



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105669697 B

(45)授权公告日 2018.04.10

(21)申请号 201510504143.0

(22)申请日 2015.08.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105669697 A

(43)申请公布日 2016.06.15

(30)优先权数据
103141945 2014.12.03 TW

(73)专利权人 财团法人工业技术研究院
地址 中国台湾新竹县

(72)发明人 林晋声 吴政安 黄邦齐 张孟浩
叶翰政 古俊能

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 孙梵

(51)Int.Cl.

C07D 495/04(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(56)对比文件

WO 2010/111175 A1,2010.09.30,
KR 10-2014-0124654 A,2014.10.27,
CN 102952162 A,2013.03.06,

审查员 吴凤意

权利要求书7页 说明书40页 附图2页

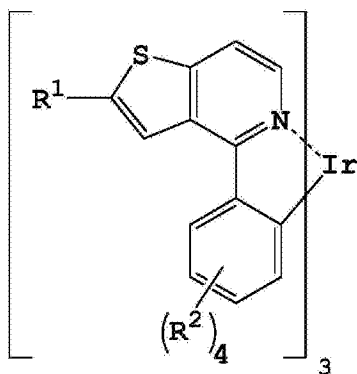
(54)发明名称

有机金属化合物、及包含其的有机发光装置

(57)摘要

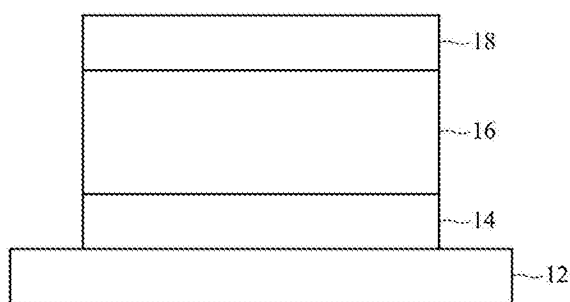
本发明公开一种有机金属化合物、及包含其的有机发光装置。该有机金属化合物具有如式

(I)所示的结构:

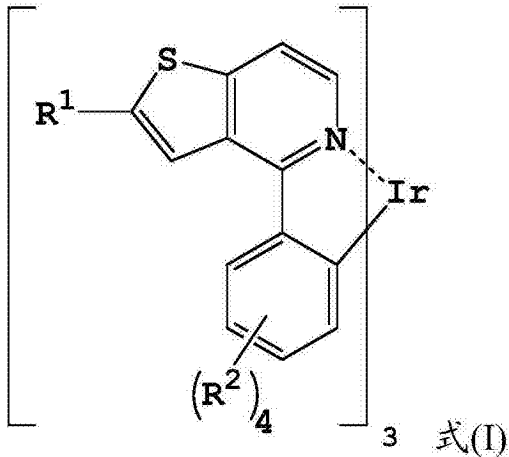


式(I)其中,R¹各自独立为氢、C₁₋₁₂烷基、C₅₋₁₀环烷基、C₃₋₁₂杂芳基、或C₆₋₁₂芳香基;R²各自独立为氢、卤素、C₁₋₁₂烷基、C₅₋₁₀环烷基、C₃₋₁₂杂芳基、或C₆₋₁₂芳香基。

10



1. 一种有机金属化合物,其具有式(I)所示的结构:

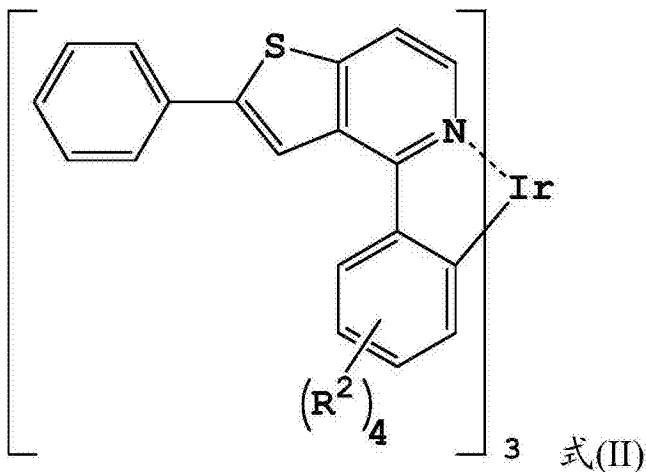


其中, R^1 各自独立为氢、 C_{1-12} 烷基、 C_{5-10} 环烷基、 C_{3-12} 杂芳基或 C_{6-12} 芳香基; R^2 各自独立为氢、卤素、 C_{1-12} 烷基、 C_{5-10} 环烷基、 C_{3-12} 杂芳基或 C_{6-12} 芳香基。

2. 如权利要求1所述的有机金属化合物,其中 R^1 各自独立为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、环戊基、辛基、癸基、十二烷基、苯基、联苯基、或萘基。

3. 如权利要求1所述的有机金属化合物,其中 R^2 各自独立为氢、氟、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、环戊基、辛基、癸基、十二烷基、苯基、联苯基、或萘基。

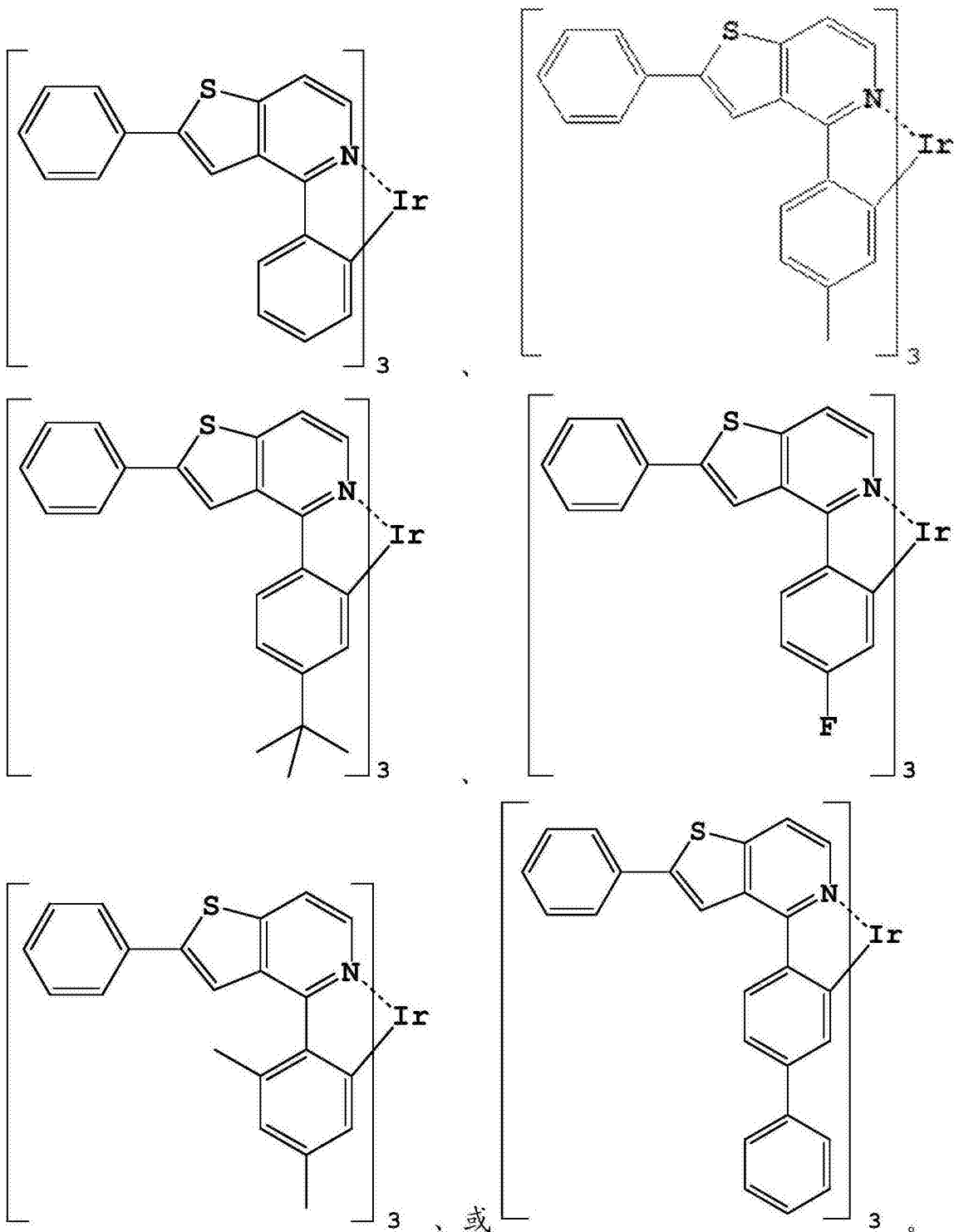
4. 如权利要求1所述的有机金属化合物,其中该有机金属化合物具有式(II)所示的结构:



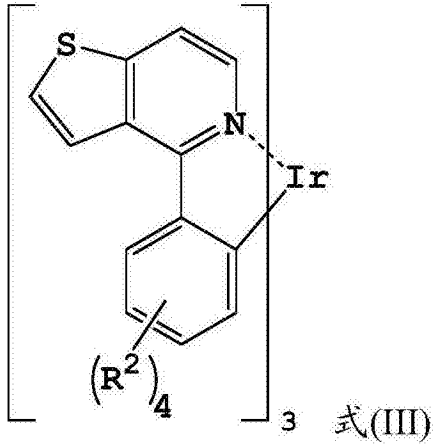
其中, R^2 各自独立为氢、卤素、 C_{1-12} 烷基、 C_{5-10} 环烷基、 C_{3-12} 杂芳基、或 C_{6-12} 芳香基。

5. 如权利要求4所述的有机金属化合物,其中 R^2 各自独立为氢、氟、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、环戊基、辛基、癸基、十二烷基、苯基、联苯基、或萘基。

6. 如权利要求4所述的有机金属化合物,其中该有机金属化合物为



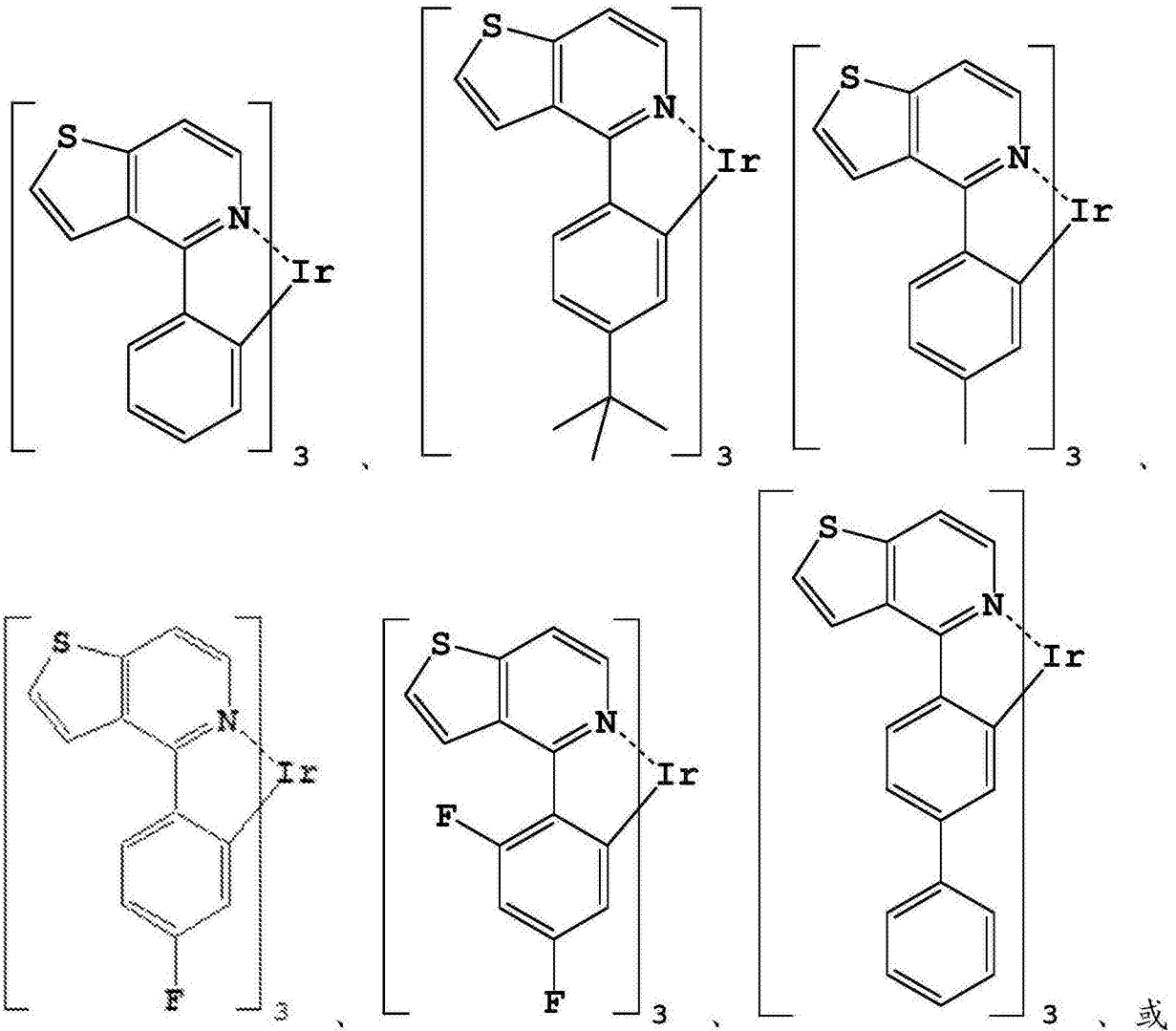
7. 如权利要求1所述的有机金属化合物,其中该有机金属化合物具有式(III)所示的结构:

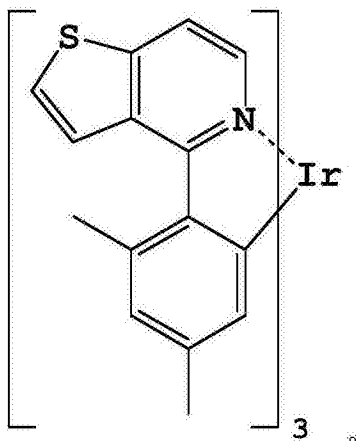


其中, R^2 各自独立为氢、卤素、 C_{1-12} 烷基、 C_{5-10} 环烷基、 C_{3-12} 杂芳基、或 C_{6-12} 芳香基。

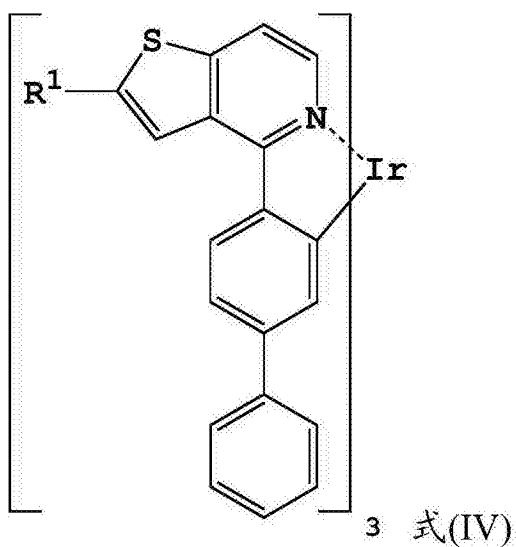
8. 如权利要求7所述的有机金属化合物, 其中 R^2 各自独立为氢、氟、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、环戊基、辛基、癸基、十二烷基、苯基、联苯基、或萘基。

9. 如权利要求7所述的有机金属化合物, 其中该有机金属化合物为





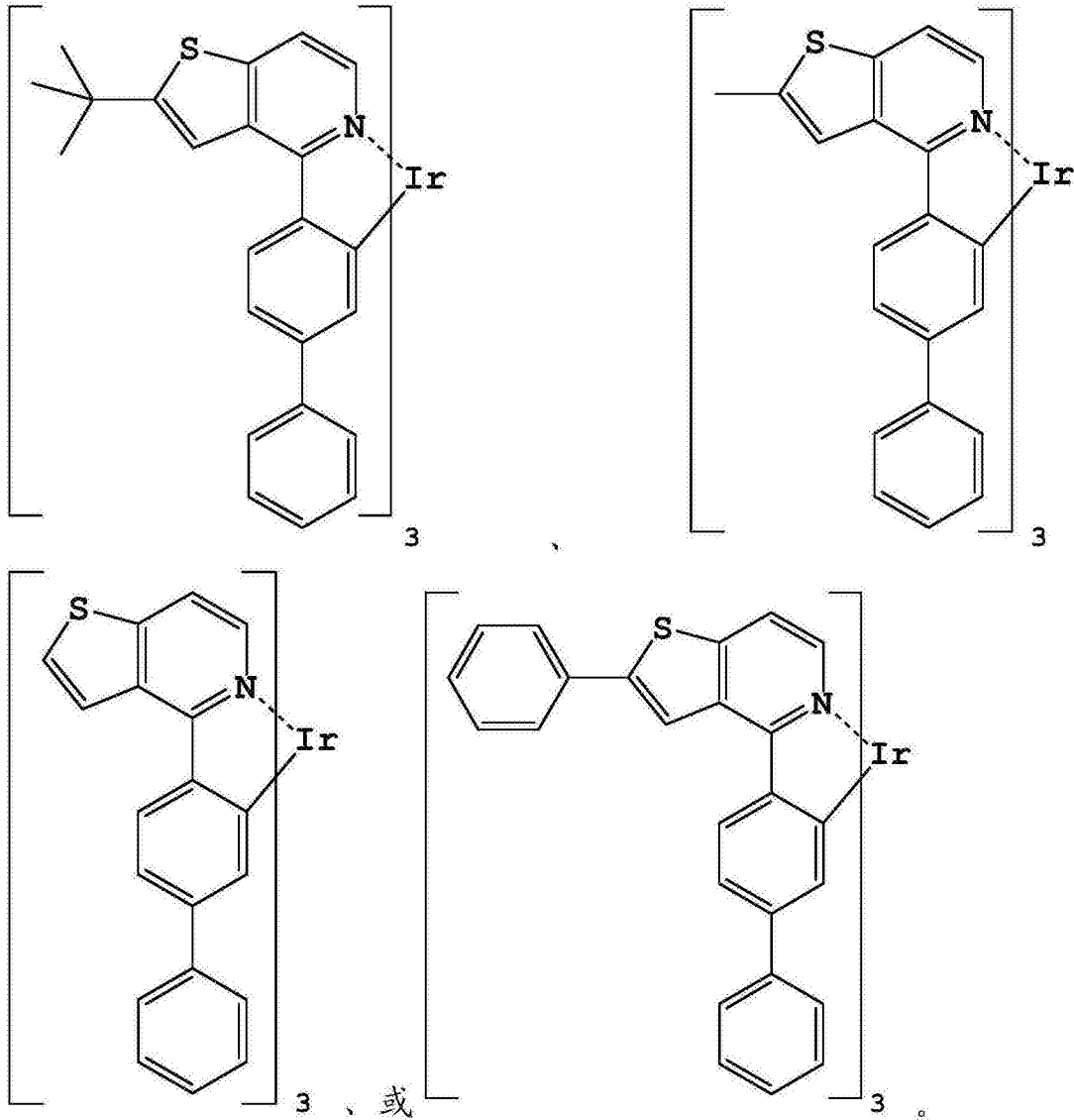
10. 如权利要求1所述的有机金属化合物,其中该有机金属化合物具有式(IV)所示的结构:



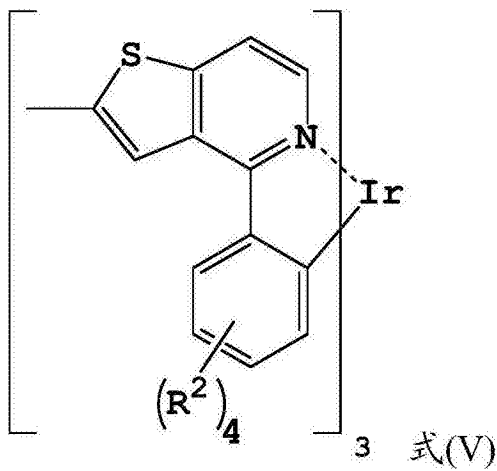
其中, R^1 各自独立为氢、 C_{1-12} 烷基、 C_{5-10} 环烷基、 C_{3-12} 杂芳基、或 C_{6-12} 芳香基。

11. 如权利要求10所述的有机金属化合物,其中 R^1 各自独立为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、环戊基、辛基、癸基、十二烷基、苯基、联苯基、或萘基。

12. 如权利要求10所述的有机金属化合物,其中该有机金属化合物为



13. 如权利要求1所述的有机金属化合物,其中该有机金属化合物具有式(V)所示的结构:

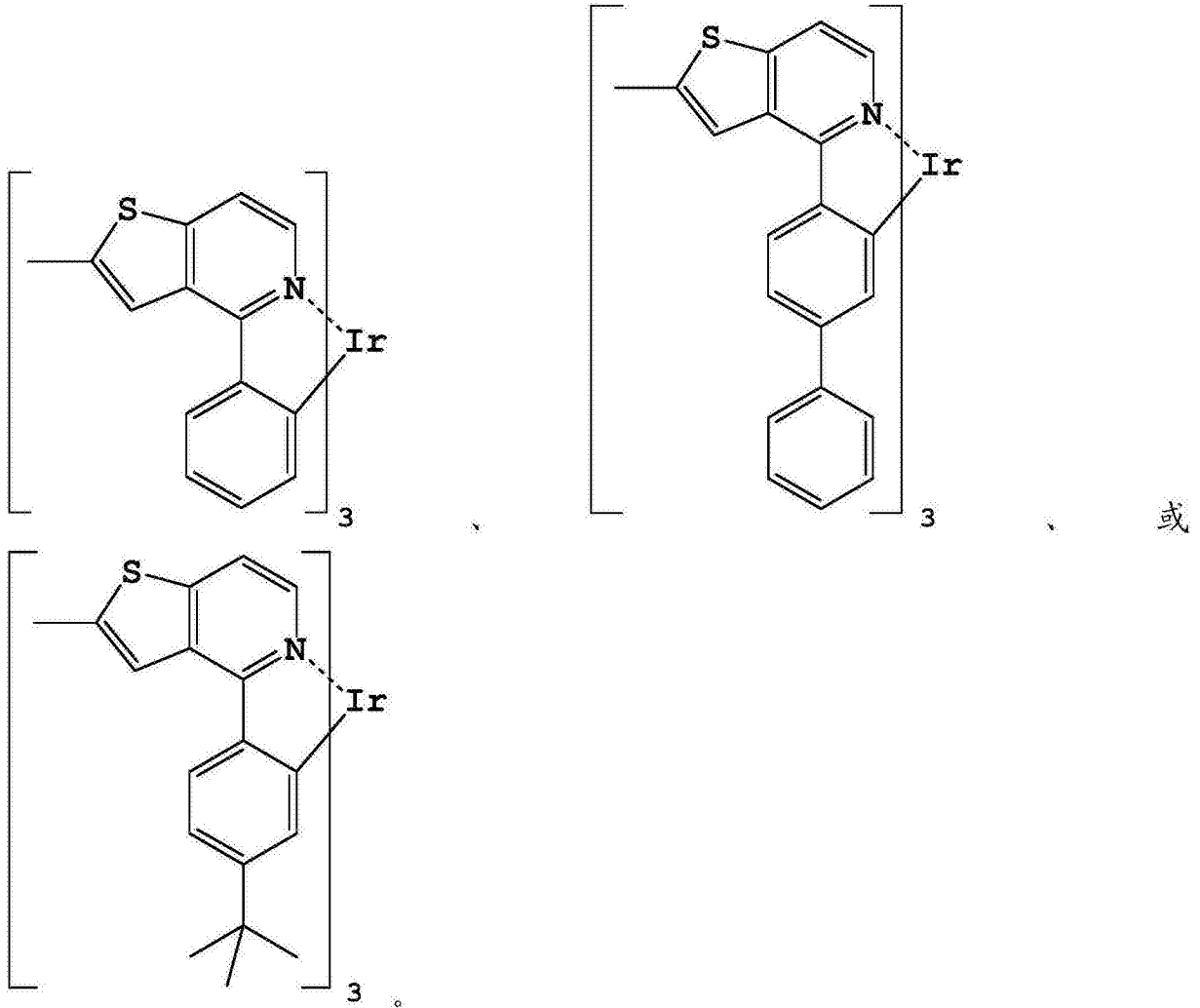


其中, R^2 各自独立为氢、卤素、 C_{1-12} 烷基、 C_{5-10} 环烷基、 C_{3-12} 杂芳基、或 C_{6-12} 芳香基。

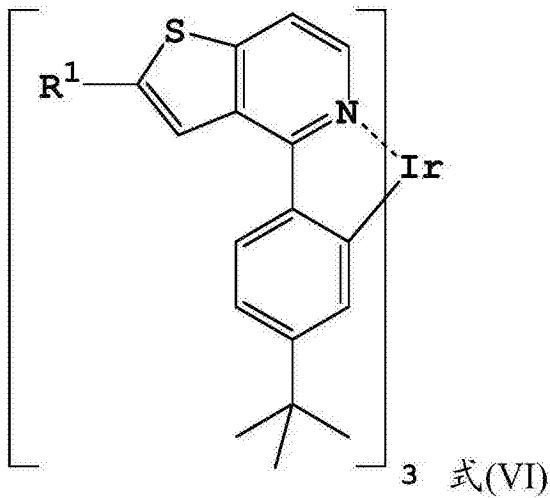
14. 如权利要求13所述的有机金属化合物,其中 R^2 各自独立为氢、氟、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、环戊基、辛基、癸基、十二烷

基、苯基、联苯基、或萘基。

15. 如权利要求14所述的有机金属化合物,其中该有机金属化合物为



16. 如权利要求1所述的有机金属化合物,其中该有机金属化合物具有式(VI)所示的结构:

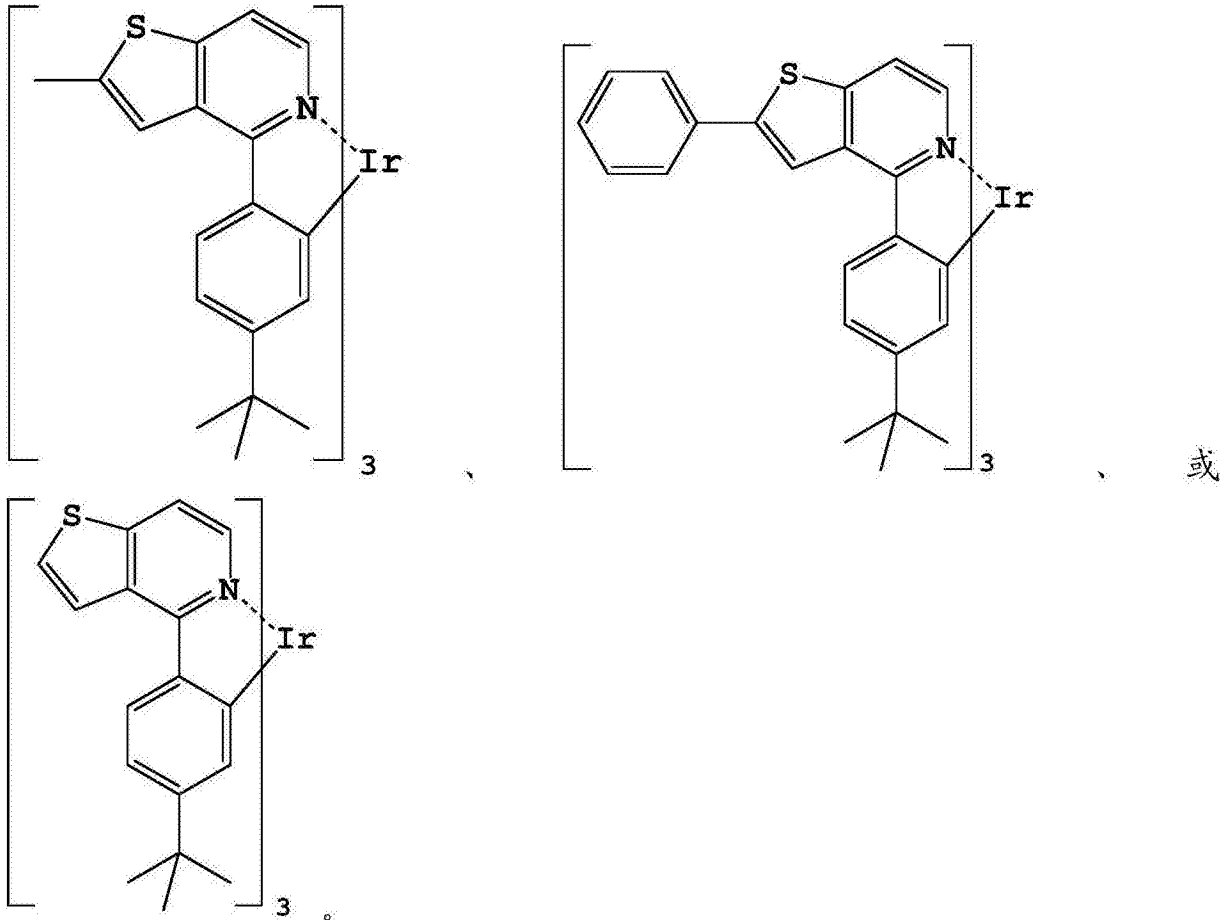


其中, R^1 各自独立为氢、 C_{1-12} 烷基、 C_{5-10} 环烷基、 C_{3-12} 杂芳基、或 C_{6-12} 芳香基。

17. 如权利要求16所述的有机金属化合物,其中 R^1 各自独立为氢、甲基、乙基、丙基、异丙

基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、环戊基、辛基、癸基、十二烷基、苯基、联苯基、或萘基。

18. 如权利要求17所述的有机金属化合物,其中该有机金属化合物为



19. 一种有机发光装置,包括:

一对电极;以及

一有机发光单元,配置于该对电极之间,其中该有机发光单元包含权利要求1所述的有机金属化合物。

20. 如权利要求19所述的有机发光装置,其中该有机发光单元包含发光层,该发光层包含主体材料及权利要求1所述的有机金属化合物。

有机金属化合物、及包含其的有机发光装置

【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种有机金属化合物及包含其的有机发光装置,特别涉及一种有机金属磷光化合物及包含其的有机发光装置。

【背景技术】

[0002] 有机电致发光装置(organic electroluminescent device),亦称作有机发光二极管(organic light-emitting diode;OLED),是以有机层作为有源层的一种发光二极管(LED)。由于有机电致发光装置具有低电压操作、高亮度、重量轻、广视角、以及高对比值等优点,近年来已渐渐使用于平板显示器(flat panel display)上。与液晶显示器不同,有机电致发光显示器所包含的有机发光二极管像素阵列具有自发光的特性,因此不需外加背光源。

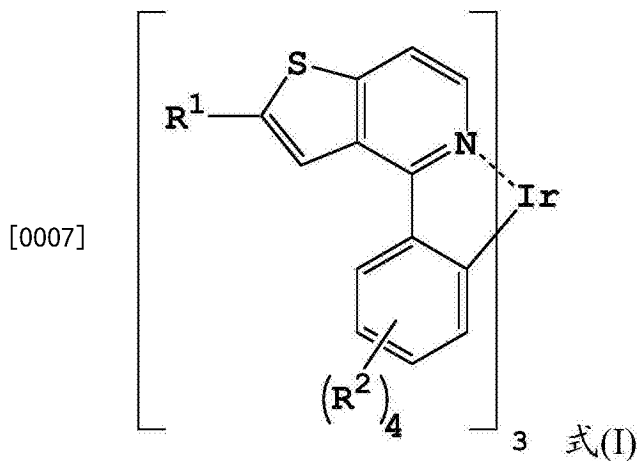
[0003] 一般而言,有机发光二极管元件包括一对电极,以及在电极之间的有机发光介质层。发光是导因于以下的现象。当电场施于两电极时,阴极射出电子到有机发光介质层,阳极射出空穴到有机发光介质层。当电子与空穴在有机发光介质层内结合时,会产生激子(excitons)。电子和空穴的再结合就伴随着发光。

[0004] 依据空穴和电子的自旋态(spin state),由空穴和电子之再结合而产生的激子可具有三重态(triplet)或单重态(singlet)的自旋态。由单重态激子(singlet exciton)所产生的发光为荧光(fluorescence),而由三重态激子(triplet exciton)所产生的发光为磷光(phosphorescence)。磷光的发光效率是荧光的三倍。因此,发展高效率的磷光材料以增进有机发光二极管元件的发光效率是时势所趋。

【发明内容】

[0005] 本发明揭露一种有机金属化合物及包含其的有机发光装置。该有机金属化合物利用特定的吡啶硫醇衍生物基团(thiopyridine-based、例如:噻吩[3,2-c]吡啶(thieno[3,2-c]pyridine-based)衍生物基团)的配位基与铱(iridium)金属形成三面式(tris-facial)六配位络合物。藉由金属中心与配位基之间的稳定键结提升该有机金属化合物的热稳定性质,使得本发明所述的有机金属化合物的热裂解温度(degraded temperature、Td)可大于400℃,因此该有机金属化合物非常适合以升华方式进行纯化(升华产率可大于80%)。此外,本发明所述的有机金属化合物由于其特定的化学结构,使其具有适当的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital、HOMO)及最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital、LUMO)能阶,可有效的将空穴与电子转变成激子(exciton)进而释放磷光,因此可作为磷光发光材料,提升有机发光装置的发光效率。

[0006] 根据本发明一实施例,本发明公开一种有机金属化合物,其具有如式(I)所示的结构:



[0008] 其中, R^1 各自独立为氢、 C_{1-12} 烷基、 C_{5-10} 环烷基、 C_{3-12} 杂芳基、或 C_{6-12} 芳香基; R^2 各自独立为氢、卤素、 C_{1-12} 烷基、 C_{5-10} 环烷基、 C_{3-12} 杂芳基、或 C_{6-12} 芳香基。

[0009] 根据本发明另一实施例,本发明提供一种有机发光装置,该装置包含一对电极;以及一发光单元,配置于该对电极之间,其中该发光单元包含上述的有机金属化合物。

[0010] 为了让本发明的上述和其他目的、特征、和优点能更明显易懂,下文特举出优选实施例,并配合所附图式,作详细说明如下:

【附图说明】

[0011] 图1为本发明一优选实施例所述的有机发光装置的剖面结构示意图。

[0012] 图2为本发明实施例所述的有机金属化合物(I)其单晶结构(single-crystal structure)。

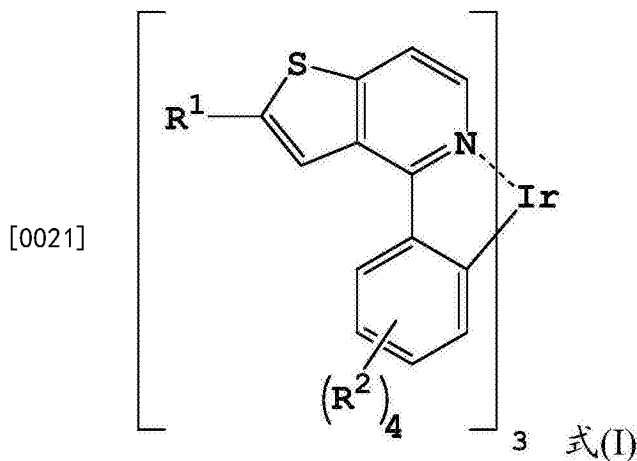
[0013] 在不同的特征中所对应的数字和符号,除非另有注记,一般而言视为对应部分。所绘示的特征清楚地标明了具体实施方式的相关态样,且其并不一定依比例绘制。

【符号说明】

- [0015] 10 有机发光装置;
- [0016] 12 基底;
- [0017] 14 下电极;
- [0018] 16 有机发光单元;
- [0019] 18 上电极。

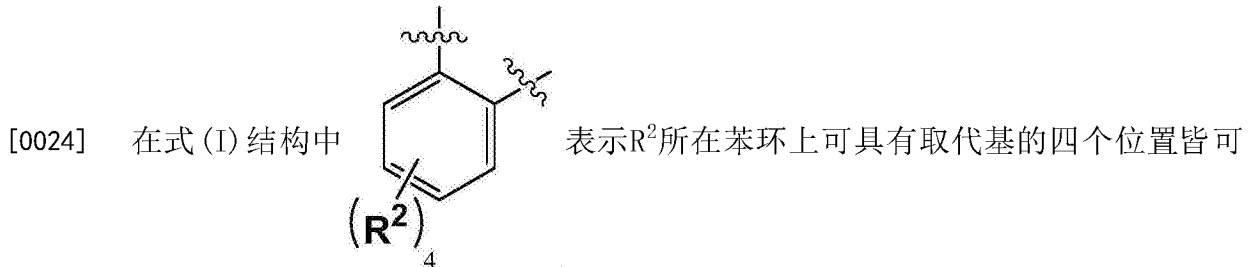
【具体实施方式】

[0020] 根据本发明的实施方式,本发明公开一种有机金属化合物,其具有如式(I)所示的结构:



[0022] 其中, R^1 各自独立为氢、 C_{1-12} 烷基、 C_{5-10} 环烷基、 C_{3-12} 杂芳基、或 C_{6-12} 芳香基; R^2 各自独立为氢、卤素、 C_{1-12} 烷基、 C_{5-10} 环烷基、 C_{3-12} 杂芳基、或 C_{6-12} 芳香基。本发明实施例所述的有机金属化合物,可作为绿、或黄光磷光掺杂材料光致荧光 (photoluminescence, PL) 发光波段介于520-570nm之间(最大发光强度的峰值 (peak)),应用于有机发光装置时可增加有机发光装置的发光效率。

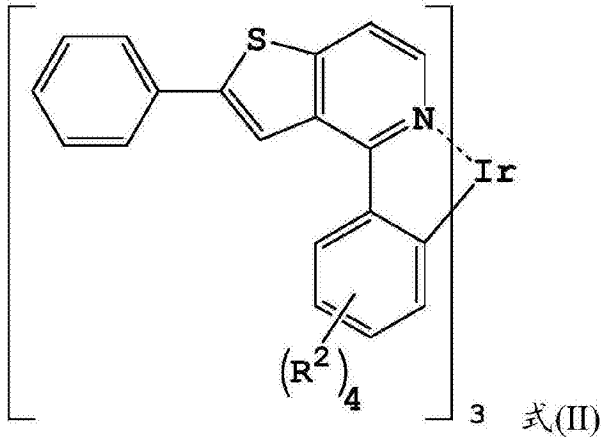
[0023] 根据本发明的实施方式,每一 R^1 可各自独立为氢、甲基 (methyl)、乙基 (ethyl)、丙基 (propyl)、异丙基 (isopropyl)、正丁基 (n-butyl)、仲丁基 (sec-butyl)、异丁基 (isobutyl)、叔丁基 (tert-butyl)、戊基 (pentyl)、己基 (hexyl)、环己基 (cyclohexyl)、环戊基 (cyclopentyl)、辛基 (octyl)、癸基 (decyl)、十二烷基 (dodecyl)、苯基 (phenyl)、联苯基 (biphenyl)、或萘基 (naphthyl)。



[0025] 根据本发明的某些实施方式,该具有式 (I) 的有机金属化合物的 R^1 及 R^2 的至少一个不为氢。

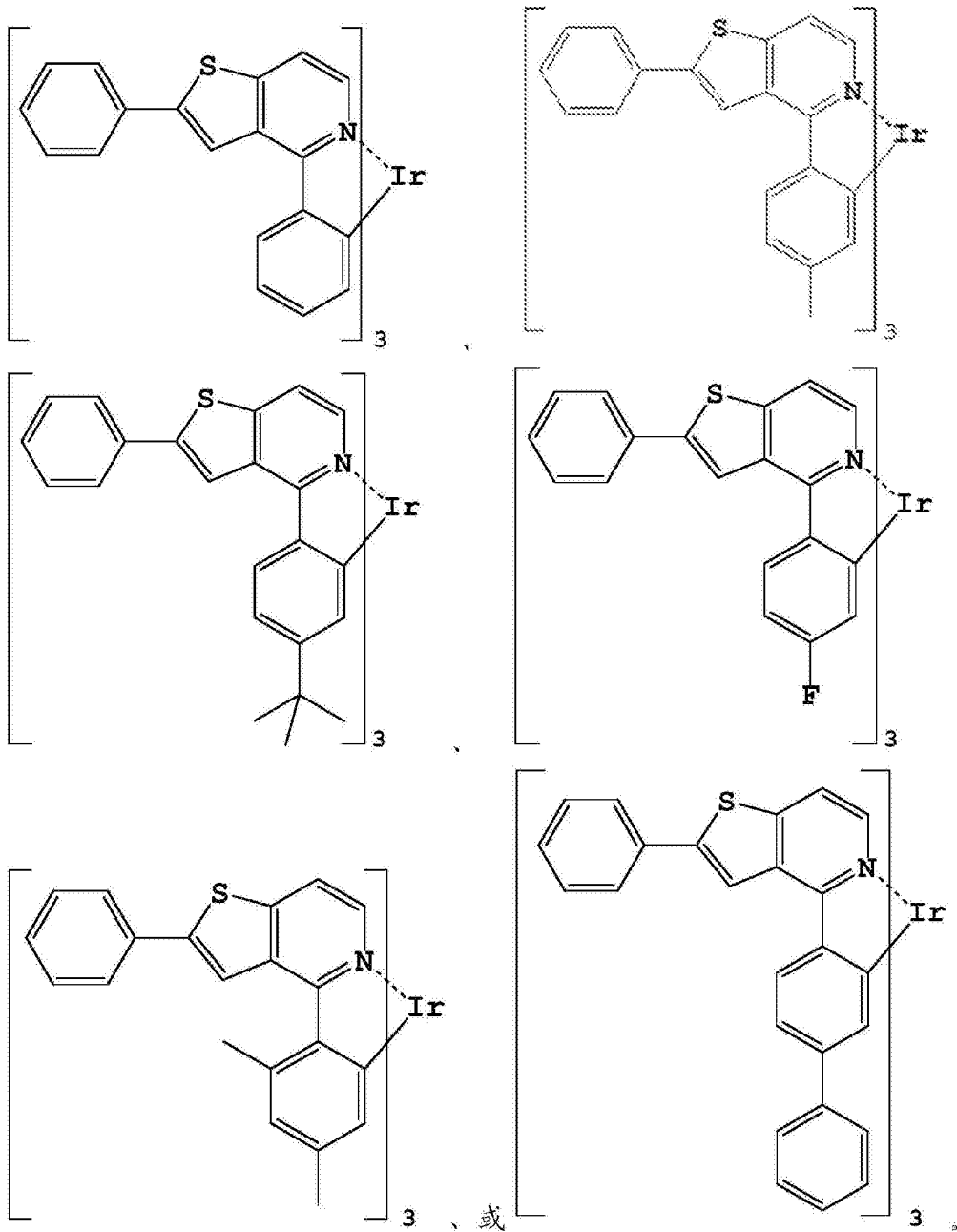
[0026] 根据本发明的某些实施方式,该有机金属化合物可具有如式 (II) 所示的结构:

[0027]

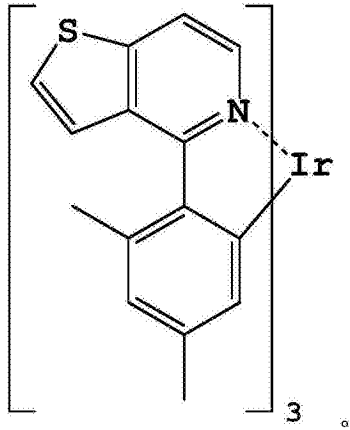


[0028] 其中, R²各自独立为氢、卤素、C₁₋₁₂烷基、C₅₋₁₀环烷基、C₃₋₁₂杂芳基、或C₆₋₁₂芳香基。该具有式(II)所述结构的有机金属化合物可为

[0029]

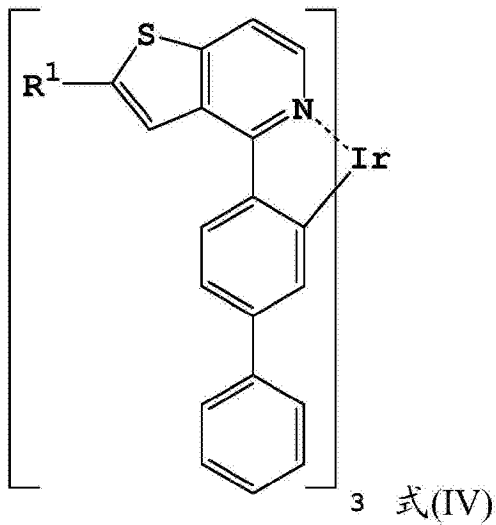


[0034]

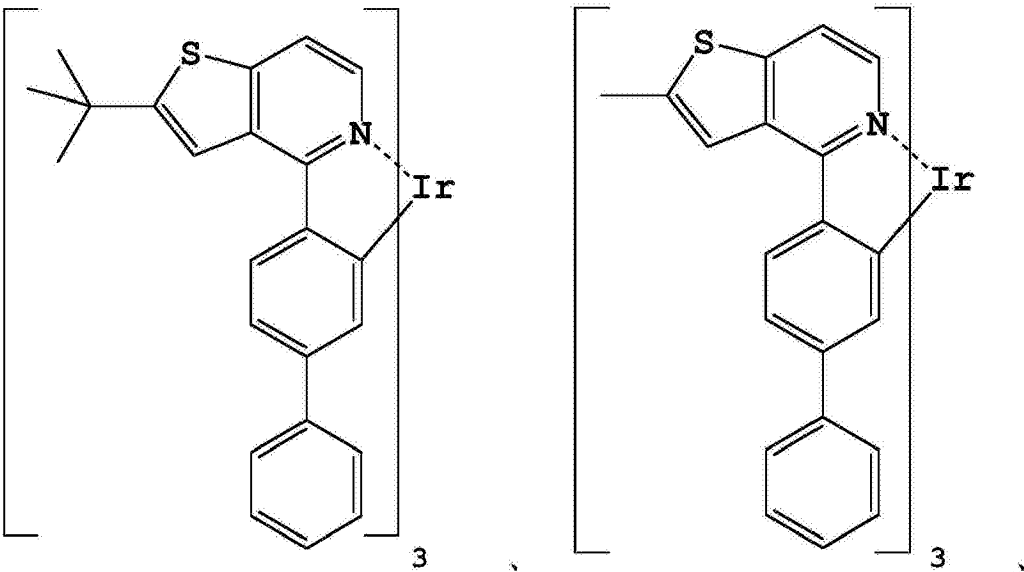


[0035] 根据本发明的某些实施方式,该有机金属化合物可具有如式(IV)所示的结构:

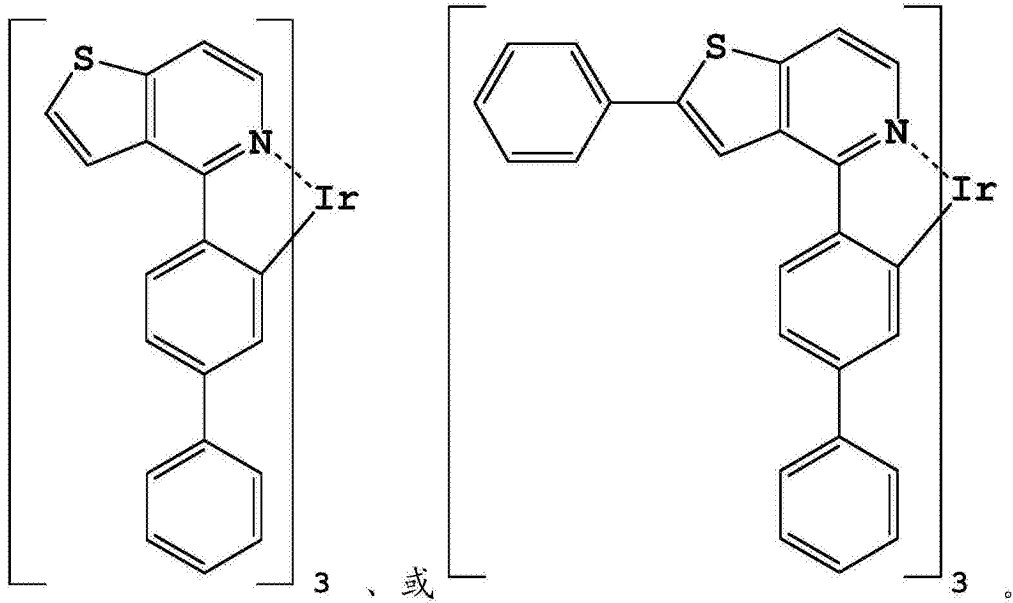
[0036]

[0037] 其中, R¹各自独立为氢、C₁₋₁₂烷基、C₅₋₁₀环烷基、C₃₋₁₂杂芳基、或C₆₋₁₂芳香基。该具有式(IV)所述结构的有机金属化合物可为

[0038]

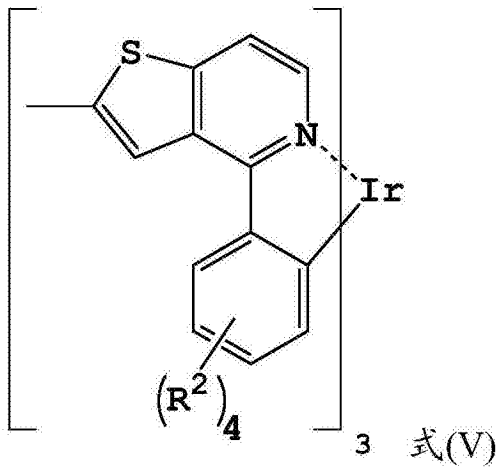


[0039]



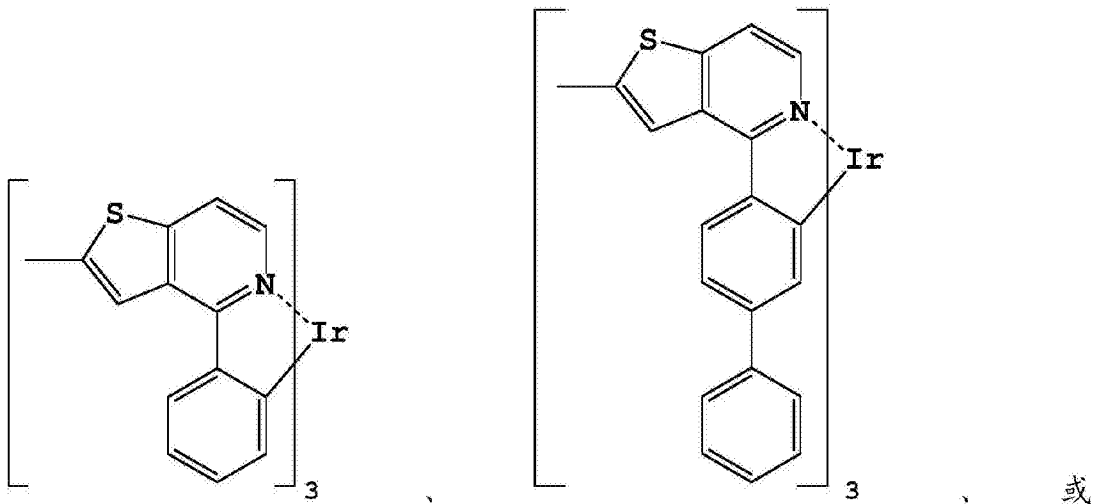
[0040] 根据本发明某些实施方式,该有机金属化合物可具有如式(V)所示的结构:

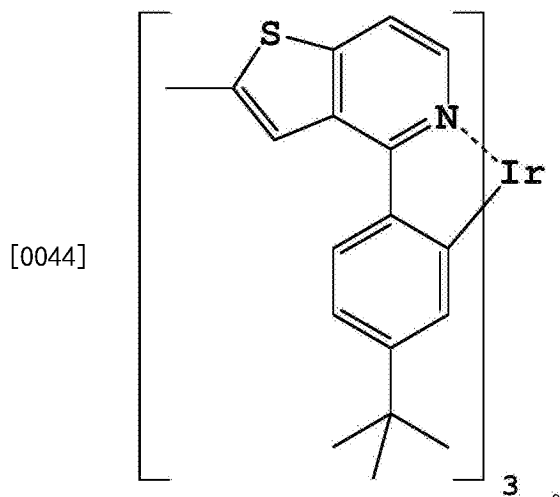
[0041]



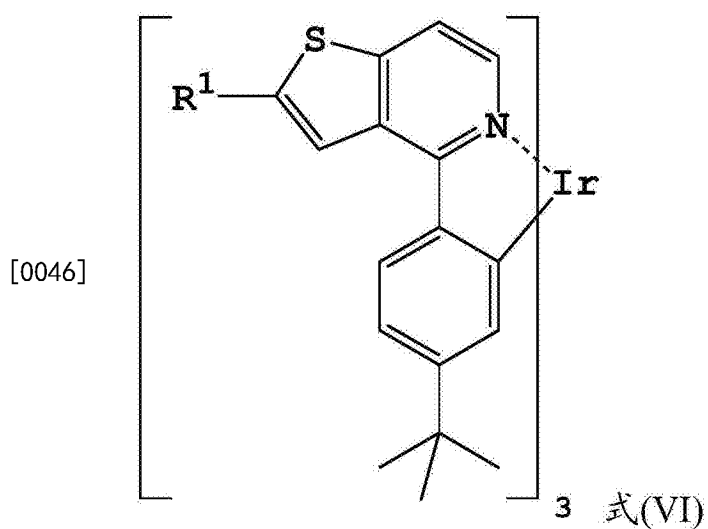
[0042] 其中, R^1 各自独立为氢、 C_{1-12} 烷基、 C_{5-10} 环烷基、 C_{3-12} 杂芳基、或 C_{6-12} 芳香基。该具有式(V)所述结构的有机金属化合物可为

[0043]

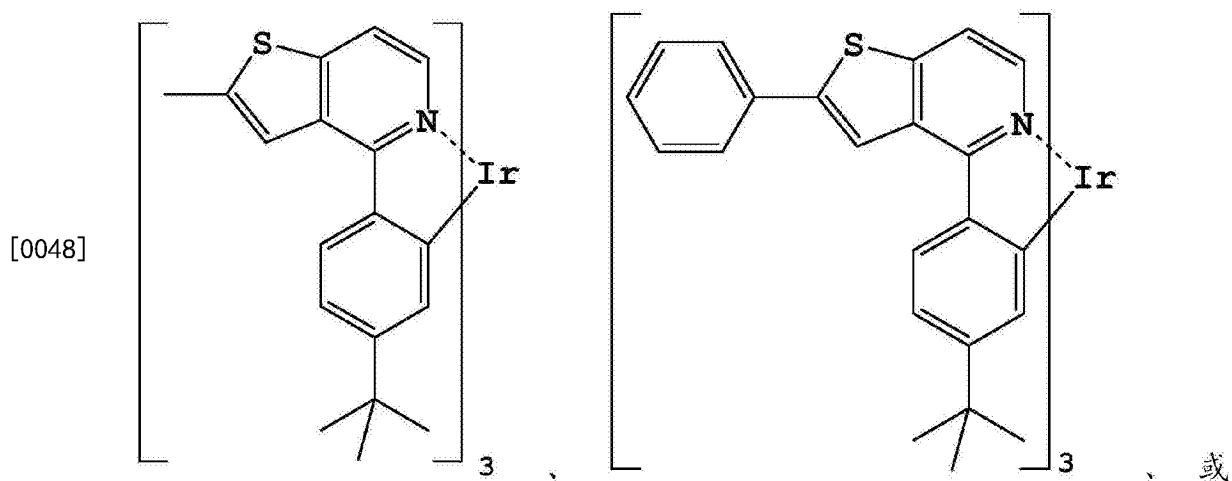




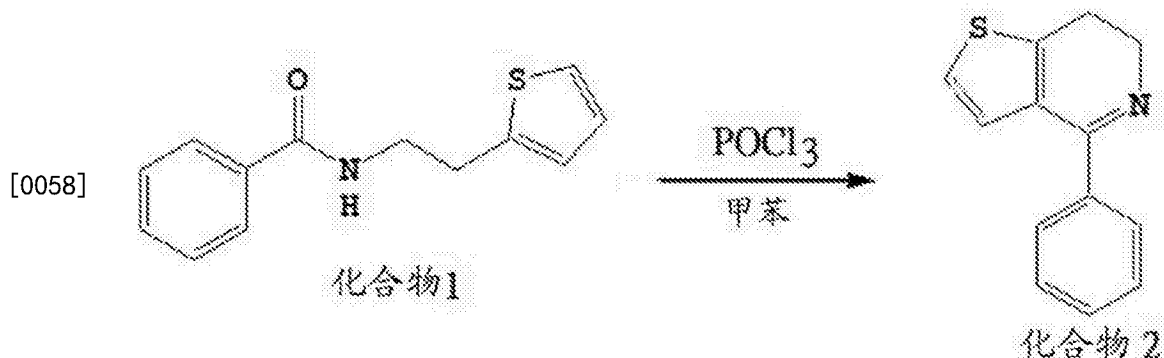
[0045] 根据本发明的某些实施方式,该有机金属化合物可具有如式(VI)所示的结构:



[0047] 其中, R^1 各自独立为氢、 C_{1-12} 烷基、 C_{5-10} 环烷基、 C_{3-12} 杂芳基、或 C_{6-12} 芳香基。该具有式(VI)所述结构的有机金属化合物可为

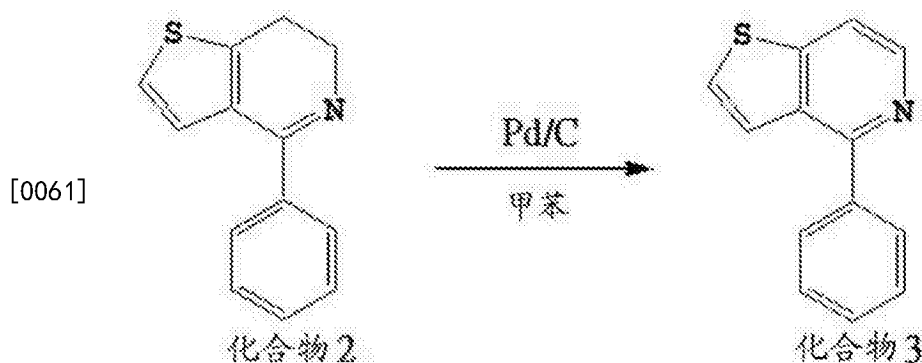


应瓶加热至回流。反应两小时后,将反应瓶降温至40℃,并加入碳酸氢钠(NaHCO₃)中和溶液。接着,以乙酸乙酯(ethyl acetate,EA)及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,得到化合物2,产率为75%。上述反应的反应式如下所示:



[0059] 利用核磁共振光谱分析化合物2,所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz, CDCl₃, 294K): δ7.50 (d, 2H), 7.30~7.22 (m, 3H), 6.91 (d, 1H), 6.84 (d, 1H), 3.78 (t, 2H), 2.76 (t, 2H)。

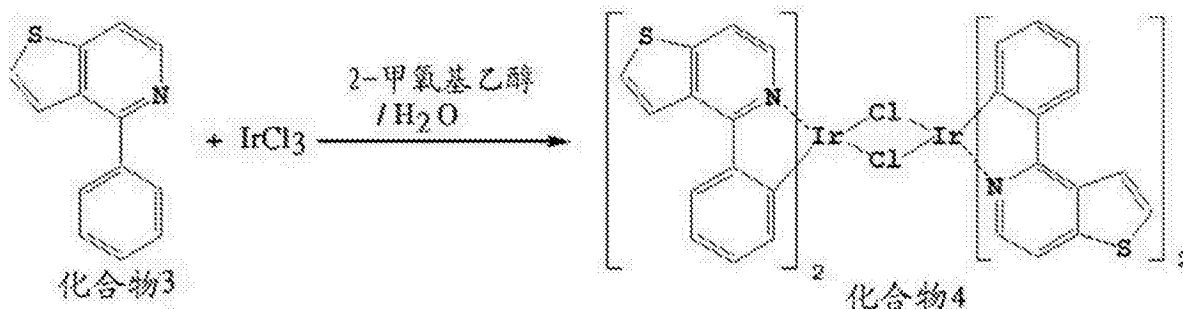
[0060] 将10.6g的化合物2 (50mmol)、10g钯碳催化剂(palladium 10% on carbon Pd/C)、及50mL甲苯(toluene)加入反应瓶中。接着,加热至回流,并反应两个小时。接着,以过滤方式移除钯碳催化剂,并将滤液以乙酸乙酯(ethyl acetate,EA)及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,得到化合物3,产率为95%。上述反应的反应式如下所示:



[0062] 利用核磁共振光谱分析化合物3,所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz, CDCl₃, 294K): δ8.53 (d, 1H), 7.81 (d, 2H), 7.77 (d, 1H), 7.60~7.40 (m, 5H)。

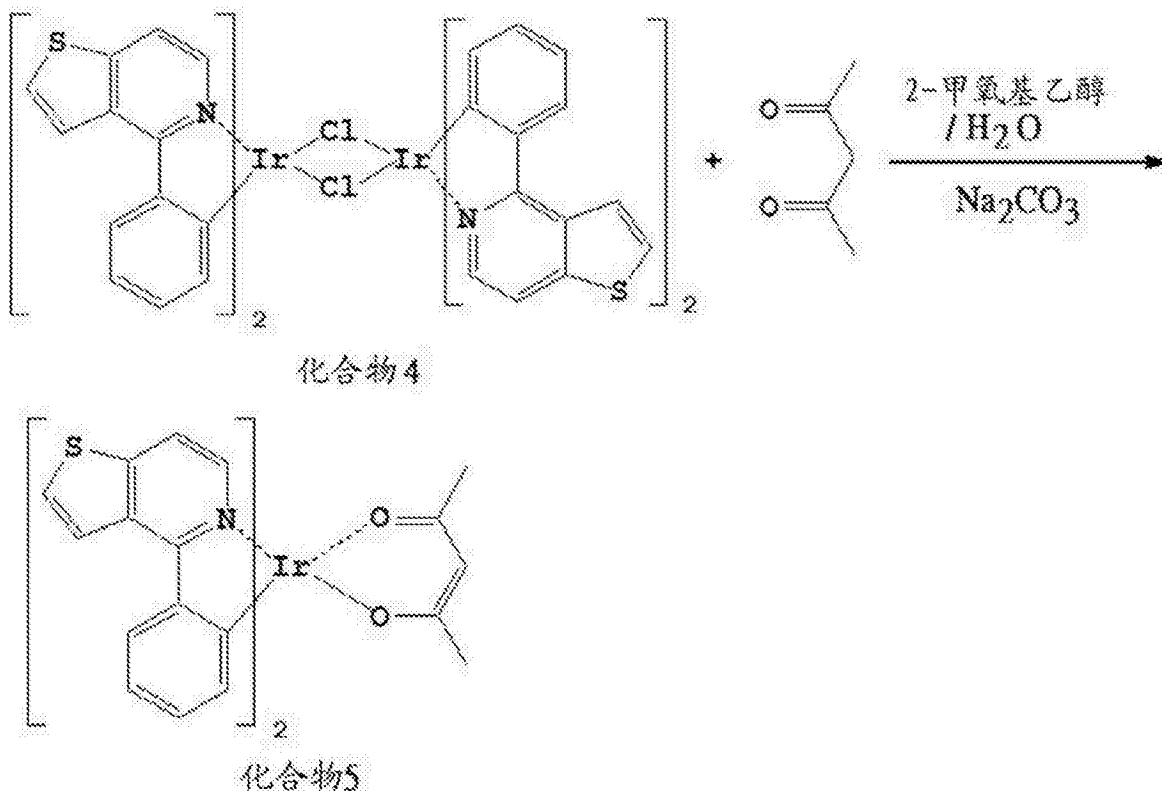
[0063] 接着,提供一双颈瓶,加入化合物3 (28mg, 4.4mmol)、以及IrCl₃ (598mg, 2mmol)、2-甲氧基乙醇(2-methoxyethanol, 15mL)、以及水(5mL)。接着,经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至120℃。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并利用真空干燥,得到化合物4,产率为72%。上述反应的反应式如下所示:

[0064]



[0065] 接着,提供一反应瓶,加入化合物4 (1.3g, 1mmol)、乙酰丙酮 (acetyl acetone、300mg (3mmol))、碳酸钠 (Na₂CO₃、212mg (2mmol))、以及2-甲氧基乙醇 (2-methoxyethanol、20mL)。接着,在经过反复除水氧干燥后,充入氮气,并将反应加热至120℃。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 溶解。接着,以二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,并将产物以回旋浓缩仪抽干。最后,以管柱层析法进行纯化,得到化合物5,产率为72%。上述反应的反应式如下所示:

[0066]

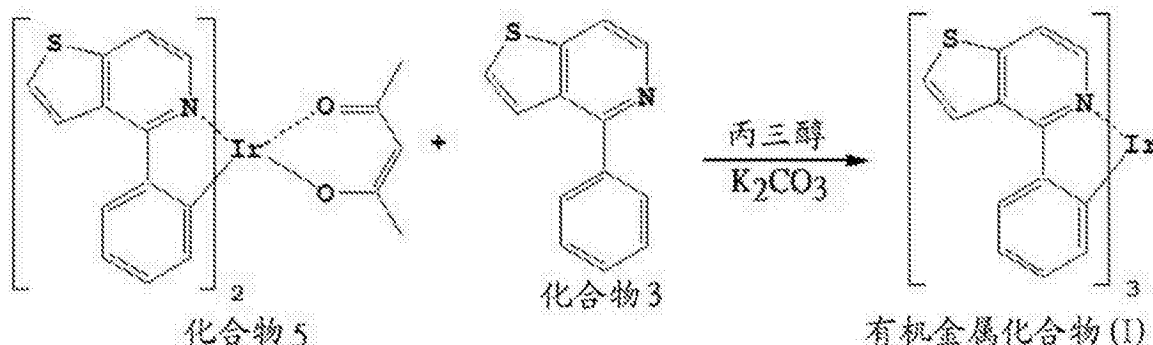


[0067] 利用核磁共振光谱分析化合物5,所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz, CDCl₃, 294K): δ8.52 (d, 2H), 8.13 (d, 2H), 7.87 (d, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.59 (d, 2H), 6.99 (t, 2H), 6.69 (t, 2H), 6.29 (d, 2H), 5.33 (s, 1H), 1.82 (s, 6H)。

[0068] 提供一反应瓶,加入化合物5 (711mg, 1mmol)、化合物3 (422mg, 2mmol)、以及10mL的丙三醇 (glycerol)。接着,在经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至200℃。反应48小时后,将反应降回至室温,并加水使得沉淀析出。最后,收集沉淀物后,以乙酸乙酯 (ethyl

acetate、EA) 及水清洗,并以管柱层析方式加以纯化,得到有机金属化合物(I)。上述反应的反应式如下所示:

[0069]



[0070] 利用核磁共振光谱分析有机金属化合物(I),所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz, CDCl₃, 294K): δ 8.35 (d, 3H), 8.22 (d, 3H), 7.51 (d, 3H), 7.34 (m, 6H), 6.90 (m, 9H)。元素分析如下:C₃₉H₂₄IrN₃S₃:N 5.11, C 56.91, H 2.94;实测值:N 5.09, C 56.88, H 2.97。

[0071] 以X光衍射光谱仪(x-ray diffraction spectroscopy)对有机金属化合物(I)进行晶格分析,结果如图2所示。

[0072] 由核磁共振光谱及X-ray光电子能谱的结果可知,实施例1所制备出的有机金属化合物(I)具有面式(facial)立体结构。

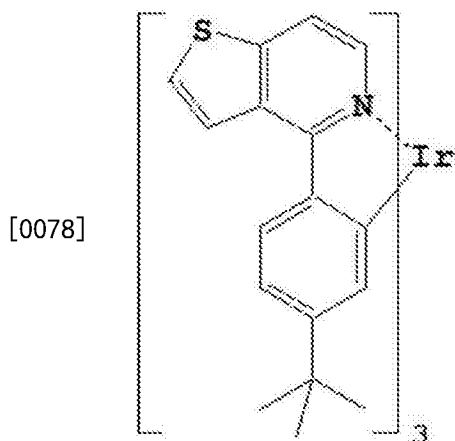
[0073] 比较实施例1

[0074] 提供一反应瓶,加入化合物3(6.6mmol)、IrCl₃(598mg, 2mmol)、及丙三醇(glycerol)作为溶剂。接着,经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至200℃。反应12小时后,将反应回至室温,发现反应瓶有黑色杂质产生。经分析后得知,反应中所形成的含铱中间产物会进一步发生劣化,无法得到含铱化合物主产物。

[0075] 比较实施例2

[0076] 提供一反应瓶,加入化合物4(0.5mmol)、化合物3(1mmol)、碳酸钾(K₂CO₃, 138mg (1mmol))、以及10mL丙三醇(glycerol)。接着,在经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至200℃。反应48小时后,将反应降至室温,发现反应瓶有黑色杂质产生。经分析后得知,反应中所形成的含铱中间产物会进一步发生劣化,无法得到含铱化合物主产物。

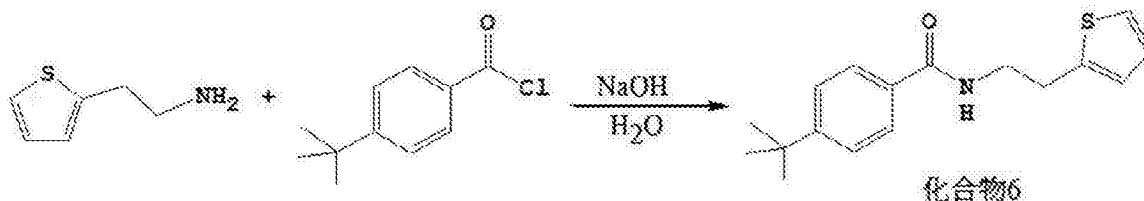
[0077] 实施例2:有机金属化合物(II)的制备



[0079] 有机金属化合物(II)

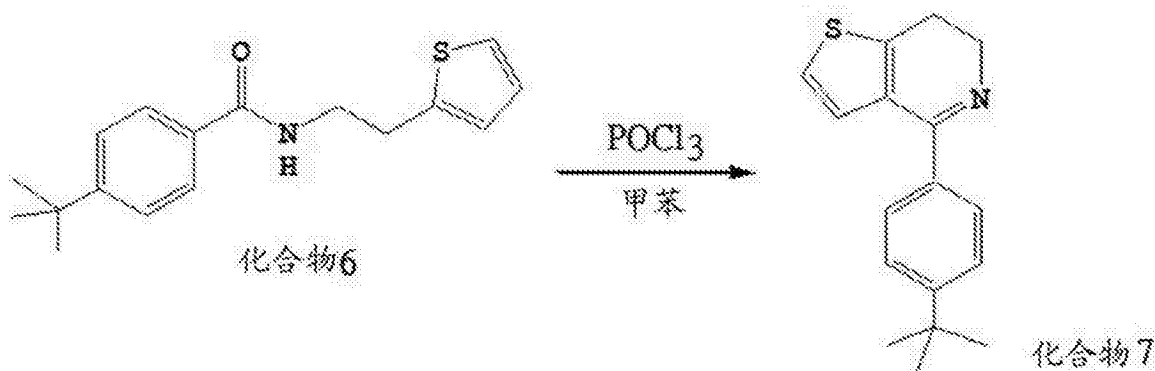
[0080] 提供一反应瓶,加入76.3g 2-(2-氨基乙基)噻吩(2-(2-aminoethyl) thiophene、(600mmol))与1L水。接着,在冰浴条件下缓慢滴入4-叔丁基苯甲基酰氯(4-tert-butylbenzoyl chloride、91mL,500mmol)和氢氧化钠水溶液(氢氧化钠(NaOH)浓度为20wt%、150mL),并持续搅拌。在反应过程中,会逐渐析出大量的白色粉体产物。接着,在反应12小时后,过滤所得的反应溶液,收集过滤的滤饼。接着,将滤饼磨成粉体,并以水及正己烷清洗粉体,得到化合物6,产率为99%。上述反应的反应式如下所示:

[0081]



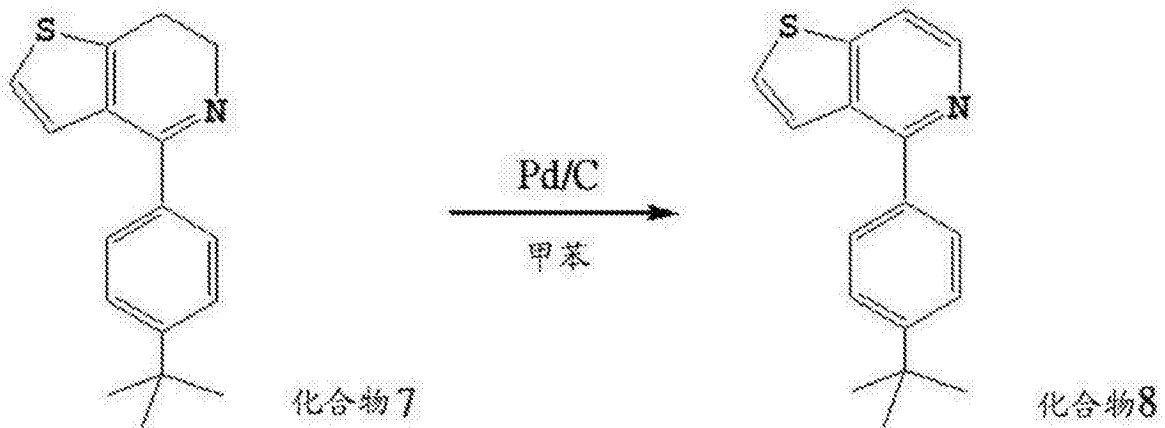
[0082] 提供一反应瓶,将50g化合物6(174mmol)及170mL甲苯(toluene)加入反应瓶中,并降温至0℃。接着,缓慢加入17mL三氯氧磷(POCl₃、174mmol)。当三氯氧磷完全加入后,加反应瓶加热至回流。反应12小时后,将反应瓶降温至40℃,并加入碳酸氢钠中和溶液。接着,以乙酸乙酯及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,得到化合物7,产率为72%。上述反应的反应式如下所示:

[0083]



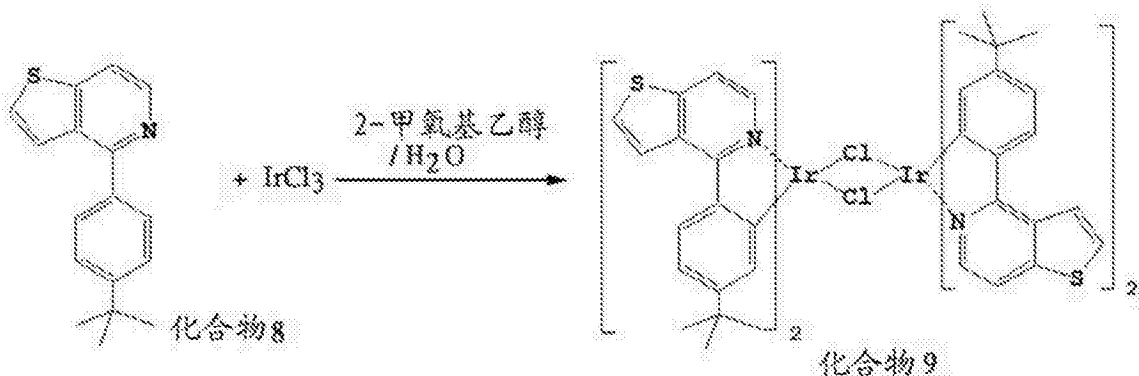
[0084] 将46g化合物7(174mmol)、50g钯碳催化剂(palladium 10%on carbon Pd/C)、及170mL的甲苯加入反应瓶中。接着,加热至回流,并反应48小时。接着,以过滤方式移除钯碳催化剂,并将滤液以乙酸乙酯及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,得到化合物8,产率为90%。上述反应的反应式如下所示:

[0085]



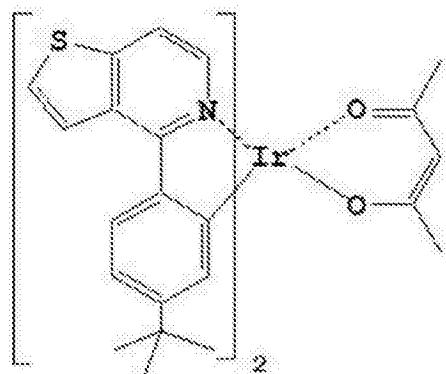
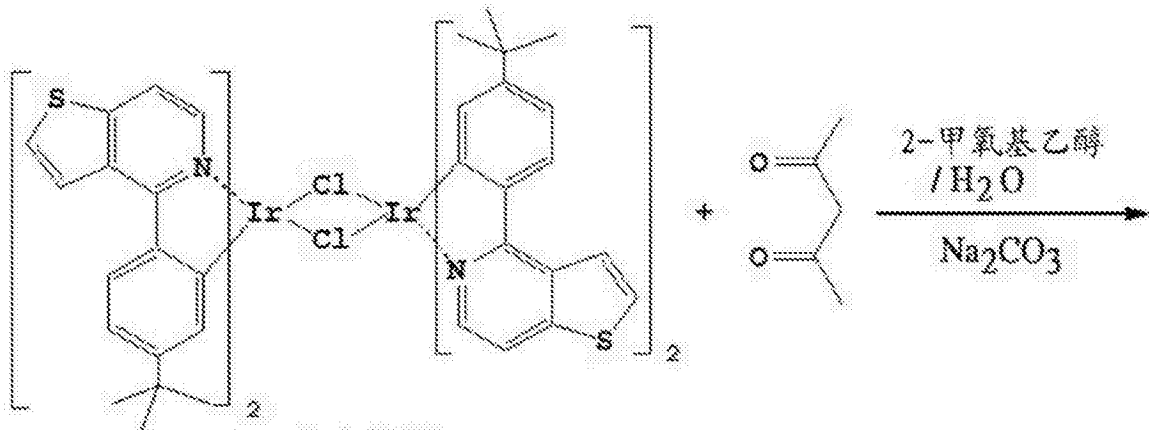
[0086] 接着,提供一反应瓶,加入化合物8(18.7g,70mmol)、以及 IrCl_3 (10.4g,35mmol)、2-甲氧基乙醇(2-methoxyethanol、262mL)、以及水(88mL)。接着,经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至 120°C 。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并利用真空干燥,得到化合物9,产率为90%。上述反应的反应式如下所示:

[0087]



[0088] 接着,提供一反应瓶,加入化合物9(26.6g,17.5mmol)、乙酰丙酮(acetyl acetone、7g(70mmol))、碳酸钠(Na_2CO_3 、7.4g(70mmol))、以及2-甲氧基乙醇(2-methoxyethanol、175mL)。接着,在经过反复除水氧干燥后,充入氮气,并将反应加热至 120°C 。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用二氯甲烷(CH_2Cl_2)溶解。接着,以二氯甲烷(CH_2Cl_2)及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,并将产物以回旋浓缩仪抽干。最后,以管柱层析法进行纯化,得到化合物10,产率为64%。上述反应的反应式如下所示:

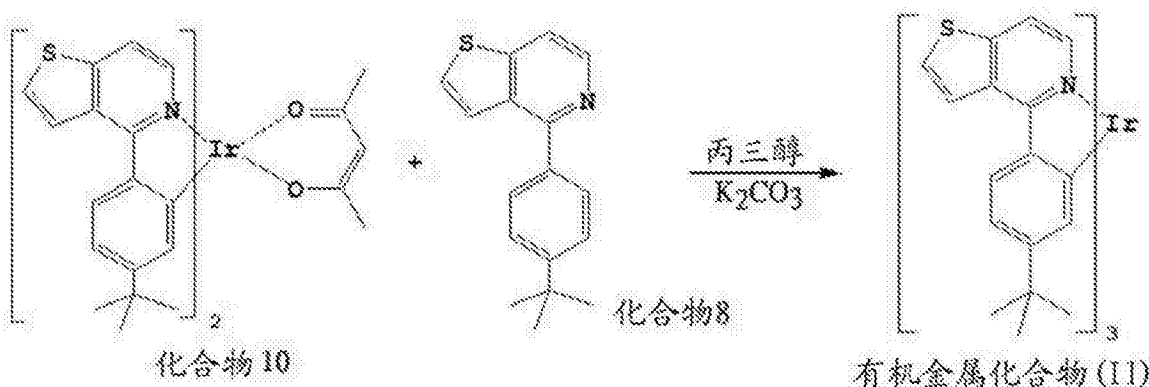
[0089]



[0090] 利用核磁共振光谱分析化合物10,所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz, CDC13, 294K) : 8.43 (d, 2H) , 8.28 (d, 2H) , 7.96 (d, 2H) , 7.64~7.60 (m, 4H) , 6.86 (dd, 2H) , 6.19 (d, 2H) , 5.19 (s, 1H) , 1.76 (s, 6H) , 0.95 (s, 18H) 。

[0091] 提供一反应瓶,加入化合物10 (18.3g、22.2mmol)、化合物8 (11.9g、44.5mmol)、以及220mL丙三醇 (glycerol)。接着,在经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至200℃。反应48小时后,将反应降回至室温,并加水使得沉淀析出。最后,收集沉淀物后,以乙酸乙酯 (ethyl acetate、EA) 及水清洗,并以管柱层析方式加以纯化,得到有机金属化合物 (II)。上述反应的反应式如下所示:

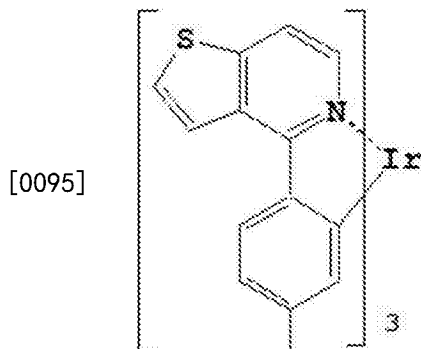
[0092]



[0093] 利用核磁共振光谱分析有机金属化合物 (II),所得的光谱资讯如下:¹H NMR

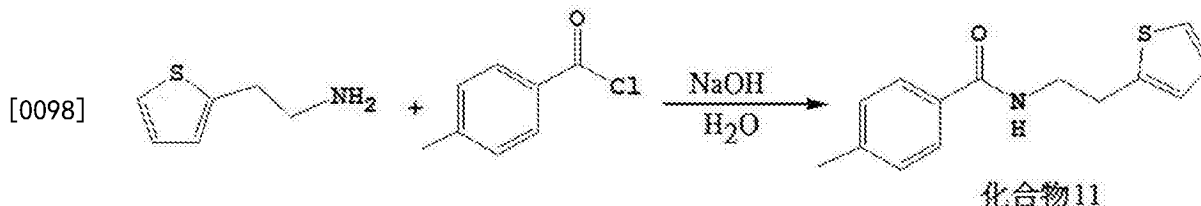
(200MHz, CDCl₃, 294K): 8.30 (d, 3H), 8.09 (d, 3H), 7.54 (d, 3H), 7.28~7.24 (m, 6H), 6.99~6.93 (m, 6H), 1.09 (s, 27H)。元素分析如下: C₅₁H₄₈IrN₃S₃: N 4.24, C 61.79, H 4.88; 实测值: N 4.23, C 61.78, H 4.90。

[0094] 实施例3: 有机金属化合物(III)的制备

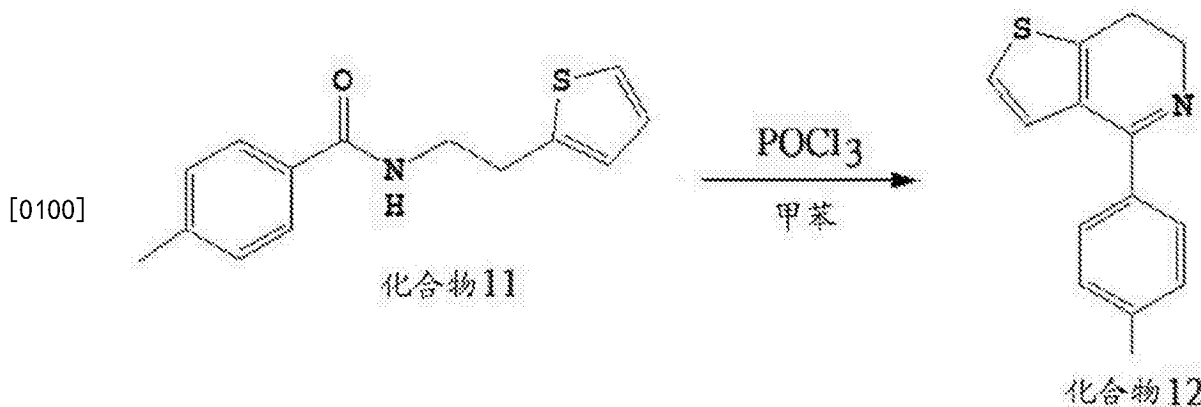


[0096] 有机金属化合物(III)

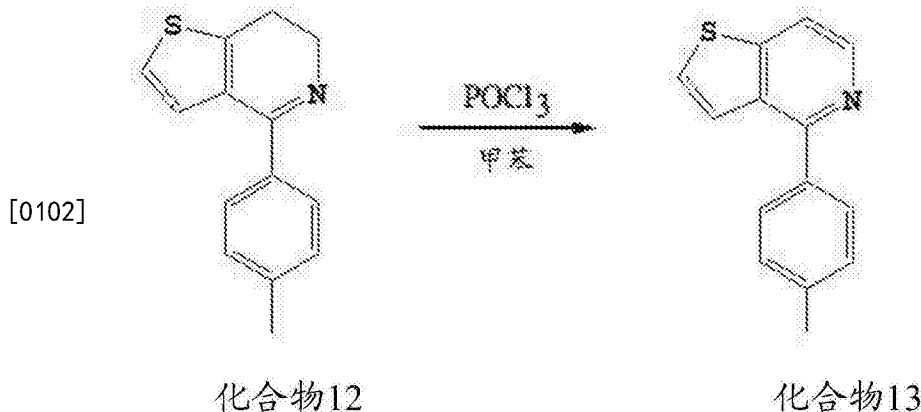
[0097] 提供一反应瓶, 加入30.0g 2-(2-氨基乙基)噻吩(2-(2-aminoethyl) thiophene、(235.8mmol))与500mL水。接着, 在冰浴条件下缓慢滴入4-甲基苯甲基酰氯(4-methylbenzoyl chloride、40.1g、259.4mmol)和氢氧化钠水溶液(氢氧化钠(NaOH)浓度为20wt%、200mL), 并持续搅拌。在反应过程中, 会逐渐析出大量的白色粉体产物。接着, 在反应12小时后, 过滤所得的反应溶液, 收集过滤的滤饼。接着, 将滤饼磨成粉体, 并以水及正己烷清洗粉体, 得到化合物11, 产率为89%。上述反应的反应式如下所示:



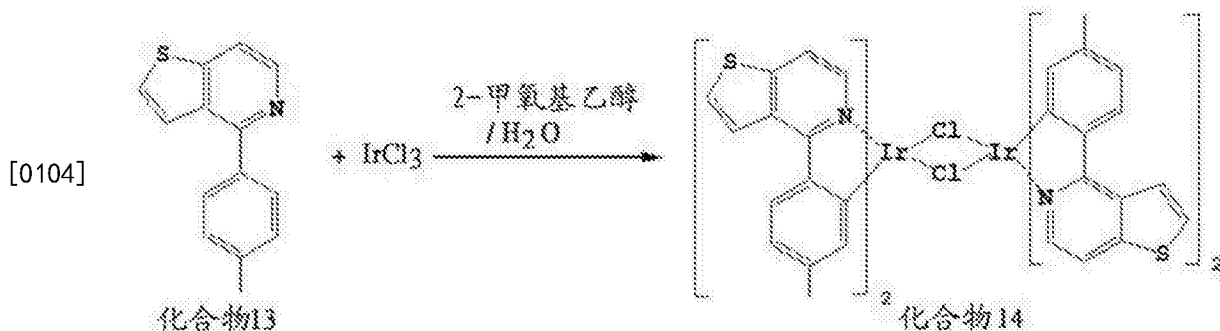
[0099] 提供一反应瓶, 将5.0g化合物11(23.0mmol)及100mL甲苯(toluene)加入反应瓶中, 并降温至0℃。接着, 缓慢加入10.5g三氯氧磷(POCl₃、69.1mmol)。当三氯氧磷完全加入后, 加反应瓶加热至回流。反应两小时后, 将反应瓶降温至40℃, 并加入碳酸氢钠中和溶液。接着, 以乙酸乙酯及水进行萃取三次, 并将三次所收集的有机层干燥且过滤, 利用回旋浓缩仪抽干后, 并进行管柱层析法加以纯化, 得到化合物12, 产率为50%。上述反应的反应式如下所示:



[0101] 将5.0g化合物12 (22.0mmol)、5g钯碳催化剂 (palladium 10% on carbon Pd/C)、及30mL甲苯加入反应瓶中。接着,加热至回流,并反应24个小时。接着,以过滤方式移除钯碳催化剂,并将滤液以乙酸乙酯及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,得到化合物13,产率为83%。上述反应的反应式如下所示:

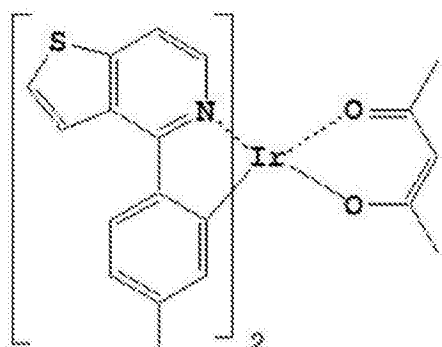
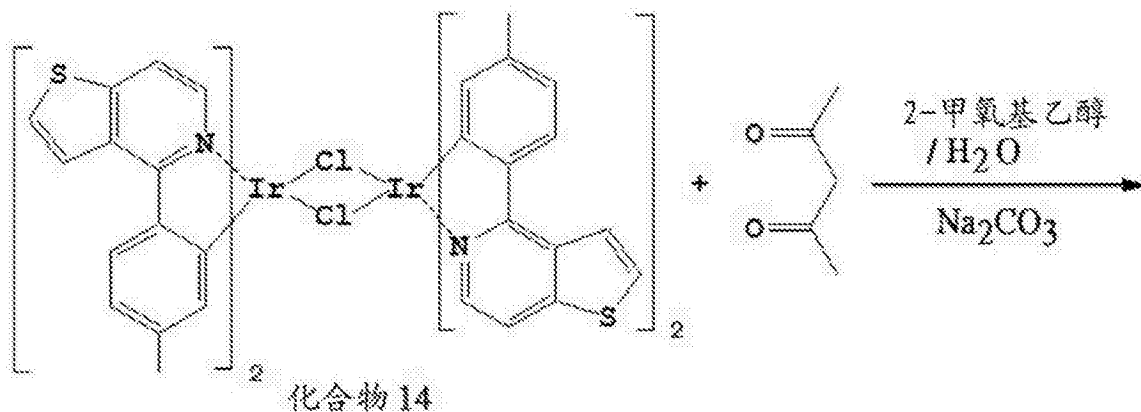


[0103] 接着,提供一反应瓶,加入化合物13 (1g, 4.4mmol)、以及IrCl₃ (630mg, 2.1mmol)、2-甲氧基乙醇 (2-methoxyethanol, 30mL)、以及水 (10mL)。接着,经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至120℃。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并利用真空干燥,得到化合物14,产率为73%。上述反应的反应式如下所示:



[0105] 接着,提供一反应瓶,加入化合物14 (1.04g, 0.77mmol)、乙酰丙酮 (acetyl acetone, 230mg (2.3mmol))、碳酸钠 (Na₂CO₃, 250mg (2.3mmol))、以及2-甲氧基乙醇 (2-methoxyethanol, 30mL)。接着,在经过反复除水氧干燥后,充入氮气,并将反应加热至120℃。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 溶解。接着,以二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,并将产物以回旋浓缩仪抽干。最后,以管柱层析法进行纯化,得到化合物15,产率为74%。上述反应的反应式如下所示:

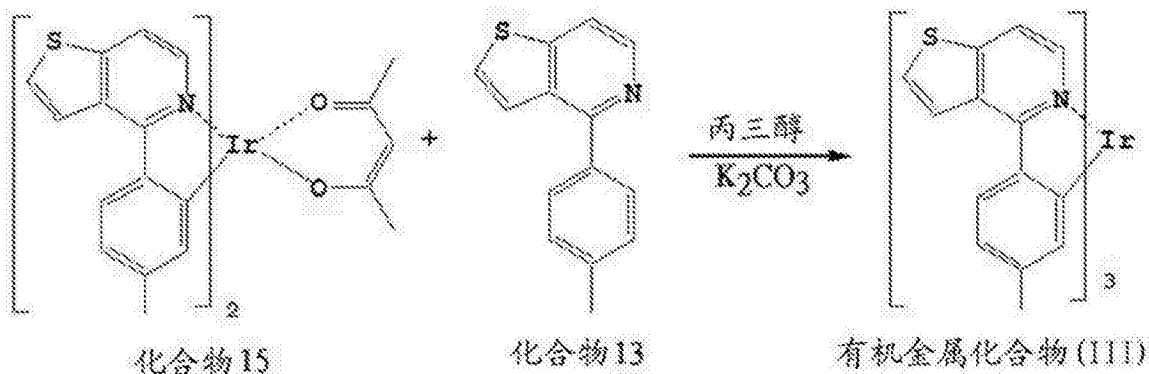
[0106]



[0107] 利用核磁共振光谱分析化合物15,所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz, CDCl₃, 294K) : 8.42-8.38 (d, 2H) , 8.35-8.32 (d, 2H) , 8.00-8.04 (d, 2H) , 7.67-7.64 (d, 2H) , 7.61-7.58 (d, 2H) , 6.72-6.68 (d, 2H) , 6.14 (s, 2H) , 5.18 (s, 1H) , 2.03 (s, 3H) , 1.74 (s, 6H) 。

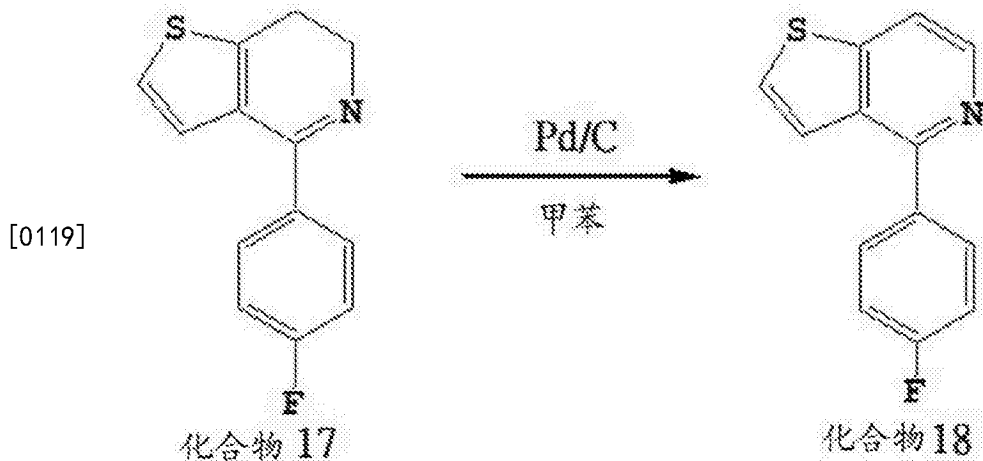
[0108] 提供一反应瓶,加入化合物15 (3.0g、4.05mmol)、化合物13 (1.82g、8.1mmol)、以及15mL丙三醇 (glycerol)。接着,在经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至200℃。反应48小时后,将反应降回至室温,并加水使得沉淀析出。最后,收集沉淀物后,以乙酸乙酯 (ethyl acetate, EA) 及水清洗,并以管柱层析方式加以纯化,得到有机金属化合物 (III)。上述反应的反应式如下所示:

[0109]

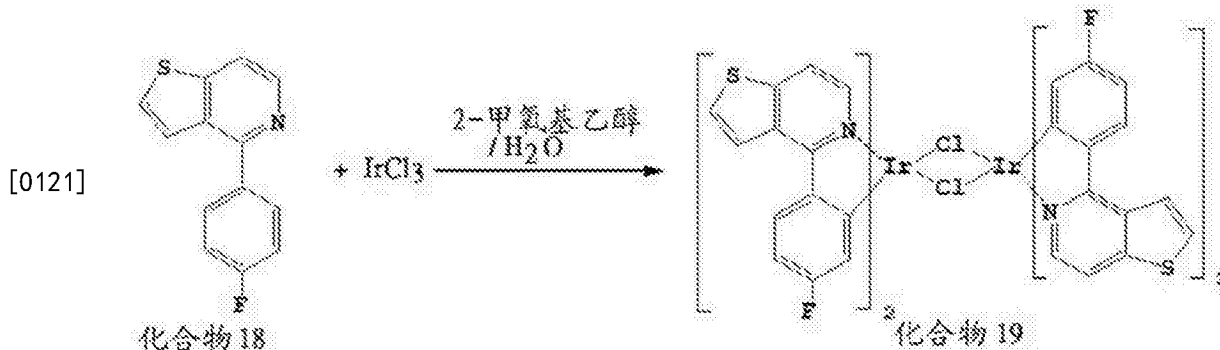


[0110] 利用核磁共振光谱分析有机金属化合物 (III),所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz, CD₂Cl₂, 294K) : 8.04-8.01 (d, 3H) , 7.82-7.78 (d, 3H) , 7.35-7.32 (d, 3H) , 7.02 (s,

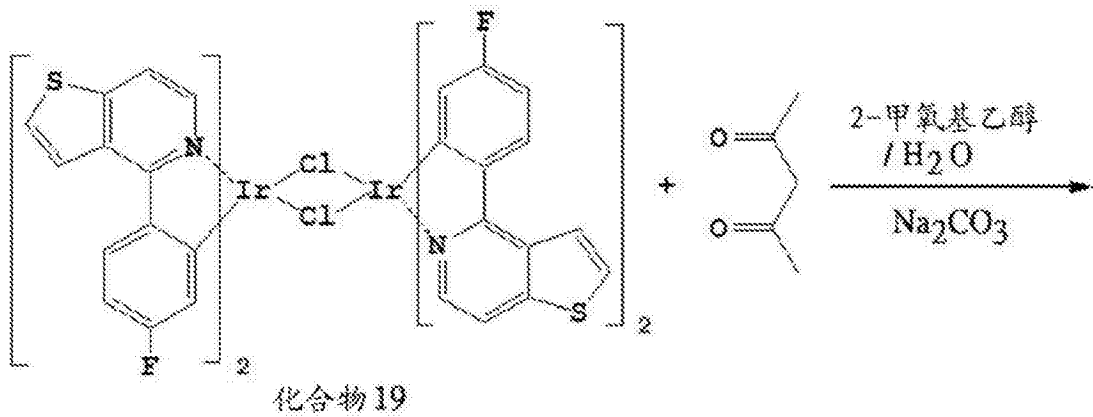
[0118] 将5.0g化合物17 (21.6mmol)、5g钯碳催化剂 (palladium 10% on carbon Pd/C)、及30mL甲苯加入反应瓶中。接着,加热至回流,并反应两个小时。接着,以过滤方式移除钯碳催化剂,并将滤液以乙酸乙酯及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,得到化合物18,产率为85%。上述反应的反应式如下所示:



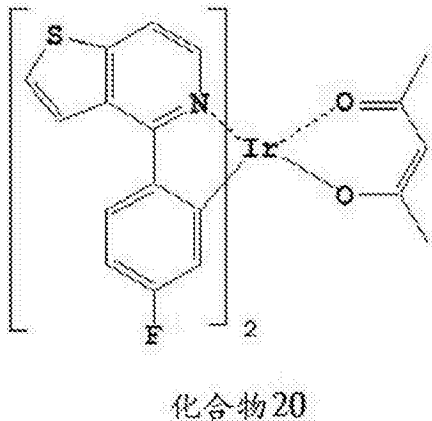
[0120] 接着,提供一反应瓶,加入化合物18 (1.69g, 7.4mmol)、以及IrCl₃ (1000mg, 3.35mmol)、2-甲氧基乙醇 (2-methoxyethanol、30mL)、以及水 (10mL)。接着,经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至120℃。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并利用真空干燥,得到化合物19,产率为70%。上述反应的反应式如下所示:



[0122] 接着,提供一反应瓶,加入化合物19 (3.0g, 2.2mmol)、乙酰丙酮 (acetyl acetone、880mg (8.8mmol))、碳酸钠 (Na₂CO₃、930mg (8.8mmol))、以及2-甲氧基乙醇 (2-methoxyethanol、20mL)。接着,在经过反复除水氧干燥后,充入氮气,并将反应加热至120℃。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 溶解。接着,以二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,并将产物以回旋浓缩仪抽干。最后,以管柱层析法进行纯化,得到化合物20,产率为75%。上述反应的反应式如下所示:

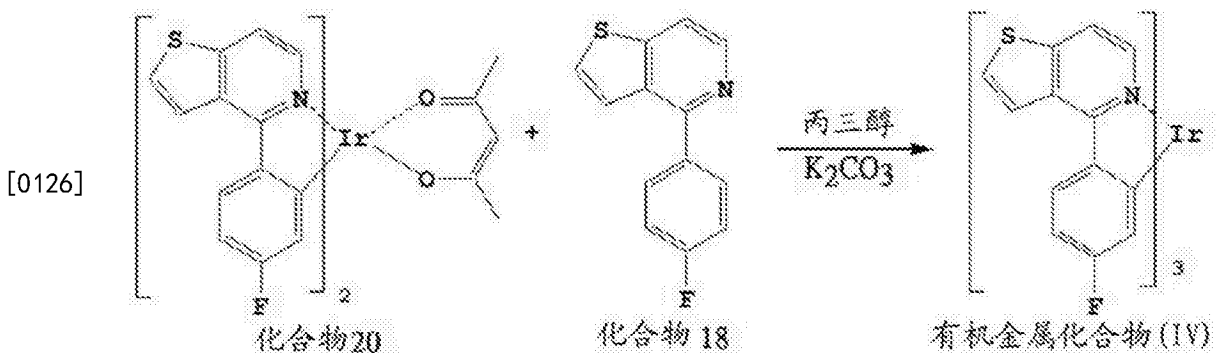


[0123]



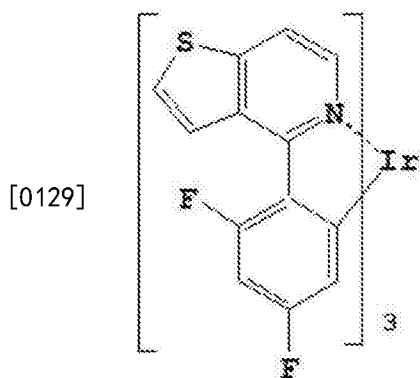
[0124] 利用核磁共振光谱分析化合物20,所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz, CDC13, 294K) : 8.38-8.35 (d, 2H) , 8.28-8.25 (d, 2H) , 8.15-8.08 (m, 2H) , 7.77-7.72 (t, 4H) , 6.66 (m, 2H) , 5.94 (m, 2H) , 5.24 (s, 1H) , 1.78 (s, 6H) 。

[0125] 提供一反应瓶,加入化合物20 (1000mg、1.33mmol)、化合物18 (610mg、2.7mmol)、以及20mL丙三醇 (glycerol)。接着,在经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至200℃。反应48小时后,将反应降回至室温,并加水使得沉淀析出。最后,收集沉淀物后,以乙酸乙酯 (ethyl acetate、EA) 及水清洗,并以管柱层析方式加以纯化,得到有机金属化合物 (IV)。上述反应的反应式如下所示:



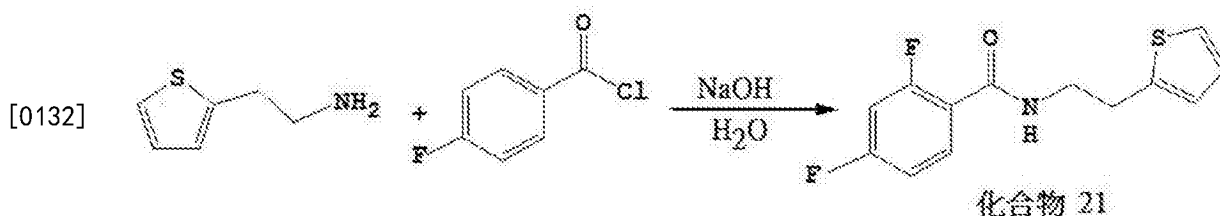
[0127] 利用核磁共振光谱分析有机金属化合物 (IV),所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz, CDC13, 294K) : 8.31-8.21 (m, 6H) , 7.73-7.70 (d, 3H) , 7.43-7.34 (m, 6H) , 6.74-6.68 (m, 3H) , 6.52-6.45 (m, 3H)。元素分析如下:C₃₉H₂₁F₃IrN₃S₃: N 4.79, C 53.41, H 2.41; 实测值: N 4.78, C 53.39, H 2.44。

[0128] 实施例5:有机金属化合物 (V) 的制备

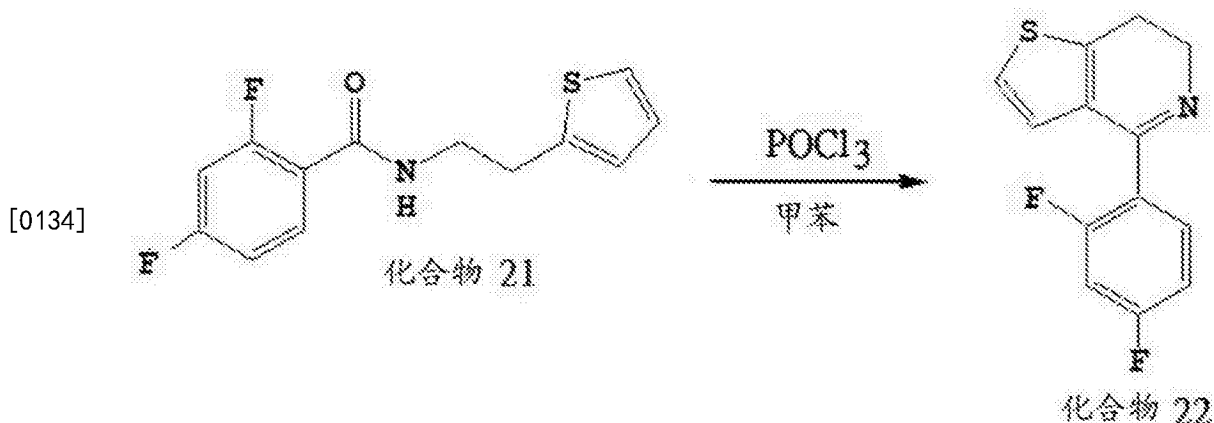


[0130] 有机金属化合物(V)

[0131] 提供一反应瓶,加入30.0g 2-(2-氨基乙基)噻吩(2-(2-aminoethyl) thiophene、(235.8mmol))与500mL水。接着,在冰浴条件下缓慢滴入2,4-二氟基苯甲基酰氯(2,4-difluorine-benzoyl chloride、45.6g、259.4mmol)和氢氧化钠水溶液(氢氧化钠(NaOH)浓度为20wt%、200mL),并持续搅拌。在反应过程中,会逐渐析出大量的白色粉体产物。接着,在反应12小时后,过滤所得的反应溶液,收集过滤的滤饼。接着,将滤饼磨成粉体,并以水及正己烷清洗粉体,得到化合物21,产率为90%。上述反应的反应式如下所示:

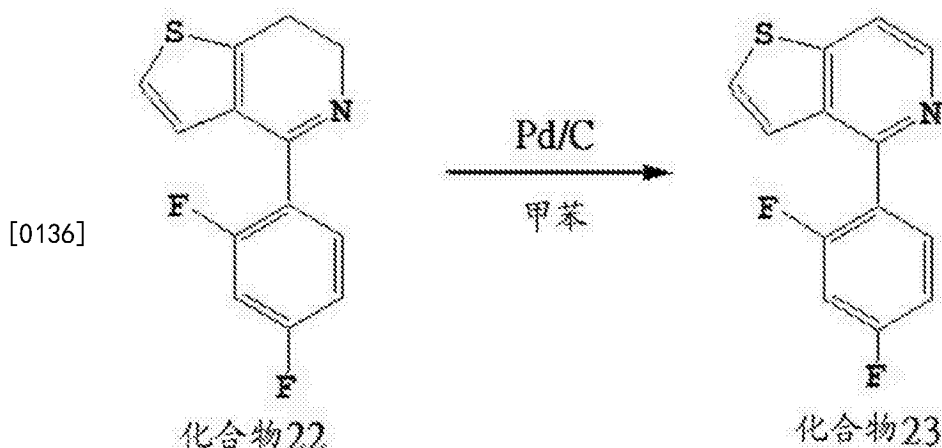


[0133] 提供一反应瓶,将5.0g化合物21(18.7mmol)及100mL甲苯(toluene)加入反应瓶中,并降温至0℃。接着,缓慢加入8.5g三氯氧磷(POCl₃、56.2mmol)。当三氯氧磷完全加入后,加反应瓶加热至回流。反应两小时后,将反应瓶降温至40℃,并加入碳酸氢钠中和溶液。接着,以乙酸乙酯及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,得到化合物22,产率为53%。上述反应的反应式如下所示:

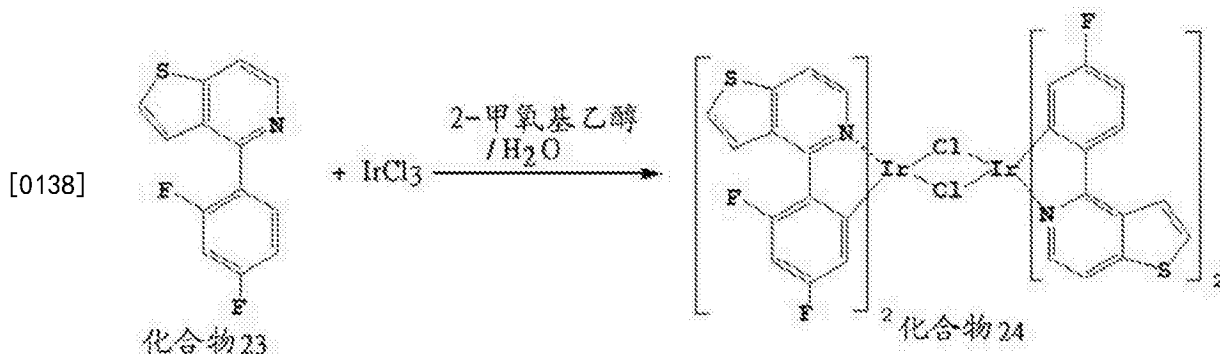


[0135] 将5.0g化合物22(20.1mmol)、5.0g钯碳催化剂(palladium 10% on carbon Pd/C)、及30mL甲苯加入反应瓶中。接着,加热至回流,并反应两个小时。接着,以过滤方式移除钯碳催化剂,并将滤液以乙酸乙酯及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过

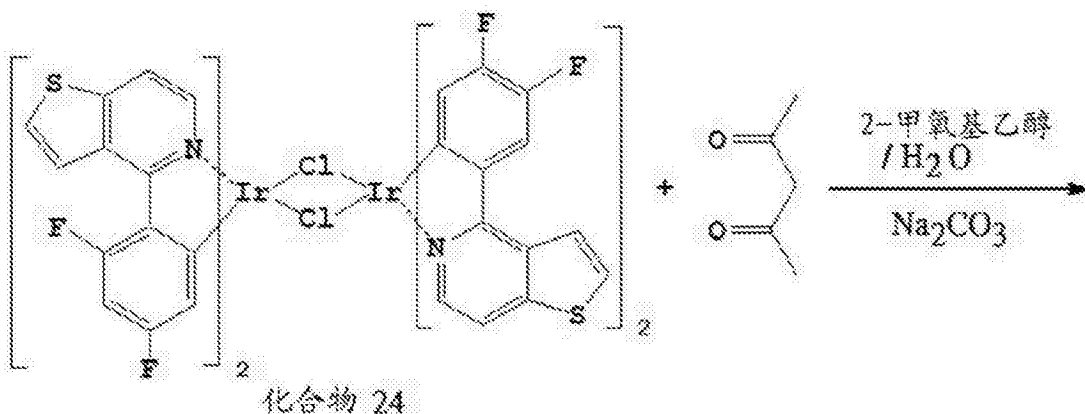
滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,得到化合物23,产率为85%。上述反应的反应式如下所示:



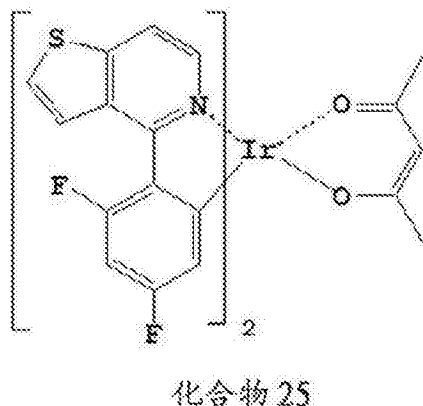
[0137] 接着,提供一反应瓶,加入化合物23(1000mg,4.0mmol)、以及 IrCl_3 (548mg,1.84mmol)、2-甲氧基乙醇(2-methoxyethanol、30mL)、以及水(10mL)。接着,经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至 120°C 。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并利用真空干燥,得到化合物24,产率为78%。上述反应的反应式如下所示:



[0139] 接着,提供一反应瓶,加入化合物24(1.04g,0.72mmol)、乙酰丙酮(acetyl acetone、289mg(2.9mmol))、碳酸钠(Na_2CO_3 、306mg(2.9mmol))、以及2-甲氧基乙醇(2-methoxyethanol、30mL)。接着,在经过反复除水氧干燥后,充入氮气,并将反应加热至 120°C 。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用二氯甲烷(CH_2Cl_2)溶解。接着,以二氯甲烷(CH_2Cl_2)及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,并将产物以回旋浓缩仪抽干。最后,以管柱层析法进行纯化,得到化合物25,产率为70%。上述反应的反应式如下所示:

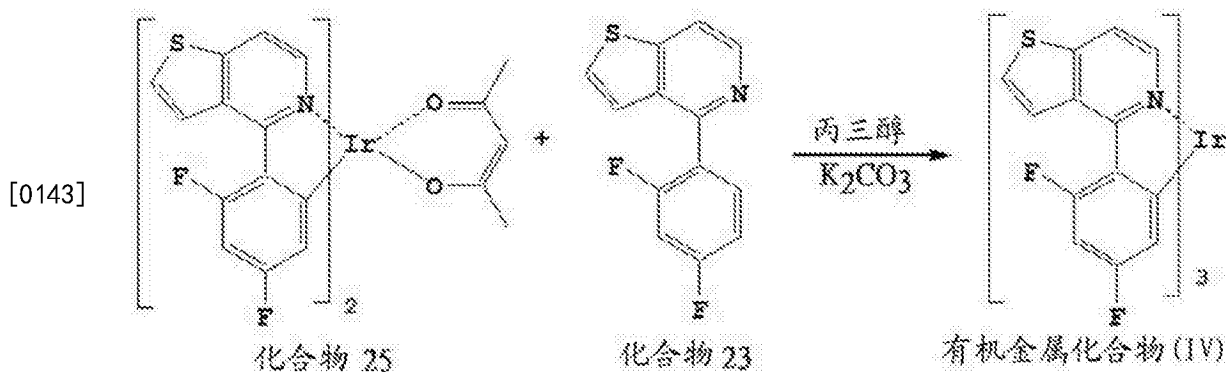


[0140]



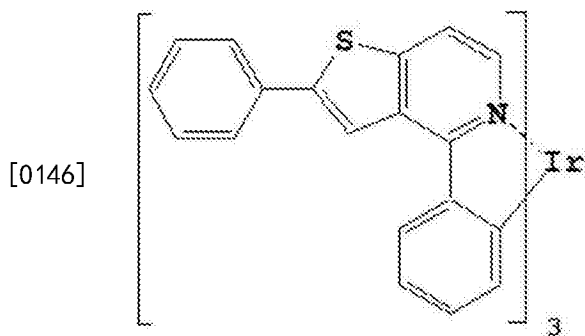
[0141] 利用核磁共振光谱分析化合物25,所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz, CDC13, 294K): 8.35 (d, 2H), 8.12–8.16 (m, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 6.32–6.44 (m, 2H), 5.64–5.70 (m, 2H), 5.23 (s, 1H), 1.77 (s, 6H)。

[0142] 提供一反应瓶,加入化合物25 (782mg、0.99mmol)、化合物23 (492mg、1.99mmol)、以及15mL丙三醇 (glycerol)。接着,在经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至200℃。反应96小时后,将反应降回至室温,并加水使得沉淀析出。最后,收集沉淀物后,以乙酸乙酯 (ethyl acetate, EA) 及水清洗,并以管柱层析方式加以纯化,得到有机金属化合物 (V)。上述反应的反应式如下所示:



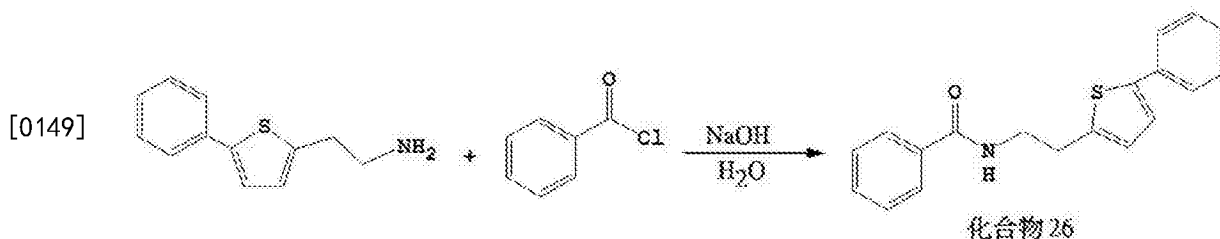
[0144] 利用核磁共振光谱分析有机金属化合物 (V),所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz, CDC13, 294K): 7.95–8.00 (t, 3H), 7.53–7.56 (d, 3H), 7.40–7.44 (d, 3H), 7.20–7.23 (m, 3H), 6.29–6.49 (m, 6H)。元素分析如下:C₃₉H₁₈F₆IrN₃S₃: N 4.51, C 50.31, H 1.95; 实测值: N 4.48, C 50.32, H 1.95。

[0145] 实施例6:有机金属化合物 (VI) 的制备

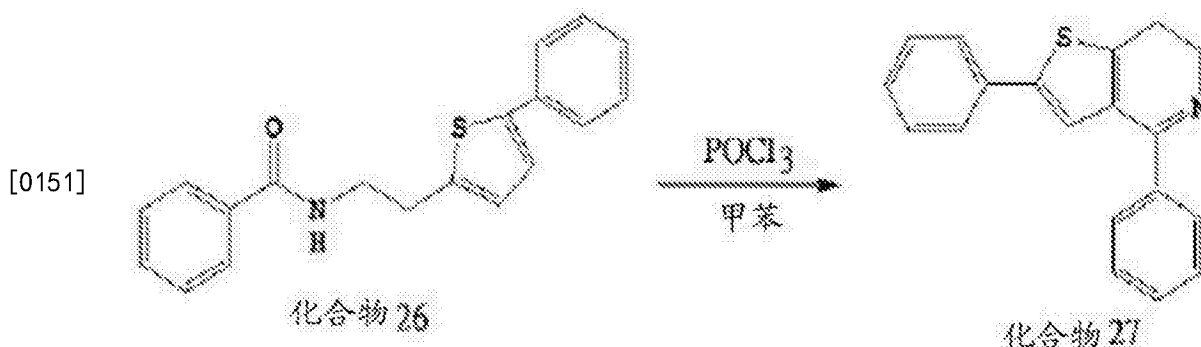


[0147] 有机金属化合物(VI)

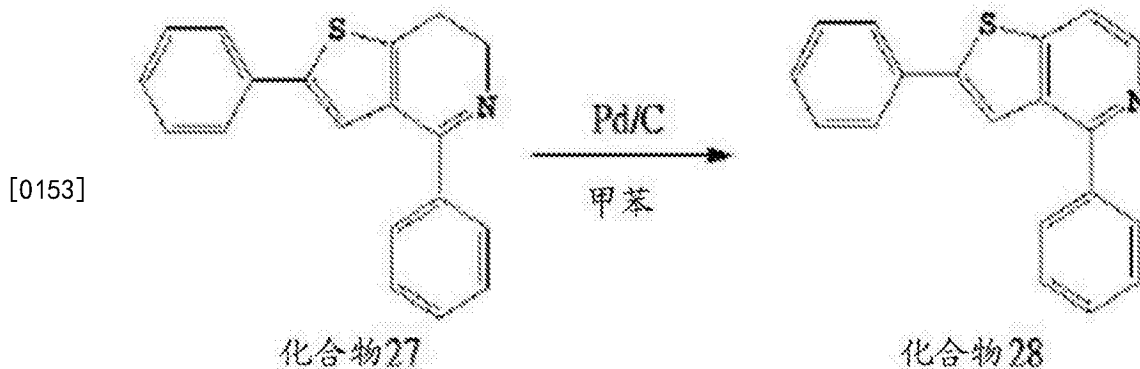
[0148] 提供一反应瓶,加入9.0g 2-(2-氨基乙基)-5-苯基-噻吩(2-(2-aminoethyl)-5-benzyl-thiophene,44.3mmol)与40mL水。接着,在冰浴条件下缓慢滴入苯甲基酰氯(benzoyl chloride,6.2g,44.3mmol)和氢氧化钠水溶液(氢氧化钠(NaOH)浓度为20wt%、45mL),并持续搅拌。在反应过程中,会逐渐析出大量的白色粉体产物。接着,在反应12小时后,过滤所得的反应溶液,收集过滤的滤饼。接着,将滤饼磨成粉体,并以水及正己烷清洗粉体,得到化合物26,产率为91%。上述反应的反应式如下所示:



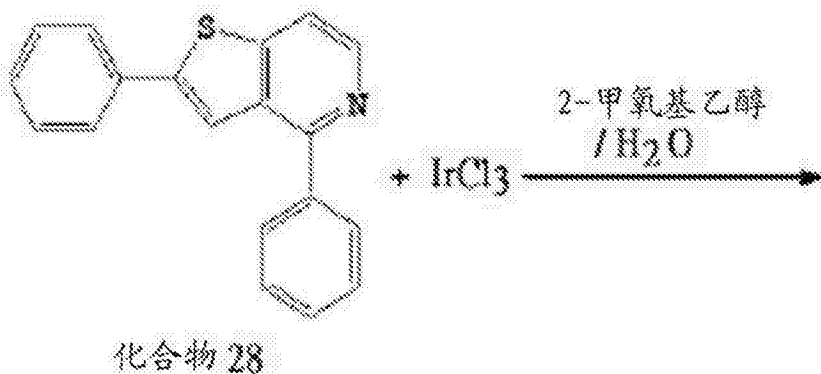
[0150] 提供一反应瓶,将15.4g化合物26(50mmol)及50mL甲苯(toluene)加入反应瓶中,并降温至0℃。接着,缓慢加入11.5g三氯氧磷(POCl₃,75mmol)。当三氯氧磷完全加入后,加反应瓶加热至回流。反应两小时后,将反应瓶降温至40℃,并加入碳酸氢钠中和溶液。接着,以乙酸乙酯及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,得到化合物27,产率为71%。上述反应的反应式如下所示:



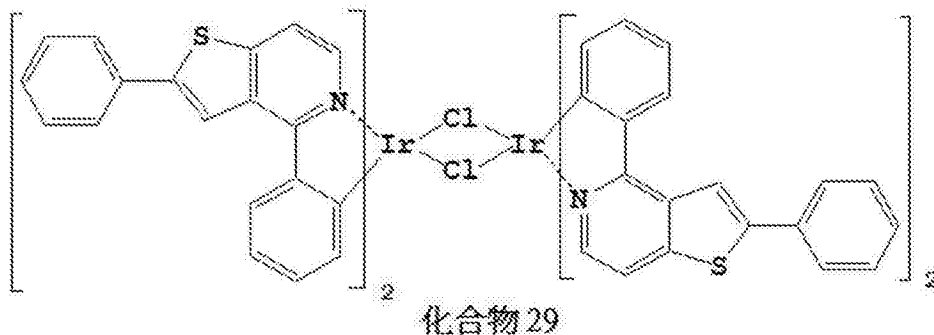
[0152] 将14.5g化合物27(50mmol)、10g钯碳催化剂(palladium 10%on carbon Pd/C)、及50mL甲苯加入反应瓶中。接着,加热至回流,并反应两个小时。接着,以过滤方式移除钯碳催化剂,并将滤液以乙酸乙酯及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,得到化合物28,产率为94%。上述反应的反应式如下所示:



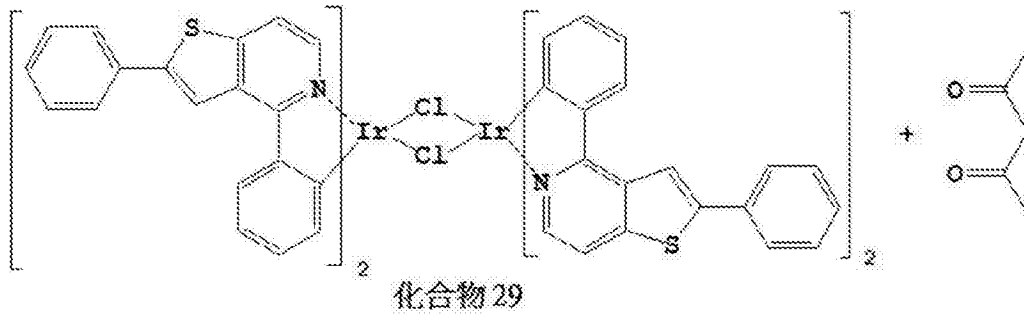
[0154] 接着,提供一反应瓶,加入化合物28 (600mg, 2.09mmol)、以及 IrCl_3 (282mg, 0.95mmol)、2-甲氧基乙醇 (2-methoxyethanol, 30mL)、以及水 (10mL)。接着,经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至 120°C 。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并利用真空干燥,得到化合物29,产率为65%。上述反应的反应式如下所示:



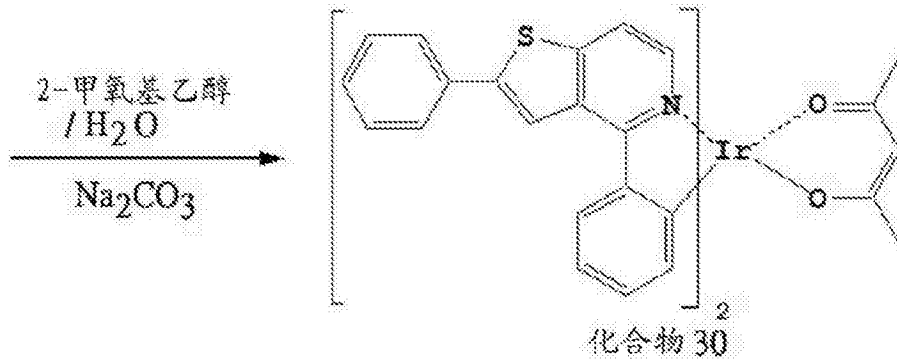
[0155]



[0156] 接着,提供一反应瓶,加入化合物29 (595mg, 0.37mmol)、乙酰丙酮 (acetyl acetone, 148mg (1.47mmol))、碳酸钠 (Na_2CO_3 , 157mg (1.48mmol))、以及2-甲氧基乙醇 (2-methoxyethanol, 30mL)。接着,在经过反复除水氧干燥后,充入氮气,并将反应加热至 120°C 。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 溶解。接着,以二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,并将产物以回旋浓缩仪抽干。最后,以管柱层析法进行纯化,得到化合物30,产率为65%。上述反应的反应式如下所示:

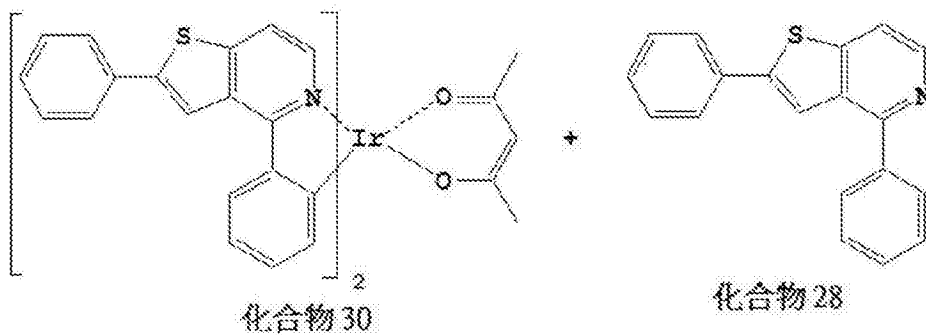


[0157]

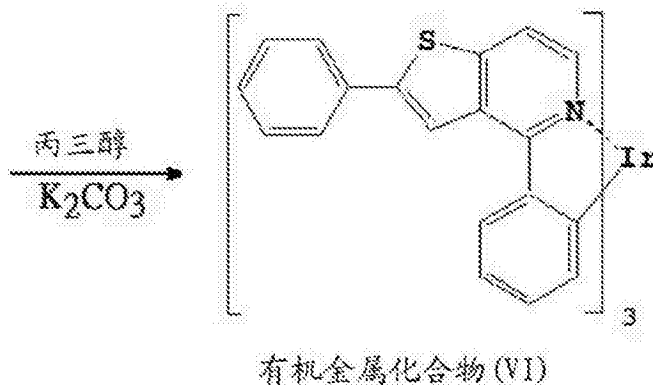


[0158] 利用核磁共振光谱分析化合物30,所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz, CDC13, 294K) :8.49 (s, 2H) ,8.45-8.42 (d, 2H) ,8.19-8.15 (d, 2H) ,7.83-7.80 (d, 2H) ,7.62-7.43 (m, 8H) ,6.87-6.95 (t, 2H) ,6.72-6.64 (t, 2H) ,6.39 (d, 2H) ,5.23 (s, 1H) ,2.04 (s, 6H) 。

[0159] 提供一反应瓶,加入化合物30 (373mg、0.43mmol)、化合物28 (248mg、0.86mmol)、以及15mL丙三醇(glycerol)。接着,在经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至200℃。反应72小时后,将反应降回至室温,并加水使得沉淀析出。最后,收集沉淀物后,以乙酸乙酯(ethyl acetate,EA)及水清洗,并以管柱层析方式加以纯化,得到有机金属化合物(VI)。上述反应的反应式如下所示:

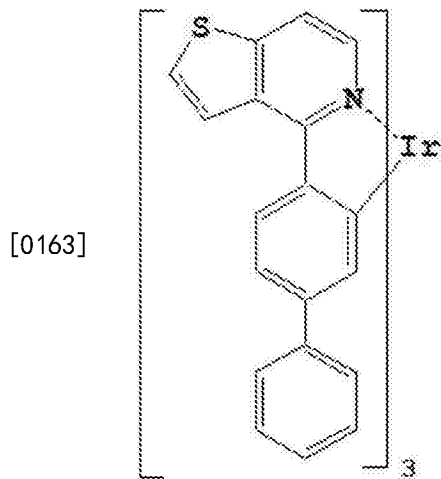


[0160]



[0161] 利用核磁共振光谱分析有机金属化合物(VI), 所得的光谱资讯如下: ^1H NMR (200MHz, CDCl_3 , 294K): 8.51 (s, 3H), 8.30–8.26 (d, 3H), 7.78–7.75 (d, 6H), 7.52–7.36 (m, 12H), 6.97–6.89 (m, 12H)。元素分析如下: $\text{C}_{57}\text{H}_{36}\text{IrN}_3\text{S}_3$: N4.00, C 65.12, H 3.45; 实测值: N 4.02, C 65.13, H 3.44。

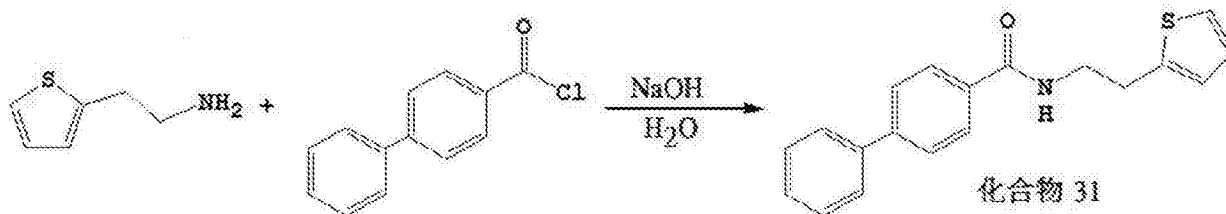
[0162] 实施例7: 有机金属化合物(VII)的制备



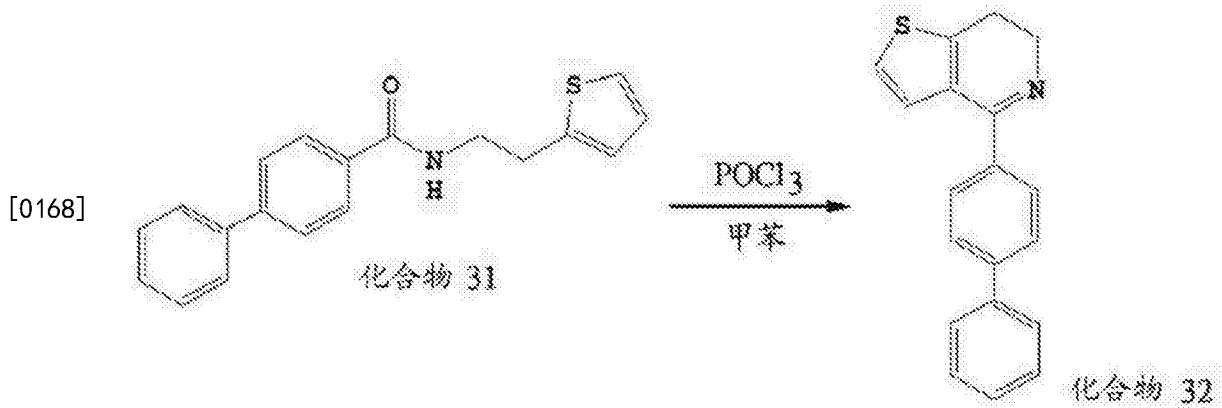
[0164] 有机金属化合物(VII)

[0165] 提供一反应瓶, 加入10.0g 2-(2-氨基乙基)噻吩(2-(2-aminoethyl) thiophene、(78.7mmol)) 与100mL水。接着, 在冰浴条件下缓慢滴入4-苯基苯甲基酰氯(4-benzylbenzoyl chloride、17g、78.7mmol) 和氢氧化钠水溶液(氢氧化钠(NaOH)浓度为20wt%、50mL), 并持续搅拌。在反应过程中, 会逐渐析出大量的白色粉体产物。接着, 在反应12小时后, 过滤所得的反应溶液, 收集过滤的滤饼。接着, 将滤饼磨成粉体, 并以水及正己烷清洗粉体, 得到化合物31, 产率为82%。上述反应的反应式如下所示:

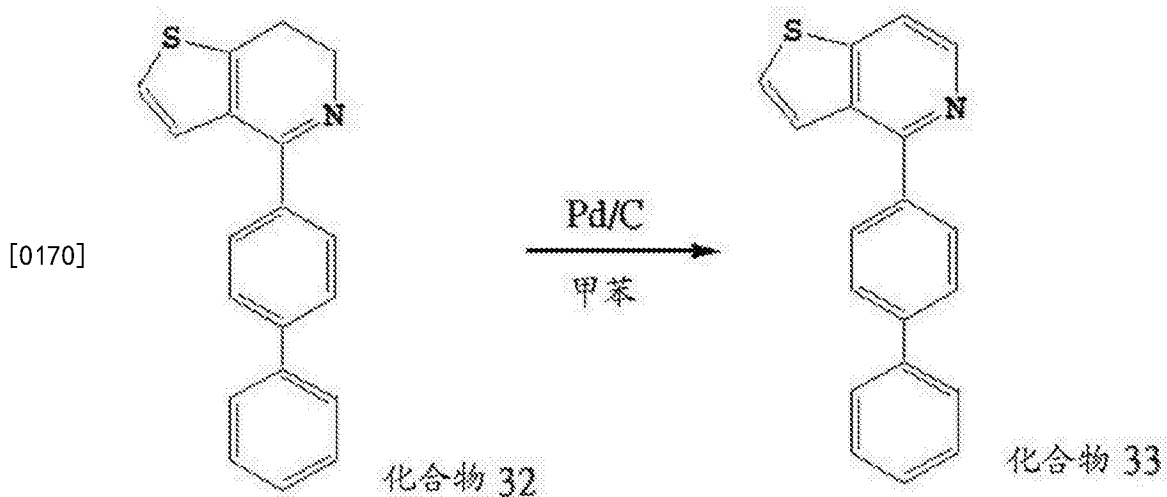
[0166]



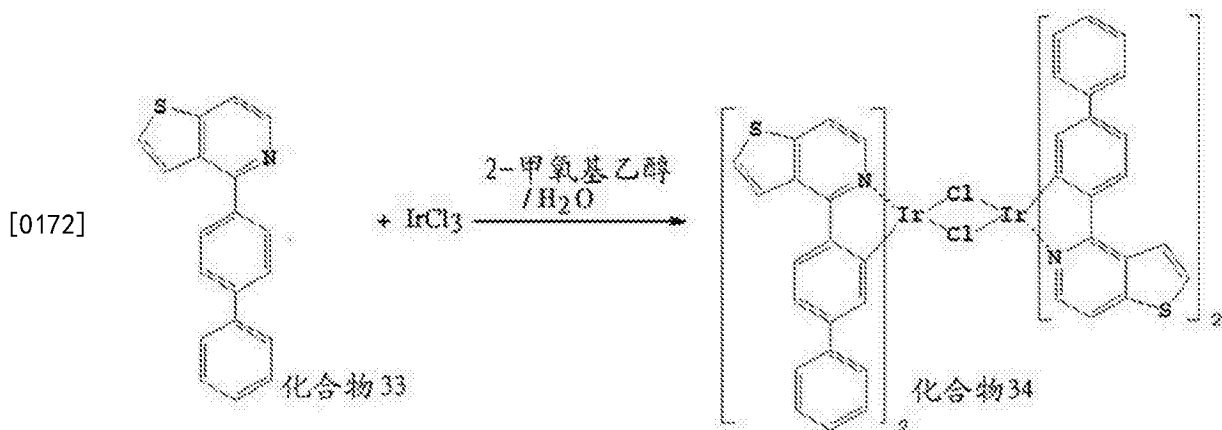
[0167] 提供一反应瓶, 将5.0g化合物31(16.3mmol) 及100mL甲苯(toluene) 加入反应瓶中, 并降温至0℃。接着, 缓慢加入7.4g三氯氧磷(POCl_3 、48.8mmol)。当三氯氧磷完全加入后, 加反应瓶加热至回流。反应两小时后, 将反应瓶降温至40℃, 并加入碳酸氢钠中和溶液。接着, 以乙酸乙酯及水进行萃取三次, 并将三次所收集的有机层干燥且过滤, 利用回旋浓缩仪抽干后, 并进行管柱层析法加以纯化, 得到化合物32, 产率为55%。上述反应的反应式如下所示:



[0169] 将5.0g的化合物32 (17.3mmol)、5.0g的钯碳催化剂 (palladium 10% on carbon Pd/C)、及30mL的甲苯加入反应瓶中。接着,加热至回流,并反应24个小时。接着,以过滤方式移除钯碳催化剂,并将滤液以乙酸乙酯及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,得到化合物33,产率为80%。上述反应的反应式如下所示:

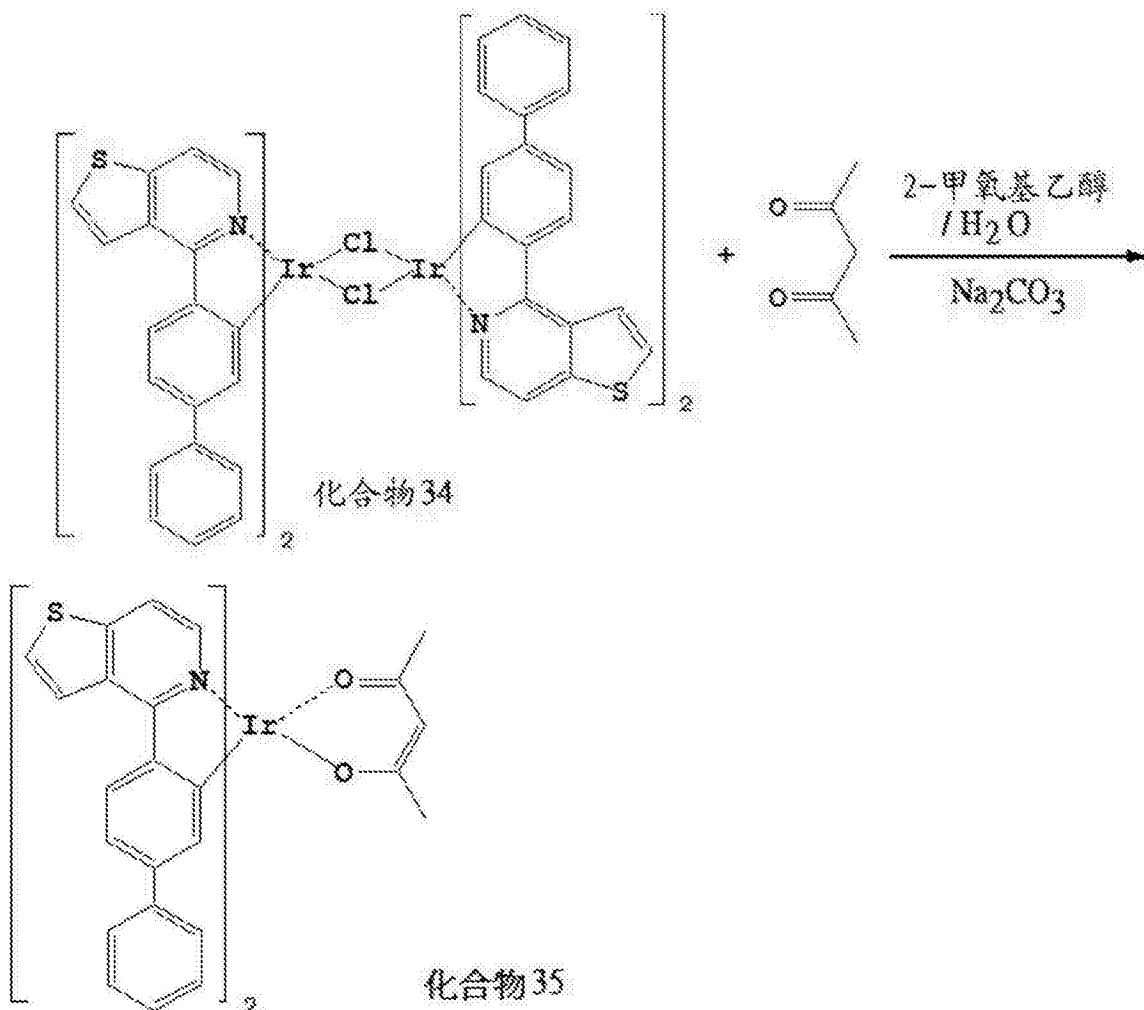


[0171] 接着,提供一反应瓶,加入化合物33 (5.0g, 17.4mmol)、以及IrCl₃ (2360mg, 7.9mmol)、2-甲氧基乙醇 (2-methoxyethanol, 50mL)、以及水 (17mL)。接着,经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至120℃。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并利用真空干燥,得到化合物34,产率为65%。上述反应的反应式如下所示:



[0173] 接着,提供一反应瓶,加入化合物34(3.0g,1.87mmol)、乙酰丙酮(acetyl acetone,750mg(7.5mmol))、碳酸钠(Na_2CO_3 ,790mg(7.5mmol))、以及2-甲氧基乙醇(2-methoxyethanol,30mL)。接着,在经过反复除水氧干燥后,充入氮气,并将反应加热至120 $^\circ\text{C}$ 。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用二氯甲烷(CH_2Cl_2)溶解。接着,以二氯甲烷(CH_2Cl_2)及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,并将产物以回旋浓缩仪抽干。最后,以管柱层析法进行纯化,得到化合物35,产率为68%。上述反应的反应式如下所示:

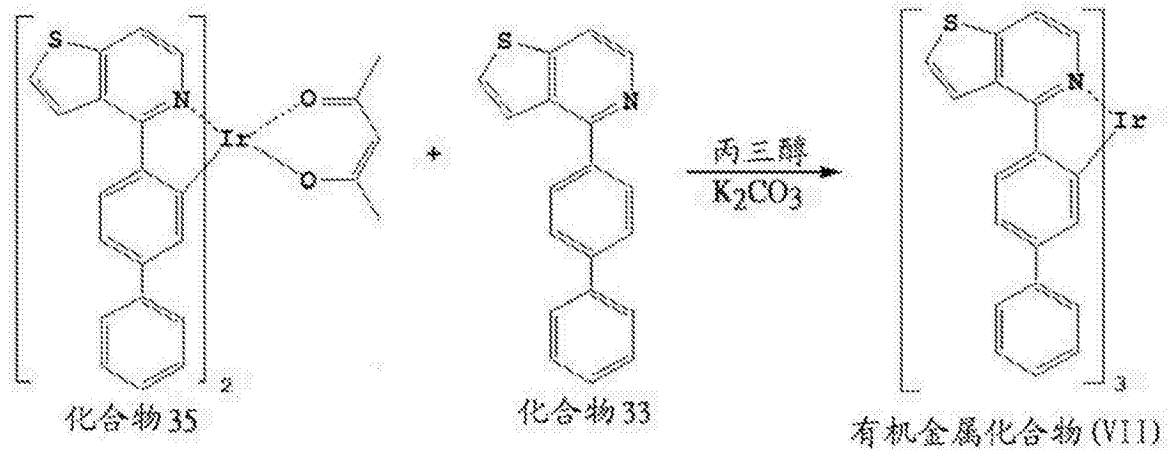
[0174]



[0175] 利用核磁共振光谱分析化合物35,所得的光谱资讯如下: ^1H NMR (200MHz, CDCl_3 , 294K): 8.58 (d, 2H), 8.35 (d, 2H), 8.15 (d, 2H), 7.71-7.68 (t, 2H), 7.21-7.10 (m, 14H), 6.55 (s, 2H), 5.23 (s, 1H), 1.78 (s, 6H)。

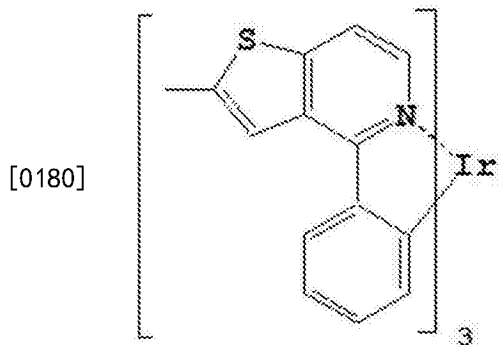
[0176] 提供一反应瓶,加入化合物35(1000mg,1.16mmol)、化合物33(660mg,2.3mmol)、以及25mL丙三醇(glycerol)。接着,在经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至200 $^\circ\text{C}$ 。反应72小时后,将反应降回至室温,并加水使得沉淀析出。最后,收集沉淀物后,以乙酸乙酯(ethyl acetate, EA)及水清洗,并以管柱层析方式加以纯化,得到有机金属化合物(VII)。上述反应的反应式如下所示:

[0177]



[0178] 利用核磁共振光谱分析有机金属化合物 (VII), 所得的光谱资讯如下: ^1H NMR (200MHz, CDCl_3 , 294K): 8.41–8.38 (d, 3H), 8.33–8.29 (d, 3H), 7.71–7.68 (d, 3H), 7.45 (s, 3H), 7.40–7.19 (m, 24H)。元素分析如下: $\text{C}_{57}\text{H}_{36}\text{IrN}_3\text{S}_3$: N 4.00, C 65.12, H 3.45; 实测值: N 4.01, C 65.14, H 3.45。

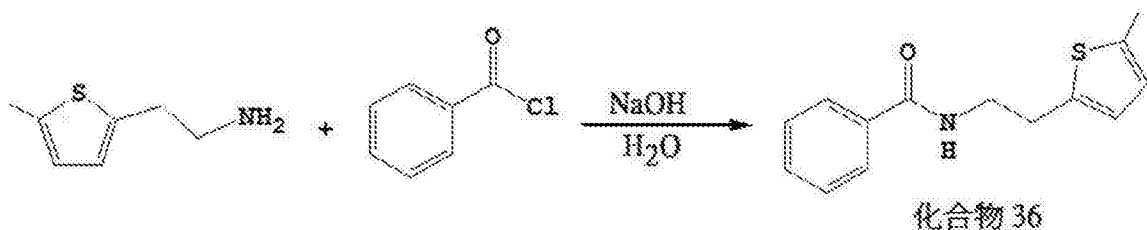
[0179] 实施例8: 有机金属化合物 (VIII) 的制备



[0181] 有机金属化合物 (VIII)

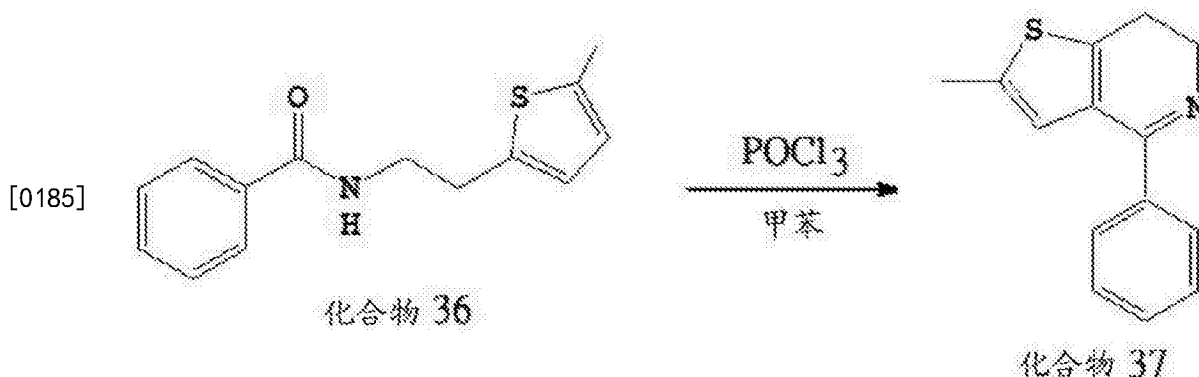
[0182] 提供一反应瓶, 加入9.0g 2-(2-氨基乙基)-5-甲基-噻吩 (2-(2-aminoethyl)-5-methyl-thiophene, (63.7mmol)) 与40mL水。接着, 在冰浴条件下缓慢滴入苯甲基酰氯 (benzoyl chloride, 8.9g, 63.7mmol) 和氢氧化钠水溶液 (氢氧化钠 (NaOH) 浓度为20wt%, 45mL), 并持续搅拌。在反应过程中, 会逐渐析出大量的白色粉体产物。接着, 在反应12小时后, 过滤所得的反应溶液, 收集过滤的滤饼。接着, 将滤饼磨成粉体, 并以水及正己烷清洗粉体, 得到化合物36, 产率为90%。上述反应的反应式如下所示:

[0183]

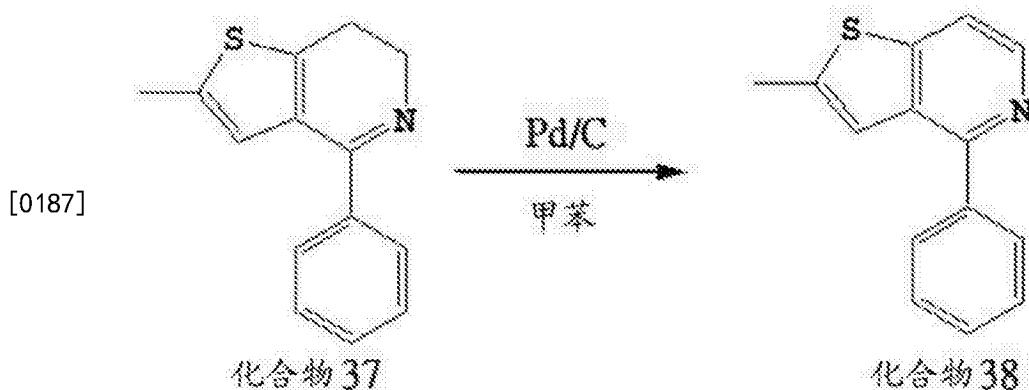


[0184] 提供一反应瓶, 将5.0g化合物36 (20.4mmol) 及30mL甲苯 (toluene) 加入反应瓶中, 并降温至0℃。接着, 缓慢加入4.7g三氯氧磷 (POCl_3 , 30.6mmol)。当三氯氧磷完全加入后,

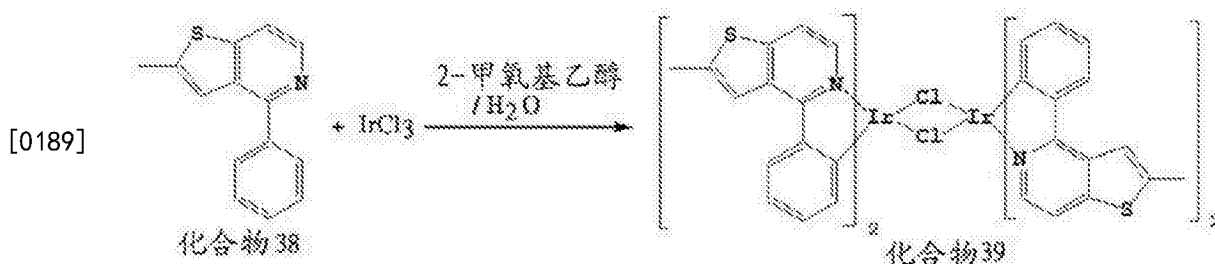
加反应瓶加热至回流。反应两小时后,将反应瓶降温至40℃,并加入碳酸氢钠中和溶液。接着,以乙酸乙酯及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,得到化合物37,产率为70%。上述反应的反应式如下所示:



[0186] 将11.4g化合物37 (50mmol)、10g钯碳催化剂(palladium 10% on carbon Pd/C)、及50mL甲苯加入反应瓶中。接着,加热至回流,并反应12个小时。接着,以过滤方式移除钯碳催化剂,并将滤液以乙酸乙酯及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,得到化合物38,产率为92%。上述反应的反应式如下所示:

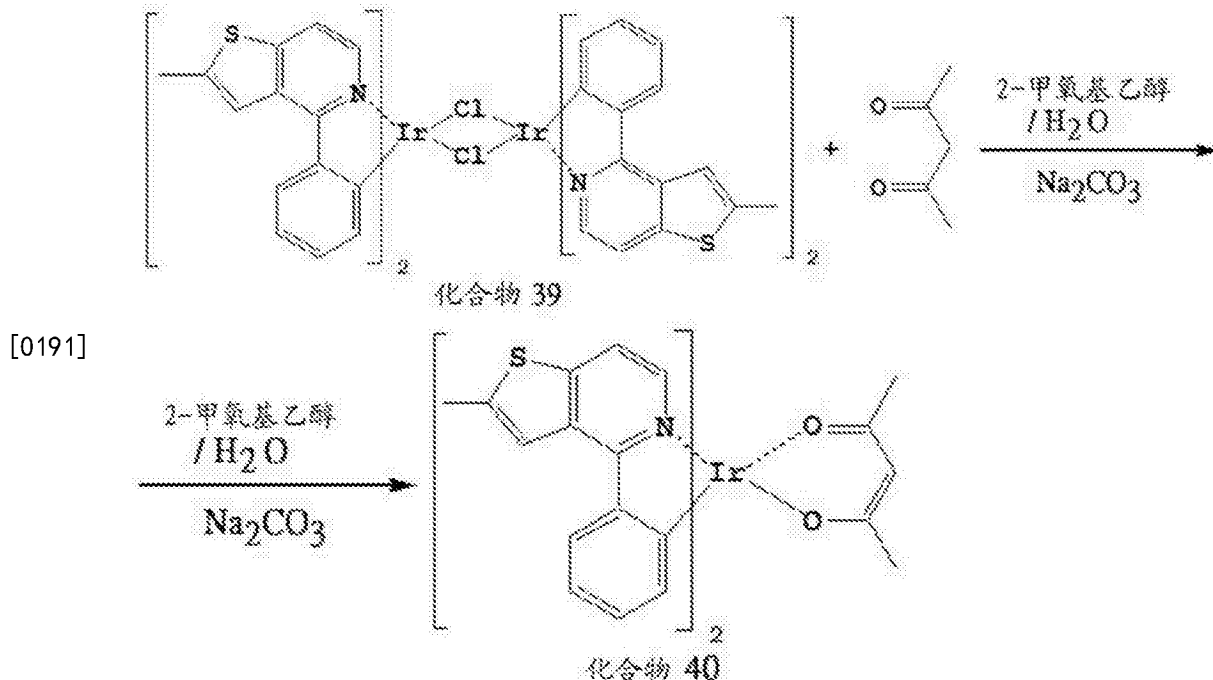


[0188] 接着,提供一反应瓶,加入化合物38 (991mg, 4.4mmol)、以及IrCl₃ (598mg, 2mmol)、2-甲氧基乙醇(2-methoxyethanol、15mL)、以及水(5mL)。接着,经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至120℃。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并利用真空干燥,得到化合物39,产率为69%。上述反应的反应式如下所示:



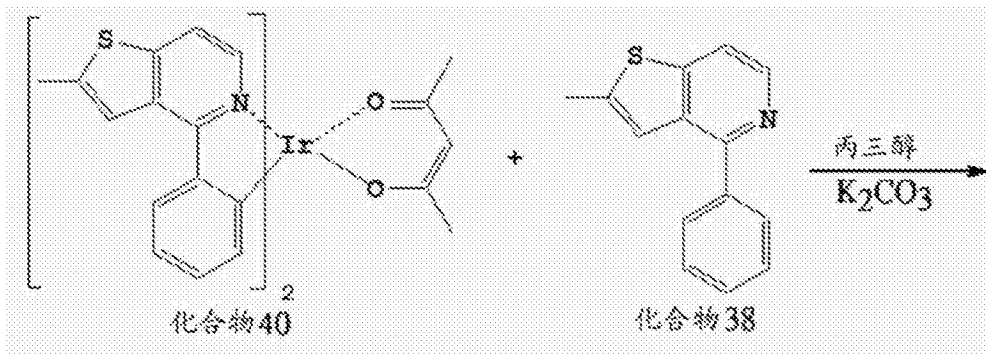
[0190] 接着,提供一反应瓶,加入化合物39 (1.3g, 1mmol)、乙酰丙酮(acetyl acetone、300mg (3mmol))、碳酸钠(Na₂CO₃、212mg (2mmol))、以及2-甲氧基乙醇(2-methoxyethanol、

20mL)。接着,在经过反复除水氧干燥后,充入氮气,并将反应加热至120℃。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用二氯甲烷(CH₂Cl₂)溶解。接着,以二氯甲烷(CH₂Cl₂)及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,并将产物以回旋浓缩仪抽干。最后,以管柱层析法进行纯化,得到化合物40,产率为75%。上述反应的反应式如下所示:

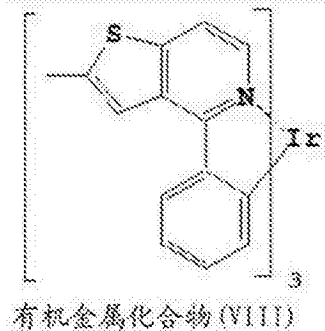


[0192] 利用核磁共振光谱分析化合物40,所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz, CDC13, 294K): 8.35 (d, 2H), 8.04 (d, 2H), 7.95 (d, 2H), 7.50 (d, 2H), 6.84 (t, 2H), 6.61 (t, 2H), 6.28 (d, 2H), 5.18 (s, 1H), 2.73 (s, 6H), 1.74 (s, 6H)。

[0193] 提供一反应瓶,加入化合物40 (3000mg、4.05mmol)、化合物38 (1820mg、8.1mmol)、以及15mL丙三醇 (glycerol)。接着,在经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至200℃。反应48小时后,将反应降回至室温,并加水使得沉淀析出。最后,收集沉淀物后,以乙酸乙酯 (ethyl acetate, EA) 及水清洗,并以管柱层析方式加以纯化,得到有机金属化合物 (VIII)。上述反应的反应式如下所示:



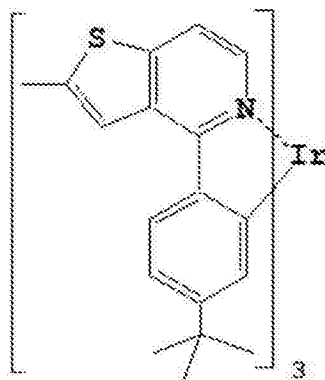
[0194]



[0195] 利用核磁共振光谱分析有机金属化合物(VIII),所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz, CDC13, 294K): 8.16 (d, 3H), 7.98 (d, 3H), 7.36~7.17 (m, 6H), 6.99~6.82 (m, 9H), 2.70 (s, 9H)。元素分析如下:C₄₂H₃₀IrN₃S₃:N 4.86, C 58.31, H 4.86;实测值:N 4.85, C 58.33, H 4.87。

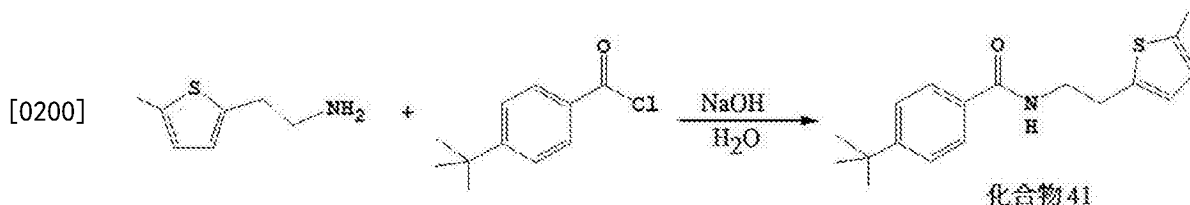
[0196] 实施例9:有机金属化合物(IX)的制备

[0197]

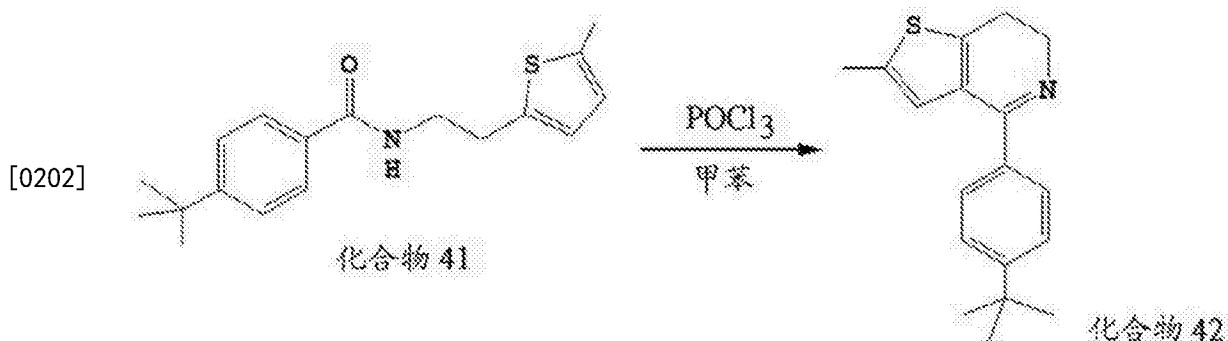


[0198] 有机金属化合物(IX)

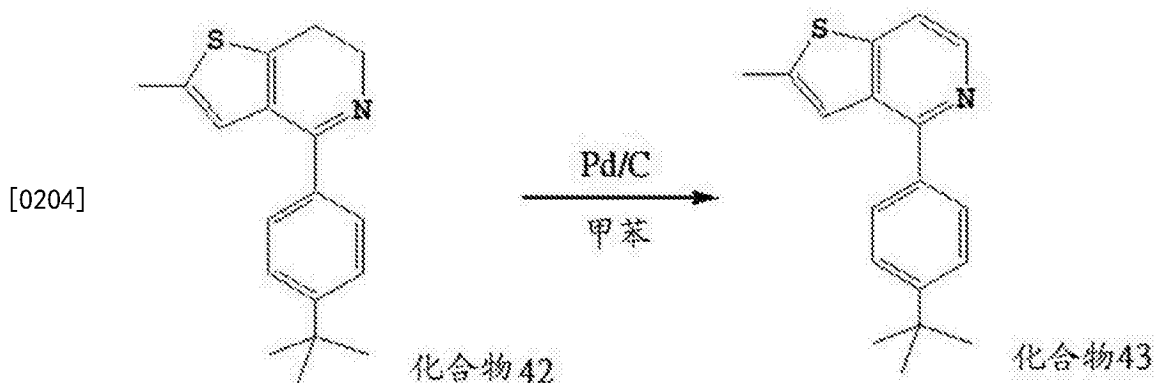
[0199] 提供一反应瓶,加入9.0g 2-(2-氨基乙基)-5-甲基-噻吩(2-(2-aminoethyl)-5-methyl-thiophene、(63.7mmol))与40mL水。接着,在冰浴条件下缓慢滴入4-叔丁基苯甲基酰氯(4-tert-butylbenzoyl chloride、12.5g、63.7mmol)和氢氧化钠水溶液(氢氧化钠(NaOH)浓度为20wt%、45mL),并持续搅拌。在反应过程中,会逐渐析出大量的白色粉体产物。接着,在反应12小时后,过滤所得的反应溶液,收集过滤的滤饼。接着,将滤饼磨成粉体,并以水及正己烷清洗粉体,得到化合物41,产率为85%。上述反应的反应式如下所示:



[0201] 提供一反应瓶,将15.1g化合物41 (50mmol) 及50mL甲苯 (toluene) 加入反应瓶中,并降温至0℃。接着,缓慢加入11.5g三氯氧磷 (POCl₃, 75mmol)。当三氯氧磷完全加入后,加反应瓶加热至回流。反应两小时后,将反应瓶降温至40℃,并加入碳酸氢钠中和溶液。接着,以乙酸乙酯及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,得到化合物42,产率为74%。上述反应的反应式如下所示:

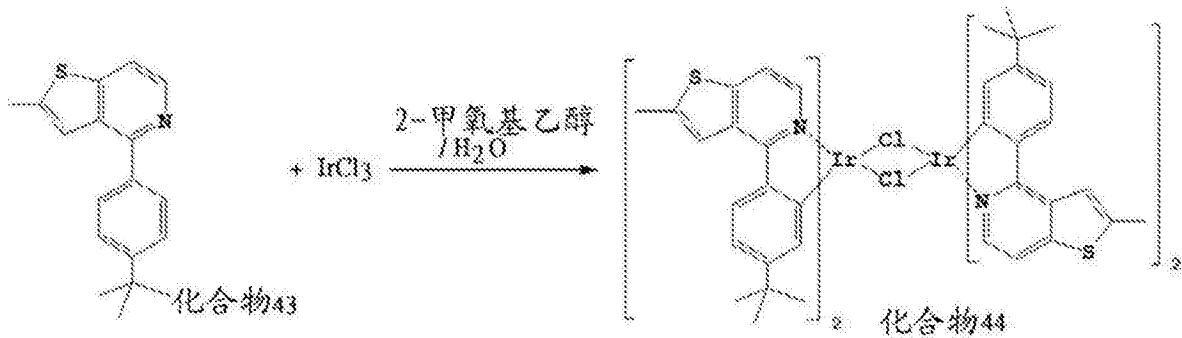


[0203] 将14.2g化合物42 (50mmol)、10g钯碳催化剂 (palladium 10% on carbon Pd/C)、及50mL甲苯加入反应瓶中。接着,加热至回流,并反应两个小时。接着,以过滤方式移除钯碳催化剂,并将滤液以乙酸乙酯及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,得到化合物43,产率为91%。上述反应的反应式如下所示:



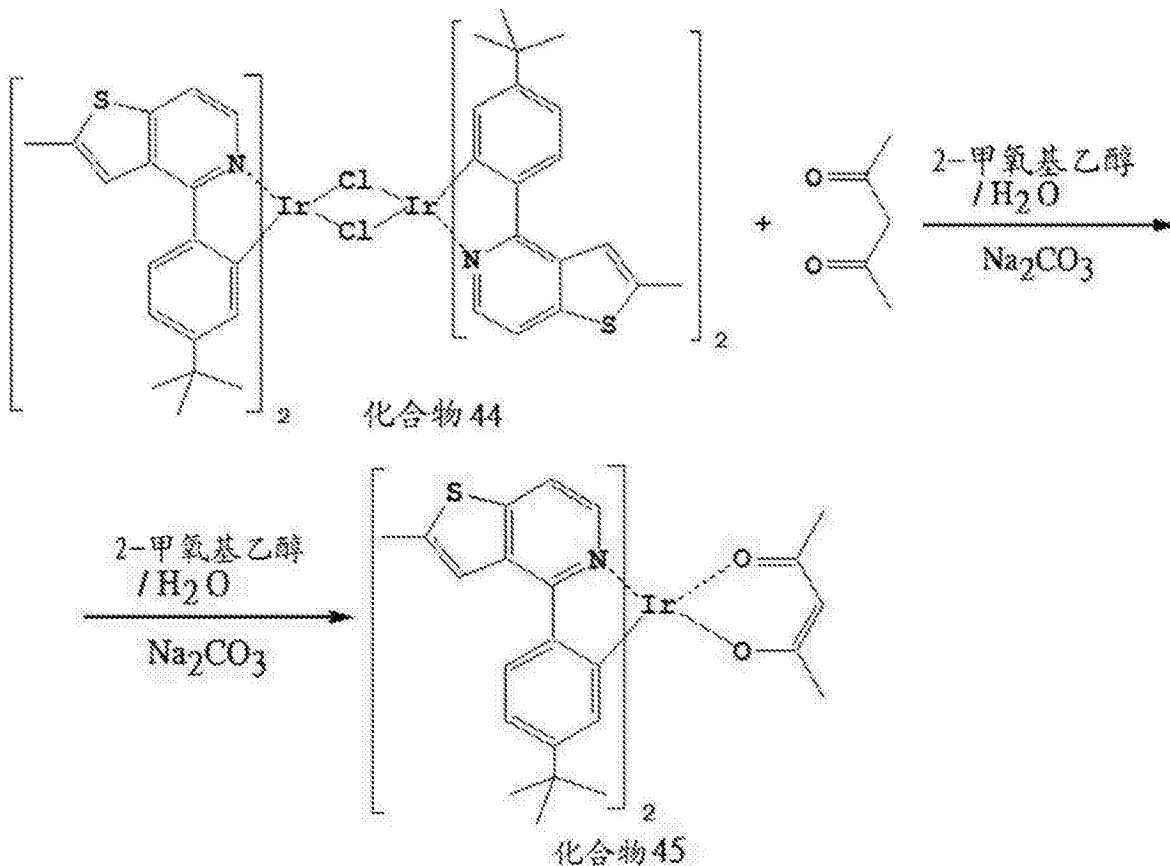
[0205] 接着,提供一反应瓶,加入化合物43 (1238mg, 4.4mmol)、以及IrCl₃ (598mg, 2mmol)、2-甲氧基乙醇 (2-methoxyethanol, 15mL)、以及水 (5mL)。接着,经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至120℃。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并利用真空干燥,得到化合物44,产率为769%。上述反应的反应式如下所示:

[0206]



[0207] 接着,提供一反应瓶,加入化合物44 (1.57g, 1mmol)、乙酰丙酮 (acetyl acetone、300mg (3mmol))、碳酸钠 (Na₂CO₃、212mg (2mmol))、以及2-甲氧基乙醇 (2-methoxyethanol、20mL)。接着,在经过反复除水氧干燥后,充入氮气,并将反应加热至120℃。反应12小时后,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 溶解。接着,以二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,并将产物以回旋浓缩仪抽干。最后,以管柱层析法进行纯化,得到化合物45,产率为71%。上述反应的反应式如下所示:

[0208]

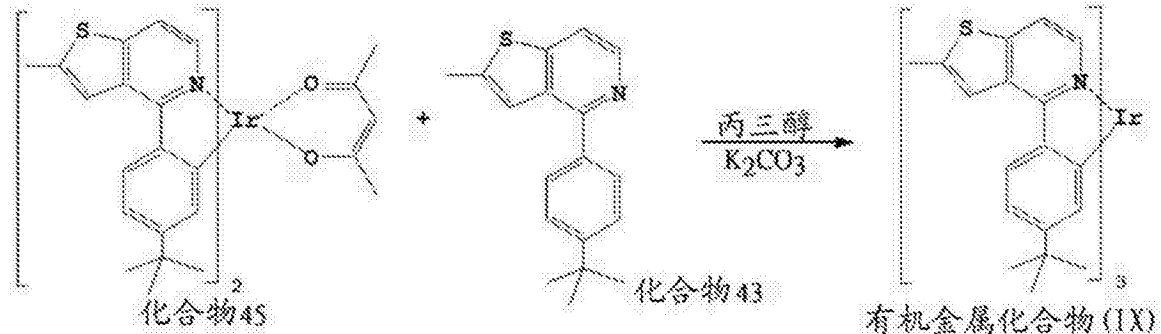


[0209] 利用核磁共振光谱分析化合物45,所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz, CDC13, 294K): 8.34 (d, 2H), 7.94~7.90 (m, 4H), 7.49 (d, 2H), 6.87 (d, 2H), 6.20 (s, 2H), 5.18 (s, 1H), 2.72 (s, 6H), 0.96 (s, 18H)。

[0210] 提供一反应瓶,加入化合物45 (852mg, 1mmol)、化合物43 (562mg, 2mmol)、以及5mL

的丙三醇 (glycerol)。接着,在经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应加热至200℃。反应48小时后,将反应降回至室温,并加水使得沉淀析出。最后,收集沉淀物后,以乙酸乙酯 (ethyl acetate、EA) 及水清洗,并以管柱层析方式加以纯化,得到有机金属化合物 (IX)。上述反应的反应式如下所示:

[0211]



[0212] 利用核磁共振光谱分析有机金属化合物 (IX), 所得的光谱资讯如下: ¹H NMR (200MHz, CDCl₃, 294K): 8.02 (d, 3H), 7.92 (d, 3H), 7.22~7.12 (m, 6H), 6.96~6.91 (m, 6H), 2.66 (s, 9H), 1.08 (s, 27H)。元素分析如下: C₅₄H₅₄IrN₃S₃: N 4.07, C 62.76, H 4.07; 实测值: N 4.05, C 62.76, H 4.08。

[0213] 接着, 分别将有机金属化合物 (I) - (IX) 以热重分析仪 (Thermogravimetric analyzer、TGA) 测量其热裂解温度 (degraded temperature、Td), 结果如表1所示。此外, 分别将有机金属化合物 (I) - (IX) 溶于二氯甲烷中 (体积莫耳浓度为 10⁻⁵M), 测量其光致荧光 (Photoluminescence, PL) 光谱, 结果如表1所示。

[0214] 表1

[0215]

	热裂解温度(Td、℃)	最强发光峰值(Emission λ _{max} 、nm)
有机金属化合物(I)	421	560
有机金属化合物(II)	444	556
有机金属化合物(III)	413	552
有机金属化合物(IV)	435	528
有机金属化合物(V)	403	534

[0216] 由表1可知, 本发明所述的有机金属化合物的热裂解温度 (degraded temperature、Td) 可大于400℃。因此, 该有机金属化合物非常适合以升华方式进行纯化。此外, 由表1可知, 有机金属化合物 (I) (具有4-苯基噻吩[3,2-c]吡啶 (4-phenylthieno[3,2-c]pyridine) 的最强发光峰值为560nm (属于黄光的磷光材料)。而当本发明所述的有机金属化合物其4-苯基噻吩[3,2-c]吡啶配位基的苯环上的氢被吸电子基 (例如: 氟原子) 取代时 (例如: 有机金属化合物 (IV) 及 (V)), 其最强发光峰值会往蓝移的方向移动。举例来说, 有机金属化合物 (IV) 及 (V) 的最强发光峰值可分别达到528nm及534nm, 可作为绿光磷光材料。

[0217] 有机发光装置

[0218] 请参照图1, 显示一符合本发明所述的有机发光装置10的剖面结构示意图, 该有机

发光装置10包括基底12、下电极14、发光单元16及上电极18。该有机发光装置10可为上发光、下发光、或双面发光有机发光装置。该基底可例如为玻璃、塑胶基板、或半导体基板。该下电极14及上电极18的材质可例如为锂、镁、钙、铝、银、铟、金、钨、镍、铂、铜、铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物(IZO)、锌铝氧化物(AZO)、氧化锌(ZnO)或其结合,而其形成方式可为热蒸镀、溅射或等离子体增强化学气相沉积方式。此外,该下电极14及上电极18中的至少一个需具有透光的性质。

[0219] 该发光单元16至少包含发光层,可进一步包含空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层或其他膜层。值得注意的是,根据本发明的优选实施例,该发光单元16必需包含本发明所述的具有式(I)的有机金属化合物。换言之,在该发光单元16中,至少有一个膜层包含该有机金属化合物。

[0220] 根据本发明另一实施例,该有机发光装置可为磷光有机发光装置,而该磷光有机发光装置的发光单元16具有发光层,该发光层包含主体(host)材料及磷光掺杂材料,而该磷光掺杂材料包含本发明所述的具有式(I)所示结构的有机金属化合物,且该发光层发出黄光或蓝光。本领域技术人员可视所使用的有机发光材料及所需的元件特性,将本发明所述的有机金属化合物与所需的磷光掺杂材料掺杂,并改变所搭配的掺杂物的掺杂量。因此,掺杂物的掺杂量的多寡非关本发明的特征,非为限制本发明范围的依据。

[0221] 为进一步说明本发明所述的有机发光装置,以下实施例将由上述实施例所得的有机金属化合物作为掺杂材料,并以蒸镀(干式制程)或涂布(湿式制程)方式来形成发光层,制备有机发光装置。

[0222] 实施例10:有机发光装置(I)

[0223] 使用中性清洁剂、丙酮、及乙醇以超声振荡将已制作图样的氧化铟锡(ITO、厚度为150nm)玻璃基底洗净。以氮气将基材吹干,然后在UV-OZONE下放置30分钟。接着,选用聚(3,4)-亚乙基二氧噻吩(PEDOT, poly(3,4)-ethylenedioxythiophen)当作空穴注入层(hole-inject layer),以刮刀及旋转涂布方式(转速4000rpm)形成膜层(厚度为50nm),然后加热100°C,持续40分钟。接着,于 10^{-6} torr(托)的压力下依序于PEDOT层上形成TAPC(1,1-双[4-[N,N'-二(p-甲基)氨基]苯基]环己烷(1,1-bis[4-[N,N'-di(p-tolyl)amino]phenyl]cyclohexane)、厚度为35nm)、TCTA(4,4',4'-三(N-咪唑基)三苯基胺(4,4',4'-tri(N-carbazolyl)triphenylamine))掺杂实施例1所得的有机金属化合物(I)(TCTA与有机金属化合物(I)的重量比例为100:6、厚度为10nm)、TmPyPB(1,3,5-三(对-吡啶-3-基-苯基)-苯(1,3,5-tri(p-pyrid-3-yl-phenyl)benzene)、厚度为42nm)、氟化锂(LiF、厚度为0.5nm)、及Al(厚度为120nm),封装后获得有机发光装置(I)。该有机发光装置(I)的结构可表示为:ITO/PEDOT/TAPC/TCTA:有机金属化合物(I)(6%)/TmPyPB/LiF/Al。

[0224] 接着,以辉度计(LS110)及色度计(PR655)对有机发光装置(I)进行电致荧光(electroluminescence,EL)光谱的最强发光峰值(Emission λ_{max})测量、效率测试、及色坐标的测量,结果请参照表2。

[0225] 实施例11:有机发光装置(II)

[0226] 如实施例10的相同方式进行,但将实施例10所使用的有机金属化合物(I)以有机金属化合物(II)取代,得到有机发光装置(II)。该有机发光装置(II)的结构可表示为:ITO/PEDOT/TAPC/TCTA:有机金属化合物(II)(6%)/TmPyPB/LiF/Al。

[0227] 接着,以辉度计(LS110)及色度计(PR655)对有机发光装置(II)进行电致荧光(electroluminescence,EL)光谱的最强发光峰值(Emission λ_{max})测量、效率测试、及色坐标的测量,结果请参照表2。

[0228] 实施例12:有机发光装置(III)

[0229] 如实施例11的相同方式进行,但将实施例11所使用的氟化锂以碳酸铯取代,得到有机发光装置(III)。该有机发光装置(III)的结构可表示为:ITO/PEDOT/TAPC/TCTA:有机金属化合物(II)(6%)/TmPyPB/Cs₂CO₃/Al。

[0230] 接着,以辉度计(LS110)及色度计(PR655)对有机发光装置(III)进行电致荧光(electroluminescence,EL)光谱的最强发光峰值(Emission λ_{max})测量、效率测试、及色坐标的测量,结果请参照表2。

[0231] 实施例13:有机发光装置(IV)

[0232] 如实施例10的相同方式进行,但将实施例10所使用的有机金属化合物(I)以有机金属化合物(III)取代,得到有机发光装置(IV)。该有机发光装置(IV)的结构可表示为:ITO/PEDOT/TAPC/TCTA:有机金属化合物(III)(6%)/TmPyPB/LiF/Al。

[0233] 接着,以辉度计(LS110)及色度计(PR655)对有机发光装置(IV)进行电致荧光(electroluminescence,EL)光谱的最强发光峰值(Emission λ_{max})测量、效率测试、及色坐标的测量,结果请参照表2。

[0234] 实施例14:有机发光装置(V)

[0235] 如实施例10的相同方式进行,但将实施例10所使用的有机金属化合物(I)以有机金属化合物(IV)取代,得到有机发光装置(V)。该有机发光装置(V)的结构可表示为:ITO/PEDOT/TAPC/TCTA:有机金属化合物(IV)(6%)/TmPyPB/LiF/Al。

[0236] 接着,以辉度计(LS110)及色度计(PR655)对有机发光装置(V)进行电致荧光(electroluminescence,EL)光谱的最强发光峰值(Emission λ_{max})测量、效率测试、及色坐标的测量,结果请参照表2。

[0237] 表2

[0238]

	电流效率 (Cd/A)	功率效率 (lm/W)	最强发光峰值 (nm)	C.I.E坐标
有机发光装置(I)	38.4	24.1	557	(0.48, 0.51)
有机发光装置(II)	74.6	46.9	556	(0.48, 0.51)
有机发光装置(III)	73.6	66.0	560	(0.49, 0.51)
有机发光装置(IV)	67.6	38.6	556	(0.48, 0.52)
有机发光装置(V)	48.8	30.7	528	(0.38, 0.59)

[0239] 由表2可知,本申请所述的有机发光装置的功率效率皆可达到24.1lm/W的水准(在元件亮度为1,000cd/m²下)。当使用有机金属化合物(I)至(III)作为发光层磷光掺杂材料时,所得的有机发光装置为黄光有机发光装置。此外,当改用有机金属化合物(IV)作为发光层磷光掺杂材料时,由于在4-苯基噻吩[3,2-c]吡啶配位基的苯环上的氢被吸电子基氟原子取代,使其最强发光峰值会往蓝移的方向移动,得到绿光有机发光装置。此外,有机发光装置(III)将有机发光装置(II)所使用的氟化锂改为碳酸铯,与有机发光装置(II)相比,其

功率效率增加为原来的1.41倍。

[0240] 实施例15:有机发光装置(VI)

[0241] 使用中性清洁剂、丙酮、及乙醇以超声振荡将已制作图样的氧化铟锡(ITO、厚度为150nm)玻璃基底洗净。以氮气将基材吹干,然后在UV-OZONE下放置30分钟。接着,选用PEDOT(poly(3,4)-ethylenedioxythiophen)当作空穴注入层(hole-inject layer),以刮刀及旋转涂布方式(转速4000rpm)形成膜层(厚度为50nm),然后加热100℃持续40分钟。接着,在PEDOT层上以涂布方式形成发光层(厚度约为30nm),用来形成发光层的涂布组合物包含:TCTA(4,4',4'-三(N-咔唑基)三苯基胺(4,4',4'-tri(N-carbazolyl)triphenylamine))、以及有机金属化合物(II),其中TCTA与有机金属化合物(II)的重量比例为93:7,溶于氯苯(chlorobenzene)溶剂中。接着,在发光层上以旋转涂布方式形成TmPyPB(1,3,5-tri(p-pyrid-3-yl-phenyl)benzene,厚度约为50nm。接着,沉积LiF(厚度为1nm)、及Al(厚度为120nm),封装后获得该有机发光装置(VI)。该有机发光装置(VI)的结构可表示为:ITO/PEDOT/TCTA:有机金属化合物(II)(7%)/TmPyPB/LiF/Al。

[0242] 接着,以辉度计(LS110)及色度计(PR655)对有机发光装置(VI)进行电致荧光(electroluminescence,EL)光谱的最强发光峰值(Emission λ_{max})测量、效率测试、及色坐标的测量。

[0243] 在以湿式制程形成有机发光装置(VI)时,可发现本发明所述的有机金属化合物具有相当不错的溶解度(在溶液中固含量大于4w%时仍有高的溶解度),因此可与主发光体材料(例如:TCTA)均匀混合。且以湿式制程所得的有机发光装置(III)的功率效率(在1,000cd/m²时)可以达到13.5lm/W。

[0244] 虽然本发明的实施例及其优点已揭露如上,但应该了解的是,任何所属技术领域中具有通常知识者,在不脱离本发明的精神和范围内,应可作更动、替代与润饰。此外,本发明的保护范围并未局限于说明书内所述的特定实施例中的制程、机器、制造、物质组成、装置、方法及步骤,任何所属技术领域的技术人员可从本发明公开内容中理解现行或未来所发展出的制程、机器、制造、物质组成、装置、方法及步骤,只要可以在此处所述实施例中实施大抵相同功能或获得大抵相同结果皆可根据本发明使用。因此,本发明的保护范围包括上述制程、机器、制造、物质组成、装置、方法及步骤。另外,每一项权利要求构成个别的实施例,且本发明的保护范围也包括各个权利要求及实施例的组合。

10

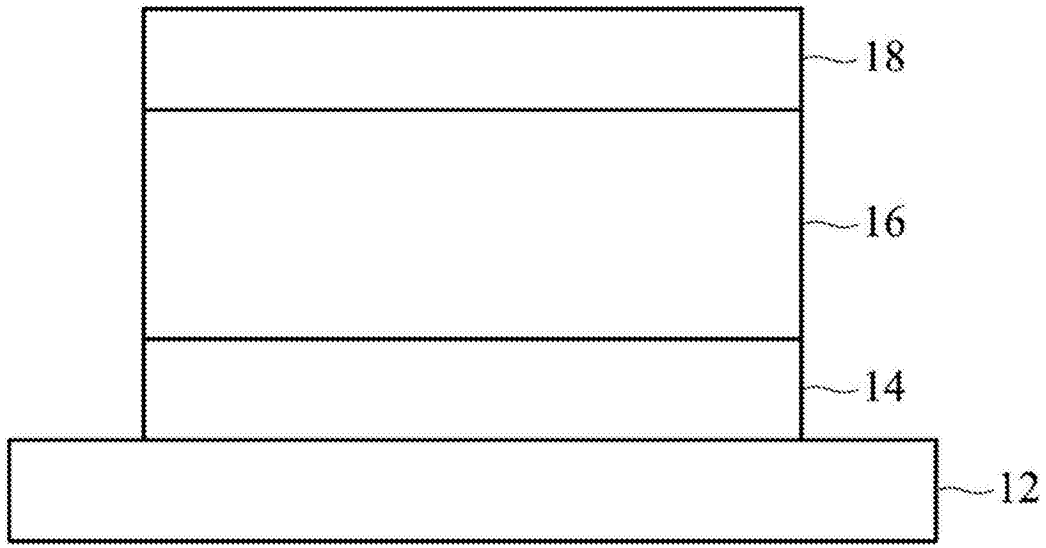


图1

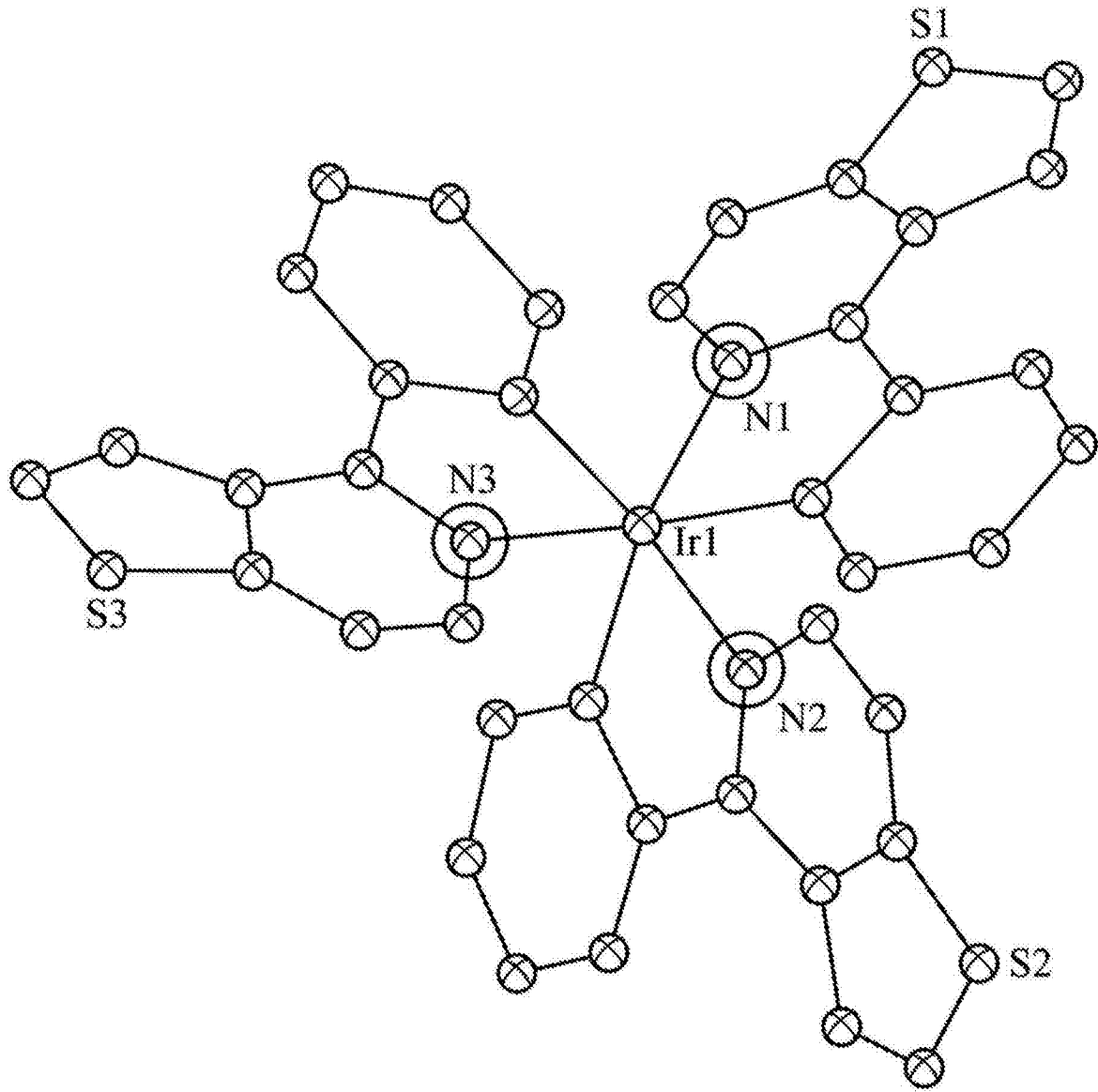


图2