



(21)申請案號：105141737

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 16 日

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

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(71)申請人：財團法人工業技術研究院(中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：林晉聲 LIN, JIN SHENG (TW)；劉嘉倫 LIOU, JIA LUN (TW)；鄭詠蓁 CHENG, YUNG CHEN (TW)；張孟浩 CHANG, MENG HAO (TW)；古俊能 KU, CHUN NENG (TW)；黃邦齊 HUANG, PANG CHI (TW)；曾美榕 TSENG, MEI RURNG (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

(56)參考文獻：

TW 201446775A

CN 102449107A

CN 102911211A

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 45 頁

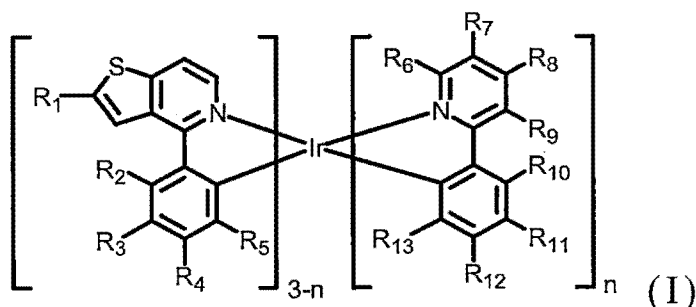
(54)名稱

有機金屬錯合物及包含其之有機發光二極體

ORGANIC METAL COMPLEXES AND ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES COMPRISING THE SAME

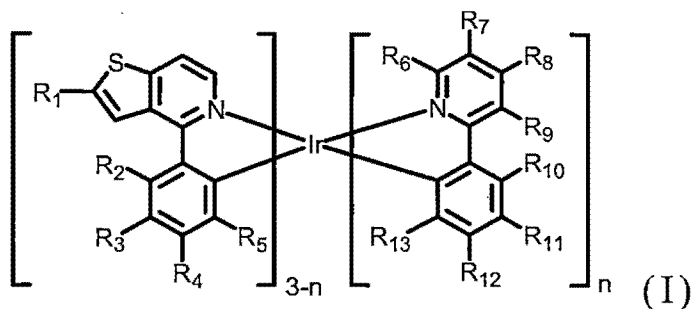
(57)摘要

本揭露提供一種有機金屬錯合物。該有機金屬錯合物具有下列化學式(I)：



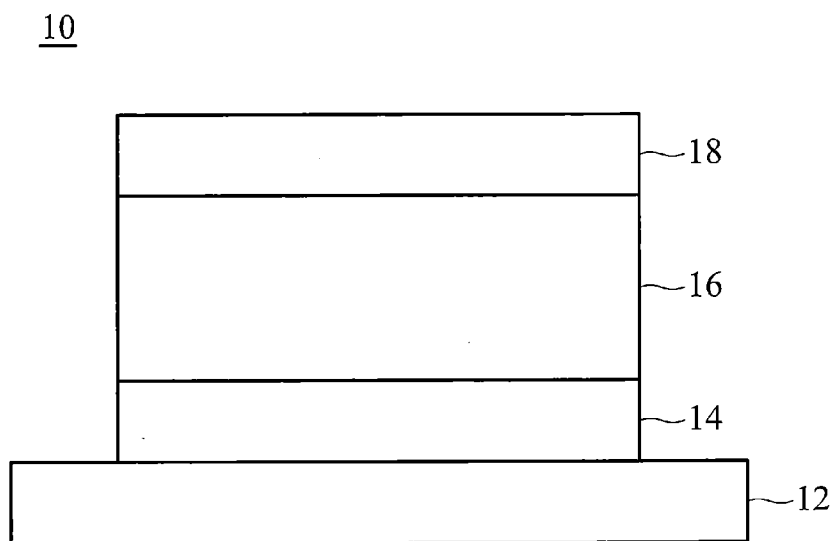
其中， $R_1$  係為氫、鹵素基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基、胺基、 $C_2$ - $C_6$  烯基、 $C_2$ - $C_6$  炔基、 $C_5$ - $C_{10}$  環烷基、 $C_3$ - $C_{12}$  雜芳基或  $C_6$ - $C_{12}$  芳香基， $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及  $R_5$  係各自獨立地為氫、鹵素基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  氟烷基、或兩相鄰的  $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及  $R_5$  與各自鍵結的碳原子可構成一芳香基、或環烷基， $R_6$ - $R_{13}$  係各自獨立地為氫、鹵素基、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  氟烷基、或兩相鄰的  $R_6$ - $R_{13}$  與各自鍵結的碳原子可構成一芳香基、或環烷基， $n=1$  或  $2$ 。本揭露另提供一種包含上述有機金屬錯合物之有機發光二極體。

An organic metal complex is provided. The organic metal complex has the following formula (I):



wherein  $R^1$  can be hydrogen, halogen,  $C_{1-12}$  alkyl group,  $C_{1-12}$  alkoxy group, amine,  $C_{2-6}$  alkenyl group,  $C_{2-6}$  alkynyl group,  $C_{5-10}$  cycloalkyl group,  $C_{3-12}$  heteroaryl group, or  $C_{6-12}$  aryl group;  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , and  $R^5$  are independent and can be hydrogen, halogen,  $C_{1-12}$  alkyl group,  $C_{1-12}$  alkoxy group,  $C_{1-12}$  fluoroalkyl group, or two adjacent  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , and  $R^5$  are optionally combined with the carbon atoms which they are attached thereto, to form a cycloalkyl group, or aryl group;  $R^6$ - $R^{13}$  are independent and can be hydrogen, halogen,  $C_{1-12}$  alkyl group,  $C_{1-12}$  fluoroalkyl group, or two adjacent  $R^6$ - $R^{13}$  are optionally combined with the carbon atoms which they are attached thereto, to form a cycloalkyl group, or aryl group and  $n$  is 1 or 2. An organic light emitting diode including the organic metal complex is also provided.

指定代表圖：



符號簡單說明：

10 . . . 有機發光裝置

12 . . . 基底

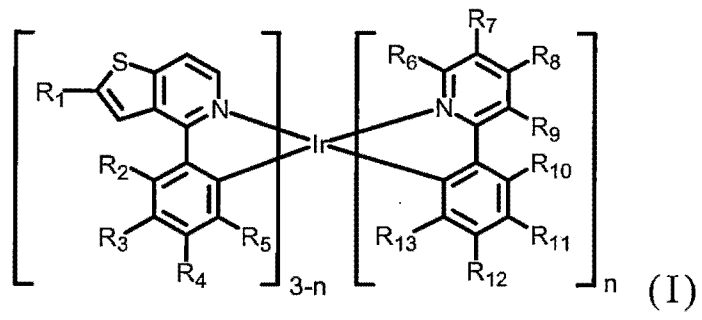
14 . . . 下電極

16 . . . 有機發光單元

18 . . . 上電極

第 1 圖

特徵化學式：



## 發明摘要

※ 申請案號：105141737

*G07F 15/00* (2006.01)

*G09K 11/06* (2006.01)

※ 申請日：105/12/16

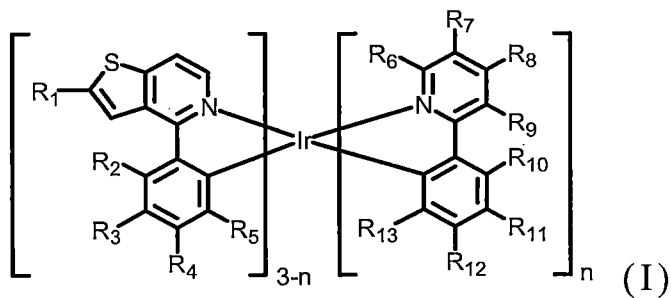
※ IPC 分類：*H01L 51/50* (2006.01)

【發明名稱】 有機金屬錯合物及包含其之有機發光二極體

Organic metal complexes and organic light emitting diodes comprising the same

【中文】

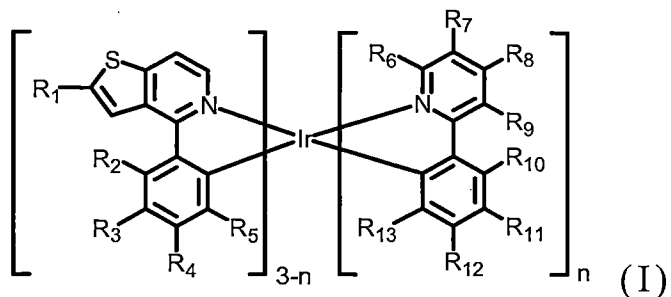
本揭露提供一種有機金屬錯合物。該有機金屬錯合物具有下列化學式(I)：



其中， $R_1$ 係為氫、鹵素基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷氧基、胺基、 $C_2$ - $C_6$ 烯基、 $C_2$ - $C_6$ 炔基、 $C_5$ - $C_{10}$ 環烷基、 $C_3$ - $C_{12}$ 雜芳基或 $C_6$ - $C_{12}$ 芳香基， $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及 $R_5$ 係各自獨立地為氫、鹵素基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ 氟烷基、或兩相鄰的 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及 $R_5$ 與各自鍵結的碳原子可構成一芳香基、或環烷基， $R_6$ - $R_{13}$ 係各自獨立地為氫、鹵素基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ 氟烷基、或兩相鄰的 $R_6$ - $R_{13}$ 與各自鍵結的碳原子可構成一芳香基、或環烷基， $n=1$ 或2。本揭露另提供一種包含上述有機金屬錯合物之有機發光二極體。

## 【英文】

An organic metal complex is provided. The organic metal complex has the following formula (I):



wherein  $R^1$  can be hydrogen, halogen,  $C_{1-12}$  alkyl group,  $C_{1-12}$  alkoxy group, amine,  $C_{2-6}$  alkenyl group,  $C_{2-6}$  alkynyl group,  $C_{5-10}$  cycloalkyl group,  $C_{3-12}$  heteroaryl group, or  $C_{6-12}$  aryl group;  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , and  $R^5$  are independent and can be hydrogen, halogen,  $C_{1-12}$  alkyl group,  $C_{1-12}$  alkoxy group,  $C_{1-12}$  fluoroalkyl group, or two adjacent  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , and  $R^5$  are optionally combined with the carbon atoms which they are attached thereto, to form a cycloalkyl group, or aryl group;  $R^6$ - $R^{13}$  are independent and can be hydrogen, halogen,  $C_{1-12}$  alkyl group,  $C_{1-12}$  fluoroalkyl group, or two adjacent  $R^6$ - $R^{13}$  are optionally combined with the carbon atoms which they are attached thereto, to form a cycloalkyl group, or aryl group and  $n$  is 1 or 2. An organic light emitting diode including the organic metal complex is also provided.

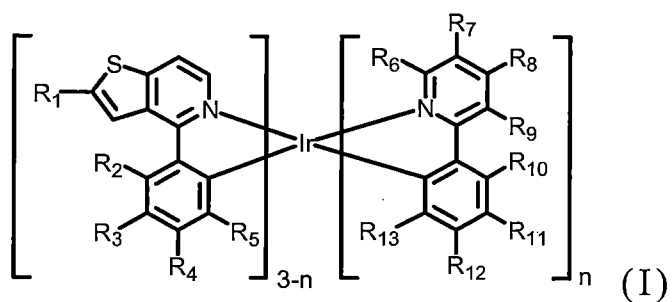
## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 10 有機發光裝置；
- 12 基底；
- 14 下電極；
- 16 有機發光單元；
- 18 上電極。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

**【發明名稱】** 有機金屬錯合物及包含其之有機發光二極體

Organic metal complexes and organic light emitting diodes comprising the same

**【技術領域】**

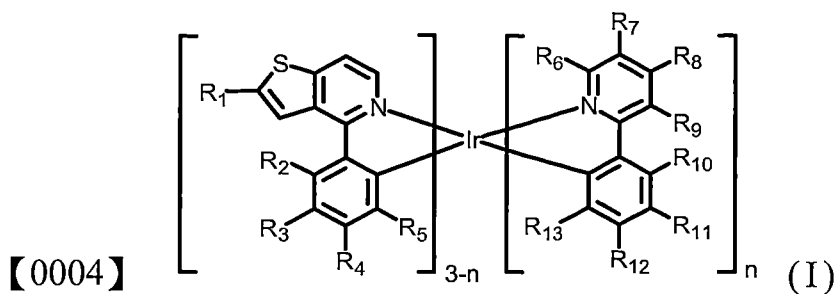
**【0001】** 本發明係有關於一種有機金屬錯合物及包含其之有機發光二極體。

**【先前技術】**

**【0002】** 有機發光二極體(Organic Light Emitting Diode, OLED)有輕薄、自發光、低消耗功率、不需背光源、無視角限制及高反應速率等優良特性，已被視為平面顯示器或是照明產業的明日之星。現今OLED元件逐步採用較高發光效率的磷光材料作為摻質(dopant)，因此，除了需要搭配適合且能階相當的主發光體材料(host)之外，磷光發光材料的設計也逐漸受到重視，其中藍色磷光發光材料需要有較大的能階差值(energy gap,  $E_g$ )，符合條件的分子須有特殊的配位基系統，另外，還必須考慮磷光發光材料所具備的熱穩定性。

**【發明內容】**

**【0003】** 根據本發明的一實施例，一種有機金屬錯合物(organic metal complex)。該有機金屬錯合物具有下列化學式(I)所示的化學結構：



【0005】 化學式(I)中，其中， $R_1$ 係為氫、鹵素基、 $C_1-C_{12}$ 烷基、 $C_1-C_{12}$ 烷氧基、胺基、 $C_2-C_6$ 烯基、 $C_2-C_6$ 炔基、 $C_5-C_{10}$ 環烷基、 $C_3-C_{12}$ 雜芳基或 $C_6-C_{12}$ 芳香基， $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及 $R_5$ 係各自獨立地為氫、鹵素基、 $C_1-C_{12}$ 烷基、 $C_1-C_{12}$ 氟烷基、或兩相鄰的 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及 $R_5$ 與各自鍵結的碳原子可構成一芳香基、或環烷基， $R_6-R_{13}$ 係各自獨立地為氫、鹵素基、 $C_1-C_6$ 烷基、 $C_1-C_{12}$ 氟烷基、或兩相鄰的 $R_6-R_{13}$ 與各自鍵結的碳原子可構成一芳香基、或環烷基， $n=1$ 或 $2$ 。

【0006】 根據本發明的另一實施例，一種有機發光二極體(organic light emitting diode)。該有機發光二極體包含一基板；一陽極，設置於該基板上；一發光層，設置於該陽極上，其中該發光層包含上述具有化學式(I)之有機金屬錯合物；以及一陰極，設置於該發光層上。

【0007】 為讓本發明之上述目的、特徵及優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，並配合所附的圖式，作詳細說明如下。

#### 【圖式簡單說明】

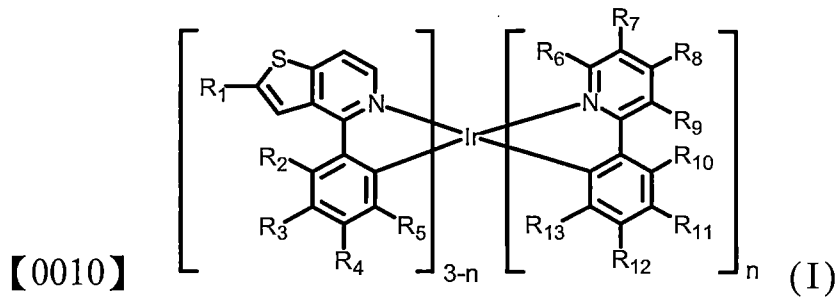
#### 【0008】

第 1 圖係根據本發明的一實施例所樹脂一種有機發光二極體的剖面示意圖。



## 【實施方式】

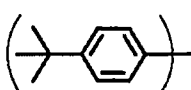
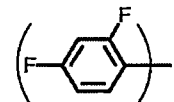
【0009】 根據本發明的一實施例，一種有機金屬錯合物，具有下列化學式(I)：



【0011】 化學式(I)中，其中， $R_1$ 可為氫、鹵素基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷氧基、胺基、 $C_2$ - $C_6$ 烯基、 $C_2$ - $C_6$ 炔基、 $C_5$ - $C_{10}$ 環烷基、 $C_3$ - $C_{12}$ 雜芳基或 $C_6$ - $C_{12}$ 芳香基， $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及 $R_5$ 可各自獨立地為氫、鹵素基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ 氟烷基、或兩相鄰的 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及 $R_5$ 與各自鍵結的碳原子可構成一芳香基、或環烷基， $R_6$ - $R_{13}$ 可各自獨立地為氫、鹵素基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ 氟烷基、或兩相鄰的 $R_6$ - $R_{13}$ 與各自鍵結的碳原子可構成一芳香基、或環烷基， $n=1$ 或 $2$ 。

【0012】 在部分實施例中， $R_1$ 可為氫、氟、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、戊基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、戊氧基、己氧基、有取代或無取代之苯基(phenyl)、有取代或無取代之聯苯基(biphenyl)、有取代或無取代之吡啶基(pyridyl)、有取代或無取代之呋喃基(furyl)、有取代或無取代之咪唑基(carbazole)、有取代或無取代之萘基(naphthyl)、有取代或無取代之蒽基(anthryl)、有取代或無取代之菲基(phenanthrenyl)、有取代或無取代之咪唑基(imidazolyl)、有取代或無取代之噻啶基

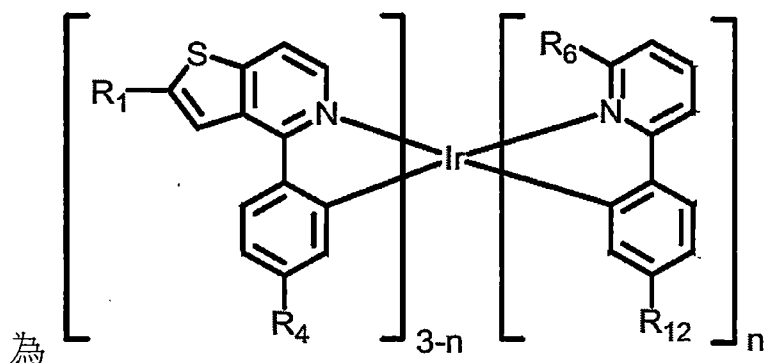
(pyrimidinyl)、有取代或無取代之奎啉基(quinolinyl)、有取代或無取代之吲哚基(indolyl)，或有取代或無取代之噻唑基(thiazolyl)。

【0013】 在部分實施例中， $R_1$ 可為  或  。

【0014】 在部分實施例中， $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及 $R_5$ 可各自獨立地為氫、氟、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、叔丁基、戊基、己基、氟甲基、氟乙基、或氟丙基或 $R^3$ 及 $R^4$ 與其各自鍵結的碳原子構成一苯基。

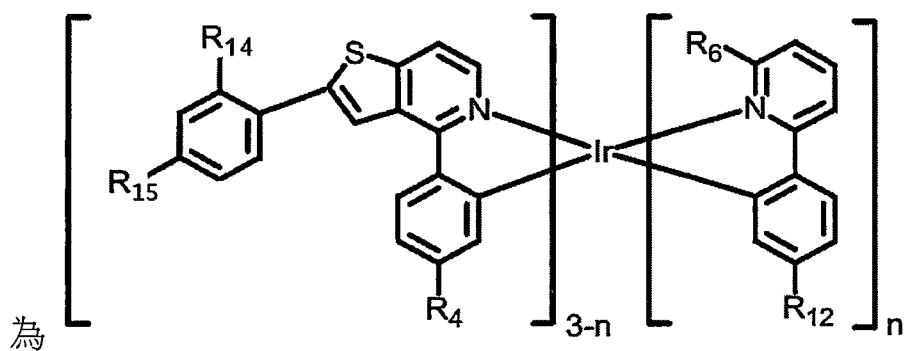
【0015】 在部分實施例中， $R_6$ - $R_{13}$ 係各自獨立地為氫、氟基、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、叔丁基、戊基、己基、氟甲基、氟乙基、或氟丙基、或兩相鄰之 $R^7$ - $R^{12}$ 與其各自鍵結的碳原子構成一苯基。

【0016】 根據本發明的一些實施例，該有機金屬錯合物可



【0017】 在部分實施例中， $R_1$ 可為氫、氟、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷氧基、有取代或無取代之苯基， $R_4$ 可為氫或 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基， $R_6$ 係為氫或 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基，及 $R_{12}$ 可為氫或 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基， $n=1$ 或 $2$ 。

【0018】 根據本發明的一些實施例，該有機金屬錯合物可

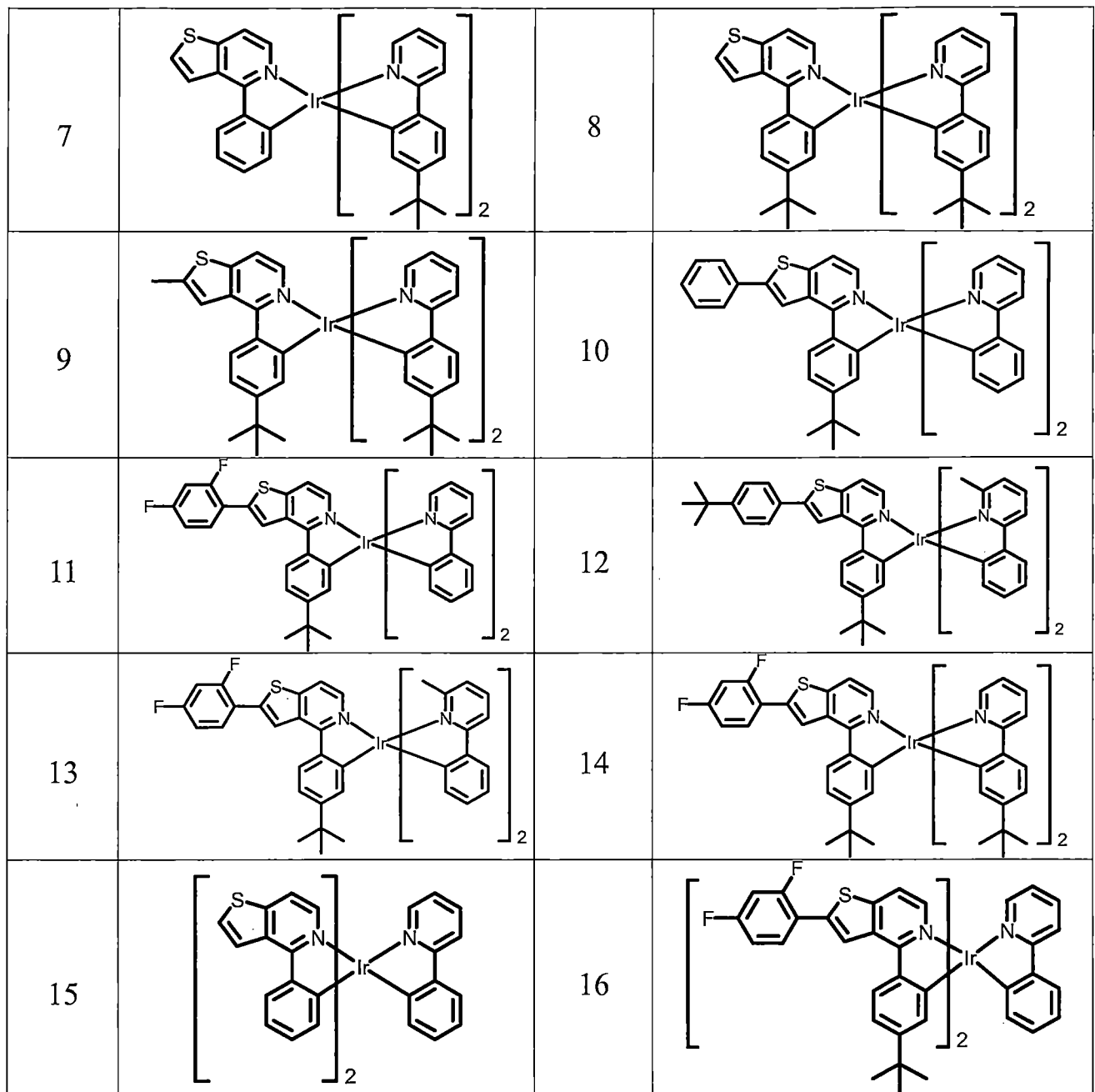


【0019】 在部分實施例中， $R_{14}$ 及 $R_{15}$ 可各自獨立地為氫、氟、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基， $R_4$ 可為氫或 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基， $R_6$ 可為氫或 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基， $R_{12}$ 可為氫或 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基， $n=1$ 或 $2$ 。

【0020】 下表1列舉出本發明一系列實施例所得的具有化學式(I)的有機金屬錯合物，其各自的化學結構均詳列於下表中。

表 1

實施例 編號	化合物結構式	實施例 編號	化合物結構式
1		2	
3		4	
5		6	



【0021】 根據本發明的一實施例所述之一種有機發光二極體(organic light emitting diode, OLED)。請參閱第1圖，係顯示一符合本發明所述之有機發光裝置10之剖面結構示意圖，該有機發光裝置10包括一基底12、一下電極14、一發光單元16及一上電極18。該有機發光裝置10可為上發光、下發光、或雙面發光有機發光裝置。該基底可例如為玻璃、塑膠基板、或半導

體基板。該下電極14及上電極18之材質可例如為鋰、鎂、鈣、鋁、銀、銦、金、鎢、鎳、鉑、銅、銦錫氧化物(ITO)、銦銻氧化物(IZO)、鋅鋁氧化物(AZO)、氧化鋅(ZnO)或其結合，而其形成方式可為熱蒸鍍、濺射或電漿強化式化學氣相沉積方式。此外，該下電極14及上電極18至少一者需具有透光的性質。

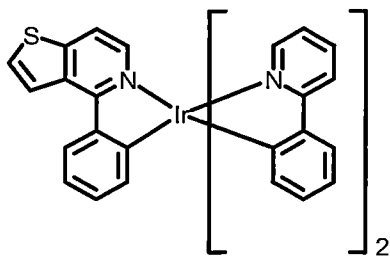
**【0022】** 該發光單元16至少包含一有機發光層，可更包含一電洞注入層、一電洞傳輸層、一電子傳輸層、一電子注入層或其他膜層。值得注意的是，根據本發明較佳實施例，該發光單元16必需包含本發明所述具有式(I)之有機金屬錯合物。換言之，在該發光單元16中，至少有一膜層包含該有機金屬錯合物。

**【0023】** 跟據本發明另一實施例，該有機發光裝置可為一磷光有機發光裝置，而該磷光有機發光裝置之發光單元16具有一有機發光層，該發光層包含一主體(host)材料及一磷光摻雜材料，而該磷光摻雜材料包含本發明所述具有式(I)所示結構之有機金屬錯合物，且該發光層係發出綠光至橘光的範圍。熟悉本技術者可視所使用之有機發光材料及所需之元件特性，將本發明所述之有機金屬錯合物與所需的磷光摻雜材料進行摻雜，並改變所搭配的摻雜物之摻雜量。因此，摻雜物之摻雜量之多寡非關本發明之特徵，非為限制本發明範圍之依據。

**【0024】** 本發明磷光發光材料結構利用金屬中心與配位基之間的穩定鍵結提升熱穩定性質，同時調整金屬錯合物之能階位置，期望利用不同配位基的搭配能達到光色較藍的發光材料並提升PHOLED的元件效率。

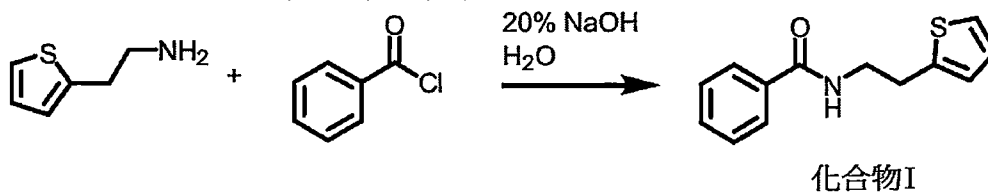
【0025】 實施例 1

【0026】 本發明有機金屬錯合物 A 之合成

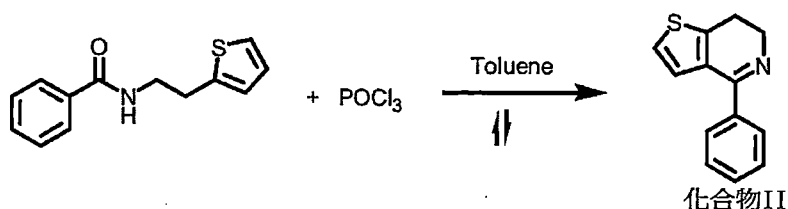


【0027】

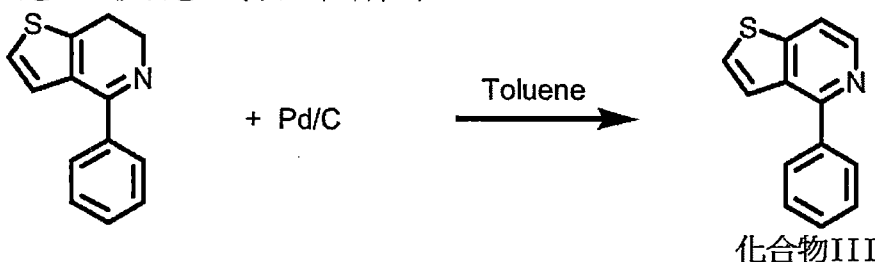
【0028】 提供一雙頸瓶，加入 2-(2-aminoethyl)thiophene (70.9 mmol) 與 40 mL 水，接著，在冰浴條件下緩慢滴入 11 mL 的 Benzoyl chloride (94.7 mmol) 和 45 mL 的 20 % NaOH 水溶液，加完後，繼續反應 12 小時後，接著以磁漏斗過濾並以大量水及正己烷清洗，可得較純的白色粉體（化合物 1），產率為 80 %。上述反應之反應式如下所示：



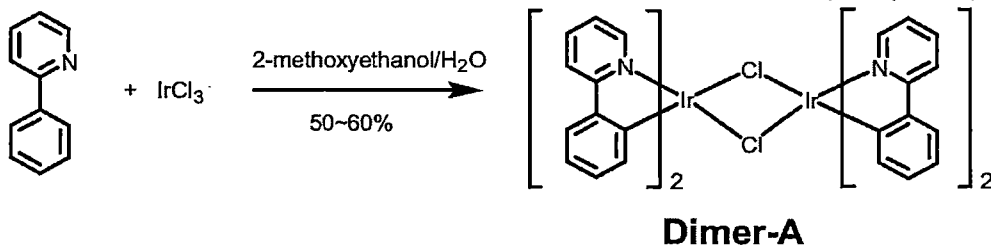
【0029】 接著，將化合物 I (50 mmol) 溶於 50 mL 甲苯後冰浴，再緩慢滴入 POCl<sub>3</sub> (75 mmol)，POCl<sub>3</sub> 加完後移除冰浴，接著，將反應加熱至迴流，反應約兩小時後，在停止攪拌時可觀察到溶液有分層的現象（上層茶色透明液體，下層黑色液體），讓反應逐漸回到約 40 °C 左右，以 NaHCO<sub>3</sub> 中和溶液後再進行 EA/ 水的萃取過程，經由濃縮抽乾後可得油狀物，利用管柱層析方式純化產物 (EA/Hexane = 1/20)，將溶劑抽乾後，以 Hexane 清洗即可得純度 99% 以上的晶體產物 (化合物 II)，產率為 75 %。上述反應之反應式如下所示：



【0030】 接著，將化合物II (50 mmol)溶於100 mL甲苯後冰浴，再加入10 g 10 % Pd/C，在迴流條件下反應兩個小時，以TLC片確認反應完成後，先將Pd/C過濾掉再進行EA/水的萃取過程，經由濃縮抽乾後，同樣的也會得到油狀物，利用管柱層析方式純化產物 (EA/Hexane = 1/20)，將溶劑抽乾後，以Hexane清洗即可得純度99%以上的晶體產物，產率為95%。上述反應之反應式如下所示：

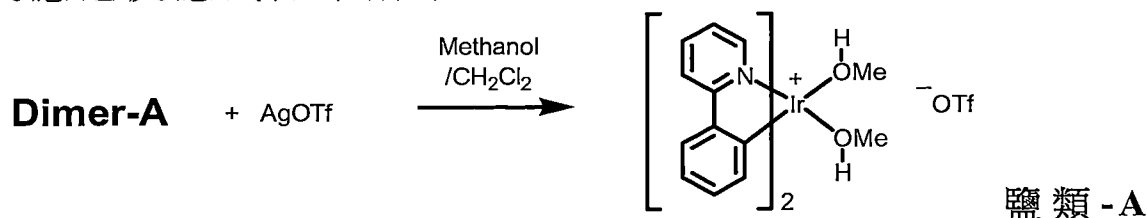


【0031】 接著，在雙頸瓶加入Phenylpyridine (21 mmol)和IrCl<sub>3</sub> (10 mmol)及水:2-methoxy ethanol = 1:3 的比例為溶劑，在氮氣下加熱迴流24小時，將反應回至室溫，加冰水使沈澱析出，再將之過濾並用水和正己烷清洗固體，收集固體並利用真空乾燥，即可獲得Dimer-A。上述反應之反應式如下所示：

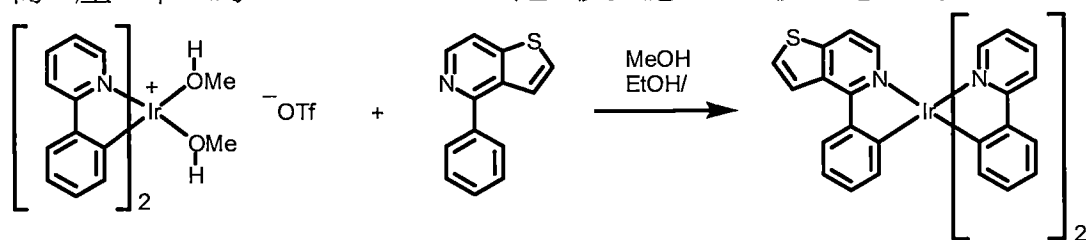


【0032】 接著，分別將Dimer-A (13 mmol)溶於130 ml的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>及AgOTf (28.6 mmol)溶於143 ml的methanol中，並且在氮氣下將AgOTf溶液以針筒加入Dimer-A/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液中，在室

溫下反應12小時，過濾後將溶液濃縮得到固體即為鹽類A。上述反應之反應式如下所示：



【0033】 接著，將鹽類-A(1 mmol)及化合物III (1.5 mmol) 置於反應瓶中，加入10 ml的MeOH/EtOH = 1/1當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氬氣，加熱至90°C後，反應12小時，將反應回至室溫，以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物A，化合物產率為21%。上述反應之反應式如下所示：

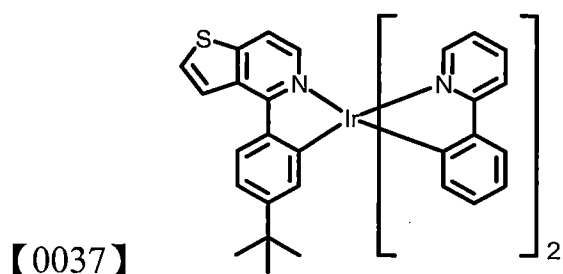


【0034】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物A，所得之光譜資訊如下：<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K): 8.34 (d, 1H), 8.20 (d, 1H), 7.88 (t, 2H), 7.65(d, 2H), 7.61~7.52 (m, 3H), 7.44 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.33 (d, 1H), 7.00~6.79 (m, 11H)。

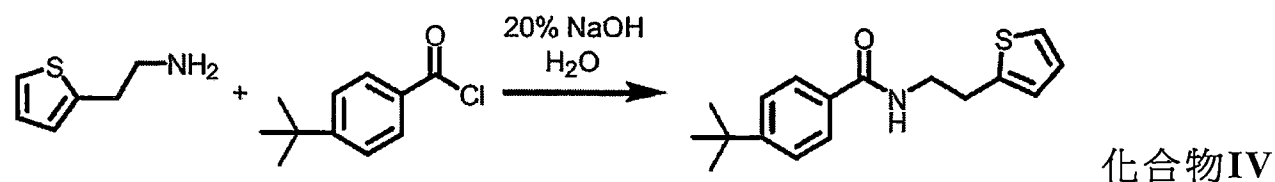
【0035】 實施例2

【0036】 本發明有機金屬錯合物B之合成

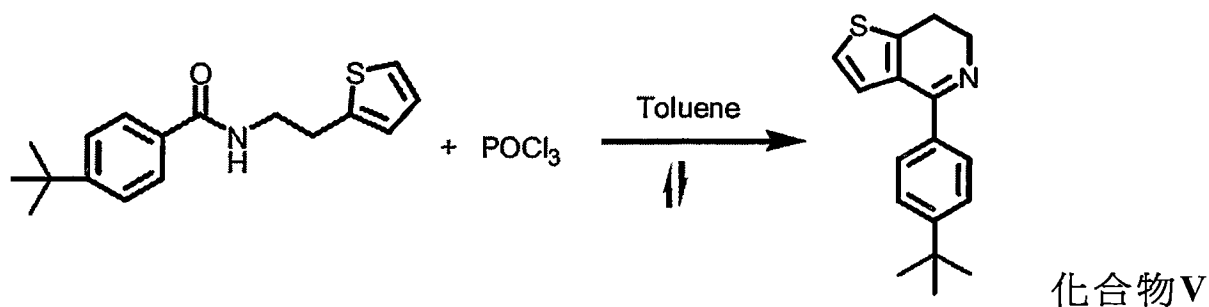




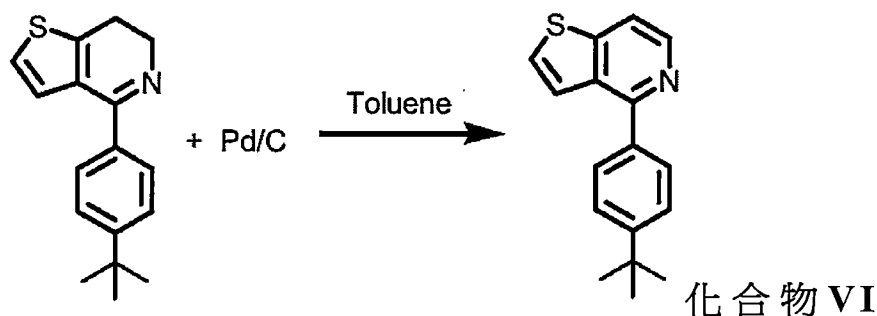
【0038】 提供一雙頸瓶，加入 2-(2-aminoethyl)thiophene (70.9 mmol)與 40 mL水，接著，在冰浴條件下緩慢滴入的 4-tert-Butylbenzoyl chloride (94.7 mmol)和 45 mL的 20 % NaOH 水溶液，加完後，繼續反應 12 小時後，接著以磁漏斗過濾並以大量水及正己烷清洗，可得較純的白色粉體（化合物 IV），產率為 80 %。上述反應之反應式如下所示：



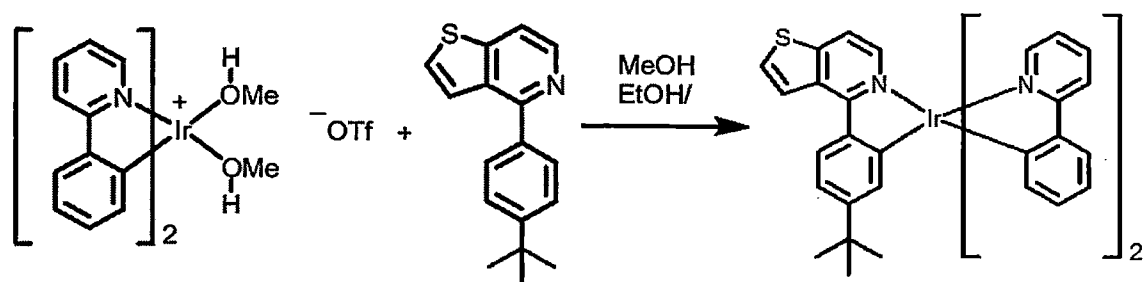
【0039】 接著，將化合物 IV (50 mmol)溶於 50 mL 甲苯後冰浴，再緩慢滴入  $\text{POCl}_3$  (75 mmol)， $\text{POCl}_3$  加完後移除冰浴，接著，將反應加熱至迴流，反應約兩小時後，在停止攪拌時可觀察到溶液有分層的現象（上層茶色透明液體，下層黑色液體），讓反應逐漸回到約  $40^\circ\text{C}$  左右，以  $\text{NaHCO}_3$  中和溶液後再進行 EA/ 水的萃取過程，經由濃縮抽乾後可得油狀物，利用管柱層析方式純化產物 (EA/Hexane = 1/20)，將溶劑抽乾後，以 Hexane 清洗即可得純度 99% 以上的晶體產物（化合物 V），產率為 72 %。上述反應之反應式如下所示：



【0040】 接著，將化合物V (50 mmol)溶於100 mL甲苯後冰浴，再加入10 g 10 % Pd/C，在迴流條件下反應兩個小時，以TLC片確認反應完成後，先將Pd/C過濾掉再進行EA/水的萃取過程，經由濃縮抽乾後，同樣的也會得到油狀物，利用管柱層析方式純化產物(EA/Hexane = 1/20)，將溶劑抽乾後，以Hexane清洗即可得純度99%以上的晶體產物（化合物VI），產率為96%。上述反應之反應式如下所示：



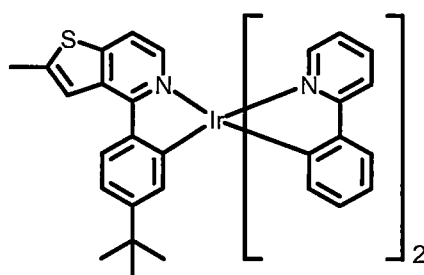
【0041】 接著，將鹽類-A(1 mmol)及化合物VI (1.5 mmol)置於反應瓶中，加入10 ml的MeOH/EtOH = 1/1當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氮氣，加熱至90°C後，反應12小時，將反應回至室溫，以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物B，化合物產率為25%。上述反應之反應式如下所示：



【0042】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物B，所得之光譜資訊如下：<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K): 8.30 (d, 1H), 8.09 (d, 1H), 7.89 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.64 (t, 2H), 7.60~7.53 (m, 4H), 7.44~7.41 (m, 2H), 7.31 (d, 1H), 7.01~6.98 (m, 2H), 6.91~6.85 (m, 5H), 6.82~5.30 (m, 3H), 1.10 (s, 9H)。

【0043】 實施例3

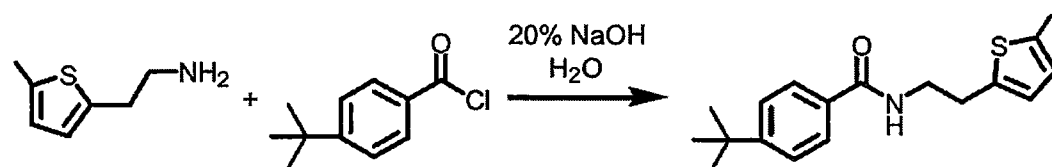
【0044】 本發明有機金屬錯合物C之合成



【0045】

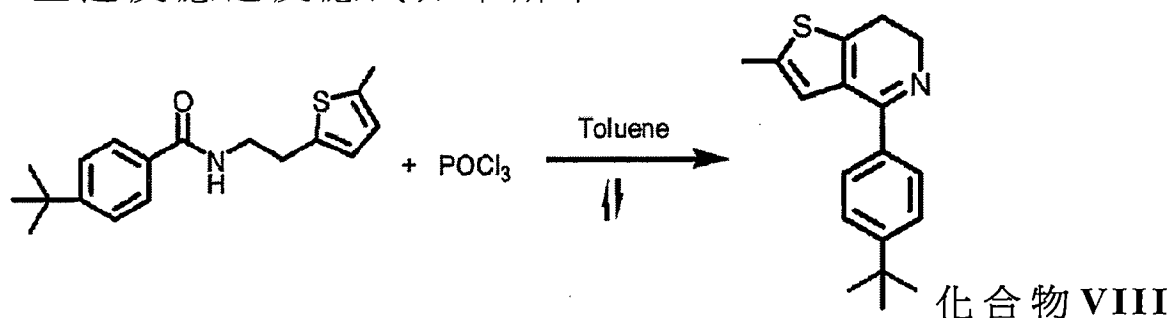
【0046】 提供一雙頸瓶，加入

2-(2-aminoethyl)-5-methylthiophene (70.9 mmol)與40 mL水，接著，在冰浴條件下緩慢滴入的4-tert-Butylbenzoyl chloride (94.7 mmol)和45 mL的20 % NaOH水溶液，加完後，繼續反應12小時後，接著以磁漏斗過濾並以大量水及正己烷清洗，可得較純的白色粉體（化合物VII），產率為80 %。上述反應之反應式如下所示：

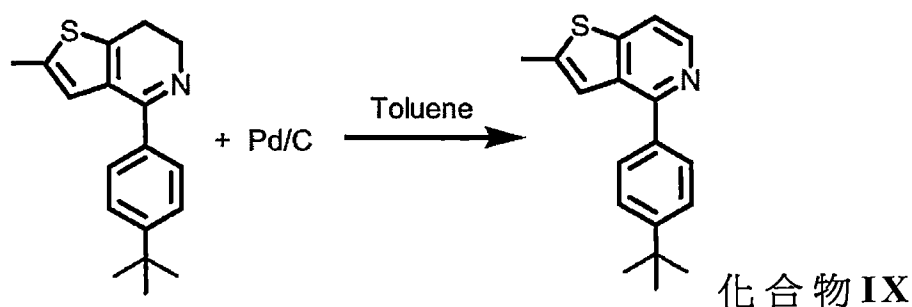


化合物VII

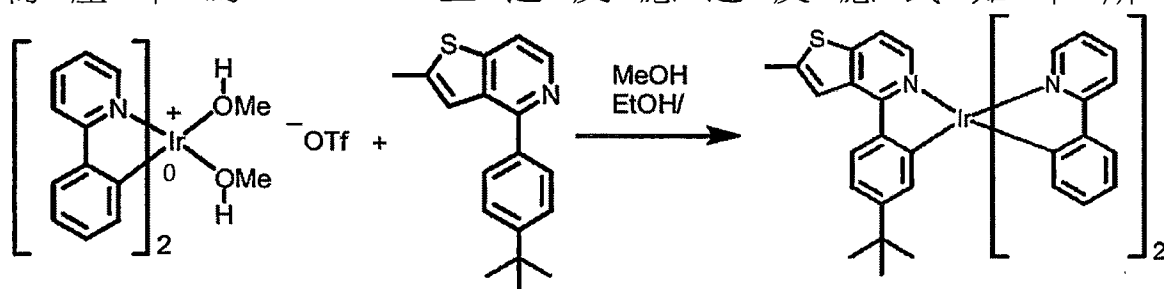
【0047】 接著，將化合物 VII (50 mmol) 溶於 50 mL 甲苯後冰浴，再緩慢滴入  $\text{POCl}_3$  (75 mmol)， $\text{POCl}_3$  加完後移除冰浴，接著，將反應加熱至迴流，反應約兩小時後，在停止攪拌時可觀察到溶液有分層的現象(上層茶色透明液體，下層黑色液體)，讓反應逐漸回到約  $40^\circ\text{C}$  左右，以  $\text{NaHCO}_3$  中和溶液後再進行 EA/水的萃取過程，經由濃縮抽乾後可得油狀物，利用管柱層析方式純化產物 (EA/Hexane = 1/20)，將溶劑抽乾後，以 Hexane 清洗即可得純度 99% 以上的晶體產物 (化合物 VIII)，產率為 70%。上述反應之反應式如下所示：



【0048】 接著，將化合物 VIII (50 mmol) 溶於 100 mL 甲苯後冰浴，再加入 10 g 10% Pd/C，在迴流條件下反應兩個小時，以 TLC 片確認反應完成後，先將 Pd/C 過濾掉再進行 EA/水的萃取過程，經由濃縮抽乾後，同樣的也會得到油狀物，利用管柱層析方式純化產物 (EA/Hexane = 1/20)，將溶劑抽乾後，以 Hexane 清洗即可得純度 99% 以上的晶體產物 (化合物 IX)，產率為 92%。上述反應之反應式如下所示：



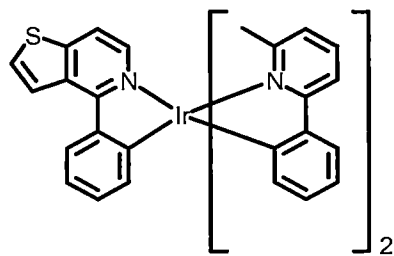
【0049】 接著，將鹽類-A(1 mmol)及化合物IX (1.5 mmol)置於反應瓶中，加入10 ml的MeOH/EtOH = 1/1當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氮氣，加熱至90°C後，反應12小時，將反應回至室溫，以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物C，化合物產率為24%。上述反應之反應式如下所示：



【0050】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物C，所得之光譜資訊如下：<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K): 8.11 (d, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.86 (t, 2H), 7.71(d, 1H), 6.67 (d, 1H), 7.57~7.47 (m, 3H), 7.36 (d, 1H), 7.26 (d, 1H), 7.09 (d, 1H), 6.93 (t, 2H), 6.83~6.74 (m, 5H), 6.63 (s, 2H), 6.49 (d, 1H), 2.69 (s, 3H), 1.10 (s, 9H)。

【0051】 實施例4

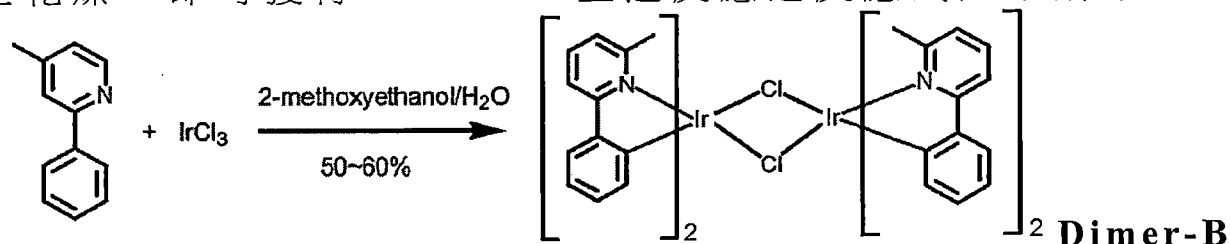
【0052】 本發明有機金屬錯合物D之合成



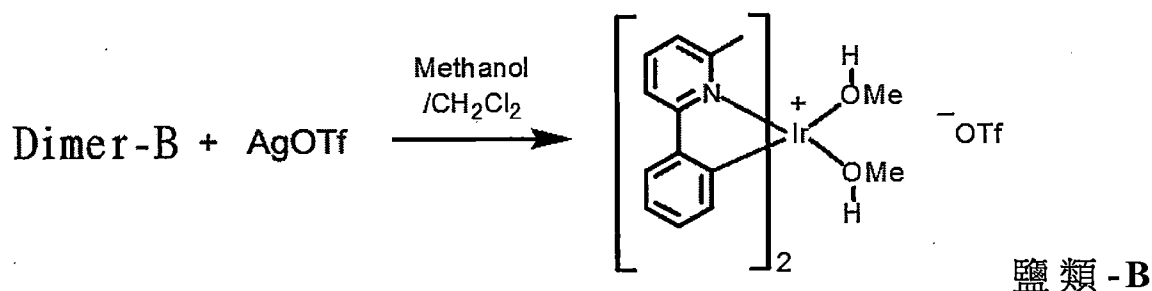
【0053】

【0054】 在雙頸瓶加入2-methyl-6-phenylpyridine (21 mmol)和IrCl<sub>3</sub> (10 mmol)及水:2-methoxyethanol = 1:3 的比例為溶劑，

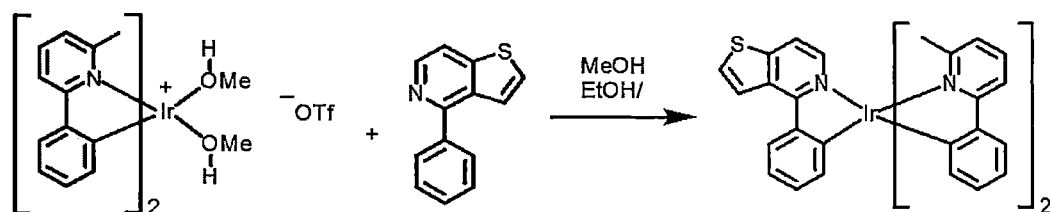
在氬氣下加熱迴流24小時，將反應回至室溫，加冰水使沈澱析出，再將之過濾並用水和正己烷清洗固體，收集固體並利用真空乾燥，即可獲得Dimer-B。上述反應之反應式如下所示：



【0055】 接著，分別將Dimer-B (1.24 mmol)溶於12 ml的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>及AgOTf (2.73 mmol)溶於14 ml的methanol中，並且在氬氣下將AgOTf溶液以針筒加入Dimer-B/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液中，在室溫下反應12小時，過濾後將溶液濃縮得到固體即為鹽類B。上述反應之反應式如下所示：



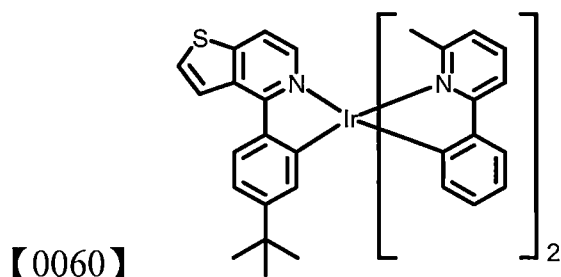
【0056】 接著，將鹽類-B(1 mmol)及化合物III (1.5 mmol)置於反應瓶中，加入10 ml的MeOH/EtOH = 1/1當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氬氣，加熱至90℃後，反應12小時，將反應回至室溫，以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物D，化合物產率為43%。上述反應之反應式如下所示：



【0057】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物D，所得之光譜資訊如下：<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K): 8.30 (d, 1H), 8.14 (d, 1H), 7.84 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.57~7.52 (m, 3H), 7.44 (t, 1H), 7.29 (d, 1H), 6.97~6.88 (m, 3H), 6.80~6.68 (m, 5H), 6.62 (t, 1H), 6.54 (d, 1H), 6.47 (d, 1H), 2.02 (s, 3H), 1.89 (s, 3H)。

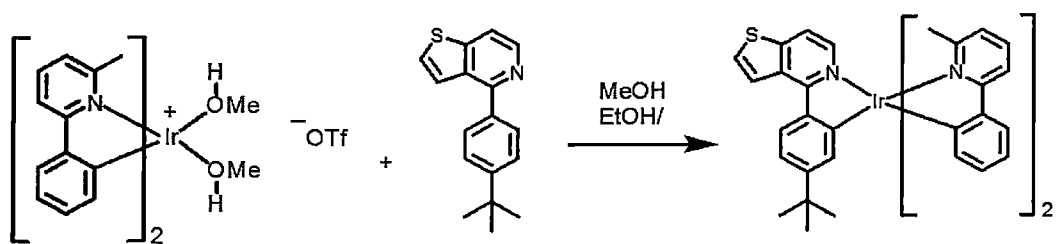
【0058】 實施例5

【0059】 本發明有機金屬錯合物E之合成



【0060】

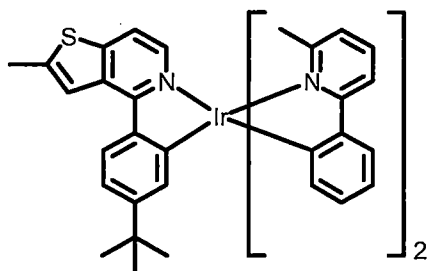
【0061】 將鹽類-B(1 mmol)及化合物VI (1.5 mmol)置於反應瓶中，加入10 ml的MeOH/EtOH = 1/1當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氬氣，加熱至90°C後，反應12小時，將反應回至室溫，以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物E，化合物產率為48%。上述反應之反應式如下所示：



【0062】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物E，所得之光譜資訊如下： $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 294 K): 8.25 (d, 1H), 8.00 (d, 1H), 7.83 (d, 2H), 7.73 (d, 1H), 7.61~7.51 (m, 4H), 7.40 (t, 1H), 7.24 (d, 1H), 6.94~6.89 (m, 3H), 6.78 (t, 1H), 6.75~6.72 (m, 2H), 6.65 (d, 1H), 6.62~6.57 (m, 2H), 6.52 (d, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.88 (s, 3H), 1.01 (s, 9H)。

【0063】 實施例 6

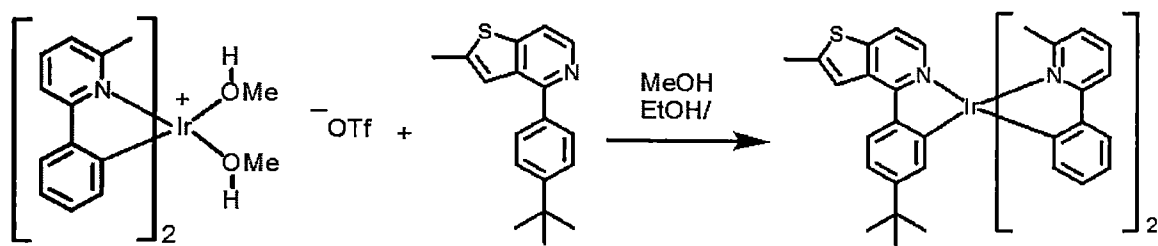
【0064】 本發明有機金屬錯合物F之合成



【0065】

【0066】 將鹽類-B (1 mmol)及化合物IX (1.5 mmol)置於反應瓶中，加入10 ml的 $\text{MeOH/EtOH} = 1/1$ 當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氬氣，加熱至 $90^\circ\text{C}$ 後，反應12小時，將反應回至室溫，以 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物F，化合物產率為52%。上述反應之反應式如下所示：

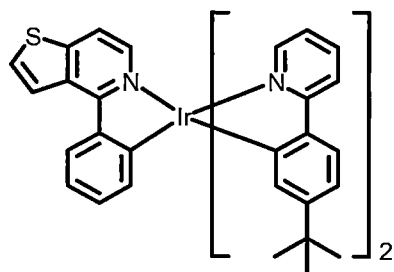




【0067】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物F，所得之光譜資訊如下： $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 294 K): 7.95 (d, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.82 (d, 2H), 7.73 (d, 1H), 7.58~7.52 (m, 3H), 7.39 (t, 1H), 7.11 (d, 1H), 6.93~6.87 (m, 3H), 6.80 (t, 1H), 6.72 (t, 1H), 6.70 (d, 1H), 6.65 (d, 1H), 6.62~6.57 (m, 2H), 6.52 (d, 1H), 2.64 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.89 (s, 3H), 1.01 (s, 9H)。

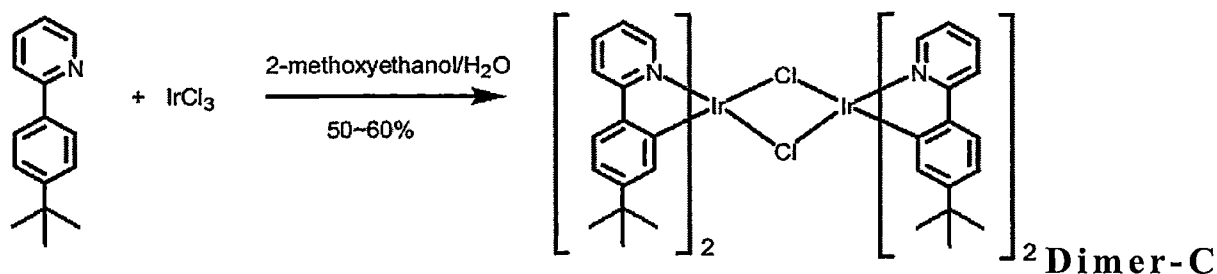
【0068】 實施例7

【0069】 本發明有機金屬錯合物G之合成

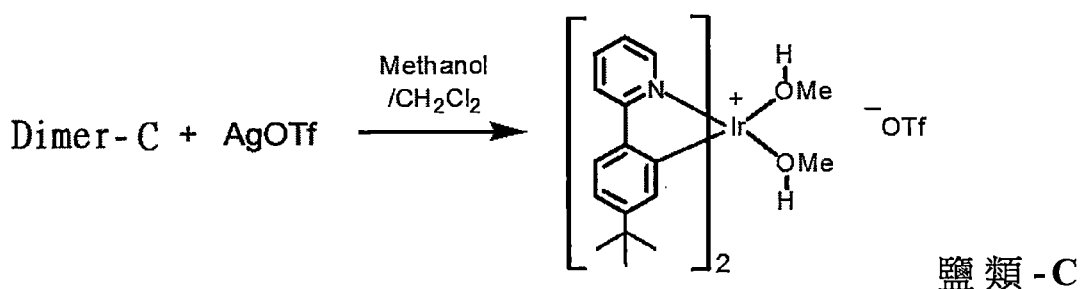


【0070】

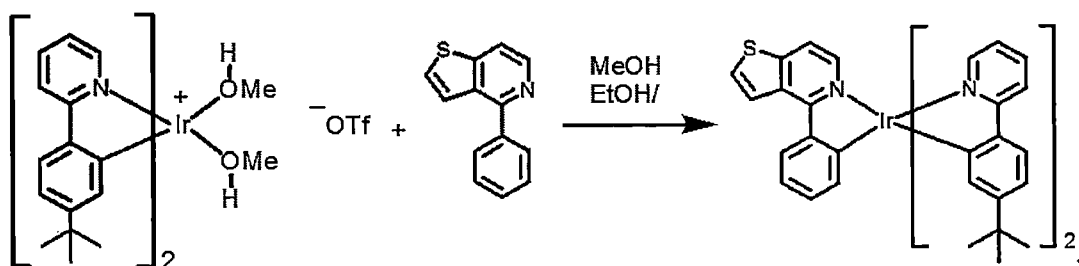
【0071】 在雙頸瓶加入 2-(4-tert-butylphenyl)pyridine (21 mmol)和  $\text{IrCl}_3$  (10 mmol)及水:2-methoxy ethanol = 1:3 的比例為溶劑，在氮氣下加熱迴流24小時，將反應回至室溫，加冰水使沈澱析出，再將之過濾並用水和正己烷清洗固體，收集固體並利用真空乾燥，即可獲得 Dimer-C。上述反應之反應式如下所示：



【0072】 接著，分別將 **Dimer-C** (1 mmol) 溶於 10 ml 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  及  $\text{AgOTf}$  (2.2 mmol) 溶於 11 ml 的 methanol 中，並且在氮氣下將  $\text{AgOTf}$  溶液以針筒加入 **Dimer-C**/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中，在室溫下反應 12 小時，過濾後將溶液濃縮得到固體即為鹽類 **C**。上述反應之反應式如下所示：



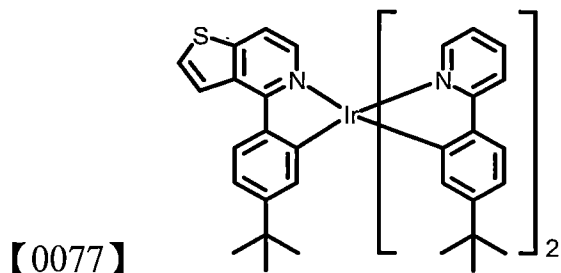
【0073】 接著，將鹽類 -C (1 mmol) 及化合物 III (1.5 mmol) 置於反應瓶中，加入 10 ml 的  $\text{MeOH}/\text{EtOH} = 1/1$  當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氮氣，加熱至  $90^\circ\text{C}$  後，反應 12 小時，將反應回至室溫，以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物 **G**，化合物產率為 42%。上述反應之反應式如下所示：



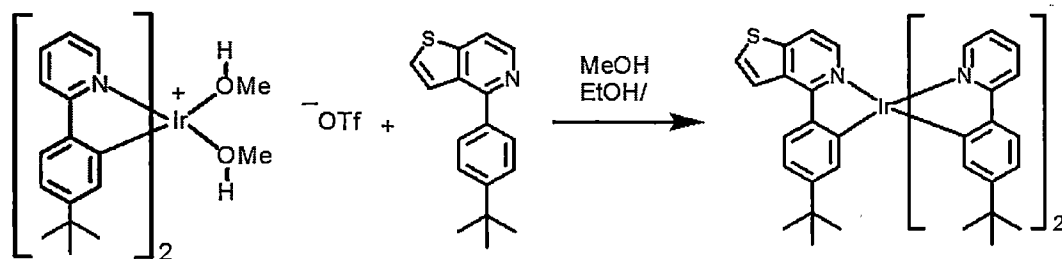
【0074】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物 **G**，所得之光譜資訊如下： $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 294 K): 8.31 (d, 1H), 8.16 (d, 1H), 7.79 (d, 2H), 7.57~7.47 (m, 7H), 7.36~7.34 (m, 2H), 7.01 (d, 1H), 6.96 (t, 1H), 6.92~6.88 (m, 3H), 6.87~6.75 (m, 3H), 6.74 (t, 1H), 1.08 (s, 18H)。

【0075】 實施例 8

【0076】 本發明有機金屬錯合物 H 之合成



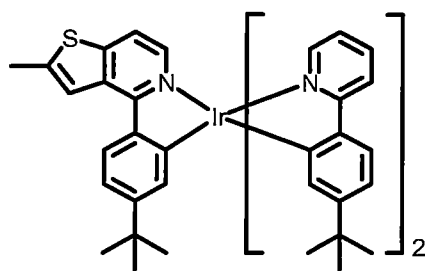
【0078】 將鹽類 -C (1 mmol) 及化合物 VI (1.5 mmol) 置於反應瓶中，加入 10 ml 的 MeOH/EtOH = 1/1 當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氬氣，加熱至 90°C 後，反應 12 小時，將反應回至室溫，以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物 H，化合物產率為 45%。上述反應之反應式如下所示：



【0079】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物 H，所得之光譜資訊如下：<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K): 8.26 (d, 1H), 8.05 (d, 1H), 7.75 (t, 2H), 7.54~7.43 (m, 7H), 7.35 (d, 1H), 7.27 (d, 1H), 7.03 (s, 1H), 6.98 (d, 1H), 6.91~6.87 (m, 3H), 6.81~6.78 (m, 2H), 6.72 (t, 1H), 1.13 (s, 9H), 1.08 (s, 9H), 1.07 (s, 9H)。

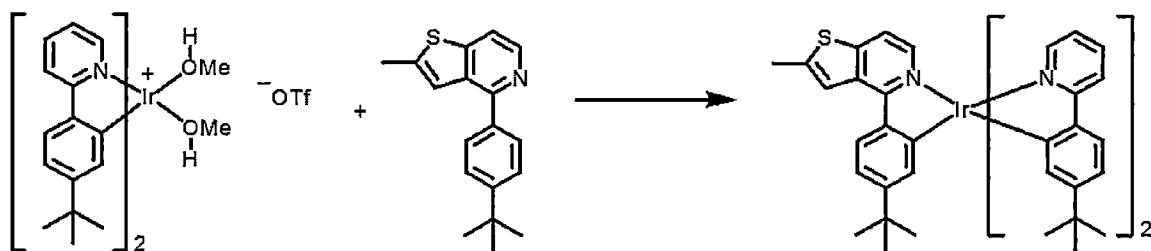
【0080】 實施例 9

【0081】 本發明有機金屬錯合物 I 之合成



【0082】

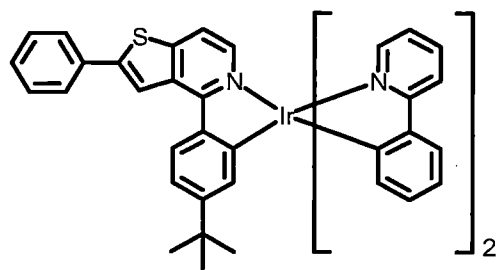
【0083】 將鹽類 -C(1 mmol)及化合物 IX (1.5 mmol)置於反應瓶中，加入 10 ml 的 MeOH/EtOH = 1/1 當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氫氣，加熱至 90°C 後，反應 12 小時，將反應回至室溫，以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物 I，化合物產率為 43%。上述反應之反應式如下所示：



【0084】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物 I，所得之光譜資訊如下：<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K): 8.03 (d, 1H), 7.92 (s, 1H), 7.74 (t, 2H), 7.53~7.50 (m, 3H), 7.47~7.40 (m, 2H), 7.37~7.35 (m, 2H), 7.14 (d, 1H), 7.04 (s, 1H), 6.98 (dd, 1H), 6.92~6.88 (m, 3H), 6.80~6.76 (m, 2H), 6.72~6.69 (m, 1H), 2.65 (s, 3H), 1.12 (s, 9H), 1.09 (s, 9H), 1.07 (s, 9H)。

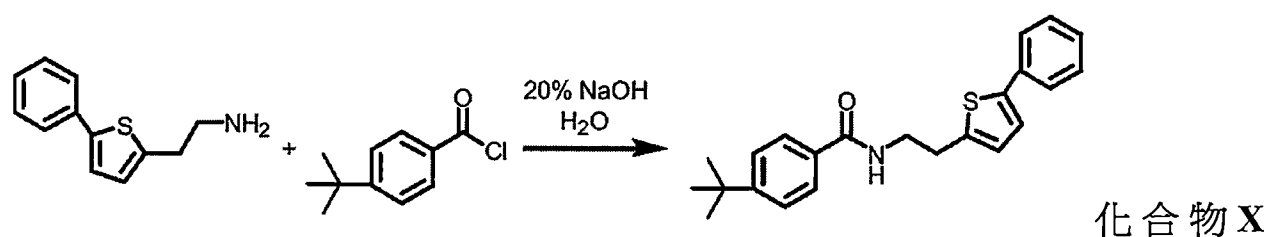
【0085】 實施例 10

【0086】 本發明有機金屬錯合物 J 之合成

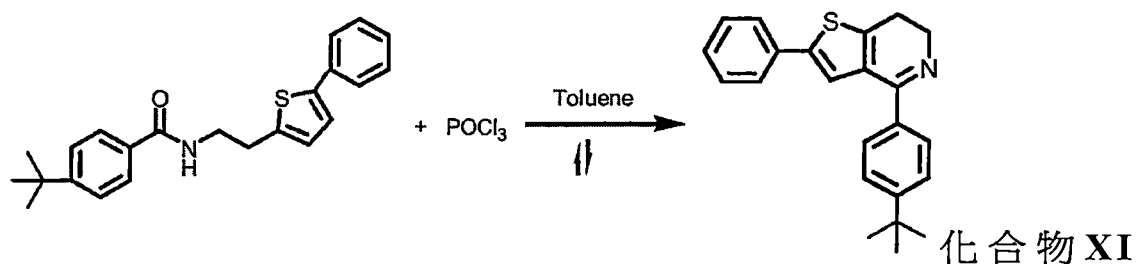


【0087】

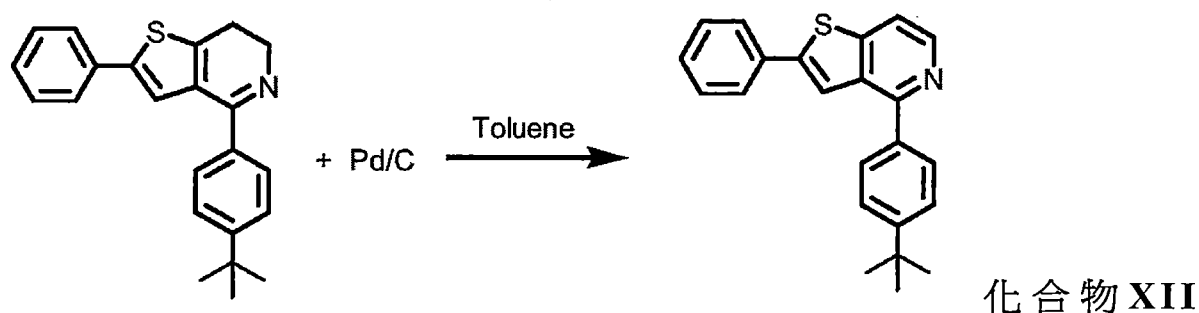
【0088】 提 供 一 雙 頸 瓶 ， 加 入 2-(2-aminoethyl)-5-benzylthiophene(70.9 mmol)與 40 mL水，接 著，在 冰 浴 條 件 下 緩 慢 滴 入 的 4-tert-Butylbenzoyl chloride (94.7 mmol)和 45 mL的 20 % NaOH水 溶 液，加 完 後，繼 續 反 應 12小 時 後，接 著 以 磁 漏 斗 過 濾 並 以 大 量 水 及 正 己 烷 清 洗，可 得 較 純 的 白 色 粉 體（化 合 物 X），產 率 為 68 %。上 述 反 應 之 反 應 式 如 下 所 示：



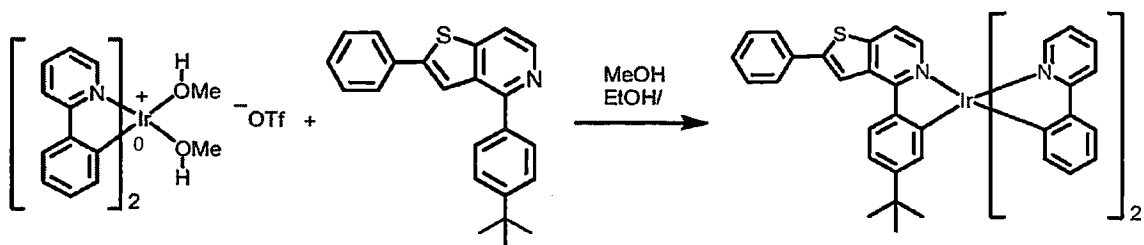
【0089】 接 著，將 化 合 物 X (50 mmol)溶 於 50 mL甲 苯 後 冰 浴，再 緩 慢 滴 入 POCl<sub>3</sub> (75 mmol)，POCl<sub>3</sub>加 完 後 移 除 冰 浴，接 著，將 反 應 加 熱 至 迴 流，反 應 約 兩 小 時 後，在 停 止 攪 拌 時 可 觀 察 到 溶 液 有 分 層 的 現 象（上 層 茶 色 透 明 液 體，下 層 黑 色 液 體），讓 反 應 逐 漸 回 到 約 40℃ 左 右，以 NaHCO<sub>3</sub>中 和 溶 液 後 再 進 行 EA/水 的 萃 取 過 程，經 由 濃 縮 抽 乾 後 可 得 油 狀 物，利 用 管 柱 層 析 方 式 純 化 產 物 (EA/Hexane = 1/20)，將 溶 劑 抽 乾 後，以 Hexane清 洗 即 可 得 純 度 99% 以 上 的 晶 體 產 物（化 合 物 XI），產 率 為 65 %。上 述 反 應 之 反 應 式 如 下 所 示：



【0090】 接著，將化合物 XI (50 mmol) 溶於 100 mL 甲苯後冰浴，再加入 10 g 10 % Pd/C，在迴流條件下反應兩個小時，以 TLC 片確認反應完成後，先將 Pd/C 過濾掉再進行 EA/水的萃取過程，經由濃縮抽乾後，同樣的也會得到油狀物，利用管柱層析方式純化產物 (EA/Hexane = 1/20)，將溶劑抽乾後，以 Hexane 清洗即可得純度 99% 以上的晶體產物 (化合物 XII)，產率為 92 %。上述反應之反應式如下所示：



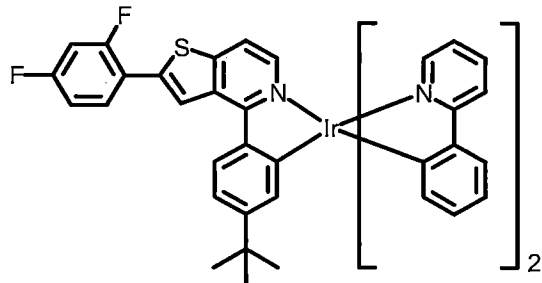
【0091】 接著，將鹽類 -A (1 mmol) 及化合物 XII (1.5 mmol) 置於反應瓶中，加入 10 ml 的 MeOH/EtOH = 1/1 當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氮氣，加熱至 90°C 後，反應 12 小時，將反應回至室溫，以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物 J，化合物產率為 38%。上述反應之反應式如下所示：



【0092】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物J，所得之光譜資訊如下： $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 294 K): 8.46 (s, 1H), 8.14 (d, 1H), 7.88 (d, 1H), 7.84(d, 1H), 7.73 (d, 2H), 7.64 (dd, 2H), 7.59~7.52 (m, 3H), 7.48~7.45 (m, 3H), 7.40~7.37 (m, 2H), 7.24 (s, 1H), 7.01 (t, 2H), 6.90~6.75 (m, 8H), 1.11 (s, 9H)。

【0093】 實施例 11

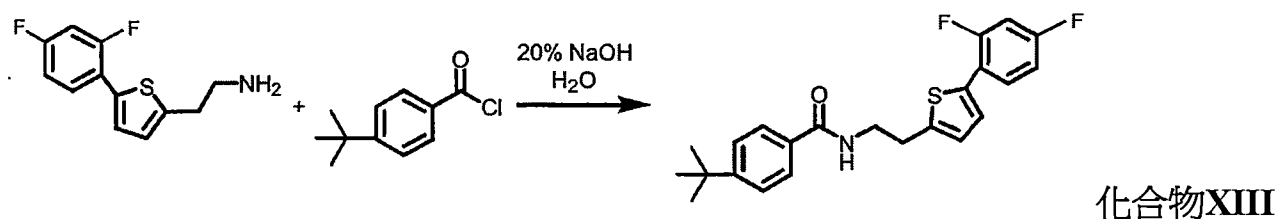
【0094】 本發明有機金屬錯合物K之合成



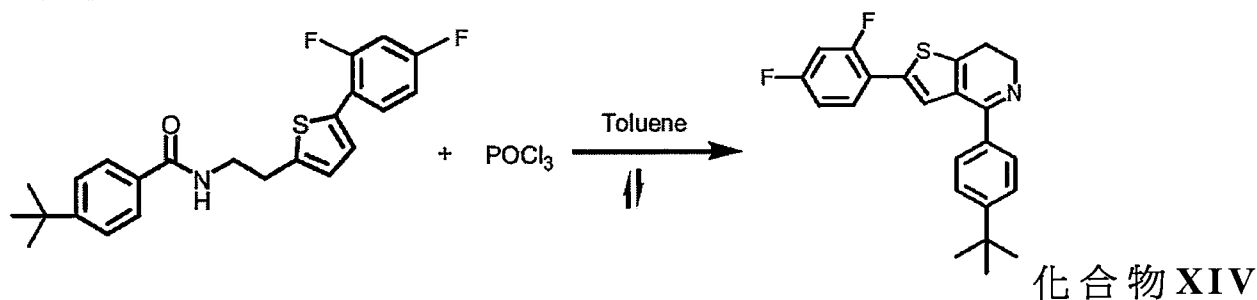
【0095】

【0096】 提供一雙頸瓶，加入

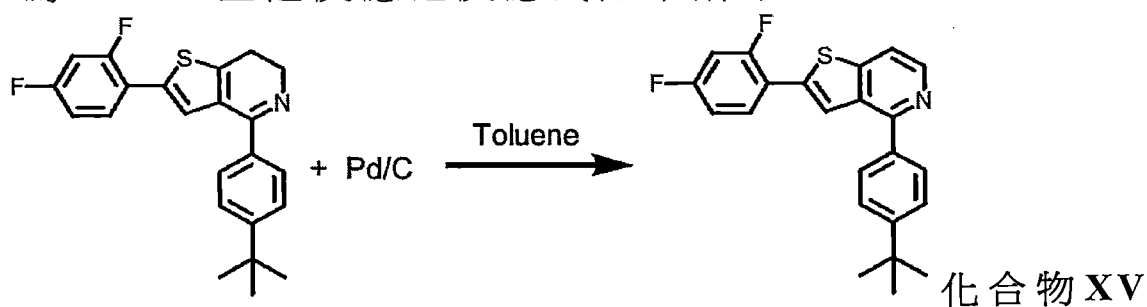
2-(2-aminoethyl)-5-benzylthiophene (70.9 mmol)與40 mL水，接著，在冰浴條件下緩慢滴入的4-tert-Butylbenzoyl chloride (94.7 mmol)和45 mL的20 % NaOH水溶液，加完後，繼續反應12小時後，接著以磁漏斗過濾並以大量水及正己烷清洗，可得較純的白色粉體（化合物XIII），產率為75 %。上述反應之反應式如下所示：



【0097】 接著，將化合物 XIII (50 mmol) 溶於 50 mL 甲苯後冰浴，再緩慢滴入  $\text{POCl}_3$  (75 mmol)， $\text{POCl}_3$  加完後移除冰浴，接著，將反應加熱至迴流，反應約兩小時後，在停止攪拌時可觀察到溶液有分層的現象(上層茶色透明液體，下層黑色液體)，讓反應逐漸回到約  $40^\circ\text{C}$  左右，以  $\text{NaHCO}_3$  中和溶液後再進行 EA/水的萃取過程，經由濃縮抽乾後可得油狀物，利用管柱層析方式純化產物 (EA/Hexane = 1/25)，將溶劑抽乾後，以 Hexane 清洗即可得純度 99% 以上的晶體產物(化合物 XIV)，產率為 70%。上述反應之反應式如下所示：

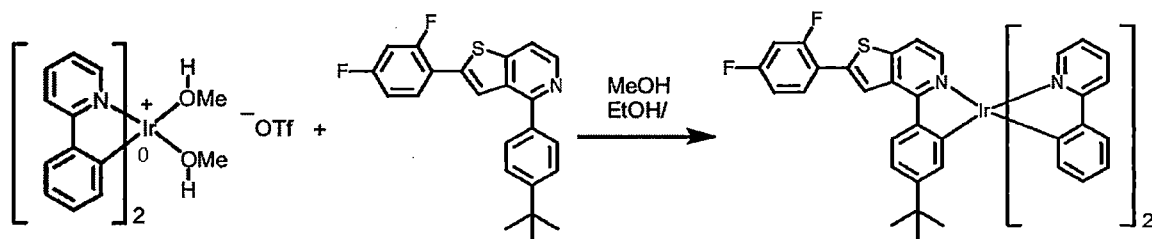


【0098】 接著，將化合物 XIV (50 mmol) 溶於 100 mL 甲苯後冰浴，再加入 10 g 10% Pd/C，在迴流條件下反應兩個小時，以 TLC 片確認反應完成後，先將 Pd/C 過濾掉再進行 EA/水的萃取過程，經由濃縮抽乾後，同樣的也會得到油狀物，利用管柱層析方式純化產物 (EA/Hexane = 1/20)，將溶劑抽乾後，以 Hexane 清洗即可得純度 99% 以上的晶體產物 (化合物 XV)，產率為 90%。上述反應之反應式如下所示：





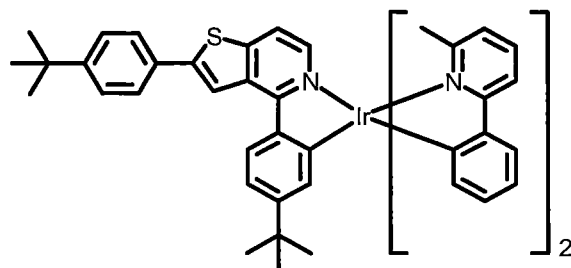
【0099】 接著，將鹽類-A (1 mmol)及化合物 XV (1.5 mmol) 置於反應瓶中，加入 10 ml 的 MeOH/EtOH = 1/1 當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氬氣，加熱至 90°C 後，反應 12 小時，將反應回至室溫，以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物 K，化合物產率為 27%。上述反應之反應式如下所示：



【0100】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物 K，所得之光譜資訊如下：<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 294 K): 8.57 (s, 1H), 8.10 (d, 1H), 7.90 (d, 1H), 7.89 (d, 1H), 7.67~7.64 (m, 3H), 7.56~7.54 (m, 3H), 7.48 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.28 (d, 1H), 7.03~6.99 (m, 4H), 6.90~6.78 (m, 8H), 1.11 (s, 9H)。

【0101】 實施例 12

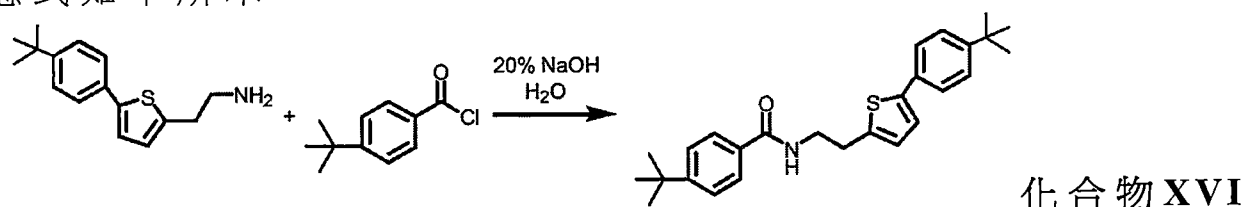
【0102】 本發明有機金屬錯合物 L 之合成



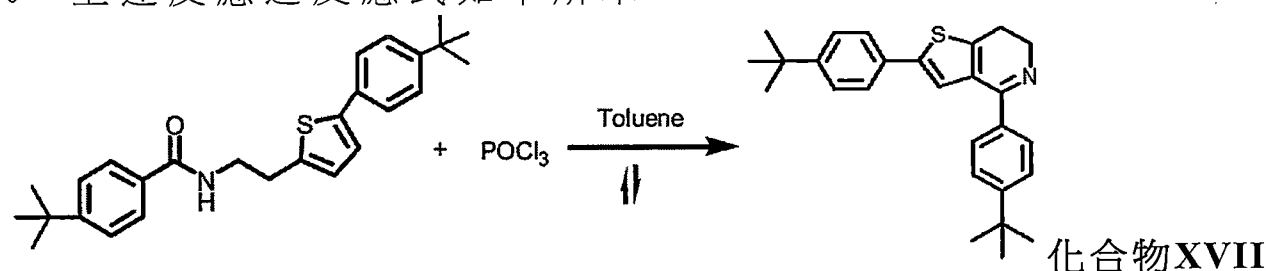
【0103】

【0104】 提供一雙頸瓶，加入 2-(2-aminoethyl)-5-benzylthiophene (70.9 mmol) 與 40 mL 水，接著，在冰浴條件下緩慢滴入的 4-tert-Butylbenzoyl chloride

(94.7 mmol)和 45 mL的 20 % NaOH水溶液，加完後，繼續反應 12小時後，接著以磁漏斗過濾並以大量水及正己烷清洗，可得較純的白色粉體（化合物 XVI），產率為 72 %。上述反應之反應式如下所示：

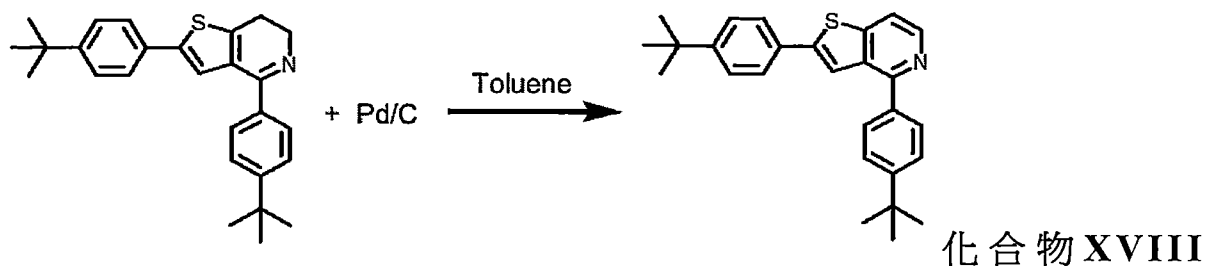


【0105】 接著，將化合物 XVI (50 mmol)溶於 50 mL甲苯後冰浴，再緩慢滴入  $\text{POCl}_3$  (75 mmol)， $\text{POCl}_3$ 加完後移除冰浴，接著，將反應加熱至迴流，反應約兩小時後，在停止攪拌時可觀察到溶液有分層的現象（上層茶色透明液體，下層黑色液體），讓反應逐漸回到約  $40^\circ\text{C}$  左右，以  $\text{NaHCO}_3$ 中和溶液後再進行 EA/水的萃取過程，經由濃縮抽乾後可得油狀物，利用管柱層析方式純化產物 (EA/Hexane = 1/20)，將溶劑抽乾後，以 Hexane清洗即可得純度 99% 以上的晶體產物（化合物 XVII），產率為 69 %。上述反應之反應式如下所示：

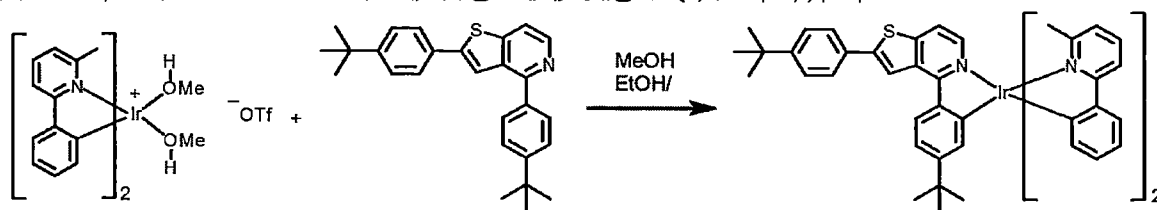


【0106】 接著，將化合物 XVII (50 mmol)溶於 100 mL甲苯後冰浴，再加入 10 g 10 % Pd/C，在迴流條件下反應兩個小時，以 TLC片確認反應完成後，先將 Pd/C過濾掉再進行 EA/水的萃取過程，經由濃縮抽乾後，同樣的也會得到油狀物，利用管柱層析方式純化產物 (EA/Hexane = 1/20)，將溶劑抽乾後，以

Hexane清洗即可得純度99%以上的晶體產物（化合物XVII），產率為88%。上述反應之反應式如下所示：



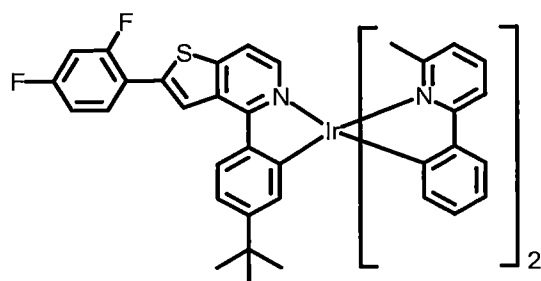
【0107】 接著，將鹽類-B(1 mmol)及化合物 XVIII (1.5 mmol) 置於反應瓶中，加入 10 ml 的 MeOH/EtOH = 1/1 當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氬氣，加熱至 90°C 後，反應 12 小時，將反應回至室溫，以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物 L，化合物產率為 55%。上述反應之反應式如下所示：



【0108】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物 L，所得之光譜資訊如下：<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K): 8.37 (s, 1H), 8.03 (d, 1H), 7.83 (d, 2H), 7.73 (d, 1H), 7.65 (d, 2H), 7.59~7.53 (m, 3H), 7.47 (d, 2H), 7.40 (t, 1H), 7.17 (d, 1H), 6.96 (d, 1H), 6.92~6.88 (m, 2H), 6.81 (t, 1H), 6.79~6.78 (m, 2H), 6.67~6.58 (m, 4H), 2.05 (s, 3H), 1.93 (s, 3H), 1.36 (s, 9H), 1.02 (s, 9H)。

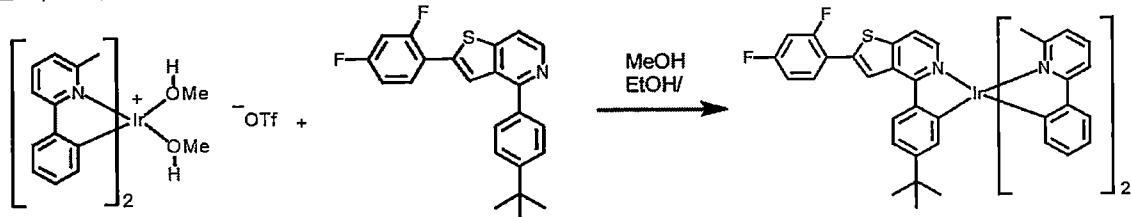
【0109】 實施例 13

【0110】 本發明有機金屬錯合物 M 之合成



【0111】

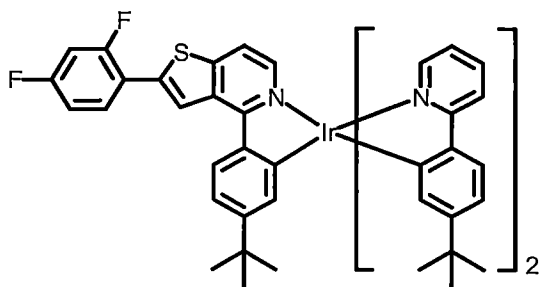
【0112】 接著，將鹽類-B (1 mmol)及化合物 XV (1.5 mmol) 置於反應瓶中，加入 10 ml 的 MeOH/EtOH = 1/1 當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氬氣，加熱至 90°C 後，反應 12 小時，將反應回至室溫，以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物 M，化合物產率為 54%。上述反應之反應式如下所示：



【0113】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物 M，所得之光譜資訊如下：<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K): 8.52 (s, 1H), 8.01 (d, 1H), 7.83 (d, 2H), 7.74 (d, 1H), 7.68~7.54 (m, 4H), 7.41 (t, 1H), 7.19 (d, 1H), 7.01~6.97 (m, 3H), 6.60~6.91 (m, 2H), 6.80 (t, 1H), 6.78~6.56 (m, 6H), 2.05 (s, 3H), 1.93 (s, 3H), 1.02 (s, 9H)。

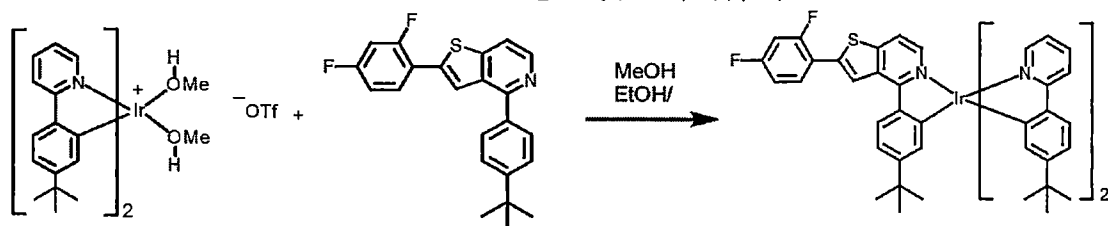
【0114】 實施例 14

【0115】 本發明有機金屬錯合物 N 之合成



【0116】

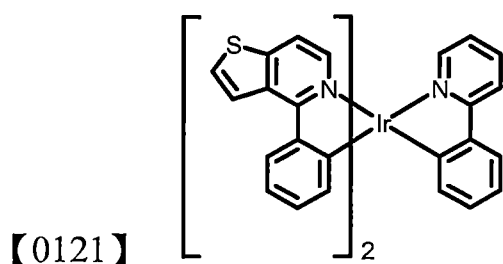
【0117】 接著，將鹽類 -C(1 mmol)及化合物 XV (1.5 mmol) 置於反應瓶中，加入 10 ml 的 MeOH/EtOH = 1/1 當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氬氣，加熱至 90°C 後，反應 12 小時，將反應回至室溫，以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物 N，化合物產率為 46%。上述反應之反應式如下所示：



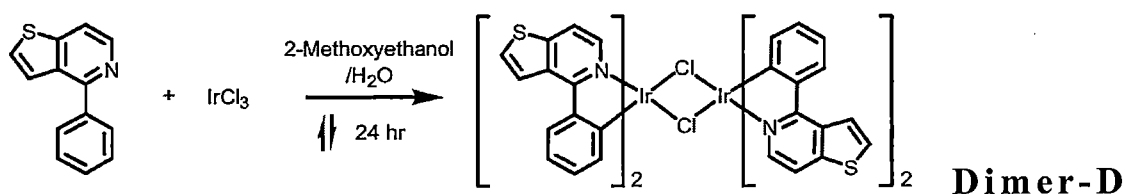
【0118】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物 N，所得之光譜資訊如下：<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K): 8.54 (s, 1H), 8.09 (d, 1H), 7.77 (d, 1H), 7.73~7.71 (m, 1H), 7.65~7.63 (m, 1H), 7.56~7.37 (m, 7H), 7.15~7.14 (m, 1H), 7.07 (s, 1H), 7.03 (dd, 1H), 6.96 (t, 2H), 6.93~6.90 (m, 3H), 6.82~6.79 (m, 2H), 6.73~6.70 (m, 1H), 1.13 (s, 9H), 1.09 (s, 9H), 1.06 (s, 9H)。

【0119】 實施例 15

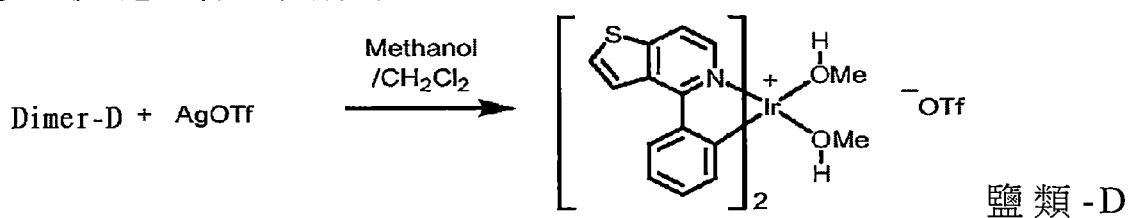
【0120】 本發明有機金屬錯合物 O 之合成



【0122】 在雙頸瓶加入化合物 III (4.4 mmol) 和  $\text{IrCl}_3$  (2 mmol) 及水:2-methoxyethanol = 1:3 的比例為溶劑，在氮氣下加熱迴流 24 小時，將反應回至室溫，加冰水使沈澱析出，再將之過濾並用水和正己烷清洗固體，收集固體並利用真空乾燥，即可獲得 Dimer-D。上述反應之反應式如下所示：

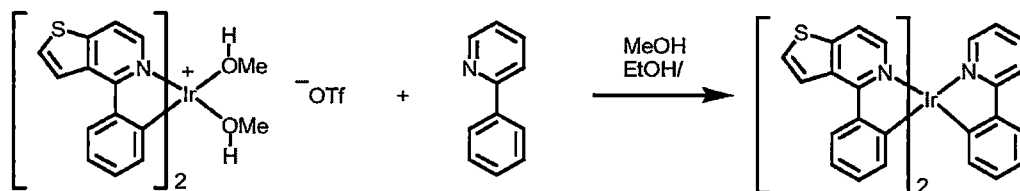


【0123】 接著，分別將的 **Dimer-D** (1 mmol) 溶於 10 ml 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  及  $\text{AgOTf}$  (2.2 mmol) 溶於 11 ml 的 methanol 中，並且在氮氣下將  $\text{AgOTf}$  溶液以針筒加入 **Dimer-D**/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中，在室溫下反應 12 小時，過濾後將溶液濃縮得到固體即為鹽類 D。上述反應之反應式如下所示：



【0124】 接著，將鹽類 -D (1 mmol) 及 Phenylpyridine (1.5 mmol) 置於反應瓶中，加入 10 ml 的  $\text{MeOH}/\text{EtOH} = 5/5$  當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氮氣，加熱至  $90^\circ\text{C}$  後，反應 12 小時，將反應回至室溫，以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進

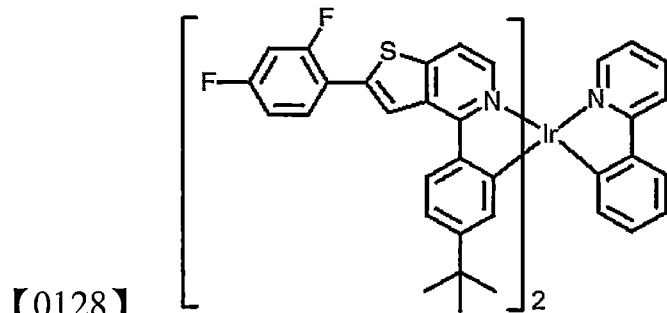
行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物 O，化合物產率為 37%。上述反應之反應式如下所示：



【0125】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物 O，所得之光譜資訊如下：<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K): 8.35 (d, 2H), 8.22~8.20 (m, 2H), 7.89 (d, 1H), 7.66 (d, 1H), 7.62~7.56 (m, 3H), 7.53~7.42 (m, 2H), 7.38~7.35 (m, 2H), 7.31 (d, 1H), 7.05~6.79 (m, 10H)。

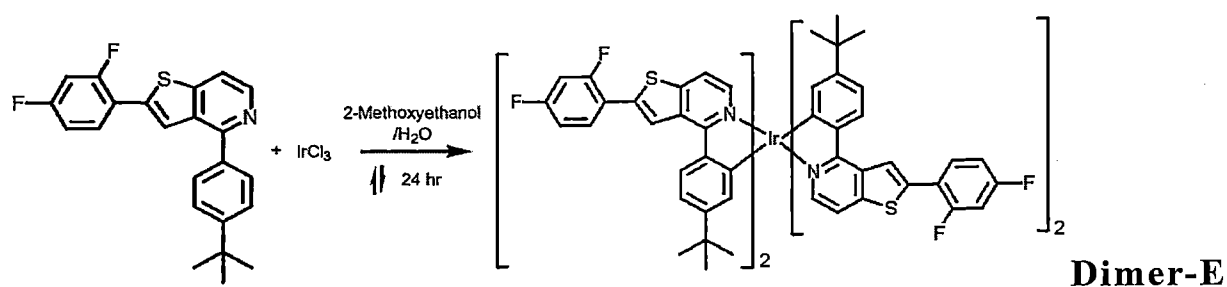
【0126】 實施例 16

【0127】 本發明有機金屬錯合物 P 之合成

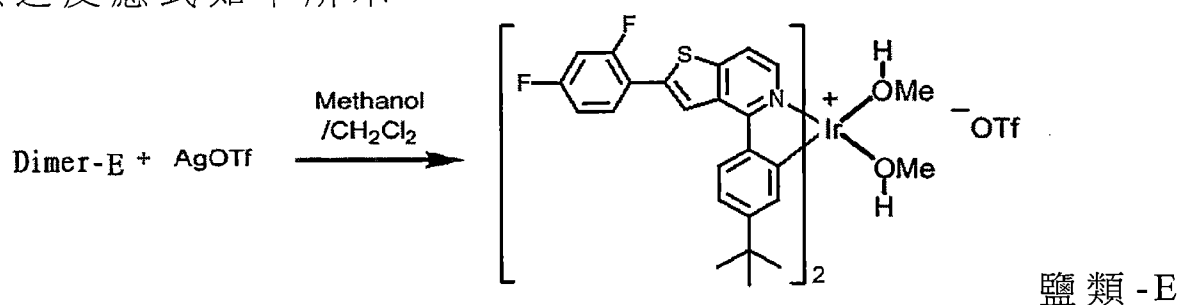


【0128】

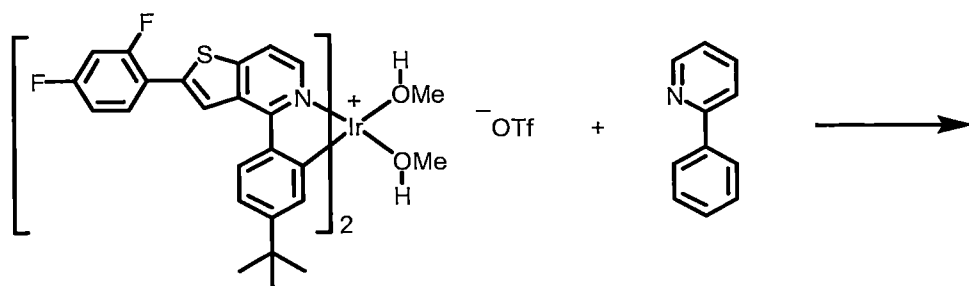
【0129】 在雙頸瓶加入化合物 XIV (4.4 mmol) 和 IrCl<sub>3</sub> (2 mmol) 及水:2-methoxyethanol = 1:3 的比例為溶劑，在氮氣下加熱迴流 24 小時，將反應回至室溫，加冰水使沈澱析出，再將之過濾並用水和正己烷清洗固體，收集固體並利用真空乾燥，即可獲得 Dimer-E。上述反應之反應式如下所示：



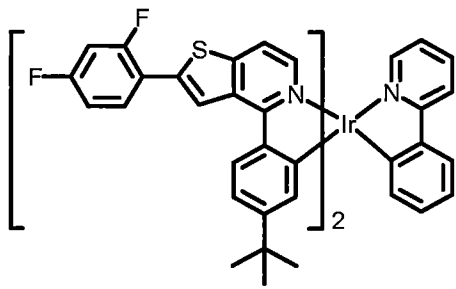
【0130】 接著，分別將的 **Dimer-E** (1 mmol) 溶於 10 ml 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  及  $\text{AgOTf}$  (2.2 mmol) 溶於 11 ml 的 methanol 中，並且在氬氣下將  $\text{AgOTf}$  溶液以針筒加入 **Dimer-E** /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中，在室溫下反應 12 小時，過濾後將溶液濃縮得到固體即為鹽類 E。上述反應之反應式如下所示：



【0131】 接著，將鹽類 -E (1 mmol) 及 phenylpyridine (1.5 mmol) 置於反應瓶中，加入 10 ml 的  $\text{MeOH}/\text{EtOH} = 1/1$  當溶劑，在經過反覆除水除氧乾燥後，充入氬氣，加熱至  $90^\circ\text{C}$  後，反應 12 小時，將反應回至室溫，以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  及水進行萃取三次，並將三次所收集的有機層乾燥且過濾，利用迴旋濃縮儀抽乾後，進行管柱層析法加以純化，即可獲得本實施例的有機金屬錯合物 P，化合物產率為 45%。上述反應之反應式如下所示：







【0132】 利用核磁共振光譜分析有機金屬錯合物P，所得之光譜資訊如下：<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 294 K): 8.58 (d, 2H), 8.12 (t, 2H), 7.88 (d, 1H), 7.71~7.65 (m, 3H), 7.57(t, 1H), 7.44 (d, 2H), 7.37 (d, 1H), 7.31(d, 1H), 7.27 (s, 1H), 7.09 (s, 1H), 7.06~7.04 (m, 6H), 6.95~6.91 (m, 5H), 1.14 (s, 9H), 1.09 (s, 9 H)。

【0133】 對實施例所述有機金屬錯合物進行光致發光光譜的量測，其結果如表2所示：

【0134】 表2

有機金屬錯合物	最大發光波長(nm)	有機金屬錯合物	最大發光波長(nm)
有機金屬錯合物A	558	有機金屬錯合物B	548
有機金屬錯合物C	540	有機金屬錯合物D	556
有機金屬錯合物E	551	有機金屬錯合物F	544
有機金屬錯合物G	557	有機金屬錯合物H	555
有機金屬錯合物I	548	有機金屬錯合物J	574
有機金屬錯合物K	570	有機金屬錯合物L	565
有機金屬錯合物M	570	有機金屬錯合物N	572
有機金屬錯合物O	550	有機金屬錯合物P	569

【0135】 應用於OLED的磷光材料大多以有機金屬錯合物為主，特別是具有Iridium金屬中心的磷光材料，但是並不是每個有機金屬在進行真空昇華純化過程都具備較高的昇華產率，

如現在一般市售的 FIr(pic) 磷光材料僅僅只有 50% 的昇華產率，而本發明所述具有式 (I) 結構的有機金屬錯合物可具有較佳的熱穩定性質，非常適合以昇華方式進行純化 (昇華產率大於 80%)。分別列舉化合物 A-F、L 及 M 之昇華溫度及產率，如表 3 所示。

【0136】 表 3

有機金屬錯合物	昇華溫度 (°C)	產率	有機金屬錯合物	昇華溫度 (°C)	產率
A	230	82	B	230	80
C	235	82	D	230	85
E	230	87	F	235	85
L	260	81	M	265	87

【0137】 實施例 17-30

【0138】 本發明有機發光二極體之製作(蒸鍍製程)

【0139】 使用中性清潔劑、丙酮及乙醇以超音波振盪將已製作圖樣的 ITO (厚度為 150nm) 玻璃基底洗淨。接著，以氮氣將基材吹乾，然後 UV-OZONE 進行 30 分鐘。接著，選用 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)) 當作電洞注入層 (hole-inject layer)，以旋轉塗佈方式 (轉速 500rpm 維持 5 秒、2000rpm 維持 30 秒) 形成膜層 (厚度為 40nm)，然後加熱 130°C 持續 10 分鐘。接著，在 PEDOT:PSS 層上於  $10^{-6}$  torr 的壓力下依序沉積 TAPC (1,1-bis[4-[N,N'-di(p-tolyl)amino]phenyl]cyclobexane)、厚度為 35nm)、TCTA (4,4',4'-tri(N-carbazolyl)triphenylamine) 分別摻雜有機金屬錯合物 A-P (TCTA 與有機金屬錯合物 A-P 的重量比為 6~8%、厚度為 15nm)、TmPyPB (1,3,5-Tri(m-pyridin-3-ylphenyl)benzene)、

厚度為42nm)、LiF(厚度為0.5nm)、及Al(厚度為120nm)，封裝後獲致有機發光裝置(I)。該有機發光裝置(I)之結構可表示為：ITO/PEDOT:PSS/TAPC/TCTA: 有機金屬錯合物(6%)/TmPyPB/LiF/Al。

【0140】 接著，以輝度計及色度計對有機發光裝置進行電致螢光(electroluminescence, EL)光譜之最強發光峰值(Emission  $\lambda_{\max}$ )量測、驅動電壓、電流效率、功率效率、及色座標的量測(在亮度為1000cd/m<sup>2</sup>條件下)，結果請參照下表4。

【0141】 比較實施例1

【0142】 傳統有機發光二極體之製作

【0143】 本比較實施例傳統有機發光二極體的製作方式與實施例17-30類似，差別在於發光層是由TCTA摻雜有機金屬錯合物PO-01製作為元件。

【0144】 接著，以輝度計及色度計對有機發光裝置(I)進行電致螢光(electroluminescence, EL)光譜之最強發光峰值(Emission  $\lambda_{\max}$ )量測、驅動電壓、電流效率、功率效率、及色座標的量測(在亮度為1000cd/m<sup>2</sup>條件下)，結果請參照下表4。

【0145】 表4

實施例/ 比較例	有機金屬 錯合物	電流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	發光波長 (nm)
比較例1	PO-01	65	54	560
實施例17	A	75	67	556
實施例18	B	78	68	550
實施例19	C	76	68	544
實施例20	D	80	67	556

實施例 21	E	78	65	552
實施例 22	F	78	65	544
實施例 25	K	76	66	546
實施例 27	M	80	69	568
實施例 29	O	85	73	564
實施例 30	P	82	75	550

【0146】 由表 4 可知，在實施例 17~30 以乾式製程形成有機發光裝置時，可發現本發明所述具有式 (I) 及式 (II) 之有機金屬錯合物具有相當不錯的發光效率。

【0147】 雖然本發明已以數個較佳實施例發明如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

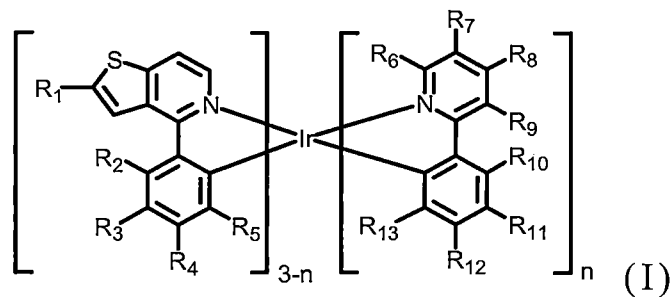
#### 【符號說明】

##### 【0148】

- 10 有機發光裝置；
- 12 基底；
- 14 下電極；
- 16 有機發光單元；
- 18 上電極。

## 申請專利範圍

1. 一種有機金屬錯合物，具有下列化學式(I)：

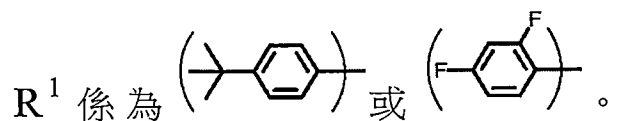


其中， $R_1$ 係為氫、鹵素基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷氧基、胺基、 $C_2$ - $C_6$ 烯基、 $C_2$ - $C_6$ 炔基、 $C_5$ - $C_{10}$ 環烷基、 $C_3$ - $C_{12}$ 雜芳基或 $C_6$ - $C_{12}$ 芳香基， $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及 $R_5$ 係各自獨立地為氫、鹵素基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ 氟烷基、或兩相鄰的 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及 $R_5$ 與各自鍵結的碳原子可構成一芳香基、或環烷基， $R_6$ - $R_{13}$ 係各自獨立地為氫、鹵素基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ 氟烷基、或兩相鄰的 $R_6$ - $R_{13}$ 與各自鍵結的碳原子可構成一芳香基、或環烷基， $n=1$ 或2。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機金屬錯合物，其中 $R^1$ 係為氫、氟、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、戊基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、戊氧基、己氧基、有取代或無取代之苯基(phenyl)、有取代或無取代之聯苯基(biphenyl)、有取代或無取代之吡啶基(pyridyl)、有取代或無取代之呋喃基(furyl)、有取代或無取代之咪唑基(carbazole)、有取代或無取代之萘基(naphthyl)、有取代或無取代之蔥基(anthryl)、有取代或無取代之菲基(phenanthrenyl)、有取代或無取代之咪唑基(imidazolyl)、有取代或無取代之嘓啶基(pyrimidinyl)、有取代或無取代之奎啶基

(quinolinyl)、有取代或無取代之吲哚基(indolyl)，或有取代或無取代之噻唑基(thiazolyl)。

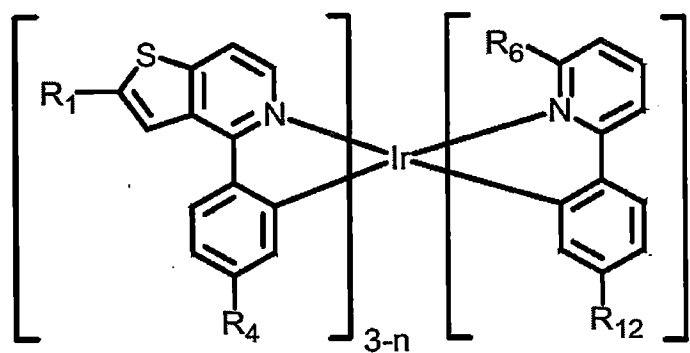
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機金屬錯合物，其中



4. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機金屬錯合物，其中  $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及  $R_5$  係各自獨立地為氫、氟、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、叔丁基、戊基、己基、氟甲基、氟乙基、或氟丙基或  $R^3$  及  $R^4$  與其各自鍵結的碳原子構成一苯基。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機金屬錯合物，其中  $R_6$ - $R_{13}$  係各自獨立地為氫、氟、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、叔丁基、戊基、己基、氟甲基、氟乙基、或氟丙基、或兩相鄰之  $R^7$ - $R^{12}$  與其各自鍵結的碳原子構成一苯基。

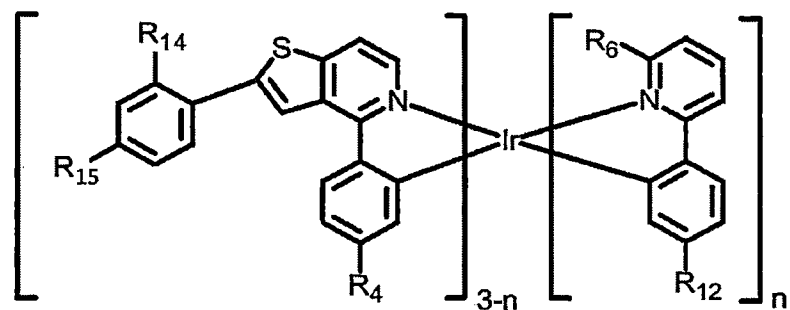
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機金屬錯合物，其中該



有機金屬錯合物係為

$R_1$  係為氫、氟、 $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基、有取代或無取代之苯基， $R_4$  係為氫或  $C_1$ - $C_{12}$  烷基， $R_6$  係為氫或  $C_1$ - $C_{12}$  烷基，及  $R_{12}$  係為氫或  $C_1$ - $C_{12}$  烷基， $n=1$  或  $2$ 。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機金屬錯合物，其中



該有機金屬錯合物係為

其中， $R_{14}$ 及 $R_{15}$ 係各自獨立地為氫、氟、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基， $R_4$ 係為氫或 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基， $R_6$ 係為氫或 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基， $R_{12}$ 係為氫或 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基， $n=1$ 或 $2$ 。

8. 一種有機發光二極體，包括：

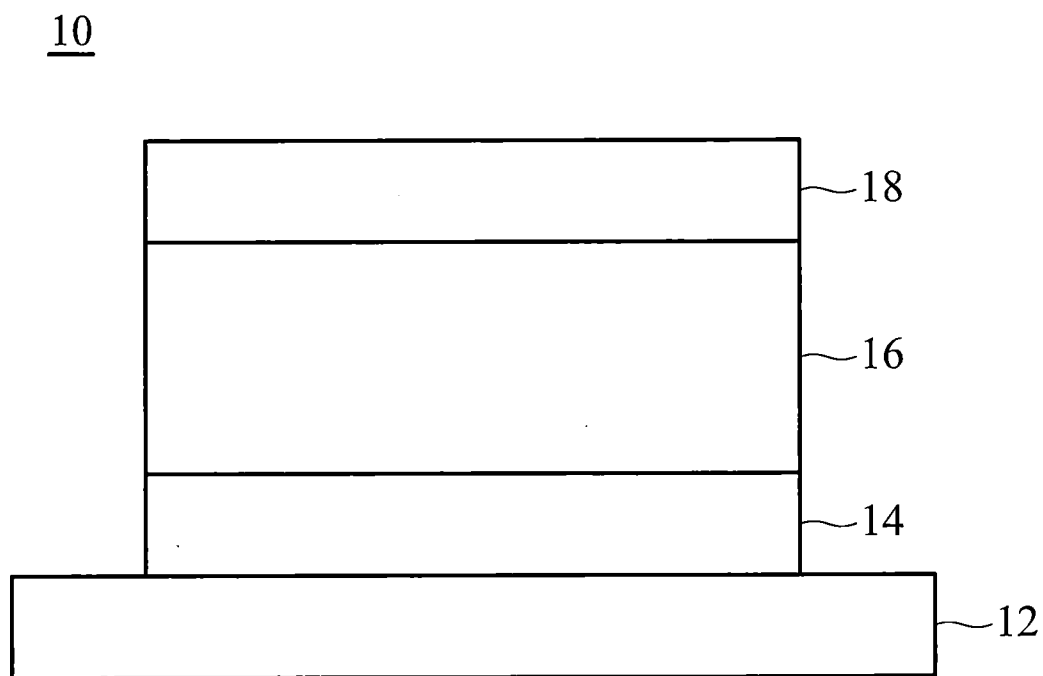
一基板；

一下電極，設置於該基板上；

一有機發光單元，設置於該陽極上，其中該有機發光單元包含申請專利範圍第1項所述之有機金屬錯合物；以及

一上電極，設置於該發光層上。

圖式



第 1 圖