



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103965876 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201310036250. 6

C07F 15/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 01. 30

H01L 51/54 (2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518100 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 张娟娟 梁禄生

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 何平

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

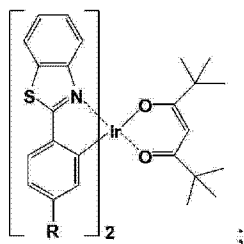
权利要求书3页 说明书21页 附图1页

(54) 发明名称

黄绿光有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件

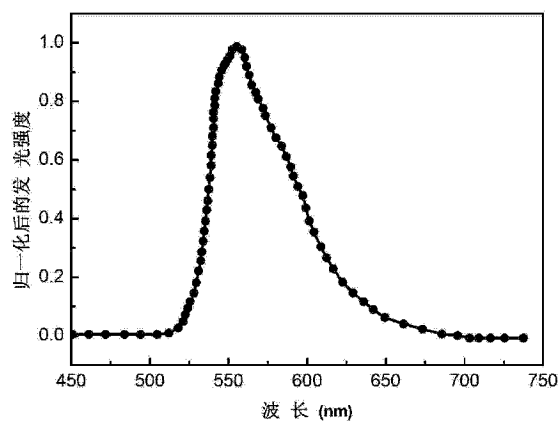
(57) 摘要

本发明属于有机电致发光材料领域,其公开了黄绿光有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件;其中,该材料的结构式如下:

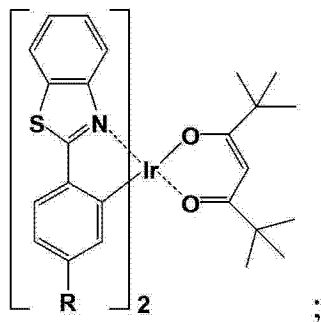


式中, R 为烷基或烷氧基。本

发明提供的黄绿光有机电致发光材料,以 2- 苯基苯并噻唑为环金属配体主体结构,以 2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮为辅助配体,并在环金属配体上苯基上引入烷基链或烷氧基链,实现对材料发光颜色的调节,从而获得不同黄绿色发光波长的磷光发射。



1. 一种黄绿光有机电致发光材料,其特征在于,其结构式如下:

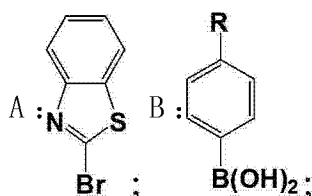


式中, R 为烷基或烷氧基。

2. 根据权利要求 1 所述的黄绿光有机电致发光材料,其特征在于, R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基或 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基。

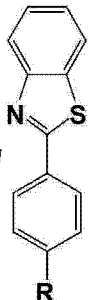
3. 一种黄绿光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

提供结构式如下的化合物 A 和化合物 B:

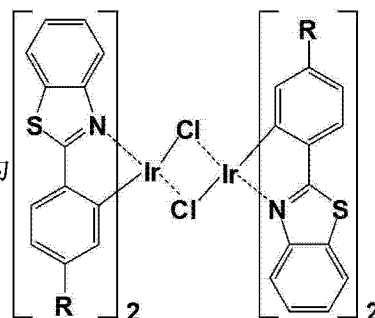


化合物 B 中, R 为烷基或烷氧基;

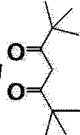
惰性气体保护下,将化合物 A、化合物 B 和靶催化剂溶于溶剂中,随后往溶剂中加入碳酸钠或碳酸钾,加热升温至回流状态,搅拌反应 6~15h,自然冷却至室温,分离提纯反应液,

得到结构式为  的化合物 C;其中,化合物 A 与化合物 B 的摩尔比为 1:1.2;碳酸钠或碳酸钾的摩尔用量为化合物 A 的 3 倍;所述溶剂为体积比为 3:1 的甲苯和乙醇组成的混合溶剂、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺或甲苯;所述靶催化剂为四(三苯基膦)铱或二(三苯基膦)二氯化铱,所述靶催化剂的摩尔量为化合物 A 的摩尔量的 0.01~0.05 倍;

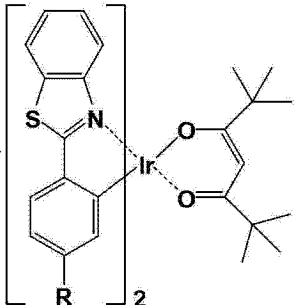
惰性气体保护下,将三水合三氯化铱与所述化合物 C 溶于 2-乙氧基乙醇和水的混合溶剂中回流反应 24h,冷却至室温,分离提纯反应液,得到结构式为



的化合物 D;其中,三水合三氯化铱与化合物 C 的摩尔比为 1:2.2;2-乙氧基乙醇与水的体积比为 4:1;

惰性气体保护下,将所述化合物 D 与结构式为  的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮

在 1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、二氯甲烷或 2-乙氧基乙醇溶剂中回流反应 8~20h,冷却至

室温,分离提纯反应液,得到结构式为  的黄绿光有机电致发光材料;其

中,化合物 D 与乙酰丙酮的摩尔比为 1:2。

4. 根据权利要求 3 所述的黄绿光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基或 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基。

5. 根据权利要求 3 所述的黄绿光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述化合物 C 的分离提纯包括如下过程:

反应停止后冷至室温后,往反应液中加入蒸馏水,随后甲苯萃取并合并有机相后,水洗,无水 $MgSO_4$ 干燥有机相;清洗、过滤有机相,滤液减压蒸除溶剂后,以体积比为 1:1 的正己烷与二氯甲烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得固体所述化合物 C。

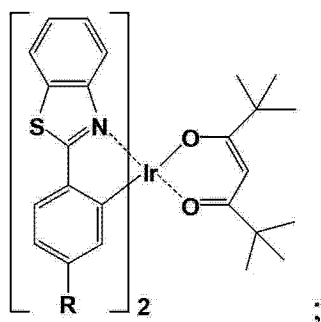
6. 根据权利要求 3 所述的黄绿光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述化合物 D 的分离提纯包括如下过程:

停止反应冷至室温后,往反应液中滴加蒸馏水,反应混合液中有沉淀析出,过滤,并将过滤得到的沉淀物用甲醇洗涤,得到所述化合物 D。

7. 根据权利要求 3 所述的黄绿光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述黄绿光有机电致发光材料的分离提纯包括如下过程:

反应停止冷至室温后,旋转蒸除溶剂,甲醇洗涤粗产物,随后以二氯甲烷为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离,最终得所述黄绿光有机电致发光材料。

8. 一种有机电致发光器件,其特征在于,其发光层的材质为掺杂客体材料按照 8wt% 的质量分数掺杂到 N,N'-双吡啶基-4,4'-联吡啶组成的掺杂混合材料;所述掺杂客体材料的结构式如下:



式中,R 为烷基或烷氧基。

9. 根据权利要求 8 所述的有机电致发光器件,其特征在于,R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基或 $C_1 \sim C_4$ 的

烷氧基。

黄绿光有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料领域,尤其涉及一种黄绿光有机电致发光材料及其制备方法。本发明还涉及一种使用该黄绿光有机电致发光材料作为发光层的掺杂客体材料的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光是指有机材料在电场作用下,将电能直接转化为光能的一种发光现象。早期由于有机电致发光器件的驱动电压过高、发光效率很低等原因而使得对有机电致发光的研究处于停滞状态。直到 1987 年,美国柯达公司的 Tang 等人发明了以 8-羟基喹啉铝(Alq_3)为发光材料,与芳香族二胺制成均匀致密的高质量薄膜,制得了低工作电压、高亮度、高效率的有机电致发光器件,开启了对有机电致发光材料研究的新序幕。但由于受到自旋统计理论的限制,荧光材料的理论内量子效率极限仅为 25%,如何充分利用其余 75% 的磷光来实现更高的发光效率成了此后该领域中的热点研究方向。1997 年,Forrest 等发现磷光电致发光现象,有机电致发光材料的内量子效率突破了 25% 的限制,使有机电致发光材料的研究进入另一个新时期。

[0003] 在随后的研究中,小分子掺杂型过渡金属的配合物成了人们的研究重点,如铱、钇、铂等的配合物。这类配合物的优点在于它们能从自身的三线态获得很高的发射能量,而其中金属铱(III)化合物,由于稳定性好,在合成过程中反应条件温和,且具有很高的电致发光性能,在随后的研究过程中一直占着主导地位。

[0004] 为了使器件得到全彩显示,一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。而黄光是个中间色,本来在构成白光 OLED 时用不到,但是在红、绿、蓝三基色之外再加入黄色,可以增加白光的饱和度。最早被报道的黄光磷光材料为 Thompson 和 Forrest 研究团队研制的 $(\text{bt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ (双(2-苯基苯并噻唑-N, $\text{C}^{2'}$) (乙酰丙酮)合铱)。因为黄光为三基色中非必要的光色,所以刻意从事黄色磷光材料开发的研究也不多。所以对黄色磷光材料的研究在一定意义上来说能壮大磷光发光材料的研究领域。

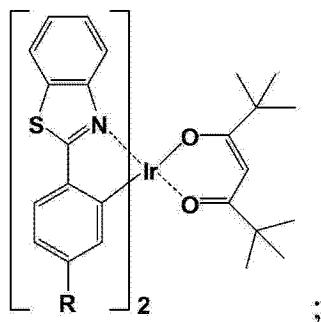
发明内容

[0005] 基于上述问题,本发明所要解决的问题在于提供一种黄绿光有机电致发光材料。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种黄绿光有机电致发光材料,其结构式如下:

[0008]

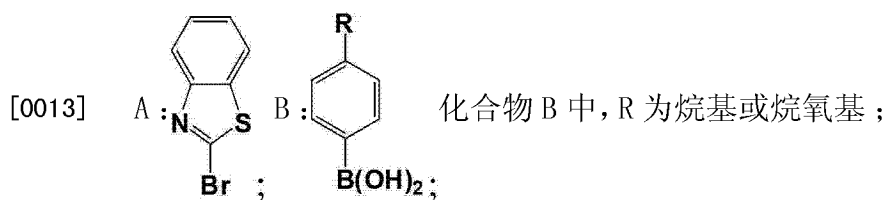


[0009] 式中, R 为烷基或烷氧基。

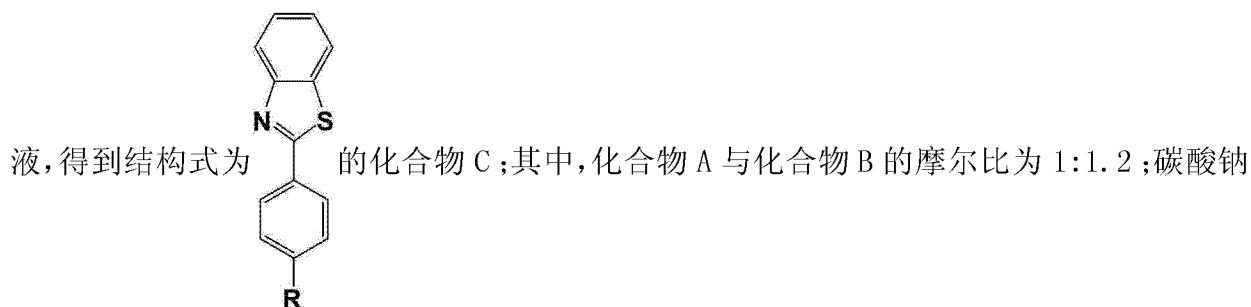
[0010] 所述的黄绿光有机电致发光材料, 其中, R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基或 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基。

[0011] 本发明还提供一种上述黄绿光有机电致发光材料的制备方法, 包括如下步骤:

[0012] 提供结构式如下的化合物 A 和化合物 B:

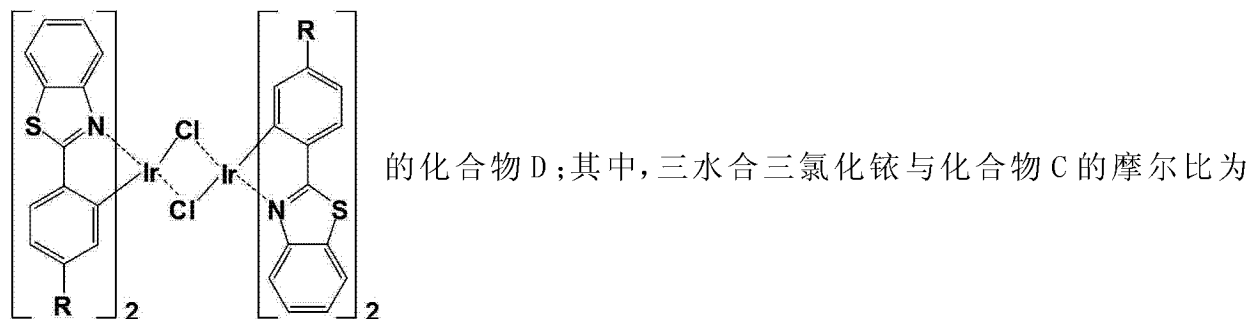


[0014] 惰性气体保护下, 将化合物 A、化合物 B 和钯催化剂溶于溶剂中, 随后往溶剂中加入碳酸钠或碳酸钾, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 6~15h, 自然冷却至室温, 分离提纯反应



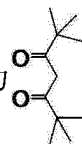
或碳酸钾的摩尔用量为化合物 A 的 3 倍; 所述溶剂为体积比为 3:1 的甲苯和乙醇组成的混合溶剂、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺或甲苯; 所述钯催化剂为四(三苯基膦)钯或二(三苯基膦)二氯化钯, 所述钯催化剂的摩尔量为化合物 A 的摩尔量的 0.01~0.05 倍;

[0015] 惰性气体保护下, 将三水合三氯化铱与所述化合物 C 溶于 2-乙氧基乙醇和水的混合溶剂中回流反应 24h, 冷却至室温, 分离提纯反应液, 得到结构式为



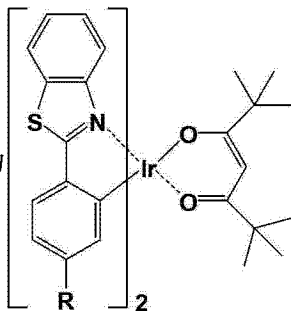
1:2.2; 2-乙氧基乙醇与水的体积比为 4:1;

[0016] 惰性气体保护下,将所述化合物 D 与结构式为



的二酮在 1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、三氯甲烷、2-乙氧基乙醇溶剂中回流反应 8~20h,冷却至

室温,分离提纯反应液,得到结构式为



的黄绿光有机电致发光材料;其

中,化合物 D 与乙酰丙酮的摩尔比为 1:2。

[0017] 所述黄绿光有机电致发光材料的制备方法,其中,R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基或 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基。

[0018] 所述黄绿光有机电致发光材料的制备方法,其中,所述化合物 C 的分离提纯包括如下过程:

[0019] 反应停止后冷至室温后,往反应液中加入蒸馏水,随后甲苯萃取并合并有机相后,水洗,无水 $MgSO_4$ 干燥有机相;清洗、过滤有机相,滤液减压蒸除溶剂后,以体积比为 1:1 的正己烷与二氯甲烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得固体所述化合物 C。

[0020] 所述黄绿光有机电致发光材料的制备方法,其中,所述化合物 D 的分离提纯包括如下过程:

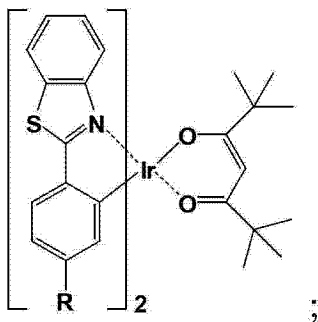
[0021] 停止反应冷至室温后,往反应液中滴加蒸馏水,反应混合液中有沉淀析出,过滤,并将过滤得到的沉淀物用甲醇洗涤,得到所述化合物 D。

[0022] 所述黄绿光有机电致发光材料的制备方法,其中,所述黄绿光有机电致发光材料的分离提纯包括如下过程:

[0023] 反应停止冷至室温后,旋转蒸除溶剂,甲醇洗涤粗产物,随后以二氯甲烷为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离,最终得所述黄绿光有机电致发光材料。

[0024] 本发明还提供一种有机电致发光器件,其发光层的材质为掺杂客体材料按照 8wt% 的质量分数掺杂到 N,N'-双吡啶基-4,4'-联吡啶组成的掺杂混合材料;所述掺杂客体材料的结构式如下:

[0025]



;

[0026] 式中,R 为烷基或烷氧基。

[0027] 所述有机电致发光器件,其中,R 为 $C_1\sim C_4$ 的烷基或 $C_1\sim C_4$ 的烷氧基。

[0028] 本发明提供的黄绿光有机电致发光材料,以 2- 苯基苯并噻唑为环金属配体主体结构,以 2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酮为辅助配体,并在环金属配体上苯基上引入烷基链或烷氧基链,实现对材料发光颜色的调节,从而获得不同黄绿色发光波长的磷光发射。

附图说明

[0029] 图 1 为实施例 1 制得的黄绿光有机电致发光材料的发射光谱;

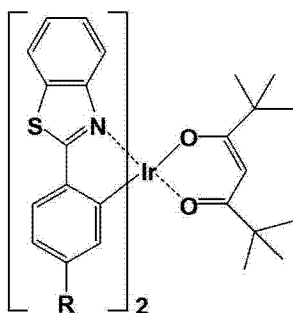
[0030] 图 2 为实施例 9 制得的有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0031] 本发明在于选择以 2- 苯基苯并噻唑为环金属配体主体结构,以乙酰丙酮为辅助配体,合成一种绿光有机电致磷光材料铱金属配合物,并通过在环金属配体上苯基上引入烷基链或烷氧基链的化学修饰的方法实现对材料发光颜色的调节,从而获得不同绿色发光波长的磷光发射。

[0032] 本发明提供的绿光有机电致磷光材料,结构通式如下:

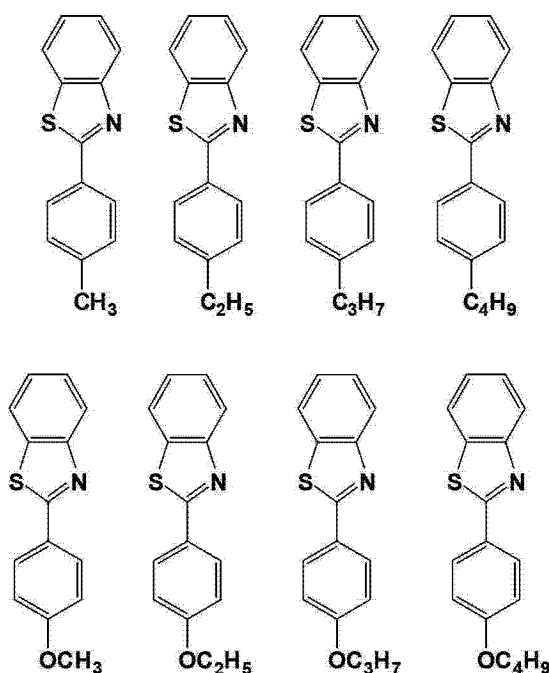
[0033]



[0034] 其中,R 为烷基或为烷氧基;优选,R 为 $C_1\sim C_4$ 的烷基或 $C_1\sim C_4$ 的烷氧基,包括直链和各种支链。

[0035] 绿光有机电致磷光材料铱金属配合物的环金属配体可以为以下结构:

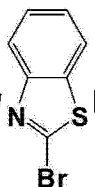
[0036]

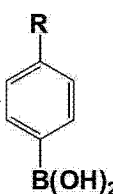


[0037] 本发明的此类绿光有机电致磷光材料金属铱配合物可作为黄绿光或白光有机电致发光器件中的发光材料。

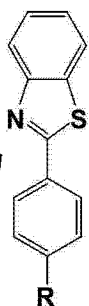
[0038] 本发明提供的这类绿光有机电致磷光材料金属铱配合物的特点在于以 2- 苯基苯并噻唑为环金属配体主体结构,不同直链或直链的烷基、烷氧基的引入可以获得满意黄绿光发光波长。

[0039] 本发明提供的上述黄绿光有机电致发光材料的制备方法,包括如下步骤:

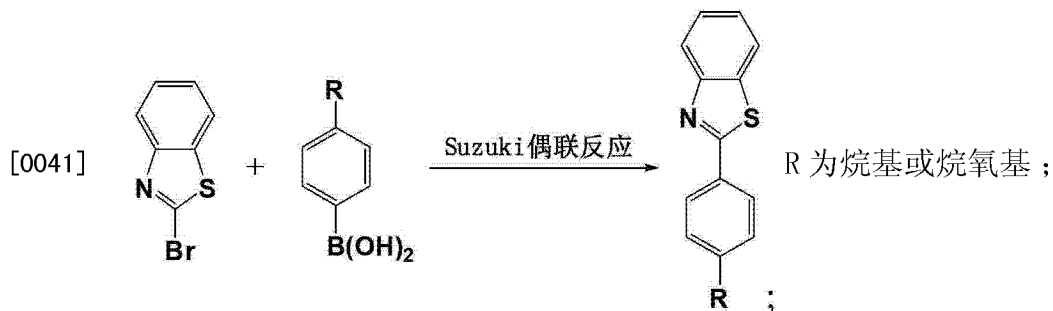
[0040] S1、惰性气体(氮气、氩气至少一种,下同)保护下,将结构式为  的化合物 A

(2- 溴苯并噻吩)、结构式为  的化合物 B (4- 烷基苯硼酸或 4- 烷氧基苯硼酸) 和耙

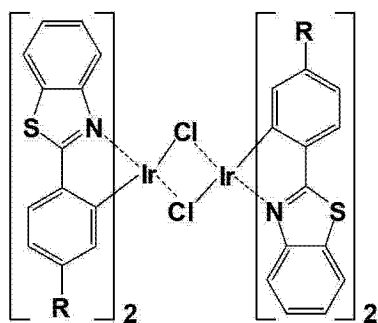
催化剂溶于溶剂中,随后往溶剂中加入碳酸钠或碳酸钾,加热升温至回流状态,搅拌反应

6~15h,自然冷却至室温,分离提纯反应液,得到结构式为  的化合物 C (2-(4'- 烷基苯基) 苯并噻唑或 2-(4'- 烷氧基苯基) 苯并噻唑);其中,化合物 A 与化合物 B 的摩尔比为 1:1.2;碳酸钠或碳酸钾的摩尔用量为化合物 A 的 3 倍;所述耙催化剂为四(三苯基膦)钯或二(三苯基膦)二氯化钯,所述耙催化剂的摩尔量为化合物 A 的摩尔量的 0.01~0.05 倍;反

应式如下：



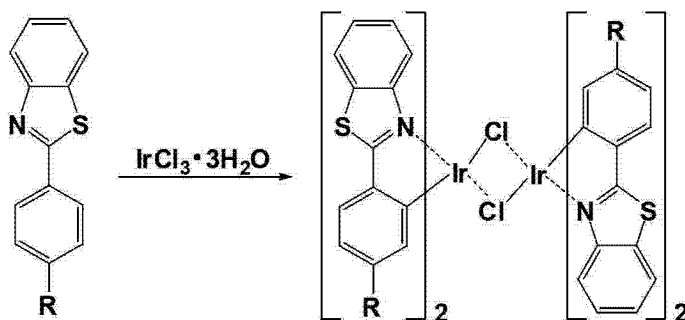
[0042] S2、惰性气体保护下,将三水合三氯化铱($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)与所述化合物 C 溶于 2-乙氧基乙醇和水的混合溶剂中回流反应 24h,冷却至室温,分离提纯反应液,得到结构式为



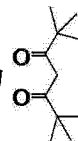
的化合物 D (2-(4'-烷基苯基)苯并噻唑的含铱二氯二聚体或

2-(4'-烷氧基苯基)苯并噻唑的含铱二氯二聚体);其中,三水合三氯化铱与化合物 C 的摩尔比为 1:2.2;2-乙氧基乙醇与水的体积比为 4:1;反应式如下：

[0043]

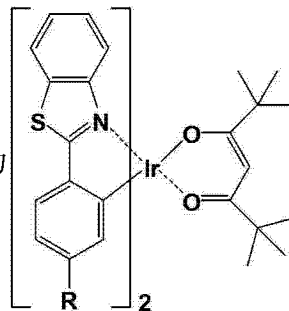


[0044] S3、惰性气体保护下,将所述化合物 D 与结构式为



基-3,5-庚二酮在 1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、三氯甲烷、2-乙氧基乙醇溶剂中回流反应

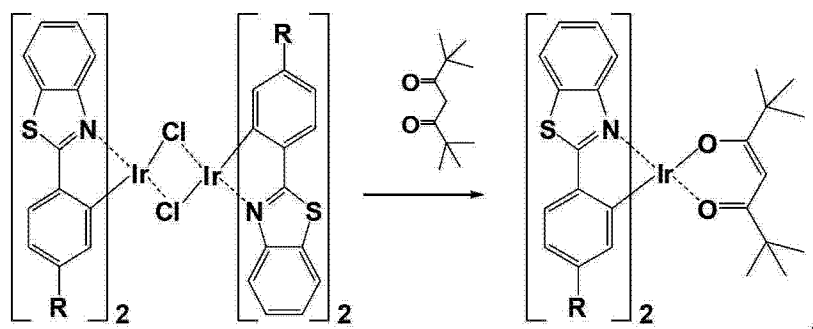
8~20h,冷却至室温,分离提纯反应液,得到结构式为



的黄绿光有机电

致发光材料;其中,化合物 D 与乙酰丙酮的摩尔比为 1:2;反应式如下：

[0045]



[0046] 上述黄绿光有机电致发光材料的制备方法,步骤 S1 中, R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基或 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基,包括直链和各种支链。

[0047] 上述黄绿光有机电致发光材料的制备方法,步骤 S1 中,所述化合物 C 的分离提纯包括如下过程:

[0048] 反应停止后冷至室温后,往反应液中加入蒸馏水,随后甲苯萃取并合并有机相后,水洗,无水 $MgSO_4$ 干燥有机相;清洗、过滤有机相,滤液减压蒸除溶剂后,以体积比为 1:1 的正己烷与二氯甲烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得固体所述化合物 C。

[0049] 上述黄绿光有机电致发光材料的制备方法,步骤 S2 中,所述化合物 D 的分离提纯包括如下过程:

[0050] 停止反应冷至室温后,往反应液中滴加蒸馏水,反应混合液中有沉淀析出,过滤,并将过滤得到的沉淀物用甲醇洗涤,得到所述化合物 D。

[0051] 上述黄绿光有机电致发光材料的制备方法,步骤 S3 中,所述黄绿光有机电致发光材料的分离提纯包括如下过程:

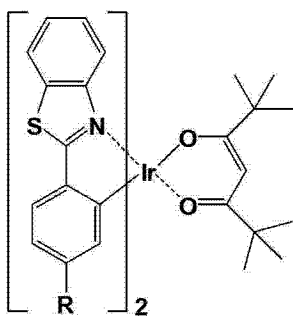
[0052] 反应停止冷至室温后,旋转蒸除溶剂,甲醇洗涤粗产物,随后以二氯甲烷为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离,最终得所述黄绿光有机电致发光材料。

[0053] 上述光有机电致发光材料的制备方法,采用带溴原子的苯并噻唑环先与带有取代基的苯硼酸发生 Suzuki 偶联反应生成环金属配体 2-(4'-取代基苯基)苯并噻唑。环金属配体与 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ 反应生成相对应的含铱氯桥二聚物,最后与辅助配体 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮反应制得目标铱金属配合物。

[0054] 此外,本发明还提供一种绿光有机电致磷光材料金属铱配合物有机电致发光器件。

[0055] 一种有机电致发光器件,其发光层的材质为掺杂客体材料按照 8wt% 的质量分数掺杂到 N,N'-双吡啶基-4,4'-联吡啶组成的掺杂混合材料;所述掺杂客体材料的结构式如下:

[0056]



[0057] 其中,R 为烷基或为烷氧基;优选,R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基或 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基,包括直链和各种支链。

[0058] 上述黄绿光有机电致发光材料,与有机电致发光器件发光层中的主体材料具有较好的相容性,可广泛用于制备绿光或白光磷光电致发光器件。电致发光器件由于发光层中含有高色纯度的黄绿光有机电致磷光材料金属铱配合物,从而其具有能发射高纯度黄绿光及较好的器件性能的优点。

[0059] 下面结合附图,对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[0060] 实施例 1:配合物双(2-(4'-甲基苯基)苯并噻唑-N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮)合铱的合成

[0061] (1) 2-(4'-甲基苯基)苯并噻唑的合成

[0062] 氮气保护下,将(2.14g, 0.01mol) 2-溴苯并噻吩, (1.63g, 0.012mol) 4-甲苯硼酸和(0.35g, 0.0003mol) $Pd(PPh_3)_4$ 溶于由 15mL 甲苯和 5mL 乙醇组成的混合溶液中,加入 15mL 浓度为 2M 的 Na_2CO_3 水溶液,加热升温至回流状态,搅拌反应 10h。自然冷至室温后,加入适量蒸馏水,甲苯萃取。合并有机相后,水洗,无水 $MgSO_4$ 干燥有机相。过滤,滤液减压蒸除溶剂后,以体积比为 1:1 的正己烷与二氯甲烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得固体 1.58g,收率为 70.1%。反应方程式如下:

[0063]



[0064] 产物检测数据如下:

[0065] 质谱 (m/z): 225.1 ($M^+ + 1$)

[0066] 元素分析: $C_{14}H_{11}NS$

[0067] 理论值: C, 74.63; H, 4.92; N, 6.22; S, 14.23;

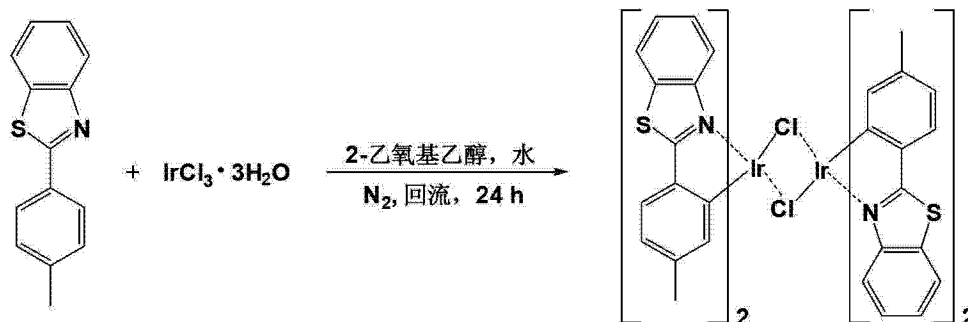
[0068] 实测值: C, 74.60; H, 4.95; N, 6.25; S, 14.20。

[0069] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(4'-甲基苯基)苯并噻唑。

[0070] (2) 环金属配体为 2-(4'-甲基苯基)苯并噻唑的含铱二氯二聚体的合成

[0071] 氮气保护下, (0.70g, 2mmol) $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ 三水合三氯化铱与 (0.99g, 4.4mmol) 2-(4'-甲基苯基)苯并噻唑在 40mL 2-乙氧基乙醇和 10mL 水的混合溶剂中回流反应 24h。冷至室温后,滴加适量蒸馏水,反应混合液中有沉淀析出。过滤,沉淀物用甲醇洗涤。制得二聚体无须进一步提纯,可直接用于下一步反应。反应方程式如下:

[0072]

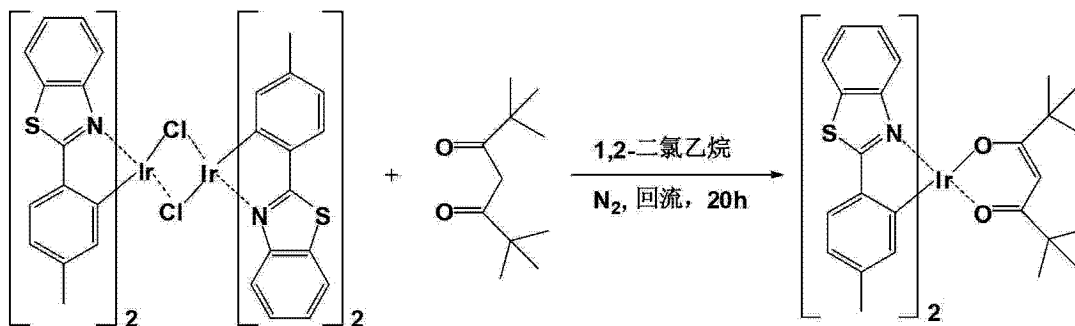


[0073] (3) 配合物双(2-(4'-甲基苯基)苯并噻唑-N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚

二酮) 合铱的合成

[0074] 在氮气保护下, 上述制得的二聚体与 1mL 2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮在 30mL 1, 2- 二氯乙烷溶剂中回流反应 20h。冷至室温后, 旋转蒸除溶剂, 甲醇洗涤粗产物。以二氯甲烷为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离, 最终得纯物质 0. 25g, 收率为 30. 3%。反应方程式如下:

[0075]



[0076] 产物检测数据如下:

[0077] 质谱 (m/z): 824. 2 ($M^+ + 1$)

[0078] 元素分析: $C_{39}H_{39}IrN_2O_2S_2$

[0079] 理论值: C, 56. 84; H, 4. 77; Ir, 23. 32; N, 3. 40; O, 3. 88; S, 7. 78;

[0080] 实测值: C, 56. 76; H, 4. 83; Ir, 23. 37; N, 3. 42; O, 3. 83; S, 7. 79。

[0081] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (2-(4'- 甲基苯基) 苯并噻唑 -N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮) 合铱。

[0082] 如图 1 所示, 横轴为发光波长 (单位 nm), 纵轴为归一化后的光致发光强度, 终产物在 298K 温度下甲苯溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 555nm 处, 可作为黄绿光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

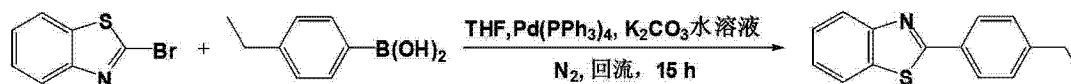
[0083] 此外, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的甲苯溶液为标准 ($\Phi_{pl}=0.40$), 测得终产物的 $\Phi_{pl}=0.31$, 可见本实施例的含铱有机电致发光材料具有较高的内量子效率及电致发光效率。

[0084] 实施例 2: 配合物二 (2-(4'- 乙基苯基) 苯并噻唑 -N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮) 合铱的合成

[0085] (1) 2-(4'- 乙基苯基) 苯并噻唑的合成

[0086] 氮气保护下, 将 (2. 14g, 0. 01mol) 2- 溴苯并噻吩, (1. 80g, 0. 012mol) 4- 乙基苯硼酸和 (0. 35g, 0. 0003mol) $Pd(PPh_3)_4$ 溶于由 20mL THF 中, 加入 15mL 浓度为 2M 的 Na_2CO_3 水溶液, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 15h。自然冷至室温后, 加入适量蒸馏水, 甲苯萃取。合并有机相后, 水洗, 无水 $MgSO_4$ 干燥有机相。过滤, 滤液减压蒸除溶剂后, 以体积比为 2:1 的正己烷与二氯甲烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得固体 1. 44g, 收率为 60. 2%。反应方程式如下:

[0087]



[0088] 产物检测数据如下:

[0089] 质谱 (m/z): 239.1 ($M^+ + 1$)

[0090] 元素分析: $C_{15}H_{13}NS$

[0091] 理论值: C, 75.28; H, 5.47; N, 5.85; S, 13.40;

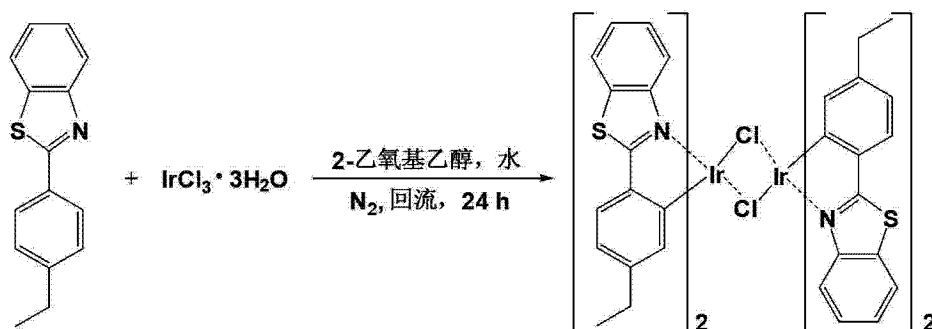
[0092] 实测值: C, 75.25; H, 5.45; N, 5.87; S, 13.43。

[0093] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(4'-乙基苯基) 苯并噻唑。

[0094] (2) 配体为 2-(4'-乙基苯基) 苯并噻唑的含铱二氯二聚体的合成

[0095] 氮气保护下, (0.70g, 2mmol) $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ 三水合三氯化铱与 (1.05g, 4.4mmol) 2-(4'-乙基苯基) 苯并噻唑在 40mL 2-乙氧基乙醇和 10mL 水的混合溶剂中回流反应 24h。冷至室温后, 滴加适量蒸馏水, 反应混合液中有沉淀析出。过滤, 沉淀物用甲醇洗涤。制得的二聚体无须进一步提纯, 可直接用于下一步反应。反应方程式如下:

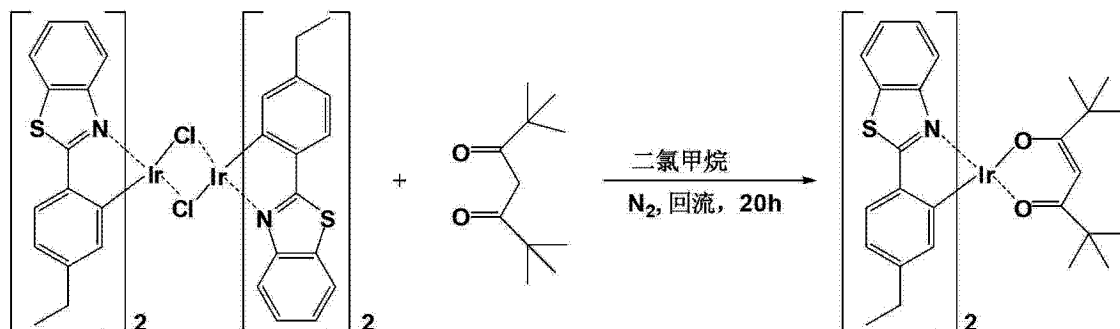
[0096]



[0097] (3) 配合物双 (2-(4'-乙基苯基) 苯并噻唑 -N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6-四甲基 -3, 5-庚二酮) 合铱的合成

[0098] 在氮气保护下, 将上述制得的二聚体与 1mL 2, 2, 6, 6-四甲基 -3, 5-庚二酮在 30mL 二氯甲烷溶剂中回流反应 20h。冷至室温后, 旋转蒸除溶剂, 甲醇洗涤粗产物。以二氯甲烷为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离, 最终得纯物质 0.21g, 收率为 24.6%。反应方程式如下:

[0099]



[0100] 产物检测数据如下:

[0101] 质谱 (m/z): 852.2 ($M^+ + 1$)

[0102] 元素分析: $C_{41}H_{43}IrN_2O_2S_2$

[0103] 理论值: C, 57.79; H, 5.09; Ir, 22.56; N, 3.29; O, 3.76; S, 7.53;

[0104] 实测值: C, 57.72; H, 5.13; Ir, 22.59; N, 3.22; O, 3.77; S, 7.57。

[0105] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (2-(4'-乙基苯基) 苯并噻唑 -N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6-四甲基 -3, 5-庚二酮) 合铱。

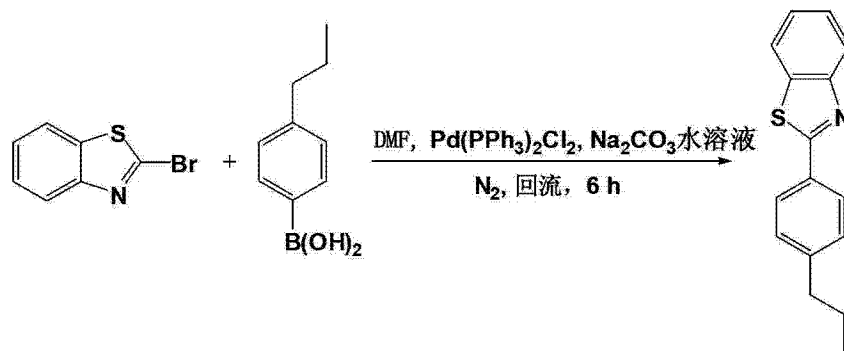
[0106] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}\text{M}$) 的中发射光谱的最大发射峰在 552nm 处。此外, 10^{-5}M 终产物的甲苯溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ 的甲苯溶液为标准 ($\Phi_{\text{pl}}=0.40$), 测得终产物的 $\Phi_{\text{pl}}=0.22$ 。

[0107] 实施例 3: 配合物双 (2-(4'-正丙基苯基) 苯并噻唑-N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮) 合铱的合成

[0108] (1) 2-(4'-正丙基苯基) 苯并噻唑的合成

[0109] 氮气保护下, 将 (2.14g, 0.01mol) 2-溴苯并噻吩, (1.97g, 0.012mol) 4-正丙基苯硼酸和 (0.21g, 0.0003mol) 二氯双三苯基膦铑溶于由 20mL N,N-二甲基乙酰胺中, 加入 15mL 浓度为 2M 的 Na_2CO_3 水溶液, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 10h。自然冷至室温后, 加入适量蒸馏水, 甲苯萃取。合并有机相后, 水洗, 无水 MgSO_4 干燥有机相。过滤, 滤液减压蒸除溶剂后, 以体积比为 1:1 的正己烷与二氯甲烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得固体 1.42g, 收率为 56.0%。反应方程式如下:

[0110]



[0111] 产物检测数据如下:

[0112] 质谱 (m/z): 253.1 (M^++1)

[0113] 元素分析: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NS}$

[0114] 理论值: C, 75.85; H, 5.97; N, 5.53; S, 12.66;

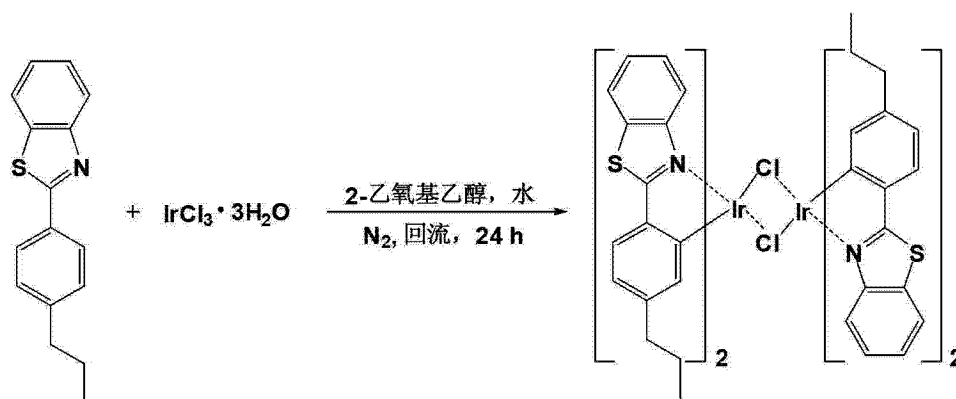
[0115] 实测值: C, 75.81; H, 5.99; N, 5.54; S, 12.67。

[0116] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(4'-正丙基苯基) 苯并噻唑。

[0117] (2) 配体为 2-(4'-正丙基苯基) 苯并噻唑的含铱二氯二聚体的合成

[0118] 氮气保护下, (0.70g, 2mmol) $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 三水合三氯化铱与 (1.11g, 4.4mmol) 2-(4'-正丙基苯基) 苯并噻唑在 40mL 2-乙氧基乙醇和 10mL 水的混合溶剂中回流反应 24h。冷至室温后, 滴加适量蒸馏水, 反应混合液中有沉淀析出。过滤, 沉淀物用甲醇洗涤。制得的二聚体无须进一步提纯, 可直接用于下一步反应。反应方程式如下:

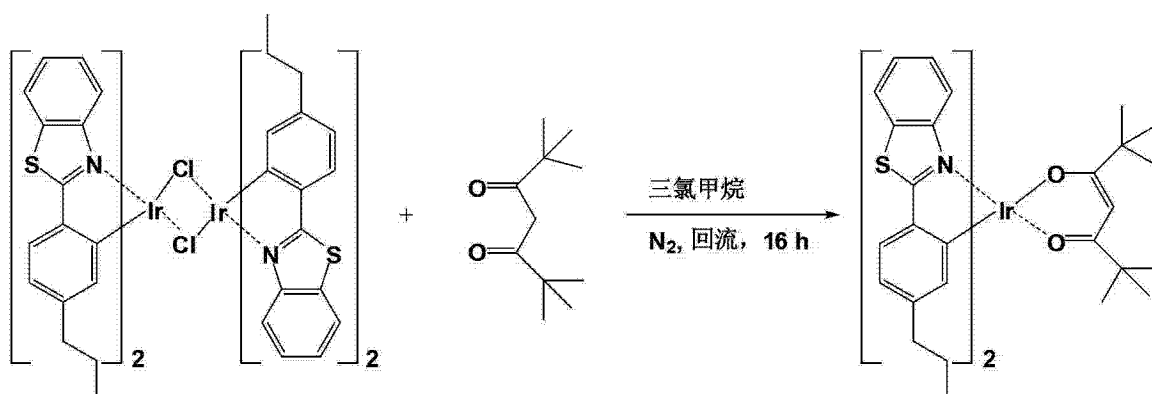
[0119]



[0120] (3) 配合物双(2-(4'-正丙基苯基)苯并噻唑-N, C^{2'})(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱的合成

[0121] 在氮气保护下,上述制得的二聚体与 1mL 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮在 50mL 三氯甲烷溶剂中回流反应 16h。冷至室温后,旋转蒸除溶剂,甲醇洗涤粗产物。以二氯甲烷为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离,最终得纯物质 0.22g,收率为 25.0%。反应方程式如下:

[0122]



[0123] 产物检测数据如下:

[0124] 质谱 (m/z): 796.2 (M⁺+1)

[0125] 元素分析: C₄₃H₄₇IrN₂O₂S₂

[0126] 理论值: C, 58.68; H, 5.38; Ir, 21.84; N, 3.18; O, 3.64; S, 7.29;

[0127] 实测值: C, 58.64; H, 5.32; Ir, 21.91; N, 3.19; O, 3.67; S, 7.28。

[0128] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(4'-正丙基苯基)苯并噻唑-N, C^{2'})(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱。

[0129] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 (~10⁻⁵M) 的中发射光谱的最大发射峰在 550nm 处。此外, 10⁻⁵M 终产物的甲苯溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的甲苯溶液为标准 (Φ_{pl}=0.40), 测得终产物的 Φ_{pl}=0.13。

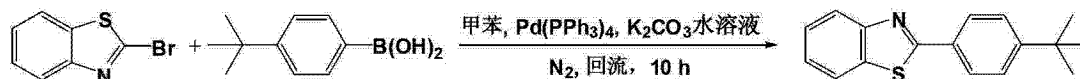
[0130] 实施例 4: 配合物双(2-(4'-叔丁基苯基)苯并噻唑-N, C^{2'})(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱的合成

[0131] (1) 2-(4'-叔丁基苯基)苯并噻唑的合成

[0132] 氮气保护下, 将 (2.14g, 0.01mol) 2-溴苯并噻吩, (2.14g, 0.012mol) 4-叔丁基苯硼酸和 (0.35g, 0.0003mol) Pd(PPh₃)₄ 溶于由 20mL 甲苯中, 加入 15mL 浓度为 2M 的 Na₂CO₃ 水

溶液,加热升温至回流状态,搅拌反应10h。自然冷至室温后,加入适量蒸馏水,甲苯萃取。合并有机相后,水洗,无水 MgSO_4 干燥有机相。过滤,滤液减压蒸除溶剂后,以体积比为 3:1 的正己烷与二氯甲烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得固体 1.47g,收率为 55.0%。反应方程式如下:

[0133]



[0134] 产物检测数据如下:

[0135] 质谱 (m/z): 267.1 ($M^+ + 1$)[0136] 元素分析: $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NS}$

[0137] 理论值: C, 76.36; H, 6.41; N, 5.24; S, 11.99;

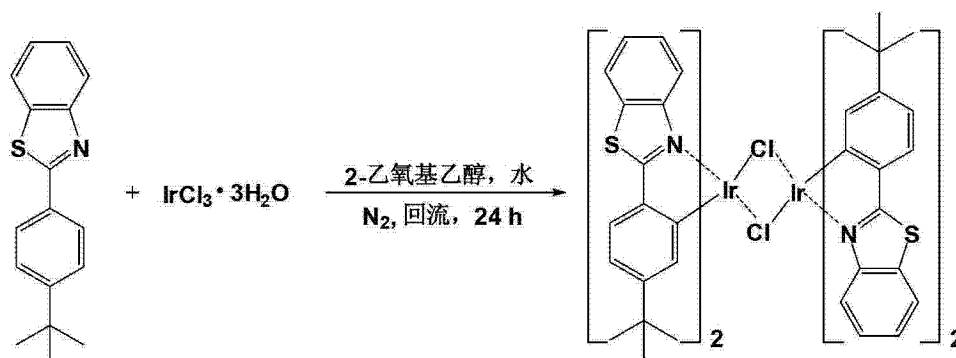
[0138] 实测值: C, 76.33; H, 6.43; N, 5.26; S, 11.98。

[0139] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(4'-叔丁基苯基)苯并噻唑。

[0140] (2) 配体为 2-(4'-叔丁基苯基)苯并噻唑的含铱二氯二聚体的合成

[0141] 氮气保护下, (0.70g, 2mmol) $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 三水合三氯化铱与 (1.18g, 4.4mmol) 2-(4'-叔丁基苯基)苯并噻唑在 40mL 2-乙氧基乙醇和 10mL 水的混合溶剂中回流反应 24h。冷至室温后,滴加适量蒸馏水,反应混合液中有沉淀析出。过滤,沉淀物用甲醇洗涤。制得的二聚体无须进一步提纯,可直接用于下一步反应。反应方程式如下:

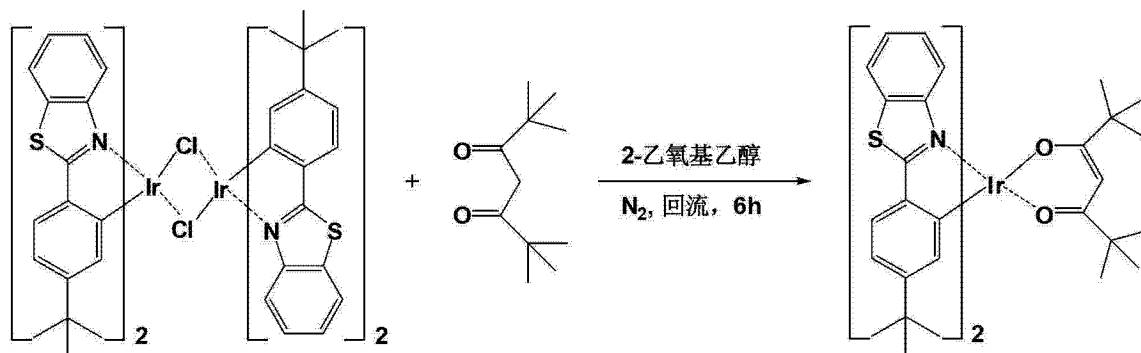
[0142]



[0143] (3) 配合物双 (2-(4'-叔丁基苯基)苯并噻唑 -N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮) 合铱的合成

[0144] 在氮气保护下,上述制得的二聚体与 1mL 2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮在 30mL 2-乙氧基乙醇溶剂中回流反应 6h。冷至室温后,旋转蒸除溶剂,甲醇洗涤粗产物。以二氯甲烷为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离,最终得纯物质 0.20g,收率为 22.0%。反应方程式如下:

[0145]



[0146] 产物检测数据如下：

[0147] 质谱 (m/z) : 824. 2 ($M^+ + 1$)

[0148] 元素分析 : $C_{45}H_{51}IrN_2O_2S_2$

[0149] 理论值 : C, 59. 51; H, 5. 66; Ir, 21. 16; N, 3. 08; O, 3. 52; S, 7. 06 ;

[0150] 实测值 : C, 59. 58; H, 5. 62; Ir, 21. 14; N, 3. 02; O, 3. 56; S, 7. 08。

[0151] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (2-(4'-叔丁基苯基) 苯并噻唑 -N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮) 合铱。

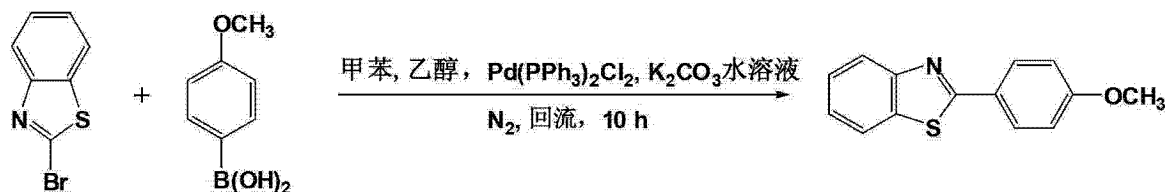
[0152] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 551nm 处。此外, $10^{-5}M$ 终产物的甲苯溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的甲苯溶液为标准 ($\Phi_{pl}=0. 40$), 测得终产物的 $\Phi_{pl}=0. 21$ 。

[0153] 实施例 5 : 配合物双 (2-(4'-甲氧基苯基) 苯并噻唑 -N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮) 合铱的合成

[0154] (1) 2-(4'-甲氧基苯基) 苯并噻唑的合成

[0155] 氮气保护下, 将 (2. 14g, 0. 01mol) 2- 溴苯并噻吩, (1. 82g, 0. 012mol) 4- 甲氧基苯硼酸和 (0. 28g, 0. 0004mol) 二氯双三苯基膦铑溶于由 15mL 甲苯和 5mL 乙醇组成的混合溶液中, 加入 15mL 浓度为 2M 的 K_2CO_3 水溶液, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 10h。自然冷至室温后, 加入适量蒸馏水, 甲苯萃取。合并有机相后, 水洗, 无水 $MgSO_4$ 干燥有机相。过滤, 滤液减压蒸除溶剂后, 以体积比为 3:1 的正己烷与二氯甲烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得固体 1. 56g, 收率为 64. 6%。反应方程式如下：

[0156]



[0157] 产物检测数据如下：

[0158] 质谱 (m/z) : 241. 1 ($M^+ + 1$)

[0159] 元素分析 : $C_{14}H_{11}NO_S$

[0160] 理论值 : C, 69. 68; H, 4. 59; N, 5. 80; O, 6. 63; S, 13. 29;

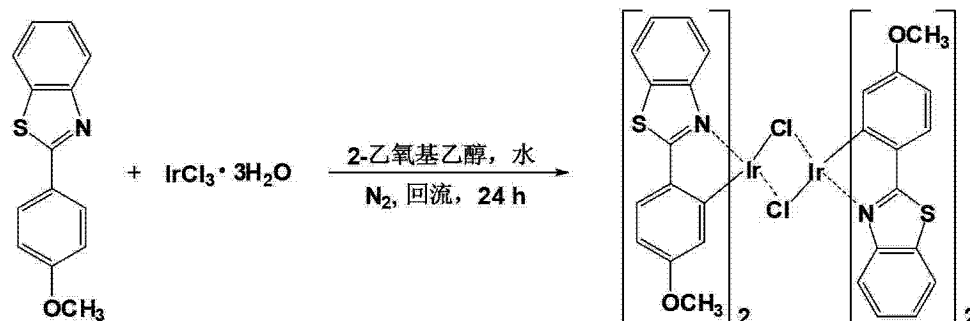
[0161] 实测值 : C, 69. 62; H, 4. 57; N, 5. 85; O, 6. 64; S, 13. 31。

[0162] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(4'-甲氧基苯基) 苯并噻唑。

[0163] (2) 环金属配体为 2-(4'-甲氧基苯基) 苯并噻唑的含铱二氯二聚体的合成

[0164] 氮气保护下, (0.70g, 2mmol) $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 三水合三氯化铱与 (1.06g, 4.4mmol) 2-(4'-甲氧基苯基) 苯并噻唑在 30mL 2-乙氧基乙醇和 10mL 水的混合溶剂中回流反应 24h。冷至室温后, 滴加适量蒸馏水, 反应混合液中有沉淀析出。过滤, 沉淀物用甲醇洗涤。制得的二聚体无须进一步提纯, 可直接用于下一步反应。反应方程式如下:

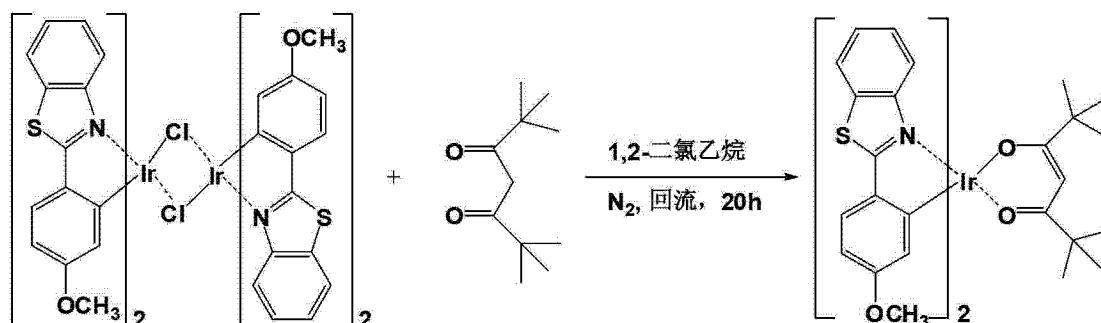
[0165]



[0166] (3) 配合物二 (2-(4'-甲氧基苯基) 苯并噻唑 -N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6-四甲基 -3, 5-庚二酮) 合铱的合成

[0167] 在氮气保护下, 上述制得的二聚体与 (0.15g, 1.5mmol) 2, 2, 6, 6-四甲基 -3, 5-庚二酮在 30mL 1, 2-二氯乙烷溶剂中回流反应 20h。冷至室温后, 旋转蒸除溶剂, 甲醇洗涤粗产物。以二氯甲烷为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离, 最终得纯物质 0.24g, 收率为 28.0%。反应方程式如下:

[0168]



[0169] 产物检测数据如下:

[0170] 质谱 (m/z): 856.2 ($M^+ + 1$)

[0171] 元素分析: $\text{C}_{39}\text{H}_{39}\text{IrN}_2\text{O}_4\text{S}_2$

[0172] 理论值: C, 54.72; H, 4.59; Ir, 22.45; N, 3.27; O, 7.48; S, 7.49;

[0173] 实测值: C, 54.66; H, 4.63; Ir, 22.41; N, 3.33; O, 7.44; S, 7.53。

[0174] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (2-(4'-甲氧基苯基) 苯并噻唑 -N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6-四甲基 -3, 5-庚二酮) 合铱

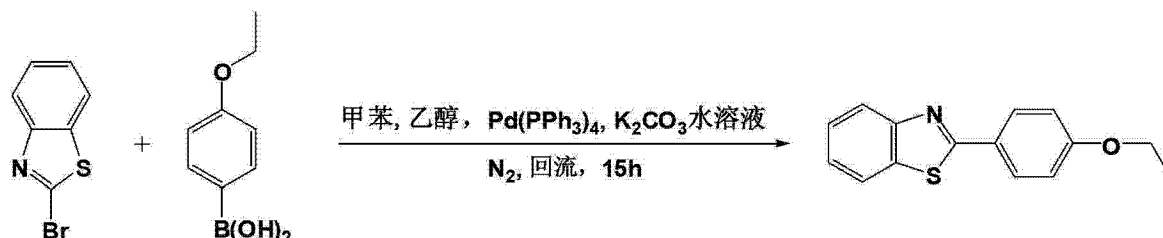
[0175] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}\text{M}$) 的中发射光谱的最大发射峰在 553nm 处。此外, 10^{-5}M 终产物的甲苯溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ 的甲苯溶液为标准 ($\Phi_{\text{pl}}=0.40$), 测得终产物的 $\Phi_{\text{pl}}=0.13$ 。

[0176] 实施例 6: 配合物双 (2-(4'-乙氧基苯基) 苯并噻唑 -N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6-四甲基 -3, 5-庚二酮) 合铱的合成

[0177] (1) 2-(4'-乙氧基苯基) 苯并噻唑的合成

[0178] 氮气保护下,将 (2.14g, 0.01mol) 2-溴苯并噻吩, (1.99g, 0.012mol) 4-乙基苯硼酸和 (0.58g, 0.0005mol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 溶于由 30mL THF 中,加入 15mL 浓度为 2M 的 K_2CO_3 水溶液,加热升温至回流状态,搅拌反应 15h。自然冷至室温后,加入适量蒸馏水,甲苯萃取。合并有机相后,水洗,无水 MgSO_4 干燥有机相。过滤,滤液减压蒸除溶剂后,以体积比为 3:1 的正己烷与二氯甲烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得固体 1.51g,收率为 59.1%。反应方程式如下:

[0179]



[0180] 产物检测数据如下:

[0181] 质谱 (m/z): 255.1 ($M^+ + 1$)

[0182] 元素分析: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NOS}$

[0183] 理论值: C, 70.56; H, 5.13; N, 5.49; O, 6.27; S, 12.56;

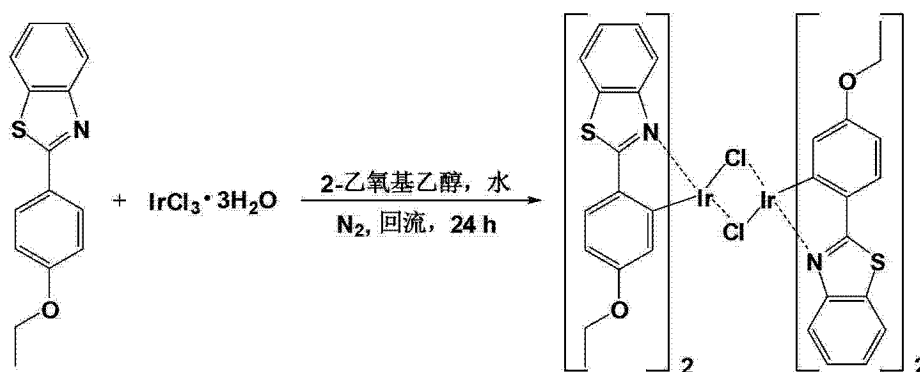
[0184] 实测值: C, 70.50; H, 5.17; N, 5.55; O, 6.22; S, 12.56。

[0185] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(4'-乙氧基苯基)苯并噻唑

[0186] (2) 配体为 2-(4'-乙氧基苯基)苯并噻唑的含铱二氯二聚体的合成

[0187] 氮气保护下, (0.70g, 2mmol) $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 三水合三氯化铱与 (1.12g, 4.4mmol) 2-(4'-乙氧基苯基)苯并噻唑在 45mL 2-乙氧基乙醇和 15mL 水的混合溶剂中回流反应 24h。冷至室温后,滴加适量蒸馏水,反应混合液中有沉淀析出。过滤,沉淀物用甲醇洗涤。制得二聚体无须进一步提纯,可直接用于下一步反应。反应方程式如下:

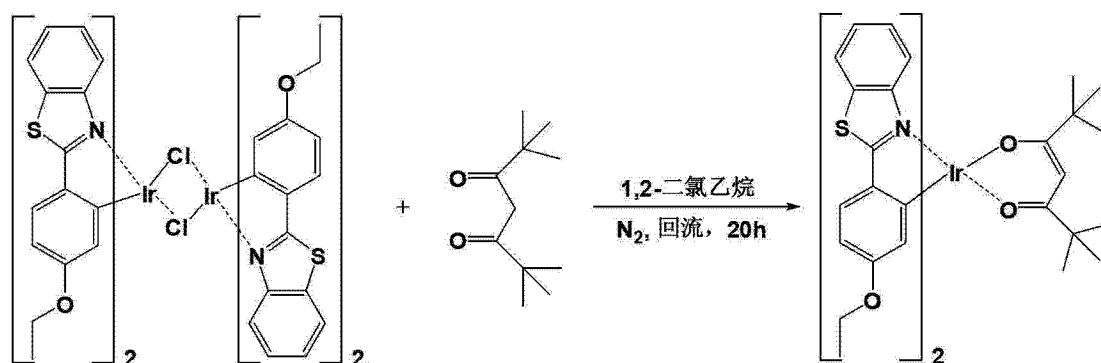
[0188]



[0189] (3) 配合物双(2-(4'-乙氧基苯基)苯并噻唑- $\text{N}, \text{C}^{2'}$)(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱的合成

[0190] 在氮气保护下,上述制得的二聚体与 (0.14g, 1.375mmol) 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮在 30mL 1,2-二氯乙烷溶剂中回流反应 20h。冷至室温后,旋转蒸除溶剂,甲醇洗涤粗产物。以二氯甲烷为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离,最终纯物质 0.19g,收率为 21.5%。反应方程式如下:

[0191]



[0192] 产物检测数据如下：

[0193] 质谱 (m/z) : 884.2 ($M^+ + 1$)

[0194] 元素分析 : $C_{41}H_{43}IrN_2O_4S_2$

[0195] 理论值 : C, 55.70; H, 4.90; Ir, 21.74; N, 3.17; O, 7.24; S, 7.25 ;

[0196] 实测值 : C, 55.64; H, 4.95; Ir, 21.77; N, 3.13; O, 7.25; S, 7.26。

[0197] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (2-(4'-乙氧基苯基) 苯并噻唑 -N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮) 合铱

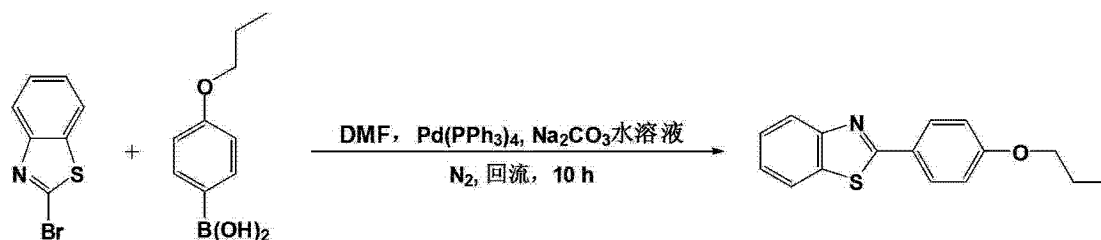
[0198] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 549nm 处。此外, $10^{-5}M$ 终产物的甲苯溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的甲苯溶液为标准 ($\Phi_{pl}=0.40$), 测得终产物的 $\Phi_{pl}=0.11$ 。

[0199] 实施例 7 : 配合物双 (2-(4'-正丙氧基苯基) 苯并噻唑 -N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮) 合铱的合成

[0200] (1) 2-(4'-正丙氧基苯基) 苯并噻唑的合成

[0201] 氮气保护下, 将 (2.14g, 0.01mol) 2- 溴苯并噻吩, (2.16g, 0.012mol) 4- 正丙氧基苯硼酸和 (0.46g, 0.0004mol) $Pd(PPh_3)_4$ 溶于由 20mL DMF 中, 加入 15mL 浓度为 2M 的 Na_2CO_3 水溶液, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 10h。自然冷至室温后, 加入适量蒸馏水, 甲苯萃取。合并有机相后, 水洗, 无水 $MgSO_4$ 干燥有机相。过滤, 滤液减压蒸除溶剂后, 以体积比为 4:1 的正己烷与二氯甲烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得固体 1.35g, 收率为 50.1%。反应方程式如下：

[0202]



[0203] 产物检测数据如下：

[0204] 质谱 (m/z) : 269.1 ($M^+ + 1$)

[0205] 元素分析 : $C_{16}H_{15}NOS$

[0206] 理论值 : C, 71.34; H, 5.61; N, 5.20; O, 5.94; S, 11.90;

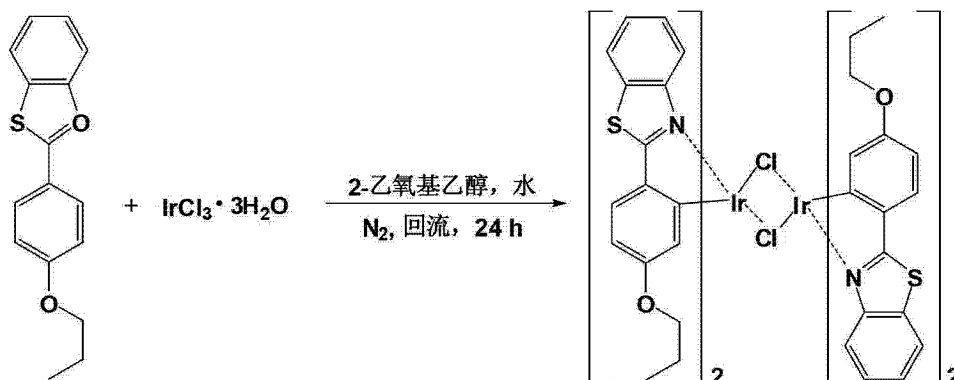
[0207] 实测值 : C, 71.26; H, 5.68; N, 5.25; O, 5.90; S, 11.91。

[0208] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(4'-正丙氧基苯基) 苯并噻唑。

[0209] (2) 配体为 2-(4'-正丙氧基苯基) 苯并噻唑的含铱二氯二聚体的合成

[0210] 氮气保护下, (0.70g, 2mmol) $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 三水合三氯化铱与 (1.19g, 4.4mmol) 2-(4'-正丙基苯基) 苯并噻唑在 30ml 2-乙氧基乙醇和 10mL 水的混合溶剂中回流反应 24h。冷至室温后, 滴加适量蒸馏水, 反应混合液中有沉淀析出。过滤, 沉淀物用甲醇洗涤。制得二聚体无须进一步提纯, 可直接用于下一步反应。反应方程式如下:

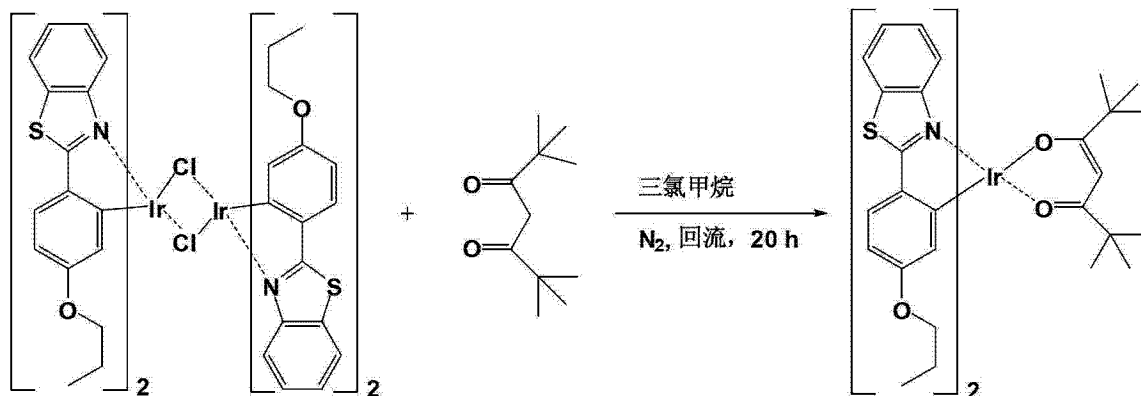
[0211]



[0212] (3) 配合物双 (2-(4'-正丙氧基苯基) 苯并噻唑 -N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮) 合铱的合成

[0213] 在氮气保护下, 上述制得的二聚体与 (0.11g, 1.125mmol) 2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮在 30mL 三氯甲烷溶剂中回流反应 20h。冷至室温后, 旋转蒸除溶剂, 甲醇洗涤粗产物。以二氯甲烷为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离, 最终得纯物质 0.16g, 收率为 17.5%。反应方程式如下:

[0214]



[0215] 产物检测数据如下:

[0216] 质谱 (m/z): 912.3 ($\text{M}^+ + 1$)

[0217] 元素分析: $\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{IrN}_2\text{O}_4\text{S}_2$

[0218] 理论值: C, 56.62; H, 5.19; Ir, 21.07; N, 3.07; O, 7.02; S, 7.03;

[0219] 实测值: C, 56.57; H, 5.26; Ir, 21.03; N, 3.10; O, 7.10; S, 6.94。

[0220] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (2-(4'-正丙氧基苯基) 苯并噻唑 -N, C^{2'}) (2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮) 合铱。

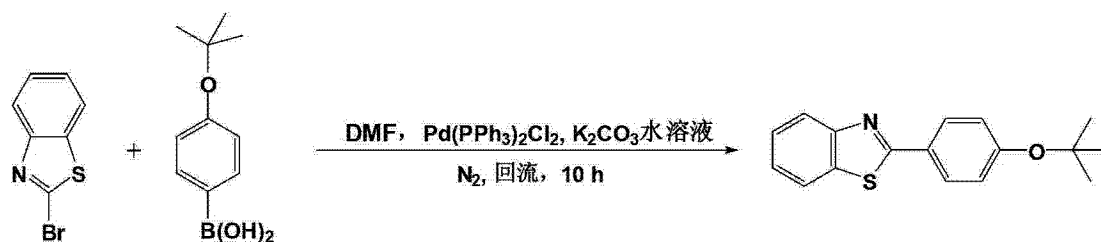
[0221] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}\text{M}$) 的中发射光谱的最大发射峰在 547nm 处。此外, 10^{-5}M 终产物的甲苯溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的甲苯溶液为标准 ($\Phi_{\text{pl}} = 0.40$), 测得终产物的 $\Phi_{\text{pl}} = 0.09$ 。

[0222] 实施例 8: 配合物双(2-(4'-叔丁氧基苯基)苯并噻唑-N, C^{2'})(2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮)合铱的合成

[0223] (1) 2-(4'-叔丁氧基苯基)苯并噻唑的合成

[0224] 氮气保护下, 将 (2.14g, 0.01mol) 2-溴苯并噻吩, (2.33g, 0.012mol) 4-叔丁氧基苯硼酸和 (0.35g, 0.0005mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ 溶于由 20mL DMF 中, 加入 15mL 浓度为 2M 的 K₂CO₃ 水溶液, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 10h。自然冷至室温后, 加入适量蒸馏水, 甲苯萃取。合并有机相后, 水洗, 无水 MgSO₄ 干燥有机相。过滤, 滤液减压蒸除溶剂后, 以体积比为 5:1 的正己烷与二氯甲烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得固体 1.53g, 收率为 54.0%。反应方程式如下:

[0225]



[0226] 产物检测数据如下:

[0227] 质谱 (m/z): 283.1 (M⁺+1)

[0228] 元素分析: C₁₇H₁₇NOS

[0229] 理论值: C, 72.05; H, 6.05; N, 4.94; O, 5.65; S, 11.31;

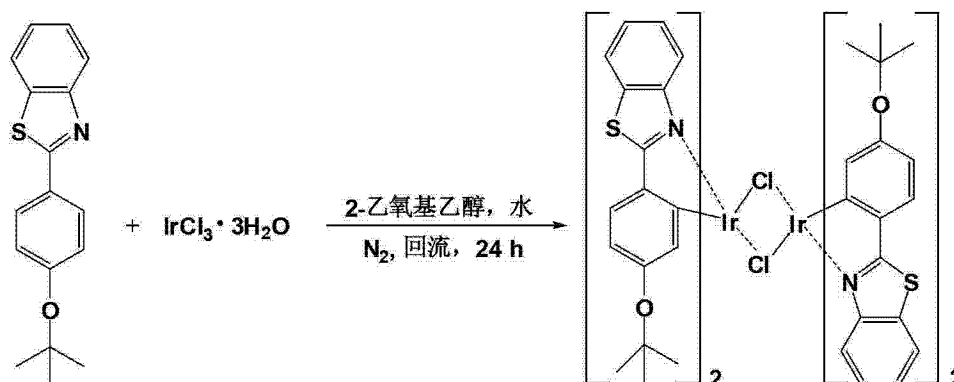
[0230] 实测值: C, 72.04; H, 6.00; N, 4.88; O, 5.63; S, 11.35。

[0231] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(4'-叔丁氧基苯基)苯并噻唑。

[0232] (2) 配体为 2-(4'-叔丁氧基苯基)苯并噻唑的含铱二氯二聚体的合成

[0233] 氮气保护下, (0.70g, 2mmol) IrCl₃·3H₂O 三水合三氯化铱与 (1.25g, 4.4mmol) 2-(4'-叔丁基苯基)苯并噻唑在 30mL 2-乙氧基乙醇和 10mL 水的混合溶剂中回流反应 24h。冷至室温后, 滴加适量蒸馏水, 反应混合液中有沉淀析出。过滤, 沉淀物用甲醇洗涤。制得的二聚体无须进一步提纯, 可直接用于下一步反应。反应方程式如下:

[0234]

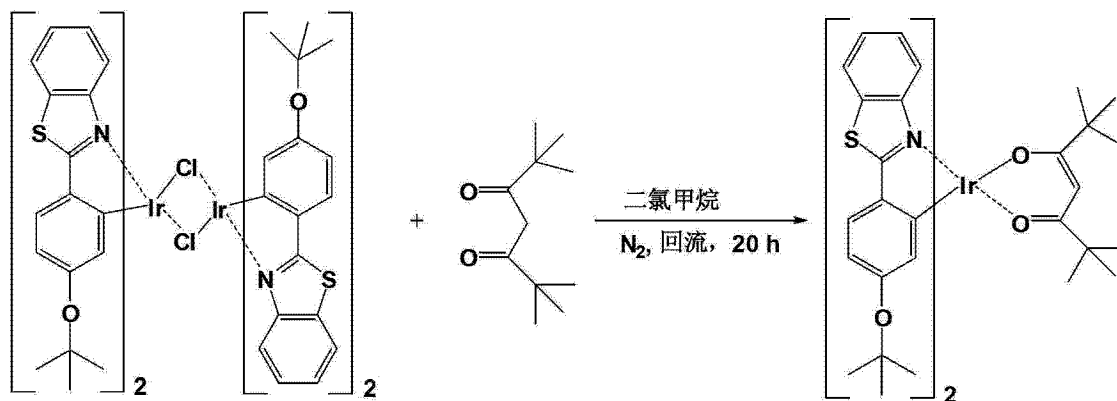


[0235] (3) 配合物双(2-(4'-叔丁基苯基)苯并噻唑-N, C^{2'})(2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮)合铱的合成

[0236] 在氮气保护下, 上述制得的二聚体与 (0.13g, 1.25mmol) 2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮在 40mL 二氯甲烷溶剂中回流反应 20h。冷至室温后, 旋转蒸除溶剂, 甲醇洗涤粗产物。

以二氯甲烷为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离,最终得纯物质 0.14g,收率为 14.9%。
反应方程式如下:

[0237]



[0238] 产物检测数据如下:

[0239] 质谱 (m/z): 940.3 ($M^+ + 1$)

[0240] 元素分析: $C_{45}H_{51}IrN_2O_4S_2$

[0241] 理论值: C, 57.48; H, 5.47; Ir, 20.44; N, 2.98; O, 6.81; S, 6.82;

[0242] 实测值: C, 57.41; H, 5.52; Ir, 20.47; N, 2.94; O, 6.85; S, 6.81。

[0243] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(4'-叔丁氧基苯基)苯并噻唑-N, C^{2'})(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱。

[0244] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 550nm 处。此外, $10^{-5}M$ 终产物的甲苯溶液在 298K 温度下,以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的甲苯溶液为标准 ($\Phi_{pl}=0.40$),测得终产物的 $\Phi_{pl}=0.19$ 。

[0245] 实施例 9

[0246] 本实施例为有机电致发光器件,其以实施例 1 制得的双(2-(4'-甲基苯基)苯并噻唑-N, C^{2'})(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱(以 P1 表示)作为发光层掺杂客体材料;如图 2 所示,有机电致发光器件的结构包括依次层叠的透明阳极 301、空穴注入层 302、空穴传输层 303、发光层 304、空穴阻挡层 305、电子传输层 306、电子注入缓冲层 307、阴极 308。

[0247] 该有机电致发光器件的制备工艺:

[0248] 在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为 100nm、方块电阻为 $10 \sim 20 \Omega/\square$ 的氧化铟锡(ITO)作为透明阳极 301,通过真空蒸镀依次在阳极 301 上制备一层厚度为 60nm 的 2-TNATA(4,4',4''-三(N-(萘-2-基)-N-苯基氨基)三苯胺)空穴注入材料作为空穴注入层 302,一层厚度为 20nm 的 NPB(N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基对二氨基联苯)空穴传输材料作为空穴传输层 303,一层厚度为 30nm 的掺杂有 8wt%P1 的 CBP(N,N'-双咔唑基-4,4'-联吡啶)混合掺杂客体材料作为发光层 304,再在此发光层 305 上依次真空蒸镀一层厚度为 10nm 的 BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-邻二氮杂菲)材料作为空穴阻挡层 305、厚度为 20nm 的 Alq3(三(8-羟基喹啉)铝)作为电子传输层 306、厚度为 2nm 的 Liq 作为电子注入缓冲层 307,最后在缓冲层上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为 100nm 的金属 Al,作为器件的阴极 308。因此,该有机电致发光器件的结构也可以为 ITO/2-TNATA/NPB/BCP:P1/BCP/Alq3/Liq/Al;其中,BCP:P1 表示 P1 掺杂到 BCP 中,斜杠"/"表示层状结构。

[0249] 应当理解的是,上述针对本发明较佳实施例的表述较为详细,并不能因此而认为

是对本发明专利保护范围的限制,本发明的专利保护范围应以所附权利要求为准。

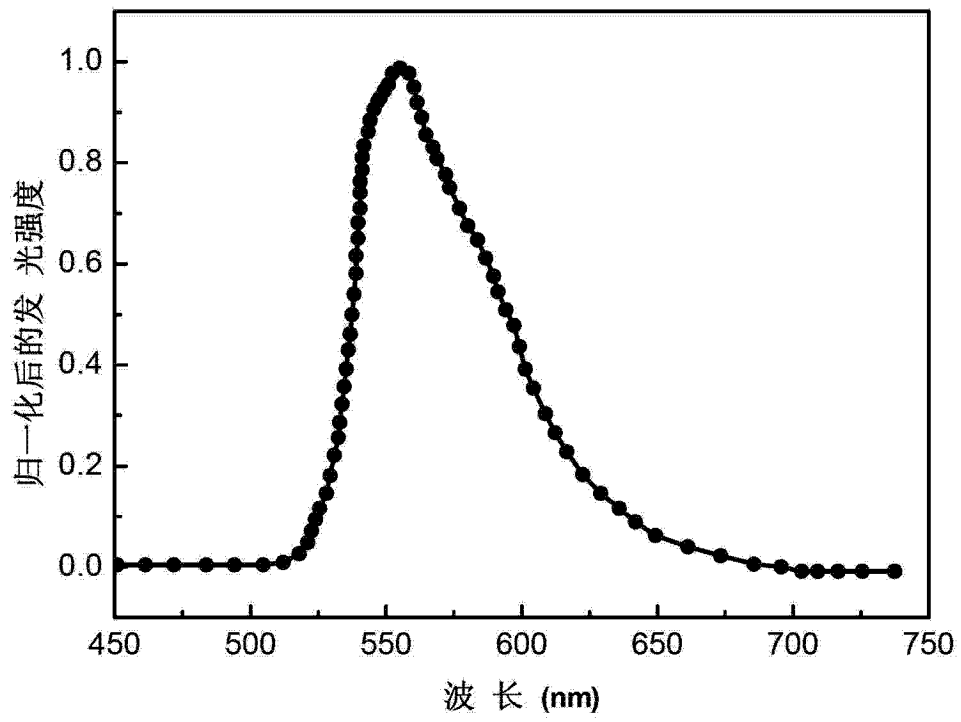


图 1

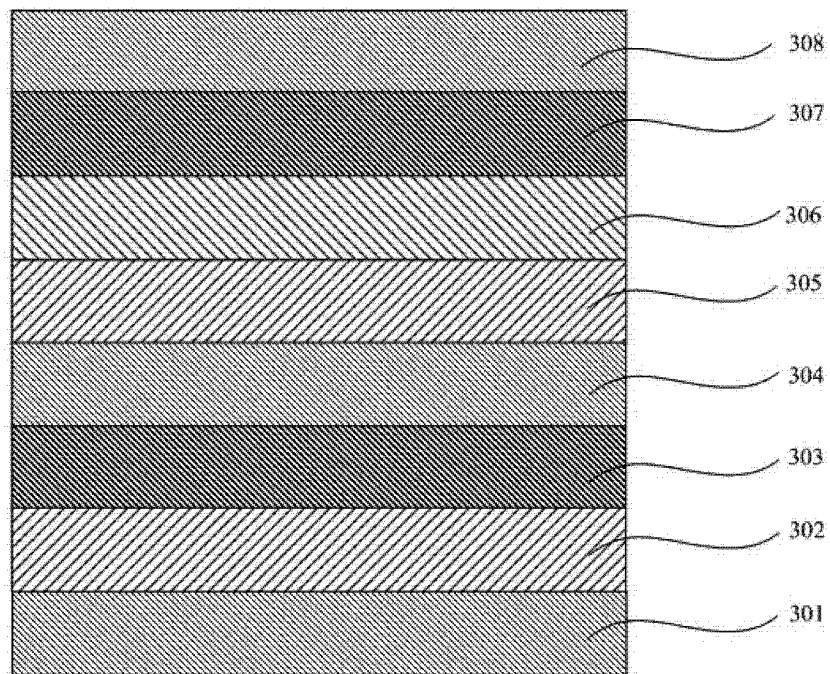


图 2

专利名称(译)	黄绿光有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN103965876A	公开(公告)日	2014-08-06
申请号	CN201310036250.6	申请日	2013-01-30
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 王平 张娟娟 梁禄生		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 梁禄生		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光材料领域，其公开了黄绿光有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件；其中，该材料的结构式如下：式中，R为烷基或烷氧基。本发明提供的黄绿光有机电致发光材料，以2-苯基苯并噻唑为环金属配体主体结构，以2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮为辅助配体，并在环金属配体上苯基上引入烷基链或烷氧基链，实现对材料发光颜色的调节，从而获得不同黄绿色发光波长的磷光发射。

