



(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 I402259B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：099124279

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 23 日

(51)Int. Cl. : C07D241/38 (2006.01)

C07D401/14 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

(30)優先權：2009/08/28

中華民國

098129006

(71)申請人：財團法人工業技術研究院(中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路4段195號

(72)發明人：黃賀隆 HUANG, HEH LUNG (TW)；趙登志 CHAO, TENG CHIH (TW)；李豪浚 LEE, HAO CHUN (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

(56)參考文獻：

US 2008/0193794A1

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：6項 圖式數：0 共0頁

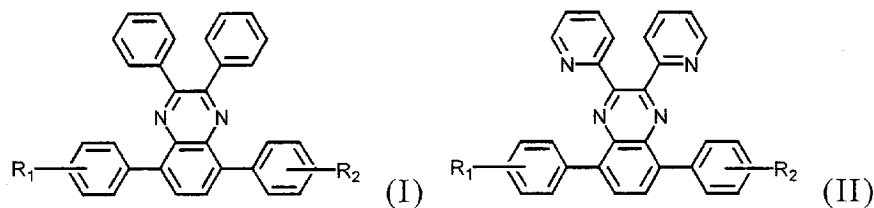
(54)名稱

喹啉衍生物及包含此喹啉衍生物之有機發光二極體

QUINOXALINE DERIVATIVES AND ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES COMPRISING THE SAME

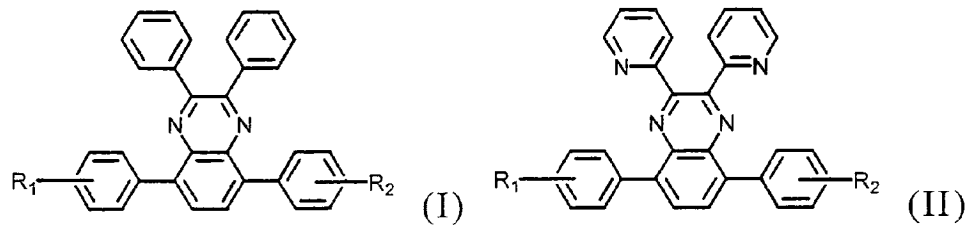
(57)摘要

本發明提供一種喹啉衍生物，具有下列化學式(I)或(II)：



其中 R1 與 R2 獨立地為氫、鹵素、甲基、乙基、丙基、丁基、芳基或雜芳基。本發明另提供一種包含該喹啉衍生物之有機發光二極體。

A quinoxaline derivative of formula (I) or (II) is provided.



In formula (I) or (II), R₁ and R₂ are, independently, hydrogen, halogen, methyl, ethyl, propyl, butyl, aryl, or heteroaryl. The invention also provides an organic light-emitting diode including the quinoxaline derivative.

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種雜環衍生物，特別是有關於一種用於有機發光二極體之喹啉衍生物。

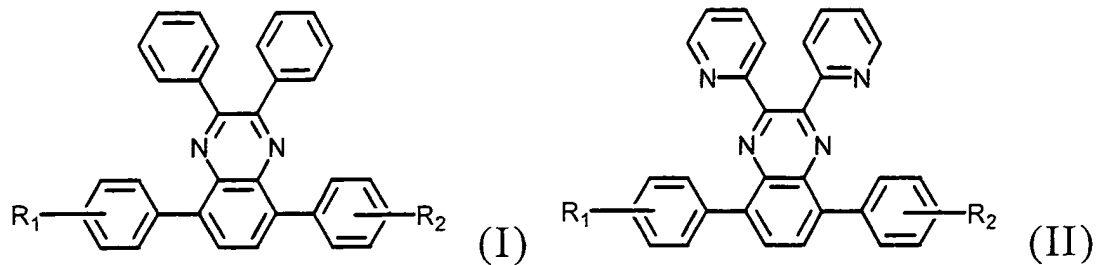
【先前技術】

有機電激發光元件(organic light emitting diodes, OLED)有輕、薄、自發光、低消耗功率、不需背光源、無視角限制、高反應速率及可製作在軟性基板等優良特性，已被視為平面顯示器和軟性顯示器的明日之星。傳統的電子傳輸材料的載子遷移率(carrier mobility)是電洞傳輸材料的一千分之一，且熱穩定性不佳，因此，常導致發光效率不佳或是元件壽命不長等問題，根據相關文獻表示，電子傳輸材料所佔電荷消耗比率達 35.9%，是僅次於發光層的消耗(39.8%)，因此，現今開發高載子遷移率的電子傳輸材料是現今 OLED 材料開發的重點之一。

Alq₃ 因具有好的成膜性，因此，是目前常用的電子傳輸材料和主發光體，不過陸續有一些載子遷移率和 Tg 點高於 Alq₃ 的材料出現，如金屬(Be、Al、Zn)錯合物、1,2,4-triazoles (TAZ)的衍生物、含氟化合物和含矽化合物等，然而，這些已知的材料載子遷移率仍不佳，且有著熱穩定性不佳或運用在元件上產生電流密度低等問題，因此，開發新的電子傳輸材料是一個很重要的課題。

【發明內容】

本發明之一實施例，提供一種喹啉衍生物，具有下列化學式(I)或(II)：



其中

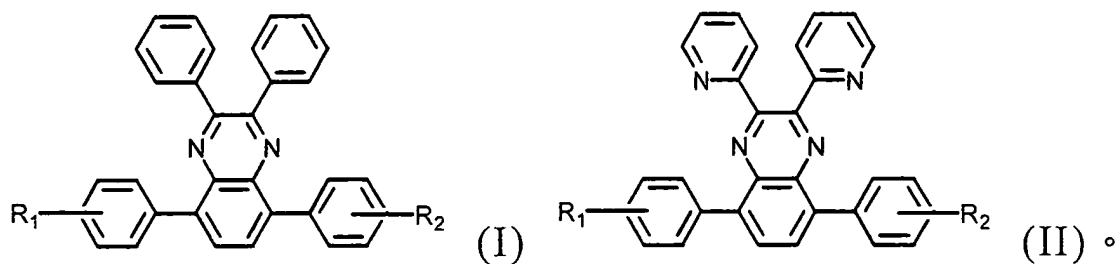
R1 與 R2 獨立地為氫、鹵素、甲基、乙基、丙基、丁基、芳基或雜芳基。

本發明之一實施例，提供一種有機發光二極體，包括：一陰極與一陽極；一發光層，設置於該陰極與該陽極之間；以及一電子傳輸層，設置於該發光層與該陰極之間，其包含一如上述化學式(I)或(II)所述之喹啉衍生物。

為讓本發明之上述目的、特徵及優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

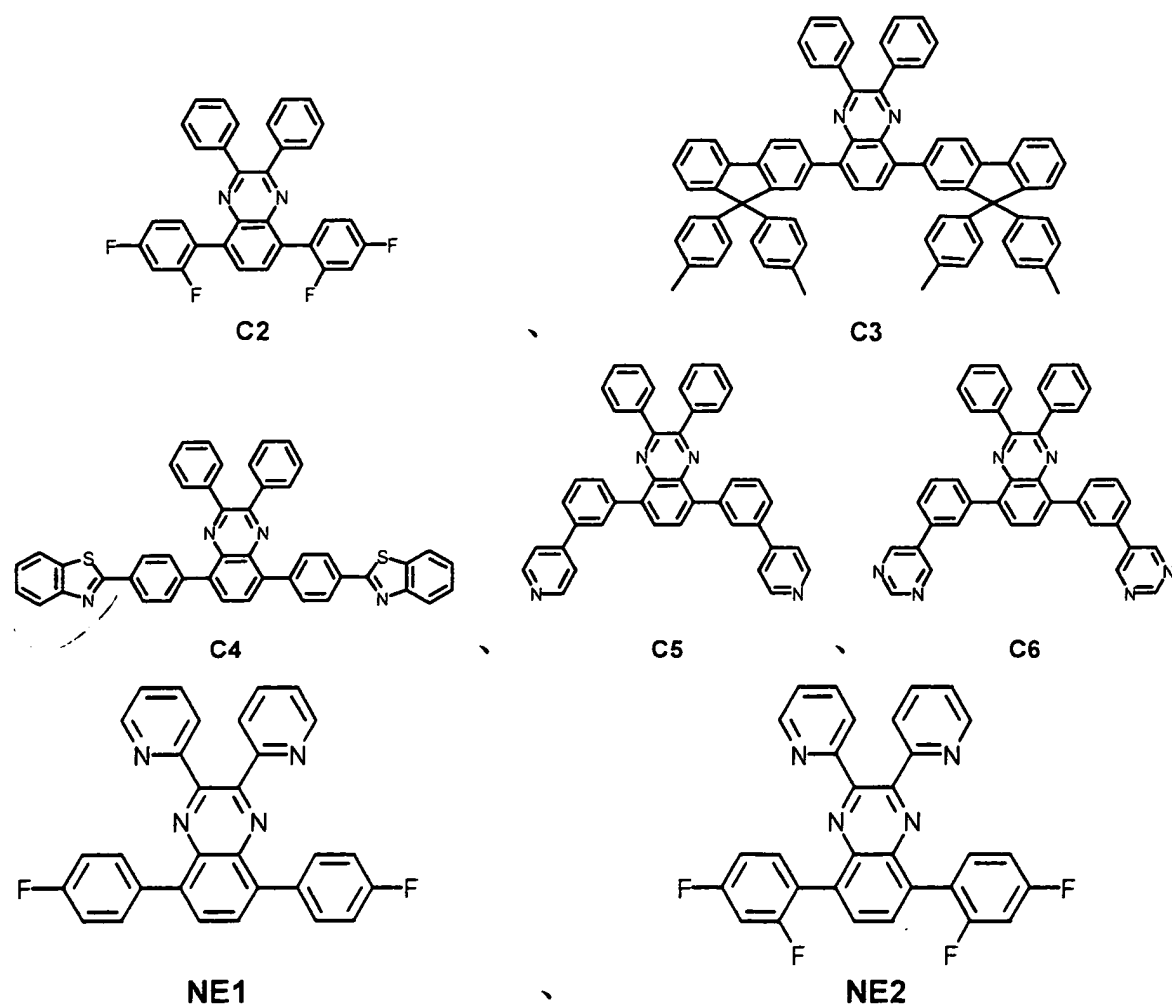
【實施方式】

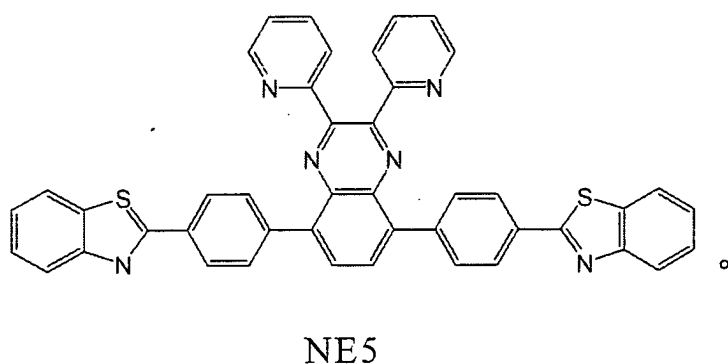
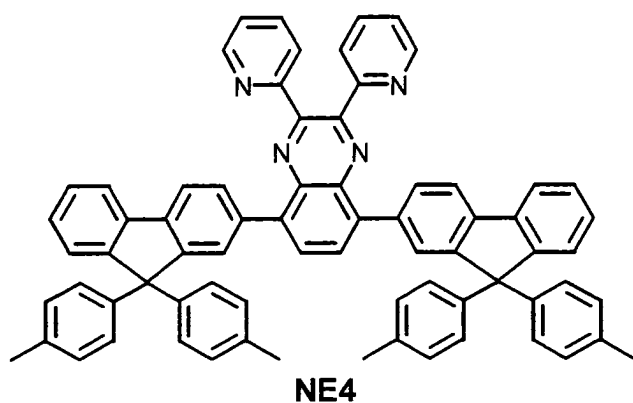
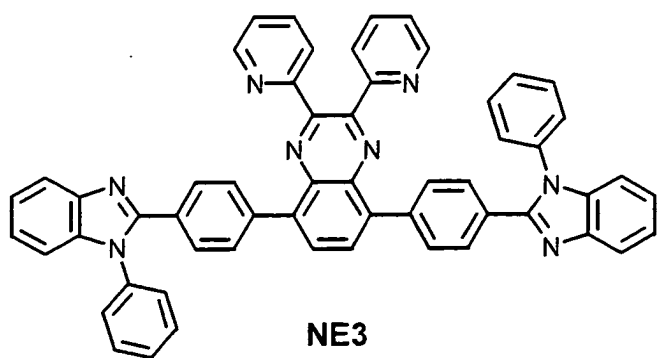
本發明之一實施例，提供一種喹啉衍生物，具有下列化學式(I)或(II)：



在化學式(I)或(II)中，R1與R2可獨立地為氫、鹵素、甲基、乙基、丙基、丁基、芳基或雜芳基，例如苯基、呋喃基(furyl)、噻吩基(thienyl)、吡啶基(pyridyl)、嘧啶基(pyrimidyl)、苯并噻唑基(benzothiazolyl)或苯并咪唑基(benzoimidazolyl)。

以下列舉本發明喹啉衍生物的特定實例：



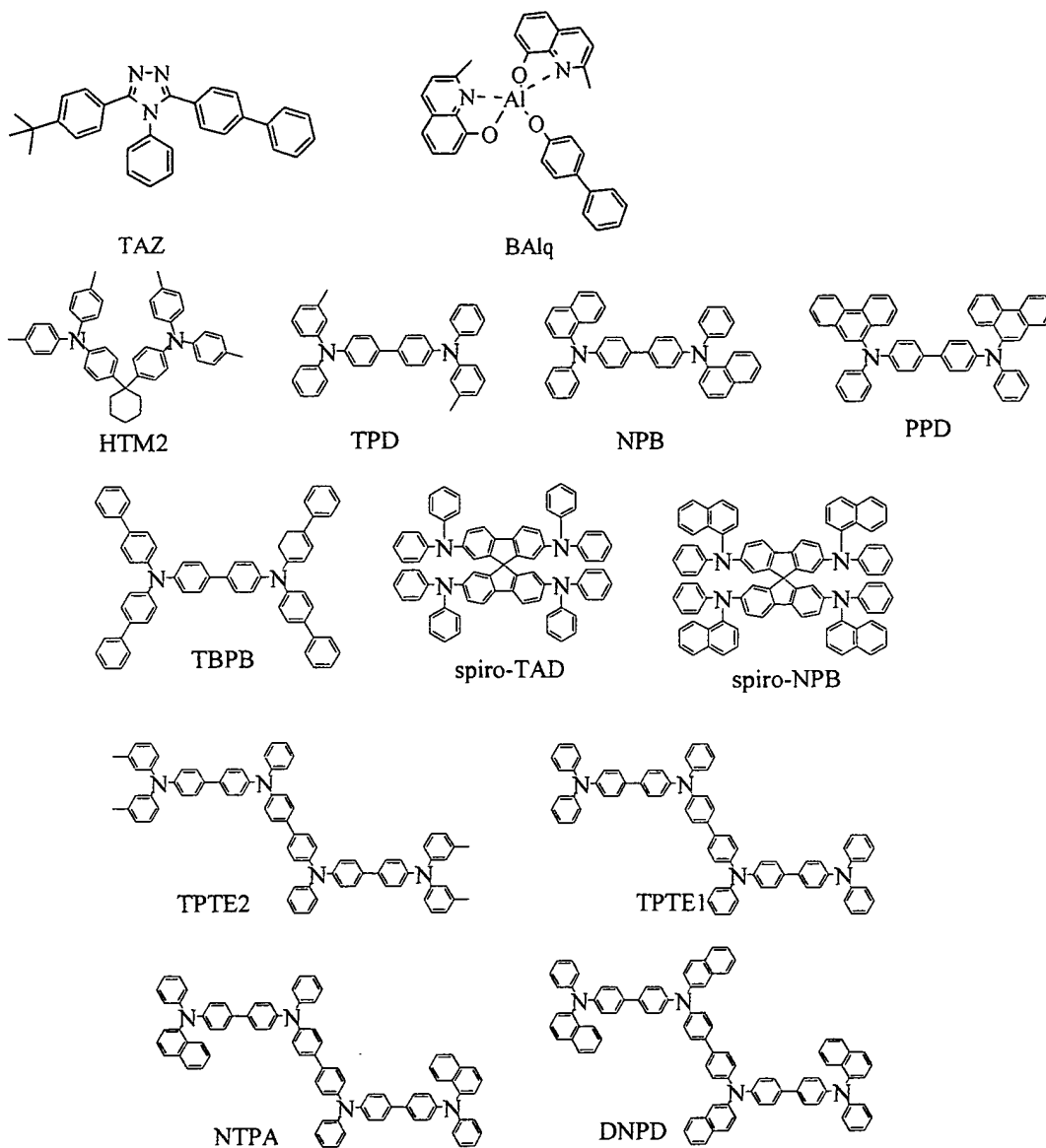


或

本發明之一實施例，提供一種有機發光二極體，包括一陰極與一陽極，一發光層，設置於陰極與陽極之間，以及一電子傳輸層，設置於發光層與陰極之間，其包含一如上述化學式(I)或(II)所述之喹啉衍生物。

本發明有機發光二極體可更包括一電洞傳遞層、一電洞阻擋層或一緩衝層。電洞傳遞層的材料例如為 HTM2、TPD、NPB、PPD、TBPB、spiro-TAD、spiro-NPB、TPTE2、TPTE1、NTPA 或 DNPD。電洞阻擋層的材料例如為 Bphen、BCP、BAIq、CF-X、TAZ 或 CF-Y。緩衝層的材料例如為

氟化鋰或氧化鋰。上述各化合物的縮寫，係代表下列結構式：



本發明提供一種新穎高電子傳輸速率電子傳輸材料，用來製作磷光 OLED 元件，此新穎高電子傳輸速率電子傳輸材料之化學結構係以喹啉(Quinoxaline)為主體結構，此電子傳輸材料具有高電子傳輸速率，可以改善電子傳輸材料傳遞電子到發光層(emitter)的效率，進而改善藍光和綠

光磷光 OLED 元件之驅動電壓和發光效率。

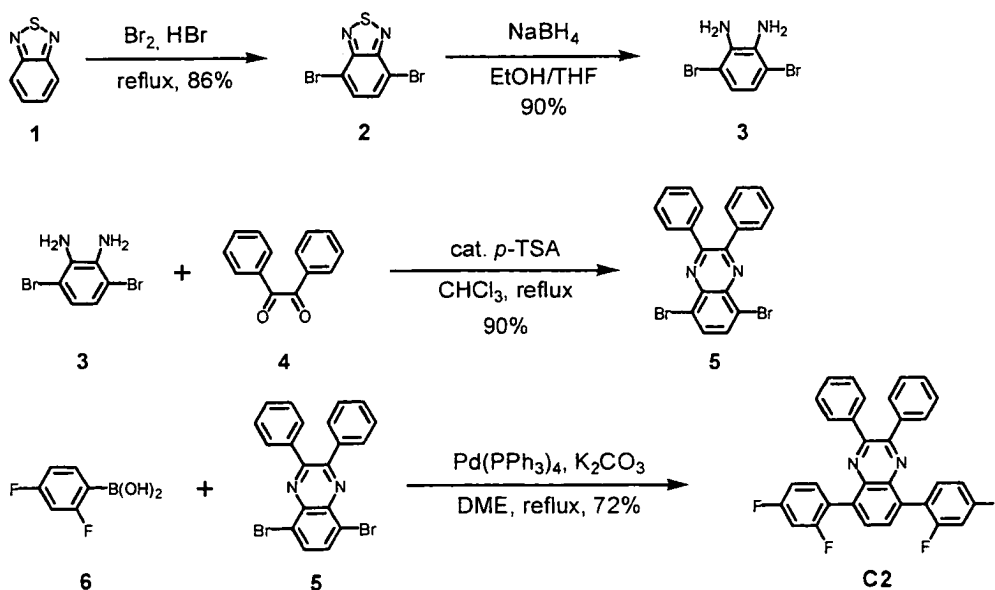
本發明設計的化學結構係將具有較佳電子傳輸性質的含氮喹啉(Quinoxaline)雜環化合物連接上例如具有較佳電子傳輸效率的雜環官能基的共軛結構，以此兩種結構的結合與磷光材料搭配，可以提升 PHOLED 元件效率。

本發明喹啉(Quinoxaline)雜環化合物連接上例如苯環的化合物主要可以控制材料的 LUMO 能階，而苯環上所連接的取代基主要可以控制 HOMO 能階，由此兩種結構的結合與磷光材料搭配，可以達到降低 PHOLED 元件驅動電壓與提升 PHOLED 元件效率的目的。

【實施例】

【實施例 1】

化合物 C2 合成



將苯并噻二唑 (benzothiadiazole)(化合物 1, 13.6g,

100mmol)放入 1,000mL 圓底瓶中，加入 48% HBr 水溶液 (300mL)，加熱至迴流，再慢慢地滴入 Bromine (15.4mL, 300mmol)，反應隔夜。以硫代硫酸鈉水溶液淬息反應後，過濾固體，以丙酮清洗之，可得淡土色固體產物(化合物 2, 25.3g, 產率 86%)。

將化合物 2 (2.94g, 10mmol)放入 250mL 圓底瓶中，加入乙醇(150mL)及 THF (50mL)，攪拌 10 分鐘後，加入氫硼化鈉(1.51g, 10mmol)，加熱至迴流。反應隔夜後，以濾紙過濾掉固體，再將濾液抽乾，接著，以乙醚和飽和食鹽水萃取。收集有機層後，以無水硫酸鎂除水，減壓濃縮後可得白色固體產物(化合物 3, 2.4g, 產率 90%)。

將化合物 3 (585mg, 2.2mmol)、化合物 4 (benzil, 420mg, 2mmol) 和催化量的 *p*-TSA (*p*-toluenesulfonic acid monohydrate)放入一 50mL 雙頸瓶中，加入三氯甲烷 (20mL)，加熱至迴流。反應 12 小時後，以碳酸氫鈉水溶液 (20mL)淬息反應，再以二氯甲烷(20mL)萃取數次，並以飽和食鹽水洗有機層。收取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮，接著，以管柱層析(二氧化矽，正己烷/乙酸乙酯=19/1)進行分離純化，得淡黃色固體產物(化合物 5, 820mg, 90%)。

取化合物 6 (695mg, 4.4mmol)、化合物 5 (910mg, 2mmol)和 Pd(PPh₃)₄ (115.5mg, 0.1mmol)放入 150mL 雙頸瓶中，分別加入 K₂CO₃ (2M in H₂O, 2.1mL, 4.2mmol)以及二甲基醚(dimethoxyethane, DME)(50mL)，加熱迴流 24 小時。

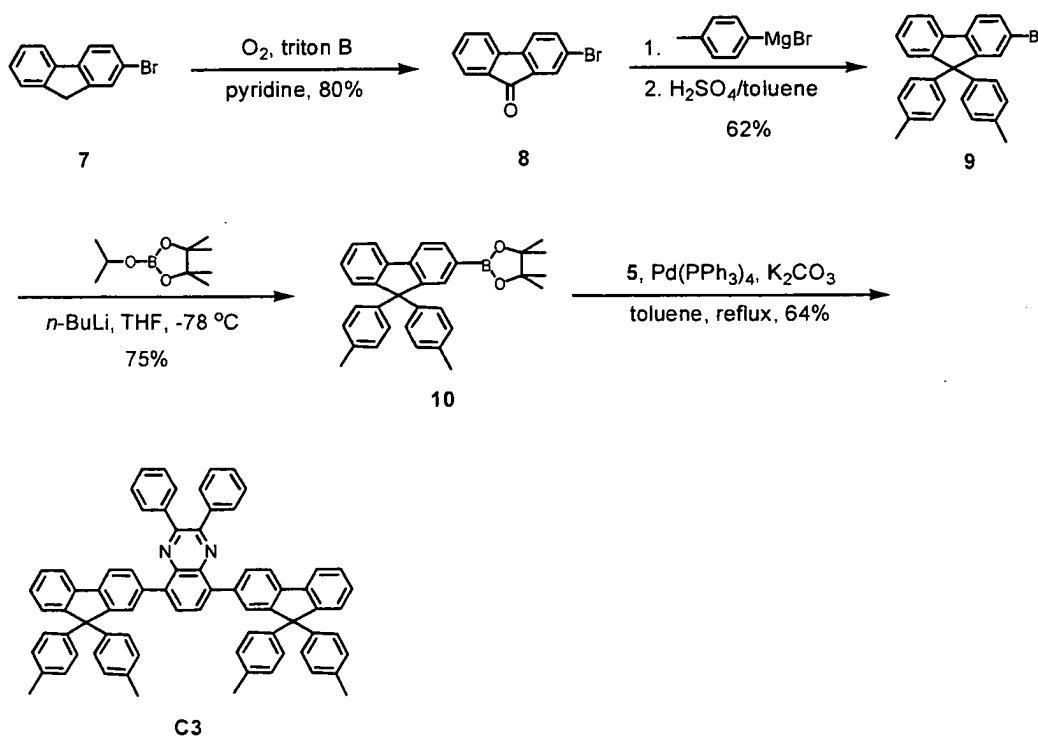
以乙酸乙酯(20mL)萃取數次，並以飽和食鹽水洗有機層，取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮，再以管柱層析法(二氧化矽，三氯甲烷/正己烷=1/4)純化，得淡黃色固體(化合物 C2, 750mg, 72%)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz) δ 7.79 (s, 2H), 7.54~7.61 (m, 2H), 7.47 (dd, $J=8.0$, 2.2Hz, 4H), 7.18~7.33 (m, 6H), 6.93~7.04 (m, 4H)。

經測量，化合物 C2 的載子遷移率為 $6 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ ，明顯優於習知 Alq3 的載子遷移率 $2 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

【實施例 2】

化合物 C3 合成



將 2-溴芴(2-bromo-fluorene)(化合物 7, 25g, 2mmol)放

入一 500mL 錐形瓶中，分別加入吡啶(pyridine, 300mL)、triton B (benzyltrimethyl ammonium hydroxide, 5mL)，接著，通入高壓氧氣。反應 6 小時後，加入醋酸(200mL)淬息反應，過濾後可得金黃色固體(化合物 8, 21.7g, 80%)。

取鎂片(1.215g, 50mmol)，放入 500mL 雙頸瓶中，接上冷凝管和加料管，真空下火烤除水後，加入一小粒碘，於加料管中加入 50mL 除水過的 THF 和 4-溴甲苯(6.15mL, 100mmol)，慢慢滴入反應瓶中。滴完後，加熱至迴流，待鎂片完全消失後，將化合物 8 (6.4g, 25.0mmol)溶於 150mL THF，加入加料管中，於迴流狀態下慢慢滴入反應瓶。滴完後迴流 4 小時，再以水淬息反應，以乙醚萃取，濃縮後得褐色液體的中間產物。另取一 1,000mL 雙頸瓶接上加料管，分別加入 200mL 甲苯和 3mL 濃 H₂SO₄，加熱至 60°C。再將中間產物溶於 100mL 甲苯，加入加料管中慢慢滴入反應瓶中。滴完後回溫，直接加入無水碳酸鉀固體，過濾後濃縮，以矽膠管柱(沖提液為純己烷)純化，得白色產物(化合物 9, 6.51g, 62%)。

將化合物 9 (3.0g, 7.1mmol)放入一 250mL 雙頸瓶中，加入無水四氫呋喃(100mL)，降溫至 -78°C。於 -78°C 下注入正丁基鋰試劑(1.6M, 2.2mL, 10.6mmol)，反應 0.5 小時後，同樣在 -78°C 下加入 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (6.6mL, 10.6mmol)。將反應慢慢回到室溫，室溫下反應 8 小時，以正己烷淬息反應，以乙酸乙酯(20mL)萃取數次，

並以飽和食鹽水洗有機層，取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮，以甲醇作再結晶，得白色固體產物(化合物 10, 2.5 g, 75%)。

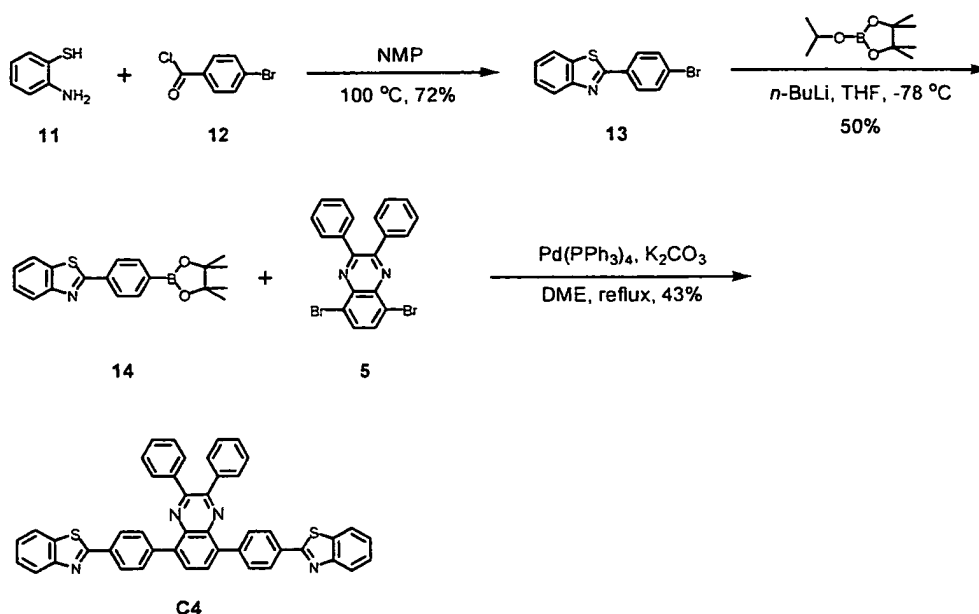
取化合物 10 (2.5g, 5.3mmol)、化合物 5 (1.1g, 2.4mmol) 和 Pd(PPh₃)₄ (139mg, 0.12mmol) 放入 250mL 雙頸瓶中，分別加入 K₂CO₃ (2M in H₂O, 2.5mL) 以及甲苯(100mL)，加熱迴流 18 小時。以二氯甲烷(20mL)萃取數次，並以飽和食鹽水洗有機層，取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮，再以管柱層析法(二氧化矽，二氯甲烷/正己烷=1/4)純化，得白色固體(化合物 C3, 1.5g, 64%)。

¹H NMR (CDCl₃, 200MHz) δ7.78~7.89 (m, 10H), 7.28~7.46 (m, 16H), 7.13 (d, *J*=7.0Hz, 8H), 6.98 (d, *J*=8.0Hz, 8H), 2.27(s, 12H)。

經測量，化合物 C3 的載子遷移率為 $2 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ ，明顯優於習知 Alq3 的載子遷移率 $2 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

【實施例 3】

化合物 C4 合成



取化合物 12 (4.4g, 20mmol)放入 250mL 雙頸瓶中，分別加入 N-甲基吡咯酮(N-methyl-pyrrolidinone, NMP)(50mL)和化合物 11 (2.1mL, 20mmol)，加熱至 100°C。1 小時後降至室溫，以氨水溶液(aqueous ammonia)鹼化至 pH 8~9，過濾並以水清洗固體數次，得白色固體(化合物 13, 4.1g, 72%)。

將化合物 13 (3.3g, 11.4mmol)放入一 250mL 雙頸瓶中，加入無水四氫呋喃(100mL)，降溫至 -78°C。於 -78°C 下注入正丁基鋰試劑(1.6M, 10.7mL, 17.1mmol)，反應 0.5 小時後，同樣在 -78°C 下加入 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (3.5mL, 17.1mmol)。將反應慢慢回到室溫，室溫下反應 12 小時後，以乙酸乙酯和飽和食鹽水溶液萃取，取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮，以甲醇作再結晶，得白色固體產物(化合物 14, 1.9g, 50%)。

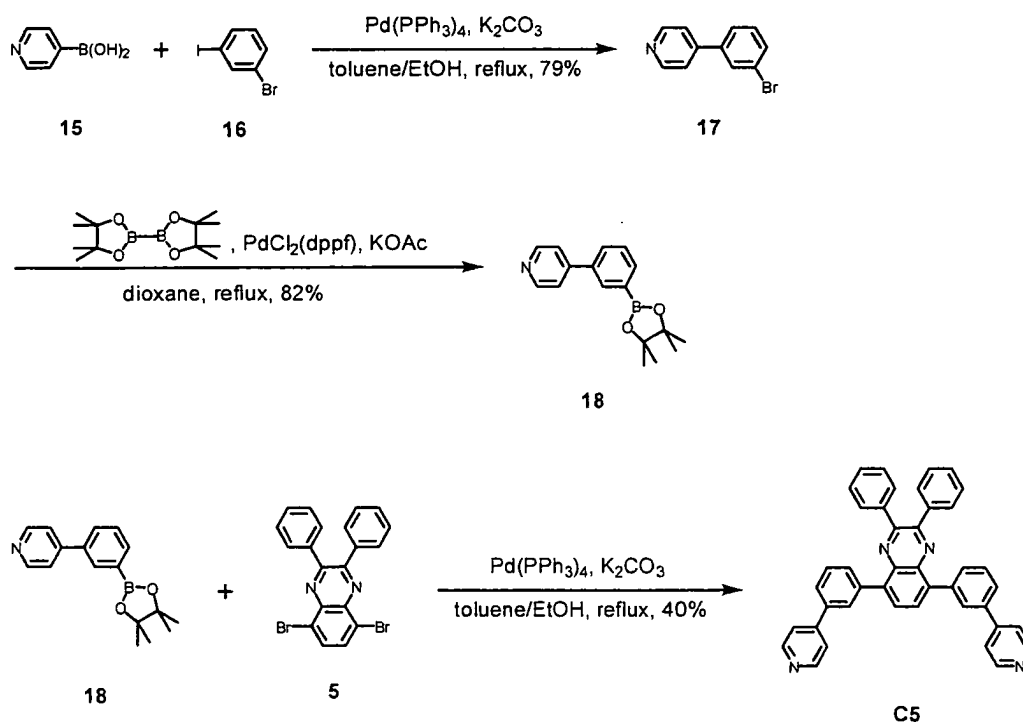
取化合物 14 (1.8g, 5.3mmol)、化合物 5 (1.1g, 2.4mmol)

和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (280mg, 0.24mmol) 放入 250mL 雙頸瓶中，分別加入 K_2CO_3 (2M in H_2O , 2.4mL) 以及 DME (100mL)，加熱迴流 48 小時。以二氯甲烷(20mL)萃取數次，並以飽和食鹽水洗有機層，取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮，再以管柱層析法(二氧化矽，二氯甲烷/正己烷=1/4)純化，得黃色固體(化合物 C4, 1.6g, 43%)。

^1H NMR (CDCl_3 , 200MHz) δ 8.23 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 8.18 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 7.80~8.00 (m, 6H), 7.47~7.61 (m, 6H), 7.27~7.44 (m, 10H)。

【實施例 4】

化合物 C5 合成



取化合物 15 (5.0g, 40.6mmol)、化合物 16 (11.5g,

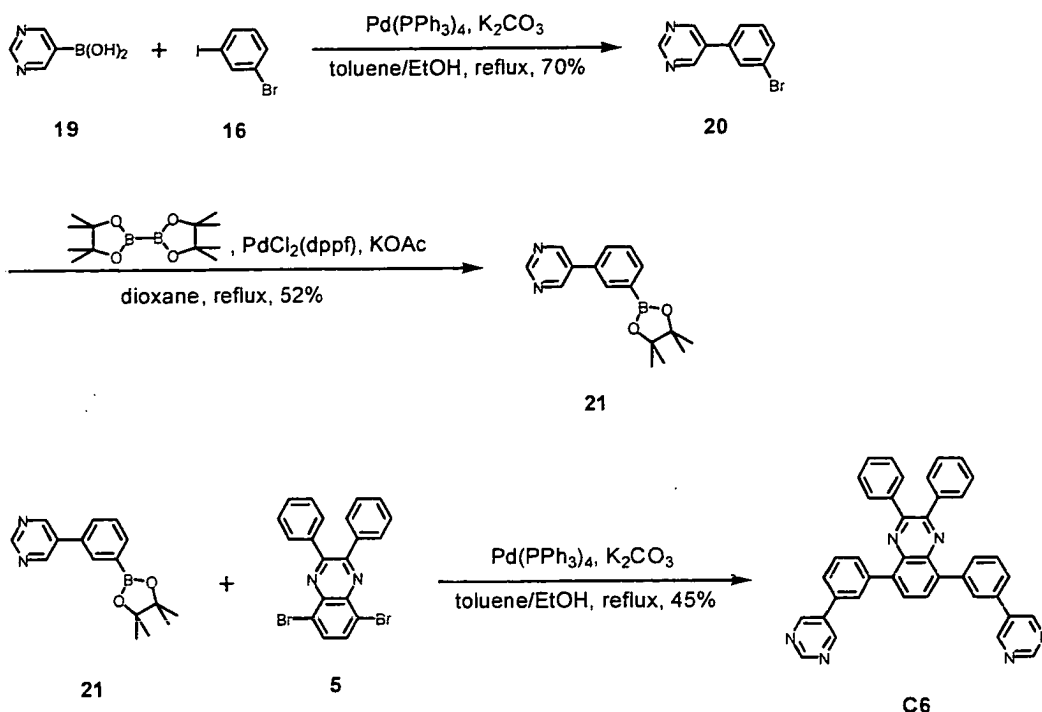
40.6mmol)和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2.3g, 2.0mmol)放入 500mL 雙頸瓶中，分別加入碳酸鉀水溶液 (2M, 43mL)、甲苯(100mL)以及乙醇(50mL)，於氮氣下加熱迴流 24 小時。待反應回至室溫後，以二氯甲烷(20mL)萃取數次，並以飽和食鹽水洗有機層，取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮，再以管柱層析法純化(二氧化矽，三氯甲烷/乙酸乙酯=3/1)，得無色液體(化合物 17, 7.5 g, 79%)。

將化合物 17 (1.0g, 4.27mmol)、bis(pinacolato)diboron (1.2g, 4.7mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (174mg, 0.21mmol)以及醋酸鉀(1.3g, 12.8mmol)放入 250mL 雙頸瓶中。加入無水 dioxane (50mL)後，加熱至 80°C，於 80°C 下持續攪 24 小時。待反應回至室溫後，以矽藻土(Celite545)過濾，再以乙酸乙酯和飽和食鹽水萃取，接著，以無水硫酸鎂除水，將濾液減壓濃縮，再以管柱層析法(二氧化矽，三氯甲烷/乙酸乙酯=2/1)純化，得淡黃色固體(化合物 18, 984mg, 82%)。

取化合物 18 (1.49g, 5.3mmol)、化合物 5 (1.1g, 2.4mmol)和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (280mg, 0.24mmol)放入 250mL 雙頸瓶中，分別加入碳酸鉀水溶液(2M, 2.4mL)、甲苯(100mL)以及乙醇(50mL)，加熱迴流 48 小時。以三氯甲烷(30mL)萃取數次，並以飽和食鹽水洗有機層，取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮，再以管柱層析法(二氧化矽，三氯甲烷/乙酸乙酯=2/1)純化，得灰色固體(化合物 C5, 1.25g, 40%)。

【實施例 5】

化合物 C6 合成



取化合物 **19** (2.0g, 16.1mmol)、化合物 **16** (4.6g, 16.1mmol)和 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (930mg, 0.81mmol)放入 500mL 雙頸瓶中，分別加入碳酸鉀水溶液(2M, 4.3mL)、甲苯(100mL)以及乙醇(50mL)，於氮氣下加熱迴流 24 小時。待反應回至室溫後，以二氯甲烷(20mL)萃取數次，並以飽和食鹽水洗有機層，取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮，再以管柱層析法純化(二氧化矽，三氯甲烷/乙酸乙酯=3/1)，得無色液體(化合物 **20**, 7.5g, 70%)。

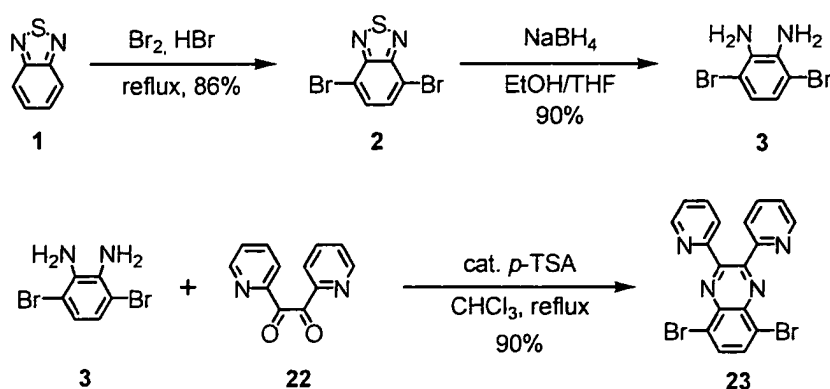
將化合物 **20** (1.0g, 4.27mmol)、bis(pinacolato)diboron (1.2g, 4.7mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (174mg, 0.21mmol)以及醋酸鉀(1.3g, 12.8mmol)放入 250mL 雙頸瓶中。加入無水 dioxane

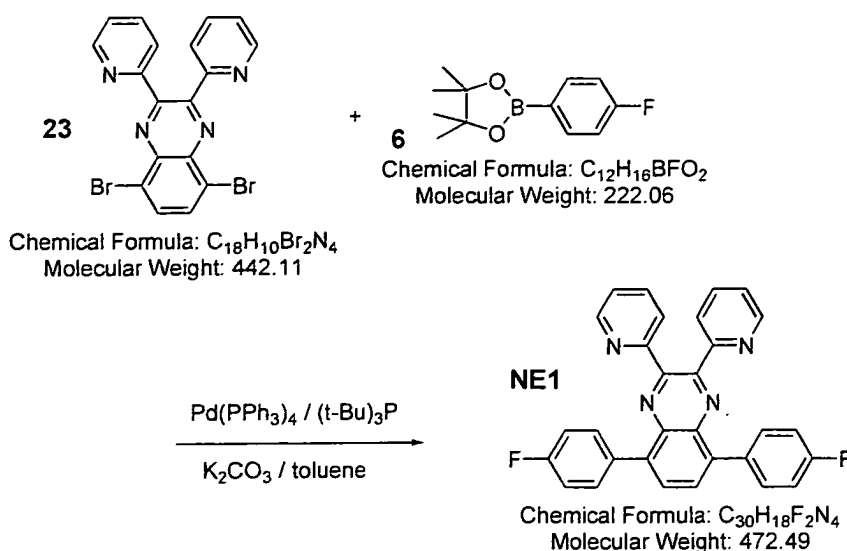
(50mL)後，加熱至 80°C，於 80°C 下持續攪 24 小時。待反應回至室溫後，以矽藻土(Celite545)過濾，再以乙酸乙酯和飽和食鹽水萃取，接著以無水硫酸鎂除水，將濾液減壓濃縮，再以管柱層析法純化(二氧化矽，三氯甲烷/乙酸乙酯=2/1)，得淡黃色固體(化合物 21, 626mg, 52%)。

取化合物 21 (1.49g, 5.3mmol)、化合物 5 (1.1g, 2.4mmol)和 Pd(PPh₃)₄ (280mg, 0.24mmol)放入 250mL 雙頸瓶中，分別加入碳酸鉀水溶液(2M, 2.4mL)、甲苯(100mL)以及乙醇(50mL)，加熱迴流 48 小時。以三氯甲烷(30mL)萃取數次，並以飽和食鹽水洗有機層，取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮，再以管柱層析法純化(二氧化矽，三氯甲烷/乙酸乙酯=2/1)，得灰色固體(化合物 C6, 1.41g, 45%)。

【實施例 6】

化合物 NE1 合成





將苯并噻二唑 (benzothiadiazole)(化合物 1, 13.6g, 100mmol)放入 1,000mL 圓底瓶中，加入 48% HBr 水溶液 (300mL)，加熱至迴流，再慢慢地滴入 Bromine (15.4mL, 300mmol)，反應隔夜。以硫代硫酸鈉水溶液淬息反應後，過濾固體，以丙酮清洗之，可得淡土色固體產物(化合物 2, 25.3g, 產率 86%)。

將化合物 2 (2.94g, 10mmol)放入 250mL 圓底瓶中，加入乙醇(150mL)及 THF (50mL)，攪拌 10 分鐘後，加入氫硼化鈉(1.51g, 10mmol)，加熱至迴流。反應隔夜後，以濾紙過濾掉固體，再將濾液抽乾，接著，以乙醚和飽和食鹽水萃取。收集有機層後，以無水硫酸鎂除水，減壓濃縮後可得白色固體產物(化合物 3, 2.4g, 產率 90%)。

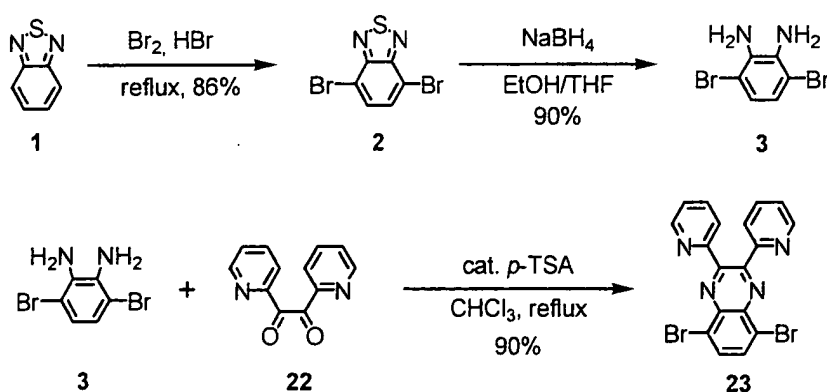
將化合物 3 (585mg, 2.2mmol)、化合物 22 (420mg, 2mmol) 和催化量的 PTSA (*p*-toluenesulfonic acid monohydrate)放入一 50mL 雙頸瓶中，加入三氯甲烷 (20mL)，加熱至迴流。反應 12 小時後，以碳酸氫鈉水溶液

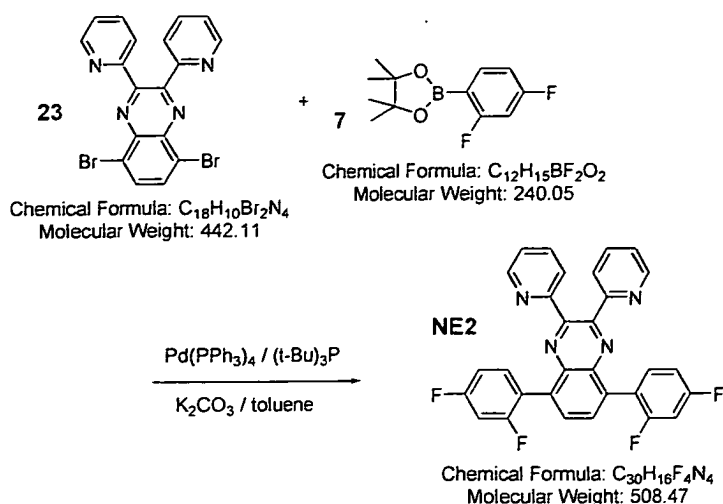
(20mL)淬息反應，再以二氯甲烷(20mL)萃取，並以飽和食鹽水洗有機層。收取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮至飽和，接著，滴入甲醇溶液進行再沉澱，得淡黃色固體產物(化合物 **23**, 875mg, 90%)。

取化合物 **6** (1.39g, 9.9mmol)、化合物 **23** (2g, 4.5mmol)、Pd(PPh₃)₄ (313mg, 0.27mmol)和 P(t-Bu)₃ (165mg, 0.81mmol)放入 150mL 雙頸瓶中，分別加入 K₂CO₃ (2M in H₂O, 5.8mL, 11.7mmol)以及甲苯(80mL)，加熱迴流 24 小時。以二氯甲烷萃取，並以飽和食鹽水洗有機層，取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮至飽和，並以等量的甲醇再沉澱，可得到白色固體(化合物 **NE1**, 1.73g, 81%)。

【實施例 7】

化合物 **NE2** 合成





將苯并噻二唑 (benzothiadiazole)(化合物 1, 13.6g, 100mmol)放入 1,000mL 圓底瓶中，加入 48% HBr 水溶液 (300mL)，加熱至迴流，再慢慢地滴入 Bromine (15.4mL, 300mmol)，反應隔夜。以硫代硫酸鈉水溶液淬息反應後，過濾固體，以丙酮清洗之，可得淡土色固體產物(化合物 2, 25.3g, 產率 86%)。

將化合物 2 (2.94g, 10mmol)放入 250mL 圓底瓶中，加入乙醇(150mL)及 THF (50mL)，攪拌 10 分鐘後，加入氫硼化鈉(1.51g, 10mmol)，加熱至迴流。反應隔夜後，以濾紙過濾掉固體，再將濾液抽乾，接著，以乙醚和飽和食鹽水萃取。收集有機層後，以無水硫酸鎂除水，減壓濃縮後可得白色固體產物(化合物 3, 2.4g, 產率 90%)。

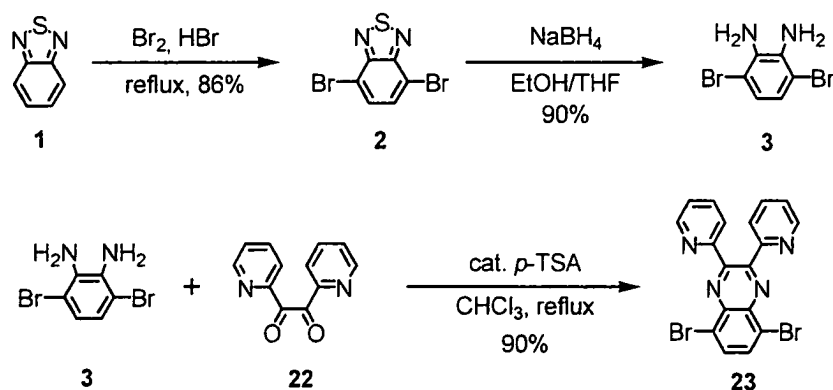
將化合物 3 (585mg, 2.2mmol)、化合物 22 (420mg, 2mmol) 和催化量的 PTSA (*p*-toluenesulfonic acid monohydrate)放入一 50mL 雙頸瓶中，加入三氯甲烷 (20mL)，加熱至迴流。反應 12 小時後，以碳酸氫鈉水溶液 (20mL) 淬息反應，再以二氯甲烷(20mL)萃取，並以飽和食

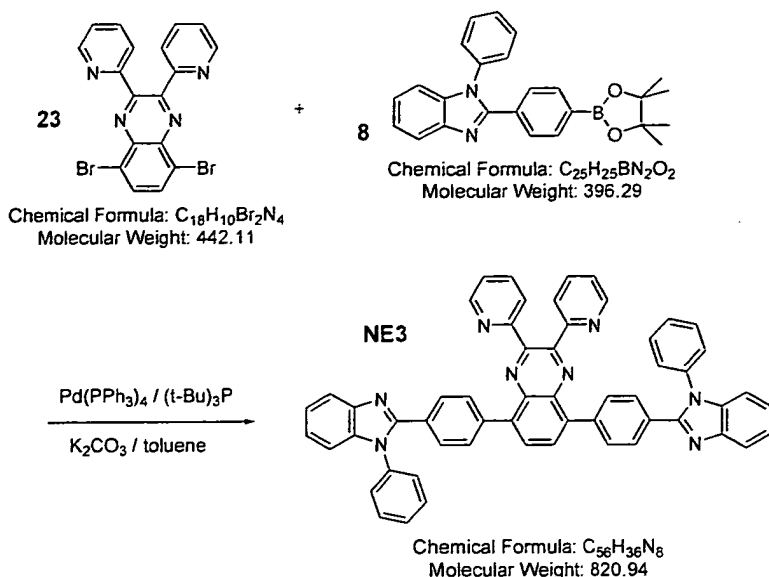
鹽水洗有機層。收取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮至飽和，接著，滴入甲醇溶液進行再沉澱，得淡黃色固體產物(化合物 **23**, 875mg, 90%)。

取化合物 **7** (2.3g, 9.5mmol)、化合物 **23** (2g, 4.5mmol)、Pd(PPh₃)₄ (313mg, 0.27mmol)和 P(t-Bu)₃ (165mg, 0.81mmol)放入 150mL 雙頸瓶中，分別加入 K₂CO₃ (2M in H₂O, 5.8mL, 11.7mmol)以及甲苯(80mL)，加熱迴流 24 小時。以二氯甲烷萃取，並以飽和食鹽水洗有機層，取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮至飽和，並以等量的甲醇再沉澱，可得到白色固體(化合物 **NE2**, 1.95g, 85%)。

【實施例 8】

化合物 **NE3** 合成





將苯并噻二唑 (benzothiadiazole)(化合物 1, 13.6g, 100mmol)放入 1,000mL 圓底瓶中，加入 48% HBr 水溶液 (300mL)，加熱至迴流，再慢慢地滴入 Bromine (15.4mL, 300mmol)，反應隔夜。以硫代硫酸鈉水溶液淬息反應後，過濾固體，以丙酮清洗之，可得淡土色固體產物(化合物 2, 25.3g, 產率 86%)。

將化合物 2 (2.94g, 10mmol)放入 250mL 圓底瓶中，加入乙醇(150mL)及 THF (50mL)，攪拌 10 分鐘後，加入氫硼化鈉(1.51g, 10mmol)，加熱至迴流。反應隔夜後，以濾紙過濾掉固體，再將濾液抽乾，接著，以乙醚和飽和食鹽水萃取。收集有機層後，以無水硫酸鎂除水，減壓濃縮後可得白色固體產物(化合物 3, 2.4g, 產率 90%)。

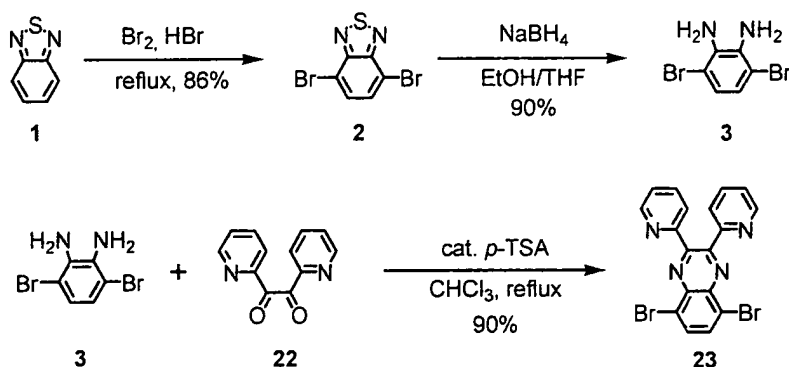
將化合物 3 (585mg, 2.2mmol)、化合物 22 (420mg, 2mmol) 和催化量的 PTSA (*p*-toluenesulfonic acid monohydrate)放入一 50mL 雙頸瓶中，加入三氯甲烷 (20mL)，加熱至迴流。反應 12 小時後，以碳酸氫鈉水溶液

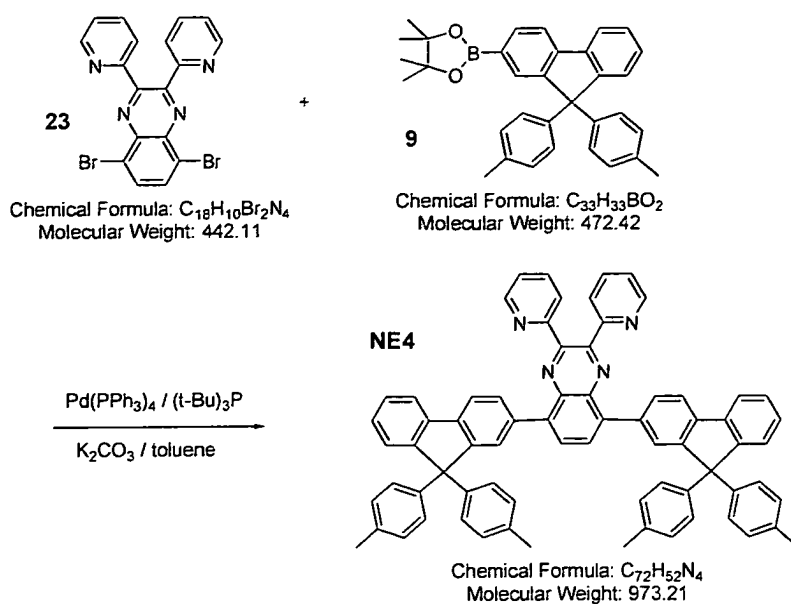
(20mL)淬息反應，再以二氯甲烷(20mL)萃取，並以飽和食鹽水洗有機層。收取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮至飽和，接著，滴入甲醇溶液進行再沉澱，得淡黃色固體產物(化合物 **23**, 875mg, 90%)。

取化合物 **8** (2.3g, 9.5mmol)、化合物 **23** (2g, 4.5mmol)、Pd(PPh₃)₄ (313mg, 0.27mmol)和 P(t-Bu)₃ (165mg, 0.81mmol)放入 150mL 雙頸瓶中，分別加入 K₂CO₃ (2M in H₂O, 5.8mL, 11.7mmol)以及甲苯(80mL)，加熱迴流 24 小時。以二氯甲烷萃取，並以飽和食鹽水洗有機層，取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮至飽和，並以等量的甲醇再沉澱，可得到白色固體(化合物 **NE3**, 2.15g, 58%)。

【實施例 9】

化合物 **NE4** 合成





將苯并噻二唑 (benzothiadiazole)(化合物 1, 13.6g, 100mmol)放入 1,000mL 圓底瓶中，加入 48% HBr 水溶液 (300mL)，加熱至迴流，再慢慢地滴入 Bromine (15.4mL, 300mmol)，反應隔夜。以硫代硫酸鈉水溶液淬息反應後，過濾固體，以丙酮清洗之，可得淡土色固體產物(化合物 2, 25.3g, 產率 86%)。

將化合物 2 (2.94g, 10mmol)放入 250mL 圓底瓶中，加入乙醇(150mL)及 THF (50mL)，攪拌 10 分鐘後，加入氫硼化鈉(1.51g, 10mmol)，加熱至迴流。反應隔夜後，以濾紙過濾掉固體，再將濾液抽乾，接著，以乙醚和飽和食鹽水萃取。收集有機層後，以無水硫酸鎂除水，減壓濃縮後可得白色固體產物(化合物 3, 2.4g, 產率 90%)。

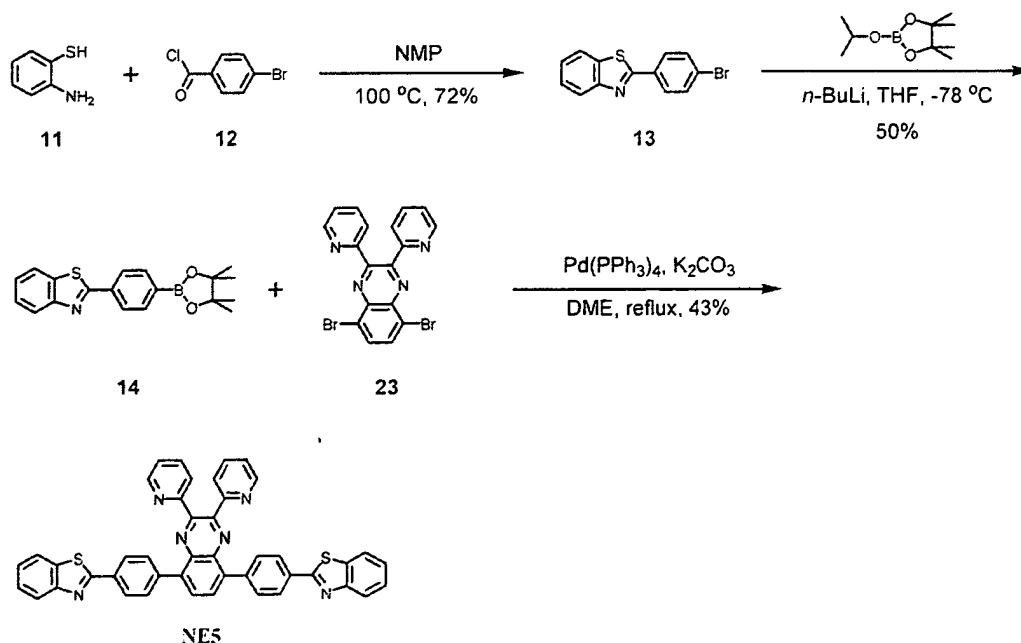
將化合物 3 (585mg, 2.2mmol)、化合物 22 (420mg, 2mmol) 和催化量的 PTSA (*p*-toluenesulfonic acid monohydrate)放入一 50mL 雙頸瓶中，加入三氯甲烷 (20mL)，加熱至迴流。反應 12 小時後，以碳酸氫鈉水溶液

(20mL)淬息反應，再以二氯甲烷(20mL)萃取，並以飽和食鹽水洗有機層。收取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮至飽和，接著，滴入甲醇溶液進行再沉澱，得淡黃色固體產物(化合物 **23**, 875mg, 90%)。

取化合物 **9** (4.7g, 9.5mmol)、化合物 **23** (2g, 4.5mmol)、Pd(PPh₃)₄ (313mg, 0.27mmol)和 P(t-Bu)₃ (165mg, 0.81mmol)放入 150mL 雙頸瓶中，分別加入 K₂CO₃ (2M in H₂O, 5.8mL, 11.7mmol)以及甲苯(80mL)，加熱迴流 24 小時。以二氯甲烷萃取，並以飽和食鹽水洗有機層，取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮至飽和，並以等量的甲醇再沉澱，可得到白色固體(化合物 **NE4**, 2.69g, 61%)。

【實施例 10】

化合物 **NE5** 合成



取化合物 12 (4.4g, 20mmol)放入 250mL 雙頸瓶中，分別加入 N-甲基吡咯酮(N-methyl-pyrrolidinone, NMP)(50mL)和化合物 11 (2.1mL, 20mmol)，加熱至 100°C。1 小時後降至室溫，以氨水溶液(aqueous ammonia)鹼化至 pH 8~9，過濾並以水清洗固體數次，得白色固體(化合物 13, 4.1g, 72%)。

將化合物 13 (3.3g, 11.4mmol)放入一 250mL 雙頸瓶中，加入無水四氫呋喃(100mL)，降溫至 -78°C。於 -78°C 下注入正丁基鋰試劑(1.6M, 10.7mL, 17.1mmol)，反應 0.5 小時後，同樣在 -78°C 下加入 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (3.5mL, 17.1mmol)。將反應慢慢回到室溫，室溫下反應 12 小時後，以乙酸乙酯和飽和食鹽水溶液萃取，取有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾並將濾液減壓濃縮，以甲醇作再結晶，得白色固體產物(化合物 14, 1.9g, 50%)。

取化合物 14 (1.8g, 5.3mmol)、化合物 23 (1.1g, 2.4mmol)和 Pd(PPh₃)₄ (280mg, 0.24mmol)放入 250mL 雙頸瓶中，分別加入 K₂CO₃ (2M in H₂O, 2.4mL)以及 DME (100mL)，加熱迴流 18 小時。反應完成後，將反應液降至室溫並藉由減壓濃縮移除溶劑，形成大量暗綠色沈澱物。之後，將沈澱物依序以水與甲醇進行清洗，形成黃綠色固體。將固體藉由昇華進行純化，得黃色固體(化合物 NE5, 2.1g, 58%)。

【實施例 11】

有機發光二極體製作與測試

首先，提供一銦錫氧化物(Indium-tin-oxide, ITO)玻璃基板作為陽極。基板先以市售玻璃清洗劑清洗，再以去離子水清洗並烘乾之。接者，在 ITO 玻璃基板上蒸鍍 NPB (4,4'-bis[N-(naphthyl)-N-phenyl-amino] biphenyl)作為電洞傳輸層，其厚度為 300Å。之後，在電洞傳遞層上以蒸鍍方式鍍上 Irppy3:CBP (6~7%)的發光層(light emitting layer)，其厚度為 300Å。接著，在發光層上蒸鍍 BCP (bathocuproine)作為電洞阻擋層(hole blocker)，其厚度為 50Å 或 100Å。亦可在發光層上蒸鍍 Bphen 作為電洞阻擋層(hole blocker)，其厚度為 50Å。接者，在電洞阻擋層上蒸鍍化合物 C3 或化合物 C4 作為電子傳輸層，其厚度為 200Å。接著，在電子傳遞層上蒸鍍氟化鋰作為緩衝層(buffer layer)，其厚度為 5Å。亦可在電子傳輸層與緩衝層之間，蒸鍍一 Alq3 層，其厚度為 50Å。最後，在緩衝層上鍍上鋁(Al)金屬作為陰極，其厚度為 1,200Å。至此，即完成本發明有機發光二極體的製作。

本實施例係比較利用本發明喹啉啉衍生物(化合物 C4)製作而成的有機發光二極體與利用習知電子傳輸材料(Bphen)製作而成的有機發光二極體，其兩者在亮度測試上的差異。由測試結果得知，利用本發明喹啉啉衍生物(化合物 C4)製作而成的有機發光二極體，在約 600 小時的測試過程中，其亮度仍可維持接近 90%，然而，利用習知電子傳輸材料(Bphen)製作而成的有機發光二極體，在同一測試

時間內，其亮度卻衰退至低於 80%。由此可知，本發明喹啉衍生物電子傳輸材係較習知 Bphen 電子傳輸材有較佳熱穩定度。

此外，本實施例亦比較利用本發明喹啉衍生物(化合物 C3、化合物 C4)製作而成的有機發光二極體(元件 A~C)與利用習知電子傳輸材料(Bphen、Alq3)製作而成的有機發光二極體(元件 D~E)，其在最大亮度、驅動電壓、電流效率及 CIE 上的差異，如表一所示。

元件 A 的組成：

NPB(300)/Irppy3:CBP(6~7%)(300)/BCP(50)/ 化合物 C3(200)/Alq3(50)/LiF(5)/Al(1200)。

元件 B 的組成：

NPB(300)/Irppy3:CBP(6~7%)(300)/Bphen(50)/ 化合物 C3(200)/Alq3(50)/LiF(5)/Al(1200)。

元件 C 的組成：

NPB(300)/Irppy3:CBP(6~7%)(300)/BCP(100)/ 化合物 C4(200)/LiF(5)/Al(1200)。

元件 D 的組成：

NPB(300)/Irppy3:CBP(6~7%)(300)/Bphen(300)/LiF(5)/Al(1200)。

元件 E 的組成：

NPB(300)/Irppy3:CBP(6~7%)(300)/BCP(100)/Alq3(200)/LiF(5)/Al(1200)。

表一

元件	最大亮度 [cd/m ²]	驅動電壓 [V]	電流效率 [cd/A]	CIE (x,y)
A	57,190	3.5	34.9	(0.32,0.61)
B	82,123	3.5	46.0	(0.32,0.62)
C	56,763	3.5	32.6	(0.32,0.62)
D	51,177	3.5	31.3	(0.32,0.61)
E	69,580	4.0	24.6	(0.32,0.62)

由表一的比較可看出，本發明以喹啉衍生物作為電子傳輸材製作而成的有機發光二極體，其無論在最大亮度及電流效率上均較習知技術有明顯優異之處。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99124279

C07D 241/38 (2010.01)

※申請日：99. 7. 23

※IPC 分類：C07D 401/16 (2010.01)

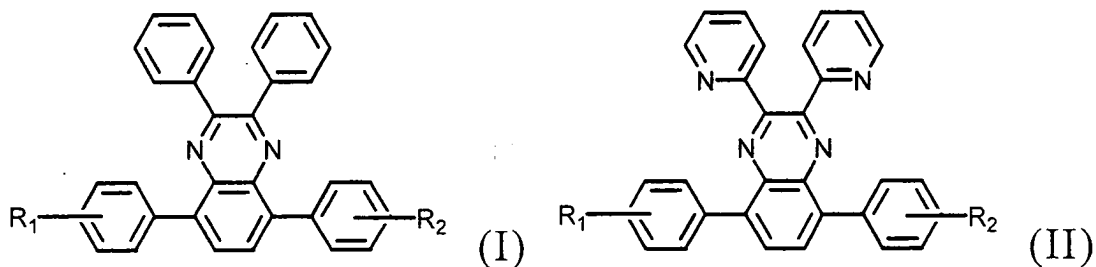
H01L 51/50 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

喹喏啉衍生物及包含此喹喏啉衍生物之有機發光二極體 / Quinoxaline derivatives and organic light-emitting diodes comprising the same

二、中文發明摘要：

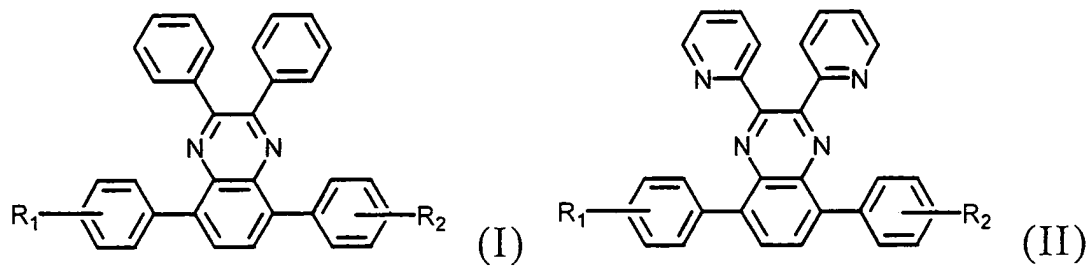
本發明提供一種喹喏啉衍生物，具有下列化學式(I)或(II)：



其中 R1 與 R2 獨立地為氫、鹵素、甲基、乙基、丙基、丁基、芳基或雜芳基。本發明另提供一種包含該喹喏啉衍生物之有機發光二極體。

三、英文發明摘要：

A quinoxaline derivative of formula (I) or (II) is provided.



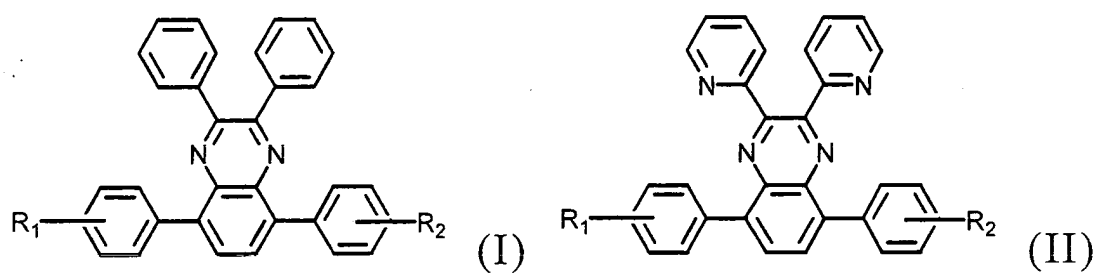
In formula (I) or (II), R₁ and R₂ are, independently, hydrogen, halogen, methyl, ethyl, propyl, butyl, aryl, or heteroaryl. The invention also provides an organic light-emitting diode including the quinoxaline derivative.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

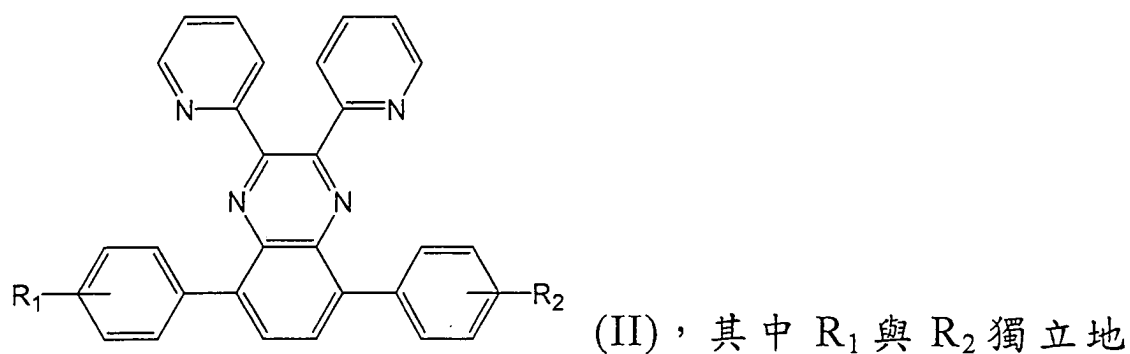
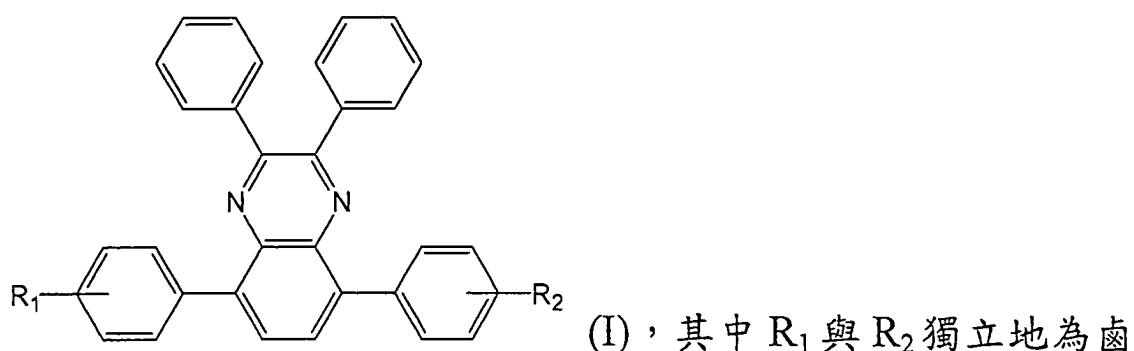
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



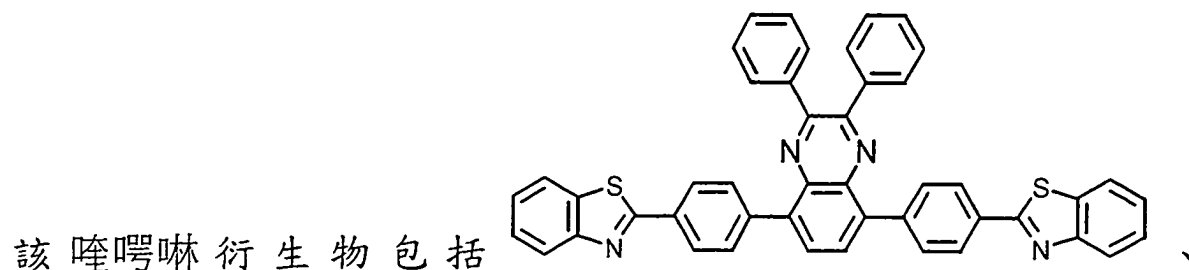
七、申請專利範圍：

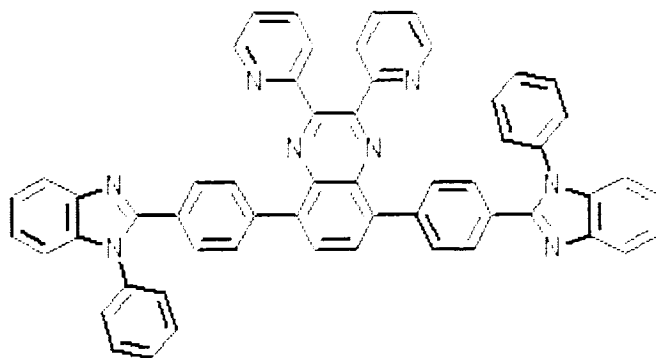
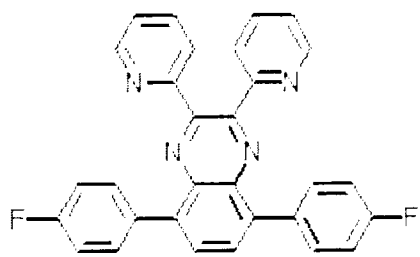
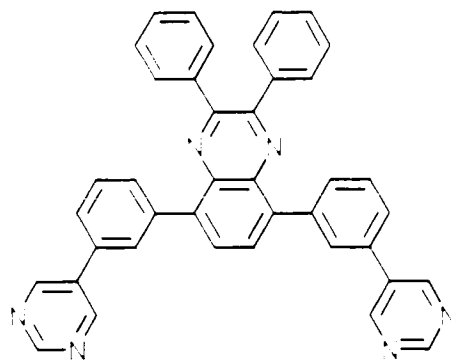
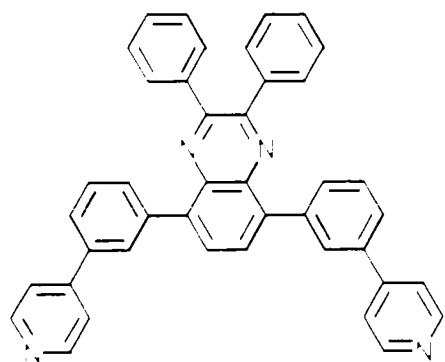
1. 一種喹啉衍生物，具有下列化學式(I)或(II)：



2. 如申請專利範圍第 1 項所述之喹啉衍生物，其中 R₁ 與 R₂ 為苯基、呋喃基(furyl)、噻吩基(thienyl)、吡啶基(pyridyl)、嘧啶基(pyrimidyl)、苯并噻唑基(benzothiazolyl)或苯并咪唑基(benzimidazolyl)。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之喹啉衍生物，其中





或



4. 如申請專利範圍第 1 項所述之噻吩噁嗪衍生物，其中該噻吩噁嗪衍生物係應用於有機發光二極體或有機太陽能電池。

5. 一種有機發光二極體，包括：

一陰極與一陽極；

一發光層，設置於該陰極與該陽極之間；以及

一電子傳輸層，設置於該發光層與該陰極之間，其包含一如申請專利範圍第 1 項所述之噻吩噁嗪衍生物。

6. 一種噻吩噁嗪衍生物，具有下列化學式：

