



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104263351 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201410417865. 8

C07D 417/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2014. 08. 22

C07D 409/10 (2006. 01)

(71) 申请人 华南理工大学

C07D 417/10 (2006. 01)

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

H01L 51/54 (2006. 01)

(72) 发明人 苏仕健 李云川 谢高瞻 彭俊彪
曹镛

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 张燕玲

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 409/14 (2006. 01)

C07D 409/04 (2006. 01)

C07D 335/04 (2006. 01)

C07D 417/14 (2006. 01)

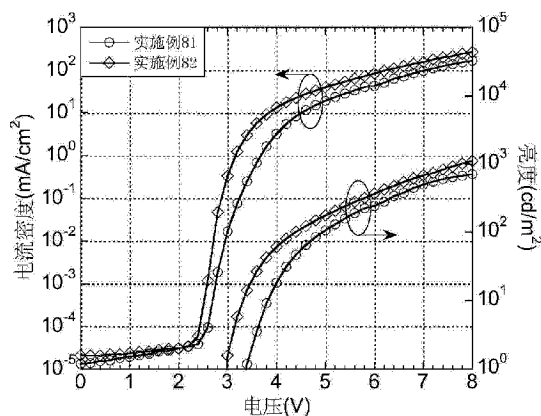
权利要求书6页 说明书25页 附图4页

(54) 发明名称

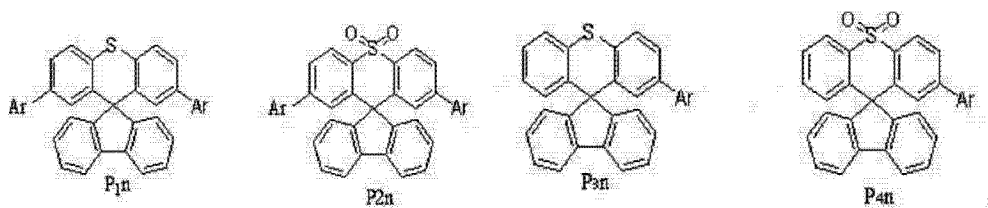
一种基于硫杂蒽-茱螺式结构的发光材料及
以该材料为发光层的有机光电器件

(57) 摘要

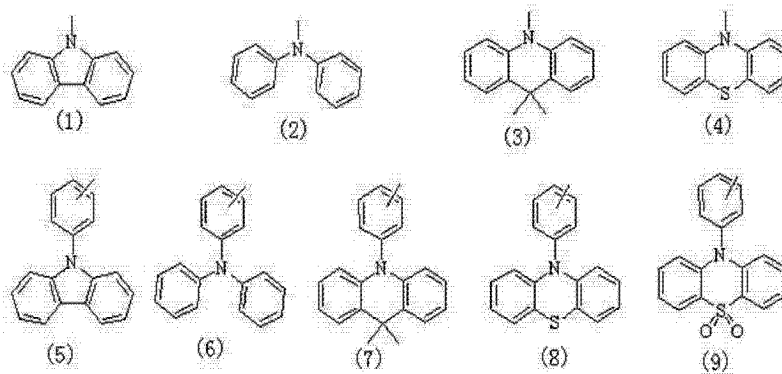
本发明属于光电材料技术领域,具体涉及一
种基于硫杂蒽-茱螺式结构的发光材料及以该材
料作为发光层的有机光电器件。所述的发光材料
以硫杂蒽-茱螺式结构为骨架单元,通过乌尔曼
反应制备中间体,然后通过乌尔曼反应或 Suzuki
反应得到目标化合物。该类材料结构单一,分子量
确定;本发明材料的螺式结构可以调节分子间的
堆积方式,从而可以有效抑制激基复合物发光,对
高效能器件的开发具有深远的意义;由该材料作
为发光层的有机光电器件具有良好的发光性能,
可应用于有机小分子发光二极管。



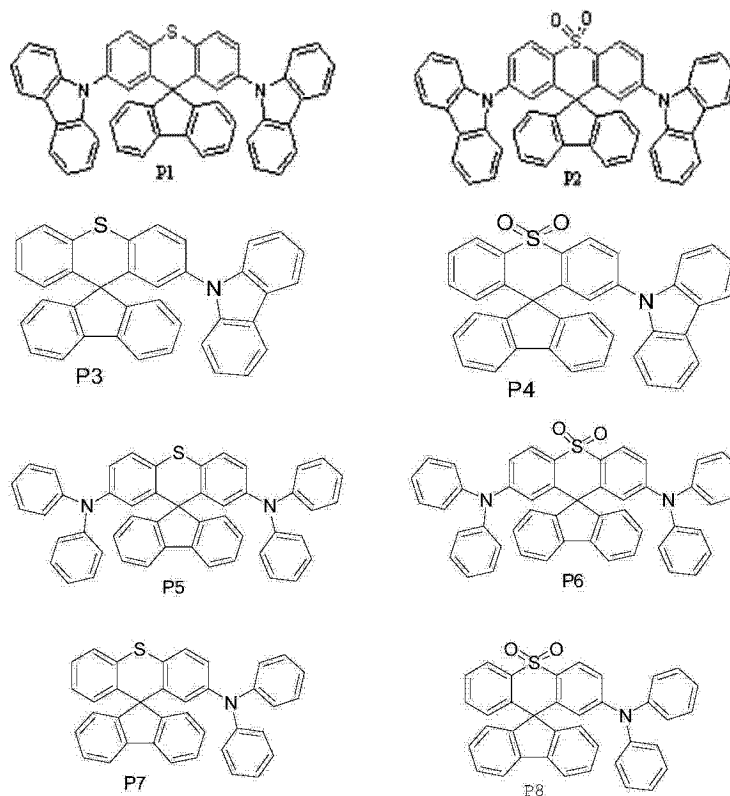
1. 一种基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料,其特征在于:所述发光材料具有 P1n、P2n、P3n 或 P4n 所示的结构式:

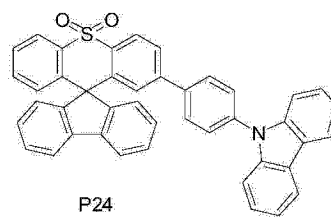
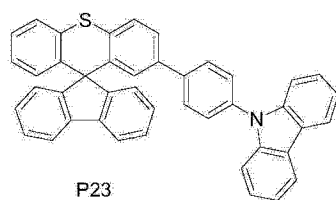
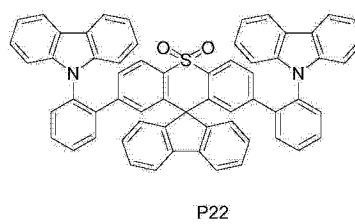
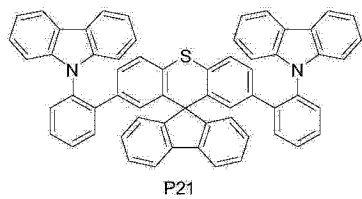
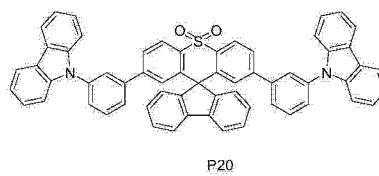
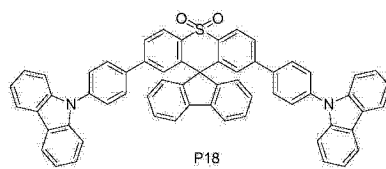
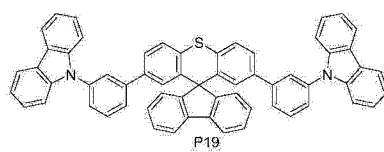
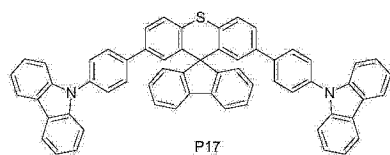
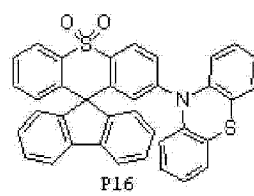
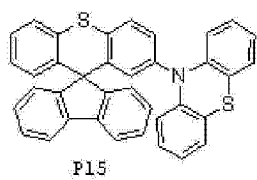
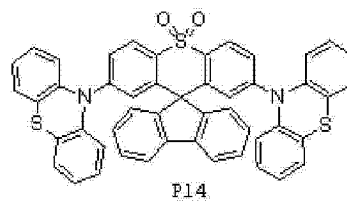
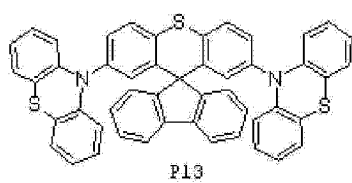
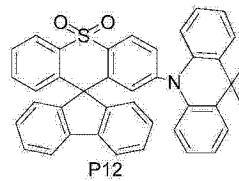
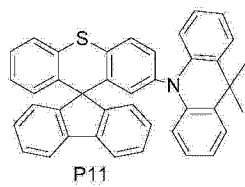
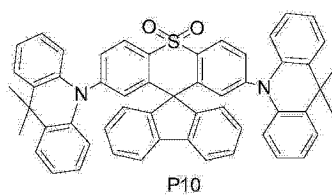
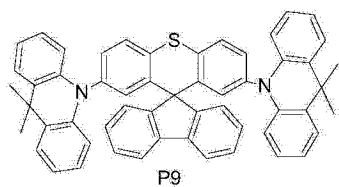


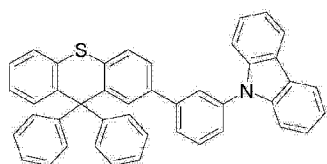
其中 Ar 表示 (1) ~ (9) 任一项所示的芳香胺单元,



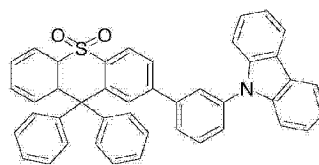
2. 根据权利要求 1 所述的一种基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料,其特征在于:所述发光材料具有 P1 ~ P76 任一项所示的结构式:



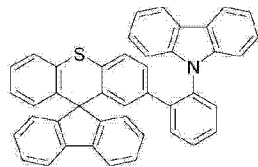




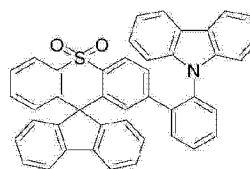
P25



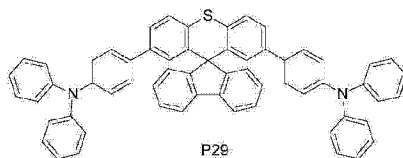
P26



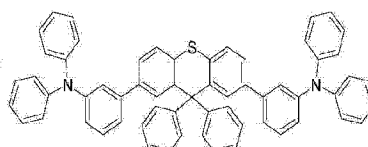
P27



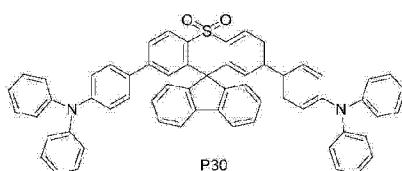
P28



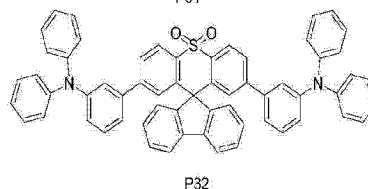
P29



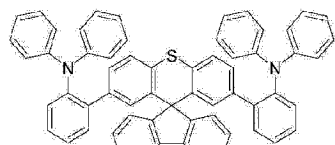
P31



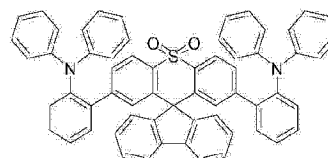
P30



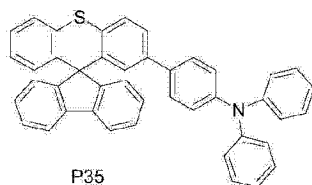
P32



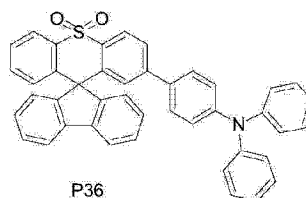
P33



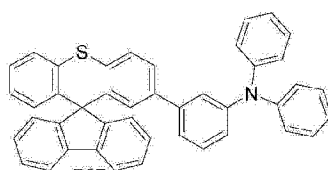
P34



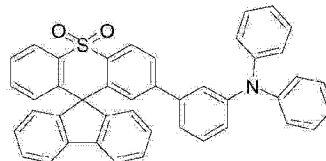
P35



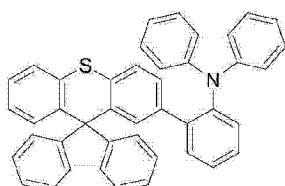
P36



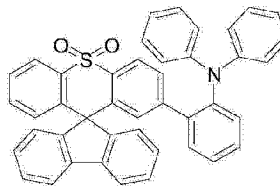
P37



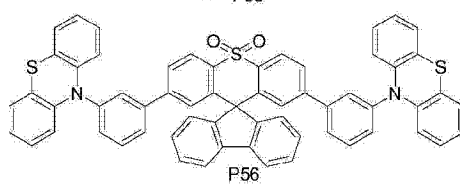
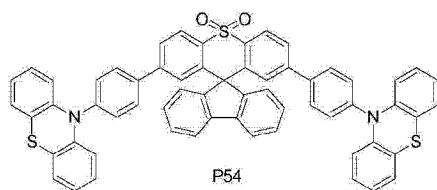
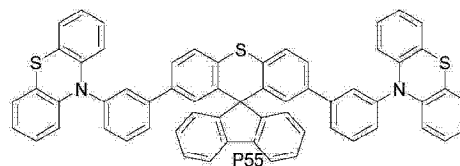
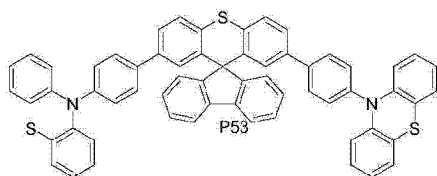
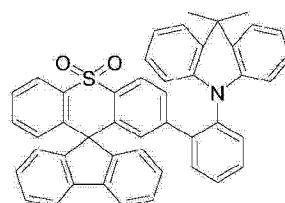
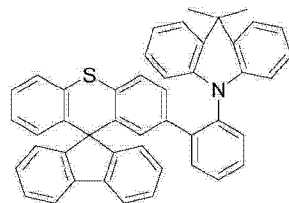
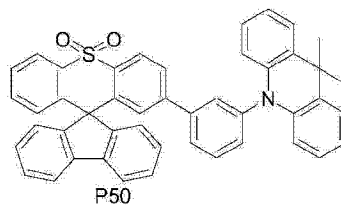
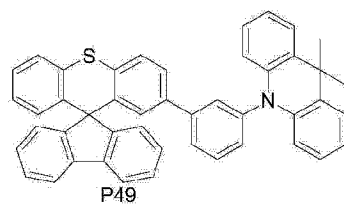
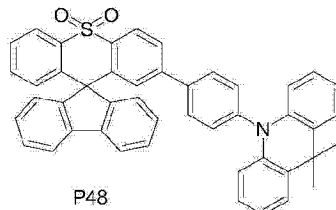
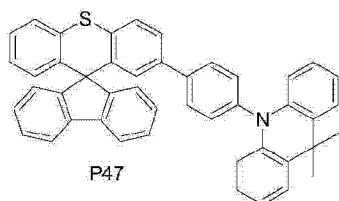
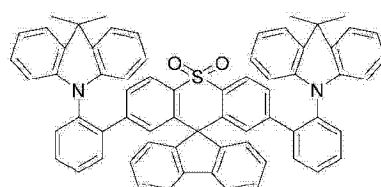
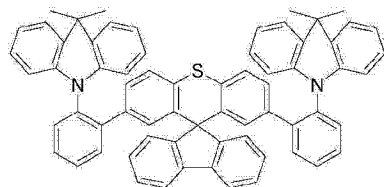
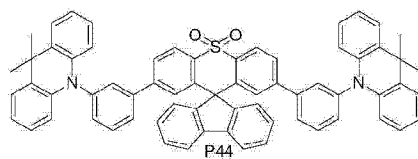
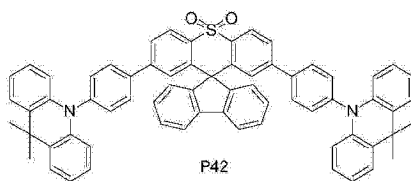
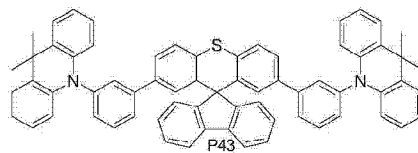
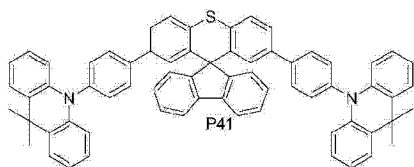
P38

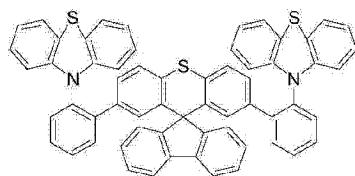


P39

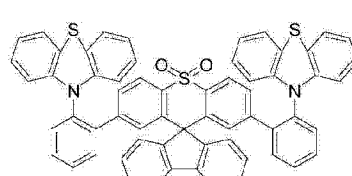


P40

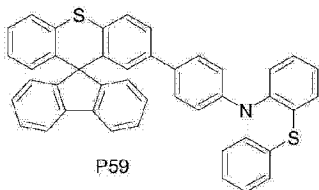




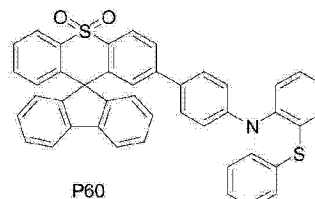
P57



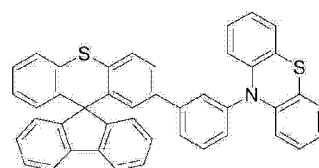
P58



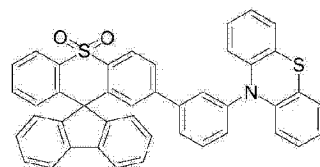
P59



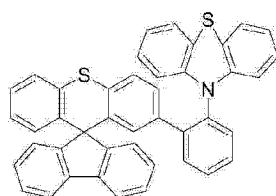
P60



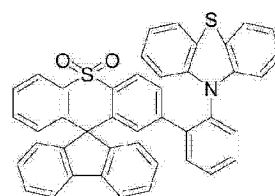
P61



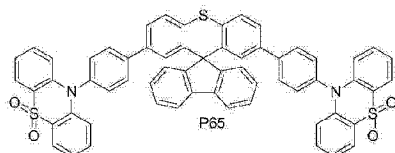
P62



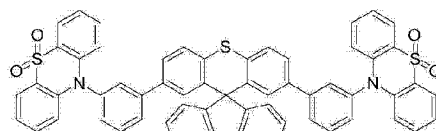
P63



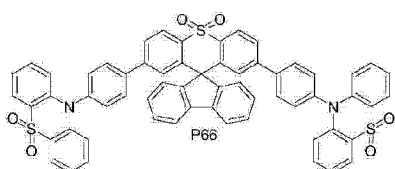
P64



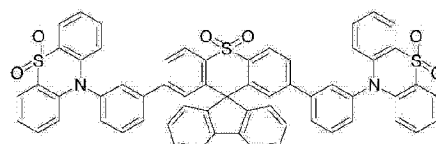
P65



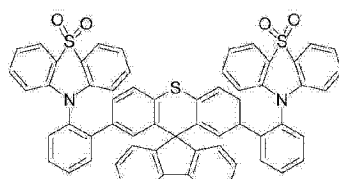
P67



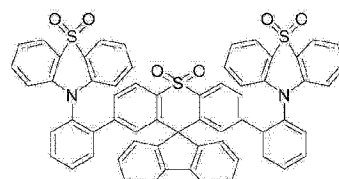
P66



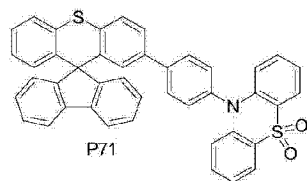
P68



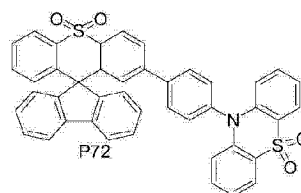
P69



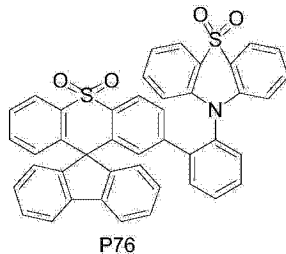
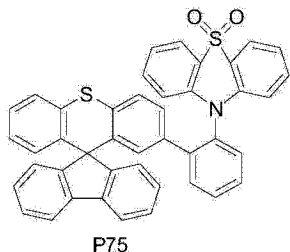
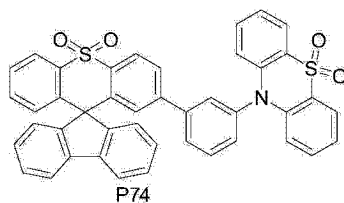
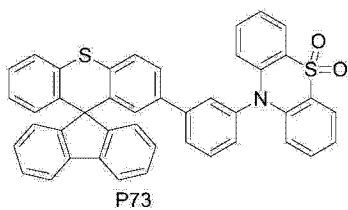
P70



P71



P72



3. 一种以权利要求 1 或 2 所述的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料中的一种或两种以上作为发光层的有机光电器件。

4. 根据权利要求 3 所述的一种有机光电器件,其特征在于:所述有机光电器件包括基板,以及依次形成在基板上的阳极层、若干个发光层单元和阴极层;所述的发光层单元包括空穴注入层、空穴传输层、一个或多个发光层和电子传输层。

一种基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料及以该材料为发光层的有机光电器件

技术领域

[0001] 本发明属于光电材料技术领域,具体涉及一种基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料及以该材料作为发光层的有机光电器件。

背景技术

[0002] 为了改善有机电致发光器件的效率和寿命,相比于聚合物而言,发光小分子由于制备步骤少,结构稳定,且不存在多分散的缺点,因而更有可能得到商业化应用。利用小分子进行蒸镀或者溶液加工,制备多层器件已经得到了极大的关注并且取得了巨大的进展。

[0003] 截止目前,用于有机电致发光器件的发光材料虽然已有很多报道,但是以硫杂蒽-芴螺式结构为核的有机发光小分子却鲜有报道。正基于此,本发明设计了以硫杂蒽和芴的螺式结构为核的小分子发光材料,并借以硫原子价态的改变进一步改善该材料平衡载流子的能力,从而提高器件的效率及稳定性。

[0004] 这种有机小分子结构单一,分子量确定,具有较好的溶解性及成膜性,可应用在包括有机发光二极管等有机光电器件中。

[0005] 至今有机发光二极管已经取得了长足的进展,按照发光机理,OLED 发光材料可以分为荧光材料和磷光材料。根据理论推测,材料在激发之后单线态和三线态激子生成的比例为 1:3,因此荧光材料只能利用其中 25% 的激子,而磷光材料由于可以利用剩余 75% 的激子,因此磷光材料的激子利用率可以达到 100%。因而,利用磷光材料作为掺杂客体,可以实现高效率的发光器件的制备。

发明内容

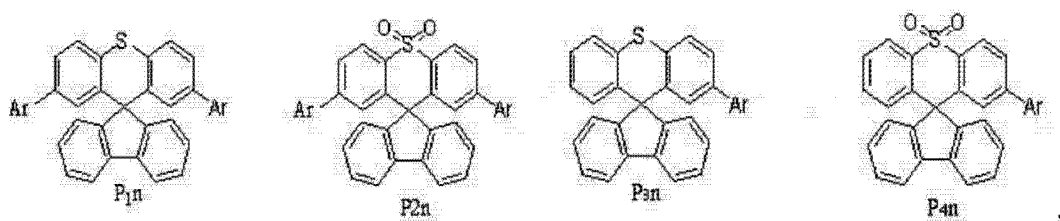
[0006] 为了解决现有技术的缺点和不足之处,本发明的首要目的在于提供一种基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料。

[0007] 本发明的另一目的在于提供一种以上述基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料作为发光层的有机光电器件。

[0008] 本发明目的通过以下技术方案实现:

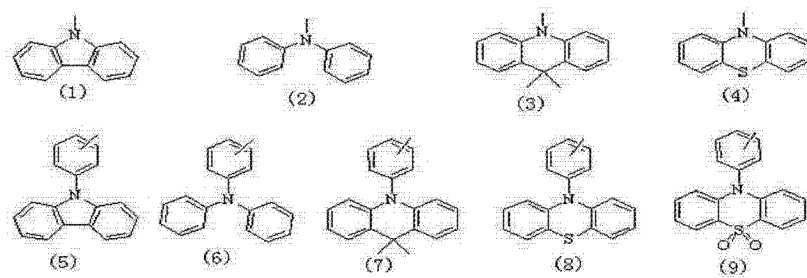
[0009] 一种基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料,该材料的分子结构式如 P1n、P2n、P3n 或 P4n 所示:

[0010]



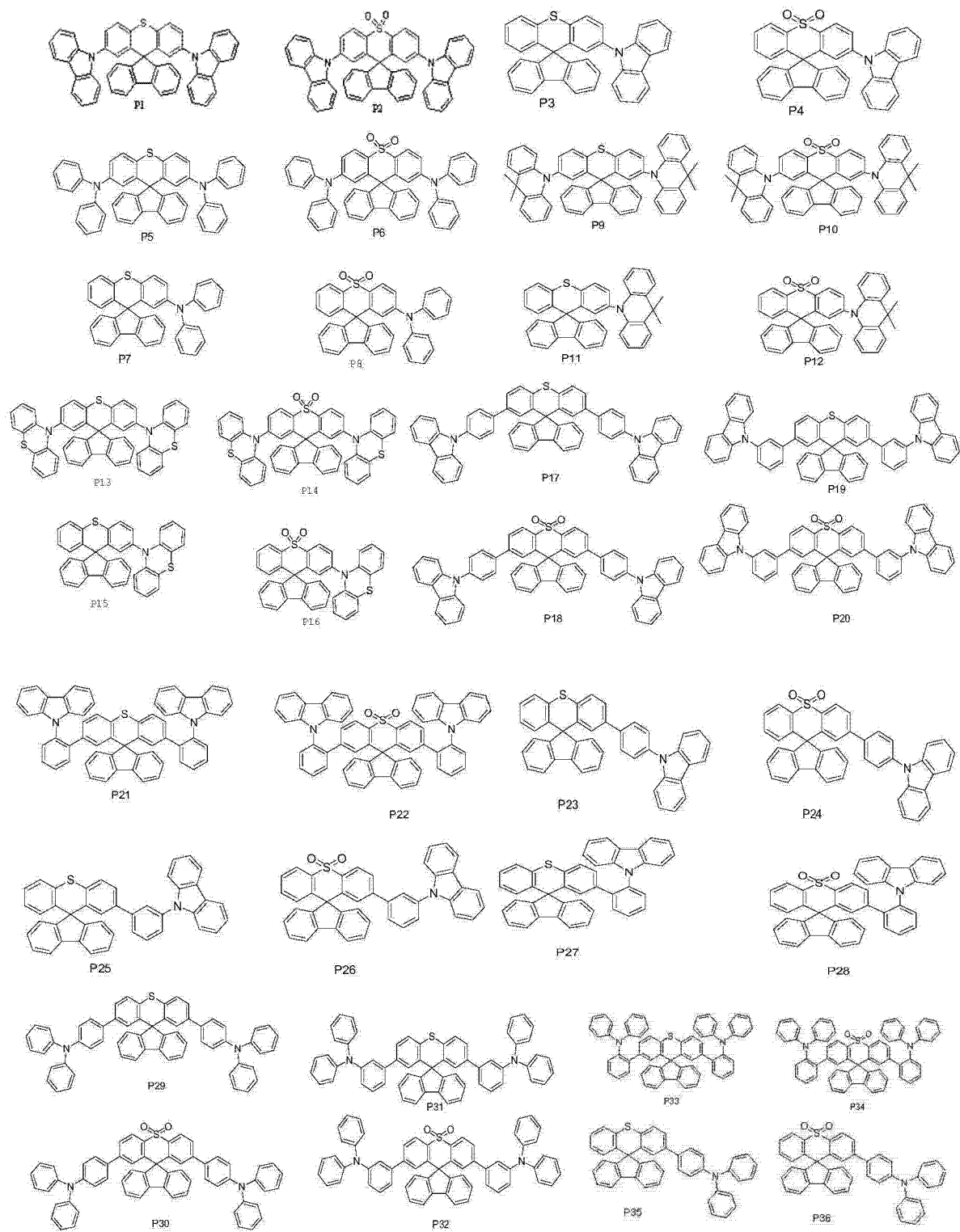
[0011] 其中 Ar 表示 (1) ~ (9) 任一项所示的芳香胺单元,

[0012]

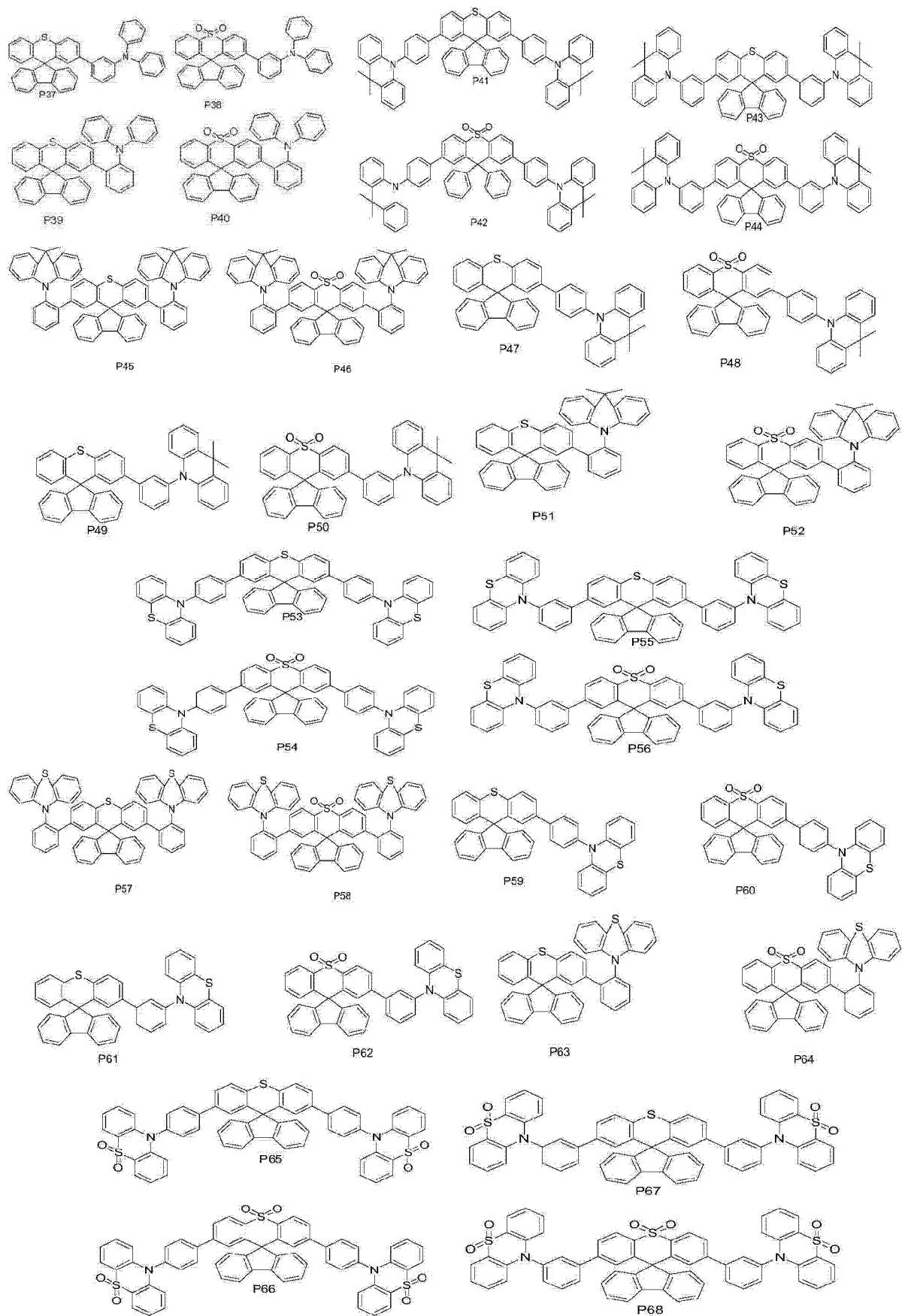


[0013] 所述基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料优选具有 P1 ~ P76 任一项所示的结构式：

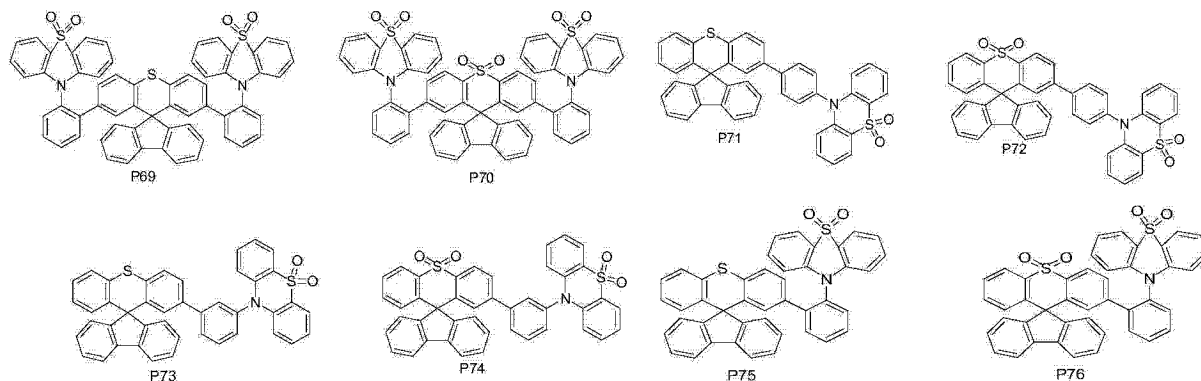
[0014]



[0015]



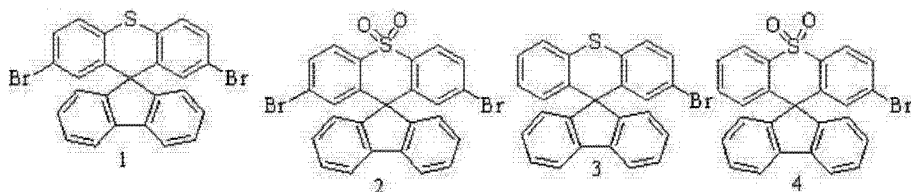
[0016]



[0017] 上述基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料是通过乌尔曼反应或 Suzuki 反应制备得到。

[0018] 一种制备上述基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的中间体,所述中间体具有以下 1 ~ 4 任一项所示的结构式,

[0019]



[0020] 中间体 1 或 3 优选的制备步骤如下:

[0021] 于低温反应瓶中,加入 2-溴联苯,用 THF 溶解,通氮气保护,密封装置后,加液氮冷却至 -78 至 -90°C ,然后滴加丁基锂,保温反应 $40 \sim 60\text{min}$,再加入 3,7-二溴噻吨酮或 3-溴噻吨酮的 THF 溶液,室温反应 $18 \sim 24$ 小时,反应完成,蒸发除去 THF,二氯甲烷萃取,柱分离得到分离产物,往分离产物中加入醋酸和适量的盐酸,氮气保护, $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 条件下搅拌过夜,柱分离得到白色固体状中间产物 1 或 3;

[0022] 中间体 2 或 4 优选的制备步骤如下:

[0023] 将中间体 1 或 3 用二氯甲烷溶解,加入醋酸和双氧水的混合溶液, $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 反应过夜,反应完全后,用二氯甲烷萃取、无水硫酸镁干燥,然后采用石油醚:二氯甲烷 = 2:1 (体积比) 过柱,分离得白色固体状中间产物 2 或 4。

[0024] 一种以上述基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料中的一种或两种以上作为发光层的有机光电器件,所述有机光电器件包括基板,以及依次形成在基板上的阳极层、若干个发光层单元和阴极层;所述的发光层单元包括空穴注入层、空穴传输层、一个或多个发光层和电子传输层,所述的发光层的制备材料为上述基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料中的一种或两种以上。

[0025] 本发明的材料及制备方法具有如下优点及有益效果:

[0026] (1) 含硫杂蒽-芴螺式结构结构的材料结构单一,分子量确定,便于提纯,多次合成再现性好,且便于研究结构-性能的关系;

[0027] (2) 含硫杂蒽-芴螺式结构结构的小分子材料具有较好的溶解性、成膜性和薄膜形态稳定性;

[0028] (3) 通过改变连接的化学结构可以有效地调控该材料的共轭长度、亲电性和成膜

性；

[0029] (4) 通过改变芳香结构上的修饰基团,可进一步改善该材料的载流子传输特性以及以该材料作为发光层的光电器件性能。

附图说明

[0030] 图 1 是实施例 33 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料 P29 在二氯甲烷溶液中的吸收和发射光谱；

[0031] 图 2 为实施例 81 和实施例 82 的有机电致发光器件的电压-电流密度/亮度关系曲线图；

[0032] 图 3 为实施例 81 和实施例 82 的有机电致发光器件的亮度-电流效率/功率效率关系曲线图；

[0033] 图 4 为实施例 6 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料 P2 的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱谱图；

[0034] 图 5 为实施例 8 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料 P4 的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱谱图；

[0035] 图 6 为实施例 21 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料 P17 的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱谱图；

[0036] 图 7 为实施例 33 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料 P29 的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱谱图；

具体实施方式

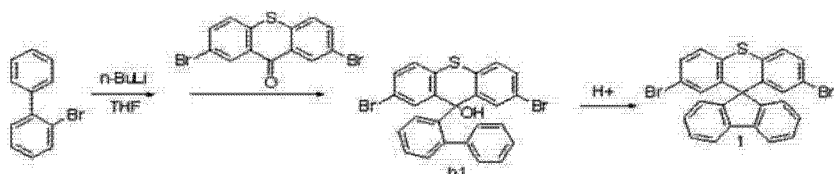
[0037] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0038] 实施例 1

[0039] 本实施例中间体 1 的制备：

[0040] 于低温反应瓶中,加入 2-溴联苯 4.66g(20mmol,10equ),用 60ml THF 溶解,通氮气保护,密封装置后,加液氮冷却至 -78°C ,于 30min 内滴加 8.0ml(2.5M)丁基锂,保温 40min,然后一次性加入 0.7g 3,7-二溴噻吨酮的 THF 溶液,之后室温反应过夜,反应完成,用旋转蒸发仪除去 THF,二氯甲烷萃取,柱分离得分离产物 h1,往分离产物中加入 20ml 醋酸和适量的盐酸,氮气保护, 80°C 搅拌过夜,柱分离得到 10.83g 白色固体状中间体 1,产率 82%。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , ppm):7.86-7.82(d,2H),7.50-7.54(s,2H),7.25-7.40(m,4H),7.02-7.05(m,4H),6.95-7.00(dd,2H)。该反应方程式如下：

[0041]



[0042] 本实施例使用的 3,7-二溴噻吨酮的制备步骤如下：

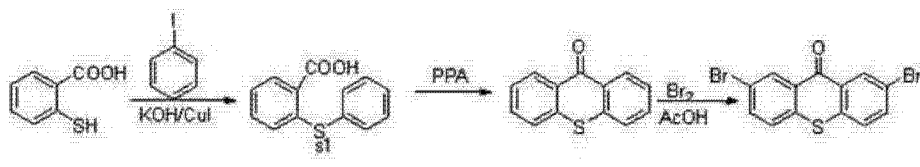
[0043] 将 KOH(5.45g,97.3mmol) 和 60ml 水配成溶液冷却至室温,氮气保护下,加入巯基水杨酸(3.0g,19.6mmol),加入到 250ml 三口烧瓶中,加入溴化亚铜(0.167g,1.16mmol)

室温下搅拌 0.5 小时。然后将反应液加热到 60℃,通过注射器缓慢滴加碘苯 (6.68g, 29.8mmol),升温至回流,反应 20h;冷却至室温,然后滴加 10ml 浓盐酸滴加完毕后,反应液有大量固体析出,抽滤得黄色固体,水洗得到白色固体;少量甲醇洗,真空干燥得到产物 s1;

[0044] 氮气保护下,产物 s1 (6.53g, 328.4mmol) 和 30ml 多聚磷酸混匀,加热到 150℃,反应 8h,冷却至室温,小心倒入碎冰中,抽滤,100ml 水洗,烘干,用 2×100ml 二氯甲烷萃取两次,旋干得到 5.55g 灰色固体产物 9-噻吨酮,产率 95.5%。¹H NMR 7.4-7.5 (m, 2H), 7.6-7.7 (m, 4H), 8.6-8.7 (m, 2H);

[0045] 在氮气气氛下,在 100ml 三颈烧瓶中加入产物 9-噻吨酮 (1.0g 4.72mmol),加入 20ml 醋酸作为溶剂,于 30min 内滴加溴水 (2.5ml),回流反应 20 小时,冷却至室温,倒入冰水中,加入亚硫酸钠,搅拌,抽滤,干燥,用柱色谱分离得 0.83g 黄绿色固体状 3,7-二溴噻吨酮。收率为 47%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): 8.70-8.73 (s, 2H), 7.67-7.79 (dd, 2H), 7.45-7.54 (dd, 2H)。该反应方程式如下:

[0046]

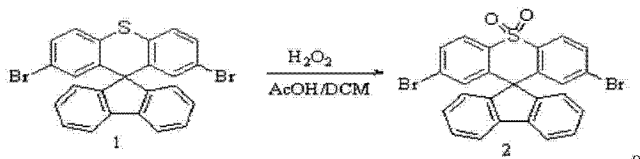


[0047] 实施例 2

[0048] 本实施例中间体 2 的制备:

[0049] 将 1.5g 实施例 1 得到的中间体 1 用 30ml 二氯甲烷溶解,加入 12ml 醋酸和 3.0ml 30% 双氧水,80℃ 反应过夜,反应完全后,二氯甲烷萃取,无水硫酸镁干燥,固体发上样,石油醚:二氯甲烷 = 2:1 (体积比) 过柱,分离得 1.23g 白色固体状中间体 2,产率 80%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): 7.86-7.82 (d, 2H), 7.64-7.68 (dd, 2H), 7.50-7.54 (s, 2H), 7.38-7.43 (m, 4H), 7.25-7.40 (m, 4H)。该反应方程式如下:

[0050]

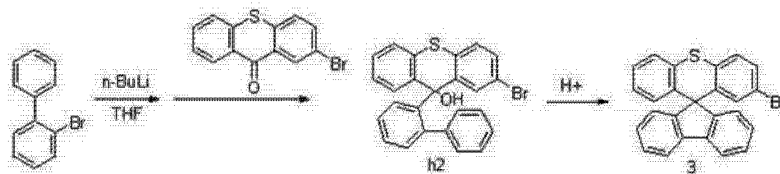


[0051] 实施例 3

[0052] 本实施例中间体 3 的制备:

[0053] 于低温反应瓶中,加入 2-溴联苯 4.66g (20mmol, 10equ),用 60ml THF 溶解,通氮气保护,密封装置后,加液氮冷却至 -78℃,于 30min 内滴加 8.0ml (2.5M) 丁基锂,保温 40min,然后一次性加入 0.582g 3-溴噻吨酮的 THF 溶液,之后室温反应过夜,反应完成,用旋转蒸发仪除去 THF,二氯甲烷萃取,柱分离得到产物 h2,将产物 h2 中加入 20ml 醋酸和适量的盐酸,氮气保护,80℃ 搅拌过夜,柱分离得到 0.65g 白色固体状中间产物 3,产率 76%。 $C_{25}H_{15}BrS$ M/S = 426.01,,理论值: 428.01 (100.0%), 426.01 (99.0%), 429.01 (28.2%), 427.01 (27.7%), 428.00 (4.5%), 430.00 (4.4%), 430.01 (3.7%), 431.00 (1.2%), 元素分析: C, 70.26%; H, 3.54%; Br, 18.70%; S, 7.50。该反应方程式如下:

[0054]



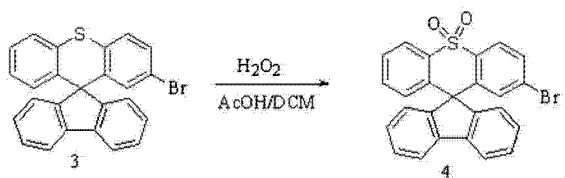
[0055] 本实施例中 3- 溴噻吨酮的制备方法为：在室温下，往 50ml 的单口烧瓶中加入 20ml 浓硫酸，然后加入 6ml 溴苯液体，室温搅拌半小时，得白色浑浊液体，然后在半小时内分批加入 1.0g 巯基水杨酸，室温搅拌 20 小时，然后在 100℃ 加热 2h，冷却至室温后，小心倒入冰水中，抽滤得到固体，然后加入 20% 的 NaOH 水溶液，搅拌 2h，抽滤，水洗至中性，得黄色固体状 3- 溴噻吨酮，收率 83%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm) : 7.70-7.90 (s, 2H), 7.40-7.60 (m, 4H), 7.30 (m, 1H)。

[0056] 实施例 4

[0057] 本实施例中间体 4 的制备：

[0058] 将 1.5g 实施例 3 得到的中间体 3 用 30ml 二氯甲烷溶解，加入 12ml 醋酸和 3.0ml 30% 双氧水，80℃ 反应过夜，反应完全后，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥，固体法上样，石油醚：二氯甲烷 = 2:1 (体积比) 过柱，分离得到 1.2g 白色固体状中间体 4，产率 80%。C₂₅H₁₅BrO₂S M/S = 458.00, , 理论值：460.00 (100.0 %), 458.00 (98.4 %), 459.00 (28.4 %), 461.00 (28.2 %), 459.99 (4.4 %), 462.00 (4.4 %), 461.99 (4.3 %), 462.99 (1.2 %), 元素分析：C, 65.37% ; H, 3.29% ; Br, 17.39% ; O, 6.97% ; S, 6.98%。反应方程式如下：

[0059]

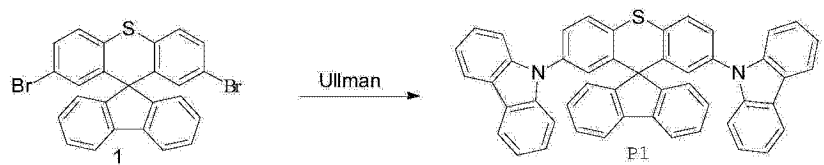


[0060] 实施例 5

[0061] 具有结构式 P1 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0062] 在氮气气氛下，往 100ml 烧瓶中加入中间体 1 (1.02g, 2mmol), 15ml N, N-二甲基丙基脒 (DMPU), 碘化亚铜 (0.31g) 碳酸钾 (0.800g,) 吡啶 (0.735g, 1.2equ), 18-冠-60.21g, 通气 5min, 160℃ 下反应 24h。二氯甲烷萃取，分液，合并有机相，用无水硫酸镁干燥，抽滤，所得的滤液在减压下除去溶剂，真空干燥。柱分离得到 0.366g 白色固体产物 P1, 产率 27%。¹H NMR (300MHz, CDCl₃, ppm) : 8.11-8.19 (d, 4H), 7.78-7.95 (m, 6H), 7.62-7.68 (m, 2H), 7.27-7.45 (m, 8H), 7.14-7.23 (m, 8H), 7.61-7.65 (m, 2H)。C₄₉H₃₀N₂S M/S = 678.21, 理论：m/z : 678.21 (100.0 %), 679.22 (53.3 %), 680.22 (14.4 %), 680.21 (4.9 %), 681.22 (2.6 %), 681.21 (2.4 %), 679.21 (1.5 %), 元素分析：C, 86.70% ; H, 4.45% ; N, 4.13% ; S, 4.72%。反应方程式如下：

[0063]

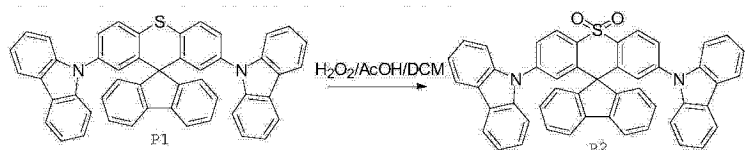


[0064] 实施例 6

[0065] 具有结构式 P2 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0066] 将 0.5g P1 用 30ml 二氯甲烷溶解，加入 12ml 醋酸和 3.0ml 30% 双氧水，80℃ 反应过夜，反应完全后，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥，固体发上样，石油醚：二氯甲烷 = 1：1（体积比）过柱，分离得 0.35g 白色固体 P2。产率 67%。反应方程式如下所示。化合物 P2 的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱谱图如图 4 所示。

[0067]

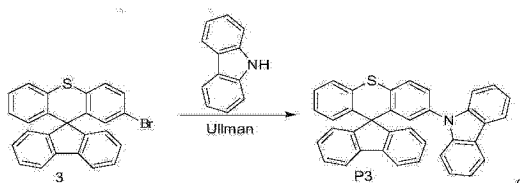


[0068] 实施例 7

[0069] 具有结构式 P3 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0070] 具体实施步骤为：在氮气气氛下，往 100ml 烧瓶中加入中间体 3 (0.854g, 2mmol)，15ml DMPU，碘化亚铜 (0.32g) 碳酸钾 (0.800g) 吡啶 (0.74g, 1.2equ)，18-冠-6 (0.21g)，通气 5min，160℃ 下反应 24h。二氯甲烷萃取，分液，合并有机相，用无水硫酸镁干燥，抽滤，所得的滤液在减压下除去溶剂，真空干燥。柱分离得到 0.43g 白色固体产物 P3，产率 41%。
¹H NMR (300MHz, CDCl₃, ppm) : 8.10-8.12 (dd, 2H), 7.86-7.93 (dd, 2H), 7.79-7.84 (dd, 2H), 7.62-7.68 (dd, 2H), 7.55-7.61 (m, 2H), 7.17-7.43 (m, 9H), 7.08-7.14 (dd, 2H), 6.98-7.06 (m, 1H), 6.52-6.55 (d, 1H), 6.47-6.52 (d, 2H)。反应方程式如下：

[0071]



[0072] 实施例 8

[0073] 具有结构式 P4 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0074] 将 0.45g P3 用 30ml 二氯甲烷溶解，加入 12ml 醋酸和 3.0ml 30% 双氧水，80℃ 反应过夜，反应完全后，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥，固体法上样，石油醚：二氯甲烷 = 1：1（体积比）过柱，分离得 0.36g 白色固体 P4，产率 74%。反应方程式如下所示。化合物 P4 的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱谱图如图 5 所示。

[0075]

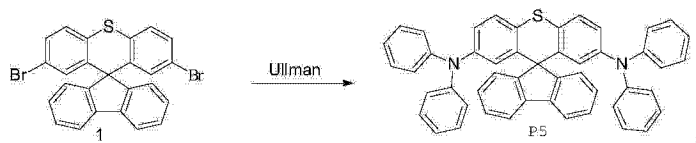


[0076] 实施例 9

[0077] 具有结构式 P5 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0078] 在氮气保护下，向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯，1.06g 中间体 1 (2mmol)，0.85g 二苯胺 (5mmol)，在搅拌下加入 0.58g 叔丁基醇钠，再加入 20mg Pd2(dba)3 (双二苄基丙酮钯)，再加入 10% 三叔丁基正己烷溶液，加热回流，反应过夜。降温，用二氯甲烷萃取有机相，旋干，过柱。得 1.11g 白色固体产物 P5，产率 82%。C₄₉H₃₄N₂S M/S = 682.24，理论值：682.24(100.0%)，683.25(55.0%)，684.25(15.3%)，684.24(4.8%)，685.25(2.8%)，685.24(2.5%)，683.24(1.5%)，元素分析：C, 86.18%；H, 5.02%；N, 4.10%；S, 4.70%。反应方程式如下：

[0079]

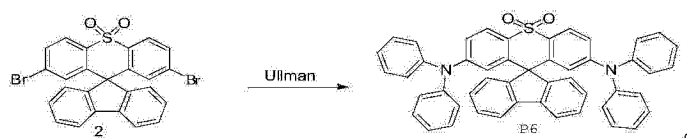


[0080] 实施例 10

[0081] 具有结构式 P6 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0082] 在氮气保护下，向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯，1.07g 中间体 2 (2mmol)，0.84g 二苯胺 (25mmol)，在搅拌下加入 0.58g 叔丁基醇钠，再加入 20mg Pd2(dba)3 (双二苄基丙酮钯)，再加入 10% 三叔丁基正己烷溶液，加热回流，反应过夜。降温，用二氯甲烷萃取有机相，旋干，过柱。得 1.14g 白色固体产物 P6，产率 80%。C₄₉H₃₄N₂O₂S M/S = 714.23，理论值：714.23(100.0%)，715.24(55.1%)，716.24(15.7%)，716.23(4.8%)，717.24(3.0%)，717.23(2.5%)，715.23(1.5%)，元素分析：C, 82.33%；H, 4.79%；N, 3.92%；O, 4.48%；S, 4.49%。反应方程式如下：

[0083]

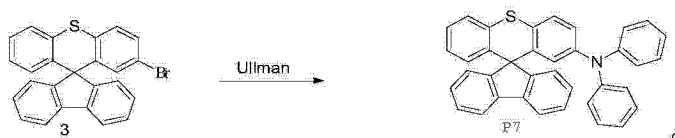


[0084] 实施例 11

[0085] 具有结构式 P7 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0086] 在氮气保护下，向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯，0.90g 中间体 3 (2mmol)，0.42g 二苯胺 (2.5mmol)，在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠，再加入 20mg Pd2(dba)3 (双二苄基丙酮钯)，再加入 10% 三叔丁基正己烷溶液，加热回流，反应过夜。降温，用二氯甲烷萃取有机相，旋干，过柱。得 0.83g 白色固体产物 P7，产率 78%。C₃₇H₂₅NS M/S = 515.17，理论值：515.17(100.0%)，516.17(42.3%)，517.18(8.4%)，517.17(4.9%)，518.17(1.9%)，518.18(1.2%)，元素分析：C, 86.18%；H, 4.89%；N, 2.72%；S, 6.22%。反应方程式如下：

[0087]



[0088] 实施例 12

[0089] 具有结构式 P8 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

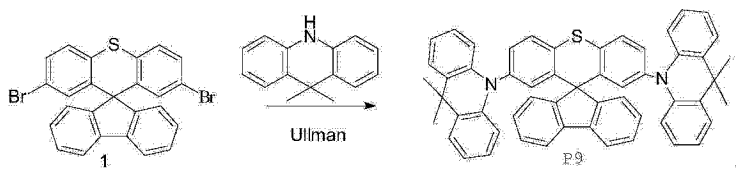
[0090] 实施例 11 中的中间体 3 换成等当量的中间体 4, 其他原料和步骤均同于实施例 11, 得 0.57g 白色固体产物 P8, 产率 52%。 $C_{37}H_{25}N_2O_2S$ $M/S = 547.16$, 理论值: 547.16(100.0%), 548.16(42.4%), 549.17(8.4%), 549.16(5.3%), 550.16(1.9%), 550.17(1.3%), 元素分析: C, 81.14%; H, 4.60%; N, 2.56%; O, 5.84%; S, 5.85%。

[0091] 实施例 13

[0092] 具有结构式 P9 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0093] 实施例 9 中的二苯胺换成等当量的 9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶, 其他原料和步骤均同于实施例 9, 得 0.39g 白色固体产物 P9, 产率 52%, $C_{55}H_{42}N_2S$ $M/S = 762.31$, 理论值: 762.31(100.0%), 763.31(62.6%), 764.31(19.3%), 764.30(4.4%), 765.32(3.7%), 765.31(3.0%), 元素分析: C, 86.58%; H, 5.55%; N, 3.67%; S, 4.20%。反应方程式如下：

[0094]



[0095] 实施例 14

[0096] 具有结构式 P10 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0097] 实施例 10 中的二苯胺换成等当量的 9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶, 其他原料和步骤均同于实施例 10, 得 0.81g 白色固体产物 P10, 产率 51%, $C_{55}H_{42}N_2O_2S$ $M/S = 794.30$, 理论值: 794.30(100.0%), 795.30(62.7%), 796.30(19.8%), 796.29(4.4%), 797.31(3.7%), 797.30(3.3%), 元素分析: C, 83.09%; H, 5.32%; N, 3.52%; O, 4.03%; S, 4.03%。

[0098] 实施例 15

[0099] 具有结构式 P11 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0100] 实施例 11 中的二苯胺换成等当量的 9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶, 其他原料和步骤均同于实施例 11, 得 0.57g 白色固体产物 P11, 产率 52%, $C_{40}H_{29}NS$ $M/S = 555.20$, 理论值: 555.20(100.0%), 556.21(44.9%), 557.21(9.8%), 557.20(4.9%), 558.20(2.0%), 558.21(1.5%), 556.20(1.2%), 元素分析: C, 86.45%; H, 5.26%; N, 2.52%; S, 5.77%。

[0101] 实施例 16

[0102] 具有结构式 P12 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

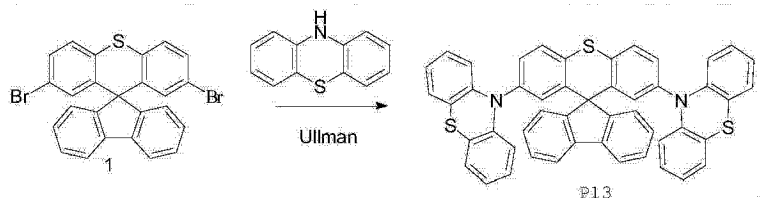
[0103] 实施例 12 中的二苯胺换成等当量的 9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶, 其他原料和步骤均同于实施例 12, 得 0.61g 白色固体产物 P12, 产率 52%, $C_{40}H_{29}N_2O_2S$ $M/S = 587.19$, 理论值: 587.19(100.0%), 588.20(45.0%), 589.20(10.3%), 589.19(5.0%), 590.19(2.0%), 590.20(1.7%), 588.19(1.2%), 元素分析: C, 81.74%; H, 4.97%; N, 2.38%; O, 5.44%; S, 5.46%。

[0104] 实施例 17

[0105] 具有结构式 P13 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0106] 实施例 9 中的二苯胺换成等当量的吩噻嗪,其他原料和步骤均同于实施例 9,得 0.71g 白色固体产物 P13,产率 48%, $C_{49}H_{30}N_2S_3M/S = 742.16$,理论值:742.16(100.0%),743.16(57.3%),744.16(16.3%),744.15(13.3%),745.16(7.8%),745.17(2.6%),746.16(2.1%),元素分析:C,79.21%;H,4.07%;N,3.77%;S,12.95%。反应方程式如下:

[0107]



[0108] 实施例 18

[0109] 具有结构式 P14 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0110] 实施例 10 中的二苯胺换成等当量的吩噻嗪,其他原料和步骤均同于实施例 10,得 0.76g 白色固体产物 P14,产率 49%, $C_{49}H_{30}N_2O_2S_3M/S = 774.15$,理论值:774.15(100.0%),775.15(57.4%),776.15(16.7%),776.14(13.3%),777.15(8.0%),777.16(2.6%),778.15(2.2%),元素分析:C,75.94%;H,3.90%;N,3.61%;O,4.13%;S,12.41%。

[0111] 实施例 19

[0112] 具有结构式 P15 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0113] 实施例 11 中的二苯胺换成等当量的吩噻嗪,其他原料和步骤均同于实施例 11,得 1.0g 白色固体产物 P15,产率 52%, $C_{37}H_{23}NS_2M/S = 545.13$,理论值:545.13(100.0%),546.13(43.1%),547.13(9.1%),547.12(8.9%),548.13(3.8%),548.14(1.1%),元素分析:C,81.43%;H,4.25%;N,2.57%;S,11.75%。

[0114] 实施例 20

[0115] 具有结构式 P16 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

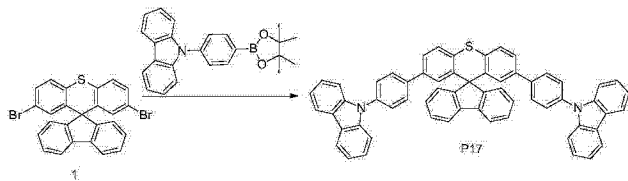
[0116] 实施例 12 中的二苯胺换成等当量的吩噻嗪,其他原料和步骤均同于实施例 12,得 0.61g 白色固体产物 P16,产率 53%, $C_{37}H_{23}N_2O_2S_2M/S = 577.12$,理论值:577.12(100.0%),578.12(43.2%),579.12(9.5%),579.11(8.9%),580.12(4.0%),580.13(1.1%),元素分析:C,76.92%;H,4.01%;N,2.42%;O,5.54%;S,11.10%。

[0117] 实施例 21

[0118] 具有结构式 P17 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0119] 在氮气气氛下,往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml,乙醇 8ml,2M 的碳酸钾水溶液 5ml,中间体 1(0.759g,1.5mmol),对位苯基呋唑硼酸酯 1.545g(1.2equ),室温搅拌,然后加入三苯基磷钯催化剂,96℃回流 24 小时。冷却至室温,二氯甲烷萃取,无水硫酸镁干燥。柱色谱分流得 0.68g 浅黄色固体 P17,产率 65%。 1H NMR(300MHz, $CDCl_3$,ppm):8.11-8.19(d,4H),7.78-7.95(m,6H),7.62-7.68(m,2H),7.27-7.45(m,8H),7.14-7.23(m,8H),7.61-7.65(m,2H),反应方程式如下所示。化合物 P17 的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱谱图如图 6 所示。

[0120]

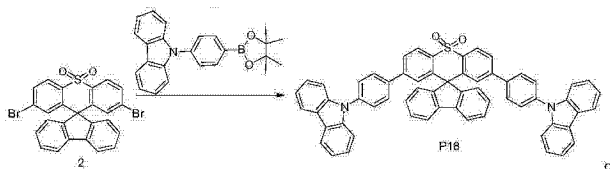


[0121] 实施例 22

[0122] 具有结构式 P18 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0123] 在氮气气氛下，往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml，乙醇 8ml，2M 的碳酸钾水溶液 5ml，中间体 2 (0.759g, 1.5mmol)，对位苯基咔唑硼酸酯 1.545g (1.2equ)，室温搅拌，然后加入三苯基磷钯催化剂，96℃ 回流 24 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥，分离得 0.96g 白色固体 P18，产率 74%。¹H NMR (300MHz, CDCl₃, ppm) : 8.29–8.36 (d, 2H), 8.11–8.17 (d, 2H), 7.97–8.02 (d, 1H), 7.83–7.88 (d, 3H), 7.48–7.71 (m, 12H), 7.35–7.43 (m, 8H), 7.17–7.34 (m, 6H), 7.08–7.11 (d, 2H)。反应方程式如下：

[0124]



[0125] 实施例 23

[0126] 具有结构式 P19 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0127] 实施例 21 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位苯基咔唑硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 21，得 0.99g 白色固体产物 P19，产率 80%，C₆₁H₃₈N₂S M/S = 830.28，理论值：830.28 (100.0%)，831.28 (68.4%)，832.28 (23.7%)，833.29 (5.1%)，832.27 (4.4%)，833.27 (3.0%)，831.27 (1.5%)，834.28 (1.1%)，元素分析：C, 88.16%；H, 4.61%；N, 3.37%；S, 3.86%。

[0128] 实施例 24

[0129] 具有结构式 P20 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0130] 实施例 22 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位苯基咔唑硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 22，得 1.05g 白色固体产物 P20，产率 81%，C₆₁H₃₈N₂O₂S M/S = 862.27，理论值：862.27 (100.0%)，863.27 (68.5%)，864.27 (24.5%)，865.28 (5.1%)，864.26 (4.4%)，865.26 (3.0%)，863.26 (1.5%)，866.27 (1.1%)，元素分析：C, 84.89%；H, 4.44%；N, 3.25%；O, 3.71%；S, 3.72%。

[0131] 实施例 25

[0132] 具有结构式 P21 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0133] 实施例 21 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位苯基咔唑硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 21，得 1.0g 白色固体产物 P21，产率 81%，C₆₁H₃₈N₂S M/S = 830.28，理论值：830.28 (100.0%)，831.28 (68.4%)，832.28 (23.7%)，833.29 (5.1%)，832.27 (4.4%)，833.27 (3.0%)，831.27 (1.5%)，834.28 (1.1%)，元素分析：C, 88.16%；H, 4.61%；N, 3.37%；S, 3.86%。

[0134] 实施例 26

[0135] 具有结构式 P22 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0136] 实施例 22 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位苯基咔唑硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 22，得 1.08g 白色固体产物 P22，产率 82%， $C_{62}H_{42}N_{2}O_2S$ M/S = 878.30，理论值：878.30(100.0%)，879.30(70.5%)，880.30(24.9%)，881.31(5.4%)，880.29(4.4%)，881.30(3.7%)，882.30(1.1%)，882.31(1.0%)，元素分析：C,84.71%；H,4.82%；N,3.19%；O,3.64%；S,3.65%。

[0137] 实施例 27

[0138] 具有结构式 P23 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0139] 实施例 21 中的中间体 1 换成等当量的中间体 3，对位苯基咔唑硼酸酯的当量减半，其他原料和步骤均同于实施例 21，得 0.69g 白色固体产物 P23，产率 78%， $C_{43}H_{27}NS$ M/S = 589.19，理论值：589.19(100.0%)，590.19(49.0%)，591.19(11.7%)，591.18(4.4%)，592.19(2.3%)，592.20(1.7%)，元素分析：C,87.57%；H,4.61%；N,2.38%；S,5.44%。

[0140] 实施例 28

[0141] 具有结构式 P24 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0142] 实施例 22 中的中间体 2 换成等当量的中间体 4，对位苯基咔唑硼酸酯的量减半，其他原料和步骤均同于实施例 22，得 0.708g 白色固体产物 P24，产率 76%， $C_{43}H_{27}NO_2S$ M/S = 621.18，理论值：621.18(100.0%)，622.18(49.1%)，623.18(12.2%)，623.17(4.4%)，624.18(2.5%)，624.19(1.8%)，元素分析：C,83.07%；H,4.38%；N,2.25%；O,5.15%；S,5.16%。

[0143] 实施例 29

[0144] 具有结构式 P25 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0145] 实施例 27 中的对位苯基咔唑硼酸酯量换成等当量间位苯基咔唑硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 27，得 0.68g 白色固体产物 P25，产率 78%， $C_{43}H_{27}NS$ M/S = 589.19，理论值：589.19(100.0%)，590.19(49.0%)，591.19(11.7%)，591.18(4.4%)，592.19(2.3%)，592.20(1.7%)，元素分析：C,87.57%；H,4.61%；N,2.38%；S,5.44%。

[0146] 实施例 30

[0147] 具有结构式 P26 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0148] 实施例 28 中的对位苯基咔唑硼酸酯量换成等当量间位苯基咔唑硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 28，得 0.72g 白色固体产物 P26，产率 78%， $C_{43}H_{27}NO_2S$ M/S = 621.18，理论值：621.18(100.0%)，622.18(49.1%)，623.18(12.2%)，623.17(4.4%)，624.18(2.5%)，624.19(1.8%)，元素分析：C,83.07%；H,4.38%；N,2.25%；O,5.15%；S,5.16%。

[0149] 实施例 31

[0150] 具有结构式 P27 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0151] 实施例 27 中的对位苯基咔唑硼酸酯量换成等当量邻位苯基咔唑硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 27，得 0.68g 白色固体产物 P27，产率 77%， $C_{43}H_{27}NS$ M/S = 589.19，理论值：589.19(100.0%)，590.19(49.0%)，591.19(11.7%)，591.18(4.4%)，592.19(2.3%)，592.20(1.7%)，元素分析：C,87.57%；H,4.61%；N,2.38%；S,5.44%。

[0152] 实施例 32

[0153] 具有结构式 P28 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

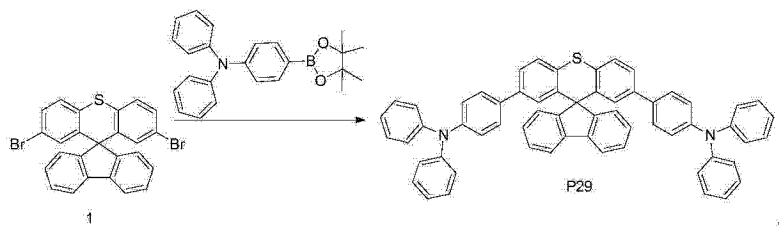
[0154] 实施例 28 中的对位苯基咔唑硼酸酯量换成等当量邻位苯基咔唑硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 28,得 0.708g 白色固体产物 P28,产率 76%, $C_{43}H_{27}NO_2S$ M/S = 621.18,理论值:621.18(100.0%),622.18(49.1%),623.18(12.2%),623.17(4.4%),624.18(2.5%),624.19(1.8%),元素分析:C,83.07%;H,4.38%;N,2.25%;O,5.15%;S,5.16%。

[0155] 实施例 33

[0156] 具有结构式 P29 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0157] 在氮气气氛下,往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml,乙醇 8ml,2M 的碳酸钾水溶液 5ml,中间体 1(0.759g,1.5mmol),对位三苯胺硼酸酯 1.545g(1.2equ),室温搅拌,然后加入三苯基磷钯催化剂,96℃回流 24 小时。冷却至室温,二氯甲烷萃取,无水硫酸镁干燥。柱色谱分离得 0.68g 浅黄色固体 P29,产率 65%。 1H NMR(300MHz, $CDCl_3$, ppm):8.11-8.19(d,4H),7.78-7.95(m,6H),7.62-7.68(m,2H),7.27-7.45(m,8H),7.14-7.23(m,8H),7.61-7.65(m,2H)。反应方程式如下所示,化合物 P29 在二氯甲烷溶液中的吸收和发射光谱如图 1 所示;其基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱谱图如图 7 所示。

[0158]

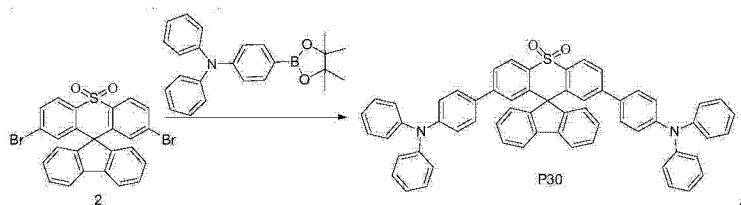


[0159] 实施例 34

[0160] 具有结构式 P30 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0161] 在氮气气氛下,往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml,乙醇 8ml,2M 的碳酸钾水溶液 5ml,中间体 2(0.759g,1.5mmol),对位三苯胺硼酸酯 1.545g(1.2equ),室温搅拌,然后加入三苯基磷钯催化剂,96℃回流 24 小时。冷却至室温,二氯甲烷萃取,无水硫酸镁干燥,分离得 0.96g 白色固体 P30,产率 74%。 1H NMR(300MHz, $CDCl_3$, ppm):8.29-8.36(d,2H),8.11-8.17(d,2H),7.97-8.02(d,1H),7.83-7.88(d,3H),7.48-7.71(m,12H),7.35-7.43(m,8H),7.17-7.34(m,6H),7.08-7.11(d,2H)。反应方程式如下：

[0162]



[0163] 实施例 35

[0164] 具有结构式 P31 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0165] 实施例 21 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成换成等当量的间位三苯胺硼酸酯,其他

原料和步骤均同于实施例 21, 得 1.0g 白色固体产物 P31, 产率 75%, C₆₁H₄₂N₂S M/S = 834.31, 理论值: 834.31(100.0%), 835.31(69.3%), 836.31(23.7%), 837.32(5.1%), 836.30(4.4%), 837.31(3.4%), 838.31(1.1%), 元素分析: C, 87.74%; H, 5.07%; N, 3.35%; S, 3.84%。

[0166] 实施例 36

[0167] 具有结构式 P32 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0168] 实施例 22 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位三苯胺硼酸酯, 其他原料和步骤均同于实施例 22, 得 1.0g 白色固体产物 P32, 产率 75%, C₆₁H₄₂N₂S M/S = 834.31, 理论值: 834.31(100.0%), 835.31(69.3%), 836.31(23.7%), 837.32(5.1%), 836.30(4.4%), 837.31(3.4%), 838.31(1.1%), 元素分析: C, 87.74%; H, 5.07%; N, 3.35%; S, 3.84%。

[0169] 实施例 37

[0170] 具有结构式 P33 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0171] 实施例 21 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位三苯胺硼酸酯, 其他原料和步骤均同于实施例 21, 得白色固体产物 1.0g, 产率 75%, C₆₁H₄₂N₂S M/S = 834.31, 理论值: 834.31(100.0%), 835.31(69.3%), 836.31(23.7%), 837.32(5.1%), 836.30(4.4%), 837.31(3.4%), 838.31(1.1%), 元素分析: C, 87.74%; H, 5.07%; N, 3.35%; S, 3.84%。

[0172] 实施例 38

[0173] 具有结构式 P34 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0174] 实施例 22 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位三苯胺硼酸酯, 其他原料和步骤均同于实施例 22, 得白色固体产物 1.0g, 产率 52%, C₆₁H₄₂N₂O₂S M/S = 866.30, 理论值: 866.30(100.0%), 867.30(69.3%), 868.30(24.1%), 869.31(5.1%), 868.29(4.4%), 869.30(3.7%), 870.30(1.1%), 元素分析: C, 84.50%; H, 4.88%; N, 3.23%; O, 3.69%; S, 3.70%。

[0175] 实施例 39

[0176] 具有结构式 P35 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0177] 实施例 27 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的对位三苯胺硼酸酯, 其他原料和步骤均同于实施例 27, 得白色固体产物 0.66g, 产率 75%, C₄₃H₂₉N₂S M/S = 591.20, 理论值: 591.20(100.0%), 592.21(48.3%), 593.21(11.4%), 593.20(5.0%), 594.20(2.1%), 594.21(1.9%), 592.20(1.2%), 元素分析: C, 87.27%; H, 4.94%; N, 2.37%; S, 5.42%。

[0178] 实施例 40

[0179] 具有结构式 P36 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0180] 实施例 28 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的对位三苯胺硼酸酯, 其他原料和步骤均同于实施例 28, 得白色固体产物 0.7g, 产率 75%, C₄₃H₂₉N₂O₂S M/S = 623.19, 理论值: 623.19(100.0%), 624.20(48.3%), 625.20(11.8%), 625.19(5.0%), 626.19(2.1%), 626.20(2.1%), 624.19(1.2%), 元素分析: C, 82.80%; H, 4.69%; N, 2.25%; O, 5.13%; S, 5.14%。

[0181] 实施例 41

[0182] 具有结构式 P37 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0183] 实施例 27 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位三苯胺硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 27，得白色固体产物 0.66g，产率 75%， $C_{43}H_{29}NS$ $M/S = 591.20$ ，理论值：591.20(100.0 %)，592.21(48.3 %)，593.21(11.4 %)，593.20(5.0 %)，594.20(2.1 %)，594.21(1.9 %)，592.20(1.2 %)，元素分析：C, 87.27 %；H, 4.94 %；N, 2.37 %；S, 5.42 %。

[0184] 实施例 42

[0185] 具有结构式 P38 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0186] 实施例 28 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位三苯胺硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 28，得白色固体产物 0.70g，产率 75%， $C_{43}H_{29}NO_2S$ $M/S = 623.19$ ，理论值：623.19(100.0 %)，624.20(48.3 %)，625.20(11.8 %)，625.19(5.0 %)，626.19(2.1 %)，626.20(2.1 %)，624.19(1.2 %)，元素分析：C, 82.80 %；H, 4.69 %；N, 2.25 %；O, 5.13 %；S, 5.14 %。

[0187] 实施例 43

[0188] 具有结构式 P39 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0189] 实施例 27 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位三苯胺硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 27，得白色固体产物 0.66g，产率 75%， $C_{43}H_{29}NS$ $M/S = 591.20$ ，理论值：591.20(100.0 %)，592.21(48.3 %)，593.21(11.4 %)，593.20(5.0 %)，594.20(2.1 %)，594.21(1.9 %)，592.20(1.2 %)，元素分析：C, 87.27 %；H, 4.94 %；N, 2.37 %；S, 5.42 %。

[0190] 实施例 44

[0191] 具有结构式 P40 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

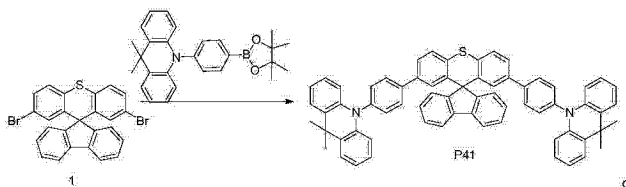
[0192] 实施例 28 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位三苯胺硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 28，得白色固体产物 0.71g，产率 76%， $C_{43}H_{29}NO_2S$ $M/S = 623.19$ ，理论值：623.19(100.0 %)，624.20(48.3 %)，625.20(11.8 %)，625.19(5.0 %)，626.19(2.1 %)，626.20(2.1 %)，624.19(1.2 %)，元素分析：C, 82.80 %；H, 4.69 %；N, 2.25 %；O, 5.13 %；S, 5.14 %。

[0193] 实施例 45

[0194] 具有结构式 P41 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0195] 实施例 21 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的对位苯基吡啶硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 21，得白色固体产物 0.685g，产率 75% $C_{67}H_{50}N_2S$ $M/S = 914.37$ ，理论值：914.37(100.0 %)，915.37(76.1 %)，916.38(27.9 %)，917.38(7.0 %)，916.37(5.6 %)，917.37(3.5 %)，918.38(1.3 %)，918.37(1.3 %)，元素分析：C, 87.93 %；H, 5.51 %；N, 3.06 %；S, 3.50 %。反应方程式如下：

[0196]



[0197] 实施例 46

[0198] 具有结构式 P42 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0199] 实施例 22 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的对位苯基吡啶硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 22，得白色固体产物 1.05g，产率 74%， $C_{67}H_{50}N_2O_2S$ $M/S = 946.36$ ，理论值：946.36(100.0%)，947.36(76.1%)，948.37(28.0%)，949.37(7.3%)，948.36(6.0%)，949.36(3.6%)，950.37(1.4%)，950.36(1.3%)，元素分析：C, 84.96%；H, 5.32%；N, 2.96%；O, 3.38%；S, 3.39%。

[0200] 实施例 47

[0201] 具有结构式 P43 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

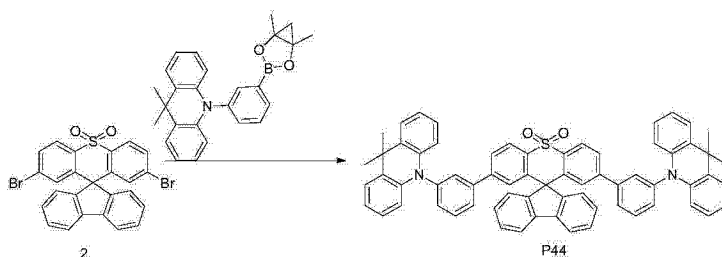
[0202] 实施例 21 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位苯基吡啶硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 21，得白色固体产物 1.10g，产率 81%， $C_{67}H_{50}N_2S$ $M/S = 914.37$ ，理论值：914.37(100.0%)，915.37(76.1%)，916.38(27.9%)，917.38(7.0%)，916.37(5.6%)，917.37(3.5%)，918.38(1.3%)，918.37(1.3%)，元素分析：C, 87.93%；H, 5.51%；N, 3.06%；S, 3.50%。

[0203] 实施例 48

[0204] 具有结构式 P44 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0205] 实施例 22 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位苯基吡啶硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 22，得白色固体产物 1.15g，产率 81%， $C_{67}H_{50}N_2O_2S$ $M/S = 946.36$ ，理论值：946.36(100.0%)，947.36(76.1%)，948.37(28.0%)，949.37(7.3%)，948.36(6.0%)，949.36(3.6%)，950.37(1.4%)，950.36(1.3%)，元素分析：C, 84.96%；H, 5.32%；N, 2.96%；O, 3.38%；S, 3.39%。反应方程式如下：

[0206]



[0207] 实施例 49

[0208] 具有结构式 P45 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0209] 实施例 21 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位苯基吡啶硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 21，得白色固体产物 1.07g，产率 78%， $C_{67}H_{50}N_2S$ $M/S = 914.37$ ，理论值：914.37(100.0%)，915.37(76.1%)，916.38(27.9%)，917.38(7.0%)，916.37(5.6%)，917.37(3.5%)，918.38(1.3%)，918.37(1.3%)，元素分析：C, 87.93%；H, 5.51%；N, 3.06%；S, 3.50%。

[0210] 实施例 50

[0211] 具有结构式 P46 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0212] 实施例 22 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位苯基吡啶硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 22，得白色固体产物 1.078g，产率 76%，C₆₇H₅₀N₂O₂S M/S = 946.36，理论值：946.36(100.0%)，947.36(76.1%)，948.37(28.0%)，949.37(7.3%)，948.36(6.0%)，949.36(3.6%)，950.37(1.4%)，950.36(1.3%)，元素分析：C,84.96%；H,5.32%；N,2.96%；O,3.38%；S,3.39%。

[0213] 实施例 51

[0214] 具有结构式 P47 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0215] 实施例 27 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的对位苯基吡啶硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 27，得白色固体产物 0.719g，产率 76% C₄₆H₃₃NS M/S = 631.23，理论值：631.23(100.0%)，632.24(51.7%)，633.24(13.5%)，633.23(4.6%)，634.23(2.3%)，634.24(2.3%)，632.23(1.2%)，元素分析：C,87.44%；H,5.26%；N,2.22%；S,5.07%。

[0216] 实施例 52

[0217] 具有结构式 P48 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0218] 实施例 28 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的对位苯基吡啶硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 28，得白色固体产物 0.75g，产率 76% C₄₆H₃₃N₂O₂S M/S = 663.22，理论值：663.22(100.0%)，664.23(51.7%)，665.23(13.9%)，665.22(4.6%)，666.23(2.5%)，666.22(2.3%)，664.22(1.2%)，元素分析：C,83.23%；H,5.01%；N,2.11%；O,4.82%；S,4.83%。

[0219] 实施例 53

[0220] 具有结构式 P49 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0221] 实施例 27 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位苯基吡啶硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 27，得白色固体产物 0.64g，产率 68%，C₄₆H₃₃NS M/S = 631.23，理论值：631.23(100.0%)，632.24(51.7%)，633.24(13.5%)，633.23(4.6%)，634.23(2.3%)，634.24(2.3%)，632.23(1.2%)，元素分析：C,87.44%；H,5.26%；N,2.22%；S,5.07%。

[0222] 实施例 54

[0223] 具有结构式 P50 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0224] 实施例 28 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位苯基吡啶硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 28，得白色固体产物 0.76g，产率 76%，C₄₆H₃₃N₂O₂S M/S = 663.22，理论值：663.22(100.0%)，664.23(51.7%)，665.23(13.9%)，665.22(4.6%)，666.23(2.5%)，666.22(2.3%)，664.22(1.2%)，元素分析：C,83.23%；H,5.01%；N,2.11%；O,4.82%；S,4.83%。

[0225] 实施例 55

[0226] 具有结构式 P51 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0227] 实施例 27 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位苯基吡啶硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 27，得白色固体产物 0.737g，产率 78%，C₄₆H₃₃NS M/S =

631.23, 理论值: 631.23(100.0%), 632.24(51.7%), 633.24(13.5%), 633.23(4.6%), 634.23(2.3%), 634.24(2.3%), 632.23(1.2%), 元素分析: C, 87.44%; H, 5.26%; N, 2.22%; S, 5.07%。

[0228] 实施例 56

[0229] 具有结构式 P52 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

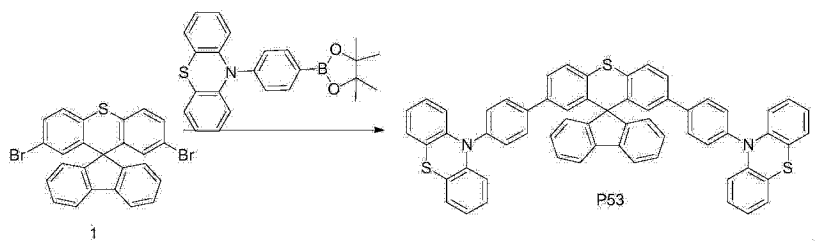
[0230] 实施例 28 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位苯基吡啶硼酸酯, 其他原料和步骤均同于实施例 28, 得白色固体产物 0.77g, 产率 78%, $C_{46}H_{33}N_2O_2S$ M/S = 663.22, 理论值: 663.22(100.0%), 664.23(51.7%), 665.23(13.9%), 665.22(4.6%), 666.23(2.5%), 666.22(2.3%), 664.22(1.2%), 元素分析: C, 83.23%; H, 5.01%; N, 2.11%; O, 4.82%; S, 4.83%。

[0231] 实施例 57

[0232] 具有结构式 P53 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0233] 实施例 21 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的对位苯基吩噻嗪硼酸酯, 其他原料和步骤均同于实施例 21, 得白色固体产物 1.04g, 产率 78% $C_{61}H_{38}N_2S_3M/S = 894.22$, 理论值: 894.22(100.0%), 895.22(71.0%), 896.23(23.0%), 896.22(15.4%), 897.22(9.3%), 897.23(5.6%), 898.22(3.2%), 898.23(1.0%), 元素分析: C, 81.85%; H, 4.28%; N, 3.13%; S, 10.75%。反应方程式如下:

[0234]



[0235] 实施例 58

[0236] 具有结构式 P54 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0237] 实施例 22 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的对位苯基吩噻嗪硼酸酯, 其他原料和步骤均同于实施例 22, 得白色固体产物 1.08g, 产率 78% $C_{61}H_{38}N_2O_2S_3M/S = 926.21$, 理论值: 926.21(100.0%), 927.21(71.0%), 928.22(23.1%), 928.21(15.8%), 929.21(9.3%), 929.22(5.9%), 930.21(3.3%), 930.22(1.1%), 元素分析: C, 79.02%; H, 4.13%; N, 3.02%; O, 3.45%; S, 10.38%。

[0238] 实施例 59

[0239] 具有结构式 P55 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0240] 实施例 21 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位苯基吩噻嗪硼酸酯, 其他原料和步骤均同于实施例 21, 得白色固体产物 1.03g, 产率 77%, $C_{61}H_{38}N_2S_3M/S = 894.22$, 理论值: 894.22(100.0%), 895.22(71.0%), 896.23(23.0%), 896.22(15.4%), 897.22(9.3%), 897.23(5.6%), 898.22(3.2%), 898.23(1.0%), 元素分析: C, 81.85%; H, 4.28%; N, 3.13%; S, 10.75%。

[0241] 实施例 60

[0242] 具有结构式 P56 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0243] 实施例 22 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位苯基吩噻嗪硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 22,得白色固体产物 1.07g,产率 77% $C_{61}H_{38}N_{20}S_3M/S = 926.21$,理论值:926.21(100.0%),927.21(71.0%),928.22(23.1%),928.21(15.8%),929.21(9.3%),929.22(5.9%),930.21(3.3%),930.22(1.1%),元素分析:C,79.02%;H,4.13%;N,3.02%;O,3.45%;S,10.38%。

[0244] 实施例 61

[0245] 具有结构式 P57 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0246] 实施例 21 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位苯基吩噻嗪硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 21,其他原料和步骤均同于实施例 21,得白色固体产物 1.03g,产率 77% $C_{61}H_{38}N_2S_3M/S = 894.22$,理论值:894.22(100.0%),895.22(71.0%),896.23(23.0%),896.22(15.4%),897.22(9.3%),897.23(5.6%),898.22(3.2%),898.23(1.0%),元素分析:C,81.85%;H,4.28%;N,3.13%;S,10.75%。

[0247] 实施例 62

[0248] 具有结构式 P58 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0249] 实施例 22 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位苯基吩噻嗪硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 22,得白色固体产物 1.04g,产率 75% $C_{61}H_{38}N_{20}S_3M/S = 926.21$,理论值:926.21(100.0%),927.21(71.0%),928.22(23.1%),928.21(15.8%),929.21(9.3%),929.22(5.9%),930.21(3.3%),930.22(1.1%),元素分析:C,79.02%;H,4.13%;N,3.02%;O,3.45%;S,10.38%。

[0250] 实施例 63

[0251] 具有结构式 P59 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0252] 实施例 27 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的对位苯基吩噻嗪硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 27,得白色固体产物 0.727g,产率 78% $C_{43}H_{27}N_2S_2M/S = 621.16$,理论值:621.16(100.0%),622.16(50.2%),623.17(11.4%),623.15(8.9%),624.16(4.5%),624.17(1.7%),625.16(1.0%),元素分析:C,83.06%;H,4.38%;N,2.25%;S,10.31%。

[0253] 实施例 64

[0254] 具有结构式 P60 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0255] 实施例 28 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的对位苯基吩噻嗪硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 28,得白色固体产物 0.764g,产率 78% $C_{43}H_{27}N_{20}S_2M/S = 653.15$,理论值:653.15(100.0%),654.15(50.3%),655.16(11.4%),655.14(8.9%),656.15(4.5%),656.16(1.9%),655.15(1.3%),657.15(1.1%),元素分析:C,78.99%;H,4.16%;N,2.14%;O,4.89%;S,9.81%。

[0256] 实施例 65

[0257] 具有结构式 P61 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0258] 实施例 27 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位苯基吩噻嗪硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 27,得白色固体产物 0.69g,产率 75% $C_{43}H_{27}N_2S_2M/S = 621.16$,理论值:621.16(100.0%),622.16(50.2%),623.17(11.4%),623.15(8.9%),624.16(4.5%),624.17(1.7%),625.16(1.0%),元素分析:C,83.06%;H,4.38%;N,

2.25% ;S, 10.31%。

[0259] 实施例 66

[0260] 具有结构式 P62 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0261] 实施例 28 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位苯基噻吩硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 28，得白色固体产物 0.74g，产率 76% $C_{43}H_{27}N_{02}S_2M/S = 653.15$ ，理论值：653.15(100.0%)，654.15(50.3%)，655.16(11.4%)，655.14(8.9%)，656.15(4.5%)，656.16(1.9%)，655.15(1.3%)，657.15(1.1%)，元素分析：C, 78.99%；H, 4.16%；N, 2.14%；O, 4.89%；S, 9.81%。

[0262] 实施例 67

[0263] 具有结构式 P63 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0264] 实施例 27 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位苯基噻吩硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 27，得白色固体产物 0.74g，产率 78% $C_{44}H_{31}NS_2M/S = 637.19$ ，理论值：637.19(100.0%)，638.19(50.9%)，639.20(11.9%)，639.19(9.8%)，640.19(4.4%)，640.20(2.1%)，641.19(1.1%)，元素分析：C, 82.85%；H, 4.90%；N, 2.20%；S, 10.05%。

[0265] 实施例 68

[0266] 具有结构式 P64 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

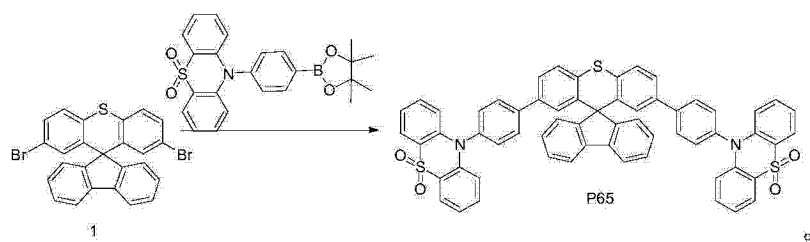
[0267] 实施例 28 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位苯基噻吩硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 28，得白色固体产物 0.76g，产率 78% $C_{43}H_{27}N_{02}S_2M/S = 653.15$ ，理论值：653.15(100.0%)，654.15(50.3%)，655.16(11.4%)，655.14(8.9%)，656.15(4.5%)，656.16(1.9%)，655.15(1.3%)，657.15(1.1%)，元素分析：C, 78.99%；H, 4.16%；N, 2.14%；O, 4.89%；S, 9.81%。

[0268] 实施例 69

[0269] 具有结构式 P65 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0270] 实施例 21 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的对位苯基吩噻嗪二氧化物硼酸酯，其他原料和步骤均同于实施例 21，其他原料和步骤均同于实施例 21，得白色固体产物 1.10g，产率 77% $C_{61}H_{38}N_{2}O_4S_3, M/S = 958.20$ ，理论值：958.20(100.0%)，959.20(71.1%)，960.21(23.1%)，960.20(16.3%)，961.20(9.3%)，961.21(6.2%)，962.20(3.4%)，962.21(1.2%)，元素分析：C, 76.38%；H, 3.99%；N, 2.92%；O, 6.67%；S, 10.03%。反应方程式如下：

[0271]



[0272] 实施例 70

[0273] 具有结构式 P66 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0274] 实施例 22 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的对位苯基吩噻嗪二氧化物硼酸

酯,其他原料和步骤均同于实施例 22,得白色固体产物 1.13g,产率 76% C₆₁H₃₈N₂O₆S₃M/S = 990.19,理论值:990.19(100.0 %),991.19(71.2 %),992.20(23.2 %),992.18(13.3 %),993.19(9.4 %),993.20(6.5 %),994.19(3.5 %),992.19(3.4 %),994.20(1.3 %),元素分析:C,73.92%;H,3.86%;N,2.83%;O,9.69%;S,9.71%。

[0275] 实施例 71

[0276] 具有结构式 P67 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0277] 实施例 21 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位苯基吩噻嗪二氧化物硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 21,得白色固体产物 1.07g,产率 75%,C₆₁H₃₈N₂O₄S₃M/S = 958.20,理论值:958.20(100.0 %),959.20(71.1 %),960.21(23.1 %),960.20(16.3 %),961.20(9.3 %),961.21(6.2 %),962.20(3.4 %),962.21(1.2 %),元素分析:C,76.38%;H,3.99%;N,2.92%;O,6.67%;S,10.03%。

[0278] 实施例 72

[0279] 具有结构式 P68 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0280] 实施例 22 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位苯基吩噻嗪二氧化物硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 22,得白色固体产物 1.10g,产率 74%,C₆₁H₃₈N₂O₆S₃M/S = 990.19,理论值:990.19(100.0 %),991.19(71.2 %),992.20(23.2 %),992.18(13.3 %),993.19(9.4 %),993.20(6.5 %),994.19(3.5 %),992.19(3.4 %),994.20(1.3 %),元素分析:C,73.92%;H,3.86%;N,2.83%;O,9.69%;S,9.71%。

[0281] 实施例 73

[0282] 具有结构式 P69 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0283] 实施例 21 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位苯基吩噻嗪二氧化物硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 21,得白色固体产物 1.06g,产率 74%,C₆₁H₃₈N₂O₄S₃M/S = 958.20,理论值:958.20(100.0 %),959.20(71.1 %),960.21(23.1 %),960.20(16.3 %),961.20(9.3 %),961.21(6.2 %),962.20(3.4 %),962.21(1.2 %),元素分析:C,76.38%;H,3.99%;N,2.92%;O,6.67%;S,10.03%。

[0284] 实施例 74

[0285] 具有结构式 P70 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0286] 实施例 22 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位苯基吩噻嗪二氧化物硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 22,得白色固体产物 1.07g,产率 72%,C₆₁H₃₈N₂O₆S₃M/S = 990.19,理论值:990.19(100.0 %),991.19(71.2 %),992.20(23.2 %),992.18(13.3 %),993.19(9.4 %),993.20(6.5 %),994.19(3.5 %),992.19(3.4 %),994.20(1.3 %),元素分析:C,73.92%;H,3.86%;N,2.83%;O,9.69%;S,9.71%。

[0287] 实施例 75

[0288] 具有结构式 P71 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备:

[0289] 实施例 27 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的对位苯基噻吩吩噻嗪二氧化物硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 27,得白色固体产物 0.76g,产率 78% C₄₃H₂₇N₂O₂S₂M/S = 653.15,理论值:653.15(100.0 %),654.15(50.3 %),655.16(11.4 %),655.14(8.9 %),656.15(4.5 %),656.16(1.9 %),655.15(1.3 %),657.15(1.1 %),元素分析:C,78.99%;H,4.16%;N,2.14%;O,4.89%;S,9.81%。

[0290] 实施例 76

[0291] 具有结构式 P72 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0292] 实施例 28 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的对位苯基噻吩嗪二氧化物硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 28,得白色固体产物 0.76g,产率 74% $C_{43}H_{27}N_{04}S_2M/S = 685.14$,理论值:685.14(100.0%),686.14(50.3%),687.14(12.9%),687.13(8.9%),688.14(4.5%),688.15(2.2%),689.14(1.1%),元素分析:C,75.31%;H,3.97%;N,2.04%;O,9.33%;S,9.35%。

[0293] 实施例 77

[0294] 具有结构式 P73 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0295] 实施例 27 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位苯基噻吩嗪二氧化物硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 27,得白色固体产物 0.72g,产率 74% $C_{43}H_{27}N_{02}S_2M/S = 653.15$,理论值:653.15(100.0%),654.15(50.3%),655.16(11.4%),655.14(8.9%),656.15(4.5%),656.16(1.9%),655.15(1.3%),657.15(1.1%),元素分析:C,78.99%;H,4.16%;N,2.14%;O,4.89%;S,9.81%。

[0296] 实施例 78

[0297] 具有结构式 P74 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0298] 实施例 28 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的间位苯基噻吩嗪二氧化物硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 28,得白色固体产物 0.74g,产率 72% $C_{43}H_{27}N_{04}S_2M/S = 685.14$,理论值:685.14(100.0%),686.14(50.3%),687.14(12.9%),687.13(8.9%),688.14(4.5%),688.15(2.2%),689.14(1.1%),元素分析:C,75.31%;H,3.97%;N,2.04%;O,9.33%;S,9.35%。

[0299] 实施例 79

[0300] 具有结构式 P75 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0301] 实施例 27 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位苯基噻吩嗪二氧化物硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 27,得白色固体产物 0.72g,产率 74% $C_{43}H_{27}N_{02}S_2M/S = 653.15$,理论值:653.15(100.0%),654.15(50.3%),655.16(11.4%),655.14(8.9%),656.15(4.5%),656.16(1.9%),655.15(1.3%),657.15(1.1%),元素分析:C,78.99%;H,4.16%;N,2.14%;O,4.89%;S,9.81%。

[0302] 实施例 80

[0303] 具有结构式 P76 的基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料的制备：

[0304] 实施例 28 中的对位苯基咔唑硼酸酯换成等当量的邻位苯基噻吩嗪二氧化物硼酸酯,其他原料和步骤均同于实施例 28,得白色固体产物 0.78g,产率 76% $C_{43}H_{27}N_{04}S_2M/S = 685.14$,理论值:685.14(100.0%),686.14(50.3%),687.14(12.9%),687.13(8.9%),688.14(4.5%),688.15(2.2%),689.14(1.1%),元素分析:C,75.31%;H,3.97%;N,2.04%;O,9.33%;S,9.35%。

[0305] 实施例 81

[0306] 本实施例以实施例 33 得到的硫杂蒽-芴螺式结构发光材料 P29 为发光层,制备有机电致发光器件,具体器件结构如下:ITO(95nm)/HAT-CN(5nm)/TAPC(30nm)/P29(20nm)/TmPyPB(30nm)/LiF(1nm)/Al(80nm)。其中 ITO 为阳极,HAT-CN 为空穴注入层以降低空穴注

入势垒,TAPC 为空穴传输层,P29 为发光层,TmPyPB 为电子传输层,LiF 为电子注入层,A1 为阴极。

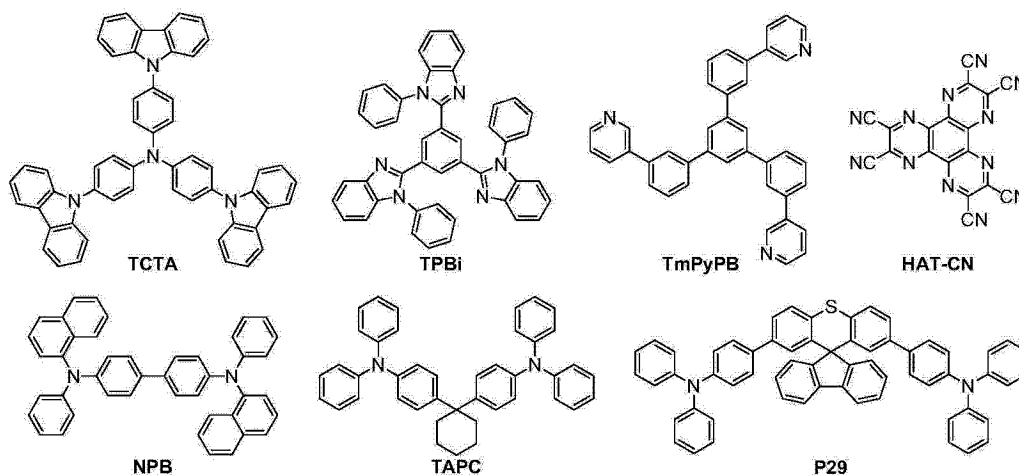
[0307] 该有机电致发光器件的制备方法如下:将 ITO 透明导电玻璃在清洗剂中超声处理,再用去离子水清洗,在丙酮/乙醇的混合溶剂中超声除油,在洁净的环境下烘烤至完全除去水分,用紫外光和臭氧清洗,并用低能阳离子轰击得到阳极膜。将上述阳极膜置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3} \text{Pa}$,然后在上述阳极膜上依次蒸镀各层材料,得到本实施例的有机电致发光器件。

[0308] 实施例 82

[0309] 本实施例以实施例 33 得到的硫杂蒽-芴螺式结构发光材料 P29 为发光层,制备有机电致发光器件,具体器件结构如下:ITO(95nm)/HAT-CN(5nm)/NPB(30nm)/TCTA(10nm)/P29(30nm)/TPBi(30nm)/LiF(1nm)/Al(80nm)。其中 ITO 为阳极,HAT-CN 为空穴注入层以降低空穴注入势垒,NPB 为空穴传输层,TCTA 为激子阻挡层,P29 为发光层,TPBi 为电子传输层,LiF 为电子注入层,Al 为阴极。

[0310] 以上实施例中所述的 NPB、TCTA、TAPC、TPBi、HAT-CN、P29 和 TmPyPB 的分子结构式分别如下图所示。

[0311]



[0312] 实施例 81 和 82 的有机电致发光器件的电压-电流密度/亮度关系曲线如图 2 所示;

[0313] 实施例 81 和 82 的有机电致发光器件的亮度-电流效率/功率效率关系曲线如图 3 所示。

[0314] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

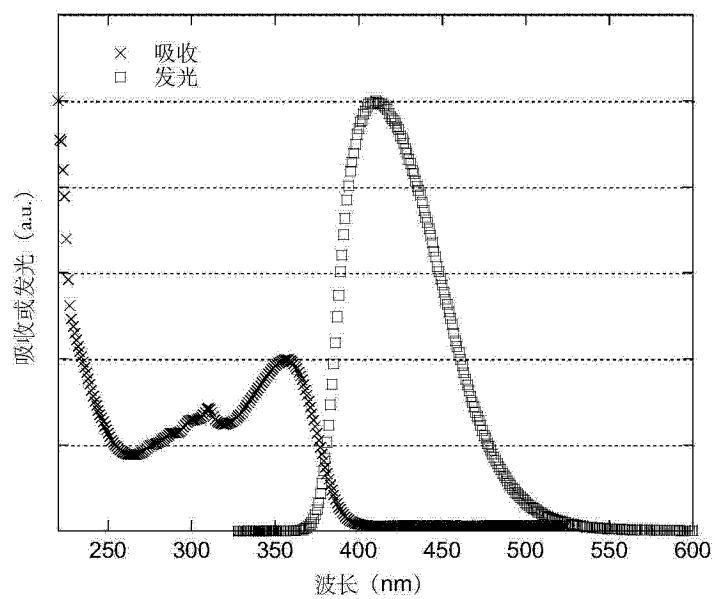


图 1

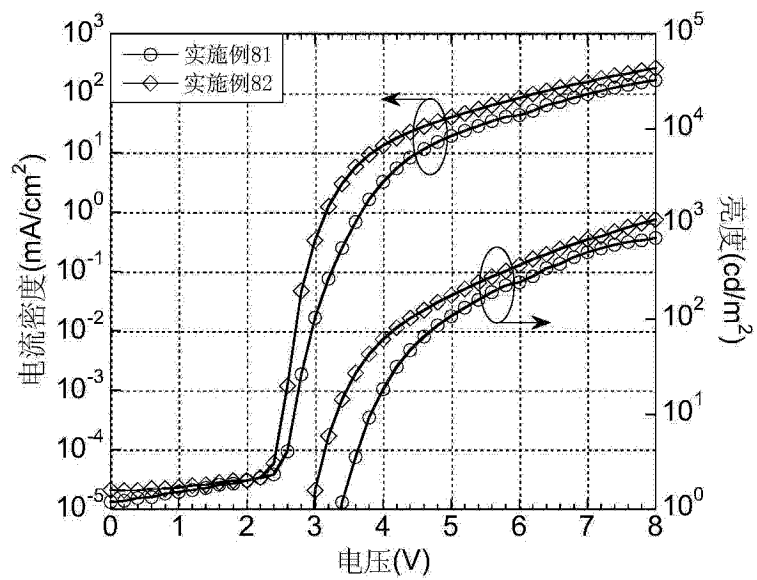


图 2

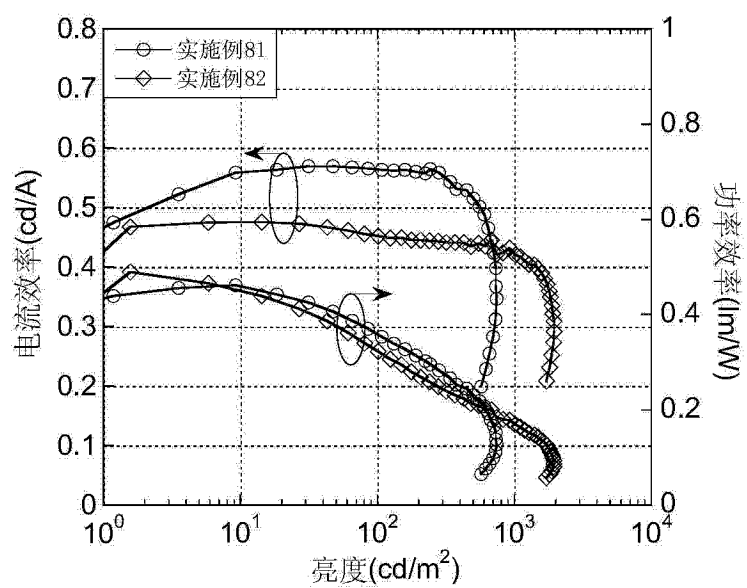


图 3

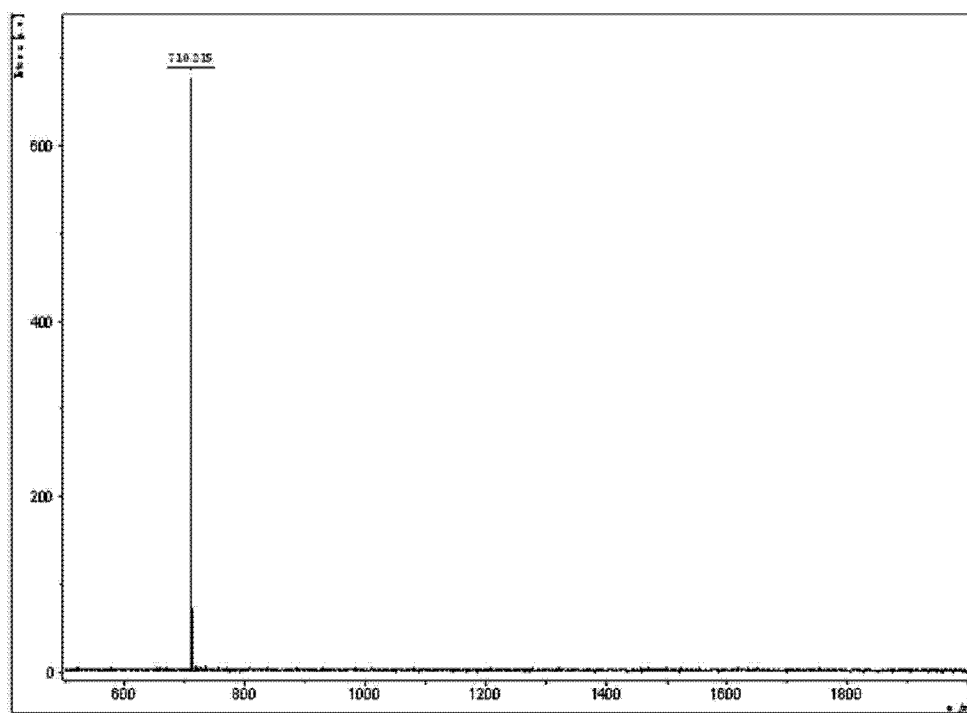


图 4

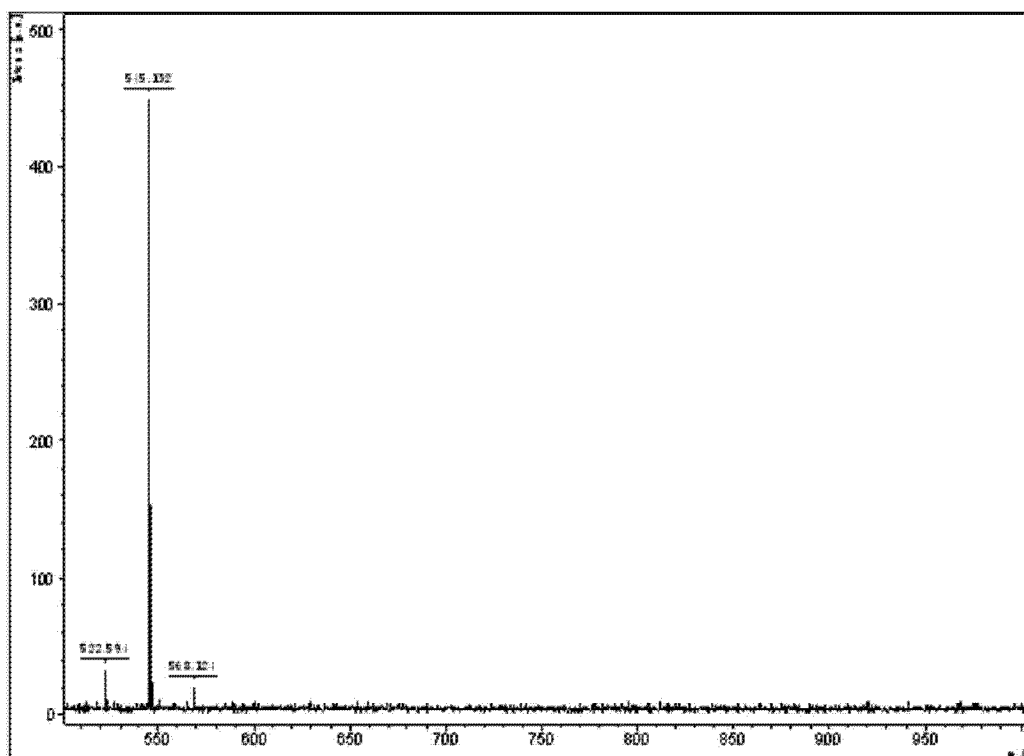


图 5

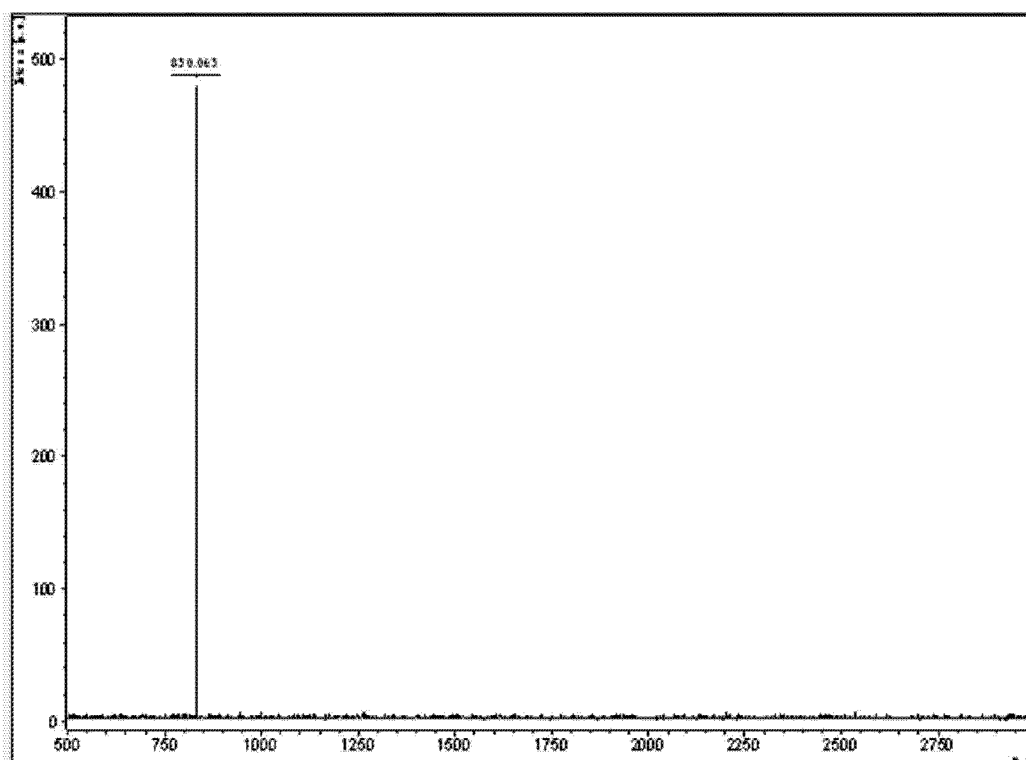


图 6

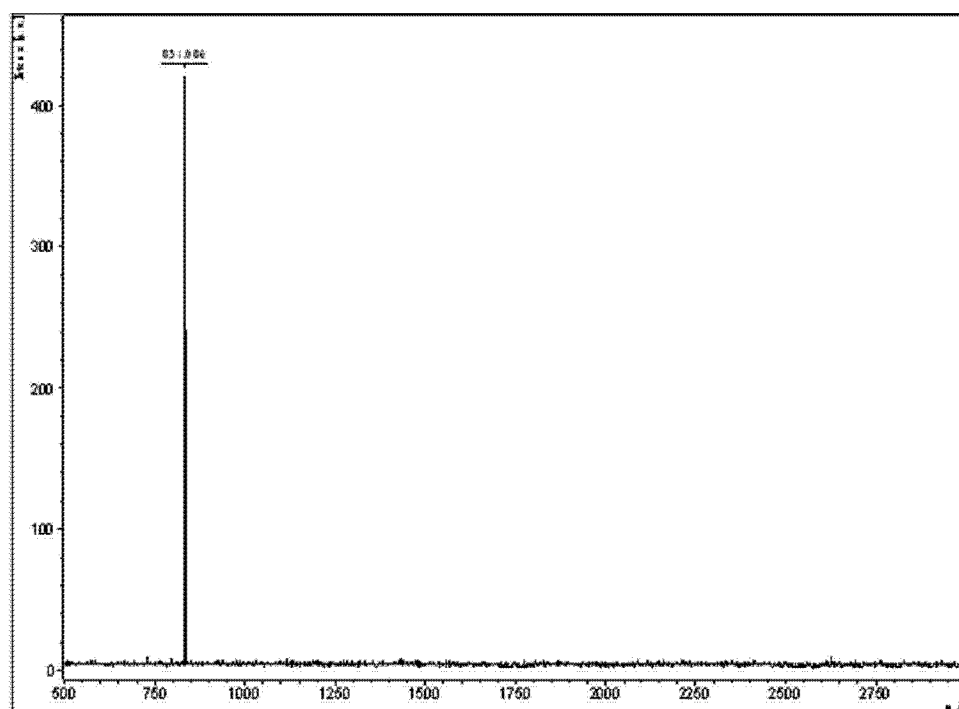


图 7

专利名称(译)	一种基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料及以该材料为发光层的有机光电器件		
公开(公告)号	CN104263351A	公开(公告)日	2015-01-07
申请号	CN201410417865.8	申请日	2014-08-22
[标]申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
[标]发明人	苏仕健 李云川 谢高瞻 彭俊彪 曹镛		
发明人	苏仕健 李云川 谢高瞻 彭俊彪 曹镛		
IPC分类号	C09K11/06 C07D409/14 C07D409/04 C07D335/04 C07D417/14 C07D417/04 C07D409/10 C07D417/10 H01L51/54		
代理人(译)	张燕玲		
其他公开文献	CN104263351B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于光电材料技术领域，具体涉及一种基于硫杂蒽-芴螺式结构的发光材料及以该材料作为发光层的有机光电器件。所述的发光材料以硫杂蒽-芴螺式结构为骨架单元，通过乌尔曼反应制备中间体，然后通过乌尔曼反应或Suzuki反应得到目标化合物。该类材料结构单一，分子量确定；本发明材料的螺式结构可以调节分子间的堆积方式，从而可以有效抑制激基复合物发光，对高效能器件的开发具有深远的意义；由该材料作为发光层的有机光电器件具有良好的发光性能，可应用于有机小分子发光二极管。

