(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
2018 年 1 月 25 日 (25.01.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/014404 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 409/14 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07D 335/16 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
C07D 417/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/095608

(22) 国际申请日: 2016 年 8 月 17 日 (17.08.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610575956.3 2016年7月20日 (20.07.2016) CN

(71) 申请人: 深圳市华星光电技术有限公司(SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。

(72) 发明人: 李先杰(LI, Xianjie); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。 吴元均(WU, Yuanchun); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。 苏仕健(SU, Shijian); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。 李云川(LI, Yunchuan); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市德力知识产权代理事务所(COMIPS INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东

(54) **Title:** LIGHT-EMITTING MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE USING LIGHT-EMITTING MATERIAL

(54) **发明名称**: 发光材料及其制备方法与使用该发光材料的有机发光二极管

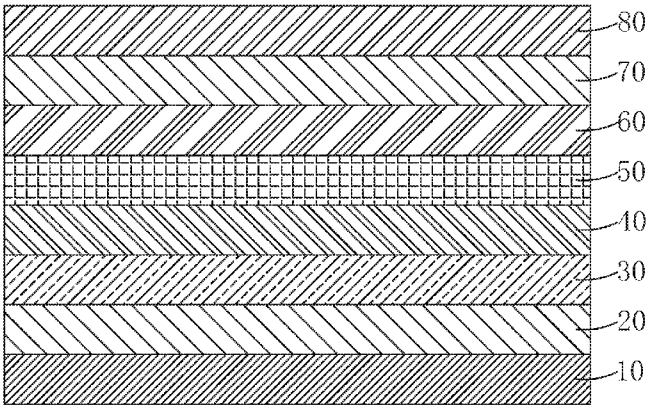


图2

(57) **Abstract:** A light-emitting material, a preparation method therefor and an organic light-emitting diode using said light-emitting material. The light-emitting material is obtained by using m-bromothiophenol and 2-fluoro-4-bromobenzonitrile as starting materials to obtain an intermediate by means of a series of simple reactions, and finally by performing an Ullmann reaction or a Suzuki reaction. A light-emitting layer of the organic light-emitting diode can comprise the light-emitting material.

(57) **摘要**: 一种发光材料及其制备方法与使用该发光材料的有机发光二极管。该发光材料是以间溴苯硫酚与2-氟-4-溴苄腈为起始原料，通过一系列的简单反应得到中间体，最后通过乌尔曼反应或铃木反应得到。有机发光二极管的发光层中可以含有上述发光材料。

WO 2018/014404 A1

[见续页]

省深圳市福田区上步中路深勘大厦15E, Guangdong 518028 (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, 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, ST, 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))。

发光材料及其制备方法与使用该发光材料的有机发光二极管

技术领域

本发明涉及显示技术领域，尤其涉及一种发光材料及其制备方法与使用该发光材料的有机发光二极管。

背景技术

有机发光二极管（OLED，Organic Light-Emitting Diode）显示器，也称为有机电致发光显示器，是一种新兴的平板显示装置，由于其具有制备工艺简单、成本低、功耗低、发光亮度高、工作温度适应范围广、体积轻薄、响应速度快，而且易于实现彩色显示和大屏幕显示、易于实现和集成电路驱动器相匹配、易于实现柔性显示等优点，因而具有广阔的应用前景。

OLED 显示器利用有机发光二极管进行发光，因此改善有机发光二极管的效率和寿命显得极为重要。至今，有机发光二极管已经取得了长足的进展，通过荧光磷光杂化，可以获得器件结构简单且效率很高的白光器件。而这种荧光磷光杂化器件的效率很大程度上依赖于荧光的效率，因此发展高效的荧光材料依然具有举足轻重的意义。

相比于聚合物而言，发光小分子由于制备步骤简便，结构稳定，能够纯化，因而可以获得更高的器件效率，从而可得到商业化应用。利用小分子进行蒸镀或者溶液加工，制备多层器件的方法已经受到了极大关注，并且取得了巨大的进展。但是基于传统的有机荧光材料由于通常只能利用25%的单线态激子，因此器件的效率受到极大的限制。而近期，由日本人 Adachi 课题组利用热活化延迟荧光机理，使全有机材料的激子利用率也可以达到 100%，使得有机荧光的器件效率实现了飞跃。然而由于这类材料种类稀少，因而拓展这类材料的种类对未来的应用选择具有很重要的意义。至今为止，结构简单、且兼具良好性能、满足商业化需求的有机小分子发光材料依旧十分有限，开发成本低廉且效率优异的发光材料依然具有举足轻重的意义。

发明内容

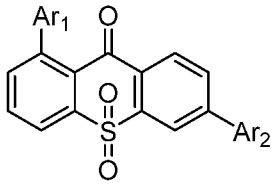
本发明的目的在于提供一种发光材料，结构单一，分子量确定，具有较好的溶解性及成膜性，可应用于小分子有机发光二极管。

本发明的目的还在于提供一种发光材料的制备方法，步骤简单，产率

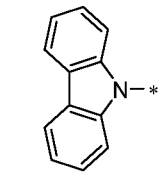
高。

本发明的目的还在于提供一种有机发光二极管，发光层含有上述发光材料，具有较高的发光效率与稳定性。

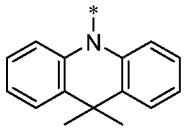
为实现上述目的，本发明首先提供一种发光材料，结构通式为



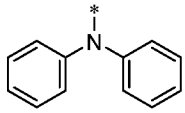
，其中，Ar_1、Ar_2 分别选自式（1）、式（2）、式（3）、式（4）、式（5）、式（6）、式（7）所示的芳香氨基团;



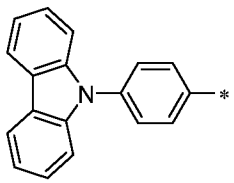
(1)



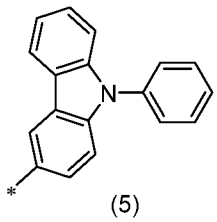
(2)



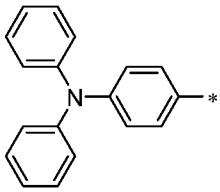
(3)



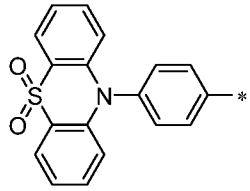
(4)



(5)



(6)

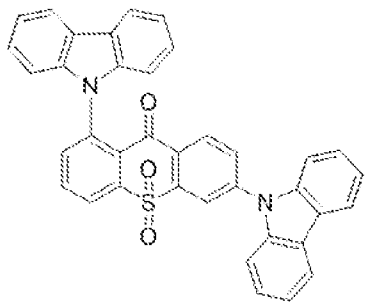


(7)

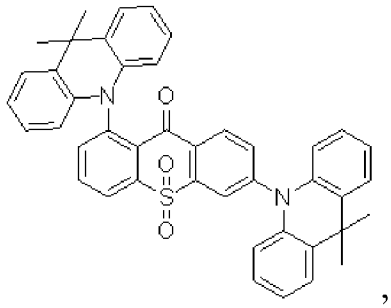
。

Ar_1 与 Ar_2 相同。

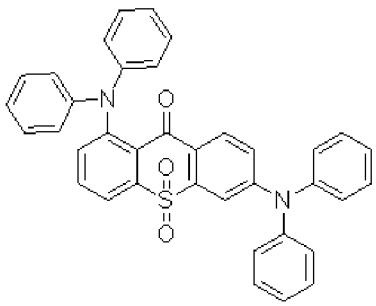
所述发光材料包括以下化合物中的一种或多种:



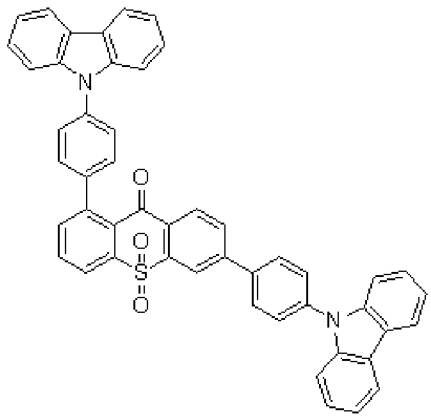
，



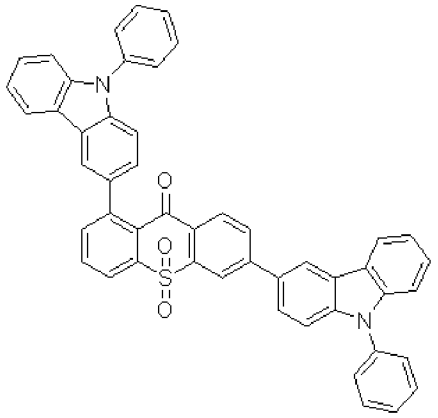
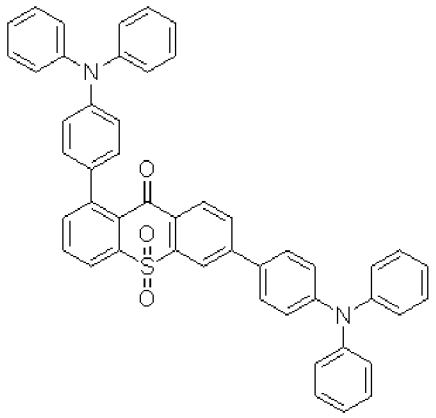
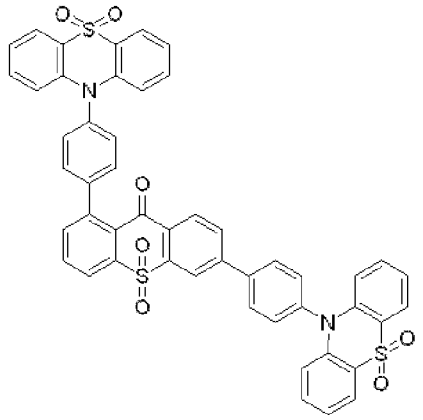
，



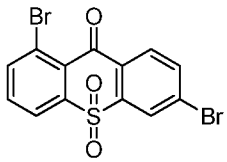
，

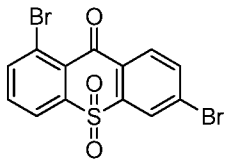
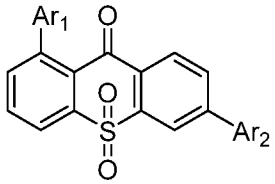


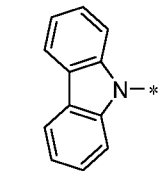
，

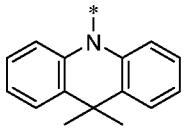

，

，

。

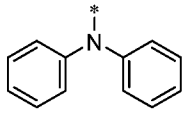
本发明还提供一种发光材料的制备方法，包括如下步骤:

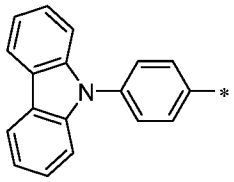
步骤 1、制备中间体 ；

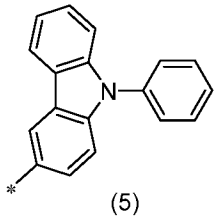
步骤 2、中间体  与芳香胺化合物通过乌尔曼反应或铃木反应得到发光材料 ，其中，Ar_1、Ar_2 分别选自式（1）、式（2）、式（3）、式（4）、式（5）、式（6）、式（7）所示的芳香氨基团;

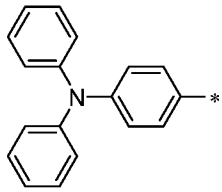

(1)

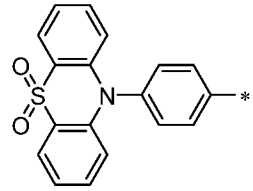

(2)


(3)


(4)


(5)

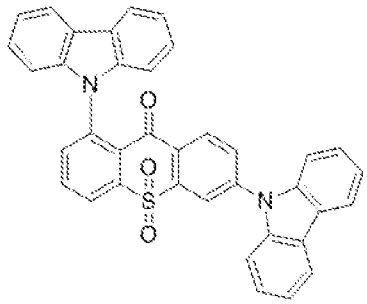

(6)

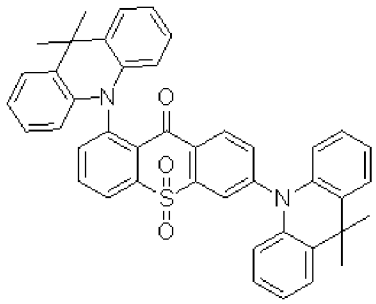

(7)

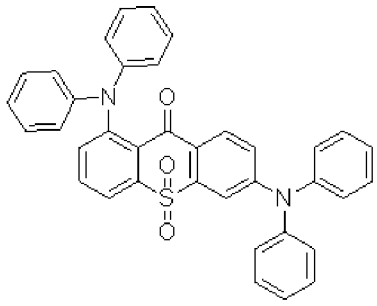
。

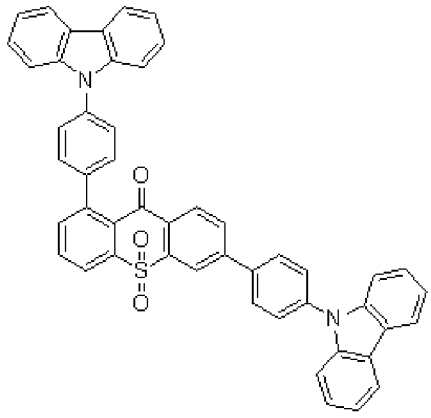
Ar_1 与 Ar_2 相同。

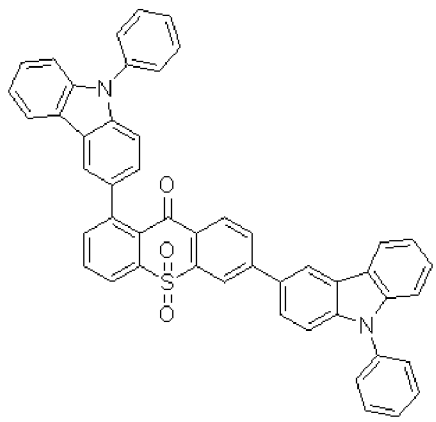
所述发光材料包括以下化合物中的一种或多种:

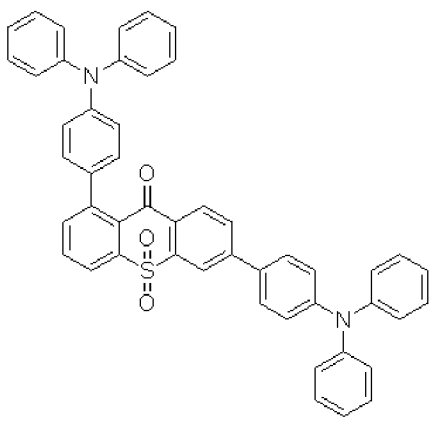

,

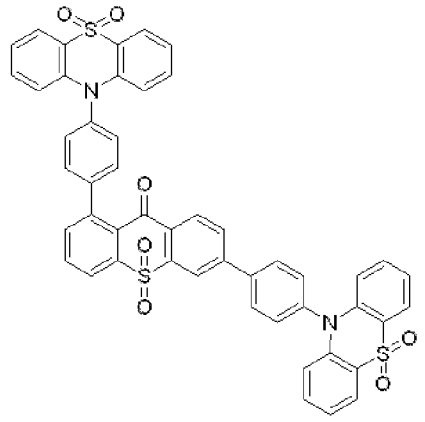

,


,

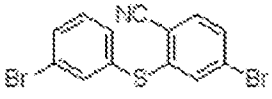

,

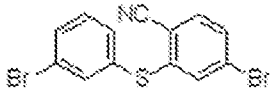
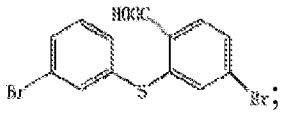

,

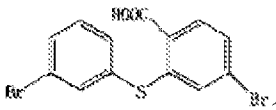
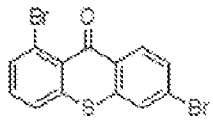
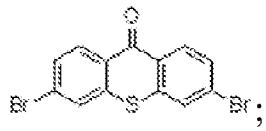

,

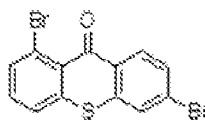
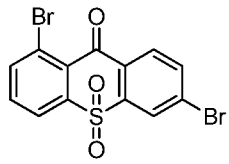

。

所述步骤 1 包括:

步骤 11、间溴苯硫酚与 2-氟-4-溴苄腈反应得到;

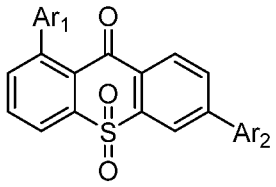
步骤 12、先在碱性条件下水解，再酸化，得到;

步骤 13、发生脱水缩合反应，得到和;

步骤 14、与过氧化氢反应得到中间体。

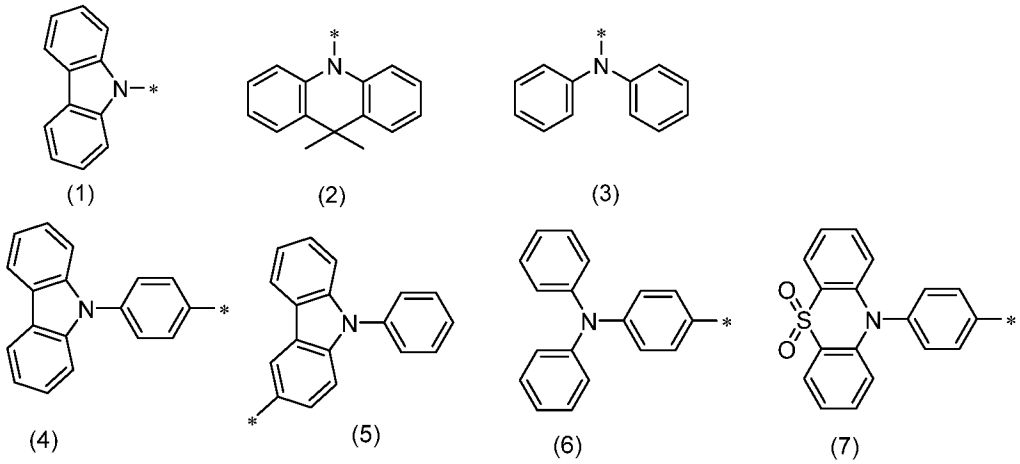
本发明提供一种有机发光二极管，包括基板、在基板上从下到上依次层叠设置的阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、及阴极;

所述发光层包括发光材料，所述发光材料的结构通式为



;

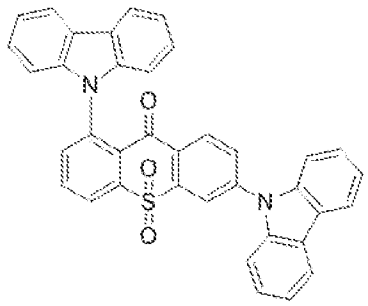
其中，Ar_1、Ar_2分别选自式（1）、式（2）、式（3）、式（4）、式（5）、式（6）、式（7）所示的芳香氨基团;



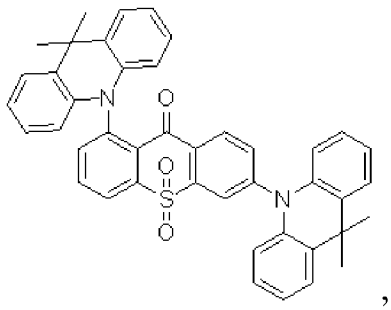
。

Ar_1与 Ar_2相同。

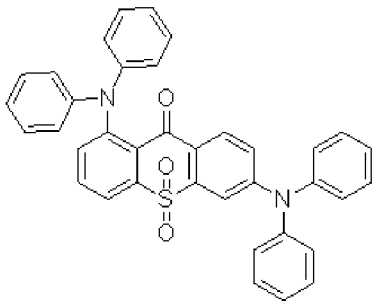
所述发光材料包括以下化合物中的一种或多种:



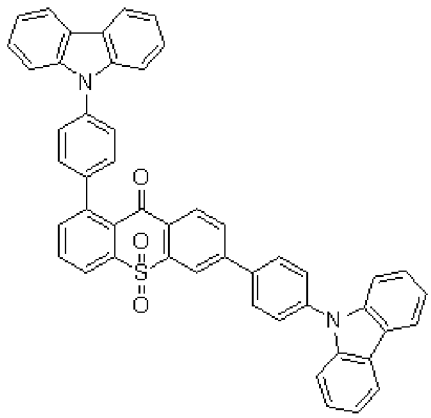
,



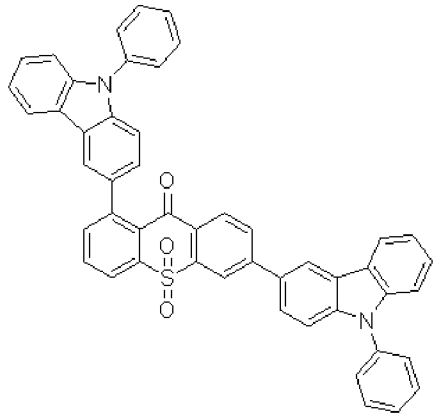
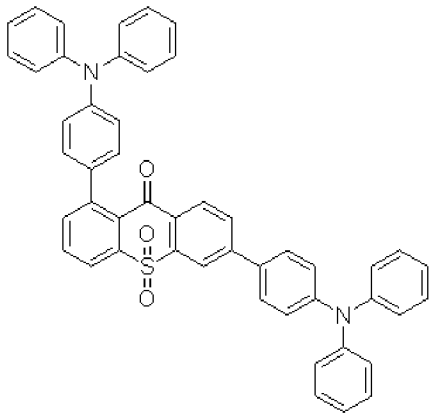
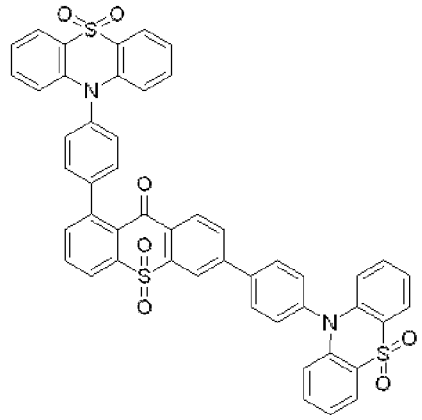
,



,



,


，

，

。

本发明的有益效果：本发明提供的一种发光材料，结构单一，分子量确定，具有较好的溶解性及成膜性，且薄膜形态稳定；具有很高的分解温度和比较低的升华温度，容易升华成高纯度的发光材料，可应用于小分子有机发光二极管；通过改变连接的芳香胺基团，可进一步改善其物理特性，提升基于该发光材料的光电器件的性能。本发明提供的一种发光材料的制备方法，以间溴苯硫酚与 2-氟-4-溴苄腈为起始原料，通过一系列的简单反应得到发光材料的中间体，最后通过乌尔曼反应或铃木反应得到发光材料，步骤简单，产率高。本发明提供的一种有机发光二极管，发光层含有上述发光材料，具有较高的发光效率与稳定性。

为了能更进一步了解本发明的特征以及技术内容，请参阅以下有关本发明的详细说明与附图，然而附图仅提供参考与说明用，并非用来对本发明加以限制。

附图说明

下面结合附图，通过对本发明的具体实施方式详细描述，将使本发明的技术方案及其它有益效果显而易见。

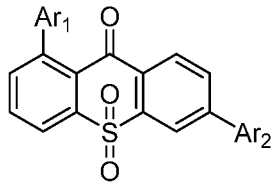
附图中，

图 1 为本发明的发光材料的制备方法的流程图；

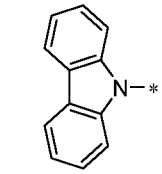
图 2 为本发明的有机发光二极管的结构示意图。

具体实施方式

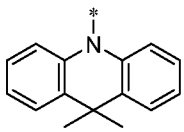
为更进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果，以下结合本发明的优选实施例及其附图进行详细描述。



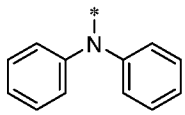
本发明首先提供一种发光材料，其结构通式为 ，其中，Ar_1、Ar_2 分别选自式（1）、式（2）、式（3）、式（4）、式（5）、式（6）、式（7）所示的芳香氨基团；



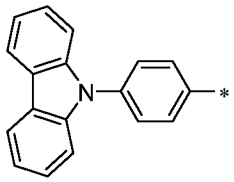
(1)



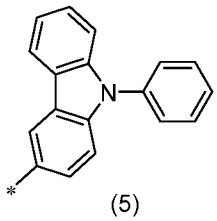
(2)



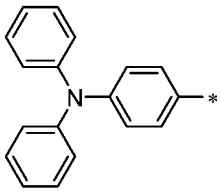
(3)



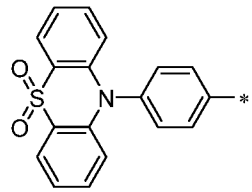
(4)



(5)



(6)

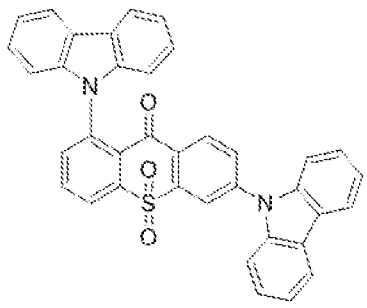


(7)

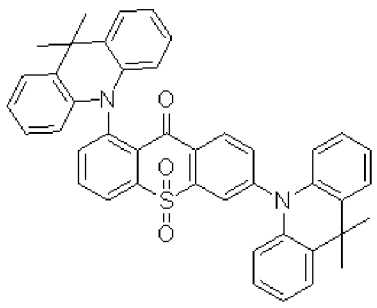
。

优选的，Ar_1 与 Ar_2 相同。

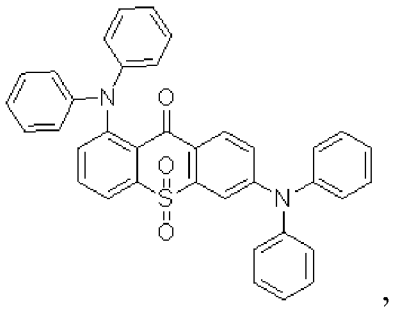
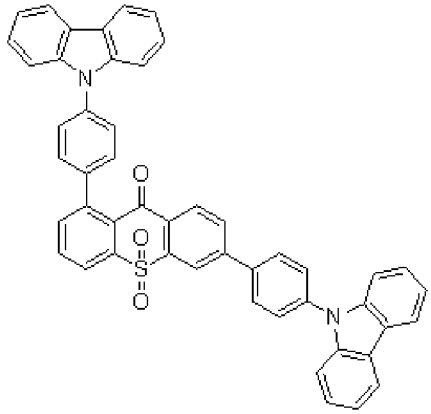
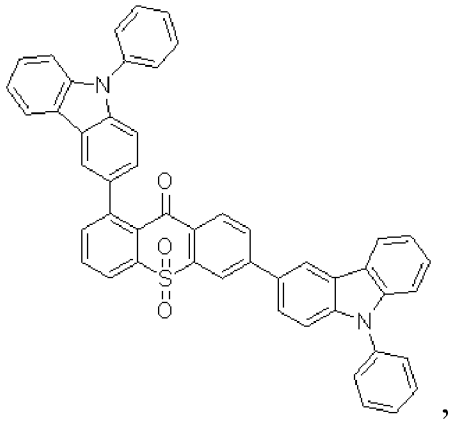
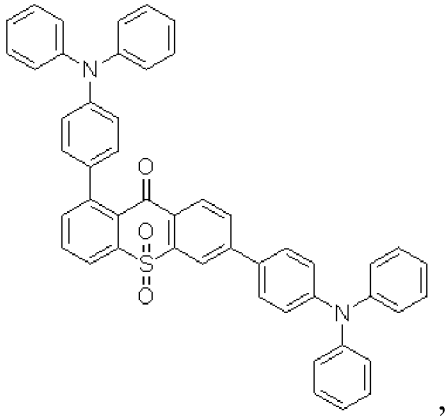
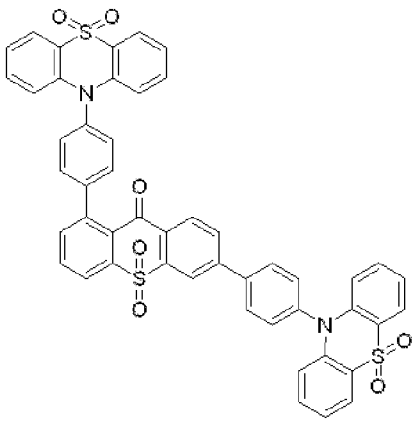
具体的，所述发光材料包括以下化合物中的一种或多种：



，

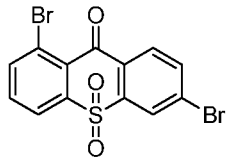


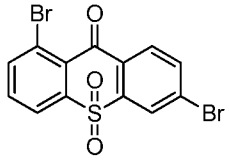
，

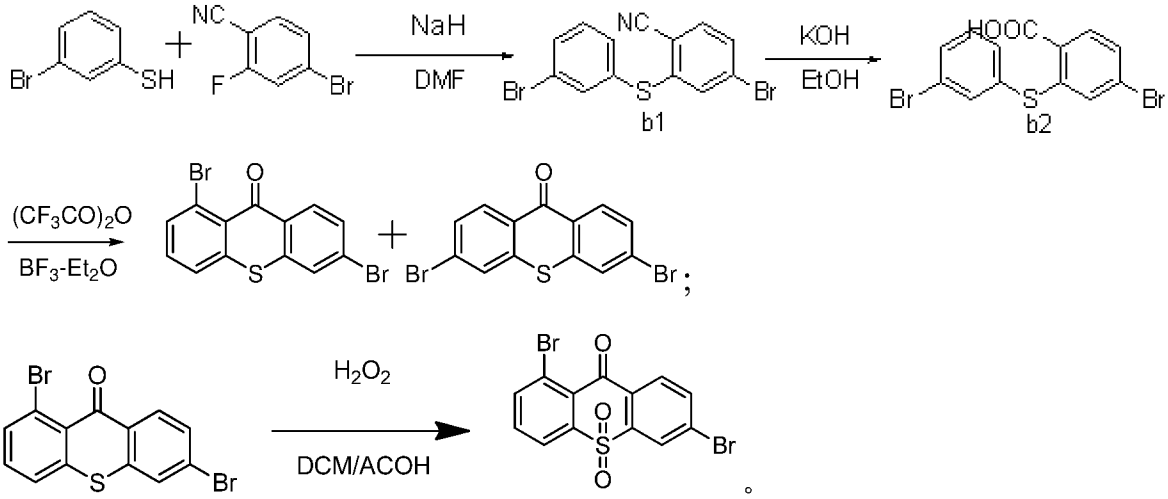

，

，

，

，

。

上述发光材料，结构单一，分子量确定，具有较好的溶解性及成膜性，且薄膜形态稳定；具有很高的分解温度和比较低的升华温度，容易升华成高纯度的发光材料，可应用于小分子有机发光二极管；通过改变连接的芳香胺基团，可进一步改善其物理特性，提升基于该发光材料的光电器件的性能。

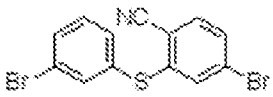
请参阅图 1，本发明还提供一种上述发光材料的制备方法，包括如下步骤：

步骤 1、制备中间体  。

所述中间体  的合成路线为:

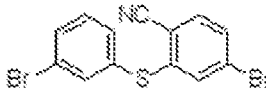
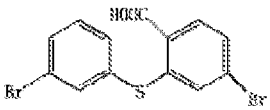


具体的，所述步骤 1 包括:

步骤 11、间溴苯硫酚与 2-氟-4-溴苄腈反应得到  （b1）。

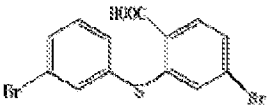
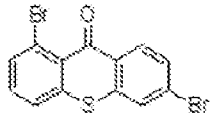
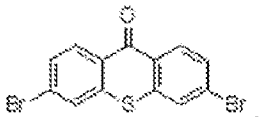
所述步骤 11 的具体实施步骤为:

于 250ml 三口烧瓶中将 0.73g（30mmol）NaH 缓慢加入到溶解有 4.7g（25mmol）间溴苯硫酚的干燥二甲基甲酰胺（DMF）中,然后向其中滴加溶解有 5g（25mmol）2-氟-4-溴苄腈的 20ml 干燥二甲基甲酰胺中。在氮气保护下，加热回流反应 20h，反应结束后降至室温，将反应液倒入 50ml 1M 的 NaOH 溶液中，二氯甲烷（DCM）萃取，减压出掉溶剂，过硅胶柱，得到白色固体 5.2g，即为化合物 b1。分子式: $C_{13}H_7Br_2NS$，MS: 366.87，元素分析: C, 42.31; H, 1.91; Br, 43.30; N, 3.80; S, 8.69。

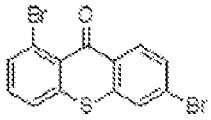
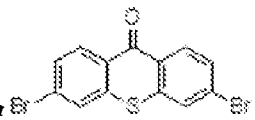
步骤 12、  先在碱性条件下水解，再酸化，得到  （b2）。

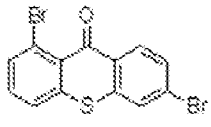
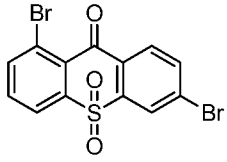
所述步骤 12 的具体实施步骤为:

于 250ml 三口烧瓶中加入 80ml 去离子水、15g KOH、及 80ml 乙醇，将 5.2 g 化合物 b1 加入到反应瓶中，氮气保护下回流过夜。反应完冷却至室温，将反应液加入到 100ml 6M 的盐酸中，冰浴析出白色固体抽滤，干燥得到白色固体 5.1g，即为化合物 b2。分子式: $C_{13}H_8Br_2O_2S$，MS: 385.86，元素分析: C, 40.23; H, 2.08; Br, 41.18; O, 8.25; S, 8.26。

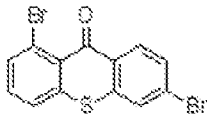
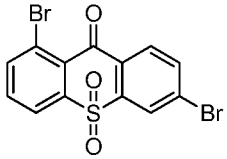
步骤 13、发生脱水缩合反应，得到和。

所述步骤 13 的具体实施步骤为:

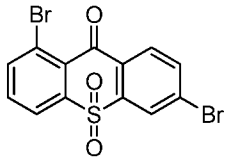
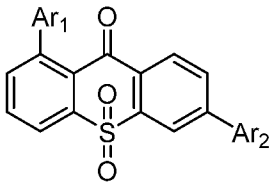
在 500ml 单口烧瓶中加入 2.75g (10mmol）化合物 b2，加入 500ml 氯仿作为溶剂，滴加 3.2g（20mmol，2equ）三氟乙酸酐，室温搅拌 10min，加冰浴冷却 10min，然后加入 0.5g 三氟化硼乙醚，去掉冰浴室温反应 12h。反应完，加亚硫酸钠饱和水溶液，淬灭多余的三氟乙酸酐，分液，减压蒸馏除掉溶剂，过柱分别得到和，产率分别为 36%和 45%。

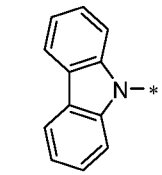
步骤 14、与过氧化氢反应得到中间体。

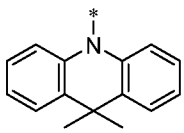
所述步骤 14 的具体实施步骤为:

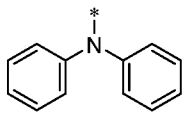
于 250ml 三口烧瓶中加入 5g （13.59mmol）、50mL 二氯甲烷、20mL 醋酸、3mL（5equ）过氧化氢。在 80℃下反应 8 小时，反应完降温，用水洗去多余过氧化氢后萃取。过柱得到 4.89g 的中间体，产率为 90%; 分子式: $C_{13}H_6Br_2O_3S$ M/Z=399.84 理论值:

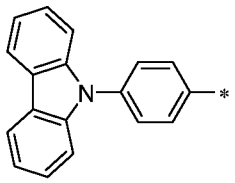
402.06 元素分析：401.84 (100.0%), 399.84 (50.0%), 403.84 (48.1%), 402.84 (15.0%), 404.84 (7.8%), 400.84 (7.5%), 403.83 (4.4%), 405.83 (2.2%)。

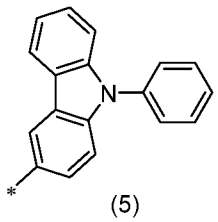
步骤 2、中间体  与芳香胺化合物通过乌尔曼反应或铃木（Suzuki）反应得到发光材料，所述发光材料的结构通式为 ，其中，Ar_1、Ar_2 分别选自式（1）、式（2）、式（3）、式（4）、式（5）、式（6）、式（7）所示的芳香氨基团；

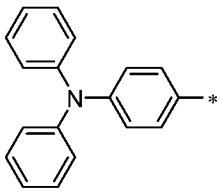

(1)

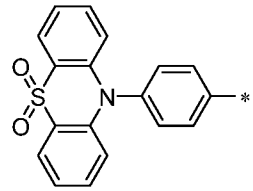

(2)


(3)


(4)


(5)

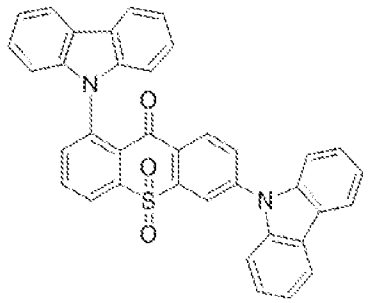

(6)

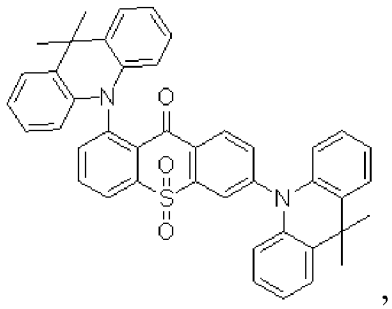

(7)

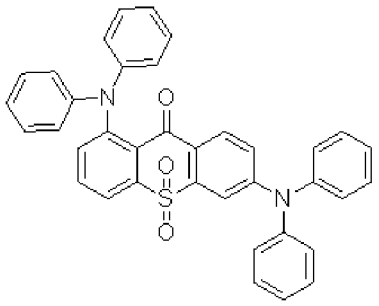
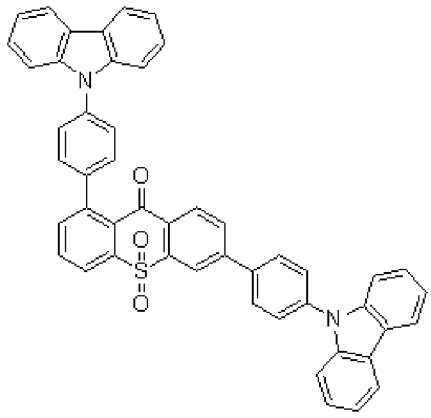
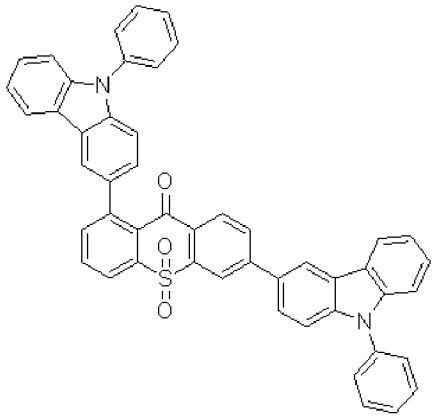
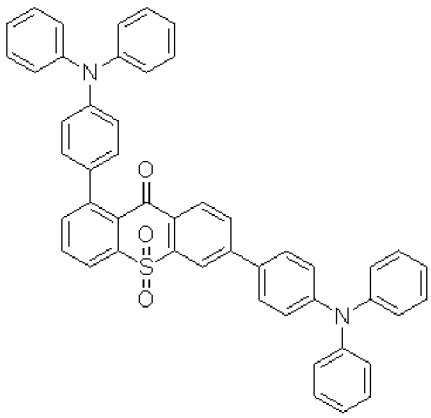
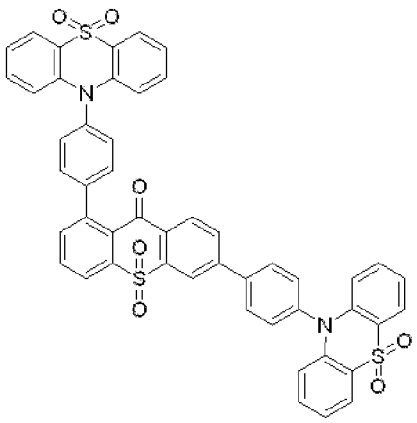
。

优选的，Ar_1 与 Ar_2 相同。

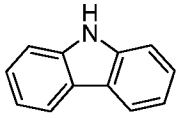
具体的，所述发光材料包括以下化合物中的一种或多种：

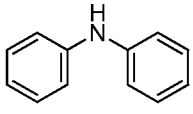

，

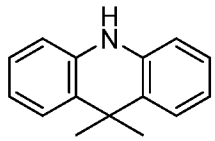

，

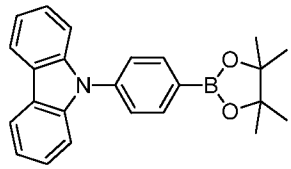

,

,

,

,

。

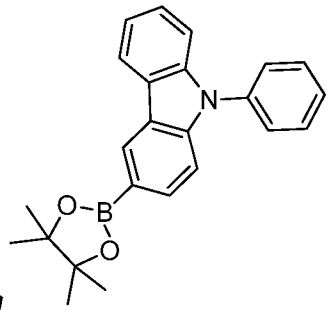
具体的，所述步骤 2 中，所述芳香胺化合物包括咔唑、二苯胺、9,9-二甲基吖啶、对咔唑苯硼酸酯、对苯基咔唑硼酸酯、对三苯胺硼酸酯、及对苯基吩噻嗪-S,S-二氧硼酸酯中的一种或多种；

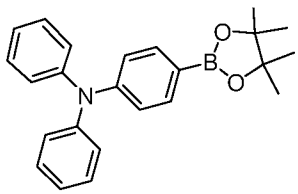
所述咔唑的结构式为 ；

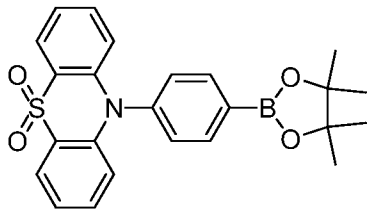
所述二苯胺的结构式为 ；

所述 9,9-二甲基吖啶的结构式为 ;

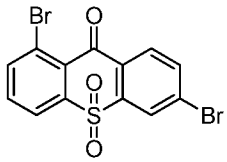
所述对咔唑苯硼酸酯的结构式为 ;

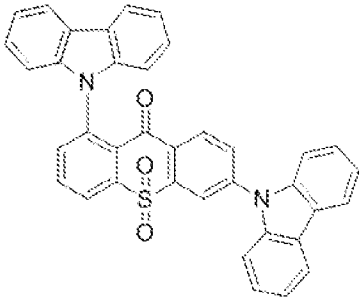
所述对苯基咔唑硼酸酯的结构式为 ;

所述对三苯胺硼酸酯的结构式为 ;

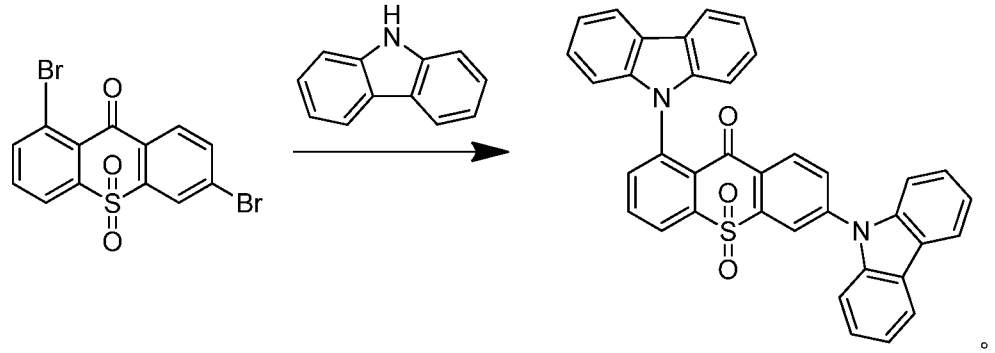
所述对苯基吩噻嗪-S,S-二氧硼酸酯的结构式为 。

以下结合具体实施例，详细说明所述步骤 2 的具体实施方法。

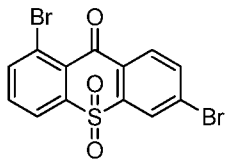
实施例 1：中间体  与咔唑通过乌尔曼反应得到

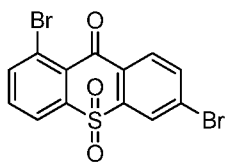


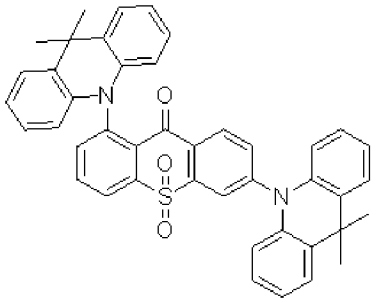
，反应式如下：



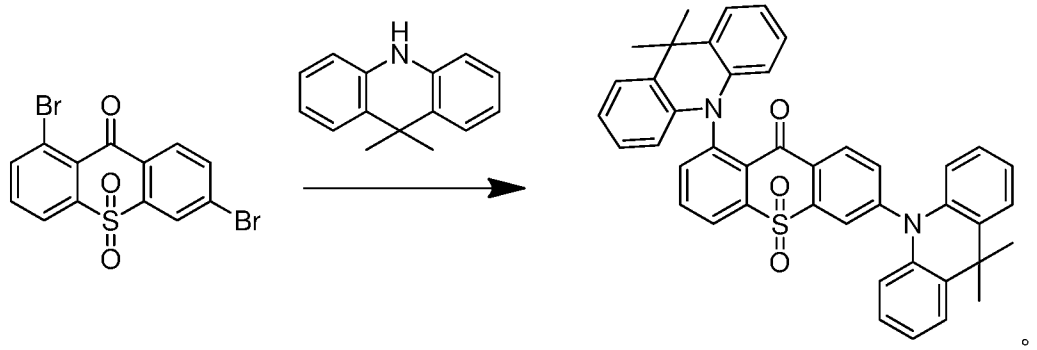
具体实施步骤为：

在氮气保护下，向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯、0.72g（2mmol）中间体  、0.67g（4mmol）咔唑，在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠，再加入 20mg 三（二亚苄基丙酮）二钯（Pd2(dba)3），再加入 0.3ml 10%三叔丁基膦正己烷溶液，加热回流，反应过夜。降温，用二氯甲烷萃取有机相，旋干，过柱。得白色固体产物 0.73g，产率 64%。分子式：$C_{37}H_{22}N_2O_3S$; M/Z= 574.14; 理论值: 574.14 (100.0%), 575.14 (40.4%), 576.14 (9.2%), 576.13 (4.5%), 577.13 (1.8%), 575.13 (1.5%), 577.15 (1.0%)；元素分析：C, 77.33; H, 3.86; N, 4.87; O, 8.35; S, 5.58。

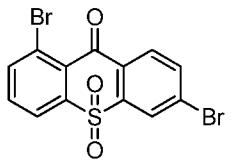
实施例 2：中间体  与 9,9-二甲基吖啶通过乌尔曼反应得

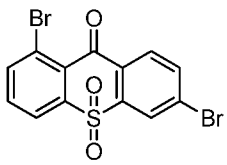


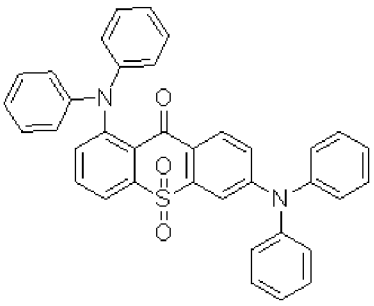
到 ，反应式如下：



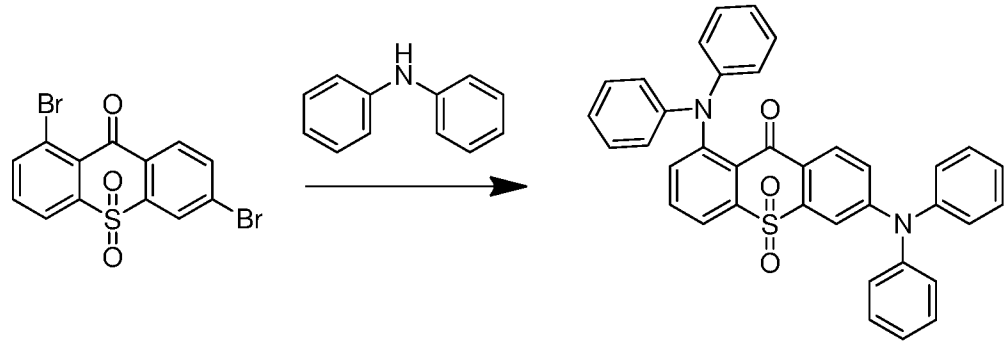
具体实施步骤为：

在氮气保护下，向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯、0.72g（2mmol）中间体  、0.84g（4mmol）9,9-二甲基吖啶，在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠，再加入 20mg 三（二亚苄基丙酮）二钯（Pd2(dba)3），再加入 0.3ml 10%三叔丁基膦正己烷溶液，加热回流，反应过夜。降温，用二氯甲烷萃取有机相，旋干，过柱。得到白色固体 0.75g，产率 60%。分子式：$C_{43}H_{34}N_2O_3S$；M/Z= 658.23；理论值：658.23 (100.0%), 659.23 (48.2%), 660.24 (10.8%), 660.22 (4.5%), 661.23 (2.2%), 661.24 (2.0%), 660.23 (1.3%)；元素分析：C, 78.39; H, 5.20; N, 4.25; O, 7.29; S, 4.87。

实施例 3：中间体  与二苯胺通过乌尔曼反应得到

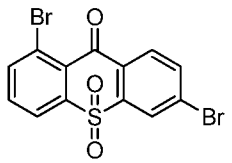


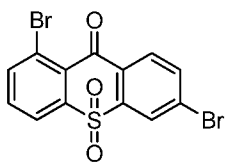
，反应式如下：

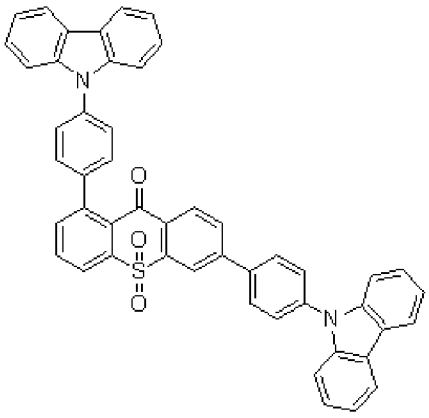


。

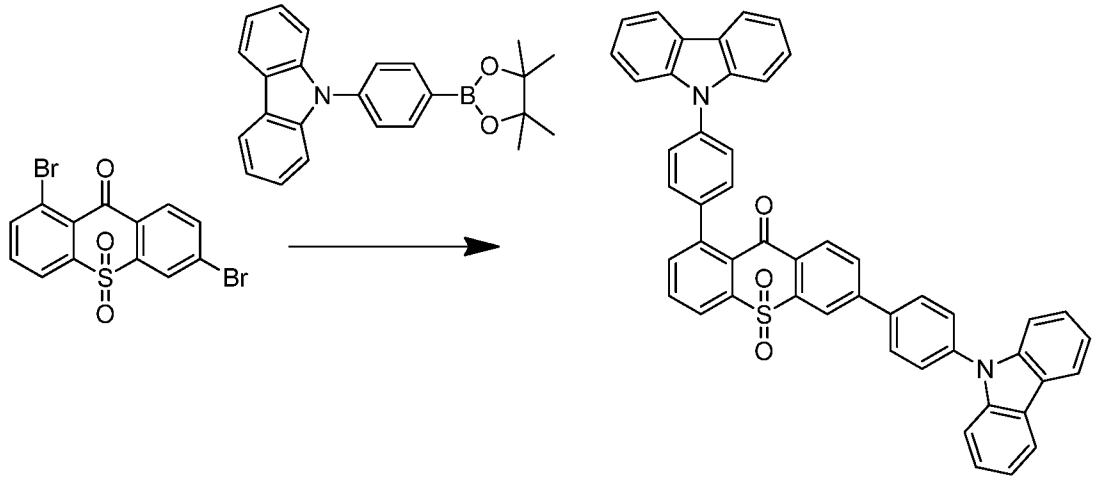
具体实施步骤为：

在氮气保护下，向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯、0.72g（2mmol）中间体 、0.84g（4mmol）二苯胺，在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠，再加入 20mg 三（二亚苄基丙酮）二钯（Pd2(dba)3），再加入 0.3ml 10%三叔丁基膦正己烷溶液，加热回流，反应过夜。降温，用二氯甲烷萃取有机相，旋干，过柱。得白色固体产物 0.66g，产率 57%。分子式：$C_{37}H_{26}N_2O_3S$; M/Z=578.17; 理论值：578.17 (100.0%), 579.17 (41.2%), 580.17 (9.1%), 580.16 (4.5%), 581.17 (2.2%), 581.18 (1.0%); 元素分析：C, 76.79; H, 4.53; N, 4.84; O, 8.29; S, 5.54。

实施例 4：中间体  与对咔唑苯硼酸酯通过铃木反应得到

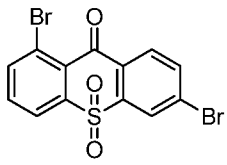


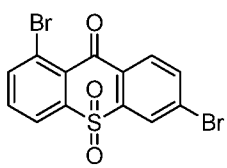
，反应式如下：

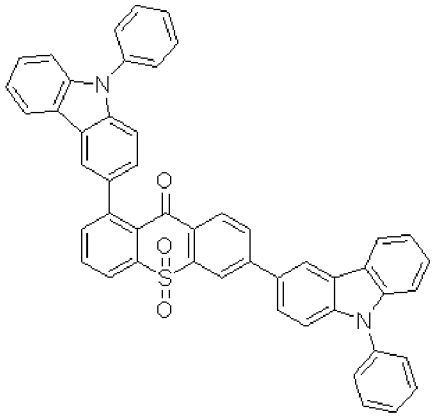


。

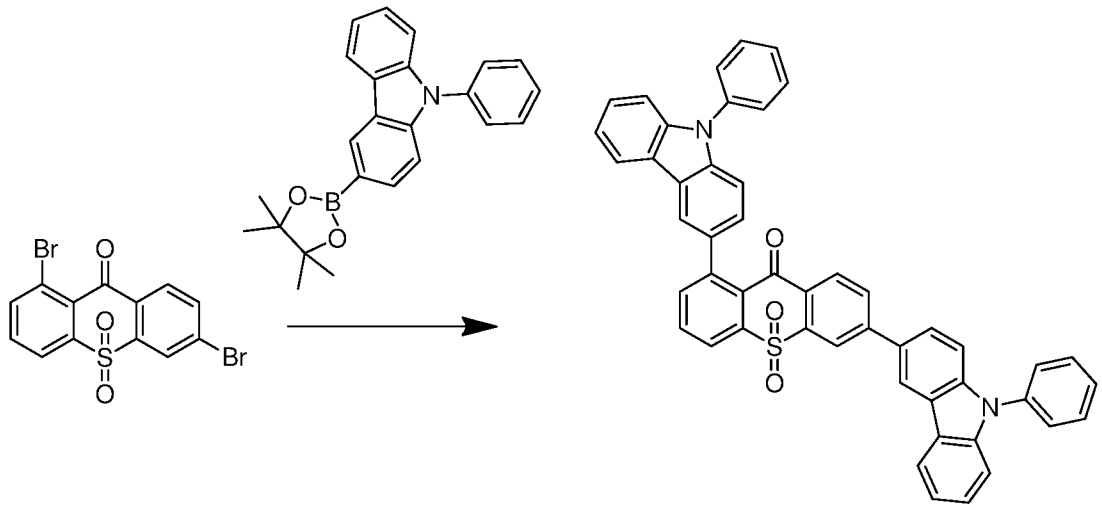
具体实施步骤为：

在氮气气氛下，往 250ml 烧瓶中加入 96ml 甲苯、32ml 乙醇、16ml 2M 的碳酸钾水溶液、0.72g（2mmol）中间体  、2.06g（1.2equ）对咔唑苯硼酸酯，室温搅拌，然后加入 100mg 三苯基磷钯（催化剂），96°C 回流 24 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥。得白色固体产物 1.26g，产率 87%。分子式：$C_{49}H_{30}N_2O_3S$；M/Z= 726.20；理论值：726.20 (100.0%)，727.20 (54.3%)，728.20 (15.2%)，728.19 (4.5%)，729.21 (2.7%)，729.20 (2.6%)；元素分析：C, 80.97; H, 4.16; N, 3.85; O, 6.60; S, 4.41。

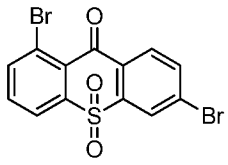
实施例 5：中间体  与对苯基咔唑硼酸酯通过铃木反应得

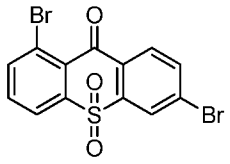


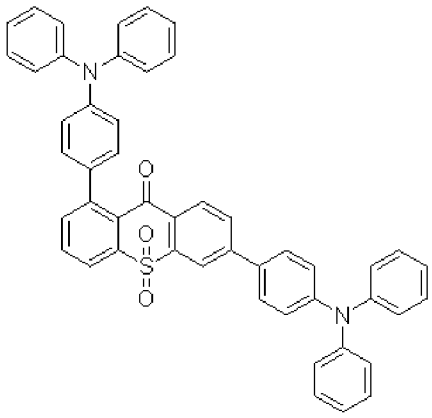
到 ，反应式如下：



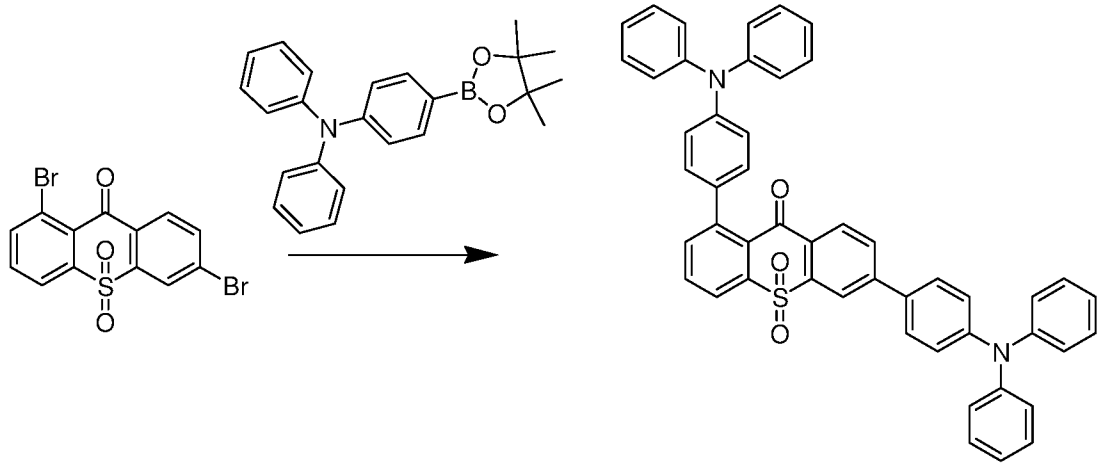
具体实施步骤为：

在氮气气氛下，往 250ml 烧瓶中加入 96ml 甲苯、32ml 乙醇、16ml 2M 的碳酸钾水溶液、0.72g（2mmol）中间体  、2.06g（1.2equ）对苯基咔唑硼酸酯，室温搅拌，然后加入 100mg 三苯基磷钯（催化剂），96°C 回流 24 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥。分离得白色固体 1.26g，产率 87%。分子式：$C_{49}H_{30}N_2O_3S$；M/Z= 726.20；理论值：726.20 (100.0%)，727.20 (54.3%)，728.20 (15.2%)，728.19 (4.5%)，729.21 (2.7%)，729.20 (2.6%)；元素分析：C, 80.97; H, 4.16; N, 3.85; O, 6.60; S, 4.41。

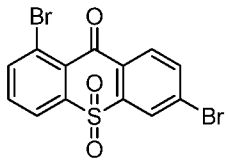
实施例 6：中间体  与对三苯胺硼酸酯通过铃木反应得到

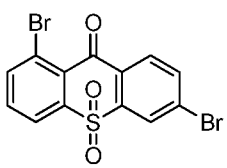


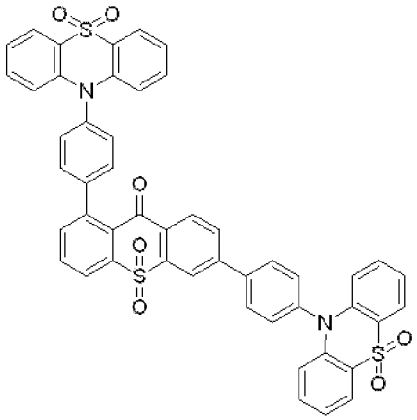
，反应式如下：



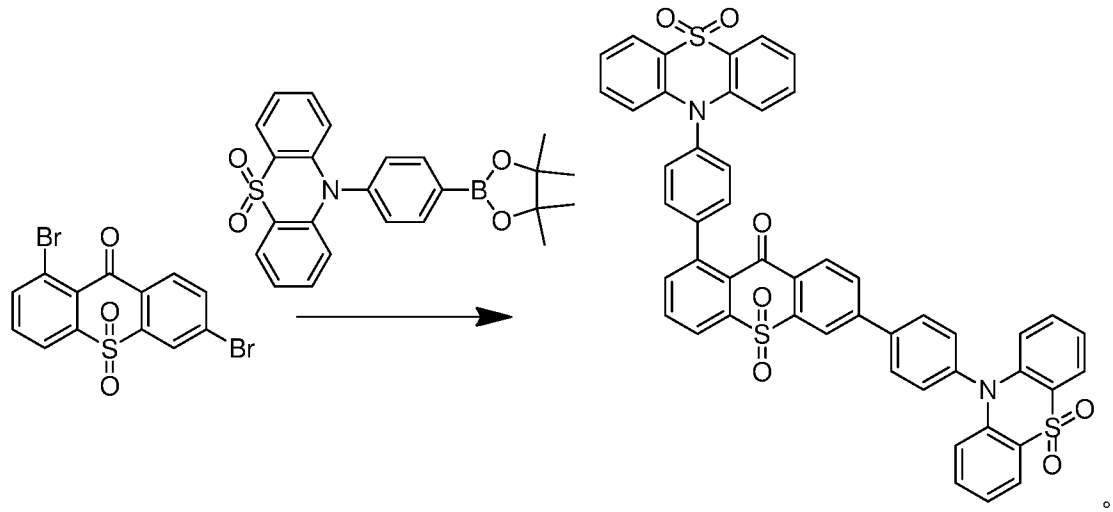
具体实施步骤为：

在氮气气氛下，往 250ml 烧瓶中加入 96ml 甲苯、32ml 乙醇、16ml 2M 的碳酸钾水溶液、0.72g（2mmol）中间体  、2.32g（1.2equ）对三苯胺硼酸酯，室温搅拌，然后加入 100mg 三苯基磷钯（催化剂），96°C 回流 24 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥。得白色固体产物 1.24g，产率 85%。分子式：$C_{49}H_{34}N_2O_3S$; M/Z= 730.23; 理论值： 730.23 (100.0%), 731.23 (54.7%), 732.24 (14.0%), 732.22 (4.5%), 733.24 (2.8%), 733.23 (2.5%), 732.23 (1.4%); 元素分析: C, 80.52; H, 4.69; N, 3.83; O, 6.57; S, 4.39。

实施例 7：中间体  与对苯基吩噻嗪-S,S-二氧硼酸酯通过

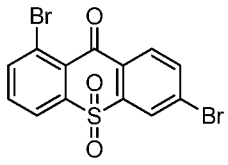


铃木反应得到 ，反应式如下：



。

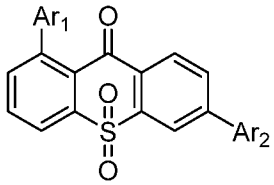
具体实施步骤为：

在氮气气氛下，往 250ml 烧瓶中加入 96ml 甲苯、32ml 乙醇、16ml 2M 的碳酸钾水溶液、0.72g（2mmol）中间体  、2.06g（1.2equ）对苯基吩噻嗪-S,S-二氧硼酸酯，室温搅拌，然后加入 100mg 三苯基磷钯（催化剂），96°C 回流 24 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥。得白色固体产物 1.49g，产率 87%。分子式：$C_{49}H_{30}N_2O_7S_3$；M/Z= 854.12；理论值：854.12 (100.0%), 855.12 (56.1%), 856.13 (15.5%), 856.12 (15.3%), 857.12 (7.5%), 857.13 (3.7%), 858.12 (2.3%)；元素分析：C, 68.84; H, 3.54; N, 3.28; O, 13.10; S, 11.25。

上述发光材料的制备方法，以间溴苯硫酚与 2-氟-4-溴苄腈为起始原料，通过一系列的简单反应得到发光材料的中间体，最后通过乌尔曼反应或铃木反应得到发光材料，步骤简单，产率高。

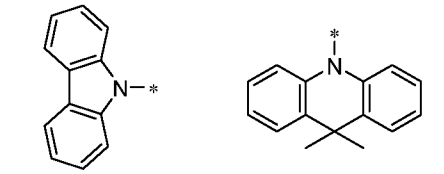
请参阅图 2，本发明还提供一种含有上述发光材料的有机发光二极管，包括基板 10、在基板 10 上从下到上依次层叠设置的阳极 20、空穴注入层 30、空穴传输层 40、发光层 50、电子传输层 60、电子注入层 70、及阴极 80;

所述发光层 50 包括发光材料，所述发光材料的结构通式为



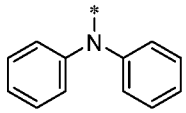
;

其中，Ar_1、Ar_2分别选自式（1）、式（2）、式（3）、式（4）、式（5）、式（6）、式（7）所示的芳香氨基团;

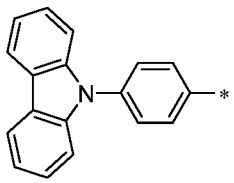


(1)

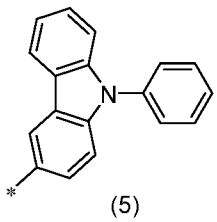
(2)



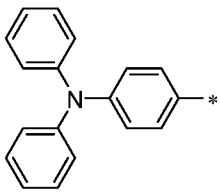
(3)



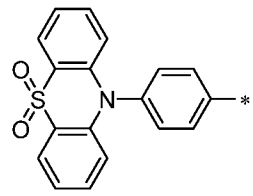
(4)



(5)



(6)

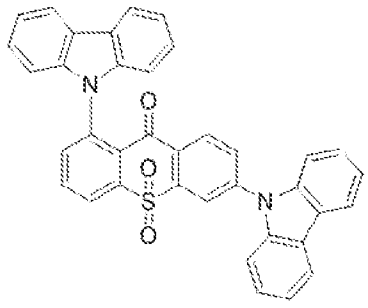


(7)

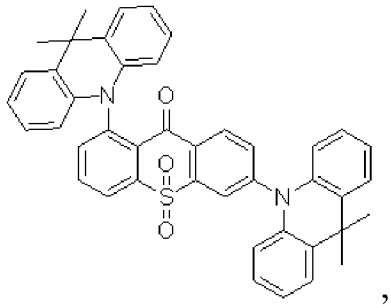
。

优选的，Ar_1与 Ar_2相同。

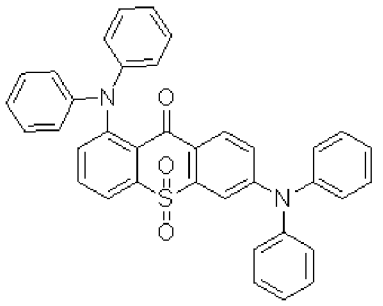
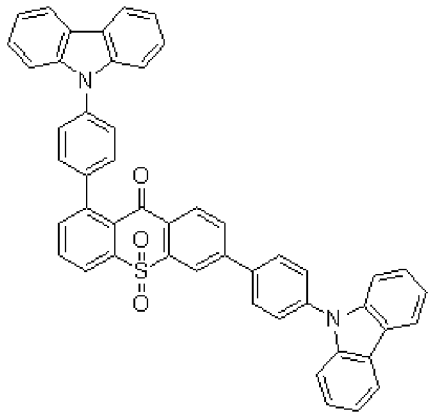
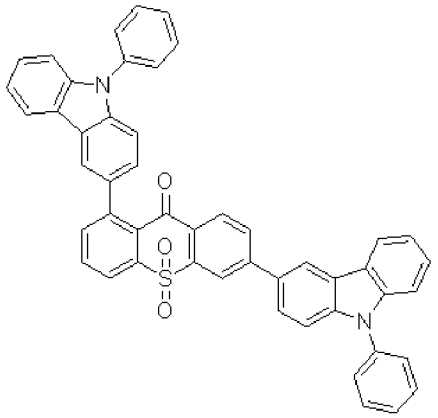
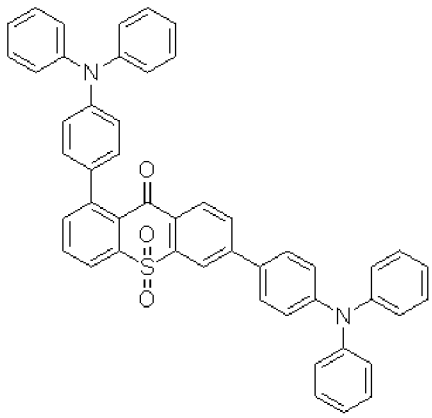
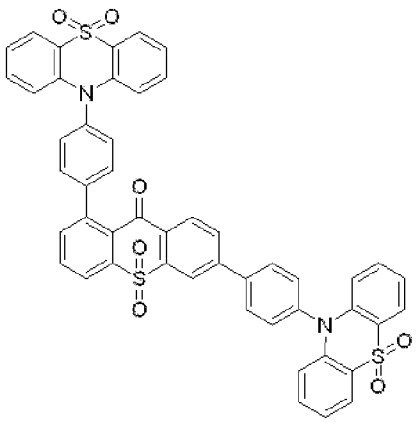
具体的，所述发光材料包括以下化合物中的一种或多种:



,



,

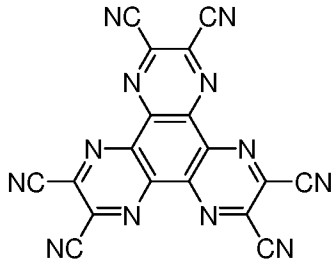

，

，

，

，

。

优选的，所述发光层 50 的材料中，所述发光材料的质量百分比为 1%。

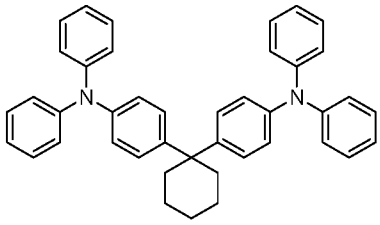
具体的，所述发光层 50 可以发红光、黄光、绿光、或者蓝光。

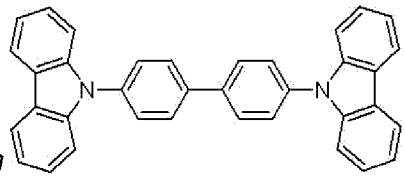
具体的，所述阳极 20 的材料包括透明金属氧化物，所述透明金属氧化物优选为氧化铟锡（ITO）。

具体的，所述空穴注入层 30 的材料包括 2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯（HAT-CN），所述 2,3,6,7,10,11-六氰基

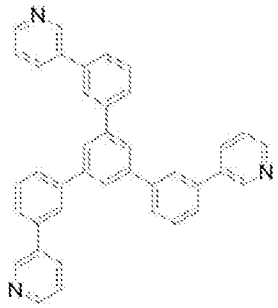
-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯的结构式为  。

具体的，所述空穴传输层 40 的材料包括 1,1-双[(二-4-甲苯基氨基)苯基]环己烷（TAPC），所述 1,1-双[(二-4-甲苯基氨基)苯基]环己烷的结构式为

 。

具体的，所述发光层 50 还包括 4,4'-双(N-咔唑)-1,1'-联苯（CBP），所述 4,4'-双(N-咔唑)-1,1'-联苯的结构式为  。

具体的，所述电子传输层 60 的材料包括 1,3,5-三[(3-吡啶基)-3-苯基]苯（TmPyPB），所述 1,3,5-三[(3-吡啶基)-3-苯基]苯的结构式为

 。

具体的，所述电子注入层 70 的材料包括氟化锂（LiF）。

具体的，所述阴极 80 的材料包括铝（Al）。

优选的，所述阳极 20 的厚度为 95nm，所述空穴注入层 30 的厚度为 5nm，所述空穴传输层 40 的厚度为 20nm，所述发光层 50 的厚度为 35nm，所述电子传输层 60 的厚度为 55nm，所述电子注入层 70 的厚度为 1nm，所述阴极 80 的厚度大于 80nm。

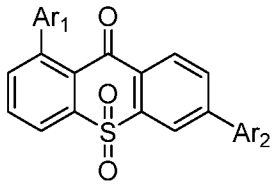
所述有机发光二极管的制备过程如下：将氧化铟锡透明导电玻璃在清洗剂中进行超声处理，再用去离子水清洗，在丙酮/乙醇的混合溶剂中利用

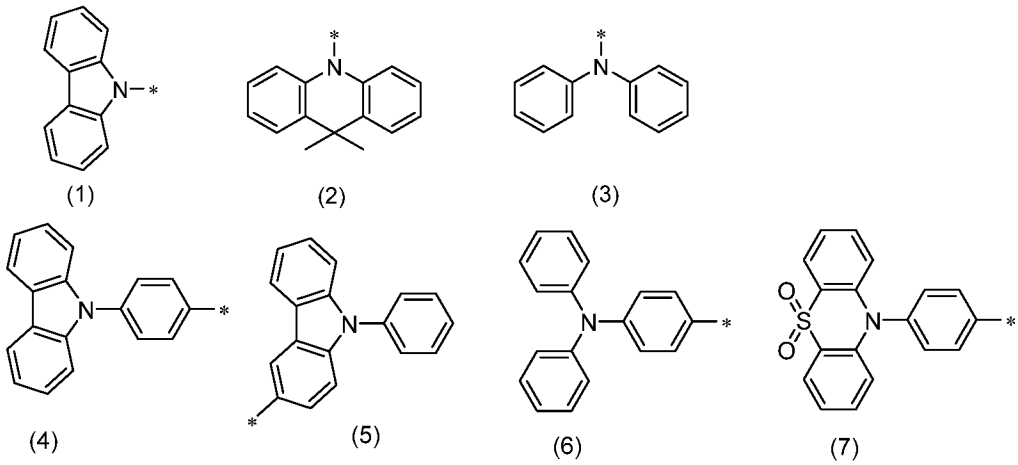
超声除油，之后在洁净的环境下烘烤至完全除去水分，然后用紫外光和臭氧进行清洗，并用低能阳离子轰击得到阳极 20，将带有阳极 20 的透明导电玻璃置于真空腔内，抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$Pa，然后在所述阳极 20 上依次蒸镀空穴注入层 30、空穴传输层 40、数层发光层 50、电子传输层 60、电子注入层 70 与阴极 80，最终得到本实施例的有机发光二极管。

综上所述，本发明提供的一种发光材料，结构单一，分子量确定，具有较好的溶解性及成膜性，且薄膜形态稳定；具有很高的分解温度和比较低的升华温度，容易升华成高纯度的发光材料，可应用于小分子有机发光二极管；通过改变连接的芳香胺基团，可进一步改善其物理特性，提升基于该发光材料的光电器件的性能。本发明提供的一种发光材料的制备方法，以间溴苯硫酚与 2-氟-4-溴苄腈为起始原料，通过一系列的简单反应得到发光材料的中间体，最后通过乌尔曼反应或铃木反应得到发光材料，步骤简单，产率高。本发明提供的一种有机发光二极管，发光层含有上述发光材料，具有较高的发光效率与稳定性。

以上所述，对于本领域的普通技术人员来说，可以根据本发明的技术方案和技术构思作出其他各种相应的改变和变形，而所有这些改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。

权 利 要 求

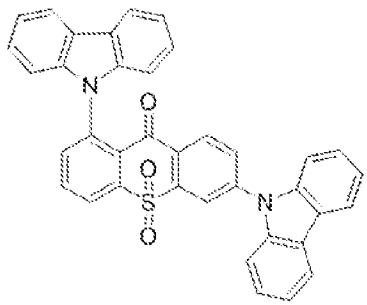
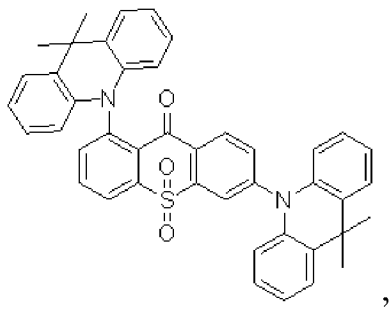
1、一种发光材料，结构通式为 ，其中，Ar_1、Ar_2分别选自式（1）、式（2）、式（3）、式（4）、式（5）、式（6）、式（7）所示的芳香氨基团；

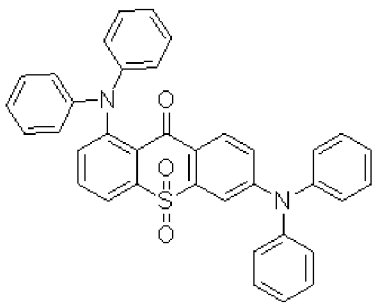
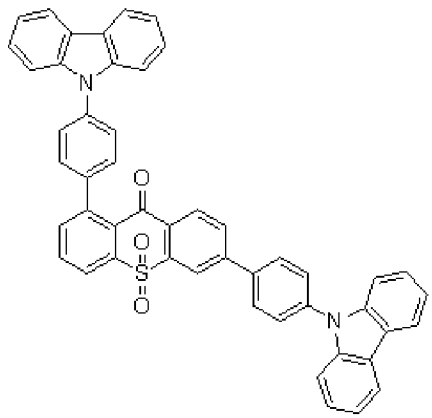


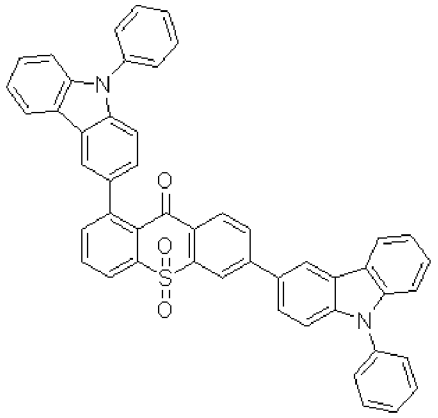
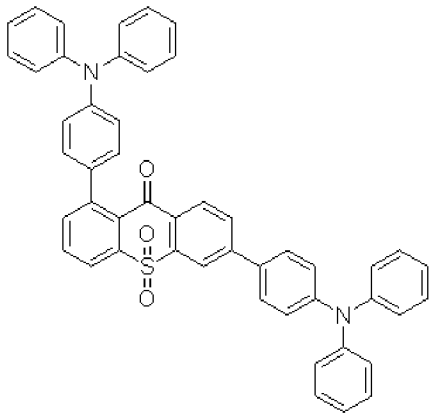
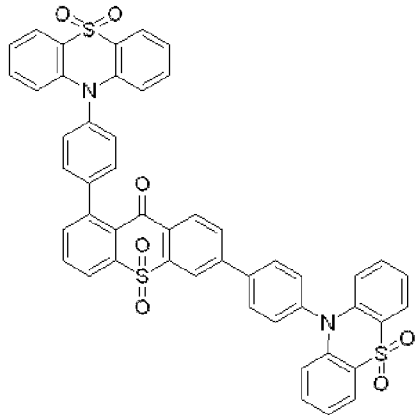
。

2、如权利要求 1 所述的发光材料，其中，Ar_1与 Ar_2相同。

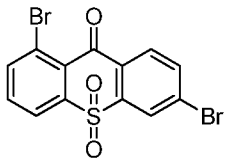
3、如权利要求 2 所述的发光材料，包括以下化合物中的一种或多种:

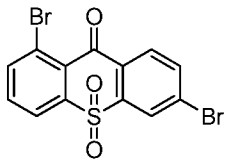
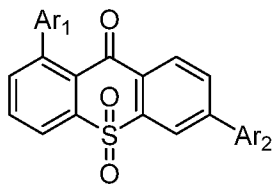
，，

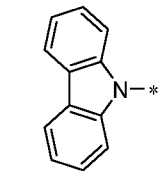
，，

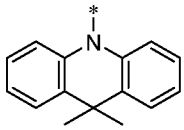

，

，

。

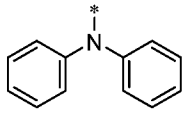
4、一种发光材料的制备方法，包括如下步骤:

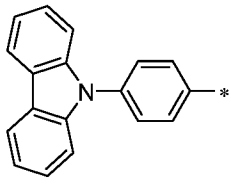
步骤 1、制备中间体 ；

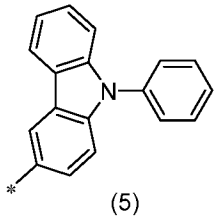
步骤 2、中间体  与芳香胺化合物通过乌尔曼反应或铃木反应得到发光材料，所述发光材料的结构通式为 ，其中，Ar_1、Ar_2 分别选自式（1）、式（2）、式（3）、式（4）、式（5）、式（6）、式（7）所示的芳香氨基团;

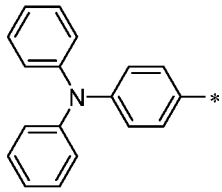

(1)

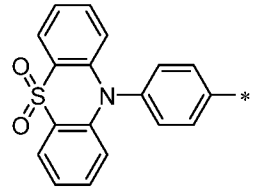

(2)


(3)


(4)


(5)

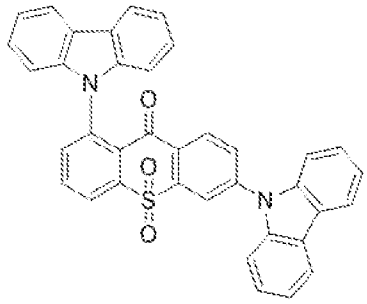

(6)

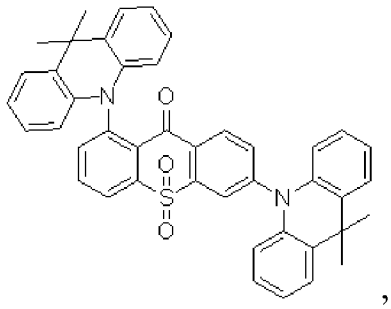

(7)

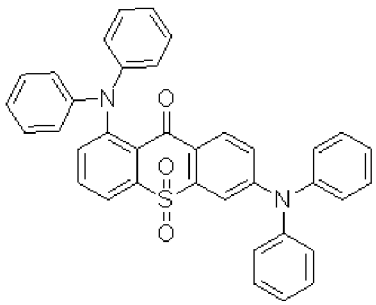
。

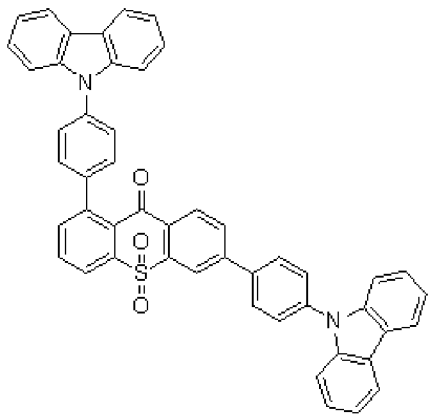
5、如权利要求 4 所述的发光材料的制备方法，其中，Ar_1 与 Ar_2 相同。

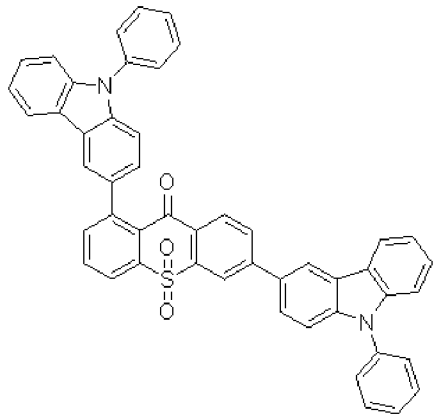
6、如权利要求 5 所述的发光材料的制备方法，其中，所述发光材料包括以下化合物中的一种或多种:

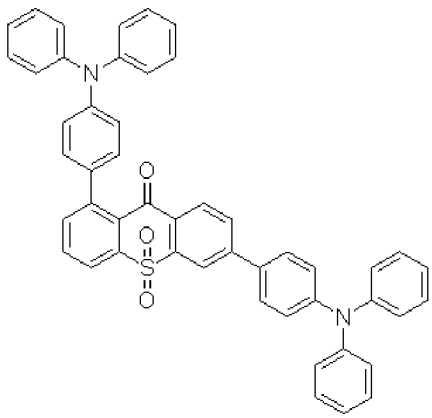

,

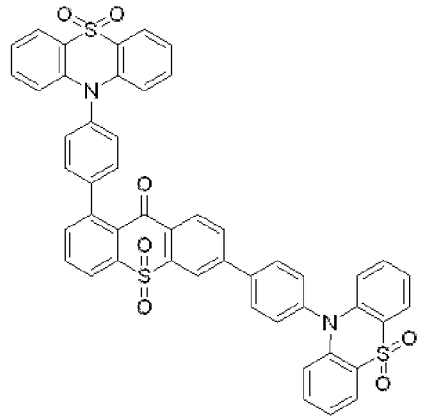

,


,

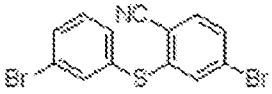

,

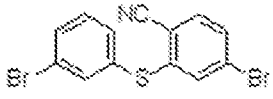

,

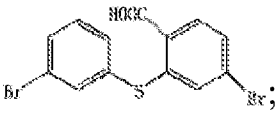

,

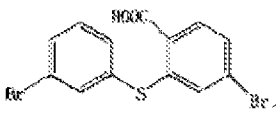
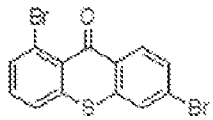

。

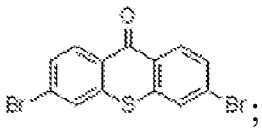
7、如权利要求 4 所述的发光材料的制备方法，其中，所述步骤 1 包括:

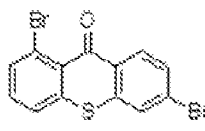
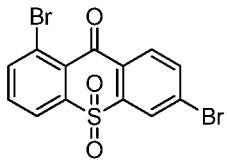
步骤 11、间溴苯硫酚与 2-氟-4-溴苄腈反应得到;

步骤 12、先在碱性条件下水解，再酸化，得到

;

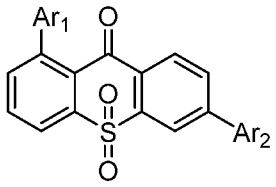
步骤 13、发生脱水缩合反应，得到和

;

步骤 14、与过氧化氢反应得到中间体。

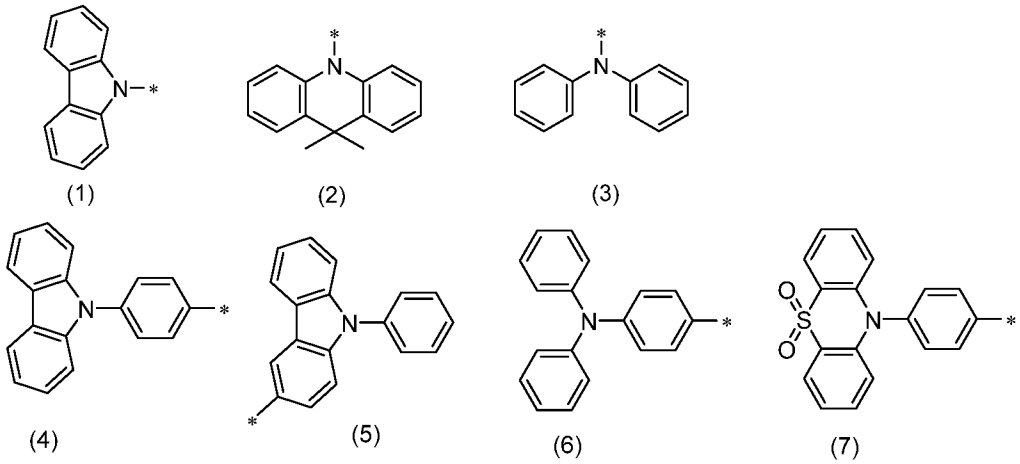
8、一种有机发光二极管，包括基板、在基板上从下到上依次层叠设置的阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、及阴极;

所述发光层包括发光材料，所述发光材料的结构通式为



;

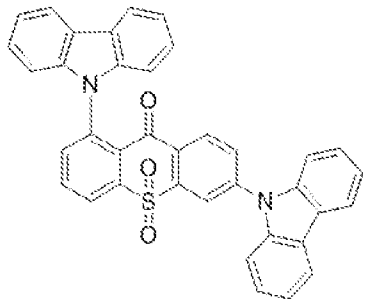
其中，Ar_1、Ar_2分别选自式（1）、式（2）、式（3）、式（4）、式（5）、式（6）、式（7）所示的芳香氨基团;



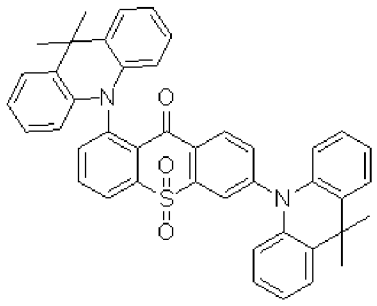
。

9、如权利要求 8 所述的有机发光二极管，其中，Ar_1与 Ar_2相同。

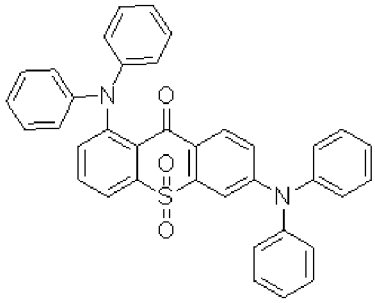
10、如权利要求 9 所述的有机发光二极管，其中，所述发光材料包括以下化合物中的一种或多种:



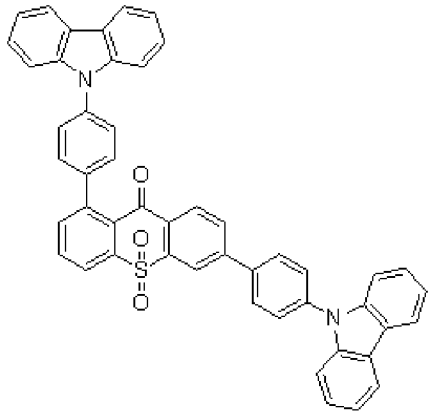
,



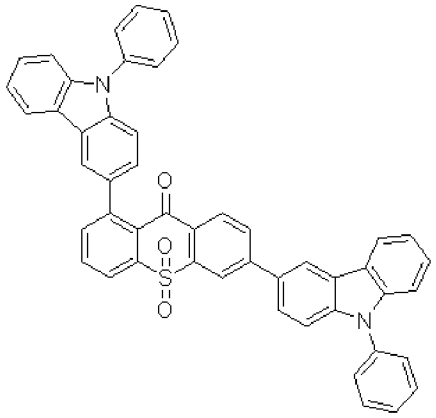
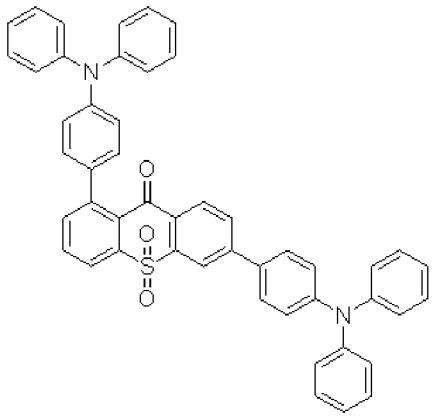
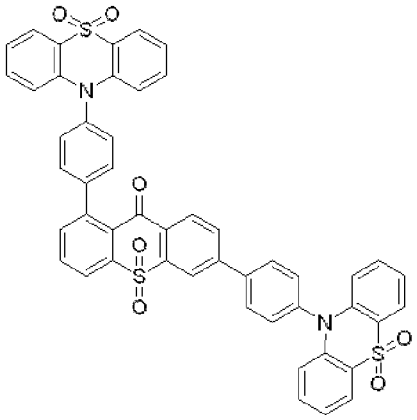
,



,



,


,

,

。

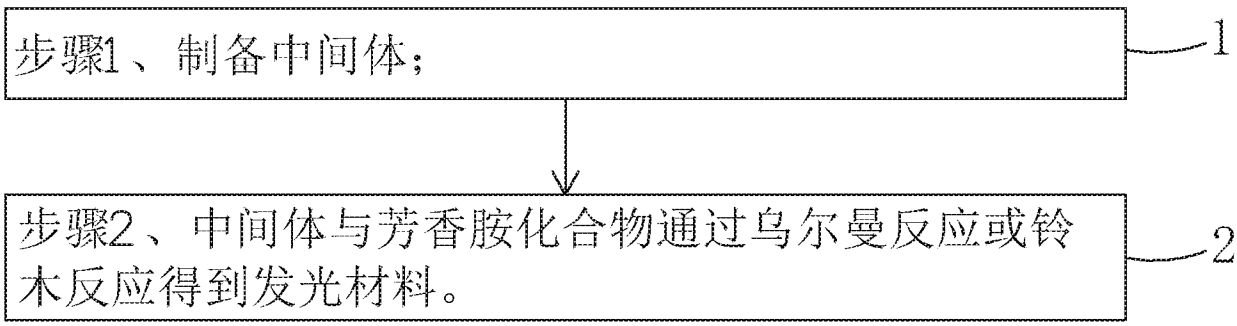


图1

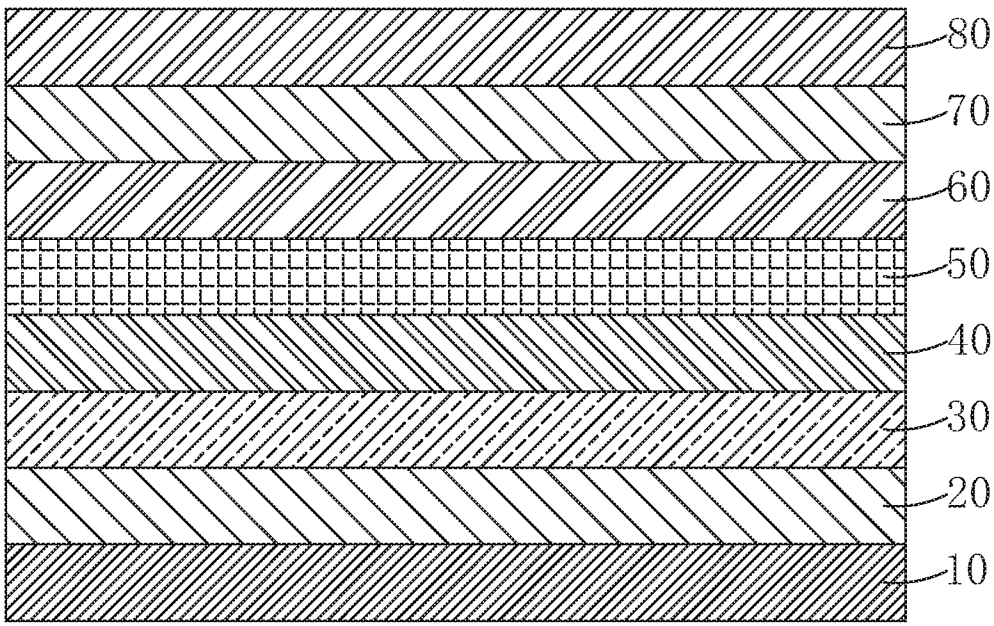


图2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/095608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 409/14 (2006.01) i; C07D 335/16 (2006.01) i; C07D 417/00 (2006.01) i; C09K 11/06 (2006.01) i; H01L 51/54 (2006.01) i
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)

C07D 409; C07D 335; C07D 417; C09K 11; 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, STN-CAPLUS, STN-REGISTRY: SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.; LI, Xianjie; WU, Yuanjun; SU, Shijian; LI, Yunchuan; thioxanthone, thioxanthen, one, dioxide, lumine+, amin+, 2033123-46-3, 2055362-64-4, 2055362-65-5, 2055362-66-6, 2055362-67-7, 2055362-68-8, 2055362-69-9

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	LI Y.C. et al. "Design Strategy of Blue and Yellow Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters and Their All-Fluorescence White OLEDs with External Quantum Efficiency beyond 20%" ADV. FUNCT. MATER., vol. 26, no. 38, 16 August 2016 (16.08.2016), pages 6904-6912, abstract, and Scheme 1	1-10
X	CN 104761547 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.), 08 July 2015 (08.07.2015), abstract, claims 1, 3 and 8, description, page 14, paragraph [0071], and embodiment 6	1-6, 8-10
Y	CN 104761547 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.), 08 July 2015 (08.07.2015), abstract, claims 1, 3 and 8, description, page 14, paragraph [0071], and embodiment 6	7
Y	LALEVEE J. et al. "Light-Harvesting Organic Photoinitiators of Polymerization" MACROMOL. RAPID COMMUN., vol. 34, 02 December 2012 (02.12.2012), pages 239-245 and Supporting Information	7

☐ 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
06 March 2017 (06.03.2017)	**30 March 2017 (30.03.2017)**
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 **QIU, Xiaowei** Telephone No.: (86-10) **010-82246752**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/095608

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104761547 A	08 July 2015	US 2016351831 A1	01 December 2016
		WO 2016149975 A1	29 September 2016

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2016/095608

A. 主题的分类

C07D 409/14(2006.01)i; C07D 335/16(2006.01)i; C07D 417/00(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i

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)

C07D 409; C07D 335; C07D 417; C09K 11; H01L 51

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,STN-CAPLUS,STN-REGISTRY: 深圳市华星光电技术有限公司，李先杰，吴元均，苏仕健，李云川，噻吨酮，胺，发光，thioxanthen, one, dioxide, lumine+, amin+, 2033123-46-3，2055362-64-4，2055362-65-5，2055362-66-6，2055362-67-7，2055362-68-8，2055362-69-9

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
PX	LI Y.C.等. "Design Strategy of Blue and Yellow Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters and Their All-Fluorescence White OLEDs with External Quantum Efficiency beyond 20%" Adv. Funct. Mater., 第26卷，第38期，2016年 8月 16日 (2016-08-16)，第6904-6912页，摘要，Scheme 1	1-10
X	CN 104761547 A (深圳市华星光电技术有限公司) 2015年 7月 8日 (2015-07-08) 说明书摘要，权利要求1、3、8，说明书第14页第[0071段]，实施例6	1-6，8-10
Y	CN 104761547 A (深圳市华星光电技术有限公司) 2015年 7月 8日 (2015-07-08) 说明书摘要，权利要求1、3、8，说明书第14页第[0071段]，实施例6	7
Y	LALEVEE J.等. "Light-Harvesting Organic Photoinitiators of Polymerization" Macromol. Rapid Commun., 第34卷，2012年 12月 2日 (2012-12-02)，第239-245页及Supporting Information	7

☐ 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
2017年 3月 6日	2017年 3月 30日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	邱晓伟
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)010-82246752

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/095608

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104761547	A	2015年 7月 8日	US	2016351831	A1	2016年 12月 1日
				WO	2016149975	A1	2016年 9月 29日