(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2014 年 5 月 22 日 (22.05.2014)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2014/075382 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 409/14 (2006.01) *C07D 333/62* (2006.01)
C07D 333/58 (2006.01) *C07D 333/66* (2006.01)
C07D 333/74 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
C07D 333/76 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2013/001190

(22) 国际申请日: 2013 年 9 月 30 日 (30.09.2013)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201210375135.7 2012 年 9 月 29 日 (29.09.2012) CN

(71) 申请人: **昆山维信诺显示技术有限公司 (KUNSHAN VISIONOX DISPLAY CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国江苏省昆山市高新技术产业区晨丰路 188 号, Jiangsu 215300 (CN)。 **清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。 **北京维信诺科技有限公司 (BEIJING VISIONOX TECHNOLOGY CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区上地东路 1 号院环洋大厦一层, Beijing 100085 (CN)。 **北京鼎材科技有限公司 (BEIJING DINGCAI TECHNOLOGY CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区西小口路 66 号中关村东升科技园北领地 D 区 2 号楼 3 层, Beijing 100192 (CN)。

(72) 发明人: **邱勇 (QIU, Yong)**; 中国北京市海淀区上地东路 1 号院环洋大厦一层, Beijing 100085 (CN)。 **范洪涛 (FAN, Hongtao)**; 中国北京市海淀区上地东路 1 号院环洋大厦一层, Beijing 100085 (CN)。 **王星 (WANG, Xing)**; 中国北京市海淀区上地东路 1 号院环洋大厦一层, Beijing 100085 (CN)。 **段炼 (DUAN, Lian)**; 中国北京市海淀区上地东路 1 号院环洋大厦一层, Beijing 100085 (CN)。 **任雪艳 (REN, Xueyan)**; 中国北京市海淀区上地东路 1 号院环洋大厦一层, Beijing 100085 (CN)。

(74) 代理人: **北京汇泽知识产权代理有限公司 (BEIJING HUIZE INTELLECTUAL PROPERTY LAW LLC)**; 中国北京市海淀区知春路 6 号锦秋国际大厦 A 座 18 层张瑾, Beijing 100088 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU,

[见续页]

(54) Title: BENZOTHIOPHENE DERIVATIVE AND USE THEREOF IN ORGANIC ELECTROLUMINESCENT FIELD

(54) 发明名称 : 苯并噻吩类衍生物及其在有机电致发光领域中的应用

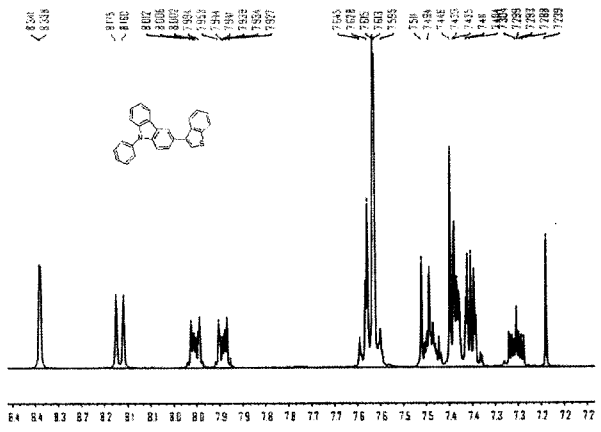
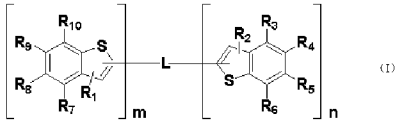


图 1 / FIG. 1



(I)

(57) Abstract: The present invention relates to a compound as represented by formula (I), wherein R1 and R2 are independently selected from one of a C4-C30 substituted or non-substituted arylamine group, a C4-C40 substituted or non-substituted carbazole group, a C4-C40 substituted or non-substituted benzothiophene group, a C4-C40 substituted or non-substituted benzofuran group; L is a bridging group selected from one of a single bond, a C4-C40 substituted arylamine, a C4-C40 substituted carbazole, a C4-C40 substituted benzothiophene, oxygen atom, nitrogen atom or sulphur atom; R3-R10 are independently selected from H atom, C1-C20 aliphatic straight-chain or branched-chain hydrocarbyl, or C6-C30 aromatic group; or the two neighboring groups are connected into a ring to form a benzothiophene derivative; m and n are selected from an integer ranging from 0 to 3, and 0<m+n≤3. Also claimed in the present invention are uses of the compound in an organic electroluminescent device, in particular as a hole-transport material and hole-injection material in an OLED device, or as the main material of an organic luminescent material.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2014/075382 A1

LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) **指定国** (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

— 国际申请的申请日在优先权期限届满后两个月内(细则 26 之二.3)。

本发明涉及一类如式（I）所示的化合物，其中：R_1、R_2独立地选自 C4～C30 的取代或非取代的芳胺基团、C4～C40 的取代或非取代的咔唑基团、C4～C40 的取代或非取代的苯并噻吩基团、C4～C40 的取代或非取代苯并呋喃基团的其中之一；L 为桥联基团，选自单键、C4～C40 的取代芳胺、C4～C40 的取代咔唑、C4～C40 的取代苯并噻吩、氧原子、氮原子或硫原子的其中之一；R_3-R_{10}独立地选自 H 原子、C_1-C_{20}的脂肪族直链或支链烃基或C_6-C_{30}的芳香族基团，或者，相邻两个基团连接成环，形成萘并噻吩衍生物；m、n 选自 0-3 的整数，但 m 加 n 大于 0 且小于等于 3。本发明还保护此类化合物在有机电致发光器件中的应用，尤其是作为 OLED 器件中的空穴传输材料、空穴注入材料或有机发光材料的主体材料。

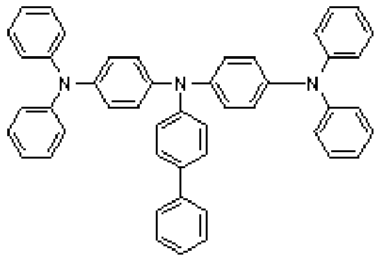
苯并噻吩类衍生物及其在有机电致发光领域中的应用

技术领域

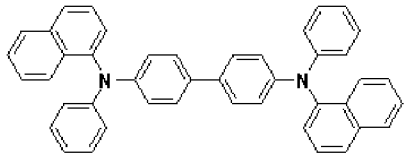
本发明涉及一种有机化合物，尤其涉及一种用于有机电致发光器件的苯并噻吩类衍生物及其在有机电致发光显示技术领域中的应用。

背景技术

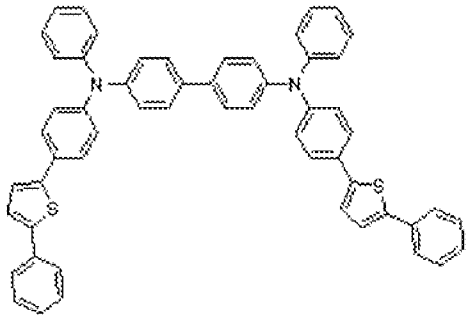
目前，在有机电致发光器件中使用的空穴注入和传输材料一般是三芳胺类衍生物（例如出光专利：公开号 CN 1152607C，公开日 2004，6，2），其一般的结构特点是，作为注入材料，在一个分子中其三芳胺结构单元至少在三个以上，且二个 N 之间用一个苯环隔开，如结构式 1；作为传输材料，在一个分子中其三芳胺结构单元一般是二个，且二个 N 之间用联苯隔开，在这类材料中，典型的例子是 NPB。



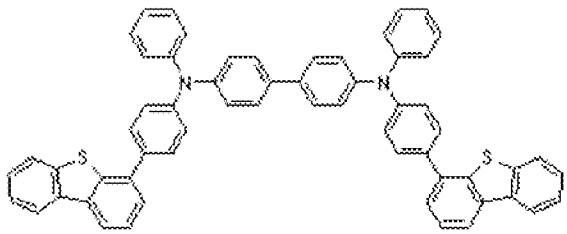
结构式 1



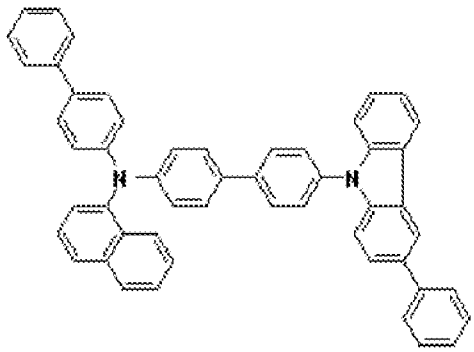
NPB



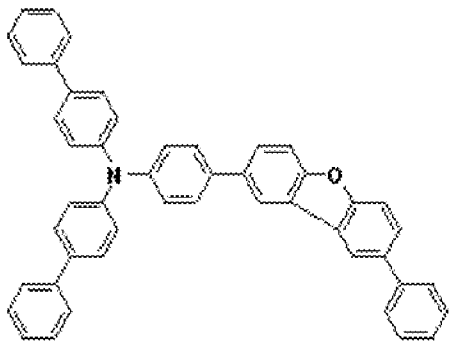
结构式 3



结构式 4



结构式 5



结构式 6

近年来，这类材料的研究有了一些新的进展，在分子中引入一个或多个噻吩基，或者引进一个或多个苯并噻吩基，如结构式 3 和结构式 4（出光专利：公开号 CN 101506191A，公开日 2009，8，

12），评测结果表明噻吩基或苯并噻吩基大大增加了材料的空穴注入能力；作为传输材料，当将材料中的一个三芳胺结构单元用咔唑或二苯并呋喃取代时，材料的传输能力都有较大幅度提高，如结构式 5 和结构式 6（出光专利：公开号 CN102334210 A，申请日 2012，1，25；公开号：WO 2010/114017 A1，公开日 2010,10，7）。

因此，开发一种新型的稳定高效的空穴注入/传输材料，或有机发光层的主体材料，从而降低起亮电压，提高器件效率，延长器件寿命，具有很重要的实际应用价值。

发明内容

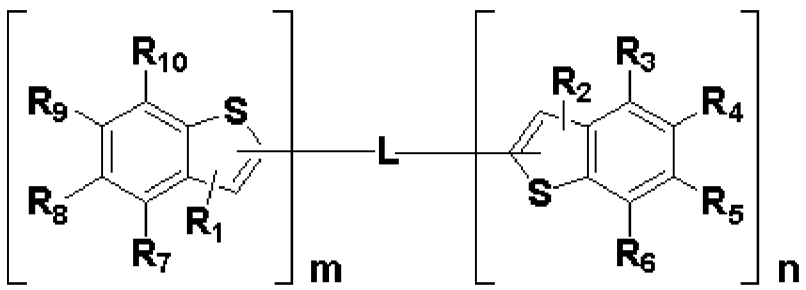
本发明所要解决的问题是提供一类新型的双空穴传输基团取代的苯并噻吩类衍生物，并将该衍生物分别应用于有机发光功能层作为空穴传输材料和/或空穴注入材料和/或有机发光层的主体材料，进而得到一种驱动电压低、发光效率高的有机电致发光器件。

为了解决上述技术问题，本发明采用的技术方案如下：

在双空穴传输基团取代的苯并噻吩类材料中，不论是作为空穴注入材料还是作为空穴传输材料，其公认的传输机理是：在空穴的注入或传输过程中，材料中 N 的孤电子对中的一个电子给出，形成空穴，因为在整个材料中，N 上孤电子对的能量最高，最容易给出。如果在分子中有噻吩结构单元存在，S 原子上的孤电子对更易给出电子形成空穴，即更易传输电子。其主要原因是，与 N 相比，S 是第三周期元素，而 N 是第二周期元素，S 的孤电子对处于第三层轨道，而 N 上的孤电子对处于第二层轨道，更靠近原子核，相对于 S，N 上的孤电子对更难给出，而 S 更易给出，注入更易进行，空穴更易传递。因此，本发明所公开的这类材料，不论取代基结构如何，分子中至少含有二个 S 原子，确保材料能够容易地给出电子和传递空穴。

双空穴传输基团取代的苯并噻吩类材料具备较高三线态能级和玻璃化转变温度、较强的空穴传输能力，而且可以有效避免薄膜状态下分子聚集引起的荧光猝灭，这些优势使得该系列衍生物既能应用于有机发光功能层作为空穴传输材料和/或空穴注入材料，又具备作为主体材料，特别是荧光蓝光主体材料的应用潜力。

本发明提供了一种苯并噻吩类衍生物，具有如式（I）所示的结构：



（I）

其中：

R_1、R_2 独立地选自 C4~C40 的取代或非取代的芳胺基团、C4~C40 的取代或非取代的咔唑基团、C4~C40 的取代或非取代的苯并噻吩基团、C4~C40 的取代或非取代苯并呋喃基团的其中之一；

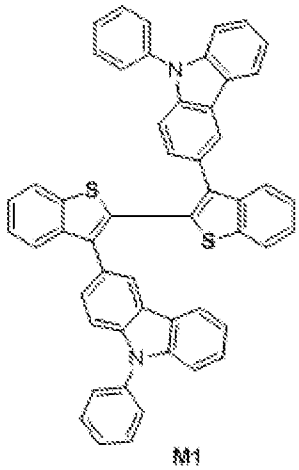
L 为桥联基团，选自单键、C4~C40 的取代芳胺、C4~C40 的取代咔唑、C4~C40 的取代苯并噻吩、氧原子、氮原子或硫原子的其中之一；

R_3-R_{10} 独立地选自 H 原子、C_1-C_{20} 的脂肪族直链或支链烃基或 C_6-C_{30} 的芳香族基团，或者，相邻两个基团连接成环，形成萘并噻吩衍生物；

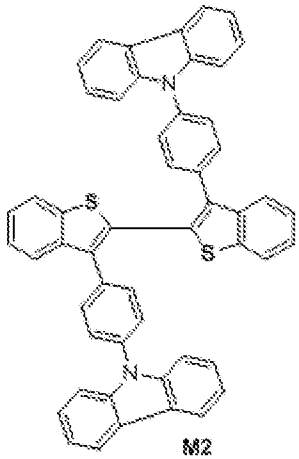
m、n 选自 0-3 的整数，但 m 加 n 大于 0 且小于等于 3。

优选地，所述 R_3-R_{10} 中相邻两个基团连接成环，形成一个或多个关环结构。

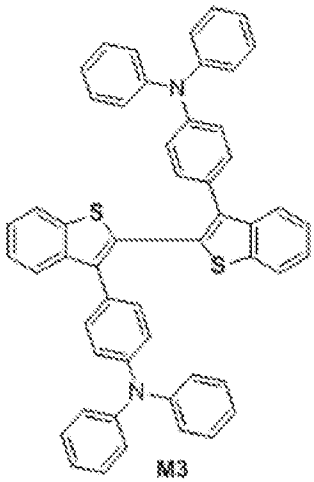
优选地，所述化合物结构式如下：



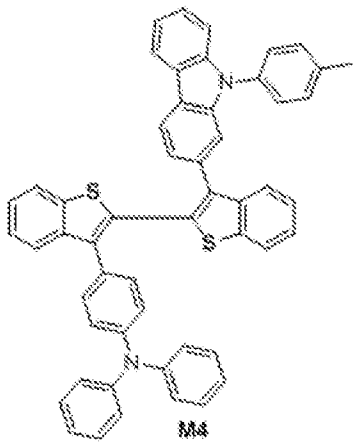
M1



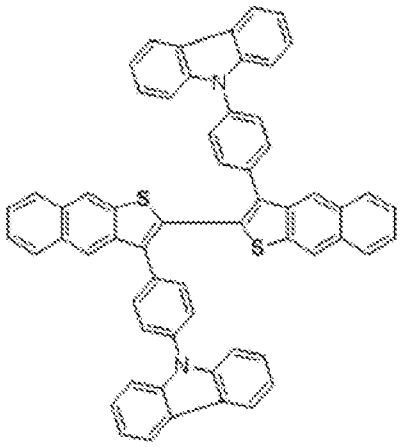
M2



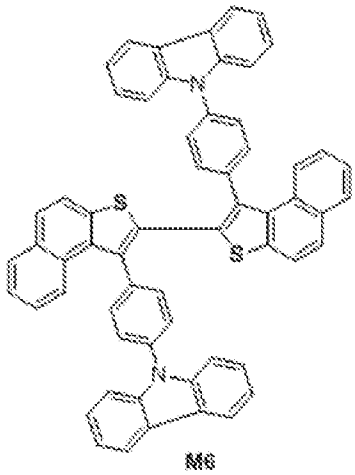
M3



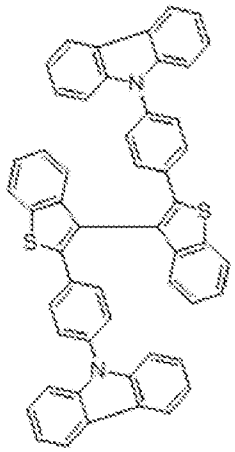
M4



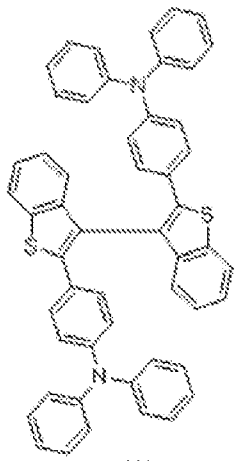
M5



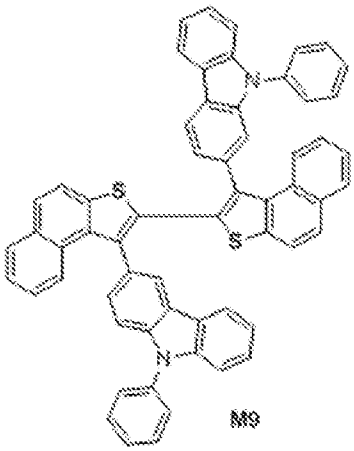
M6



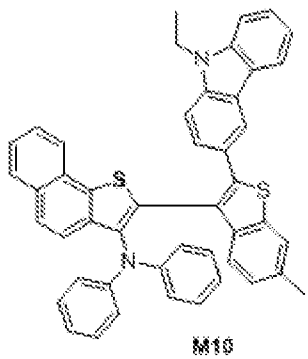
M7



M8

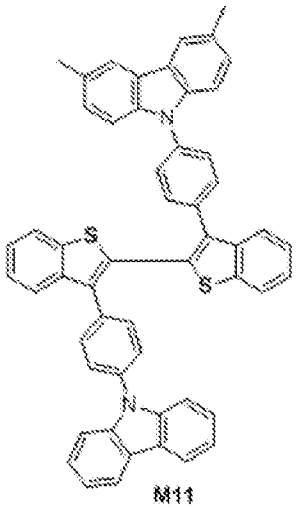


M9

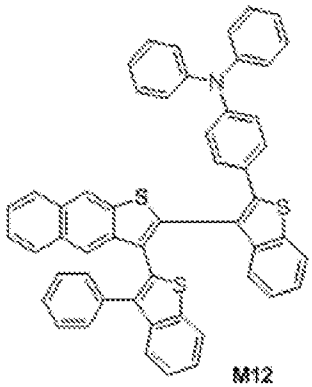


M10

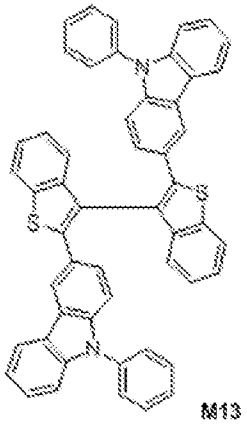
5



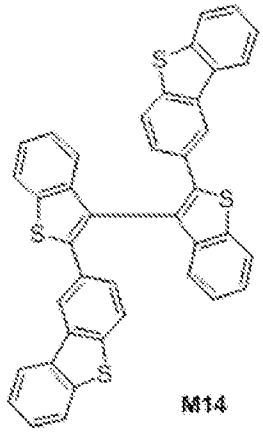
M11



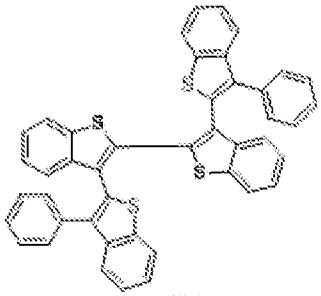
M12



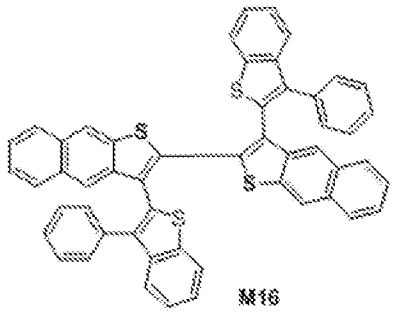
M13



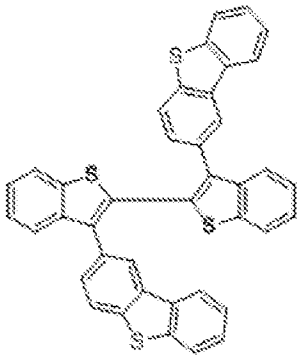
M14



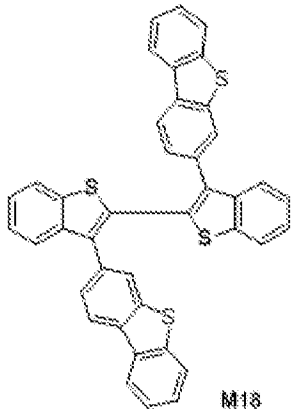
M15



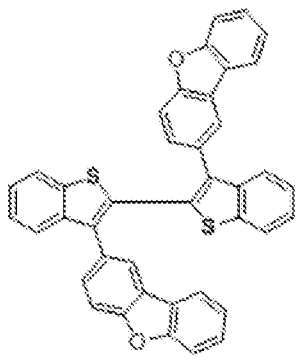
M16



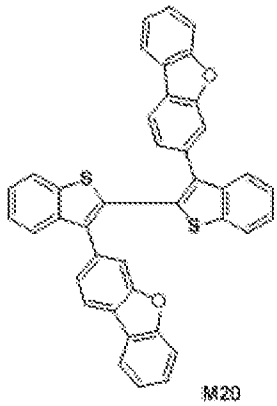
M17



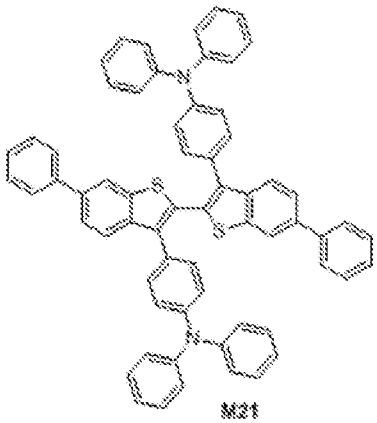
M18



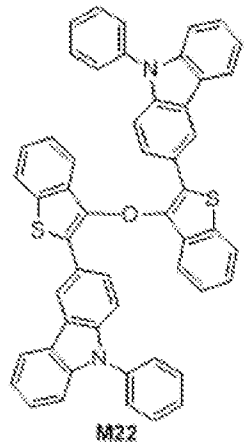
M19



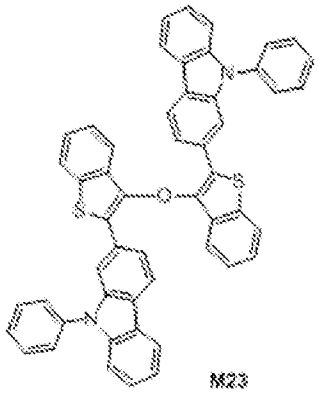
M20



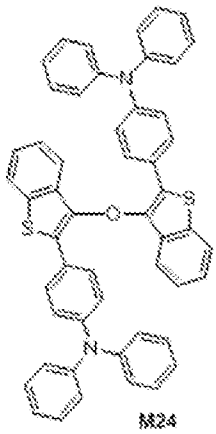
M21



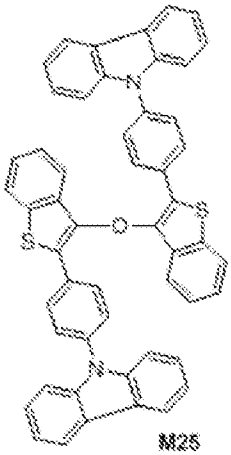
M22



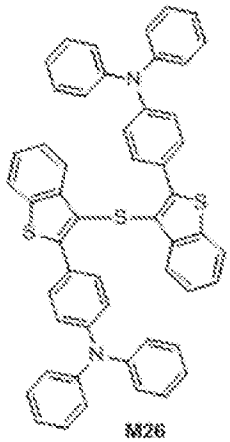
M23



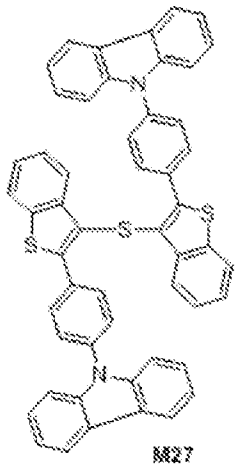
M24



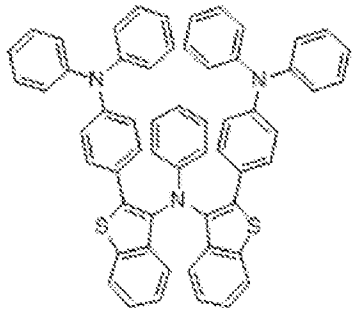
M25



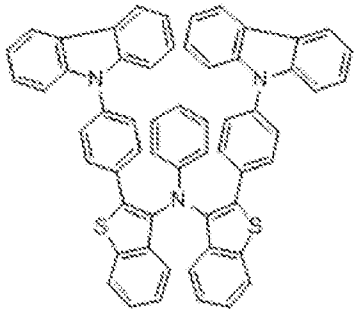
M26



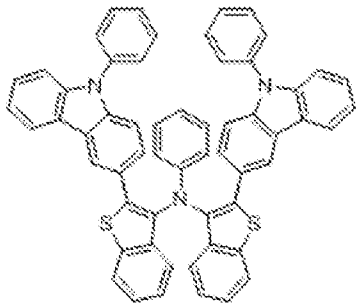
M27



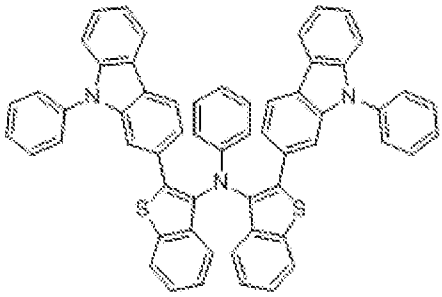
M28



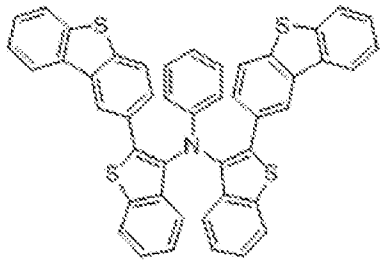
M29



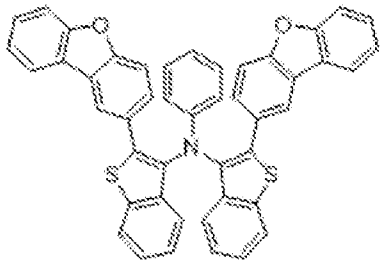
M30



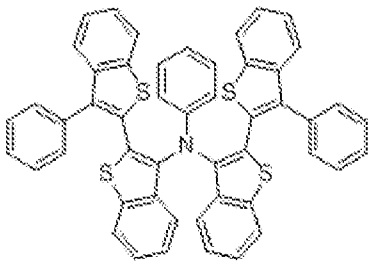
M31



M32

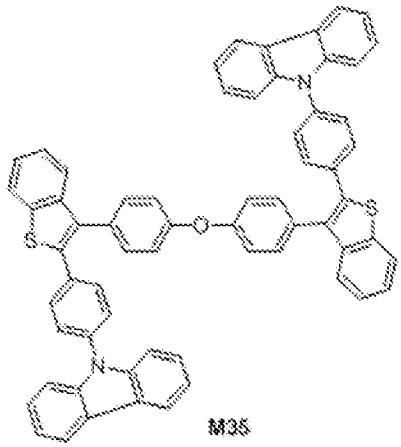


M33

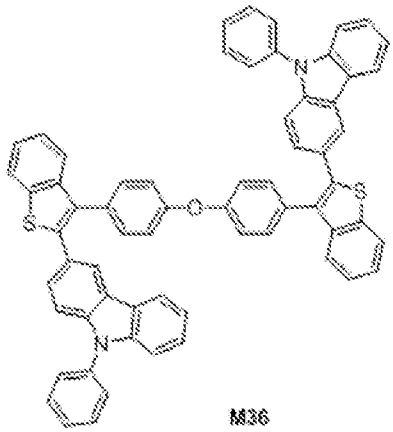


M34

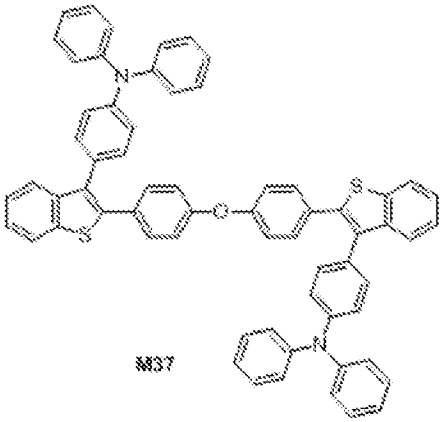
5



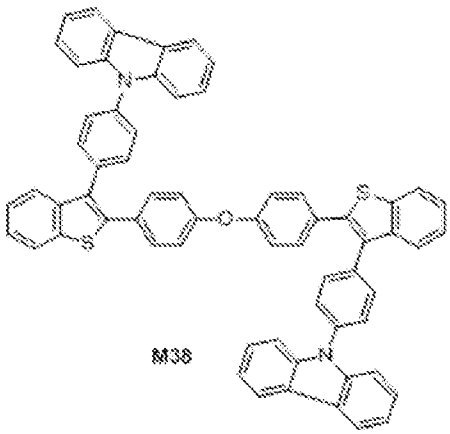
M35



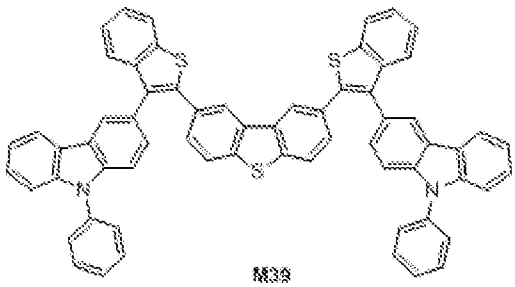
M36



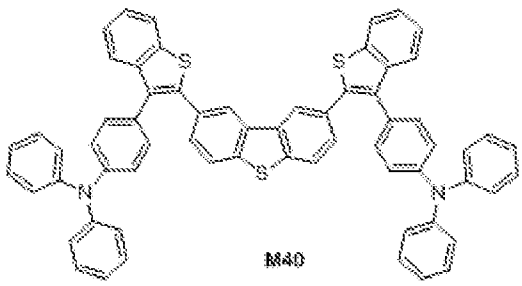
M37



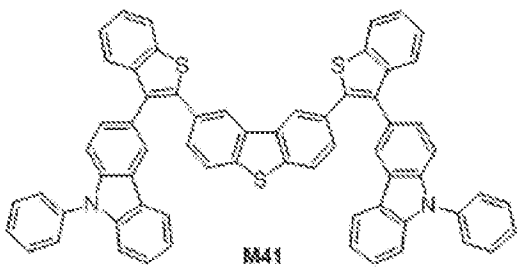
M38



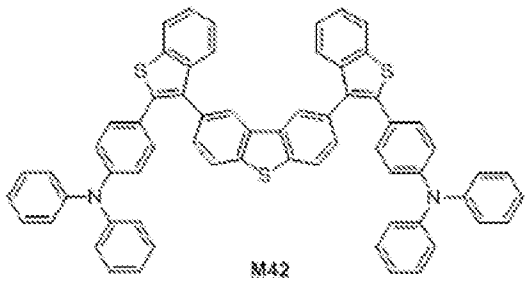
M39



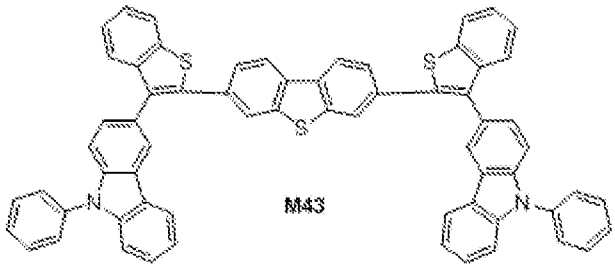
M40

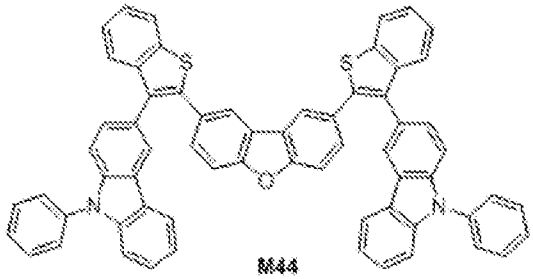


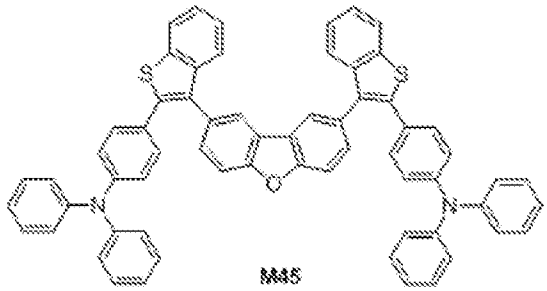
M41

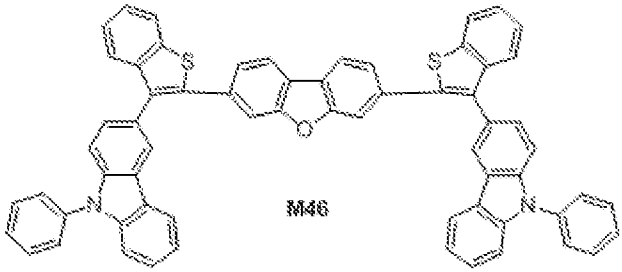


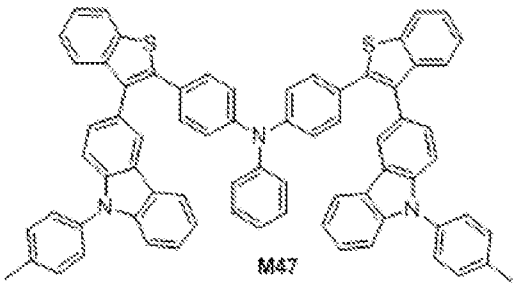
M42

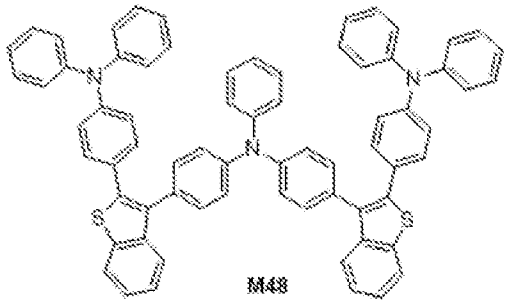

M43

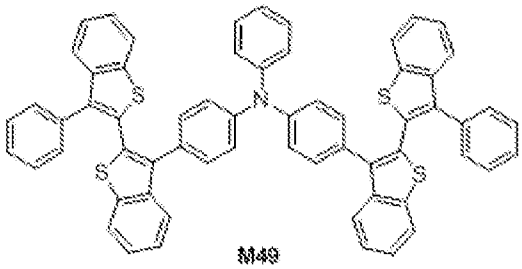

M44

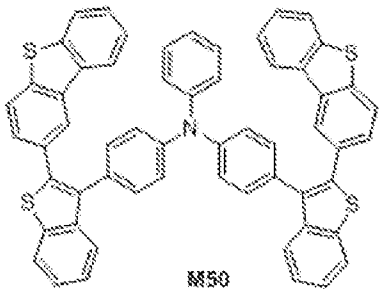

M45

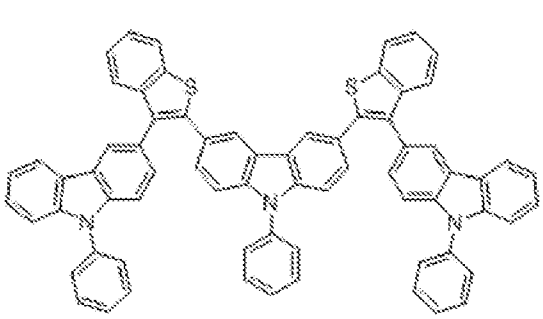

M46


M47

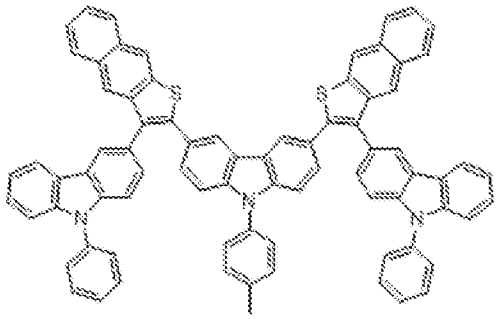

M48


M49

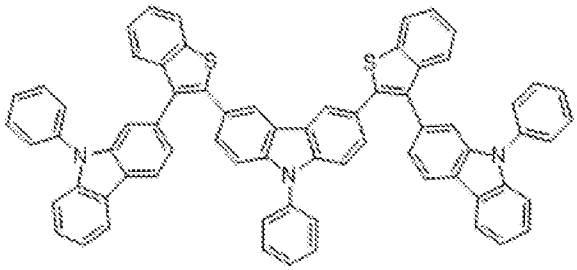

M50



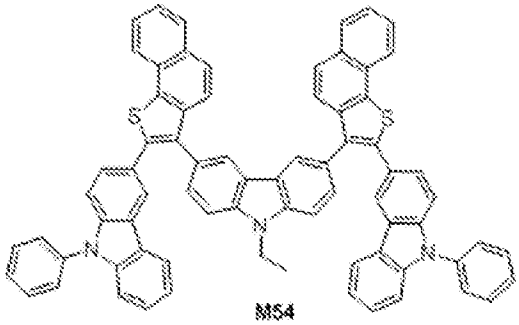
M51



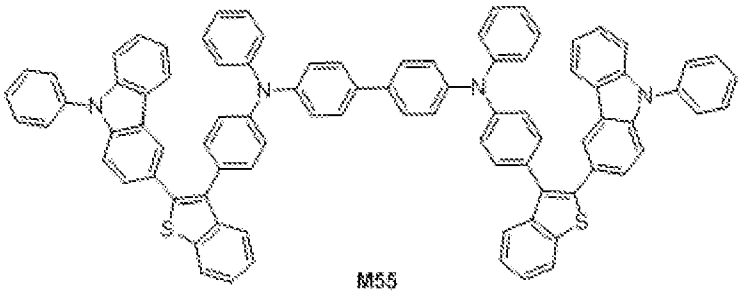
M52



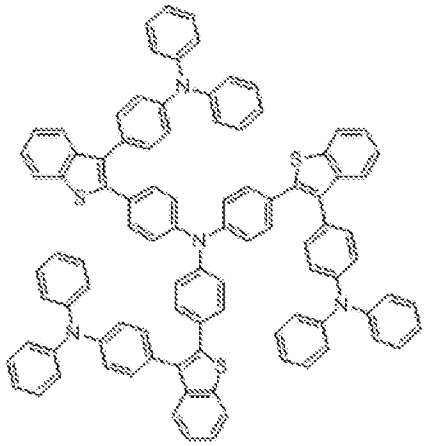
M53



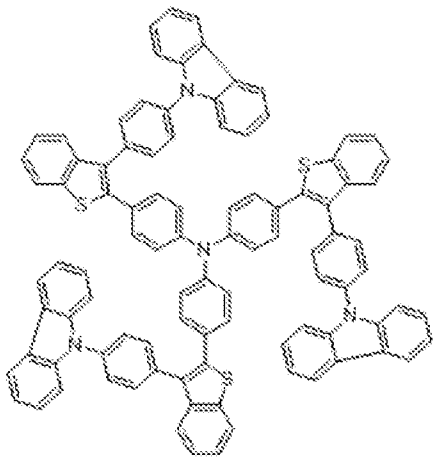
M54



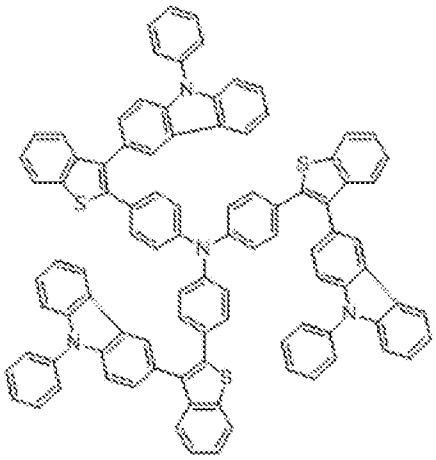
M55

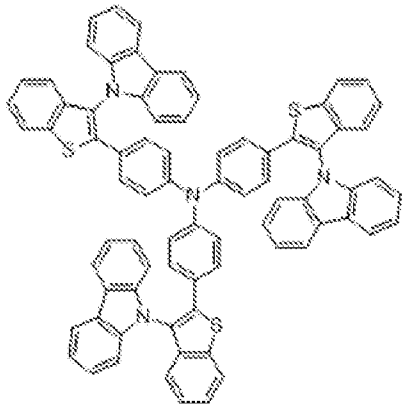


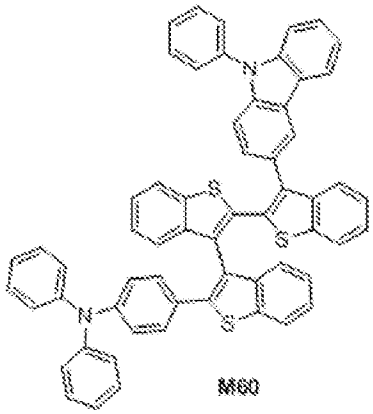
M56

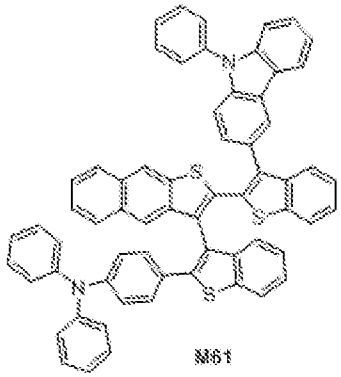


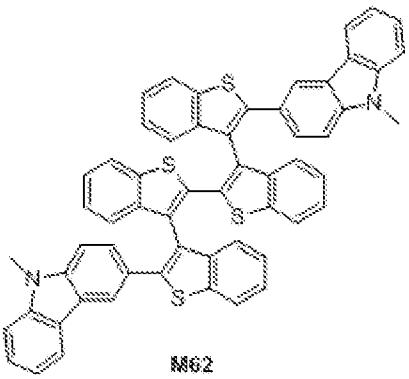
M57

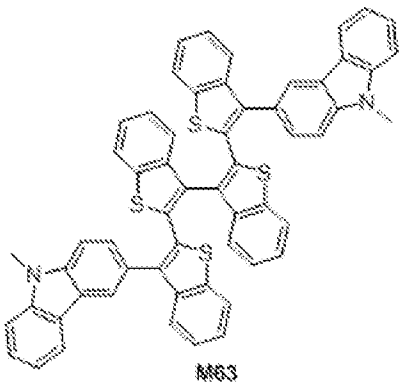

M58

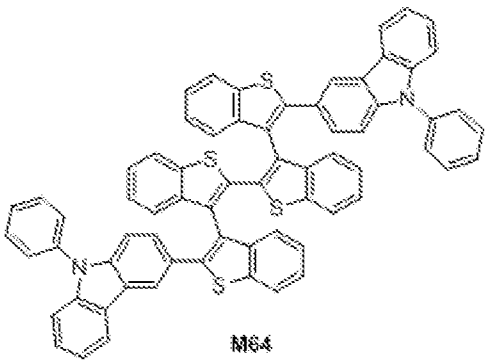

M59

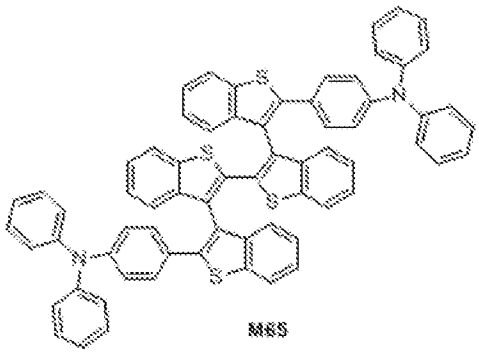

M60


M61


M62


M63


M64


M65

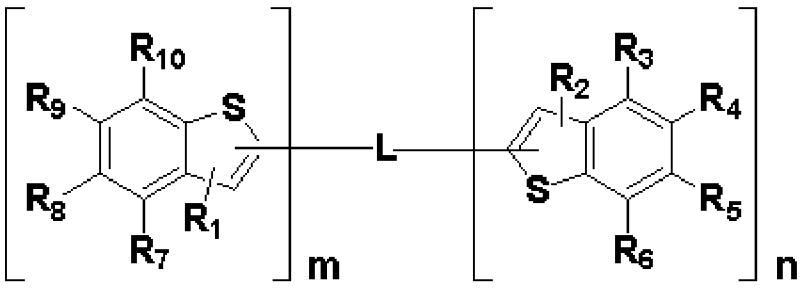
。

所述的苯并噻吩类衍生物在有机电致发光器件中用作空穴注入材料和/或空穴传输材料。

所述的苯并噻吩类衍生物在有机电致发光器件中还可用作有机发光层的有机发光材料，有机发光材料包括主体材料和染料，具体的，所述的苯并噻吩类衍生物可在有机电致发光器件中的发光层中作为主体材料。

本发明还提供了一种有机电致发光器件，包括基板，以及依次成型于所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层；

所述有机发光功能层所用材料包括空穴注入材料、空穴传输材料、有机发光材料以及电子传输材料，所述有机发光功能层所用材料为具有如下述结构式（I）所示的化合物：



（I）

其中：

R_1、R_2 独立地选自 C4~C40 的取代或非取代的芳胺基团、C4~C40 的取代或非取代的咔唑基团、C4~C40 的取代或非取代的苯并噻吩基团、C4~C40 的取代或非取代苯并呋喃基团的其中之一；

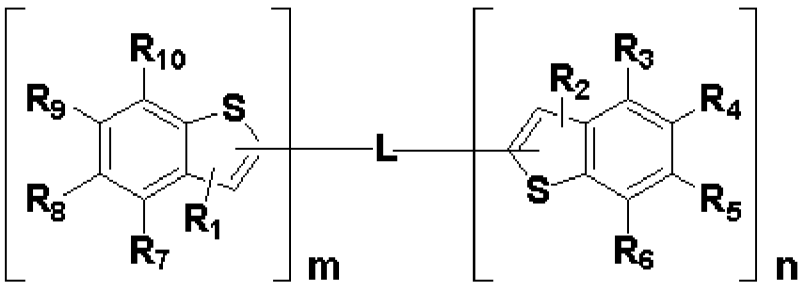
L 为桥联基团，选自单键、C4~C40 的取代芳胺、C4~C40 的取代咔唑、C4~C40 的取代苯并噻吩、氧原子、氮原子或硫原子的其中之一；

R_3-R_{10} 独立地选自 H 原子、C_1-C_{20} 的脂肪族直链或支链烃基或 C_6-C_{30} 的芳香族基团，或者，相邻两个基团连接成环，形成萘并噻吩衍生物；

m、n 选自 0-3 的整数，但 m 加 n 大于 0 且小于等于 3。

本发明还提供了一种有机电致发光器件，包括基板，以及依次成型于所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层；

所述有机发光功能层所用材料包括空穴注入材料、空穴传输材料、有机发光材料以及电子传输材料，所述空穴注入材料为具有如下述结构式（I）所示的化合物：



（I）

其中：

R_1、R_2 独立地选自 C4~C40 的取代或非取代的芳胺基团、C4~C40 的取代或非取代的咔唑基团、C4~C40 的取代或非取代的苯并噻吩基团、C4~C40 的取代或者非取代苯并呋喃基团的其中之一；

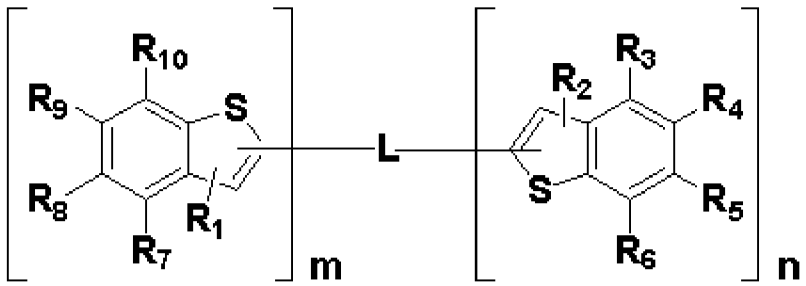
L 为桥联基团，选自单键、C4~C40 的取代芳胺、C4~C40 的取代咔唑、C4~C40 的取代苯并噻吩、氧原子、氮原子或硫原子的其中之一；

R_3-R_{10} 独立地选自 H 原子、C_1-C_{20} 的脂肪族直链或支链烃基或 C_6-C_{30} 的芳香族基团，或者，相邻两个基团连接成环，形成萘并噻吩衍生物；

m、n 选自 0-3 的整数，但 m 加 n 大于 0 且小于等于 3。

本发明还提供了一种有机电致发光器件，包括基板，以及依次成型于所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层；

所述有机发光功能层所用材料包括空穴注入材料、空穴传输材料、有机发光材料以及电子传输材料，所述空穴传输材料为具有如下述结构式（I）所示的化合物：



（I）

其中：

R_1、R_2 独立地选自 C4~C40 的取代或非取代的芳胺基团、C4~C40 的取代或非取代的咔唑基团、C4~C40 的取代或非取代的苯并噻吩基团、C4~C40 的取代或非取代苯并呋喃基团的其中之一；

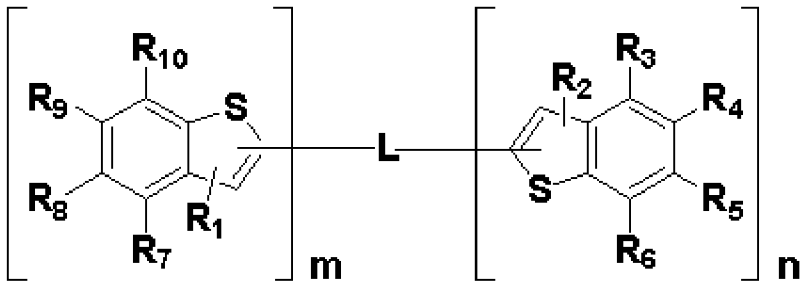
L 为桥联基团，选自单键、C4~C40 的取代芳胺、C4~C40 的取代咔唑、C4~C40 的取代苯并噻吩、氧原子、氮原子或硫原子的其中之一；

R_3-R_{10} 独立地选自 H 原子、C_1-C_{20} 的脂肪族直链或支链烃基或 C_6-C_{30} 的芳香族基团，或者，相邻两个基团连接成环，形成萘并噻吩衍生物；

m、n 选自 0-3 的整数，但 m 加 n 大于 0 且小于等于 3。

本发明还提供了一种有机电致发光器件，包括基板，以及依次成型于所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层；

所述有机发光功能层所用材料包括空穴注入材料、空穴传输材料、有机发光材料以及电子传输材料，所述有机发光材料的主体材料含有如下述结构式（I）所示的化合物：



（I）

其中：

R_1、R_2 独立地选自 C4~C40 的取代或非取代的芳胺基团、C4~C40 的取代或非取代的咔唑基团、C4~C40 的取代或非取代的苯并噻吩基团、C4~C40 的取代或非取代苯并呋喃基团的其中之一；

L 为桥联基团，选自单键、C4~C40 的取代芳胺、C4~C40 的取代咔唑、C4~C40 的取代苯并噻吩、氧原子、氮原子或硫原子的其中之一；

R_3-R_{10} 独立地选自 H 原子、C_1-C_{20} 的脂肪族直链或支链烃基或 C_6-C_{30} 的芳香族基团，或者，相邻两个基团连接成环，形成萘并噻吩衍生物；

m、n 选自 0-3 的整数，但 m 加 n 大于 0 且小于等于 3。

本发明的苯并噻吩类衍生物具有以下优点：

（1）本发明所公开的苯并噻吩类衍生物由于具有至少一个噻吩基团，S 原子上的孤电子对容易失电子形成空穴，因此使得该化合物作为空穴注入和/或传输材料具有高的载流子注入和传输能力。

（2）本发明所公开的苯并噻吩类衍生物由于具有较大的分子量以及较多的枝权结构，具有较高的玻璃化温度，因此化合物的稳定性高，对进一步提高器件的寿命有极大的好处。

（3）本发明所公开的苯并噻吩类衍生物可用作空穴注入和/或传输材料，由于具有高的载流子注入和传输能力，使得器件的发光效率大大提高。器件实施例 OLED1~OLED80 表明，应用本发明的有机化合物作为有机发光功能层材料，制备的器件能有效地降低驱动电压，提高电流效率。

（4）本发明所公开的苯并噻吩类衍生物还可用作有机发光层的主体材料，特别是作为荧光蓝光主体材料，本发明中的材料还可以与其它常用的荧光蓝光主体搭配来作为双主体，由于其分子轨道能级落在主体材料能级范围内，利于电子和空穴的传输，使得器件的发光效率大大提高。器件实施例 OLED81~OLED134 表明，应用本发明的有机化合物作为有机发光功能层材料，制备的器件能有效地降低驱动电压，提高电流效率。

附图说明

为了使本发明的内容更容易被清楚的理解，下面根据本发明的具体实施例并结合附图，对本发明作进一步详细的说明，其中

图 1 是制备本发明所述的苯并噻吩类衍生物的中间体 M4-1 的核磁谱图（1H）；

图 2 是本发明所述的苯并噻吩类衍生物 M1 的质谱图；

图 3 本发明所述的苯并噻吩类衍生物 M1 的热失重谱图；

图 4 是本发明所述的苯并噻吩类衍生物 M1 的吸收光谱；

图 5 是本发明所述的苯并噻吩类衍生物 M1 的发射光谱；

图 6 是本发明所述的苯并噻吩类衍生物 M1 的核磁谱图（13C）。

具体实施方式

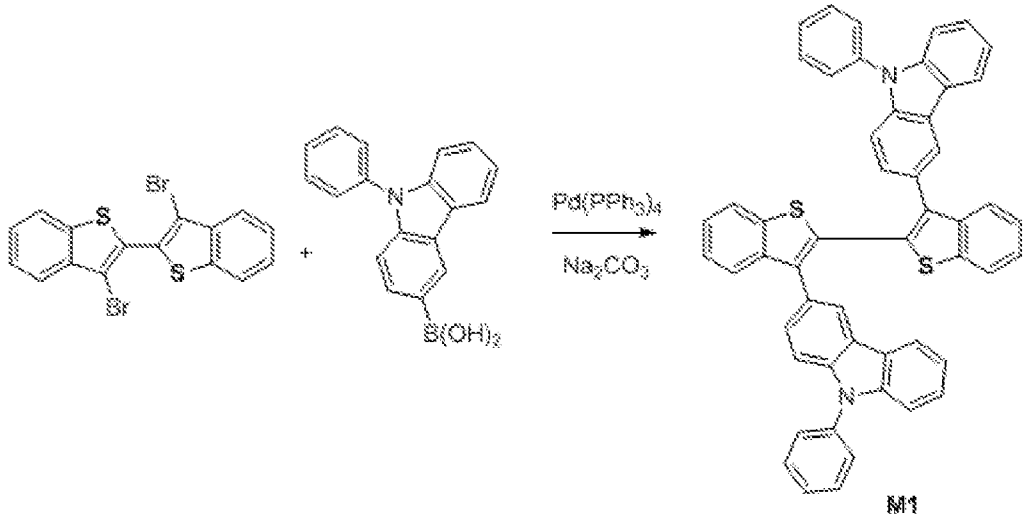
本发明中所用的苯并噻吩、3-溴-9-苯基-咔唑、9-(4-溴苯基)-咔唑、4-溴-三苯胺、2-溴-9-苯基-咔唑、3-溴-9-甲基-咔唑、9-（4-溴苯基）-3,6-二甲基-咔唑、二苯胺、2-溴二苯并（b,d）噻吩、2-溴二苯并（b,d）呋喃、苯胺、二（4-溴苯基）醚、二（4-溴苯基）硫醚、2、8-二溴-二苯并（b,d）噻吩、3、7-二溴-二苯并（b,d）噻吩、2、8-二溴-二苯并（b,d）呋喃、3、7-二溴-二苯并（b,d）呋喃、N,N-二（4-溴苯基）-苯胺、3，6-二溴-9-苯基-咔唑、3，6-二溴-9-（4-甲苯基）-咔唑、3，6-二溴-9-乙基-咔唑、N,N-二苯基-联苯二胺、三-（对溴苯基）胺等试剂均为外购，1-或者 2-芳基取代苯并噻吩和萘并噻吩（Can. J. Chem. 59, 227；59, 1297 (1981)）、3-溴-苯并（b）噻吩（河南大学 2009 年博士论文）、2,3-二溴-苯并（b）噻吩(Adv. Mater., 2007, 19, 3008)、3,3`-二溴-2,2`-联苯并（b）噻吩(Adv. Mater., 2007, 19, 3008)、3-氯-萘并（1，2-b）并噻吩（Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1983, 156），1-氯-萘并（2，1-b）并噻吩（Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1983, 156），3,3`-联苯并（b）噻吩（河南大学 2009 年博士论文）、2,2`-联萘并（2,3-b）噻吩（J. Mater. Chem., 2008,18,3442）、以及所用到的硼酸衍生物均根据文献方法制备。

化合物合成实施例

实施例 1

化合物 M1 的合成

本实施例所需制备的化合物 M1，其结构式及合成路线如下所示：



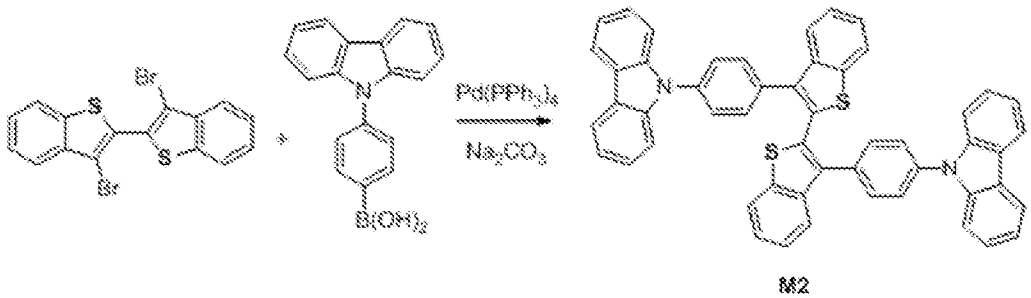
M1

100ml 三口瓶中，在氮气保护下，加入 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸 6.31g（22mmol）、3,3`-二溴-2,2`-联苯并（b）噻吩 4.24g（10mmol），四（三苯基膦钯）462mg，甲苯 30ml、乙醇 10ml，碳酸钠 5.3g（50mmol）和水 20ml，反应混合物回流反应 3 小时，TLC 监测显示反应完全终止反应，冷却至室温，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干得到黄色油状物。柱层析（二氯甲烷/石油醚）得到 5.1g 白色固体，收率 68%。

实施例 2

化合物 M2 的合成

本实施例制备化合物 M2，其结构式及合成路线如下所示：



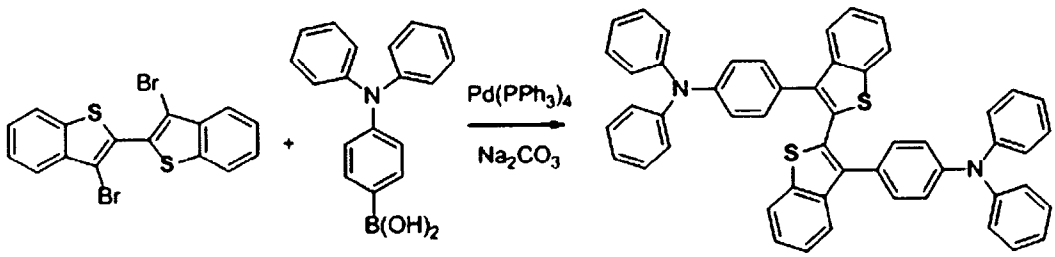
M2

采用与实施例 1 相类似的方法，使用等当量的 4-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸代替 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸，其他条件不变，得到化合物 M2（白色固体，收率 77%）

实施例 3

化合物 M3 的合成

本实施例制备化合物 M3，其结构式及合成路线如下所示：



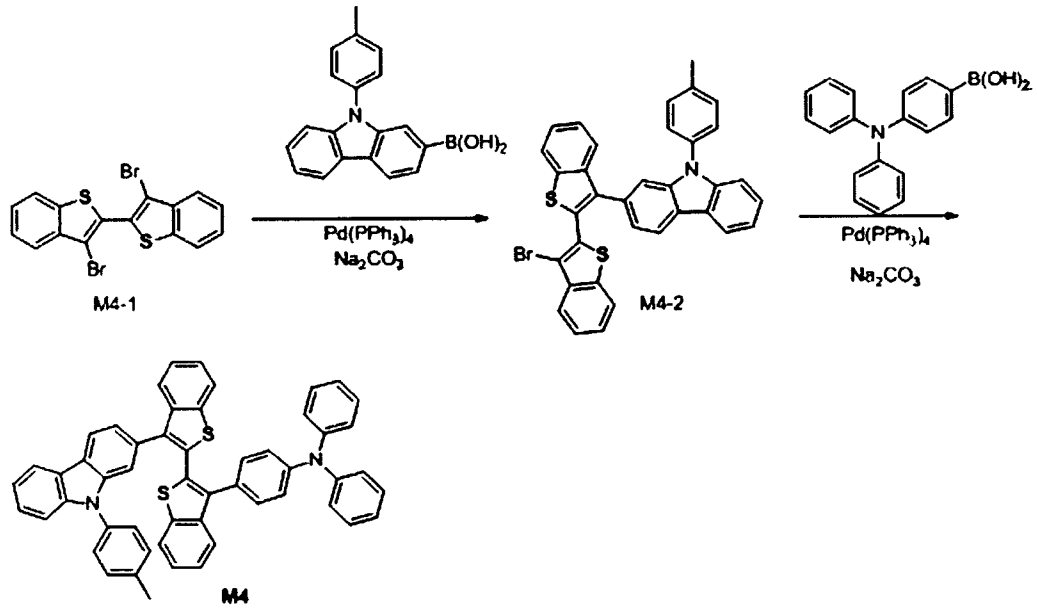
M3

采用与实施例 1 相类似的方法，使用等当量的三苯胺4-硼酸代替 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸，其他条件不变，得到化合物 M3（白色固体，收率 65%）

实施例 4

化合物 M4 的合成

本实施例制备化合物 M4，其结构式及合成路线如下所示：



M4

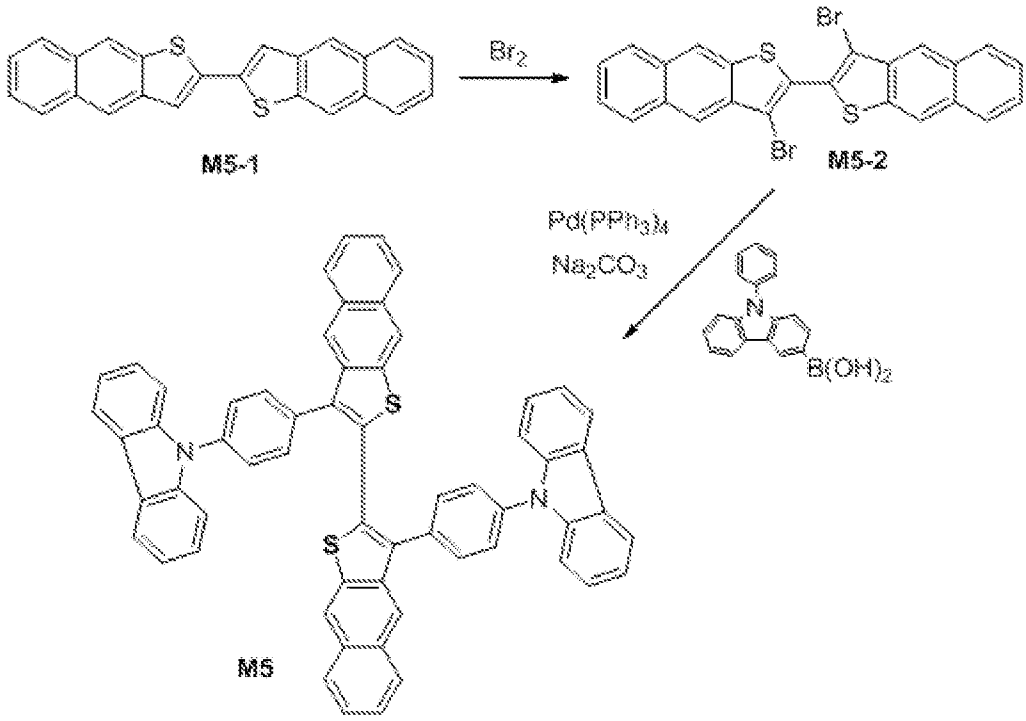
(1) .100ml 三口瓶中，在氮气保护下，加入 9-甲苯基-9*H*-咔唑-2-硼酸 3.31g（11mmol）、3,3`-二溴-2,2`-联苯并（b）噻吩 4.24g（10mmol），四（三苯基膦钯）462mg，甲苯 30ml、乙醇 10ml，碳酸钠 5.3g（50mmol）和水 20ml，反应混合物回流反应 3 小时，TLC 监测显示反应完全终止反应，冷却至室温，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干得到黄色油状物。柱层析（二氯甲烷/石油醚）得到 4.1g 白色固体，收率 80%。

(2). 100ml 三口瓶中，在氮气保护下，加入 4-硼酸三苯胺 2. 61g（9mmol）、上述产物 4.1g（8mmol），四（三苯基膦钯）462mg，甲苯 30ml、乙醇 10ml，碳酸钠 5.3g（50mmol）和水 20ml，反应混合物回流反应 3 小时，TLC 监测显示反应完全终止反应，冷却至室温，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干得到黄色油状物。柱层析（二氯甲烷/石油醚）得到白色固体 5g，收率 82%。

实施例 5

化合物 M5 的合成

本实施例制备化合物 M5，其结构式及合成路线如下所示：



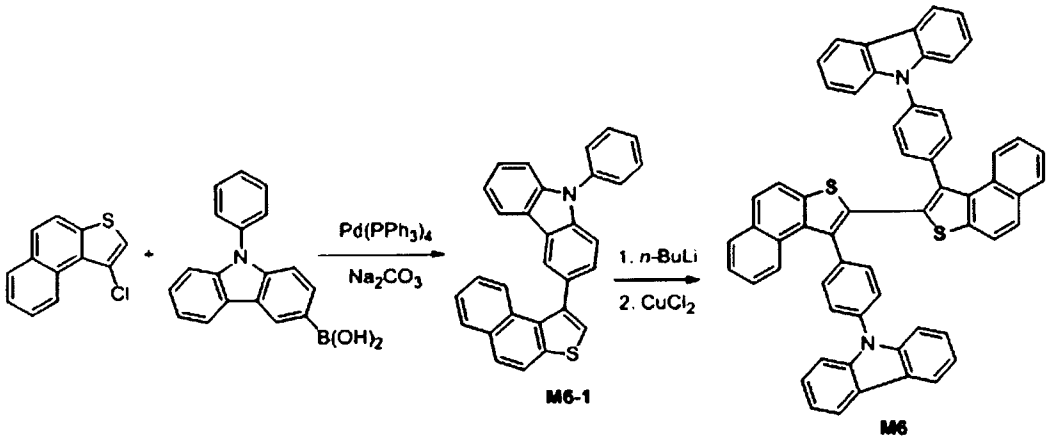
(1) .中间体 M5-2 的合成：100ml 三口瓶中，在氮气保护下，加入 M5-1（制备参照文献方法：J.Mater.Chem.,2008, 18,3442）3.67g（10mmol）50ml 二氯甲烷，反应混合物冷却到 0℃，慢慢滴加 3.52g 液溴的 10ml 二氯甲烷溶液，滴完后继续在此温度下搅拌 1 小时，再在室温下反应过夜，TLC 监测显示反应完全，加入亚硫酸钠溶液终止反应，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干得到黄色固体。柱层析（二氯甲烷/石油醚）得到 3.7g 白色固体 M5-2，收率 71%。

(2). 100ml 三口瓶中，在氮气保护下，加入 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸 6.32g（22mmol）、5.2g M5-2（10mmol），四（三苯基膦钯）462mg，甲苯 30ml、乙醇 10ml，碳酸钠 5.3g（50mmol）和水 20ml，反应混合物回流反应 7 小时，TLC 监测显示反应完全终止反应，冷却至室温，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干溶剂。粗产品经硅胶柱层析分离（二氯甲烷/石油醚）得到白色固体 6.2g，收率 73%。

实施例 6

化合物 M6 的合成

本实施例制备化合物 M6，其结构式及合成路线如下所示：

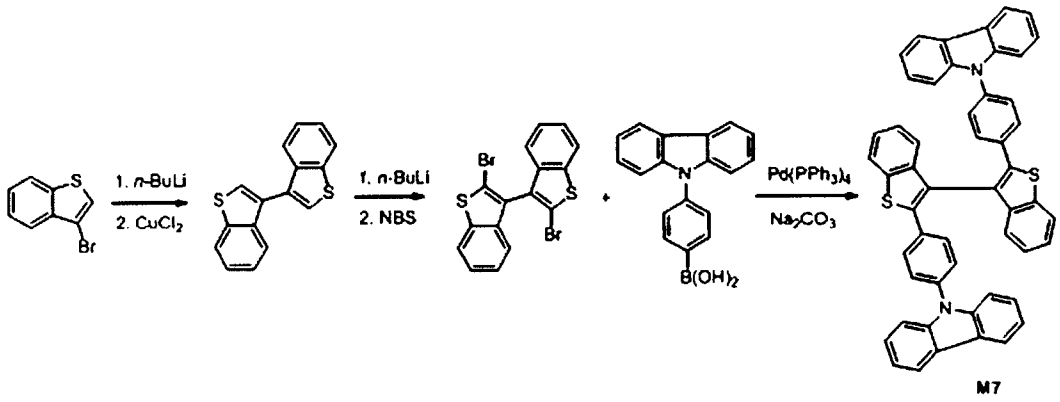


参考 Fu 的方法（*J. Am. Chem. Soc., 2000, 122,4020*），使用 1-氯-萘并（2，1-b）并噻吩（Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1983, 156）与苯基咔唑硼酸进行 Suzuki 偶联反应，得到的化合物再进行丁基锂拔氢、进而无水 $CuCl_2$ 氧化偶联（参考 J.Mater.Chem.,2008, 18,3442），得到化合物 M6。两步收率 28%。

实施例 7

化合物 M7 的合成

本实施例制备化合物 M7，其结构式及合成路线如下所示：



制备方法为：

（1）在 250ml 三口瓶中加入 21.3g 3-溴-苯并（b）噻吩（0.1mol），150ml 无水乙醚，用干冰-丙酮浴冷却到约-78℃，搅拌下滴加 44ml 2.4M 正丁基锂溶液（105mmol），控制滴加速度使得反应液温度不高于-70℃，加完后，继续保持反应温度在-78℃约 1 小时。然后分批加入 16g 无水氯化铜（120mmol），加完后，撤去冷浴，缓慢升到室温，并回流反应 3 小时。将反应混合液倒入 400ml 氯化铵饱和溶液中，分液，有机相洗涤、干燥，粗产品经柱分离得到白色固体 7.45g，收率 56%。（2）2,2`-二溴-3，3`-联苯并（b）噻吩的合成。

(2) 在 250ml 三口瓶中加入 13.3g 3，3`-联苯并（b）噻吩（0.05mol），150ml 无水乙醚，用干冰-丙酮浴冷却到约-78℃，搅拌下滴加 44ml 2.4M 正丁基锂溶液（105mmol），控制滴加速度使得反应液温度不高于-70℃，加完后，继续保持反应温度在-78℃约 1 小时。然后分批加入 21.3g 固体粉末

NBS（120mmol），加完后，撤去冷浴，缓慢升到室温，并在室温下反应 3 小时。将反应混合液倒入 400ml 氯化铵饱和溶液中，分液，有机相洗涤、干燥，粗产品经柱分离得到白色固体 15.3g，收率 72%。

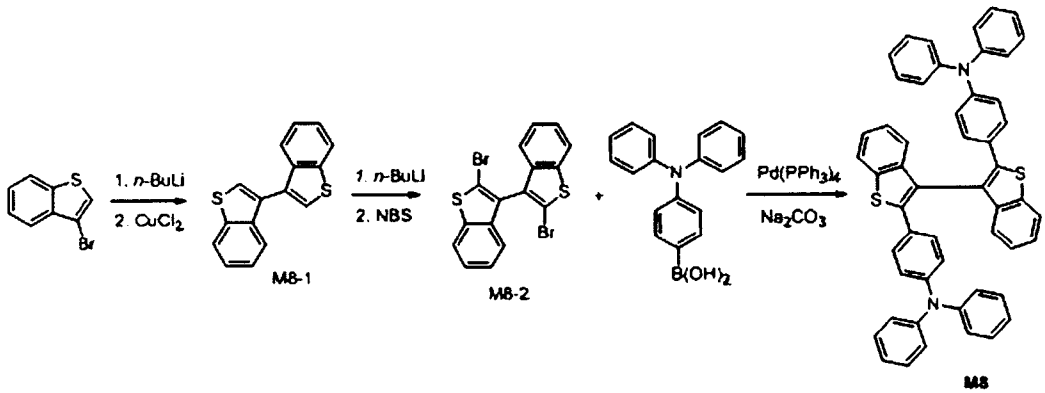
（3）M7 的合成

采用与实施例 1 完全相同的方法制备 M7，只是分别以 2,2`-二溴-3，3`-联苯并（b）噻吩和 4-咔唑基苯硼酸代替 3,3`-二溴-2,2`-联苯并（b）噻吩和 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸，得到 M7（白色固体 6.1g，收率 81%）。

实施例 8

化合物 M8 的合成

本实施例制备化合物 M8，其结构式及合成路线如下所示：

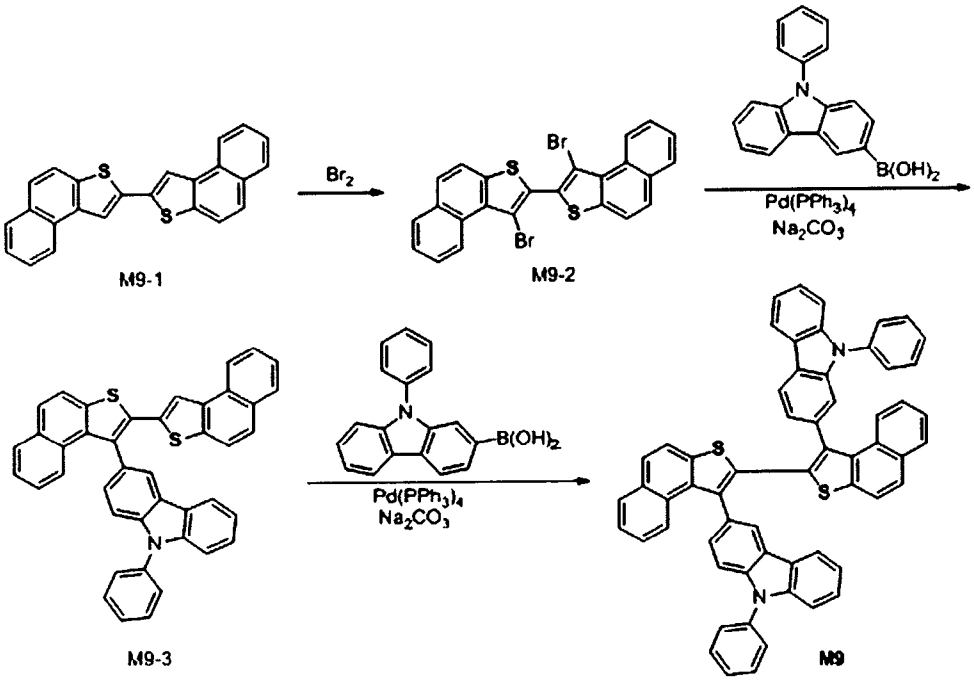


采用与实施例 7 相类似的方法，使用等当量的三苯胺 4-硼酸代替 4-咔唑基苯硼酸，其他条件不变，得到化合物 M8（白色固体，收率 65%）

实施例 9

化合物 M9 的合成

本实施例制备化合物 M9，其结构式及合成路线如下所示：



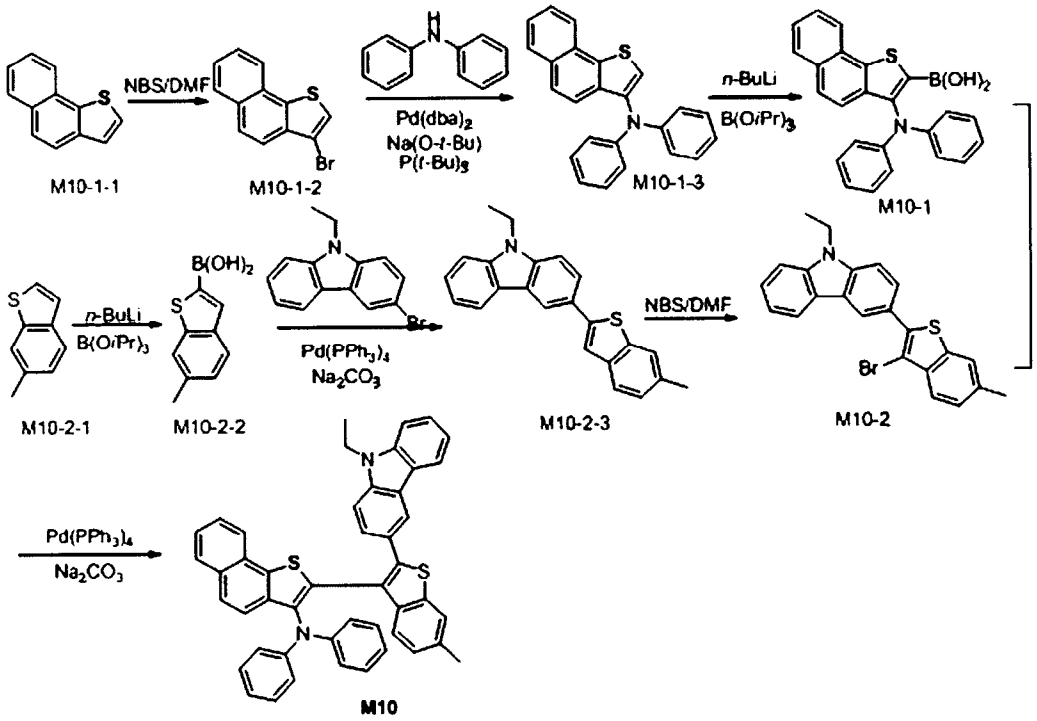
采用与实施例 5 第一步相类似的方法，起始原料用 M9-1（制备参照文献方法：J.Mater.Chem.,2008, 18,3442）代替 M5-1，其他条件不变，得到中间体 M9-2。

采用与实施例 4 相类似的方法，分两步进行 Suzuki 偶联，用中间体 M9-2 代替 M4-1，第一次 Suzuki 偶联用 3-硼酸-N-苯基咔唑代替 9-甲苯基-9*H*-咔唑-2-硼酸，第二次 Suzuki 偶联用 9-苯基-9*H*-咔唑-2-硼酸代替 4-硼酸三苯胺，其它条件不变，得到化合物 M9（白色固体，收率 50%）。

实施例 10

化合物 M10 的合成

本实施例制备化合物 M10，其结构式及合成路线如下所示：



中间体 M10-1 的制备：中间体 M10-1-1 经 NBS 溴代得到中间体 M10-1-2，与二苯胺经 Buchwald 偶联得到中间体 M10-1-3，经正丁基锂拔氢得到锂盐与硼酸三异丙酯反应后酸解得到硼酸 M10-1。

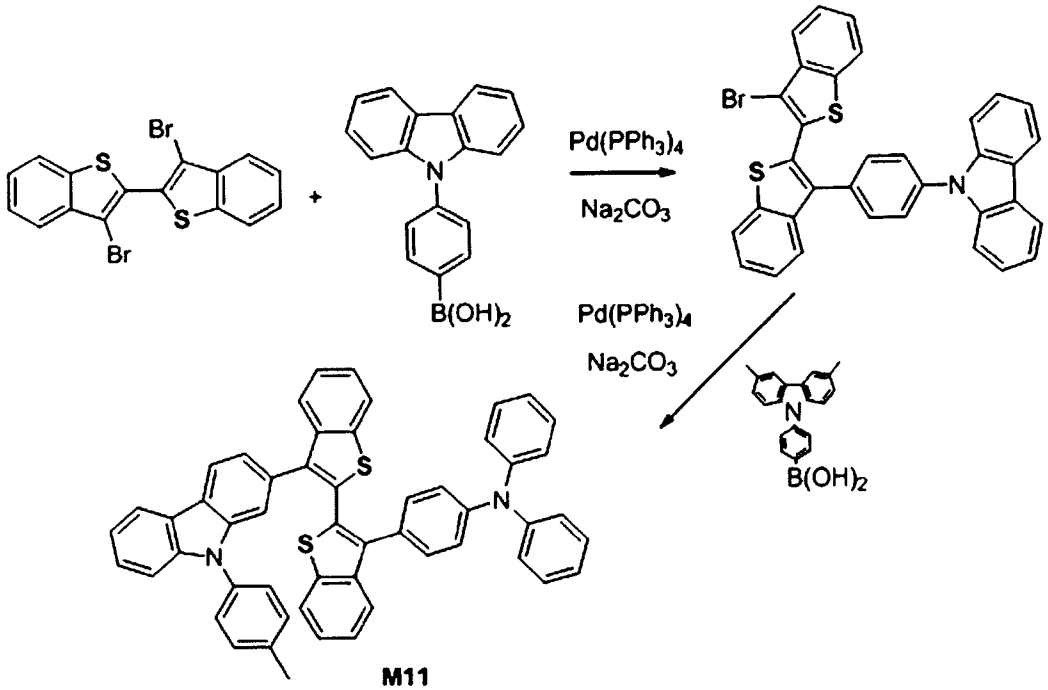
中间体 M10-2 的制备：中间体 M10-2-1 经正丁基锂拔氢得到锂盐与硼酸三异丙酯反应后酸解得到硼酸 M10-2-2，与 3-溴-N-乙基咔唑经 Suzuki 偶联得到中间体 M10-2-3，经 NBS 溴代得到中间体 M10-2。

中间体 M10-1 与 M10-2 经 Suzuki 偶联得到化合物 M10（白色固体，收率 30%）

实施例 11

化合物 M11 的合成

本实施例制备化合物 M11，其结构式及合成路线如下所示：



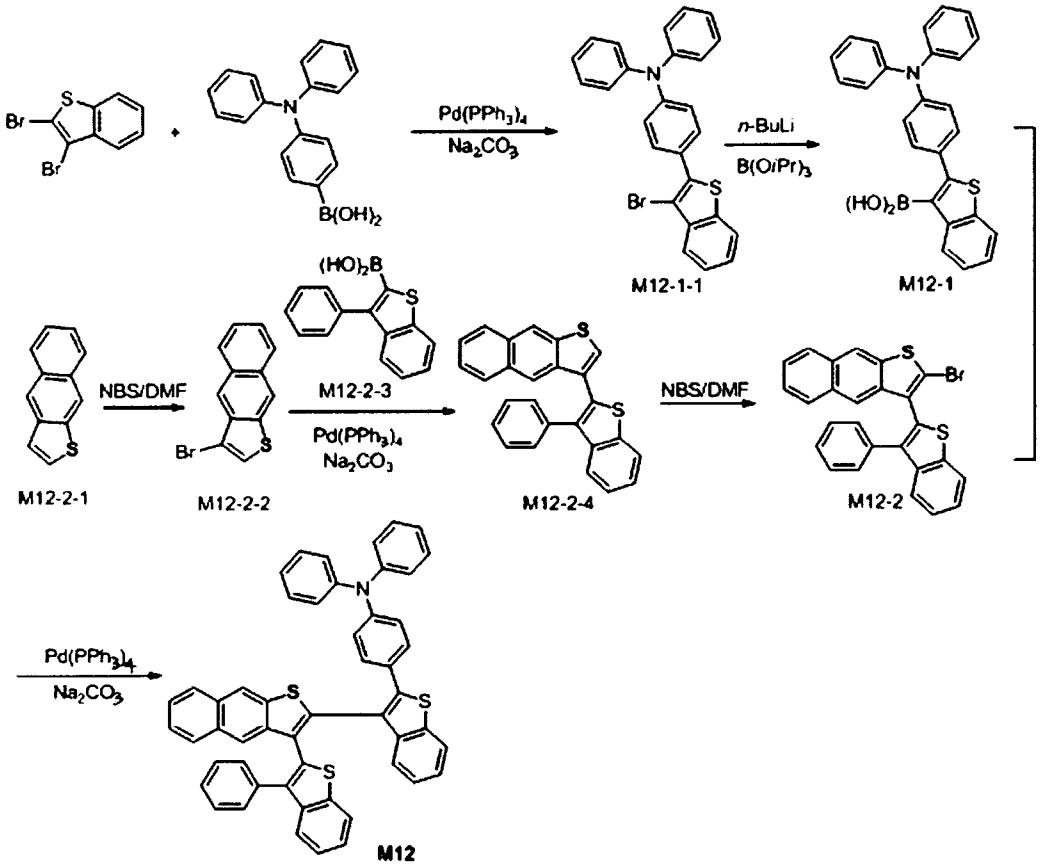
M11

采用与实施例 4 相类似的方法，使用等当量的 4-咔唑基苯硼酸和二甲基-4-咔唑硼酸分别代替 9-甲苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸和 4-二苯胺基苯硼酸，其他条件不变，得到化合物 M11（白色固体，收率 45%）

实施例 12

化合物 M12 的合成

本实施例制备化合物 M12，其结构式及合成路线如下所示：



中间体 M12-1 的合成：2，3-二溴苯并噻吩与 4-硼酸三苯胺经 Suzuki 偶联得到中间体 M12-1-1，参照硼酸的一般制备方法得到中间体 M12-1。

中间体 M12-2 的合成：中间体 M12-2-1 经 NBS 溴代得带中间体 M12-2-2，与中间体 M12-2-3 经 Suzuki 偶联得到中间体 M12-2-4，经 NBS 溴代得到中间体 M12-2。

中间体 M12-1 与 M12-2 经 Suzuki 偶联得到化合物 M12（白色固体，收率 33%）

实施例 13

化合物 M13 的合成

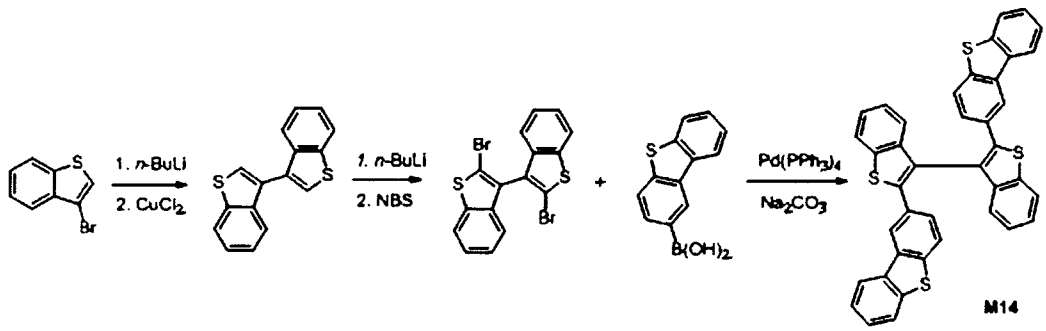
本实施例制备化合物 M13，其结构式及合成路线如下所示：

合成步骤完全参照实施例 7 中化合物 M7 的制备，只是用 3-硼酸-N 苯基咔唑代替 4-咔唑基苯硼酸即可，由此制得化合物 M13(白色固体，收率 57%)

实施例 14

化合物 M14 的合成

本实施例制备化合物 M14，其结构式及合成路线如下所示：

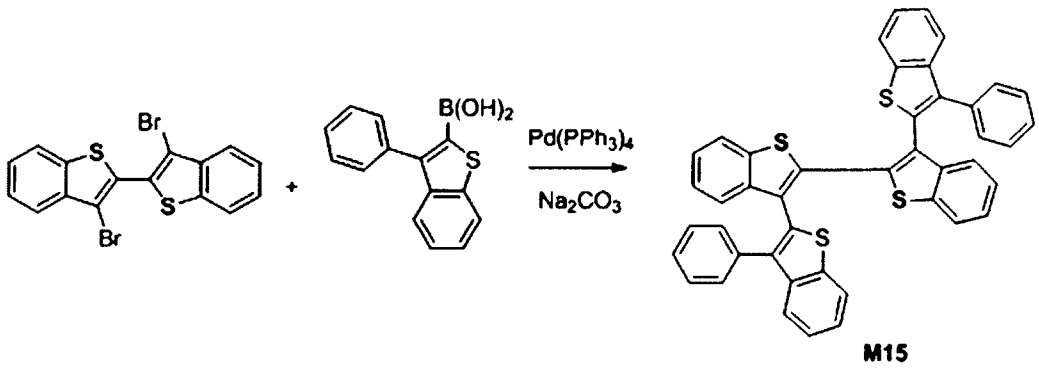


合成步骤完全参照实施例 7 中化合物 M7 的制备，只是用二苯并噻吩-2-硼酸代替 4-咔唑基苯硼酸即可，由此制得化合物 M14（白色固体，收率 61%）。

实施例 15

化合物 M15 的合成

本实施例制备化合物 M15，其结构式及合成路线如下所示：

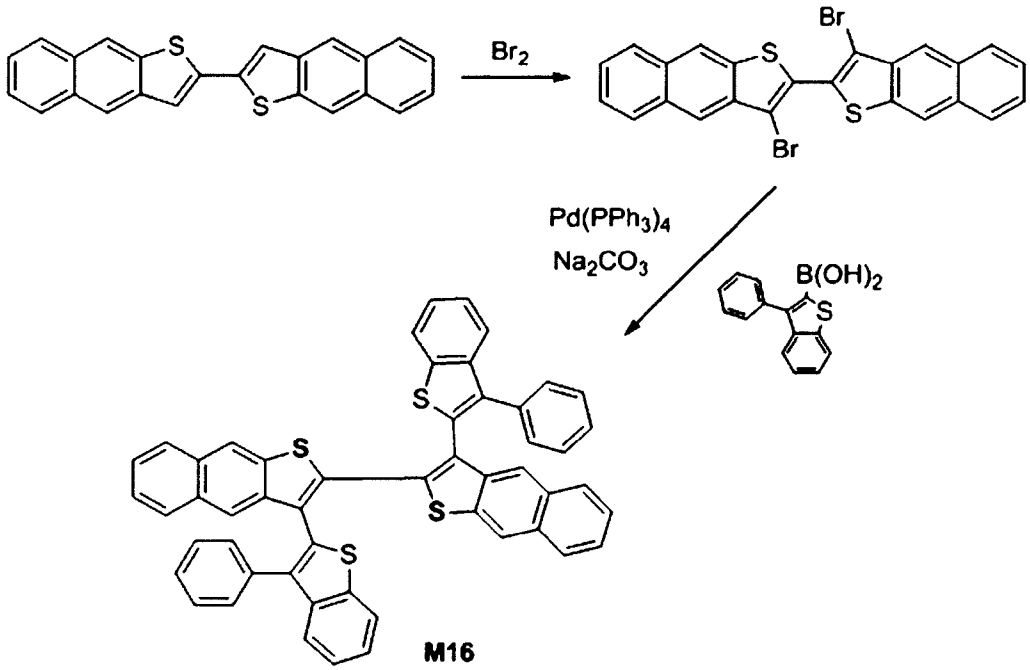


采用与实施例 1 相类似的方法，使用等当量的 3-苯基-2-苯并（b）噻吩硼酸代替 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸，其他条件不变，得到化合物 M15（白色固体，收率 78%）

实施例 16

化合物 M16 的合成

本实施例制备化合物 M16，其结构式及合成路线如下所示：

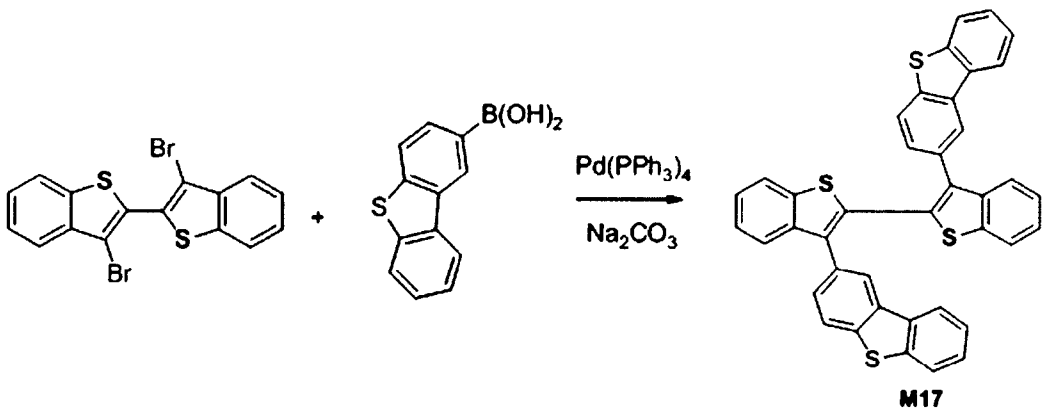


合成步骤完全参照实施例 5 中化合物 M5 的制备，只是单纯的改变为相应的硼酸即可，由此制的化合物 M16 为白色固体，质谱及元素分析结果列在附表中。

实施例 17

化合物 M17 的合成

本实施例制备化合物 M17，其结构式及合成路线如下所示：

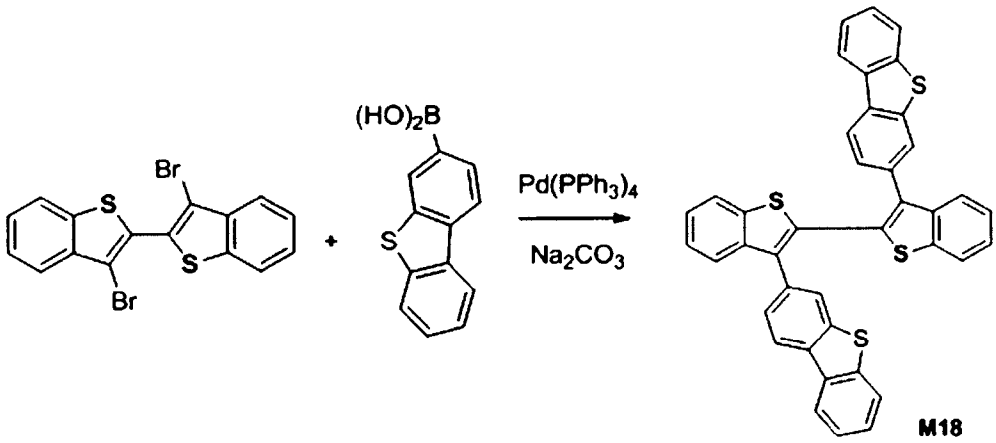


采用与实施例 1 相类似的方法，使用等当量的二苯并（b，d）噻吩-2-硼酸代替 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸，其他条件不变，得到化合物 M17（白色固体，收率 78%）

实施例 18

化合物 M18 的合成

本实施例制备化合物 M18，其结构式及合成路线如下所示：

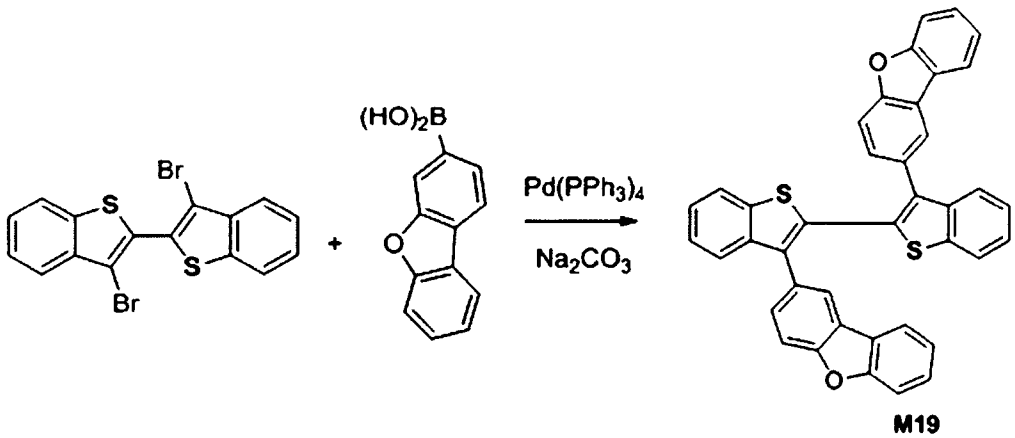


采用与实施例 1 相类似的方法，使用等当量的二苯并（b，d）噻吩-3-硼酸代替 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸，其他条件不变，得到化合物 M18（白色固体，收率 67%）

实施例 19

化合物 M19 的合成

本实施例制备化合物 M19，其结构式及合成路线如下所示：

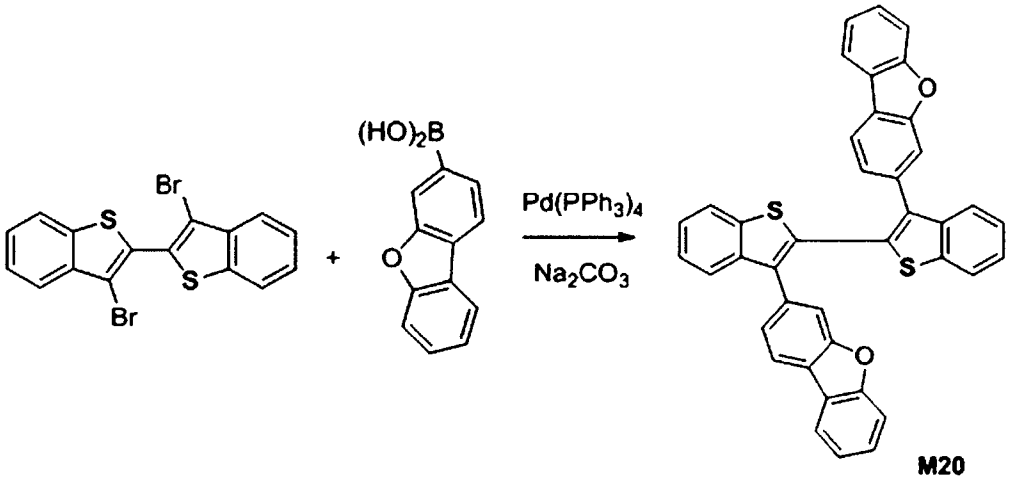


采用与实施例 1 相类似的方法，使用等当量的二苯并（b，d）呋喃-2-硼酸代替 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸，其他条件不变，得到化合物 M19（白色固体，收率 56%）

实施例 20

化合物 M20 的合成

本实施例制备化合物 M20，其结构式及合成路线如下所示：



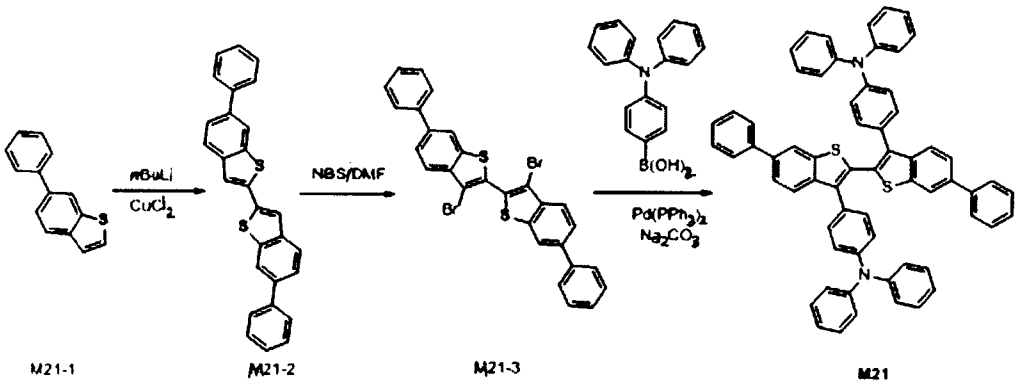
M20

采用与实施例 1 相类似的方法，使用等当量的二苯并（b，d）呋喃-3-硼酸代替 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸，其他条件不变，得到化合物 M20（白色固体，收率 71%）

实施例 21

化合物 M21 的合成

本实施例制备化合物 M21，其结构式及合成路线如下所示：



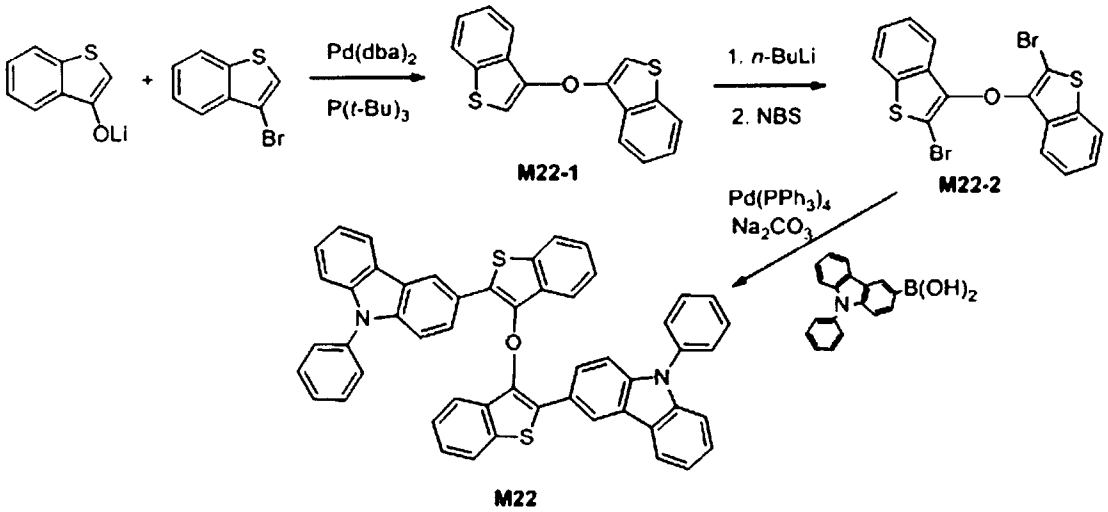
中间体 M21-1 的合成参照文献 Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry (1972-1999), **1972**, p. 556 – 559。

M21-1 经正丁基锂拔氢成锂盐，在氯化铜的作用下自偶联生成中间体 M21-2，经 NBS 溴代得到中间体 M21-3，与 4-硼酸三苯胺经 Suzuki 偶联得到化合物 M21（白色固体，收率 65%）。

实施例 22

化合物 M22 的合成

本实施例制备化合物 M22，其结构式及合成路线如下所示：



(1). 500 mL 三口瓶，氮气保护，磁力搅拌，将溶有苯并（b）噻吩-3-酚（15 g, 100 mmol,1 eq）（根据 WO2011/61214A1 或者 J. Am. Chem. Soc., 2007,129,2704 制备）的 150ml 甲苯溶液冷却到-20℃，慢慢加入 2.4M 正丁基锂溶液（42ml， 110mmol），滴加完后，缓慢升到室温，搅拌 10 分钟。然后依次加入 4.0ml 三叔丁基膦 10%甲苯溶液（2mmol，2%e.q.），0.58g $Pd(dba)_2$(1mmol, 1%e.q.) 以及 21.3g 3-溴-苯并(b)噻吩，将反应体系加热到回流，并在此温度下反应 2 小时，TLC 显示原料反应完全。加水（100 mL）淬灭反应。水相用 DCM（50 mL）萃取。合并有机相，饱和食盐水（100 mL）洗涤，无水硫酸镁干燥，过滤。减压旋干得棕色油状物。DCM 溶解，硅胶拌样干法上样。PE/EtOAc 体系柱色谱分离，得白色固体 24 g，收率 85%。

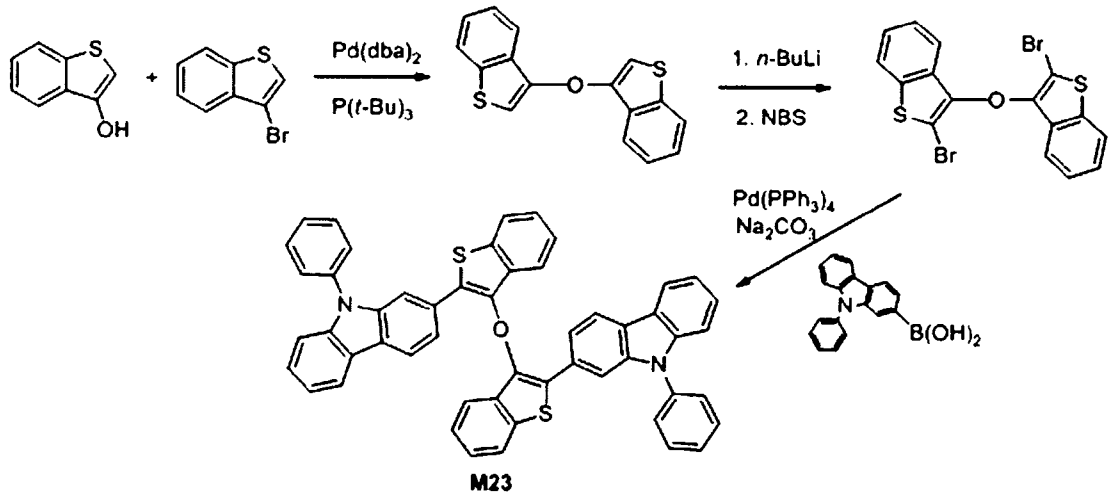
（2）在装有机械搅拌，氮气保护的 500ml 三口瓶中，加入 14.1g（50mmol）M22-1、250ml 干燥 THF，冷却至-78℃，滴加 2.4M 正丁基锂 22ml（55mmol），溶液由黄棕色变成深黑色，保持-60℃下反应 1 小时，冷却至-78℃加入固体粉末 NBS 12g（60mmol），溶液变为黄色，搅拌过夜。加饱和氯化铵水溶液淬灭，搅拌 30min、分液、水相萃取、合并有机相、无水硫酸镁干燥、旋干、石油醚重结晶、抽滤得淡白色固体 17g，收率 80%。

(3) 250 mL 三口瓶，氮气保护，室温，磁力搅拌下向溶有 M22-2（8.8 g, 20mmol,1 eq），9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸 (12.6g, 44mmol, 2.2 eq), Na_2CO_3(10.6 g, 100 mmol,2.5eq)的 toluene/EtOH/H_2O (50 mL/50 mL/50 mL)的悬浊液中加入 $Pd(PPh_3)_4$ (468 mg, 0.41 mmol, 2% eq)。加热升温至回流反应 3 小时（随着回流时间延长体系由悬浊液逐渐溶清），TLC 显示原料反应完全。减压旋干溶剂，EtOAc（150 mL）溶解，水（80 mL）洗涤，水相用 EtOAc（50 mL）萃取。合并有机相，饱和食盐水（100 mL）洗涤，无水硫酸镁干燥，过滤。减压旋干得棕色油状物。DCM 溶解硅胶拌样。柱色谱分离得白色固体 10.5g 收率 69%。

实施例 23

化合物 M23 的合成

本实施例制备化合物 M23，其结构式及合成路线如下所示：



采用与实施例 22 相类似的方法，使用等当量的 9-苯基-9*H*-咔唑-2-硼酸代替 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸，得到化合物 M23（白色固体，收率 64%）

实施例 24

化合物 M24 的合成

采用与实施例 22 相类似的方法，使用等当量的三苯胺-4-硼酸代替 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸，得到化合物 M24（白色固体，收率 69%）

实施例 25

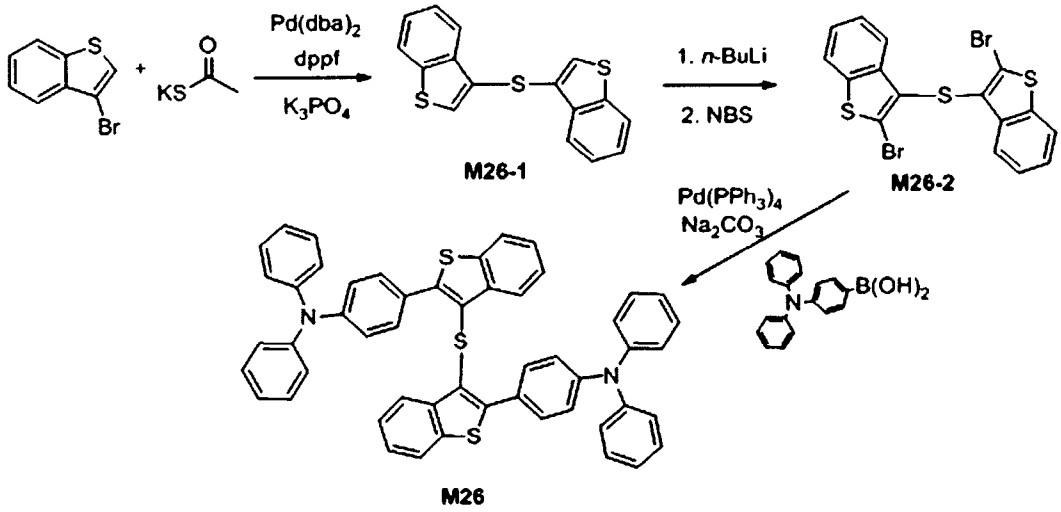
化合物 M25 的合成

采用与实施例 22 相类似的方法，使用等当量的 4-咔唑基苯硼酸代替 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸，得到化合物 M25（白色固体，收率 80%）

实施例 26

化合物 M26 的合成

本实施例制备化合物 M26，其结构式及合成路线如下所示



(1) 中间体 M26-1 的合成：

在氮气保护下，装有冷凝管的三口瓶中加入 21.3g 3-溴-苯并(b)噻吩（100mmol），3.8g 巯基乙酸（50mmol），25.5g 磷酸钾（120mmol），100ml 甲苯和 50ml 丙酮，然后加入 2.87g $Pd(dba)_2$（5mmol，5%e.q.）及 3.9g dppf（7mmol），反应混合物加热回流反应 10 小时。冷却，加入饱和氯化铵溶液淬灭反应，分离有机相，水相用乙酸乙酯萃取两遍，合并有机相，无水硫酸镁干燥，溶剂抽干得到黄色油状物，此粗产品经过硅胶柱色谱分离，得 8.3g 白色固体，收率 56%。

剩下步骤参照实施例 22，以等当量三苯胺-4-硼酸代替 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸，得到化合物 M26（白色固体，收率 75%）

实施例 27

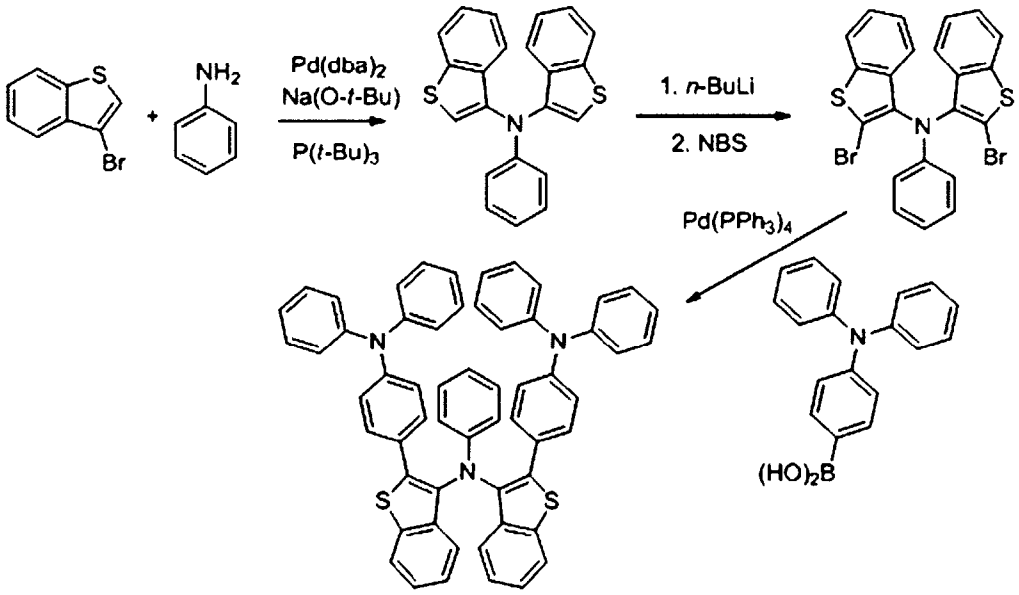
化合物 M27 的合成

采用与实施例 26 相类似的方法，使用等当量的 4-咔唑基苯硼酸代替三苯胺-4-硼酸，得到化合物 M27（白色固体，收率 80%）

实施例 28

化合物 M28 的合成

本实施例制备化合物 M28，其结构式及合成路线如下所示：



M28

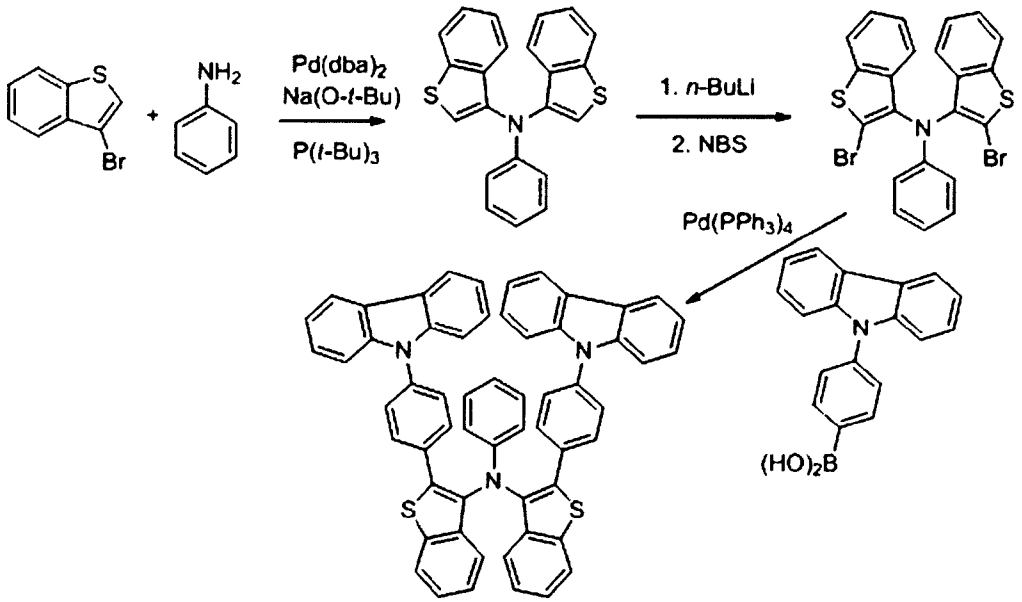
制备方法：

合成步骤前两步与实施例 30 中化合物 M30 相同，第三步参照化合物 M30 的合成方法，只是将其中一种原料 9-苯基-9H-咔唑-3-硼酸改变为 4-二苯基胺基苯硼酸，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 29

化合物 M29 的合成

本实施例制备化合物 M29，其结构式及合成路线如下所示：



M29

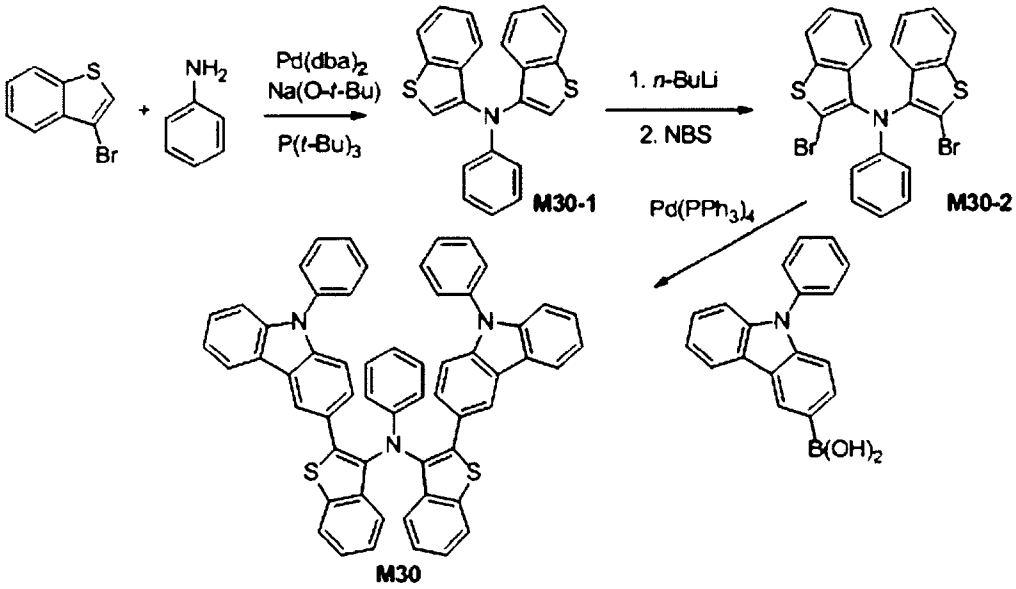
制备方法：

合成步骤前两步与实施例 30 中化合物 M30 相同，第三步参照化合物 M30 的合成方法，只是将其中一种原料 9-苯基-9H-咔唑-3-硼酸改变为 9-（9H-咔唑）苯基-4-硼酸，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 30

化合物 M30 的合成

本实施例制备化合物 M30，其结构式及合成路线如下所示：



制备方法：

1)中间体 M30-1 的合成

氮气保护下，装有冷凝管的三口瓶中加入 21.3g 3-溴苯并噻吩（100mmol），4.19g 苯胺（45mmol），14.4g 叔丁醇钠（150mmol）和 300ml 甲苯，然后加入 0.54g $Pd(dba)_2$ 及 4ml 10% $P(t\text{-}Bu)_3$，反应混合物加热回流反应 10 小时。冷却，加水淬灭反应，分离有机相，水相用乙酸乙酯萃取两遍，合并有机相，无水硫酸镁干燥，溶剂抽干得到黄色油状物，加入石油醚并摇荡至析出固体，过滤所生成的固体，用甲醇、石油醚洗涤，干燥得 13.2g 白色固体，收率 74%。

(2)中间体 M30-2 的合成

250ml 三口瓶中加入 17.9g M30-2（0.05mol），150ml 无水乙醚，用干冰-丙酮浴冷却到约-78℃，搅拌下滴加 44ml 2.4M 正丁基锂溶液（105mmol），控制滴加速度使得反应液温度不高于-70℃，加完后，继续保持反应温度在-78℃约 1 小时。然后分批加入 21.3g 固体粉末 NBS（120mmol），加完后，撤去冷浴，缓慢升到室温，并在室温下反应 3 小时。将反应混合液倒入 400ml 氯化铵饱和溶液中，分液，有机相洗涤、干燥，粗产品经柱分离得到白色固体 20.6g，收率 80%。

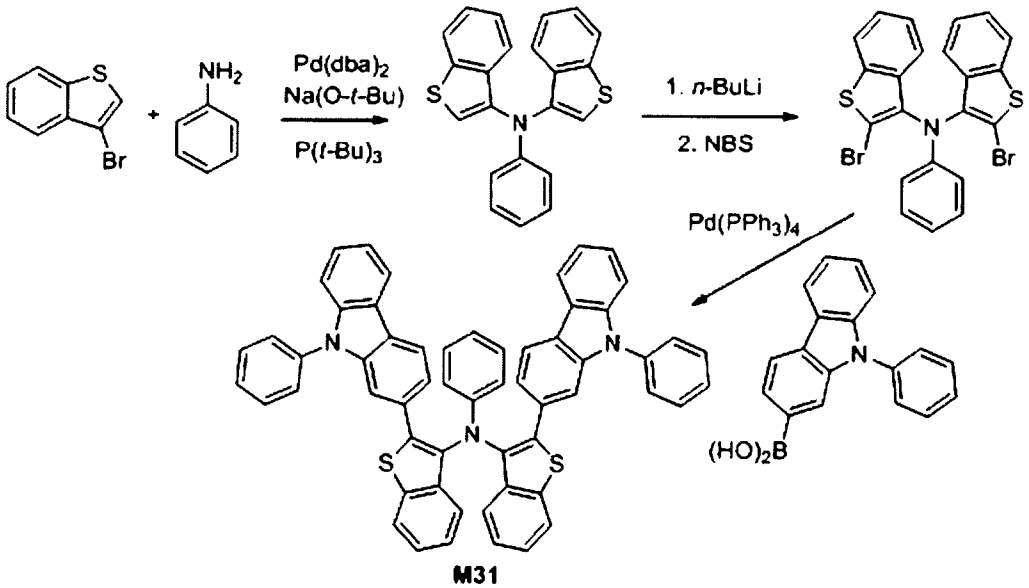
3)化合物 M30 的合成

100ml 三口瓶中，在氮气保护下，加入 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸 6.31g（22mmol）、M30-2 5.15g（10mmol），四（三苯基膦钯）462mg，甲苯 30ml、乙醇 10ml，碳酸钠 5.3g（50mmol）和水 20ml，反应混合物回流反应 3 小时，TLC 监测显示反应完全终止反应，冷却至室温，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干得到黄色油状物。柱层析（二氯甲烷/石油醚）得到 5.71g 白色固体，收率 68%。

实施例 31

化合物 M31 的合成

本实施例制备化合物 M31，其结构式及合成路线如下所示：



M31

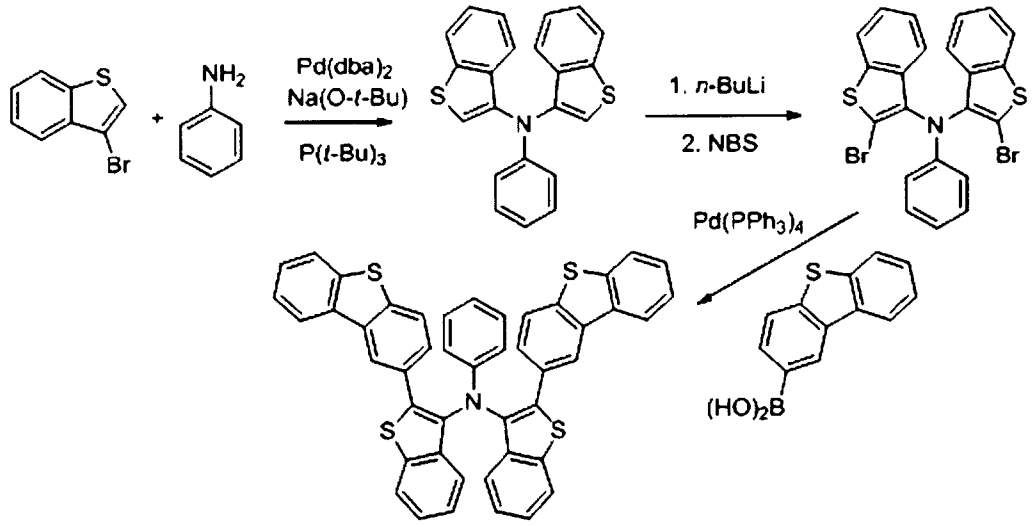
制备方法：

合成步骤前两步与实施例 30 中化合物 M30 相同，第三步参照化合物 M30 的合成方法，只是将其中一种原料 9-苯基-9H-咔唑-3-硼酸改变为 9-苯基-9H-咔唑-2-硼酸，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 32

化合物 M32 的合成

本实施例制备化合物 M32，其结构式及合成路线如下所示：



M32

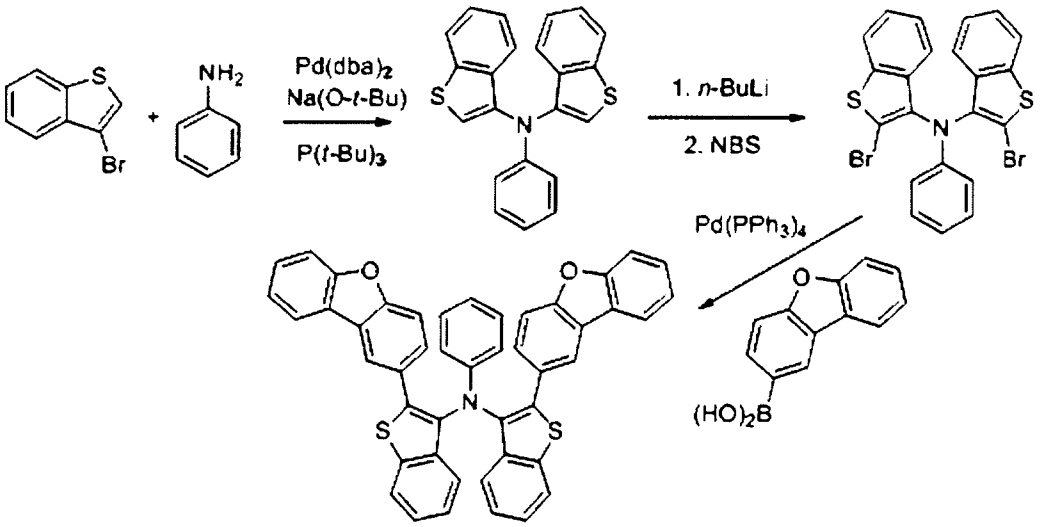
制备方法：

合成步骤前两步与实施例 30 中化合物 M30 相同，第三步参照化合物 M30 的合成方法，只是将其中一种原料 9-苯基-9H-咔唑-3-硼酸改变为二苯并噻吩-2-硼酸，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 33

化合物 M33 的合成

本实施例制备化合物 M33，其结构式及合成路线如下所示：



M33

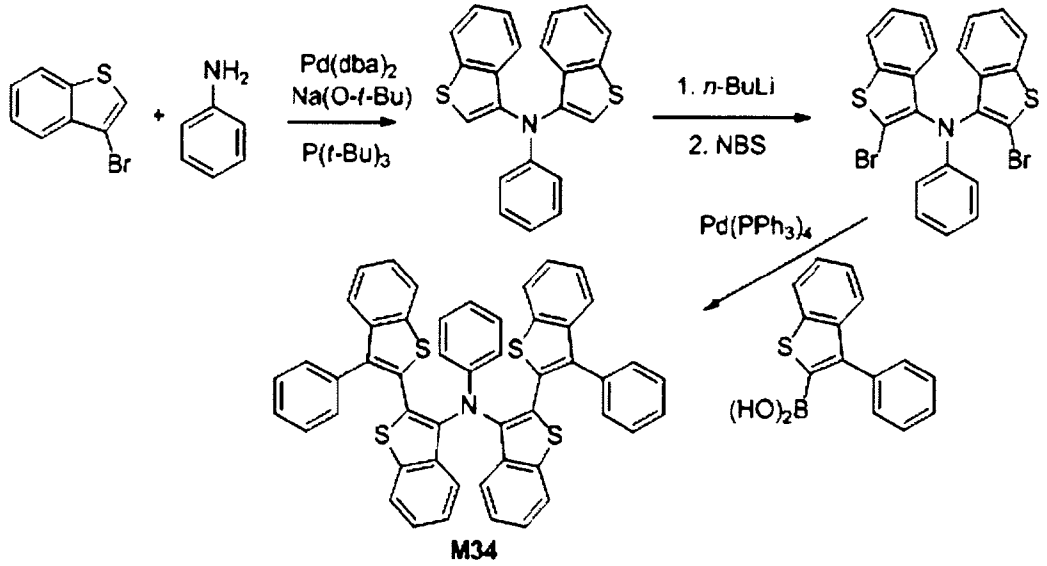
制备方法：

合成步骤前两步与实施例 30 中化合物 M30 相同，第三步参照化合物 M30 的合成方法，只是将其中一种原料 9-苯基-9H-咔唑-3-硼酸改变为二苯并呋喃-2-硼酸，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 34

化合物 M34 的合成

本实施例制备化合物 M34，其结构式及合成路线如下所示：



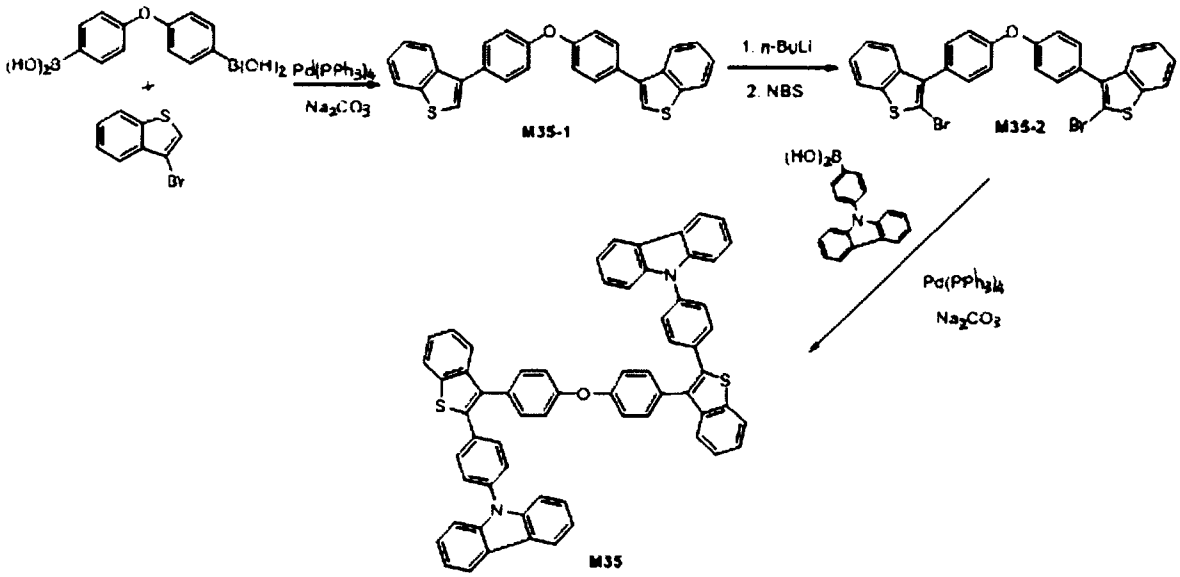
制备方法：

合成步骤前两步与实施例 30 中化合物 M30 相同，第三步参照化合物 M30 的合成方法，只是将其中一种原料 9-苯基-9H-咔唑-3-硼酸改变为 3-苯基苯并噻吩-2-硼酸，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 35

化合物 M35 的合成

本实施例制备化合物 M35，其结构式及合成路线如下所示：



（1）M35-1 的合成

在装有机械搅拌、氮气保护下的 500ml 三口瓶中，加入 4,4`-二苯醚二硼酸 3-硼酸-N-苯基咔唑 25.8g（100mmol）、3-溴苯并噻吩 51g（220mmol），四（三苯基膦钯）3.5g，甲苯 150ml、乙醇 50ml，碳酸钠 53g，水 100ml，回流反应 2 小时，TLC 显示反应完全。停反应，冷却至室温，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干得到黄色油状物。柱层析（二氯甲烷/石油醚）得到 27.8g 白色固体，收率 64%。

（2）M35-2 的合成

在装有机械搅拌，氮气保护的 500ml 三口瓶中，加入 22g（50mmol）M35-1、250ml 干燥 THF，冷却至-78℃，滴加 2.4M 正丁基锂 44ml（105mmol），溶液由黄棕色变成深黑色，保持-60℃下反应 1 小时，冷却至-78℃加入固体粉末 NBS 23g（120mmol），溶液由翡翠色变为黄色，搅拌过夜。加饱和氯化铵水溶液淬灭，搅拌 30min、分液、水相萃取、合并有机相、无水硫酸镁干燥、旋干、石油醚分散、超声、抽滤得淡白色固体 35.3g，收率 60%。

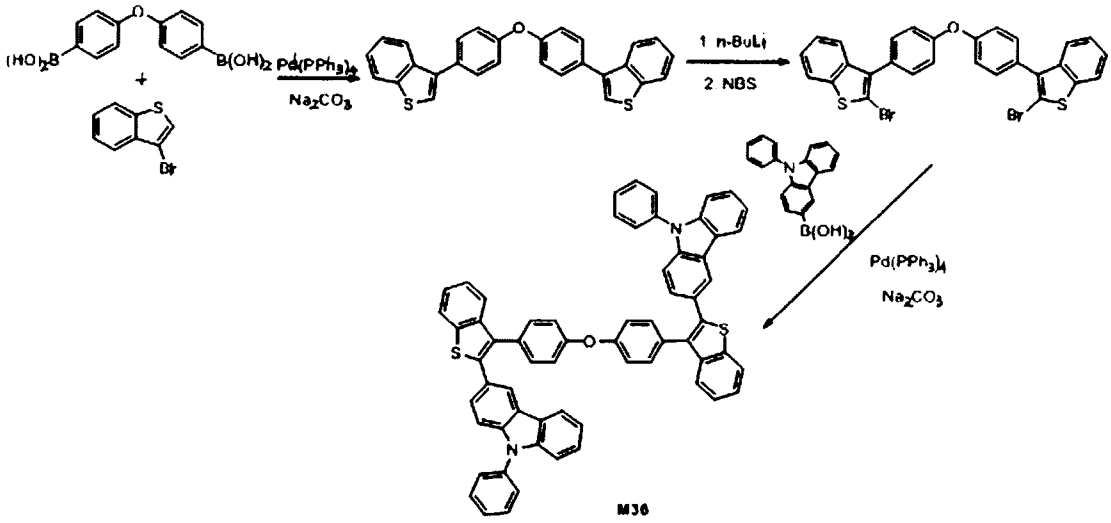
(3) 化合物 M35 的合成：

在氮气保护下的 250ml 三口瓶中，加入 4-咔唑基苯硼酸 6.3g（22mmol）、M35-2 5.9g（10mmol），四（三苯基膦钯）0.5g，甲苯 80ml、乙醇 40ml，碳酸钠 5.3g，水 50ml，回流反应 2 小时，TLC 显示反应完全。停反应，冷却至室温，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干得到黄色油状物。柱层析（二氯甲烷/石油醚）得到 5.4g 白色固体，收率 59%。

实施例 36

化合物 M36 的合成

本实施例制备化合物 M36，其结构式及合成路线如下所示：



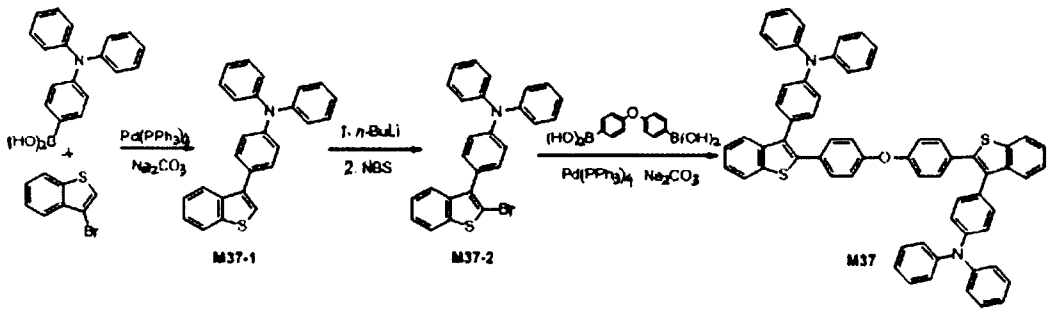
制备方法：

合成步骤前两步与实施例 35 中化合物 M35 相同，第三步参照化合物 M35 的合成方法，只是将其中一种原料 4-咔唑基苯硼酸改变为 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 37

化合物 M37 的合成

本实施例制备化合物 M37，其结构式及合成路线如下所示：



制备方法：

（1）M37-1 的合成

在装有机械搅拌、氮气保护下的 500ml 三口瓶中，加入 4-二苯基胺基苯硼酸 43.4g（150mmol）、3-溴苯并噻吩 25.4g（120mmol），四（三苯基膦钯）2g，甲苯 150ml、乙醇 50ml，碳酸钠 35g，水 100ml，回流反应 2 小时，TLC 显示反应完全。停反应，冷却至室温，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干得到黄色油状物。柱层析（二氯甲烷/石油醚）得到 36.2g 白色固体，收率 80%。

（2）M37-2 的合成

在装有机械搅拌，氮气保护的 500ml 三口瓶中，加入 18.9g（50mmol）M37-1、250ml 干燥 THF，冷却至-78℃，滴加 2.4M 正丁基锂 22ml（53mmol），溶液由黄棕色变成深黑色，保持-60℃下反应 1 小时，冷却至-78℃加入固体粉末 NBS 11.5g（60mmol），溶液由翡翠色变为黄色，搅拌过夜。加饱和氯化铵水溶液淬灭，搅拌 30min、分液、水相萃取、合并有机相、无水硫酸镁干燥、旋干、石油醚分散、超声、抽滤得类白色固体 15.9g，收率 70%。

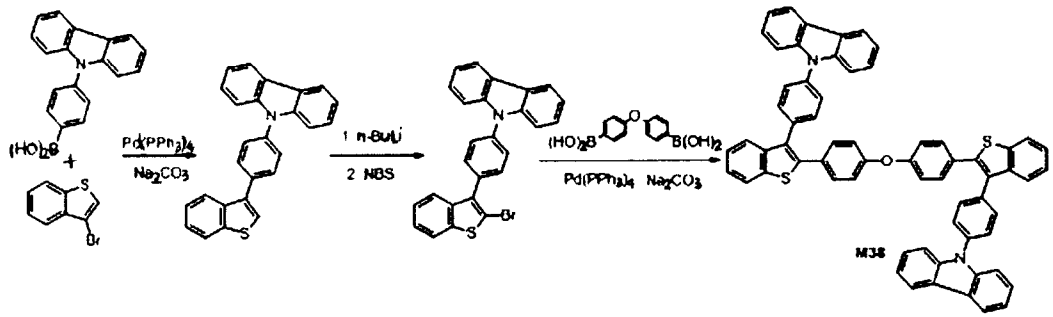
(3) 化合物 M37 的合成：

在氮气保护下的 250ml 三口瓶中，加入 4,4`-二苯醚二硼酸 3-硼酸 5.7g（22mmol）、M37-2 20g（44mmol），四（三苯基膦钯）2g，甲苯 100ml、乙醇 60ml，碳酸钠 16g，水 80ml，回流反应 2 小时，TLC 显示反应完全。停反应，冷却至室温，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干得到黄色油状物。柱层析（二氯甲烷/石油醚）得到 13.0g 白色固体，收率 64%。

实施例 38

化合物 M38 的合成

本实施例制备化合物 M38，其结构式及合成路线如下所示：



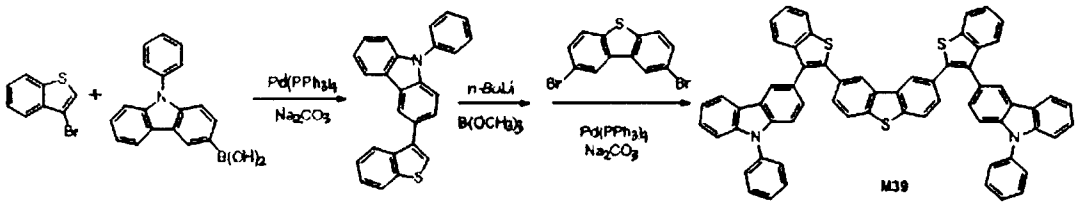
制备方法：

合成步骤参照实施例 37 中化合物 M37，只是将其中一种原料 4-二苯基胺基苯硼酸改变为 9-(9H-咔唑）苯基-4-硼酸，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 39

化合物 M39 的合成

本实施例制备化合物 M39，其结构式及合成路线如下所示：

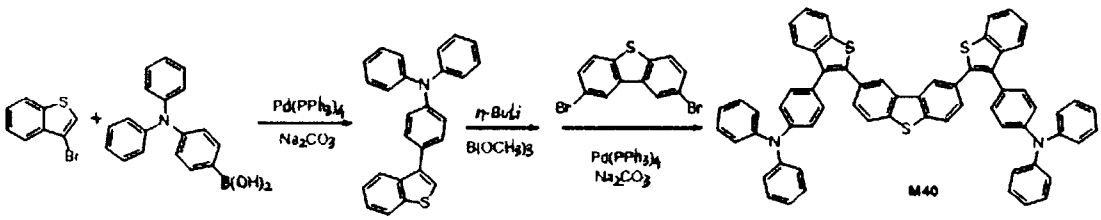


合成步骤前两步与实施例 64 中化合物 M64 相同，第三步参照化合物 M64 的合成方法，只是将其中一种原料 3,3`-二溴-2,2`-联苯并（b）噻吩改变为 2,8-二溴-二苯并噻吩，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 40

化合物 M40 的合成

本实施例制备化合物 M40，其结构式及合成路线如下所示：

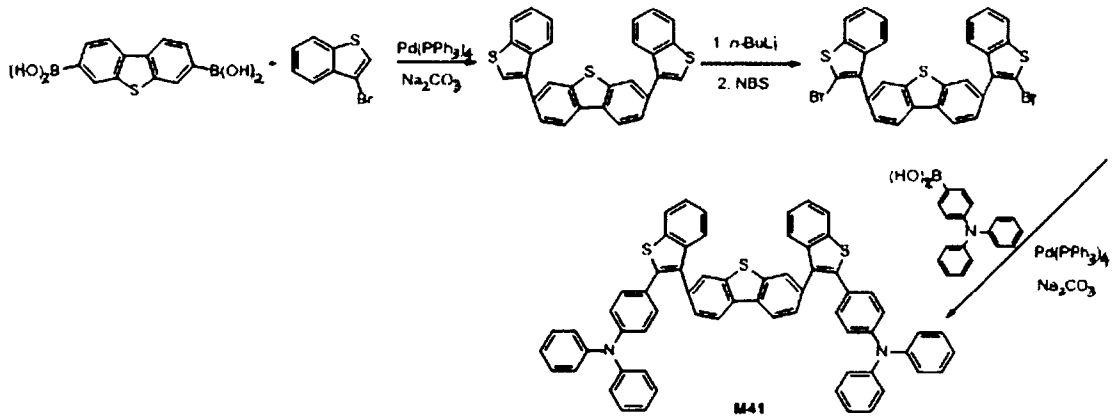


合成步骤参照实施例 64 中化合物 M64，将其中一种原料 3-硼酸-N-苯基咔唑改变为 4-二苯基胺基苯硼酸，第三步中将其中一种原料 3,3`-二溴-2,2`-联苯并（b）噻吩改变为 2,8-二溴-二苯并噻吩，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 41

化合物 M41 的合成

本实施例制备化合物 M41，其结构式及合成路线如下所示：

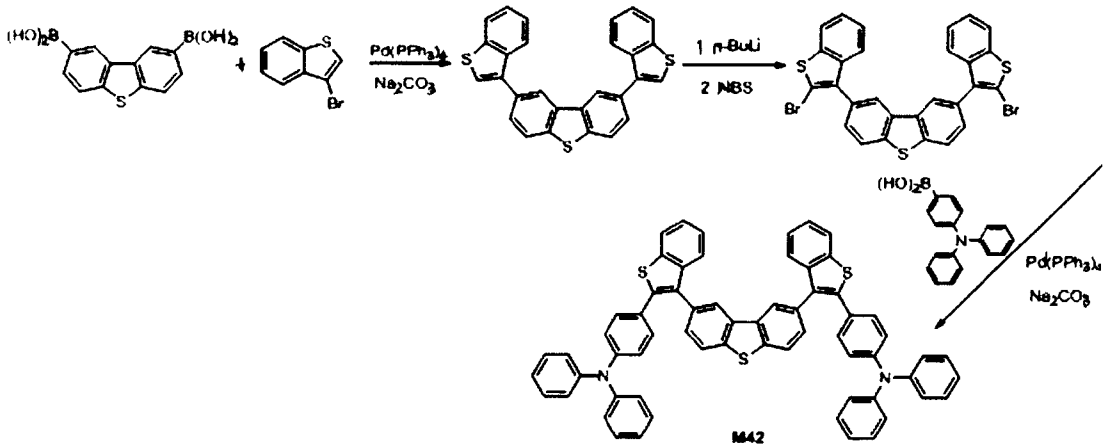


合成步骤参照实施例 35 中化合物 M35，将其中一种原料 4,4`-二苯醚二硼酸改变为 3,7-二硼酸-二苯并噻吩，第三步中将其中一种原料 9-（9H-咔唑）苯基-4-硼酸改变为 4-二苯基胺基苯硼酸，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 42

化合物 M42 的合成

本实施例制备化合物 M42，其结构式及合成路线如下所示：

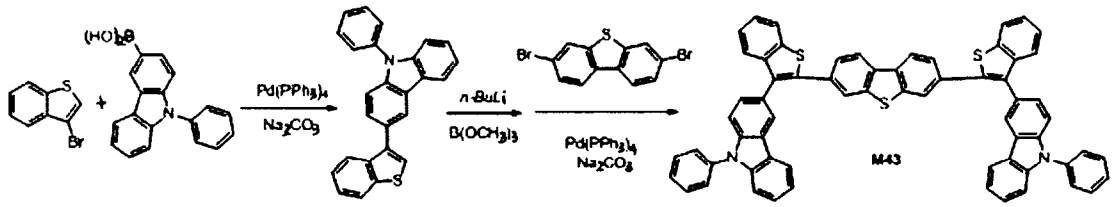


合成步骤参照实施例 35 中化合物 M35，将其中一种原料 4,4`-二苯醚二硼酸改变为 2,8 二硼酸-二苯并噻吩，第三步中将其中一种原料 9-（9H-咔唑）苯基-4-硼酸改变为 4-二苯基胺基苯硼酸，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 43

化合物 M43 的合成

本实施例制备化合物 M43，其结构式及合成路线如下所示：

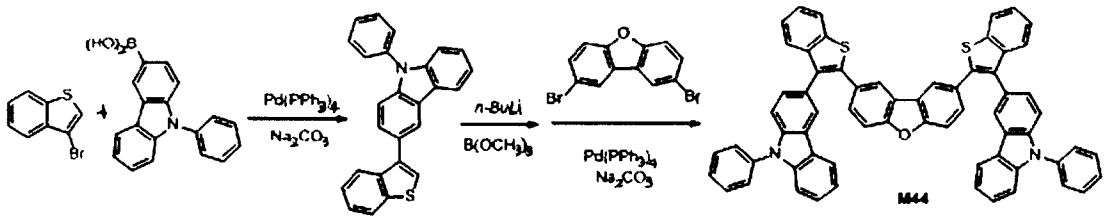


合成步骤前两步与实施例 64 中化合物 M64 相同，第三步参照化合物 M64 的合成方法，只是将其中一种原料 3,3`-二溴-2,2`-联苯并（b）噻吩改变为 3，7-二溴-二苯并噻吩，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 44

化合物 M44 的合成

本实施例制备化合物 M44，其结构式及合成路线如下所示：

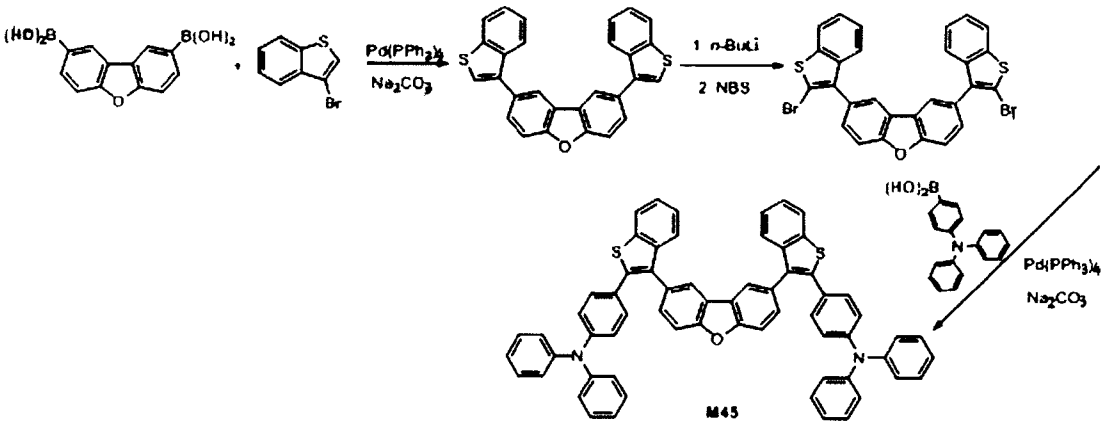


合成步骤前两步与实施例 64 化合物 M64 相同，第三步参照化合物 M64 的合成方法，只是将其中一种原料 3,3`-二溴-2,2`-联苯并（b）噻吩改变为 2，8-二溴-二苯并呋喃，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 45

化合物 M45 的合成

本实施例制备化合物 M45，其结构式及合成路线如下所示：

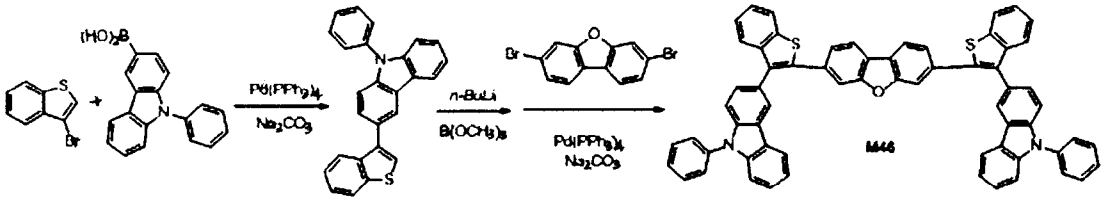


合成步骤参照实施例 35 中化合物 M35，将其中一种原料 4,4`-二苯醚二硼酸改变为 2,8 二硼酸-二苯并呋喃，第三步中将其中一种原料 9-（9H-咔唑）苯基-4-硼酸改变为 4-二苯基胺基苯硼酸，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 46

化合物 M46 的合成

本实施例制备化合物 M46，其结构式及合成路线如下所示：

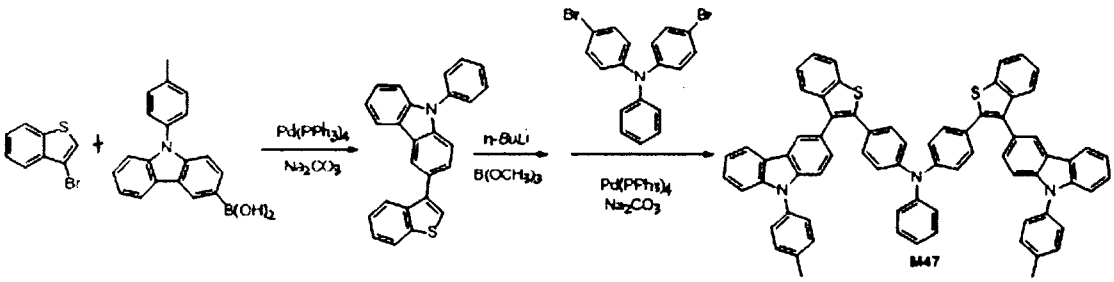


合成步骤前两步与实施例 64 中化合物 M64 相同，第三步参照化合物 M64 的合成方法，只是将其中一种原料 3,3`-二溴-2,2`-联苯并（b）噻吩改变为 3,7-二溴-二苯并呋喃，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物。

实施例 47

化合物 M47 的合成

本实施例制备化合物 M47，其结构式及合成路线如下所示：

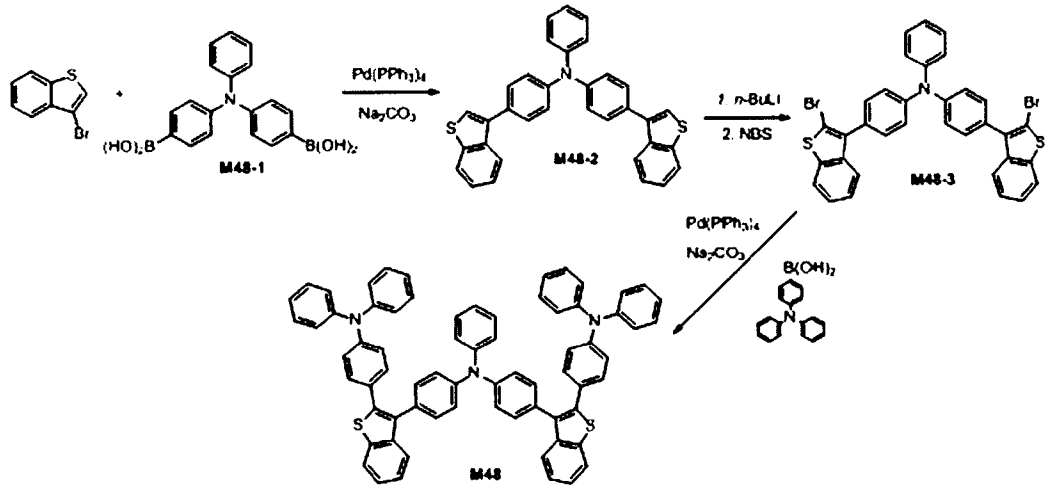


采用与实施例 64 相类似的方法，分别使用等当量的 3-硼酸-N-对甲苯基咔唑和 3,6-二溴-9-苯基-9*H*-咔唑代替 3-硼酸-N-苯基咔唑和 3,3`-二溴-2,2`-联苯并（b）噻吩，得到化合物 M47（白色固体，收率 56%）

实施例 48

化合物 M48 的合成

本实施例制备化合物 M48，其结构式及合成路线如下所示：

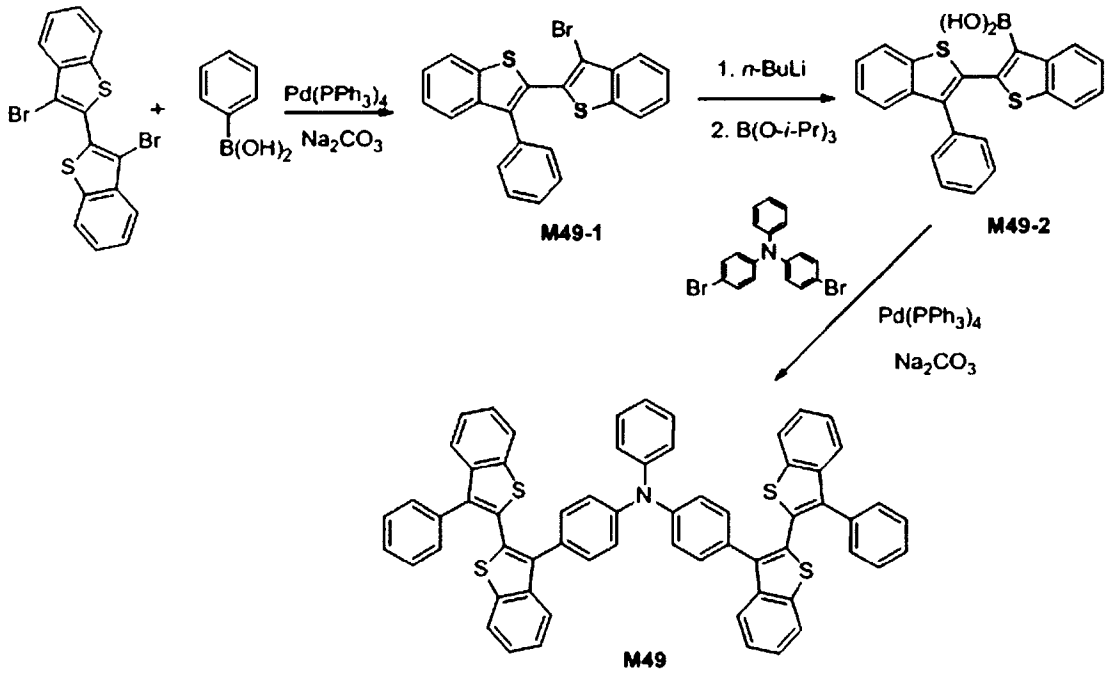


合成步骤参照实施例 45 中化合物 M45 的合成，将其中一种原料 4,4`-二苯醚二硼酸改变为图示的二硼酸 M48-1，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物，合成收率为 76%。

实施例 49

化合物 M49 的合成

本实施例制备化合物 M49，其结构式及合成路线如下所示：



(1) 中间体 M49-1 的合成

500ml 三口瓶中，在氮气保护下，加入苯硼酸 12.2g（100mmol）、3,3`-二溴-2,2`-联苯并（b）噻吩 42.4g（100mmol），四（三苯基膦钯）2.3mg，甲苯 150ml、乙醇 100ml，碳酸钠 27g（250mmol）和水 120ml，反应混合物回流反应 3 小时，TLC 监测显示反应完全终止反应，冷却至室温，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干得到黄色油状物。柱层析（二氯甲烷/石油醚）得到 21g 白色固体，收率 50%。

(2) 中间体 M49-2 的合成

在装有机械搅拌，氮气保护的 1000ml 三口瓶中，加入 42g（100mmol）M49-1、500ml 干燥 THF，冷却至-78℃，滴加 2.4M 正丁基锂 50ml（120mmol），溶液由黄棕色变成深黑色，保持-78℃下反应 1 小时，然后在-78℃下滴加硼酸三异丙酯 30g（159.5mmol），溶液由翡翠色变为黄色，搅拌过夜。加如 1:1 盐酸 100ml 酸化，有机相分离，洗涤、干燥，蒸干溶剂，加入石油醚分散、超声、抽滤得白色固体 28.8，收率 75%，直接投下一步反应。

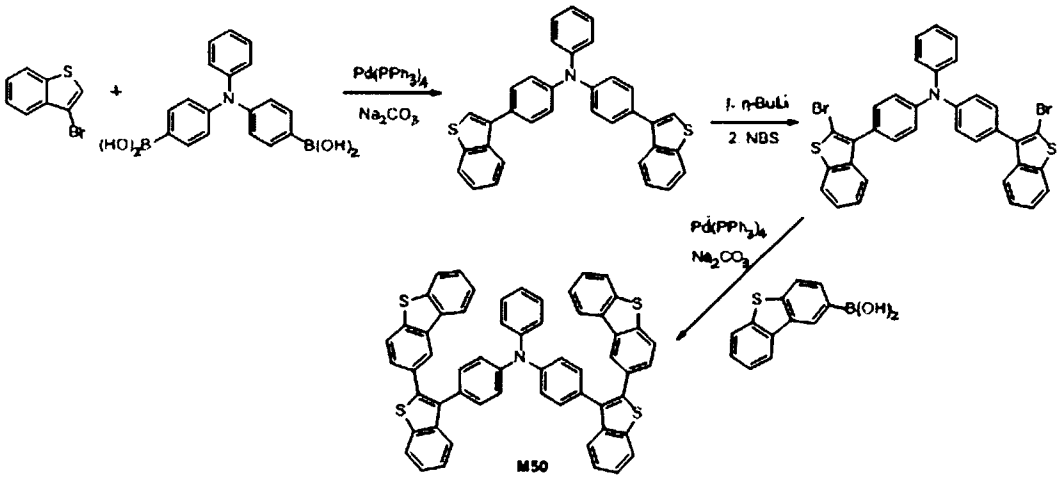
(3) 化合物 M49 的制备：

在氮气保护下的 250ml 三口瓶中，加入 M49-2 8.5g(22mmol)、二(对溴苯)-苯基胺 4g(10mmol)，四（三苯基膦钯）0.5g，甲苯 80ml、乙醇 40ml，碳酸钠 5.3g，水 50ml，回流反应 4 小时，TLC 显示反应完全。停反应，冷却至室温，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干得到黄色油状物。柱层析（二氯甲烷/石油醚）得到 5.8g 白色固体，收率 63%。

实施例 50

化合物 M50 的合成

本实施例制备化合物 M50，其结构式及合成路线如下所示：

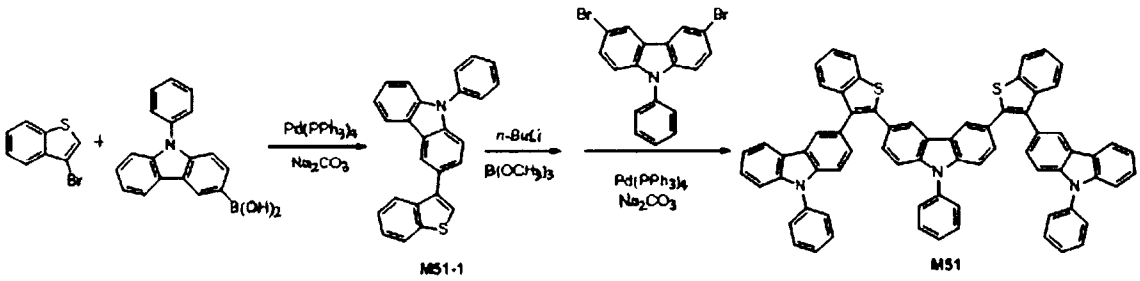


合成步骤参照实施例 48 中化合物 M48 的合成，将其中第三步中的一种原料 4-二苯胺基苯硼酸改变为图示的二苯并（b，d）噻吩-2-硼酸，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，得到白色固体产物，合成收率为 68%。

实施例 51

化合物 M51 的合成

本实施例制备化合物 M51，其结构式及合成路线如下所示：

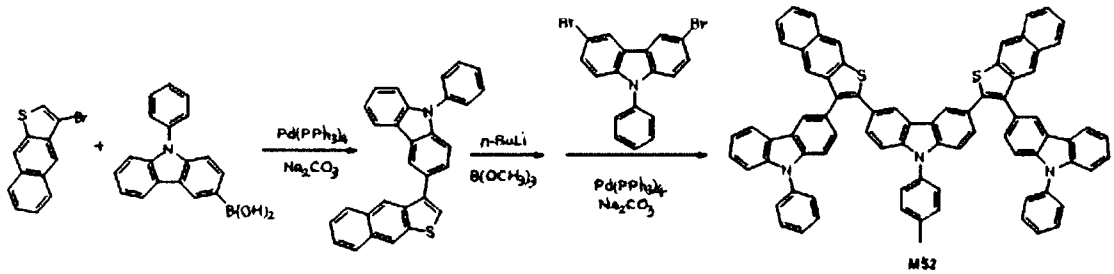


采用与实施例 64 相类似的方法，使用等当量的 3,6-二溴-9-苯基-9*H*-咔唑代替 3,3`-二溴-2,2`-联苯并（b）噻吩，得到化合物 M51（白色固体，收率 45%）

实施例 52

化合物 M52 的合成

本实施例制备化合物 M52，其结构式及合成路线如下所示：

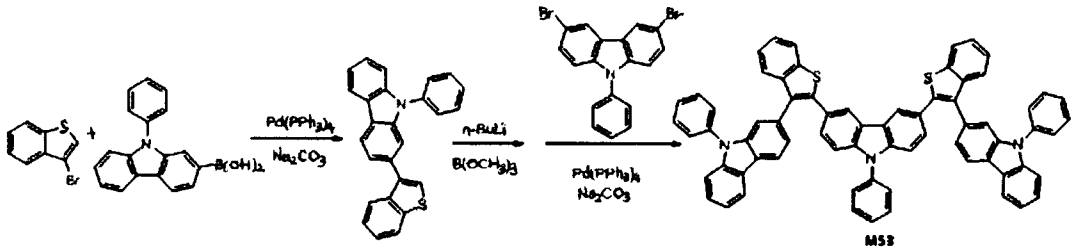


具体的反应步骤均参照实施例 51 中化合物 51 的制备方法，起始原料用 3-溴萘并（2,3-b）噻吩代替 3-溴苯并噻吩，其它条件均不变，得到化合物 M52（白色固体，收率 22%）。

实施例 53

化合物 M53 的合成

本实施例制备化合物 M53，其结构式及合成路线如下所示：

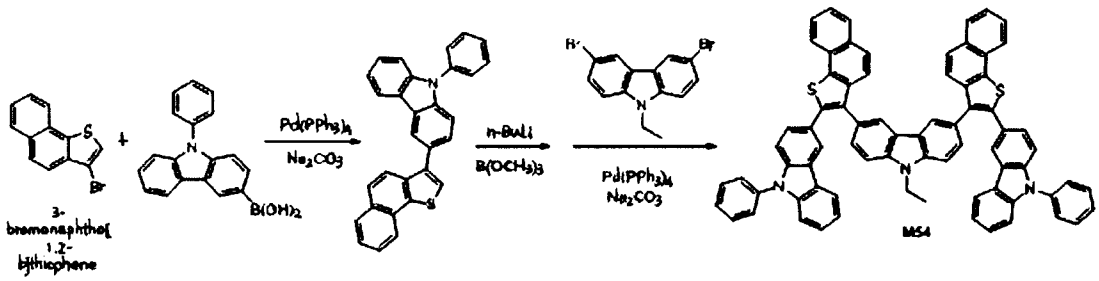


具体的反应步骤均参照实施例 51 中化合物 51 的制备方法，只是用 2-硼酸-N-苯基咔唑代替 3-硼酸-N-苯基咔唑，其它条件均不变，得到化合物 M53（白色固体，收率 55%）。

实施例 54

化合物 M54 的合成

本实施例制备化合物 M54，其结构式及合成路线如下所示：

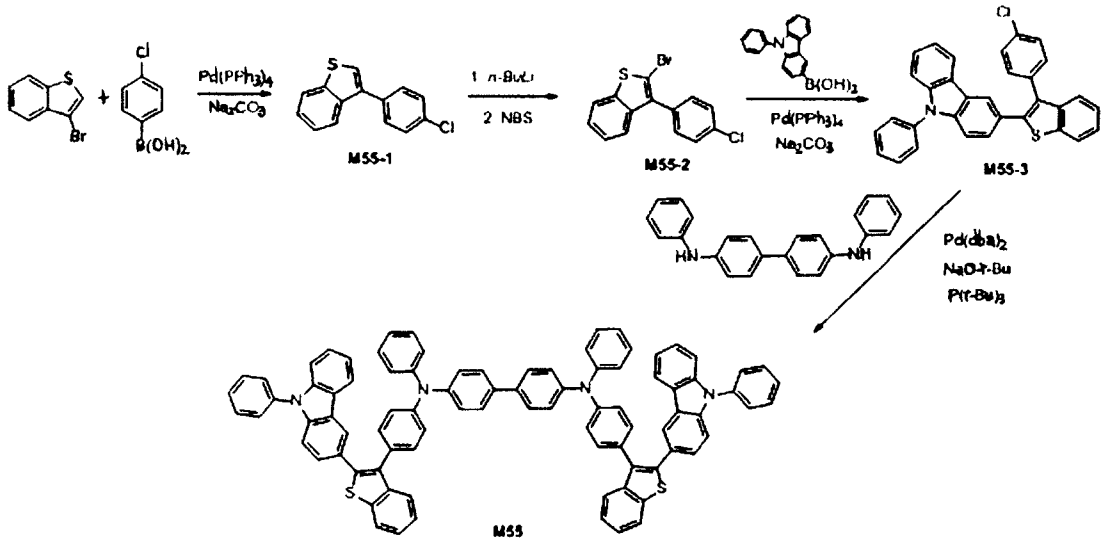


具体的反应步骤均参照实施例 51 中化合物 51 的制备方法，起始原料用 3-溴萘并（1,2-b）噻吩代替 3-溴苯并噻吩，最后一步用 3,6-二溴-9-乙基-9*H*-咔唑代替 3,6-二溴-9-苯基-9*H*-咔唑，其它条件均不变，的到化合物 M54（白色固体，收率 27%）。

实施例 55

化合物 M55 的合成

本实施例制备化合物 M55，其结构式及合成路线如下所示：



(1) 中间体 M55-1 的合成

在氮气保护下，装有冷凝管的三口瓶中加入 21.3g 3-溴苯并噻吩（100mmol），16.9g 对氯苯硼酸（110mmol），26.5g 碳酸钠（250mmol），150ml 甲苯，80ml 乙醇，100ml 水，然后加入 2.3g $Pd(PPh_3)_4$，反应混合物加热回流反应 10 小时。冷却，加水淬灭反应，分离有机相，水相用乙酸乙酯萃取两遍，合并有机相，无水硫酸镁干燥，溶剂抽干得到黄色油状物，加入石油醚并摇荡至析出固体，过滤所生成的固体，用甲醇、石油醚洗涤，干燥得 20.5g 白色固体 M55-1，收率 84%。

（2）中间体 M55-2 的合成

在装有机械搅拌，氮气保护的 500ml 三口瓶中，加入 12.2g（50mmol）M55-1、250ml 干燥 THF，冷却至-78℃，滴加 2.4M 正丁基锂 22ml（55mmol），溶液由黄棕色变成深黑色，保持-60℃下反应 1 小时，冷却至-78℃加入固体粉末 NBS 12g（60mmol），溶液变为黄色，搅拌过夜。加饱和氯化铵水溶液淬灭，搅拌 30min、分液、水相萃取、合并有机相、无水硫酸镁干燥、旋干、石油醚分散、超声、抽滤得淡白色固体 14g，收率 83%。

（3）中间体 M55-3 的制备

在氮气保护下的 500ml 三口瓶中，加入 M55-233.6g（100mmol）、9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸 31.6g（110mmol），四（三苯基膦钯）2.5g，甲苯 1500ml、乙醇 80ml，碳酸钠 25g，水 100ml，回流反应 4 小时，TLC 显示反应完全。停反应，冷却至室温，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干得到黄色油状物。柱层析（二氯甲烷/石油醚）得到 34.5g 白色固体，收率 71%。

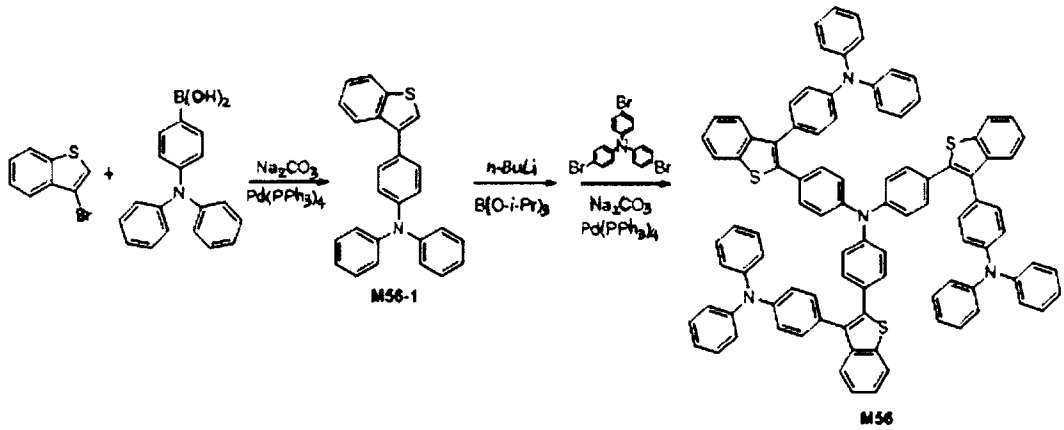
（4）化合物 M55 的合成

氮气保护下，装有冷凝管的三口瓶中加入 53.5g M55-3（110mmol），16.8gN-苯基联苯二胺（50mmol），14.4g 叔丁醇钠（150mmol）和 300ml 甲苯，然后加入 0.54g $Pd(dba)_2$ 及 4ml 10% $P(t\text{-}Bu)_3$，反应混合物加热回流反应 10 小时。冷却，加水淬灭反应，分离有机相，水相用乙酸乙酯萃取两遍，合并有机相，无水硫酸镁干燥，溶剂抽干得到黄色油状物，加入石油醚并摇荡至析出固体，过滤所生成的固体，用甲醇、石油醚洗涤，干燥得 42.6g 白色固体化合物 M55，收率 69%。

实施例 56

化合物 M56 的合成

本实施例制备化合物 M56，其结构式及合成路线如下所示：



（1）中间体 M56-1 的合成：

在氮气保护下，装有冷凝管的三口瓶中加入 21.3g 3-溴苯并噻吩（100mmol），31.8g 对二苯胺基苯硼酸（110mmol），26.5g 碳酸钠（250mmol），150ml 甲苯，80ml 乙醇，100ml 水，然后加入 2.3g $Pd(PPh_3)_4$，反应混合物加热回流反应 10 小时。冷却，加水淬灭反应，分离有机相，水相用乙酸乙酯萃取两遍，合并有机相，无水硫酸镁干燥，溶剂抽干得到黄色油状物，加入石油醚并摇荡至析出固体，过滤所生成的固体，用甲醇、石油醚洗涤，干燥得 29.9g 白色固体 M56-1，收率 79%。

(2) M56 的合成

A. 在装有机械搅拌，氮气保护的 1000ml 三口瓶中，加入 38g（100mmol）M56-1、500ml 干燥 THF，冷却至-78℃，滴加 2.4M 正丁基锂 50ml（120mmol），溶液由黄棕色变成深黑色，保持-60℃下反应 30min，冷却至-78℃滴加硼酸三异丙酯 30g（159.5mmol），溶液升到室温，搅拌过夜。加饱

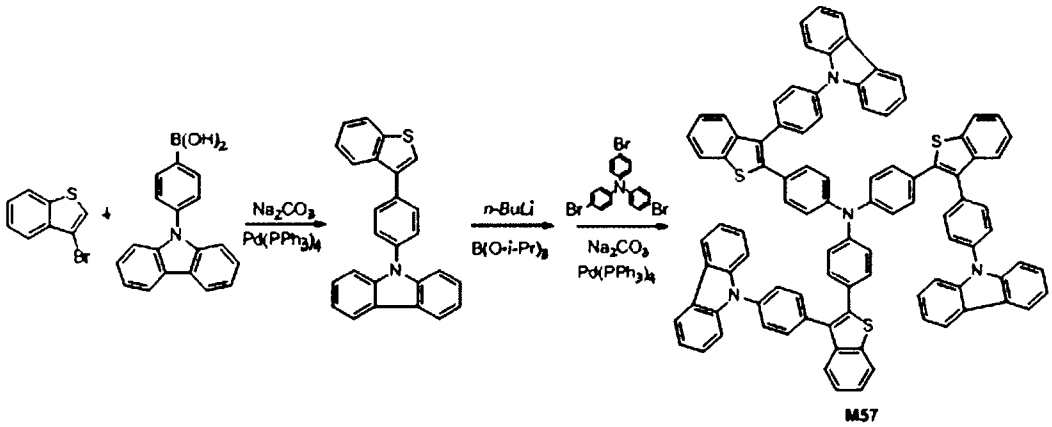
和氯化铵水溶液淬灭，搅拌 30min、分液、水相萃取、合并有机相、无水硫酸镁干燥、旋干、石油醚分散、超声、抽滤得白色固体，直接投下一步反应。

B. 在装有机械搅拌，氮气保护的 1000ml 三口瓶中，加入如上所制的原料（100mmol）、三（对溴苯基）胺 9.6g（20mmol），四（三苯基膦钯）1.2g，甲苯 300ml、乙醇 120ml，碳酸钠 52g、水 200ml，70℃反应 60min，溶液由黄色变为棕色，80℃反应 60min，搅拌时观察有固体颗粒，停止搅拌固体消失。点板（乙酸乙酯：石油醚=1:8）停反应，放置过夜，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干，经二氯甲烷分散得到白色固体 15g，甲苯/二氯甲烷重结晶得到白色固体化合物 M56 12.3g，后两步收率 45%。

实施例 57

化合物 M57 的合成

本实施例制备化合物 M57，其结构式及合成路线如下所示：



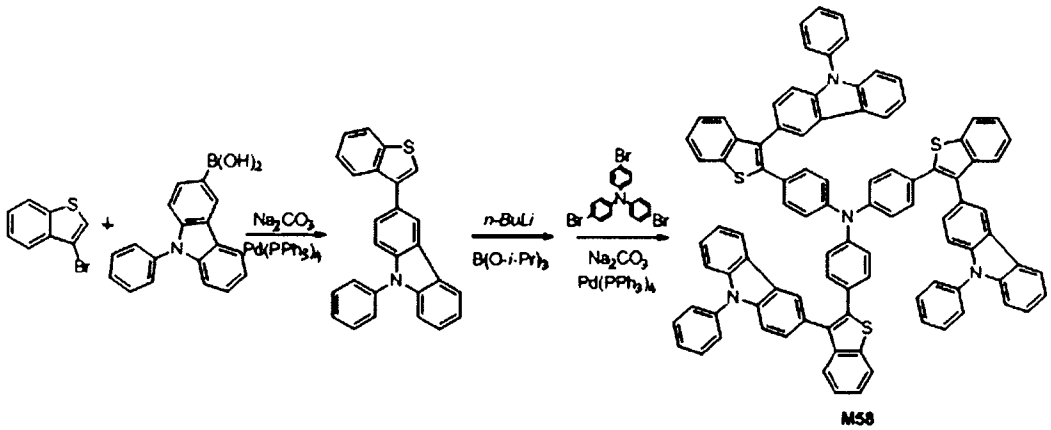
M57

采用与实施例 56 相类似的方法，使用等当量的 4-咔唑苯-硼酸代替对-二苯胺基苯硼酸，得到化合物 M57（白色固体，收率 52%）

实施例 58

化合物 M58 的合成

本实施例制备化合物 M58，其结构式及合成路线如下所示：



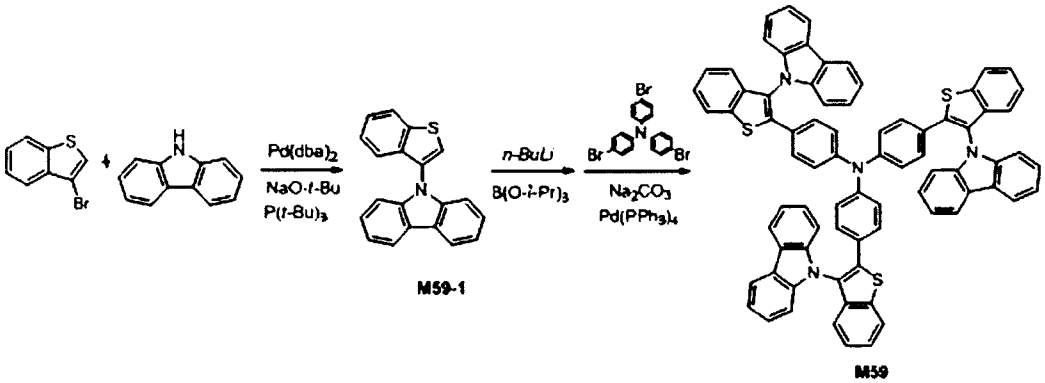
M58

采用与实施例 56 相类似的方法，使用等当量的 9-苯基-9*H*-咔唑-3-硼酸代替对-二苯胺基苯硼酸，得到化合物 M58（白色固体，收率 43%）

实施例 59

化合物 M59 的合成

本实施例制备化合物 M59，其结构式及合成路线如下所示：



1)中间体 M59-1 的合成

氮气保护下，装有冷凝管的三口瓶中加入 21.3g 3-溴苯并噻吩（100mmol），18.3g 咔唑（22mmol），14.4g 叔丁醇钠（150mmol）和 300ml 甲苯，然后加入 0.54g $Pd(dba)_2$ 及 4ml 10% $P(t\text{-}Bu)_3$，反应混合物加热回流反应 10 小时。冷却，加水淬灭反应，分离有机相，水相用乙酸乙酯萃取两遍，合并有机相，无水硫酸镁干燥，溶剂抽干得到黄色油状物，加入石油醚并摇荡至析出固体，过滤所生成的固体，用甲醇、石油醚洗涤，干燥得 19.4g 白色固体 M56-1，收率 65%。

(2)M59 的合成

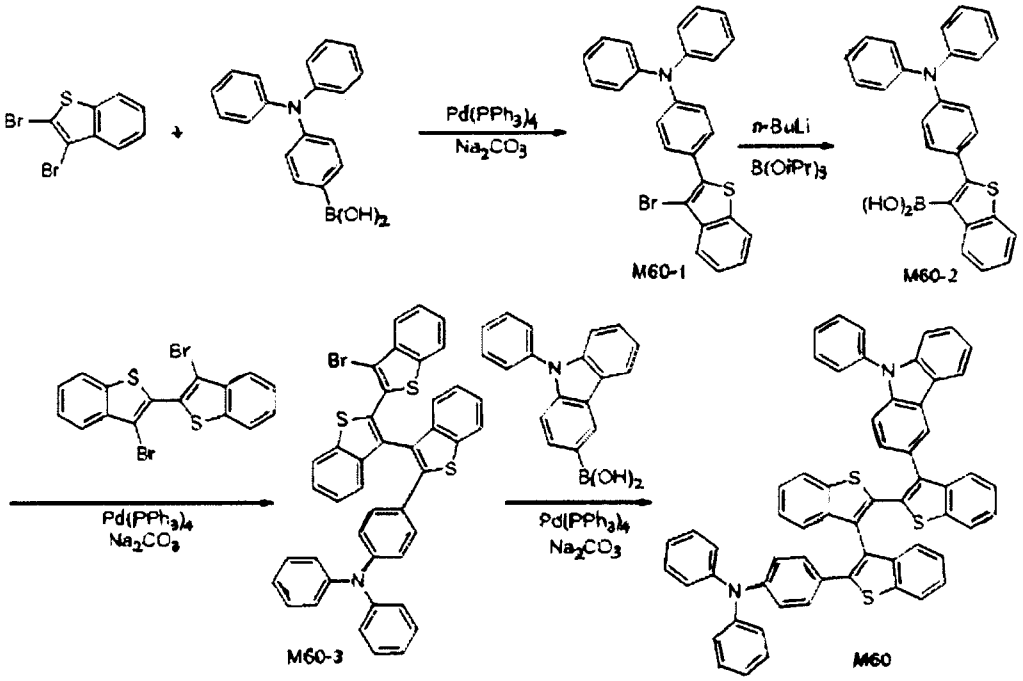
A. 在装有机械搅拌，氮气保护的 1000ml 三口瓶中，加入 30g（100mmol）M59-1、500ml 干燥 THF，冷却至-78℃，滴加 2.4M 正丁基锂 50ml（120mmol），溶液由黄棕色变成深黑色，保持-60℃下反应 30min，冷却至-78℃滴加硼酸三异丙酯 30g（159.5mmol），溶液升到室温，搅拌过夜。加饱和氯化铵水溶液淬灭，搅拌 30min、分液、水相萃取、合并有机相、无水硫酸镁干燥、旋干、石油醚分散、超声、抽滤得白色固体，直接投下一步反应。

B. 在装有机械搅拌，氮气保护的 1000ml 三口瓶中，加入如上所制的原料（100mmol）、三（对溴苯基）胺 9.6g（20mmol），四（三苯基膦钯）1.2g，甲苯 300ml、乙醇 120ml，碳酸钠 52g、水 200ml，70℃反应 60min，溶液由黄色变为棕色，80℃反应 60min，搅拌时观察有固体颗粒，停止搅拌固体消失。点板（乙酸乙酯：石油醚=1:8）停反应，放置过夜，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干，经二氯甲烷分散得到白色固体 15g，甲苯/二氯甲烷重结晶得到白色固体化合物 M59 11.4g，后两步收率 50%。

实施例 60

化合物 M60 的合成

本实施例制备化合物 M60，其结构式及合成路线如下所示：

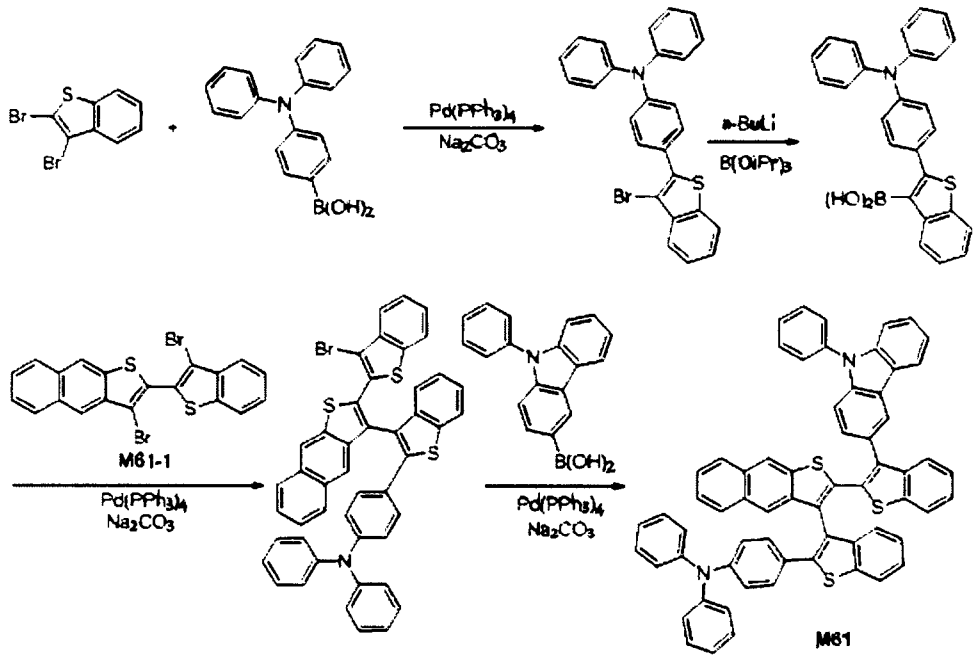


2，3-二溴苯并噻吩与 4-硼酸三苯胺经 Suzuki 偶联得到中间体 M60-1，参照硼酸的一般制备方法得到中间体 M60-2，与 3,3`-二溴-2,2`-联苯并（b）噻吩经 Suzuki 偶联得到中间体 M60-3，与 N-苯基咔唑-3-硼酸经 Suzuki 偶联得到化合物 M60（白色固体，收率 33%）。

实施例 61

化合物 M61 的合成

本实施例制备化合物 M61，其结构式及合成路线如下所示：

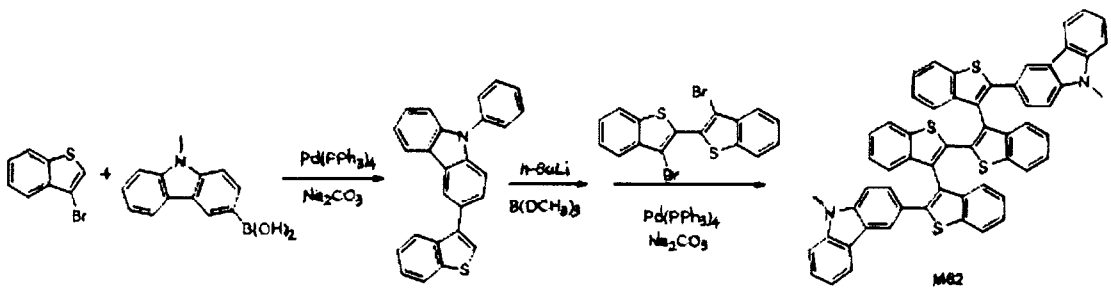


合成方法与实施例 60 类似，只是第三步中用中间体 M61-1（参考 Journal of the Chemical Society, **1942**， p. 404,412 合成）代替 3,3`-二溴-2,2`-联苯并（b）噻吩，的到化合物 M61（白色固体，收率 18%）。

实施例 62

化合物 M62 的合成

本实施例制备化合物 M62，其结构式及合成路线如下所示：

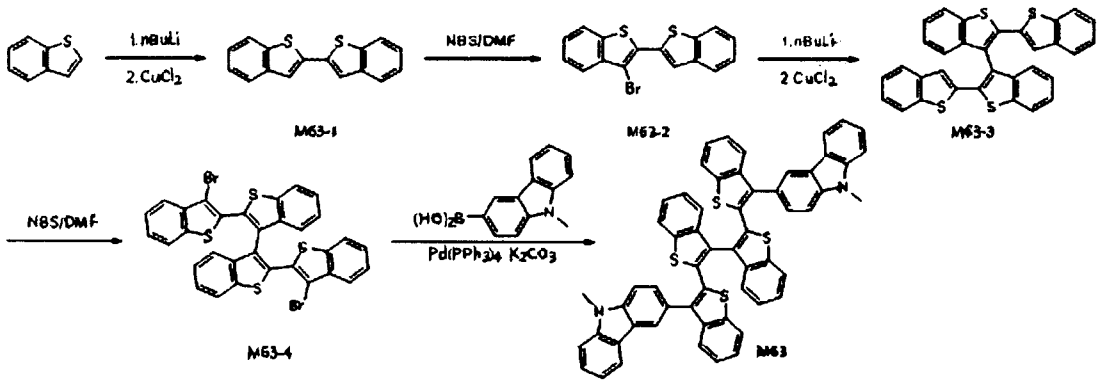


采用与实施例 64 相类似的方法，使用等当量的 3-硼酸-N-甲基咔唑代替 3-硼酸-N-苯基咔唑，得到化合物 M62（白色固体，收率 56%）

实施例 63

化合物 M63 的合成

本实施例制备化合物 M63，其结构式及合成路线如下所示：

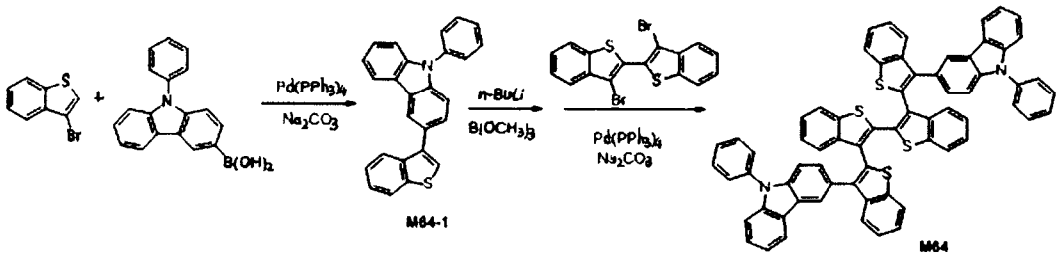


苯并噻吩与正丁基锂反应生成锂盐，在无水氯化铜的作用下自偶联生成中间体 M63-1，经 NBS 上溴后得到单溴代物 M63-2，与正丁基锂反应生成锂盐，在无水氯化铜的作用下自偶联生成中间体 M63-3，经 NBS 上溴后得到双溴代物 M63-4，与 N-甲基-3-硼酸经 Suzuki 偶联的到化合物 M63（白色固体，收率 53%）。

实施例 64

化合物 M64 的合成

本实施例制备化合物 M64，其结构式及合成路线如下所示：



（1）M64-1 的合成

1000ml 三口瓶，机械搅拌。Ar 保护，投料：3-硼酸-N-苯基咔唑 35g（121.91mmol）、3-溴苯并噻吩 23g，四（三苯基膦钯）3.5g，甲苯 250ml、乙醇 100ml，碳酸钾 140g/水 200ml，80℃反应 40min，点板显示反应完全。停反应，冷却至室温，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干得到黄色油状物。柱层析（二氯甲烷/石油醚）得到 30g 白色固体，

（2）M64 的合成

A．在装有机械搅拌，氮气保护的 1000ml 三口瓶中，加入 25g（66.65mmol）M64-1、500ml 干燥 THF，冷却至-78℃，滴加 2.4M 正丁基锂 50ml（120mmol），溶液由黄棕色变成深黑色，保持-60℃至-20℃，保温反应 120min，冷却至-78℃滴加硼酸三异丙酯 30g（159.5mmol），溶液由翡翠色变为黄色，搅拌过夜。加饱和氯化铵水溶液淬灭，搅拌 30min、分液、水相萃取、合并有机相、无水硫酸镁干燥、旋干、石油醚分散、超声、抽滤得淡黄色油状物，直接投下一步反应。

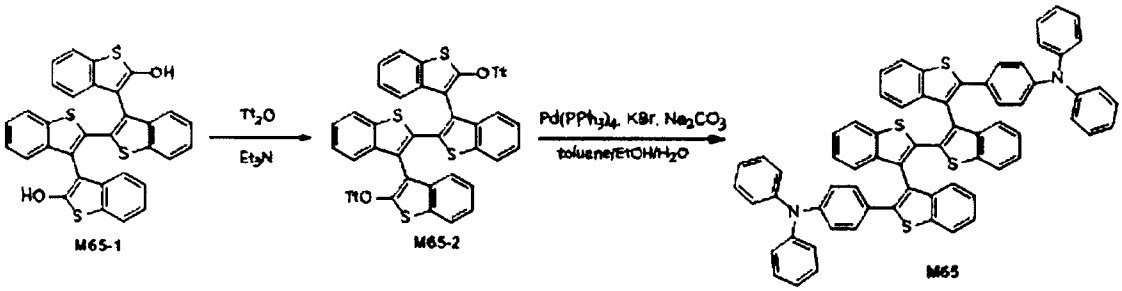
B.在装有机械搅拌，氮气保护的 1000ml 三口瓶中，加入如上所制的原料（46.65mmol）、3,3`-二溴-2,2`-联苯并（b）噻吩 8.4g（20mmol），四（三苯基膦钯）1.2g，甲苯 300ml、乙醇 120ml，碳酸钠 52g、水 200ml，70℃反应 60min，溶液由黄色变为棕色，80℃反应 60min，搅拌时观察有固体

颗粒，停止搅拌固体消失。点板（乙酸乙酯：石油醚=1:8）停反应，放置过夜，分液、水洗、水相萃取、有机相合并、干燥、旋干，经二氯甲烷分散得到白色固体 15g，甲苯/二氯甲烷重结晶得到白色固体 M3 9.1g，后两步收率 45%。

实施例 65

化合物 M65 的合成

本实施例制备化合物 M65，其结构式及合成路线如下所示：



(1) .500 mL 三口瓶，氮气保护，室温，磁力搅拌下向溶有 M65-1（5.62 g, 10 mmol,1 eq）（Tetrahedron 1986, V42(2), P763-773）的 DCM (200 mL)的悬浊液中一次性加入 Et_3N(4.04 g, 40 mmol, 2 eq)。加完体系溶清。继续室温搅拌 30 分钟后滴加 Tf_2O (8.46 g, 30 mmol,1.5 eq，滴加过程中体系温度略有升高。滴加完毕继续反应 1 小时，TLC 显示原料反应完全。加水（100 mL）淬灭反应。水相用 DCM（50 mL）萃取。合并有机相，饱和食盐水（100 mL）洗涤，无水硫酸镁干燥，过滤。减压旋干得棕色油状物。DCM 溶解，硅胶拌样干法上样。PE/EtOAc=30:1 洗脱，减压旋干得白色固体 5 g，收率 60%。

(2). 250 mL 三口瓶，氮气保护，室温，磁力搅拌下向溶有 M65-2（5 g, 6 mmol,1 eq），4-二苯胺基苯硼酸 (2.17 g, 14.47 mmol, 1.2 eq), Na_2CO_3(3.4 g, 32.4 mmol, 4 eq), KBr（49 mg, 0.41 mmol, 5% eq）的 toluene/EtOH/H_2O (50 mL/50 mL/50 mL)的悬浊液中加入 $Pd(PPh_3)_4$ (468 mg, 0.41 mmol,5% eq)。加热升温至回流反应 3 小时（随着回流时间延长体系由悬浊液逐渐溶清），TLC 显示原料反应完全。减压旋干溶剂，EtOAc（150 mL）溶解，水（80 mL）洗涤，水相用 EtOAc（50 mL）萃取。合并有机相，饱和食盐水（100 mL）洗涤，无水硫酸镁干燥，过滤。减压旋干得棕色油状物。DCM 溶解硅胶拌样。柱色谱分离得白色固体 4.6 g 收率 75%。

以下是本发明的化合物 M1-M65 的质谱和元素分析数据：

M1	产物 MS（m/e）：748，元素分析（$C_{52}H_{32}N_2S_2$）：理论值 C：83.39%，H：4.31%，N：3.74%，S：8.56%；实测值 C：83.38%，H：4.31%，N：3.74%，S：8.57%。
M2	产物 MS（m/e）：748，元素分析（$C_{52}H_{32}N_2S_2$）：理论值 C：83.39%，H：4.31%，N：3.74%，S：8.56%；实测值 C：83.37%，H：4.31%，N：3.73%，S：8.59%。

M3	产物 MS（m/e）：752，元素分析（$C_{52}H_{36}N_2S_2$）：理论值 C：82.94%，H：4.82%，N：3.72%，S：8.52%；实测值 C：82.98%，H：4.81%，N：3.71%，S：8.50%。
M4	产物 MS（m/e）：764，元素分析（$C_{53}H_{36}N_2S_2$）：理论值 C：83.21%，H：4.74%，N：3.66%，S：8.38%；实测值 C：83.21%，H：4.73%，N：3.67%，S：8.38%。
M5	产物 MS（m/e）：848，元素分析（$C_{60}H_{36}N_2S_2$）：理论值 C：84.87%，H：4.27%，N：3.30%，S：7.55%；实测值 C：84.87%，H：4.27%，N：3.30%，S：7.55%。
M6	产物 MS（m/e）：848，元素分析（$C_{60}H_{36}N_2S_2$）：理论值 C：84.87%，H：4.27%，N：3.30%，S：7.55%；实测值 C：84.90%，H：4.26%，N：3.29%，S：7.54%。
M7	产物 MS（m/e）：748，元素分析（$C_{52}H_{32}N_2S_2$）：理论值 C：83.39%，H：4.31%，N：3.74%，S：8.56%；实测值 C：83.35%，H：4.35%，N：3.72%，S：8.58%。
M8	产物 MS（m/e）：752，元素分析（$C_{52}H_{36}N_2S_2$）：理论值 C：82.94%，H：4.82%，N：3.72%，S：8.52%；实测值 C：82.93%，H：4.82%，N：3.72%，S：8.53%。
M9	产物 MS（m/e）：848，元素分析（$C_{60}H_{36}N_2S_2$）：理论值 C：84.87%，H：4.27%，N：3.30%，S：7.55%；实测值 C：84.84%，H：4.29%，N：3.30%，S：7.56%。
M10	产物 MS（m/e）：690，元素分析（$C_{47}H_{34}N_2S_2$）：理论值 C：81.70%，H：4.96%，N：4.05%，S：9.28%；实测值 C：81.73%，H：4.95%，N：4.04%，S：9.28%。
M11	产物 MS（m/e）：776，元素分析（$C_{54}H_{36}N_2S_2$）：理论值 C：83.47%，H：4.67%，N：3.61%，S：8.25%；实测值 C：83.45%，H：4.68%，N：3.61%，S：8.26%。。
M12	产物 MS（m/e）：767，元素分析（$C_{52}H_{33}NS_3$）：理论值 C：81.32%，H：4.33%，N：1.82%，S：12.53%；实测值 C：81.30%，H：4.33%，N：1.82%，S：12.55%。
M13	产物 MS（m/e）：748，元素分析（$C_{52}H_{32}N_2S_2$）：理论值 C：83.39%，H：4.31%，N：3.74%，S：8.56%；实测值 C：83.39%，H：4.30%，N：3.73%，S：8.58%。
M14	产物 MS（m/e）：630，元素分析（$C_{40}H_{22}S_4$）：理论值 C：76.15%，H：3.51%，S：20.33%；实测值 C：76.17%，H：4.50%，S：20.32%。
M15	产物 MS（m/e）：682，元素分析（$C_{44}H_{26}S_4$）：理论值 C：77.38%，H：3.84%，S：18.78%；实测值 C：77.35%，H：4.85%，S：18.80%。
M16	产物 MS（m/e）：782，元素分析（$C_{52}H_{30}S_4$）：理论值 C：79.76%，H：3.86%，

	S：16.38%；实测值 C：79.78%，H：3.86%，S：16.36%。
M17	产物 MS（m/e）：630，元素分析（$C_{40}H_{22}S_4$）：理论值 C：76.15%，H：3.51%，S：20.33%；实测值 C：76.15%，H：4.50%，S：20.34%。
M18	产物 MS（m/e）：630，元素分析（$C_{40}H_{22}S_4$）：理论值 C：76.15%，H：3.51%，S：20.33%；实测值 C：76.15%，H：3.51%，S：20.33%。
M19	产物 MS（m/e）：598，元素分析（$C_{40}H_{22}O_2S_2$）：理论值 C：80.24%，H：3.70%，O：5.34%，S：10.71%；实测值 C：80.20%，H：3.71%，O：5.35%，S：10.73%。
M20	产物 MS（m/e）：598，元素分析（$C_{40}H_{22}O_2S_2$）：理论值 C：80.24%，H：3.70%，O：5.34%，S：10.71%；实测值 C：80.26%，H：3.70%，O：5.33%，S：10.70%。
M21	产物 MS（m/e）：904，元素分析（$C_{64}H_{44}N2S_2$）：理论值 C：84.92%，H：4.90%，N：3.09%，S：7.08%；实测值 C：84.90%，H：4.91%，N：3.09%，S：7.09%。
M22	产物 MS（m/e）：764，元素分析（$C_{52}H_{32}N_2OS_2$）：理论值 C：81.65%，H：4.22%，N：3.66%，O：2.09%，S：8.38%；实测值 C：81.63%，H：4.23%，N：3.66%，O：2.10%，S：8.38%。
M23	产物 MS（m/e）：764，元素分析（$C_{52}H_{32}N_2OS_2$）：理论值 C：81.65%，H：4.22%，N：3.66%，O：2.09%，S：8.38%；实测值 C：81.65%，H：4.22%，N：3.66%，O：2.09%，S：8.38%。
M24	产物 MS（m/e）：768，元素分析（$C_{52}H_{36}N_2OS_2$）：理论值 C：81.22%，H：4.72%，N：3.64%，O：2.08%，S：8.34%；实测值 C：81.23%，H：4.73%，N：3.63%，O：2.07%，S：8.34%。
M25	产物 MS（m/e）：764，元素分析（$C_{52}H_{32}N_2OS_2$）：理论值 C：81.65%，H：4.22%，N：3.66%，O：2.09%，S：8.38%；实测值 C：81.65%，H：4.23%，N：3.67%，O：2.08%，S：8.37%。
M26	产物 MS（m/e）：784，元素分析（$C_{52}H_{36}N_2S_3$）：理论值 C：79.56%，H：4.62%，N：3.57%，S：12.25%；实测值 C：79.50%，H：4.60%，N：3.61%，S：12.29%。
M27	产物 MS（m/e）：780，元素分析（$C_{52}H_{32}N_2S_3$）：理论值 C：79.97%，H：4.13%，N：3.59%，S：12.55%；实测值 C：79.98%，H：4.13%，N：3.59%，S：12.54%。

M28	产物 MS（m/e）：843，元素分析（$C_{58}H_{41}N_3S_2$）：理论值 C：82.53%，H：4.90%，N：4.98%，S：7.60%；实测值 C：82.54%，H：4.90%，N：4.96%，S：7.61%。
M29	产物 MS（m/e）：839，元素分析（$C_{58}H_{37}N_3S_2$）：理论值 C：82.92%，H：4.44%，N：5.00%，S：7.63%；实测值 C：82.90%，H：4.43%，N：5.01%，S：7.65%。
M30	产物 MS（m/e）：839，元素分析（$C_{58}H_{37}N_3S_2$）：理论值 C：82.92%，H：4.44%，N：5.00%，S：7.63%；实测值 C：82.92%，H：4.44%，N：5.00%，S：7.63%。
M31	产物 MS（m/e）：839，元素分析（$C_{58}H_{37}N_3S_2$）：理论值 C：82.92%，H：4.44%，N：5.00%，S：7.63%；实测值 C：82.91%，H：4.44%，N：5.01%，S：7.63%。
M32	产物 MS（m/e）：721，元素分析（$C_{46}H_{27}NS_4$）：理论值 C：76.53%，H：3.77%，N：1.94%，S：17.77%；实测值 C：76.50%，H：3.78%，N：1.95%，S：17.78%。
M33	产物 MS（m/e）：689，元素分析（$C_{46}H_{27}NO_2S_2$）：理论值 C：80.09%，H：3.95%，N：2.03%，O：4.64%，S：9.30%；实测值 C：80.10%，H：3.94%，N：2.04%，O：4.63%，S：9.30%。
M34	产物 MS（m/e）：773，元素分析（$C_{50}H_{31}NS_4$）：理论值 C：77.58%，H：4.04%，N：1.81%，S：16.57%；实测值 C：77.55%，H：4.05%，N：1.82%，S：16.58%。
M35	产物 MS（m/e）：916，元素分析（$C_{64}H_{40}N_2OS_2$）：理论值 C：83.81%，H：4.40%，N：3.05%，O：1.74%，S：6.99%；实测值 C：83.79%，H：4.39%，N：3.06%，O：1.75%，S：7.00%。
M36	产物 MS（m/e）：916，元素分析（$C_{64}H_{40}N_2OS_2$）：理论值 C：83.81%，H：4.40%，N：3.05%，O：1.74%，S：6.99%；实测值 C：83.81%，H：4.40%，N：3.05%，O：1.74%，S：6.99%。
M37	产物 MS（m/e）：920，元素分析（$C_{64}H_{44}N_2OS_2$）：理论值 C：83.45%，H：4.81%，N：3.04%，O：1.74%，S：6.96%；实测值 C：83.46%，H：4.81%，N：3.04%，O：1.74%，S：6.95%。
M38	产物 MS（m/e）：916，元素分析（$C_{64}H_{40}N_2OS_2$）：理论值 C：83.81%，H：4.40%，N：3.05%，O：1.74%，S：6.99%；实测值 C：3.81%，H：4.40%，N：3.05%，，O：1.74%，S：6.99%。

M39	产物 MS（m/e）：930，元素分析（$C_{64}H_{38}N_2S_3$）：理论值 C：82.55%，H：4.11%，N：3.01%，S：10.33%；实测值 C：82.53%，H：4.12%，N：3.02%，S：10.33%
M40	产物 MS（m/e）：934，元素分析（$C_{64}H_{42}N_2S_3$）：理论值 C：82.19%，H：4.53%，N：3.00%，S：10.29%；实测值 C：82.17%，H：4.52%，N：3.04%，S：10.32%。
M41	产物 MS（m/e）：930，元素分析（$C_{64}H_{38}N_2S_3$）：理论值 C：82.55%，H：4.11%，N：3.01%，S：10.33%；实测值 C：82.58%，H：4.10%，N：3.00%，S：10.32%。
M42	产物 MS（m/e）：934，元素分析（$C_{64}H_{42}N_2S_3$）：理论值 C：82.19%，H：4.53%，N：3.00%，S：10.29%；实测值 C：82.19%，H：4.53%，N：3.00%，S：10.29%。
M43	产物 MS（m/e）：930，元素分析（$C_{64}H_{38}N_2S_3$）：理论值 C：82.55%，H：4.11%，N：3.01%，S：10.33%；实测值 C：82.52%，H：4.12%，N：3.01%，S：10.35%。
M44	产物 MS（m/e）：914，元素分析（$C_{64}H_{38}N_2OS_2$）：理论值 C：84.00%，H：4.19%，N：3.06%，O：1.75%，S：7.01%；实测值 C：84.03%，H：4.19%，N：3.06%，O：1.75%，S：6.08%。
M45	产物 MS（m/e）：918，元素分析（$C_{64}H_{42}N_2OS_2$）：理论值 C：83.63%，H：4.61%，N：3.05%，O：1.74%，S：6.98%；实测值 C：83.60%，H：4.61%，N：3.05%，O：1.74%，S：7.01%。
M46	产物 MS（m/e）：914，元素分析（$C_{64}H_{38}N_2OS_2$）：理论值 C：84.00%，H：4.19%，N：3.06%，O：1.75%，S：7.01%；实测值 C：84.00%，H：4.19%，N：3.06%，O：1.75%，S：7.01%。
M47	产物 MS（m/e）：1019，元素分析（$C_{72}H_{49}N_3S_2$）：理论值 C：84.76%，H：4.84%，N：4.12%，S：6.29%；实测值 C：84.75%，H：4.84%，N：4.12%，S：6.30%。
M48	产物 MS（m/e）：995，元素分析（$C_{70}H_{49}N_3S_2$）：理论值 C：84.39%，H：4.96%，N：4.22%，S：6.44%；实测值 C：84.40%，H：4.95%，N：4.22%，S：6.44%。
M49	产物 MS（m/e）：925，元素分析（$C_{62}H_{39}NS_4$）：理论值 C：80.40%，H：4.24%，N：1.51%，S：13.85%；实测值 C：80.38%，H：4.25%，N：1.51%，S：13.86%。
M50	产物 MS（m/e）：873，元素分析（$C_{58}H_{35}NS_4$）：理论值 C：79.69%，H：4.04%，N：1.60%，S：14.67%；实测值 C：79.70%，H：4.04%，N：1.60%，S：14.66%。

M51	产物 MS（m/e）：989，元素分析（$C_{70}H_{43}N_3S_2$）：理论值 C：84.90%，H：4.38%，N：4.24%，S：6.48%；实测值 C：84.90%，H：4.38%，N：4.24%，S：6.48%。
M52	产物 MS（m/e）：989，元素分析（$C_{70}H_{43}N_3S_2$）：理论值 C：84.90%，H：4.38%，N：4.24%，S：6.48%；实测值 C：84.91%，H：4.37%，N：4.23%，S：6.49%。
M53	产物 MS（m/e）：989，元素分析（$C_{70}H_{43}N_3S_2$）：理论值 C：84.90%，H：4.38%，N：4.24%，S：6.48%；实测值 C：84.88%，H：4.39%，N：4.24%，S：6.49%。
M54	产物 MS（m/e）：1041，元素分析（$C_{74}H_{47}N_3S_2$）：理论值 C：85.27%，H：4.54%，N：4.03%，S：6.15%；实测值 C：85.28%，H：4.53%，N：4.03%，S：6.15%。
M55	产物 MS（m/e）：1234，元素分析（$C_{88}H_{58}N_4S_2$）：理论值 C：85.54%，H：4.73%，N：4.53%，S：5.19%；实测值 C：85.55%，H：4.73%，N：4.53%，S：5.18%。
M56	产物 MS（m/e）：1370，元素分析（$C_{96}H_{66}N_4S_3$）：理论值 C：84.05%，H：4.85%，N：4.08%，S：7.01%；实测值 C：84.04%，H：4.86%，N：4.08%，S：7.01%。
M57	产物 MS（m/e）：1364，元素分析（$C_{96}H_{60}N_4S_3$）：理论值 C：84.43%，H：4.43%，N：4.10%，S：7.04%；实测值 C：84.47%，H：4.42%，N：4.09%，S：7.02%。
M58	产物 MS（m/e）：1364，元素分析（$C_{96}H_{60}N_4S_3$）：理论值 C：84.43%，H：4.43%，N：4.10%，S：7.04%；实测值 C：84.45%，H：4.43%，N：4.10%，S：7.02%。
M59	产物 MS（m/e）：1136，元素分析（$C_{78}H_{48}N_4S_3$）：理论值 C：82.36%，H：4.25%，N：4.93%，S：8.46%；实测值 C：82.38%，H：4.25%，N：4.93%，S：8.44%。
M60	产物 MS（m/e）：882，元素分析（$C_{60}H_{38}N_2S_3$）：理论值 C：81.60%，H：4.34%，N：3.17%，S：10.89%；实测值 C：81.62%，H：4.33%，N：3.17%，S：10.88%。
M61	产物 MS（m/e）：932，元素分析（$C_{64}H_{40}N_2S_3$）：理论值 C：82.37%，H：4.32%，N：3.00%，S：10.31%；实测值 C：82.39%，H：4.31%，N：3.00%，S：10.30%。
M62	产物 MS（m/e）：888，元素分析（$C_{58}H_{36}N_2S_4$）：理论值 C：78.34%，H：4.08%，N：3.15%，S：14.42%；实测值 C：78.34%，H：4.08%，N：3.14%，S：14.43%。
M63	产物 MS（m/e）：888，元素分析（$C_{58}H_{36}N_2S_4$）：理论值 C：78.34%，H：4.08%，N：3.15%，S：14.42%；实测值 C：78.38%，H：4.07%，N：3.14%，S：14.40%。
M64	产物 MS（m/e）：1012，元素分析（$C_{68}H_{40}N_2S_4$）：理论值 C：80.60%，H：3.98%，

	N：2.76%，S：12.66%；实测值 C：80.55%，H：3.99%，N：2.77%，S：12.69%。
M65	产物 MS（m/e）：1016，元素分析（$C_{68}H_{44}N_2S_4$）：理论值 C：80.28%，H：4.36%，N：2.75%，S：12.61%；实测值 C：80.27%，H：4.36%，N：2.75%，S：12.62%。

本申请中，为了便于进一步理解技术方案，需要说明的是，通常的有机电致发光器件由基片、阳极、有机发光功能层和阴极组成，其中，有机发光功能层可包括空穴注入层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层和电子注入层。

空穴注入层所用的为空穴注入材料，空穴传输层所用的为空穴传输材料，有机发光层所用的为有机发光材料，有机发光材料包括主体材料和掺杂染料，电子传输层所用的为电子传输材料，同样的，电子注入层所用的为电子注入材料。 特别的，在有机电致发光器件的应用中，有机发光层的主体材料可以是一种，也可以由两种材料组成的双主体材料。

实施例 66

为本发明化合物的应用实施例：

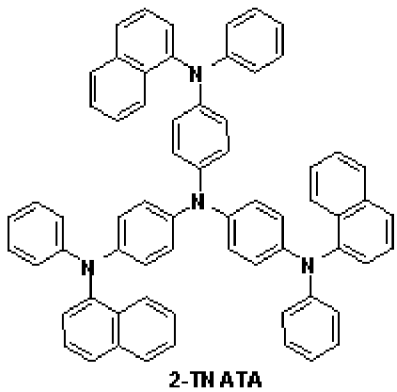
为了方便比较这些空穴注入或空穴传输材料的性能，本发明设计了一系列简单的电致发光器件，空穴注入材料的对比材料使用现有技术中常用的空穴注入层材料 2-TNATA，空穴传输材料的对比材料使用现有技术中常用的空穴传输材料 NPB，使用 ADN 掺杂 TBPe 作为有机发光层（ADN 是主体材料，TBPe 是发光材料）。

本发明实施例中有机电致发光器件结构为：

基片/阳极/空穴注入层（HIL）/空穴传输层（HTL）/有机发光层（EL）/电子传输层(ETL)/阴极，

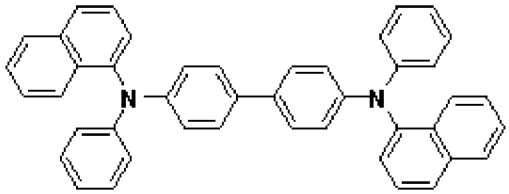
基片可以使用传统有机发光器件中的基板，例如：玻璃或塑料。在本发明的有机电致发光器件制作中选用玻璃基板，ITO 作阳极材料。

空穴注入材料，实施例中使用本发明中的材料，对比例中使用 2-TNATA。



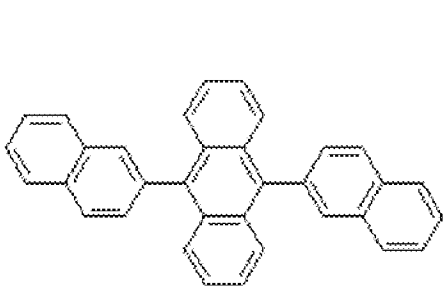
2-TNATA

空穴传输层，实施例中使用本发明中的材料，对比例使用 NPB。

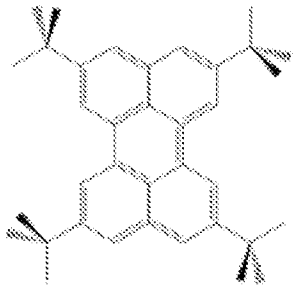


NPB

发光层采用蓝光主体 ADN 掺杂蓝光染料 TBPe。

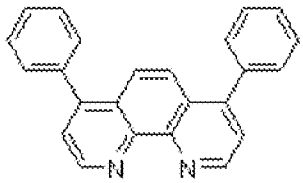


AND



TBPe

电子传输层，使用现有技术中常用的电子传、输材料 BPhen。



BPhen

阴极可以采用金属及其混合物结构，如 Mg：Ag、Ca：Ag 等，也可以是电子注入层/金属层结构，如 LiF/Al、Li2O/Al 等常见阴极结构。在本发明的有机电致发光器件制作中所选用的阴极材料是 LiF/Al。

实施例 67

本实施例中的化合物作为有机电致发光器件中的电子传输材料，ADN 掺杂蓝光染料 TBPe 作为发光层材料，共制备了多个有机电致发光器件，其器件结构：ITO/空穴注入材料（60nm）/空穴传输材料（20nm）/ADN:5%wtTBPe (30nm)/BPhen（20nm）/LiF（0.5 nm）/Al（150nm））

分别使用化合物 M1~M65 作为空穴注入层，使用 M1、M5、M10、M17、M20、M24、M25、M27、M29、M33、M35、M41、M48、M49、M51、M56、M60 和 M65 作为空穴传输材料进行举证。

本实施例中有机电致发光器件制备过程如下：

将涂布了 ITO 透明导电层的玻璃板在商用清洗剂中超声处理，在去离子水中冲洗，在丙酮：乙醇混合溶剂中超声除油，在洁净环境下烘烤至完全除去水份，用紫外光和臭氧清洗，并用低能阳离子束轰击表面;

把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内，抽真空至 1×10^{-5}～9×10^{-3}Pa;

在上述阳极层膜上真空蒸镀空穴注入层，蒸镀速率为 0.1 nm/s，蒸镀膜厚为 60 nm，此层所用的材料根据实施例不同而不同，具体见实施例部分；

在上述空穴注入层膜上真空蒸镀空穴传输层，蒸镀速率为 0.1 nm/s，蒸镀膜厚为 20 nm；

在上述空穴传输层上采用双源共蒸的方法，真空蒸镀主体材料 ADN 和掺杂发光材料 TBPe，ADN 的蒸镀速率为 0.1nm/s，TBPe 的蒸镀速率为 0.005nm/s，蒸镀总膜厚为 30 nm；

在上述发光层之上真空蒸镀 BPhen 作为有机电致器件的电子传输层，其蒸镀速率为 0.1 nm/s，蒸镀总膜厚为 20 nm；

在电子传输层（ETL）上真空蒸镀 0.5nm 的 LiF 作为电子注入层，150 nm 的 Al 作为器件的阴极。

对比例的制备方法同实施例，仅是改变作为空穴注入材料或空穴传输材料的化合物。

有机电致发光器件性能见下表：

器件编号	空穴注入材料	空穴传输材料	要求亮度 cd/m^2	电压 V	电流效率 cd/A
对比例 1	2-TNATA	NPB	1000	5.9	6.0
OLED1	M1	M5	1000	5.3	6.8
OLED2	M2	M10	1000	5.1	6.7
OLED3	M3	M17	1000	5.0	7.0
OLED4	M4	M20	1000	5.7	7.2
OLED5	M5	M24	1000	5.4	7.1
OLED6	M6	M25	1000	5.5	7.0
OLED7	M7	M27	1000	5.2	6.9
OLED8	M8	M29	1000	5.5	6.8
OLED9	M9	M33	1000	4.9	7.3
OLED10	M10	M35	1000	5.4	7.2
OLED11	M11	M41	1000	5.0	6.8
OLED12	M12	M48	1000	5.3	7.1
OLED13	M13	M49	1000	5.4	6.6
OLED14	M14	M51	1000	5.1	6.4
OLED15	M15	M56	1000	4.9	6.7
OLED16	M16	M60	1000	5.4	6.9

OLED17	M17	M65	1000	5.3	6.6
OLED18	M18	NPB	1000	5.0	6.7
OLED19	M19	NPB	1000	5.1	7.0
OLED20	M20	NPB	1000	5.6	6.8
OLED21	M21	NPB	1000	5.4	6.5
OLED22	M22	NPB	1000	5.5	6.8
OLED23	M23	NPB	1000	5.2	6.7
OLED24	M24	NPB	1000	5.3	6.6
OLED25	M25	NPB	1000	5.5	6.8
OLED26	M26	NPB	1000	5.6	6.6
OLED27	M27	NPB	1000	5.4	6.4
OLED28	M28	NPB	1000	5.3	6.8
OLED29	M29	NPB	1000	5.1	6.9
OLED30	M30	NPB	1000	5.5	6.7
OLED31	M31	NPB	1000	5.6	6.8
OLED32	M32	NPB	1000	5.4	6.9
OLED33	M33	NPB	1000	5.2	6.6
OLED34	M34	NPB	1000	5.5	6.4
OLED35	M35	NPB	1000	5.2	6.7
OLED36	M36	NPB	1000	4.9	6.5
OLED37	M37	NPB	1000	5.1	6.4
OLED38	M38	NPB	1000	5.4	6.5
OLED39	M39	NPB	1000	5.0	6.8
OLED40	M40	NPB	1000	5.7	6.3
OLED41	M41	NPB	1000	5.1	6.9
OLED42	M42	NPB	1000	5.3	6.8
OLED43	M43	NPB	1000	5.2	6.7
OLED44	M44	NPB	1000	5.4	6.9
OLED45	M45	NPB	1000	5.1	6.3
OLED46	M46	NPB	1000	5.5	6.7

OLED47	M47	NPB	1000	5.6	6.5
OLED48	M48	NPB	1000	5.5	6.7
OLED49	M49	NPB	1000	5.3	6.9
OLED50	M50	NPB	1000	5.4	6.6
OLED51	M51	NPB	1000	5.5	6.9
OLED52	M52	NPB	1000	5.4	7.0
OLED53	M53	NPB	1000	5.2	6.6
OLED54	M54	NPB	1000	5.5	6.5
OLED55	M55	NPB	1000	5.2	6.7
OLED56	M56	NPB	1000	5.1	6.7
OLED57	M57	NPB	1000	5.5	5.6
OLED58	M58	NPB	1000	5.0	6.6
OLED59	M59	NPB	1000	5.4	6.8
OLED60	M60	NPB	1000	5.5	6.7
OLED61	M61	NPB	1000	4.9	7.0
OLED62	M62	NPB	1000	5.3	7.1
OLED63	M63	NPB	1000	5.4	7.2
OLED64	M64	NPB	1000	5.2	7.0
OLED65	M65	NPB	1000	5.1	6.9
OLED66	2-TNATA	M1	1000	5.3	6.6
OLED 67	2-TNATA	M10	1000	5.1	6.4
OLED68	2-TNATA	M17	1000	4.9	6.5
OLED69	2-TNATA	M20	1000	5.5	6.8
OLED70	2-TNATA	M24	1000	5.4	6.6
OLED71	2-TNATA	M25	1000	5.2	7.0
OLED72	2-TNATA	M27	1000	5.0	6.6
OLED73	2-TNATA	M29	1000	5.3	6.7
OLED74	2-TNATA	M33	1000	4.9	6.6
OLED75	2-TNATA	M35	1000	4.8	7.1
OLED76	2-TNATA	M41	1000	5.1	6.8

OLED77	2-TNATA	M48	1000	5.2	6.6
OLED78	2-TNATA	M49	1000	5.5	7.0
OLED79	2-TNATA	M51	1000	5.0	6.8
OLED80	2-TNATA	M56	1000	5.5	6.9

以上结果表明，OLED1~ OLED17 分别采用本发明的新型有机材料作为有机电致发光器件的空穴注入层材料和空穴传输层材料，与对比例 1 比较，可以明显地降低启亮电压，提高电流效率；OLED18~ OLED65 采用本发明的新型有机材料作为有机电致发光器件的空穴注入层材料，采用 NPB 作为空穴传输材料，而 OLED66~OLED80 采用本发明的新型有机材料作为有机电致发光器件的空穴传输层材料，采用 2-TNATA 作为空穴注入材料，与对比例 1 比较，这些器件的电压降幅达 1v，并且明显地提高了器件的电流效率。本发明所提供的新型有机材料由于具有噻吩基团，S 原子上的孤电子对容易失电子形成空穴，使得该化合物作为空穴注入和/或传输材料具有高的载流子注入和传输能力，因此，使得器件的发光效率大大提高。

实施例 68

为本发明化合物的应用实施例：

本发明实施例中有机电致发光器件的结构为：

基片/阳极/空穴注入层（HIL）/空穴传输层（HTL）/主体：蓝光发光染料（EL）/电子传输层(ETL)/阴极，

或者，

基片/阳极/空穴注入层（HIL）/空穴传输层（HTL）/第一主体：第二主体：蓝光发光染料（EL）/电子传输层(ETL)/阴极

基片可以使用传统有机发光器件中的基板，例如：玻璃或塑料。在本发明的有机电致发光器件制作中选用玻璃基板，ITO 作阳极材料。

空穴注入材料使用现有技术中常用的空穴注入层材料 2-TNATA。

空穴传输材料使用现有技术中常用的空穴传输材料 NPB。

电子传输材料使用现有技术中常用的电子传输材料 Alq3。

阴极可以采用金属及其混合物结构，如 Mg：Ag、Ca：Ag 等，也可以是电子注入层/金属层结构，如 LiF/Al、Li_2O/Al 等常见阴极结构。在本发明的器件制作中所选用的电子注入材料是 LiF，阴极材料是 Al。

实施例 69

本实施例中的化合物作为有机电致发光器件中的主体材料，或者双主体中的一种，共制备了多个有机电致发光器件，其结构为：

ITO/2-TNATA（60nm）/NPB（20nm）/主体：蓝光发光染料（30nm）/ Alq3 (20nm)/LiF(0.5nm)/AL(150nm)，

或者，

ITO/2-TNATA（60nm）/NPB（20nm）/第一主体：第二主体：蓝光发光染料（30nm）/ Alq3 (20nm)/LiF(0.5nm)/AL(150nm)。

本实施例中有机电致发光器件制备过程如下：

将涂布了 ITO 透明导电层的玻璃板在商用清洗剂中超声处理，在去离子水中冲洗，在丙酮：乙醇混合溶剂中超声除油，在洁净环境下烘烤至完全除去水份，用紫外光和臭氧清洗，并用低能阳离子束轰击表面;

把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内，抽真空至 1×10^{-5}～9×10^{-3}Pa；

在上述阳极层膜上真空蒸镀空穴注入层，蒸镀速率为 0.1 nm/s，蒸镀膜厚为 60 nm；

在上述空穴注入层膜上真空蒸镀空穴传输层，蒸镀速率为 0.1 nm/s，蒸镀膜厚为 20 nm；

在上述空穴传输层上真空蒸镀发光层，以双源共蒸的方法，蒸镀主体和发光染料，主体的蒸镀速率为 0.1nm/s，染料的蒸镀速率为 0.005nm/s，蒸镀总膜厚为 30 nm；或者以三源共蒸的方法，蒸镀第一主体、第二主体和发光染料，第一主体的蒸镀速率为 0.1nm/s，第二主体的蒸镀速率根据各个不同的实施例而不同，具体见实施例部分，染料的蒸镀速率为 0.005nm/s，蒸镀总膜厚为 30 nm；

特别的，下表中 OLED104-OLED134 的发光层结构中括号内比值为第一主体和第二主体的蒸镀速率比；

在上述发光层之上真空蒸镀 Alq3 作为器件的电子传输层，其蒸镀速率为 0.1 nm/s，蒸镀总膜厚为 20 nm；

在电子传输层（ETL）上真空蒸镀 LiF 和 Al 层作为器件的阴极，厚度分别为 0.5nm 和 150 nm。

有机电致发光器件见下表：

器件编号	发光层结构	要求亮度 cd/m^2	电压 V	电流效率 cd/A
对比例 2	ADN :TBPe	1000	6.0	5.8
OLED81	M1：TBPe	1000	5.7	6.5
OLED82	M5：TBPe	1000	5.5	6.4
OLED83	M10：TBPe	1000	5.4	6.7
OLED84	M13：TBPe	1000	5.0	7.3
OLED85	M17：TBPe	1000	5.1	7.0
OLED86	M20：TBPe	1000	4.9	7.2
OLED87	M24：TBPe	1000	4.8	7.4
OLED88	M25：TBPe	1000	5.0	7.2
OLED89	M27：TBPe	1000	4.9	7.5
OLED90	M29：TBPe	1000	5.0	7.3

OLED91	M33：TBPe	1000	5.3	7.1
OLED92	M35：TBPe	1000	4.9	6.8
OLED93	M41：TBPe	1000	4.9	6.6
OLED94	M47：TBPe	1000	5.0	7.1
OLED95	M48：TBPe	1000	5.1	6.7
OLED96	M49：TBPe	1000	5.1	6.8
OLED97	M51：TBPe	1000	5.0	7.2
OLED98	M53：TBPe	1000	5.0	7.5
OLED99	M56：TBPe	1000	4.8	6.9
OLED100	M57：TBPe	1000	4.7	6.9
OLED101	M59：TBPe	1000	5.2	7.2
OLED102	M60：TBPe	1000	4.9	7.5
OLED103	M65：TBPe	1000	5.2	7.5
OLED104	ADN:M47:TBPe(1:0.05)	1000	5.5	6.8
OLED105	ADN:M47:TBPe(1:0.2)	1000	5.2	7.5
OLED106	ADN:M47:TBPe(1:0.8)	1000	5.1	7.3
OLED107	ADN:M47:TBPe(1:1)	1000	5.0	7.2
OLED108	ADN:M47:TBPe(0.8:1)	1000	5.1	7.0
OLED109	ADN:M47:TBPe(0.2:1)	1000	5.3	6.9
OLED110	ADN:M47:TBPe(0.05:1)	1000	5.4	6.7
OLED111	ADN:M1:TBPe(1:0.2)	1000	5.0	6.9
OLED112	ADN:M5:TBPe(1:0.2)	1000	4.9	7.3
OLED113	ADN:M10:TBPe(1:0.2)	1000	4.9	7.6
OLED114	ADN:M13:TBPe(1:0.2)	1000	5.0	7.7
OLED115	ADN:M17:TBPe(1:0.2)	1000	4.8	6.9
OLED116	ADN:M20:TBPe(1:0.2)	1000	4.7	7.0
OLED117	ADN:M24:TBPe(1:0.2)	1000	4.6	6.8
OLED118	ADN:M25:TBPe(1:0.2)	1000	4.7	7.0
OLED119	ADN:M27:TBPe(1:0.2)	1000	4.8	7.2
OLED120	ADN:M29:TBPe(1:0.2)	1000	4.9	7.5

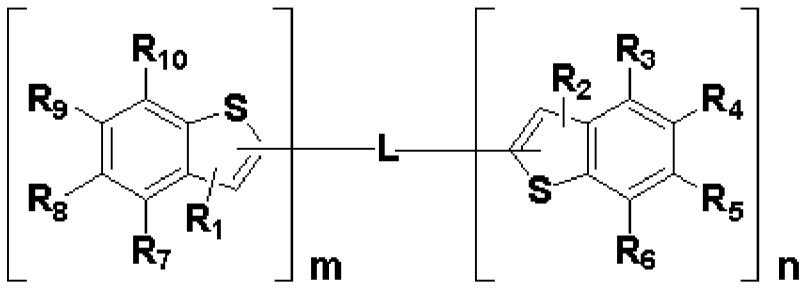
OLED121	ADN:M33:TBPe(1:0.2)	1000	4.9	7.2
OLED122	ADN:M35:TBPe(1:0.2)	1000	4.7	7.0
OLED123	ADN:M41:TBPe(1:0.2)	1000	5.1	7.4
OLED124	ADN:M48:TBPe(1:0.2)	1000	5.0	7.2
OLED125	ADN:M49:TBPe(1:0.2)	1000	4.9	6.9
OLED126	ADN:M51:TBPe(1:0.2)	1000	4.8	6.8
OLED127	ADN:M53:TBPe(1:0.2)	1000	5.2	7.7
OLED128	ADN:M56:TBPe(1:0.2)	1000	5.3	7.9
OLED129	ADN:M59:TBPe(1:0.2)	1000	5.1	7.8
OLED130	M10:M29:TBPe(1:0.2)	1000	4.8	7.6
OLED131	M17:M47:TBPe(1:0.2)	1000	4.7	7.4
OLED132	M27:M56:TBPe(1:0.2)	1000	4.6	7.0
OLED133	M41:M24:TBPe(1:0.2)	1000	5.2	6.7
OLED134	M51:M20:TBPe(1:0.2)	1000	5.1	6.8

以上表中实施例数据表明，本发明中的材料也可以作为荧光蓝光主体材料，而且本发明中的材料还可以与其它常用的荧光蓝光主体搭配来作为双主体，与对比例 2 相比，器件的电压降低，效率提升。

尽管结合实施例对本发明进行了说明，但本发明并不局限于上述实施例，应当理解，在本发明构思的引导下，本领域技术人员可进行各种修改和改进，所附权利要求概括了本发明的范围。

权利要求书

1.一种苯并噻吩类衍生物，其特征在于，具有如式（I）所示的结构：



（I）

其中：

R_1、R_2独立地选自 C4~C40 的取代或非取代的芳胺基团、C4~C40 的取代或非取代的咔唑基团、C4~C40 的取代或非取代的苯并噻吩基团、C4~C40 的取代或非取代苯并呋喃基团的其中之一；

L 为桥联基团，选自单键、C4~C40 的取代芳胺、C4~C40 的取代咔唑、C4~C40 的取代苯并噻吩、氧原子、氮原子或硫原子的其中之一；

R_3-R_{10}独立地选自 H 原子、C_1-C_{20}的脂肪族直链或支链烃基或C_6-C_{30}的芳香族基团，或者，相邻两个基团连接成环，形成萘并噻吩衍生物；

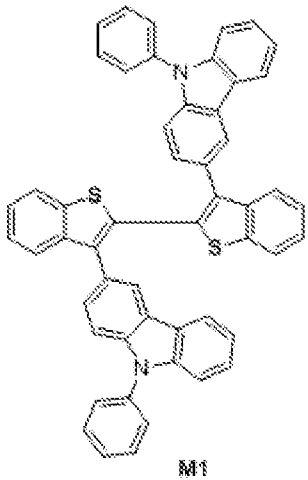
m、n 选自 0-3 的整数，但 m 加 n 大于 0 且小于等于 3。

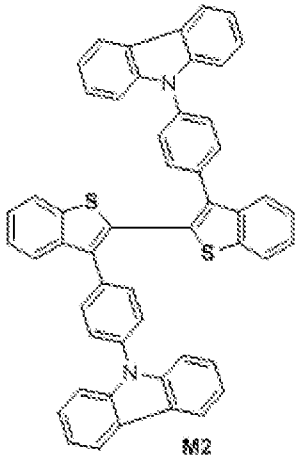
2.根据权利要求 1 所述的苯并噻吩类衍生物，其特征在于，所述 R_3-R_{10}中相邻两个基团连接成环，形成一个或多个闭环结构。

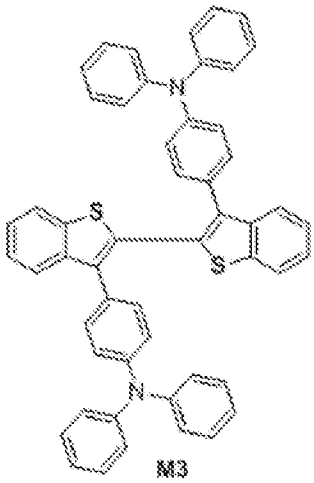
3.根据权利要求 1 所述的苯并噻吩类衍生物，其特征在于，所述 R_1、R_2独立地选自 C4~C40 的 N-芳香基咔唑基、咔唑基芳香基、N-烷基咔唑基、咔唑基、烷基取代的咔唑基芳香基、三芳胺基、二芳胺基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、芳香基取代的苯并噻吩基、苯并呋喃基或二苯并呋喃基的其中之一。

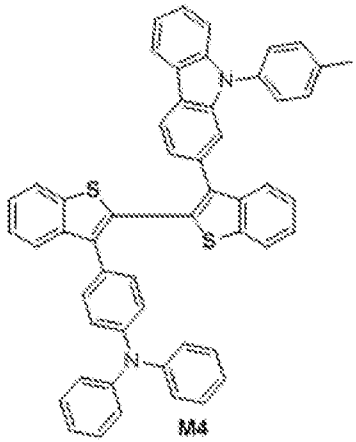
4.根据权利要求 1 所述的苯并噻吩类衍生物，其特征在于，所述桥联基团 L 选自单键、N-烷基基咔唑基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基、三芳胺基、N-芳香基咔唑基、取代的二苯基醚、取代的二苯基硫。

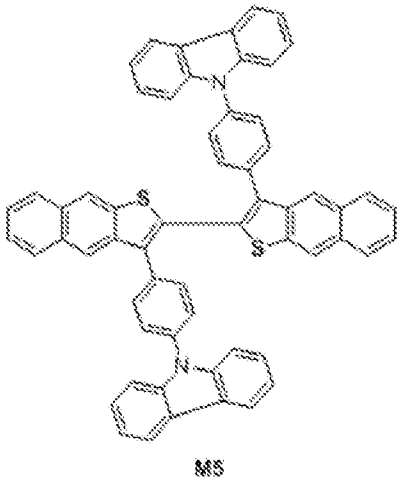
5.根据权利要求 1 所述的苯并噻吩类衍生物，所述化合物结构式如下：

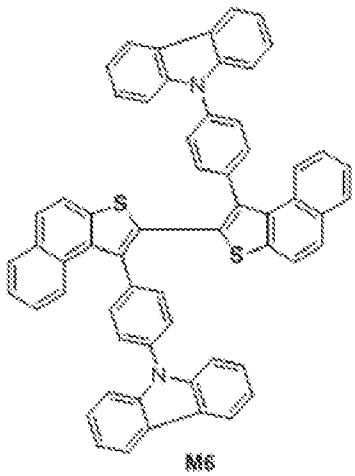

M1

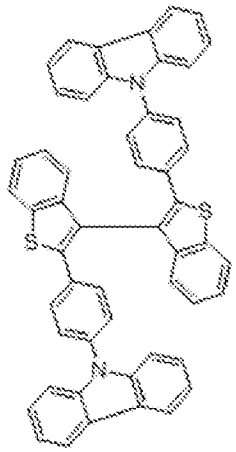

M2


M3

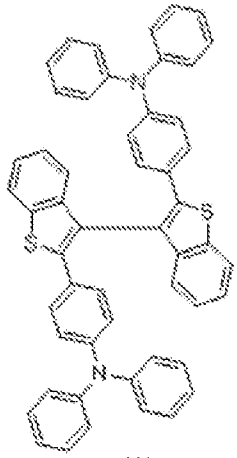

M4


M5

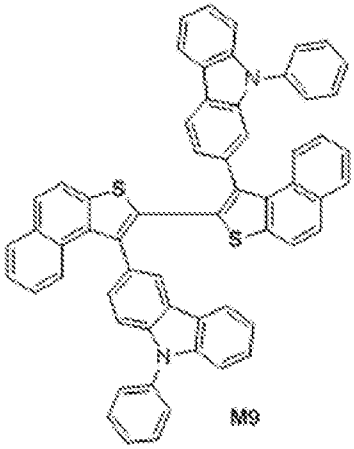

M6



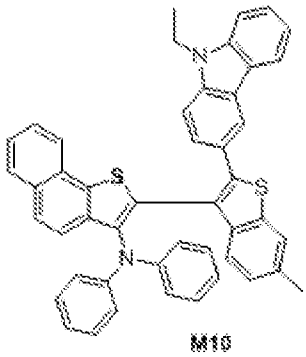
M7



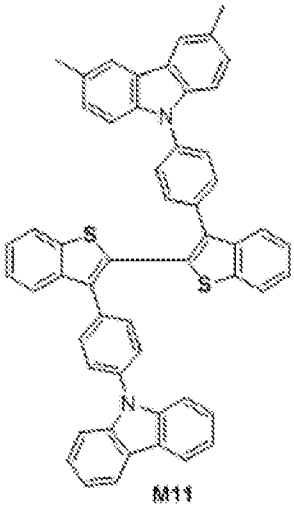
M8



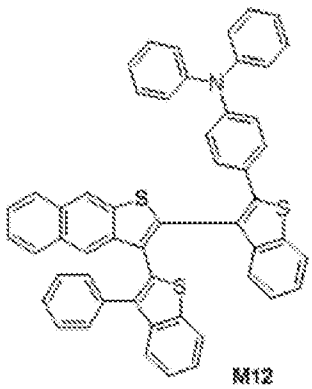
M9



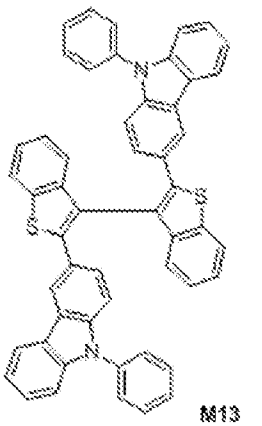
M10



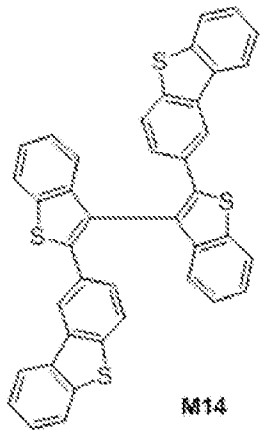
M11



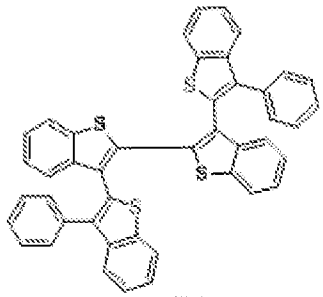
M12



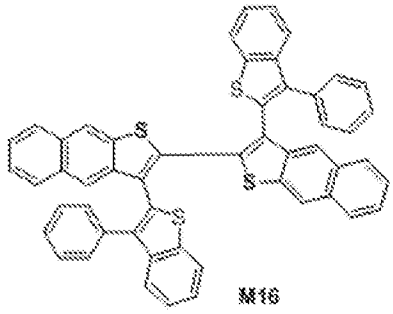
M13



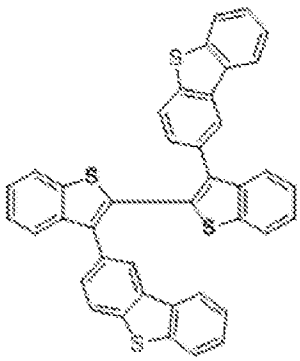
M14



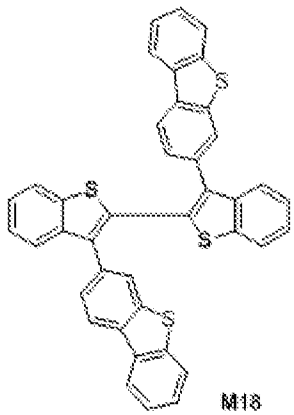
M15



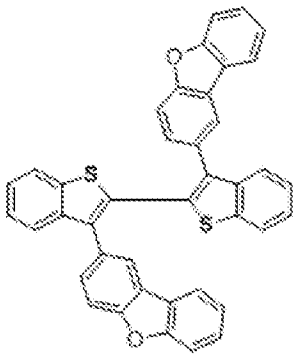
M16



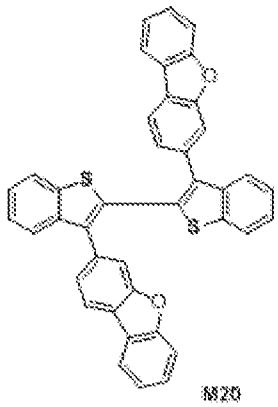
M17



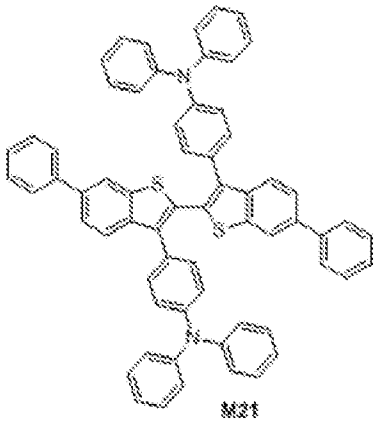
M18

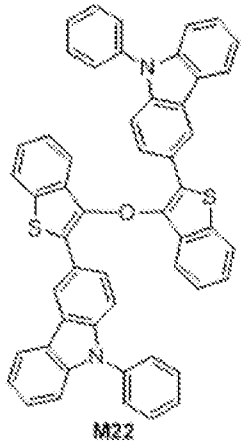


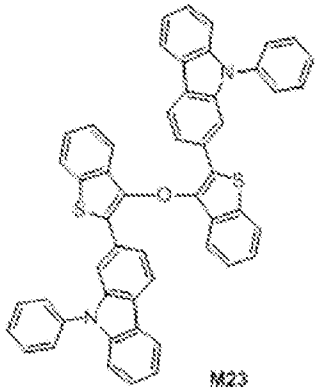
M19

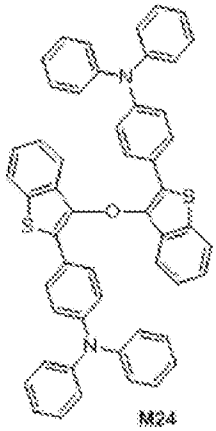


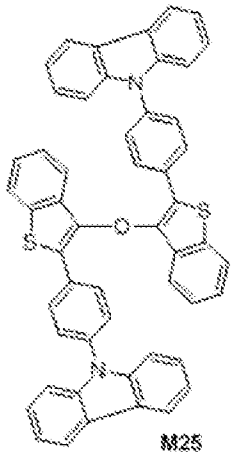
M20

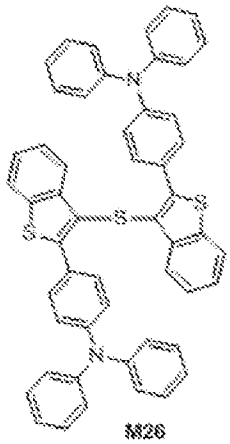

M21

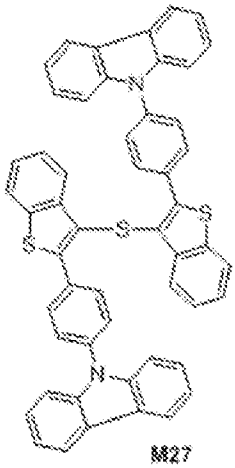

M22

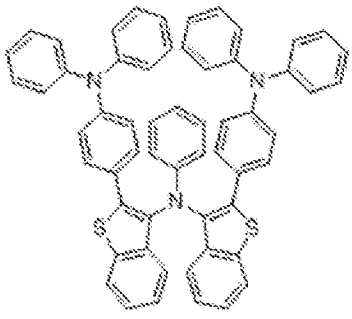

M23


M24

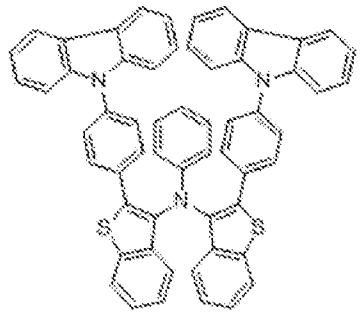

M25


M26

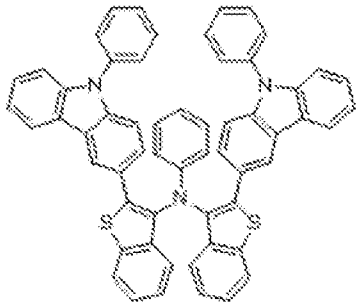

M27


M28

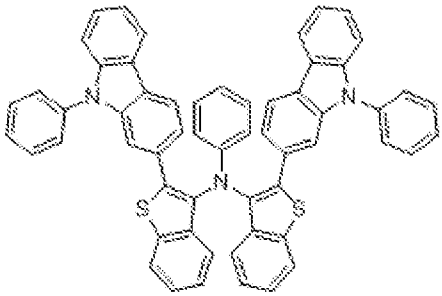
5



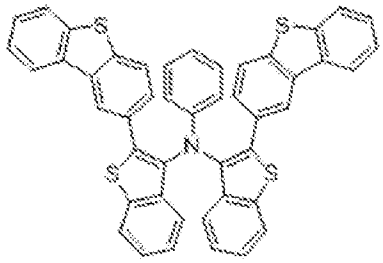
M29



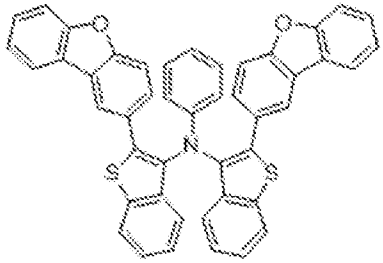
M30



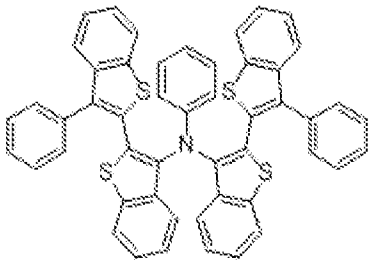
M31



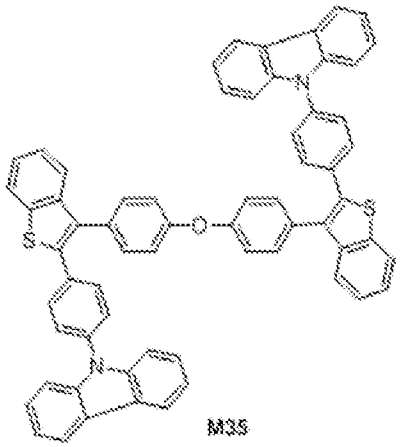
M32



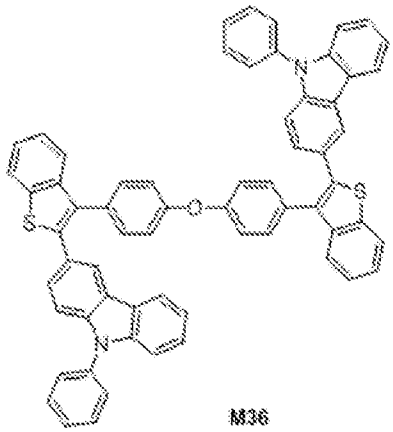
M33



M34

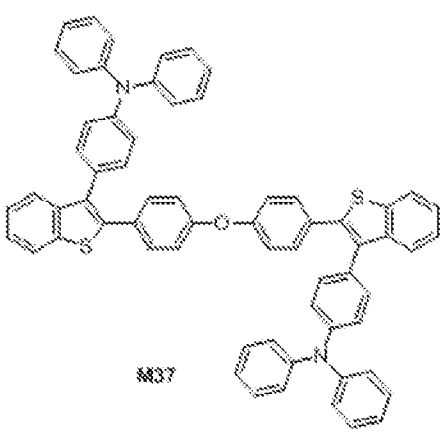


M35

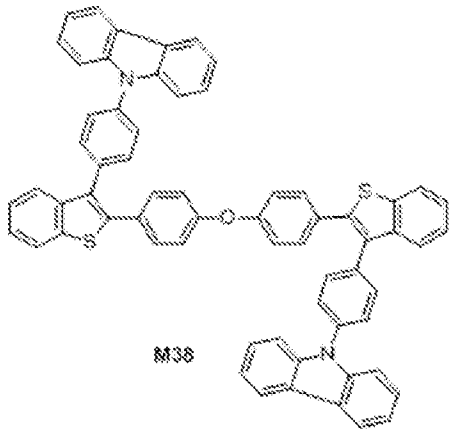


M36

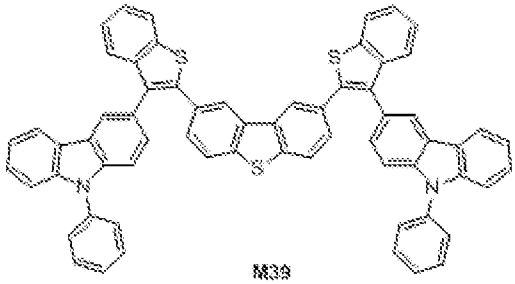
5



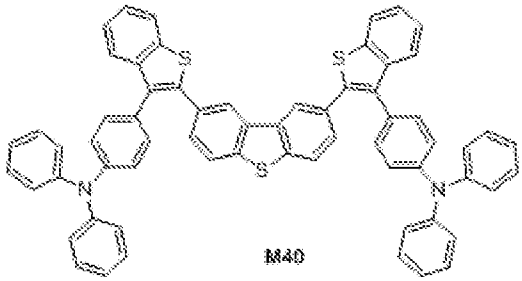
M37



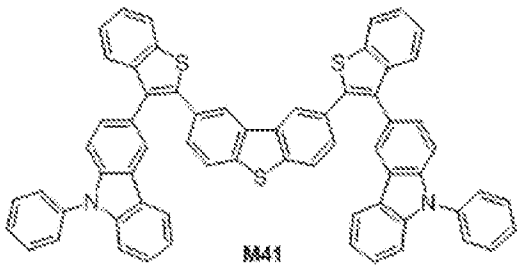
M38



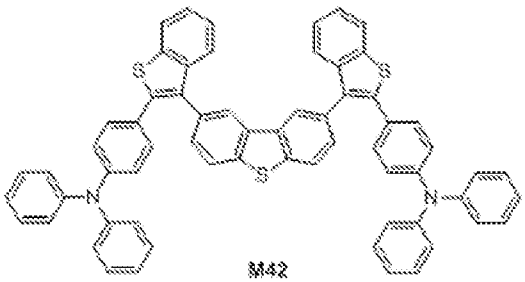
M39



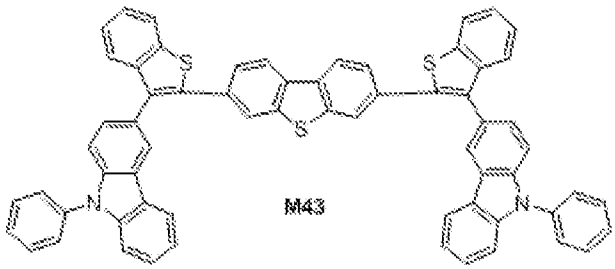
M40



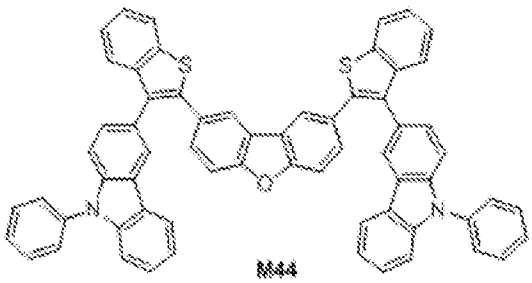
M41



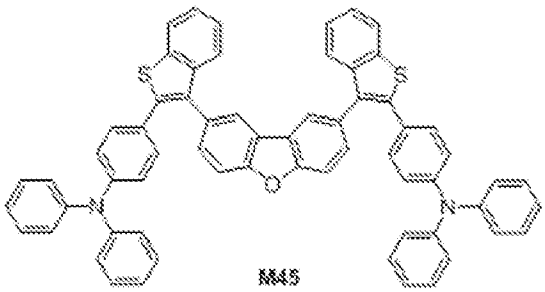
M42



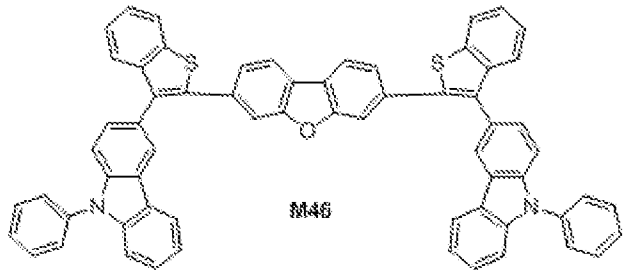
M43

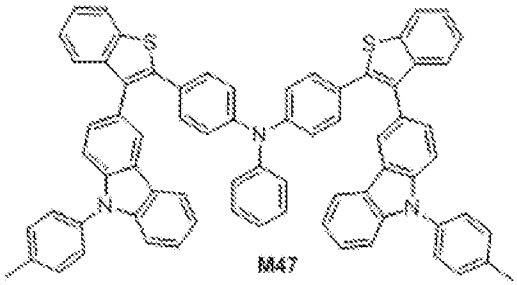


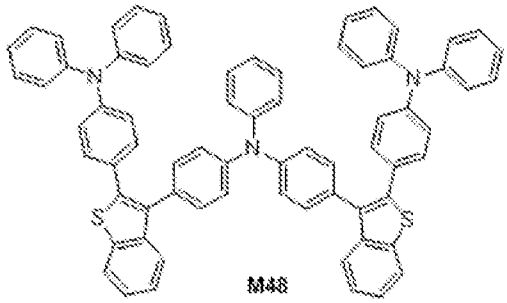
M44

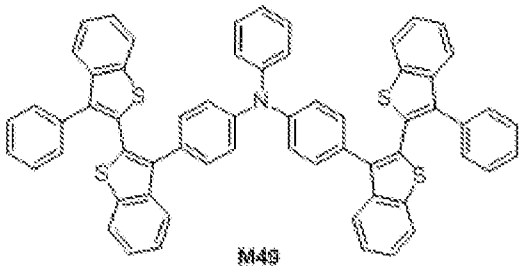


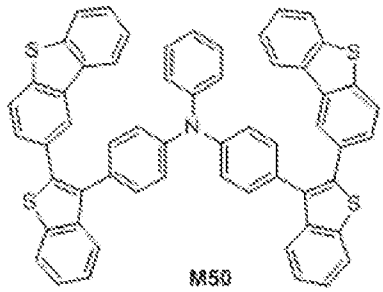
M45

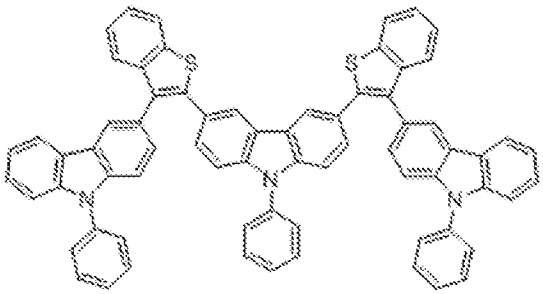

M46

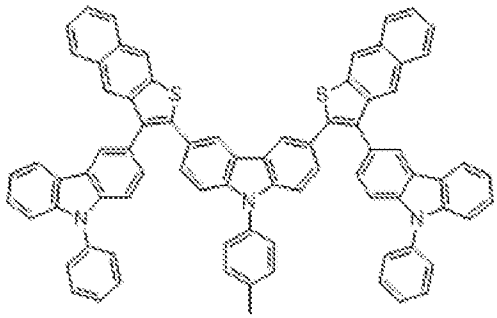

M47

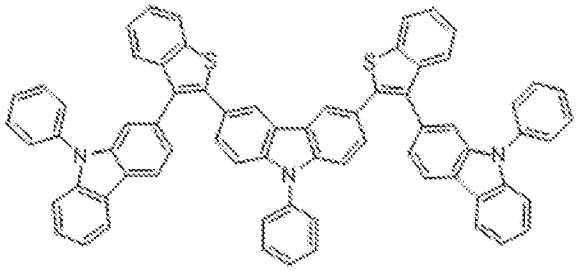

M48

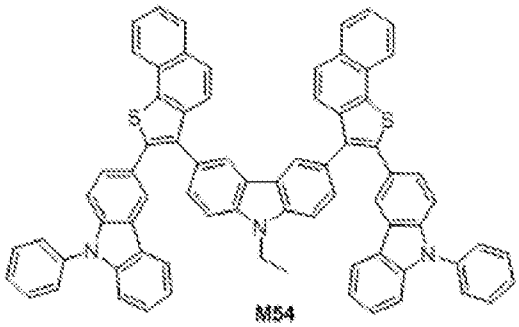

M49

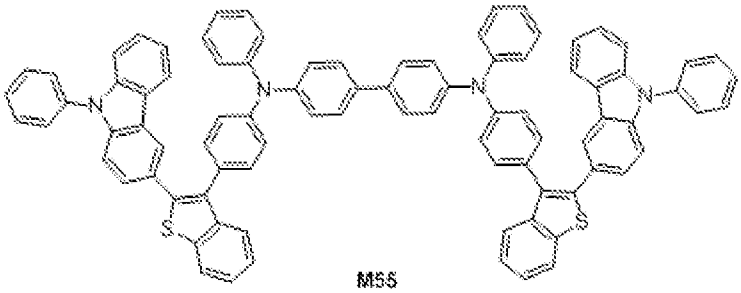

M50


M51

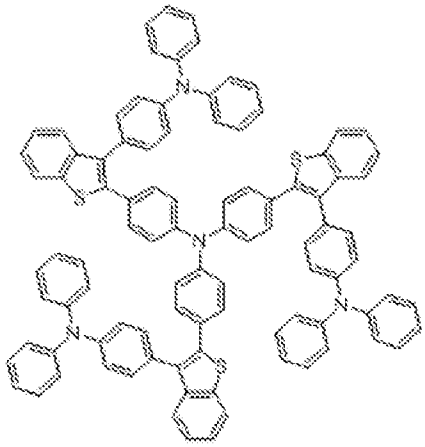

M52


M53

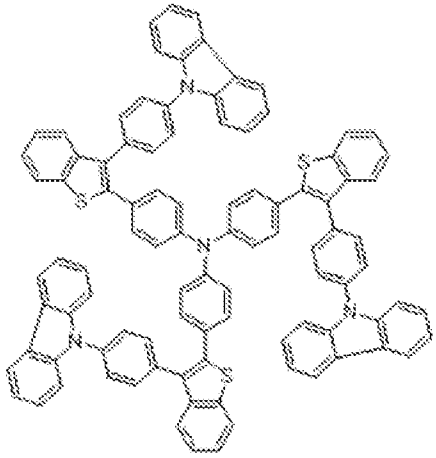

M54



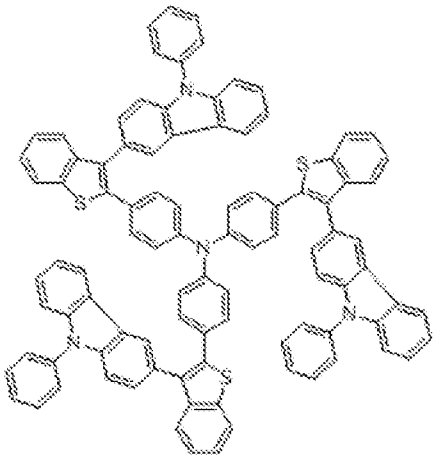
M55



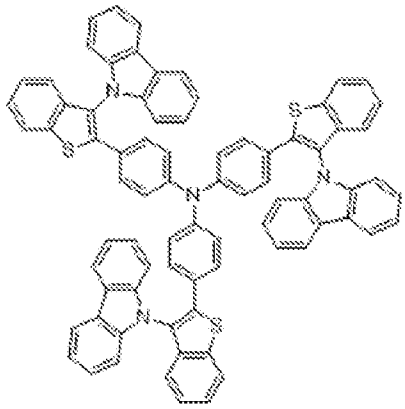
M56



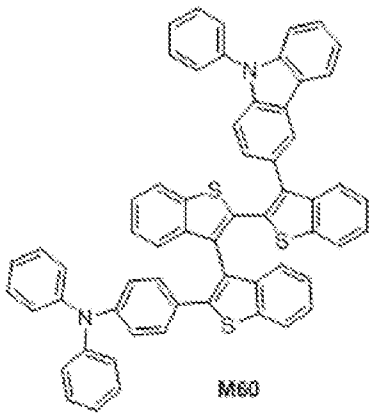
M57



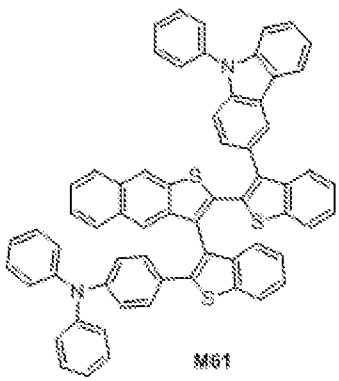
M58



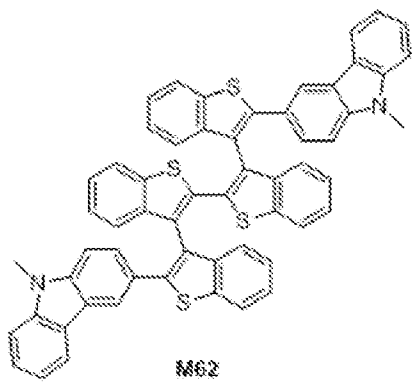
M59

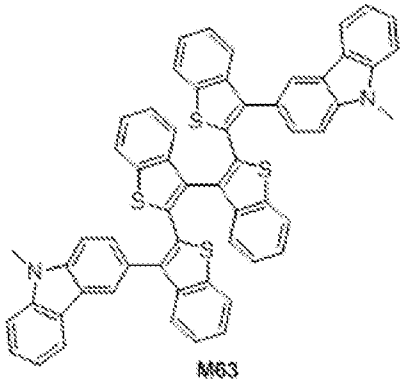


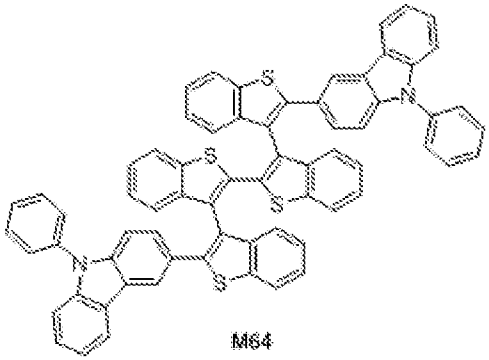
M60

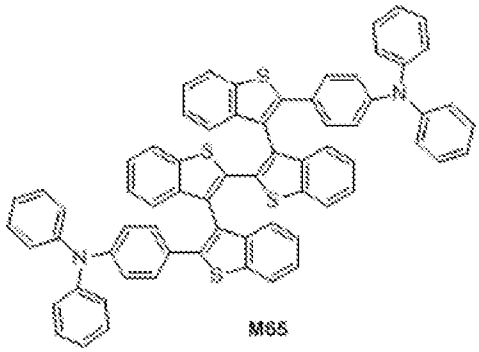


M61


M62


M63


M64

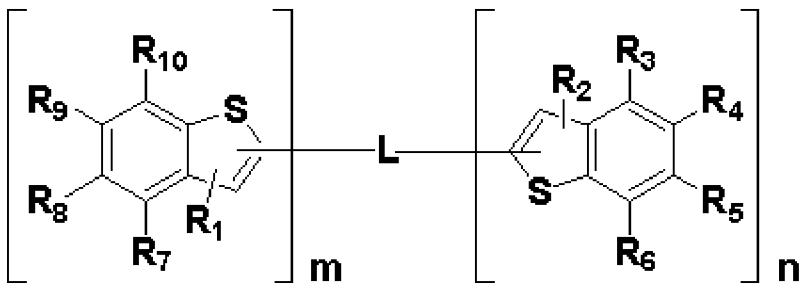

M65

6.权利要求 1 所述的苯并噻吩类衍生物在有机电致发光器件中用作空穴注入材料和/或空穴传输材料。

7.权利要求 1 所述的苯并噻吩类衍生物在有机电致发光器件中用作有机发光材料的主体材料。

8.一种有机电致发光器件，包括基板，以及依次成型于所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层；

所述有机发光功能层所用材料包括空穴注入材料、空穴传输材料、有机发光材料以及电子传输材料，所述有机发光功能层所用材料为具有如下述结构式（I）所示的化合物：



（I）

其中：

R_1、R_2 独立地选自 C4~C40 的取代或非取代的芳胺基团、C4~C40 的取代或非取代的咔唑基团、C4~C40 的取代或非取代的苯并噻吩基团、C4~C40 的取代或非取代苯并呋喃基团的其中之一；

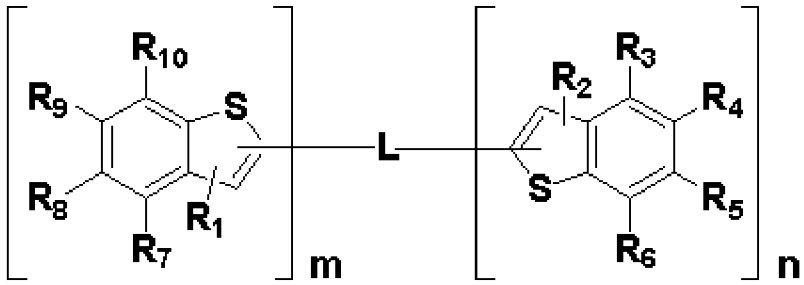
L 为桥联基团，选自单键、C4~C40 的取代芳胺、C4~C40 的取代咔唑、C4~C40 的取代苯并噻吩、氧原子、氮原子或硫原子的其中之一；

R_3-R_{10} 独立地选自 H 原子、C_1-C_{20} 的脂肪族直链或支链烃基或 C_6-C_{30} 的芳香族基团，或者，相邻两个基团连接成环，形成萘并噻吩衍生物；

m、n 选自 0-3 的整数，但 m 加 n 大于 0 且小于等于 3。

9.一种有机电致发光器件，包括基板，以及依次成型于所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层；

所述有机发光功能层所用材料包括空穴注入材料、空穴传输材料、有机发光材料以及电子传输材料，所述空穴注入材料为具有如下述结构式（I）所示的化合物：



（I）

其中：

R_1、R_2 独立地选自 C4~C40 的取代或非取代的芳胺基团、C4~C40 的取代或非取代的咔唑基团、C4~C40 的取代或非取代的苯并噻吩基团、C4~C40 的取代或非取代苯并呋喃基团的其中之一；

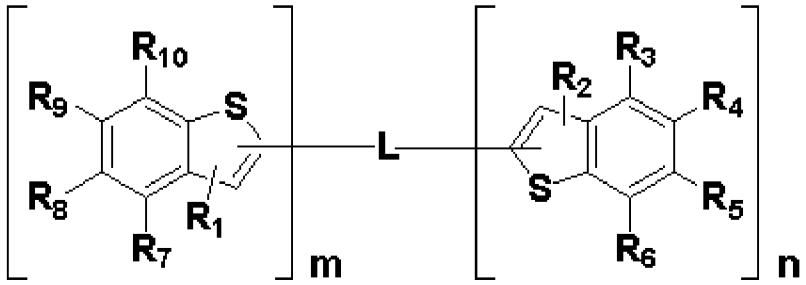
L 为桥联基团，选自单键、C4~C40 的取代芳胺、C4~C40 的取代咔唑、C4~C40 的取代苯并噻吩、氧原子、氮原子或硫原子的其中之一；

R_3-R_{10} 独立地选自 H 原子、C_1-C_{20} 的脂肪族直链或支链烃基或 C_6-C_{30} 的芳香族基团，或者，相邻两个基团连接成环，形成萘并噻吩衍生物；

m、n 选自 0-3 的整数，但 m 加 n 大于 0 且小于等于 3。

10.一种有机电致发光器件，包括基板，以及依次成型于所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层；

所述有机发光功能层所用材料包括空穴注入材料、空穴传输材料、有机发光材料以及电子传输材料，所述空穴传输材料为具有如下述结构式（I）所示的化合物：



（I）

其中：

R_1、R_2 独立地选自 C4~C40 的取代或非取代的芳胺基团、C4~C40 的取代或非取代的咔唑基团、C4~C40 的取代或非取代的苯并噻吩基团、C4~C40 的取代或非取代苯并呋喃基团的其中之一；

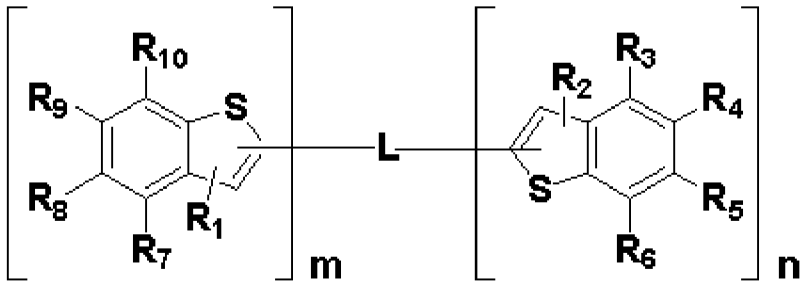
L 为桥联基团，选自单键、C4~C40 的取代芳胺、C4~C40 的取代咔唑、C4~C40 的取代苯并噻吩、氧原子、氮原子或硫原子的其中之一；

R_3-R_{10} 独立地选自 H 原子、C_1-C_{20} 的脂肪族直链或支链烃基或 C_6-C_{30} 的芳香族基团，或者，相邻两个基团连接成环，形成萘并噻吩衍生物；

m、n 选自 0-3 的整数，但 m 加 n 大于 0 且小于等于 3。

11.一种有机电致发光器件，包括基板，以及依次成型于所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层；

所述有机发光功能层所用材料包括空穴注入材料、空穴传输材料、有机发光材料以及电子传输材料，所述有机发光材料的主体材料含有如下述结构式（I）所示的化合物：



（I）

其中：

R_1、R_2 独立地选自 C4~C40 的取代或非取代的芳胺基团、C4~C40 的取代或非取代的咔唑基团、C4~C40 的取代或非取代的苯并噻吩基团、C4~C40 的取代或者非取代苯并呋喃基团的其中之一；

L 为桥联基团，选自单键、C4~C40 的取代芳胺、C4~C40 的取代咔唑、C4~C40 的取代苯并噻吩、氧原子、氮原子或硫原子的其中之一；

R_3-R_{10} 独立地选自 H 原子、C_1-C_{20} 的脂肪族直链或支链烃基或 C_6-C_{30} 的芳香族基团，或者，相邻两个基团连接成环，形成萘并噻吩衍生物；

m、n 选自 0-3 的整数，但 m 加 n 大于 0 且小于等于 3。

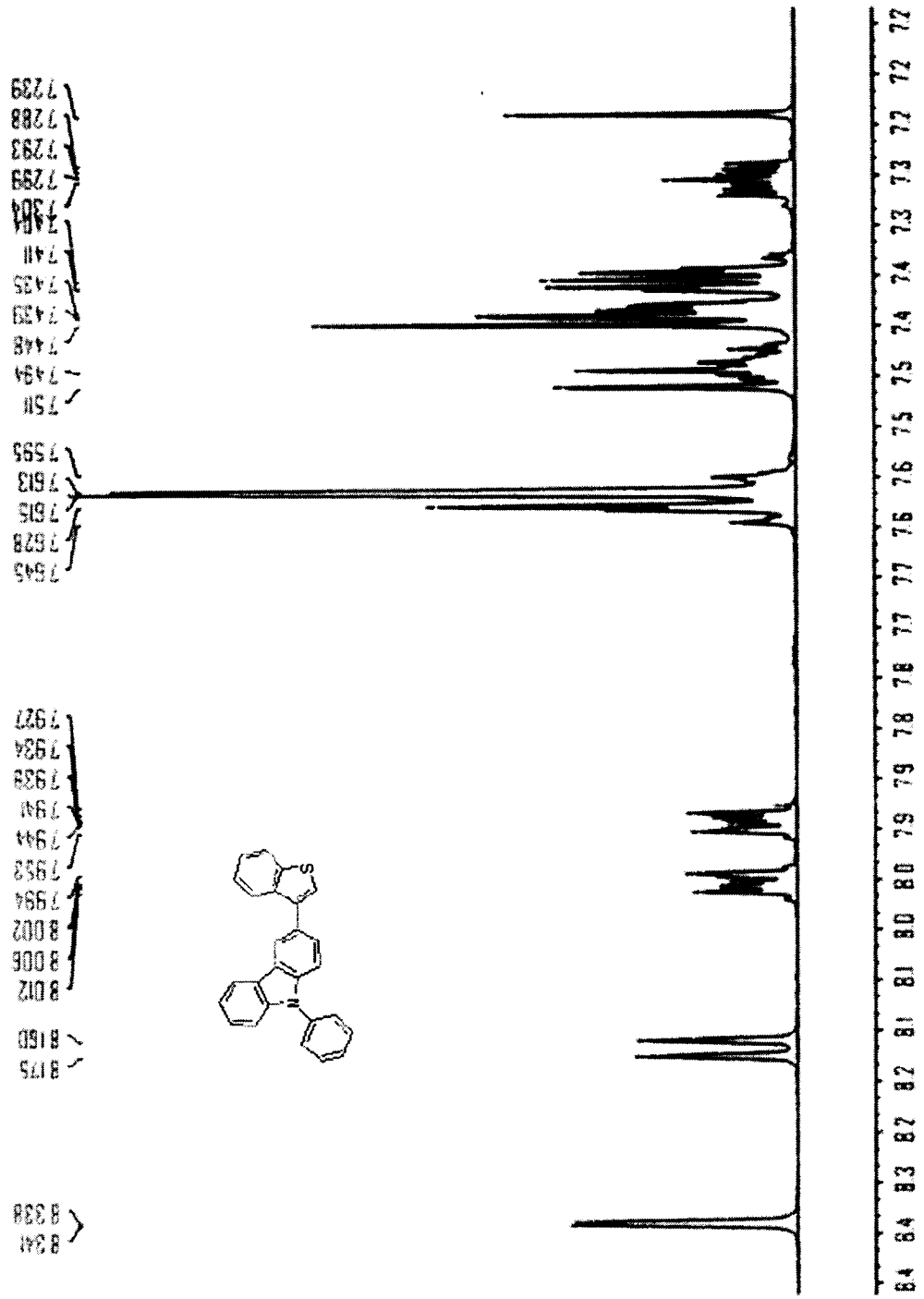

7.239
7.288
7.293
7.299
7.411
7.435
7.439
7.448
7.494
7.511
7.595
7.613
7.615
7.628
7.645
7.927
7.934
7.938
7.941
7.944
7.952
7.994
8.002
8.006
8.012
8.160
8.175
8.338
8.341
S
N

图 1

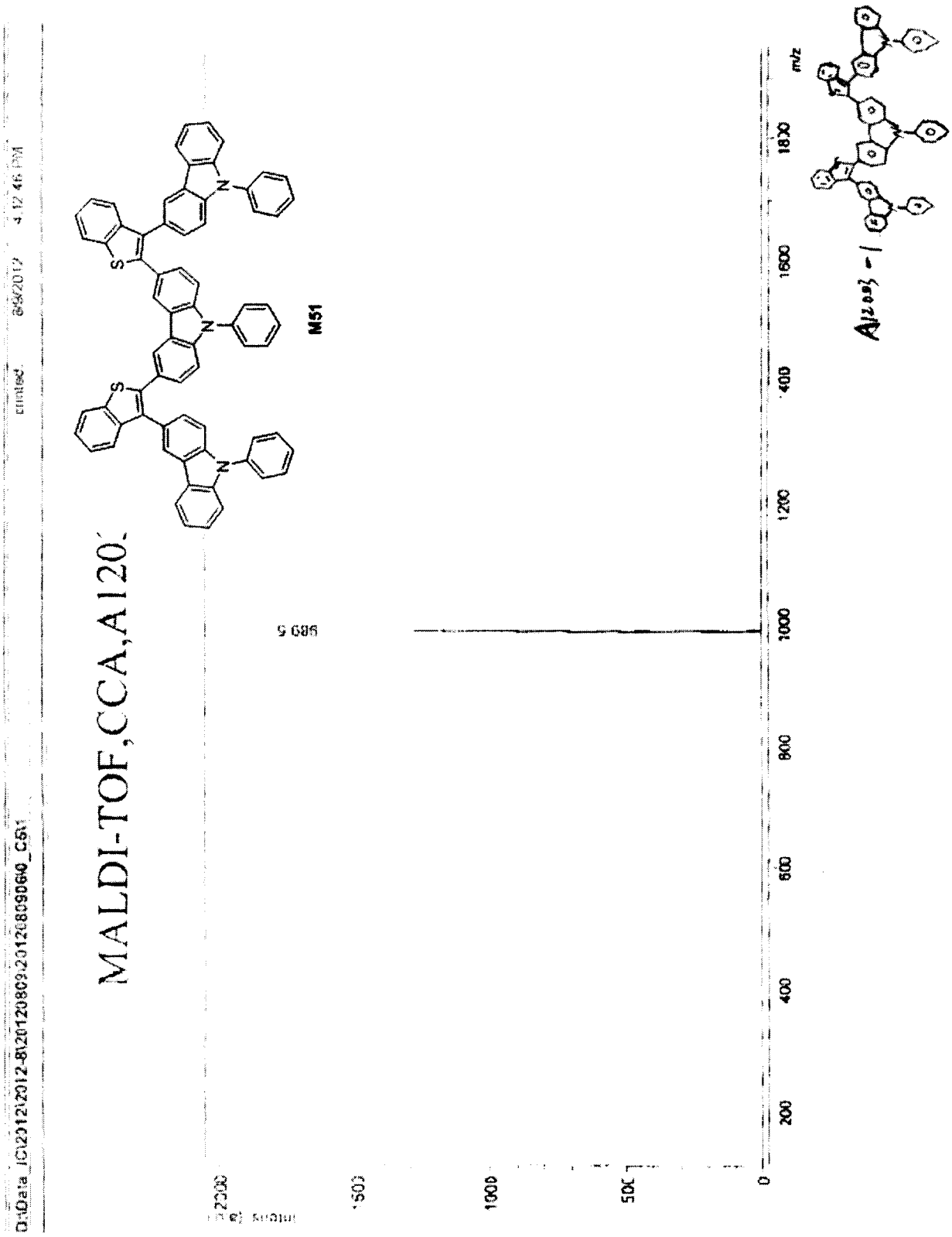


图 2

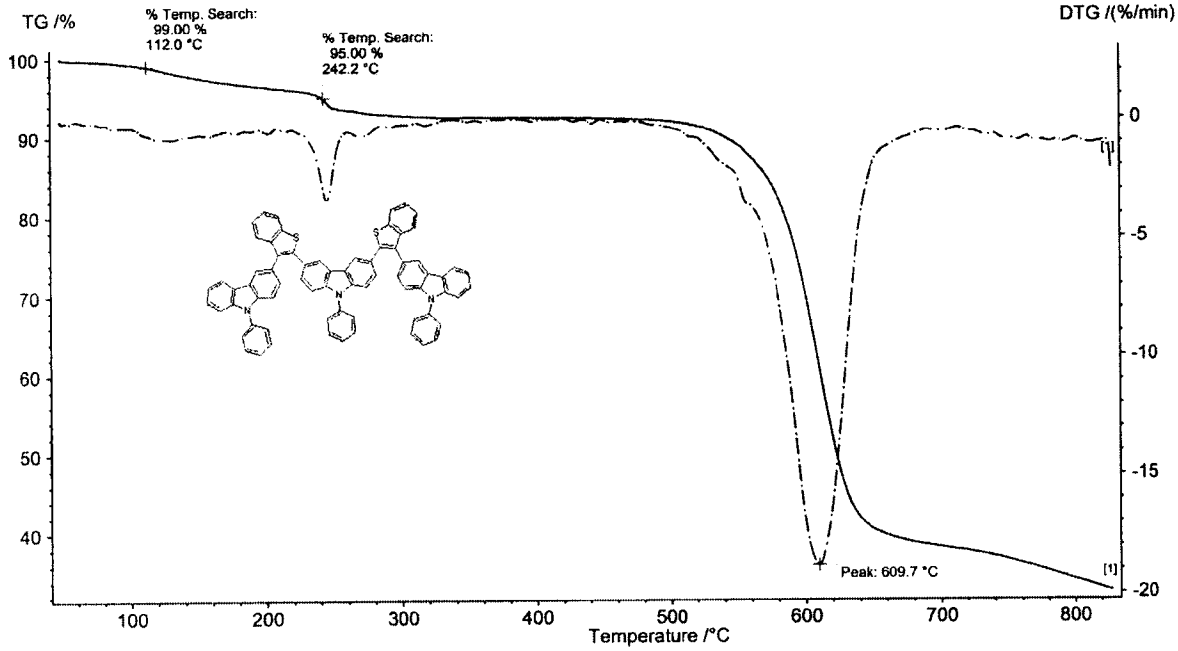

TG /%
% Temp. Search:
99.00 %
112.0 °C
% Temp. Search:
95.00 %
242.2 °C
DTG /(%/min)
100
90
80
70
60
50
40
0
-5
-10
-15
-20
Peak: 609.7 °C
[1]
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperature /°C

图 3

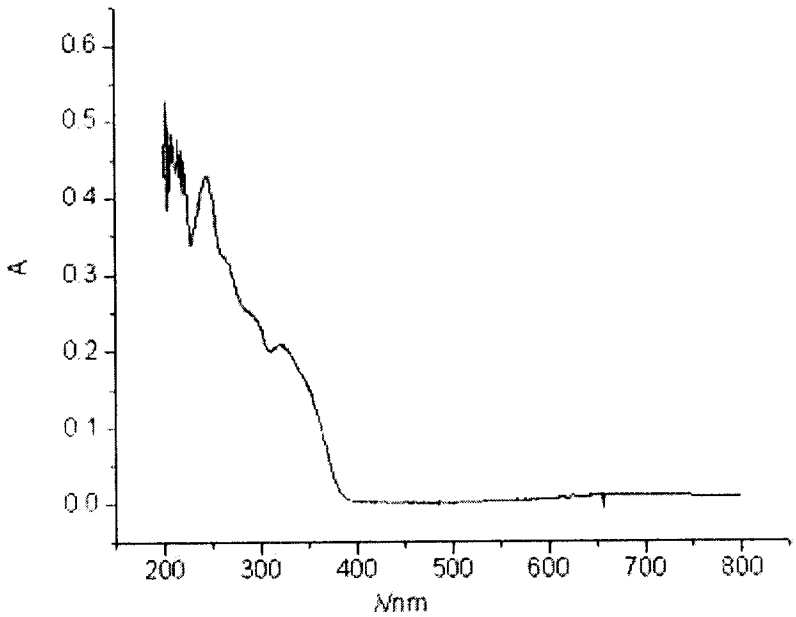

A
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
200
300
400
500
600
700
800
λ/nm

图 4

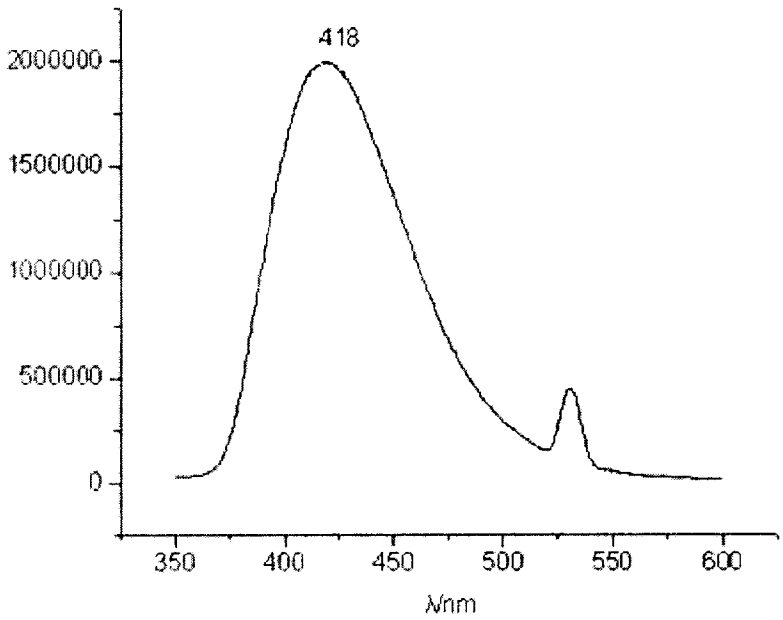

418
2000000
1500000
1000000
500000
0
350
400
450
500
550
600
λ/nm

图 5

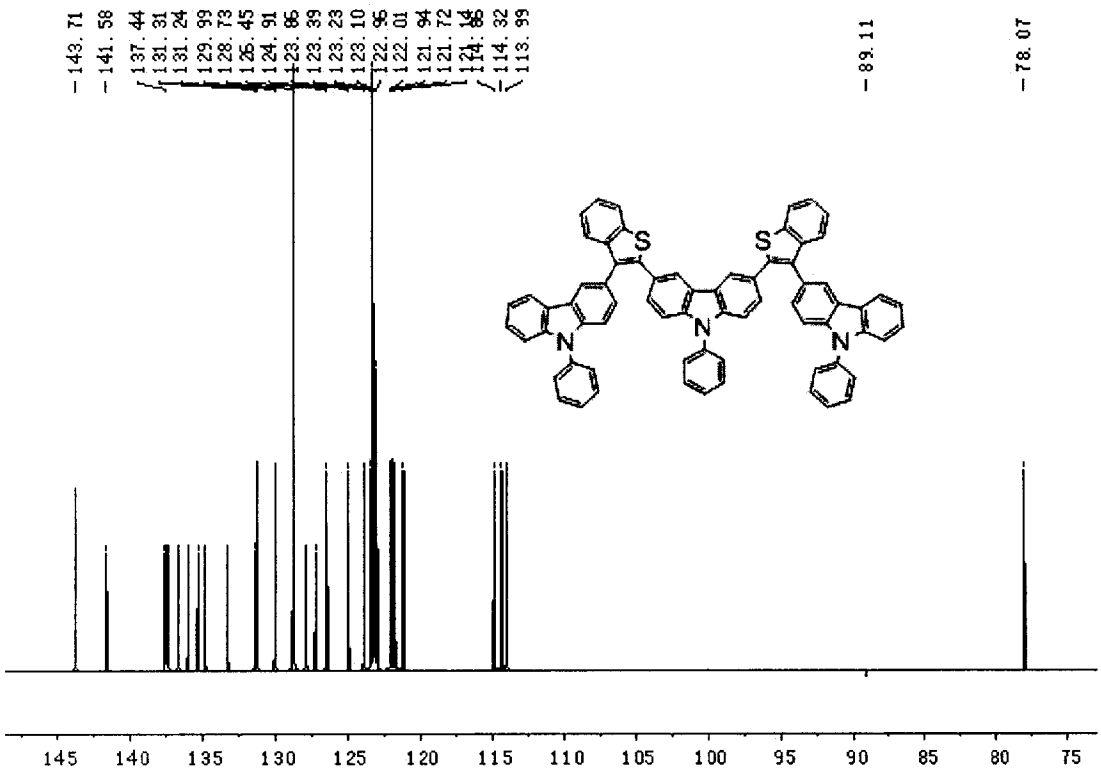

143.71
141.58
137.44
131.31
131.24
129.99
128.73
126.45
124.91
123.86
123.39
123.23
123.10
122.96
122.01
121.94
121.72
114.32
113.99
89.11
78.07
S
S
N
N
N
145
140
135
130
125
120
115
110
105
100
95
90
85
80
75

图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/001190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07D 333/-; C07D 409/-; H01L 51/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, REG, CAPLUS: aromatic amine, benzothiophen+, carbazol+, +phenylamin+, aminophenyl+, benzofuran+, organic w electronic, electrolumin+, light w emit+, structure search based on formula (I)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JAN, B. et al., "Cyclocondensation of 3(2H)-benzo[b]thiophenone and oxidation products obtained during these reactions", TETRAHEDRON, 1986, vol. 42, no. 2; pages 763-773, see compounds 12a and 12b	1, 4
X	JP 2001354668 A (CHISSO CORP.), 25 December 2001 (25.12.2001), see general formula (I) compound, claims 3-5, and description, paragraphs [0014]-[0036]	1-11
X	JP 2001291590 A (TORAY IND INC.), 19 October 2001 (19.10.2001), see general formula (1) compound, claims, and description, paragraphs [0007]-[0025]	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 December 2013 (25.12.2013)	**09 January 2014 (09.01.2014)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **XU, Chi** Telephone No.: (86-10) **62086349**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/001190

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2001354668 A	25.12.2001	JP 4604312 B	05.01.2011
JP 2001291590 A	19.10.2001	JP 4590678 B	01.12.2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/001190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC:

C07D 409/14 (2006.01) i

C07D 333/58 (2006.01) i

C07D 333/74 (2006.01) i

C07D 333/76 (2006.01) i

C07D 333/62 (2006.01) i

C07D 333/66 (2006.01) i

H01L 51/54 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2013/001190

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC：C07D333/-; C07D409/-; H01L51/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, REG, CAPLUS, 苯并噻吩, 芳胺, 咔唑, 苯并呋喃, 发光, benzothiophen+, carbazol+, +phenylamin+, aminophenyl+, benzofuran+，organic w electronic, electrolumin+, light w emit+, 根据式(I)进行了结构式检索

C. 相关文件

类　型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	JAN, Bergman 等，“Cyclocondensation of 3(2H)-benzo[b]thiophenone and oxidation products obtained during these reactions”，Tetrahedron，1986，第 42 卷，第 2 期：763-773 页，参见化合物 12a 和 12b	1, 4
X	JP2001354668 A (CHISSO CORP) 25.12 月 2001 (25.12.2001)，参见通式(I)化合物，权利要求 3-5，说明书第[0014]-[0036]段	1-11
X	JP2001291590A (TORAY IND INC) 19.10 月 2001 (19.10.2001)，参见通式(1)化合物，权利要求书，说明书第[0007]-[0025]段	1-11

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。　　☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
25. 12 月 2013 (25.12.2013)	**09.1 月 2014 (09.01.2014)**
ISA/CN 的名称和邮寄地址： 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号：(86-10)62019451	受权官员 徐赤 电话号码：(86-10) **62086349**

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/001190

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
JP2001354668 A	25.12.2001	JP4604312B	05.01.2011
JP2001291590A	19.10.2001	JP4590678B	01.12.2010

A. 主题的分类

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

C07D 409/14(2006.01) i

C07D 333/58(2006.01) i

C07D 333/74(2006.01) i

C07D 333/76(2006.01) i

C07D 333/62(2006.01) i

C07D 333/66(2006.01) i

H01L 51/54(2006.01) i