



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104293349 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201410418081. 7

H01L 51/54 (2006. 01)

(22) 申请日 2014. 08. 22

(71) 申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

(72) 发明人 苏仕健 李云川 蔡欣佚 谢高瞻
刘欣 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 417/14 (2006. 01)

C07D 417/04 (2006. 01)

C07D 417/10 (2006. 01)

C07D 279/34 (2006. 01)

H01L 51/50 (2006. 01)

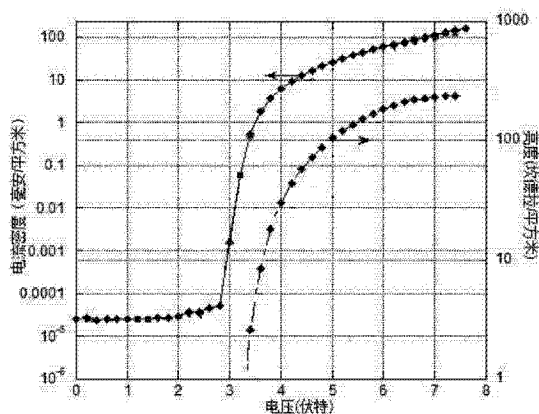
权利要求书5页 说明书22页 附图5页

(54) 发明名称

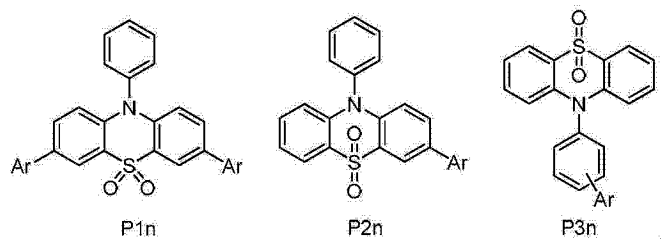
一种基于苯代吩噻嗪单元的发光材料及其中间
体以及由该发光材料制备的有机光电器件

(57) 摘要

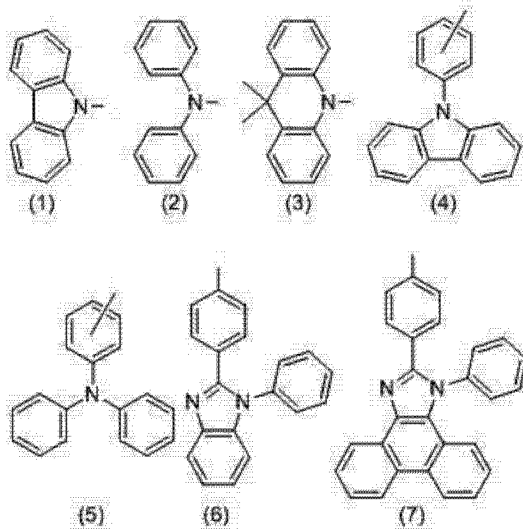
本发明属于光电材料技术领域,具体涉及一种基于苯代吩噻嗪单元的发光材料及其中间体以及由该发光材料制备的有机光电器件。所述的发光材料以吩噻嗪作为最初的反应原料,通过乌尔曼反应制备中间体,然后通过乌尔曼反应或 Suzuki 反应得到目标化合物。该类材料结构单一,分子量确定;具有很高的分解温度和比较低的升华温度,容易升华得到高纯度的发光材料;由该材料作为发光层的有机光电器件具有良好的发光性能,可应用于有机小分子发光二极管。



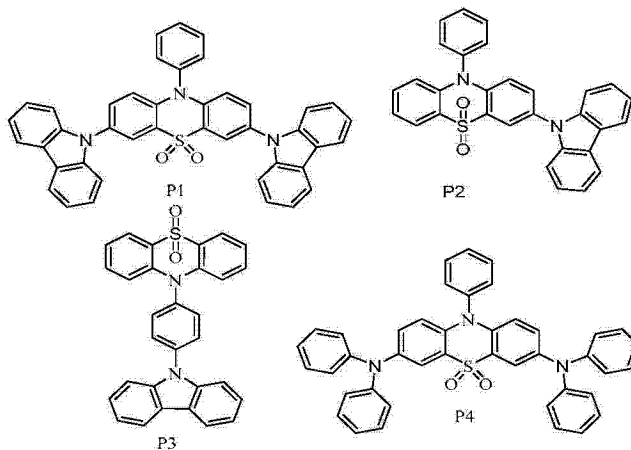
1. 一种基于苯代吩噻嗪单元的发光材料,其特征在于:所述的发光材料具有 P1n、P2n 或 P3n 所示的结构式,

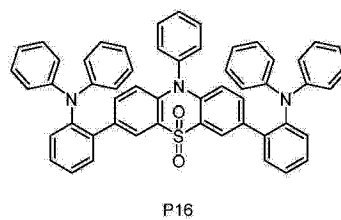
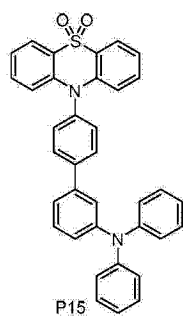
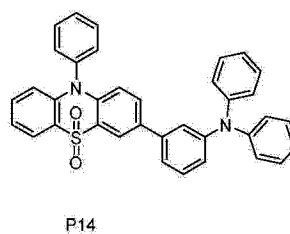
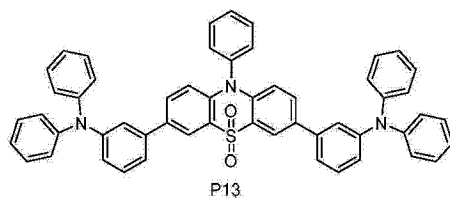
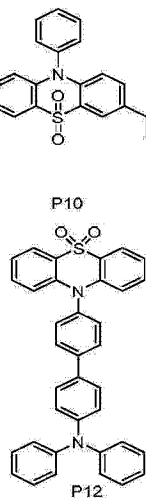
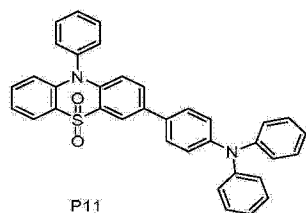
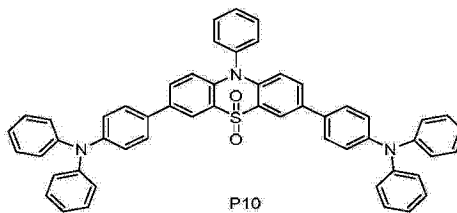
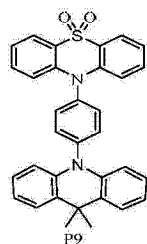
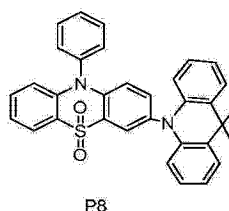
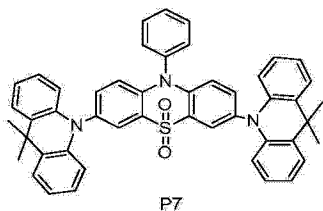
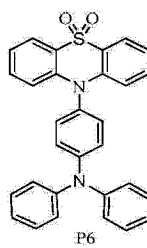
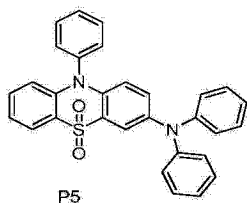


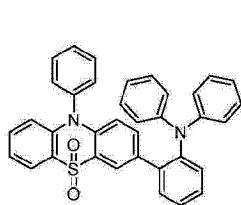
其中 Ar 表示 (1) ~ (7) 任一项所示的芳香胺单元,



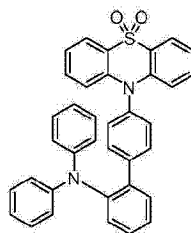
2. 根据权利要求 1 所述的一种基于苯代吩噻嗪单元的发光材料,其特征在于:所述的发光材料具有 P1 ~ P4 任一项所示的结构式,



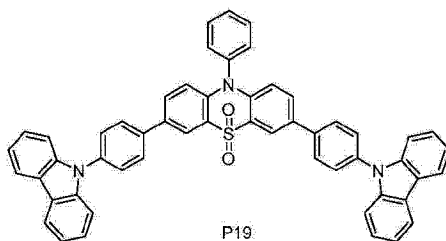




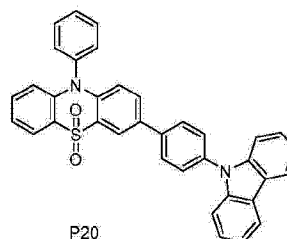
P17



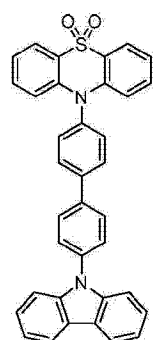
P18



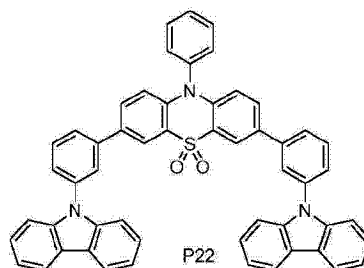
P19



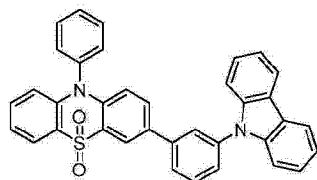
P20



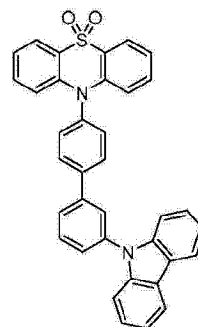
P21



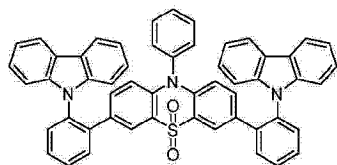
P22



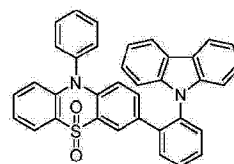
P23



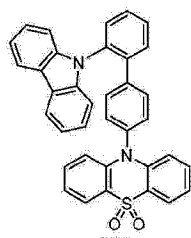
P24



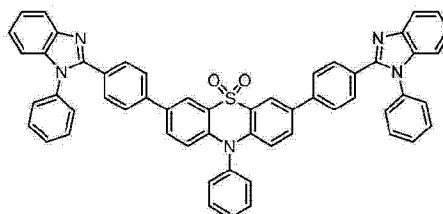
P25



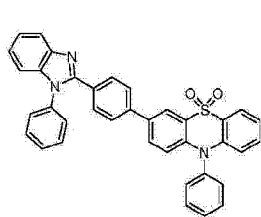
P26



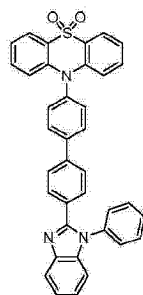
P27



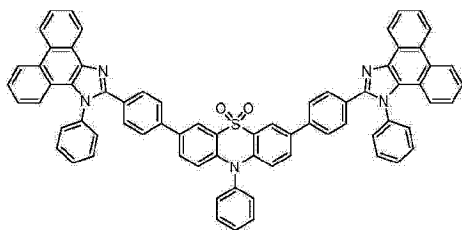
P28



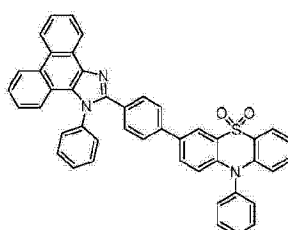
P29



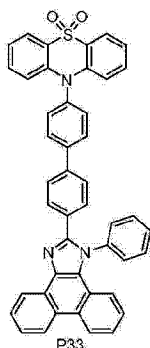
P30



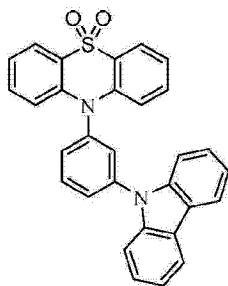
P31



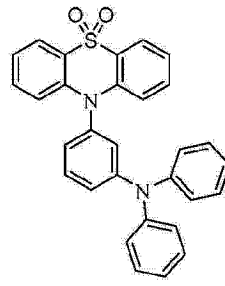
P32



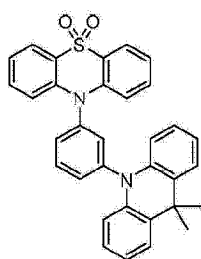
P33



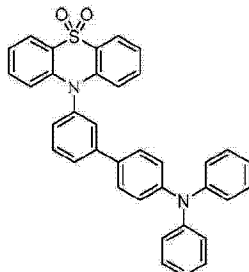
P34



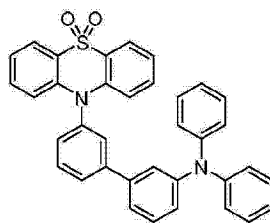
P35



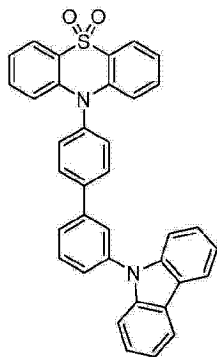
P36



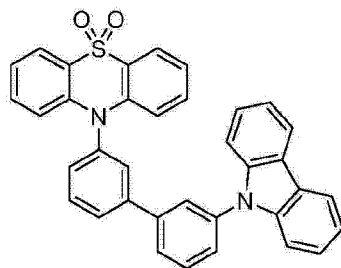
P37



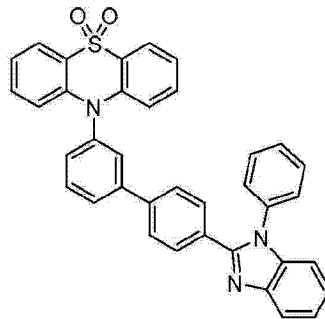
P38



P39

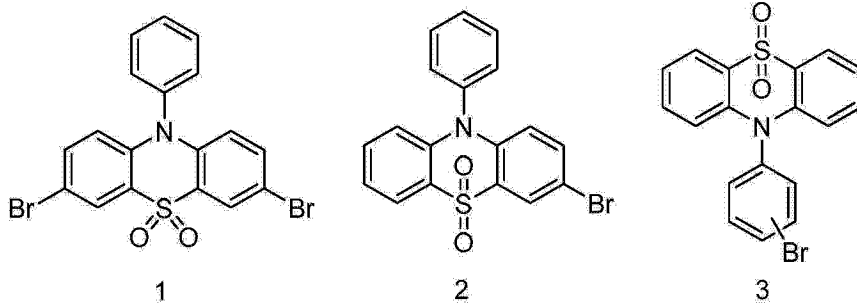


P40



P41

3. 一种制备权利要求 1 或 2 所述的基于苯代吩噻嗪单元的发光材料的中间体,其特征
在于:所述中间体具有 1 ~ 3 任一项所示的结构式,



4. 一种以权利要求 1 或 2 所述的基于苯代吩噻嗪单元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。

5. 根据权利要求 4 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。

一种基于苯代吩噻嗪单元的发光材料及其中间体以及由该发光材料制备的有机光电器件

技术领域

[0001] 本发明属于光电材料技术领域,具体涉及一种基于苯代吩噻嗪单元的发光材料及其中间体以及由该发光材料制备的有机光电器件。

背景技术

[0002] 为了改善有机光电器件的效率和寿命,相比于聚合物而言,发光小分子由于制备步骤少,结构稳定,方便纯化,因而可以获得更高的器件效率,以至于可能得到商业化应用。利用小分子获得红绿蓝三色发光材料并制备柔性器件,因为其相对于无机材料具有无可比拟的优点因而得到了极大的关注并且取得了巨大的进展。

[0003] 截止目前,以苯代吩噻嗪氧化物为核的有机发光小分子鲜有报道。正基于此,本发明设计了以苯代吩噻嗪氧化物为核结构的发光材料,其砜单元具有优异的电子注入能力,因而有助于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,纯化步骤简单,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,科学家们提出了各种各样的理论来解释发光的机理,但是至今为止,结构简单、且兼具良好性能、满足商业化需求的有机小分子发光材料依旧十分有限,开发新的发光材料依然具有举足轻重的意义。

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苯代吩噻嗪单元的发光材料。

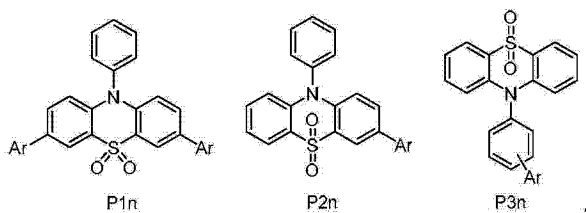
[0007] 本发明的另一目的在于提供一种制备上述基于苯代吩噻嗪单元的发光材料的中间体。

[0008] 本发明的再一目的在于提供一种由上述基于苯代吩噻嗪单元的发光材料作为发光层的有机光电器件。

[0009] 本发明目的通过以下技术方案实现:

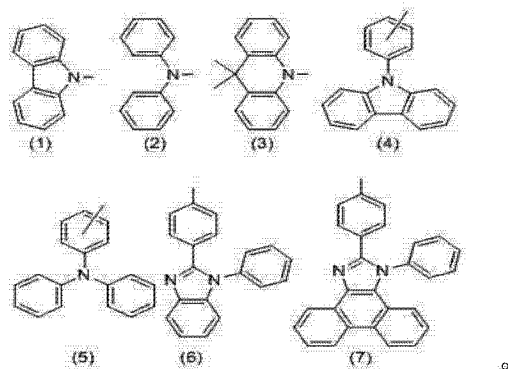
[0010] 一种基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料,具有 P1n、P2n 或 P3n 所示的结构式:

[0011]



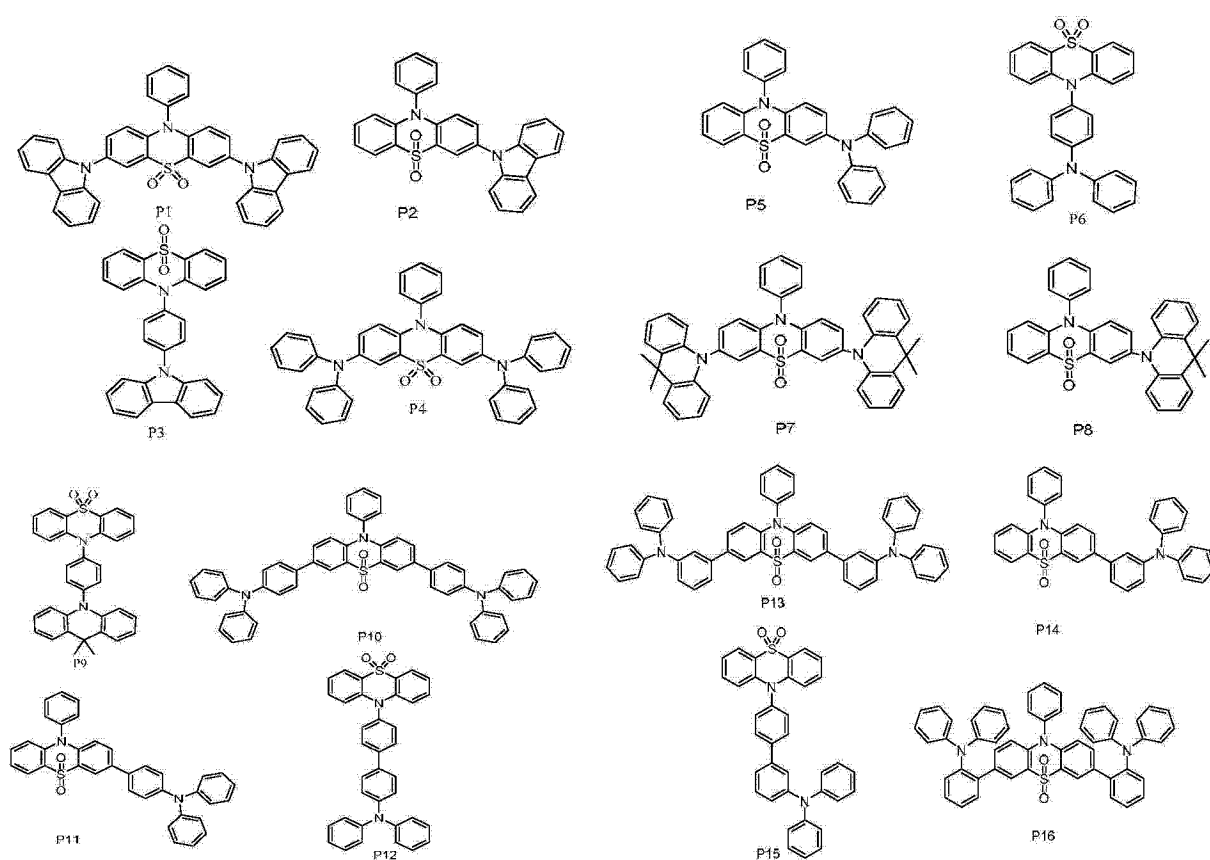
[0012] 其中 Ar 表示 (1) ~ (7) 任一项所示的芳香胺单元,

[0013]

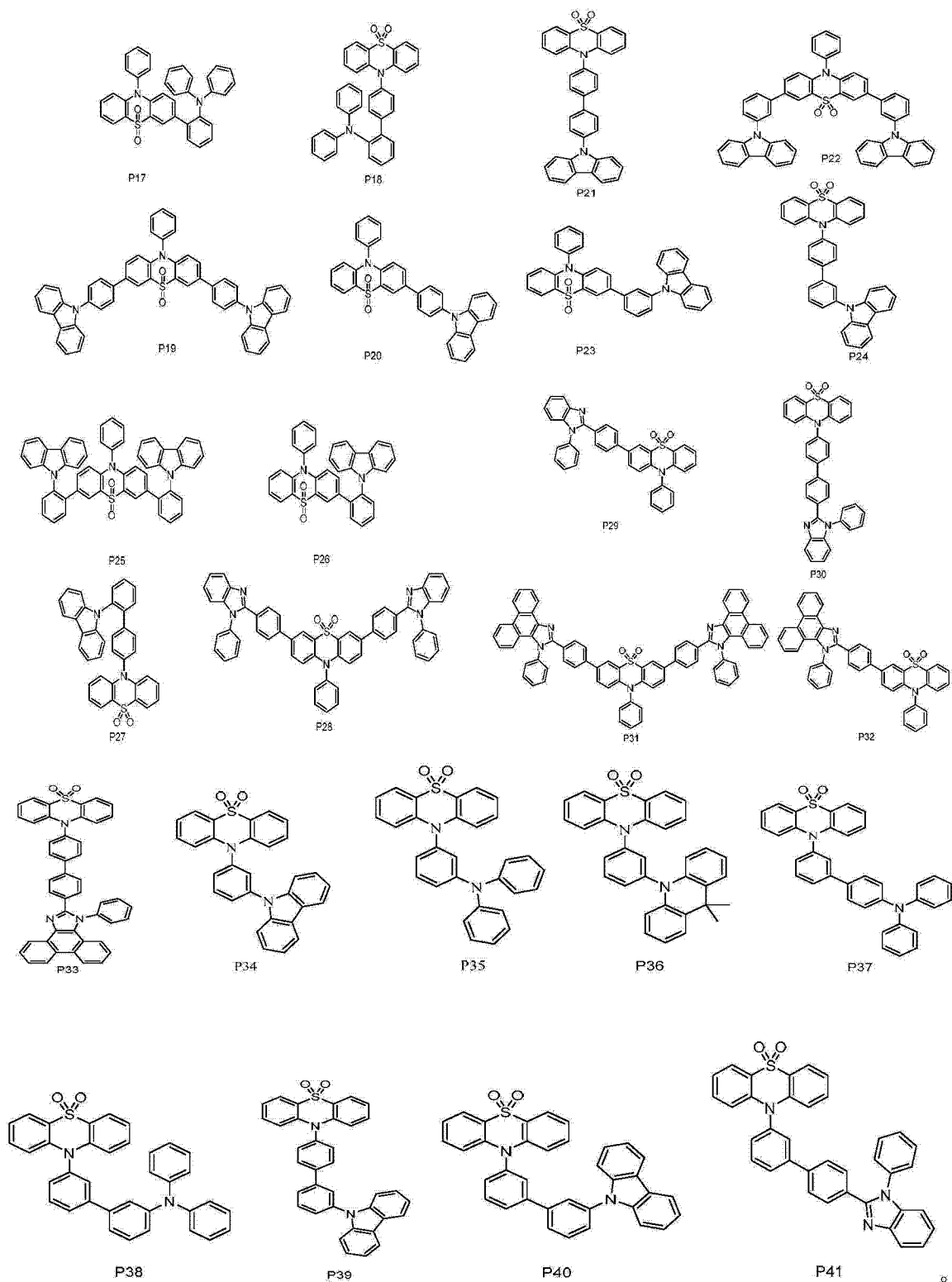


[0014] 所述基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料优选具有 P1 ~ P41 任一一项所示的结构式：

[0015]



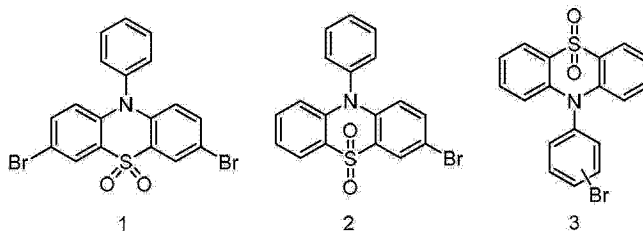
[0016]



[0017] 上述基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料是通过乌尔曼反应或 Suzuki 反应制备得到。

[0018] 一种制备上述基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的中间体,所述中间体具有以下 1 ~ 3 任一项所示的结构式,

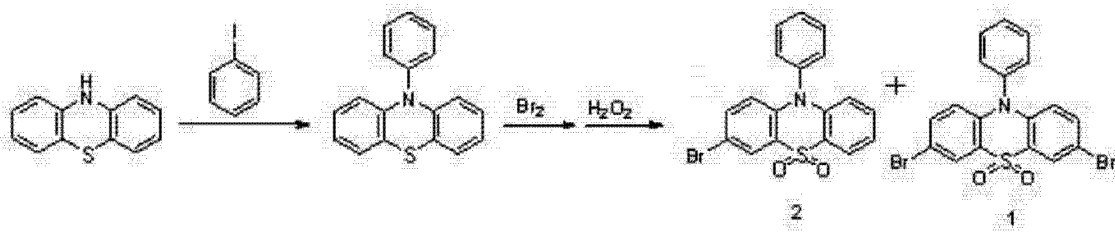
[0019]



[0020] 上述中间体主要是通过乌尔曼反应制备得到,其中中间体 1 和 2 经过了溴代和氧化步骤,优选的具体制备步骤如下:

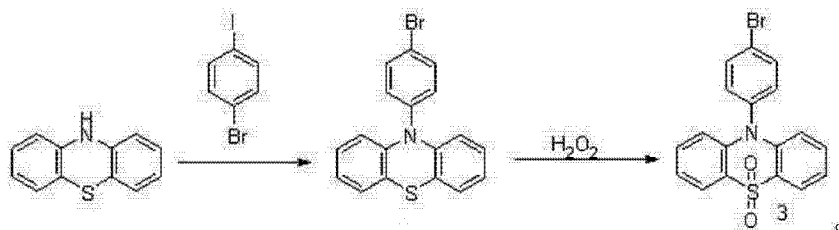
[0021] 以吩噻嗪和碘苯为反应物,铜粉为催化剂,在 200-250℃下反应 12-18 小时,反应后降温,先通过水蒸气蒸馏的方法带出多余的碘苯,通过柱层析的方法得到 9-苯代吩噻嗪;在冰浴下,将上述 9-苯代吩噻嗪加入反应器中,以氯仿作为溶剂,滴加溴水室温反应 6-8 小时反应完成;然后将反应产物中加入亚硫酸钠,用二氯甲烷萃取,减压蒸馏除掉溶剂,得到的油状物;然后将油状物加入到二氯甲烷和醋酸的溶液中,加入双氧水,在 60-80℃反应 18-24h,反应完成,降温,用二氯甲烷萃取,通过柱层析的方法得到具有结构式 1 和 2 的中间体,其反应方程式如下:

[0022]



[0023] 中间体 3 优选的制备步骤为:以吩噻嗪和对溴碘苯为反应物,碘化亚铜为催化剂,氮氮二甲基酰胺为溶剂,在 200-250℃温度下反应 24-36 小时,反应后降温,用二氯甲烷萃取,通过柱层析的方法得到苯代吩噻嗪;将上述产物加入二氯甲烷和醋酸的溶液中,加入双氧水,在 60-80℃条件下反应 18-24 小时,反应完成,降温,用二氯甲烷萃取,通过柱层析的方法得到具有结构式 3 的中间体,其反应方程式如下:

[0024]



[0025] 一种由上述基于苯代吩噻嗪单元的发光材料作为发光层的有机光电器件,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,其特征在于:所述的发光层的主要制备材料为上述基于苯代吩噻嗪单元的发光材料中的一种或两种以上。

[0026] 本发明的材料及制备方法具有如下优点及有益效果:

[0027] (1) 本发明的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料结构单一,分子量确定,便于提纯,多次合成再现性好;

[0028] (2) 本发明的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料具有较低的升华温度和较高的分解温度,可制备成形态稳定的薄膜;

[0029] (3) 本发明的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料能有效地解决单极性发光材料载流子不平衡的问题,在制备有机光电器件时可简化器件结构并且提高了器件的性能;

[0030] (4) 通过改变连接的化学结构可以有效地调控本发明材料分子的共轭长度并调节材料发光的颜色;

[0031] (5) 通过改变芳香结构上的修饰基团,可进一步改善该材料的物理特性,其在有机光电器件中应用时可赋予光电器件丰富的性能。

附图说明

[0032] 图 1 是 P3 和 P34 在甲苯溶液中的吸收光谱;

[0033] 图 2 是 P3 在甲苯溶液中的发射光谱;

[0034] 图 3 是以 P3 为发光层的有机电致发光器件的电流密度-电压-亮度关系曲线图;

[0035] 图 4 为以 P3 为发光层的有机电致发光器件的流明效率-亮度-功率效率关系曲线图;

[0036] 图 5 为以 P3 为发光层的有机电致发光器件的发光光谱;

[0037] 图 6 是 P34 在甲苯溶液中的发射光谱;

[0038] 图 7 为实施例 45 中以 P34 作为主体材料的有机电致发光器件的电流密度-电压-亮度关系曲线图;

[0039] 图 8 为实施例 45 中以 P34 为主体材料的有机电致发光器件的流明效率-亮度-功率效率关系曲线图;

[0040] 图 9 为实施例 45 中以 P34 为主体材料的有机电致发光器件的发光光谱图。

具体实施方式

[0041] 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。

[0042] 实施例 1

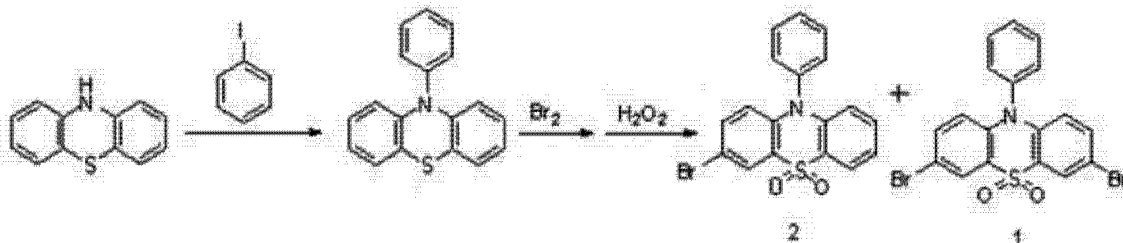
[0043] 具有结构式 1 和结构式 2 的中间体的制备:

[0044] 于 100ml 三口烧瓶里面加入吩噻嗪 3.98g(20mmol) 和 12.24g 碘苯 (60mmol, 3equ) 以及 1.27g(20mmol) 铜粉,加热至 200℃ 反应 12 小时,反应完成后降温,水蒸气带出多余的碘苯除去未反应的碘苯,通过柱层析的方法得到 4.9g 产物,产率 89%, $C_{18}H_{13}NS$ $m/z = 275.08$ 。理论值:275.08(100.0%),276.08(20.4%),277.07(4.5%),277.08(2.0%) (注:括号中的数值百分比代表对应质荷比 m/z 考虑到同位素效应相应的估计值的比例);元素分析:C,78.51%;H,4.76%;N,5.09%;S,11.64%,所得产物确认为 9-苯代吩噻嗪。

[0045] 在冰浴下,在 100ml 三颈烧瓶中加入得到的 9-苯代吩噻嗪 (2.75g, 10mmol), 加入 30ml 氯仿作为溶剂,滴加溴水 3.2g(20mmol, 2equ), 室温反应 6 小时反应完成, 然后加入亚硫酸钠,用二氯甲烷萃取,减压蒸馏除掉溶剂,得到油状物;将上述产物加入到 100ml 二氯甲烷,30ml 醋酸中,加入双氧水 3.0ml,80℃ 反应 6h, 反应完成,降温,用二氯甲烷萃取,通过柱层析的方法得到具有结构式 1 的中间体,产率 42%, 1H NMR(400MHz,

CDCl_3 , ppm) : 8.20-8.22 (s, 2H) ; 7.62-7.88 (m, 3H) ; 7.42-7.36 (m, 2H) ; 7.32-7.28 (d, 2H) ; 6.52-6.48 (dd, 2H) 和具有结构式 2 的中间体, 产率 30%。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , ppm) : 8.20-8.22 (s, 1H) ; 8.19-8.18 (d, 1H) ; 7.86-7.84 (m, 1H) ; 7.84-7.78 (m, 2H) ; 7.28-7.48 (m, 5H) ; 6.62-6.64 (d, 2H) ; 6.48-6.52 (d, 2H)。该制备反应方程式如下:

[0046]



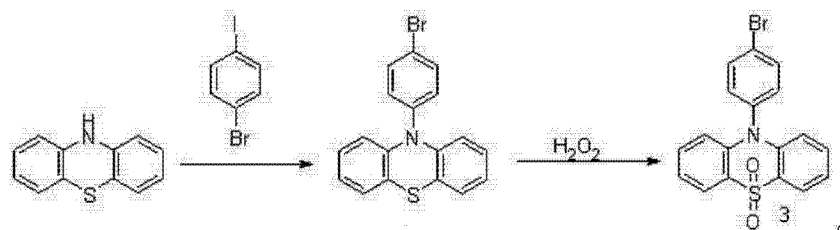
[0047] 实施例 2

[0048] 具有结构式 3 的中间体的制备:

[0049] 于 100ml 三口烧瓶中加入吩噻嗪 3.98g (20mmol) 和 6.26g 对溴碘苯 (22mmol, 1.1equ) 以及 1.27g 碘化亚铜, 加入溶剂氮氮二甲基甲酰胺 100ml, 在加热至 200℃ 反应 24 小时, 反应完成, 降温, 用二氯甲烷萃取, 通过柱层析的方法得到 2.47g 产物, 产率 35%, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{BrNS}$ $m/z = 352.99$ 。理论值: 352.99 (100.0%), 354.99 (99.3%), 353.99 (20.4%), 355.99 (20.0%), 354.98 (4.5%), 356.98 (4.4%), 356.99 (2.1%), 355.98 (1.2%); 元素分析: C, 61.03%; H, 3.41%; Br, 22.55%; N, 3.95%; S, 9.05%。

[0050] 取上述产物 12.0g 加入到 50ml 二氯甲烷, 25ml 醋酸中, 加入双氧水 2.0ml, 80℃ 反应过夜, 反应完成, 降温, 用二氯甲烷萃取, 通过柱层析的方法得到中间体 32.12g, 产率 98%, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{BrNO}_2\text{S}$ $m/z = 384.98$ 。理论值: 384.98 (100.0%), 386.98 (99.7%), 385.98 (20.5%), 387.98 (20.1%), 386.97 (4.5%), 388.97 (4.4%), 388.98 (2.5%), 387.97 (1.2%); 元素分析: C, 55.97%; H, 3.13%; Br, 20.69%; N, 3.63%; O, 8.28%; S, 8.30%。该制备反应方程式如下:

[0051]



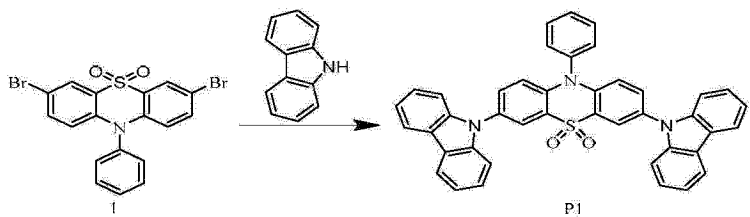
[0052] 实施例 3

[0053] 具有结构式 P1 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备:

[0054] 在氮气气氛下, 往 100ml 烧瓶中加入实施例 1 得到的具有结构式 1 的中间体 (0.93g, 2mmol), 15ml N,N-二甲基丙烯基脒, 碘化亚铜 (0.20g) 碳酸钾 (0.700g) 咔唑 (0.701g, 1.05equ), 18-冠-6 (0.20g), 通氮气 5min, 160℃ 温度下反应 24h, 反应完成, 然后二氯甲烷萃取, 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, 用石油醚: 二氯甲烷 = 2:1 (体积比) 过柱, 得到白色固体 0.71g, 产率 56%, 分子式: $\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$, $m/z = 637.18$ 。理论值: 637.18 (100.0%), 638.19 (45.8%),

639.19(11.0%), 639.18(5.0%), 640.18(2.1%), 638.18(1.9%), 640.19(1.8%); 元素分析: C, 79.10%; H, 4.27%; N, 6.59%; O, 5.02%; S, 5.03%。其反应方程式如下:

[0055]

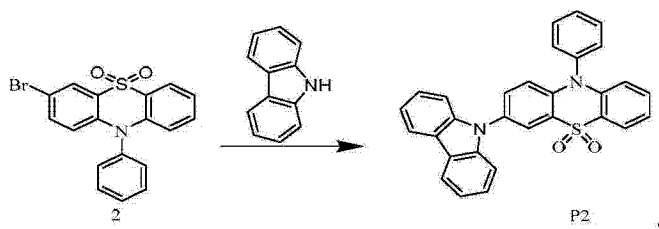


[0056] 实施例 4

[0057] 具有结构式 P2 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备:

[0058] 与实施例 3 相比,不同之处在于将结构式 1 的中间体换成等当量的结构式 2 的中间体,咔唑当量减半,其他原料和步骤均于实施例 3 相同,得到白色固体 0.50g,产率 54%,分子式: $C_{30}H_{20}N_2O_2S$, $m/z = 472.12$ 。理论值: 472.12(100.0%), 473.13(32.8%), 474.13(5.9%), 474.12(4.8%), 473.12(1.5%), 475.12(1.5%); 元素分析: C, 76.25%; H, 4.27%; N, 5.93%; O, 6.77%; S, 6.79%。反应方程式如下:

[0059]

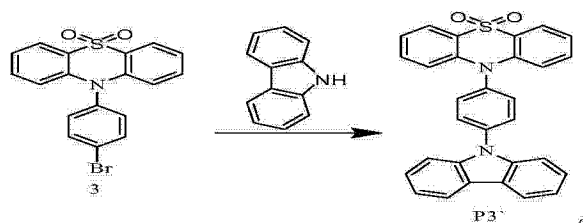


[0060] 实施例 5

[0061] 具有结构式 P3 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备:

[0062] 与实施例 3 相比,不同之处在于将结构式 1 的中间体换成等当量的结构式 3 的中间体,咔唑当量减半,其他原料和步骤均于实施例 3 相同,得到白色固体 0.5g,产率 53.1%, 1H NMR(600MHz, $CDCl_3$) δ 8.26-8.17(m, 4H), 7.95(d, 2H), 7.65(d, 2H), 7.61(d, 2H), 7.50(t, 4H), 7.37(t, 2H), 7.32(t, 2H), 6.80(d, 2H)。质谱(m/z)计算为 $C_{30}H_{20}N_2O_2S$: 472.1279, 激光解离飞行质谱实测: 473.1318。反应方程式如下:

[0063]



[0064] 所得产物 P3 在甲苯溶液中的吸收光谱如图 1 所示;在甲苯溶液中的发射光谱如图 2 所示。

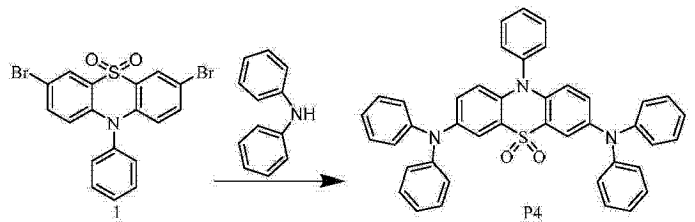
[0065] 实施例 6

[0066] 具有结构式 P4 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备:

[0067] 在氮气保护下,向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯,0.93g 结构式 1 的中间体 (2mmol),

0.66g 二苯胺 (4mmol), 在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠, 再加入 20mg $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (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。得白色固体产物 0.70g, 产率 55%, $\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ $m/z = 641.21$ 。理论值: 641.21(100.0%), 642.22(45.9%), 643.22(11.1%), 643.21(5.0%), 644.21(2.1%), 642.21(1.9%), 644.22(1.9%); 元素分析: C, 78.60%; H, 4.87%; N, 6.55%; O, 4.99%; S, 5.00%。反应方程式如下:

[0068]

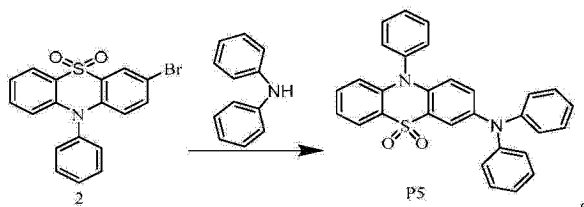


[0069] 实施例 7

[0070] 具有结构式 P5 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备:

[0071] 与实施例 6 相比, 不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 2, 二苯胺当量减半, 其他原料和步骤均同于实施例 6, 得白色固体产物 0.49g, 产率 52%。 $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $m/z = 474.14$ 。理论值: 474.14(100.0%), 475.14(34.1%), 476.14(5.4%), 476.15(5.2%), 477.14(1.5%); 元素分析: C, 75.93%; H, 4.67%; N, 5.90%; O, 6.74%; S, 6.76%。反应方程式如下:

[0072]

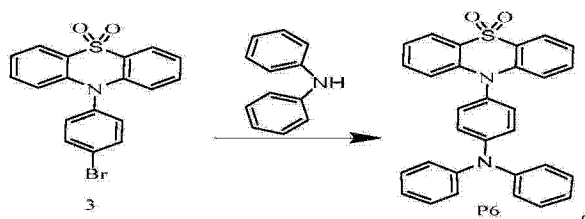


[0073] 实施例 8

[0074] 具有结构式 P6 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备:

[0075] 与实施例 6 相比, 不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3, 二苯胺当量减半, 其他原料和步骤均同于实施例 6, 得白色固体产物 0.58g, 产率 62%。 $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $m/z = 474.14$ 。理论值: 474.14(100.0%), 475.14(34.1%), 476.14(5.4%), 476.15(5.2%), 477.14(1.5%); 元素分析: C, 75.93%; H, 4.67%; N, 5.90%; O, 6.74%; S, 6.76%。反应方程式如下:

[0076]

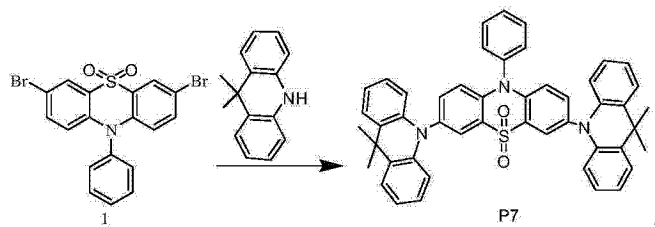


[0077] 实施例 9

[0078] 具有结构式 P7 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0079] 与实施例 6 相比，不同之处在于将二苯胺换成等当量的 9,9-二甲基吡啶，其他原料和步骤均同于实施例 6，得白色固体产物 0.82g，产率 57%。 $C_{48}H_{39}N_3O_2S$ $m/z = 721.28$ 。理论值：721.28(100.0%)，722.28(53.2%)，723.28(14.6%)，723.27(4.5%)，724.28(2.9%)，724.29(2.3%)，722.27(1.1%)；元素分析：C, 79.86%；H, 5.45%；N, 5.82%；O, 4.43%；S, 4.44%。反应方程式如下：

[0080]

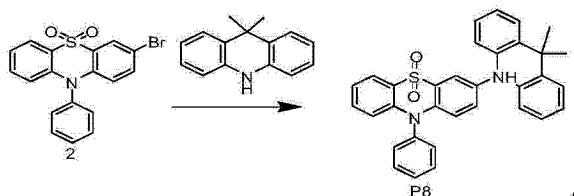


[0081] 实施例 10

[0082] 具有结构式 P8 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0083] 与实施例 9 相比，不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 2；9,9-二甲基吡啶的当量减半，其他原料和步骤均同于实施例 9，得白色固体产物 0.58g，产率 57%。 $C_{33}H_{26}N_2O_2S$ $m/z = 514.17$ 。理论值：514.17(100.0%)，515.17(37.2%)，516.18(6.7%)，516.17(5.1%)，517.17(1.6%)；元素分析：C, 77.02%；H, 5.09%；N, 5.44%；O, 6.22%；S, 6.23%。反应方程式如下：

[0084]

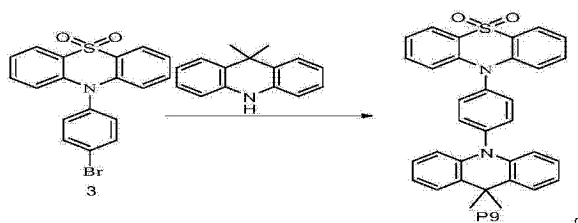


[0085] 实施例 11

[0086] 具有结构式 P9 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0087] 与实施例 9 相比，不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3；9,9-二甲基吡啶的当量减半，其他原料和步骤均同于实施例 9，得白色固体产物 0.49g，产率 48%。 $C_{33}H_{26}N_2O_2S$ $m/z = 514.17$ 。理论值：514.17(100.0%)，515.17(37.2%)，516.18(6.7%)，516.17(5.1%)，517.17(1.6%)；元素分析：C, 77.02%；H, 5.09%；N, 5.44%；O, 6.22%；S, 6.23%。反应方程式如下：

[0088]

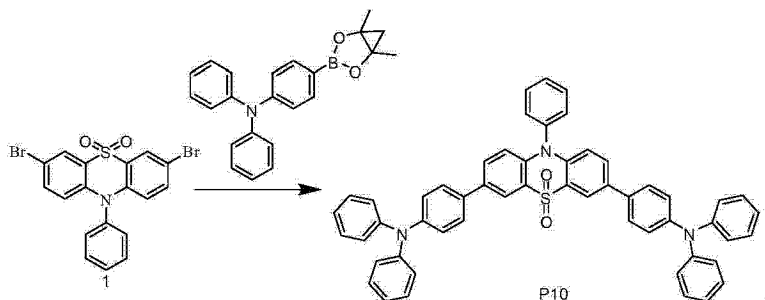


[0089] 实施例 12

[0090] 具有结构式 P10 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0091] 在氮气气氛下，往 250ml 烧瓶中加入甲苯 96ml，乙醇 32ml，2M 的碳酸钾水溶液 16ml，中间体 1 (0.93g, 2mmol)，对位三苯胺硼酸酯 2.32g (1.2equ)，室温搅拌，然后加入三苯基磷钯 100mg 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。分离得白色固体 1.36g，产率 86%。 $C_{54}H_{39}N_3O_2S$ $m/z = 793.28$ 。理论值：793.28 (100.0%)，794.28 (59.7%)，795.28 (18.3%)，795.27 (4.5%)，796.28 (3.2%)，796.29 (3.2%)，794.27 (1.1%)；元素分析：C, 81.69%；H, 4.95%；N, 5.29%；O, 4.03%；S, 4.04%。反应方程式如下：

[0092]

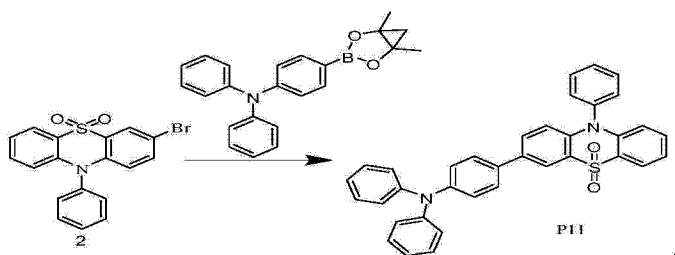


[0093] 实施例 13

[0094] 具有结构式 P11 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0095] 与实施例 12 相比，不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 2，对位三苯胺硼酸酯当量减半，其他原料和步骤均同于实施例 12，得白色固体产物 0.94g，产率 86%。 $C_{36}H_{26}N_2O_2S$ $m/z = 550.17$ 。理论值：550.17 (100.0%)，551.17 (40.5%)，552.18 (7.9%)，552.17 (5.1%)，553.17 (1.8%)，553.18 (1.2%)；元素分析：C, 78.52%；H, 4.76%；N, 5.09%；O, 5.81%；S, 5.82%。反应方程式如下：

[0096]



[0097] 实施例 14

[0098] 具有结构式 P12 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0099] 与实施例 12 相比，不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3，对位三苯胺硼酸酯当量减半，其他原料和步骤均同于实施例 12，得白色固体产物 0.93g，产率 85%。 $C_{36}H_{26}N_2O_2S$ $m/z = 550.17$ 。理论值：550.17 (100.0%)，551.17 (40.5%)，552.18 (7.9%)，552.17 (5.1%)，553.17 (1.8%)，553.18 (1.2%)；元素分析：C, 78.52%；H, 4.76%；N, 5.09%；O, 5.81%；S, 5.82%。

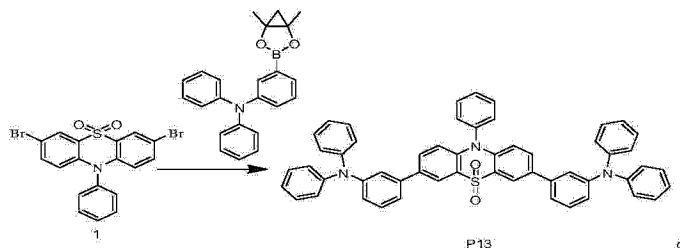
[0100] 实施例 15

[0101] 具有结构式 P13 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0102] 与实施例 12 相比，不同之处在于将对位三苯胺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 12,得白色固体产物 0.91g,产率 83.3%。 $C_{54}H_{39}N_3O_2S$ $m/z = 793.28$ 。理论值:793.28(100.0%),794.28(59.7%),795.28(18.3%),795.27(4.5%),796.28(3.2%),796.29(3.2%),794.27(1.1%);元素分析:C,81.69%;H,4.95%;N,5.29%;O,4.03%;S,4.04%。反应方程式如下:

[0103]

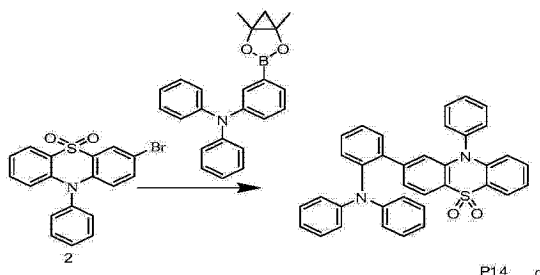


[0104] 实施例 16

[0105] 具有结构式 P14 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备:

[0106] 与实施例 15 相比,不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 2,间位三苯胺硼酸酯当量减半,其他原料和步骤均同于实施例 15,得白色固体产物 0.95g,产率 87%。 $C_{36}H_{26}N_2O_2S$ $m/z = 550.17$ 。理论值:550.17(100.0%),551.17(40.5%),552.18(7.9%),552.17(5.1%),553.17(1.8%),553.18(1.2%);元素分析:C,78.52%;H,4.76%;N,5.09%;O,5.81%;S,5.82%。反应方程式如下:

[0107]



[0108] 实施例 17

[0109] 具有结构式 P15 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备:

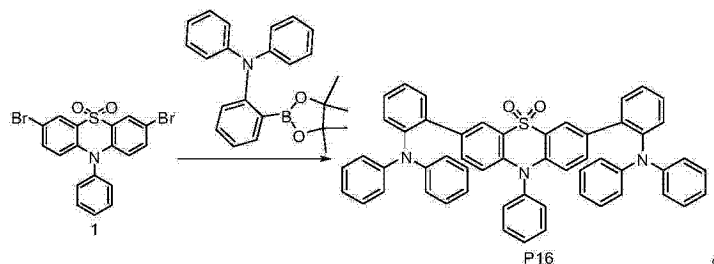
[0110] 与实施例 15 相比,不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3,间位三苯胺硼酸酯当量减半,其他原料和步骤均同于实施例 15,得白色固体产物 0.94g,产率 86%。 $C_{36}H_{26}N_2O_2Sm/z = 550.17$ 。理论值:550.17(100.0%),551.17(40.5%),552.18(7.9%),552.17(5.1%),553.17(1.8%),553.18(1.2%);元素分析:C,78.52%;H,4.76%;N,5.09%;O,5.81%;S,5.82%。

[0111] 实施例 18

[0112] 具有结构式 P16 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备:

[0113] 与实施例 12 相比,不同之处在于将对位三苯胺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 12,得白色固体产物 1.32g,产率 83%。 $C_{54}H_{39}N_3O_2S$ $m/z = 793.28$ 。理论值:793.28(100.0%),794.28(59.7%),795.28(18.3%),795.27(4.5%),796.28(3.2%),796.29(3.2%),794.27(1.1%);元素分析:C,81.69%;H,4.95%;N,5.29%;O,4.03%;S,4.04%。反应方程式如下:

[0114]

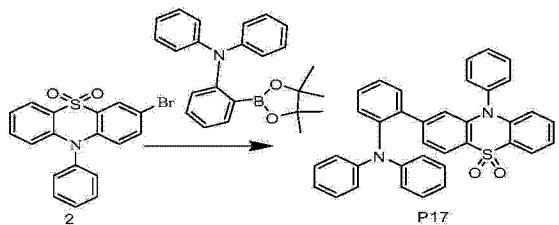


[0115] 实施例 19

[0116] 具有结构式 P17 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0117] 与实施例 18 相比,不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 2,邻位三苯胺硼酸酯当量减半,其他原料和步骤均同于实施例 18,得白色固体产物 0.96g,产率 87%。 $C_{36}H_{26}N_2O_2Sm/z = 550.17$ 。理论值:550.17(100.0%),551.17(40.5%),552.18(7.9%),552.17(5.1%),553.17(1.8%),553.18(1.2%);元素分析:C,78.52%;H,4.76%;N,5.09%;O,5.81%;S,5.82%。反应方程式如下：

[0118]

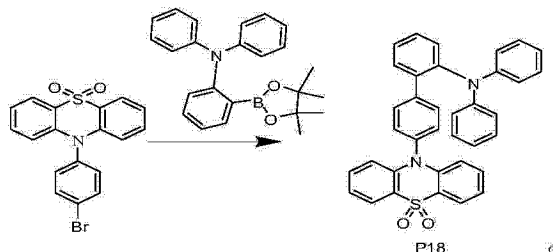


[0119] 实施例 20

[0120] 具有结构式 P18 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0121] 与实施例 18 相比,不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3,邻位三苯胺硼酸酯当量减半,其他原料和步骤均同于实施例 18,得白色固体产物 0.93g,产率 85%。 $C_{36}H_{26}N_2O_2Sm/z = 550.17$ 。理论值:550.17(100.0%),551.17(40.5%),552.18(7.9%),552.17(5.1%),553.17(1.8%),553.18(1.2%);元素分析:C,78.52%;H,4.76%;N,5.09%;O,5.81%;S,5.82%。反应方程式如下：

[0122]



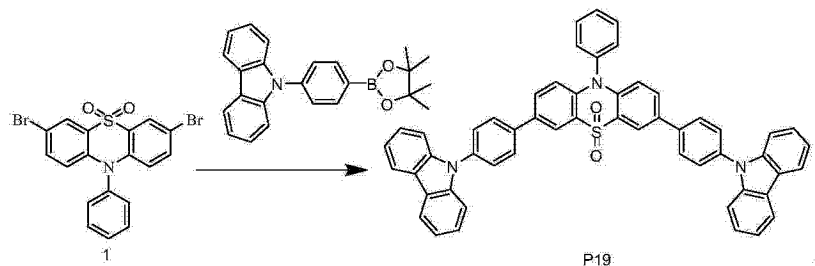
[0123] 实施例 21

[0124] 具有结构式 P19 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0125] 在氮气气氛下,往 250ml 烧瓶中加入甲苯 96ml,乙醇 32ml,2M 的碳酸钾水溶液 16ml,中间体 1(0.69g,1.5mmol),对位苯基咔唑硼酸酯 1.545g(1.2equ),室温搅拌,然后加入三苯基磷钼 100mg 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。分离得白色固体 1.32g, 产率 84%。 $C_{54}H_{35}N_3O_2S$ $m/z = 789.24$ 理论值: 789.24(100.0%), 790.25(58.9%), 791.25(18.6%), 791.24(4.5%), 792.26(3.2%), 792.24(2.7%), 790.24(1.9%) 元素分析: C, 82.10%; H, 4.47%; N, 5.32%; O, 4.05%; S, 4.06%。反应方程式如下:

[0126]

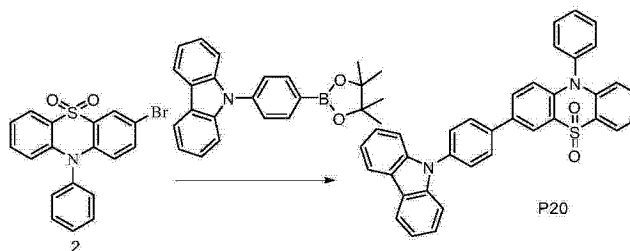


[0127] 实施例 22

[0128] 具有结构式 P20 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备:

[0129] 与实施例 21 相比, 不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 2, 对位苯基咪唑硼酸酯的量减半, 其他原料和步骤均同于实施例 21, 得白色固体产物 0.7g, 产率 84.9%。 $C_{36}H_{24}N_2O_2S$ $m/z = 548.16$ 。理论值: 548.16(100.0%), 549.16(40.1%), 550.16(8.4%), 550.15(4.5%), 551.15(1.8%); 元素分析: C, 78.81%; H, 4.41%; N, 5.11%; O, 5.83%; S, 5.84%。反应方程式如下:

[0130]

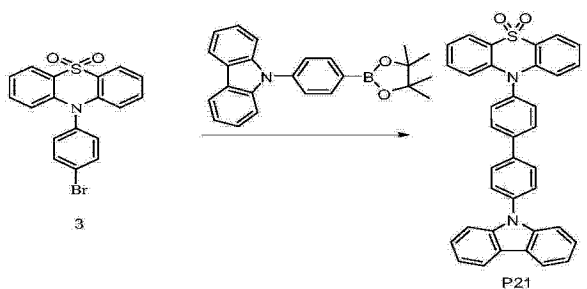


[0131] 实施例 23

[0132] 具有结构式 P21 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备:

[0133] 与实施例 21 相比, 不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3, 对位苯基咪唑硼酸酯的量减半, 其他原料和步骤均同于实施例 21, 得白色固体产物 0.95g, 产率 87%。 $C_{36}H_{24}N_2O_2S$ $m/z = 548.16$ 。理论值: 548.16(100.0%), 549.16(40.1%), 550.16(8.4%), 550.15(4.5%), 551.15(1.8%); 元素分析: C, 78.81%; H, 4.41%; N, 5.11%; O, 5.83%; S, 5.84%。反应方程式如下:

[0134]

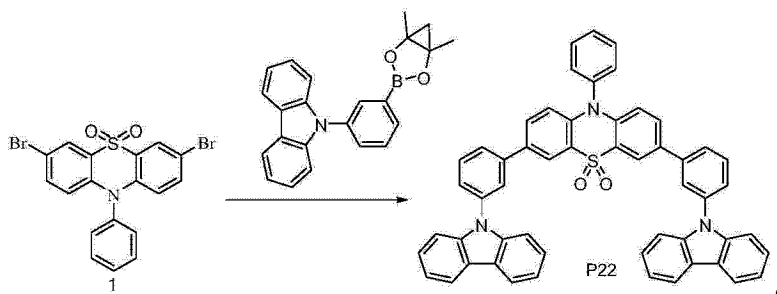


[0135] 实施例 24

[0136] 具有结构式 P22 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0137] 与实施例 21 相比,不同之处在于将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,得白色固体产物 0.7g,产率 84.9%。 $C_{54}H_{35}N_3O_2Sm/z = 789.24$ 。理论值:789.24(100.0%),790.25(58.9%),791.25(18.6%),791.24(4.5%),792.26(3.2%),792.24(2.7%),790.24(1.9%);元素分析:C,82.10%;H,4.47%;N,5.32%;O,4.05%;S,4.06%。反应方程式如下：

[0138]

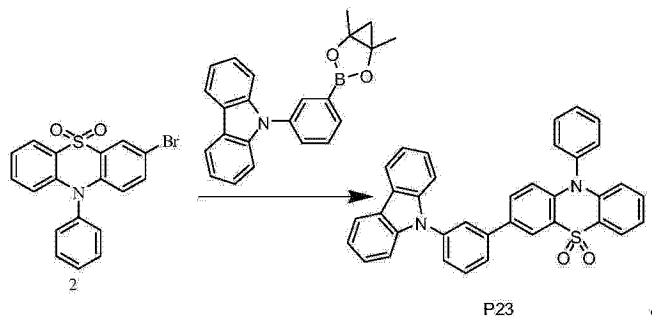


[0139] 实施例 25

[0140] 具有结构式 P23 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0141] 与实施例 24 相比,不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 2,间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 24,得白色固体产物 0.84g,产率 77%。 $C_{36}H_{24}N_2O_2S m/z = 548.16$ 。理论值:548.16(100.0%),549.16(40.1%),550.16(8.4%),550.15(4.5%),551.15(1.8%);元素分析:C,78.81%;H,4.41%;N,5.11%;O,5.83%;S,5.84%。反应方程式如下：

[0142]

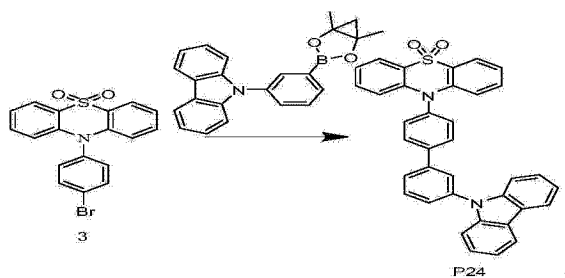


[0143] 实施例 26

[0144] 具有结构式 P24 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0145] 与实施例 24 相比,不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3,间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 24,得白色固体产物 0.57g,产率 57%。 $C_{36}H_{24}N_2O_2S m/z = 548.16$ 。理论值:548.16(100.0%),549.16(40.1%),550.16(8.4%),550.15(4.5%),551.15(1.8%);元素分析:C,78.81%;H,4.41%;N,5.11%;O,5.83%;S,5.84%。反应方程式如下：

[0146]

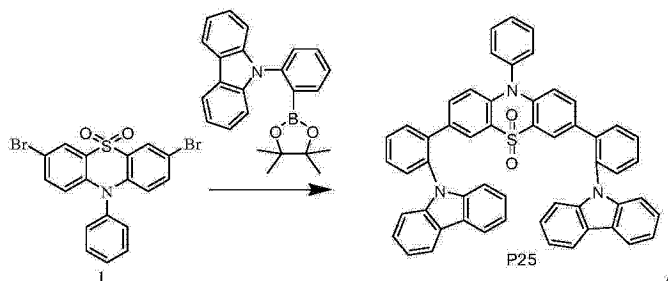


[0147] 实施例 27

[0148] 具有结构式 P25 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0149] 与实施例 21 相比，不同之处在于将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，得白色固体产物 1.2g，产率 76%。
 $C_{54}H_{35}N_3O_2S$ $m/z = 789.24$ 。理论值：789.24(100.0%)，790.25(58.9%)，791.25(18.6%)，791.24(4.5%)，792.26(3.2%)，792.24(2.7%)，790.24(1.9%)；元素分析：C, 82.10%；H, 4.47%；N, 5.32%；O, 4.05%；S, 4.06%。反应方程式如下：

[0150]

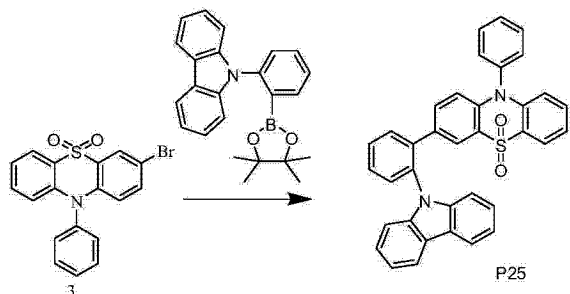


[0151] 实施例 28

[0152] 具有结构式 P26 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0153] 与实施例 27 相比，不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 2，邻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 27，得白色固体产物 0.85g，产率 78%。
 $C_{36}H_{24}N_2O_2S$ $m/z = 548.16$ 。理论值：548.16(100.0%)，549.16(40.1%)，550.16(8.4%)，550.15(4.5%)，551.15(1.8%)；元素分析：C, 78.81%；H, 4.41%；N, 5.11%；O, 5.83%；S, 5.84%。反应方程式如下：

[0154]



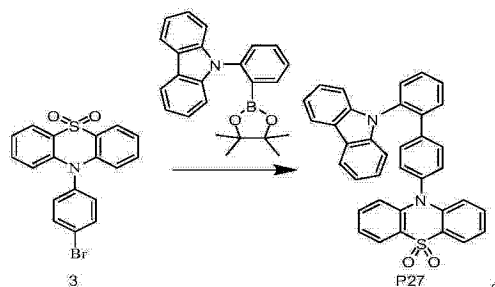
[0155] 实施例 29

[0156] 具有结构式 P27 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0157] 与实施例 27 相比，不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3，邻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 27，得白色固体产物 0.75g，产率 68%。

$C_{36}H_{24}N_2O_2S$ $m/z = 548.16$ 。理论值:548.16(100.0%),549.16(40.1%),550.16(8.4%),550.15(4.5%),551.15(1.8%);元素分析:C,78.81%;H,4.41%;N,5.11%;O,5.83%;S,5.84%。反应方程式如下:

[0158]

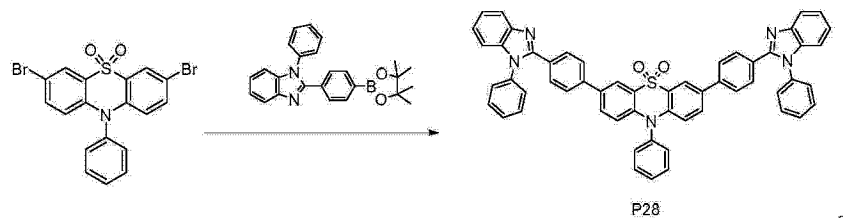


[0159] 实施例 30

[0160] 具有结构式 P28 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备:

[0161] 在氮气气氛下,往 250ml 烧瓶中加入甲苯 96ml,乙醇 32ml,2M 的碳酸钾水溶液 16ml,1 (0.93g,2mmol),1-苯基苯并咪唑苯硼酸酯 1.71g(1.2equ),室温搅拌,然后加入三苯基磷钯催化剂 100mg,96℃回流 24 小时。冷却至室温,二氯甲烷萃取,无水硫酸镁干燥,分离得白色固体 1.3g,产率 78%。 $C_{56}H_{37}N_5O_2S$ $m/z = 843.27$ 。理论值:843.27(100.0%),844.27(61.9%),845.27(20.1%),845.26(4.5%),846.28(3.6%),846.27(3.5%),844.26(1.8%);元素分析:C,79.69%;H,4.42%;N,8.30%;O,3.79%;S,3.80%。反应方程式如下:

[0162]

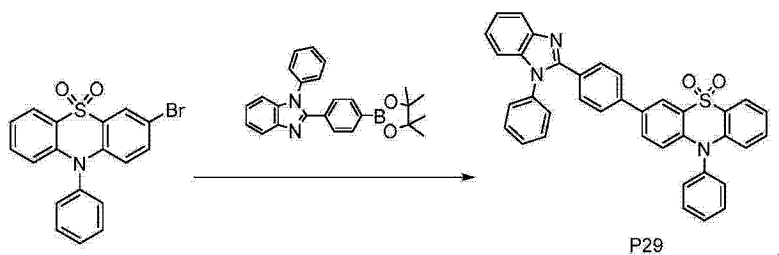


[0163] 实施例 31

[0164] 具有结构式 P29 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备:

[0165] 与实施例 30 相比,不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 2,1-苯基苯并咪唑苯硼酸酯的当量减半,其他原料和步骤均同于实施例 30,得白色固体产物 0.94g,产率 82%。 $C_{37}H_{25}N_3O_2S$ $m/z = 575.17$ 。理论值:575.17(100.0%),576.17(41.2%),577.17(9.0%),577.16(4.5%),578.17(2.2%),576.16(1.1%),578.18(1.0%);元素分析:C,77.20%;H,4.38%;N,7.30%;O,5.56%;S,5.57%。反应方程式如下:

[0166]

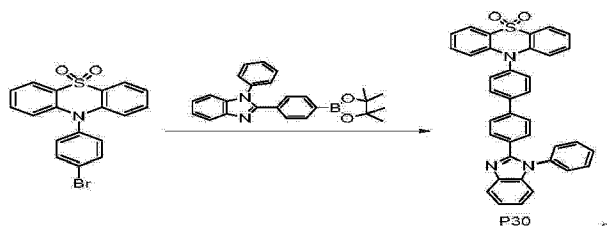


[0167] 实施例 32

[0168] 具有结构式 P30 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0169] 与实施例 30 相比,不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3,1- 苯基菲并咪唑苯硼酸酯的当量减半,其他原料和步骤均同于实施例 30,得白色固体产物 0.89g,产率 78 %。 $C_{37}H_{25}N_3O_2S$ $m/z = 575.17$ 。理论值:575.17(100.0 %),576.17(41.2 %),577.17(9.0 %),577.16(4.5 %),578.17(2.2 %),576.16(1.1 %),578.18(1.0 %);元素分析:C,77.20%;H,4.38%;N,7.30%;O,5.56%;S,5.57%。反应方程式如下：

[0170]

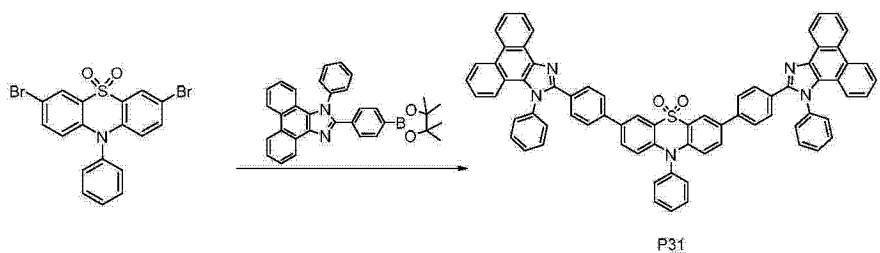


[0171] 实施例 33

[0172] 具有结构式 P31 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0173] 在氮气气氛下,往 250ml 烧瓶中加入甲苯 96ml,乙醇 32ml,2M 的碳酸钾水溶液 16ml,1 (0.93g,2mmol),1- 苯基菲并咪唑苯硼酸酯 1.58g(1equ),室温搅拌,然后加入三苯基磷钼 100mg 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,分离得白色固体 1.79g,产率 86%。 $C_{72}H_{45}N_5O_2S$ $m/z = 1043.33$ 。理论值:1043.33(100.0 %),1044.33(80.6 %),1045.34(30.4 %),1046.34(8.3 %),1045.33(7.0 %),1046.33(4.1 %),1047.34(1.7 %),1047.33(1.5 %);元素分析:C,82.81%;H,4.34%;N,6.71%;O,3.06%;S,3.07%。反应方程式如下：

[0174]

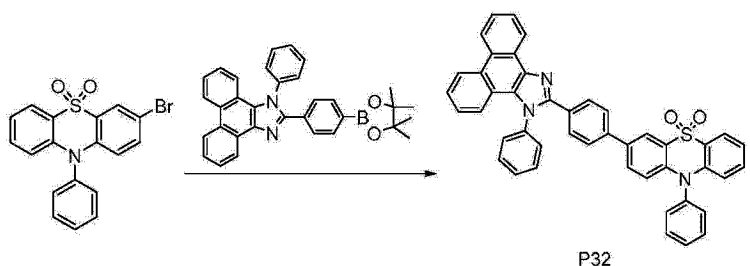


[0175] 实施例 34

[0176] 具有结构式 P32 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0177] 与实施例 33 相比,不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 2,1- 苯基菲并咪唑苯硼酸酯的当量减半,其他原料和步骤均同于实施例 33,得白色固体产物 0.99g,产率 74.2 %。 $C_{45}H_{29}N_3O_2S$ $m/z = 675.20$ 。理论值:675.20(100.0 %),676.20(51.0 %),677.20(12.9 %),677.19(4.5 %),678.20(2.5 %),678.21(2.0 %);元素分析:C,79.98%;H,4.33%;N,6.22%;O,4.73%;S,4.74%。反应方程式如下：

[0178]



[0179] 实施例 35

[0180] 具有结构式 P33 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

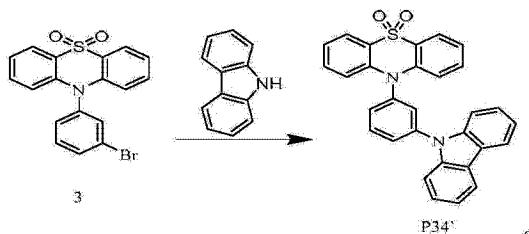
[0181] 与实施例 33 相比，不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3，1- 苯基菲并咪唑苯硼酸酯的量减半，其他原料和步骤均同于实施例 33，得白色固体产物 0.82g，产率 61%。 $C_{45}H_{29}N_3O_2S$ $m/z = 675.20$ 。理论值：675.20(100.0%)，676.20(51.0%)，677.20(12.9%)，677.19(4.5%)，678.20(2.5%)，678.21(2.0%)；元素分析：C, 79.98%；H, 4.33%；N, 6.22%；O, 4.73%；S, 4.74%。

[0182] 实施例 36

[0183] 具有结构式 P34 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0184] 与实施例 3 相比，不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3，咪唑当量减半，其他原料和步骤均同于实施例 3，得到白色固体 0.49g，产率 52.8%。 1H NMR(600MHz, $CDCl_3$) δ 8.20(dd, $J = 7.9, 1.3$ Hz, 2H), 8.15(d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.94(ddd, $J = 11.3, 8.5, 4.9$ Hz, 2H), 7.68(s, 1H), 7.53 - 7.47(m, 5H), 7.46 - 7.40(m, 2H), 7.34 - 7.28(m, 4H), 6.82(d, $J = 8.6$ Hz, 2H)。[M⁺]、MS(m/z) 计算值为 $C_{30}H_{21}O_2N_2S$:472.1279，激光解离飞行质谱实测：473.1313。反应方程式如下：

[0185]



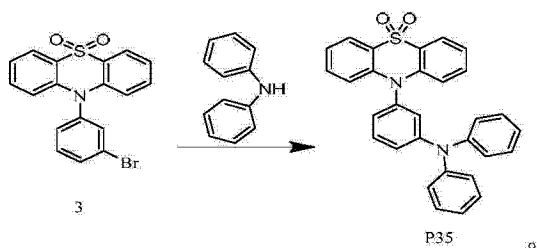
[0186] 所得产物 P34 在甲苯溶液中的吸收光谱如图 1 所示；在甲苯溶液中的发射光谱如图 6 所示。

[0187] 实施例 37

[0188] 具有结构式 P35 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0189] 与实施例 6 相比，不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3，二苯胺当量减半，其他原料和步骤均同于实施例 6，得白色固体产物 0.58g，产率 62%。 $C_{30}H_{22}N_2O_2S$ $m/z = 474.14$ 。理论值：474.14(100.0%)，475.14(34.1%)，476.14(5.4%)，476.15(5.2%)，477.14(1.5%)；元素分析：C, 75.93%；H, 4.67%；N, 5.90%；O, 6.74%；S, 6.76%。反应方程式如下：

[0190]

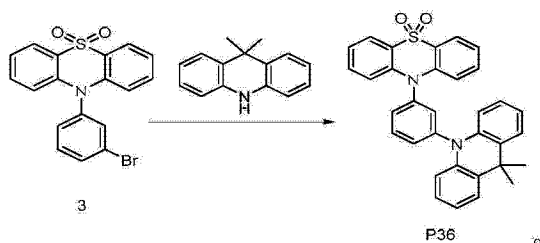


[0191] 实施例 38

[0192] 具有结构式 P36 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0193] 与实施例 37 相比，不同之处在于将二苯胺换成换成等当量的 9,9-二甲基吖啶，其他原料和步骤均同于实施例 37，得白色固体产物 0.48g，产率 47%。 $C_{33}H_{26}N_2O_2S$ $m/z = 514.17$ 。理论值：514.17(100.0%)，515.17(37.2%)，516.18(6.7%)，516.17(5.1%)，517.17(1.6%)；元素分析：C, 77.02%；H, 5.09%；N, 5.44%；O, 6.22%；S, 6.23%。反应方程式如下：

[0194]

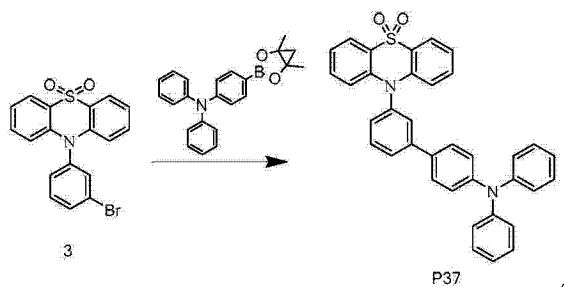


[0195] 实施例 39

[0196] 具有结构式 P37 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0197] 与实施例 12 相比，不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3，三苯胺硼酸酯当量减半，其他原料和步骤均同于实施例 12，得白色固体产物 0.93g，产率 85%。 $C_{36}H_{26}N_2O_2Sm/z = 550.17$ 。理论值：550.17(100.0%)，551.17(40.5%)，552.18(7.9%)，552.17(5.1%)，553.17(1.8%)，553.18(1.2%)；元素分析：C, 78.52%；H, 4.76%；N, 5.09%；O, 5.81%；S, 5.82%。反应方程式如下：

[0198]



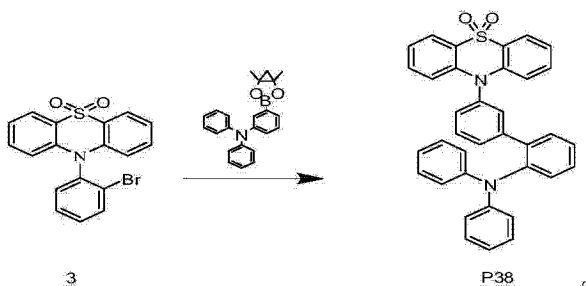
[0199] 实施例 40

[0200] 具有结构式 P38 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0201] 与实施例 15 相比，不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3，间位三苯胺硼酸酯当量减半，其他原料和步骤均同于实施例 15，得白色固体产物 0.93g，产率 85%。 $C_{36}H_{26}N_2O_2Sm/z = 550.17$ 。理论值：550.17(100.0%)，551.17(40.5%)，552.18(7.9%)，552.17(5.1%)，553.17(1.8%)，553.18(1.2%)；元素分析：C, 78.52%；H, 4.76%；N,

5.09% ;O, 5.81% ;S, 5.82%。反应方程式如下：

[0202]



[0203] 实施例 41

[0204] 具有结构式 P39 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

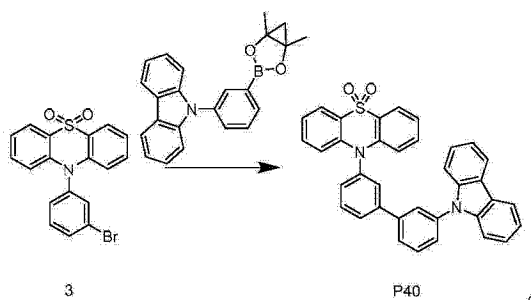
[0205] 与实施例 21 相比，不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3，对位苯基咪唑硼酸酯的量减半，其他原料和步骤均同于实施例 21，得白色固体产物 0.8g，产率 77%。
 $C_{36}H_{24}N_2O_2S$ $m/z = 548.16$ 。理论值：548.16(100.0%)，549.16(40.1%)，550.16(8.4%)，550.15(4.5%)，551.15(1.8%)；元素分析：C, 78.81%；H, 4.41%；N, 5.11%；O, 5.83%；S, 5.84%。

[0206] 实施例 42

[0207] 具有结构式 P40 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0208] 与实施例 24 相比，不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3，间位苯基咪唑硼酸酯的当量减半，其他原料和步骤均同于实施例 24，得白色固体产物 0.57g，产率 57%。
 $C_{36}H_{24}N_2O_2S$ $m/z = 548.16$ 。理论值：548.16(100.0%)，549.16(40.1%)，550.16(8.4%)，550.15(4.5%)，551.15(1.8%)；元素分析：C, 78.81%；H, 4.41%；N, 5.11%；O, 5.83%；S, 5.84%。反应方程式如下：

[0209]

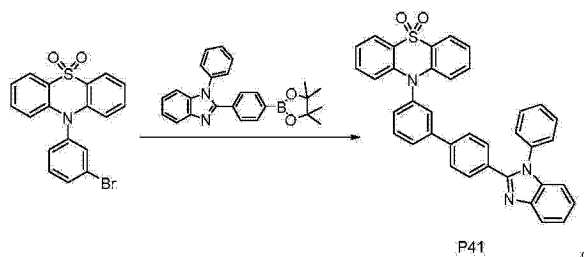


[0210] 实施例 43

[0211] 具有结构式 P41 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料的制备：

[0212] 与实施例 33 相比，不同之处在于将中间体 1 换成等当量的中间体 3，1-苯基苯并咪唑苯硼酸酯的当量减半，其他原料和步骤均同于实施例 33，得白色固体产物 0.88g，产率 77%。
 $C_{37}H_{25}N_3O_2S$ $m/z = 575.17$ 。理论值：575.17(100.0%)，576.17(41.2%)，577.17(9.0%)，577.16(4.5%)，578.17(2.2%)，576.16(1.1%)，578.18(1.0%)；元素分析：C, 77.20%；H, 4.38%；N, 7.30%；O, 5.56%；S, 5.57%。反应方程式如下：

[0213]



[0214] 实施例 44

[0215] 本实施例制备一种由实施例 5 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料 P3 作为发光层的有机电致发光器件,具体层叠结构如下:

[0216] ITO/HAT-CN(5nm)/NPB(30nm)/TAPC(40nm)/P3 材料(10nm)/TPBi(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。ITO 为阳极,HAT-CN 作为空穴注入层,其作为 p 掺杂以降低空穴注入势垒,NPB 和 TAPC 作为空穴传输层,P3 材料作为发光层,TPBi 作为电子传输层,LiF 作为电子注入层,Al 作为阴极。

[0217] 该有机电致发光器件制备方法如下: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 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$ 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。

[0218] 本实施例的有机电致发光器件的电流密度-电压-亮度关系曲线图、流明效率-亮度-功率效率关系曲线图和发光光谱图分别如图 3、图 4 和图 5 所示。

[0219] 实施例 45

[0220] 本实施例制备一种由实施例 36 的基于苯代吩噻嗪单元的有机小分子发光材料 P34 作为发光层主体材料的有机电致发光器件,具体层叠结构如下:

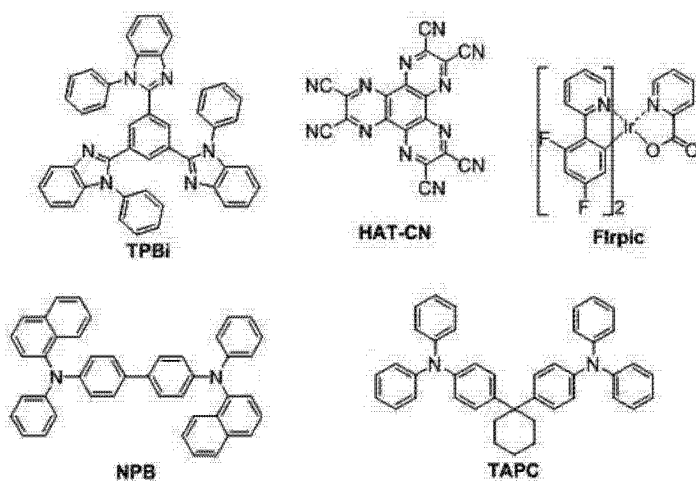
[0221] ITO/HAT-CN(5nm)/NPB(30nm)/TAPC(40nm)/P34:FIrpic 12wt%(10nm)/TPBi(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。其中 P34:FIrpic 12wt% 表示 FIrpic 在 P34 中掺杂的质量百分数为 12% 所构成的发光层。

[0222] 该有机电致发光器件制备方法如下: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 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$ Pa,然后在上述阳极膜上依次蒸镀各层材料,其中 P34:FIrpic 12wt% 蒸镀时,将 P34 和 FIrpic 分别放置在两个蒸镀源中,通过合适的蒸镀速率来控制材料的混合比例。得到本实施例的有机电致发光器件。

[0223] 本实施例的有机电致发光器件的电流密度-电压-亮度关系曲线图、流明效率-亮度-功率效率关系曲线图和发光光谱图分别如图 7、图 8 和图 9 所示。

[0224] 实施例 44 和实施例 45 中所述的 TPBi、HAT-CN、FIrpic、NPB 和 TAPC 的分子结构式分别如下所示:

[0225]



[0226] 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,其它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。

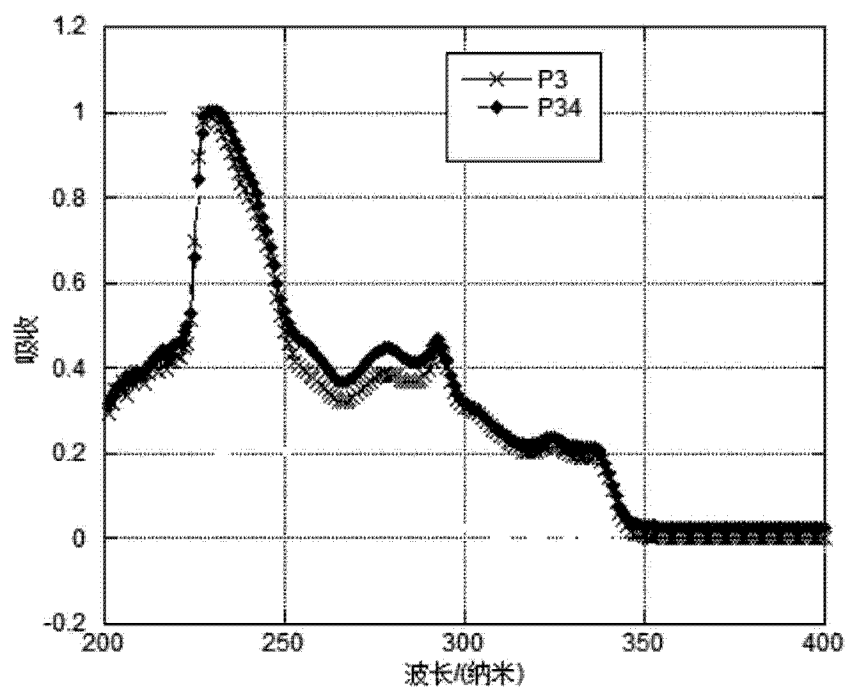


图 1

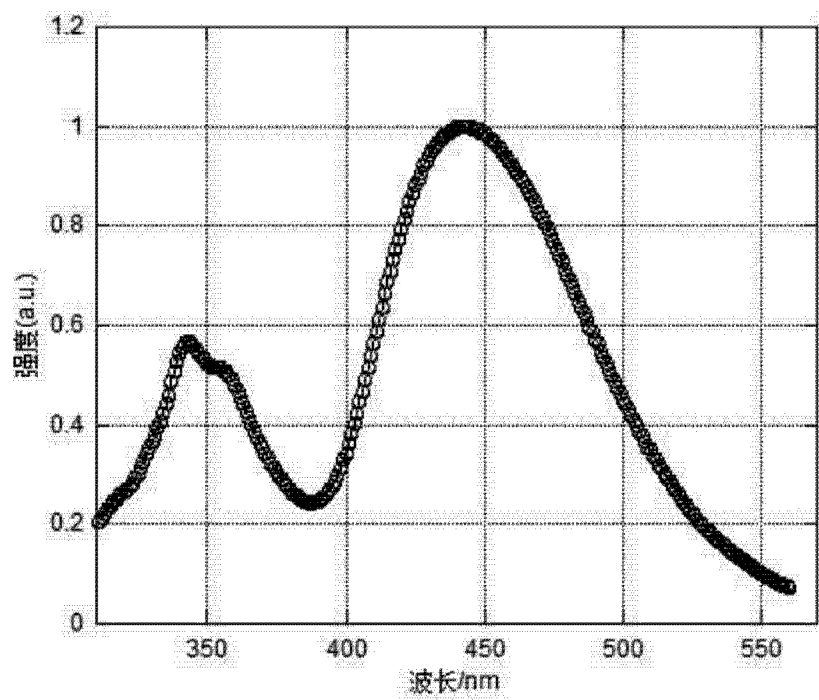


图 2

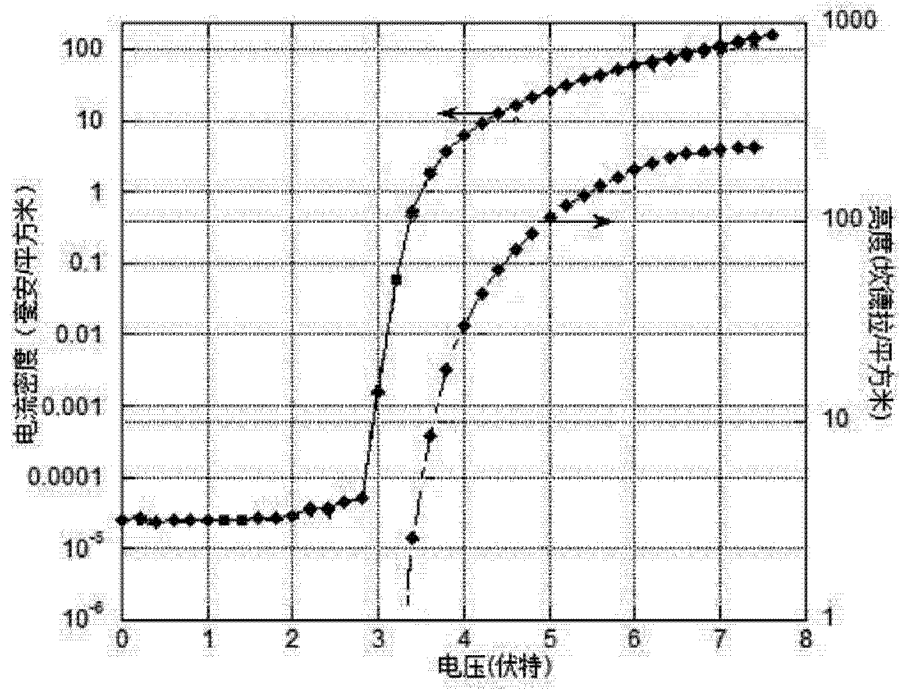


图 3

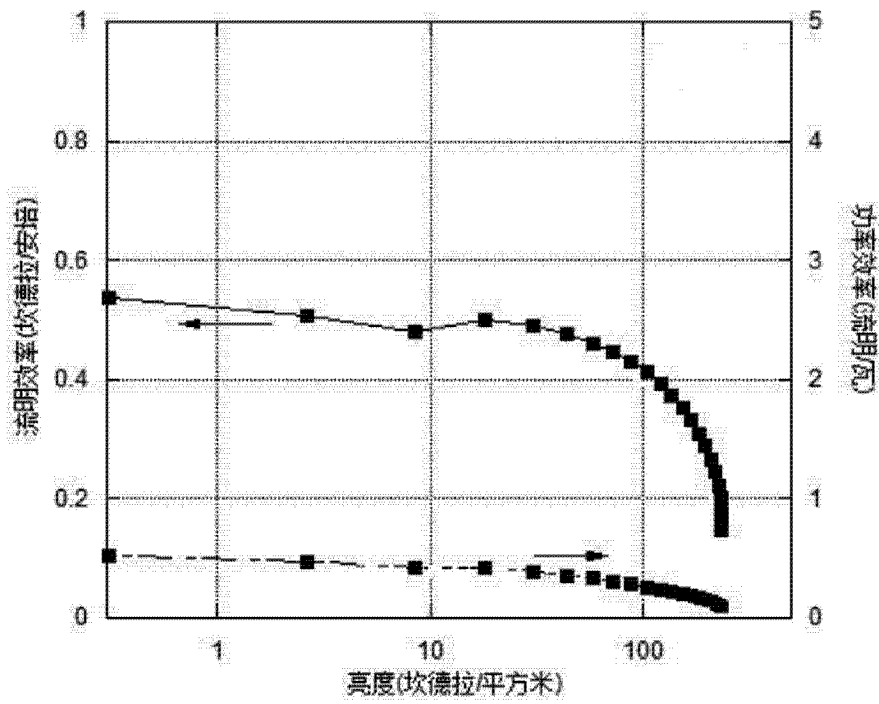


图 4

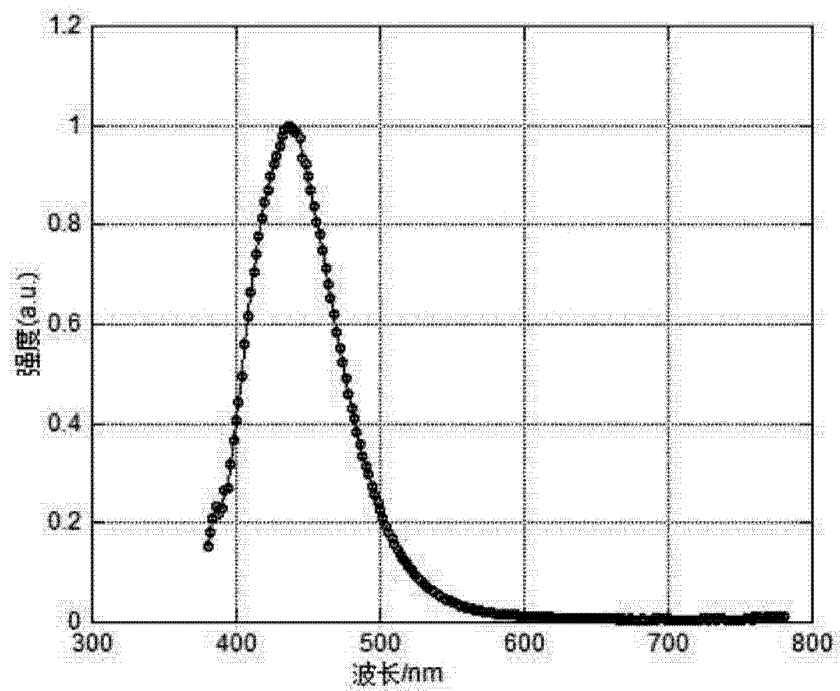


图 5

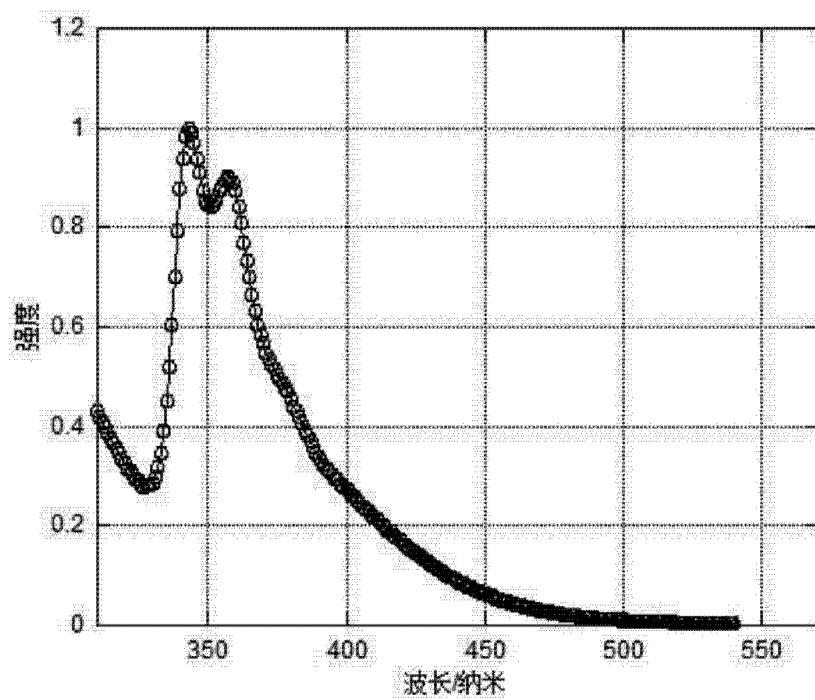


图 6

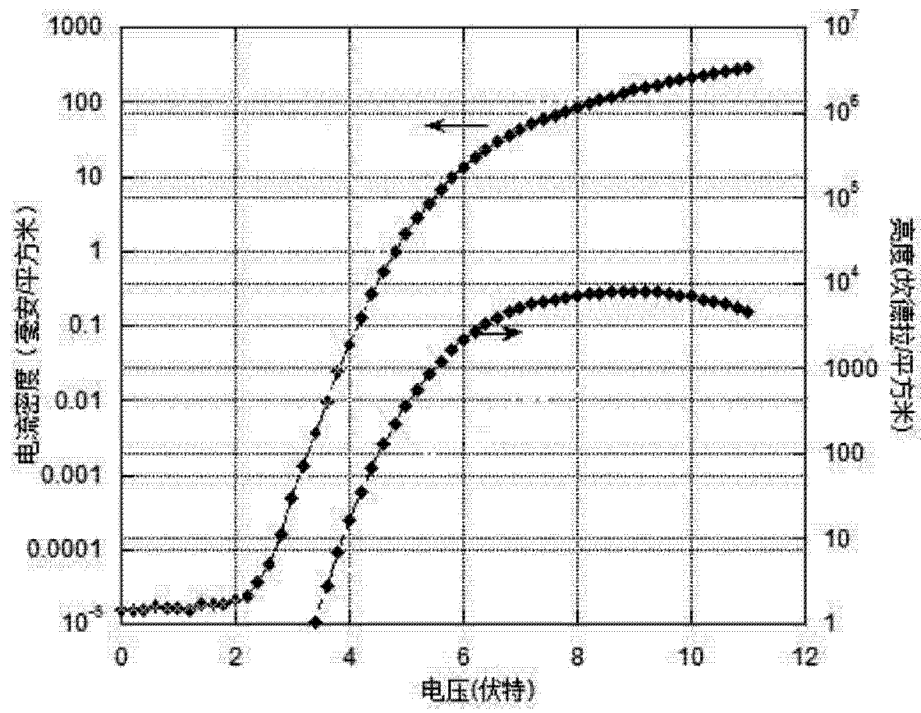


图 7

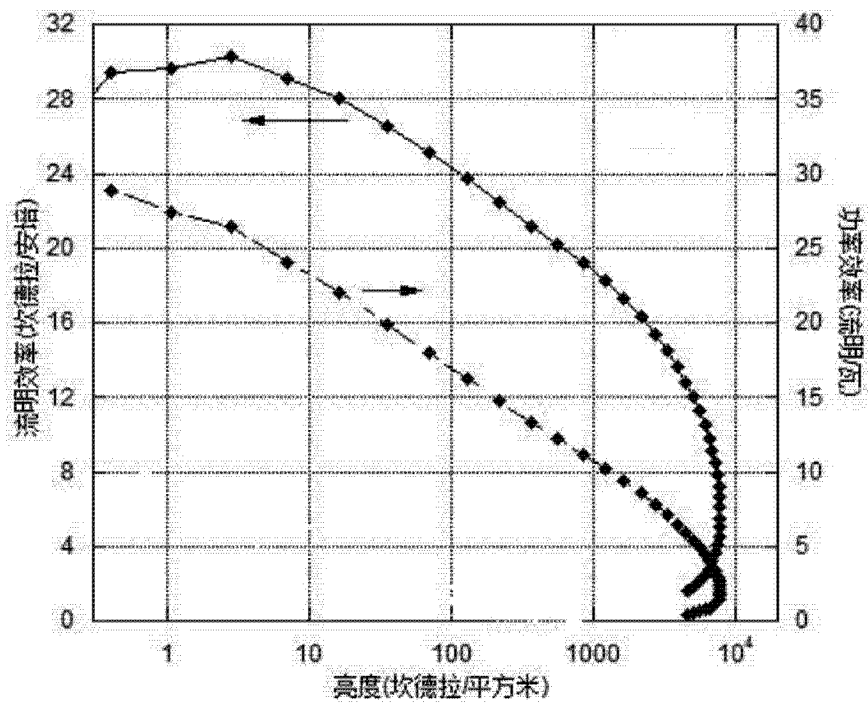


图 8

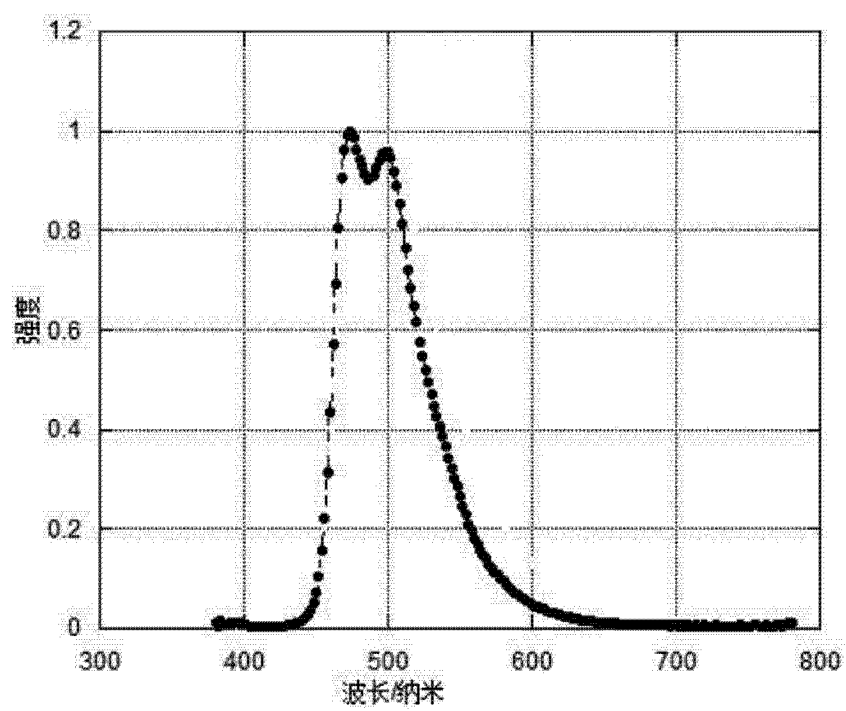


图 9

专利名称(译)	一种基于苯代吩噻嗪单元的发光材料及其中间体以及由该发光材料制备的有机光电器件		
公开(公告)号	CN104293349A	公开(公告)日	2015-01-21
申请号	CN201410418081.7	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 蔡欣佚 谢高瞻 刘欣 彭俊彪 曹镛		
发明人	苏仕健 李云川 蔡欣佚 谢高瞻 刘欣 彭俊彪 曹镛		
IPC分类号	C09K11/06 C07D417/14 C07D417/04 C07D417/10 C07D279/34 H01L51/50 H01L51/54		
代理人(译)	张燕玲		
其他公开文献	CN104293349B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于光电材料技术领域，具体涉及一种基于苯代吩噻嗪单元的发光材料及其中间体以及由该发光材料制备的有机光电器件。所述的发光材料以吩噻嗪作为最初的反应原料，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；具有很高的分解温度和比较低的升华温度，容易升华得到高纯度的发光材料；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。

