

四、聲明事項：

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

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003 年 12 月 05 日；10/729,207
- 2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有機金屬合成之領域，以及係關於一種用於形成過渡金屬的有機金屬之環化金屬錯合物之方法，該方法包括如下步驟：由一需要之有機配位子之有機鋅錯合物與一具有離去基團的元素金屬錯合物進行反應以形成該相應之環化金屬的化合物。

【先前技術】

第三列過渡金屬(例如鋁、鉍)之有機金屬之環化金屬的錯合物已經成為有用的材料，且使製備彼等錯合物之合成方法成為需要。Lamasky等人在 *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 1704-1711 中揭示了由一個雙環化金屬的鋁錯合物與過量配位子反應以形成一種三錯合物。然而，該方法在某些情形下導致生成異構體之混合物。Tamayo等人在 *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 7377-7387 中報導了一種形成三鋁錯合物之純經式異構體之改良方法。然而，該方法不方便且必需尋找用於各底物反應之確切條件，因此其一般並不適用。此外，尚未研製出一種用於製備混合三環化金屬的鋁錯合物之有效且通用之方法。Grushin等人在 US 2002/0190250 A1 中報導了雙環化金屬的鋁錯合物之三氟乙酸鹽中間體(其可分兩步製備)與第三配位子反應製得一種經式混合之三環化金屬的鋁錯合物，然而，卻並未給出關於異構體純度之資訊。US 2003/0068526 A1 報導了一種類似的方法，其包括在甘油中於 180°C 下由雙環化金屬的鋁化合物與第

三配位子反應，得到一混合之環化金屬的銻錯合物。然而，吾人重複該相同反應卻發現形成了一系列同配位基與異配位基的三環化金屬的銻錯合物之混合物。

Chassot等人在Inorg. Chem., 1984, 23, 4249-4253中已經藉由鋰化配位子與反式-二氯雙(二乙基硫)鉑反應製備了環化金屬鉑錯合物。Jolliet等人在Inorg. Chem., 1996, 35, 4883-4888中亦使用了鋰化配位子以形成含鉑或鈀之配位子的環化金屬的錯合物，且Lamansky與Thompson在國際專利申請案WO 00/57676中使用相同之方法製備了環化金屬的過渡金屬錯合物。此等方法之缺點在於產率低、鋰化有機材料之相當不穩定性以及難以處理。

所需解決之一問題為提供一種合成過渡金屬的有機金屬之環化金屬錯合物之方法，該方法方便且可廣泛應用，具有多用途，可使用各種過渡金屬，且可提供高產率、高純度以及對於異構體形成之良好控制。

【發明內容】

本發明提供一種用於形成有機金屬之環化金屬的錯合物之方法，其包括如下步驟：在非質子性有機溶劑中，一需要之有機配位子的有機銻錯合物與一具有離去基團之原子序數為74至79的元素金屬錯合物進行反應。該方法形成相應之環化金屬的化合物。該方法為多用途的，且可提供高產率及高純度過渡金屬之環化金屬的化合物異構體。該方法可用於製備混合配位子之錯合物，可與各種過渡金屬併用，以及可使用不能與鋰化配位子一起使用之溶劑。

【實施方式】

本發明之方法綜述如上。該方法可用於有機金屬之環化金屬的錯合物之合成，其包括如下步驟：由一需要之配位子之有機鋅錯合物與一具有離去基團之金屬錯合物在一溶劑存在下進行反應，形成相應的環化金屬的化合物。

該有機鋅錯合物藉由式1或2表示：

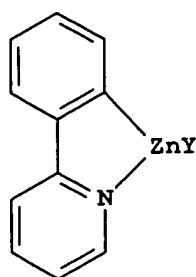


其中：

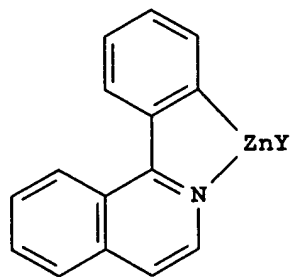
Y可為一陰離子，諸如氯化物、氟化物、溴化物、碘化物、甲醇鹽、乙酸鹽、乙醯乙酸鹽、或三氟甲烷磺酸鹽；且

R為一個單陰離子配位子，其可經由碳及雜原子與金屬進行配位並可替換式3中之X。

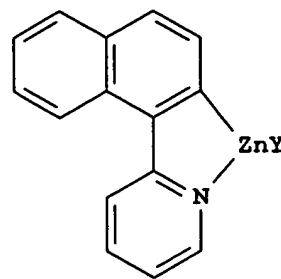
該碳原子可為 sp^2 或 sp^3 碳。方便地，R可為一種包括芳環及芳香性或非芳香性之雜環之材料。令人期望地，該雜環可包括用於與金屬配位之氮。包含配位子R且可用於該方法之有機鋅錯合物的若干實例包括：



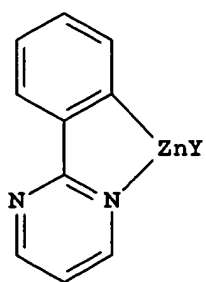
1a



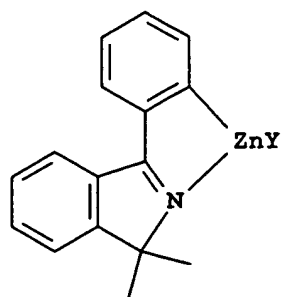
1b



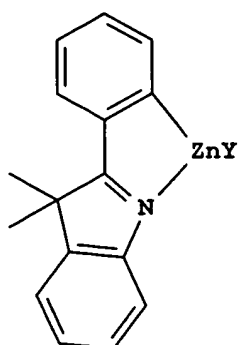
1c



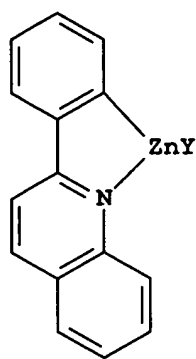
1d



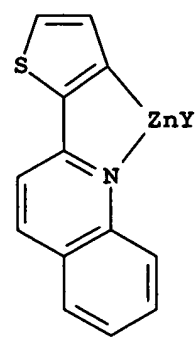
1e



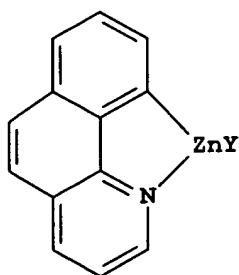
1f



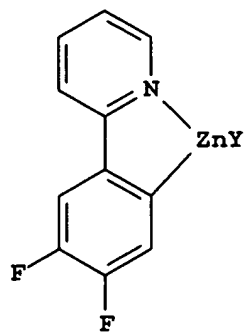
1g



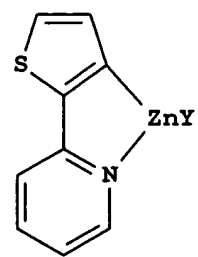
1h



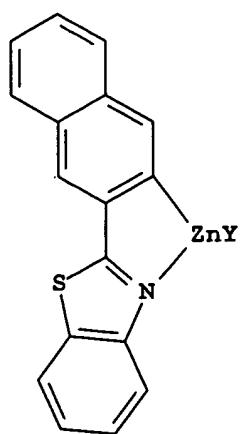
1i



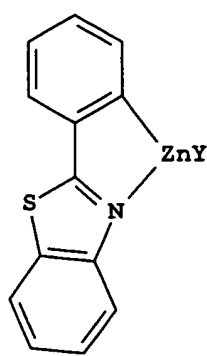
1j



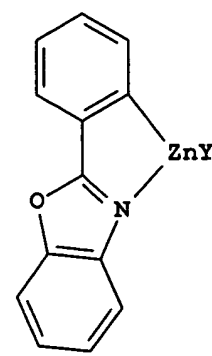
1k



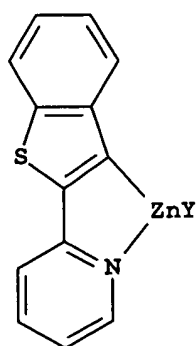
1l



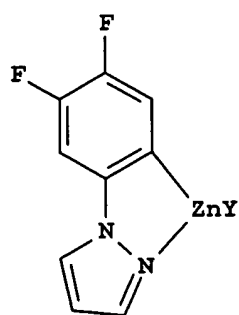
1m



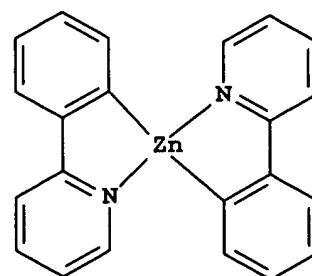
1n



1o



1p



2a

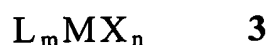
可藉由熟知之方法製備該有機鋅錯合物。例如，烷基鋰化合物、芳基鋰化合物、或者烷基或芳基格利雅試劑可與鋅鹽經由一金屬轉移反應形成所需要之有機鋅錯合物 (Negishi等人, *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 1821)。或者，烷基鹵化物或芳基鹵化物可以經由一種氧化鋅插入反應與金屬鋅反應生成所需要之有機鋅錯合物 (Zhu等人, *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 1445)。

具有一離去基團之金屬錯合物包括原子序數為74至79之過渡元素，即選自由下列各物組成之群：鎢、銻、鐵、銥、與金。方便地，該過渡元素可以為銥 (Ir) 或鉑 (Pt)。

該金屬錯合物可以包含1至6個離去基團，該基團可為能

夠藉由該鋅錯合物之R基團取代之任何基團。離去基團之數目將取決於所選擇金屬之配位狀態(例如Pt, 其較佳地形成平面四方形錯合物, 將容納1至4個離去基團, 而Ir則形成一種八面體錯合物, 將容納1至6個離去基團)且取決於該等離去基團之性質(例如單芽配位、雙芽配位)。該等離去基團可以為單芽配位或者雙芽配位, 且可以為中性的或者具有一-1電荷。該金屬錯合物可包含離去基團之混合物。若有足夠之離去基團可取代至少多於一個之環化金屬的配位子, 則該金屬錯合物尚可包括其他的環化金屬的配位子。具有一-1電荷之有用的離去基團可包括氯化物、溴化物、碘化物、氟化物、乙酸鹽、丙酮基乙酸鹽、三氟甲烷磺酸鹽與甲醇鹽。有用之中性離去基團包含吡啶、二乙基硫化物、二乙醚、二甲基亞砷與四氫呋喃。

該金屬錯合物如式3所表示：



其中：

M表示一個原子序數為74至79之過渡金屬；

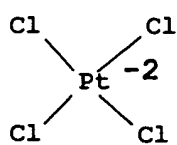
L表示一個環化金屬的配位子；

m為0, 1或者2；

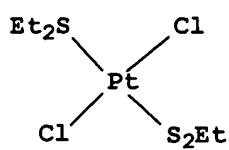
X表示如上所述之離去基團；且

n為1至6, 若n為2或大於2時, 則各個X不必為相同的。例如, 若n為4, 則兩個離去基團可為氯化物且另兩個離去基團可為二乙基硫化物。

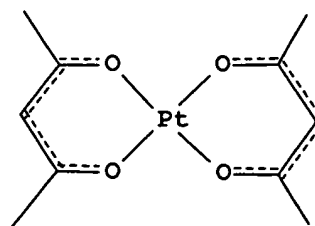
可用於該方法之金屬錯合物的若干實例包含：



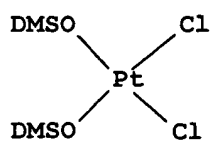
3a



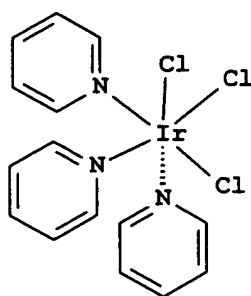
3b



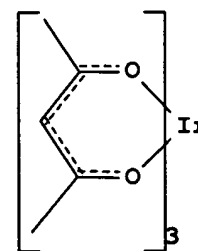
3c



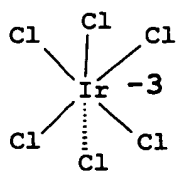
3d



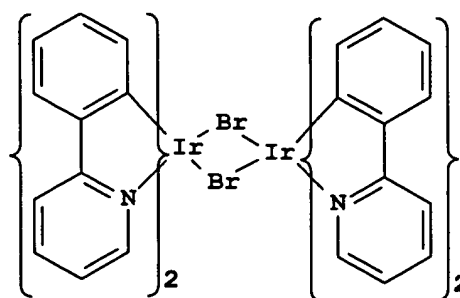
3e



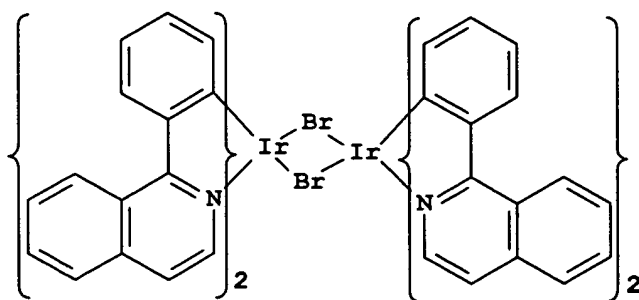
3f



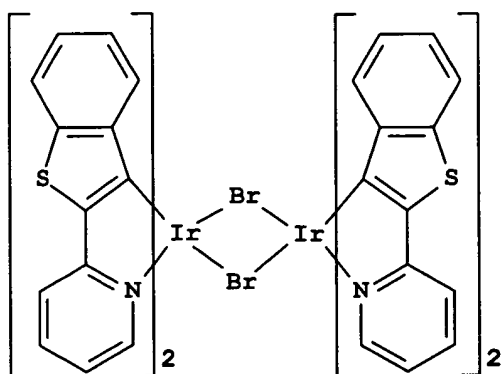
3g



3h



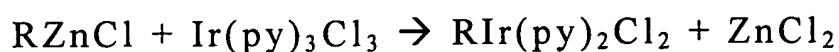
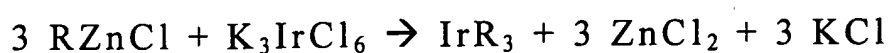
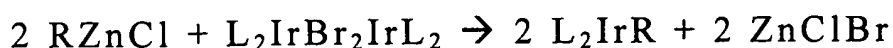
3i

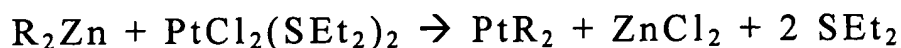
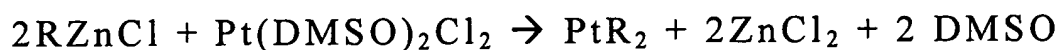


3j

該起始金屬錯合物可藉由已知的方法製備或可自市面上購得。例如，根據文獻之方法，可容易地經由 K_3IrBr_6 或者任何其他類型之鹵化銨鹽與該等相應之環化金屬的配位子進行反應而高產率地製備鹵橋雙環化金屬的銨錯合物，其可參閱 Nonoyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1974, 47, 767-768; S. Sprouse 等人, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6647-6653。

理論上，端視所需要之取代程度，所使用之有機銨錯合物的量相對於按照式3之起始中間金屬錯合物的量可為0.5至3當量。該反應之精確的化學計量將取決於該等原料之性質以及所需要之配位子的取代程度，如該等下列反應實例所示。在某些需要之情形中，可使用過量(>3當量)之有機銨錯合物以驅使該反應完成。取代反應之代表性實例如下所列，但並非對其限制。

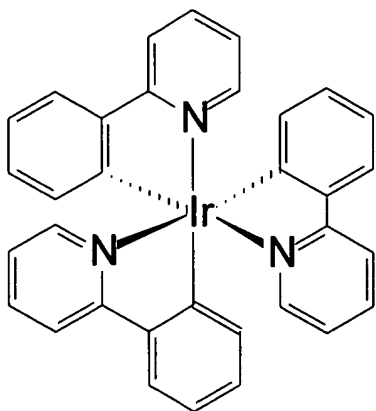




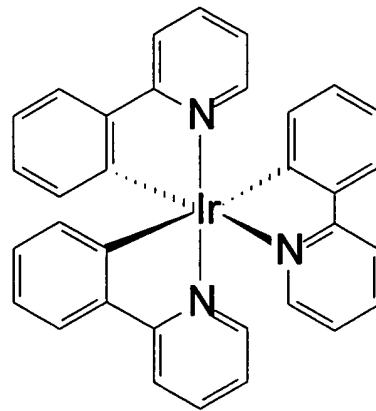
在該等上述反應條件下，形成該環化金屬的錯合物所需之溫度可在一般為0°C至室溫或更高溫度之寬範圍內調節。該等溫度要求受到式1、2與3中所述取代基之性質、上述所示之反應類型及其他因素的控制。應當在一乾燥的惰性氣氛(例如氮氣、氬氣)下實施該反應。

可在一溶劑中方便地實施該反應以降低該混合物之黏度。該溶劑為一種非質子性有機溶劑並且為可在該反應期間被蒸發掉之溶劑，或者該溶劑可殘留。適宜地，該溶劑可以為醚(例如二乙醚、四氫呋喃)、烷基鹵化物(例如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷)、極性非質子性溶劑(例如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基亞砜)、酮(例如丙酮、甲基乙基酮)、或腈(例如乙腈)。方便地，該溶劑為四氫呋喃、二氯甲烷、或此兩種溶劑之混合物。該溶劑應當基本上不含水(例如Aldrich無水四氫呋喃，經保證含小於0.005%的水)。該反應混合物在開始係非均相的，且要求攪拌。

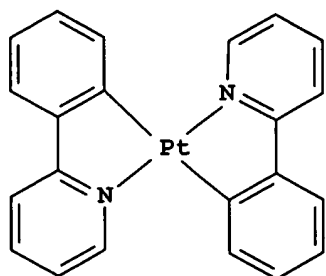
藉由本發明所生產之該類型的環化金屬的錯合物可以具有各種異構體形式。例如，三-(2-(苯基)吡啶錯合)N,C^{2'})鉍(III)可以具有兩種異構體形式，面式異構體與經式異構體，且雙-(2-(苯基)吡啶錯合)N,C^{2'})鉑(II)可以具有順式與反式異構體。



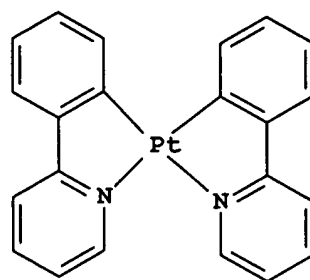
面式



經式



反式



順式

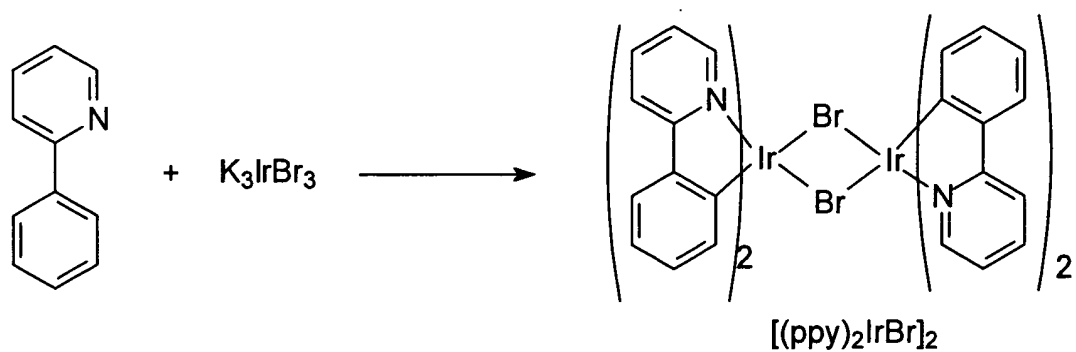
本發明能夠良好地控制異構體之形成，且在可能存在兩個或多個異構體之情形下常製得單個異構體。有時，形成一種與該反應中製得之異構體不同的異構體係令人期望的。因此，本發明可採用用於互換異構體之方法，例如上述 Tamayo 等人所述。

環化金屬的錯合物之合成

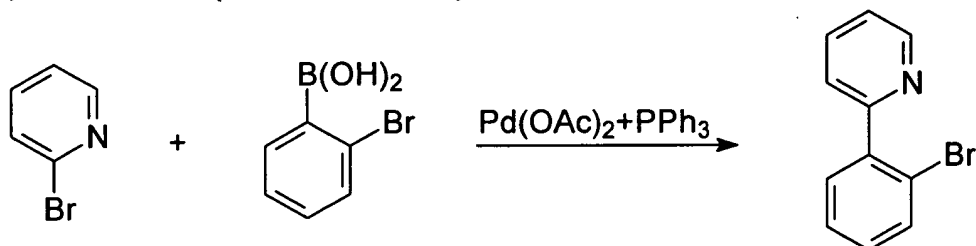
該全部環化金屬的錯合物之合成方案係在該等如下製備經式 $-(ppy)_3Ir$ 與經式 $-(piq)Ir(ppy)_2$ 之步驟中舉例說明。本發明係集中在步驟 3，但瞭解用於合成該等環化金屬的錯合物之一些其他步驟係有用的。

經式 $-(ppy)_3Ir$ 之製備

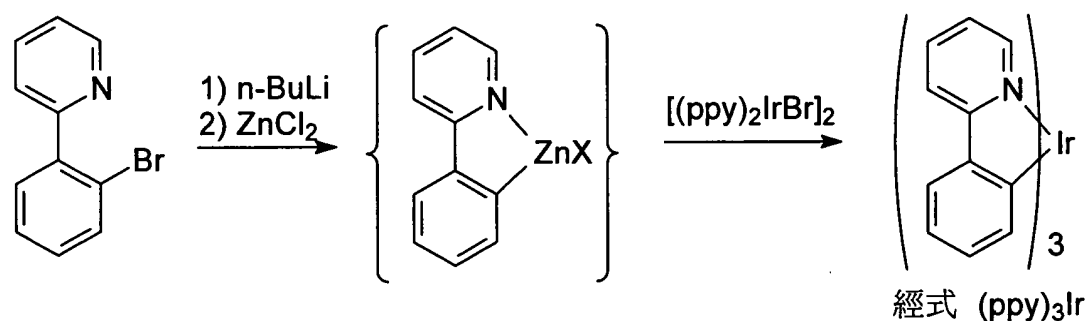
步驟 1： $(ppy)_2Ir(\mu-Br)_2Ir(ppy)_2$ 之製備



步驟 2：2-(2-溴代苯基)吡啶之製備



步驟 3：經式 $-(ppy)_3Ir$ 之製備

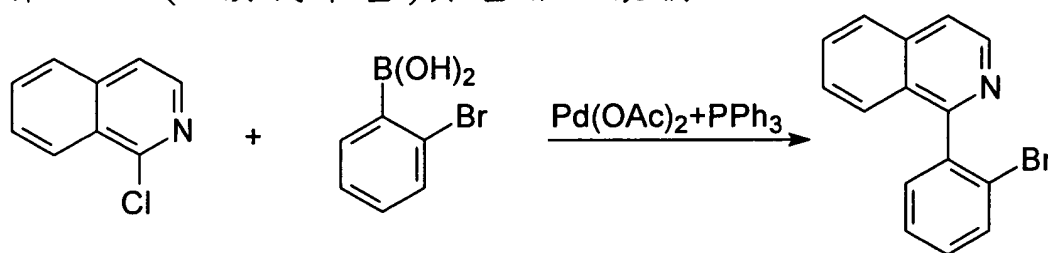


該方法以有機鋅錯合物與該金屬錯合物反應形成該有機金屬之環化金屬的錯合物(在該情形中為經式 $-(ppy)_3Ir$)為中心。有機鋅錯合物(在該情形中為 2-苯基吡啶錯合 $-N, C^{2'}$ -鋅(II))之形成可以藉由步驟 3 中鹵化鋅與有機鋰化合物(其可藉由熟知之方法製備，且在某些情形中可自市面上購得)或與格利雅試劑(其可藉由熟習此項技術者已知之方法製備)反應得到。一另外之步驟為將具有一離去基團之可用的金屬錯合物轉化為一適當之錯合物(在該情形中為 $(ppy)_2Ir(\mu-Br)_2Ir(ppy)_2$)，但該步驟並非在所有情形中都係必需的。可將該有機金屬之環化金屬的錯合物轉化為一個

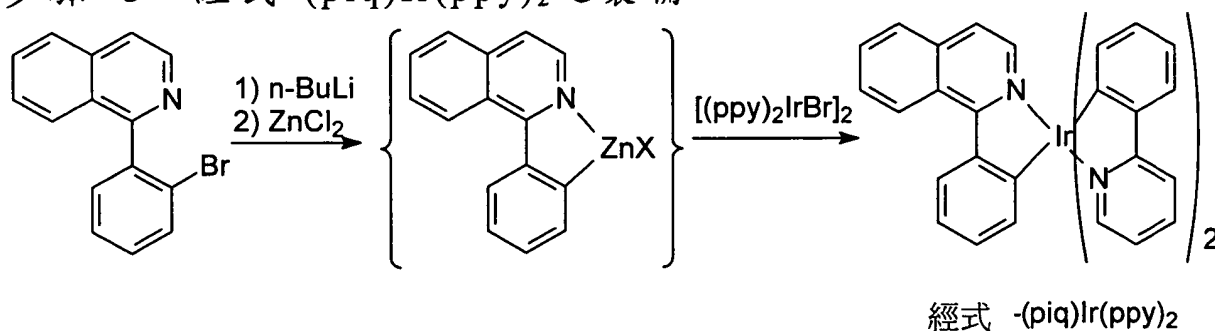
不同之異構體。該等下述方案顯示了對於使用不同但相似之材料的基本方法之一些非限制性變化。為了清楚說明，因此省略了與其他方案中相同之步驟。應瞭解進一步取代係可能的。

經式 $-(\text{piq})\text{Ir}(\text{ppy})_2$ 之製備

步驟 2：1-(2-溴代苯基)異喹啉之製備

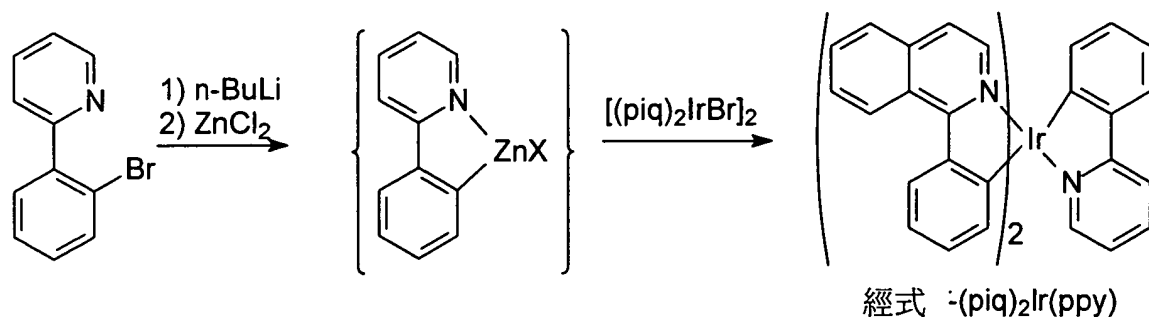


步驟 3：經式 $-(\text{piq})\text{Ir}(\text{ppy})_2$ 之製備

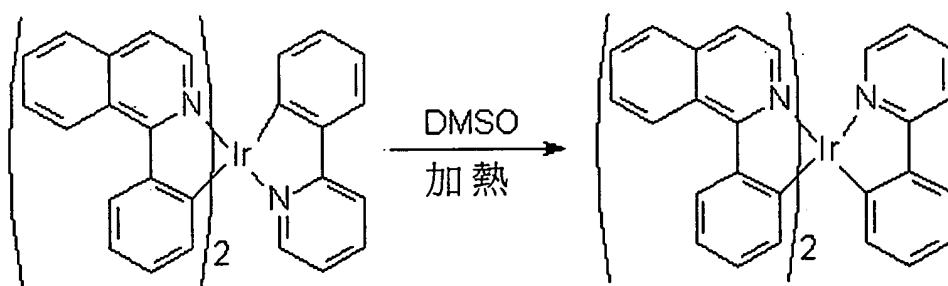


經式 $-(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 與面式 $(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 之製備

步驟 3：經式 $-(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 之製備

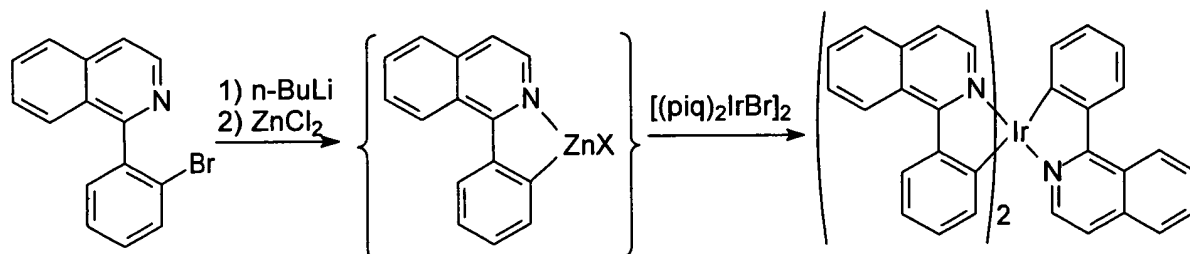


步驟 4：經式 $-(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 至面式 $(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 之異構化

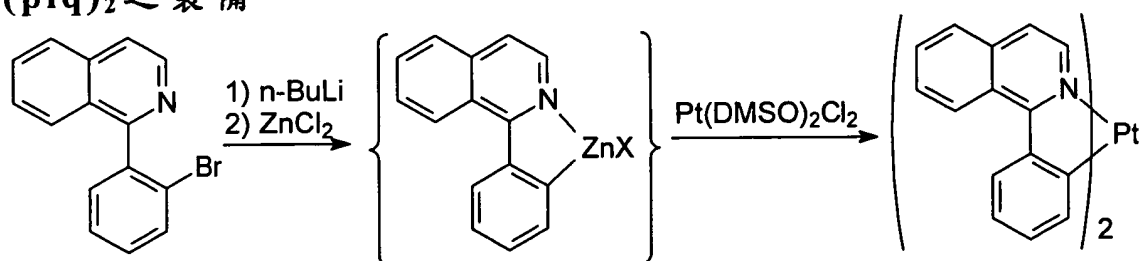
經式 $-(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 面式 $-(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{ppy})$

經式 $-(\text{piq})_3\text{Ir}$ 之製備

步驟 3：經式 $-(\text{piq})_3\text{Ir}$ 之製備

經式 $-(\text{piq})_3\text{Ir}$

$\text{Pt}(\text{piq})_2$ 之製備

 $\text{Pt}(\text{piq})_2$

除非另外特別說明，所使用之術語"基團"、"取代"或"取代基"表示除氫之外的任一基團或自由基。此外，當在本申請案中提及包含一個可取代氫之化合物或基團時，亦希望不僅包括未經取代之形式，而且包括藉由本文中所提及之任何一個或一些取代基團進一步取代之形式，只需該取代基不破壞滿足所期望之效用所必需的性能。適宜地，取代基團可為鹵素或可以經由碳、矽、氧、氮、磷或硫中之一

原子與該分子之其餘部分鍵結。例如，該取代基可以為鹵素諸如氯、溴或氟；硝基；羥基；氰基；羧基；或可被進一步取代之基團，諸如烷基，包括直鏈或支鏈之鏈烷基或環烷基，諸如甲基、三氟甲基、乙基、第三丁基、3-(2,4-二-第三戊基苯氧基)丙基、環己基以及十四烷基；烯基，諸如乙烯、2-丁烯；烷氧基，諸如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、2-甲氧基乙氧基、第二丁氧基、己氧基、2-乙基己氧基、十四烷氧基、2-(2,4-二-第三戊基苯氧基)乙氧基以及2-十二烷氧基乙氧基；芳基，諸如苯基、4-第三丁基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基；芳氧基，諸如苯氧基、2-甲基苯氧基、 α -或 β -萘氧基以及4-甲氧基；碳醯胺基，如乙醯胺基、苯甲醯胺基、丁醯胺基、十四烷基醯胺基、 α -(2,4-二-第三戊基-苯氧基)乙醯胺基、 α -(2,4-二-第三戊基苯氧基)丁醯胺基、 α -(3-十五烷基苯氧基)-己醯胺基、 α -(4-羥基-3-第三丁基苯氧基)-十四烷基醯胺基、2-氧代-吡咯烷-1-基、2-氧代-5-十四烷基吡咯烷-1-基、N-甲基十四烷基醯胺基、N-琥珀醯亞胺基、N-鄰苯二甲醯亞胺基、2,5-二氧代-1-噁唑烷基、3-十二烷基-2,5-二氧代-1-咪唑基以及N-乙醯基-N-十二烷基胺基、乙氧基羰基胺基、苯氧基羰基胺基、苄氧基羰基胺基、十六烷氧基羰基胺基、2,4-二-第三丁基苯氧基羰基胺基、苯基羰基胺基、2,5-(二-第三戊基苯基)羰基胺基、對十二烷基-苯基羰基胺基、對甲苯基羰基胺基、N-甲基醯脲基、N,N-二甲基醯脲基、N-甲基-N-十二烷基醯脲基、N-十六烷基醯脲基、N,N-雙十八烷基醯脲基、N,N-二

辛基-N'-乙基醯脲基、N-苯基醯脲基、N,N-二苯基醯脲基、N-苯基-N-對甲苯基醯脲基、N-(間十六烷基苯基)醯脲基、N,N-(2,5-二-第三戊基苯基)-N'-乙基醯脲基以及第三丁基醯脲胺基；磺醯胺基，諸如甲基磺醯胺基、苯磺醯胺基、對甲苯基磺醯胺基、對十二烷基苯磺醯胺基，N-甲基十四烷基磺醯胺基、N,N-二丙基-磺醯胺基胺基、以及十六烷基磺醯胺基；胺磺醯基，如N-甲基胺磺醯基、N-乙基胺磺醯基、N,N-二丙基胺磺醯基、N-十六烷基胺磺醯基、N,N-二甲基胺磺醯基；N-[3-(十二烷氧基)丙基]胺磺醯基、N-[4-(2,4-二-第三戊基苯氧基)丁基]胺磺醯基、N-甲基-N-十四烷基胺磺醯基、以及N-十二烷基胺磺醯基；胺基甲醯基，如N-甲基胺基甲醯基，N,N-二丁基胺基甲醯基、N-十八烷基胺基甲醯基、N-[4-(2,4-二-第三戊基苯氧基)丁基]胺基甲醯基、N-甲基-N-十四烷基胺基甲醯基以及N,N-二辛基胺基甲醯基；醯基，如乙醯基、(2,4-二-第三戊基苯氧基)乙醯基、苯氧基羰基、對十二烷氧基苯氧基羰基、甲氧基羰基、丁氧基羰基、十四烷氧基羰基、乙氧基羰基、苄氧基羰基、3-十五烷氧基羰基以及十二烷氧基羰基；磺醯基，諸如甲氧基磺醯基、辛氧基磺醯基、十四烷氧基磺醯基、2-乙基己氧基磺醯基、苯氧基磺醯基、2,4-二-第三戊基苯氧基磺醯基、甲基磺醯基、辛基磺醯基、2-乙基己基磺醯基、十二烷基磺醯基、十六烷基磺醯基、苯基磺醯基、4-壬基苯基磺醯基以及對甲苯基磺醯基；磺醯氧基，諸如十二烷基磺醯氧基以及十六烷基磺醯氧基；亞磺醯基，諸如

甲基亞磺醯基、辛基亞磺醯基、2-乙基己基亞磺醯基、十二烷基亞磺醯基、十六烷基亞磺醯基、苯基亞磺醯基、4-壬基苯基亞磺醯基以及對甲苯基亞磺醯基；硫基，諸如乙基硫基、辛基硫基、苜基硫基、十四烷基硫基、2-(2,4-二-第三戊基苯氧基)乙基硫基、苯基硫基、2-丁氧基-5-第三辛基苯基硫基以及對甲苯基硫基；醯氧基，諸如乙醯氧基、苯甲醯氧基、十八烷基醯氧基、對十二烷基醯胺基苯甲醯氧基、N-苯基胺基甲醯氧基、N-乙基胺基甲醯氧基以及環己基羧氧基；胺，諸如苯基苯胺基、2-氯苯胺基、二乙胺、十二烷基胺；亞胺基，諸如1-(N-苯基亞胺基)乙基、N-琥珀醯亞胺基或3-苯甲基乙內醯脲基；磷酸酯，諸如二甲基磷酸酯與乙基丁基磷酸酯；亞磷酸酯，諸如亞磷酸二乙酯與亞磷酸二己酯；雜環基，雜環氧基或雜環硫基，其各自可被取代且各自含由碳原子及至少一個選自氧、氮與硫之雜原子組成之3至7員雜環，諸如2-咪喃基、2-噻吩基、2-苯并咪唑氧基或2-苯并噻唑基；四級銨，諸如三乙基銨；以及甲矽烷氧基，諸如三甲基甲矽烷氧基。

若需要，該等取代基本身可以進一步地被上述取代基團取代一次或多次。熟習此項技術者可以選擇所採用之特定取代基以獲得滿足特定應用所需要之令人期望的性能，且該等特定取代基可以包括例如疏水基團、增溶基團、保護基團以及釋出或可釋出基團。當分子可以具有兩個或更多個取代基時，該等取代基可相互連接在一起形成一個環，除非另外指定，所形成之環係諸如一個稠環。一般地，該

等上述基團與其取代基可以包括具有多達48個碳原子、一般為1至36個碳原子以及一般少於24個碳原子之取代基，但端視所選擇之特定取代基，更大之數目係可能的。

實例

2-(2-溴代苯基)吡啶之製備。將2-溴代吡啶(4.8 mL, 49 mmol)、2-溴代苯基硼酸(9.85 g, 49 mmol)、三苯基膦(1.09g, 4.17 mmol)與乙二醇二甲醚(55 mL)加入一250 mL燒瓶中。形成一均勻溶液。向該溶液中加入2 M K_2CO_3 (60 mL, 120 mmol)。藉由氮氣吹洗該混合物，然後加入 $Pd(OAc)_2$ (0.24 g, 1 mmol)。將該混合物回流5小時然後冷卻至室溫。將該反應混合物轉移入一分液漏斗中，分離並保留該有機層。使用乙酸乙酯(EtOAc)(4 x 100 mL)萃取該液相。藉由水(200 mL)與鹽水(200 mL)沖洗該等混合之有機層，並在 $MgSO_4$ 上乾燥。過濾並蒸發得到一深褐色油狀物，並在含 CH_2Cl_2 :庚烷=2:1與 CH_2Cl_2 之矽膠上藉由層析法將其純化，得到一種淺黃色油狀物，7.57 g, 65%。

1-(2-溴代苯基)異喹啉之製備。使用如上所述之相同方法以1-氯代異喹啉為起始原料合成該化合物。在含 CH_2Cl_2 -EtOAc = 97:3之矽膠上藉由層析法純化該化合物，為85.7%。

由 K_3IrBr_6 或任何其他鹵化銱鹽以及根據文獻方法(S. Sprouse等人, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6647-6653)之適宜配位子製備 $L_2Ir(\mu-Br)_2IrL_2$ 錯合物。

$[Ir(ppy)_2Br]_2$ 之製備：將溶於2-甲氧基乙醇(150 mL)與水

(50 mL)中的 K_3IrBr_6 (4.44 g, 5.63 mmol)與2-苯基吡啶(2.41 mL, 16.8 mmol)之溶液在氮氣氣氛下回流20小時。將該混合物冷卻至室溫，並藉由過濾以及藉由95%乙醇與丙酮沖洗，在一玻璃熔塊上收集到黃色沈澱。將該粗製產物溶解於400 mL二氯甲烷中並過濾。濃縮該濾液並分兩部分加入甲苯(125 mL)與己烷(50 mL)。其最終容積為約250 mL。在冷卻至室溫後，藉由過濾收集該黃色沈澱並使用甲苯與庚烷沖洗，然後乾燥。所得之產物為亮黃色粉末，2.66g, 81%。

經式 $-(ppy)_3Ir$ 之製備。代表性方法。使用乾冰-丙酮浴冷卻溶於THF(10 mL)中之2-(2-溴代苯基)吡啶(0.48 g, 2 mmol)溶液，經由一注射器向此溶液中逐滴加入正丁基鋰之己烷溶液(1.3 mL, 1.6 M, 2.08 mmol, Aldrich)。將該反應混合物在 $-78^\circ C$ 下攪拌30分鐘後，經由一注射器緩慢加入 $ZnCl_2$ 之醚溶液(2 mL, 1.0 M, 2 mmol, Aldrich)。移除該冷卻浴並將該反應混合物加溫至大約 $0^\circ C$ 至室溫。向該反應混合物中一次性加入該溴化物橋聯二聚物 $[Ir(ppy)_2Br]_2$ (0.58 g, 0.5 mmol)並攪拌該混合物30分鐘。加入二氯甲烷(10 mL)以使該反應加速。在室溫下攪拌大約1小時後，將該混合物轉移入一單頸燒瓶中，並使用二氯甲烷將剩餘之黃色沈澱沖洗至該燒瓶中。蒸發該溶劑並將該殘餘物溶解於二氯甲烷中，並在含二氯甲烷的矽膠上藉由快速層析法純化。所得之產物為異構純經式 $-(ppy)_3Ir$, 0.51 g, 78%。

混合之三-環化金屬的銻錯合物，經式 $-(ppy)_2Ir(piq)$ 之製備。代表性方法。使用乾冰-丙酮浴將溶於無水THF(15 mL,

Aldrich)之1-(2-溴代苯基)異喹啉(1.02 g, 3.59 mmol)的溶液冷卻至 -78°C ，經由一注射器向此溶液中逐滴加入正丁基鋰之己烷溶液(2.24 mL, 1.6 M, 3.6 mmol, Aldrich)。將該混合物在 -78°C 下攪拌30分鐘後，經由一注射器緩慢加入 ZnCl_2 之醚溶液(3.6 mL, 1.0 M, 3.6 mmol, Aldrich)。移除該冷卻浴並將該反應混合物加溫到 0°C 至室溫之間。向該反應混合物中一次性加入該溴化物橋聯二聚物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Br}]_2$ (1.04 g, 0.9 mmol)。加入二氯甲烷(20 mL)以加速該反應。在室溫下攪拌3小時之後，使用5 mL 甲醇淬滅任何剩餘之有機鋅試劑。將該混合物倒入水(100 mL)中並使用二氯甲烷萃取(3 x 100 mL)。使用水(2 x 100 mL)與鹽水(200 mL)沖洗該等有機層並在 MgSO_4 上乾燥。過濾後，蒸發該等溶劑並使用甲醇(50 mL)處理該等粗製原料，然後藉由過濾收集該產物並使用甲醇沖洗(50 mL)，得到橙黃色固體，經HPLC分析測得其異構體純度 $>98\%$ ，1.03 g, 81%。

可將根據本發明所合成之有機金屬之環化金屬的錯合物混合到OLED裝置之發光層中。

在本說明書中所引用之專利案及其他公開案之全部內容係以引用的方式併入本文中。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種用於形成有機金屬之環化金屬的錯合物之方法，其包括如下步驟：在非質子性有機溶劑中，一需要之有機配位子之有機鋅錯合物與一具有離去基團之原子序數為74至79的元素金屬錯合物進行反應。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

RZ_nY 1

R_2Z_n 2

L_mMX_n 3

99年3月5日 修正
補充

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93137510

※ 申請日期：93.12.3

※IPC 分類：C07F15/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

有機金屬之環化金屬的過渡金屬錯合物之合成

SYNTHESIS FOR ORGANOMETALLIC CYCLOMETALLATED
TRANSITION METAL COMPLEXES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

全球 OLED 科技公司

Global OLED Technology LLC

代表人：(中文/英文)

金周燮

KIM Joo Sup

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德拉瓦州威明頓市橘街 1209 號

1209 Orange Street, Wilmington, Delaware 19801, USA

國籍：(中文/英文)

美國/U.S.A

三、發明人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

胡曉光

HUO, SHOUQUAN

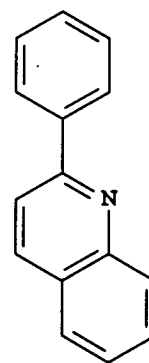
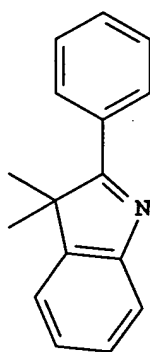
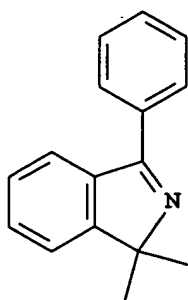
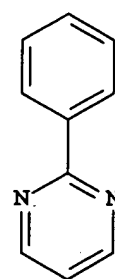
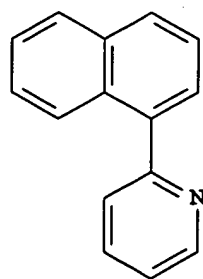
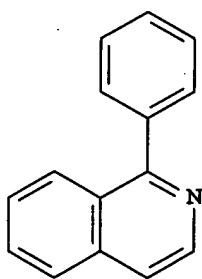
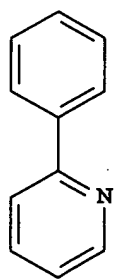
國籍：(中文/英文)

中國大陸/PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

99年10月6日修正本

十、申請專利範圍：

1. 一種用於形成有機金屬之環化金屬的錯合物的方法，其包括如下步驟：在一非質子性有機溶劑中，一需要之有機配位子的有機鋅錯合物與一具有離去基團之原子序數為74至79的元素金屬錯合物進行反應，其中該原子序數74至79之元素為鉑與銥的其中之一。
2. 如請求項1之方法，其中該配位子為一個單陰離子配位子，其可經由 sp^2 碳和雜原子與金屬進行配位。
3. 如請求項2之方法，其中該配位子包含芳環與雜環。
4. 如請求項3之方法，其中該雜環包含用於與該金屬錯合物之金屬進行配位之氮原子。
5. 如請求項4之方法，其中該配位子包含選自如下化合物之至少一個：



6. 如請求項1之方法，其中該溶劑包括醚、烷基鹵化物、極

- 性非質子性溶劑、或腈。
7. 如請求項6之方法，其中該溶劑包括四氫呋喃、二氯甲烷、或此二者之混合物。
 8. 如請求項6之方法，其中該溶劑基本上不含水。
 9. 如請求項1之方法，其中該金屬錯合物包含1至6個離去基團。
 10. 如請求項9之方法，其中該等離去基團之一個或多個為單芽配位。
 11. 如請求項9之方法，其中該等離去基團之一個或多個為雙芽配位。
 12. 如請求項9之方法，其中該等離去基團之一個或多個為中性。
 13. 如請求項12之方法，其中該等離去基團包含吡啶、二乙基硫化物、二乙醚、二甲基亞砷或四氫呋喃。
 14. 如請求項9之方法，其中該等離去基團之一個或多個具有一-1電荷。
 15. 如請求項14之方法，其中該等離去基團包含氯化物、溴化物、碘化物、氟化物、乙酸鹽、丙酮基乙酸鹽、三氟甲烷磺酸鹽、或甲醇鹽。
 16. 如請求項1之方法，其中該有機鋅錯合物係由鋅鹽與有機鋰化合物所形成。
 17. 如請求項1之方法，其中該有機鋅錯合物係由鋅鹽與格利雅試劑所形成。
 18. 如請求項1之方法，其中該有機鋅錯合物係由元素鋅與有

機鹵化物所形成。

19. 如請求項1之方法，其中該反應係在室溫或更高溫度下實施。
20. 如請求項1之方法，其中該反應係在惰性氣氛下實施。
21. 如請求項1之方法，其中一隨後之步驟將所得之異構體轉化為一種不同之異構體。
22. 如請求項21之方法，其中該轉化係藉由熱或輻射實現。
23. 如請求項1之方法，其中該有機鋅錯合物如式1或2所表示：



其中Y為一個陰離子以及R為一個可經由碳原子和雜原子與金屬進行配位之單陰離子配位子。

24. 如請求項1之方法，其中該原子序數為74至79的元素金屬錯合物如式3所表示：



其中：

M表示一個原子序數為74至79之過渡金屬；

L表示一個環化金屬的配位子；

m為0、1或者2；

各個X表示一種獨立選擇之離去基團；以及

n為1至6。