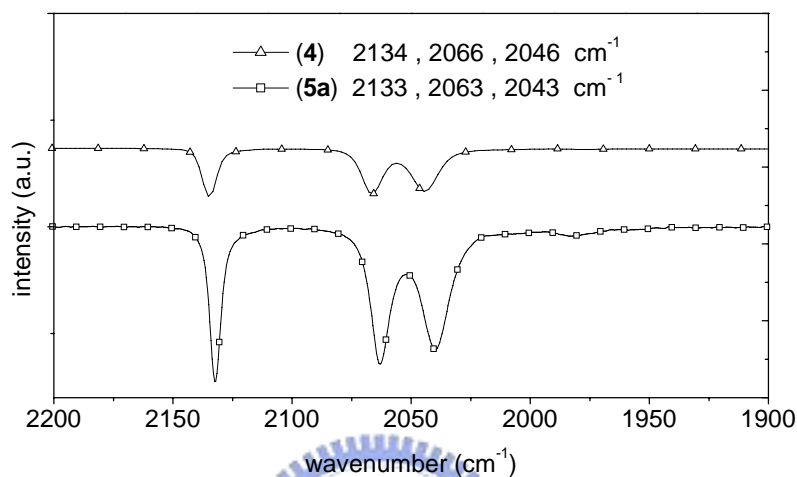
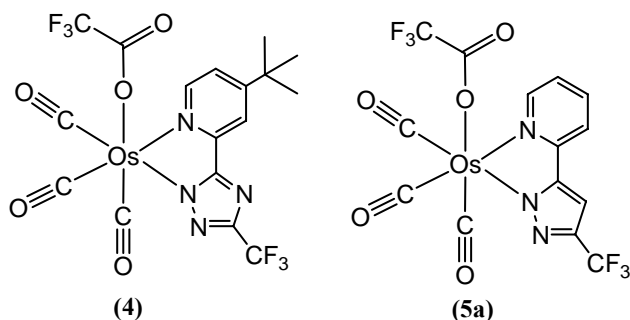


圖 18、錯合物 4 和 5a 的紅外線光譜圖

三、錯合物 (5a) ~ (5d) 的紅外線光譜討論

由 5a ~ 5d 的綜合光譜 <圖 19> 比較可以發現，此系列錯合物的紅外光譜都呈現三組 CO 伸展吸收，顯示錯合物上的三個 CO 配位基應該是位於 *facial* 的相對位置。錯合物 CO 吸收的能量位置大致依 5a (2132、2063、2040 cm^{-1})、5b (2128、2058、2032 cm^{-1})、5c (2127、2058、2033 cm^{-1})、5d (2123、2054、2032 cm^{-1}) 的順序遞減，在錯合物具有相同結構的情況之下，可以推論這是由於單配位陰離子的拉電子能力不同所造成的影響。tfa 配位基具有強拉電子能力，降低了中心金屬的電子密度，在這樣的情況下，back π -bonding 到 CO 的程度不明顯，而具有較強的 CO 鍵，因此 CO 伸展吸收的能量較高。將配位基置換為 Cl、Br 或是 I 時，可以發現陰電性逐漸下降，拉電子效應減弱，在以碘離子為配位基時，甚至具有 π -donating 的能力，

增加中心金屬的電子密度。因此 back π -bonding 的程度逐漸增加，弱化了 CO 鍵，也造成 CO 吸收的能量下降。

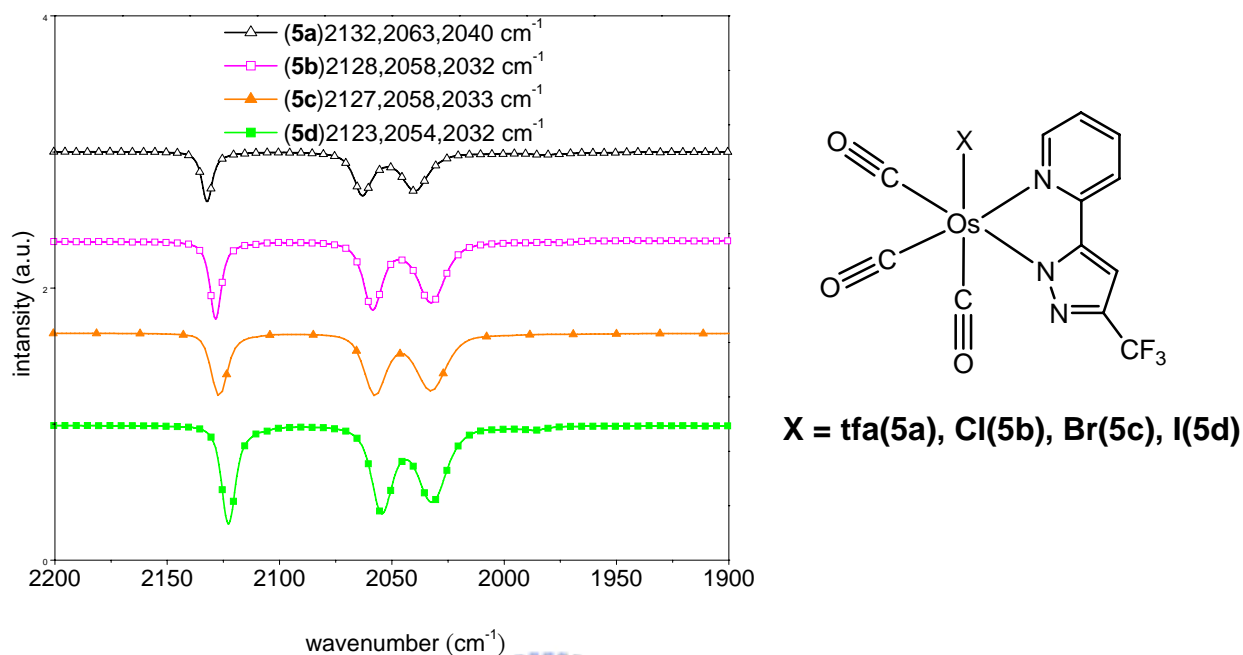
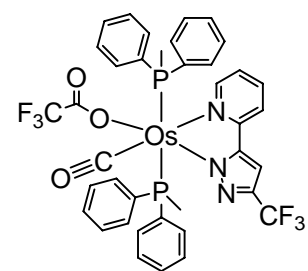
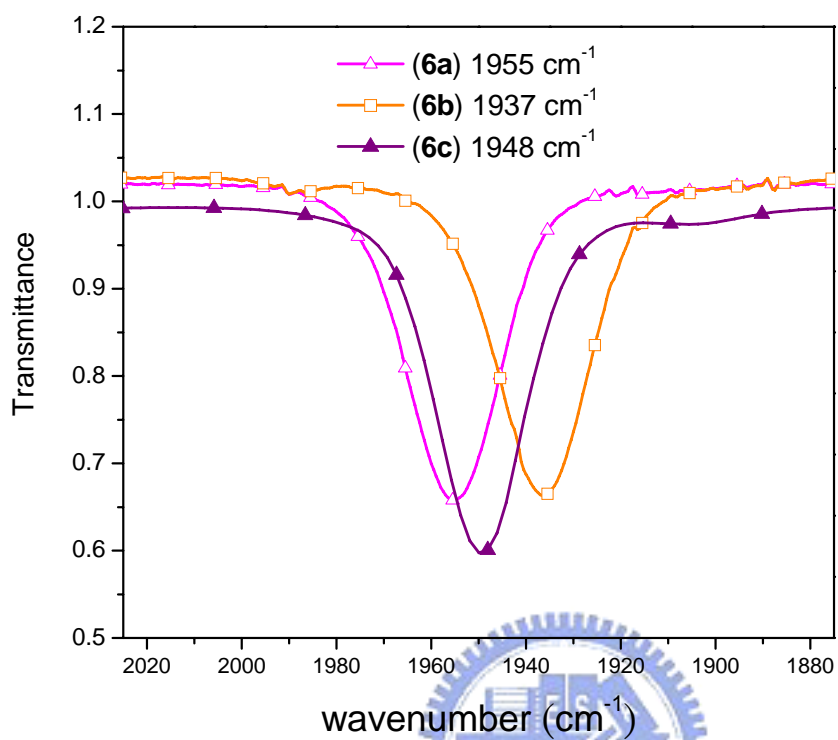


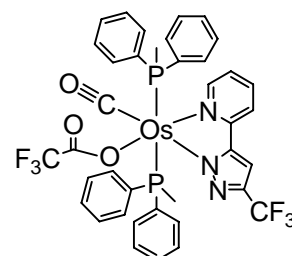
圖 19、錯合物 5a~5d 的紅外線光譜圖

四、錯合物 (6a)~(6c) 的紅外線光譜討論

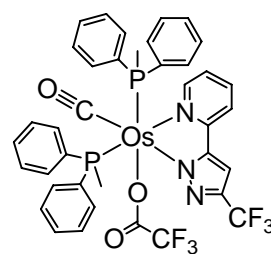
由 6a~6c 的綜合光譜 <圖 20> 比較可以發現，此系列錯合物的紅外光譜都呈現一組 CO 伸展吸收，錯合物 CO 吸收的能量位置大致為 6a (1955 cm^{-1})、6b (1937 cm^{-1})、6c (1948 cm^{-1})，在錯合物具有相同結構的情況之下，比較 6a、6b，可以推論由於配位基在 azolate 部分是以負電荷和金屬配位，相對於 pyridyl 部分是以孤對電子和金屬鍵結，而當 azolate 與 CO 為 trans 位置時，電子密度會 back π -bonding 到 CO，弱化 CO 鍵，因此 CO 伸展吸收的能量較低。而相同的道理，我們比較 6a、6c，也可以發現 6c 的 CO 能量比較低。



(6a)



(6b)



(6c)

圖 20、錯合物 6a~6c 的紅外線光譜圖

第三節、錯合物的結構分析

一、錯合物 (2) 的結構分析

反應後得到的錯合物 2 經由管柱層析初步純化後，可利用 CH_2Cl_2 與 ether 進行再結晶，得到適於 X-Ray 單晶繞射解析的白色透明晶體。其鍵長與鍵角資料則附於 <表 3>，選擇性繞射數據資料附於 <表 4>。

由錯合物 2 的 ORTEP <圖 21> 可知整個分子是由兩個 Os 原子組成，而 Os(1) 與 Os(2) 除了共享兩個雙牙基 fppz 之外，Os(1) 周圍配位位置還另外接了兩個 CO 配位基以及一個三氟醋酸根；Os(2) 周圍則是另外接了兩個 CO 配位基以及一個 hydride，此 hydride 坐落於 $^1\text{H-NMR}$ 的高磁場 (up field) -10.74 ppm 處。而由鍵角來看，Os(1) 和 Os(2) 都呈現一個扭曲的八面體，鍵長 Os-N 範圍約在 2.099 ~ 2.223 Å。

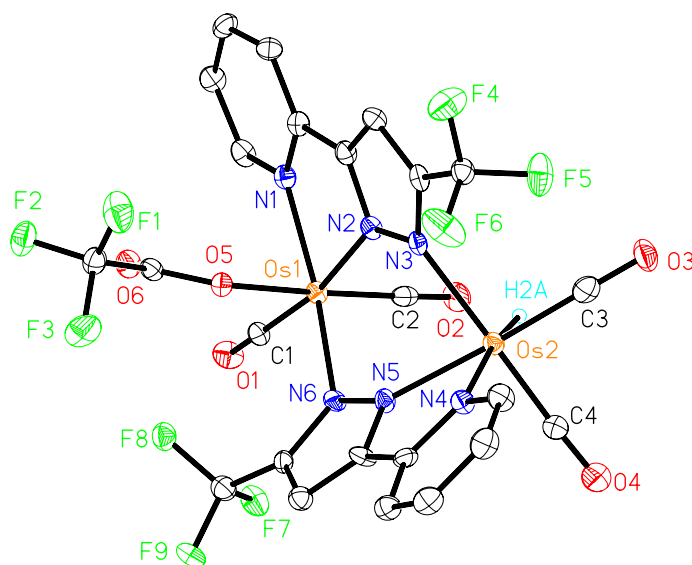


圖 21、錯合物 2 的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30%

Os(1)-C(2)	1.858(8)	Os(2)-H(2A)	1.73(7)
Os(1)-C(1)	1.886(7)	Os(2)-C(4)	1.849(8)
Os(1)-N(1)	2.099(5)	Os(2)-C(3)	1.854(8)
Os(1)-O(5)	2.102(4)	Os(2)-N(5)	2.119(5)
Os(1)-N(6)	2.110(5)	Os(2)-N(3)	2.163(5)
Os(1)-N(2)	2.110(5)	Os(2)-N(4)	2.223(5)
<hr/>			
N(1)-Os(1)-N(6)	164.1(2)	C(4)-Os(2)-N(3)	170.8(3)

C(1)-Os(1)-N(2)	169.9(2)	C(3)-Os(2)-N(5)	177.5(3)
C(2)-Os(1)-O(5)	176.5(2)	H(2A)-Os(2)-N(4)	169(2)
N(1)-Os(1)-N(2)	77.2(2)	H(2A)-Os(2)-N(3)	93(2)
C(2)-Os(1)-N(6)	97.3(2)	C(4)-Os(2)-C(3)	87.1(3)
C(1)-Os(1)-O(5)	96.2(2)	N(5)-Os(2)-N(4)	74.27(19)

表 3、Selected Bond lengths [Å] and angles [°] for **2**

Empirical formula	C ₂₄ H ₁₁ F ₉ N ₆ O ₆ Os ₂
Formula weight	1030.79
Temperature	150(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.7324(2) Å α = 95.8496(13)° b = 11.0068(2) Å β = 105.0710(10)° c = 16.2785(3) Å γ = 111.2664(11)°
Volume	1374.04(5) Å ³
Z	2
Density (calculated)	2.491 Mg/m ³
Absorption coefficient	9.353 mm ⁻¹
F(000)	956
Crystal size	0.10 x 0.05 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.33 to 27.50°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	20032
Independent reflections	6290 [R(int) = 0.0588]
Completeness to theta = 27.50°	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.795 and 0.575
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6290 / 0 / 428

Goodness-of-fit on F ²	1.014
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0746

表 4、錯合物 **2** 的晶體繞射數據資料

二、錯合物 (**5a**) 的結構分析

反應後得到的錯合物 **5a** 經由昇華純化後，可利用 CH₂Cl₂ 與 Ether 進行再結晶，得到適於 X-Ray 單晶繞射解析的白色透明晶體。此晶體屬於三斜晶系 (Triclinic)，空間群為 P-1，其鍵長與鍵角資料則附於 <表 5>，選擇性繞射數據資料附於 <表 6>。由錯合物 **5a** 的 ORTEP <圖 22> 可知，整個分子是一個單核且呈現稍微扭曲的八面體結構，Os 原子座落於此八面體的頂點，周圍六個配位位置分別由一個雙牙基 fppz、三個 *facial* 位向的 CO 配位基以及一個三氟醋酸根所構成。

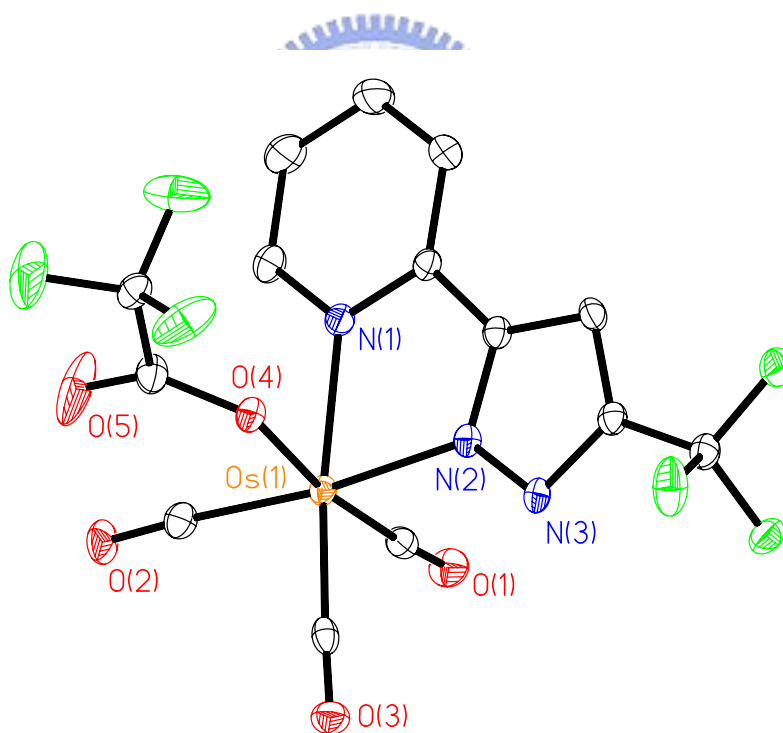


圖 22、錯合物 **5a** 的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30%

Os-N(1)	2.139(4)	Os-N(2)	2.061(4)
Os-O(4)	2.098(3)	Os(1)-C(1)	1.906(5)
Os(1)-C(2)	1.961(5)	Os(1)-C(3)	1.938(5)
C(1)-Os(1)-O(4)	172.43(16)	C(3)-Os(1)-N(1)	168.79(16)

C(2)-Os(1)-N(2)	173.87(17)	O(4)-Os(1)-N(1)	81.69(13)
C(1)-Os(1)-N(2)	92.85(18)	C(3)-Os(1)-C(2)	92.8(2)

表 5、Selected Bond lengths [Å] and angles [°] for **5a**

Empirical formula	C ₁₄ H ₅ F ₆ N ₃ O ₅ Os
Formula weight	599.41
Temperature	150(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.9557(1) Å α = 85.4865(10)°. b = 12.0647(2) Å β = 74.0517(11)°. c = 15.7194(3) Å γ = 71.1197(11)°
Volume	1717.64(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.318 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.521 mm ⁻¹
F(000)	1120
Crystal size	0.28 x 0.20 x 0.20 mm ³
Theta range for data collection	1.35 to 27.50°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15,
Reflections collected	24159
Independent reflections	7880 [R(int) = 0.0606]
Completeness to theta = 27.50°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.499 and 0.228
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7880 / 0 / 569
Goodness-of-fit on F ²	1.015
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0779



R indices (all data)	R1 = 0.0413, wR2 = 0.0844
Extinction coefficient	0.00174(15)
Largest diff. peak and hole	1.804 and -2.054 e.Å ⁻³

表 6、錯合物 **5a** 的晶體繞射數據資料

三、錯合物 (**6a**)~(**6c**) 的結構解析

反應後的 **6a** ~ **6c** 利用 CH₂Cl₂ / hexane 再結晶得到晶體，經由 X-Ray 繞射得到晶體結構分別為〈圖 24〉、〈圖 25〉、〈圖 26〉。其鍵長與鍵角資料則分別附於〈表 7〉、〈表 8〉、〈表 9〉，選擇性繞射數據資料附於〈表 10〉。

首先，由 **6a** 以及 **6b** 的 ORTEP 圖，可以知道三價銻金屬中心是呈現八面體結構，加入的 PPh₂Me 取代了兩個 CO，並且以 *trans* 的方式與金屬鍵結，其鍵長約為 2.367 ~ 2.378 Å，可和文獻¹⁹中紅光發光體 [Os(fppz)₂(PPh₂Me)₂] 金屬與磷的鍵長為 2.362 Å 作比較。而 **6a**、**6b** 兩異構物不同的地方在於 **6a** 的 pyridyl group 和 CO 對位，其鍵長 Os-N(1) 為 2.149(10) Å；**6b** 的 pyridyl group 和 tfa 對位，其鍵長 Os-N(1) 為 2.079(3) Å，見〈圖 23〉。而 *trans* 配位基強時會使得其對位的配位基鍵能較弱。由此可知道，*trans* effect 強度的為 CO > tfa。相反地，在 pyrazolate 部分觀察到 **6a** 鍵長 Os-N(2) = 2.035(11) Å，**6b** 鍵長 Os-N(2) = 2.118(3) Å。此部分結果和期刊²⁰中錯合物 (**3**)(**4**) 鍵長趨勢相同，顯示 CO 是一個強的 π-acceptor，會弱化對位配位基的鍵能。

在 **6c** 的 ORTEP 圖中，兩個 PPh₂Me 位於 *cis* 位向，值得注意的 Os-P 的鍵強度較強 (Os-P(1) = 2.336(3) 與 Os-P(2) = 2.310(3) Å)，這是因為缺乏一強的 *trans*-directing 配基，也就是 CO 與兩個 PPh₂Me 都為 *cis* 位向，所以 Os 與 P 之間的鍵結較強。

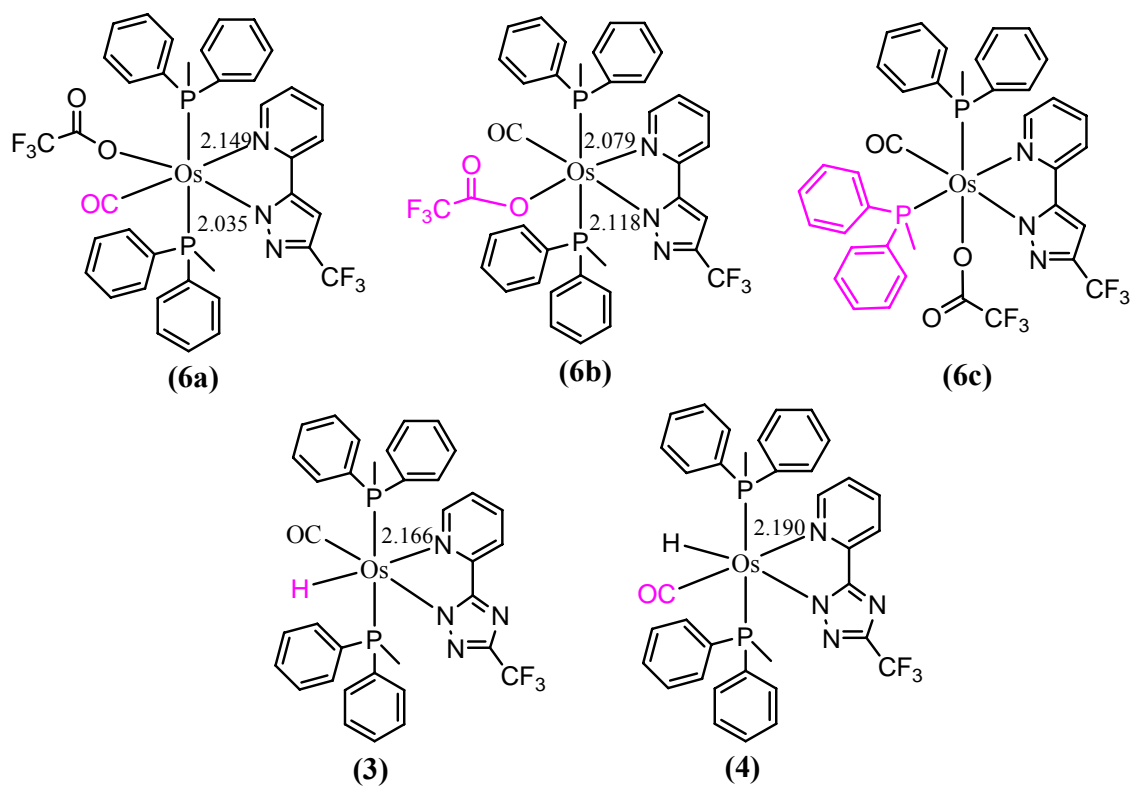


圖 23、錯合物 6a~6c 的鍵長，並和期刊中 (3) (4) 的鍵長趨勢相呼應²⁰



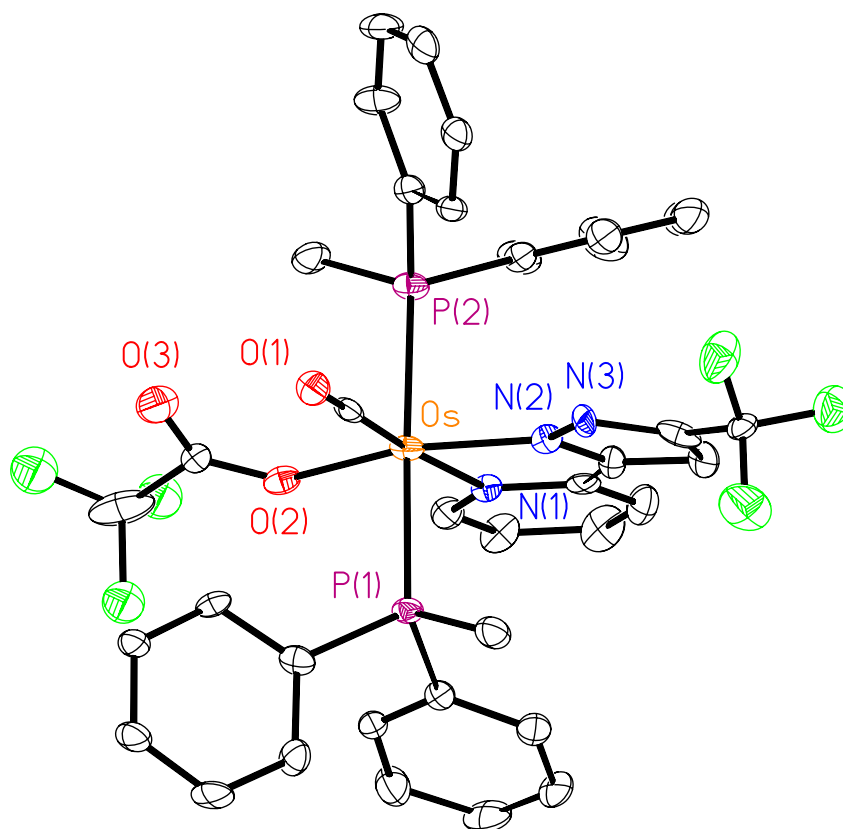


圖 24、錯合物 **6a** 的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30%

Os-N(1)	2.149(10)	Os-N(2)	2.035(11)
Os-O(2)	2.112(10)	Os(1)-C(1)	1.832(15)
Os(1)-P(1)	2.367(3)	Os(1)-P(2)	2.378(4)
P(1)-Os-P(2)	177.91(13)	N(2)-Os-O(2)	162.2(4)
C(1)-Os-N(1)	175.0(5)	N(2)-Os-P(2)	91.1(3)
N(1)-Os-P(1)	90.3(3)	C(1)-Os-O(2)	99.2(5)

表 7、Selected Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for **6a**

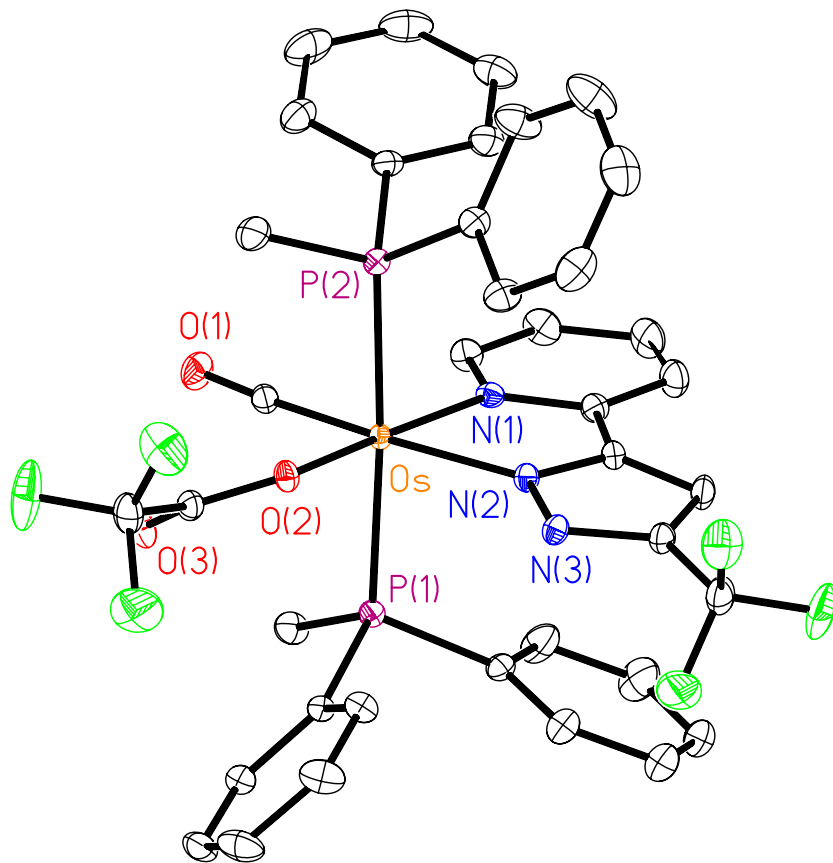


圖 25、錯合物 **6b** 的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30%

Os-C(1)	1.845(3)	Os-N(1)	2.079(3)
Os-N(2)	2.118(3)	Os-O(2)	2.120(2)
Os-P(2)	2.3752(8)	Os-P(1)	2.3784(8)
P(2)-Os-P(1)	176.18(3)	N(1)-Os-O(2)	171.35(9)
C(1)-Os-N(2)	170.80(12)	N(1)-Os-P(2)	91.55(7)
N(2)-Os-P(1)	87.18(7)	C(1)-Os-O(2)	93.99(12)

表 8、Selected Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for **6b**

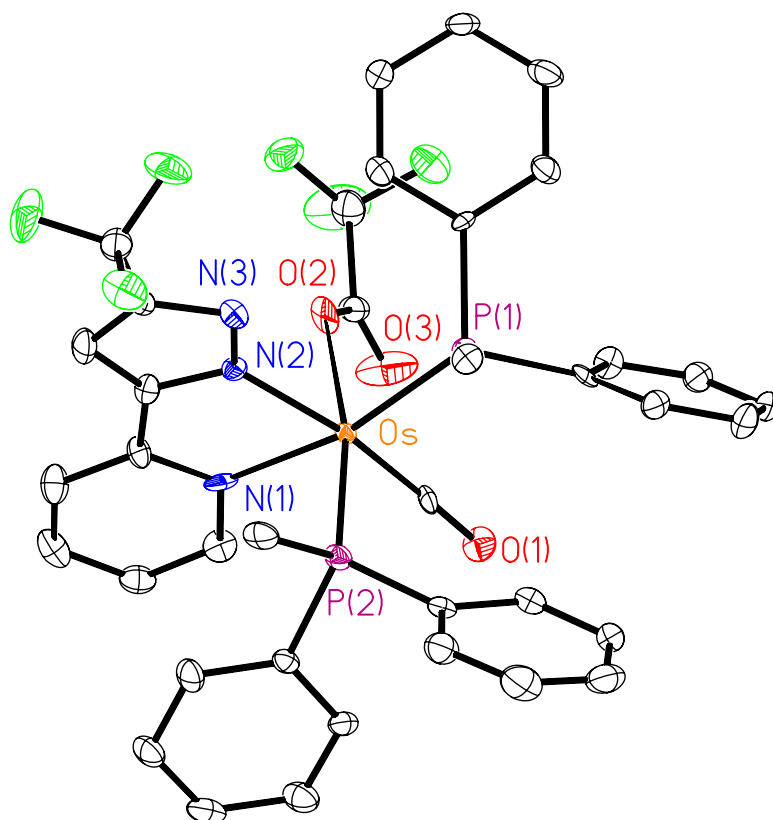


圖 26、錯合物 **6c** 的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30%

Os-C(1)	1.839(12)	Os-N(1)	2.141(9)
Os-N(2)	2.109(8)	Os-O(2)	2.118(8)
Os-P(2)	2.310(3)	Os-P(1)	2.336(3)
O(2)-Os-P(2)	168.8(2)	N(1)-Os-P(1)	168.0(2)
C(1)-Os-N(2)	170.7(4)	N(1)-Os-P(2)	90.4(3)
N(2)-Os-O(2)	81.4(3)	C(1)-Os-P(1)	94.0(3)

表 9、Selected Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for **6c**

	(6a)	(6b)	(6c)
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₁ F ₆ N ₃ O ₃ Os P ₂	C ₃₈ H ₃₁ F ₆ N ₃ O ₃ Os P ₂	C ₃₈ H ₃₁ F ₆ N ₃ O ₃ Os P ₂
Formula weight	943.80	943.80	943.80
Temperature	150(2) K	150(2) K	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P2(1)/n	P-1	P-1
Unit cell dimensions	a = 12.5949(8) Å b = 18.2927(11) Å c = 16.1595(10) Å β = 101.664(2)°	a = 9.4227(7) Å b = 11.2810(8) Å c = 17.8178(13) Å α = 77.385(2)° β = 84.591(2)° γ = 75.979(2)°	a = 10.2656(7) Å b = 12.4189(8) Å c = 14.7477(9) Å α = 77.385(2)° β = 84.591(2)° γ = 75.979(2)°
Volume	3646.2(4) Å ³	1791.5(2) Å ³	1764.3(2) Å ³
Z	4	2	2
Density (calculated)	1.719 Mg/m ³	1.750 Mg/m ³	1.777 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.658 mm ⁻¹	3.722 mm ⁻¹	3.780 mm ⁻¹
F(000)	1856	928	928
Crystal size	0.22 x 0.18 x 0.06 mm ³	0.25 x 0.25 x 0.15 mm ³	0.10 x 0.10 x 0.07 mm ³
Theta range for data	1.70 to 25.00°.	1.17 to 27.50°.	1.75 to 25.00°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14,	-12 ≤ h ≤ 12,	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14,
Reflections collected	21772	23330	19008
Independent reflections	6406 [R(int) = 0.0841]	8215 [R(int) = 0.0326]	6225 [R(int) = 0.0867]
Completeness to theta =	100.0 %	99.7 %	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from	None	Semi-empirical from
Max. and min. transmission	0.8104 and 0.5000	0.6052 and 0.4563	0.7778 and 0.7037
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on
Data / restraints / parameters	6406 / 6 / 478	8215 / 0 / 480	6225 / 0 / 480
Goodness-of-fit on F ²	1.249	1.091	1.230
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0930, wR2 = 0.1654	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0557	R1 = 0.0716, wR2 = 0.1208

R indices (all data)	R1 = 0.1128, wR2 = 0.1730	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0637	R1 = 0.0858, wR2 = 0.1250
Largest diff. peak and hole	4.371 e.Å	0.920 and -0.632 e.Å ⁻³	2.055 and -6.138 e.Å ⁻³

表 10、錯合物 **6a**~**6c** 的晶體繞射數據資料

第四節、錯合物 [Os₂(tfa)(CO)₄(fppz)₂H] (**2**) 的光物理性質探討

一、錯合物 (**2**) 的吸收與放光光譜

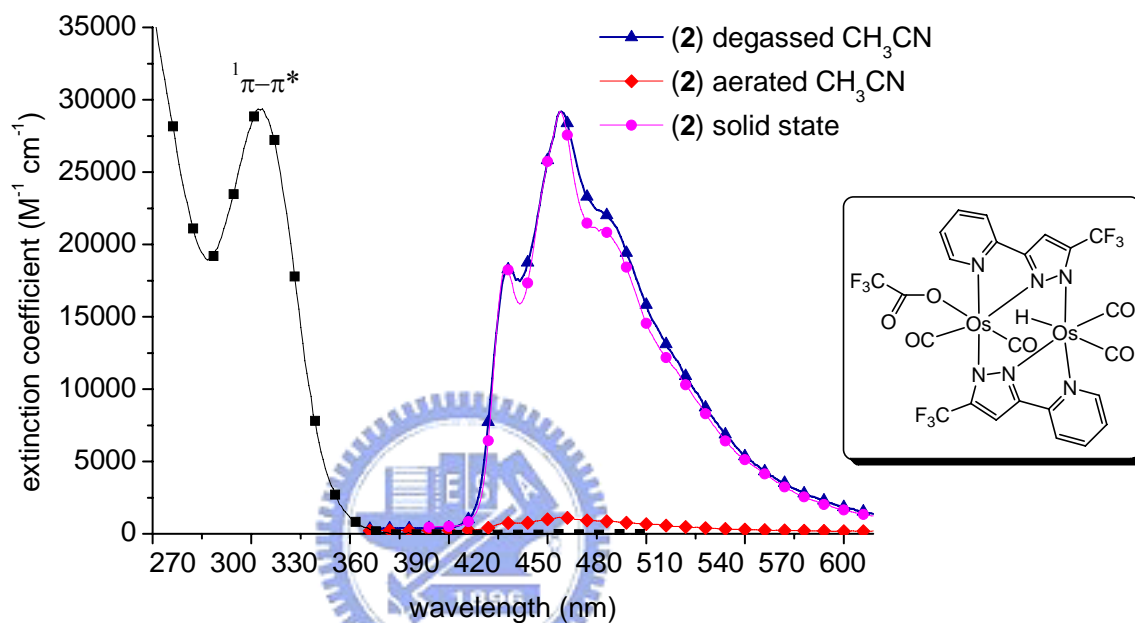


圖 27、錯合物 **2** 在 CH₃CN 中的吸收與放光光譜

$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}/\text{nm}$ (ϵ)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}/\text{nm}$ (degassed)	PL (solid state)	PL (aerate)
314 (29000)	431, 457, 478 (sh)	429, 456, 478 (sh)	—
	$\tau_{\text{obs}}(\mu\text{s}) = 13.99$	$\tau_{\text{obs}}(\mu\text{s}) = 3.89$	$\tau_{\text{obs}}(\mu\text{s}) = 0.34$
	Q.Y = 0.034	—	Q.Y = 0.0008

表 11、化合物 **2** 的光物理數據

從 <圖 27> 為 [Os₂(tfa)(CO)₄(fppz)₂H] (**2**) 錯合物在 CH₃CN 溶液中，所測之吸收與放光光譜得知，在波長 314 nm 有很強的吸收，其莫耳吸收係數大於 10⁴ M⁻¹cm⁻¹，為 ¹π-π* 的躍遷吸收，而在 360~500 nm 波長範圍內並沒有明顯的吸收。在放射光譜方面，分別在波長為 431 nm 和 457 nm 處有放射峰和 478 nm shoulder

peak，主要是來自於混合的 MLCT 和 $\pi-\pi^*$ 的貢獻，同樣的放光表現也發生在 solid state。從 <表 11> 知道放光半生期 (13.99 μs) 的長度，且放射峰仍然和吸收峰具有很大的 Stokes shift，而且在未除氧的環境下，放光會完全消失，表示被氧氣淬熄 (quenching)，由這些現象可以判斷 **2** 的放光是屬於磷光的性質。

二、錯合物的理論計算探討

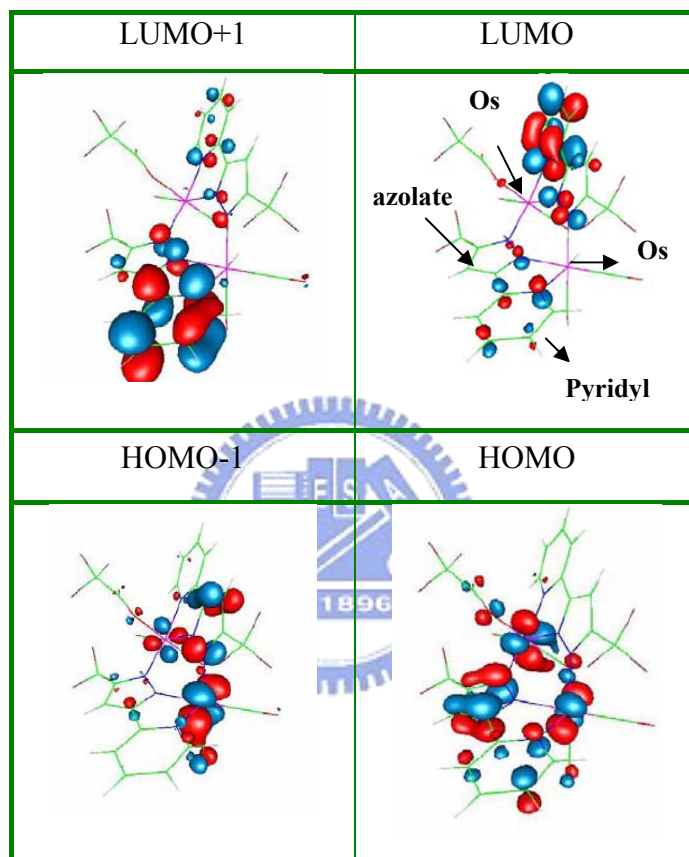


圖 28、Selected frontier orbitals of complex **2**

Complex(2)	λ (nm)	f	Assignments
S_1	346.3 (314)	0.0186	HOMO-1 \rightarrow LUMO (+46%)
			HOMO \rightarrow LUMO (+32%)
			HOMO \rightarrow LUMO+1 (+13%)
T_1	409.2 (431)	~0	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (+53%)
			HOMO-1 \rightarrow LUMO (+21%)
			HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (+6%)
			HOMO-6 \rightarrow LUMO+1 (+5%)

表 12、The calculated energy levels of the lower-lying transitions of complex **2**

利用分子軌域的計算，我們可以對錯合物的光物理性質做理論上的確認。由 <表 12> 最低能量的單重態 (singlet) $S_0 \rightarrow S_1$ 躍遷分別為 346 nm，這和我們從 UV-Vis 吸收光譜所得到的數據非常接近 (314 nm)；再看到預測的 $S_0 \rightarrow T_1$ 躍遷為 409 nm，而我們從 PL 光譜得到的磷光數據為 431nm。從實驗得到的數據和理論計算推測的波長相比，實際測得的吸收有藍位移、放光有紅位移，這可以用 solvent effect 來解釋²¹。因為理論計算是把化合物當作氣體分子來模擬、計算，而我們得到的吸收以及放光，都是在有極性的溶劑中所測量，氣體分子又可以把它視為存在一完全無極性的溶劑中，所以才會使放光有紅位移，而吸收會有藍位移的現象。而另一種解釋，是因為理論計算所算出來的理論值都為一個激發態的最低振動能階，到基態的最低振動能階，所以算出的吸收能量會稍稍小一點，波長會長一點；而放光也是一樣的，算出來的為在激發態的最低振動能階回到基態的最低振動能階。但事實上放光很有可能從激發態的最低振動能階回到基態的任何一個振動能階，所以算出的放光能量會稍稍大一點，波長會短一點，也就是實驗值會比理論值還紅位移。

從 <圖 28> 的計算結果可知 HOMO、HOMO-1 主要是分布在 azolate 和鐵金屬中心的部份，LUMO 則是完全集中在 pyridine 上。再由 <表 12> 看到化合物 2 的最低三重態 (triplet state; T_1) 最主要是 HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (53%) 和 HOMO-1 \rightarrow LUMO (+21%) 的躍遷。所以我們可以說最低能量的電子躍遷 ($S_0 \rightarrow T_1$) 是由 $^3\text{MLCT}$ 和 $^3\pi-\pi^*$ (ILCT: pyrazole (π) \rightarrow pyridyl (π^*)) 所貢獻而來。

我們可藉由 MLCT 與 lifetime 間的關係來解釋發光效率的 radiation deactivation。推測化合物 2 其 T_1 包含大範圍的 $^3\pi-\pi^*$ ，且其具有較長之 radiative lifetime，可能導致量子效率不高的結果。

第五節、錯合物 $\text{Os}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{X})$ 系列的吸收與放光光譜

一、錯合物 (4) (5a) ~ (5d) (6a) ~ (6c) 的吸收與放光光譜

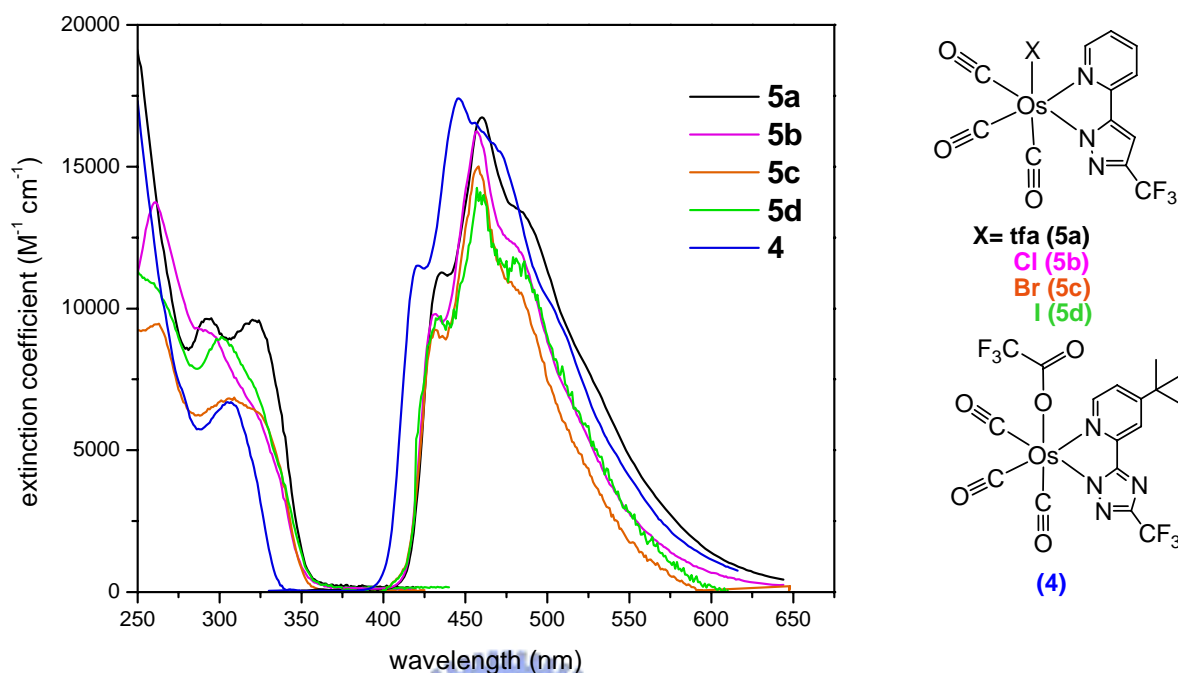


圖 29、錯合物 4 ~ 5d 在 CH_3CN 中的吸收與放光光譜

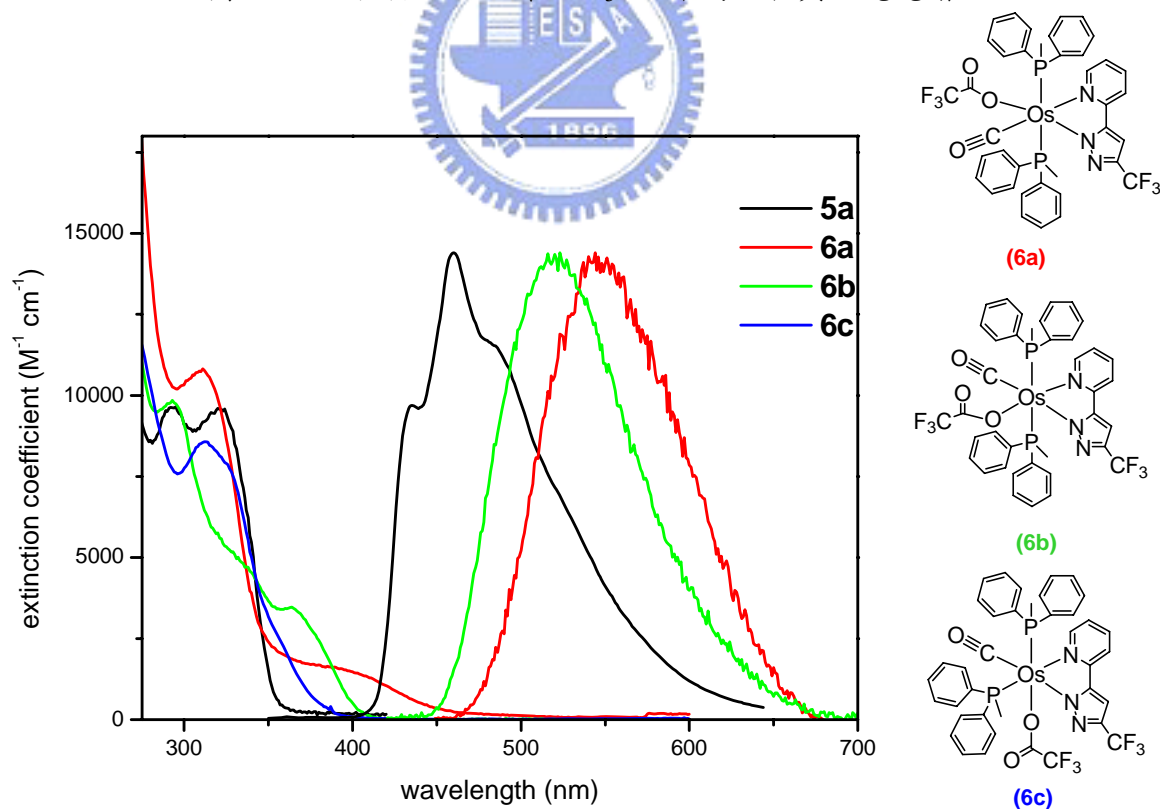


圖 30、錯合物 6a ~ 6c 在 CH_3CN 中的吸收與放光光譜

Photophysical properties (in CH₃CN)

	abs λ_{\max} (nm) [$\epsilon \times 10^{-3}, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	PL λ_{\max} (nm)	Φ	τ_{obs} (μs)	k_r	k_{nr}
(4)	307 (6.7)	446	0.27	46.2	5.8×10^3	1.6×10^4
(5a)	247 (19.4), 292 (9.6), 320 (9.6)	460	0.26	143	1.8×10^3	5.2×10^3
(5b)	260(13.8),291(8.8), 316 (6.9)	457	0.003	25.6	1.2×10^3	4.0×10^4
(5c)	263 (9.6), 306 (6.9), 318 (6.5)	458	0.003	2.07	1.5×10^3	4.8×10^5
(5d)	260 (11.0), 301 (9.0)	457	$< 10^{-4}$	0.3	$\sim 3.0 \times 10^3$	3.3×10^6
(6a)	254 (27), 270 (21), 312 (11), 398 (1.5)	550	0.002	24 ns	8.3×10^4	4.2×10^7
(6b)	270 (18), 292 (14), 330 (6.7), 366 (3.4)	520	0.003	35 ns	8.6×10^4	2.8×10^7
(6c)	273 (13), 309 (8.5), 328 (7.3), 360 (3.3, sh)	N/A ^a	N/A ^a	N/A ^a	N/A ^a	N/A ^a

a: 化合物 **6c** 發光強度過弱，因而測不到光物理數據

表 13、錯合物 **4** ~ **6c** 在 CH₃CN 中的光物理數據

<圖 29> 與 <圖 30> 為錯合物 **4**、**5a** ~ **5d**、**6a** ~ **6c** 的吸收與放光光譜圖。而其光物理的數據附於 <表 13>。在這部分我們分了幾點來做討論：

1. 首先，我們討論第一部份未取代上 PPh₂Me 的錯合物 **5a** ~ **5d**。S₀ → S₁ 的躍遷在吸收光譜裡約在 300 ~ 350 nm 的範圍，在大約 320 nm 的 ϵ 約為 $1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ，其屬於 ligand center $\pi\pi^*$ 躍遷的吸收 <圖 29>，推測為 pyrazolate (HOMO) 到 pyridyl (LUMO) ILCT 的躍遷。另外我們以 fbtz 取代 fppz 的化合物 **4**，其 S₀ → S₁ 藍位移到 305 nm，這表示在配基的 pyridyl group 加上推電子基使 LUMO 上升，在 pyralote 增加拉電子基讓 HOMO 下降，因而藍位移，這也表示我們在改變配基的同時，也改變 HOMO 與 LUMO 能階高低。

2. 在 **6a** ~ **6c** 異構物中，它們的 $S_0 \rightarrow S_1$ 分別為 398 nm (**6a**)，366 nm (**6b**) 和 360 nm (**6c**, shoulder)，相對 **5a** ~ **5d** (320 nm) 與 **4** (305 nm) 更為紅位移 (red shift)。且其 $\epsilon < 3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，所以我們將 **6a** ~ **6c** 的 $S_0 \rightarrow S_1$ 認定為 $^1\text{MLCT}$ 混合部份的 $^1\pi\pi^*$ transition。由以上可知化合物 **4** 和 **5a** ~ **5d** 的 lowest lying transition 主要是由 $\pi\pi^*$ (ILCT) 所貢獻；而 **6a** ~ **6c** 主要因為 PPh_2Me 為強 σ -donating 配基，將 Os(II) 的 d_π 軌域往上推，增加 HOMO 能階，也就增加 $^1\text{MLCT}$ 的貢獻。

再來觀察到 **6a** ~ **6c** 的 $S_0 \rightarrow S_1$ 能障 (energy gap) 的趨勢是 **6a** < **6b** < **6c**。在 **6b** 與 **6c** 結構中，CO 和 pyralote 為 *trans*；**6a** 是 CO 和 pyridyl ring 為 *trans*，因 CO 為強的 π -acceptor，在 **6b** 和 **6c** 中降低 pyralote (HOMO) 的電子密度，相對在 **6a** 中降低 pyridyl ring (LUMO) 的電子密度，因此 **6a** 的 $S_0 \rightarrow S_1$ 能障較 **6b** 與 **6c** 小。**6b** 因為有兩個 π -accepting PPh_2Me 互為 *trans*，因互相競爭 d_π 軌域的電子導致降低金屬中心 back π -donation 的程度，再加上 phosphine 為 σ -donating 配基，所以 $S_0 \rightarrow S_1$ 較 **6c** 小。見〈圖 31〉說明。

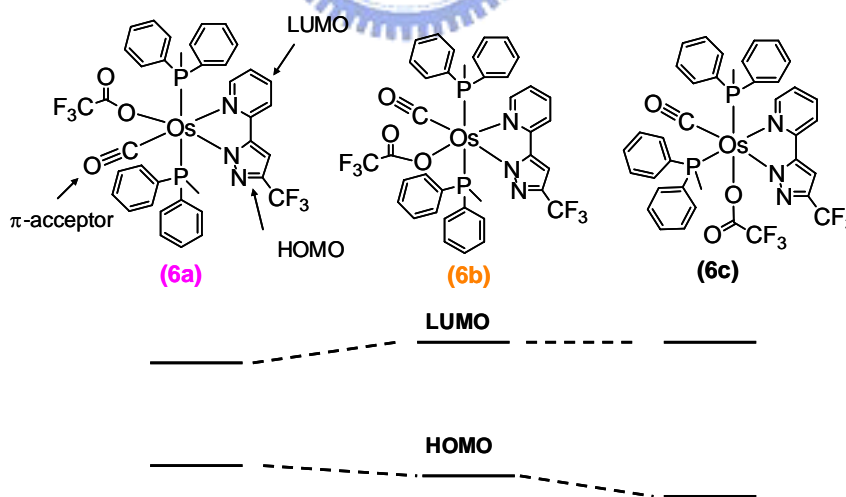


圖 31、**6a** ~ **6c** 的 HOMO 與 LUMO 相對高低圖

3. 在放光光譜方面，**4**、**5a** ~ **5d** 都具有非常相似的放光光譜，在除氧狀態下的 CH_3CN 溶液中顯現藍色的放光，大致在 445 ~ 460 nm 之間。化合物 **4** 是將 fppz 改成 fbtz，並在 pyridyl group 取代上 *tert*-butyl group，放光相對於 **5a** 有 14

nm 的 blue shift。放光 $T_1 \rightarrow S_0$ (phosphorescence) 的趨勢相似 $S_0 \rightarrow S_1$ (absorption)，這告訴我們 S_0 - T_1 transition 之軌域是相似於 S_0 - S_1 。另外在光譜上也可以觀察到屬於 $\pi\pi^*$ transition 的 vibronic fine structure，這更加證明放光機制主要是由 pyridyl (HOMO) \rightarrow azolate (LUMO) 所貢獻的。

4. 化合物 **5a** 與 **4** 都是具有 tfa 在軸位的化合物，有比較高的放光效率 (Q.Y. = 0.26 (**5a**), 0.27 (**4**))，參見 <表 13>。radiative decay rates (k_r) 分別為 **5a** ($1.8 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$)，**5b** ($1.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$)，**5c** ($1.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$)，**5d** ($3.0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$) 和 **4** ($5.8 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$)，都相當小，這是因為放光主要為 $\pi\pi^*$ transition 的機制，較少來自 Os(II) 的 d_π 軌域的貢獻²²。另外在 nonradiative decay rate (k_{nr})，**5a** ($5.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$)，**4** ($1.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$)，可和含鹵素取代基的 **5b** ($4.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$)，**5c** ($4.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$)，**5d** ($3.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) 相比較，我們推論電子被激發至 T_1 能階時，金屬與鹵素類單牙配基的鍵結變弱，會導致 T_1 能階較 shallow，而能量容易以非放光的形式回到基態。再加上由鍵強度 $\text{Os(II)-Cl} > \text{Os(II)-Br} > \text{Os(II)-I}$ ，因鍵結變弱印證了 k_{nr} : **5b** < **5c** < **5d** 的趨勢。

5. 在 PPh_2Me 取代的系列當中，**6a** 相較於 **6b** 為紅位移 30 nm，這是因為 CO 降低了 **6a** 的 LUMO，參見 <圖 31>。**6c** 的放光強度極低，所以無法測到放光的波長數據。我們看到 **6a** 與 **6b** 的光譜的波形都較為寬滑 (broad)，而沒有 vibronic fine structure，這顯示放光主要來自 $^3\text{MLCT}$ 的參與，也增強 T_1 - S_0 之間的躍遷²³，比起化合物 **4** 與 **5a** ~ **5d**，其 radiative decay rates 大了許多 ($8.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ for **6a**, $8.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ for **6b**)。而在此也觀察到 nonradiative decay rate (k_{nr}) 也隨著增加 ($4.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ for **6a**, $2.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ for **6b**)。這我們可以由以下的公式作解釋²⁴：

$$k_r \propto \langle S_0 | H_{er} | T_1 \rangle^2 [FC] \sigma$$

$$k_{nr} \propto \langle S_0 | H_{nr} | T_1 \rangle^2 [FC] \sigma$$

H_{er} and H_{nr} : operators
 σ : the density of the isoenergetic states in S_0
 FC: the Franck-Condon overlap factor

推論化合物 **6a** 與 **6b** 也許是因為 PPh₂Me 的 methyl 與 phenyl 因扭轉運動 (torsional motions) 而增加相同能量態的密度 σ (the density of the isoenergetic states) , 再加上有 ³MLCT 的參與, 也就是 S₀- T₁ 有更強的交集, 因此使得 k_{nr} 變快。

二、錯合物的理論計算探討

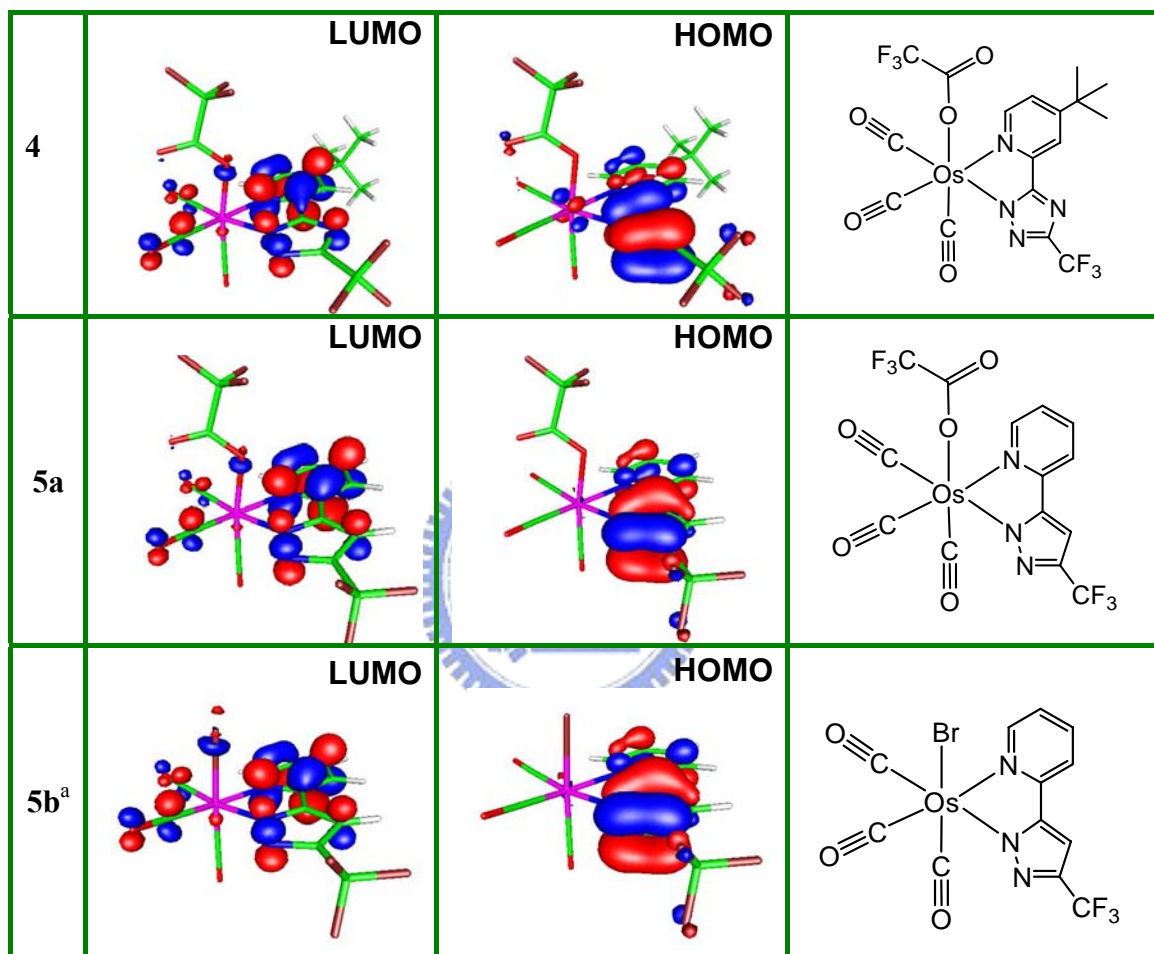
為了更進一步了解到電子躍遷與放光機制的過程, 我們與台灣大學周必泰教授實驗室合作, 利用理論計算的方法²⁵, 計算出化合物的幾個最低未填滿能階 (LUMO) 與幾個最高填滿能階 (HOMO 與 HOMO-1 等) , 參見 <圖 32> 及 <圖 33> ; 並計算出它們最低能量的 transitions <表 14> 。

由 <圖 32> 的計算結果可知化合物 **4** 、**5a** ~ **5d** 的 HOMO 主要分布在 triazolate 及 pyrazolate 和鐵金屬中心的部份。LUMO 則是完全集中在 pyridyl group。從 <表 14> 中可以發現計算出來的能量躍遷, 能量三重態激發主要來自於 ILCT ($\pi\pi^*$, parazolate or triazolate \rightarrow pyridyl)。另外, 在含鹵素配基化合物 **5b** ~ **5d** 可以發現其 d_z^2 軌域在 LUMO 佔有不可忽視的比例, 因為 d_z^2 軌域包含了在 anti-bonding 的 dd^* transition 過程。也就是經由激發的電子, 若是跑到金屬的 dd 能階, 事實上是處於 Os anti-bonding 性質的 e_g 軌域, 因此整個分子由於在 anti-bonding 的軌域有電子存在, 使得中心金屬與取代基的鍵結能力會較基態減弱許多, 整個分子會呈現外張的現象, 因此分子經由振動或是伸縮, 將能量快速散失。由化合物 **5d** 的 HOMO 可以看到具有 halide-to-ligand charge transfer (XLCT) transition²⁶ 的貢獻, 但由於 I 的 p_π 與 fppz 的 π^* 軌域的重疊性並不好, 因此此貢獻的效應不高。

另外, 在化合物 **6a** ~ **6c** 中, 最低的躍遷是由 MLCT 混合 ILCT 及 LLCT, 參見 <圖 33>。由 <表 14> 理論計算可知 **6a** , **6b** 之 MLCT (54.7%, 58.2%) 的成分, 而相比較於 **4** 、**5a** ~ **5d** (<1%) 大了許多, 也因此增強化合物的自旋-軌域耦合 (spin-orbit coupling) 的結果, 使得 radiative lifetime 變得很短。

其次我們觀察 S_0-S_1 (或 S_0-T_1) 的大小順序為 $6a < 6b < 6c$ ，這也支持了我們實驗得到的結果。由這系列的理論計算得到的最低單重態 (S_1) 及三重態 (T_1) 的激發能量與實驗上所測量的吸收及放光的能量大小是相當接近的。所以我們相信以理論計算來解釋 Os(II) 化合物之光物理性質是可行的定性方法。

圖 32、Selected frontier orbitals of complex 4 ~ 5d



a : 5c 與 5b 有相似計算結果，故省略。

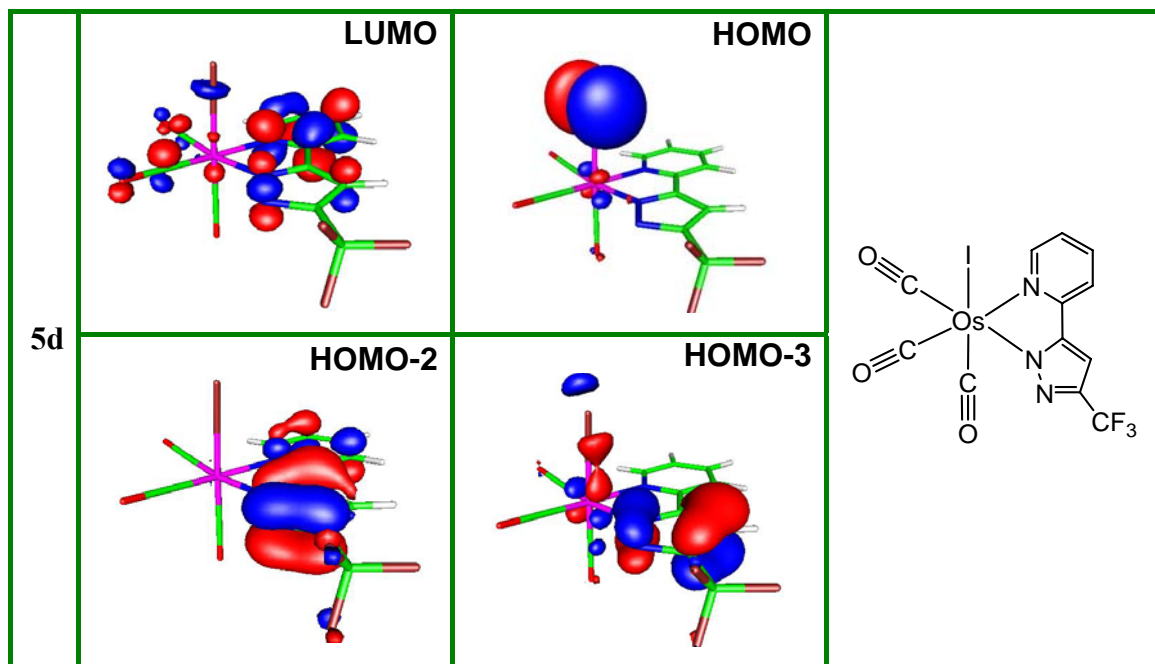


圖 33、Selected frontier orbitals of complex 6a ~ 6c

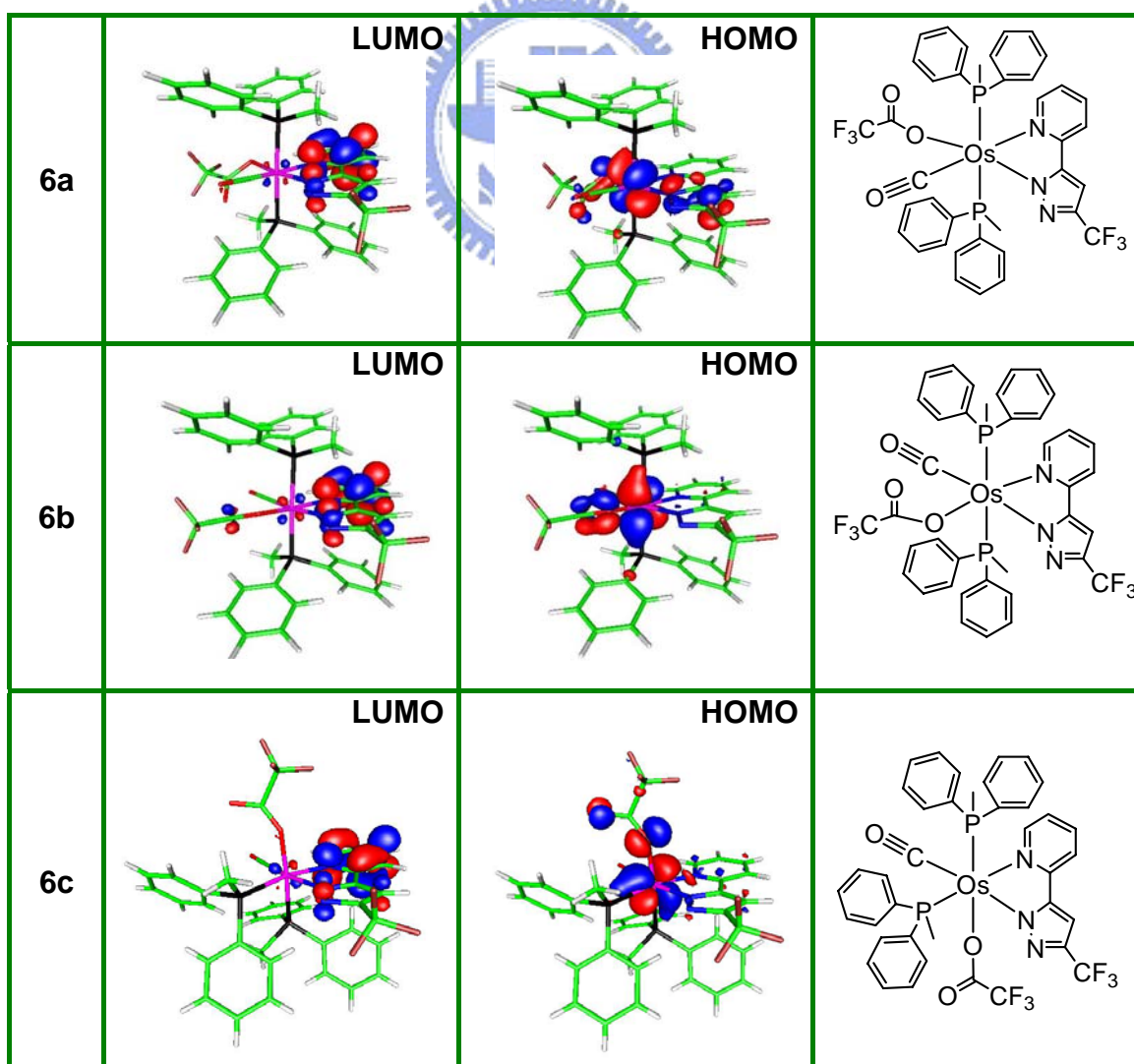


表 14、The calculated energy levels of the lower-lying transitions of complex 4 ~ 6c

		λ (nm)	f	Assignments	
4	T ₁	403.0 (446)	~0	HOMO→LUMO (+89%) HOMO→LUMO+2 (+7%) HOMO→LUMO+3 (+7%)	MLCT<1%
	S ₁	329.3 (307)	0.0751	HOMO→LUMO (+89%)	MLCT<1%
5a	T ₁	438.1 (460)	~0	HOMO→LUMO (+94%) HOMO-1→LUMO (+7%)	MLCT<1%
	S ₁	343.8 (301)	0.0553	HOMO→LUMO (+87%) HOMO-1→LUMO (+12%)	MLCT<1%
5b	T ₁	436.5 (457)	~0	HOMO→LUMO (+92%) HOMO→LUMO+3 (9%)	MLCT~1.5%
	S ₁	346.5 (316)	0.042	HOMO→LUMO (+71%) HOMO-1→LUMO (+18%)	MLCT~3%
5c	T ₁	437.5	~0	HOMO→LUMO (+85%) HOMO→LUMO+3 (+10%)	MLCT<1%
	S ₁	362.0	0.0045	HOMO-1→LUMO (+64%) HOMO→LUMO (+23%) HOMO-2→LUMO (6%)	MLCT~11.8%
	S ₃	345.0	0.0477	HOMO→LUMO (+54%) HOMO-2→LUMO (+17%) HOMO-1→LUMO (10%) HOMO-3→LUMO (8%)	MLCT~3.6%
5d	T ₁	436.4	~0	HOMO-2→LUMO (+85%) HOMO-2→LUMO+3 (+11%) HOMO-3→LUMO (+10%)	MLCT<1%
	S ₁	392.4	0.0004	HOMO→LUMO (+92%)	MLCT~12.6%
	S ₃	347.9	0.0435	HOMO-2→LUMO (+76%) HOMO-3→LUMO (9%)	MLCT<1%
6a	T ₁	542.1	~0	HOMO→LUMO (+97%) HOMO-1→LUMO (+3%)	MLCT~54.7%
	S ₁	505.9	0.0128	HOMO→LUMO (+95%)	MLCT~54%
6b	T ₁	524.6	~0	HOMO→LUMO (+93%) HOMO→LUMO+3 (8%)	MLCT~58.2%
	S ₁	470.2	0.0203	HOMO→LUMO (+77%) HOMO-1→LUMO (+17%)	MLCT~57.4%
6c	T ₁	457.0	~0	HOMO→LUMO (+96%); HOMO-4→LUMO+1 (+5%)	MLCT ~ 45%

S_1	399.5	0.0639	HOMO→LUMO (+89%); HOMO-1→LUMO (+3%)	MLCT ~ 43%
-------	-------	--------	--	------------



第四章、結論

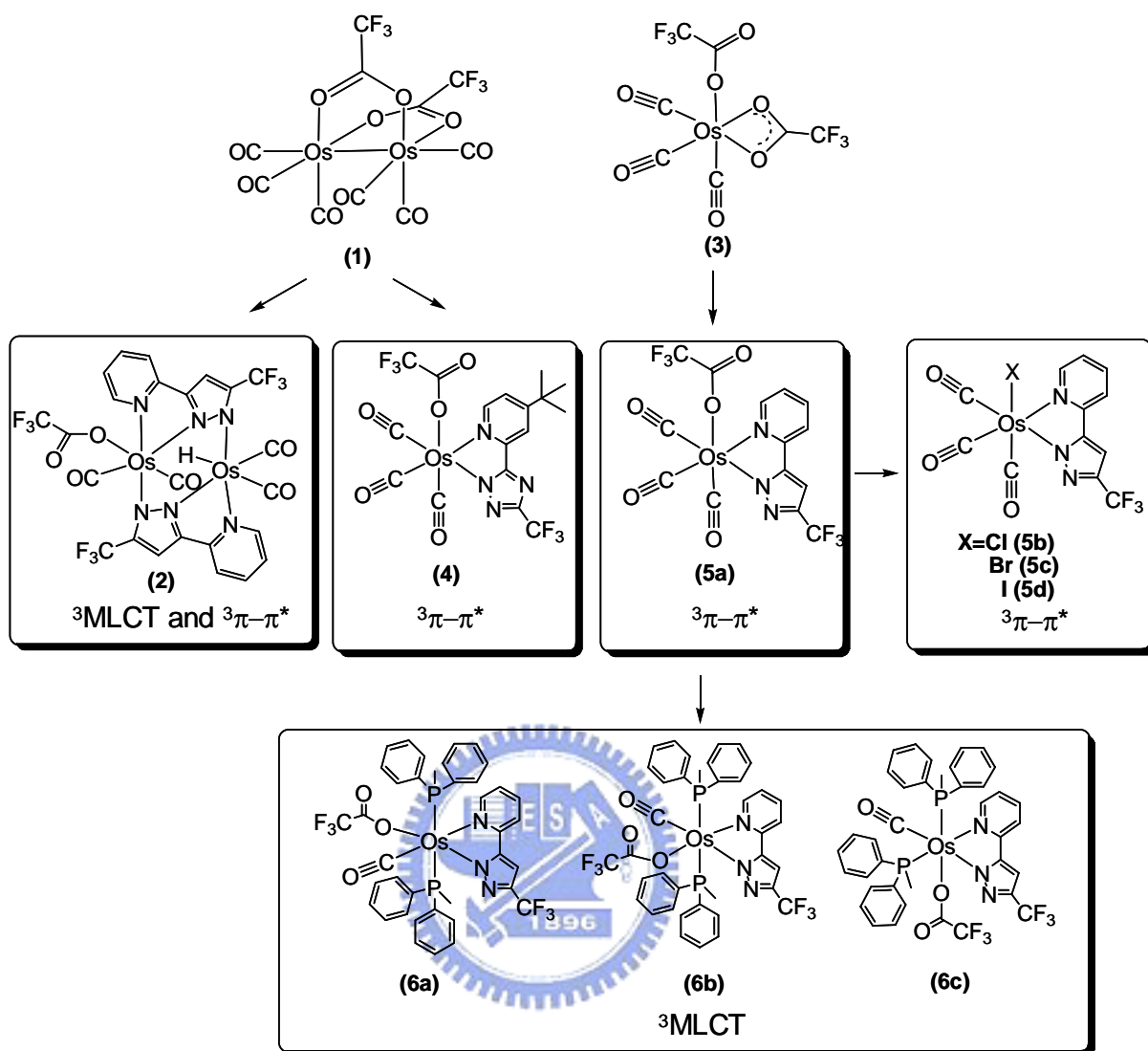


圖 34、化合物 2 ~ 6c 的放光機制整理

1. 我們利用 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 為起始物，合成了雙核及單核錯合物，再以這些錯合物，與兩種雙牙配位基，成功合成了單核以及雙核錯合物。其中我們選定了 **5a** 將 tfa 以 Cl、Br、I 或以兩個 PPh_2Me 這類配位基進行取代，這些錯合物自激發態衰退至基態時，都會以輻射放光的形式釋放能量，我們也對這些錯合物放光的機制與光色進行探討與分析。

2. 化合物 **2** 是由兩個 fppz 配位基及兩個 Os 所合成，由光物理性質，搭配理論計算，可知錯合物的最低能量躍遷同時具有 ${}^3\text{MLCT}$ 和 ${}^3\pi-\pi^*$ 的性質，但量子效率很低。單核錯合物 **5a**，另外引入 *tert-butyl* 官能團的錯合物 **4**，藉著能階升

降造成藍位移，在 **5a** 引入單牙配位基合成出 $\text{Os}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{X})$ 系列錯合物，它們的放光主要是由 ILCT ($^3\pi-\pi^*$) 的貢獻遠大於 $^3\text{MLCT}$ ，而 d_z^2 軌域在 LUMO 的參與弱化金屬與單牙配基的鍵結，導致能階較 shallow，而能量容易以非放光的形式回到基態。

3. $[\text{Os}(\text{tfa})(\text{fppz})(\text{PPh}_2\text{Me})_2(\text{CO})]$ 此系列異構物，這些錯合物的最低能量躍遷是主要是由 MLCT 所貢獻。一般而言，雖然增加 $^3\text{MLCT}$ 會讓 radiative lifetimes 變短，磷光 Q.Y. 變高，然而非輻射的躍遷也跟著增加，這是因為在 S_0-T_1 間的有很好的交集 (mixing)。所以避免 S_0-T_1 intersection 以減低 k_{nr} ，這是我們未來改善的一個方向。

總而言之，由光物理性質，紅外線光譜與理論計算，我們對於含 CO 配位基的 Os 錯合物的基本性質有較全面性的了解，這些錯合物本身可能不具有適合的應用性，如 OLED 的發光材料，但是在探討過程中，我們掌握了放光的機制與波長改變的訣竅，能夠在未來對於其他方面的研究，不論是更深入的光物理性質探討或是應用性的色彩調整，提供重要的參考價值。

第二部份、二價鐵金屬錯合物之合成及其在發光元件上初步應用

第一章、緒論

第一節、前言

Ru(II) 和 Os(II)金屬離子擁有獨特引人注意的性質，其獨特性質為金屬與配位基擁有較強的鍵結，long-lived 激發態和擁有較高的發光效率，而這些性質可以改善發光強度和減少非輻射衰退。

過去本實驗室所合成的 $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{pypz})_2]$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})(\text{py})(\text{pypz})_2]$ 、 $[\text{Os}(\text{PPh}_2\text{Me})_2(\text{pypz})_2]$ 錯合物在常溫下能更顯現出強的磷光放光。通常，藉由強場的輔助配位基如 CO、CN 可用來提高 dd transition²⁷ 的能階，而強場的輔助配位基與第三列過渡金屬結合之後通常可以加強金屬與配位基間的鍵能²⁸。所以我們將藉由 CO 配位基的引進來增加 Os(II) 化合物的熱穩定性。



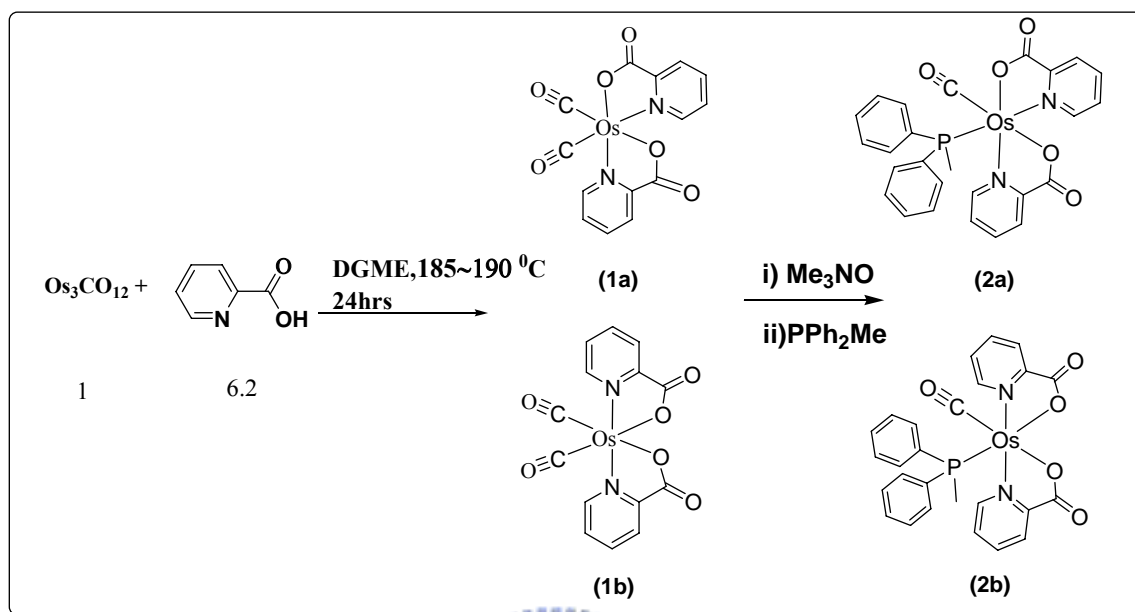
第二節、本文目的

以 Os(II) 為金屬中心，配位基的選擇我們將過渡金屬環金屬化 (cyclometalated) 的配位基由常用的 N^C 配位基改為 N^O 配位基，並去探討比較化合物的放光性質，此外為了增加化合物之穩定性我們更引進強場的輔助配位基如 CO，因此在本文中我們合成了 $[\text{Os}(\text{N}^{\text{O}})_2(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{CO})]$ 化合物，其中 N^O 我們分別選擇 picolinic acid (pic) 及 hydroxy quinoline (Q)。

第二章實驗部份

第一節、實驗步驟

一、錯合物 (1a)(1b)(2a)(2b) 之合成



1. 錯合物 $[\text{Os}(\text{pic})_2(\text{CO})_2]$ (**1a**)(**1b**) 之合成

秤取 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (100 mg, 0.11 mmol) · picolinic acid (84.2 mg, 0.68 mmol) 以及 25 mL 的 Diethylene glycol monoethyl ether (DGME) 置於單頸瓶內，架上迴流管溫度控制在 185 ~ 190 °C 於氮氣下迴流反應 24 小時。反應瓶之顏色為淡黃色，反應結束將反應降至室溫，利用真空將瓶內的溶劑移除，有淡黃色粉末析出，之後以 EA 清洗，可得到近白色粉末。經由 TLC 點片發現有粉末當中有 **1a** 及 **1b** 兩異構物且在室溫下不發光。不過其溶解度極差，最後我們得到 **1a** 與 **1b** 的總量為 78 mg (0.148 mmol, 45 %，**1a** 與 **1b** 的比例約為 1 : 2.5)。

Spectral data of 1a : MS (FAB, ^{192}Os), m/z 493 ($M+1^+$), IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$, 2050(vs), 1975(vs). ^1H NMR (400 MHz, d_6 -acetone, 298 K) : δ 9.11 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz), 8.41~8.34 (m, 2H), 8.23 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 8.13 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 7.94 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.8, 1.6$ Hz), 7.77~7.73 (m, 2H).

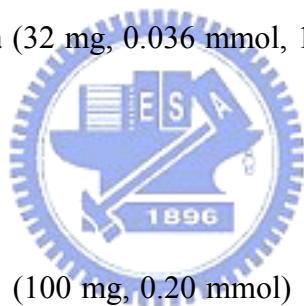
Spectral data of 1b : MS (FAB, ^{192}Os), m/z 493 ($M+1^+$). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2041(vs), 1965(vs) cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, d_6 -acetone, 298 K) : δ 9.01 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 8.37

(dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.8, 1.5\text{Hz}$), 8.17 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$), 7.88 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8, 2.0\text{ Hz}$).

2. 錯合物 $[\text{Os}_2(\text{Pic})_2(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{CO})]$ (**2a**)(**2b**) 之合成

實驗步驟 (A) :

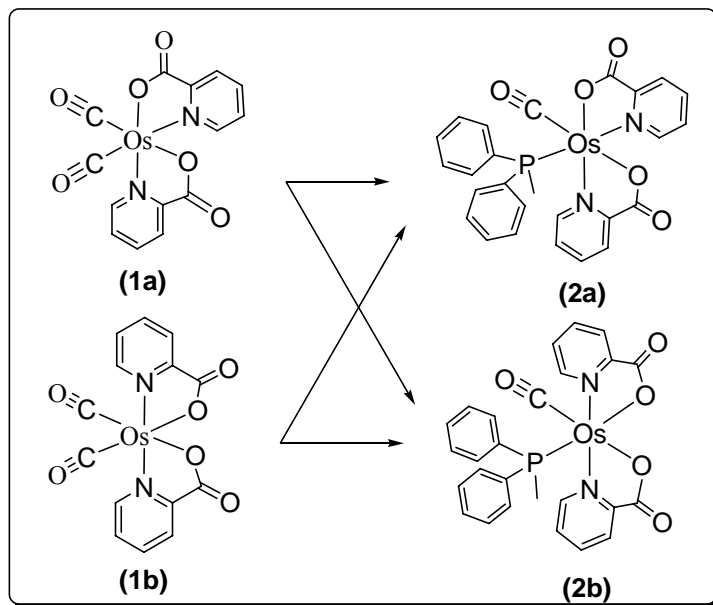
秤取 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (100 mg, 0.11 mmol)、picolinic acid (84.2 mg, 0.68 mmol) 以及 25 mL 的 Diethylene glycol monoethyl ether (DGME) 置於雙頸瓶內，架上迴流管溫度控制在 $180 \sim 190^\circ\text{C}$ 於氮氣下迴流 24 小時。反應瓶之顏色由淡黃變成橘色，反應結束將溫度降至室溫。秤取 Me_3NO (63 mg, 0.83 mmol) 加入圓底瓶內，升溫到 $100 \sim 110^\circ\text{C}$ ，攪拌 1 小時後，顏色由淡黃色變成暗紅色，待其回到室溫，再打入 PPh_2Me (0.19 mL, 1.01 mmol) 且慢慢將溫度升到 185°C ，顏色再變為黑色混濁液體。接著再反應 24 小時，回到室溫後，利用真空將瓶內的溶劑移除，為黑色稠狀物。以 EA : Acetone = 1 : 2 經由管柱層析得到 **2a** (32 mg, 0.036 mmol, 15 %)，**2b** (24 mg, 0.048 mmol, 11 %)。



實驗步驟 (B) :

秤取 **1a** 與 **1b** 混合物 (100 mg, 0.20 mmol) 溶於 25 mL 的 Diethylene glycol monoethyl ether (DGME) 的雙頸瓶內，架上迴流管，秤取 Me_3NO (38 mg, 0.50 mmol) 加入圓底瓶內，再升溫到 $100 \sim 110^\circ\text{C}$ ，攪拌 1 小時後，顏色由淡黃色變成暗紅色，待其回到室溫，再打入 PPh_2Me (0.10 mL, 0.53 mmol) 且慢慢將溫度升到 185°C ，顏色漸漸變為黑色混濁液體。接著再反應 24 小時，回到室溫後，利用真空將瓶內的溶劑移除，為黑色稠狀物。以 EA : Acetone = 1 : 2 經由管柱層析得到 **2a** (23 mg, 0.035 mmol, 17 %)，**2b** (18 mg, 0.026 mmol, 13 %)。

實驗步驟 (C):



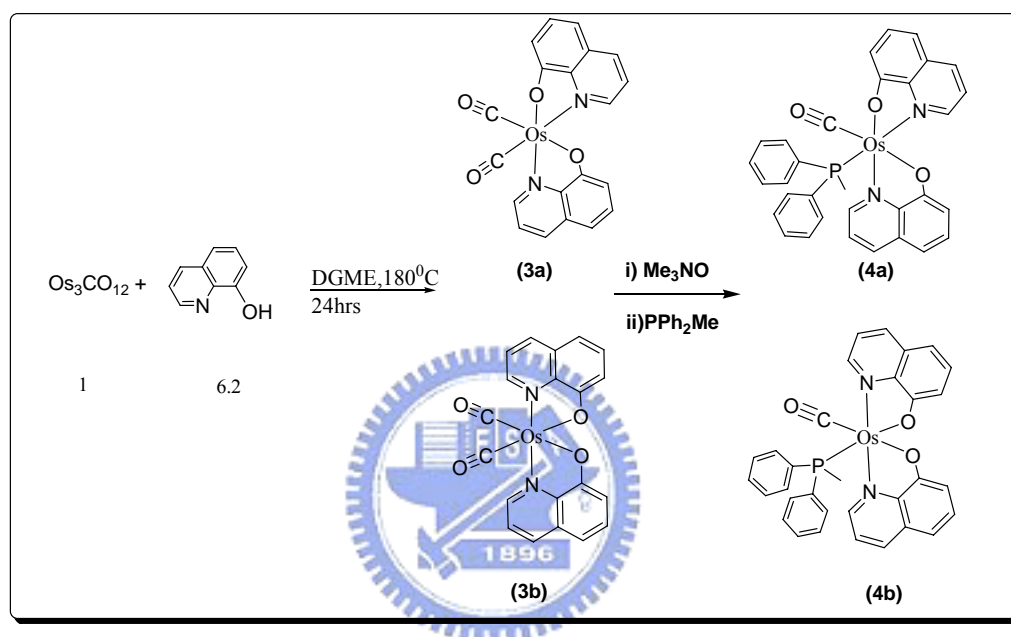
秤取 **1a** (10 mg, 0.020 mmol) 溶於 5 mL Diethylene glycol monoethyl ether (DGME) 的雙頸瓶內，接著秤取 Me₃NO (3.8 mg, 0.050 mmol) 加入圓底瓶內，升溫到 100 ~ 110 °C，攪拌 1 小時後，顏色由淡黃色變成暗紅色，待其回到室溫，再加入 PPh₂Me (0.01 mL, 0.059 mmol) 且慢慢將溫度升到 185 °C，顏色漸漸變為黑色混濁液體，反應 24 小時，回到室溫後，利用真空將瓶內的溶劑移除，為黑色稠狀物。以 EA : Acetone = 1 : 1 經由 TLC 片分離可得到 **2a** (3.4 mg, 5.1×10⁻³ mmol, 24 %), **2b** (0.4 mg, 0.61×10⁻³ mmol, 3 %)，兩者比例約為 8 : 1。(由 ¹H-NMR 鑑定之)

另取 **1b** (10 mg, 0.020 mmol)，如上述作法可得 **2a** (2.2 mg, 3.3×10⁻³ mmol, 16 %)，**2b** (2.2 mg, 3.3×10⁻³ mmol, 16 %)，兩者比例約為 1 : 1。(由 ¹H-NMR 鑑定之)。

Spectral data of 2a : MS (FAB, ¹⁹²Os), m/z 662(M⁺), IR (CH₂Cl₂): ν(CO), 1920 (vs) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂ 298 K): δ 8.23 (d, 1H, J_{HH} = 7.5 Hz), 8.03~8.00 (m, 2H), 7.77 (d, 1H, J_{HH} = 8.0 Hz), 7.64~7.57 (m, 3H), 7.45~7.43 (m, 2H), 7.41~7.36 (m, 3H), 7.29 ~ 7.21 (m, 5H), 6.94 (dt, 1H, J_{HH} = 6.5, 2.0 Hz), 2.02 (d, 3H, J_{HP} = 10.0 Hz). ³¹P NMR (202.3 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -2.62 (s). Anal. Calcd for C₂₆H₂₁N₂O₅OsP: C, 47.13; H, 3.19; N, 4.23. Found: C, 47.41; H, 3.93; N, 4.03.

Spectral data of 2b: MS (FAB, ^{192}Os), m/z 663 ($M+1^+$), IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$, 1928 (vs) cm^{-1} . ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.22 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz), 8.16 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 7.98 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0, 1.0$ Hz), 7.93 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz), 7.80 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 7.61 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 7.43 ~ 7.19 (m, 11H), 6.91 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.0, 1.0$ Hz), 2.27 (d, 3H, $J_{\text{HP}} = 8.5$ Hz). ^{31}P NMR (202.3 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -8.60(s). Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_5\text{OsP}$: C, 47.13; H, 3.19; N, 4.23. Found: C, 47.33; H, 3.40; N, 4.33.

二、錯合物 (3a)(3b)(4a)(4b) 之合成



1. 錯合物 $[\text{Os}(\text{Q})_2(\text{CO})_2]$ (3a)(3b) 之合成

秤取 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (100 mg, 0.11 mmol)、8-quinolinol (99.8 mg, 0.68 mmol) 以及 25 mL 的 Diethylene glycol monoethyl ether (DGME) 置於單頸瓶內，架上迴流管溫度控制在 $180 \sim 190^\circ\text{C}$ 於氮氣下迴流 24 小時。反應瓶之顏色由淡黃色變為橘色再變為暗紅色，反應結束將溫度降至室溫，利用真空將瓶內的溶劑移除，為黑色膏狀物。之後以 EA : hexane = 1 : 1 的比例經由管柱層析得到暗紅色粉末的 **3a** (17 mg, 0.032 mmol, 10%)，與淡褐色粉末 **3b** (53 mg, 0.099 mmol, 30%)。

Spectral data of 3a: MS (FAB, ^{192}Os), m/z 537 ($M+1^+$), IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$, 2030 (vs), 1948 (vs) cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ 9.21 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz), 8.55 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz), 8.41 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.8$), 7.66 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.4, 5.2$ Hz), 7.50

(t, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 7.43 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz), 7.39 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 7.28 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.4, 4.8$ Hz), 7.10~7.07 (m, 3H), 6.66 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz).

Spectral data of 3b: MS (FAB, ^{192}Os), m/z 536 (M^+), IR (CH_2Cl_2): ν (CO), 2027 (vs), 1952 (vs) cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ 8.46 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 8.38 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz), 7.51~7.47 (m, 2H), 7.19 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz), 7.09 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz).

2. 錯合物 $[\text{Os}(\text{Q})_2(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{CO})]$ (4a)(4b) 之合成

由於中間產物的不穩定，所以我們採取以 $\text{Os}_3\text{CO}_{12}$ 為起始物，往下進行反應。

秤取 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (100 mg, 0.11 mmol)、8-quinolinol (99.8 mg, 0.68 mmol) 以及 25 mL 的 Diethylene glycol monoethyl ether (DGME) 置於雙頸瓶內，架上迴流管溫度控制在 $180 \sim 190$ $^\circ\text{C}$ 於氮氣下迴流 24 小時。反應瓶之顏色由淡黃色變為橘色再變為暗紅色，反應結束將溫度降至室溫，秤取 Me_3NO (63 mg, 0.83 mmol) 加至圓底瓶內，升溫到 $100 \sim 110$ $^\circ\text{C}$ ，攪拌 1 小時後，顏色由暗紅色變為黑色，待其回到室溫，再加入 PPh_2Me (0.19 mL, 0.99 mmol)，且慢慢將溫度升到 185 $^\circ\text{C}$ ，顏色不變。接著再反應 24 小時，回到室溫後，利用真空將瓶內的溶劑移除，為黑色稠狀物。之後先以 EA : hexane = 1 : 1 經管柱層析分離出 **4a** (54 mg, 0.076 mmol, 23 %)，與 **4b** (23 mg, 0.032 mmol, 10 %)，**4a** 與 **4b** 皆以 MeOH 再結晶可得棕紅色晶體。

Spectral data of 4a: MS (FAB, ^{192}Os), m/z 709 ($\text{M}+1^+$), IR (CH_2Cl_2): ν (CO), 1899(vs) cm^{-1} . ^1H NMR (500 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ 8.26~8.23 (m, 2H), 7.90 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz), 7.81~7.77 (m, 2H), 7.48~7.36 (m, 5H), 7.27~7.22 (m, 2H), 7.20~7.13 (m, 5H), 7.05 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 6.97~6.94 (m, 2H), 6.77 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 6.45 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 1.91 (d, 3H, $J_{\text{HP}} = 9.5$ Hz). ^{31}P NMR (202.3 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ -0.54 (s). Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3\text{OsP}$: C, 54.38; H, 3.57; N, 3.96. Found: C, 53.63; H, 3.86; N, 3.87.

Spectral data of 4b: MS (FAB, ^{192}Os), m/z 708 (M^+), IR (CH_2Cl_2): ν (CO), 1907 (vs) cm^{-1} .

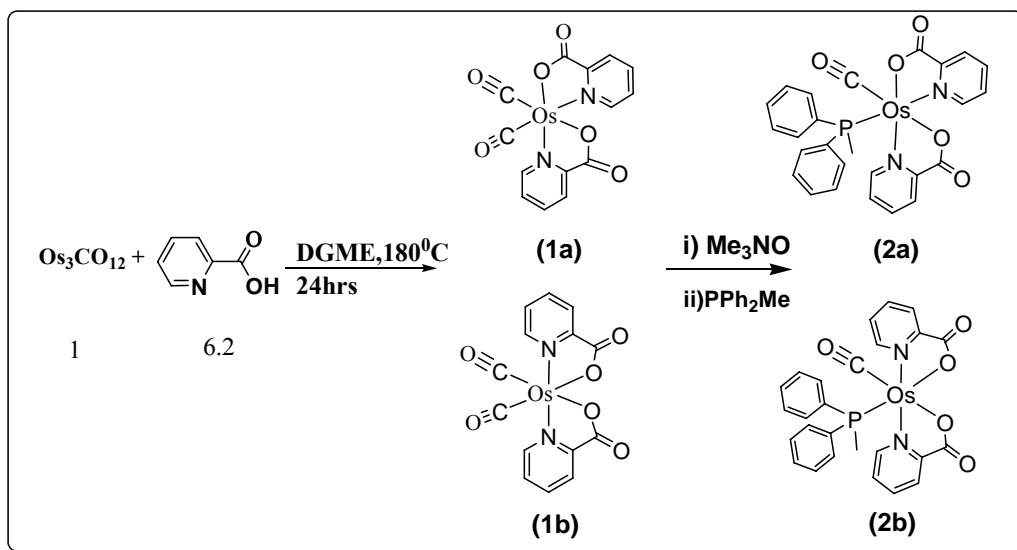
^1H NMR (500 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ 8.61 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 8.32 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 8.19 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz), 7.91 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 7.49~7.45 (m, 2H), 7.35~7.16 (m, 11H), 6.92 ~ 6.89 (m, 2H), 6.80 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 6.65 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 6.61 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$), 2.26 (d, 3H, $J_{\text{HP}} = 8.5$ Hz). ^{31}P NMR (202.3 MHz, d_6 -acetone, 298 K): δ -5.64 (s).



第三章、結果與討論

第一節、實驗的合成與討論

一、錯合物 (1a)(1b)(2a)(2b) 的合成



本反應以 DGME 為溶劑，因 DGME 為一個高沸點溶劑，故預期 $\text{Os}_3\text{CO}_{12}$ 與 pic 在此溶劑下會有比較好的反應性。首先先合成出 **1a** 及 **1b** 的白色粉末，一開始由 $^1\text{H-NMR}$ 做初步結構的鑑定，**1b** 只有一組 pyridyl 上氫的訊號，**1a** 有兩組訊號，因此初步推測結構一個為對稱，另一個則不對稱。參考實驗室童永樑學長的論文可以發現由兩個 2-(1,1,1-trifluoroacetyl) benzoxazolate (TFBS) 與兩個 CO 官能團以及中心金屬 Os 所組成的化合物之 ORTEP 圖 <圖 35>，其中兩個氧原子處於 *cis* 的位置，且 $^1\text{H-NMR}$ 也呈現一組對稱，所以我們在此推測 **1b** 可能也具有相似的幾何結構。

在第一步反應過後直接進行第二步加入 Me_3NO ，一般在 $\text{N}^{\wedge}\text{C}$ 配位基中我們可以觀察到顏色為紅橘色透明澄清液，而在此例子看到由淡黃色變為暗紅色，有可能是因為 $\text{N}^{\wedge}\text{O}$ 配位基對 Me_3NO 較敏感，中間反應過程也可能造成分解，因此產率並不高。其中，**2a** 在固態為黃橘色的放光，**2b** 為黃綠色的放光。另外我們也做了 **1a** 和 **1b** 各自和 Me_3NO 及 PPh_2Me 進行反應，發現兩異構物都會進行反應，這可由 $^1\text{H-NMR}$ 的鑑定去證明。

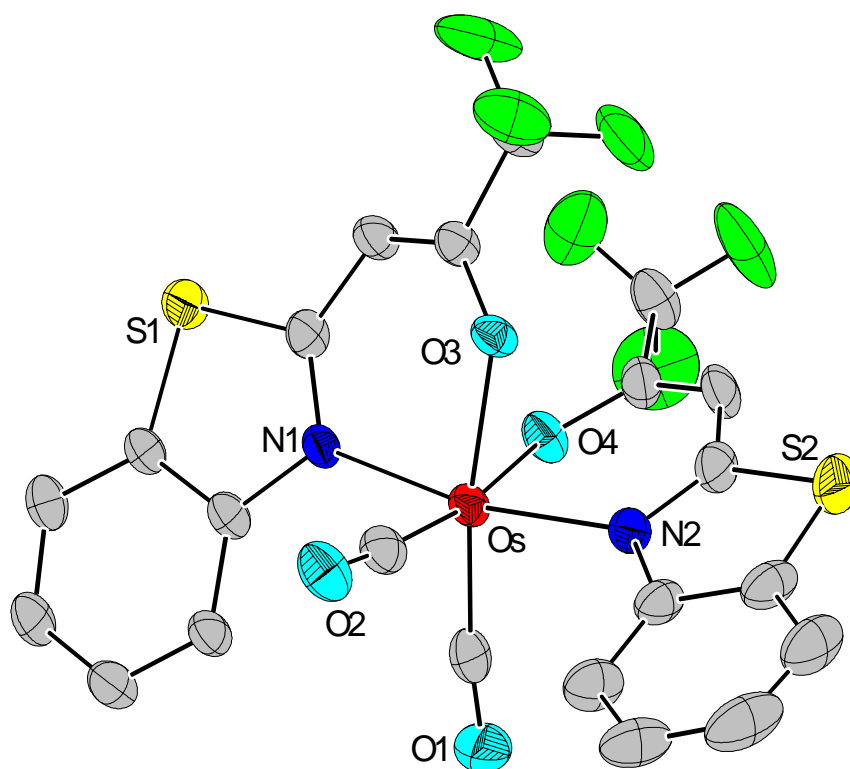
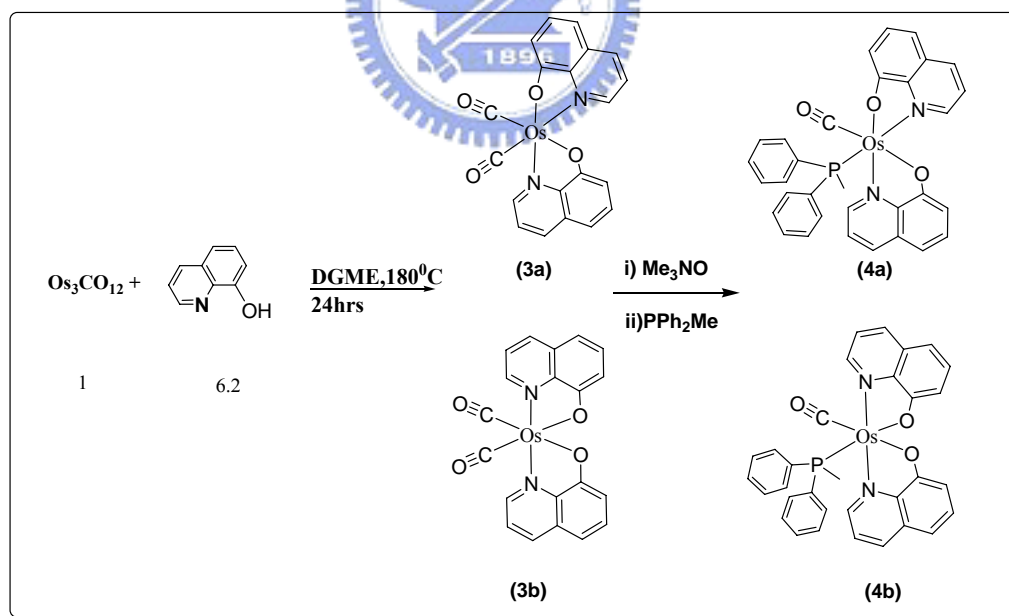


圖 35、童學長論文化化合物的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30%

二、錯合物 (3a)(3b)(4a)(4b) 的合成



$\text{Os}_3\text{CO}_{12}$ 和 8-quinolinol 以 DGME 為溶劑，可合成出 **3a** 與 **3b** 的暗紅色粉末，不過這兩異構物在 TLC 片上，約 10 分鐘以內便會分解掉（變黑），另外在 acetone 中 24 小時後，會發現顏色漸漸變黑，顯示其結構不穩定。相同於 **1a**、**1b**，也都可以拔掉 CO 並和 PPh_2Me 反應。因此我們在第一步反應過後直接進行加入 Me_3NO ，

一般在 $N^{\wedge}C$ 配位基中我們可以觀察到顏色為紅橘色透明澄清液，而在此例子看到由暗紅色轉變為黑色，相對於 **2a**、**2b** 的反應結果更加混亂，這有可能是因為 $N^{\wedge}O$ 配位基對 Me_3NO 更加敏感，反應過程中也可能造成分解，因此產率並不高。而其中 **4a** **4b** 無論在固態或者溶於溶劑中皆不放光。也因此我們僅對其紅外線光譜進行討論。



第二節、錯合物的紅外線光譜討論

一、錯合物 $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{N}^{\wedge}\text{O})_2]$ (**1a**)(**1b**)(**3a**)(**3b**) 的紅外線光譜討論

由 **1a** 及 **1b** 的紅外線光譜 <圖 36> 比較可以發現，此系列錯合物的紅外光譜都呈現兩組 CO 伸展吸收，錯合物 CO 吸收的能量位置致為 **1a** 為 2050, 1975 cm^{-1} 、**1b** 為 2041, 1965 cm^{-1} ，在錯合物具有相同結構的情況之下，我們比較 **1a** 與 **1b**，由前面的合成討論知道 **1a** 為非對稱性的，**1b** 應該屬於對稱性的。並由光譜結果可以推論錯合物 **1b** 由於配位基 carboxylic acid ($-\text{COOH}$) 與 CO 為 trans 位置時，電子密度會 back π -bonding 到 CO，因此 CO 伸展吸收的能量較低。而相同的道理，我們比較 **3a** 與 **3b**，參見 <圖 37>，也可以發現 **3b** 的 CO 能量比較低。

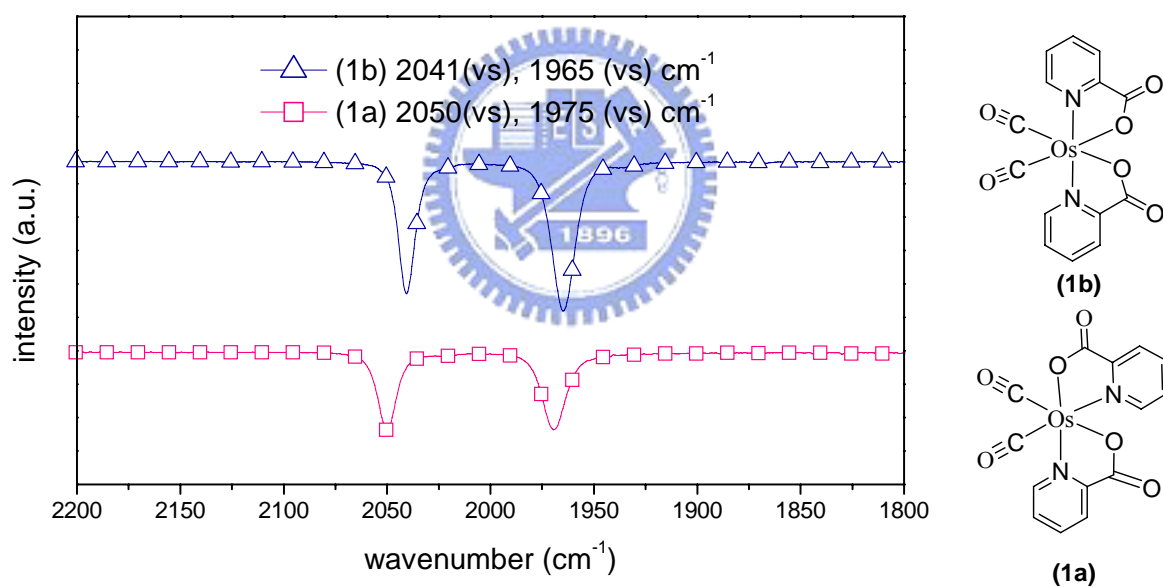


圖 36、錯合物 **1a** 與 **1b** 的紅外線光譜圖

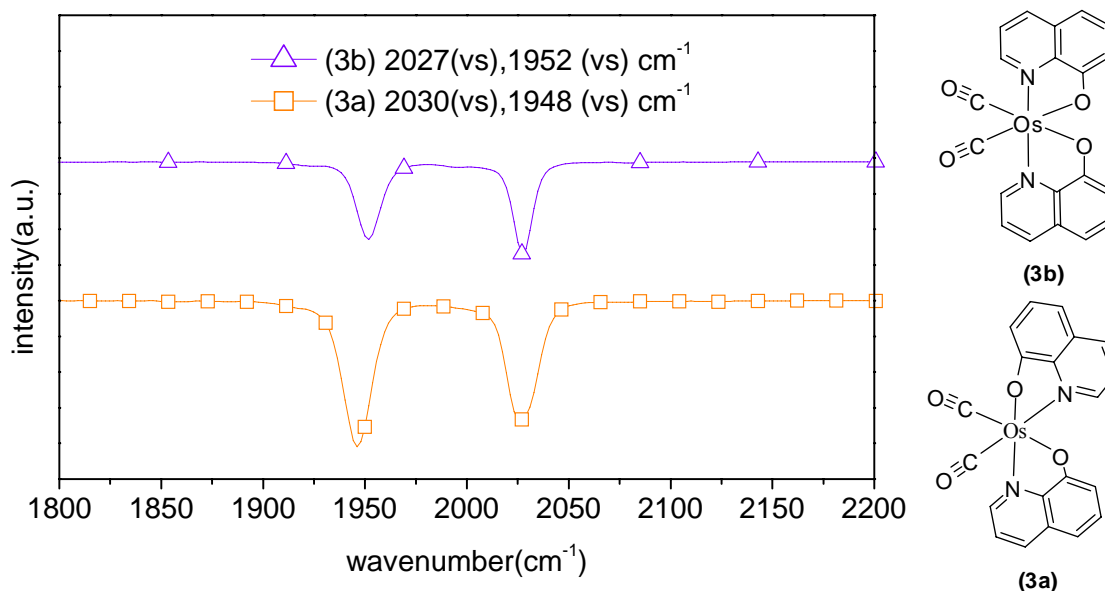


圖 37、錯合物 **3a** 與 **3b** 的紅外線光譜圖

二、錯合物 $[\text{Os}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{N}^{\wedge}\text{O})_2]$ (**2a**)(**2b**)(**4a**)(**4b**) 的紅外線光譜討論

由 **2a** 與 **2b** 的紅外線光譜 <圖 38> 比較可以發現，此系列錯合物的一個 CO 被 PPh_2Me 所取代，因此紅外線光譜都呈現一組 CO 伸展吸收，錯合物 CO 吸收的能量位置大致為 **2a** 為 1920 cm^{-1} 、**2b** 為 1928 cm^{-1} ；**4a** 為 1899 cm^{-1} 、**4b** 為 1907 cm^{-1} ，大致都相差 7 cm^{-1} 。從結構上看，**2a** 與 **2b** 都是氧原子和 CO 對位，差別在於另外一個 pic 的方向，目前為止並無法推測出 CO stretching 差別的原因。

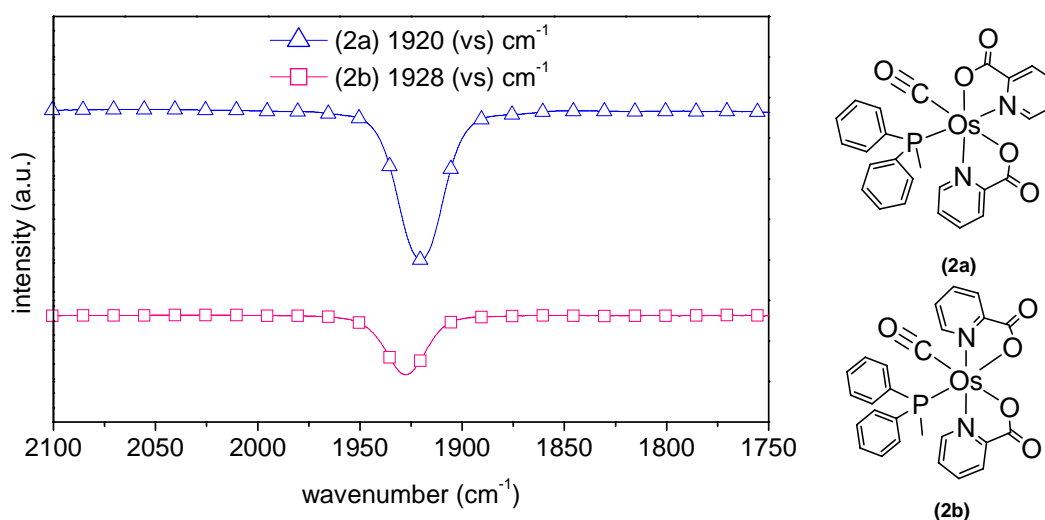


圖 38、錯合物 **2a** 與 **2b** 的紅外線光譜圖

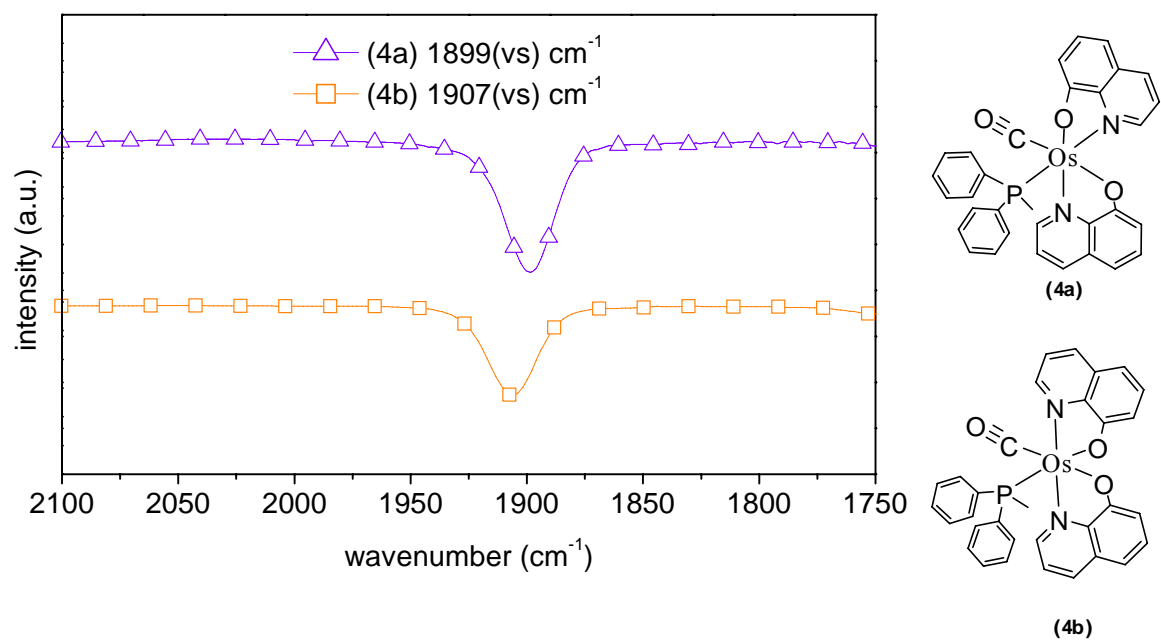
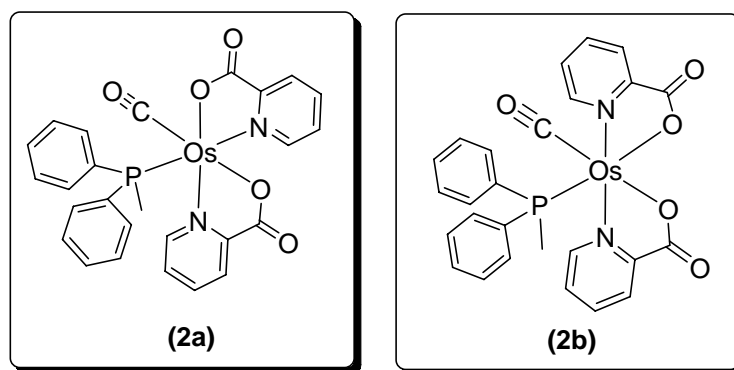


圖 39、錯合物 **4a** 與 **4b** 的紅外線光譜圖



第三節、錯合物(2a)(2b)的結構解析



反應後的 **2a** **2b** 利用 CH_2Cl_2 / Hexane 再結晶各可得到黃色晶體，經由 X-Ray 繞射得到晶體結構分別為 <圖 40>、<圖 41>。其選擇性鍵長鍵角附於 <表 15>、<表 16>。其選擇性繞射數據資料附於 <表 17>。

首先，我們先看到 **2a** 以及 **2b** 的 ORTEP 圖，可以知道二價銱金屬中心是呈現八面體結構，加入的 PPh_2Me 取代了一個 CO，並且與 carboxylic acid 互為 *trans* 位置。其 Os-P(1) 鍵長在 **2a** 為 2.308 Å，**2b** 為 2.301 Å，和期刊中紅光發光體 $[\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ 金屬與磷的鍵長為 2.362 Å 比較為短，表示與 Os 的鍵結較強。而 **2a** **2b** 兩異構物不同的地方在 **2a** 的 picolinc acid 是以氮原子與 PPh_2Me 對位，其鍵長 Os-N(2) 為 2.134(7)Å；**2b** 的 picolinc acid 是以氧原子與 PPh_2Me 對位，其 Os-N 的鍵長為 2.063(5) 和 2.091(5) Å，我們推測當 phosphine 為 π -accepting 配基時可能弱化 Os-N 的鍵強度，因此 **2a** 的 Os-N 較弱。

我們觀察 picolinc acid 與 CO 對位，其在 **2a** 中 Os-C(1) = 1.818(8) Å，**2b** 中 Os-C(1) = 1.833(6) Å，可知道在 **2a** 的 back π -bonding 的程度較強，也使得 Os 與 C 之間的鍵結較強，CO 鍵較為弱，因此驗證了 **2a** 的 CO 在紅外線光譜的能量相對而言較低。

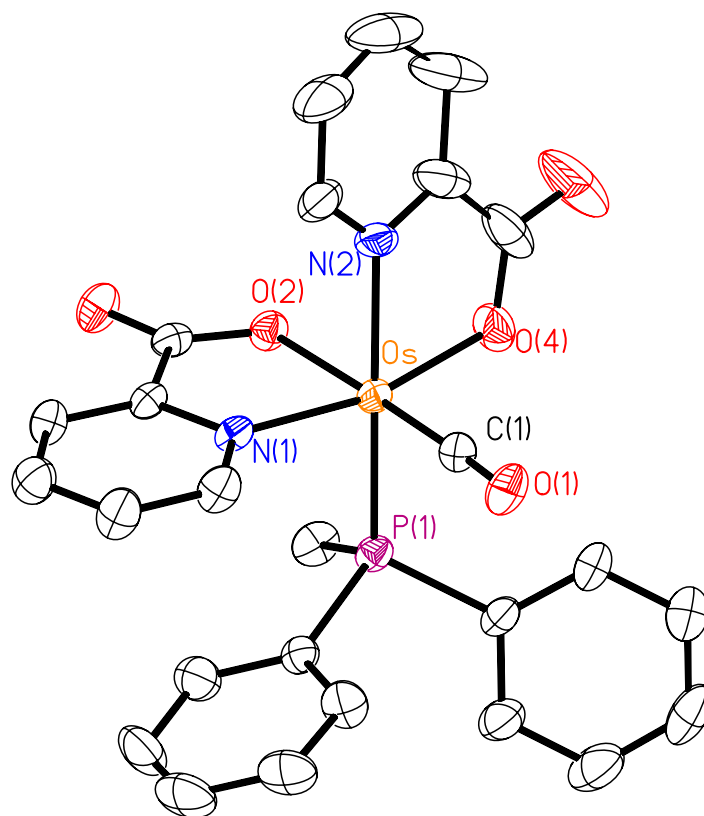


圖 40、錯合物 **2a** 的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30%

Os-C(1)	1.818(8)	Os-P(1)	2.308(2)
Os-N(1)	2.050(6)	Os-N(2)	2.134(7)
Os-O(4)	2.084(6)	Os-O(2)	2.105(5)
O(4)-Os-N(2)	78.0(3)	C(1)-Os-O(2)	175.6(3)
C(1)-Os-P(1)	90.3(3)	N(1)-Os-O(4)	165.3(2)
N(1)-Os-O(2)	79.3(2)	N(2)-Os-P(1)	171.7(3)

表 15、Selected Bond lengths [Å] and angles [°] for **2a**

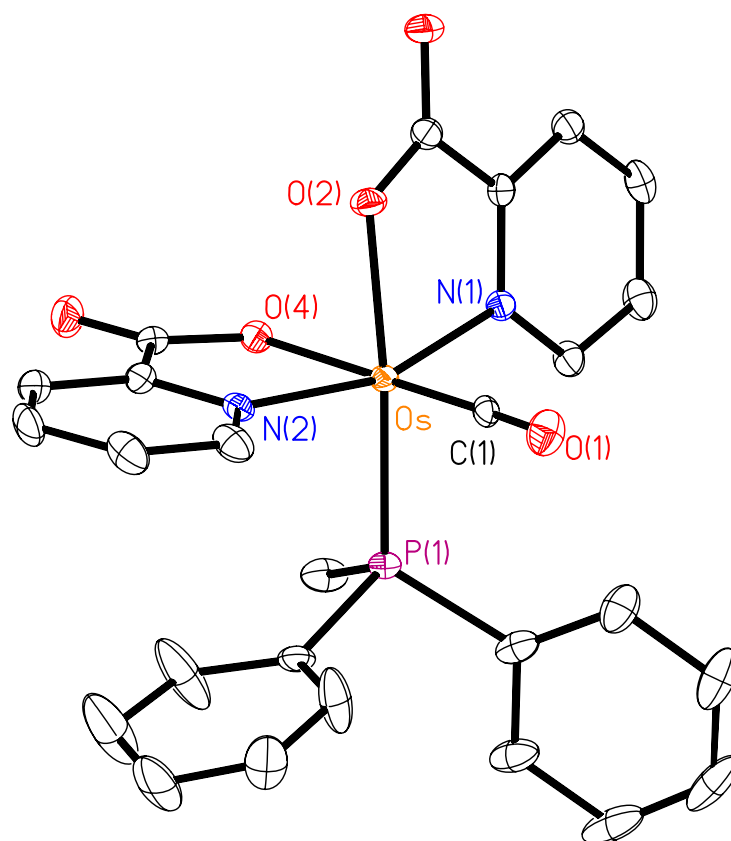


圖 41、錯合物 **2b** 的 ORTEP 圖，thermal ellipsoids 為 30 %

Os-C(1)	1.833(6)	Os-P(1)	2.3013(15)
Os-N(2)	2.063(5)	Os-N(1)	2.091(5)
Os-O(4)	2.089(4)	Os-O(2)	2.114(4)
N(2)-Os-O(4)	79.16(18)	N(2)-Os-N(1)	161.84(19)
C(1)-Os-P(1)	92.46(18)	O(2)-Os-P(1)	171.93(13)
N(1)-Os-O(2)	78.48(17)	C(1)-Os-O(4)	174.3(2)

表 16、Selected Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for **2b**

	(2a)	(2b)
Empirical formula	$\text{C}_{26.50} \text{H}_{23} \text{N}_2 \text{O}_{5.50} \text{Os P}$	$\text{C}_{27} \text{H}_{26} \text{N}_2 \text{O}_6 \text{Os P}$
Formula weight	678.64	695.67
Temperature	295(2) K	150(2) K
Wavelength	0.71073 \AA	0.71073 \AA
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic

Space group	P2(1)2(1)2(1)	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 9.1724(4) Å b = 9.7315(5) Å c = 30.2565(14) Å	a = 9.1739(6) Å b = 22.7192(15) Å c = 12.7951(9) Å
Volume	2700.7(2) Å ³	2572.8(3) Å ³
Z	4	4
Density (calculated)	1.669 Mg/m ³	1.796 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.820 mm ⁻¹	5.064 mm ⁻¹
F(000)	1324	1364
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.20 mm ³	0.30 x 0.25 x 0.20 mm ³
Theta range for data	1.35 to 27.50°	1.79 to 27.50°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12,	-11 ≤ h ≤ 9, -27 ≤ k ≤ 29,
Reflections collected	20919	14856
Independent reflections	6197 [R(int) = 0.0557]	5906 [R(int) = 0.0353]
Completeness to theta =	100.0 %	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from
Max. and min. transmission	0.4456 and 0.3787	0.4308 and 0.3119
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on
Data / restraints / parameters	6197 / 1 / 327	5906 / 0 / 337
Goodness-of-fit on F ²	1.076	1.089
Final R indices[I > 2σ(I)]	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0858	R1 = 0.0445, wR2 = 0.0954
R indices (all data)	R1 = 0.0470, wR2 = 0.0988	R1 = 0.0519, wR2 = 0.0987
Largest diff. peak and hole	0.997 and 0.645 e.Å	1.813 and -1.685 e.Å ⁻³

表 17、錯合物 **2a** 和 **2b** 的晶體繞射數據資料

第四節、錯合物的光物理性質探討

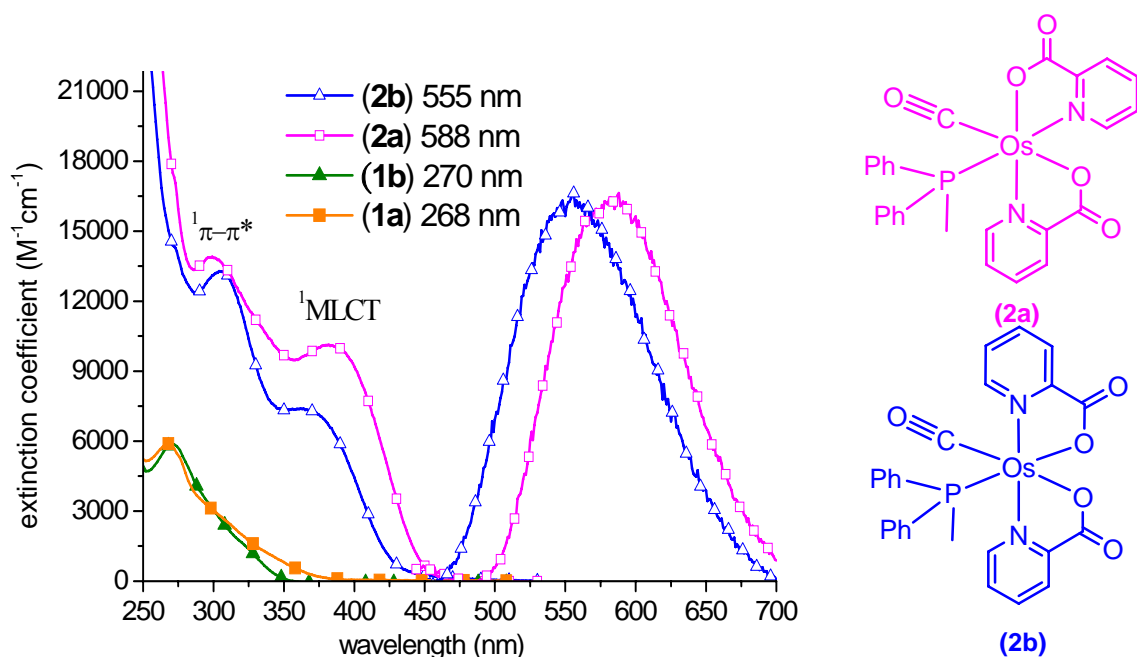


圖 42、化合物 1a 1b 與 2a 2b 在 CH₂Cl₂ 下所測的 UV-Vis 吸收光譜

Photochemical properties

	abs λ_{\max} (nm) [$\epsilon \times 10^{-3}, M^{-1}cm^{-1}$] ^a	PL λ_{\max} (nm) ^b	Φ (%)	τ_{obs} (ns)
(2a)	298(13), 382(10)	588	0.29 ^a (0.18) ^b	148 ^a (99) ^b
(2b)	304(13), 366(7.3)	555	0.23 ^a (0.19) ^b	49 ^a (56) ^b

a : degassed b : aerated

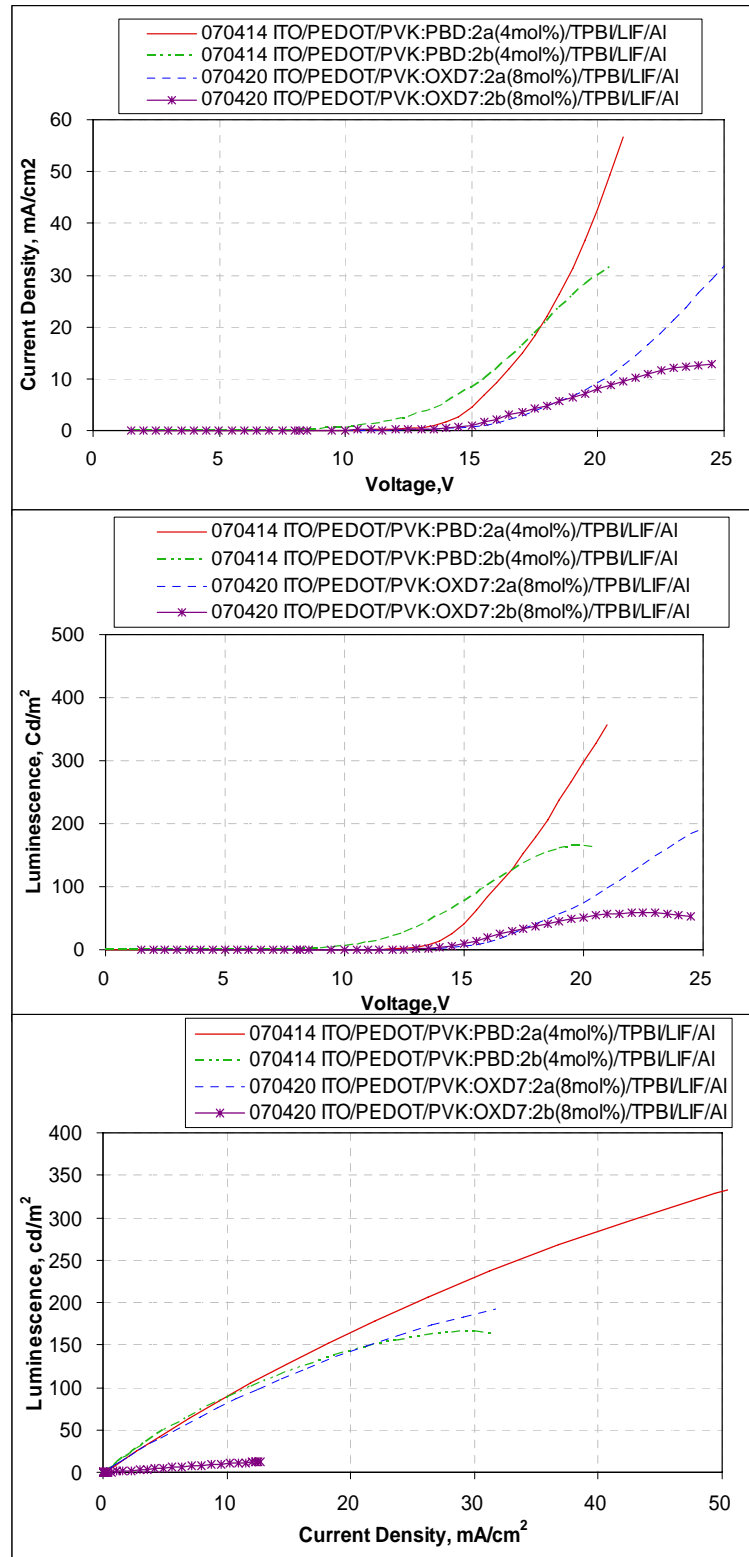
表 18、化合物 **2a** 和 **2b** 在 CH₂Cl₂ 中的光物理數據

在 UV-Vis 吸收光譜裡，~300 nm 的吸收係數 ϵ 大於 $10^4 M^{-1}cm^{-1}$ ，我們歸類為 pic 的 $^1\pi\pi^*$ 躍遷的吸收 <圖 42>。其次在較低能量約在 350 ~ 390 nm 的位置 (ϵ 約 $10000 M^{-1}cm^{-1}$)，推論為 1MLCT 的躍遷吸收。在 450~500 nm 之間吸收光譜和放光波長有些許的交叉重疊，且觀察 **2a** 與 **2b** 的放光光譜沒有 vibronic fine structure，我們推測這兩個化合物 **2a** 和 **2b** 的放光可能是來自於 3MLCT ²⁹。其次，**2b** 比 **2a** 藍位移，推論有可能是因為 π -accepting CO 及 PPh₂Me 分別與 carboxylic acid

(-COOH) 互為 *trans* 位向，減低 HOMO 的電子密度，所以放光波長比 **2a** 藍位移了 33 nm。另外我們看到兩化合物的半生期很長 (148 和 49 ns)，可預期其量子效率並不高。**4a** 與 **4b** 兩者皆在室溫下不發光，因此我們在光物理部份只討論 **2a** 與 **2b** 的光物理性質。



第五節、錯合物的元件探討



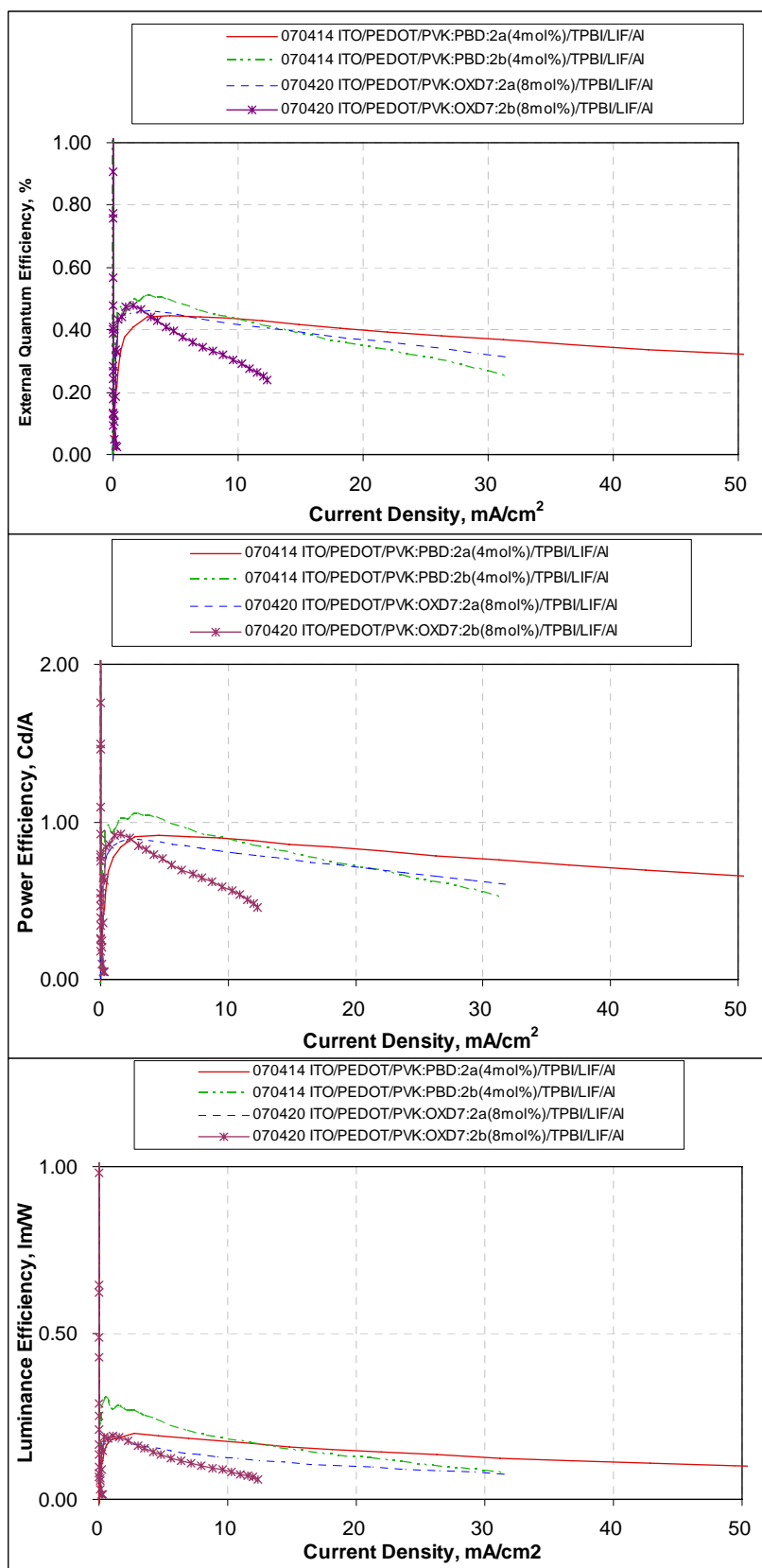


圖 43、以化合物 2a 與 2b 為 PLED 發光元件之結果

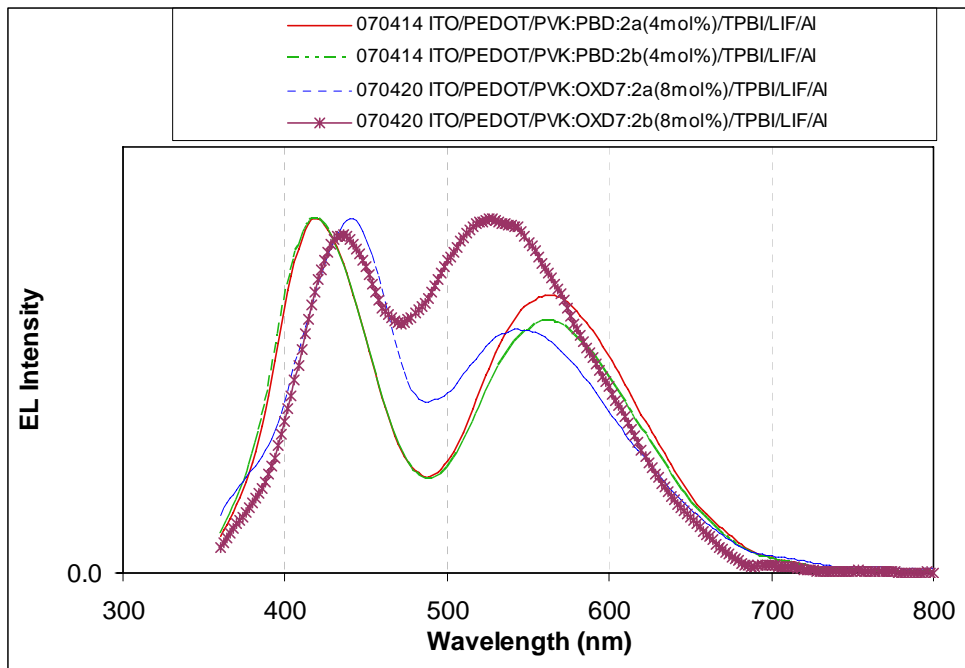


圖 44、以化合物 **2a** 與 **2b** 為發光元件 EL 光譜

由於化合物 **2a** **2b** 溶於 CH_2Cl_2 時 λ_{max} 為 555 nm、588 nm，但是其在昇華時並不具有足夠的熱穩定性，故我們將其製成 PLED 元件。而其中 PLED 元件的組成為 ITO/PEDOT/PVK-PBD:化合物 **2a** (或 **2b**) (X mol%) / TPBI/LIF/Al 及 ITO/PEDOT/PVK:OXD7:化合物 **2a** (或 **2b**) (X mol%)/TPBI/LIF/Al。其中 PEDOT (polyethylenedioxythiophene) 是利用旋轉塗佈的方式鍍製於 ITO 表面；PVK poly(*N*-vinylcarbazole) 在本元件結構中主要扮演主發光體 (host) 的角色，其主要為非共軛 carbazole 所組成之聚合物，此外，PVK 也具有極佳之成膜性與電洞傳導性³⁰；PBD (2-(4-biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole)³¹ 及 OXD7 (1,3-bis(*N,N*-*t*-butyl-phenyl)-1,3,4-oxdiazole) 則被加入發光層用以改善元件的電子傳導特性，以平衡元件中之電荷，使電子電洞較有效結合於發光層；TPBI 和我們認識的 Alq₃ 則可為電子傳輸層。化合物 **2a** **2b** 則分別以 4 mol%、8 mol% 的比例進行摻混。而 OLED 元件我們通常是看下列的物理性質數據來決定其好壞。

	conc(%)	Max Lum	Q.E. ^c	Lum ^c Cd/m ²	L.E. ^c lm/W	P.E. ^c	λ_{\max} (C.I.E.)	Turn-on(V) ^d
2a^a	4%	424	0.401	165	0.146	0.826	420, 562 (0.32,0.33)	11.49
2b^a	4%	162	0.347	162	0.127	0.715	420, 566 (0.32,0.32)	8.49
2a^b	8%	173	0.369	142	0.098	0.712	442, 550 (0.28,0.30)	12.49
2b^b	8%	59	N/A	N/A ^e	N/A ^e	N/A ^e	436, 530(N/A ^e)	N/A ^e

a: ITO/PEDOT/PVK:PBD:**2a (or2b)**(X mol%)/TPBI/LIF/Al

b: ITO/PEDOT/PVK:OXD7:**2a (or2b)**(X mol%)/TPBI/LIF/Al

c: data collected under 20mA/cm²

d: data showing a brightness of 1 cd/m²

e: current density 並未到達 20 mA/cm²

表 19、**2a** 與 **2b** 元件的效率

化合物 **2a** 與 **2b** 所做的元件成果並不好，首先在電激發光光譜的部分，當以 PBD 作為發光層之輔助電子傳遞材料時，我們看到 <圖 44> 在 420 nm 左右有一個波峰，由波長來判斷應是屬於 PVK:PBD 的放光；而當以 OXD7 作為發光層之輔助電子傳遞材料時，在 436 ~ 440 nm 所產生的波峰，則應是來自於 PVK:OXD7 的放光；此外，不論客發光體 (dopant) 之濃度在 4% 或 8% 時，來自於 PVK:PBD 或是 PVK:OXD7 之放光皆相當明顯，可見從主發光體 (host) 到客發光體 (Osmium dopant) 之能量轉移不佳；此外，我們由 CV 的測量參見 <圖 45>，可以得到陰極峰電位 (E_{pc})、陽極峰電位 (I_{pa})、陰極峰電流 (I_{pc}) 及陽極峰電流 (I_{pa})，其中氧化電位 (E_{ox}) 以電子伏特為單位，由實驗得到 **2a** 之 HOMO 為 5.70 eV，**2b** 之 HOMO 為 5.85 eV，皆相當靠近 PVK 之 HOMO (5.8 eV)，因此，在一般以 Osmium 為客發光體之高分子電激發光元件中所常見的電荷捕捉效應 (charge trapping)，在我們的元件中也不明顯；綜觀以上兩個原因 (能量轉移與電荷捕捉效應差)，造成在我們的元件中仍有大量的主發光體放光存在，而導致整體元件效率不佳。其外部量子效率 (external quantum efficiency) 低於 1%，電流密度為 20 mA/cm²

時發光效率及最大亮度都很低。為了克服此一缺點，尋找一具有更大能階差或是較低 HOMO 值之主發光體材料勢在必行，目前此部分的研究還在進行中。

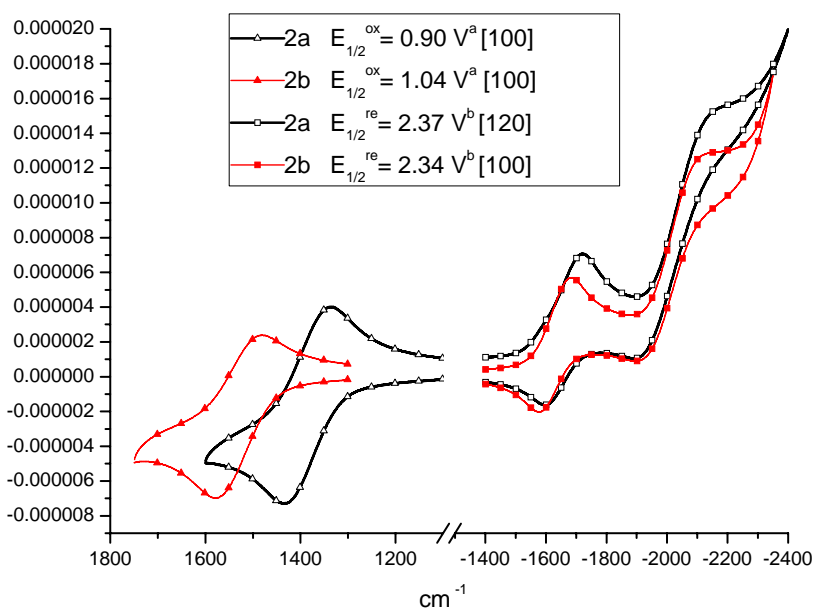


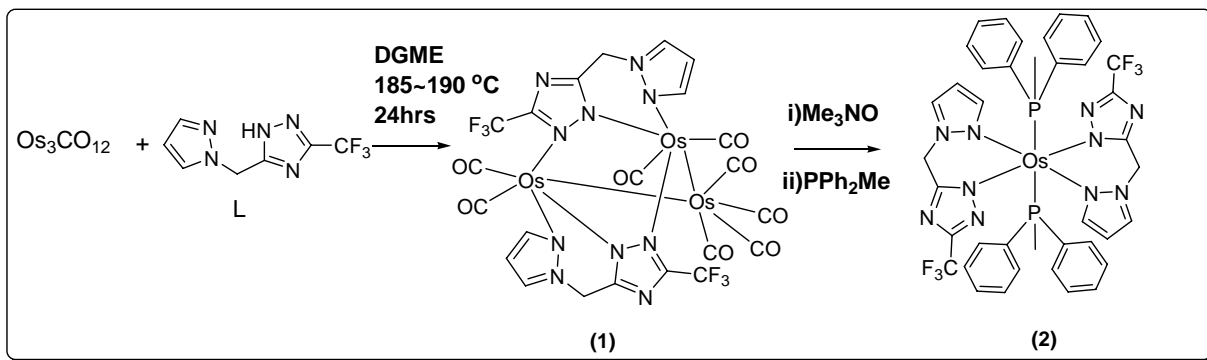
圖 45、化合物 **2a**、**2b** 的氧化還原 CV 圖

- a. 以 0.1 M TBAPF₆ / THF 為溶液，Fc / Fc⁺ 為內標準品，Ag / AgNO₃ 為參考電極 Au(Hg) 合金為工作電極； $\Delta E_p = E_{ap}(\text{anodic peak potential}) - E_{cp}(\text{cathodic peak potential})$ 。
- b. 以 0.1 M TBAPF₆ / CH₂Cl₂ 為溶液，Fc / Fc⁺ 為內標準品，Ag / AgNO₃ 為參考電極，以 Pt 為工作電極； $\Delta E_p = E_{ap}(\text{anodic peak potential}) - E_{cp}(\text{cathodic peak potential})$ 。

第四章、結論

含 picolinic acid (pic) 及 hydroxy quinoline (Q) 之鐵金屬化合物 [Os(N[^]O)2(PPh2Me)(CO)] 已經被我們設計且成功的合成出來以提供其相關光物理之研究。其中含 picolinic acid (pic) 的兩異構物 **2a** 與 **2b**，分別利用 X-ray 得到結構，且其放光波長在 555 與 588 nm，我們初步嘗試做元件，發現其元件的效果並不好，由 CV 所測量出的 HOMO 能階皆相當靠近 PVK 之 HOMO，使得能量轉移與電荷捕捉效應差因此效率並不高，這是我們作為往後改善的重點。

附錄一



1. 錯合物 $[\text{Os}_3(\text{L})_2(\text{CO})_8]$ (1) 之合成

秤取 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (119 mg, 0.13 mmol)、配基 **L** (176 mg, 0.81 mmol) 以及 25mL 的 Diethylene glycol monoethyl ether (DGME) 置於單頸瓶內，架上迴流管溫度控制在 $185\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$ 於氮氣下迴流反應 24 小時。反應瓶之顏色為淡黃色漸漸變為深橘色，反應結束將反應降至室溫，利用真空將瓶內的溶劑移除，有淡黃色粉末析出，之後以 methanol 多次清洗，可得到近白色粉末。並以熱 methanol 再結晶，可得無色透明晶體產物 **1** (93 mg, 0.076 mmol, 57%)。

2. 錯合物 $[\text{Os}(\text{L})_2(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (2) 之合成

秤取 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (67 mg, 0.074 mmol)、配基 **L** (100 mg, 0.46 mmol) 以及 15 mL 的 Diethylene glycol monoethyl ether (DGME) 置於雙頸瓶內，架上迴流管溫度控制在 $185\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$ 於氮氣下迴流反應 24 小時。反應瓶之顏色為淡黃色漸漸變為深橘色，反應結束將反應降至室溫，加入 Me_3NO (51 mg, 0.67 mmol)，溫度控制在 $100\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 下攪拌一小時，之後讓反應溫度回到室溫，再加入 PPh_2Me (0.15 mL, 0.80 mmol)，反應溫度控制在 $185\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$ 於氮氣下迴流反應 24 小時，顏色維持透明深橘色。反應結束後，移除溶劑，之後以 methanol 多次清洗，可得到淡黃色粉末。並以熱 methanol 再結晶，可得淡黃色透明晶體產物 **2** (94mg, 0.092 mmol, 41%)。

Spectral data of 1 : MS (FAB, ^{192}Os), m/z 1228 ($M+1^+$). IR (CH_2Cl_2): ν (CO), 2081 (s), 2014 (vs), 1993 (vs), 1940 (s) cm^{-1} .

Spectral data of 2 : MS (FAB, ^{192}Os), m/z 1024 (M^+). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.61 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz), 7.19 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 7.14 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz), 7.01 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 7.96 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 6.85 ~ 6.81 (m, 2H), 6.68 ~ 6.64 (m, 2H), 6.31 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz), 4.52 (s, 2H), 1.39 (t, 3H, $J_{\text{HP}} = 5.6$ Hz). ^{19}F NMR (470.3 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -63,89 (s). ^{31}P NMR (202.3 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ - 21.05 (s). Anal. Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{N}_{10}\text{OsP}_2$: C, 46.97; H, 3.55; N, 13.69. Found: C, 48.41; H, 3.74; N, 13.18.



X-Ray 結構解析圖：

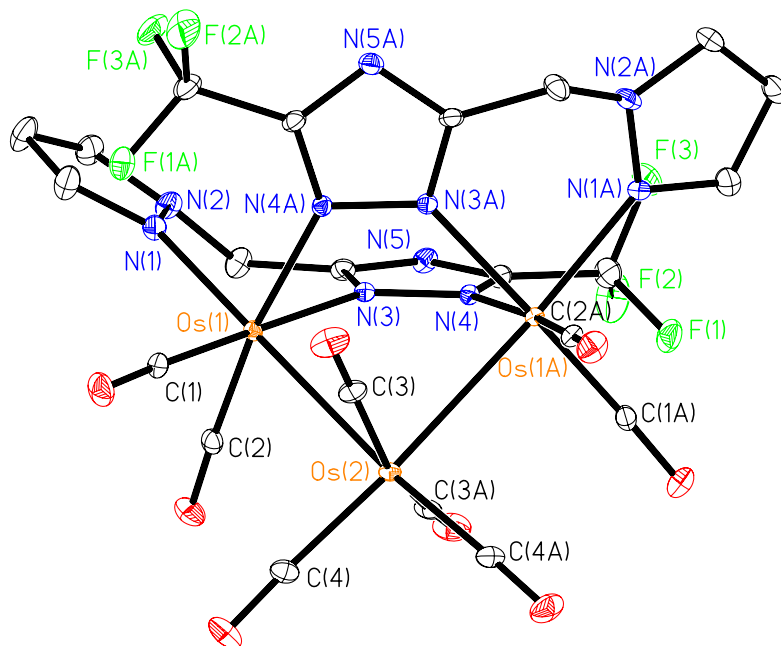


圖 46、附錄錯合物 1 的 ORTEP 圖 (ic12391) ，thermal ellipsoids 為 30 %

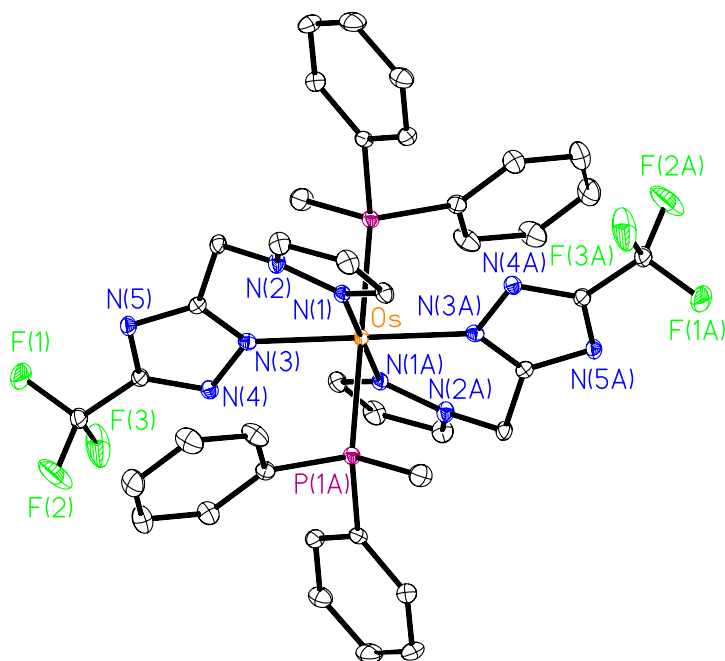
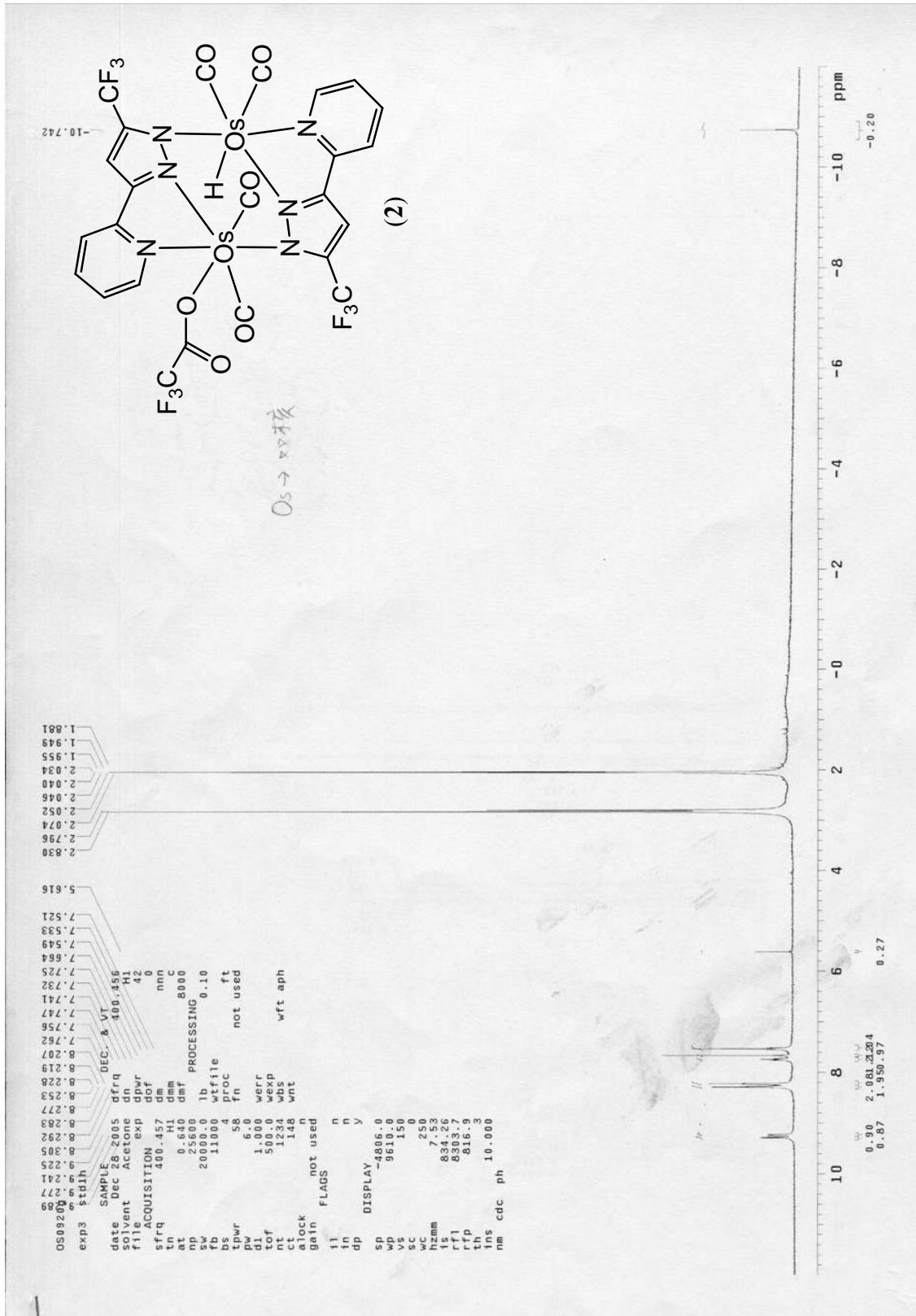
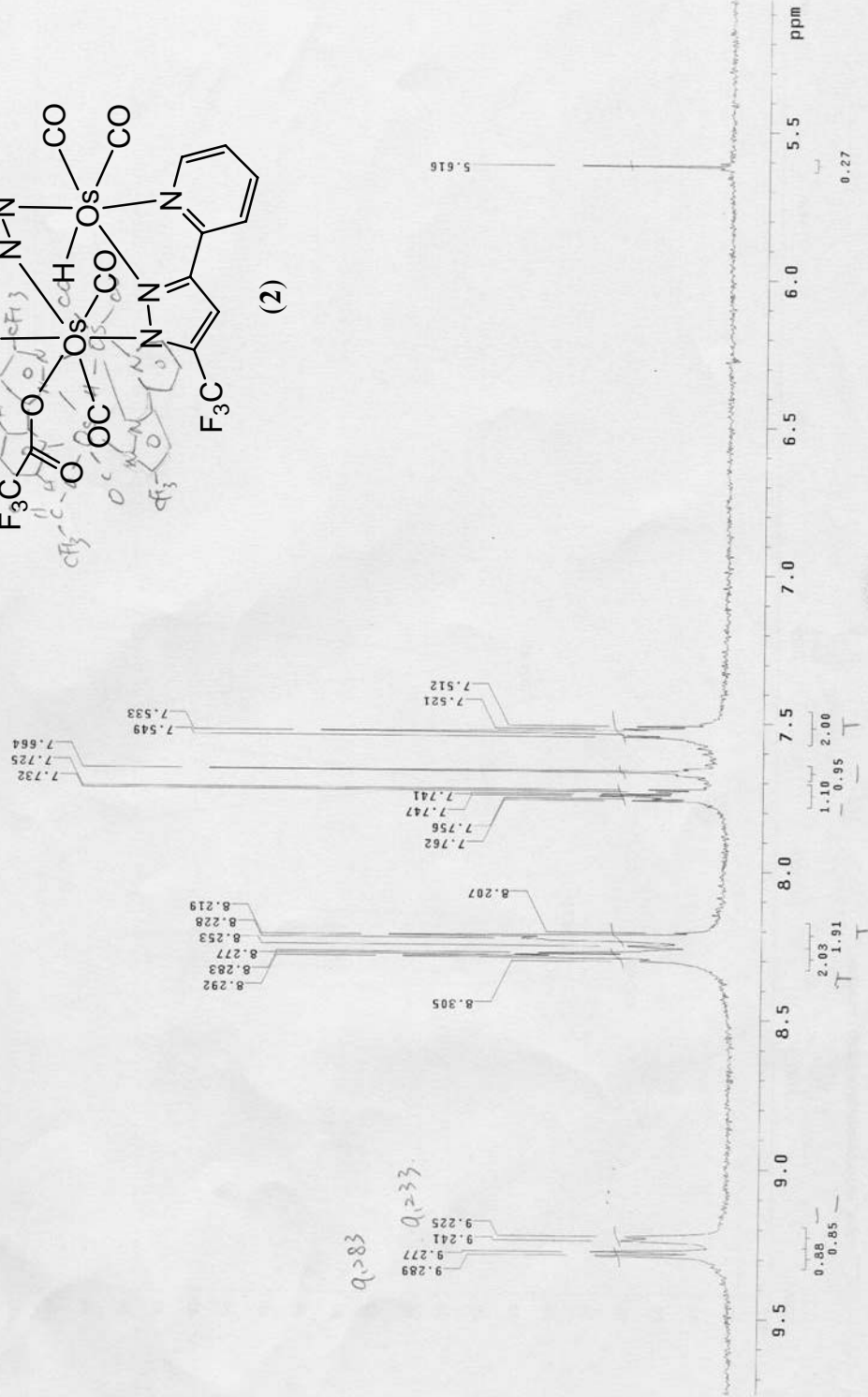
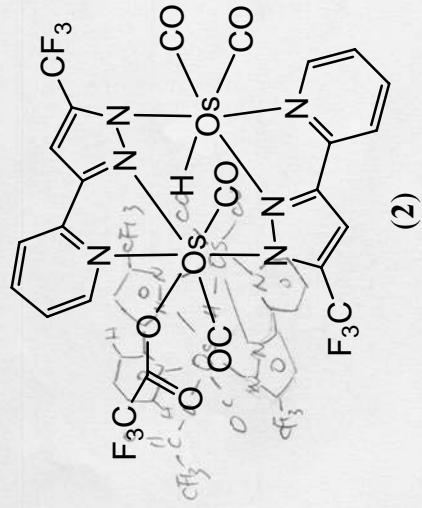


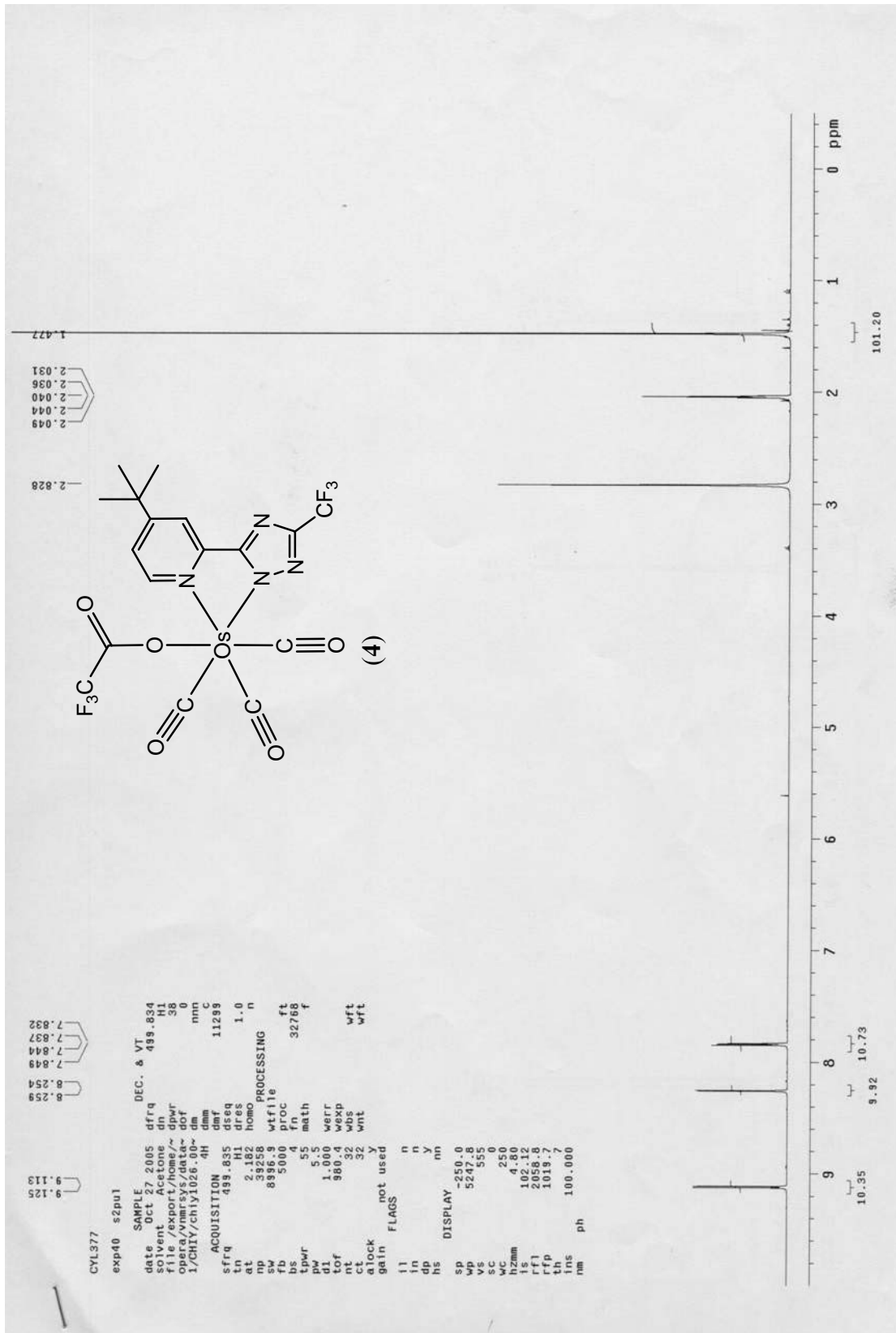
圖 47、附錄錯合物 2 的 ORTEP 圖 (ic12530) ，thermal ellipsoids 為 30 %

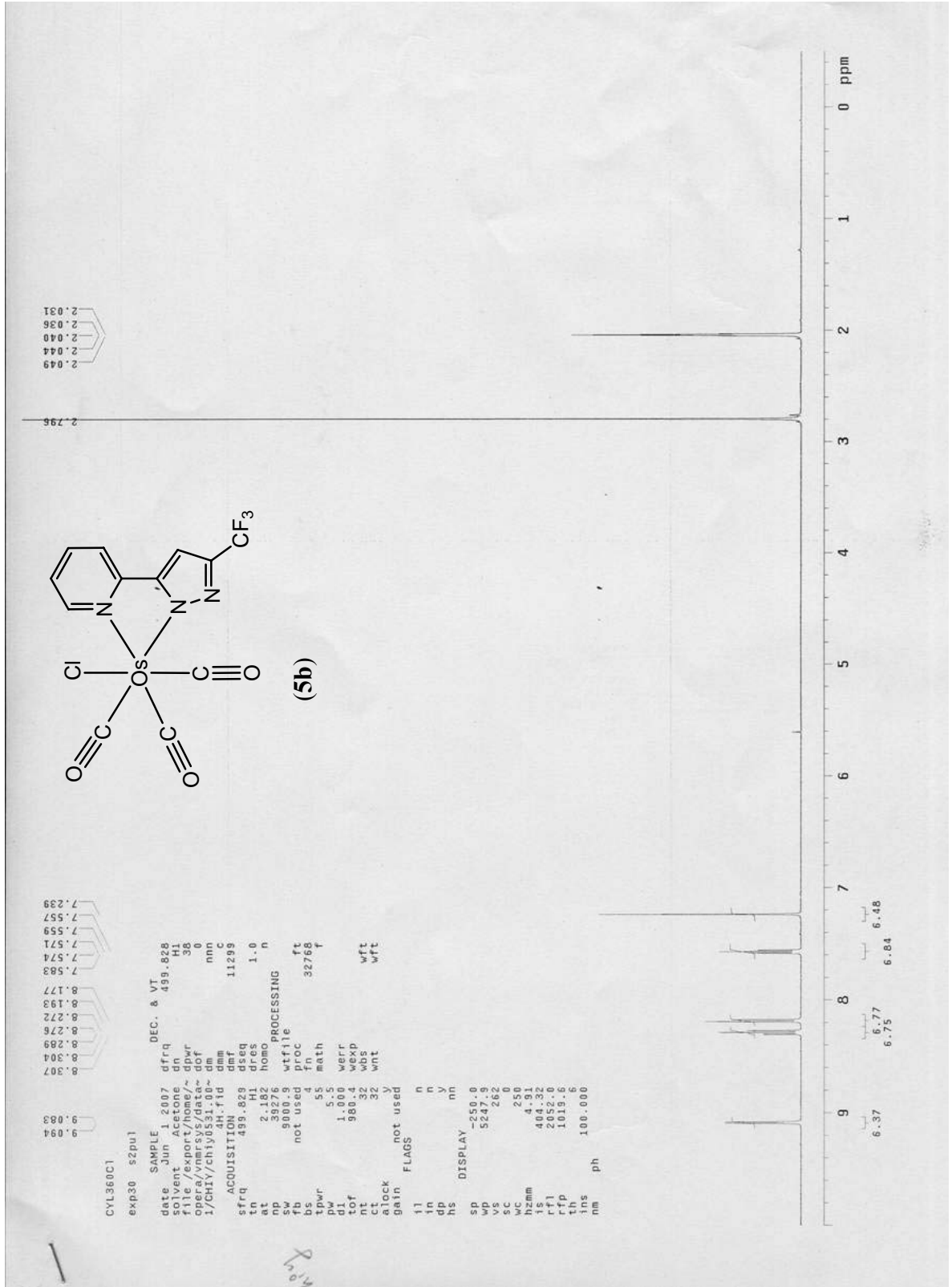
附錄二

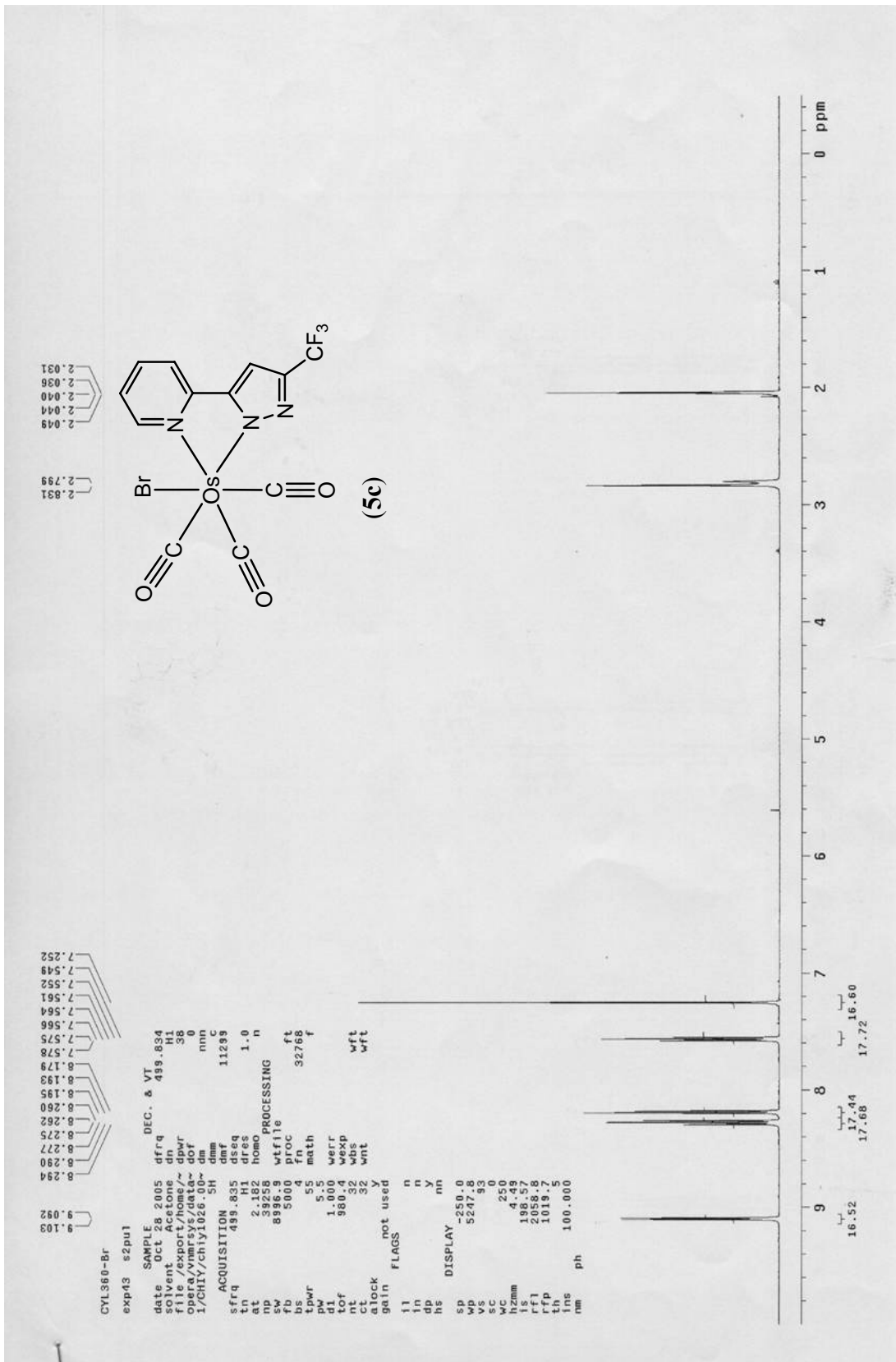


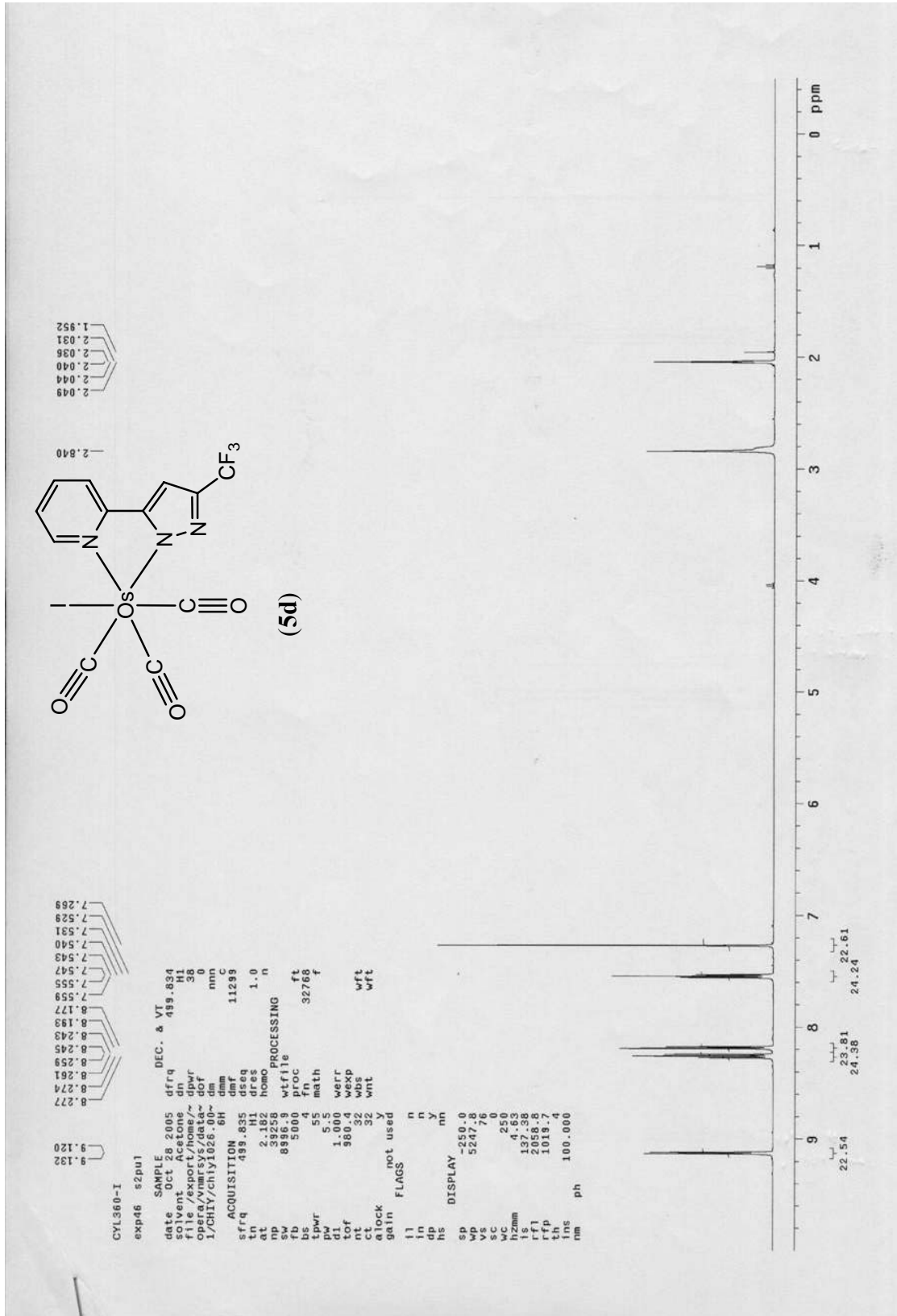
OS0920g
Pulse Sequence: s2pu1

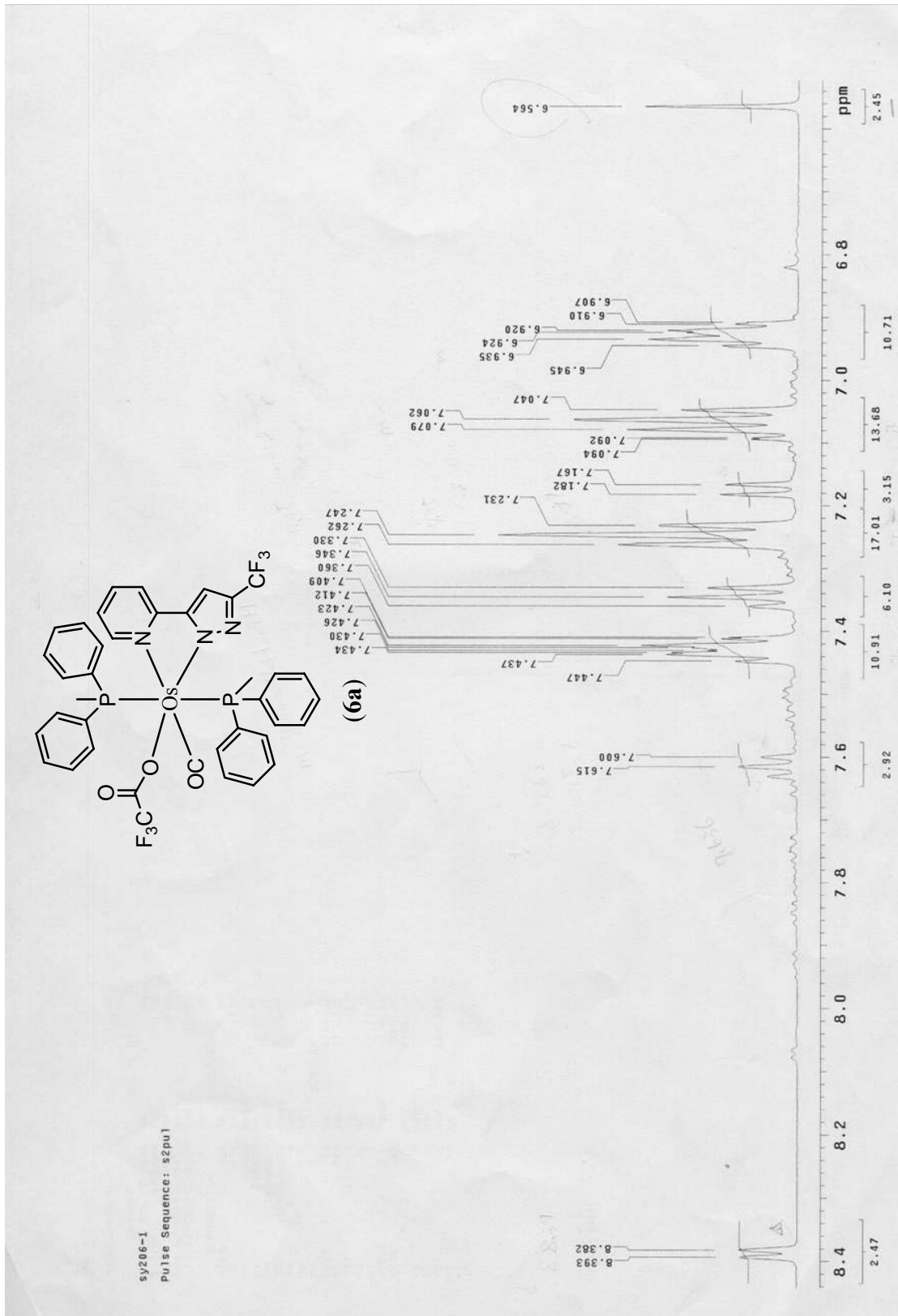


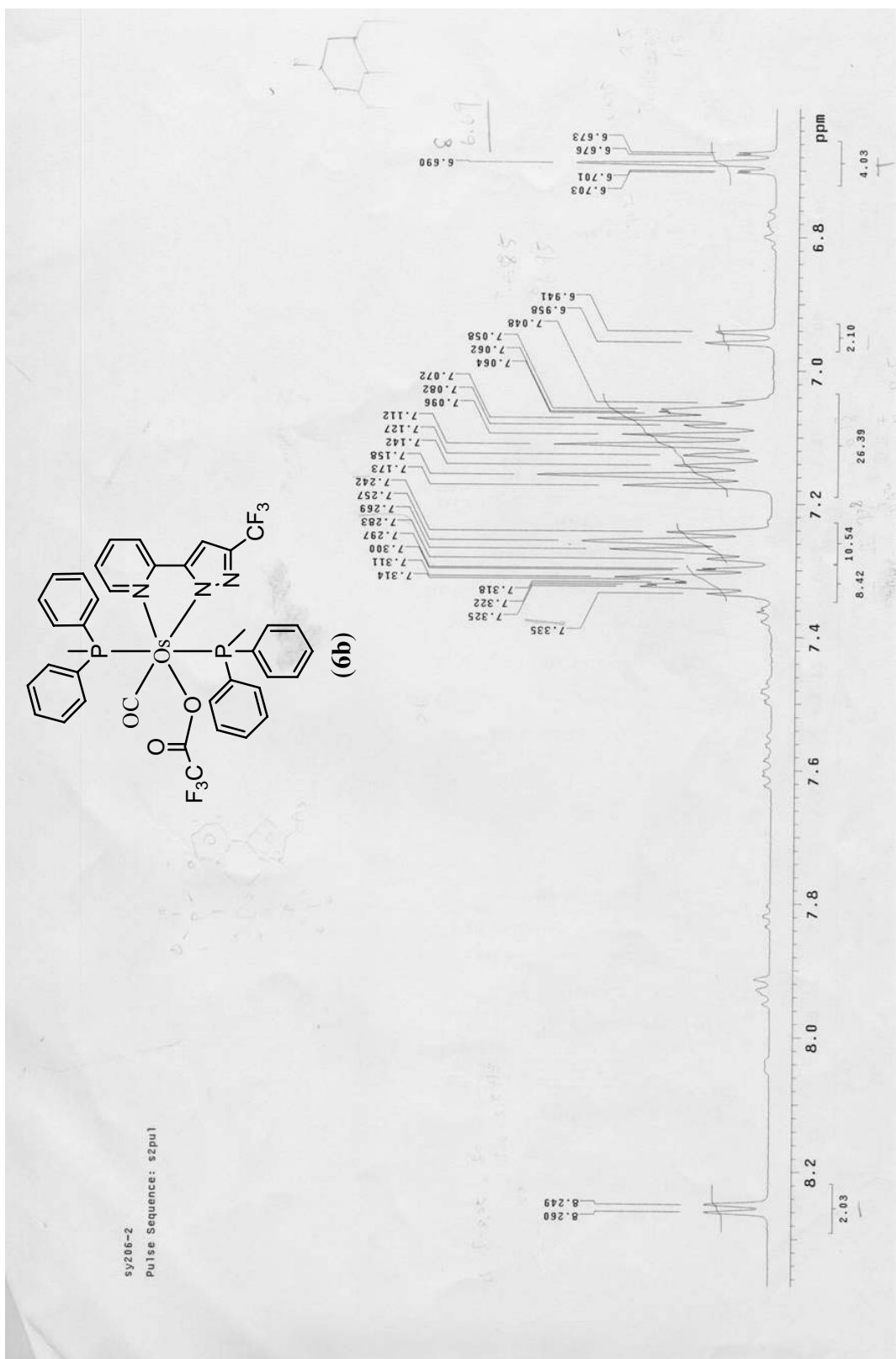


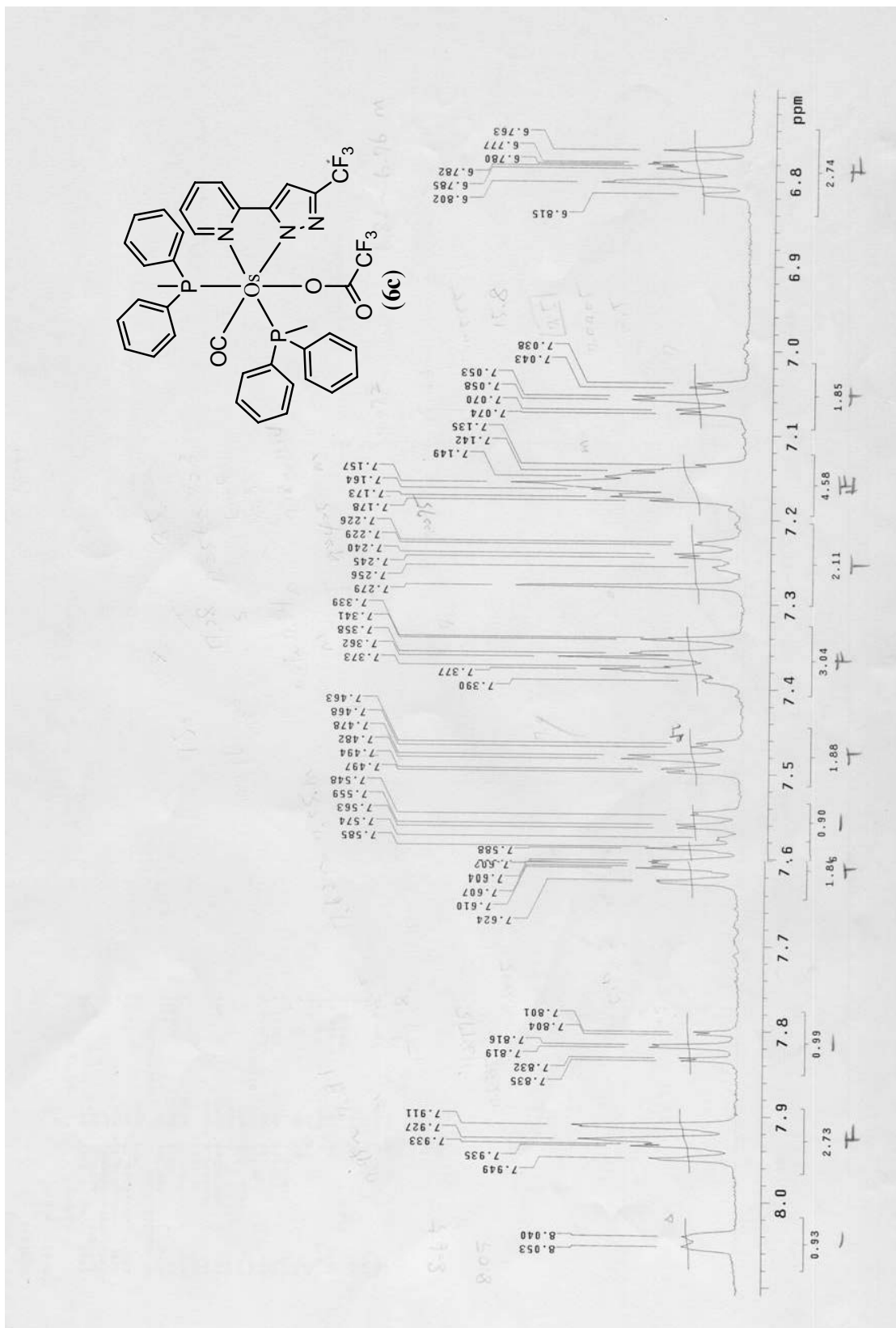


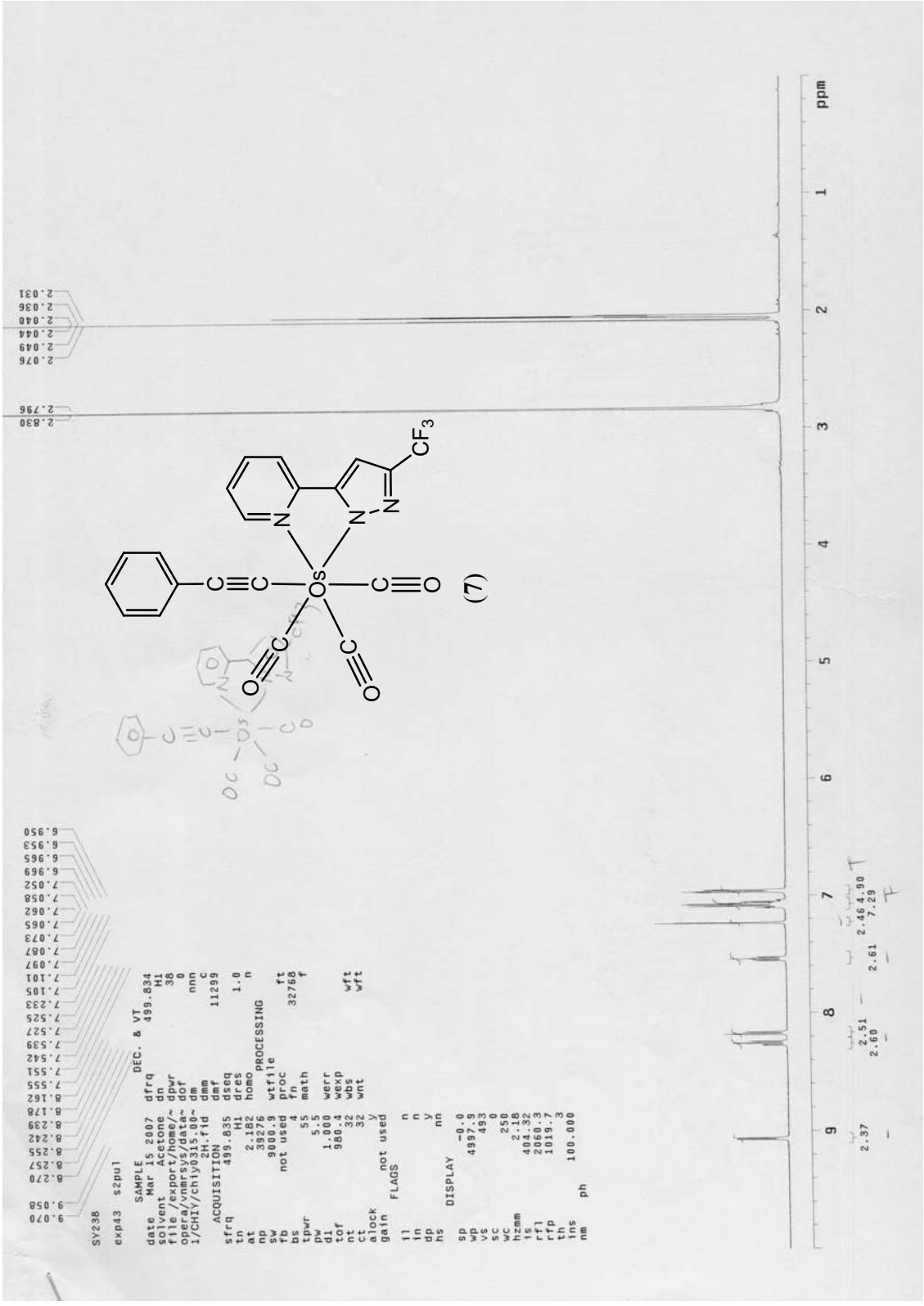


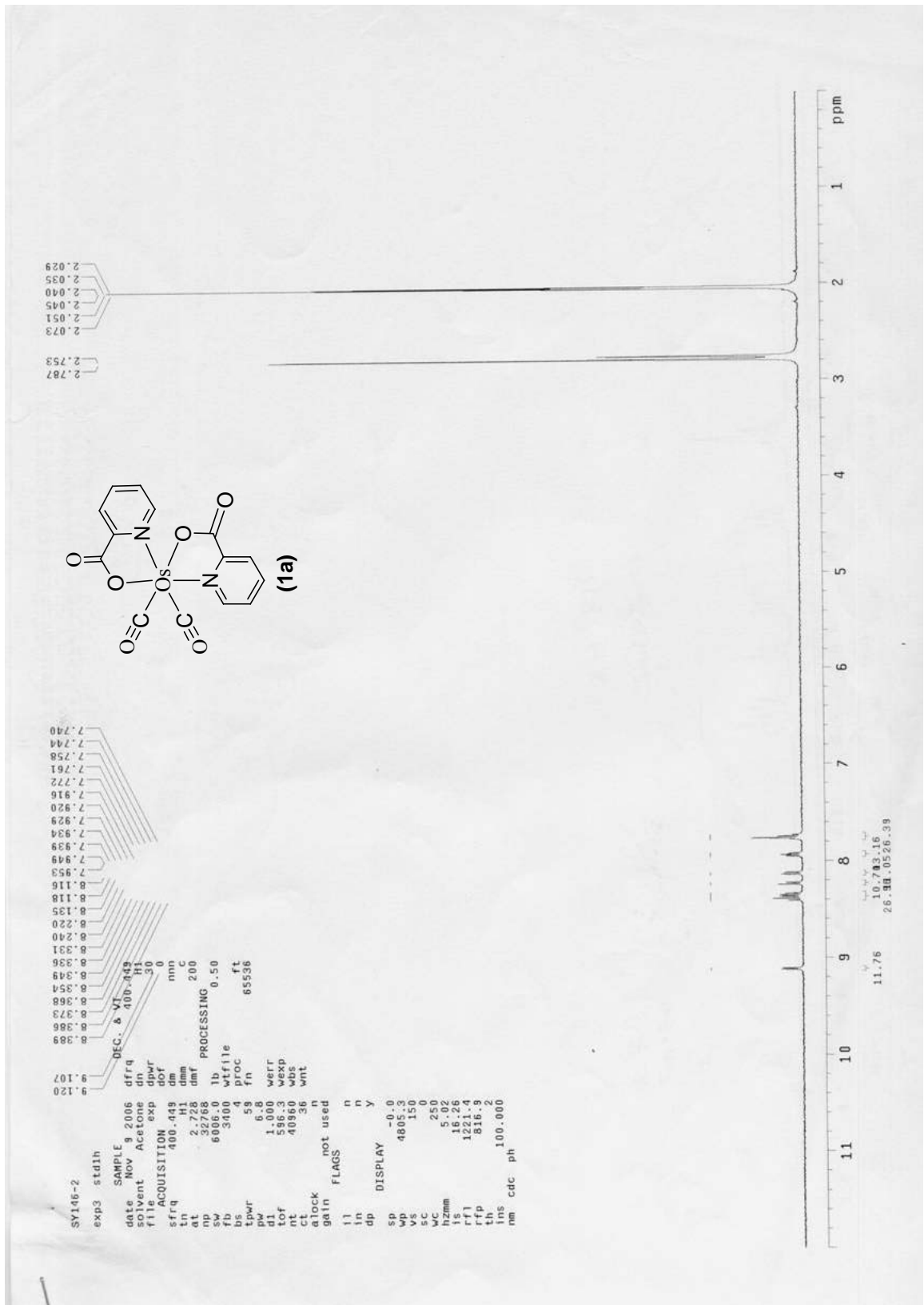


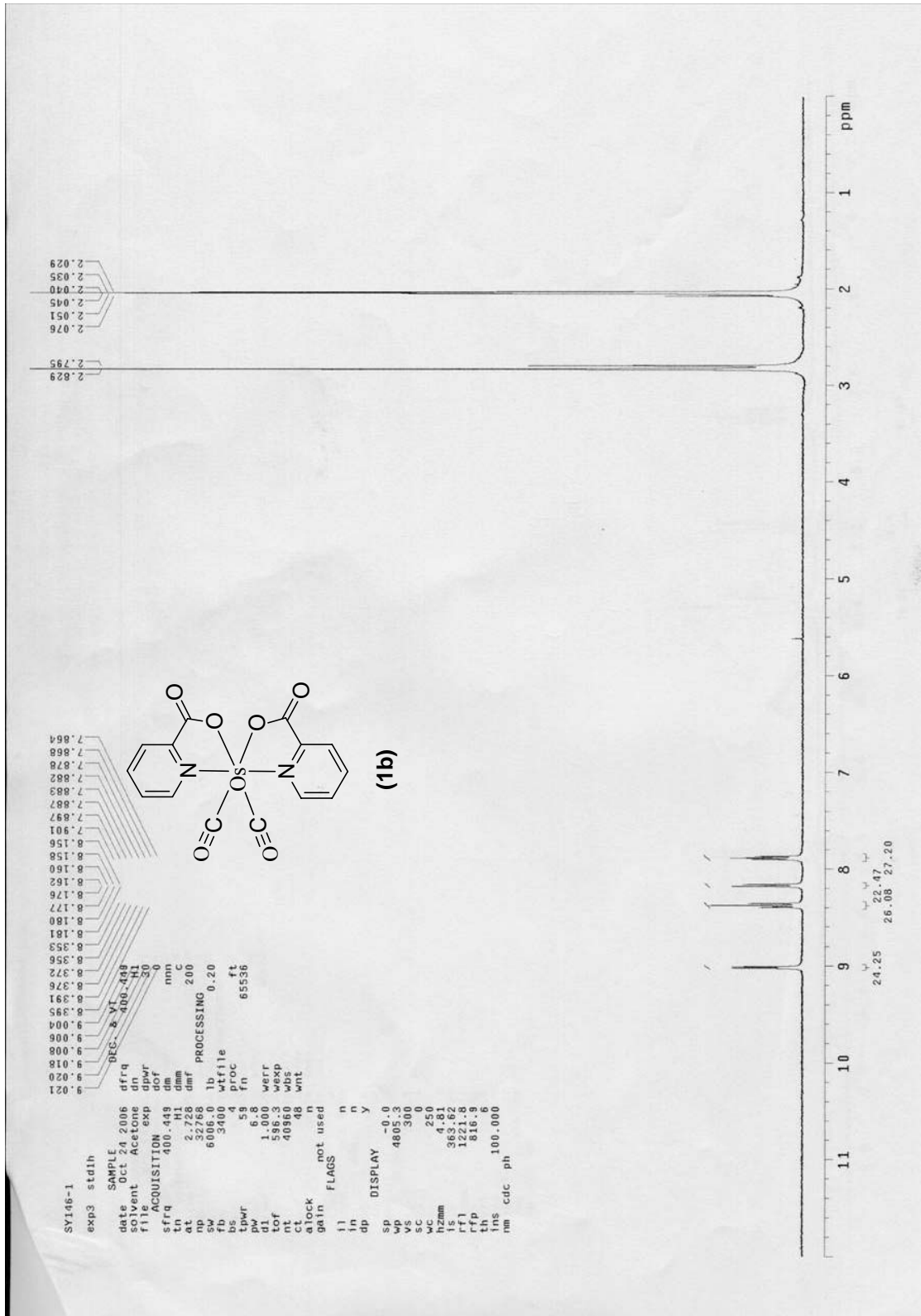


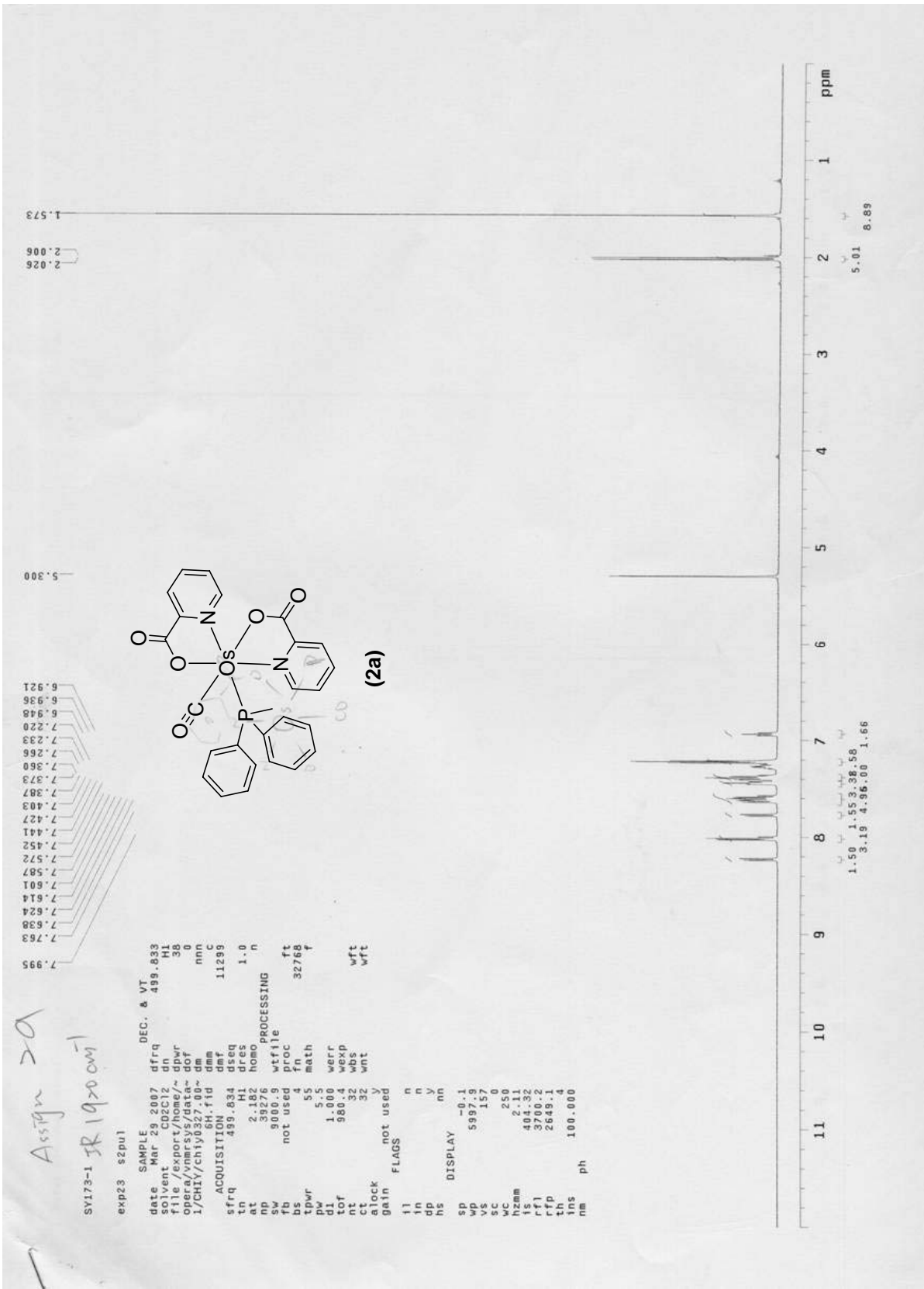




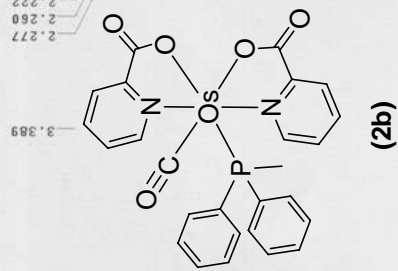








1.209
1.630
1.639
1.639
1.980
2.004
2.023
2.070
2.097
2.167
2.187
2.222
2.260
2.277



5.300

6.913
7.185
7.199
7.215
7.232
7.265
7.280
7.320
7.336
7.357
7.393
7.416
7.590
7.605
7.620
7.791
7.807
7.931
7.974
7.990
8.156
8.171
8.217

zb

```

SY173-2
exp21  s2pu1
SAMPLE
date      Mar 28 2007  dfrq
solvent   Mar  CDCl2  dn
file      /export/home/~dpwr
opera/vmrsys/data~dof
1/CH11/ch1y0327.00~dm
nmr       H-1fid  dmw
          H-1fid  11299
ACQUISITION
sfrq     499.834  dseq
tn       H1      dres
at       2.182  homo
np       39276
sw       9000.9 wfile
fb       not used proc
bs       4      fn
tpwr     55     math
pr       1.000  wpr
dy       980.4  wxp
nt       32     wbs
ct       32     wnt
alock    not used
gain
flags    not used
f1       n
f2       n
f3       n
hs       nm
DISPLAY
sp       -0.1
wp       5897.9
vs       939
sc       0
wc       250
lzmm
rf       46.50
rf1      370.2
rfp      2649.1
th       100.000
ins
nm       ph
  
```

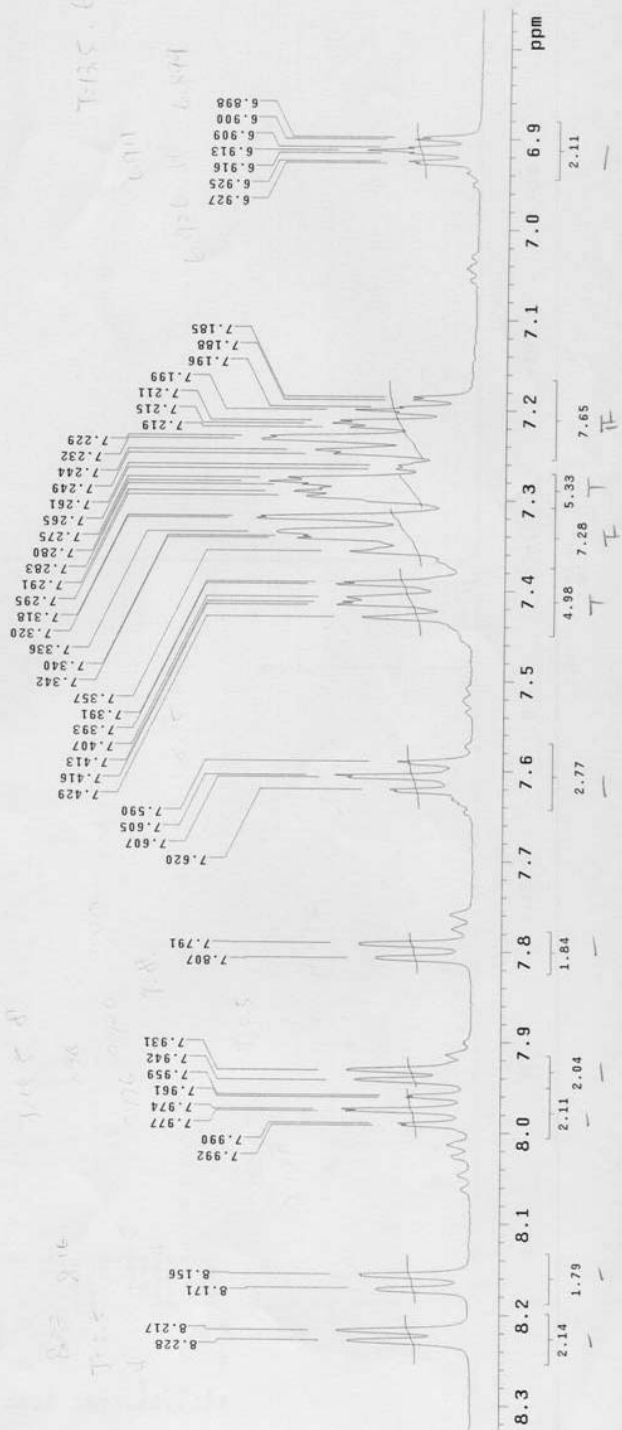
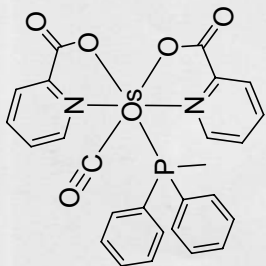
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 ppm

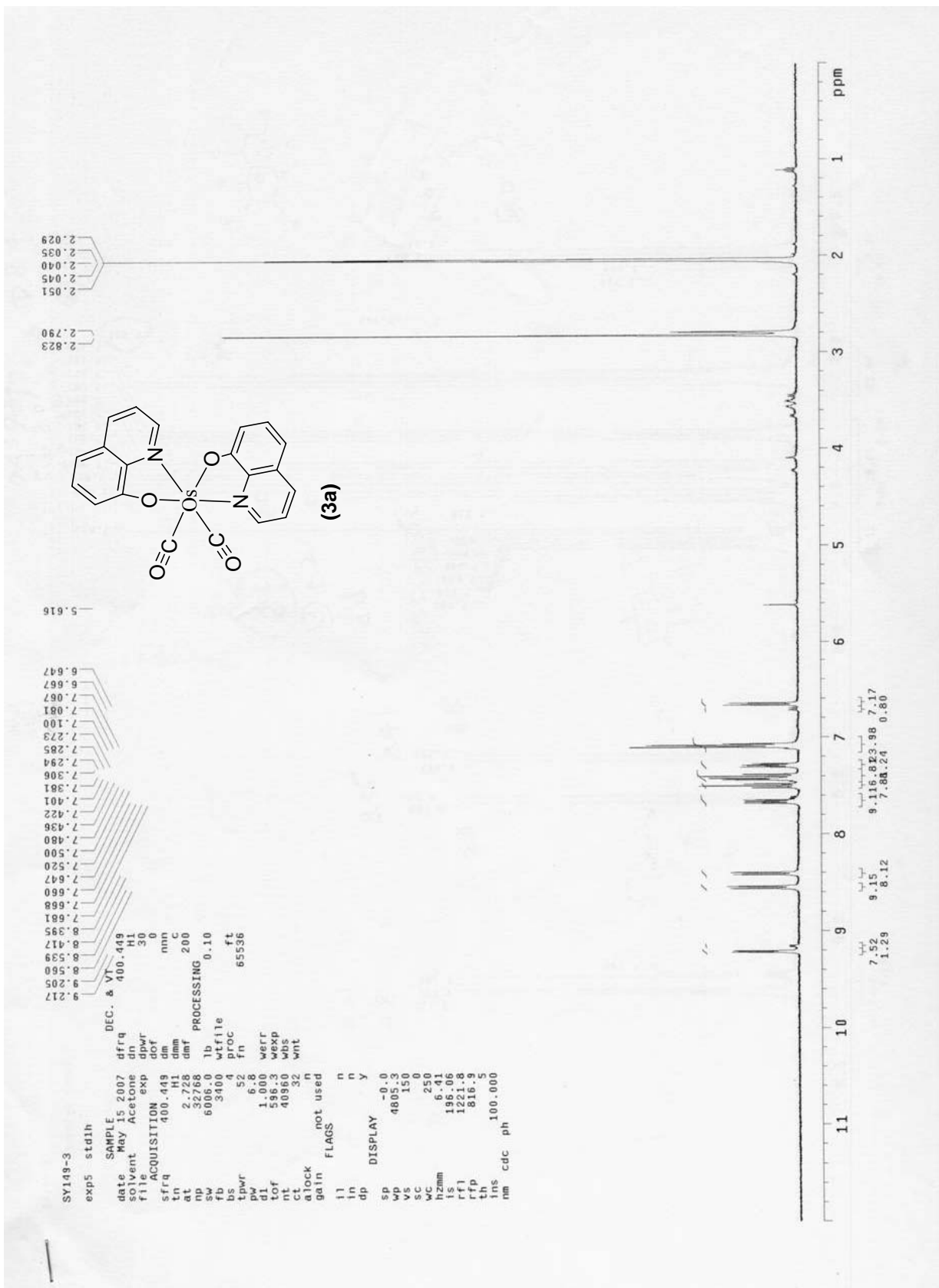
6.53 9.67
59.78

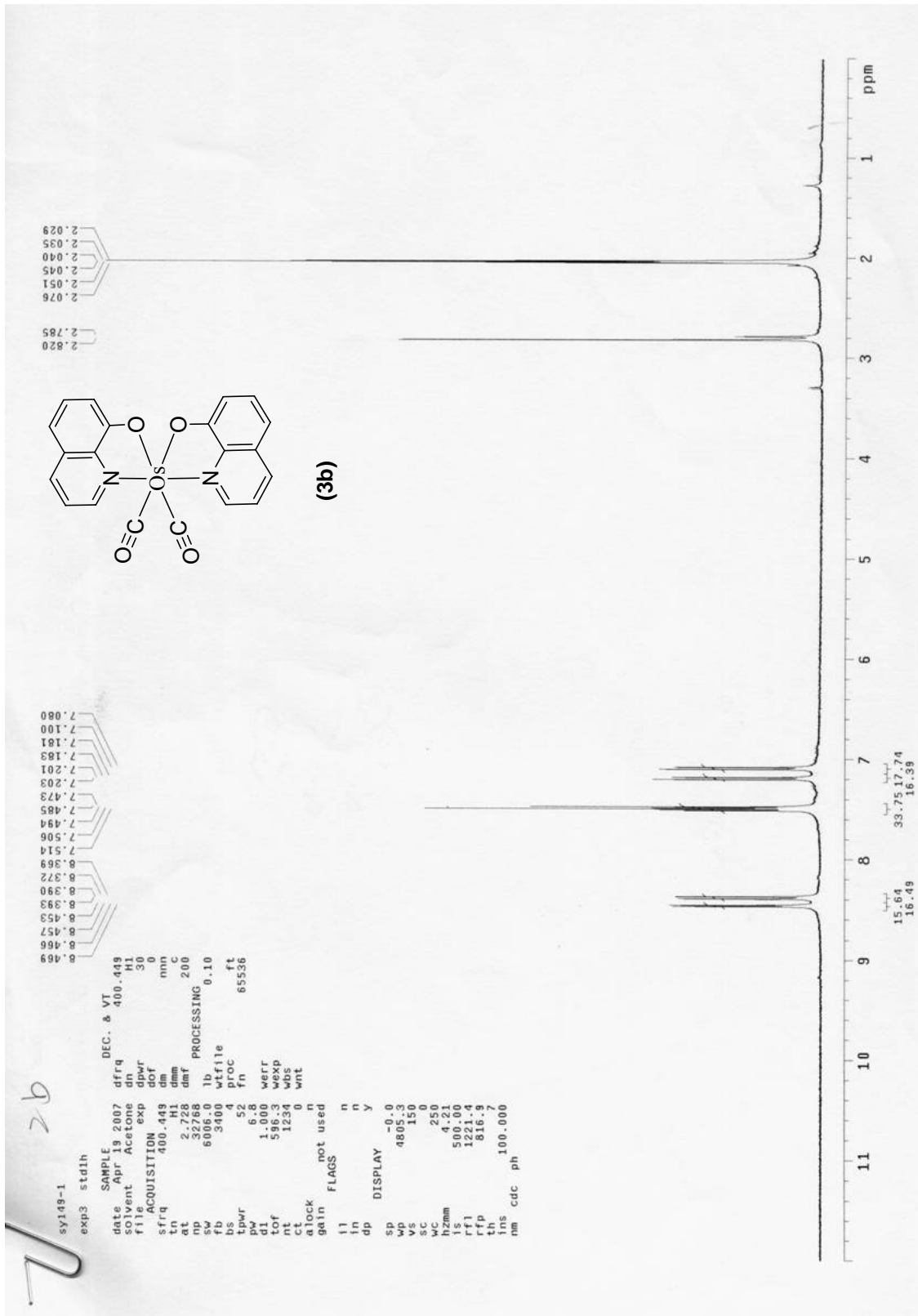
1.31

2.14 11.94 4.9833 2.11
1.78 0.04 2.77 2.655

Pulse Sequence: s2pu1



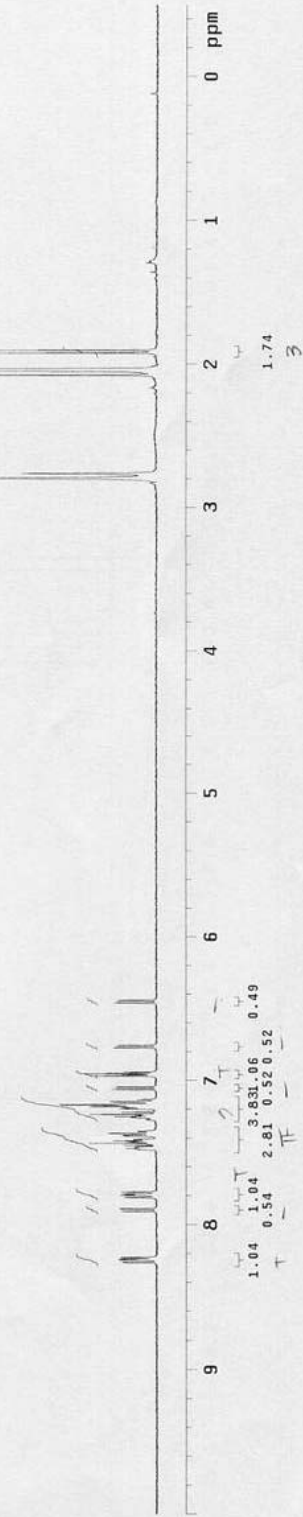
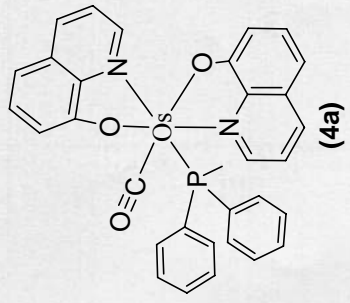


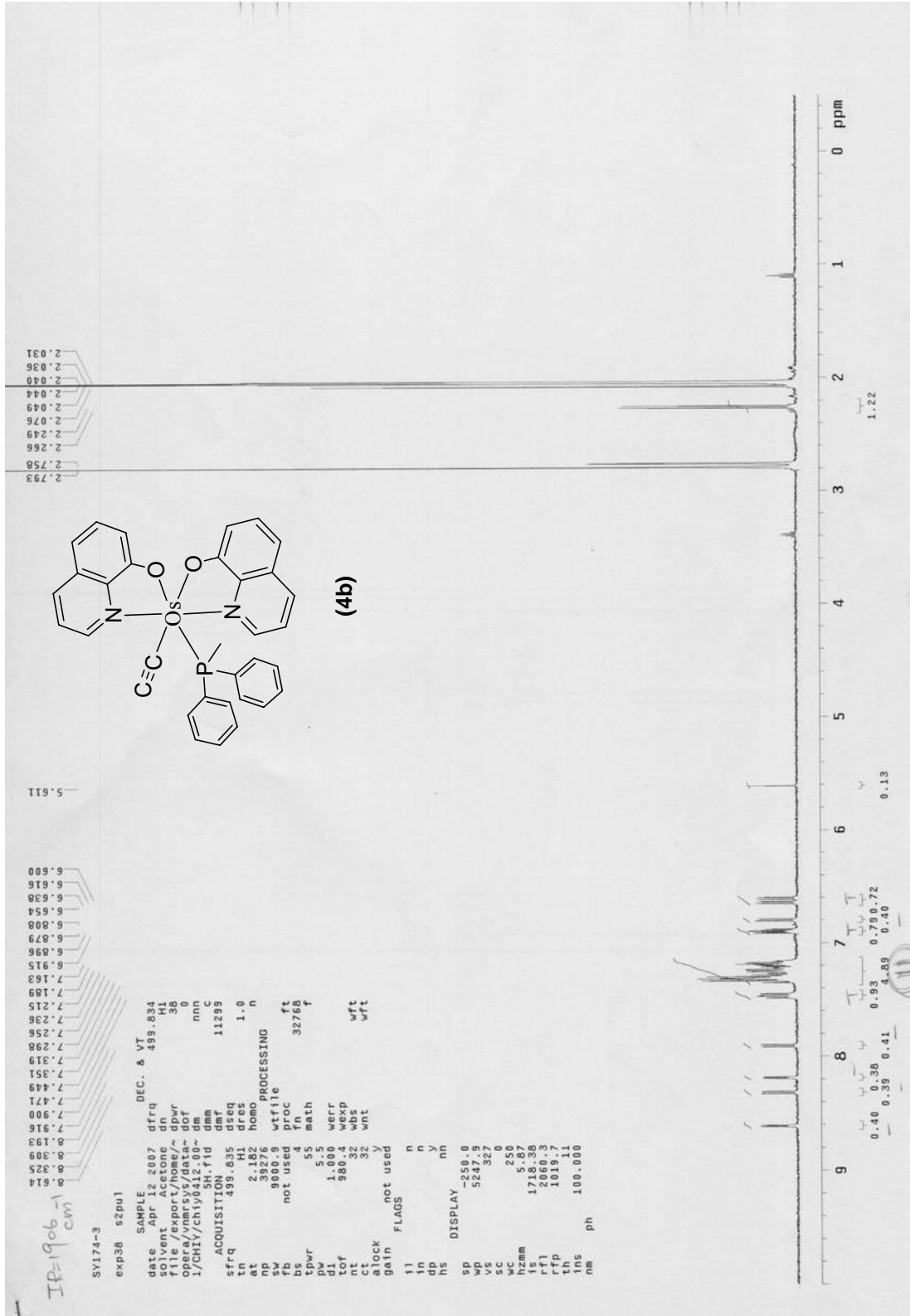


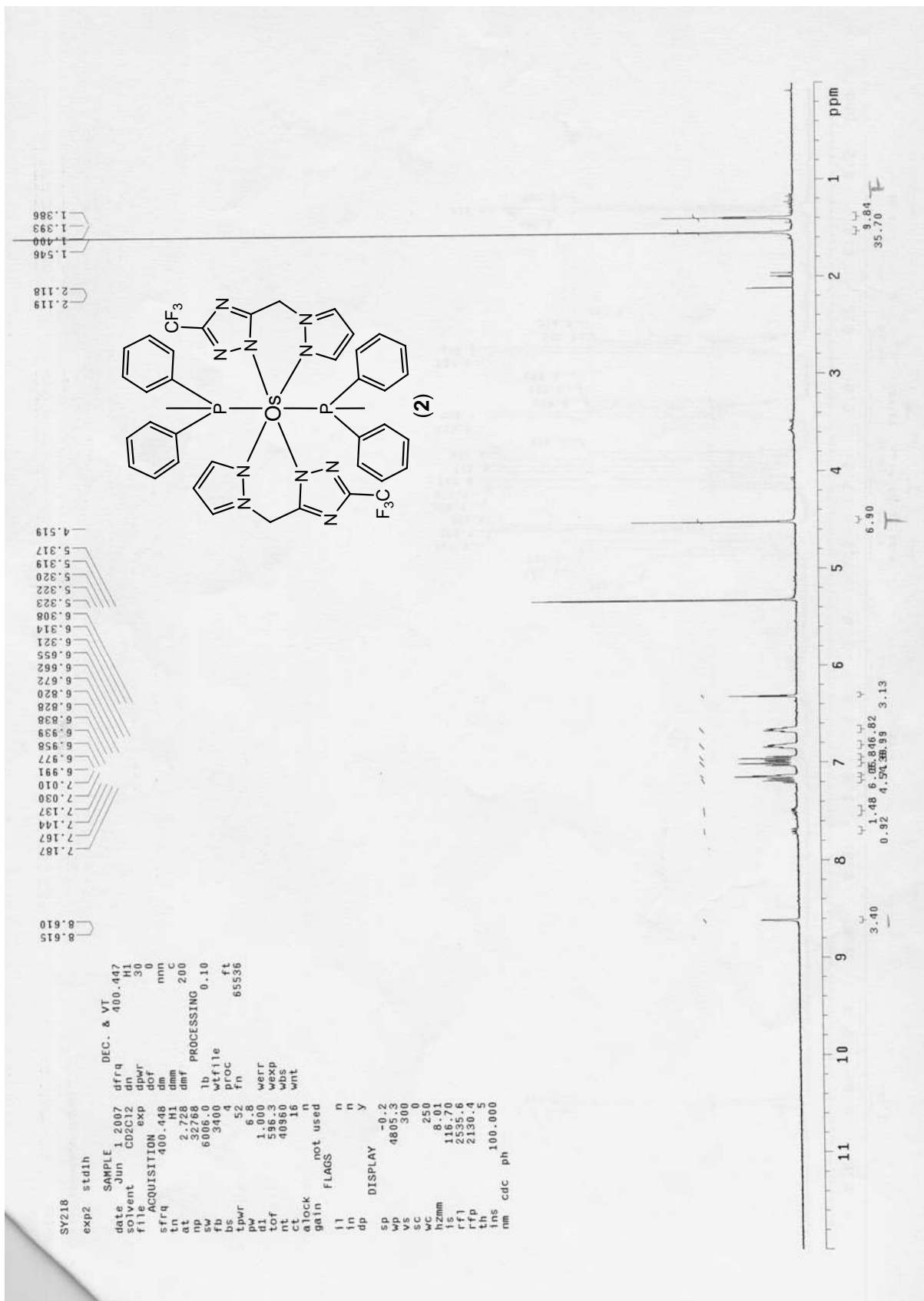
2.797
2.797
2.076
2.049
2.044
2.040
2.036
2.031
1.922
1.903

6.459
6.961
6.970
7.048
7.063
7.148
7.170
7.182
7.189
7.198
7.222
7.237
7.253
7.367
7.371
7.383
7.420
7.425
7.436
7.452
7.471
7.474
7.789
7.812
7.798
7.890
7.909
8.228
8.239
8.245
8.261

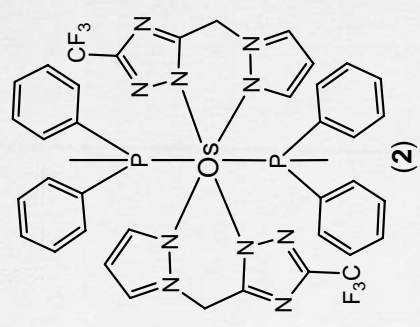
SV174-1
exp38 szpu1
date Apr 12 2007 dfrq 499.834
f1 ventnor Acetone dn
oper/vmrsy6/data~ ddr 30
1/CH1/CH1/0412.00~ dm nnn
4H.fid dmm 11299
ACQUISITION: dmf 11299
sfrq 499.835 dseq
tn H1 dres 1.0
at 2.182 homo
np 3276
pw 9000.3 wf file
fb not used fproc ft
bs 55 math 32768 f
tpwr 5.5
d1 1.000 werr
tof 980.4 wexp
nt 32 wbs
ct 32 wnt
alock y
gain not used
f1 n
in n
dp y
hs nn
DISPLAY
sp -250.0
wp 5247.9
xc 436
sc 250
wc 250
hzmm 4.11
ls 1718.38
rf1 2060.3
rff 1019.7
th 5
ins 100.000
nm ph







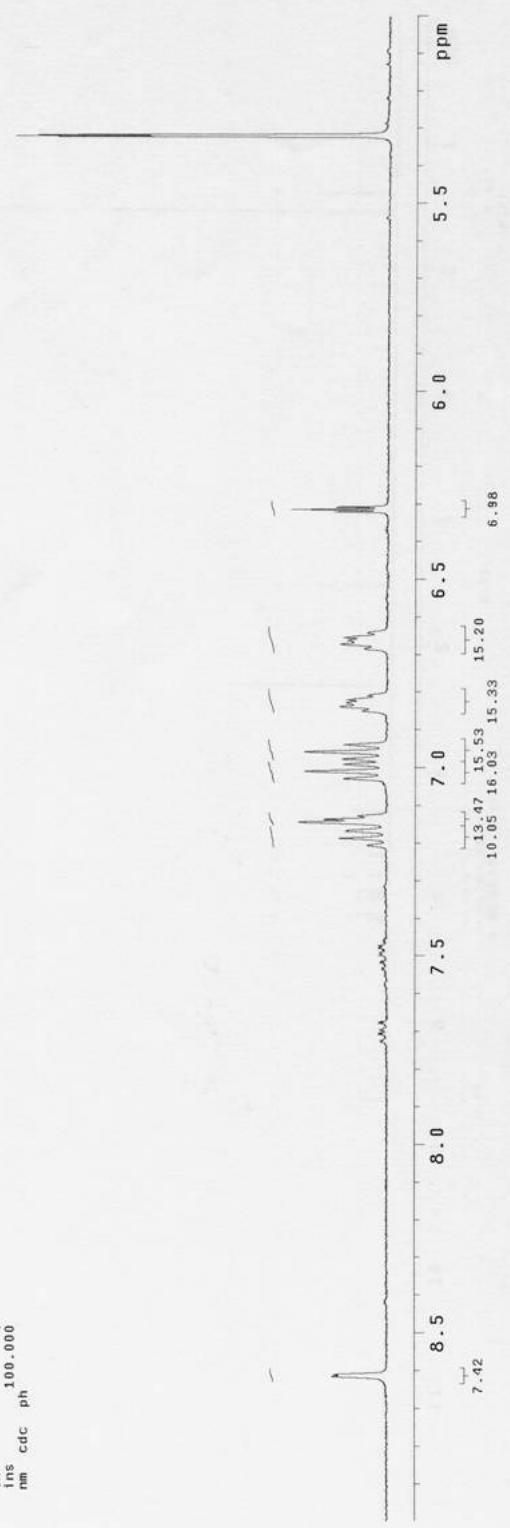
5.317
5.319
5.320
5.322
5.323



6.308
6.314
6.321

6.559
6.672
6.677
6.684
6.820
6.828
6.838
6.850
6.939
6.958
6.977
6.991
7.010
7.030
7.128
7.137
7.144
7.167
7.187

SY218 exp2 stdlh 0
 SAMPLE 1 2007 DEC. & VT
 date Jun CD2C12 dn 400.447
 solvent exp H1
 file CD2C12 dpwr 30
 ACQUISITION exp 30
 sfrq 400.418 nm
 in 2 dm
 at 2.728 dmf 200
 np 32768 lb PROCESSING 0.10
 fb 6006.0 wfile ft
 us 3400 4 proc 65536
 bpwr 52 fn
 d1 6.8
 d1 1.000 werr
 tof 586.3 wexp
 nt 40960 wbs
 ct 16 wnt
 alock n
 gain not used
 flags n
 in n
 in n
 dp n
 DISPLAY 2002.1
 sp 1601.8
 wp 348
 vs 0
 sc 0
 wc 250
 hzmm 6.41
 f1 255.6
 rfp 2130.4
 th 4
 ins 100.000
 nm cdc ph



參考文獻：

- ¹ Pope, P.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
- ² Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913
- ³ Burroughes, J. H.; Bradley, D. D.; Brown, C. A. R.; Marks, R. N.; Mackey, K. D.; Friend, R. H.; Brun, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
- ⁴ 陳金鑫, 黃孝文, *OLED 有機電激發光材料與元件* **2005**, 第一章.
- ⁵ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T.A. *PRINCIPLES OF INSTRUMENTAL ANALYSIS*
- ⁶ a) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature*, **1998**, *395*, 151. b) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*, 4.
- ⁷ M. Klessinger, J. Michl, "Excited States and Photochemistry of Organic Molecules"
- ⁸ V. Bulovic, A. Shoustikov, M. A. Baldo, E. Bose, V. G. Kozlov, M.E. Tompson, S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *287*, 455.
- ⁹ a) H. Suzuki, A. Hoshino, *J. Appl. Phys.*, **1996**, *79*, 8816. b) S. Lamansky, P. I. Djurovich, F. Abdel-Razzaq, S. Garon, D. Murphy, M. E. Tompson, *J. Appl. Phys.*, 2002, *92*, **1570**.
- ¹⁰ R. C. Evans, P. Douglas, and C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 2093, and references cited therein.
- ¹¹ 童永樑學長論文
- ¹² Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, **1980**.
- ¹³ a) P.-C. Wu, J.-K. Yu, Y.-H. Song, Y. Chi, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organometallics* **2003**, *22*, 4938. b) J.-K. Yu, Y.-H. Hu, Y.-M. Cheng, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, A. J. Carty, Y.-L. Tung, S.-W. Lee, Y. Chi, C.-S. Liu, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6255.
- ¹⁴ a) P.-T. Chou, Y. Chi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3319. b) Y. Chi, P.-T. Chou, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, DOI: [10.1039/b608951h](https://doi.org/10.1039/b608951h).
- ¹⁵ a) C.-H. Yang, S.-W. Li, Y. Chi, Y.-M. Cheng, Y.-S. Yeh, P.-T. Chou, G.-H. Lee, C.-H. Wang, C.-F. Shu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7770. b) Y.-S. Yeh, Y.-M. Cheng, P.-T. Chou, G.-H. Lee, C.-H. Yang, Y. Chi, C.-F. Shu, C.-H. Wang, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2294.
- ¹⁶ Z. R. Bell, G. R. Motson, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 2045.

-
- ¹⁷ a) A. J. Deeming, M. N. Meah, N. P. Randle, K. I. Hardcastle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2211. b) A. J. Deeming, N. P. Randle, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2753.
- ¹⁸ C. L. Gross, D. M. Young, Arthur J. Dchultz, G. S. Firolami, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3081.
- ¹⁹ Y.-L. Tung, P.-C. Wu, C.-S. Liu, Y. Chi, J.-K. Yu, Y.-H. Hu, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, Y. Tao, A. J. Carty, C.-F. Shu, F.-I. Wu, *Organometallics* **2004**, *23*, 3745.
- ²⁰ F.-C. Hsu, Y.-L. Tung, and Y. Chi, C.-C. Hsu, Y.-M. Cheng, M.-L. Ho, P.-Tai Chou, S.-M. Peng, J. Carty; *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10188.
- ²¹ S. D. Cummings, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1949.
- ²² T. Yutaka, S. Obara, S. Ogawa, K. Nozaki, N. Ikeda, T. Ohno, Y. Ishii, K. Sakai, M.-A. Haga, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4737.
- ²³ a) Y.-L. Tung, L.-S. Chen, Y. Chi, P.-T. Chou, Y.-M. Cheng, E. Y. Li, G.-H. Lee, C.-F. Shu, F.-I. Wu, A. J. Carty, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1615. b) J. S. Field, R. J. Haines, L. P. Ledwaba, R. McGuire, Jr., O. Q. Munro, M. R. Low, D. R. McMillin, *Dalton Trans.* **2007**, 192.
- ²⁴ J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules" **1970**, Wiley-Interscience, London and Colchester, pp. 151.
- ²⁵ Theoretical confirmation of the underlying basis for the photophysical properties of the studied complexes was provided by the density functional theory (DFT) MO calculations. With the use of the TD-B3LYP method incorporating the B3LYP/LANL2DZ and 6-31G* optimized geometry, the vertical (i.e., Franck-Condon) excitation energy from the ground-state to low lying excited states was calculated.
- ²⁶ a) H. A. Nieuwenhuis, D. J. Stufkens, A. Vlcek, Jr., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3879. b) J. van Slageren, F. Hartl, D. J. Stufkens, D. M. Martino, H. Van Willigen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 309. c) Y.-L. Chen, S.-W. Lee, Y. Chi, K.-C. Hwang, S. B. Kumar, Y.-H. Hu, Y.-M. Cheng, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, S.-J. Yeh, C.-T. Chen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4287.
- ²⁷ a) Anderson, P. A.; Keene, F. R.; Meyer, T. J.; Moss, J. A.; Strouse, G. F.; Treadway, J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3820. b) Koike, K.; Okoshi, N.; Hori, H.; Takeuchi, K.; Ishitani, O.; Tsubaki, H.; Clark, I. P.; George, M. W.; F. Johnson, P. A.; Turner, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11448.
- ²⁸ a) Lee, C.-L.; Das, R. R.; Kim, J.-J. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4642. b) Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Berner, D.; Rivier, S.; Zuppiroli, L.; Grätzel, M. *J. Am. Chem.*

Soc. **2003**, *125*, 8790.

²⁹ A. Vlček Jr., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 219.

³⁰ Kido, J.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2627.

³¹ Yang, X.; Neher, D.; Hertel, D.; Däubler, T. K. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 161.

