



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I684592 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：104142514

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 17 日

(51)Int. Cl. : C07D333/50 (2006.01)

C07D409/12 (2006.01)

C07D339/08 (2006.01)

C07D327/08 (2006.01)

H01L51/30 (2006.01)

H01L51/46 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

(30)優先權：2014/12/22 歐洲專利局 14004355.5

(71)申請人：德商麥克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：費斯特 喬勤 PFISTER, JOCHEN (DE)；史戴伯 法蘭克 STIEBER, FRANK (DE)；蒙地內哥羅 艾維拉 MONTENEGRO, ELVIRA (ES)；穆吉卡佛南 泰瑞莎 MUJICA-FERNAUD, TERESA (ES)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201339123A

CN 104024373A

WO 2014129846A1

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 114 頁

(54)名稱

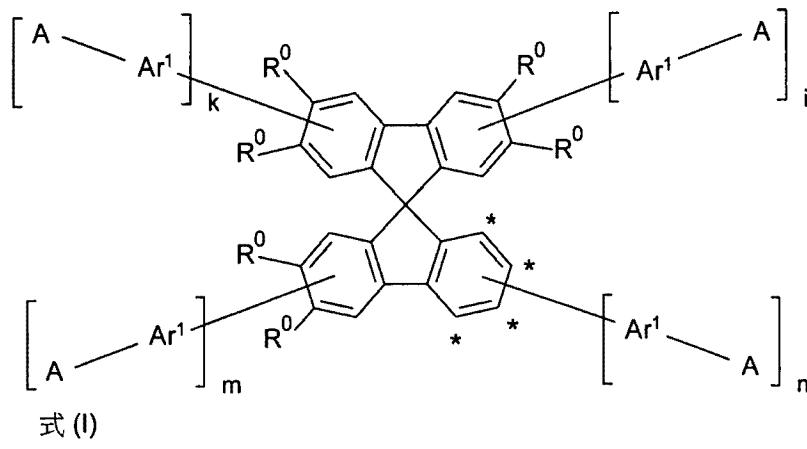
用於電子裝置之材料

(57)摘要

本發明係關於式(I)之螺二萸衍生物、其於電子裝置之用途、與製備該衍生物之方法。

The present application relates to spirobifluorene derivatives of a formula (I), to the use thereof in electronic devices, and to processes for preparing said derivatives.

特徵化學式：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

用於電子裝置之材料

Materials for electronic devices

## 【技術領域】

本發明係關於以下定義的式(I)之螺二萸衍生物，其適用於電子裝置，尤其是有機發光裝置(OLED)。

在本申請案上下文中的電子裝置是指所謂的有機電子裝置，其含有有機半導體材料作為功能材料。更特別地，該有機電子裝置是指 OLED。

## 【先前技術】

把有機化合物用作為功能材料的 OLED 之結構的描述參見，例如，US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136。通常，術語 OLED 是指具有一或多個包含有機化合物之層且在施加電壓時發光的電子裝置。

在電子裝置(尤其是 OLED)中，在改進性能數據(尤其是壽命、效率與操作電壓)方面令人很感興趣。在這些態樣中，還無法找到任何令人完全滿意之解決方案。

具有電洞傳輸功能的層(例如電洞注入層、電洞傳輸層、電子阻擋層以及發光層)對電子裝置之性能數據有很大的影響。不斷尋求具有電洞傳輸性質之新穎材料來用於

這些層中。

在先前技術中熟知，三芳胺類可被用於這些層中作為具有電洞傳輸性質的材料。該三芳胺類可為，例如，在 JP 1995/053955、WO 2006/123667 與 JP 2010/222268 中描述之單三芳胺，或可為，例如，在 US 7504163 或 US 2005/0184657 中描述的雙胺或其他寡聚胺。作為具有用於 OLED 之電洞傳輸性質的材料之三芳胺化合物的已知實例包括參對聯苯胺、N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-1,1'-聯苯基-4,4'-二胺 (NPB)、與 4,4',4''-參(3-甲苯基苯胺)三苯胺 (MTDATA)。

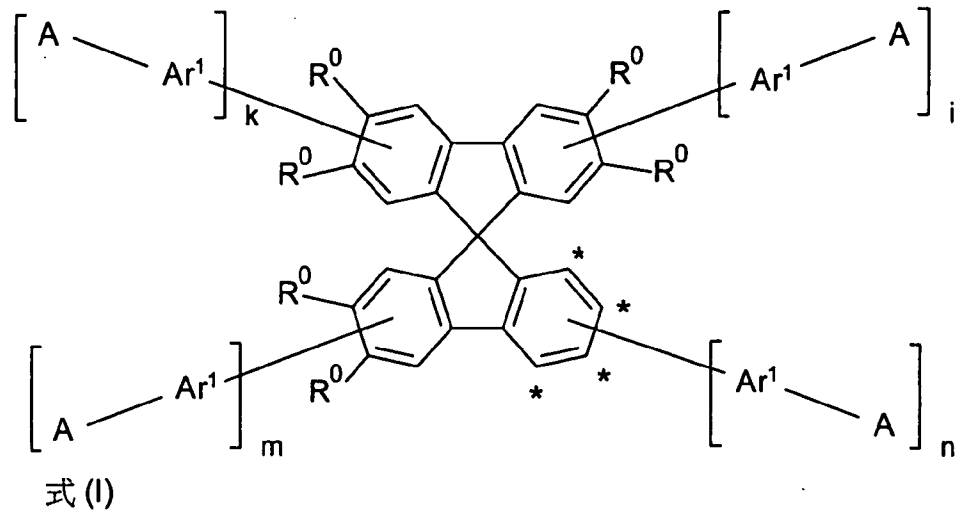
另外，在先前技術中已知螺二萘-芳胺基化合物於 OLED 之用途，包括作為電洞傳輸材料 (WO 2012/034627 與 WO 2013/120577)。

在有關用於 OLED 的新穎材料之研究過程中，已經發現，令人意外地，具有芳胺或吡啶基及具有與苯並噻吩單元稠合的螺二萘單元之化合物明顯適用於 OLED，尤其是作為具有電洞傳輸功能的材料。

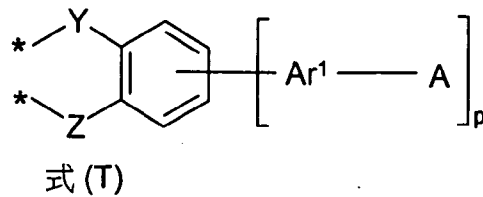
所發現之化合物具有一或多種選自下列的性質：很好之電洞傳導性、很好的電子阻擋性、高玻璃轉化溫度、高氧化安定性、良好溶解性與良好熱安定性。當把所發現之化合物用於 OLED (尤其是電洞傳輸功能) 時，觀察到很好的裝置性能數據 (尤其是很好的裝置之壽命與量子效率)。

## 【發明內容】

本發明由此提供一種式 (I) 之化合物，



- 其具有式 (T) 之基團，

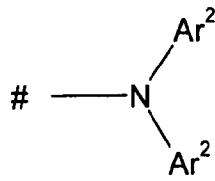


該式 (T) 之基團以被標記 \* 的二個相鄰位置鍵結至式 (I) 之核心結構，其中縮合使得在式 (T) 中被標記 \* 的任何鍵結合至式 (I) 之核心結構中被標記 \* 的位置；

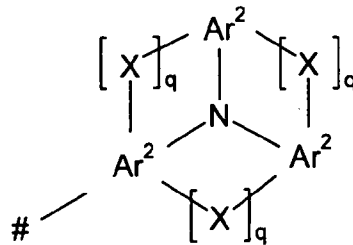
- 該式 (I) 之核心結構與該式 (T) 之基團中的一或多個顯示為未經取代之位置可經  $R^1$  基取代；和

- 其具有下列的變數定義：

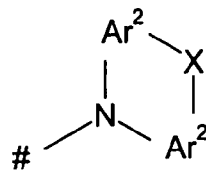
A 在各種情況下是相同的或不同的，且是透過被標記 # 的鍵所鍵結的式 (A1)、(A2) 或 (A3) 之基團，且在一或多個顯示為未經取代之位置可經  $R^2$  基取代；



式 (A1)



式 (A2)



式 (A3);

$Ar^1$  在各種情況下是相同的或不同的，且是單鍵或具有 6 至 30 個芳香族環原子且可經一或多個  $R^2$  基取代之芳香族或雜芳香族環系統；

$Ar^2$  在各種情況下是相同的或不同的，且是具有 6 至 30 個芳香族環原子且可經一或多個  $R^2$  基取代之芳香族或雜芳香族環系統；

X 在各種情況下是相同的或不同的，且是單鍵或選自下列之基團： $BR^2$ 、 $C(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $S=O$ 、 $SO_2$ 、 $NR^2$ 、 $PR^2$  與  $P(=O)R^2$ ；

Y 係選自  $O$ 、 $S$  與  $Se$ ；

Z 係選自  $O$ 、 $S$ 、 $Se$  與單鍵，其中當 Y 是  $O$  時，Z 不是單鍵；

$R^0$  在各種情況下是相同的或不同的，且係選自 H、D、F、CN、 $Si(R^3)_3$ 、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳香族環原子之芳香族環系統、與具有 5 至 40 個芳香族環原子之雜芳香族環系統；其中該提到的烷基、烷氧基、烯基與炔基和該提到之芳香族環系統與雜芳香族環系統各可經一或多個  $R^3$  基取代；且其中在該提到的烷基、烷氧基、烯基與炔基中的一或多個  $CH_2$  基可經  $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^3-$ 、 $NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  替代；

$R^1$  在各種情況下是相同的或不同的，且係選自 H、D、F、 $C(=O)R^3$ 、CN、 $Si(R^3)_3$ 、 $P(=O)(R^3)_2$ 、 $OR^3$ 、 $S(=O)R^3$ 、 $S(=O)_2R^3$ 、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳香族環原子之芳香族環系統、與具有 5 至 40 個芳香族環原子之雜芳香族環系統；其中二或多個  $R^1$  基可彼此連接且可形成環；其中該提到的烷基、烷氧基、烯基與炔基和該提到之芳香族環系統與雜芳香族環系統各可經一或多個  $R^3$  基取代；且其中在該提到之烷基、烷氧基、烯基與炔基中的一或多個  $CH_2$  基可經  $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-C(=O)O-$

、 $-C(=O)NR^3-$ 、 $NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  替代；

$R^2$  在各種情況下是相同的或不同的，且係選自  $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $C(=O)R^3$ 、 $CN$ 、 $Si(R^3)_3$ 、 $N(R^3)_2$ 、 $P(=O)(R^3)_2$ 、 $OR^3$ 、 $S(=O)R^3$ 、 $S(=O)_2R^3$ 、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳香族環原子之芳香族環系統、與具有 5 至 40 個芳香族環原子之雜芳香族環系統；其中二或多個  $R^2$  基可彼此連接且可形成環；其中該提到的烷基、烷氧基、烯基與炔基和該提到之芳香族環系統與雜芳香族環系統各可經一或多個  $R^3$  基取代；且其中在該提到之烷基、烷氧基、烯基與炔基中的一或多個  $CH_2$  基可經  $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^3-$ 、 $NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  替代；

$R^3$  在各種情況下是相同的或不同的，且係選自  $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $C(=O)R^4$ 、 $CN$ 、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 $OR^4$ 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ 、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳香族環原子之芳香族環系統、與具有 5 至 40 個芳香族環原子之雜芳香族環系統；其中二或多個  $R^1$  或  $R^2$  基可彼此連接且可形成環；其中該提到

的烷基、烷氧基、烯基與炔基和該提到之芳香族環系統與雜芳香族環系統各可經一或多個  $R^4$  基取代；且其中在該提到之烷基、烷氧基、烯基與炔基中的一或多個  $CH_2$  基可經  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  替代；

$R^4$  在各種情況下是相同的或不同的，且係選自  $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $CN$ 、具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 6 至 40 個芳香族環原子之芳香族環系統、與具有 5 至 40 個芳香族環原子之雜芳香族環系統；其中二或多個  $R^4$  基可彼此連接且可形成環；且其中該提到的烷基、芳香族環系統與雜芳香族環系統可經  $F$  或  $CN$  取代；

$q$  在各種情況下是相同的或不同的，且是 0 或 1，其中在式 (A2) 中之至少一個  $q$  是 1；

$i$ 、 $k$ 、 $m$ 、 $n$  與  $p$  在各種情況下是相同的或不同的，且是 0 或 1，其中這些指數中的至少一者是 1。

在帶有指數  $i$ 、 $k$ 、 $m$ 、 $n$  與  $p$  之方括號中以及在以下結構式中的基團通常可只在顯示為未經取代的位置鍵結至螺二萸核心骨架。更特別地，該基團不會鍵結在帶有  $R^0$  基之位置。

在本發明中的芳基含有 6 至 40 個芳香族環原子，且其中沒有雜原子。在本發明中的芳基是指簡單芳香族環（即苯），或稠合芳香族多環（例如萘、菲或蔥）。在本申請案中的稠合芳香族多環是由二或多個彼此稠合的簡單

芳香族環組成。此處，在環之間的稠合是指該環彼此共用至少一個邊。

在本發明中的雜芳基含有 5 至 40 個芳香族環原子，且其中至少一者是雜原子。該雜芳基之雜原子較佳地選自 N、O 與 S。在本發明中的雜芳基是指簡單雜芳香族環（例如吡啶、嘧啶或噁吩），或稠合雜芳香族多環（例如喹啉或咪唑）。在本申請案中之稠合雜芳香族多環是由二或多個彼此稠合的簡單雜芳香族環組成。此處，在環之間的稠合是指該環彼此共用至少一個邊。

芳基或雜芳基（各可經上述基團取代且可透過任何期望的位置與芳香族或雜芳香族系統連接）尤其是指下列所衍生之基團：苯、萘、蔥、菲、芘、二氫芘、蒽、芘、聯伸三苯、螢蔥、苯並蔥、苯並菲、稠四苯、稠五苯、苯並芘、呋喃、苯並呋喃、異苯並呋喃、二苯並呋喃、噁吩、苯並噁吩、異苯並噁吩、二苯並噁吩、吡咯、吡啶、異吡啶、咪唑、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶、菲啶、苯並-5,6-喹啉、苯並-6,7-喹啉、苯並-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯並咪唑、萘並咪唑、菲並咪唑、吡啶並咪唑、吡啶並咪唑、喹啉並咪唑、噁吩、苯並噁吩、萘並噁吩、蔥並噁吩、菲並噁吩、異噁吩、1,2-噁吩、1,3-噁吩、苯並噁吩、噁吩、苯並噁吩、嘧啶、苯並嘧啶、喹啉、吡啶、啡啶、萘啶、吡啶、苯並吡啶、啡啶、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯並三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噁

二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,3,5-三吡、1,2,4-三吡、1,2,3-三吡、四唑、1,2,4,5-四吡、1,2,3,4-四吡、1,2,3,5-四吡、嘧啶、喋啶、吡啶與苯並噁二唑。

在本發明中的芳香族環系統在該環系統中含有 6 至 40 個碳原子且不包括任何雜原子作為芳香族環原子。因此，在本發明中之芳香族環系統不含任何雜芳基。在本發明中的芳香族環系統是指不僅必須只含有芳基而且也可能有複數個芳基被單鍵或非芳香族單元鍵結，例如一或多個隨意地經取代之 C、Si、N、O 或 S 原子。在這種情況下，該非芳香族單元較佳地包含少於 10% 的非 H 之原子（以在該系統中的非 H 之原子總數為基準計）。例如 9,9'-螺二萘、9,9'-二芳基萘、三芳胺、二芳基醚與萘系統也被視為在本發明中之芳香族環系統，以及有二或多個芳基與，例如，直鏈或環狀烷基、烯基或炔基、或矽烷基連接的系統。此外，有二或多個芳基透過單鍵彼此連接的系統也被視為在本發明中的芳香族環系統，例如聯苯與聯三苯。

在本發明中的雜芳香族環系統含有 5 至 40 個芳香族環原子，且其中至少一者是雜原子。該雜芳香族環系統之雜原子較佳地選自 N、O 與 / 或 S。雜芳香族環系統對應於上述芳香族環系統之定義，但具有至少一個雜原子作為該芳香族環原子中的一者。從本申請案之定義（芳香族環系統不能含有任何雜原子作為芳香族環原子）的角度來看，

該雜芳香族環系統不同於芳香族環系統。

具有 6 至 40 個芳香族環原子之芳香族環系統或具有 5 至 40 個芳香族環原子之雜芳香族環系統尤其是指自下列衍生的基團：上述芳基與雜芳基所提到的基團，及聯苯、聯三苯、聯四苯、萸、螺二萸、二氫菲、二氫芘、四氫芘、茛並萸、三茛並苯、異三茛並苯、螺三茛並苯、螺異三茛並苯、茛並吡啶、或以上基團之組合。

在本發明中，具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基與具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基及具有 2 至 40 個碳原子之烯基或炔基（其中個別氫原子或  $\text{CH}_2$  基也可被在上述基團的定義中所提到之基團替代）較佳地是指甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、2-甲基丁基、正戊基、二級戊基、環戊基、新戊基、正己基、環己基、新己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、或辛炔基。

具有 1 至 20 個碳原子之烷氧基或烷硫基（其中個別氫原子或  $\text{CH}_2$  基也可被在上述基團的定義中所提到之基團替代）較佳地是指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基、正戊氧基、二級戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧

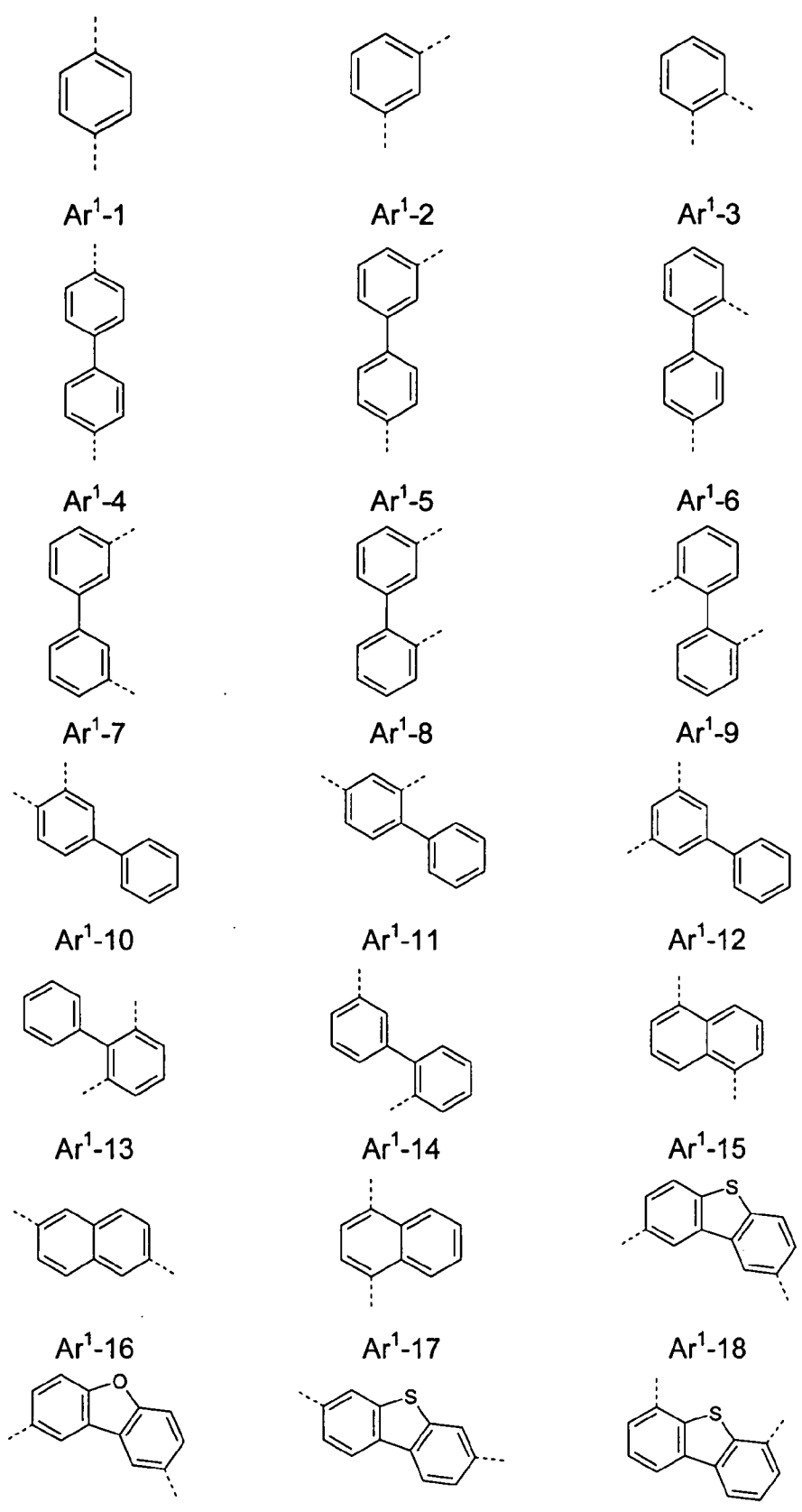
基、環己氧基、正庚氧基、環庚氧基、正辛氧基、環辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、異丙硫基、正丁硫基、異丁硫基、二級丁硫基、三級丁硫基、正戊硫基、二級戊硫基、正己硫基、環己硫基、正庚硫基、環庚硫基、正辛硫基、環辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、環戊烯硫基、己烯硫基、環己烯硫基、庚烯硫基、環庚烯硫基、辛烯硫基、環辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基、或辛炔硫基。

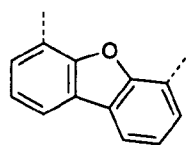
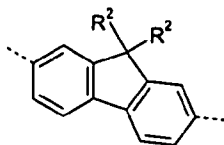
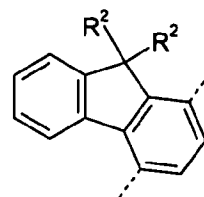
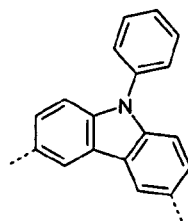
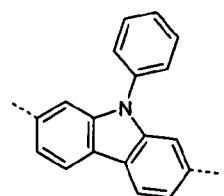
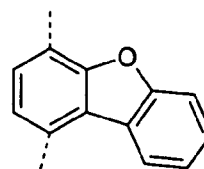
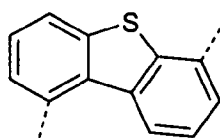
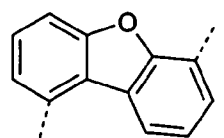
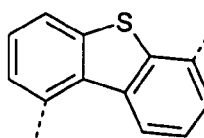
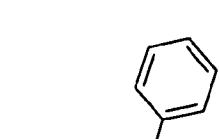
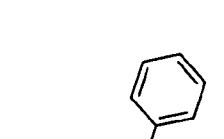
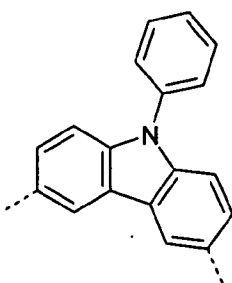
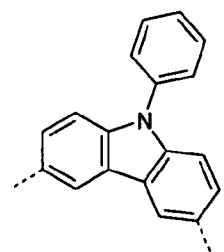
在本申請案中，二或多個基可一起形成環的用語尤其是指該二個基利用化學鍵彼此連接。此外，然而，上述用語也可指當該二個基中的一者是氫時，該第二個基鍵結至該氫原子所鍵結之位置以形成環。

A 較佳地是式 (A1) 或 (A3) 之基團，更佳為式 (A1) 之基團。

$Ar^1$  較佳地在各種情況下是相同的或不同的，且係選自單鍵與由苯、聯苯、聯三苯、萘、螺二萘、茛並萘、吡啶、二苯並呋喃或二苯並噻吩衍生之二價基團，以上各基團隨意地經  $R^2$  基取代，或該基團中之二或多者的組合，但不超過 30 個芳香族環原子可存在於  $Ar^1$  中。

$Ar^1$  基較佳地選自下列式之基團：



Ar<sup>1</sup>-19Ar<sup>1</sup>-20Ar<sup>1</sup>-21Ar<sup>1</sup>-22Ar<sup>1</sup>-23Ar<sup>1</sup>-24Ar<sup>1</sup>-25Ar<sup>1</sup>-26Ar<sup>S</sup>-11Ar<sup>1</sup>-27Ar<sup>1</sup>-28Ar<sup>1</sup>-29Ar<sup>1</sup>-30Ar<sup>1</sup>-31Ar<sup>1</sup>-32

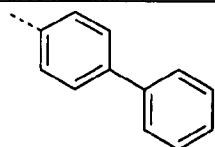
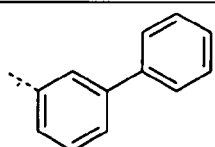
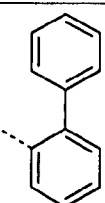
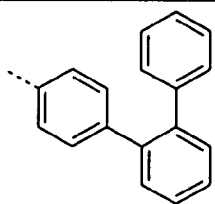
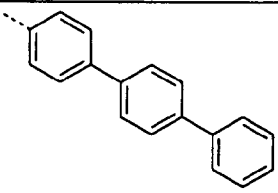
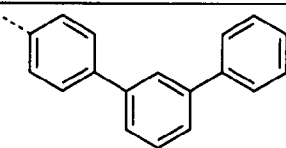
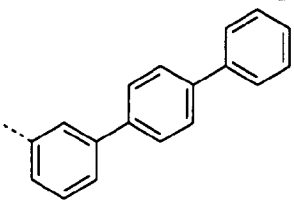
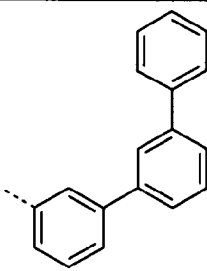
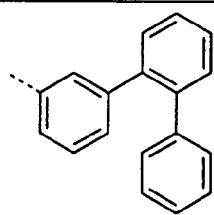
其中該虛線鍵代表鍵結至該式之基團的鍵且該基團可隨意地經一或多個  $R^2$  基取代在自由位置，但較佳地未經取代在自由位置。

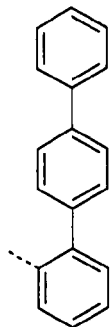
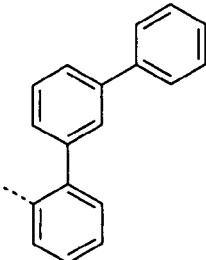
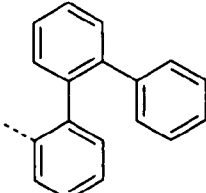
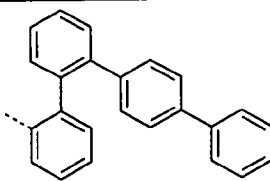
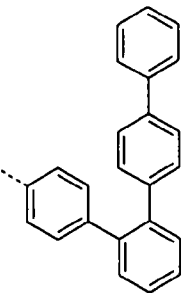
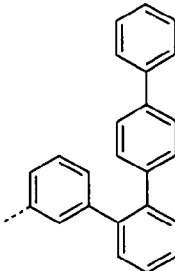
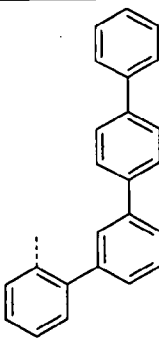
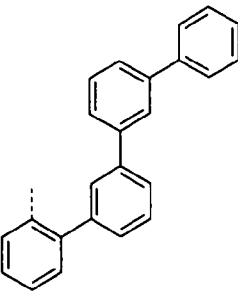
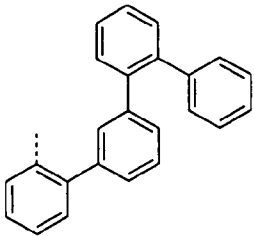
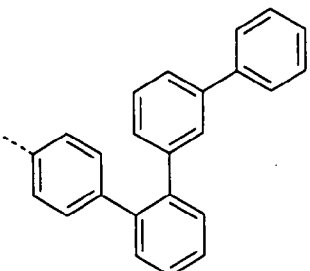
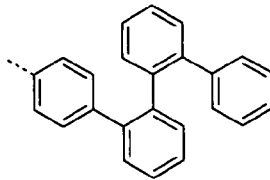
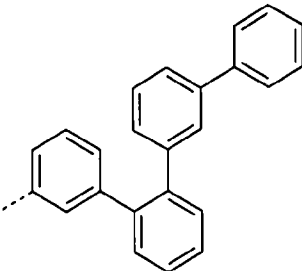
在式 (Ar<sup>1</sup>-23) 與 (Ar<sup>1</sup>-24) 之基團中的  $R^2$  較佳地是相同的或不同的，且是具有 1 至 10 個碳原子之烷基（尤其是甲基），或是可經一或多個  $R^3$  基取代的苯基，及較佳地是未經取代的。二個烷基  $R^2$  也可形成環而成為螺

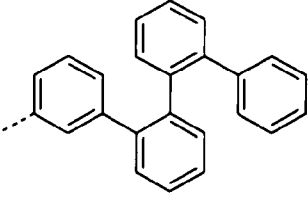
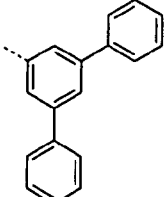
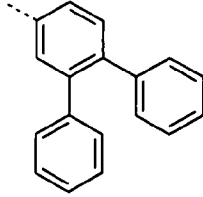
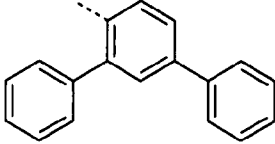
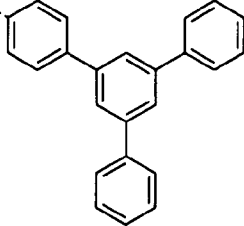
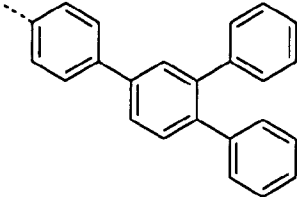
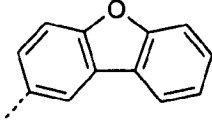
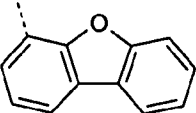
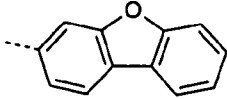
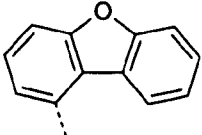
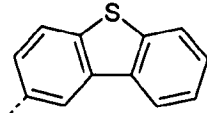
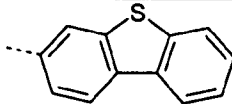
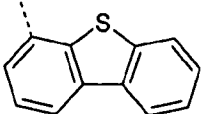
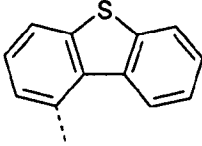
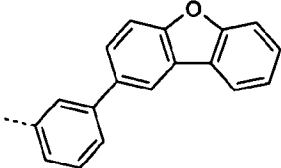
基，較佳為環己環或環戊環。

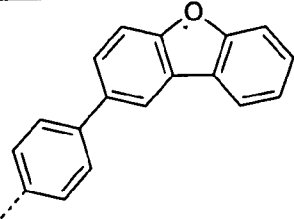
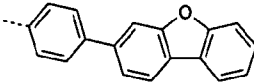
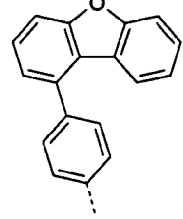
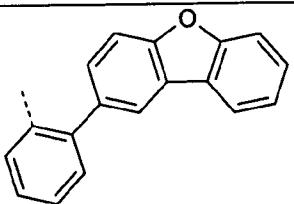
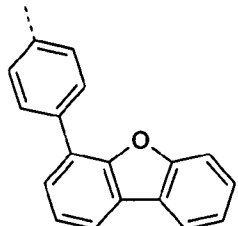
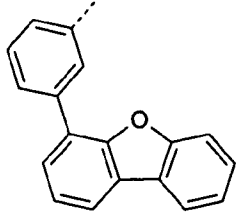
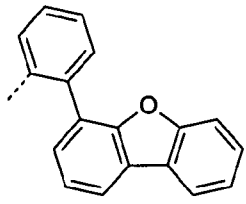
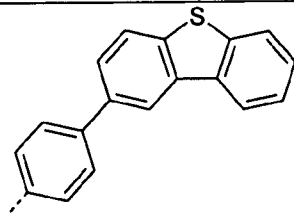
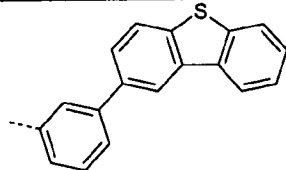
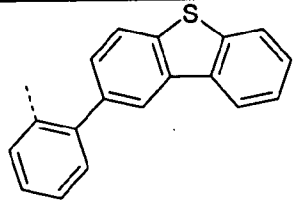
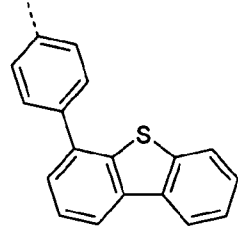
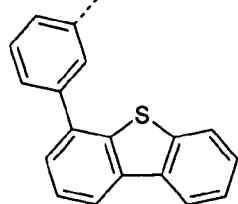
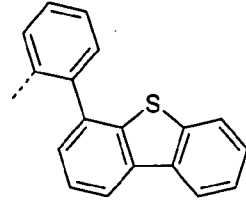
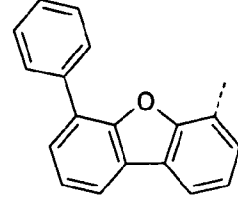
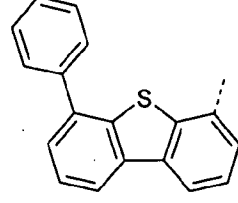
$\text{Ar}^2$  較佳地在各種情況下是相同的或不同的，且係選自具有 6 至 25 個芳香族環原子及可經一或多個  $\text{R}^2$  基取代之芳香族或雜芳香族環系統。特佳為苯基、聯苯基、聯三苯基、萸基、螺二萸基、茛並萸基、萘基、菲基、呋喃基、苯並呋喃基、二苯並呋喃基、噻吩基、苯並噻吩基、二苯並噻吩基、吡啶基、吲哚並吡啶基與茛並吡啶基，以上各基團可經一或多個  $\text{R}^2$  基取代。

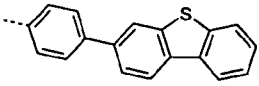
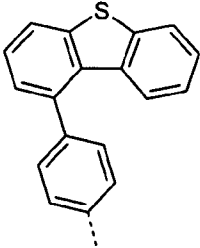
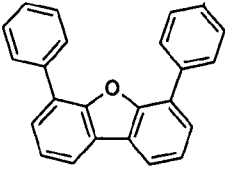
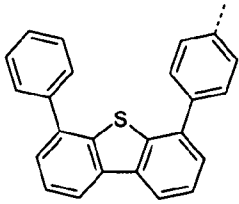
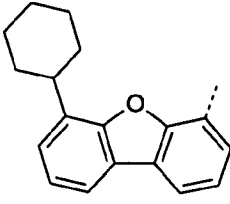
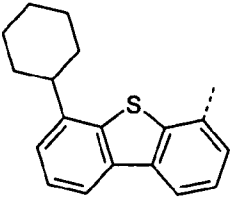
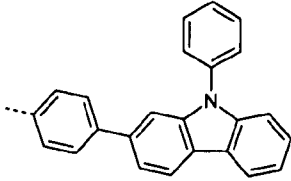
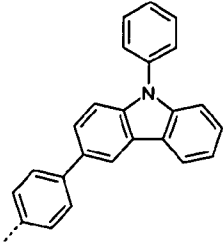
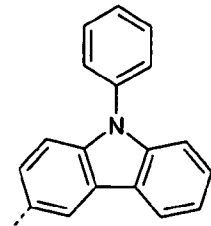
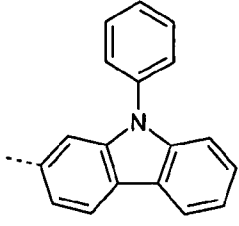
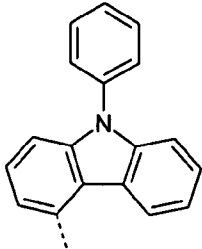
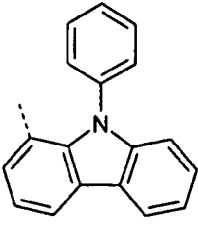
$\text{Ar}^2$  基較佳地在各種情況下是相同的或不同的，且係選自下列式之基團：

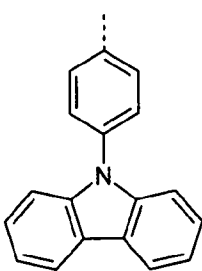
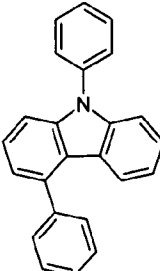
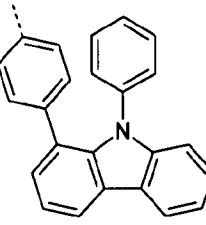
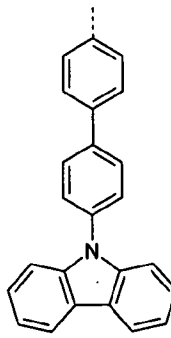
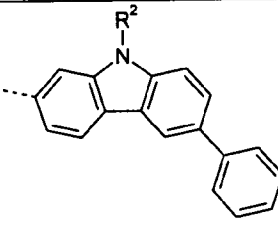
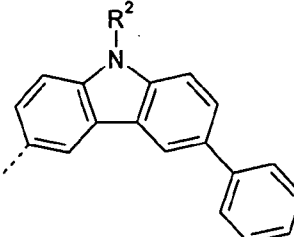
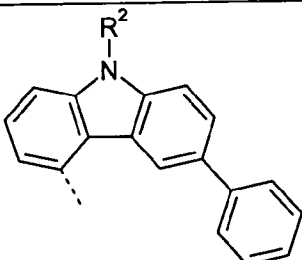
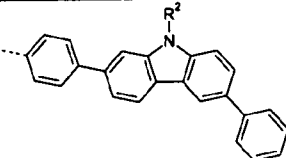
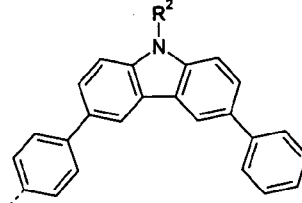
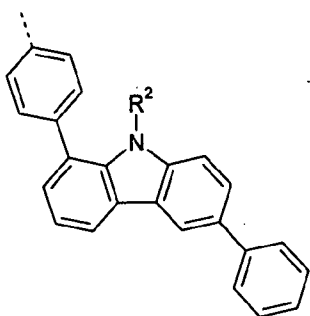
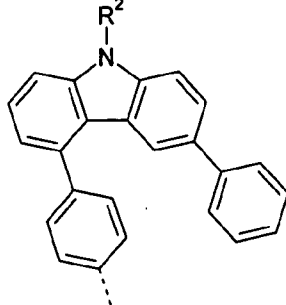
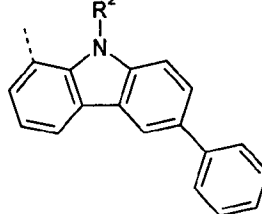
		
Ar <sup>2</sup> -1	Ar <sup>2</sup> -2	Ar <sup>2</sup> -3
		
Ar <sup>2</sup> -4	Ar <sup>2</sup> -5	Ar <sup>2</sup> -6
		
Ar <sup>2</sup> -7	Ar <sup>2</sup> -8	Ar <sup>2</sup> -9

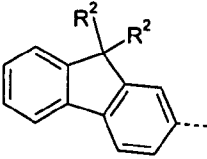
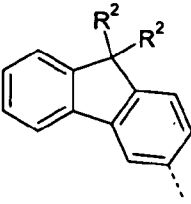
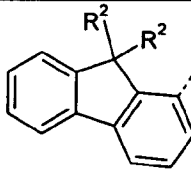
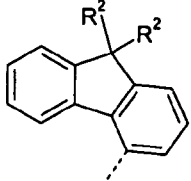
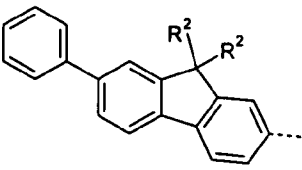
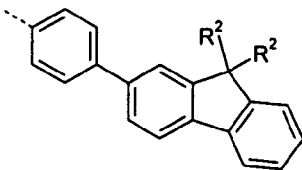
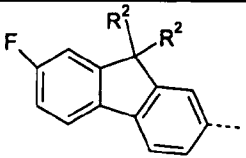
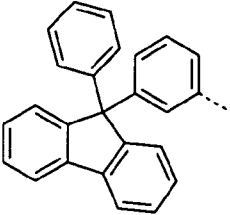
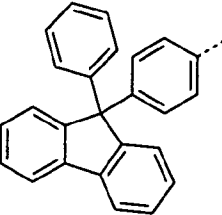
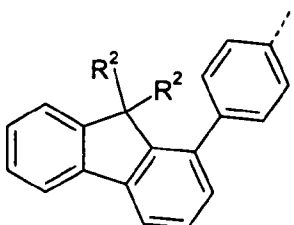
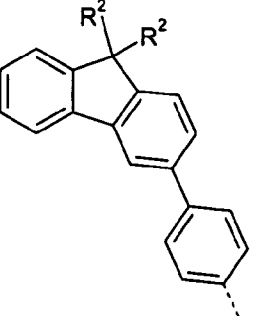
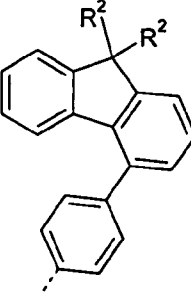
		
<b>Ar<sup>2</sup>-10</b>	<b>Ar<sup>2</sup>-11</b>	<b>Ar<sup>2</sup>-12</b>
		
<b>Ar<sup>2</sup>-13</b>	<b>Ar<sup>2</sup>-14</b>	<b>Ar<sup>2</sup>-15</b>
		
<b>Ar<sup>2</sup>-16</b>	<b>Ar<sup>2</sup>-17</b>	<b>Ar<sup>2</sup>-18</b>
		
<b>Ar<sup>2</sup>-19</b>	<b>Ar<sup>2</sup>-20</b>	<b>Ar<sup>2</sup>-21</b>

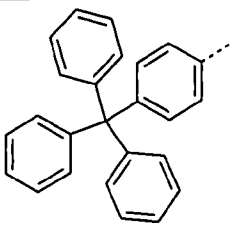
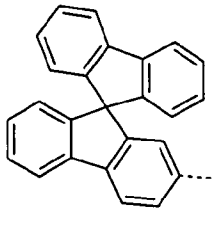
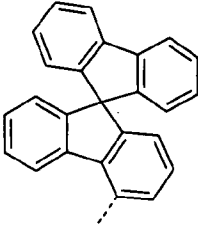
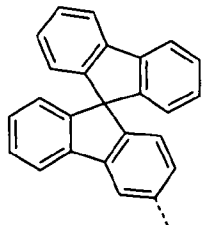
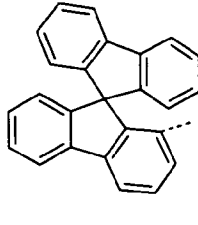
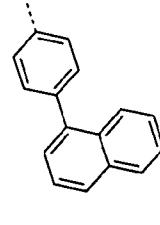
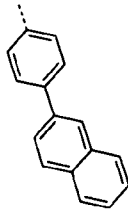
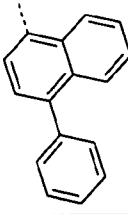
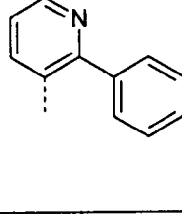
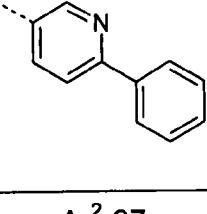
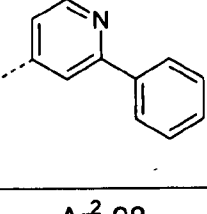
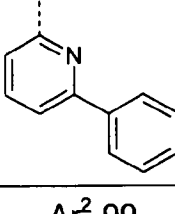
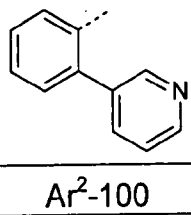
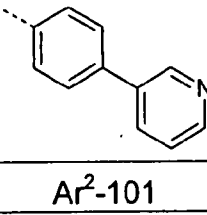
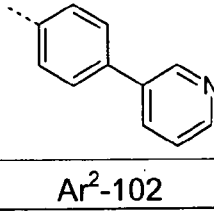
		
Ar <sup>2</sup> -22	Ar <sup>2</sup> -23	Ar <sup>2</sup> -24
		
Ar <sup>2</sup> -25	Ar <sup>2</sup> -26	Ar <sup>2</sup> -27
		
Ar <sup>2</sup> -28	Ar <sup>2</sup> -29	Ar <sup>2</sup> -30
		
Ar <sup>2</sup> -31	Ar <sup>2</sup> -32	Ar <sup>2</sup> -33
		
Ar <sup>2</sup> -34	Ar <sup>2</sup> -35	Ar <sup>2</sup> -36

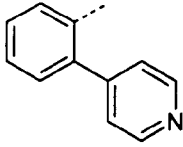
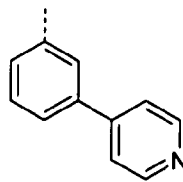
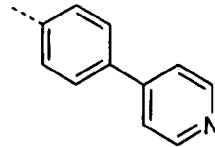
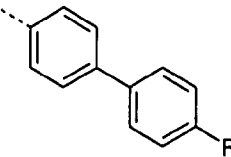
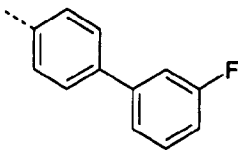
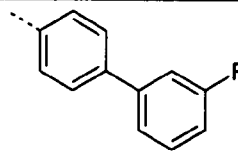
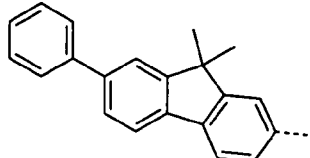
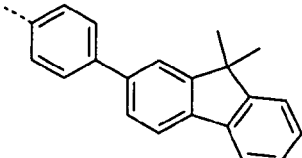
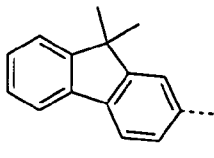
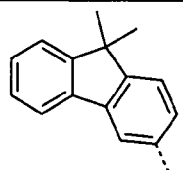
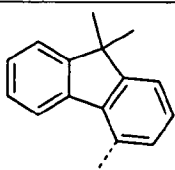
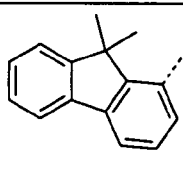
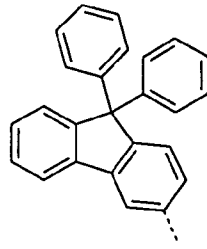
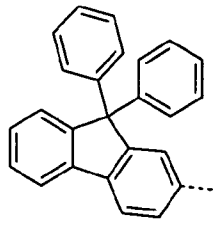
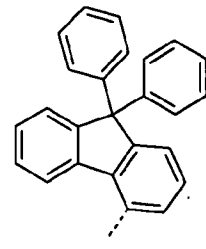
		
Ar <sup>2</sup> -37	Ar <sup>2</sup> -38	Ar <sup>2</sup> -39
		
Ar <sup>2</sup> -40	Ar <sup>2</sup> -41	Ar <sup>2</sup> -42
		
Ar <sup>2</sup> -43	Ar <sup>2</sup> -44	Ar <sup>2</sup> -45
		
Ar <sup>2</sup> -46	Ar <sup>2</sup> -47	Ar <sup>2</sup> -48
		
Ar <sup>2</sup> -49	Ar <sup>2</sup> -50	Ar <sup>2</sup> -51

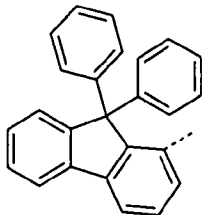
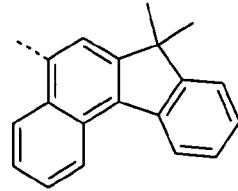
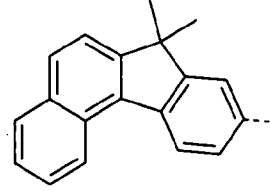
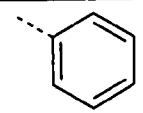
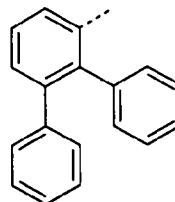
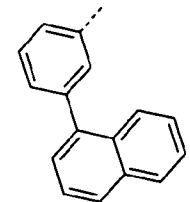
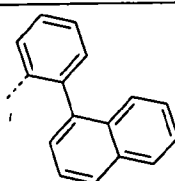
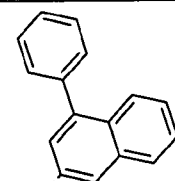
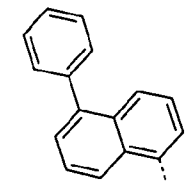
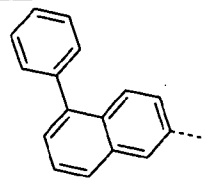
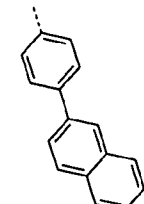
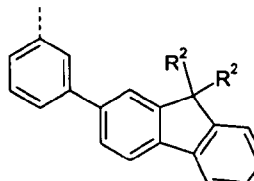
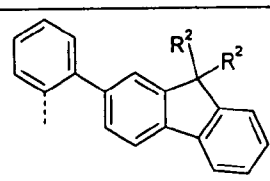
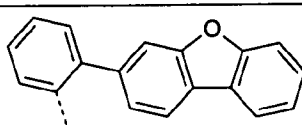
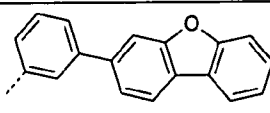
		
Ar <sup>2</sup> -52	Ar <sup>2</sup> -53	Ar <sup>2</sup> -54
		
Ar <sup>2</sup> -55	Ar <sup>2</sup> -56	Ar <sup>2</sup> -57
		
Ar <sup>2</sup> -58	Ar <sup>2</sup> -59	Ar <sup>2</sup> -60
		
Ar <sup>2</sup> -61	Ar <sup>2</sup> -62	Ar <sup>2</sup> -63

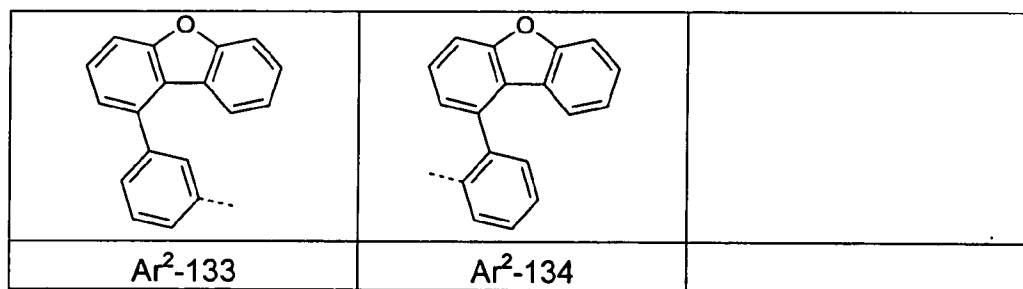
		
Ar <sup>2</sup> -64	Ar <sup>2</sup> -65	Ar <sup>2</sup> -66
		
Ar <sup>2</sup> -67	Ar <sup>2</sup> -68	Ar <sup>2</sup> -69
		
Ar <sup>2</sup> -70	Ar <sup>2</sup> -71	Ar <sup>2</sup> -72
		
Ar <sup>2</sup> -73	Ar <sup>2</sup> -74	Ar <sup>2</sup> -75

		
Ar <sup>2</sup> -76	Ar <sup>2</sup> -77	Ar <sup>2</sup> -78
		
Ar <sup>2</sup> -79	Ar <sup>2</sup> -80	Ar <sup>2</sup> -81
		
Ar <sup>2</sup> -82	Ar <sup>2</sup> -83	Ar <sup>2</sup> -84
		
Ar <sup>2</sup> -85	Ar <sup>2</sup> -86	Ar <sup>2</sup> -87

		
Ar <sup>2</sup> -88	Ar <sup>2</sup> -89	Ar <sup>2</sup> -90
		
Ar <sup>2</sup> -91	Ar <sup>2</sup> -92	Ar <sup>2</sup> -93
		
Ar <sup>2</sup> -94	Ar <sup>2</sup> -95	Ar <sup>2</sup> -96
		
Ar <sup>2</sup> -97	Ar <sup>2</sup> -98	Ar <sup>2</sup> -99
		
Ar <sup>2</sup> -100	Ar <sup>2</sup> -101	Ar <sup>2</sup> -102

		
Ar <sup>2</sup> -103	Ar <sup>2</sup> -104	Ar <sup>2</sup> -105
		
Ar <sup>2</sup> -106	Ar <sup>2</sup> -107	Ar <sup>2</sup> -108
		
Ar <sup>2</sup> -109	Ar <sup>2</sup> -110	Ar <sup>2</sup> -111
		
Ar <sup>2</sup> -112	Ar <sup>2</sup> -113	Ar <sup>2</sup> -114
		
Ar <sup>2</sup> -115	Ar <sup>2</sup> -116	Ar <sup>2</sup> -117

		
Ar <sup>2</sup> -118	Ar <sup>2</sup> -119	Ar <sup>2</sup> -120
		
Ar <sup>2</sup> -121	Ar <sup>2</sup> -122	Ar <sup>2</sup> -123
		
Ar <sup>2</sup> -124	Ar <sup>2</sup> -125	Ar <sup>2</sup> -126
		
Ar <sup>2</sup> -127	Ar <sup>2</sup> -128	Ar <sup>2</sup> -129
		
Ar <sup>2</sup> -130	Ar <sup>2</sup> -131	Ar <sup>2</sup> -132



其中該虛線鍵代表鍵結至氮的鍵且該基團可隨意地經一或多個  $R^2$  基取代在自由位置，但較佳地未經取代在自由位置。

在式 (Ar<sup>2</sup>-68) 至 (Ar<sup>2</sup>-82)、(Ar<sup>2</sup>-85) 至 (Ar<sup>2</sup>-87)、(Ar<sup>2</sup>-129) 與 (Ar<sup>2</sup>-130) 之基團中的  $R^2$  較佳地是相同的或不同的，且是具有 1 至 10 個碳原子之烷基（尤其是甲基），或是可經一或多個  $R^3$  基取代的苯基，及較佳地是未經取代的。二個烷基  $R^2$  也可形成環而成為螺基，較佳為環己環或環戊環。

X 較佳地在各種情況下是相同的或不同的，且係選自單鍵或選自下列之基團： $C(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $O$ 、 $S$  與  $NR^2$ ；更佳地，X 是單鍵。

$R^0$  較佳地在各種情況下是相同的或不同的，且係選自 H、D、F、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 6 至 40 個芳香族環原子之芳香族環系統、與具有 5 至 40 個芳香族環原子之雜芳香族環系統，其中該烷基與烷氧基及該芳香族環系統與雜芳香族環系統各可經一或多個  $R^3$  基取代。更佳地， $R^0$  在各種情況下是相同的或不同的，且是 H、F、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基、具有 3 至

10 個碳原子之支鏈或環狀烷基、具有 6 至 30 個芳香族環原子之芳香族環系統、或具有 5 至 30 個芳香族環原子之雜芳香族環系統，其中該烷基與該芳香族環系統及該雜芳香族環系統各可經一或多個  $R^3$  基取代。最佳地， $R^0$  是 H。

較佳地， $R^1$  與  $R^2$  在各種情況下是相同的或不同的，且是 H、D、F、CN、 $Si(R^3)_3$ 、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、或具有 6 至 30 個芳香族環原子之芳香族環系統或雜芳香族環系統，其中二或多個  $R^1$  或  $R^2$  基可彼此連接且可形成環，其中該烷基與烷氧基及該芳香族環系統與雜芳香族環系統各可經一或多個  $R^3$  基取代，且其中在該提到的烷基與烷氧基中的一或多個  $CH_2$  基可經  $-C\equiv C-$ 、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-NR^3-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$  或  $-C(=O)NR^3-$  替代。

更佳地， $R^1$  與  $R^2$  在各種情況下是相同的或不同的，且是 H、D、F、CN、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基、或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基、或具有 6 至 25 個芳香族環原子之芳香族環系統或雜芳香族環系統，其中該烷基與烷氧基及該芳香族環系統與雜芳香族環系統各可經一或多個  $R^3$  基取代。最佳地， $R^1$  與  $R^2$  在各種情況下是相同的或不同的，且是 H、F、CN、甲基、三級丁基、苯基、聯苯基、二苯並呋喃基、二苯並噻吩基或咪唑基。

較佳地， $R^3$  在各種情況下是相同的或不同的，且是 H、D、F、CN、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、或具有 5 至 30 個芳香族環原子之芳香族環系統或雜芳香族環系統，其中二或多個  $R^3$  基可彼此連接且可形成環，其中該烷基與烷氧基及該芳香族環系統或雜芳香族環系統各可經一或多個  $R^4$  基取代，且其中在該提到之烷基與烷氧基中的一或多個  $CH_2$  基可經  $-C\equiv C-$ 、 $-R^4C=CR^4-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$  或  $-C(=O)NR^4-$  替代。更佳地， $R^3$  在各種情況下是相同的或不同的，且是 H、D、F、CN、 $N(R^4)_2$ 、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基、或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基、或具有 6 至 25 個芳香族環原子之芳香族環系統或雜芳香族環系統，其中該烷基與烷氧基及該芳香族環系統或雜芳香族環系統各可經一或多個  $R^4$  基取代。

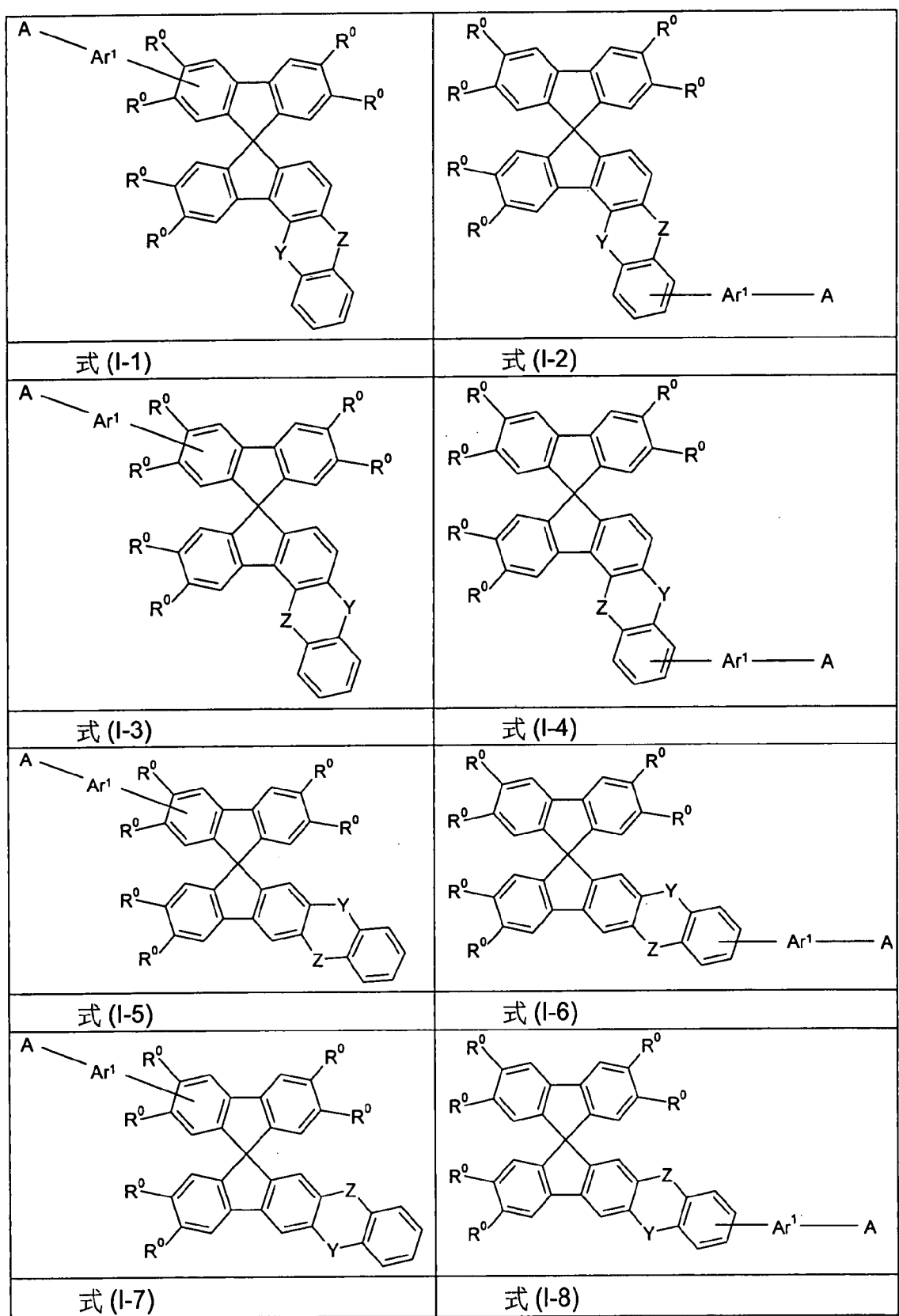
$p$  較佳地是 1。在這種情況下，所有其他指數  $k$ 、 $i$ 、 $m$  與  $n$  更佳地皆是 0。

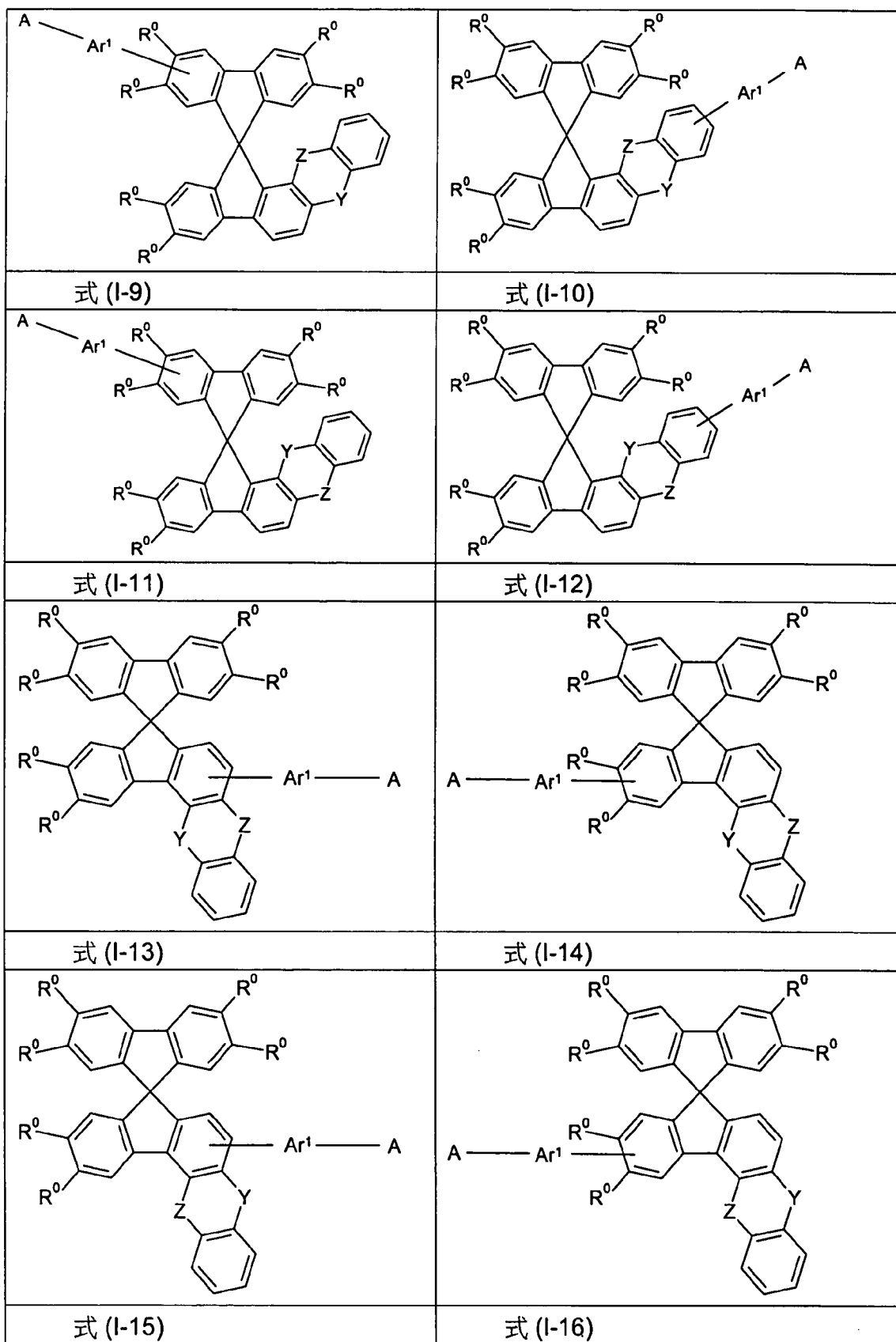
$k$  較佳地是 1。在這種情況下，所有其他指數  $i$ 、 $m$ 、 $n$  與  $p$  更佳地皆是 0。

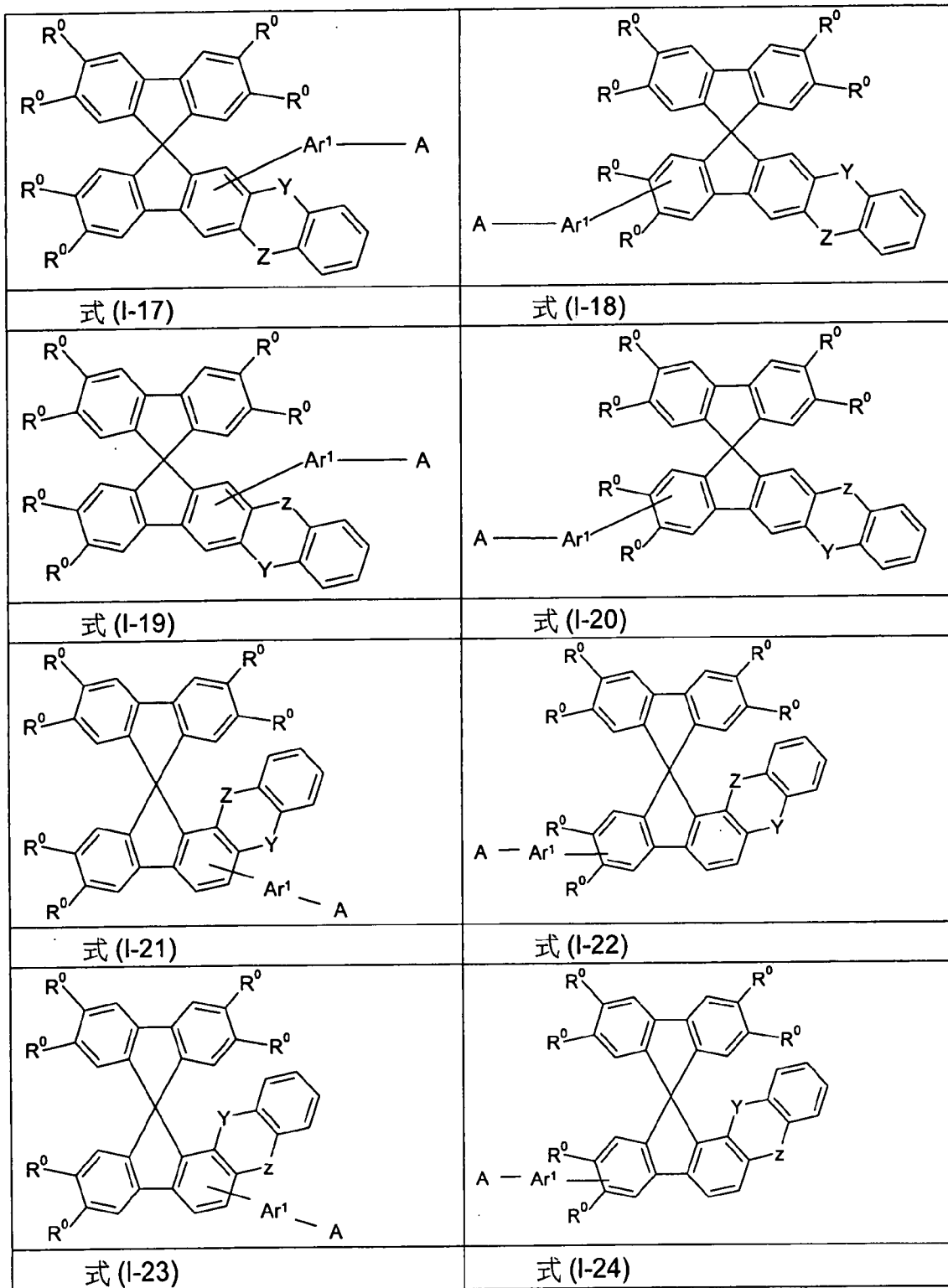
指數  $i$ 、 $k$ 、 $m$ 、 $n$  與  $p$  之總和進一步較佳地是 1 或 2，更佳為 1。

較佳地， $Y$  基是 S，且  $Z$  基是 O、S 或單鍵。更佳地， $Y$  基是 S，且  $Z$  基是單鍵。

式 (I) 之化合物的較佳實施方式相當於下列式：







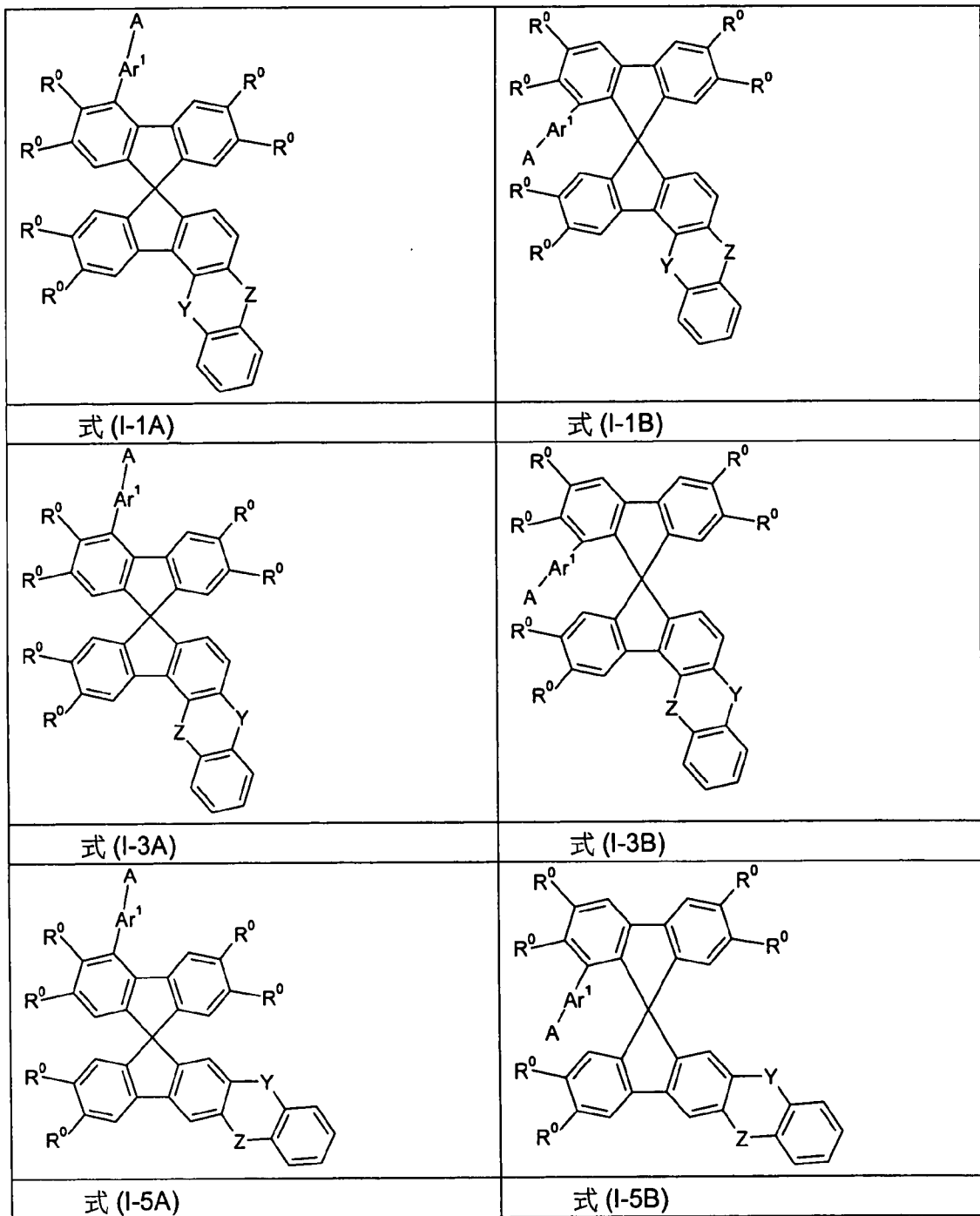
其中該出現的符號如以上所定義，及該化合物可經取代在顯示為未經  $R^1$  基取代之位置。

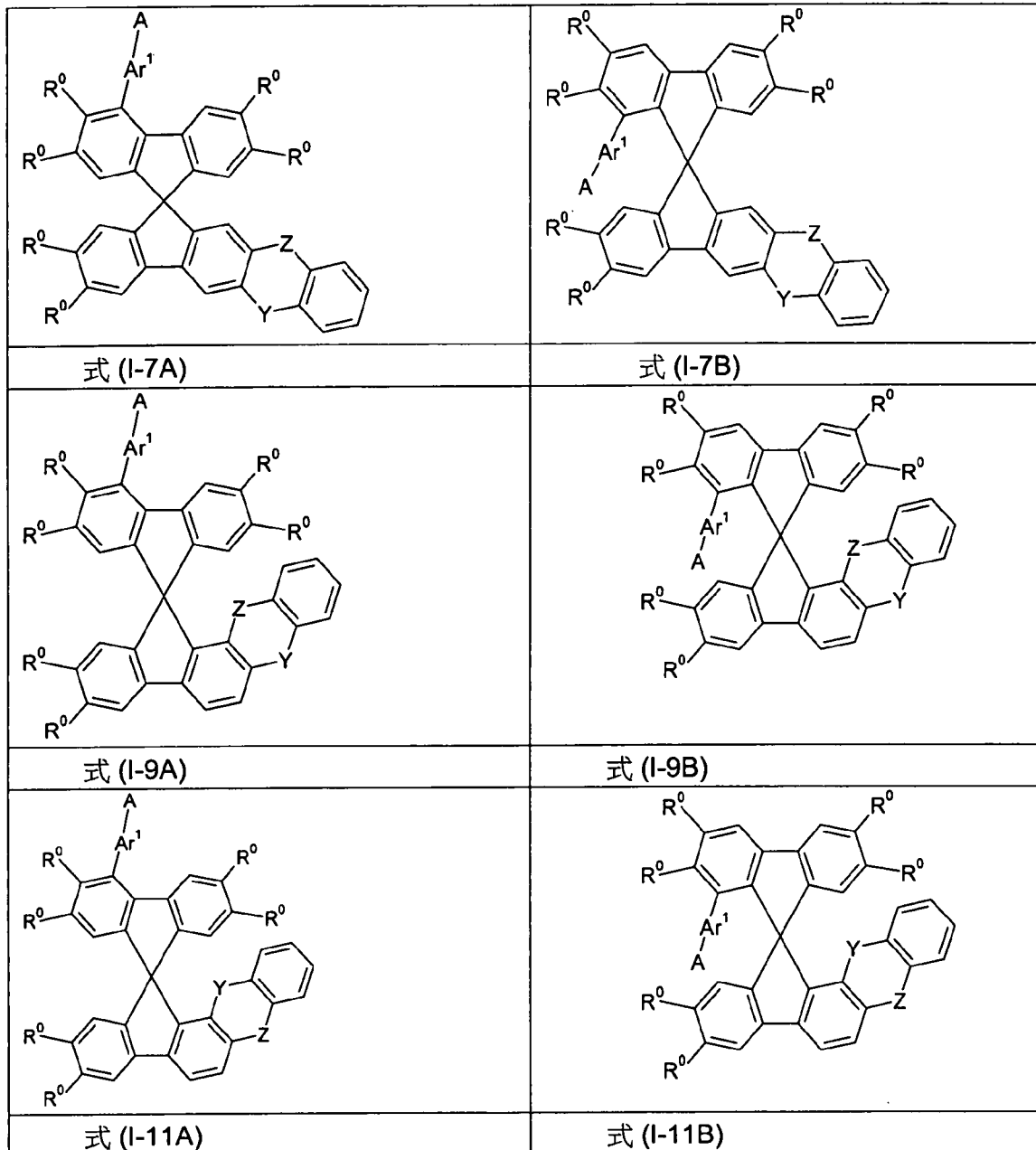
在所指定之式中特佳為式 (I-1) 至 (I-12)。

對式 (I-1) 至 (I-24) 而言，特別地， $R^0$ 、 $Ar^1$  與 A

之較佳實施方式適用。較佳地，對式 (I-1) 至 (I-24) 而言，Y 基是 S，且 Z 基是 O、S 或單鍵；更佳地，Y 基是 S，且 Z 基是單鍵。上述式另外尤其佳為 R<sup>0</sup> 是 H。

在式 (I-1)、(I-3)、(I-5)、(I-7)、(I-9) 與 (I-11) 中最佳為下列式：



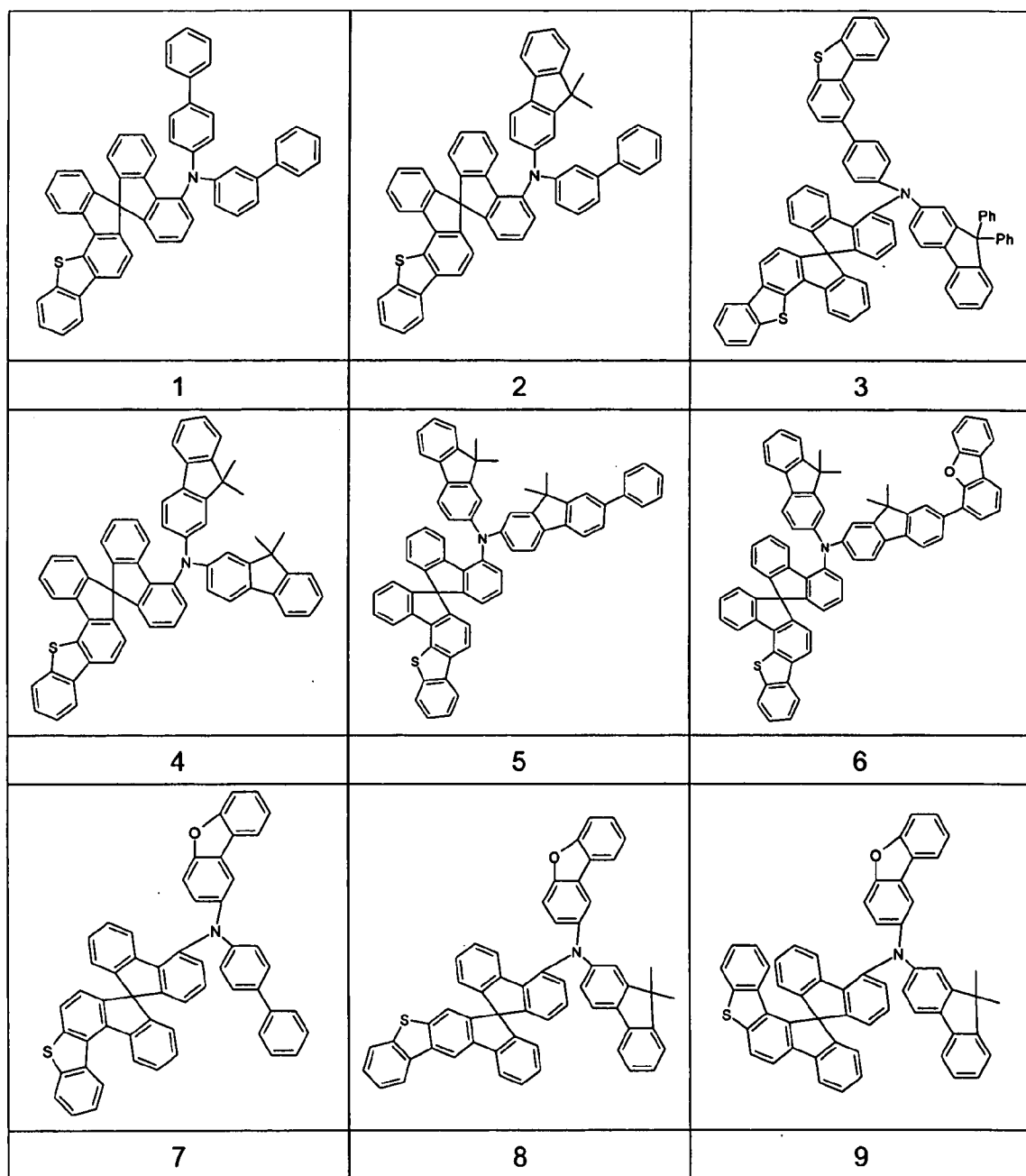


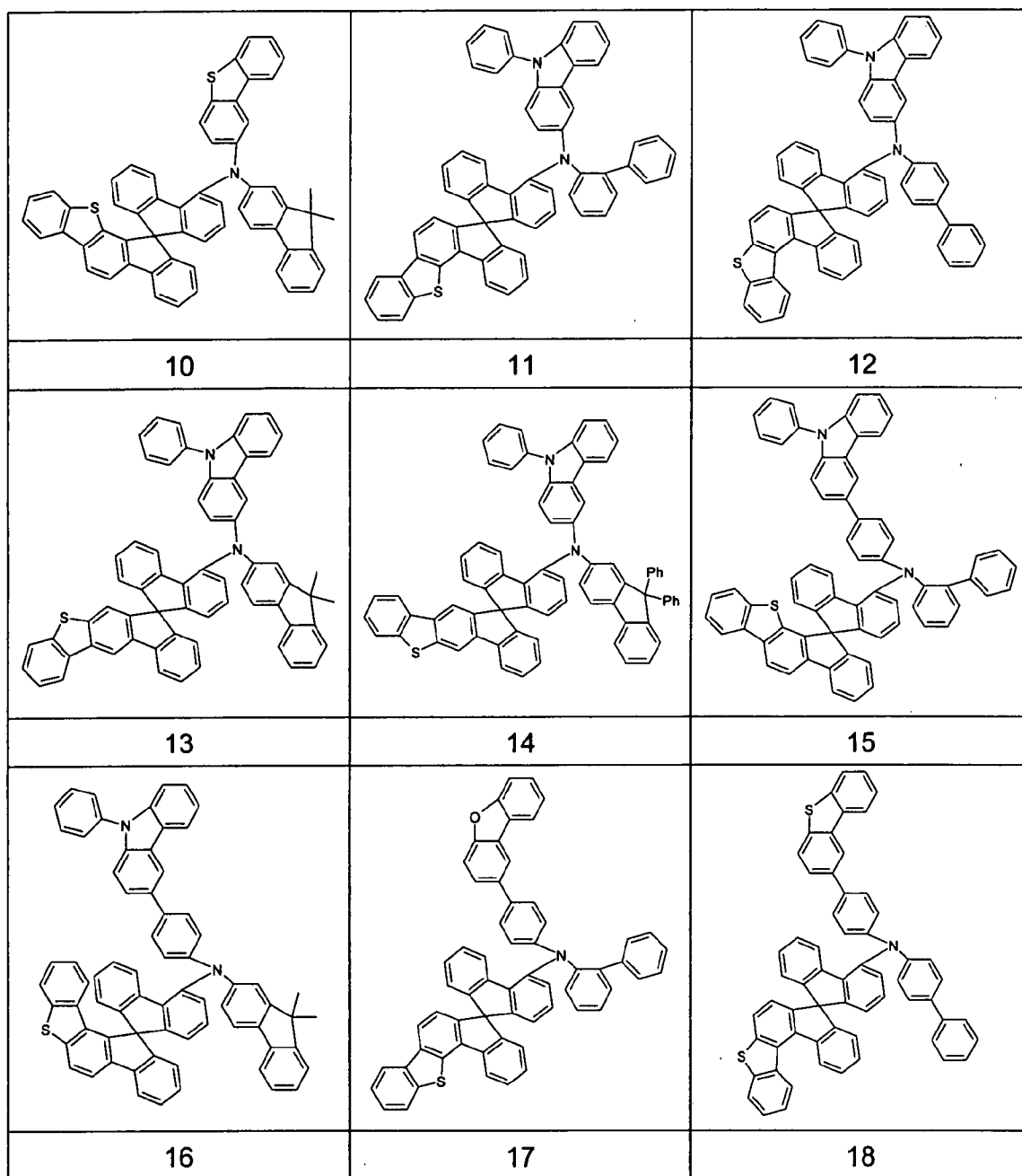
其中該出現的符號如以上所定義，及該化合物可經取代在顯示為未經  $R^1$  基取代之位置。

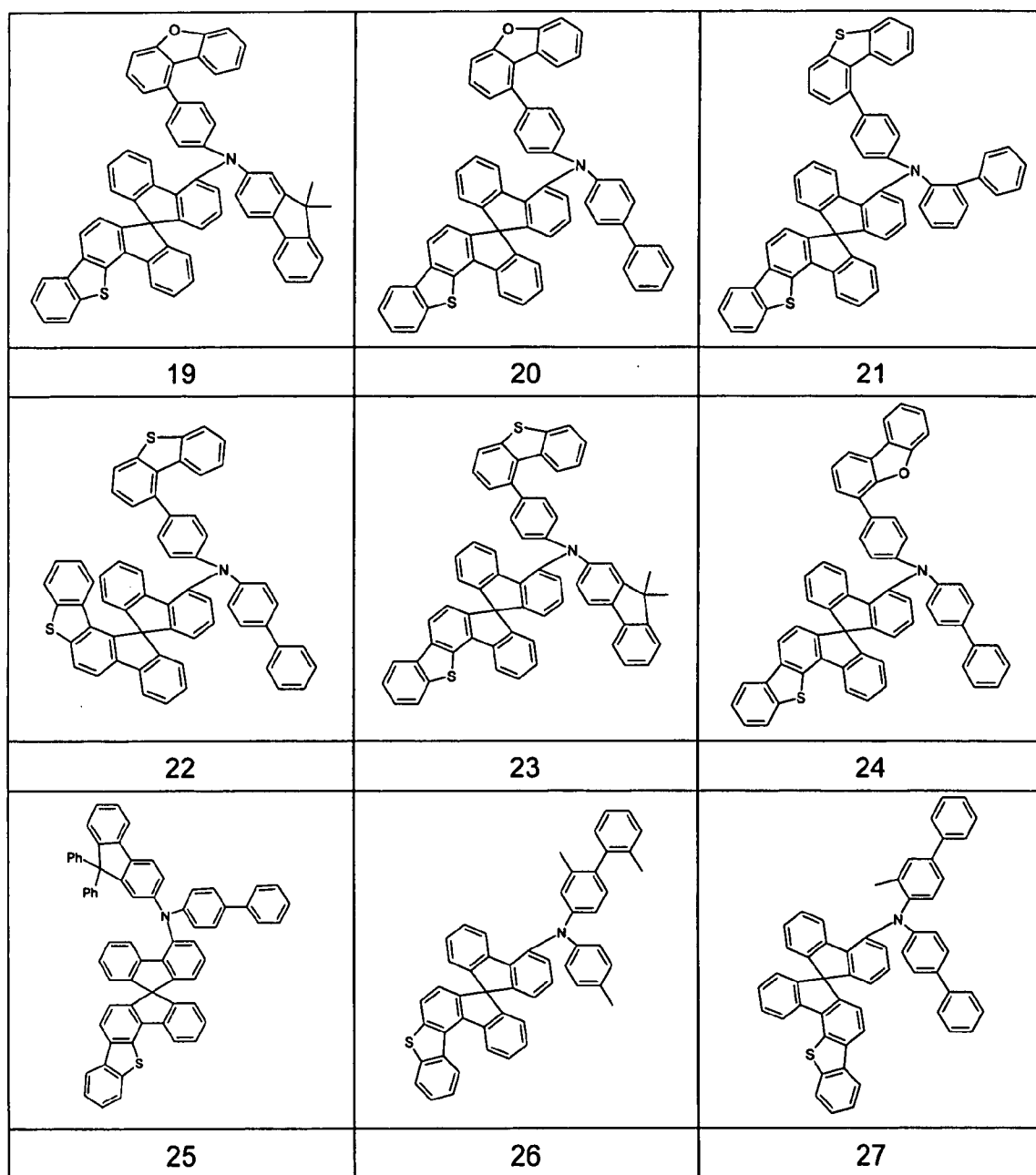
對剛才提到的式而言，特別地， $R^0$ 、 $Ar^1$  與  $A$  之較佳實施方式適用。較佳地， $Y$  基是  $S$ ，且  $Z$  基是  $O$ 、 $S$  或單鍵；更佳地， $Y$  基是  $S$ ，且  $Z$  基是單鍵。上述式另外尤其佳為  $R^0$  是  $H$ 。

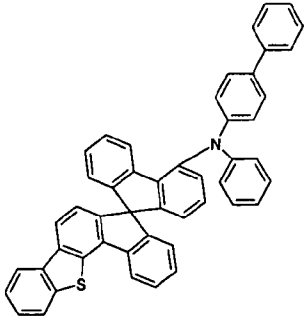
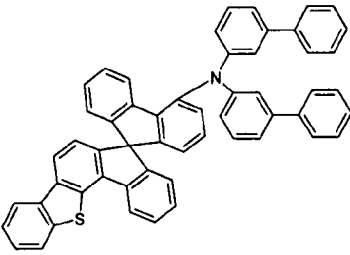
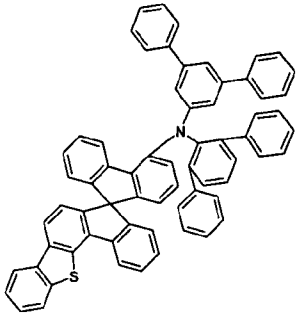
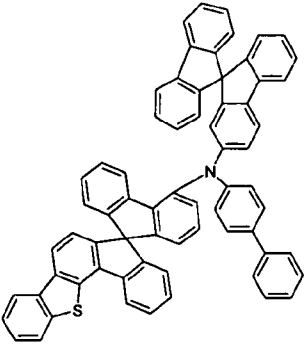
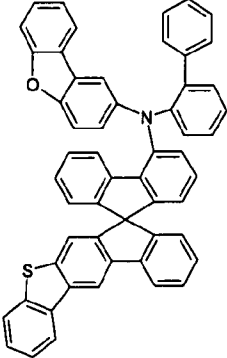
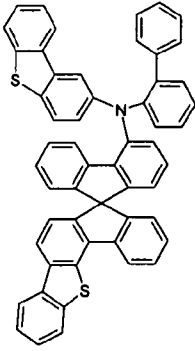
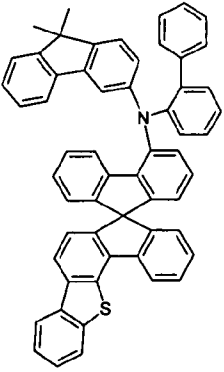
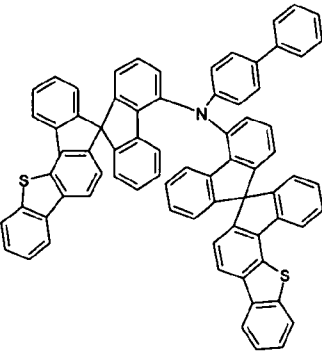
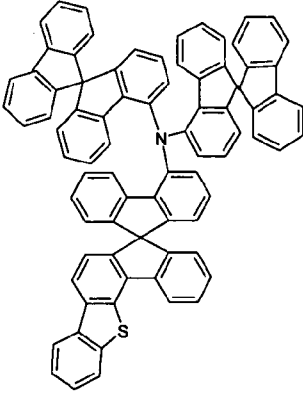
下列顯式化合物是式 (I) 之化合物的較佳實施方

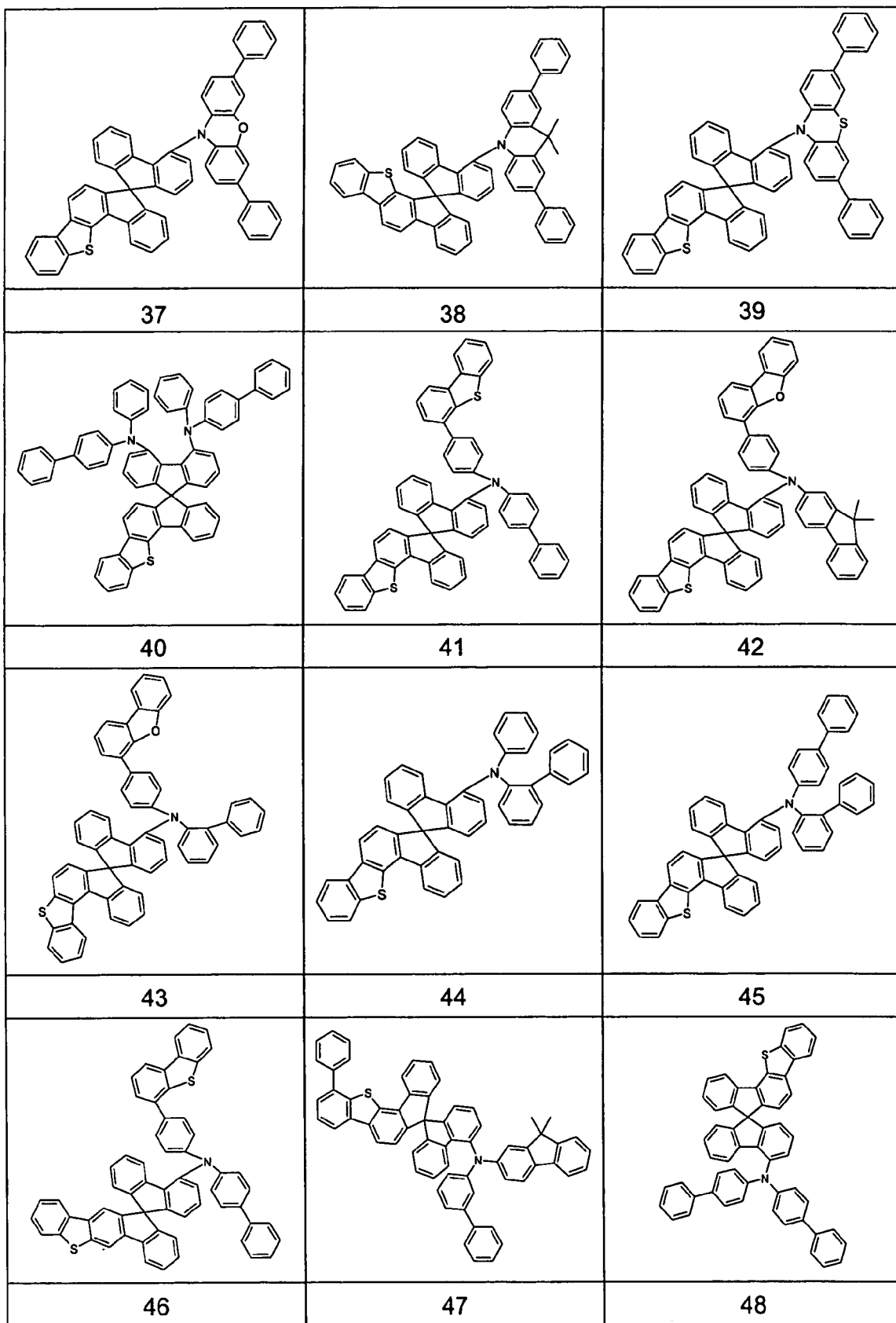
式：

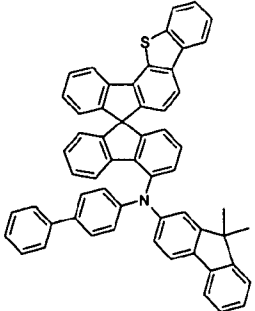
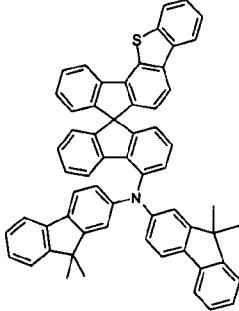
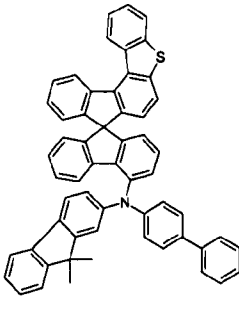
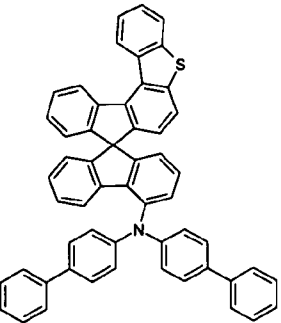
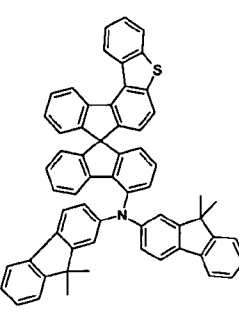
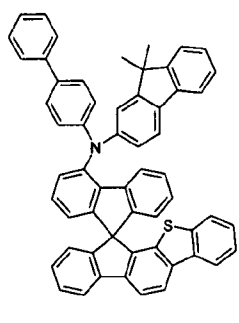
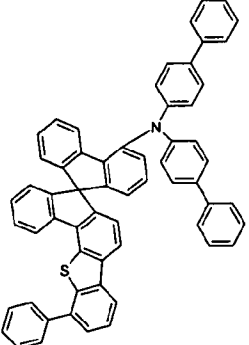
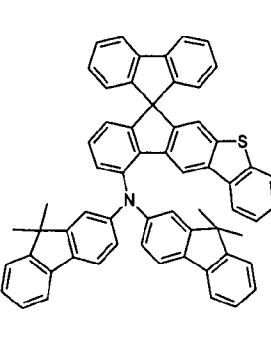
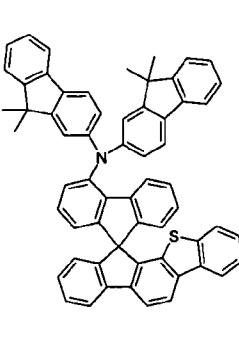
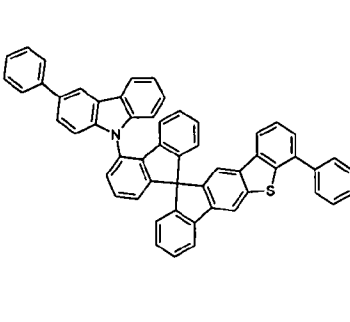
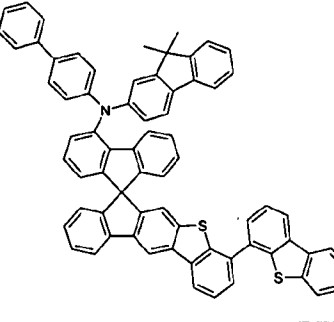
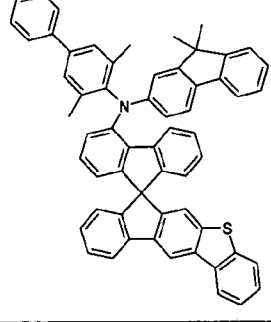


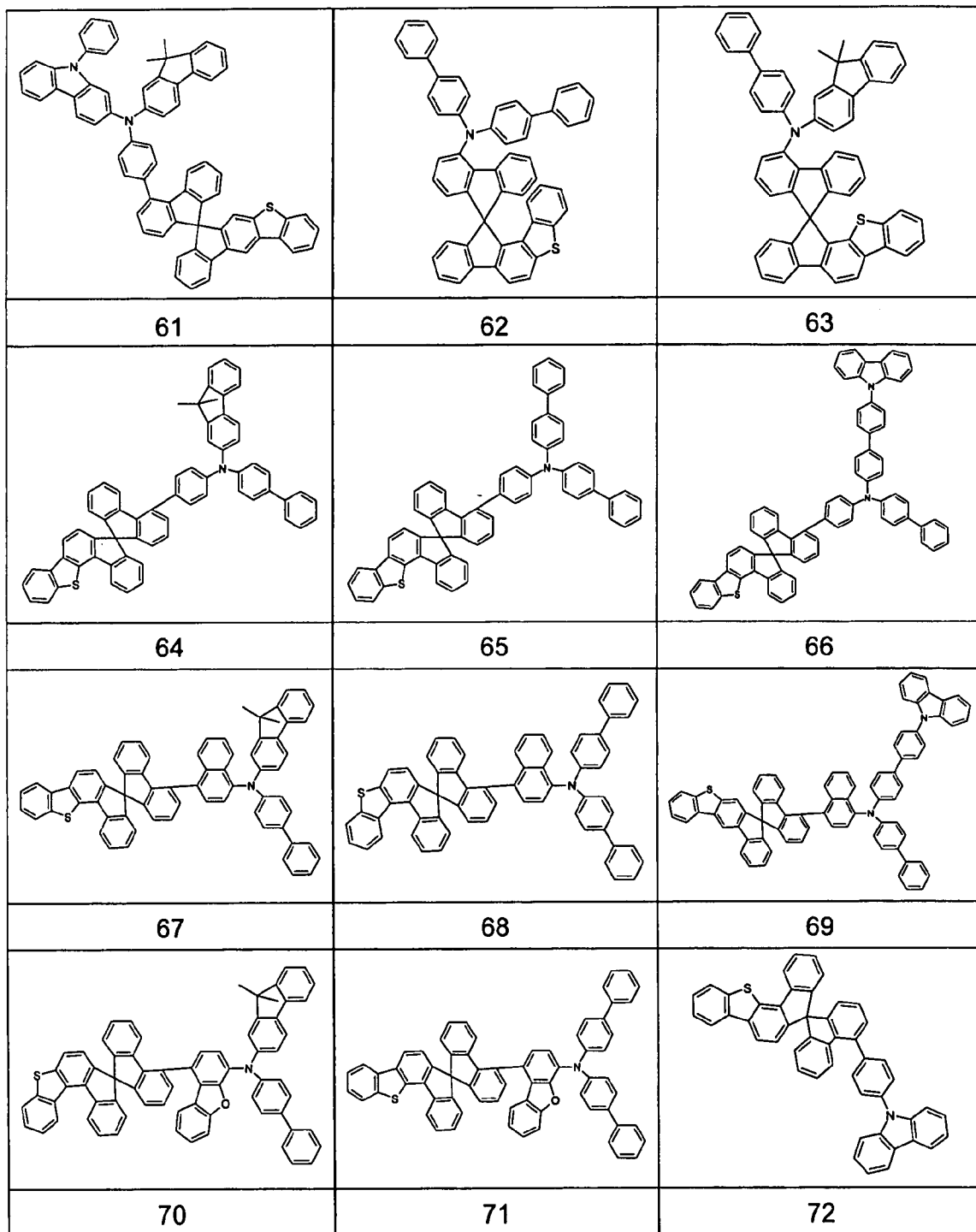


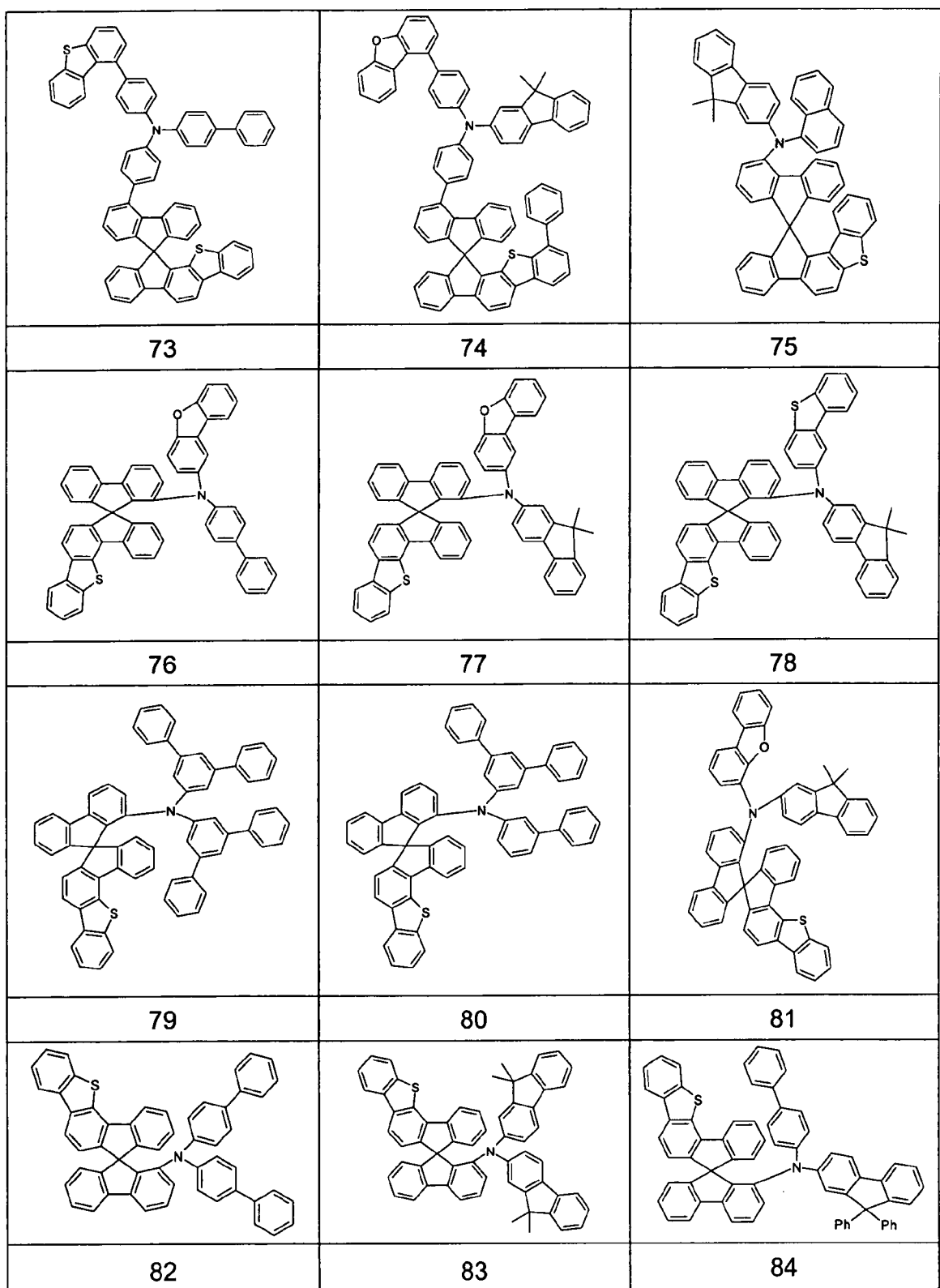


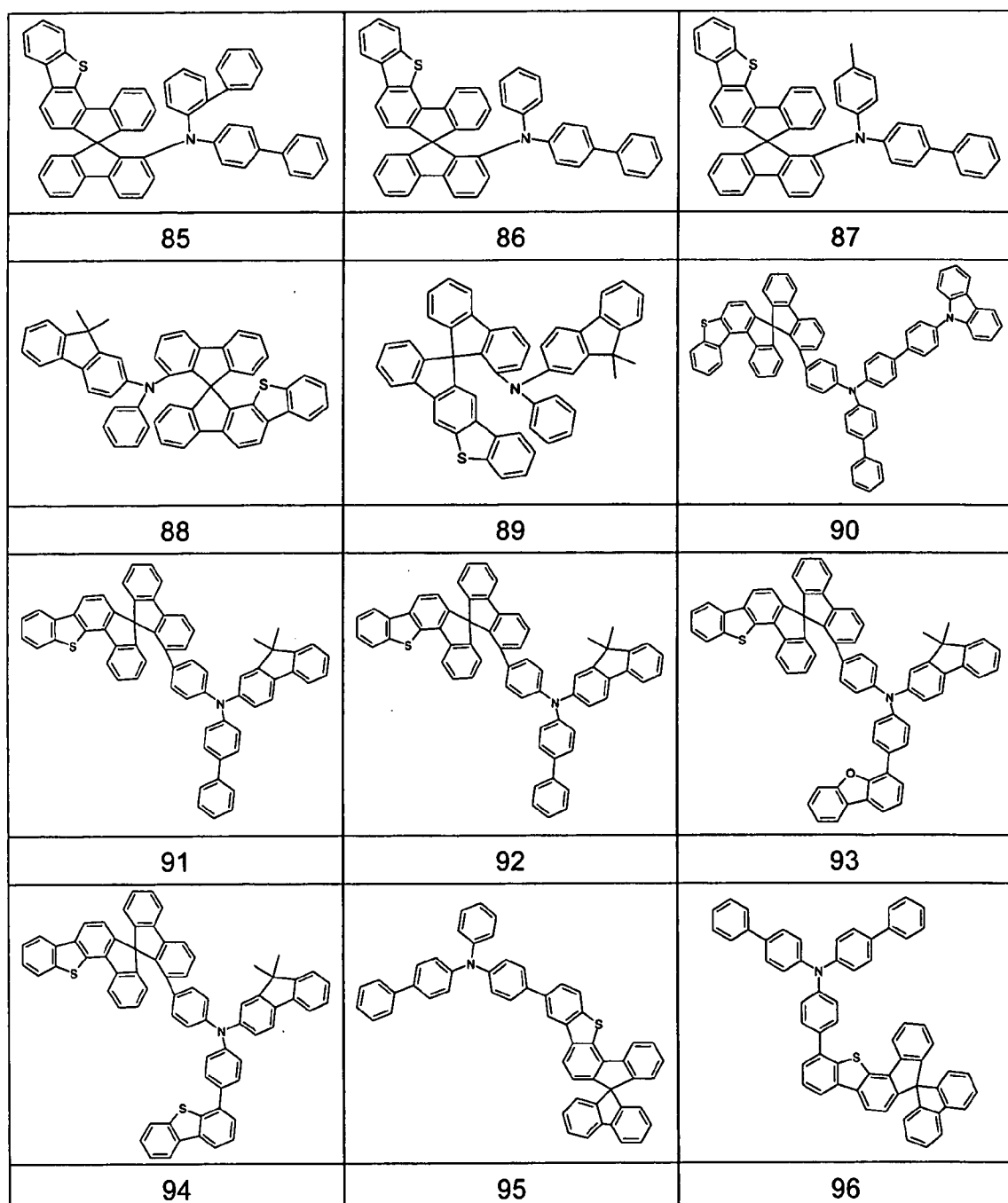
		
<p>28</p>	<p>29</p>	<p>30</p>
		
<p>31</p>	<p>32</p>	<p>33</p>
		
<p>34</p>	<p>35</p>	<p>36</p>

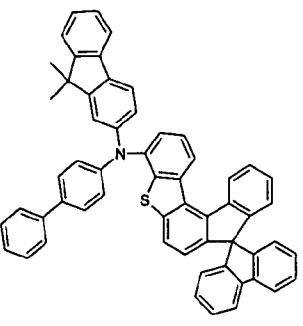
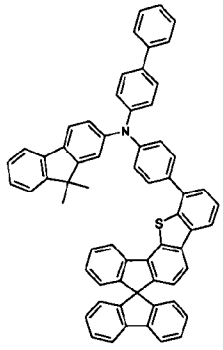
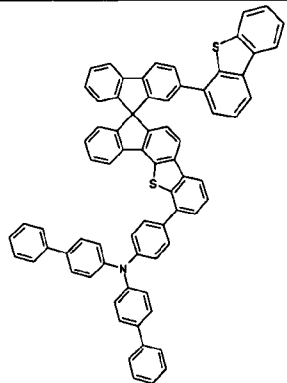
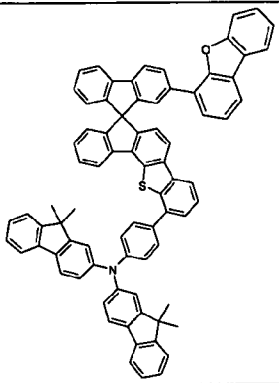
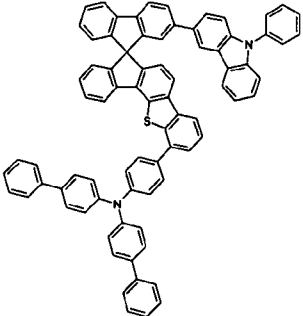
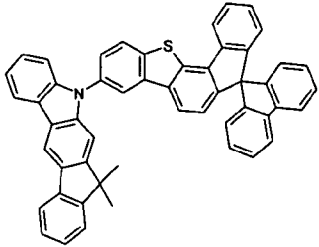
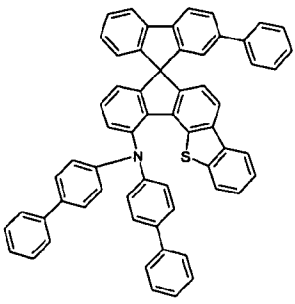
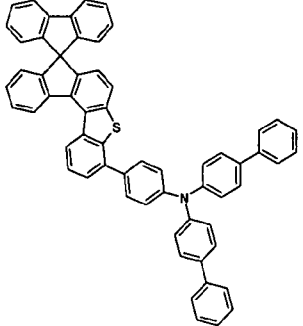
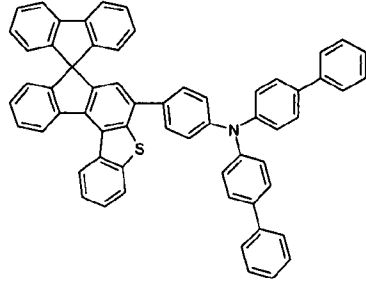
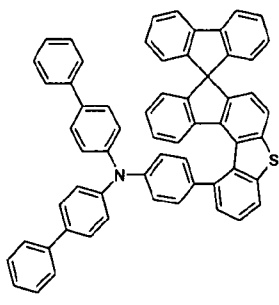
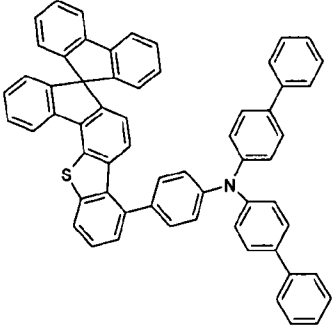
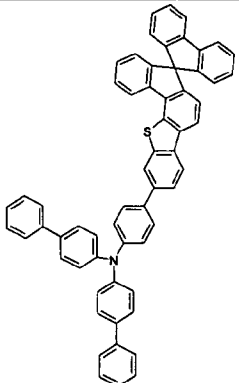


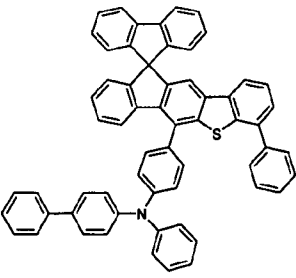
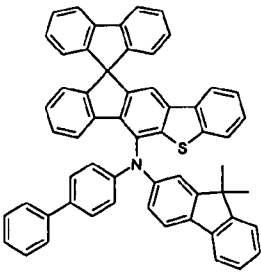
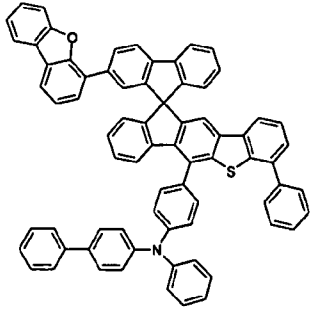
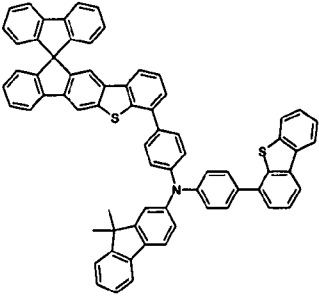
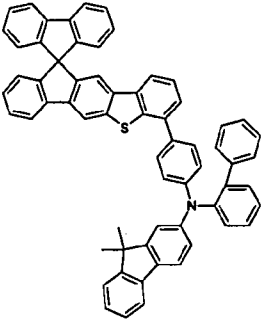
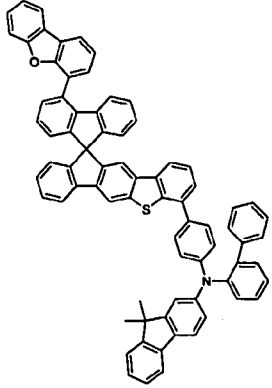
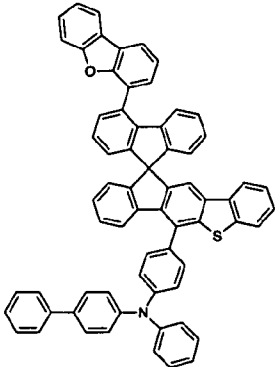
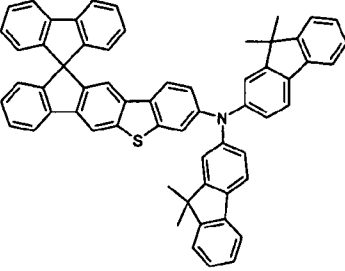
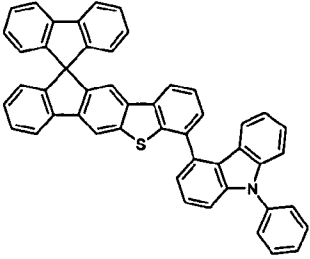
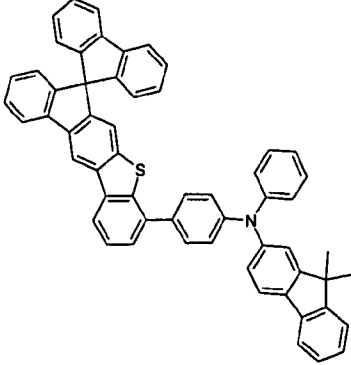
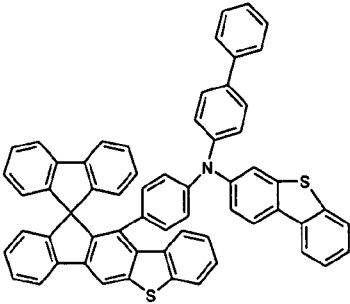
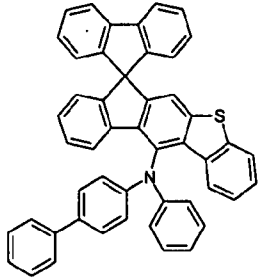
		
<p>49</p>	<p>50</p>	<p>51</p>
		
<p>52</p>	<p>53</p>	<p>54</p>
		
<p>55</p>	<p>56</p>	<p>57</p>
		
<p>58</p>	<p>59</p>	<p>60</p>

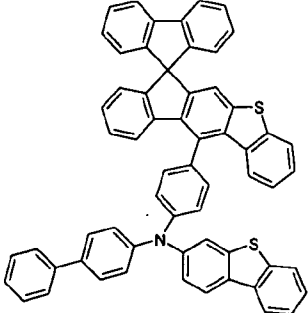
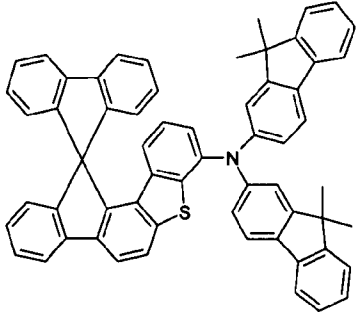
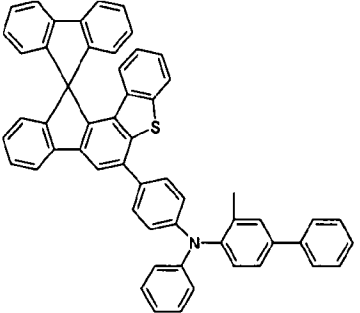
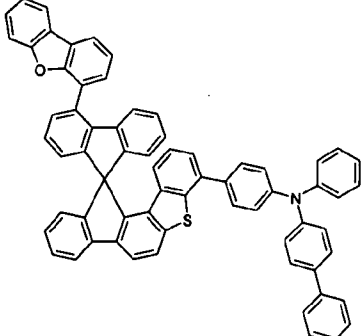
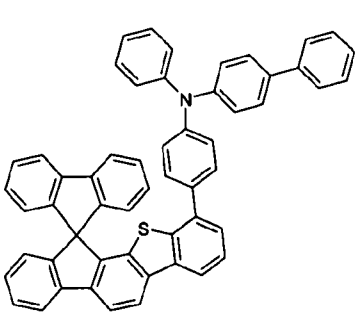
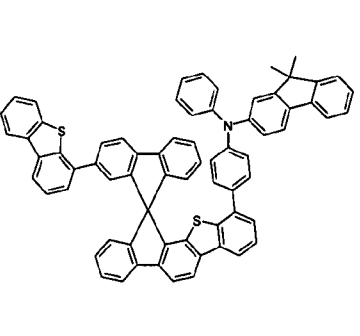
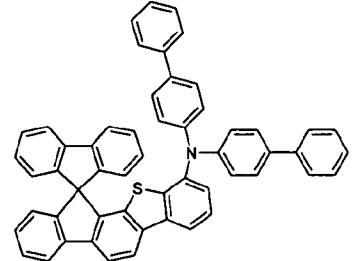






		
97	98	99
		
100	101	102
		
103	104	105
		
106	107	108

		
109	110	111
		
112	113	114
		
115	116	117
		
118	119	120

		
121	122	123
		
124	125	126
		
127		

### 【實施方式】

式 (I) 之化合物的合成可使用先前技術熟知之方法與反應類型 (例如鹵化、有機金屬加成、Buchwald 偶合與 Suzuki 偶合) 進行。

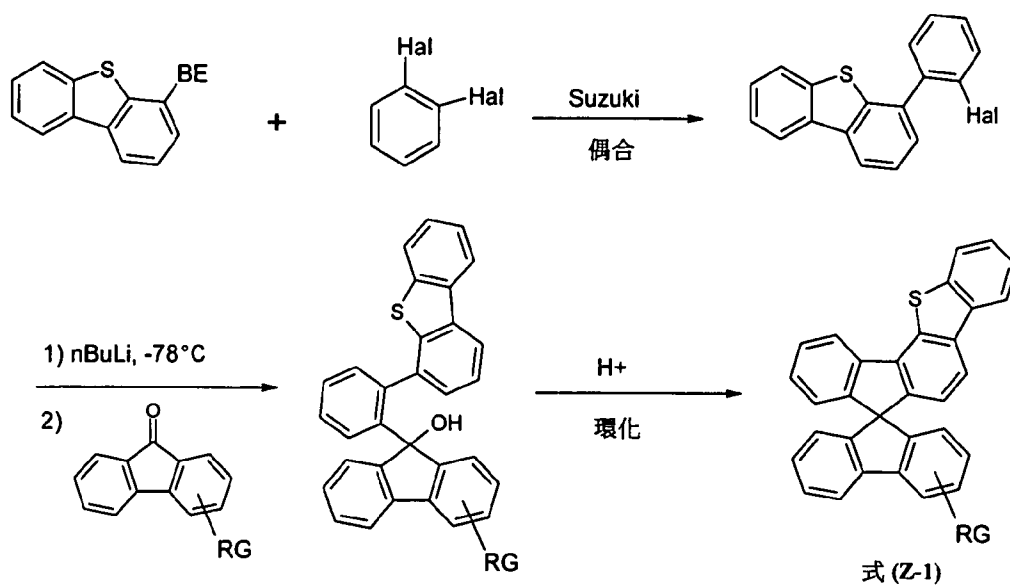
反應圖 1 至 8 顯示用於製備本發明之化合物的可能合成路徑。其對該領域之習知技藝者解釋本發明，而不應該被理解為加以限制。該領域之習知技藝者在其技術共識範圍內將會修改該所示之合成路徑或發展其他路徑，若這樣

似乎更有優勢的話。

在以下所有反應圖中，顯示為未經取代形式之化合物。這並不排除在該方法中存在著任何期望的取代基。

反應圖 1 顯示一種用於式 (Z-1) 之中間物的適當合成法。

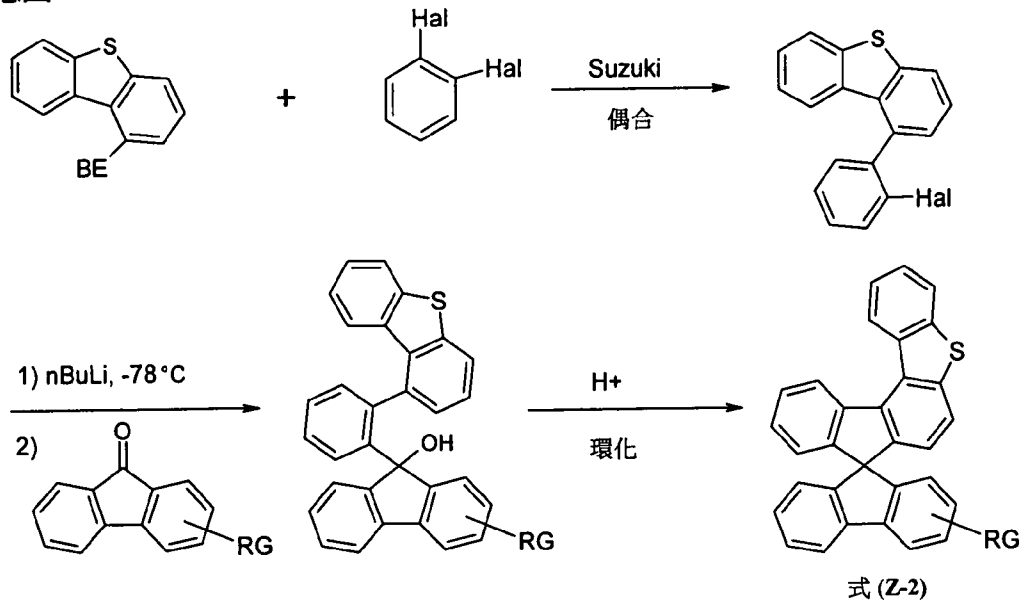
反應圖 1



BE: 硼酸衍生物  
Hal: 鹵素原子  
RG: 反應性基團，較佳為Br

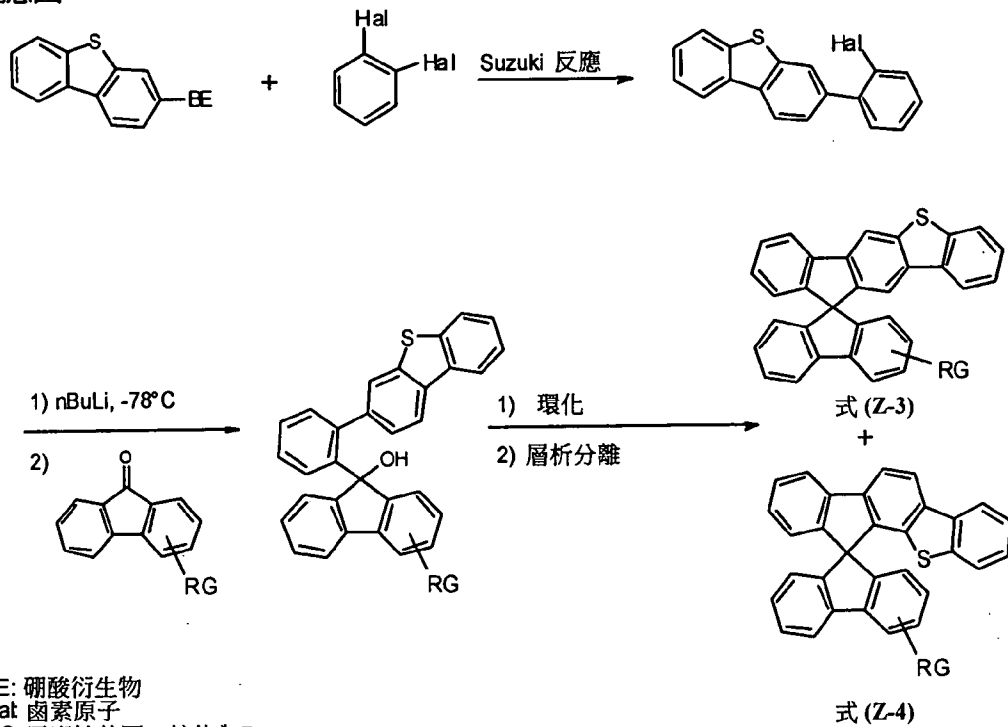
反應圖 2 顯示一種用於式 (Z-2) 之中間物的適當合成法。

反應圖 2



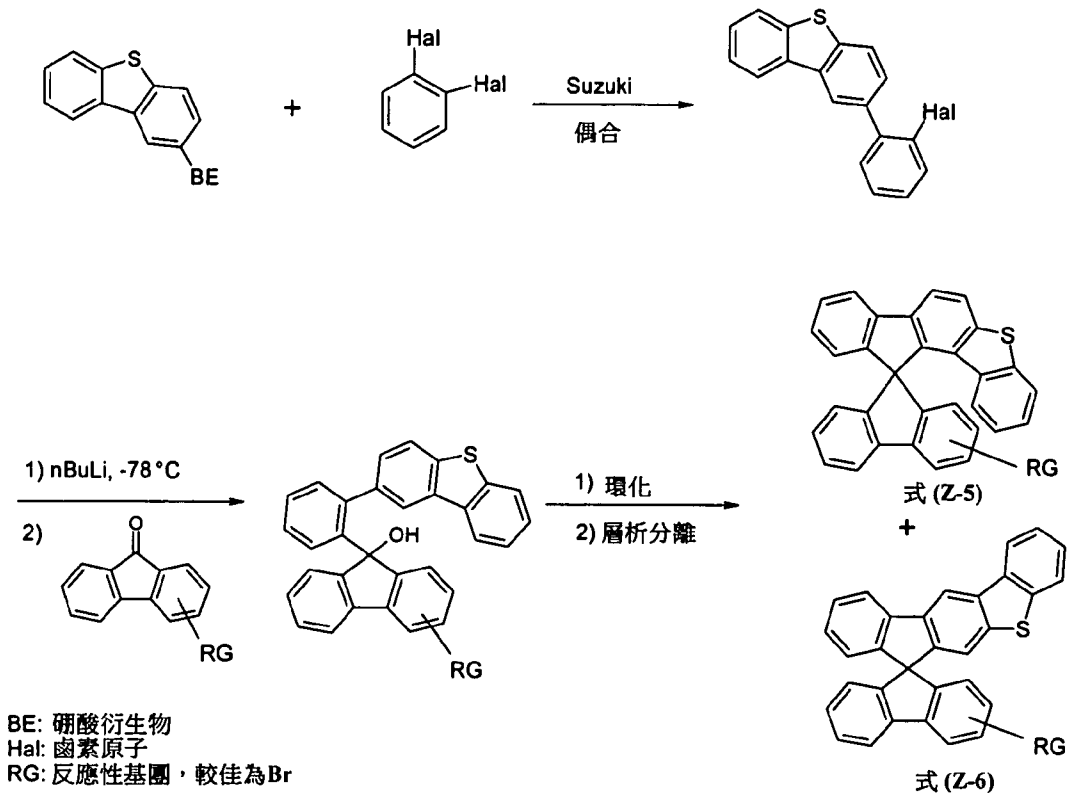
反應圖 3 顯示一種用於式 (Z-3) 與 (Z-4) 之中間物的適當合成法。

反應圖 3



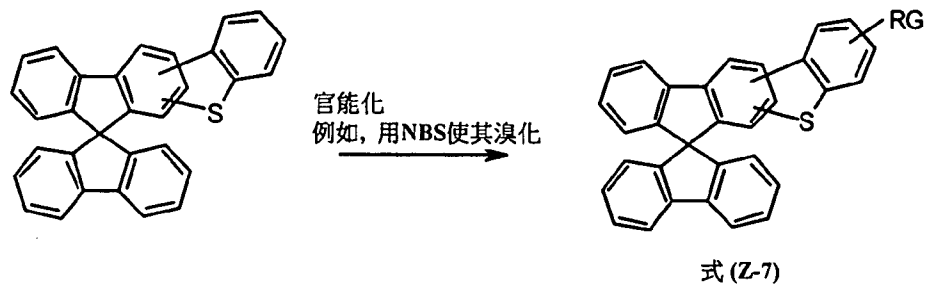
反應圖 4 顯示一種用於式 (Z-5) 與 (Z-6) 之中間物的適當合成法。

反應圖 4



上面所示之合成單元在苯並噻吩單元上可被引進反應性基團 (例如溴), 如下列反應圖 (式 (Z-7)) 所示:

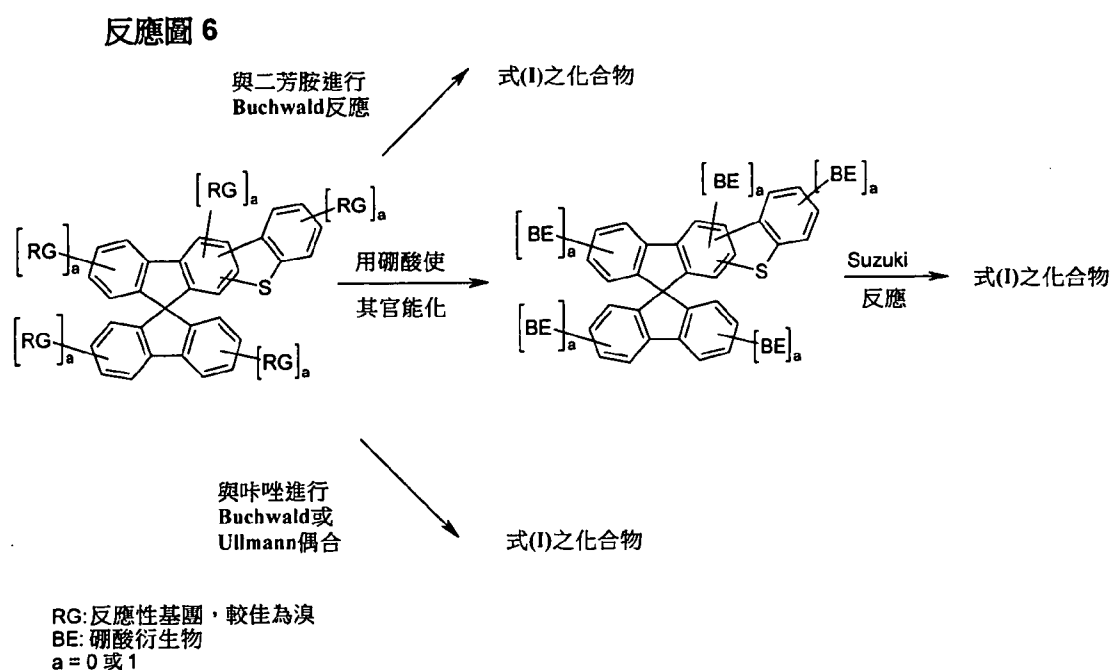
反應圖 5



RG: 反應性基團, 較佳為Br

如上面所示, 被引進反應性基團的式 (Z-1) 至 (Z-

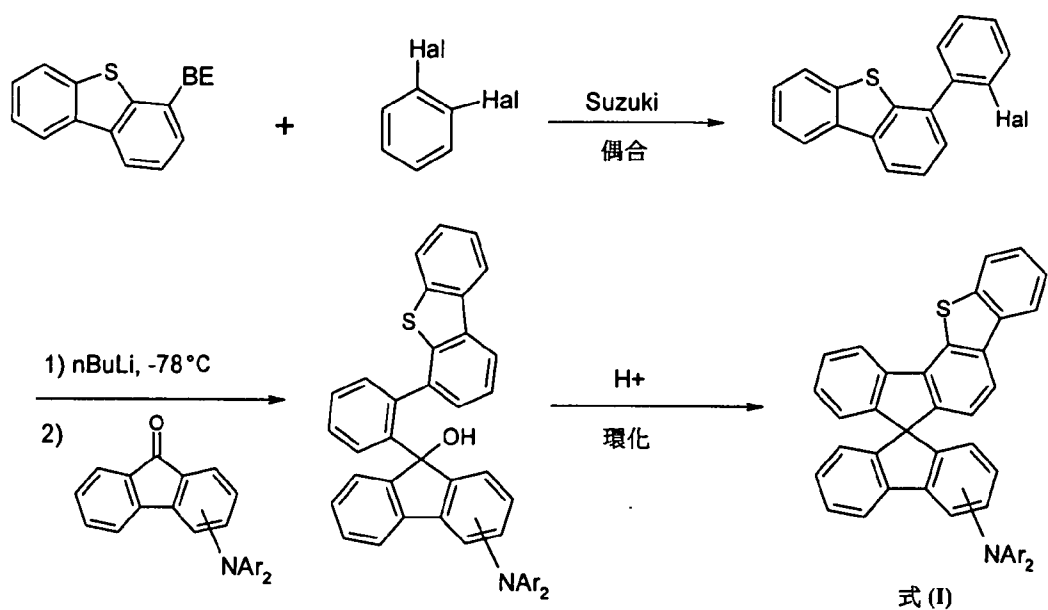
7) 之中間物是可被轉化為式 (I) 之化合物的通用合成單元，如下列反應圖所示：



在反應圖 6 所示之方法（與硼酸進行官能化（圖中間））尤其適合於製備化合物，其中二芳胺或咪唑透過亞芳基或亞雜芳基間隔基鍵結至螺二萸單元。

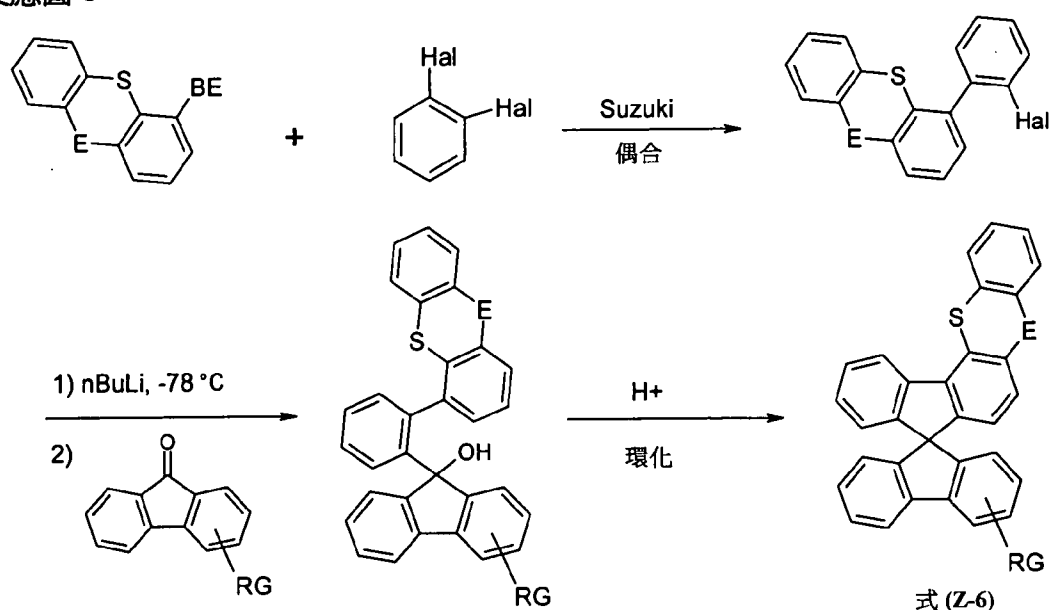
根據一種用於製備本發明之化合物的替代方法（反應圖 7），其步驟類似於反應圖 1 至 4，除了二芳胺基替代反應性 RG 基團存在於該萸酮衍生物中以外。反應圖 7 只顯示類似於反應圖 1 之反應。然而，也可用相同方式修改根據反應圖 2 至 4 的方法（在各種情況下利用將該 RG 基團換成對應二芳胺基之方式）。

反應圖 7



根據修改在反應圖 1 至 4 與 7 中顯示之方法，在合成核心骨架時也可使用類似的化合物（例如噻蒾衍生物）而不用二苯並噻吩衍生物。其實例顯示於反應圖 8 中。同樣地，可使用對應之方式修改反應圖 2 至 5。

反應圖 8



E: O, S, Se, 較佳為 O 或 S  
 BE: 硼酸衍生物  
 Hal: 鹵素原子  
 RG: 反應性基團, 較佳為 Br

可進一步將所得之式 (Z-6) 之化合物 (如反應圖 6 所示) 轉化為最終式 (I) 之化合物。也可使用該噻蔥衍生物以修改根據反應圖 7 之合成法。

本申請案由此提供一種用於製備式 (I) 之化合物的方法，其中

A) 首先使二苯並噻吩基衍生物與帶有該反應性基團之萘酮衍生物反應以製得經反應性基團取代之螺二萘核心骨架，及之後，透過有機金屬偶合反應在該反應性基團的位置引進二芳胺基或吡啶基或經二芳胺基或吡啶基取代之芳基或雜芳基，或

B) 使二苯並噻吩基衍生物與帶有二芳胺基或吡啶基或經二芳胺基或吡啶基取代之芳基或雜芳基之萘酮反應，或

C) 首先使二苯並噻吩基衍生物與萸酮衍生物反應以製得螺二萸核心骨架，然後在萸酮衍生物中導入反應性基團以使官能化，及之後，透過有機金屬偶合反應在該反應性基團的位置引進二芳胺基或咪唑基或經二芳胺基或咪唑基取代之芳基或雜芳基。

該反應性基團較佳為鹵素原子，更佳為 Br。該有機金屬偶合反應較佳為 Buchwald 偶合或 Suzuki 偶合。

上述化合物，尤其是經反應性脫離基（例如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯）取代之化合物，可用作為用於製造對應的寡聚物、樹枝狀聚合物或聚合物之單體。適當反應性脫離基是，例如，溴、碘、氯、硼酸、硼酸酯、胺、具有末端 C-C 雙鍵或 C-C 三鍵之烯基或炔基、氧雜環丙基、氧雜環丁基、進行環化加成（例如 1,3-兩性環化加成）的基團（例如二烯或疊氮化物）、羧酸衍生物、醇與矽烷。

本發明由此進一步提供含有一或多種式 (I) 之化合物的寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其中該鍵結至該聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物之鍵可位於在式 (I) 中被  $R^0$ 、 $R^1$  或  $R^2$  取代之任何期望的位置。根據式 (I) 之化合物的鍵聯，該化合物是該寡聚物或聚合物支鏈之一部分或是主鏈的一部分。在本發明中的寡聚物是指由至少三個單體單元形成之化合物。在本發明中的聚合物是指由至少十個單體單元形成之化合物。本發明之聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物可為共軛、部分共軛、或非共軛的。本發明之寡聚物或聚合物可為直鏈、支鏈或樹枝狀的。在直鏈結構

中，式 (I) 之單元可直接彼此連接，或透過二價基團（例如經取代或未經取代的伸烷基）、雜原子、或二價芳族基或雜芳族基）彼此連接。在支鏈或樹枝狀結構中，例如，三或多個式 (I) 之單元可透過三價或高價基團（例如三價或高價芳族基或雜芳族基）連接以形成支鏈或樹枝狀寡聚物或聚合物。

對在寡聚物、樹枝狀聚合物或聚合物中的式 (I) 之重複單元而言，適用如上述式 (I) 之化合物的重複單元。

對製備該寡聚物或聚合物而言，將本發明之單體均聚合或與另外的單體共聚合。適當及較佳之共聚單體係選自：萸類（例如根據 EP 842208 或 WO 2000/22026）、螺二萸類（例如根據 EP 707020、EP 894107 或 WO 2006/061181）、對伸苯類（例如根據 WO 1992/18552）、咪唑類（例如根據 WO 2004/070772 或 WO 2004/113468）、噻吩類（例如根據 EP 1028136）、二氫萸類（例如根據 WO 2005/014689 或 WO 2007/006383）、順式或反式茛並萸類（例如根據 WO 2004/041901 或 WO 2004/113412）、酮類（例如根據 WO 2005/040302）、萸類（例如根據 WO 2005/104264 或 WO 2007/017066）或複數個以上單元。該聚合物、寡聚物與樹枝狀聚合物典型上還含有另外的單元，例如發光（螢光或磷光）單元，例如乙烯基三芳胺類（例如根據 WO 2007/068325）或磷光金屬複合物類（例如根據 WO 2006/003000），與/或電荷傳輸單元，尤其是

以三芳胺類為基礎的單元。

本發明之聚合物或寡聚物一般是利用將一或多種單體類型聚合所製得，其中至少一種單體形成在該聚合物中的式 (I) 之重複單元。適當聚合反應為該領域之習知技藝者所熟知且於文獻中描述。特別適當且較佳的生成 C-C 或 C-N 鍵之聚合反應是 SUZUKI 聚合、YAMAMOTO 聚合、STILLE 聚合與 HARTWIG-BUCHWALD 聚合。

如何利用這些方法進行聚合反應與如何可接著從反應介質分離出該聚合物及純化為該領域之習知技藝者所熟知且其詳細說明參見，例如，WO 2003/048225、WO 2004/037887 和 WO 2004/037887 文獻。

對利用，例如，旋轉塗覆法或印刷法自液相施加本發明之化合物而言，需要本發明之化合物的調和物。這些調和物可為，例如，溶液、分散體或乳液。為此目的，較佳地可使用二或多種溶劑之混合物。適當且較佳的溶劑是，例如，甲苯、苯甲醚、鄰、間或對二甲苯、苯甲酸甲酯、對稱三甲苯、四氫萘、鄰二甲氧苯、THF、甲基 THF、THP、氯苯、二噁烷、苯氧基甲苯（尤其是 3-苯氧基甲苯）、(-)-荳酮、1,2,3,5-四甲苯、1,2,4,5-四甲苯、1-甲基萘、2-甲基苯並噻唑、2-苯氧基乙醇、2-吡咯酮、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、3,4-二甲基苯甲醚、3,5-二甲基苯甲醚、苯乙酮、 $\alpha$ -萸品醇、苯並噻唑、苯甲酸丁酯、異丙苯、環己醇、環己酮、環己苯、十氫萘、十二烷基苯、苯甲酸乙酯、二氫萘、苯甲酸甲酯、NMP、對異丙基甲

苯、苯乙醚、1,4-二異丙苯、二苄醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇二丁醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇一丁醚、三丙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、2-異丙基萘、戊苯、己苯、庚苯、辛苯、1,1-雙(3,4-二甲苯基)乙烷或以上溶劑之混合物。

本發明由此進一步提供一種調和物(尤其是溶液、分散體或乳液)，其包含至少一種式(I)之化合物或至少一種含有至少一種式(I)之單元的聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物，及至少一種溶劑(較佳為有機溶劑)。製備這樣的溶劑之方式為該領域之習知技藝者所熟知且在，例如，WO 2002/072714、WO 2003/019694 及其中所引用的文獻中描述。

本發明之化合物適用於電子裝置，尤其是有機發光裝置(OLED)。視取代基而定，將本發明之化合物用於不同功能與層中。

本發明由此進一步提供式(I)之化合物於電子裝置的用途。此電子裝置較佳地選自由下列所組成的群組：有機積體電路(OIC)、有機場效電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光電晶體(OLET)、有機太陽能電池(OSC)、有機光學偵測器、有機感光器、有機場淬熄裝置(OFQD)、有機發光電化學電池(OLEC)、有機雷射二極體(O-laser)與較佳之有機發光裝置(OLED)。

本發明進一步提供，如上所述，包含至少一種式

(I) 之化合物的電子裝置。此電子裝置較佳地選自上述裝置。

更佳的是包含陽極、陰極與至少一個發光層之有機發光裝置 (OLED)，其中至少一個有機層 (其可能是發光層、電洞傳輸層或另一層) 包含至少一種式 (I) 之化合物。

除了該陰極、陽極與發光層外，該有機發光裝置還可包含另外的層。這些另外的層選自，例如在各種情況下，一或多個電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子注入層、電子阻擋層、激子阻擋層、中間層、電荷產生層 (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*)、與/或有機或無機 P/N 界面。

該包含式 (I) 之化合物的有機發光裝置之疊層順序較佳為如下：

陽極-電洞注入層-電洞傳輸層-隨意地另外的電洞傳輸層-隨意的電子阻擋層-發光層-隨意的電洞阻擋層-電子傳輸層-電子注入層-陰極。此外，還可有另外的層存在於該 OLED 中。

本發明之有機發光裝置可含有二或多個發光層。更佳地，在這種情況下，這些發光層具有幾個在 380 nm 至 750 nm 之間的總最大發射峰，以使得總結果是發白光；

換言之，將各式各樣可發出螢光或磷光及發出藍、綠、黃、橙或紅光的發光化合物用於該發光層中。尤其佳為三層系統，即具有三個發光層的系統，其中該三層顯示藍、綠與橙或紅光（基礎構造，參見，例如 WO 2005/011013）。本發明之化合物較佳地存在於電洞傳輸層、電洞注入層或電子阻擋層中。

根據本發明，較佳為將式（I）之化合物用於包含一或多種磷光發光化合物的電子裝置時。在這種情況下，式（I）之化合物可存在於不同層中，較佳地存在於電洞傳輸層、電子阻擋層、電洞注入層或發光層中。

術語「磷光發光化合物」典型上包含透過自旋禁止躍遷，例如從激發三重態或具有較高自旋量子數的狀態（例如五重態）躍遷，而發光之化合物。

適當的磷光發光化合物（=三重態發光體）尤其是在適度被激發時發光（較佳為可見光）之化合物，且亦含有至少一種原子序大於 20，較佳為大於 38 及少於 84，更佳為大於 56 及少於 80 的原子。較佳地使用含有下列元素之化合物作為磷光發光化合物：銅、鋁、鎢、銻、釷、鐵、銻、銻、鈹、鉑、銀、金或鎘，尤其是含有銻、鉑或銅的化合物。在本發明中，所有發光銻、鉑或銅複合物被認為是磷光發光化合物。

上述發光化合物實例可在下列申請案中找到：WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、

WO 05/019373 與 US 2005/0258742。通常，所有根據前述技術之磷光 OLED 使用的及該領域之習知技藝者熟知的磷光複合物皆適合。該領域之習知技藝者在沒有運用創新技能的情況下也可將另外的磷光複合物與式 (I) 之化合物一起用於有機發光裝置中。另外的實例在下表中列舉。

根據本發明也可將式 (I) 之化合物用於包含一或多種螢光發光化合物的電子裝置中。

在本發明之一個較佳實施方式中，將式 (I) 之化合物用作電洞傳輸材料。在該情況下，式 (I) 之化合物較佳地存在於電洞傳輸層、電子阻擋層或電洞注入層中。

根據本申請案之電洞傳輸層是在陽極與發光層之間的具有電洞傳輸功能之層。

在本申請案中電洞注入層與電子阻擋層被認為是電洞傳輸層之明確實施方式。在陽極與發光層之間有複數個電洞傳輸層情況下，電洞注入層是直接貼近該陽極或只被該陽極之單一塗層所隔開的電洞傳輸層。在陽極與發光層之間有複數個電洞傳輸層情況下，電子阻擋層是直接貼近在該陽極側上的發光層之電洞傳輸層。

若將式 (I) 之化合物用作為在電洞傳輸層、電洞注入層或電子阻擋層中的電洞傳輸材料，則可將式 (I) 之化合物可以純材料（即 100%）形式用於電洞傳輸層中，或可和一或多種另外的化合物併用。在一個較佳實施方式中，含有式 (I) 之化合物的有機層另外含有一或多種 P 型摻雜劑。根據本發明使用之 P 型摻雜劑較佳為能夠將在

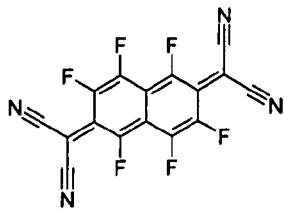
該混合物中的一或多種其他化合物氧化的有機電子受體化合物。

P 型摻雜劑之特較佳實施方式是下列所揭示之化合物：WO 2011/073149、EP 1968131、EP 2276085、EP 2213662、EP 1722602、EP 2045848、DE 102007031220、US 8044390、US 8057712、WO 2009/003455、WO 2010/094378、WO 2011/120709、US 2010/0096600、WO 2012/095143 與 DE 102012209523。

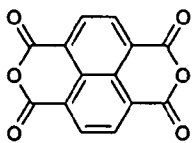
特佳之 P 型摻雜劑是醌二甲烷化合物類、氮雜蒽並萘二酮類、吡喃類、氮雜聯伸三苯類、 $I_2$ 、金屬鹵化物類（較佳為過渡金屬鹵化物類）、金屬氧化物類（較佳為含有至少一種過渡金屬或第 3 主族之金屬的金屬氧化物類）、與過渡金屬複合物類（較佳為 Cu、Co、Ni、Pd 與 Pt 和含有至少一個氧原子作為結合位置的配位基之複合物）。更佳為作為摻雜劑的過渡金屬氧化物，較佳為銻、鉬與鎢之氧化物，更佳為  $Re_2O_7$ 、 $MoO_3$ 、 $WO_3$  與  $ReO_3$ 。

該 P 型摻雜劑較佳地實質均勻地分布於該 P 型摻雜層中。這可利用，例如，將該 P 型摻雜劑與電洞傳輸材料基質共蒸鍍而達成。

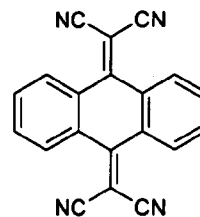
較佳之 P 型摻雜劑尤其是下列化合物：



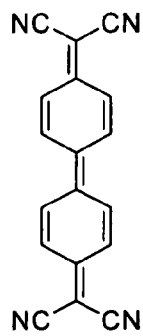
(D-1)



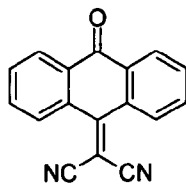
(D-2)



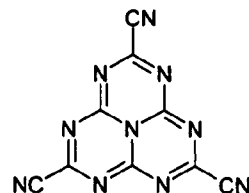
(D-3)



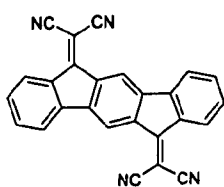
(D-4)



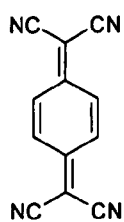
(D-5)



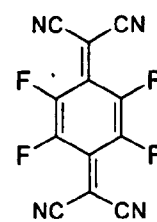
(D-6)



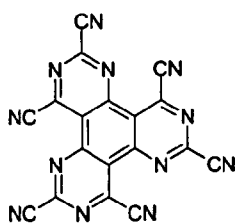
(D-7)



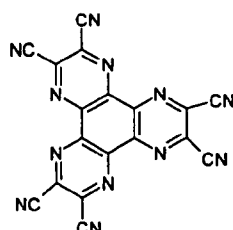
(D-8)



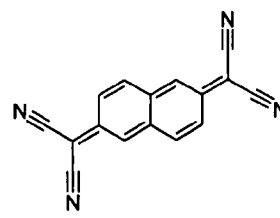
(D-9)



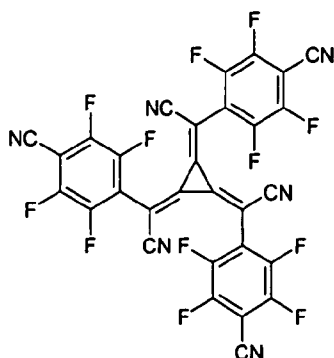
(D-10)



(D-11)



(D-12)



(D-13)

在本發明之一個進一步較佳實施方式中，將式 (I) 之化合物與六氫雜聯伸三苯衍生物一起用作為電洞傳輸材料，如 US 2007/0092755 中所述。此處特佳為將該六氫雜聯伸三苯衍生物用於一個別層中。

在本發明之另一個實施方式中，將式 (I) 之化合物用於發光層中和一或多種發光化合物（較佳為磷光發光化合物）一起作為基質材料。

在這種情況下，在該發光層中的基質材料比例對螢光發光層而言是在 50.0 體積%至 99.9 體積%之間，較佳地在 80.0 體積%至 99.5 體積%之間，更佳地在 92.0 體積%至 99.5 體積%之間，及對磷光發光層而言是在 85.0 體積%至 97.0 體積%之間。

對應地，該發光化合物比例對螢光發光層而言是在 0.1 體積%至 50.0 體積%之間，較佳地在 0.5 體積%至 20.0 體積%之間，更佳地在 0.5 體積%至 8.0 體積%之間，及對磷光發光層而言是在 3.0 體積%至 15.0 體積%之間。

有機發光裝置之發光層還可包括含有數種基質材料（混合基質系統）與/或數種發光化合物的系統。在這種情況下，該發光化合物一般是在該系統中佔較小比例之化合物，而該基質材料是在該系統中佔較大比例的化合物。在個別情況下，然而，在該系統中的單一基質材料比例可少於單一發光化合物比例。

較佳地，將式 (I) 之化合物用作為混合基質系統的成分。該混合基質系統較佳地包含二或三種不同基質材

料，更佳地二種不同基質材料。較佳地，在這種情況下，該二種基質材料中的一者是具有電洞傳輸性質之基質材料，而另一者是具有電子傳輸性質的基質材料。式 (I) 之化合物較佳為該具有電洞傳輸性質的基質材料。然而，也可將該混合基質成分之期望電子傳輸性質與電洞傳輸性質大部分地或完全地合併於單一混合基質成分中，在這種情況下，該另外的混合基質成分實現其他功能。該二種不同基質材料可以 1:50 至 1:1，較佳為 1:20 至 1:1，更佳為 1:10 至 1:1，最佳為 1:4 至 1:1 的比例存在。較佳地將混合基質系統用於磷光有機發光裝置中。關於混合基質系統之更詳細的資訊之一個來源是申請案 WO 2010/108579。

該混合基質系統可包含一或多種發光化合物，較佳地一或多種磷光發光化合物。通常，較佳地將混合基質系統用於磷光有機發光裝置中。

可和本發明之化合物一起用作為混合基質系統的基質成分之特別適當的基質材料係選自下列所指明之用於磷光發光化合物的較佳基質材料或用於螢光發光化合物之較佳基質材料，其乃根據用於該混合基質系統中的發光化合物類型而定。

用於混合基質系統中的較佳磷光發光化合物與一般較佳磷光發光材料所詳細說明的相同。

在該電子裝置中的不同功能材料之較佳實施方式在下文中被列舉。

較佳磷光發光化合物在上面已經有提過。

較佳螢光發光化合物係選自芳胺類。在本發明中的芳胺或芳香族胺是指含有三個直接鍵結至氮之經取代或未經取代的芳香族或雜芳香族環系統之化合物。較佳地，這些芳香族或雜芳香族環系統中至少一者是稠環系統，更佳地具有至少 14 個芳香族環原子。較佳螢光發光化合物實例是芳香族蔥胺類、芳香族蔥二胺類、芳香族芘胺類、芳香族芘二胺類、芳香族蒽胺類或芳香族蒽二胺類。芳香族蔥胺是指一個二芳胺基直接鍵結至蔥基（較佳地在 9 位置）的化合物。芳香族蔥二胺是指兩個二芳胺基直接鍵結至蔥基（較佳地在 9、10 位置）的化合物。芳香族芘胺類、芘二胺類、蒽胺類與蒽二胺類之定義類似，其中在該芘中的二芳胺基較佳地鍵結於 1 位置或 1、6 位置。進一步較佳的發光化合物是茛並萘胺類或茛並萘二胺類（例如根據 WO 2006/108497 或 WO 2006/122630），苯並茛並萘胺類或苯並茛並萘二胺類（例如根據 WO 2008/006449），與二苯並茛並萘胺類或二苯並茛並萘二胺類（例如根據 WO 2007/140847），及在 WO 2010/012328 中揭示的具有稠合芳基之茛並萘衍生物類。同樣較佳為在 WO 2012/048780 與 WO 2013/185871 中揭示的芘芳胺類。同樣較佳為在 WO 2014/037077 中揭示的苯並茛並萘胺類，在 WO 2014/106522 中揭示的苯並萘胺類，及在 WO 2014/111269 中揭示的苯並茛並萘胺類。

可用的基質材料（較佳地對螢光發光化合物而言）包括各種物質種類的材料。較佳基質材料係選自下列種類：

寡伸芳基類（例如根據 EP 676461 之 2,2',7,7'-四苯基螺二萘或二萘蔥），尤其是含有稠合芳香族基的寡伸芳基類、寡伸芳基伸乙烯類（例如根據 EP 676461 之 DPVBi 或螺 DPVBi）、多足金屬複合物類（例如根據 WO 2004/081017）、電洞傳導化合物類（例如根據 WO 2004/058911）、電子傳導化合物類，尤其是酮類、氧化磷類、亞碲類等（例如根據 WO 2005/084081 與 WO 2005/084082）、限制構形異構物類（例如根據 WO 2006/048268）、硼酸衍生物類（例如根據 WO 2006/117052）或苯並蔥類（例如根據 WO 2008/145239）。特佳基質材料係選自下列種類：寡伸芳基類（包含萘、蔥、苯並蔥與/或芘或以上化合物之限制構形異構物類）、寡伸芳基伸乙烯類、酮類、氧化磷類與亞碲類。非常特佳基質材料係選自下列種類：寡伸芳基類（包含蔥、苯並蔥、苯並菲與/或芘或以上化合物之限制構形異構物類）。在本發明中的寡伸芳基是指有至少三個芳基或伸芳基彼此鍵結之化合物。進一步較佳為在下列文獻中揭示的蔥衍生物：WO 2006/097208、WO 2006/131192、WO 2007/065550、WO 2007/110129、WO 2007/065678、WO 2008/145239、WO 2009/100925、WO 2011/054442 與 EP 1553154，及在 EP 1749809、EP 1905754 與 US 2012/0187826 中揭示的芘化合物。

較佳之用於磷光發光化合物的基質材料（除了式（I）之化合物外）是芳香族酮類、芳香族氧化磷類、或

芳香族亞砷類或砷類（例如根據 WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627 或 WO 2010/006680）、三芳胺類、咪唑衍生物類（例如 CBP（N,N-雙咪唑聯苯基）或在 WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 或 WO 2008/086851 中揭示的咪唑衍生物類）、吡啶並咪唑衍生物類（例如根據 WO 2007/063754 或 WO 2008/056746）、茚並咪唑衍生物類（例如根據 WO 2010/136109、WO 2011/000455 或 WO 2013/041176）、吡咪唑衍生物類（例如根據 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160）、雙極性基質材料類（例如根據 WO 2007/137725）、鹽溶液類（例如根據 WO 2005/111172）、氮硼雜環戊烯類或硼酸酯類（例如根據 WO 2006/117052）、三吡啶類（例如根據 WO 2010/015306、WO 2007/063754 或 WO 2008/056746）、鋅複合物類（例如根據 EP 652273 或 WO 2009/062578）、二氮矽雜環戊烯或四氮矽雜環戊烯衍生物類（例如根據 WO 2010/054729）、二氮磷雜環戊烯衍生物類（例如根據 WO 2010/054730）、橋聯咪唑衍生物類（例如根據 US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、WO 2011/088877 或 WO 2012/143080）、聯伸三苯衍生物類（例如根據 WO 2012/048781）、或內醯胺類（例如根據 WO 2011/116865 或 WO 2011/137951）。

可用於本發明之電子裝置的電洞注入層或電洞傳輸層或電子阻擋層、或可用於電子傳輸層中之適當的電荷傳輸

材料（除了式（I）之化合物外）是，例如，在 Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107（4），953-1010 中揭示的化合物，或用於根據先前技術之這些層中的其他材料。

較佳地，本發明之 OLED 包含二或多個不同電洞傳輸層。此處可將式（I）之化合物用於一或多個或全部的該電洞傳輸層中。根據一個較佳實施方式，將式（I）之化合物用於正好一個電洞傳輸層中，而將其他化合物（較佳為芳香族胺化合物）用於另外的電洞傳輸層中。

用於電子傳輸層的材料可為根據先前技術使用之作為在電子傳輸層中的電子傳輸材料之任何材料。尤其適當為鋁複合物類（例如 Alq<sub>3</sub>）、銦複合物類（例如 Zrq<sub>4</sub>）、鋰複合物類（例如 Liq）、苯並咪唑衍生物類、三吡啶衍生物類、嘧啶衍生物類、吡啶衍生物類、吡嗪衍生物類、喹啉衍生物類、喹啉衍生物類、喹啉二唑衍生物類、芳香族酮類、內醯胺類、硼烷類、二氫磷雜環戊烯衍生物類、與氧化磷衍生物類。另外的適當材料是在 JP 2000/053957、WO 2003/060956、WO 2004/028217、WO 2004/080975 與 WO 2010/072300 中揭示的上述化合物之衍生物。

該電子裝置之較佳的陰極是低功函數金屬、由各種金屬組成之金屬合金或多層結構體，例如：鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或類鏷元素（例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm 等）。更加適當的是由鹼金屬或鹼土金屬與銀組成之合金，例如由鎂與銀組成的合金。在多層結構體情況，除了所提到之金屬外，還可使用較高功函數金屬

(例如 Ag 或 Al)，在此情況下通常使用，例如，金屬組合 (例如 Ca/Ag、Mg/Ag 或 Ba/Ag)。較佳地，還可在金屬陰極與有機半導體之間插入具有高介電常數的材料之薄中間層。為此目的，可用的材料實例是鹼金屬或鹼土金屬氟化物，還有對應的氧化物或碳酸鹽 (例如 LiF、Li<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF、CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等)。為此目的，還可使用喹啉酸鋰 (LiQ)。此層之層厚較佳為介於 0.5 與 5 nm 之間。

適當的陽極是高功函數材料。較佳地，該陽極具有大於 4.5 eV 的功函數 (相對於真空)。首先，具有高氧化還原電位之金屬 (例如 Ag、Pt 或 Au) 適合於此目的。其次，較佳地還有金屬 / 金屬氧化物電極 (例如 Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>)。對某些應用而言，電極中至少一者必須是透明或部分透明的，以能夠照射有機材料 (例如有機太陽能電池) 或能夠發光 (OLED、O-LASER)。此處較佳之陽極材料是導電性混合型金屬氧化物。特佳為銦錫氧化物 (ITO) 或銦鋅氧化物 (IZO)。更佳為導電性經摻雜的有機材料，尤其是導電性經摻雜之聚合物。此外，該陽極還可由二或多層組成，例如由 ITO 內層和金屬氧化物 (較佳為氧化鎢、氧化鋁或氧化鈮) 外層組成。

將該裝置適當地組構 (根據施加法)、接觸連接及最後密封，以排除水與空氣的損害影響。

在一較佳實施方式中，該電子裝置之特徵是利用昇華法塗覆一或多個層。在這種情況下，在少於 10<sup>-5</sup> mbar，

較佳地少於  $10^{-6}$  mbar 的初壓力下在真空昇華系統中利用氣相沉積法施加該材料。在這種情況下，然而，初壓力還可能更低，例如少於  $10^{-7}$  mbar。

同樣較佳為一種電子裝置，其中利用 OVPD（有機氣相沉積法）或利用載體氣體昇華法塗覆一或多個層。在這種情況下，在  $10^{-5}$  mbar 至 1 bar 之間的壓力下施加該材料。此方法的一個特殊情況是 OVJP（有機蒸氣噴射印刷法），其中利用噴嘴直接施加該材料從而結構化（例如 M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301）。

另外較佳為一種電子裝置，其中利用下列方法自溶液產生一或多個層：例如旋塗法、或任何印刷法（例如網版印刷法、快乾印刷法、噴嘴印刷法或平版印刷法），但更佳為 LITI（光誘致熱成像法、熱轉移印刷法）或噴墨印刷法。為此目的，需要可溶性式（I）之化合物。將該化合物適當地取代可實現高溶解性。

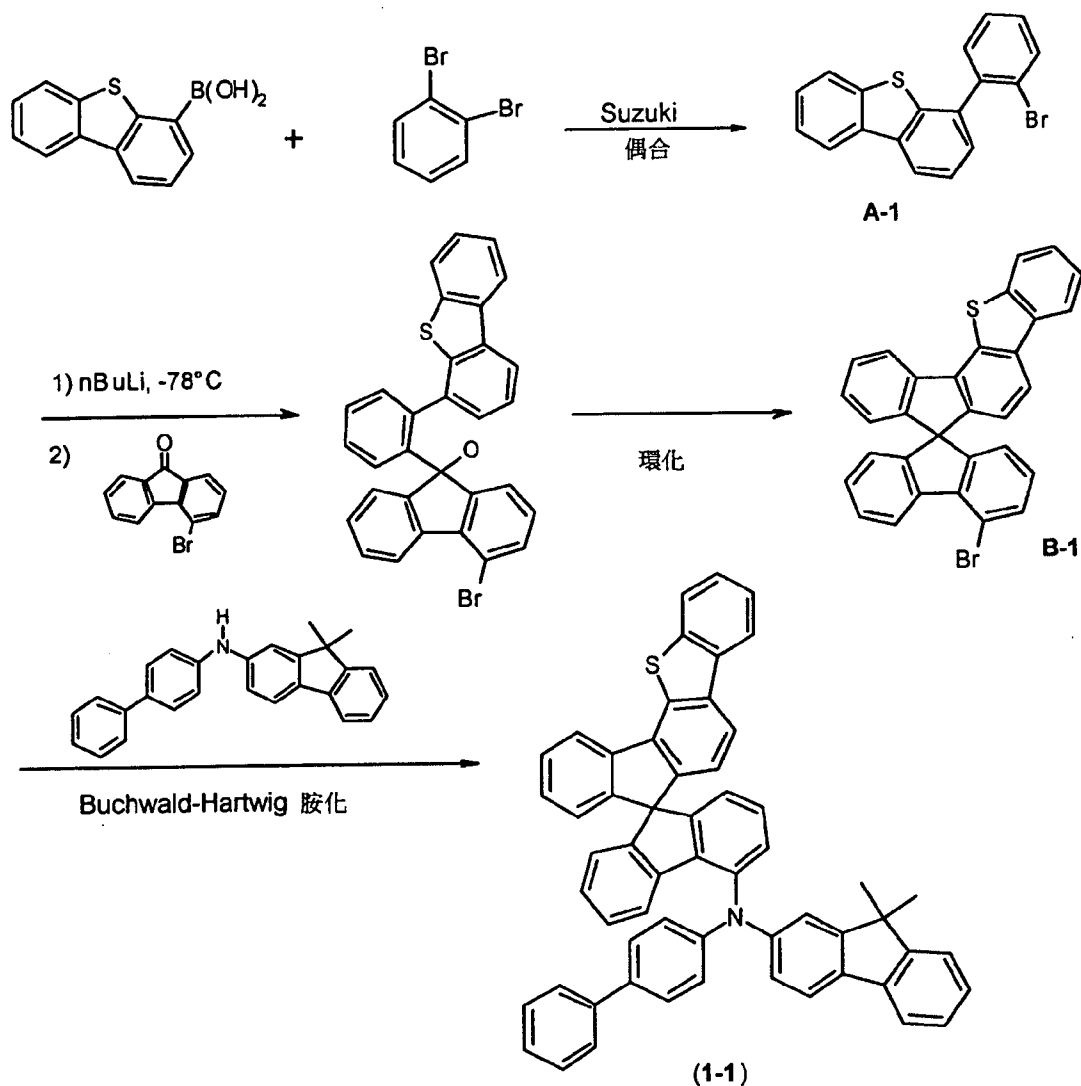
進一步較佳為利用自溶液施加一或多個層及利用昇華法施加一或多個層來產生本發明之電子裝置。

根據本發明，可將包含一或多種式（I）之化合物的電子裝置用於顯示器中，在照明應用中作為光源和在醫藥與/或化妝應用（例如光療法）中作為光源。

## 〔實施例〕

### A) 合成實施例

#### 實施例 1：化合物（1-1）至（1-14）合成法

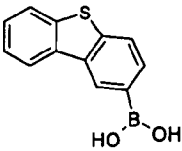
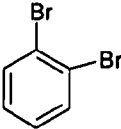
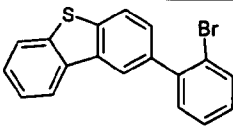
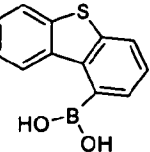
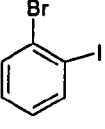
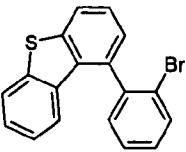
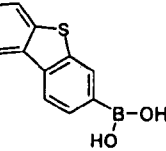
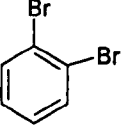
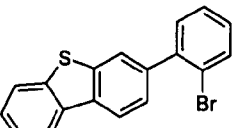
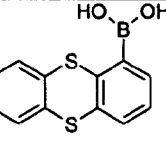
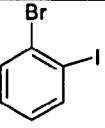
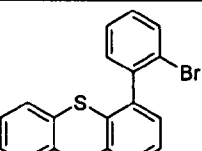
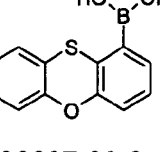
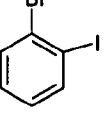
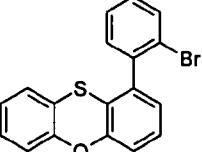


#### 4- (2-溴苯基) 二苯並噻吩 A-1 合成法

將二苯並噻吩-4-硼酸 (CAS: 108847-20-7) (80 g, 351 mmol)、1,2-二溴苯 (83 g, 351 mmol) 與  $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$  (8.2 g, 7.02 mmol) 懸浮於二噁烷 (700 ml) 中。逐步加入 2M 碳酸鉀溶液 (440 ml, 877 mmol)，把反應混合物於回流下加熱 18 小時。冷卻後，移出有機相，透過矽膠過濾，用水 (200 ml) 清洗 3 次，然後濃縮到乾。將殘留物利用矽膠層析來純化。產量：95 g (280 mmol)，80%之理論產率，純度 >97% (利用 HPLC 測

得)。

以類似上述化合物 A-1 合成法之方式製得下列化合物：

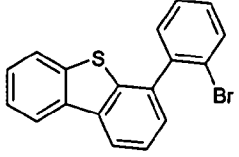
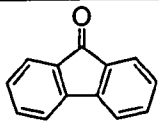
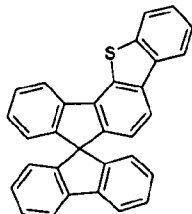
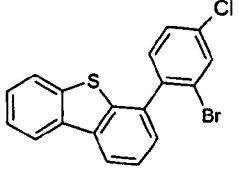
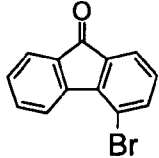
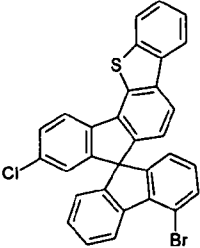
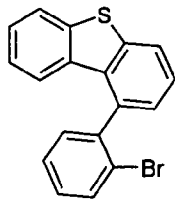
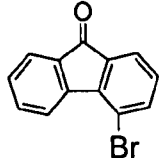
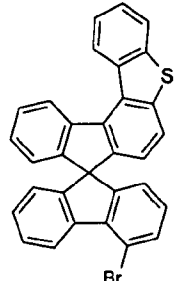
	反應物 1	反應物 2	產物	產率
<b>A-2</b>	 668983-97-9			73%
<b>A-3</b>	 1245943-60-5			61%
<b>A-4</b>	 108847-24-1			78%
<b>A-5</b>	 108847-76-3			83%
<b>A-6</b>	 636607-99-3			75%

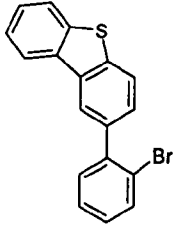
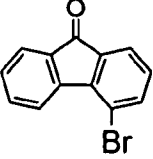
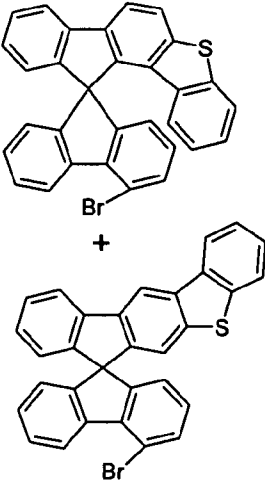
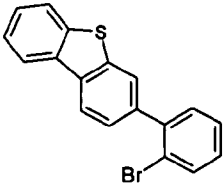
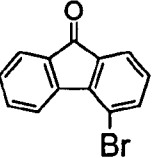
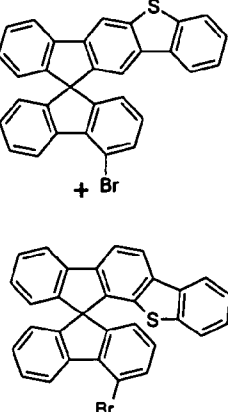
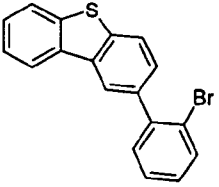
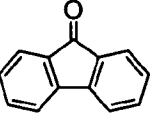
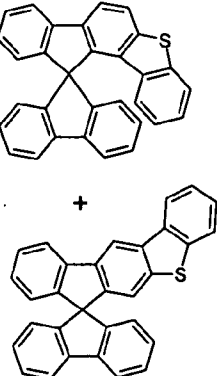
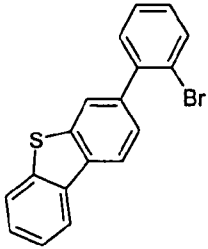
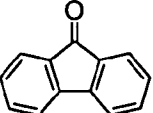
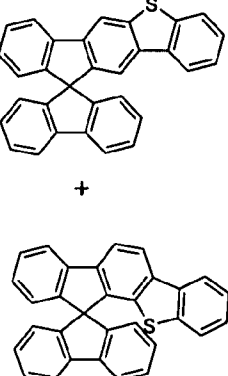
### 中間物 B-1 合成法

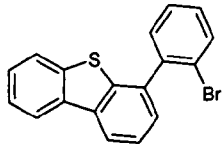
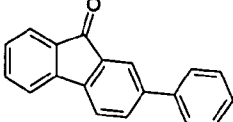
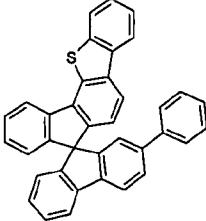
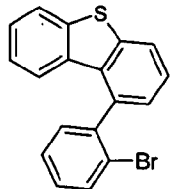
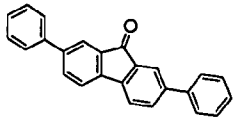
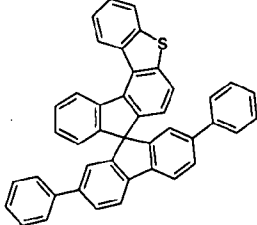
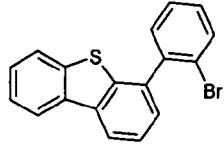
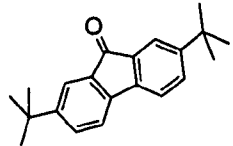
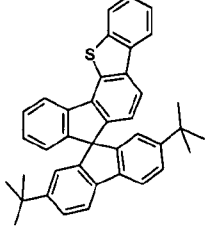
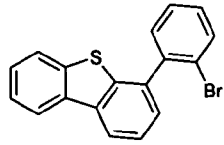
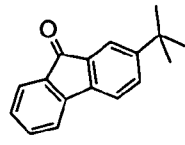
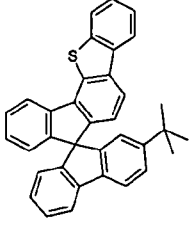
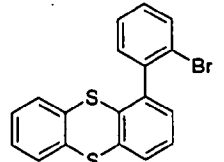
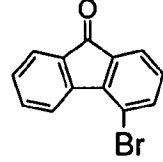
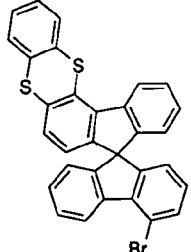
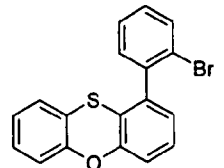
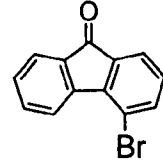
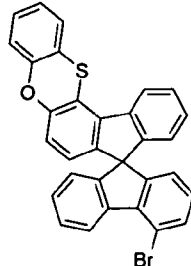
在 -78 °C 下將 4-(2-溴苯基)二苯並噻吩 A-1 (56.3 g, 166 mmol) 加到 THF (700 ml) 中。在 -78 °C 下，逐滴加入 2.5M BuLi 之己烷溶液 (70 ml)。1 小時過後，逐滴加入 9-萘酮 (45.2 g, 174 mmol) 之 THF (200 ml) 溶

液。將混合物於室溫下攪拌過夜，加到冰水中，用二氯甲烷萃取。把經混合的有機相用水清洗，以硫酸鈉乾燥。以減壓除去溶劑，將殘留物（不進一步純化）在 75°C 下與 HCl (90 ml) 與 AcOH (1 l) 加熱過夜。冷卻後，抽吸過濾出沉澱的固體，用水 (2x150 ml) 與乙醇 (3x150 ml) 清洗，最後用庚烷再結晶。產量：54 g (107 mmol)，65%；純度約 98% (利用  $^1\text{H}$  NMR 測得)。

以類似上述化合物 B-1 合成法之方式製得下列化合物：

	反應物 1	反應物 2	產物	產率
<b>B-2</b>		 [486-25-9]		70%
<b>B-3</b>		 [4269-17-4]		62%
<b>B-4</b>		 [4269-17-4]		75%

<p><b>B-5</b></p>		 <p>[4269-17-4]</p>		<p>68%</p>
<p><b>B-6</b></p>		 <p>[4269-17-4]</p>		<p>70%</p>
<p><b>B-7</b></p>				<p>65%</p>
<p><b>B-8</b></p>				<p>80%</p>

<b>B-9</b>		 [3096-49-9]		
<b>B-10</b>		 [115033-91-5]		64%
<b>B-11</b>		 [58775-13-6]		71%
<b>B-12</b>		 [58775-11-4]		70%
<b>B-13</b>		 [4269-17-4]		56%
<b>B-14</b>		 [4269-17-4]		72%

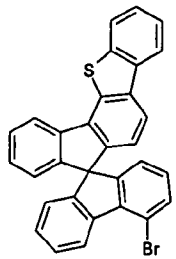
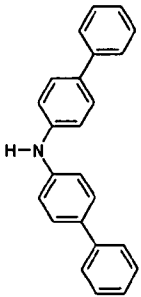
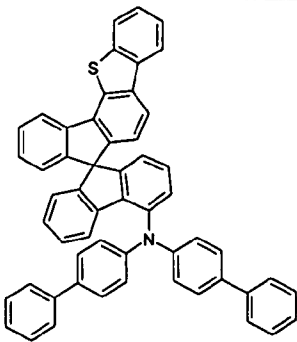
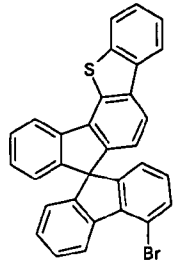
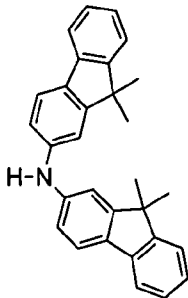
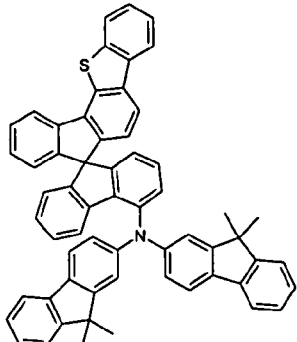
### 化合物 (1-1) 合成法

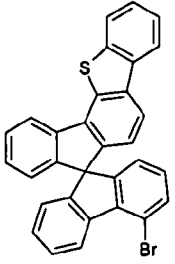
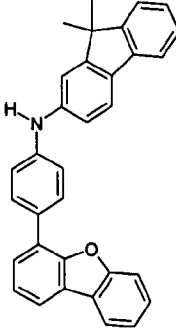
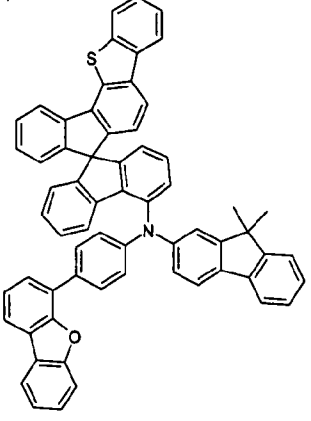
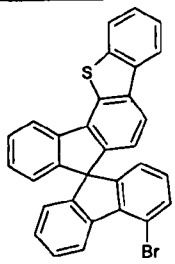
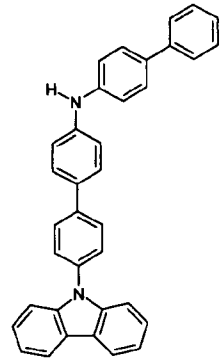
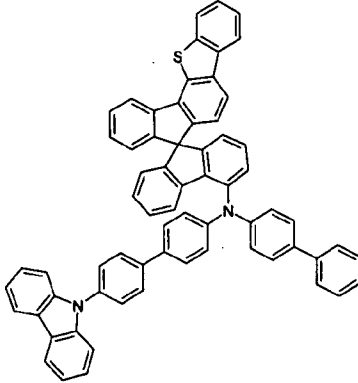
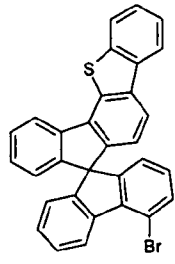
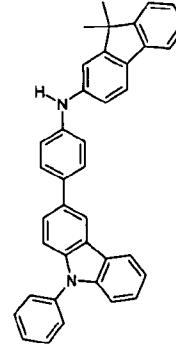
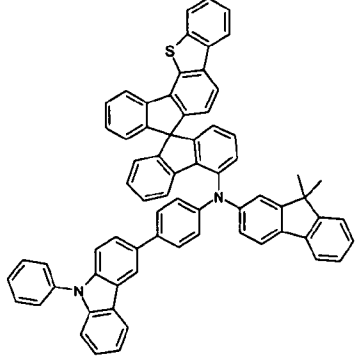
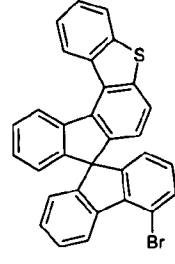
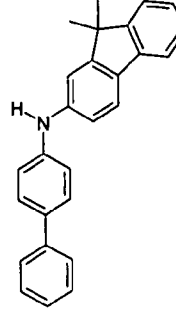
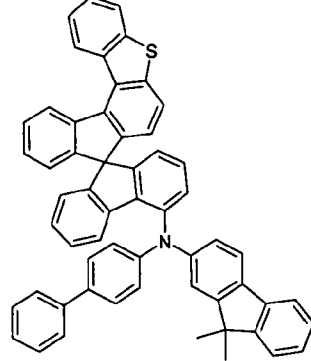
將聯苯-4-基 (9,9-二甲基-9H-芴-2-基) 胺 (14.3 g, 39.5 mmol) 與溴代-螺環衍生物 B-1 (19.8 g, 39.5 mol) 於

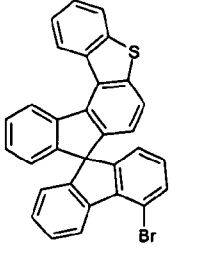
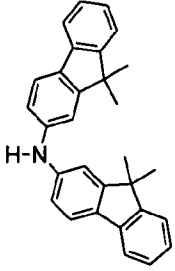
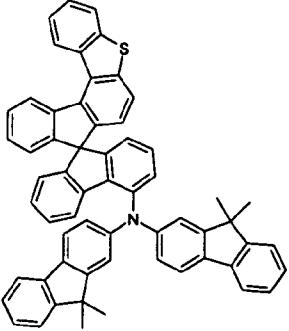
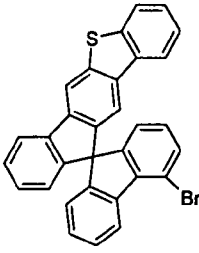
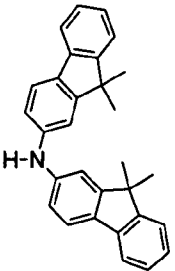
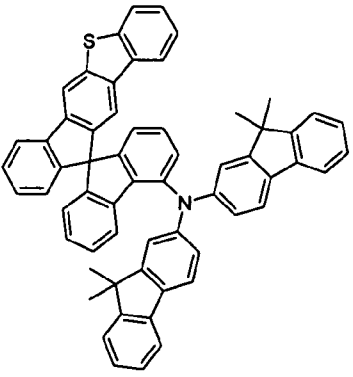
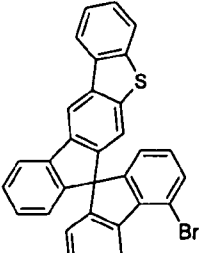
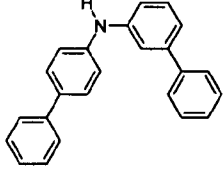
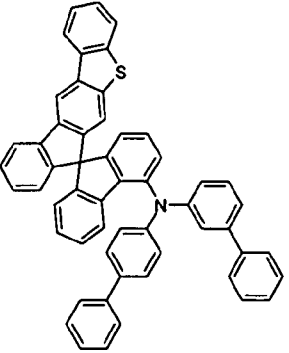
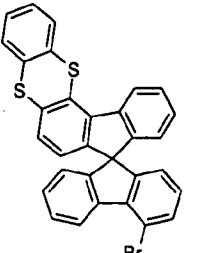
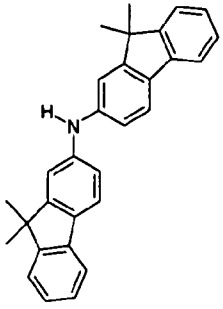
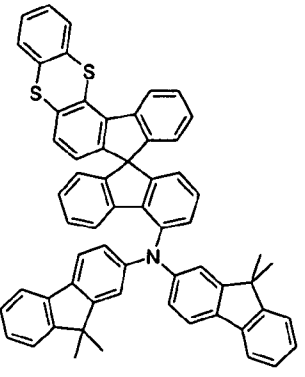
甲苯 (350 ml) 中溶解。將溶液脫氣並用  $N_2$  飽和。接著加入 1M 三 (三級丁基) 膦溶液 (1.55 ml, 1.55 mmol) 與  $Pd(AcO)_2$  (173 mg, 1.44 mmol)，然後加入三級丁醇鈉 (9.5 g, 98.7 mmol)。在保護氣氛下加熱反應混合物至沸騰維持 4 小時。接著將該混合物用甲苯和水分配萃取，把有機相用水清洗 3 次，以  $N_2SO_4$  乾燥，利用旋轉蒸發方式濃縮。將粗製品與甲苯透過矽膠過濾，接著把殘留物用庚烷/甲苯再結晶，最後以高度真空昇華。純度是 99.9% (HPLC)。化合物 (1-1) 產量是 22 g (73% 之理論產率)。

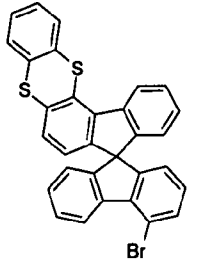
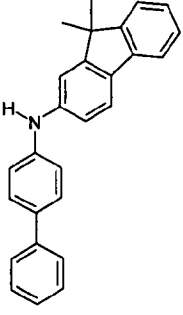
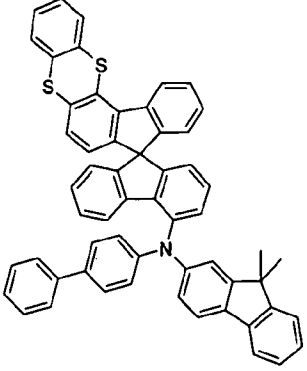
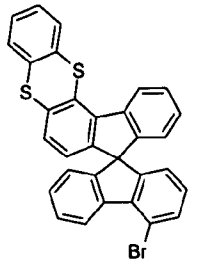
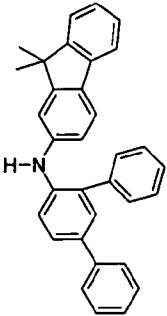
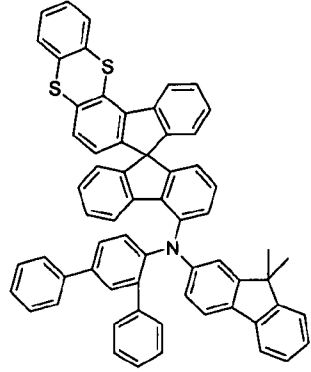
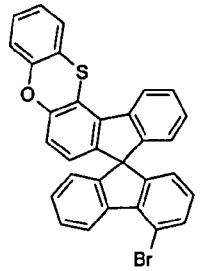
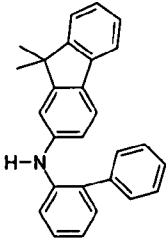
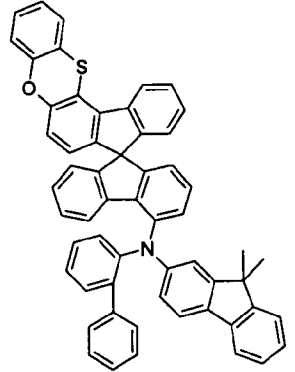
### 化合物 (1-2) 至 (1-14) 合成法

以類似實施例 1 中所述的化合物 (1-1) 合成法之方式製得下列化合物 (1-2) 至 (1-14)：

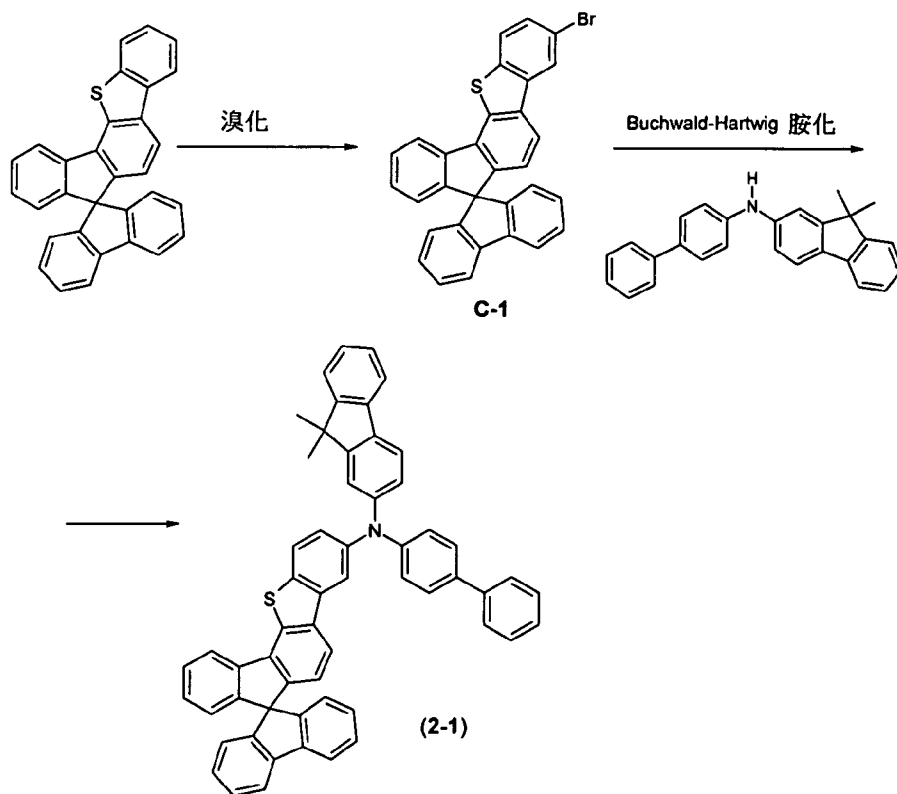
	反應物 1	反應物 2	產物	產率
1-2		 [102113-98-4]		78 %
1-3		 [500717-23-7]		78%

1-4				83%
1-5				66%
1-6				67%
1-7				79%

<p><b>1-8</b></p>		 <p>[500717-23-7]</p>		<p>77%</p>
<p><b>1-9</b></p>		 <p>[500717-23-7]</p>		<p>72%</p>
<p><b>1-10</b></p>				<p>68%</p>
<p><b>1-11</b></p>				<p>68%</p>

1-12	 A spirocyclic compound consisting of a fluorene core. One of the fluorene rings is substituted with a benzothienyl group (a benzene ring fused to a thiophene ring) at the 2-position. The other fluorene ring is substituted with a bromine atom (Br) at the 9-position.	 A secondary amine where the nitrogen atom is bonded to a fluorenyl group (a fluorene ring with a methyl group at the 9-position) and a 4-phenylphenyl group (a benzene ring with a phenyl group at the para position).	 The product is a spirocyclic compound where the bromine atom from the starting material has been replaced by the fluorenyl group from the secondary amine, forming a new C-N bond.	74%
1-13	 A spirocyclic compound consisting of a fluorene core. One of the fluorene rings is substituted with a benzothienyl group at the 2-position. The other fluorene ring is substituted with a bromine atom (Br) at the 9-position.	 A secondary amine where the nitrogen atom is bonded to a fluorenyl group (a fluorene ring with a methyl group at the 9-position) and a 1,2-diphenylethyl group (two phenyl rings attached to a central carbon atom).	 The product is a spirocyclic compound where the bromine atom from the starting material has been replaced by the fluorenyl group from the secondary amine, forming a new C-N bond.	67%
1-14	 A spirocyclic compound consisting of a fluorene core. One of the fluorene rings is substituted with a benzothienyl group at the 2-position and a methoxy group (OCH <sub>3</sub> ) at the 3-position. The other fluorene ring is substituted with a bromine atom (Br) at the 9-position.	 A secondary amine where the nitrogen atom is bonded to a fluorenyl group (a fluorene ring with a methyl group at the 9-position) and a 1,2-diphenylethyl group (two phenyl rings attached to a central carbon atom).	 The product is a spirocyclic compound where the bromine atom from the starting material has been replaced by the fluorenyl group from the secondary amine, forming a new C-N bond.	71%

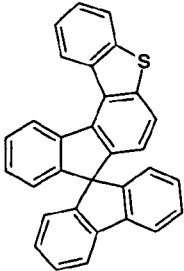
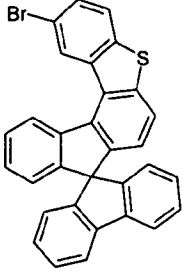
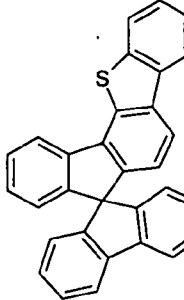
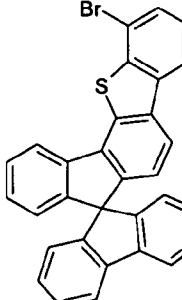
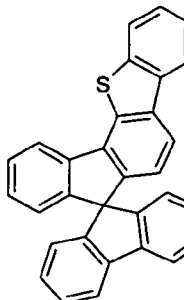
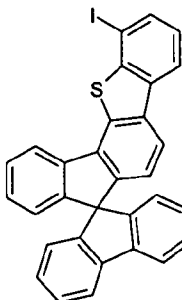
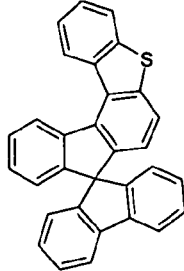
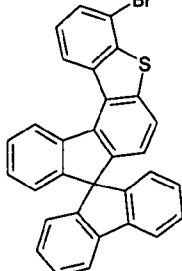
## 實施例 2：化合物 (2-1) 至 (2-12) 合成法

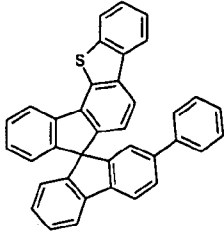
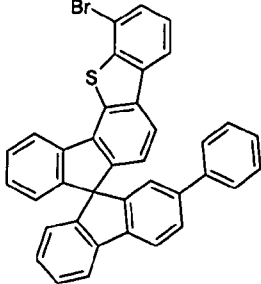
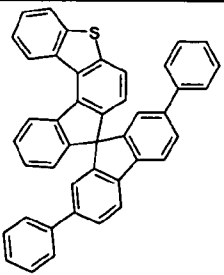
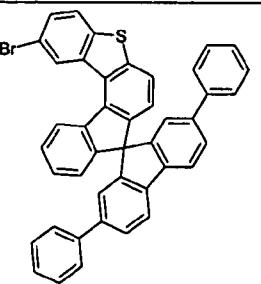
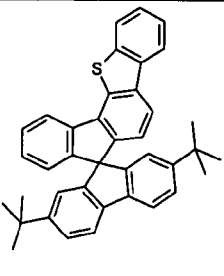
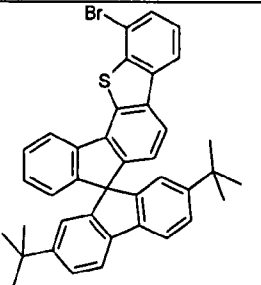
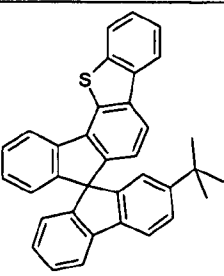
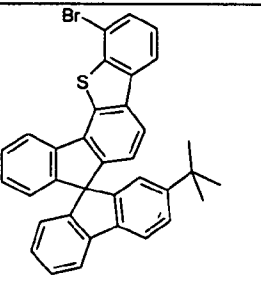
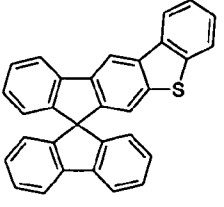
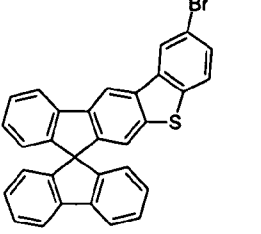
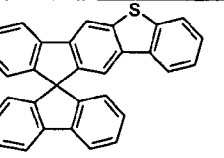
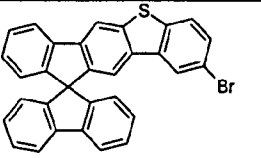


### 中間物 C-1 合成法

將起始原料 (18 g, 44 mmol) 於乙腈 (200 ml) 中溶解，在室溫下把 N-溴丁二醯亞胺 (7.5 g, 42 mmol) 分數份加入。轉化完畢後，加入水與乙酸乙酯，移走有機相，乾燥，濃縮。接著把粗製品與熱 MeOH 不停攪拌。產量：16.13 g (75%) 的溴代-螺環衍生物 C-1。

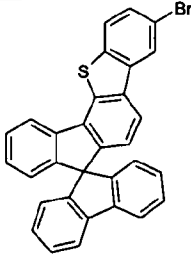
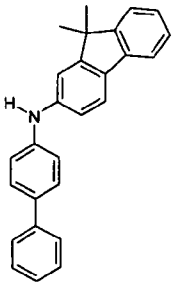
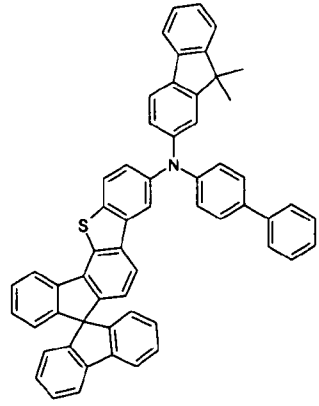
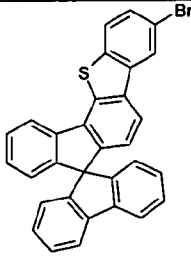
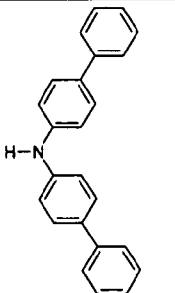
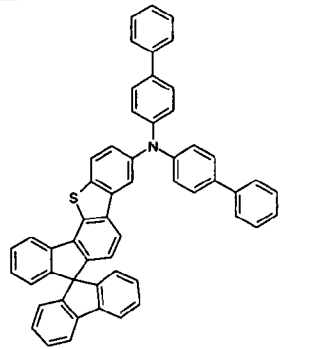
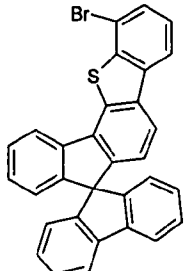
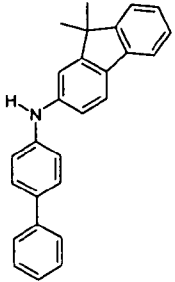
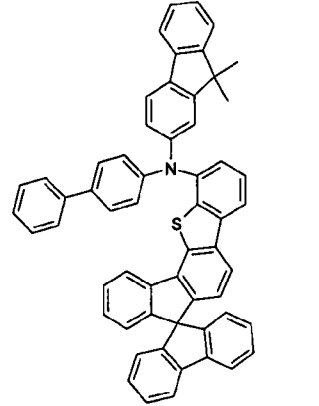
以類似方式製得下列溴化物：

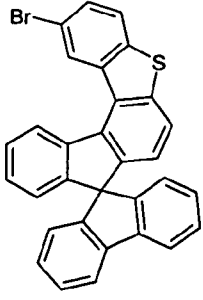
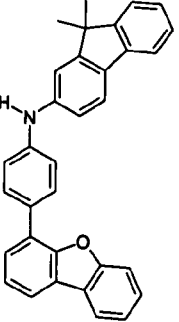
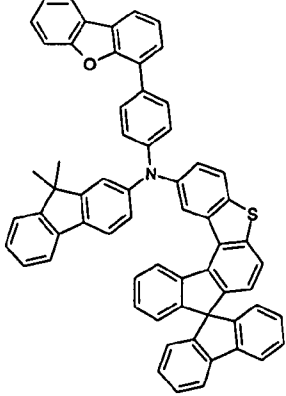
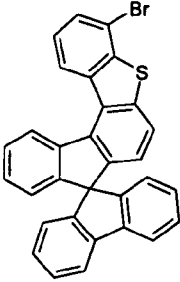
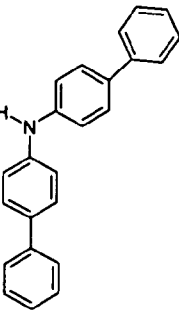
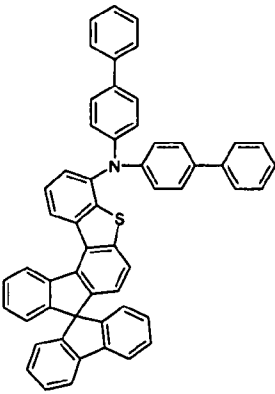
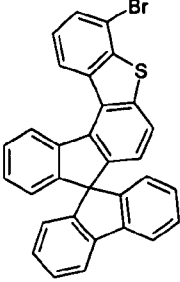
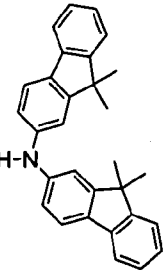
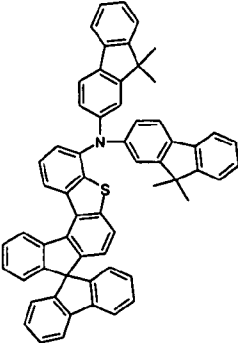
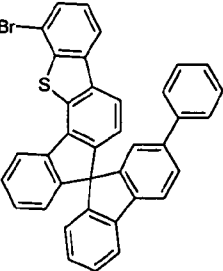
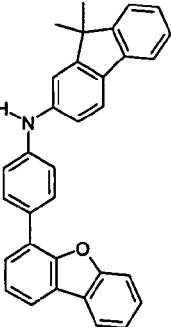
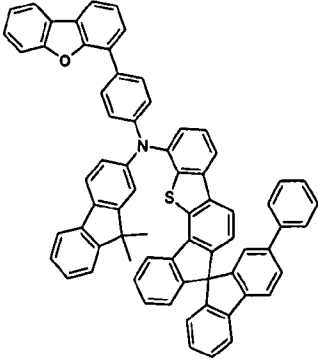
	反應物 1	溴化劑	產物	產率
C-2		NBS		68 %
C-3		1) nBuLi, -78°C 2) BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br		50%
C-4		1) nBuLi, -78°C 2) I <sub>2</sub>		45%
C-5		1) nBuLi, -78°C 2) BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br		40 %

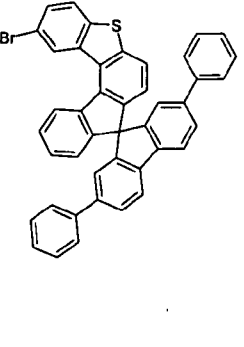
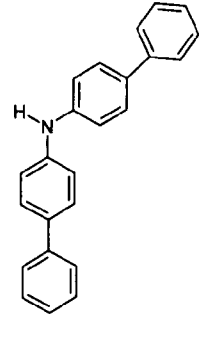
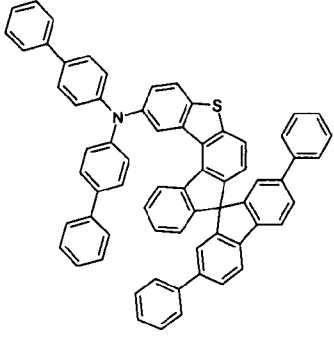
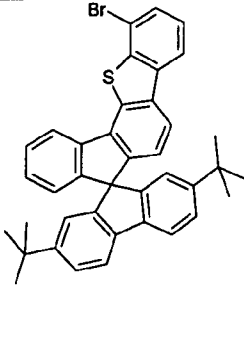
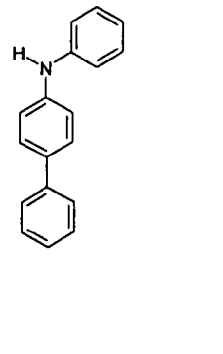
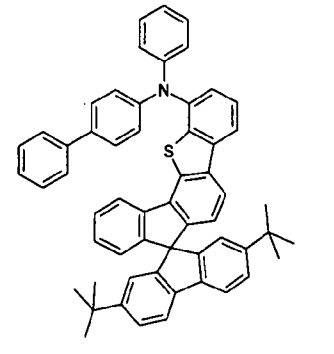
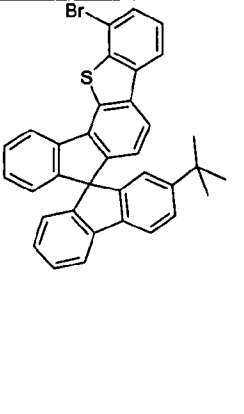
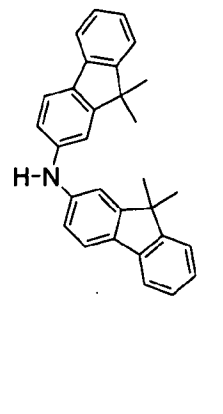
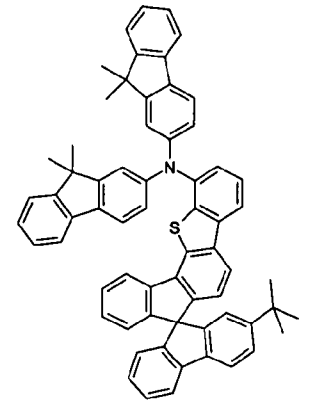
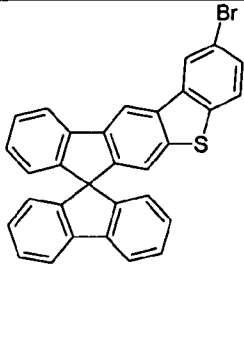
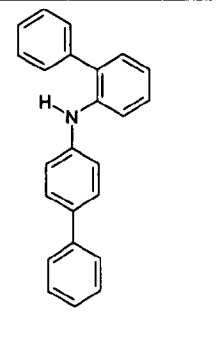
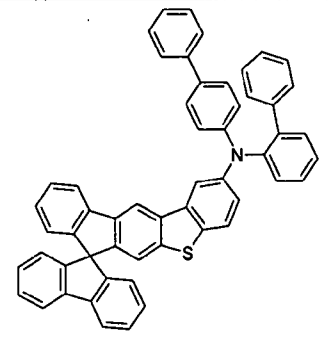
<b>C-6</b>		1) nBuLi, -78°C 2) BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br		40%
<b>C-7</b>		NBS		66%
<b>C-8</b>		1) nBuLi, -78°C 2) BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br		50%
<b>C-9</b>		1) nBuLi, -78°C 2) BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br		48%
<b>C-10</b>		NBS		61%
<b>C-11</b>		NBS		60%

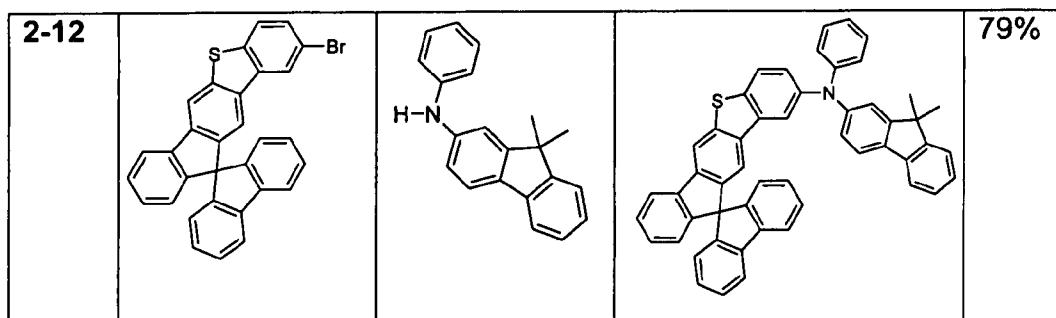
## 化合物 (2-1) 至 (2-12) 合成法

以類似實施例 1 中所述的化合物 ( 1-1 ) 合成法之方式製得下列化合物 ( 2-1 ) 至 ( 2-12 ) :

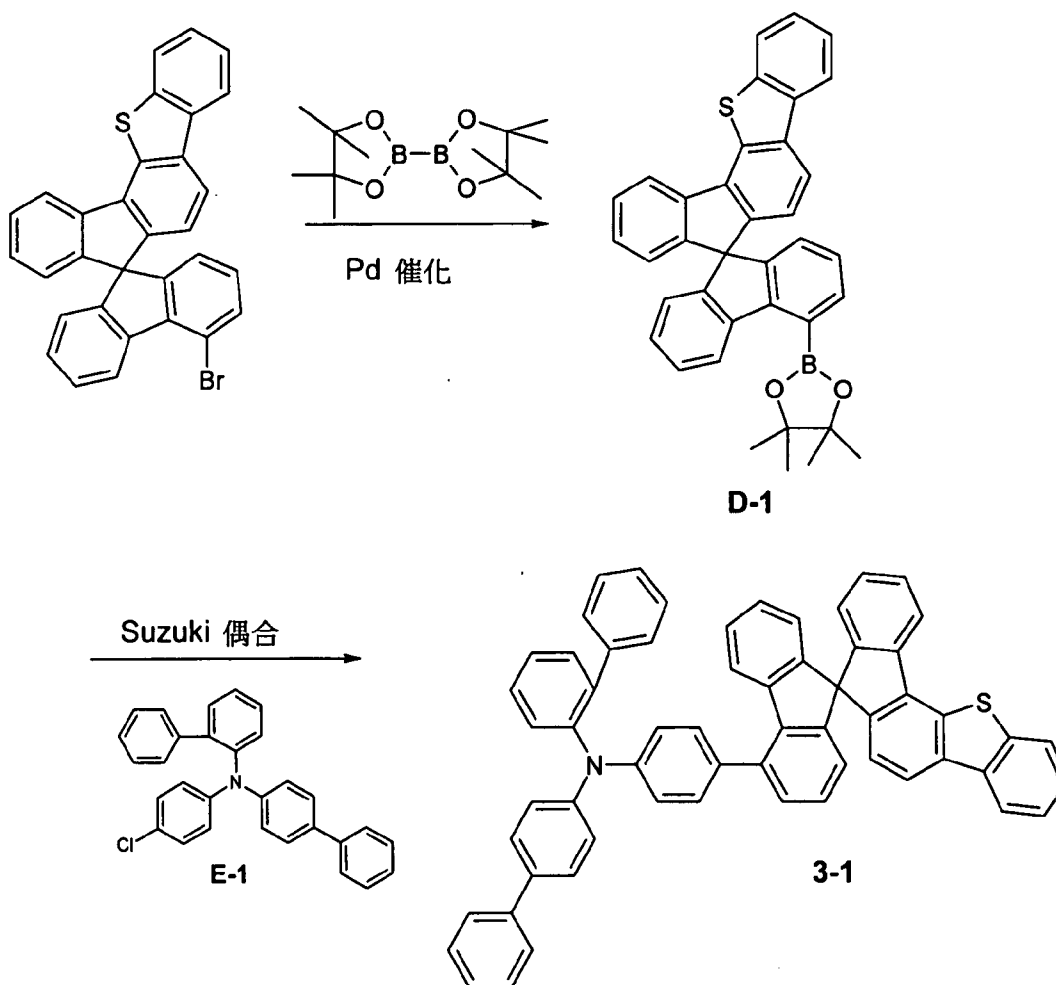
	反應物 1	反應物 2	產物	產率
2-1		 [102113-98-4]		76%
2-2		 [102113-98-4]		80%
2-3		 [102113-98-4]		71%

<b>2-4</b>				<b>78%</b>
<b>2-5</b>				<b>82%</b>
<b>2-6</b>				<b>77%</b>
<b>2-7</b>				<b>75%</b>

<b>2-8</b>				<b>81%</b>
<b>2-9</b>				<b>83%</b>
<b>2-10</b>				<b>75%</b>
<b>2-11</b>				<b>75%</b>



### 實施例 3：化合物 3-1 至 3-11 合成法

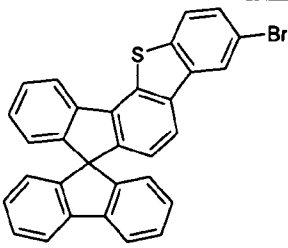
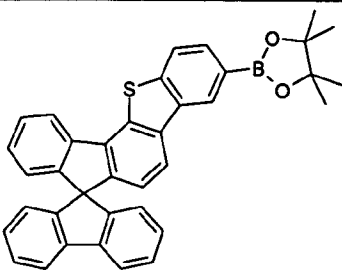
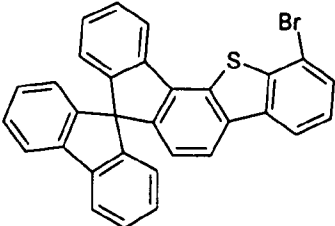
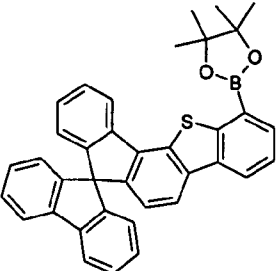
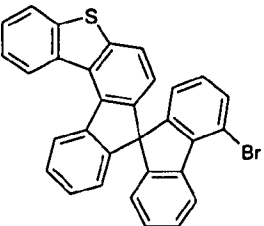
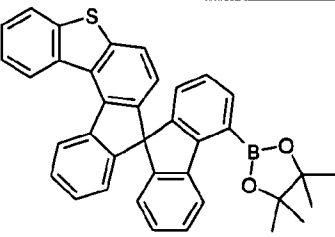
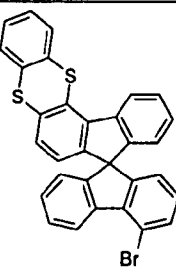
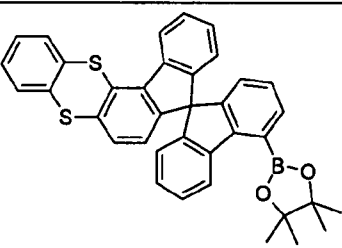
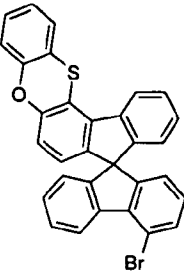
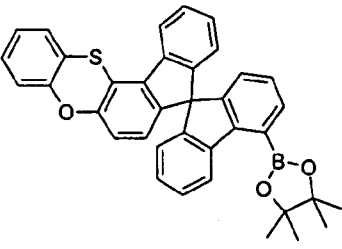


#### 螺環萸-硼酸酯衍生物 (D-1)

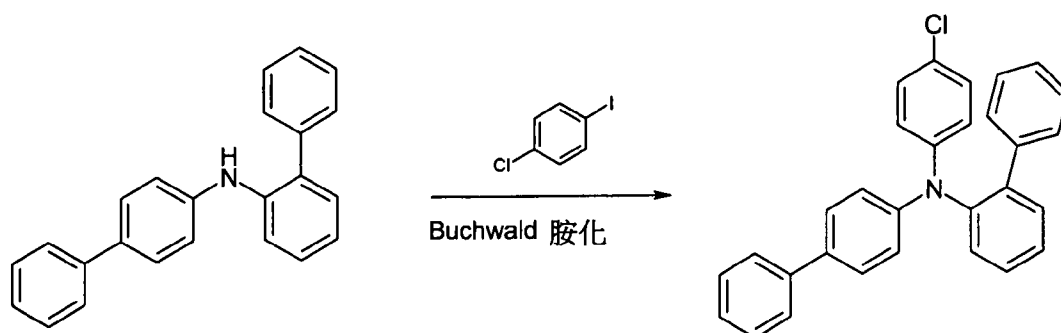
將螺環萸-溴代衍生物 (25 g, 49.9 mmol)、頻哪醇二硼 (14 g, 55 mmol) 與乙酸鉀 (14.7 g, 150 mmol) 懸浮於 DMF (400 ml) 中。加入 1,1-雙(二苯膦)二茂鐵二氯

化鈮 (II) 複合物 (1.22 g, 1.5 mmol) 與 DCM。把反應混合物於回流下加熱 16 小時。冷卻後，移出有機相，用水 (400 mL) 清洗 3 次，然後濃縮到乾。將殘留物用甲苯再結晶 (25 g, 92%產率)。

以類似方式製得下列化合物：

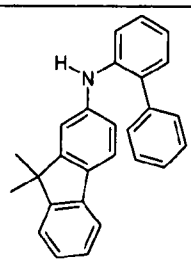
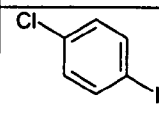
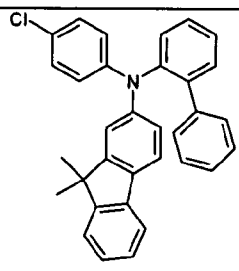
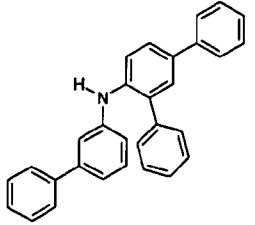
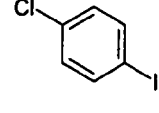
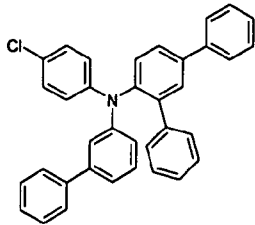
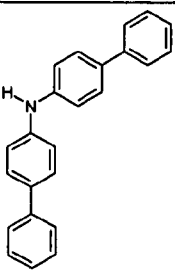
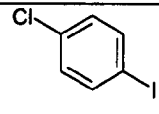
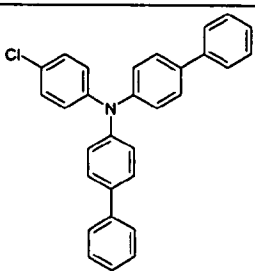
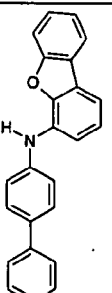
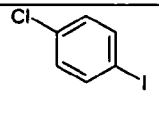
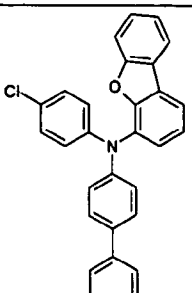
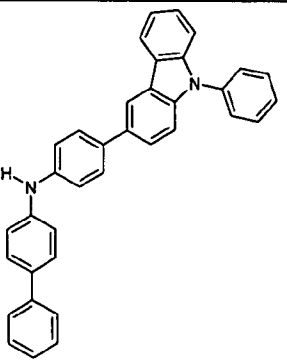
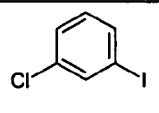
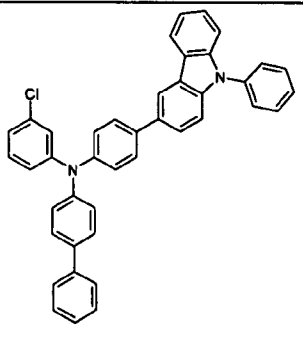
	反應物 1	產物	產率
D-2			80%
D-3			83%
D-4			88%
D-5			88%
D-6			76%

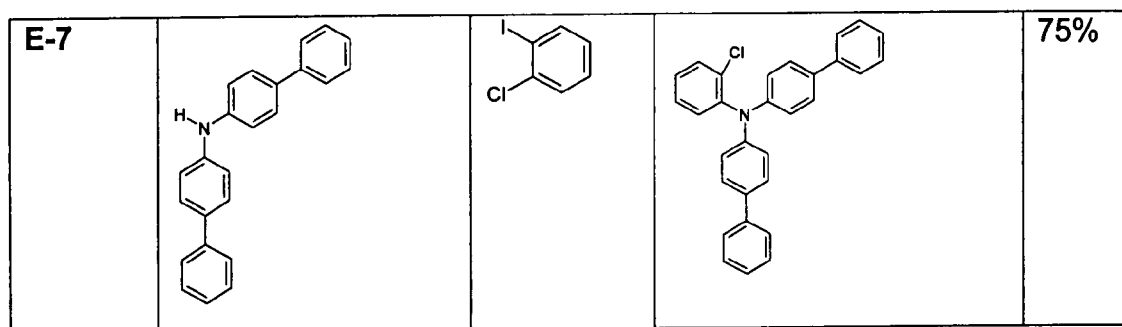
聯苯-2-基 (聯苯-4-基) (4-氯苯基) 胺 (E-1)



將聯苯-2-基（聯苯-4-基）胺（23.8 g, 74 mmol）與4-氯碘苯（21.2 g, 89 mmol）於甲苯（500 ml）中溶解。將溶液脫氣並用  $N_2$  飽和。接著加入 1M 三（三級丁基）膦溶液（3 ml, 3 mmol）與乙酸鈣（II）（0.33 g, 1.48 mmol），然後加入三級丁醇鈉（10.7 g, 111 mmol）。在保護氣氛下加熱反應混合物至沸騰維持 12 小時。接著將該混合物用甲苯和水分配萃取，把有機相用水清洗 3 次，以  $Na_2SO_4$  乾燥，利用旋轉蒸發方式濃縮。將粗製品與甲苯透過矽膠過濾，接著把殘留物用庚烷/甲苯再結晶。產量是 29 g（90%之理論產率）。

以類似方式製得下列化合物：

	反應物 1	反應物 2	產物	產率
E-2				78 %
E-3				80%
E-4				81%
E-5				92%
E-6				85%

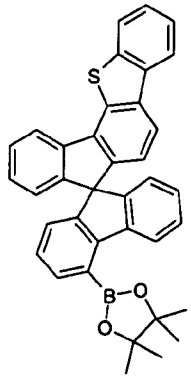
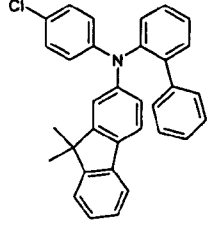
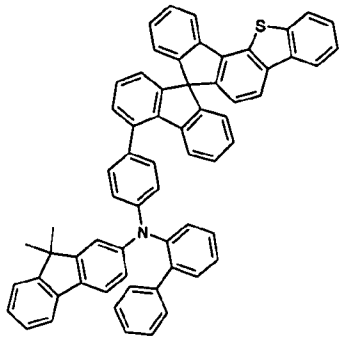
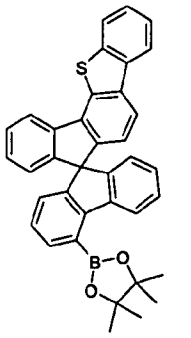
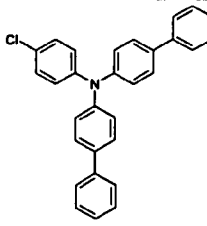
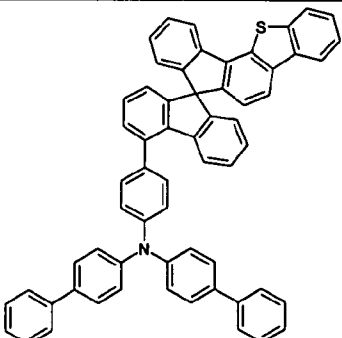
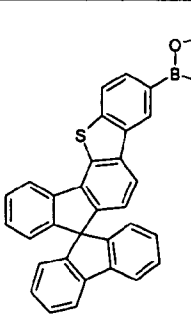
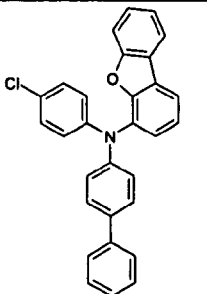
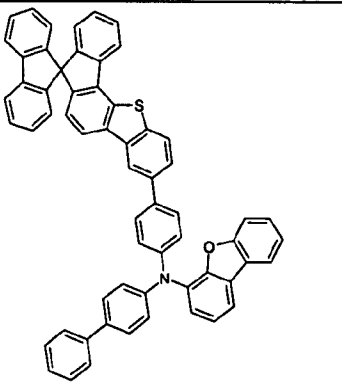


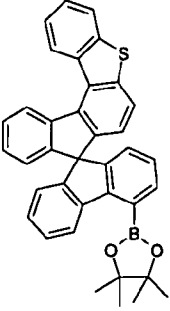
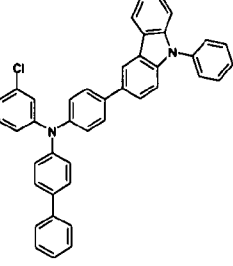
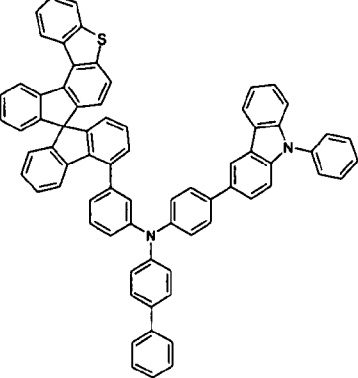
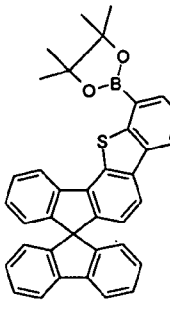
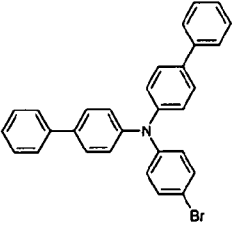
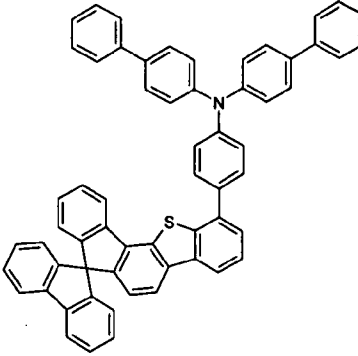
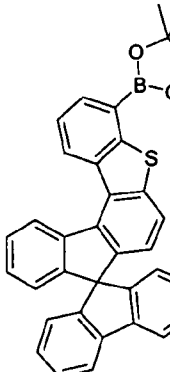
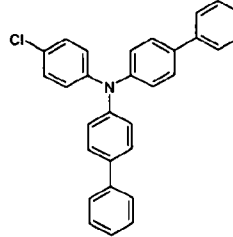
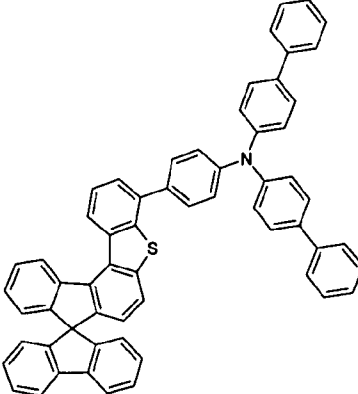
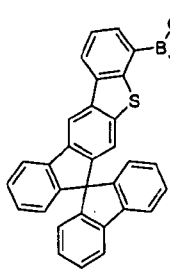
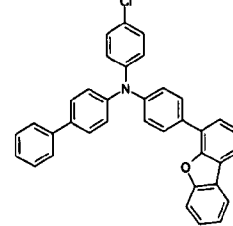
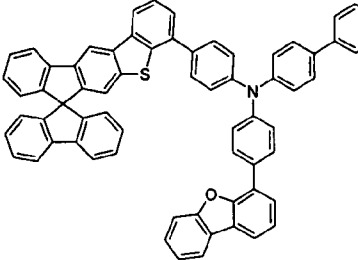
### 化合物 (3-1) 合成法

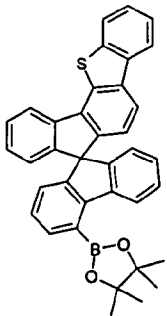
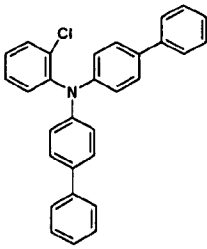
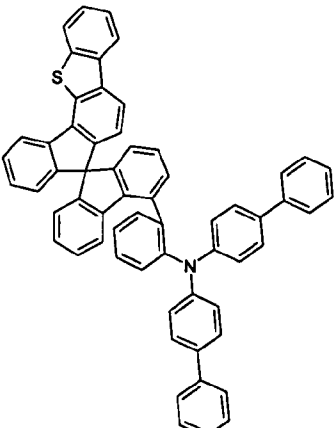
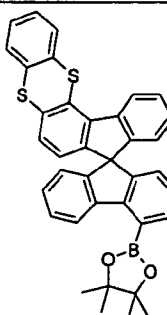
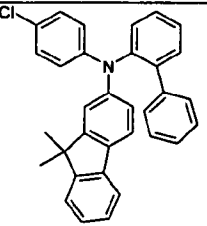
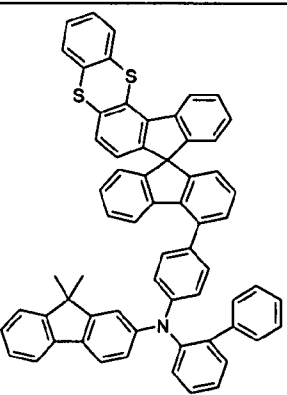
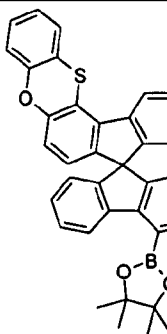
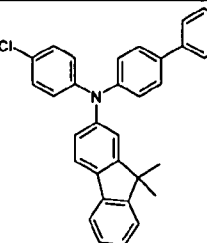
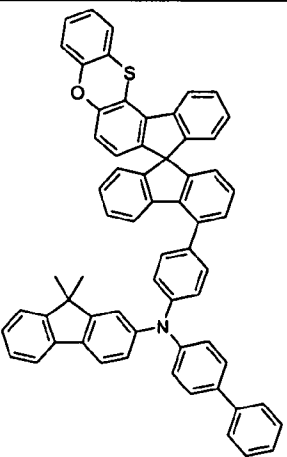
將螺環萸頻哪醇硼酸酯衍生物 D-1 (19.05 g, 35 mmol) 與氯代衍生物 E-1 (19.0 g, 35 mmol) 懸浮於二噁烷 (300 ml) 與氟化銫 (10.6 g, 69.4 mmol) 中。加入雙(三環己膦)二氯化鈣 (II) (1.3 g, 1.73 mmol)，把反應混合物於回流下加熱 24 小時。冷卻後，移出有機相，透過矽膠過濾，用水 (100 ml) 清洗 3 次，然後濃縮到乾。將粗製品與甲苯透過矽膠過濾，接著把殘留物用庚烷/甲苯再結晶，最後以高度真空昇華。純度是 99.9%。產量是 21.3 g (75%之理論產率)。

### 化合物 (3-2) 至 (3-11) 合成法

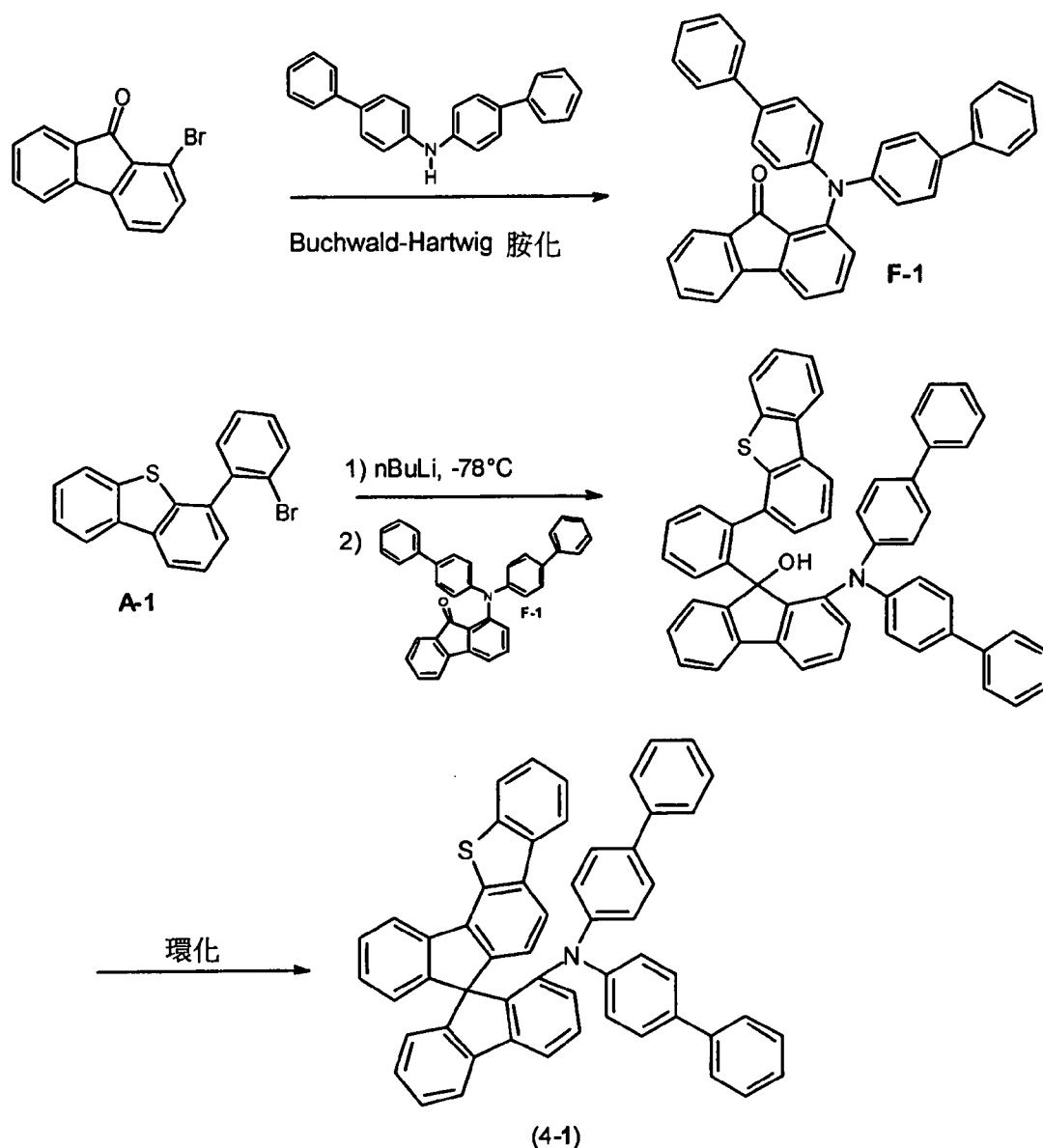
以類似實施例 1 中所述的化合物 (3-1) 合成法之方式製得下列化合物 (3-2) 至 (3-11)：

	反應物 1	反應物 2	產物	產率
3-2				78 %
3-3				71%
3-4				82%

<p><b>3-5</b></p>				<p>89%</p>
<p><b>3-6</b></p>				<p>69%</p>
<p><b>3-7</b></p>				<p>75%</p>
<p><b>3-8</b></p>				<p>72%</p>

3-9				63%
3-10				75%
3-11				77%

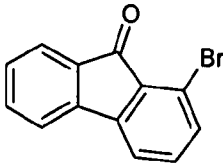
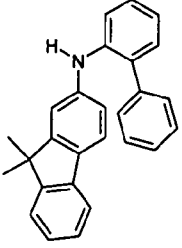
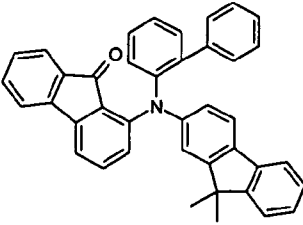
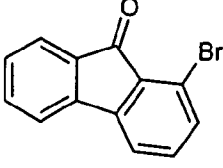
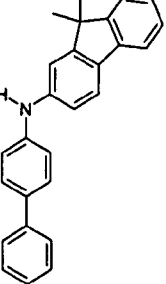
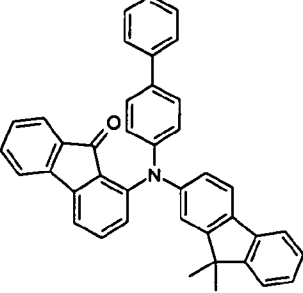
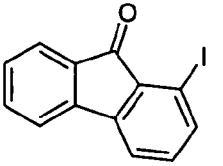
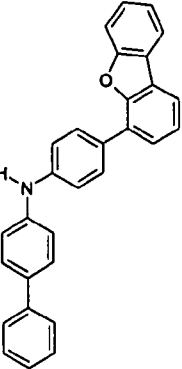
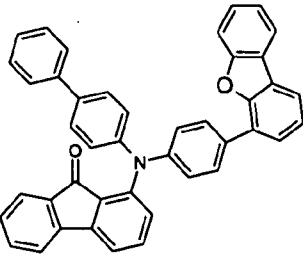
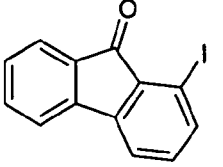
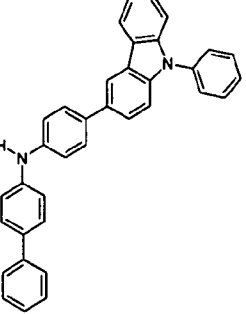
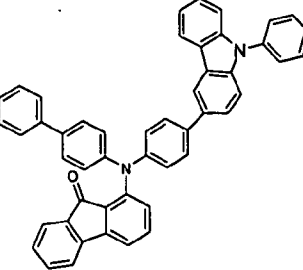
實施例 4：化合物 4-1 至 4-9 合成法



### 化合物 F-1 至 F-5 合成法

將雙（聯苯基）胺（27 g, 85 mmol）與 1-溴萘酮（22.0 g, 85 mmol）於甲苯（170 ml）中溶解。將溶液脫氣並用  $N_2$  飽和。接著加入 10% 三（三級丁基）磷溶液（4 ml, 1.7 mmol）與  $Pd(AcO)_2$ （0.2 g, 0.89 mmol），然後加入三級丁醇鈉（12.2 g, 127 mmol）。在保護氣氛下加熱反應混合物至沸騰維持 12 小時。接著將該混合物用甲苯和水分配萃取，把有機相用水清洗 3 次，以  $Na_2SO_4$  乾

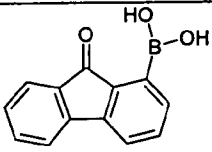
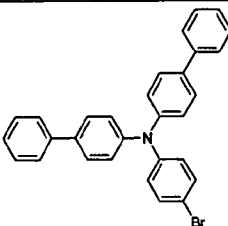
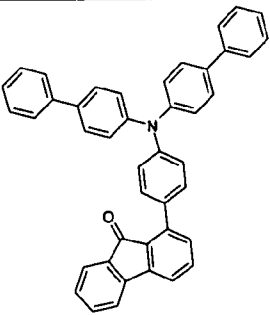
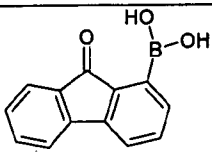
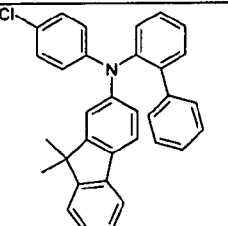
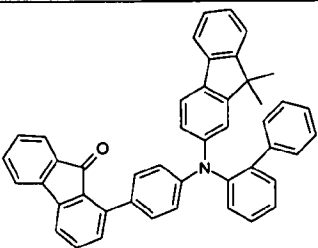
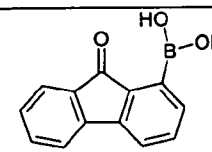
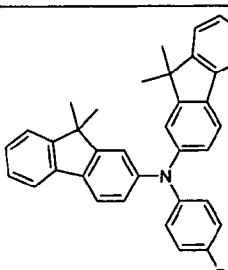
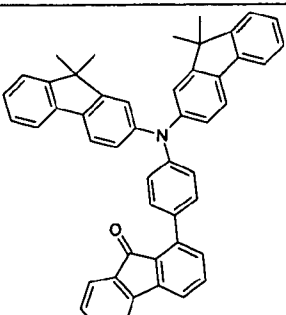
燥，利用旋轉蒸發方式濃縮。將粗製品與甲苯透過矽膠過濾，接著把殘留物用庚烷/甲苯再結晶。化合物 F-1 的產量是 34 g (80%之理論產率)。

	反應物 1	反應物 2	產物	產率
F-2				67%
F-3				75%
F-4				80%
F-5				78%

### 化合物 F-6 至 F-8 合成法

以類似實施例 1 中所述的化合物 (3-1) 合成法之方

式製得下列化合物 (F-6) 至 (F-8) :

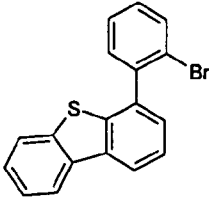
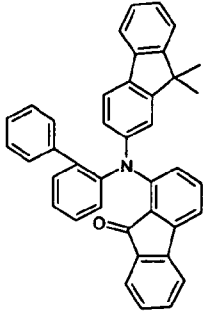
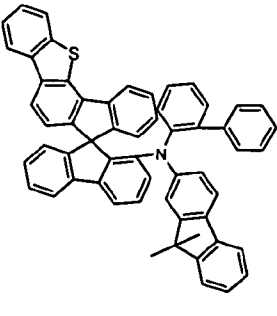
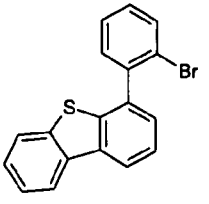
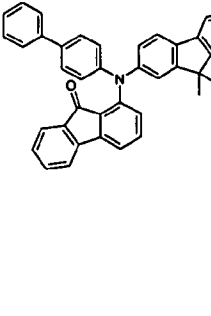
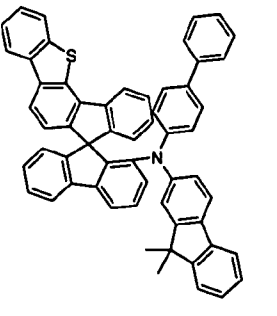
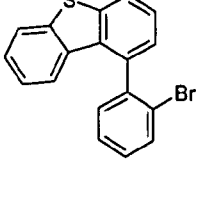
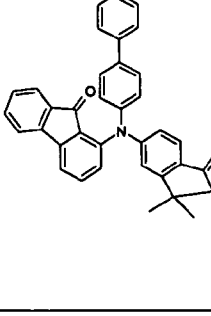
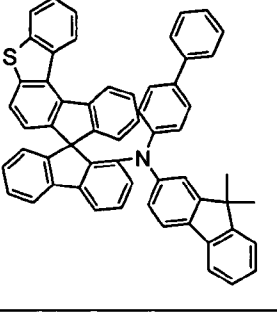
	反應物 1	反應物 2	產物	產率
F-6				89%
F-7				85%
F-8				75%

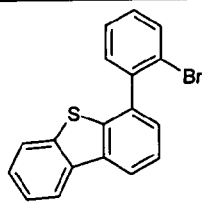
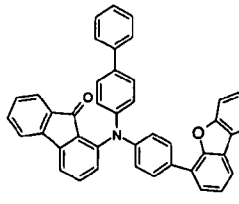
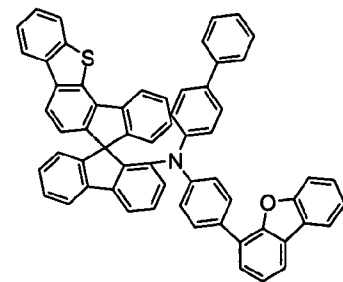
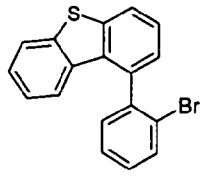
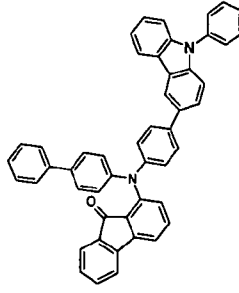
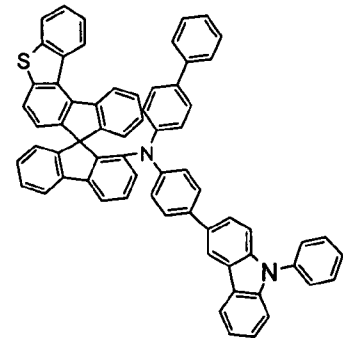
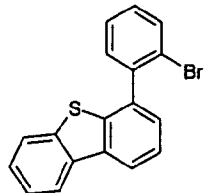
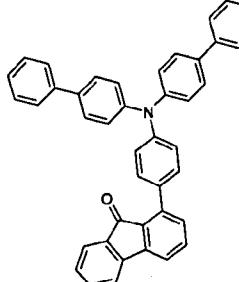
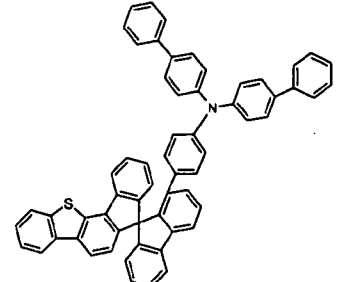
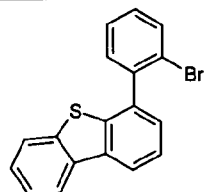
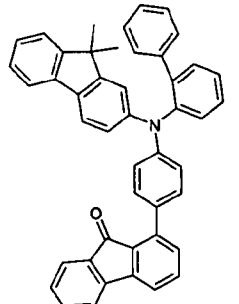
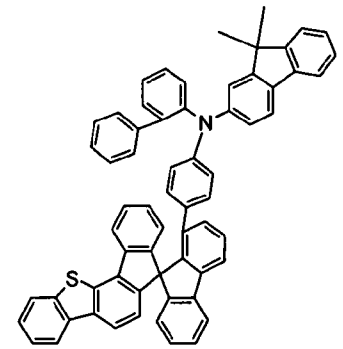
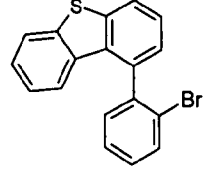
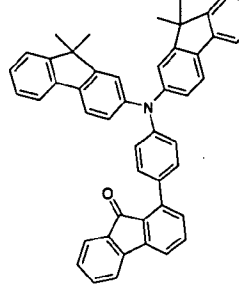
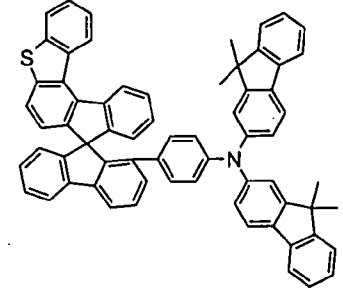
### 化合物 4-1 至 4-9 合成法

在  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  下將 4-(2-溴苯基)二苯並噻吩 (30 g, 88 mmol) 加到 THF (300 ml) 中。在  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  下，逐滴加入 2.5M BuLi 之己烷溶液 (39 ml)。1 小時過後，逐滴加入 萸酮 F-1 (44 g, 88 mmol) 之 THF (200 ml) 溶液。將混合物於室溫下攪拌過夜，加到冰水中，並用二氯甲烷萃取。把經混合的有機相用水清洗，以硫酸鈉乾燥。以減壓除去溶劑，將殘留物 (不進一步純化) 與 HCl (100 ml) 與 AcOH (1200 ml) 在  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  下於回流下加熱過夜。冷卻

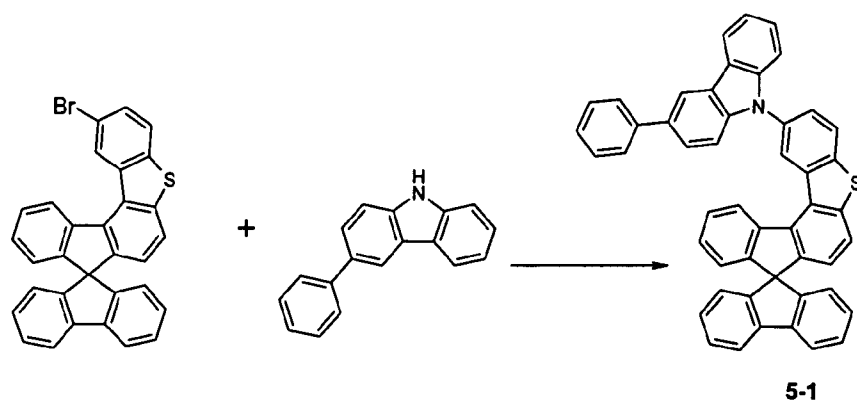
後，抽吸過濾出沉澱的固體，用水（1x100 ml）與乙醇（3x100 ml）清洗，用庚烷再結晶，最後以高度真空昇華。產量：40 g（53 mmol），60%；純度約 99.9%（利用 HPLC 測得）。

以類似方式可製得另外的化合物 4-2 至 4-9：

	反應物 1	反應物 2	產物	產率
4-2				50%
4-3				61%
4-4				48%

4-5				49%
4-6				45%
4-7				60%
4-8				52%
4-9				60%

實施例 5：化合物 5-1 至 5-3 合成法

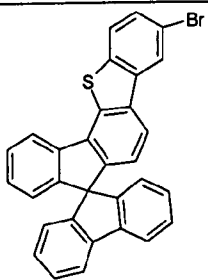
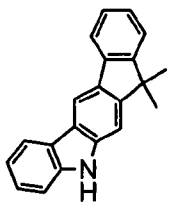
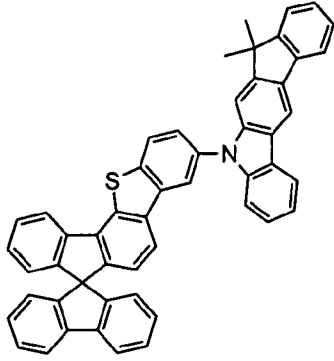
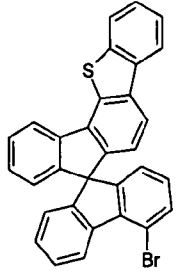
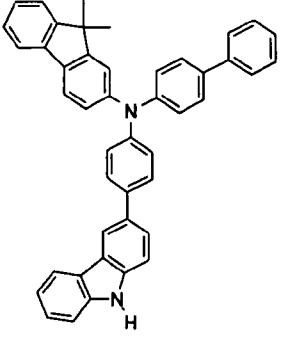
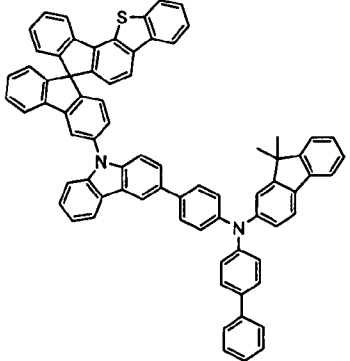


將 3-苯基咪唑 (10.5 g, 43 mmol) 與溴代-螺環衍生物 (18 g, 36 mmol) 於甲苯 (30 ml) 中溶解。將溶液脫氣並用  $N_2$  飽和。接著加入 1M 三(三級丁基)膦溶液 (1.44 ml, 1.44 mmol) 與  $Pd_2(dba)_3$  (660 mg, 0.72 mmol)，然後加入三級丁醇鈉 (5.28 g, 53.8 mmol)。在保護氣氛下加熱反應混合物至沸騰維持 24 小時。接著將該混合物用甲苯和水分配萃取，把有機相用水清洗 3 次，以  $Na_2SO_4$  乾燥，利用旋轉蒸發方式濃縮。將粗製品與甲苯透過矽膠過濾，接著把殘留物用庚烷/甲苯再結晶，最後以高度真空昇華。純度是 99.9% (HPLC)。化合物 (5-1) 產量是 14 g (60%之理論產率)。

### 化合物 (5-2) 與 (5-3) 合成法

以類似實施例 1 中所述的化合物 (5-1) 合成法之方式製得下列化合物 (5-2) 與 (5-3)：

以類似方式得到下列化合物：

	反應物 1	反應物 2	產物	產率
5-2		 1257220-47-5		50%
5-3		 1427738-11-1		45%

## B) 裝置實施例

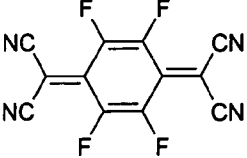
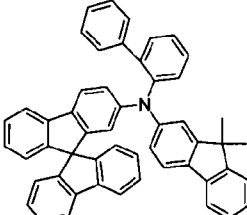
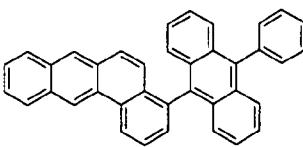
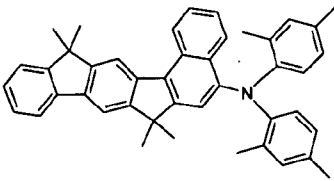
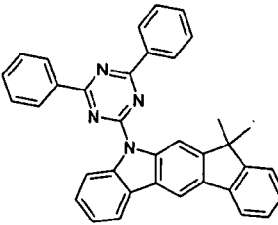
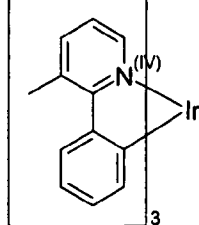
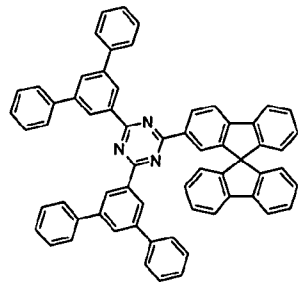
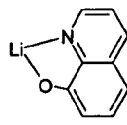
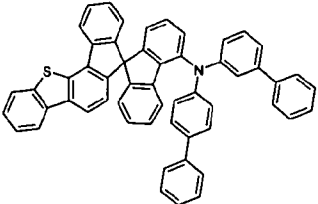
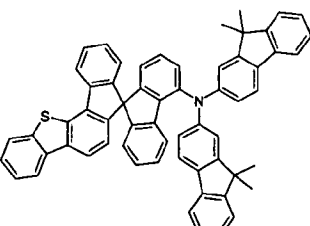
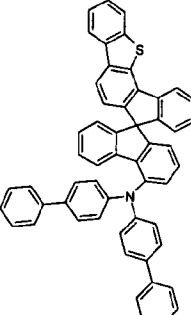
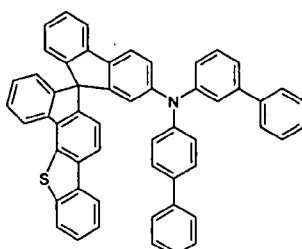
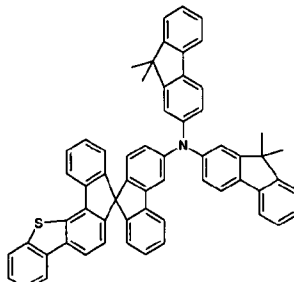
利用根據 WO 04/058911 的普通方法（經調整以適應此處所述之情況，例如材料）製造本發明之 OLED 及根據先前技術之 OLED。

在以下本發明的實施例中呈現各種 OLED 之數據。使用的基板是塗覆 50 nm 厚結構化 ITO（銦錫氧化物）之玻璃基板。OLED 具有下列分層結構：基板 / P 型摻雜電洞傳輸層（HIL1） / 電洞傳輸層（HTL） / P 型摻雜電洞傳輸層（HTL2） / 電子阻擋層（EBL） / 發光層（EML） / 電子傳輸層（ETL） / 電子注入層（EIL）及最後的陰極。該陰極是由 100 nm 厚之鋁層所形成。製造該 OLED 所需的材料參見表 1。

利用在真空室中的熱蒸氣沉積法施加所有材料。在這種情況下，該發光層經常是由至少一種基質材料（主體材料）與發光摻雜劑（發光體）組成，該發光摻雜劑利用共蒸鍍法以特定體積比例被加到該基質材料中。此處 H1:SEB（5%）表示該材料 H1 是以 95%的體積比存在於該層中及 SEB 是以 5%的體積比存在於該層中。在一個類似方式中，該電子傳輸層或該電洞注入層也可由二或多種材料混合物組成。

以標準方式將該 OLED 特性分析。為此目的，外部量子效率（EQE，以百分比計）被確定為發光強度之函數，是由假定 Lambertian 照射特性的電流-電壓-發光強度特性（IUL 特性）及壽命所計算出。參數 EQE@10 mA/cm<sup>2</sup> 乃指在電流密度 10 mA/cm<sup>2</sup> 下的外部量子效率。LD80@60 mA/cm<sup>2</sup> 是在固定電流 60 mA/cm<sup>2</sup> 下給定的起始亮度之 OLED 降到該起始強度的 80%之前的壽命。

表 1: 使用的材料之結構式

		
<p>F4TCNQ</p>	<p>HIM</p>	<p>H1</p>
		
<p>SEB</p>	<p>H2</p>	<p>TEG</p>
		
<p>ETM</p>	<p>LiQ</p>	
		
<p>HTM1</p>	<p>HTM2</p>	<p>HTM3</p>
		
<p>HTMv1</p>	<p>HTMv2</p>	

## 實施例 1：

將本發明之化合物 HTM1 與比較化合物 HTMv1 在藍光 OLED 堆疊體中彼此比較。該堆疊體結構如下：HIM:F4TCNQ (5%) (20 nm) /HIM (155 nm) /HTM1:F4TCNQ (5%) (20 nm) /HTM1 (20 nm) /H1:SEB (5%) (20 nm) /ETM:LiQ (50%) (30 nm) /LiQ (1 nm)。在該比較例中，將 HTMv1 用於所有相關層中，而不用 HTM1。

所進行之試驗的在  $10 \text{ mA/cm}^2$  下的外部量子效率評估顯示下列結果：HTM1 達到 7.7% EQE，而 HTMv1 只達到 7.0%。所製造之裝置在固定電流  $60 \text{ mA/cm}^2$  下直到降到該起始強度的 80% 為止之壽命更清楚地顯示化合物 HTM1 之優勢。在 HTM1 情形該壽命達到 380 小時，而 HTMv1 只達到 270 小時。

## 實施例 2：

將與實施例 1 相同的二種材料用來製造具有下列結構之三重態綠光組件：HIM:F4TCNQ (5%) (20 nm) /HIM (210 nm) /HTM1:F4TCNQ (5%) (20 nm) /HTM1 (20 nm) /H2:TEG (10%) (30 nm) /ETM:LiQ (50%) (40 nm) /LiQ (1 nm)。在該比較例中，用 HTMv1 替代 HTM1。

外部量子效率顯示與實施例 1 之藍光 OLED 的外部量子效率相類似之傾向。在本試驗中在  $2 \text{ mA/cm}^2$  下的 HTM1 之外部量子效率是 19.4%。包含 HTMv1 的元件達到

19.1%。此處 HTM1 壽命也比該比較 HTM 壽命長得多。在  $20 \text{ mA/cm}^2$  下的 HTM1 具有 160 小時之在降到該起始強度的 80% 之前的壽命。HTMv1 具有 110 小時之 LT80。

#### 實施例 3：

在一個另外的試驗中，將化合物 HTM2 與 HTMv2 比較。此處，不同性能數據可更加清楚地區別。再次使用具下列結構之藍光單重態堆疊體（參見實施例 1）：  
HIM:F4TCNQ (5%) (20 nm) /HIM (155 nm) /HTM2:F4TCNQ (5%) (20 nm) /HTM2 (20 nm) /H1:SEB (5%) (20 nm) /ETM:LiQ (50%) (30 nm) /LiQ (1 nm)，在比較試驗中，在該堆疊體中的所有適當點上插入 HTMv2 而非 HTM2。

在評估試驗數據時，該包含 HTM2 之試驗顯示在  $10 \text{ mA/cm}^2$  下的外部量子效率是 7.9%，而 HTMv2 只顯示 7.3%。該壽命顯示在二個材料之間的清楚差異。該包含 HTM2 之堆疊體在  $60 \text{ mA/cm}^2$  下具有 330 小時的壽命 LT80。在相同條件下，HTMv2 只達到 190 小時。

#### 實施例 4：

也看到和該所測試之三重態綠光組件相類似的傾向。該堆疊體類似上述綠光 OLED 堆疊體（參見實施例 3）：  
HIM:F4TCNQ (5%) (20 nm) /HIM (210 nm) /HTM2:F4TCNQ (5%) (20 nm) /HTM2 (20 nm) /H2:TEG (10%) (30

nm) /ETM:LiQ (50%) (40 nm) /LiQ (1 nm)。在比較試驗中，再次用 HTMv2 替代 HTM2。

HTM2 在  $2 \text{ mA/cm}^2$  下的外部量子效率是 19.2%；HTMv2 只達到 17.7%。該 HTM2 堆疊體之 LT80 @20  $\text{mA/cm}^2$  是 170 小時，而該包含 HTMv2 之比較結構體是 100 小時。

#### 實施例 5：

最後也在單重態藍光堆疊體中測試該化合物 HTM3。該單重態藍光堆疊體具有下列結構：(HIM:F4TCNQ (5%) (20 nm) /HIM (155 nm) /HTM3:F4TCNQ (5%) (20 nm) /HTM3 (20 nm) /H1:SEB (5%) (20 nm) /ETM:LiQ (50%) (30 nm) /LiQ (1 nm))。此處該化合物 HTM3 顯出在  $10 \text{ mA/cm}^2$  下的外部量子效率是 7.6%。在  $60 \text{ mA/cm}^2$  下達到 80%的壽命是 340 小時。

#### 實施例 6：

在具有下列結構之三重態綠光組件中：HIM:F4TCNQ (5%) (20 nm) /HIM (210 nm) /HTM3:F4TCNQ (5%) (20 nm) /HTM3 (20 nm) /H2:TEG (10%) (30 nm) /ETM:LiQ (50%) (40 nm) /LiQ (1 nm)，該化合物 HTM3 顯示在  $2 \text{ mA/cm}^2$  下的外部量子效率是 17.8%，及壽命 LT80 @20  $\text{mA/cm}^2$  是 150 小時。

總括來說，該裝置實施例顯示具本發明之化合物的

OLED 達到極好的性能數據，尤其是極好之壽命與量子效率，不論是在包含螢光發光體的系統中還是在包含磷光發光體之系統中。

利用芳胺基取代在該螺二萸上的特定位置（如化合物 HTM1 至 HTM3 中所示者）額外地導致裝置性能改良許多，相較於取代在 2 與 3 位置（如比較例 HTMv1 與 HTMv2 中所示者）。

I684592

## 發明摘要

※申請案號：104142514

※申請日：104年12月17日

※IPC分類：

【發明名稱】(中文/英文)

用於電子裝置之材料

Materials for electronic devices

【中文】

本發明係關於式(I)之螺二萘衍生物、其於電子裝置之用途、與製備該衍生物之方法。

【英文】

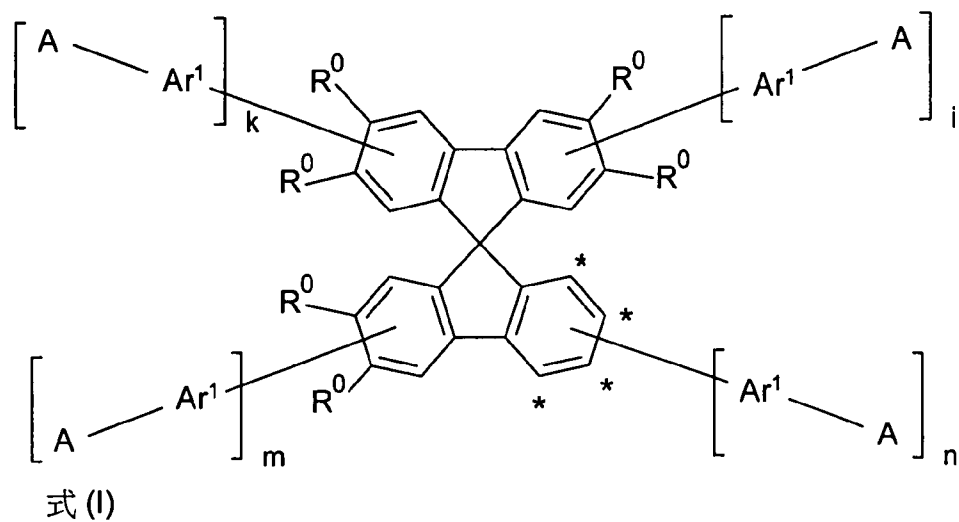
The present application relates to spirobifluorene derivatives of a formula (I), to the use thereof in electronic devices, and to processes for preparing said derivatives.

## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

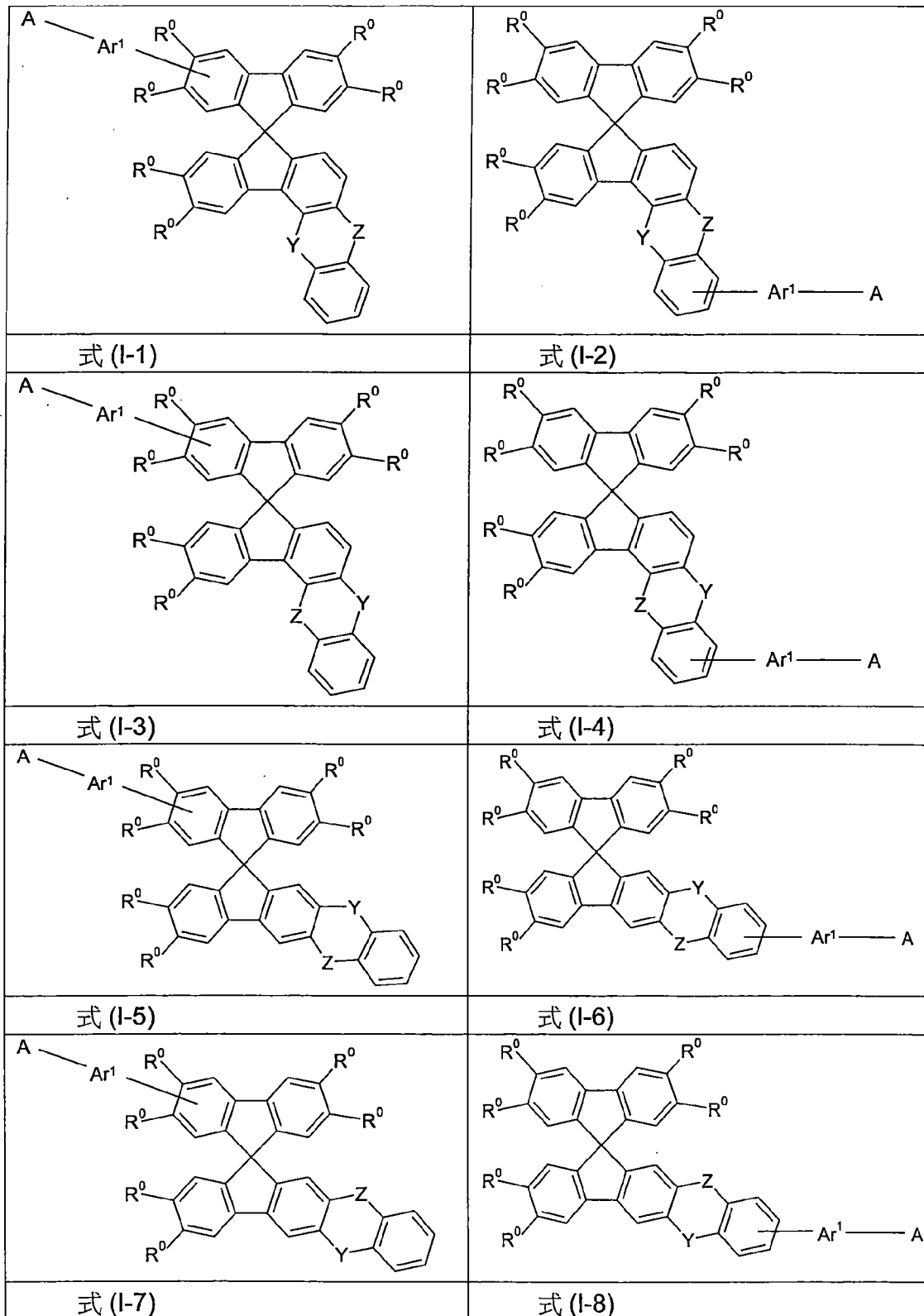
【本代表圖之符號簡單說明】：無

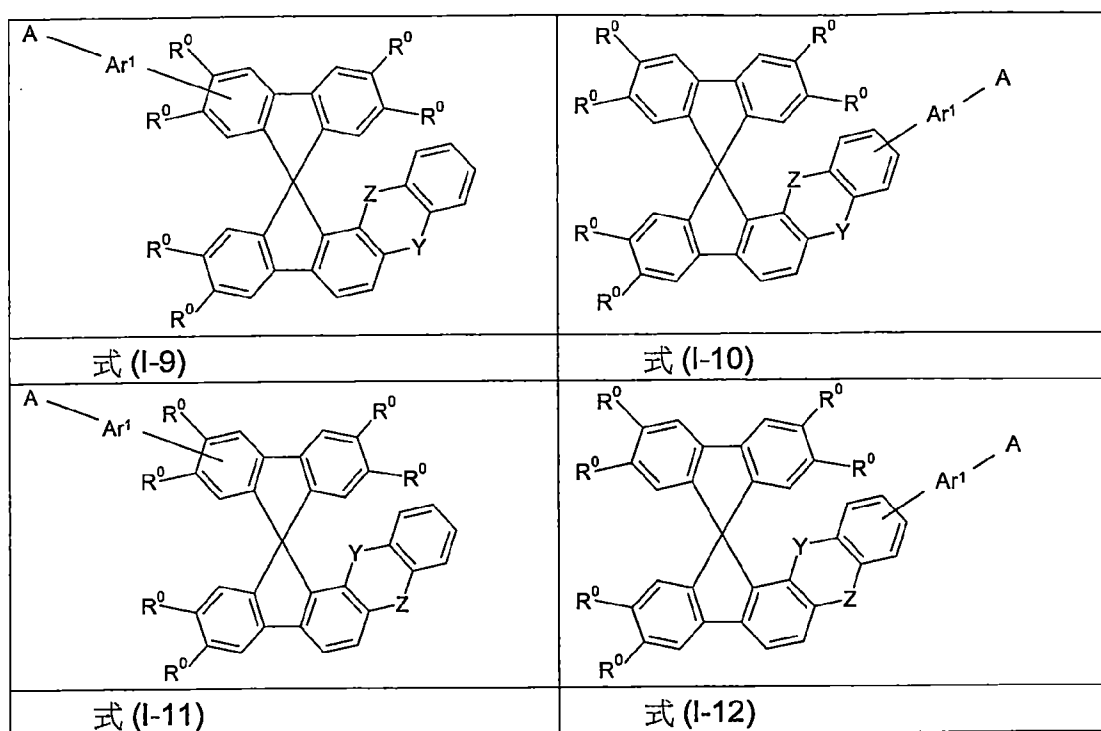
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：式(I)



# 申請專利範圍

1. 一種式 (I-1) 至 (I-12) 中之一者所示之化合物，

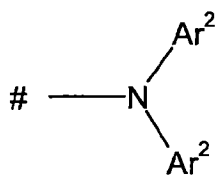




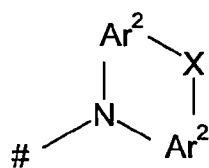
- 該式 (I-1) 至 (I-12) 之核心結構中的一或多個顯示為未經取代之位置可經  $R^1$  基取代；和

- 其具有下列的變數定義：

A 在各種情況下是相同的或不同的，且是透過被標記 # 的鍵所鍵結的式 (A1) 或 (A3) 之基團，且在一或多個顯示為未經取代之位置可經  $R^2$  基取代；



式 (A1)



式 (A3);

$Ar^1$  在各種情況下是相同的或不同的，且是單鍵或具有 6

至 30 個芳香族環原子且可經一或多個  $R^2$  基取代之芳香族或雜芳香族環系統；

$Ar^2$  在各種情況下是相同的或不同的，且是具有 6 至 30 個芳香族環原子且可經一或多個  $R^2$  基取代之芳香族或雜芳香族環系統；

X 是單鍵；

Y 係選自 O 和 S；

Z 係選自 O、S 與單鍵，其中當 Y 是 O 時，Z 不是單鍵；

$R^0$  在各種情況下是相同的或不同的，且係選自 H、D、F、CN、 $Si(R^3)_3$ 、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳香族環原子之芳香族環系統、與具有 5 至 40 個芳香族環原子之雜芳香族環系統；其中在該提到的烷基、烷氧基、烯基與炔基中的一或多個  $CH_2$  基可經  $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、SO 或  $SO_2$  替代；

$R^1$  在各種情況下是相同的或不同的，且係選自 H、D、F、 $C(=O)R^3$ 、CN、 $Si(R^3)_3$ 、 $P(=O)(R^3)_2$ 、 $OR^3$ 、 $S(=O)R^3$ 、 $S(=O)_2R^3$ 、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳香族環原子之芳香族環系統、與具有 5 至 40 個芳香族環原子之雜芳香族環系統；其中二或多個

$R^1$  基可彼此連接且可形成環；其中該提到的烷基、烷氧基、烯基與炔基和該提到之芳香族環系統與雜芳香族環系統各可經一或多個  $R^3$  基取代；且其中在該提到之烷基、烷氧基、烯基與炔基中的一或多個  $CH_2$  基可經  $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^3-$ 、 $NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  替代；

$R^2$  在各種情況下是相同的或不同的，且係選自  $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $C(=O)R^3$ 、 $CN$ 、 $Si(R^3)_3$ 、 $N(R^3)_2$ 、 $P(=O)(R^3)_2$ 、 $OR^3$ 、 $S(=O)R^3$ 、 $S(=O)_2R^3$ 、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳香族環原子之芳香族環系統、與具有 5 至 40 個芳香族環原子之雜芳香族環系統；其中二或多個  $R^2$  基可彼此連接且可形成環；其中該提到的烷基、烷氧基、烯基與炔基和該提到之芳香族環系統與雜芳香族環系統各可經一或多個  $R^3$  基取代；且其中在該提到之烷基、烷氧基、烯基與炔基中的一或多個  $CH_2$  基可經  $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^3-$ 、 $NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  替代；

$R^3$  在各種情況下是相同的或不同的，且係選自  $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $C(=O)R^4$ 、 $CN$ 、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 $OR^4$ 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ 、具有 1 至 20 個碳原子之直

鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳香族環原子之芳香族環系統、與具有 5 至 40 個芳香族環原子之雜芳香族環系統；其中二或多個  $R^1$  或  $R^2$  基可彼此連接且可形成環；其中該提到的烷基、烷氧基、烯基與炔基和該提到之芳香族環系統與雜芳香族環系統各可經一或多個  $R^4$  基取代；且其中在該提到之烷基、烷氧基、烯基與炔基中的一或多個  $CH_2$  基可經  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  替代；

$R^4$  在各種情況下是相同的或不同的，且係選自 H、D、F、CN、具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 6 至 40 個芳香族環原子之芳香族環系統、與具有 5 至 40 個芳香族環原子之雜芳香族環系統；其中二或多個  $R^4$  基可彼此連接且可形成環；且其中該提到的烷基、芳香族環系統與雜芳香族環系統可經 F 或 CN 取代；

q 在各種情況下是相同的或不同的，且是 0 或 1；

其中該  $Ar^1-A$  基團僅以式 (I-1) 至 (I-12) 中顯示為未經取代的位置鍵結至螺二萘基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 A 是式 (A1) 之基團。

3. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中  $Ar^1$  在各種情況下是相同的或不同的，且係選自單鍵與由苯、聯

苯、聯三苯、萸、螺二萸、茛並萸、咪唑、二苯並咪喃或二苯並噻吩衍生的二價基團，以上各基團隨意地經  $R^2$  基取代，或該基團中之二或多者的組合，但不超過 30 個芳香族環原子可存在於  $Ar^1$  中。

4. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中  $Ar^2$  在各種情況下是相同的或不同的，且係選自苯基、聯苯基、聯三苯基、萸基、螺二萸基、茛並萸基、萘基、菲基、咪喃基、苯並咪喃基、二苯並咪喃基、噻吩基、苯並噻吩基、二苯並噻吩基、咪唑基、吡啶並咪唑基與茛並咪唑基，以上各基團可經一或多個  $R^2$  基取代。

5. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 X 是單鍵。

6. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中  $R^0$  是 H。

7. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中  $R^1$  與  $R^2$  在各種情況下是相同的或不同的，且是 H、D、F、CN、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基、或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基、或具有 6 至 25 個芳香族環原子之芳香族或雜芳香族環系統，其中該烷基與烷氧基和該芳香族或雜芳香族環系統可經一或多個  $R^3$  基取代。

8. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該 Y 基是 S，且該 Z 基是 O、S 或單鍵。

9. 如申請專利範圍第 8 項之化合物，其中該 Y 基是 S，且該 Z 基是單鍵。

10. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之

化合物的方法，其中

A) 首先使二苯並噻吩基衍生物與帶有該反應性基團之萸酮衍生物反應以製得經該反應性基團取代之螺二萸核心骨架，及之後，透過有機金屬偶合反應在該反應性基團的位置引進二芳胺基或咪唑基或經二芳胺基或咪唑基取代之芳基或雜芳基，或

B) 使二苯並噻吩基衍生物與帶有二芳胺基或咪唑基或經二芳胺基或咪唑基取代之芳基或雜芳基之萸酮反應，或

C) 首先使二苯並噻吩基衍生物與萸酮衍生物反應以製得螺二萸核心骨架，然後在萸酮衍生物中導入反應性基團以使官能化，及之後，透過有機金屬偶合反應在該反應性基團的位置引進二芳胺基或咪唑基或經二芳胺基或咪唑基取代之芳基或雜芳基。

11. 一種寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其包含一或多種如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項的式(I-1)至(I-12)之化合物，其中該鍵結至該聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物之鍵可位於式(I-1)至(I-12)中經  $R^0$ 、 $R^1$  或  $R^2$  取代之任何期望的位置。

12. 一種調和物，其包含至少一種如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之化合物、或至少一種如申請專利範圍第 11 項之聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物、和至少一種溶劑。

13. 一種如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之化合

物、或如申請專利範圍第 11 項之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物的用途，其係用於電子裝置。

14. 一種電子裝置，其包含至少一種如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之化合物、或至少一種如申請專利範圍第 11 項之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物。

15. 如申請專利範圍第 14 項之電子裝置，其係選自由下列所組成的群組：有機積體電路（OIC）、有機場效電晶體（OFET）、有機薄膜電晶體（OTFT）、有機發光電晶體（OLET）、有機太陽能電池（OSC）、有機光學偵測器、有機感光器、有機場淬熄裝置（OFQD）、有機發光電化學電池（OLEC）、有機雷射二極體（O-laser）與有機發光裝置（OLED）。

16. 如申請專利範圍第 15 項之有機發光裝置，其中該至少一種化合物或該至少一種寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物存在於選自電洞傳輸層與發光層之層中。

17. 如申請專利範圍第 16 項之有機發光裝置，其中該至少一種化合物或該至少一種寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物與一或多種磷光發光體一起存在於發光層中。

18. 如申請專利範圍第 16 項之有機發光裝置，其中該至少一種化合物或該至少一種寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物與一或多種 P 型摻雜劑一起存在於電洞傳輸層中。