



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202000860 A

(43) 公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：108120232

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 12 日

(51) Int. Cl. : C09K11/06 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

H01L51/52 (2006.01)

H05B33/14 (2006.01)

(30) 優先權：2018/06/12 美國

16/005,677

(71) 申請人：機光科技股份有限公司 (中華民國) LUMINESCENCE TECHNOLOGY CORP.

(TW)

新北市汐止區新台五路一段 99 號 31 樓之 5

(72) 發明人：顏豐文 YEN, FENG-WEN (TW)；莊立杰 CHUANG, LI-CHIEH (TW)；葉書華 YEH,

SHU-HUA (TW)

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 92 頁

(54) 名稱

有機化合物及使用其的有機電激發光元件

(57) 摘要

本發明提供了可在有機電激發光元件中用作發光層的磷光主體材料、螢光主體材料、或螢光摻雜劑材料、及/或電子傳輸材料的有機化合物。採用該有機化合物的有機電激發光元件可以降低驅動電壓、延長半衰期、或提高電流效率。

An organic compound which can be used as the phosphorescent host material, the fluorescent host material, or the fluorescent dopant material of the light emitting layer, and/or the electron transporting material of the organic electroluminescence device is disclosed. The organic electroluminescence device employing the organic compound can lower driving voltage, prolong half-lifetime, or increase luminance or current efficiency.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 10 . . . 透明電極
- 20 . . . 電洞注入層
- 30 . . . 電洞傳輸層
- 40 . . . 發光層
- 50 . . . 電洞阻擋層
- 60 . . . 電子傳輸層
- 70 . . . 電子注入層
- 80 . . . 金屬電極

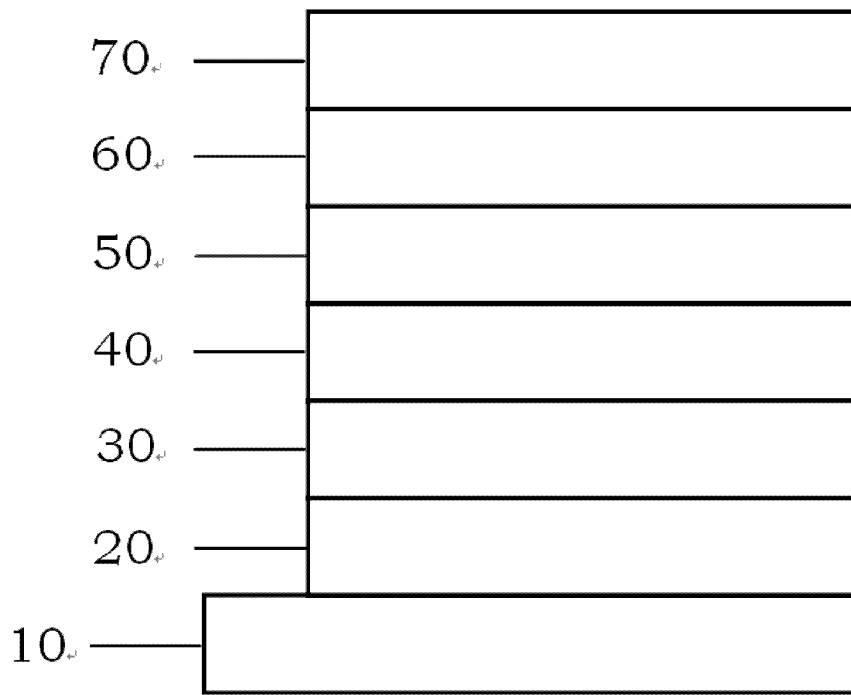


圖 1

【發明說明書】

【中文發明名稱】 有機化合物及使用其的有機電激發光元件

【英文發明名稱】 ORGANIC COMPOUND AND ORGANIC

ELECTROLUMINESCENCE DEVICE USING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種有機化合物，特別是關於一種使用該有機化合物的有機電激發光元件。

【先前技術】

【0002】 有機電激發光(有機 EL)組件是一種有機發光二極體(OLED)，其中發光層是由有機化合物製成的膜，有機化合物可回應電流而發光。包含有機化合物的發光層被夾置於兩個電極之間。有機 EL 組件由於其高照度、重量輕、超薄外形、自照明而無需背光、低功耗、廣視角、高對比、製造方法簡單以及反應時間快速而被應用於平板顯示器。

【0003】 典型上，有機EL組件是由位於兩個電極之間的有機材料層構成。有機材料層包括電洞傳輸層(hole transporting layer; HTL)、發光層(emitting layer; EML)、及電子傳輸層(electron transporting layer; ETL)。有機電激發光的基本原理涉及載子(carrier)的注入、傳輸、及複合以及激子(exciton)的形成，以進行發光。當向有機 EL 組件施加外部電壓時，電子和電洞分別從陰極和陽極注入。電子從陰極注入最低未佔用分子軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 中，而電洞從陽極注入最高佔用分子軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO) 中。隨後，電子在發光層中與電洞重組而形成激子，然後激子失活而發光。當

發光分子吸收能量而達到激發態時，依據電子和電洞的自旋組合，激子可呈單重態或三重態。眾所周知，在電激發下形成的激子通常包括 25%的單重態激子和 75%的三重態激子。然而，在螢光材料中，75%的三重態激子中的電生成能量將作為熱量消散，因為從三重態衰減是自旋禁阻(spin forbidden)的。因此，螢光電激發光組件僅具有 25%的內部量子效率(internal quantum efficiency)，導致理論上最高的外部量子效率(EQE)僅有 5%，因為組件的光輸出耦合效率只有約 20%。相較於螢光電激發光組件，磷光有機 EL 組件利用自旋-軌域相互作用(spin-orbit interaction)來促進單重態與三重態之間的系統間穿越(intersystem crossing)，因此來自單重態和三重態的發光皆可取得，而且電激發光組件的內部量子效率可自 25%升至 100%。

【0004】 對於使用有機EL組件的平板顯示器來說，有機EL組件中使用的有機材料仍無法令人滿意。如果可以在延長半衰期、降低驅動電壓、或提高電流效率等等任何一方面，能有改善，都足以使有機EL組件或平板顯示器等相關產業有明顯的發展與提升。因此，本發明的目的之一，是提供一種有機化合物及使用該有機化合物的有機EL元件，該有機EL元件可以表現出更高的亮度或電流效率、或更長的半衰期。

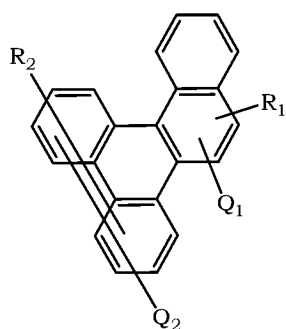
【發明內容】

【0005】 因此，本發明的目的是提供一種有機化合物及使用該有機化合物的有機EL元件，該有機EL元件可以表現出更高的亮度或電流效率、或更長的半衰期。

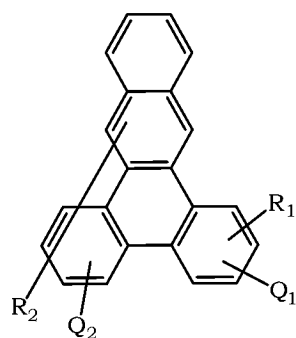
【0006】本發明的另一目的是提供一種有機化合物及使用該有機化合物的有機EL元件，該有機EL元件能夠在降低的電壓下操作、或表現出更高的電流效率或更長的半衰期。

【0007】本發明的又一個目的是提供一種有機化合物，該有機化合物可在有機EL元件中用作發光層的磷光主體材料、螢光主體材料、或螢光摻雜劑材料、及/或電子傳輸材料，以改善功耗、亮度、電流效率、元件光色、或壽命。

【0008】依據本發明，提供一種可用於有機EL元件的有機化合物。該有機化合物可以由下式(1)或式(2)表示：

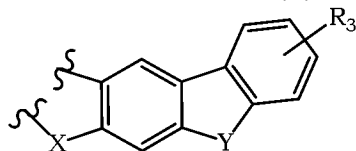


式(1)



式(2)

其中 Q₁ 和 Q₂ 其中之一可以由下式(3)表示：



式(3)

其中 X 和 Y 是二價橋獨立選自於由 O、S、Se、NR₄、CR₅R₆、和 SiR₇R₈ 所構成的群組；R₁ 至 R₃ 獨立為不存在、氫原子、鹵素、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳基、具有

5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基； R_4 為氫原子、鹵素、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基；以及 R_5 至 R_8 獨立為氫原子、鹵素、具有 1 至 30 個碳原子的經取代或未經取代烷基（例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、或叔丁基）、具有 1 至 30 個碳原子的經取代（例如被甲基取代）或未經取代芳基（例如苯基）、具有 6 至 30 個碳原子的經取代或未經取代雜芳基（例如吡啶基）、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有 3 至 30 個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基。

【0009】 本發明進一步提供一種有機電激發光元件。該有機電激發光元件(有機EL元件)包含由陰極和陽極組成的電極對、及在該電極對之間的發光層及一個或多個有機薄膜層。該發光層和該有機薄膜層中的至少一個例如式(1)或式(2)的有機化合物。本發明使用的有機化合物用於作為摻雜劑材料或主體材料，可使有機EL元件在相同電壓下具有更高的亮度(例如約 $1036\sim 1506\text{ cd/m}^2$)或電流效率(例如約 $5.50\sim 7.62\text{ cd/A}$)、或更長的半衰期(例如約 $388\sim 480$ 小時)。本發明的有機EL元件使用式(1)或式(2)的有機化合物作為電子傳輸材料，可具有降低的驅動電壓(例如約 $4.3\sim 5.0\text{ V}$)、更低的功耗、更高的電流效率(例如約 $7.82\sim 8.60\text{ cd/A}$)、更長的半衰期(例如約 $425\sim 560$ 小時)。本發明的有機EL元件使用式(1)或式(2)的有機化合物作為磷光主體材料，在相同電壓下可具有更高的亮度(例如約 $880\sim 1311\text{ cd/m}^2$)或電流效率(例如約 $11.19\sim 36.22\text{ cd/A}$)及更長的半衰期(例如約 $680\sim 1136$ 小時)。

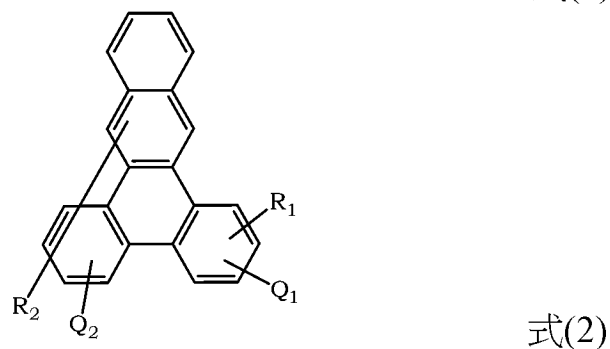
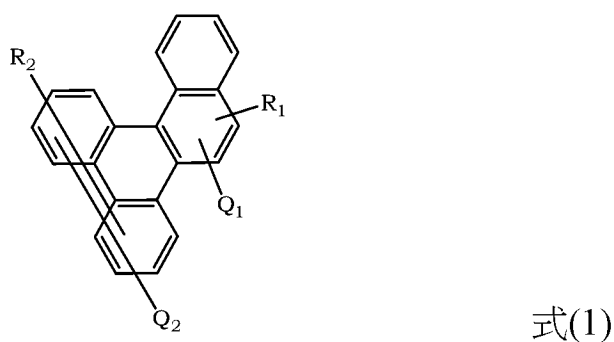
【圖式簡單說明】

【0010】圖1為本發明的有機EL元件的一個實施方式。

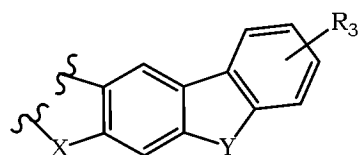
【實施方式】

【0011】本發明欲探究前述有機材料以及使用此類有機材料的有機EL裝置。在下文中將提供生產、結構以及要素的詳細描述以使本發明可充分地被理解。顯然本發明的應用並不限於本領域所屬技術領域技術人員所熟悉的特定細節。另一方面，普遍周知的常見元素和過程並未詳細描述于本發明中，且不應對本發明產生不必要的限制。現將在下文中更詳細地描述本發明的一些較佳實施方式。但是，應認知的是，本發明可以在除明確描述的實施方式之外的廣泛多種其它實施方式中實踐，即，本發明還可以廣泛應用於其它實施方式，並且除了如本發明中所指定外，本發明的範圍不受明確限制。

【0012】在本發明的一個實施例中，提供了可以在有機EL元件中用作發光層的磷光主體材料、螢光主體材料、或螢光摻雜劑材料、及/或電子傳輸材料的有機化合物。該有機化合物是由下式(1)或式(2)表示：



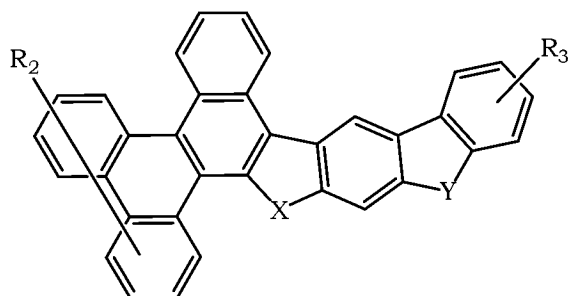
其中 Q₁ 和 Q₂ 其中之一可以不存在，另一可以由下式(3)表示：



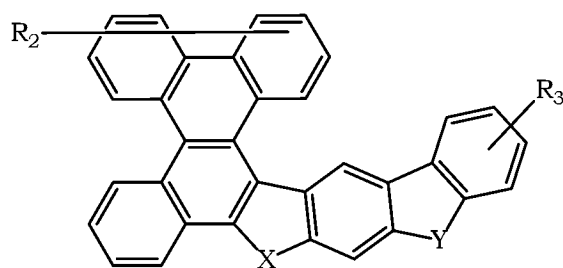
式(3)

其中 X 和 Y 是二價橋獨立選自於由 O、S、Se、NR₄、CR₅R₆、和 SiR₇R₈ 所構成的群組；R₁ 至 R₃ 獨立為不存在、氫原子、鹵素、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基；R₄ 為氫原子、鹵素、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基；以及 R₅ 至 R₈ 獨立為氫原子、鹵素、具有 1 至 30 個碳原子的經取代或未經取代烷基（例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、或叔丁基）、具有 1 至 30 個碳原子的經取代（例如被甲基取代）或未經取代芳基（例如苯基）、具有 6 至 30 個碳原子的經取代或未經取代雜芳基（例如吡啶基）、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有 3 至 30 個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基。

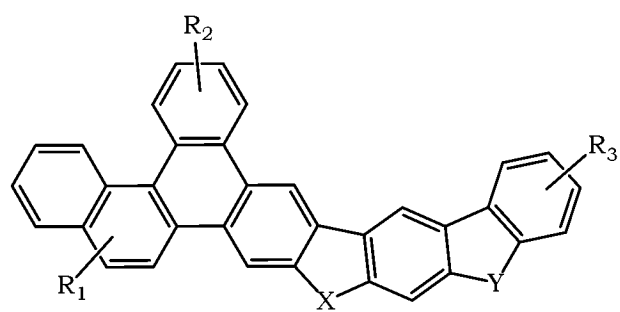
【0013】 在一些實施例中，該有機化合物由下式(4)至式(15)其中之一表示：



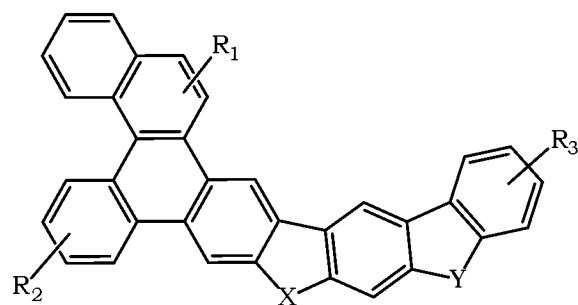
式(4)



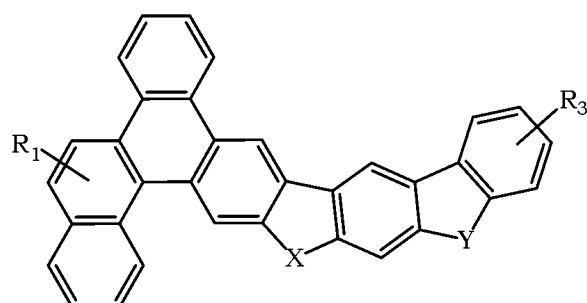
式(5)



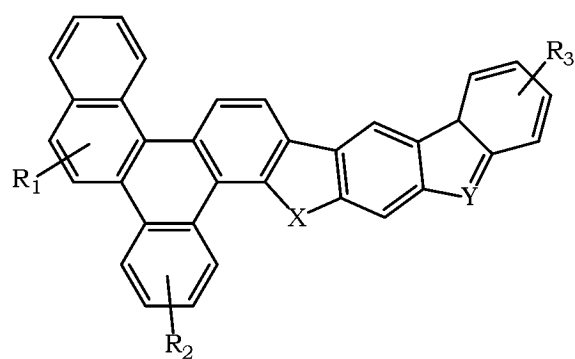
式(6)



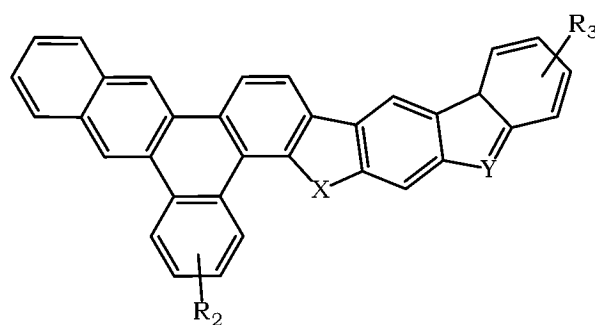
式(7)



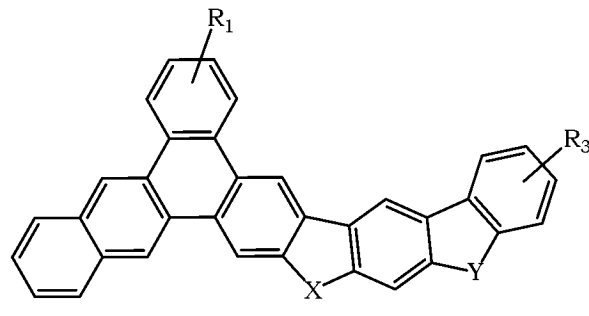
式(8)



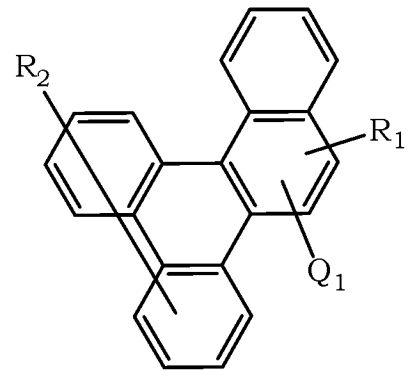
式(9)



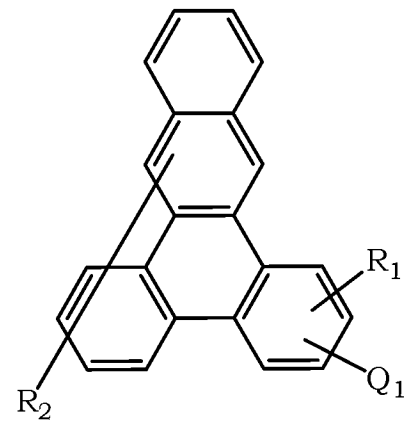
式(10)



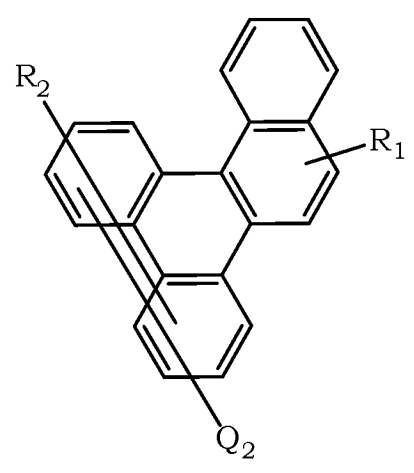
式(11)



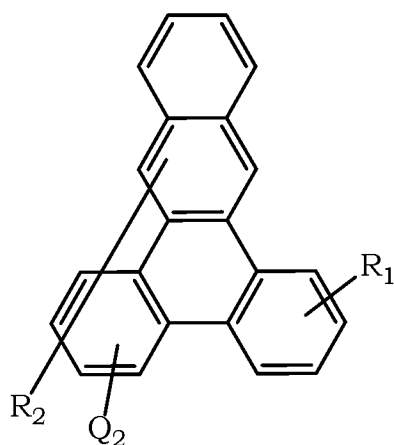
式(12)



式(13)

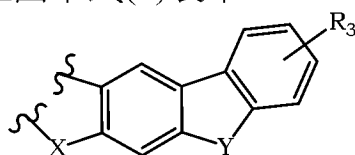


式(14)



式(15)

其中 Q_1 和 Q_2 獨立由下式(3)表示：



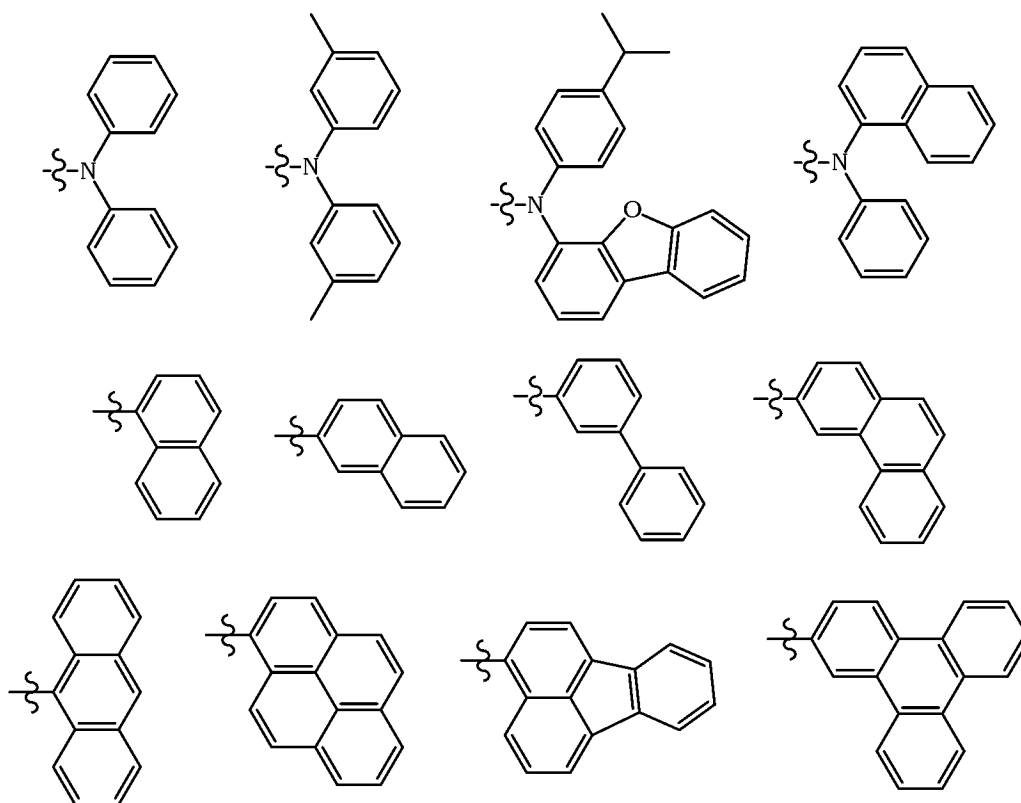
式(3)

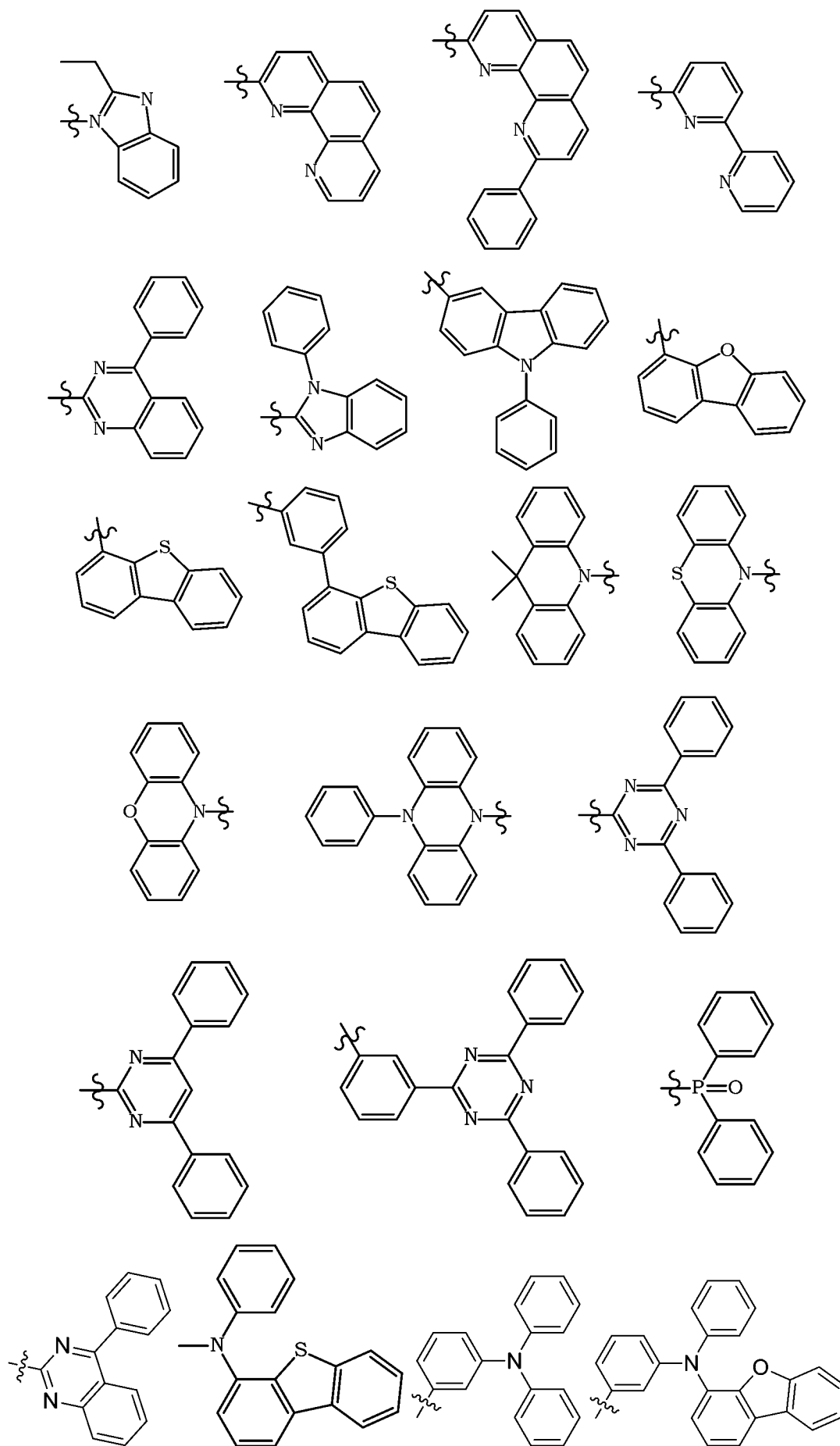
X 和 Y 是二價橋獨立選自於由 O 、 S 、 Se 、 NR_4 、 CR_5R_6 、和 SiR_7R_8 所構成的群組； R_1 至 R_3 獨立為不存在、氫原子、鹵素、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基； R_4 為氫原子、鹵素、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基；以及 R_5 至 R_8 獨立為氫原子、鹵素、具有 1 至 30 個碳原子的經取代或未經取代烷基（例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、或叔丁基）、具有 1 至 30 個碳原子的經取代（例如被甲基取代）或未經取代芳基（例如苯基）、具有 6 至 30 個碳原子的經取代或未經取代雜芳基（例如吡啶基）、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有 3 至 30 個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基。

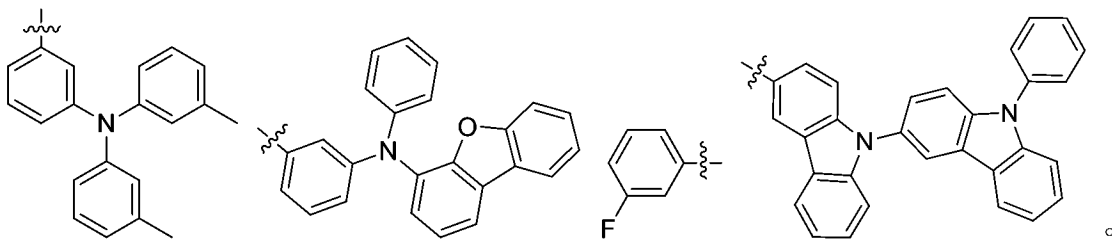
【0014】 在一些實施例中， R_1 至 R_4 獨立為經取代或未經取代苯基、經取代或未經取代二苯基、經取代或未經取代氟基、經取代或未經取代苯並萘基、經

取代或未經取代萘基、經取代或未經取代蔥基、經取代或未經取代菲基、經取代或未經取代芘基、經取代或未經取代蒽基、經取代或未經取代三亞苯基、經取代或未經取代苯並咪唑、經取代或未經取代喹唑基、經取代或未經取代雙喹唑基、經取代或未經取代二苯並喃基、經取代或未經取代二苯並噻吩基、經取代或未經取代二苯基磷氧、經取代或未經取代三嗪基、經取代或未經取代二嗪基、經取代或未經取代吡啶基、經取代或未經取代菲羅啉基、經取代或未經取代二氫吡啶基、經取代或未經取代硫二苯胺基、經取代或未經取代二氫吩嗪基、經取代或未經取代二苯胺基、經取代或未經取代三苯胺基、經取代（例如苯取代）或未經取代的喹啉基、經取代或未經取代的吩惡嗪基、或經取代或未經取代苯基二苯並呋喃苯胺。

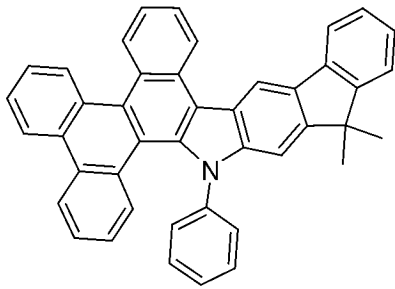
【0015】 在一些實施例中， R_1 至 R_4 獨立為由以下取代基之一所表示：



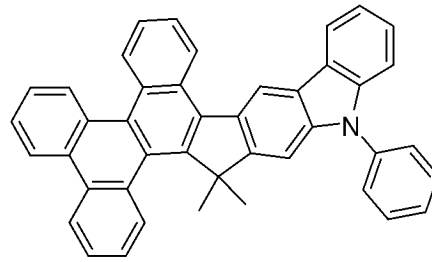




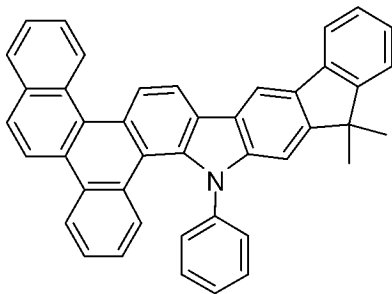
【0016】較佳地，該有機化合物為以下化合物之一：



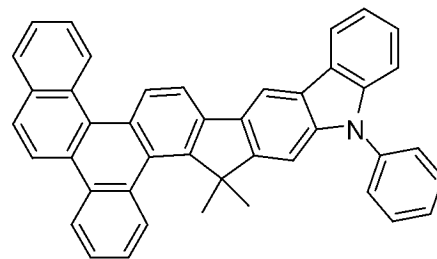
C1



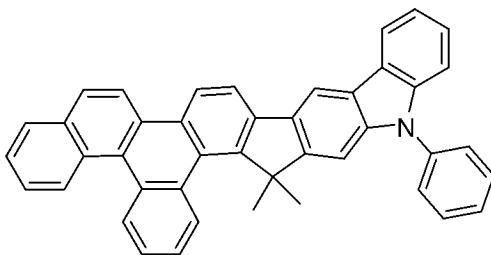
C2



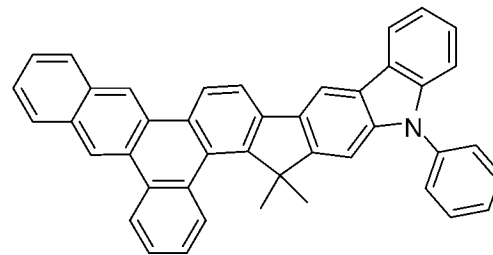
C3



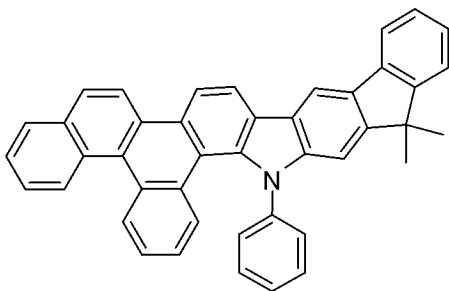
C4



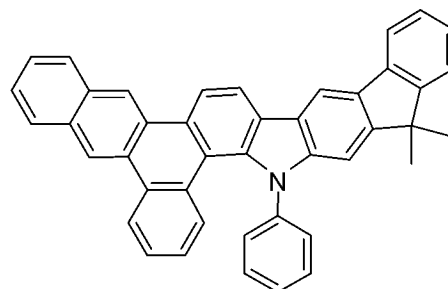
C5



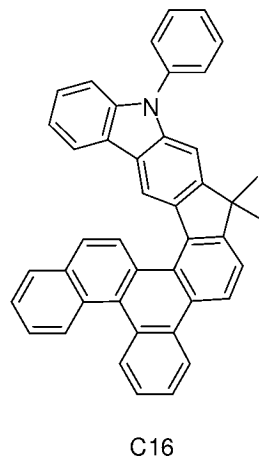
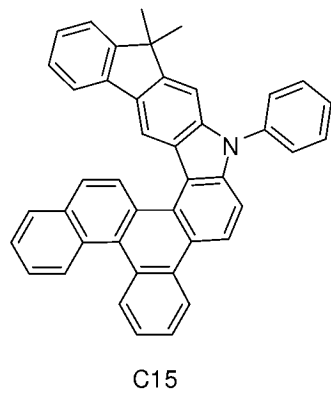
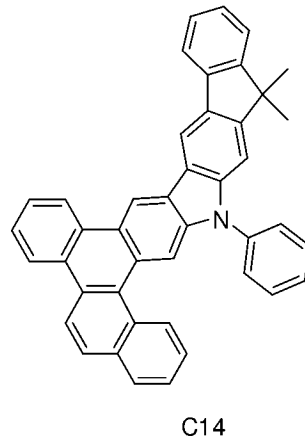
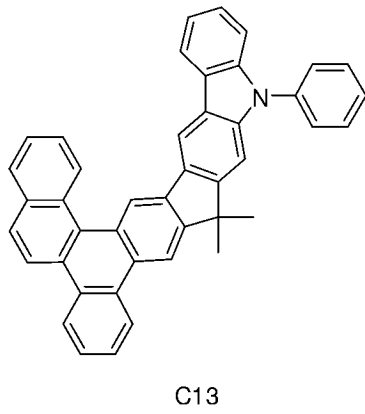
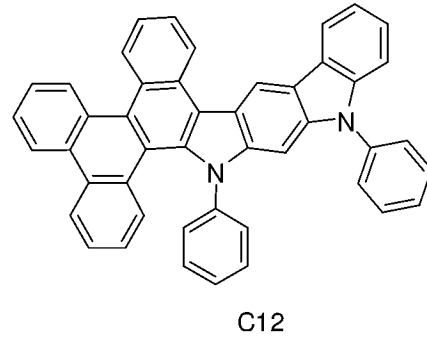
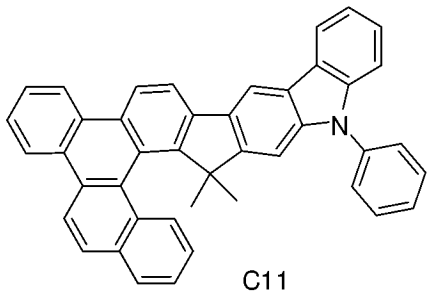
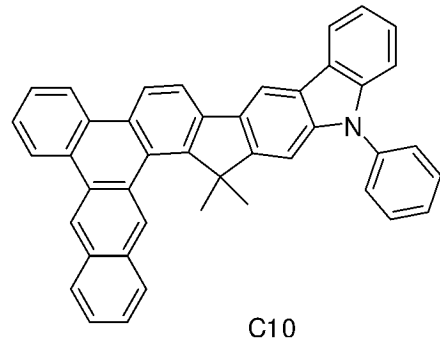
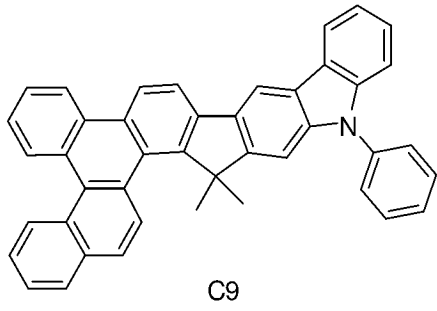
C6

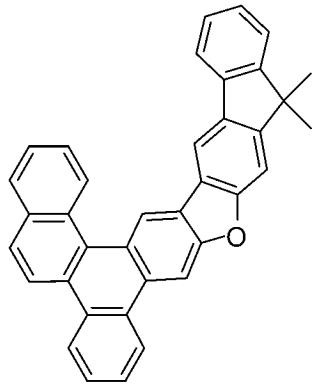


C7

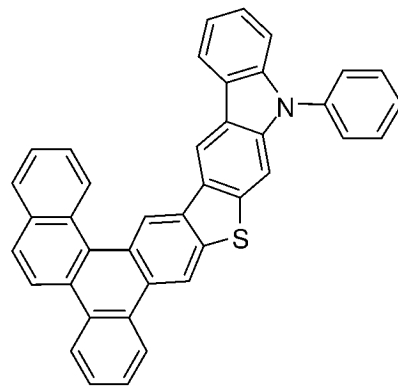


C8

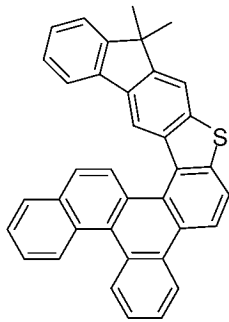




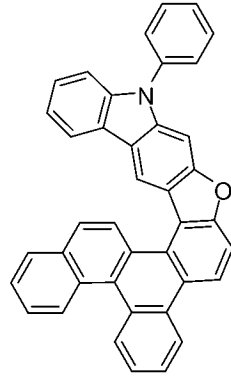
C17



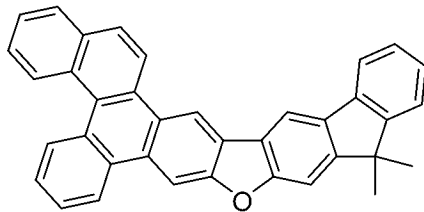
C18



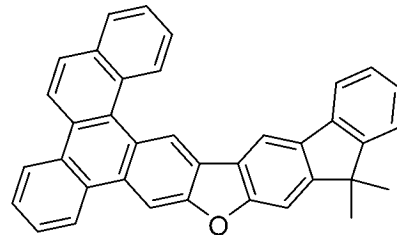
C19



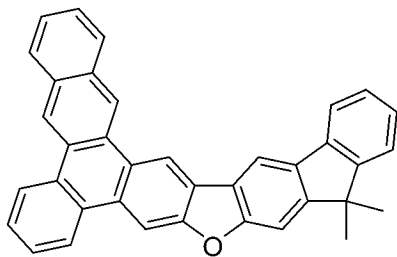
C20



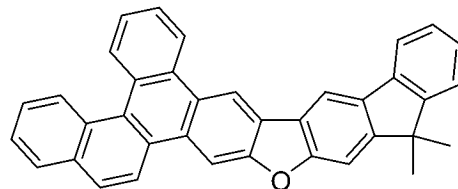
C21



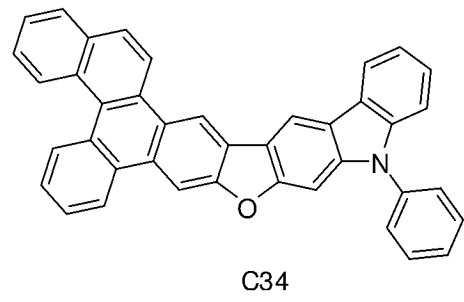
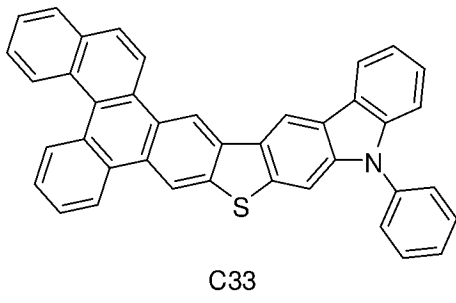
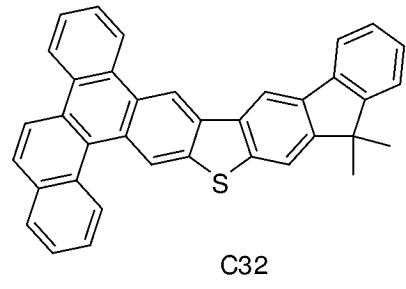
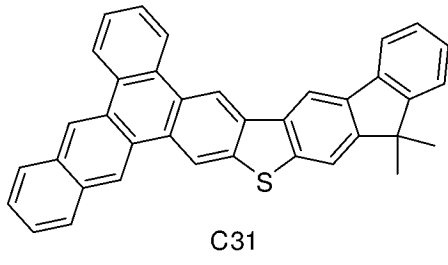
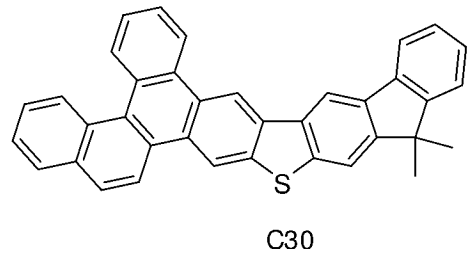
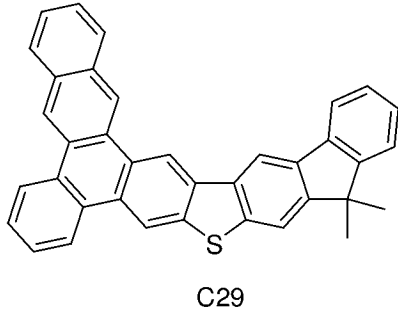
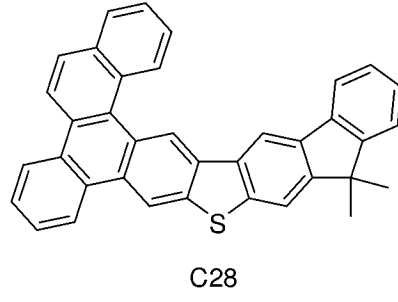
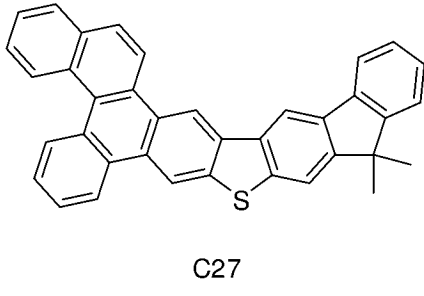
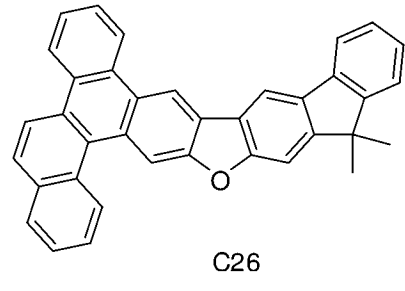
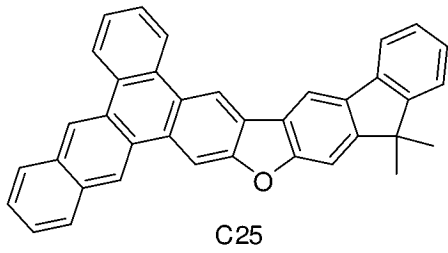
C22

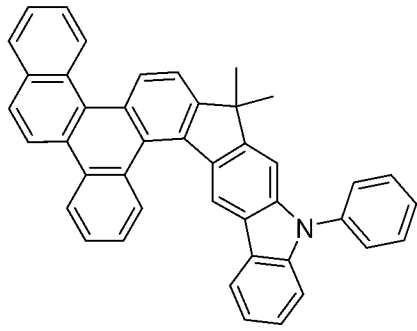


C23

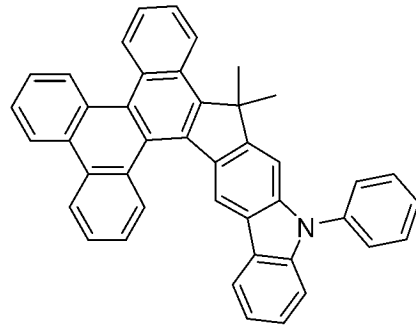


C24

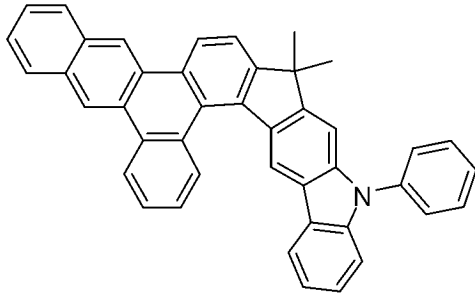




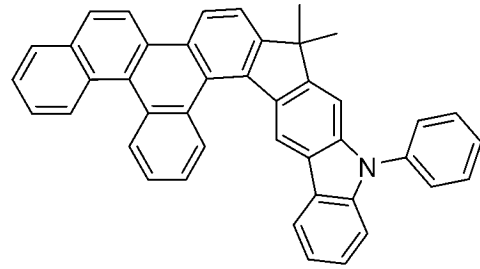
C35



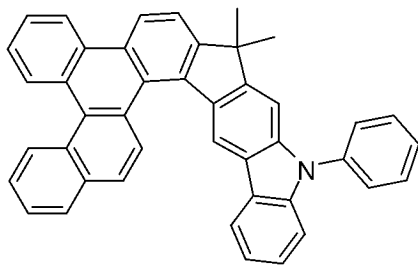
C36



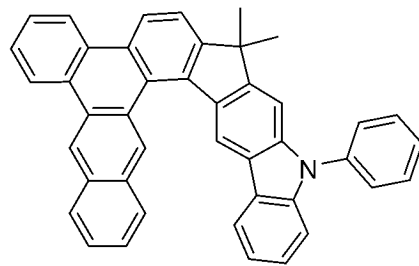
C37



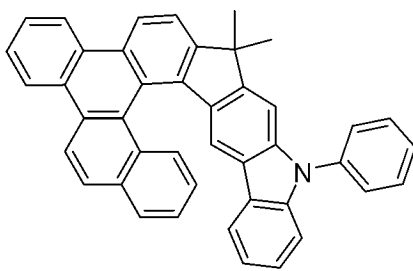
C38



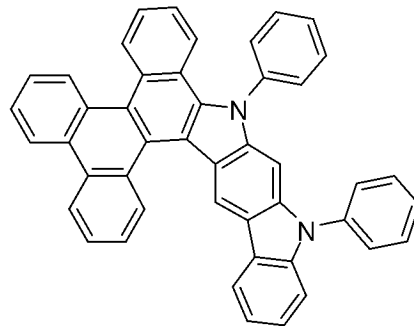
C39



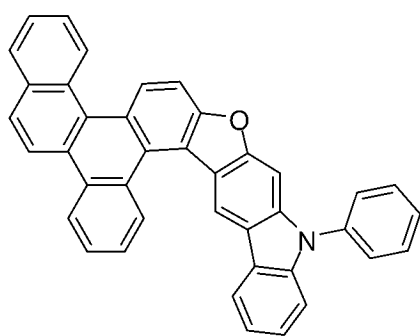
C40



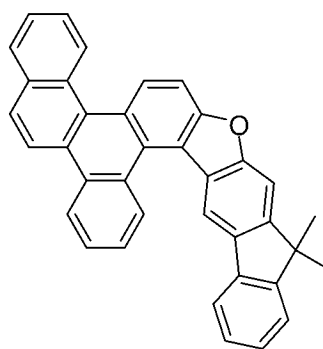
C41



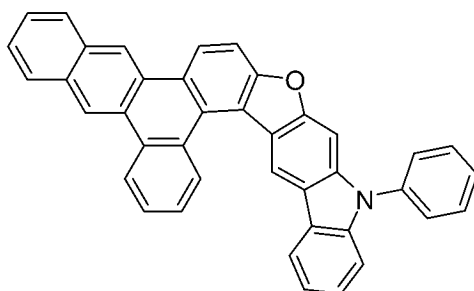
C42



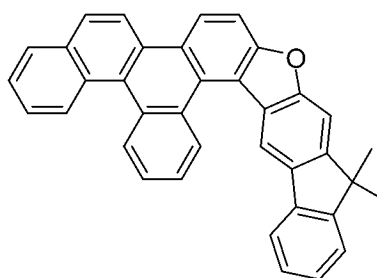
C43



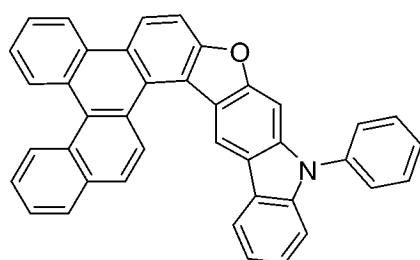
C44



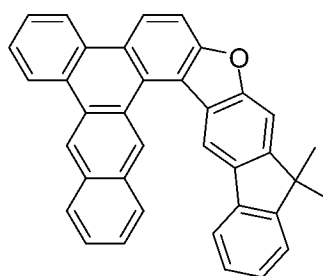
C45



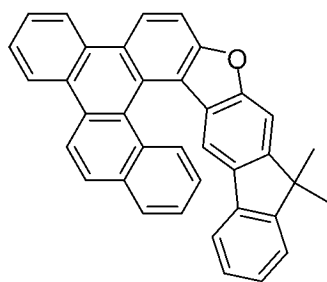
C46



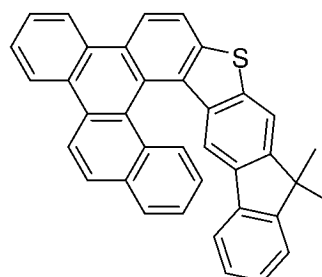
C47



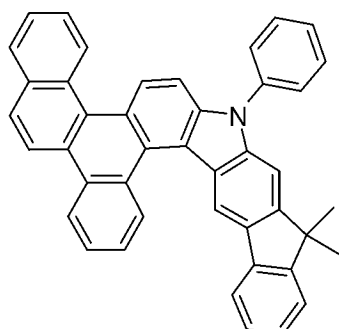
C48



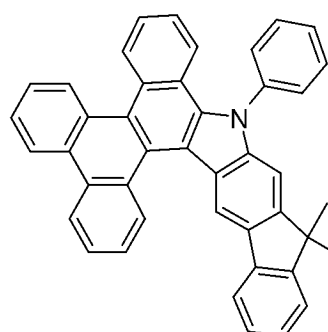
C49



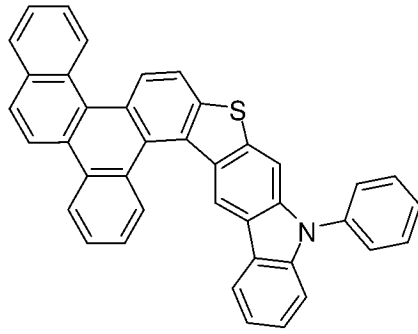
C50



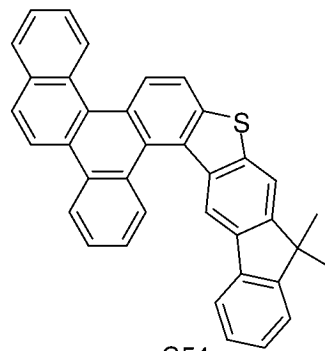
C51



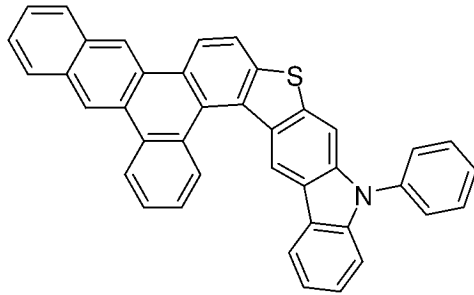
C52



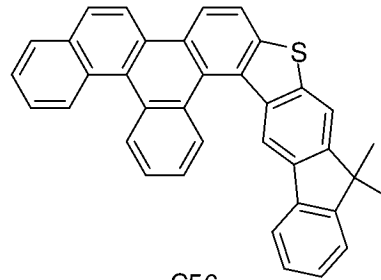
C53



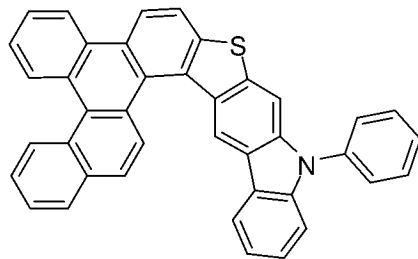
C54



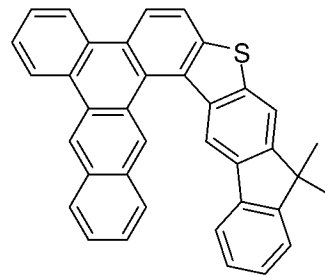
C55



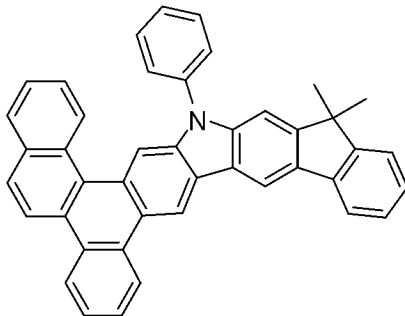
C56



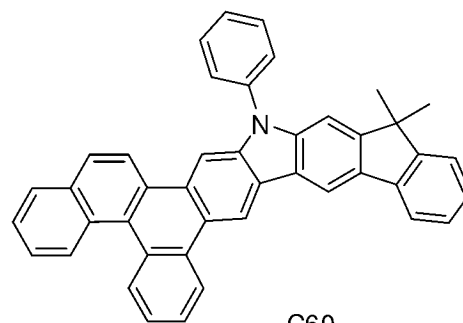
C57



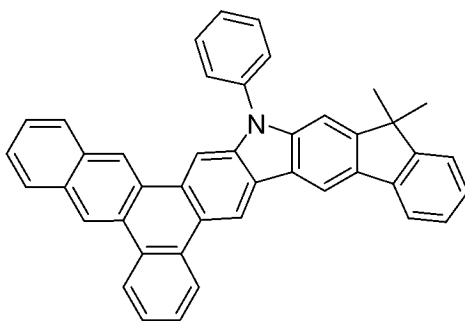
C58



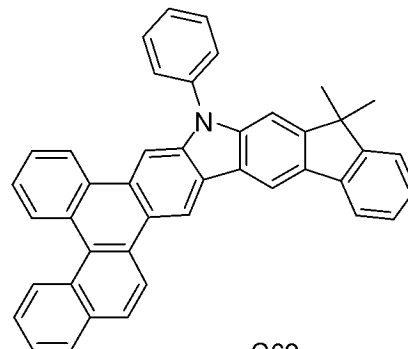
C59



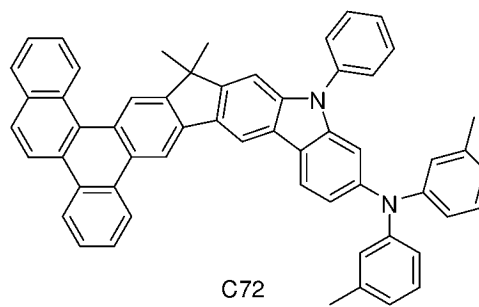
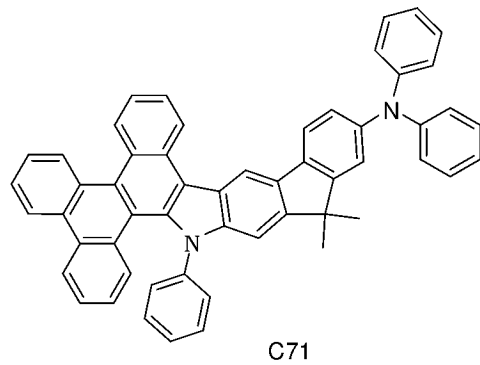
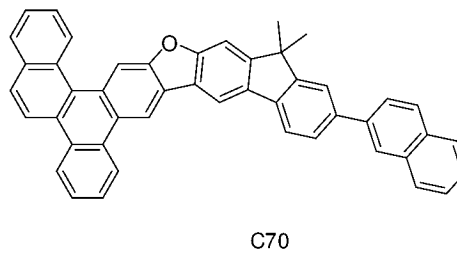
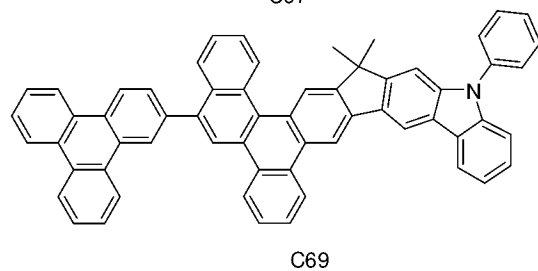
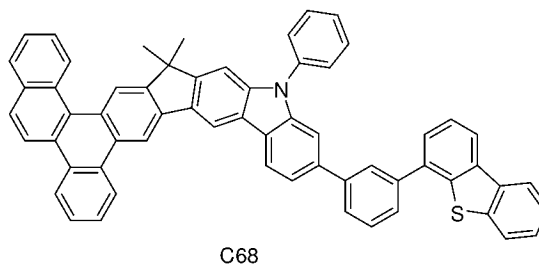
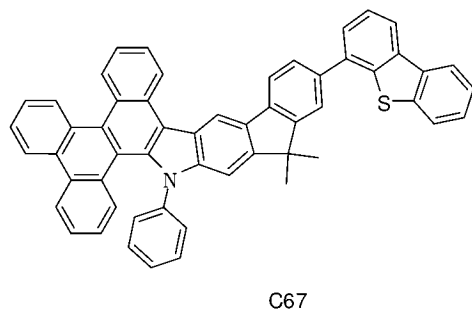
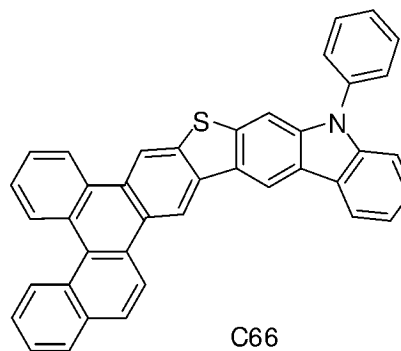
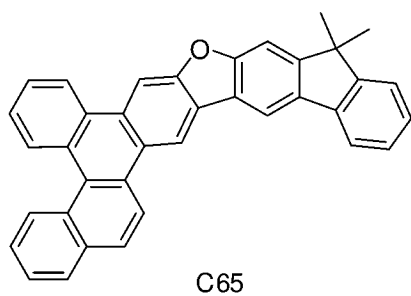
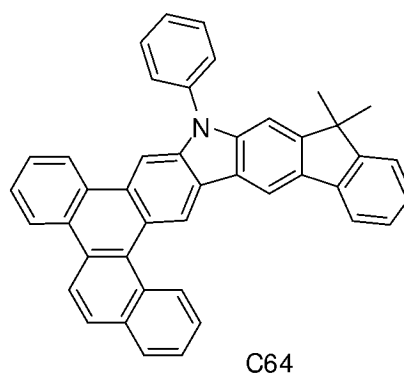
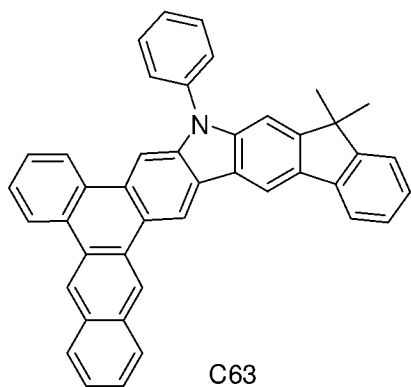
C60

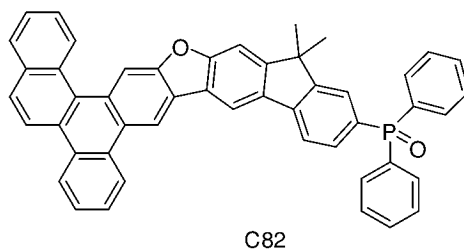
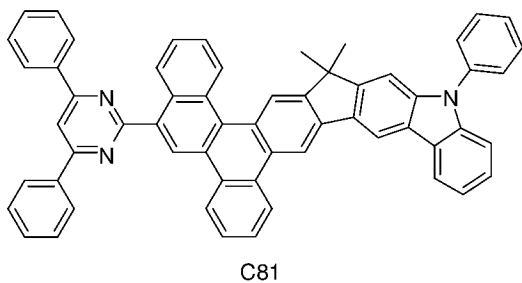
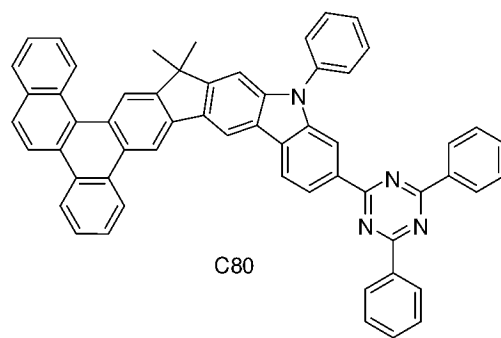
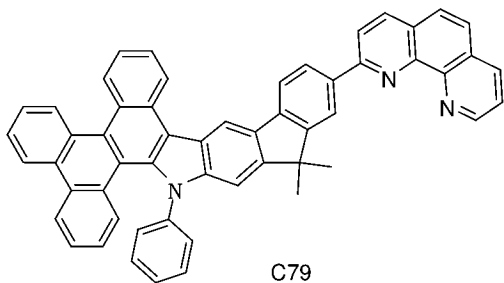
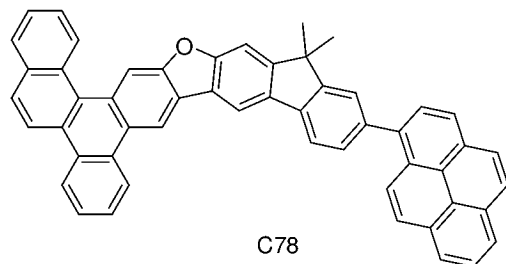
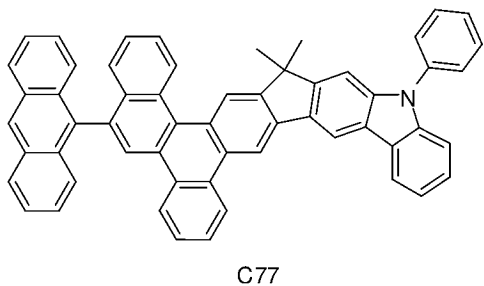
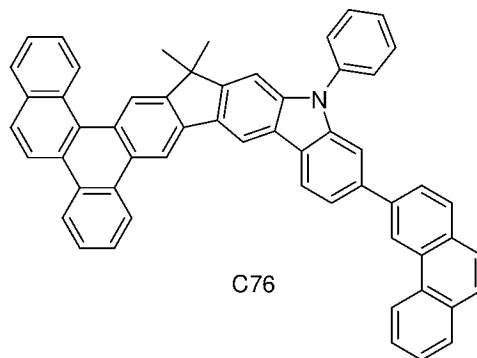
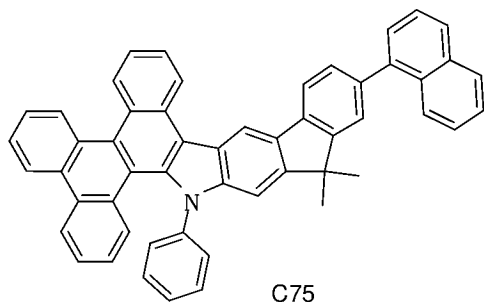
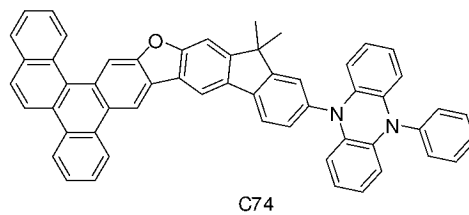
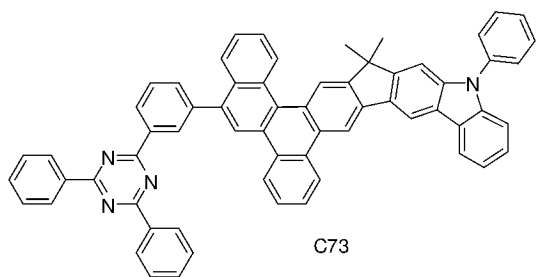


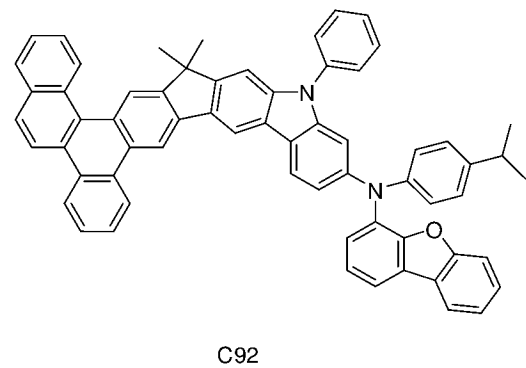
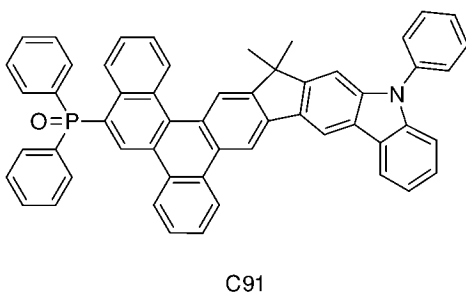
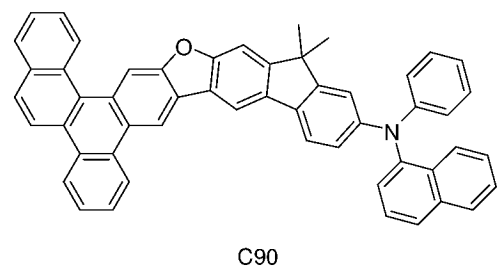
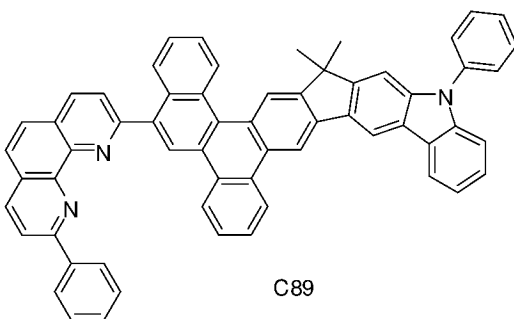
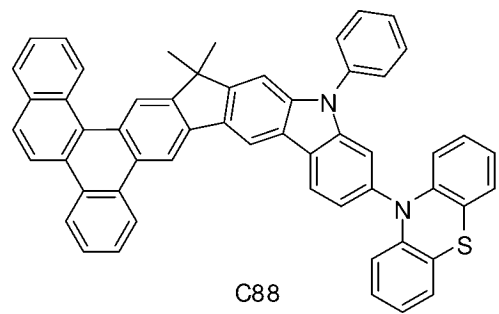
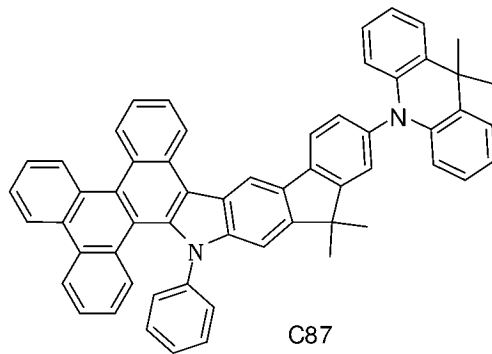
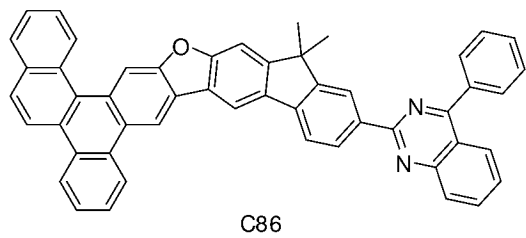
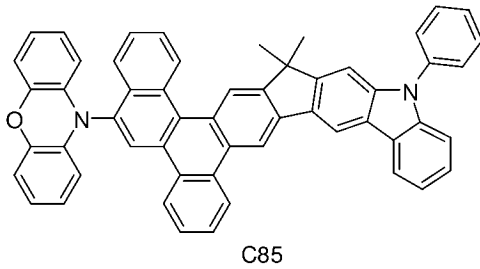
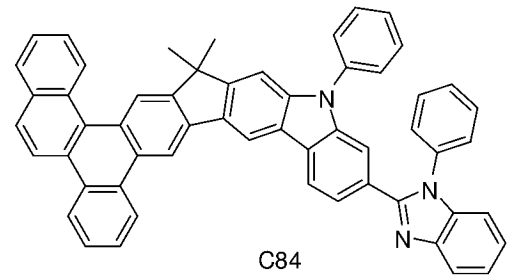
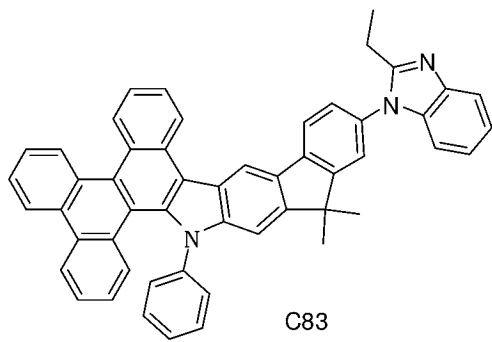
C61

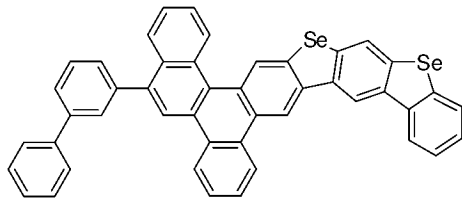


C62

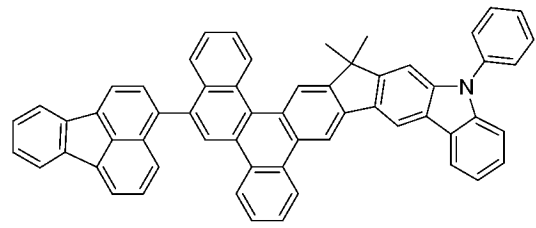




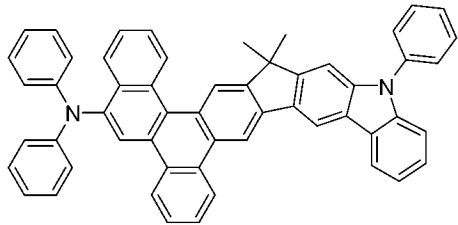




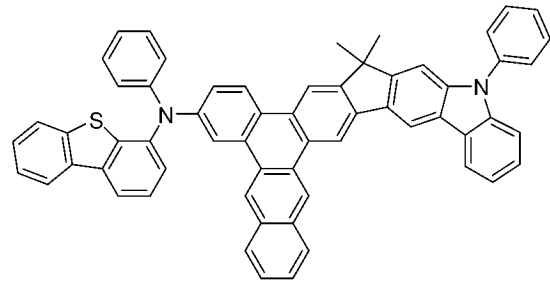
C93



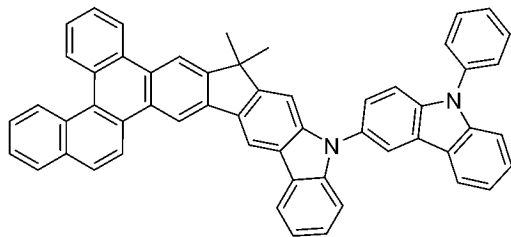
C94



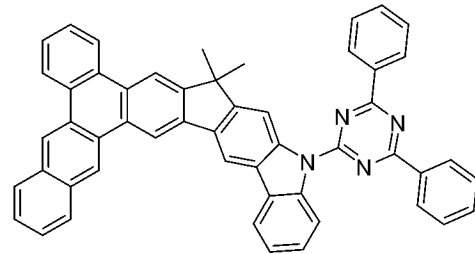
C95



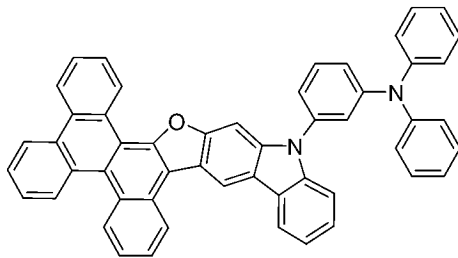
C96



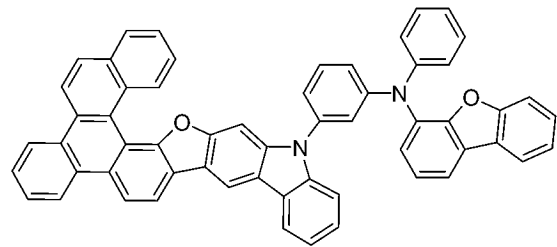
C97



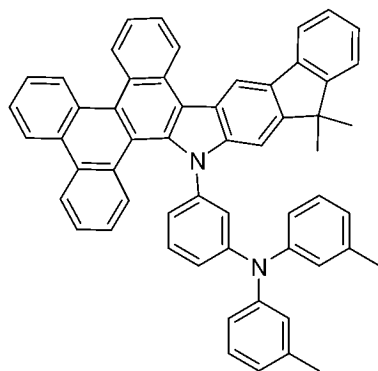
C98



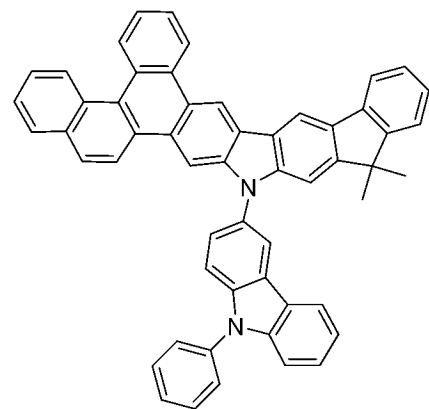
C99



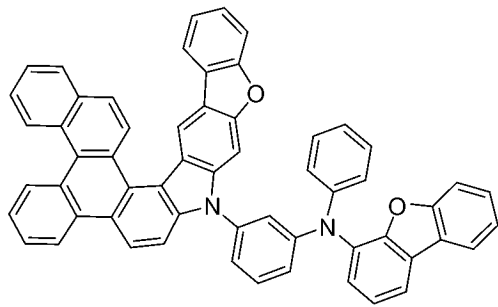
C100



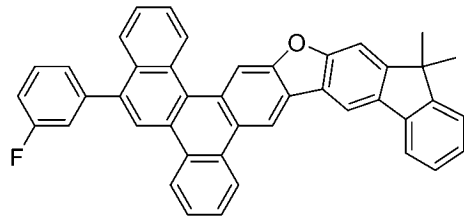
C101



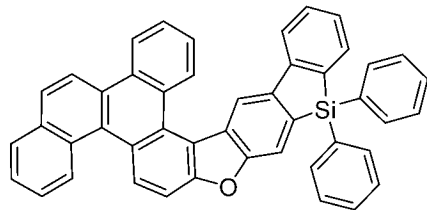
C102



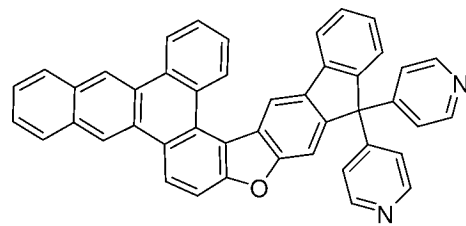
C103



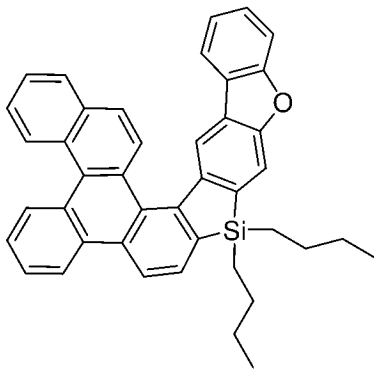
C104



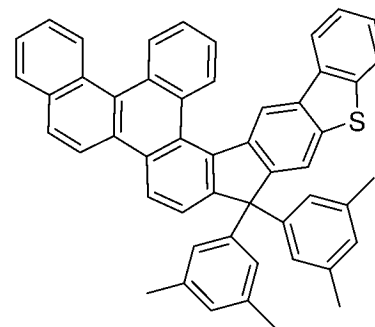
C105



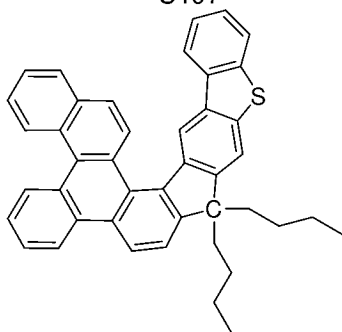
C106



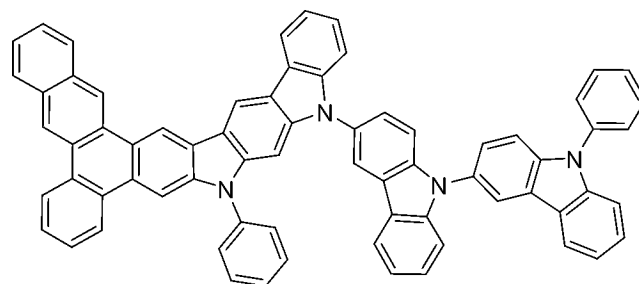
C107



C108



C109



C110

. .

【0017】 在本發明的另一個實施例中，提供了一種有機電激發光元件。所述有機電激發光元件包含由陰極和陽極組成的一電極對、及在該電極對之間的發光層及一個或多個有機薄膜層。所述發光層和有機薄膜層中的至少一個包含例如式(1)、式(2)、式(12)、式(13)、式(14)、或式(15)的有機化合物。

【0018】 在一些實施例中，包含式(1)、式(2)、式(12)、式(13)、式(14)、或式(15)的有機化合物的發光層為主體材料。所述主體材料可以是磷光主體材料或螢光主體材料。在某些實施例中，包含式(1)、式(2)、式(12)、式(13)、式(14)、或式(15)的有機化合物的發光層被用作螢光摻雜劑材料。

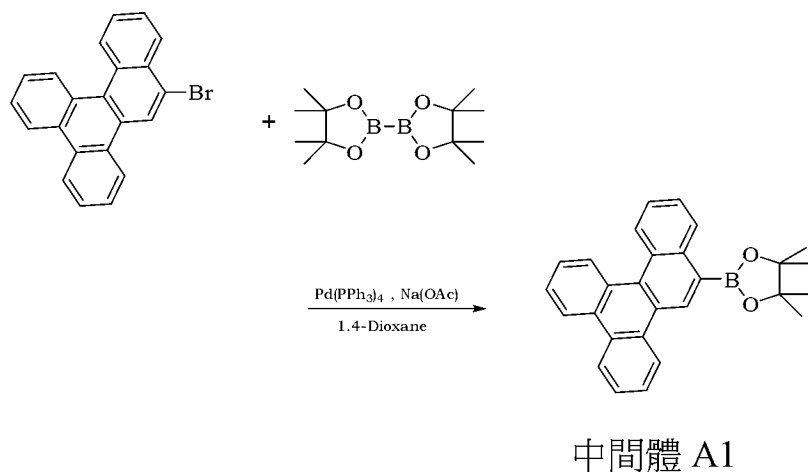
【0019】 在一些實施例中，包含式(1)、式(2)、式(12)、式(13)、式(14)、或式(15)的有機化合物的有機薄膜層為電子傳輸層。

【0020】 在本發明的另一實施例中，所述有機電激發光元件為一發光面板。在本發明的其他實施例中，所述有機電激發光元件為背光面板。

【0021】 將借助以下的示例性實施例來清楚闡明本發明的有機化合物的詳細製備，但本發明並不限於此等示例性實施例。實施例1至實施例15說明本發明的有機化合物的製備，而實施例16至實施例18說明有機EL元件的製造及測試報告。然而，本發明並不限於這些實施例。實施例1至實施例15只是舉例說明本發明有機化合物的製備，而實施例16至實施例18也僅只是舉例說明若干有機EL組件的製造及測試報告而已，並非用以限制本發明。

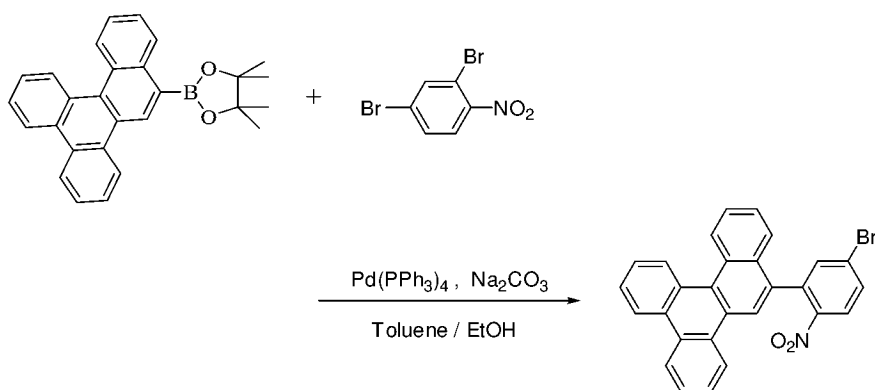
實施例1

【0022】 中間體A1的合成



【0023】 將3 g(8.4 mmol)10-溴苯並[g]釐、2.5 g(10.1 mmol)4,4,4',4',5,5,5',5'-八甲基-2,2'-雙(1,3,2-二惡硼烷)、0.12 g(0.1 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、1.0 g(12.6 mmol)乙酸鈉、及60 ml 1,4-二氧六環的混合物脫氣並置於氮氣下，然後在 100°C 下加熱6小時。反應完成後，使混合物冷卻至室溫。隨後，用乙酸乙酯和水萃取有機層，然後用無水硫酸鎂乾燥。將溶劑移除之後，通過矽膠管柱層析純化殘餘物，得到中間體A(2.8 g, 85%)。

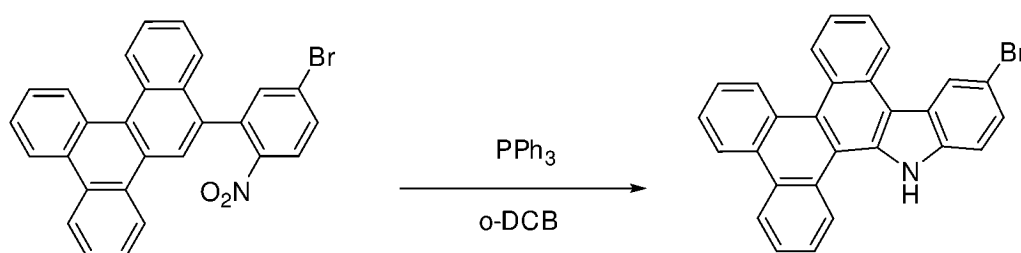
【0024】 中間體A2的合成



中間體 A2

【0025】 將2 g(5.0 mmol)中間體A1、1.4 g(5.0 mmol)2,4-二溴硝基苯、0.06 g(0.05 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、10 ml 2M Na_2CO_3 水溶液、10 ml EtOH、及30 ml甲苯的混合物脫氣並置於氮氣下，然後在 100°C 下加熱12小時。反應完成後，使混合物冷卻至室溫。隨後，用二氯甲烷和水萃取有機層，然後用無水 MgSO_4 乾燥。將溶劑移除之後，通過矽膠管柱層析純化殘餘物，得到中間體A2(1.2 g, 50%)。

【0026】 中間體A3的合成

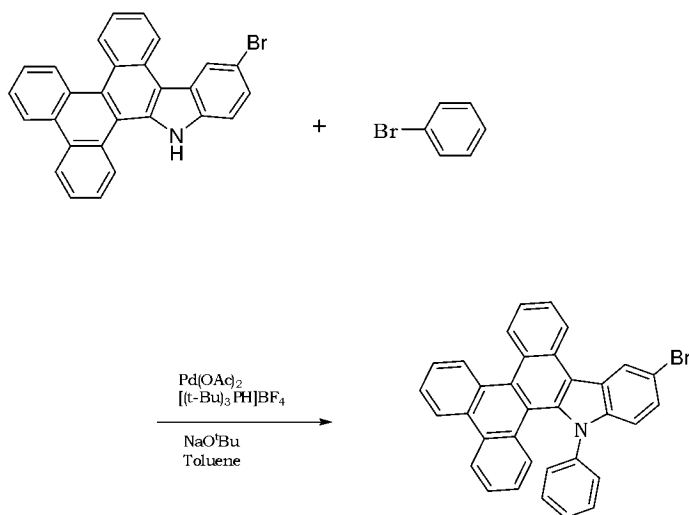


中間體 A2

中間體 A3

【0027】 將1 g(2.1 mmol)中間體A2、5.5 g(21.0 mmol)三苯基膦、及30 ml oDCB的混合物置於氮氣下，然後在180°C下加熱8小時。反應完成後，使混合物冷卻至室溫。將混合物倒入水中，然後過濾，得到中間體A3(0.5 g，50%)。

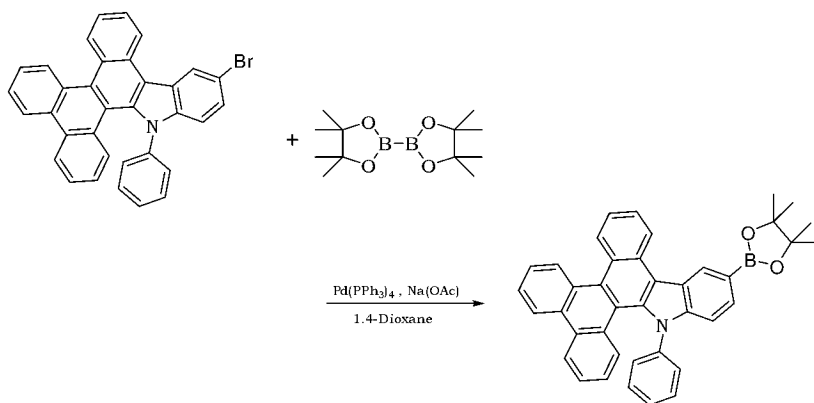
【0028】 中間體A4的合成



中間體 A4

【0029】 將2.0 g(4.5 mmol)中間體A3、1.1 g(6.7 mmol)溴苯、0.05 g(0.2 mmol)Pd(OAc)₂、0.1 g(0.4 mmol)三叔丁基膦四氟硼酸鹽、0.9 g(9.0 mmol)叔丁醇鈉、及50 ml甲苯的混合物脫氣並置於氮氣下，然後在120°C下加熱16小時。反應完成後，使混合物冷卻至室溫。隨後，用二氯甲烷和水萃取有機層，然後用無水MgSO₄乾燥。將溶劑移除之後，通過矽膠管柱層析純化殘餘物，得到中間體A4(1.3 g，55%)。MS(m/z，FAB+)：523.5。

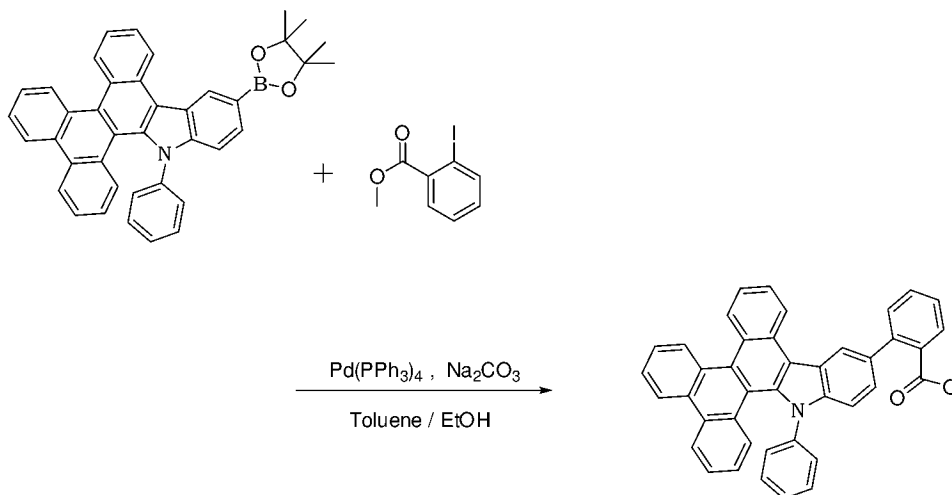
【0030】 中間體A5的合成



中間體 A5

【0031】 將2 g(3.8 mmol)中間體A4、1.5 g(5.7 mmol) 4,4,4',4',5,5,5',5'-八甲基-2,2'-雙(1,3,2-二惡硼烷)、0.09 g(0.076 mmol)Pd(PPh₃)₄、0.7 g(7.6 mmol)乙酸鈉、及60 ml 1,4-二氧六環(1,4-Dioxane)的混合物脫氣並置於氮氣下，然後在100°C下加熱6小時。反應完成後，使混合物冷卻至室溫。隨後，用乙酸乙酯和水萃取有機層，然後用無水硫酸鎂乾燥。將溶劑移除之後，通過矽膠管柱層析純化殘餘物，得到中間體A5(1.7 g，80%)。

【0032】 中間體A6的合成

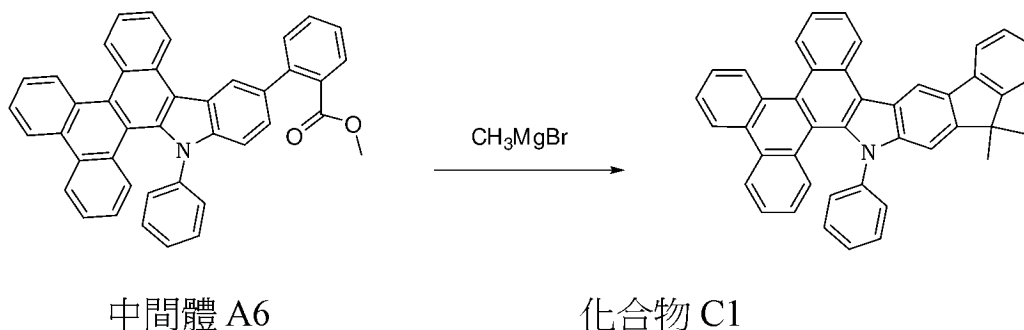


中間體 A6

【0033】 將2 g(3.5 mmol)中間體A5、1.0 g(3.5 mmol)2-碘苯甲酸甲酯、0.04 g(0.04 mmol)Pd(PPh₃)₄、10 ml 2M Na₂CO₃水溶液、10 ml EtOH、及30 ml甲苯的混合物脫氣並置於氮氣下，然後在100°C下加熱12小時。反應完成後，使混合物

冷卻至室溫。隨後，用二氯甲烷和水萃取有機層，然後用無水硫酸鎂乾燥。將溶劑移除之後，通過矽膠管柱層析純化殘餘物，得到中間體A6(1.6 g，82.1%)。

【0034】 化合物C1的合成

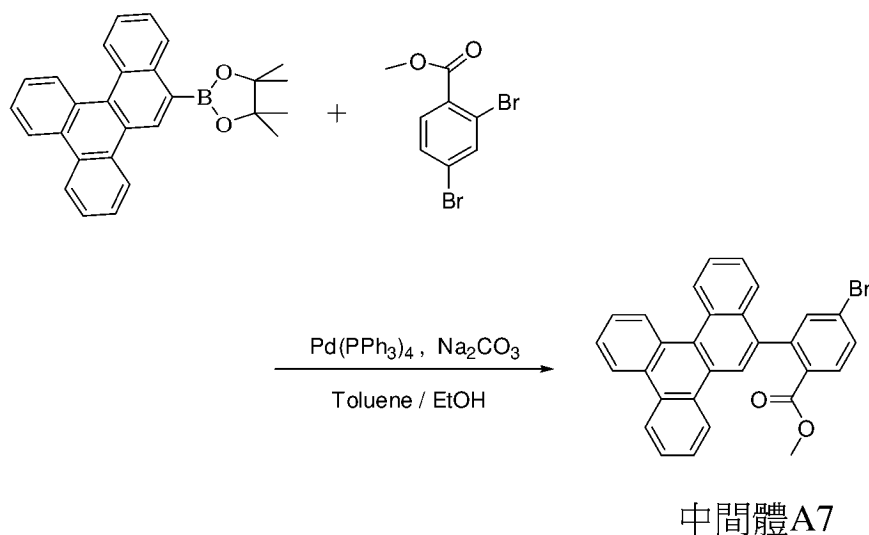


【0035】 在氮氣下，在乾燥的THF中攪拌1.6 g(2.8 mmol)中間體A6的同時，向其中緩慢滴加甲基溴化鎂(6當量)。將混合物在室溫下攪拌16小時。反應完成後，緩慢加入少量的蒸餾水，然後將混合物用乙酸乙酯萃取及用水洗滌。用無水MgSO₄乾燥有機層，然後移除溶劑以得到殘餘物。隨後，將過量的磷酸溶劑(約10 ml)加到殘餘物中，然後將其在室溫下攪拌超過16小時。之後，緩慢加入蒸餾水(約50 ml)，然後攪拌1小時。將沉澱的固體過濾之後，用二氯甲烷溶劑萃取濾出的固體，然後用氫氧化鈉水溶液洗滌。隨後，取出二氯甲烷溶劑層，然後使用硫酸鎂除去水分。最後，除去殘餘溶劑，得到化合物C1 (0.6 g，43%)。

MS(m/z , FAB+): 559.25。

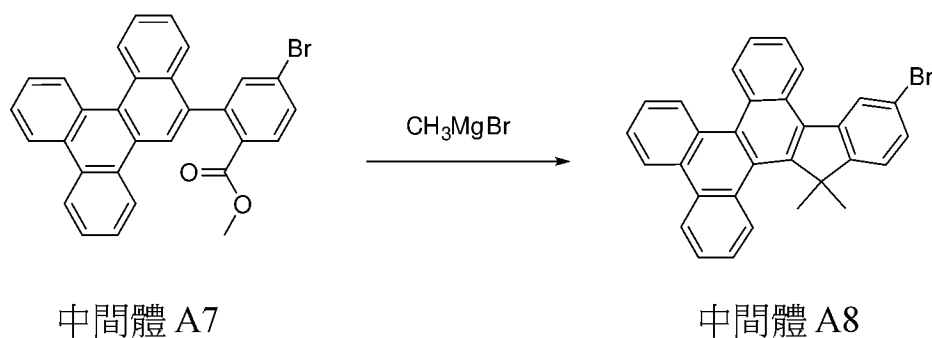
實施例2

【0036】 中間體A7的合成



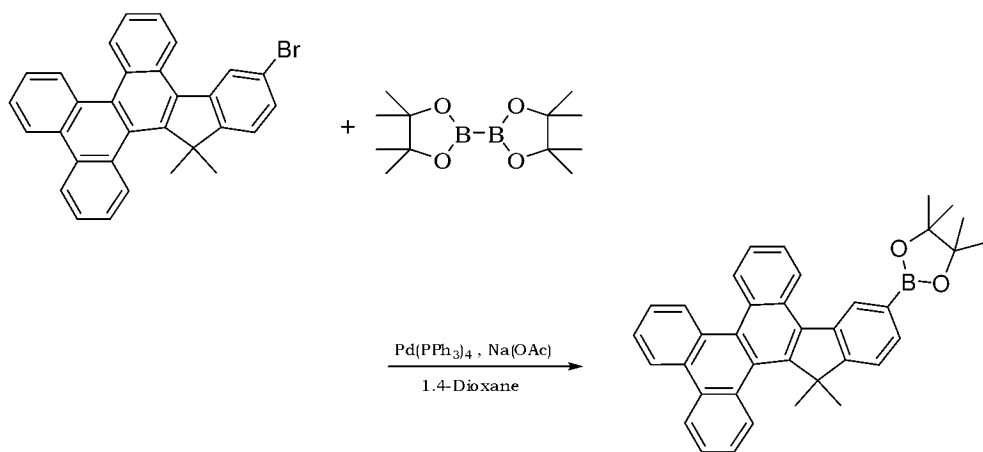
【0037】 使用與合成中間體A6相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A1替換中間體A6、用1.4 g的2,4-二溴硝基苯替換2-碘苯甲酸甲酯，以得到中間體A7(1.9 g，產率 = 81%)。

【0038】 化合物A8的合成



【0039】 使用與合成化合物C1相同的合成步驟，不同的是用1.9 g中間體A7替換中間體A6，以得到中間體A8(1.1 g，產率 = 61%)。

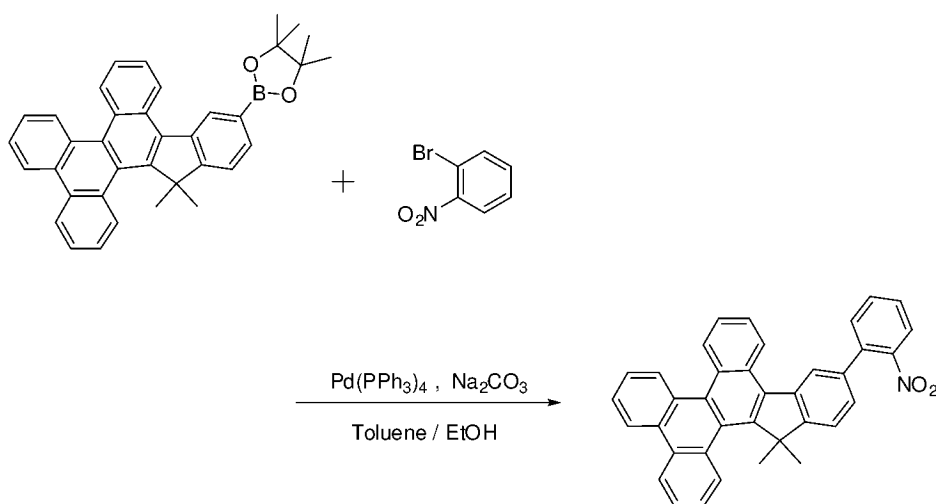
【0040】 中間體A9的合成



中間體 A9

【0041】 使用與合成中間體A1相同的合成步驟，不同的是用3 g中間體A8替換10-溴苯並[g]釷，以得到中間體A9(2.3 g，產率 = 72.1%)。

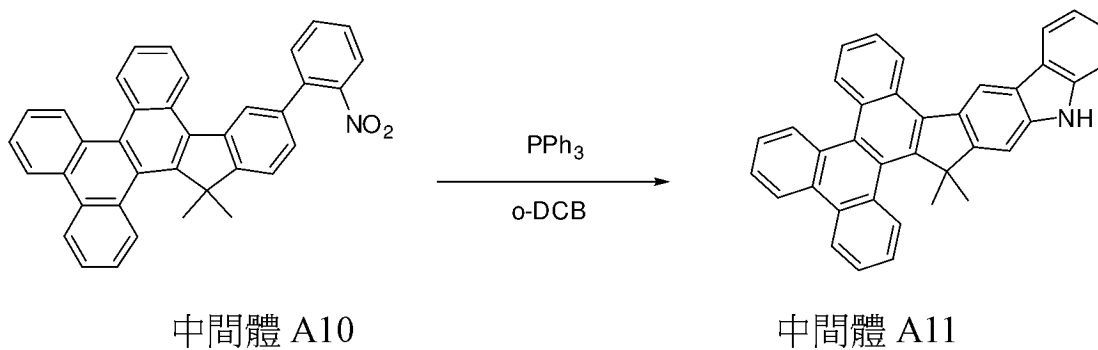
【0042】 中間體A10的合成



中間體 A10

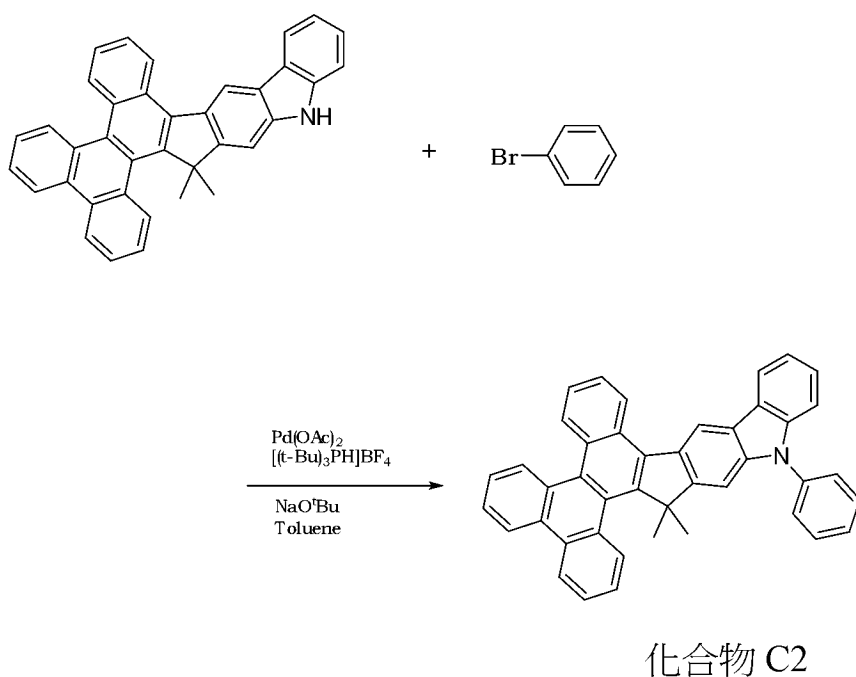
【0043】 使用與合成中間體A2相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A9替換中間體A1，用1.4 g的1-溴硝基苯替換2,4-二溴硝基苯，以得到所要的中間體A10(1.0 g，產率 = 53%)。

【0044】 中間體A11的合成



【0045】 使用與合成中間體A3相同的合成步驟，不同的是用3 g中間體A10替換中間體A2，以得到所要的中間體A11(1.9 g，產率 = 67.6%)。

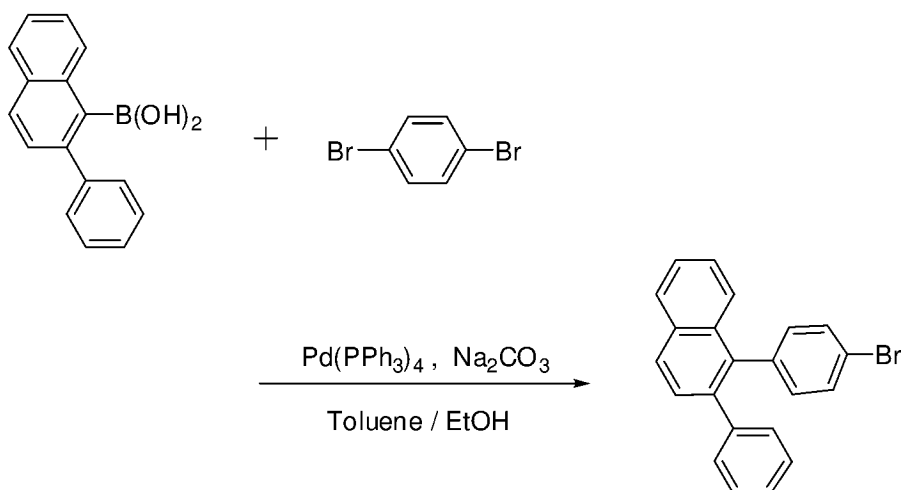
【0046】 化合物C2的合成



【0047】 使用與合成中間體A4相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A11替換中間體A3，以得到所要的化合物 C2 (1.2 g，產率 = 53%)。

實施例 3

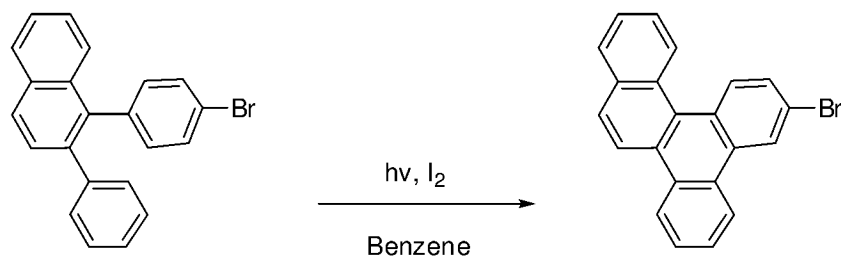
【0048】 中間體A12的合成



中間體 A12

【0049】 使用與合成中間體A2相同的合成步驟，不同的是用3 g的 (2-苯基萘-1-基)硼酸替換中間體A1，用2.8 g的1-溴硝基苯替換2,4-二溴硝基苯，以得到所要的中間體A12 (2.1 g，產率 = 50%)。

【0050】 中間體13的合成

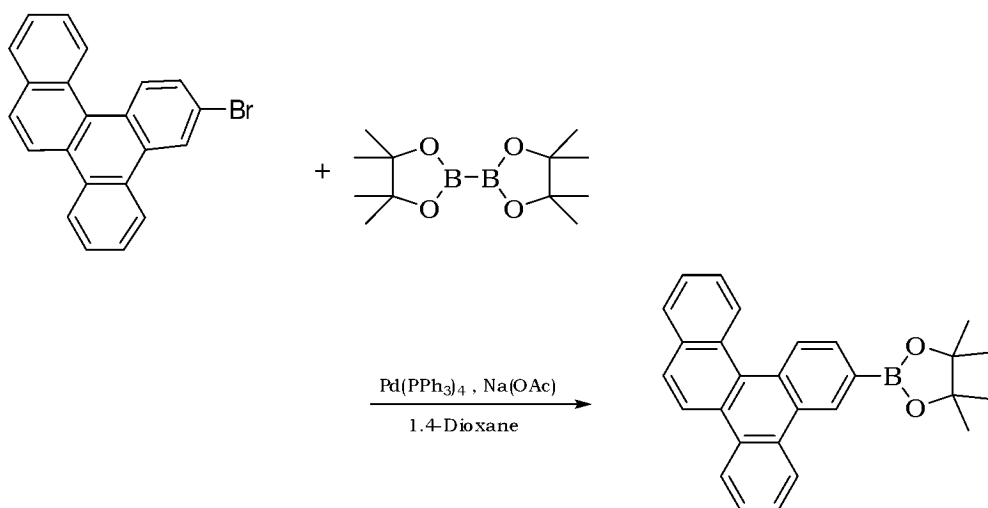


中間體 A12

中間體 A13

【0051】 將10 g(27.8 mmol)中間體A12、0.07 g(0.28 mmol)碘、及1000 ml 苯的混合物脫氣並置於氮氣下，然後在UV光下暴露4小時。反應完成後除去溶劑，然後將殘餘物再結晶3次，得到中間體A13(2.3 g，23%)。

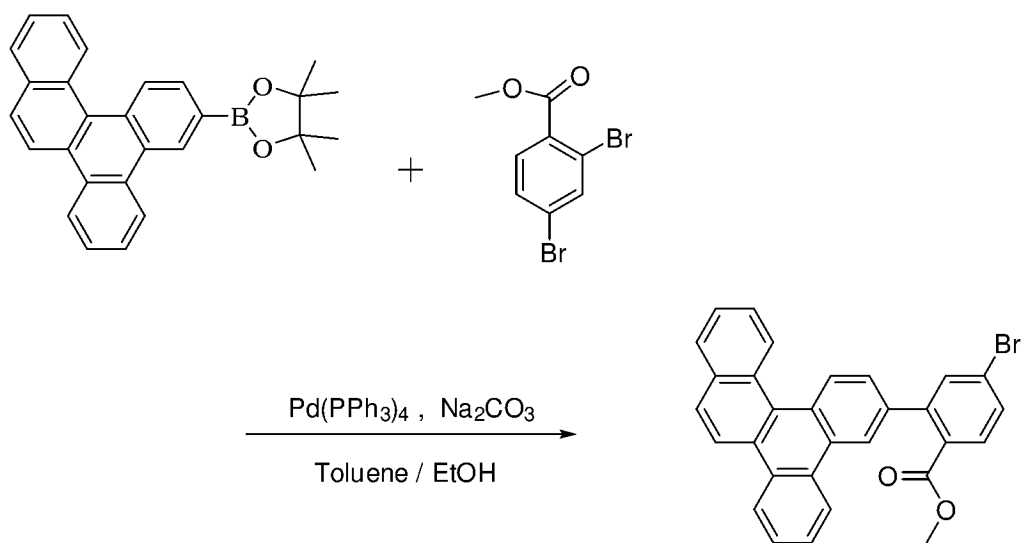
【0052】 中間體A14的合成



中間體 A14

【0053】 使用與合成中間體A5相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A13替換中間體A4，以得到所要的化合物 A14 (1.5 g，產率 = 68%)。

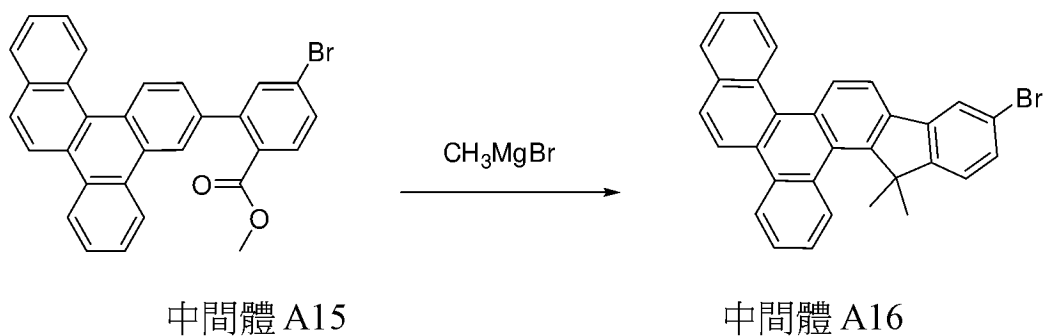
【0054】 中間體 A15的合成



中間體 A15

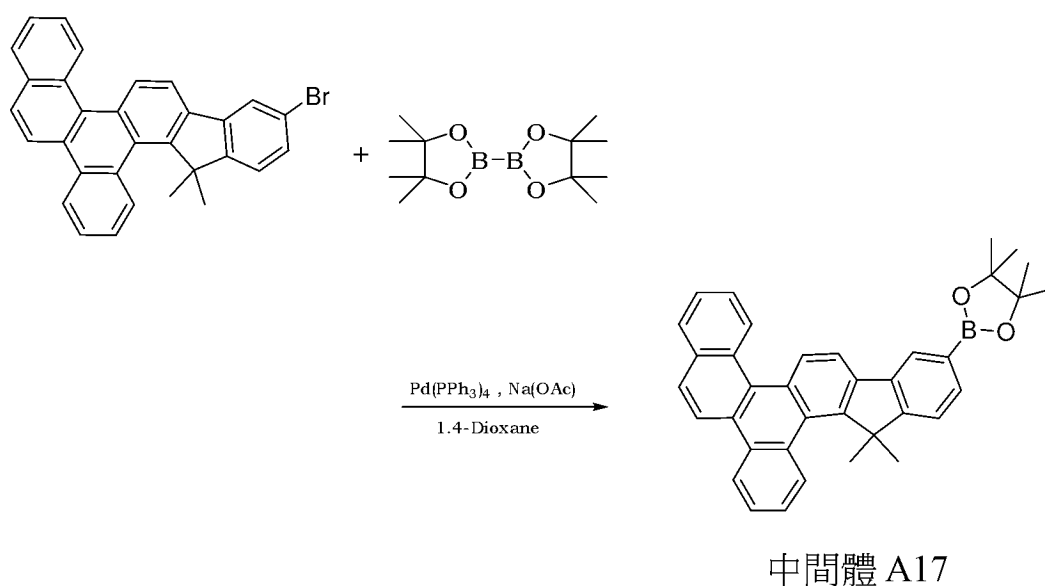
【0055】 使用與合成中間體A7相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A14替換中間體A1，以得到所要的化合物 A15 (1.6 g，產率 = 68.3%)。

【0056】 中間體A16的合成



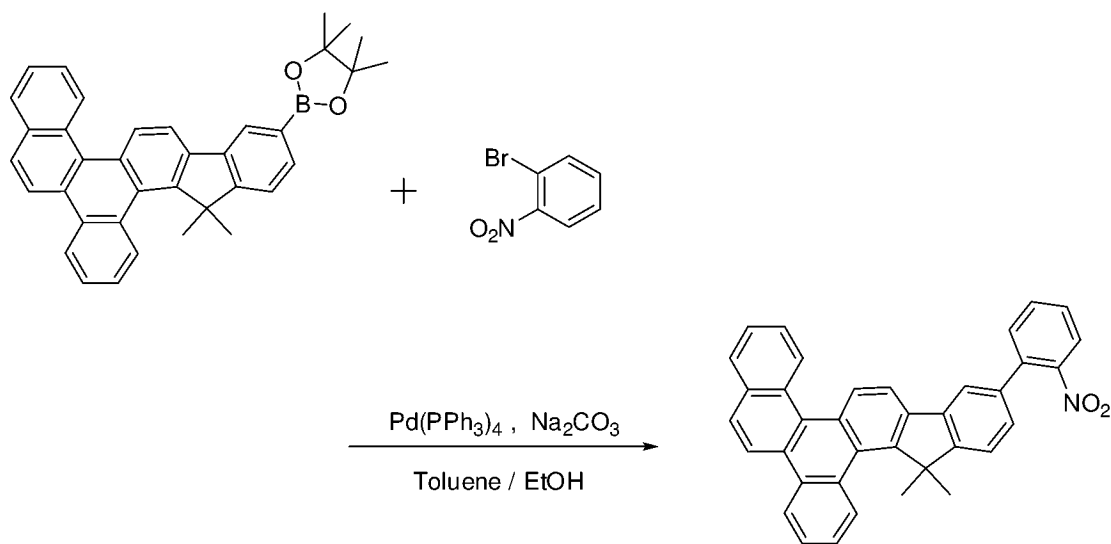
【0057】 使用與合成化合物A8相同的合成步驟，不同的是用2.5 g中間體A15替換中間體A7，以得到中間體A16 (1.1 g，產率 = 42.3%)。

【0058】 中間體A17的合成



【0059】 使用與合成中間體A9相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A16替換中間體A8，以得到所要的化合物 A17 (1.5 g，產率 = 66.7%)。

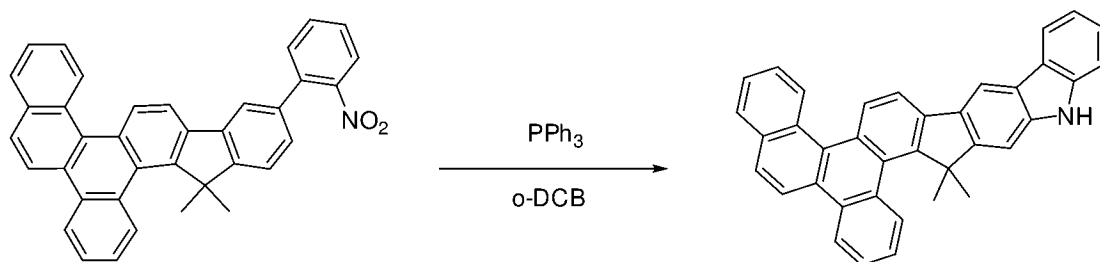
【0060】 中間體A18的合成



中間體 A18

【0061】 使用與合成中間體A10相同的合成步驟，不同的是用3 g中間體A10替換中間體A17，以得到所要的中間體A18 (1.6 g，產率 = 56.2%)。

【0062】 中間體A19的合成

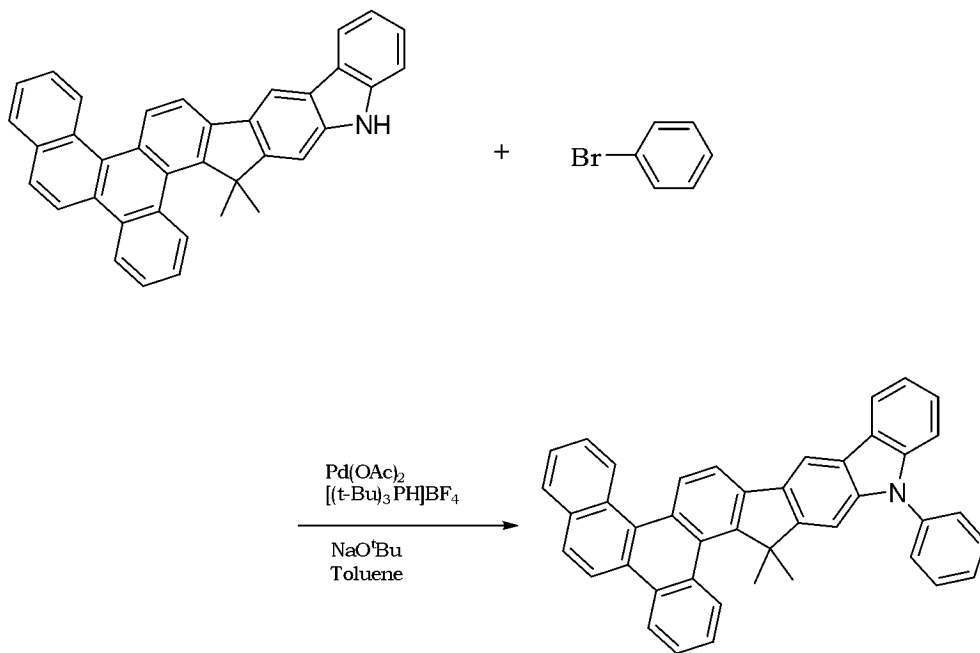


中間體 A18

中間體 A19

【0063】 使用與合成中間體A11相同的合成步驟，不同的是用3 g中間體A18替換中間體A10，以得到所要的中間體A19(1.2 g，產率 = 64.2%)。

【0064】 化合物C4的合成

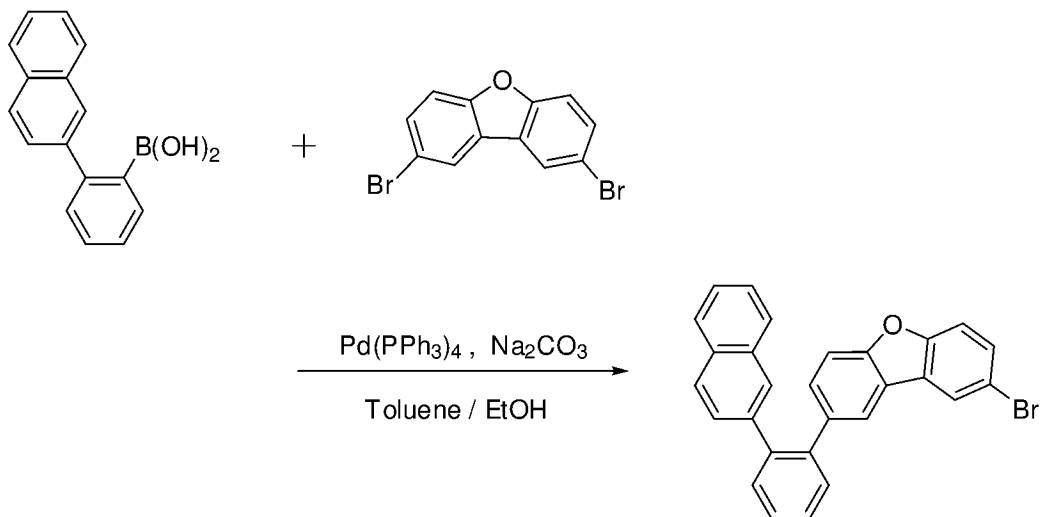


化合物 C4

【0065】 使用與合成化合物C2相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A19替換中間體A11，以得到所要的化合物 C4 (1.2 g，產率 = 53%)。

實施例4

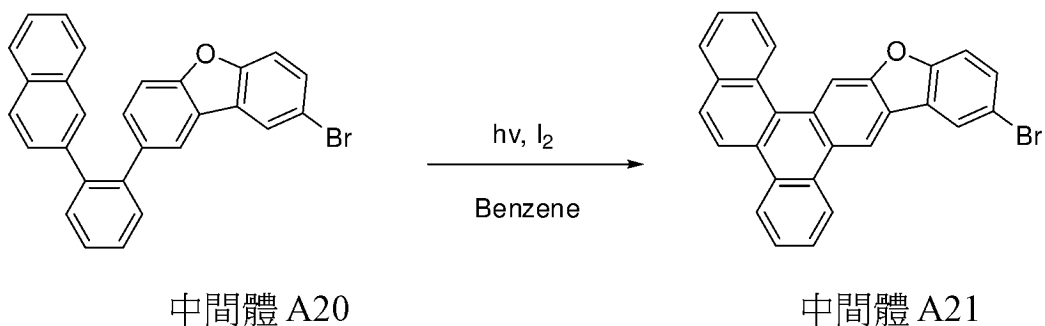
【0066】 中間體A20的合成



中間體 A20

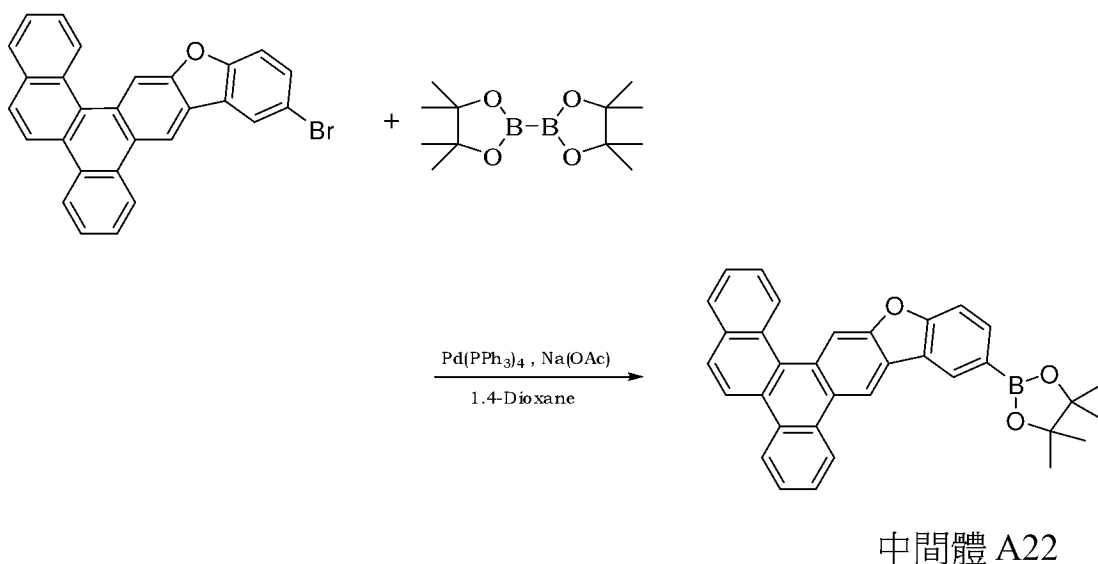
【0067】 使用與合成中間體A12相同的合成步驟，不同的是用2 g的2-(萘-2-基)苯基硼酸替換(2-苯基萘-1-基)硼酸，用1.4 g的2,8-二溴二苯並[b,d]呋喃替換1,4-二溴苯，以得到所要的中間體A20 (1.7 g，產率 = 43.1%)。

【0068】 中間體A21的合成



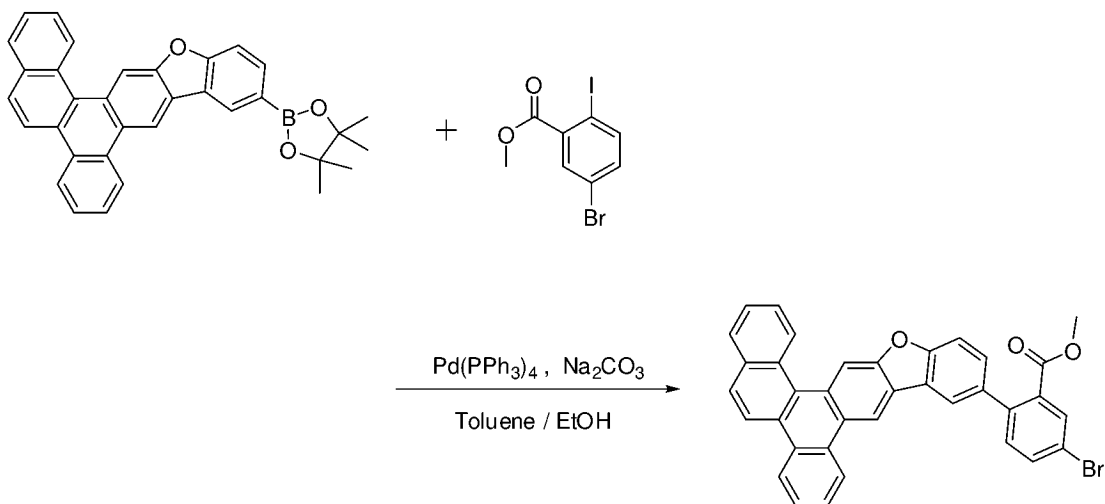
【0069】 將10 g(22.3 mmol)中間體A20、0.07 g(0.28 mmol)碘、及1000 ml 苯的混合物脫氣並置於氮氣下，然後在UV光下暴露4小時。反應完成後除去溶劑，然後將殘餘物再結晶3次，得到中間體A21(2.3 g，23%)。

【0070】 中間體A22的合成



【0071】 使用與合成中間體A1相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A21替換10-溴苯並[g]蒽，以得到所要的化合物 A22 (1.4 g，產率 = 63.4%)。

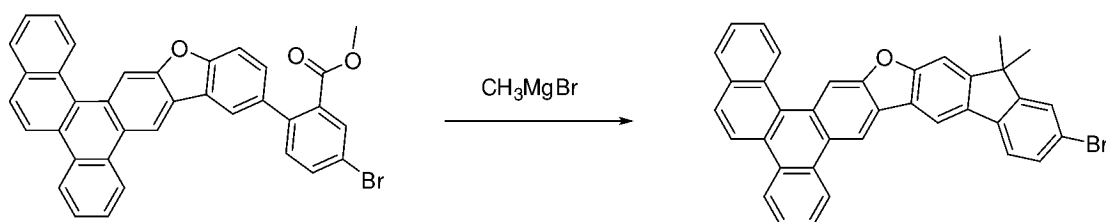
【0072】 中間體A23的合成



中間體 A23

【0073】 使用與合成中間體A6相同的合成步驟，不同的是用3 g的A22替換A5，用2 g的甲基 5-溴-2-碘苯甲酸甲酯替換甲基 2-碘苯甲酸甲酯，以得到所要的中間體A23 (2.4 g，產率 = 78.3%)。

【0074】 中間體A24的合成

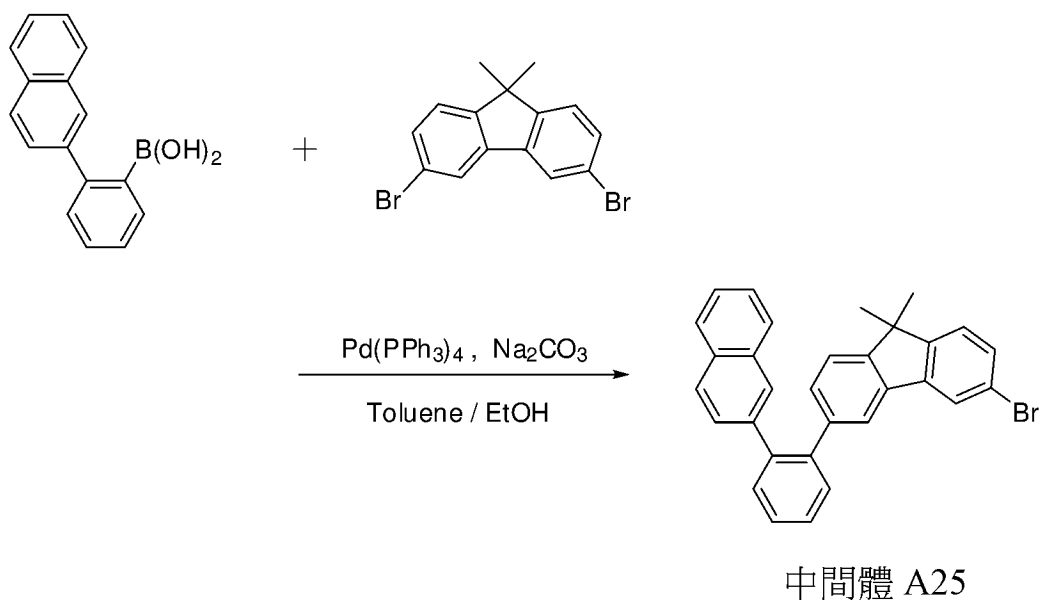


中間體 A23

中間體 A24

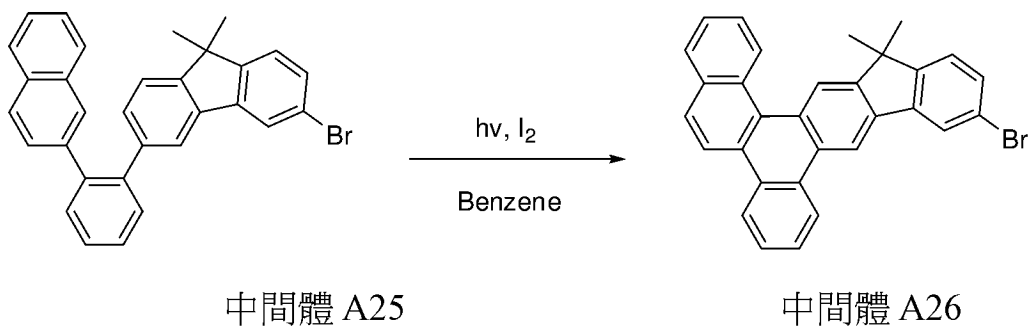
【0075】 使用與合成化合物C1相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A23替換中間體A6，以得到中間體A24 (0.92 g，產率 = 48.3%)。

【0076】 中間體A20的合成



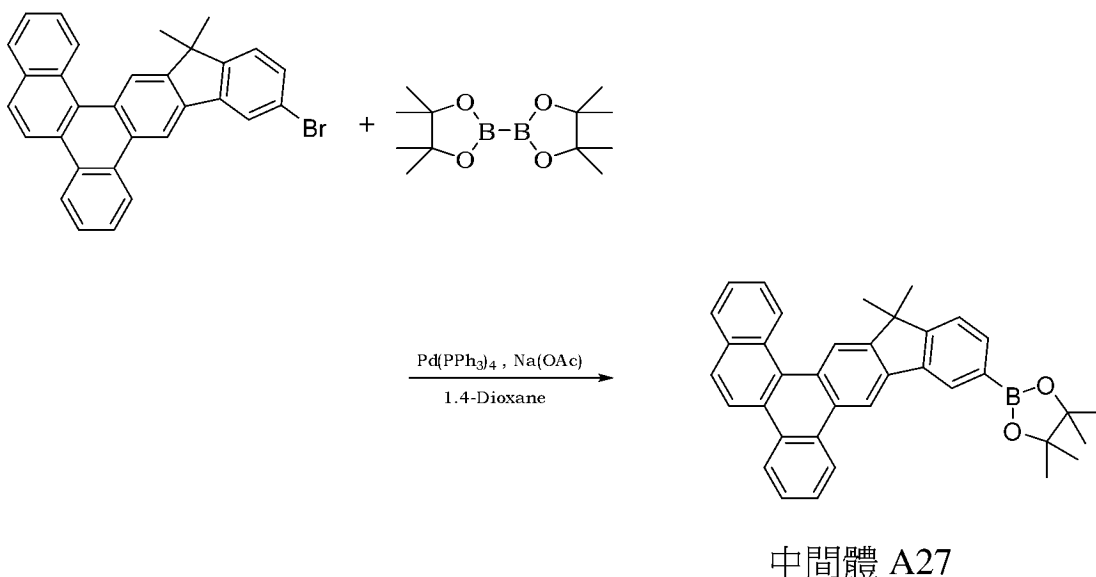
【0077】 使用與合成中間體A20相同的合成步驟，不同的是用2.8 g的3,6-二溴-9,9-二甲基-9H-芴替換2,8-二溴二苯並[b,d]呋喃，以得到所要的中間體A25 (1.7 g，產率 = 45.1%)。

【0078】 中間體26的合成



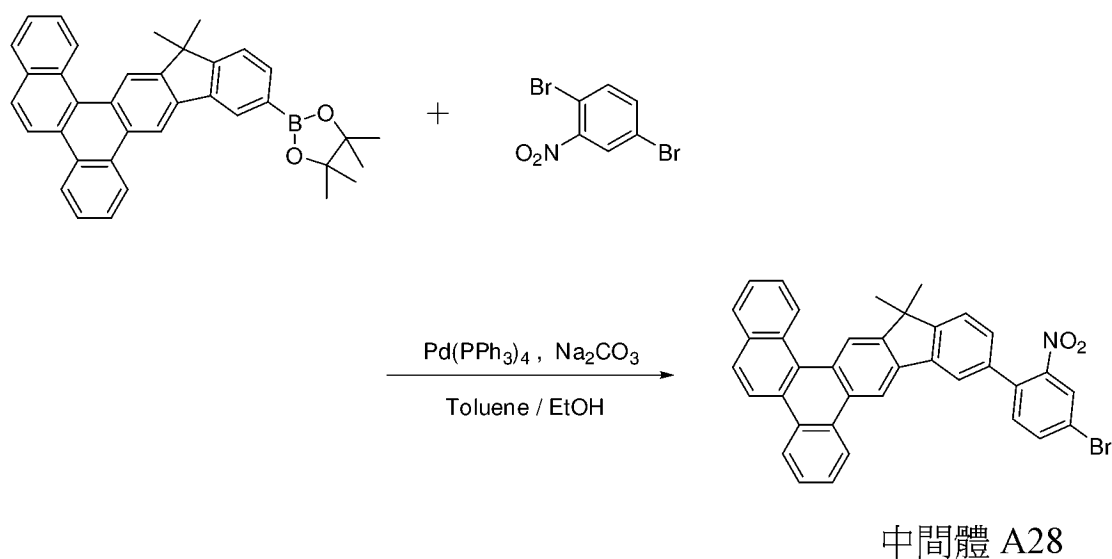
【0079】 使用與合成中間體A21相同的合成步驟，不同的是用8 g中間體A25替換中間體A20，以得到中間體A26 (2.3 g，產率 = 29%)。

【0080】 中間體A22的合成



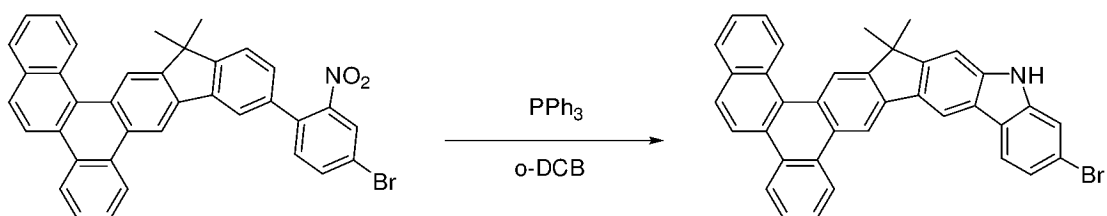
【0081】 使用與合成中間體A1相同的合成步驟，不同的是用8 g中間體A26替換10-溴苯並[g]釷，以得到所要的化合物 A27 (6 g，產率 = 68.1%)。

【0082】 中間體A28的合成



【0083】 使用與合成中間體A23相同的合成步驟，不同的是用6 g的A27替換A22，用4.1 g的1,4-二溴-2-硝基苯替換甲基 5-溴-2-碘苯甲酸甲酯，以得到所要的中間體A28 (3.8 g，產率 = 54.1%)。

【0084】 中間體A29的合成

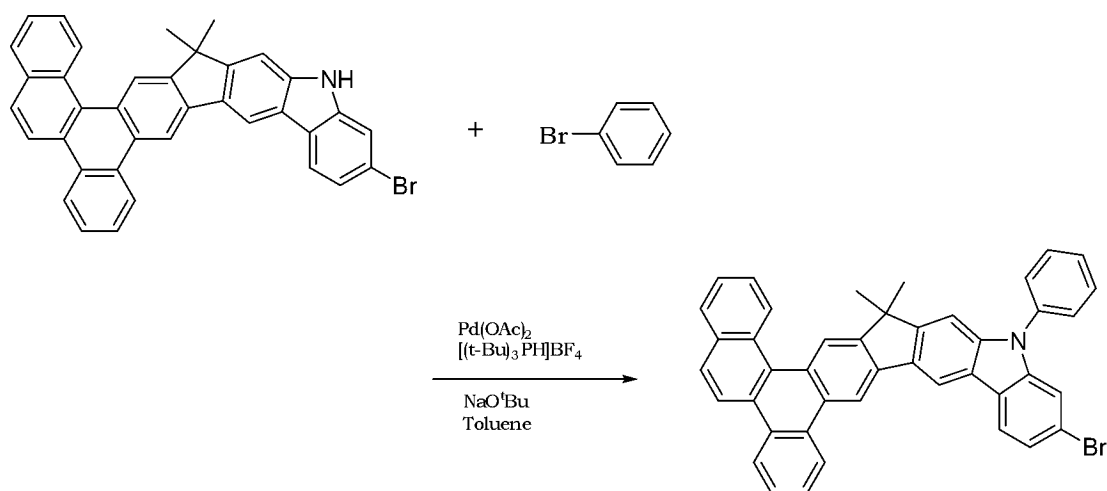


中間體 A28

中間體 A29

【0085】 使用與合成中間體A3相同的合成步驟，不同的是用5 g中間體A28替換中間體A2，以得到所要的中間體A29 (2.3 g，產率 = 50%)。

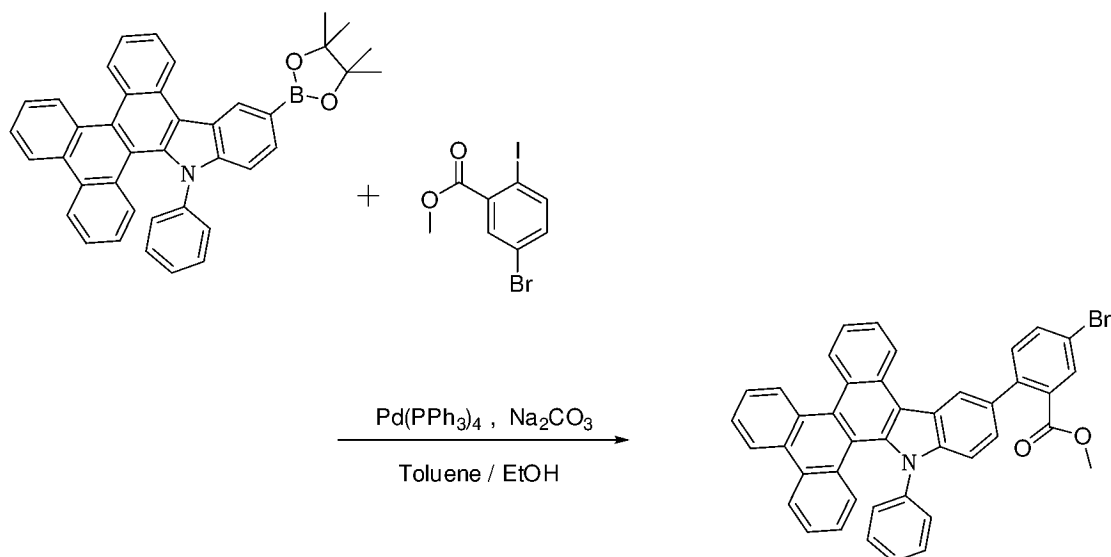
【0086】 中間體A30的合成



中間體 30

【0087】 使用與合成化合物C2相同的合成步驟，不同的是用3 g中間體A29替換中間體A11，以得到所要的化合物 A30 (1.5 g，產率 = 43.3%)。

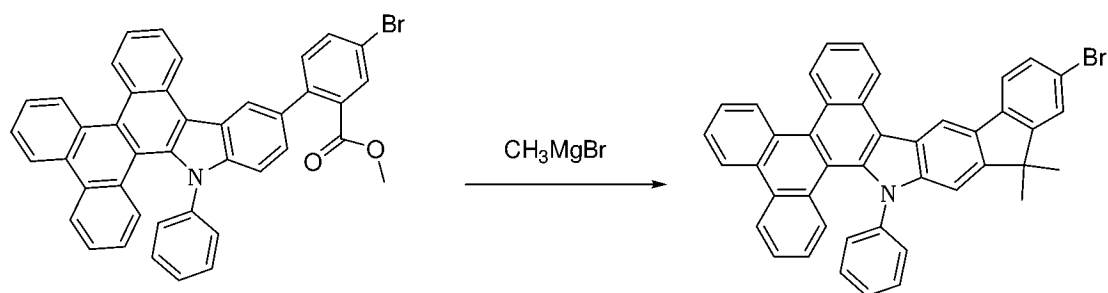
【0088】 中間體A31的合成



中間體 A31

【0089】 使用與合成中間體A6相同的合成步驟，不同的是用6 g的甲基 5-溴-2-碘苯甲酸甲酯替換甲基 2-碘苯甲酸甲酯，以得到所要的中間體A31 (7.8 g，產率 = 67.8%)。

【0090】 中間體A32的合成

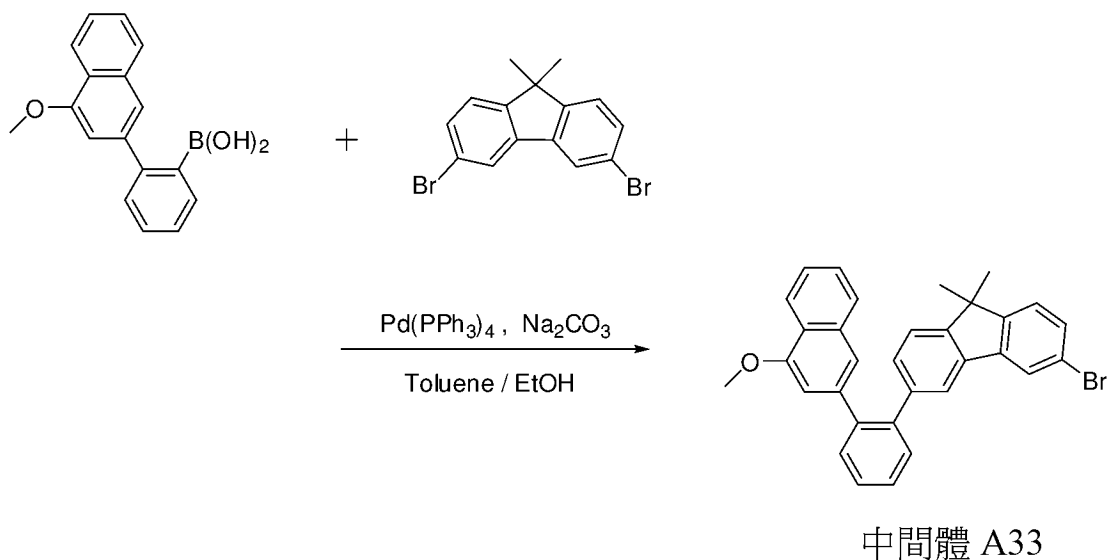


中間體 A31

中間體 A32

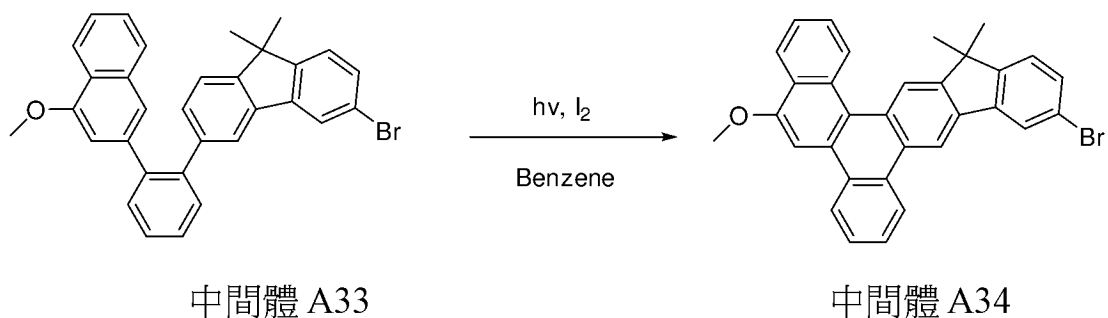
【0091】 使用與合成化合物C1相同的合成步驟，不同的是用5 g中間體A31替換中間體A6，以得到中間體A32 (2.3 g，產率 = 47.3%)。

【0092】 中間體A33的合成



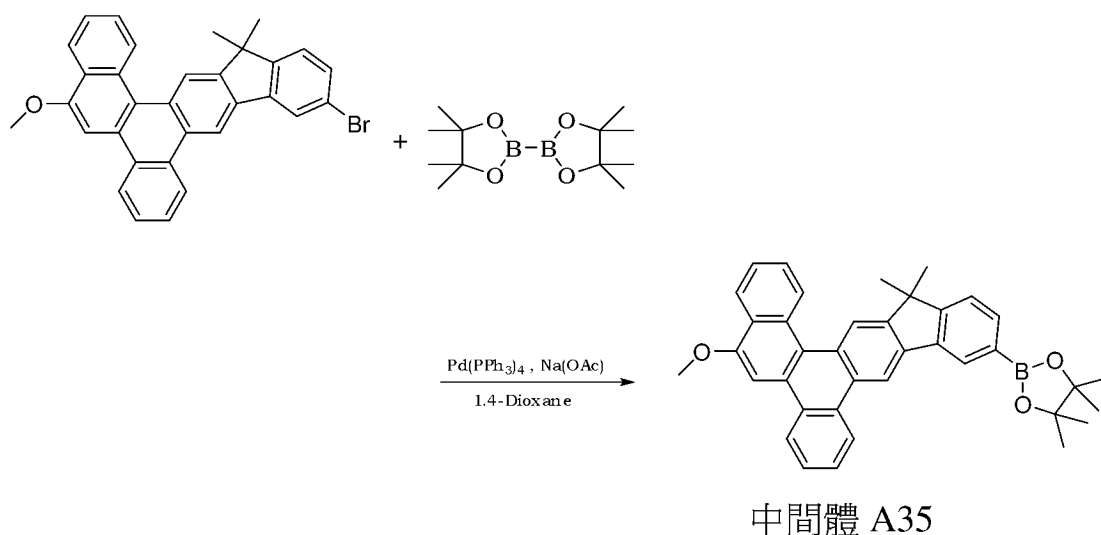
【0093】 使用與合成中間體A25相同的合成步驟，不同的是用3 g的2-(4-甲氧基萘-2-基)苯基硼酸替換2-(萘-2-基)苯基硼酸，以得到所要的中間體A33 (2.3 g，產率 = 43.1%)。

【0094】 中間體A34的合成



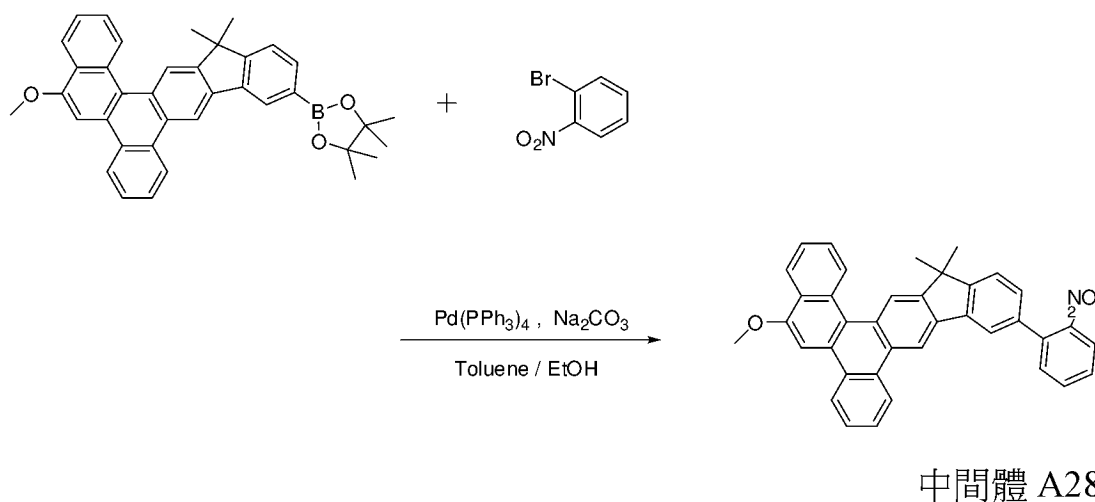
【0095】 使用與合成中間體A26相同的合成步驟，不同的是用8 g中間體A33替換中間體A24，以得到中間體A34 (1.8 g，產率 = 30%)。

【0096】 中間體A35的合成



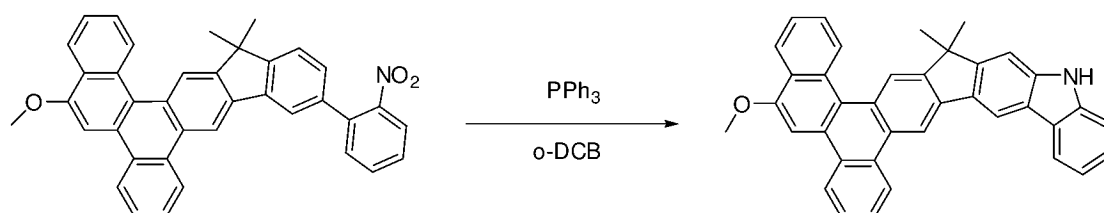
【0097】 使用與合成中間體A27相同的合成步驟，不同的是用6 g中間體A34替換中間體A26，以得到所要的化合物 A35 (4.5 g，產率 = 69.2%)。

【0098】 中間體A36的合成



【0099】 使用與合成中間體A28相同的合成步驟，不同的是用6 g的中間體A35替換中間體A27，用2.2 g的1-溴-2-硝基苯替換1,4-二溴-2-硝基苯，以得到所要的中間體A36 (3.8 g，產率 = 63.5%)。

【0100】 中間體A37的合成

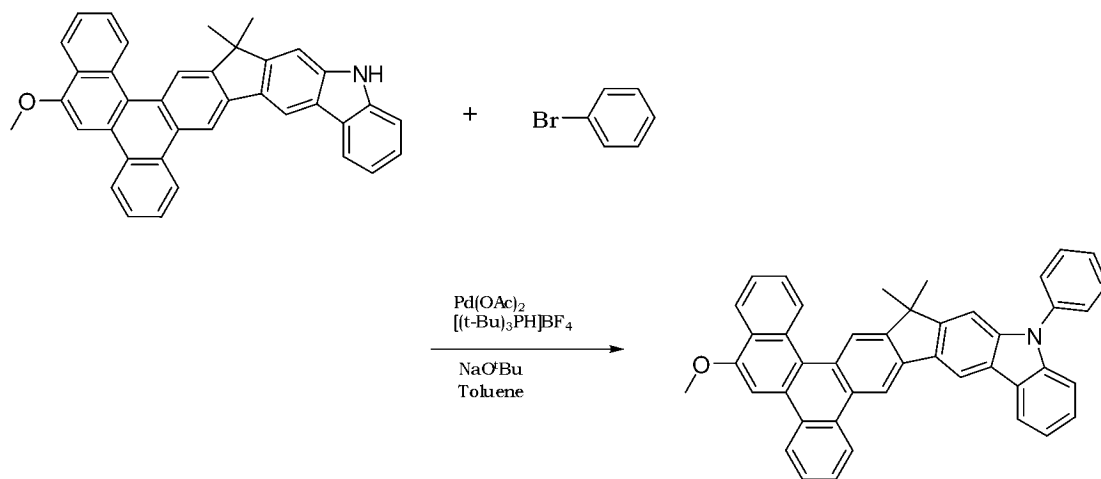


中間體 A36

中間體 A37

【0101】 使用與合成中間體A29相同的合成步驟，不同的是用5 g中間體A36替換中間體A28，以得到所要的中間體A37 (2.3 g，產率 = 48.3%)。

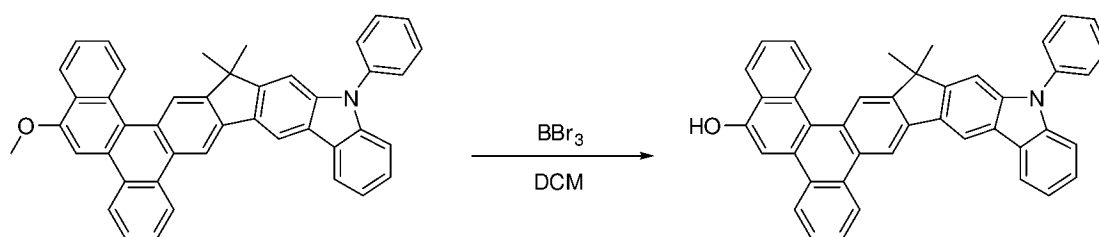
【0102】 中間體A38的合成



中間體 A38

【0103】 使用與合成中間體A30相同的合成步驟，不同的是用4 g中間體A37替換中間體A29，以得到所要的中間體A38 (2.5 g，產率 = 55.3%)。

【0104】 中間體39的合成



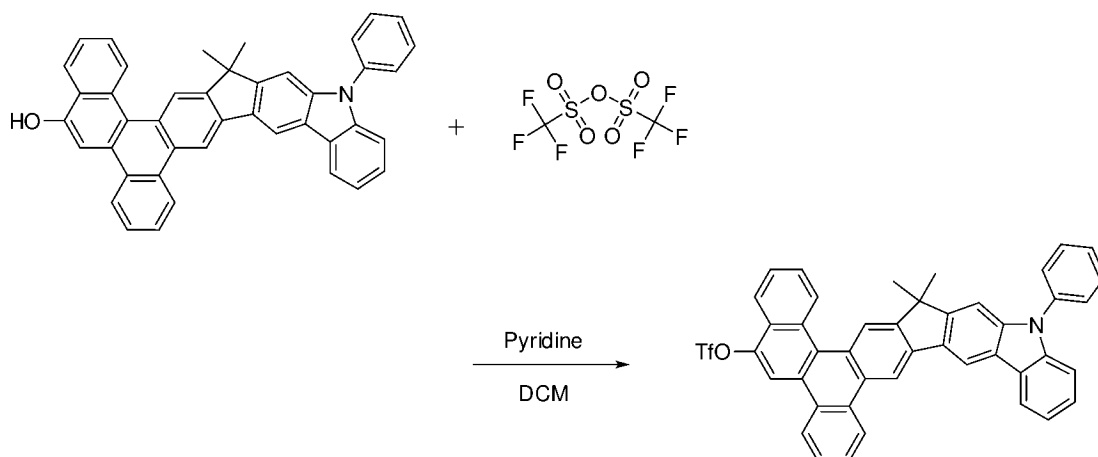
中間體 A38

中間體 A39

【0105】 在氮氣下將3 g(5.08 mmol)中間體A38和二氯甲烷(60 ml)的混合物放入反應器中。向其中加入三溴化硼(1當量)，然後攪拌2小時，直到反應結束。用二氯甲烷和水萃取反應混合物，然後用無水MgSO₄乾燥。將溶劑移除得到中間體A39 (2.6 g，產率 = 89.1%)。

【0106】 中間體A40的合成

第 45 頁，共 71 頁(發明說明書)

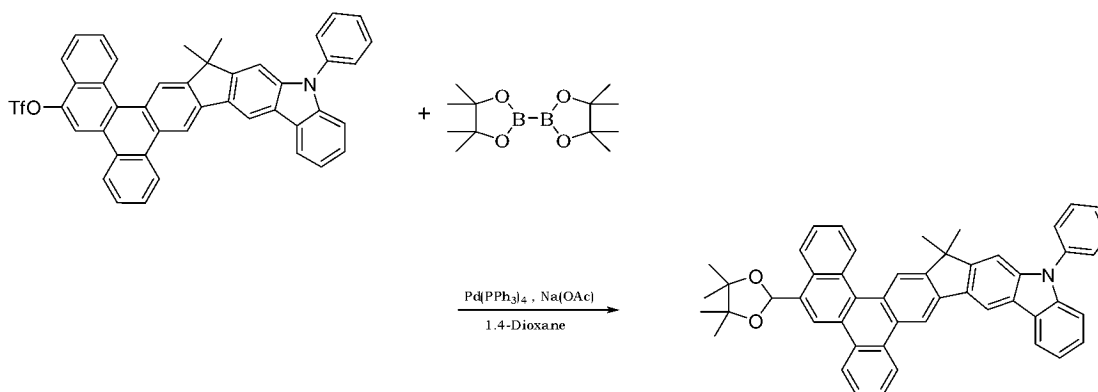


中

中間體A40

【0107】 在氮氣下將2.6 g(4.51 mmol)中間體A39和二氯甲烷(60 ml)的混合物放入反應器中。向其中加入吡啶(1.5當量)和三氟甲磺酸酐 (1.7當量)，然後攪拌12小時，直到反應結束。用二氯甲烷和水萃取反應混合物，然後用無水MgSO₄乾燥。將溶劑移除得到中間體A40 (2.9 g，產率 = 92.8%)。

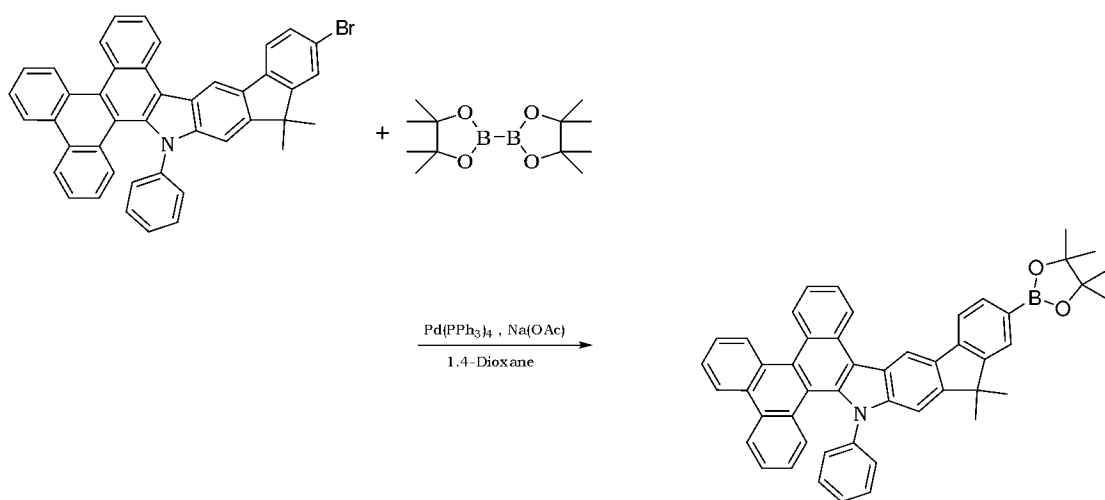
【0108】 中間體A41的合成



中間體 A41

【0109】 使用與合成中間體A35相同的合成步驟，不同的是用5 g中間體A40替換中間體A34，以得到所要的化合物 A41 (3.4 g，產率 = 71.2%)。

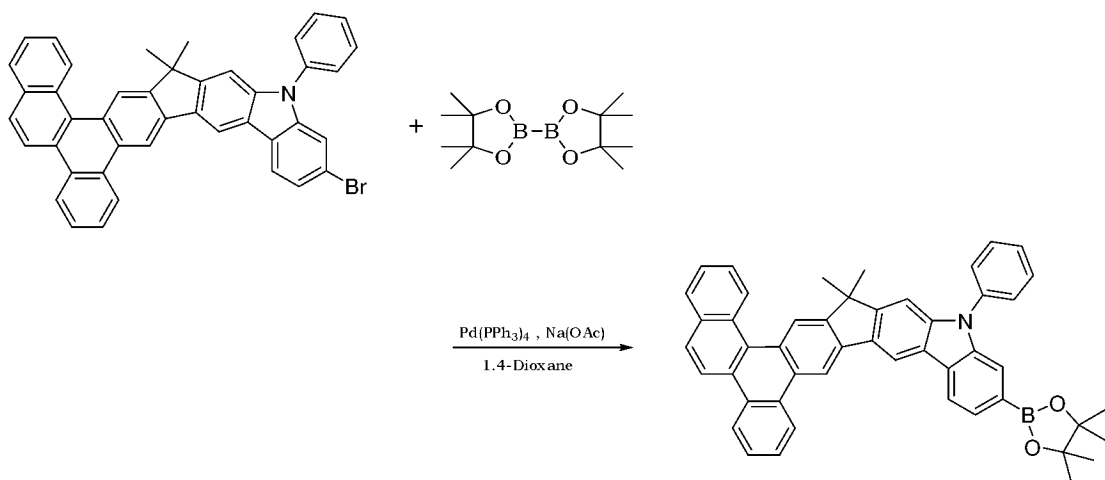
【0110】 中間體A42的合成



中間體 A41

【0111】 使用與合成中間體A41相同的合成步驟，不同的是用4 g中間體A32替換中間體A40，以得到所要的化合物 A42 (2.8 g，產率 = 65.2%)。

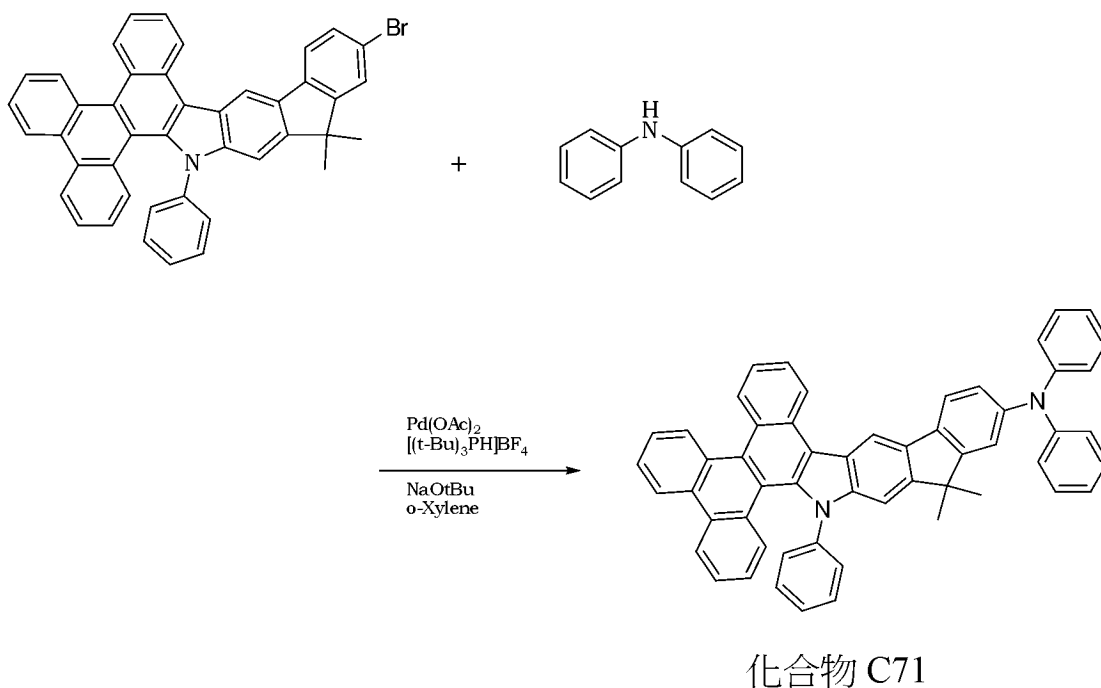
【0112】 中間體A43的合成



中間體 A43

【0113】 使用與合成中間體A41相同的合成步驟，不同的是用4 g中間體A30替換中間體A40，以得到所要的化合物 A43 (3.1 g，產率 = 72.3%)。

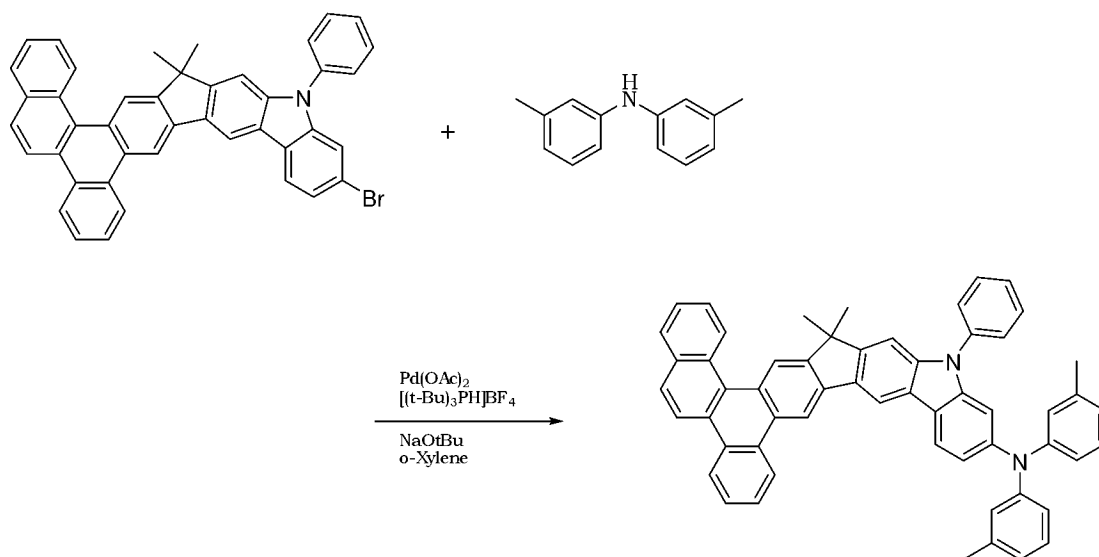
【0114】 化合物C71的合成



【0115】 將3.0 g(4.7 mmol)中間體A32、0.9 g(5.6 mmol)雙苯基胺、0.04 g(0.18 mmol) $\text{Pd}_2(\text{OAc})_2$ 、0.1 g(4.47 mmol) 四氟硼酸三叔丁基磷、1.3 g (14 mmol) 叔丁醇鈉及60 ml鄰二甲苯的混合物脫氣並置於氮氣下，然後在 150°C 下加熱8小時。反應完成後，使混合物冷卻至室溫。隨後，用二氯甲烷和水萃取有機層，然後用無水 MgSO_4 乾燥。將溶劑移除之後，通過矽膠管柱層析純化殘餘物，得到化合物C71(2.4 g，72.3%)。MS(m/z，FAB+)：726.3。

實施例5

【0116】 化合物C71的合成

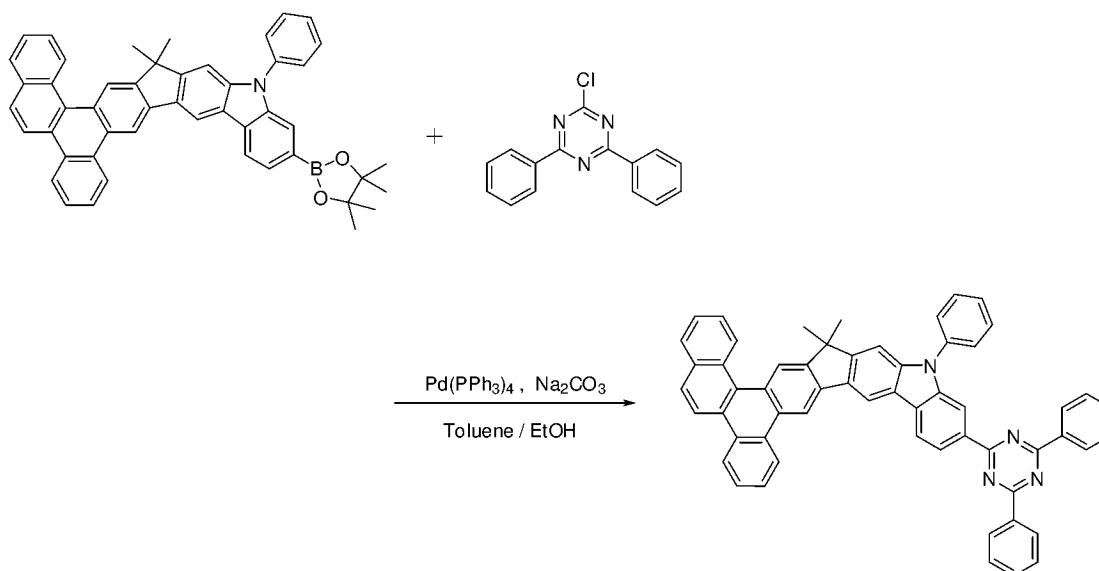


化合物 C72

【0117】 使用與合成化合物C71相同的合成步驟，不同的是用3 g中間體A30替換中間體A32，以得到所要的化合物 C72 (2.4 g，產率 = 68.3%)。MS(m/z，FAB+)：754.4。

實施例6

【0118】 化合物C80的合成



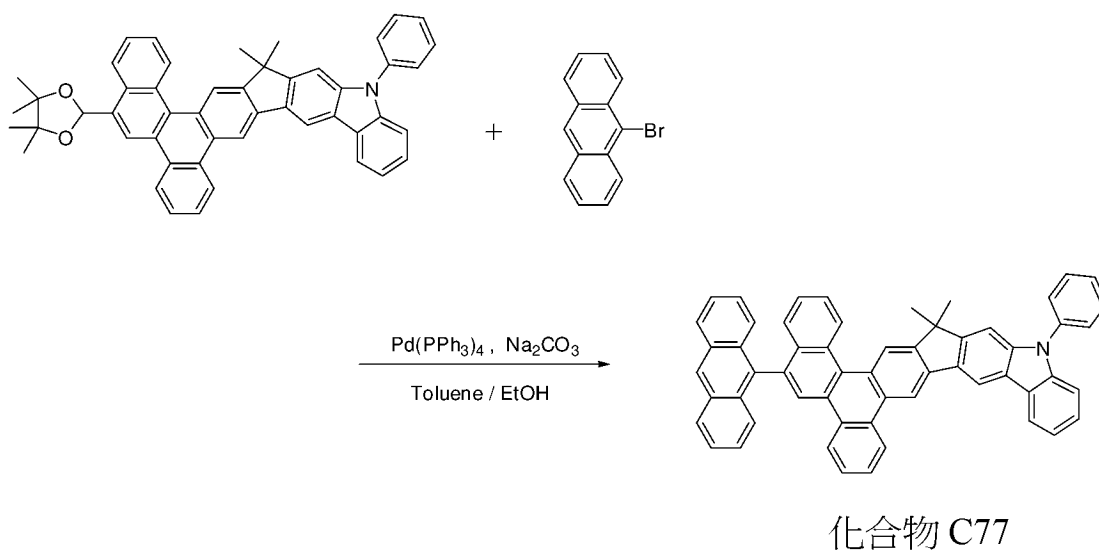
化合物 C80

【0119】 將1 g(1.5 mmol)中間體A43、1.1 g(1.8 mmol) 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、0.01 g (0.03 mmol) 四(三苯基膦)鈀、4 ml的2M 碳酸鈉溶液、10 ml乙醇、

及30 ml甲苯混合物脫氣並置於氮氣下，然後在100°C下加熱12小時。反應完成後，使混合物冷卻至室溫。隨後，用二氯甲烷和水萃取有機層，然後用無水MgSO₄乾燥。將溶劑移除之後，通過矽膠管柱層析純化殘餘物，得到化合物C80 (0.6 g，53%)。MS(m/z, FAB+) : 790.31。

實施例7

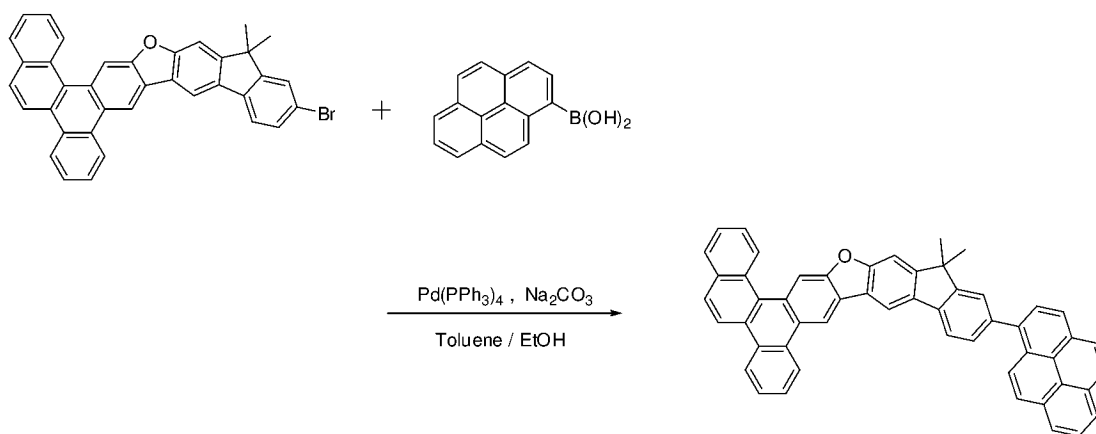
【0120】 化合物C77的合成



【0121】 使用與合成化合物C80相同的合成步驟，不同的是用3 g中間體A41替換中間體A43，用9-溴蔥替換2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪，以得到所要的化合物 C77 (2.2 g，產率 = 68.3%)。MS(m/z, FAB+) : 735.28。

實施例8

【0122】 化合物C78的合成

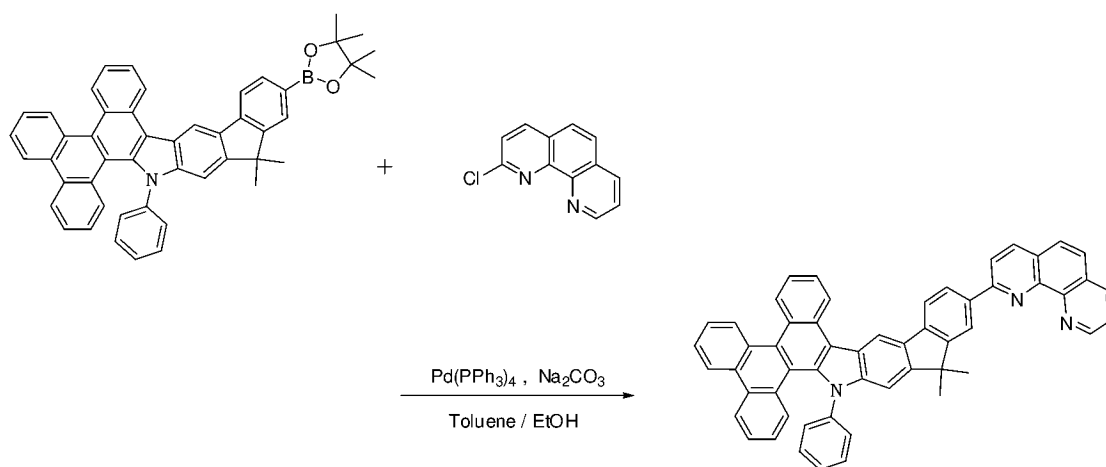


化合物 C78

【0123】 使用與合成中間體A20相同的合成步驟，不同的是用3 g中間體A24替換2,8-二溴二苯並[b,d]呋喃，不同的是用1.4 g 茛-1-基硼酸替換2-(萘-2-基)苯硼酸，以得到所要的化合物 C78 (1.8 g，產率 = 50.3%)。

實施例9

【0124】 化合物C79的合成



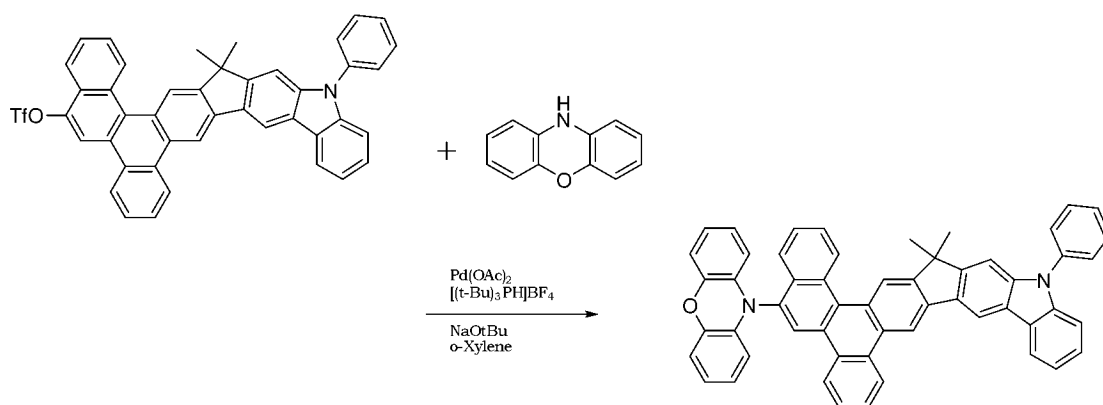
化合物 C79

【0125】 使用與合成中間體A36相同的合成步驟，不同的是用3 g中間體A42替換A35，用1.1 g 2-氯-1,10-菲羅啉替換1-溴-2-硝基苯，以得到所要的化合物 C79 (2.1 g，產率 = 66.2%)。MS(m/z, FAB+): 737.6。

實施例10

【0126】 化合物C85的合成

第 51 頁，共 71 頁(發明說明書)

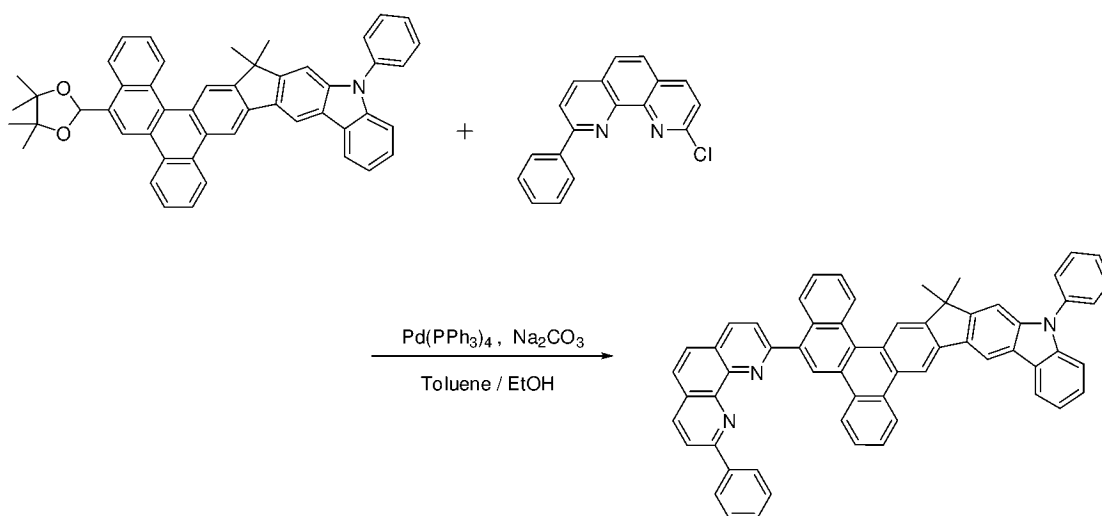


化合物 C75

【0127】 使用與合成化合物C71相同的合成步驟，不同的是用3 g中間體A40替換中間體A32，用10H-吩惡嗪A40替換二苯胺，以得到所要的化合物 C85 (2.4 g，產率 = 68.3%)。MS(m/z, FAB+) : 740.29。

實施例11

【0128】 化合物C89的合成

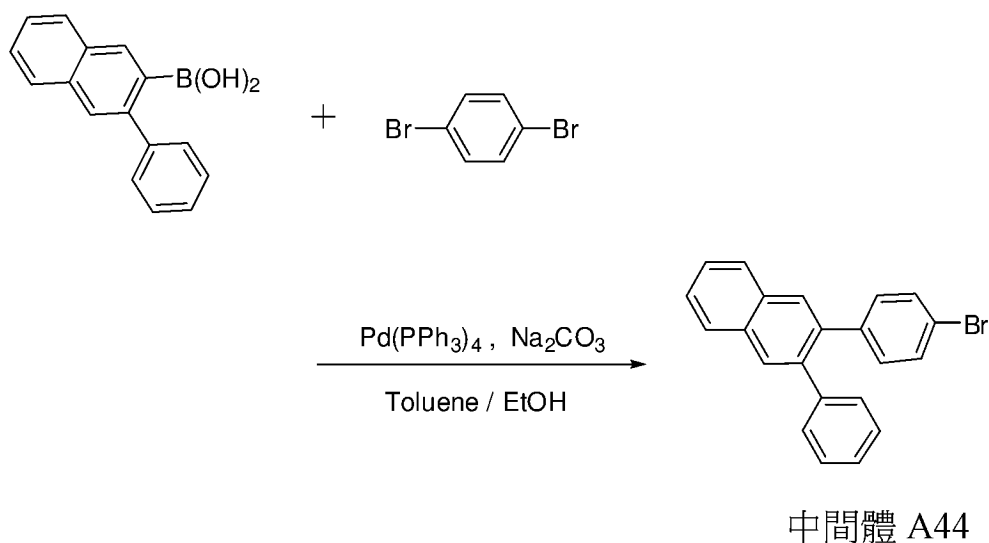


化合物 C89

【0129】 使用與合化合物C80相同的合成步驟，不同的是用3 g中間體A41替換A43，用1.1 g的2-氯-9-苯基-1,10-菲羅啉替換2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪，以得到所要的化合物 C79 (2.1 g，產率 = 66.2%)。MS(m/z, FAB+): 737.6。

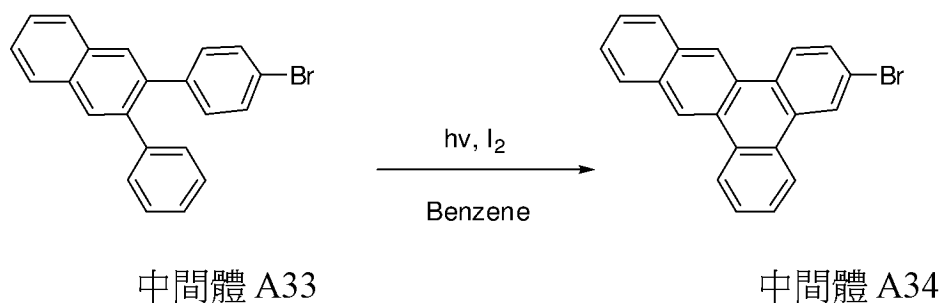
實施例12

【0130】 中間體A44的合成



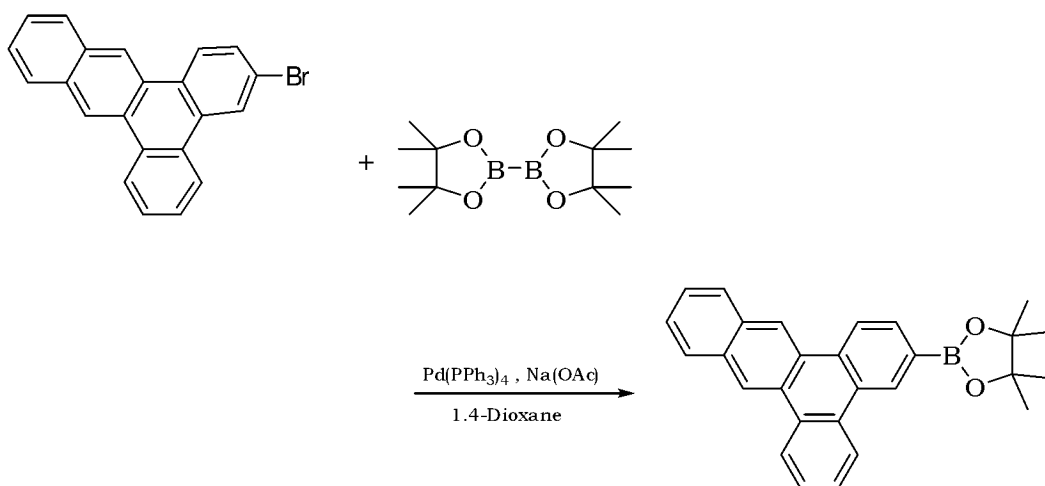
【0131】 使用與合成中間體A2相同的合成步驟，不同的是用3 g的(3-苯基萘-2-基)硼酸替換中間體A1，用2.8 g的1,4-二溴苯替換2,5-二溴硝基苯，以得到所要的中間體A44 (2.1 g，產率 = 50%)。

【0132】 中間體34的合成



【0133】 將10 g(27.8 mmol)中間體A44、0.07 g(0.28 mmol)碘、及1000 ml 苯的混合物脫氣並置於氮氣下，然後在UV光下暴露4小時。反應完成後除去溶劑，然後將殘餘物再結晶3次，得到中間體A45(2.3 g，23%)。

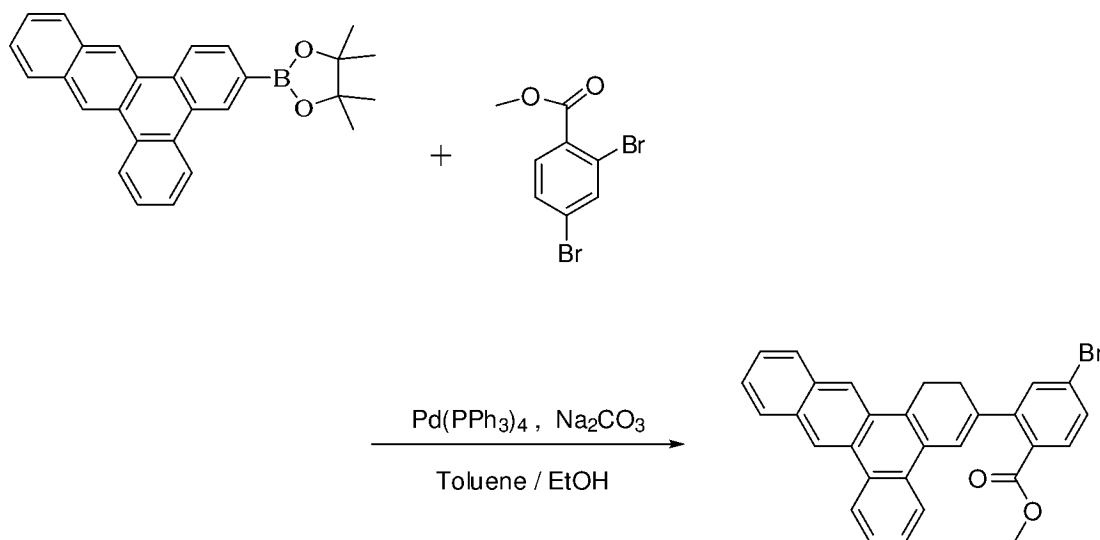
【0134】 中間體A46的合成



中間體 A46

【0135】 使用與合成中間體A5相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A45替換中間體A4，以得到所要的化合物 A46 (1.5 g，產率 = 68%)。

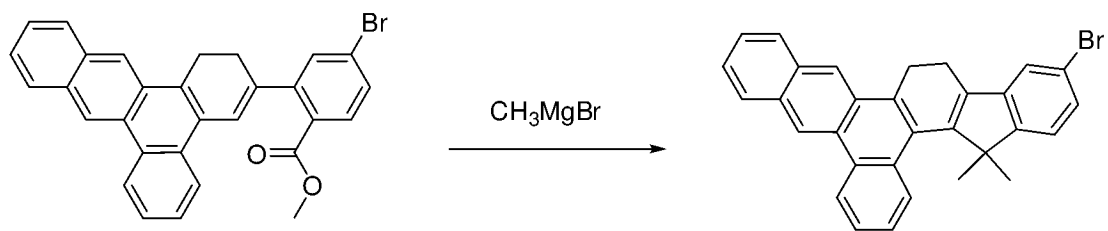
【0136】 中間體A47的合成



中間體 A47

【0137】 使用與合成中間體A7相同的合成步驟，不同的是用2 g的中間體A46替換中間體A1，用以得到所要的中間體A47 (1.9 g，產率 = 81.1%)。

【0138】 中間體A32的合成

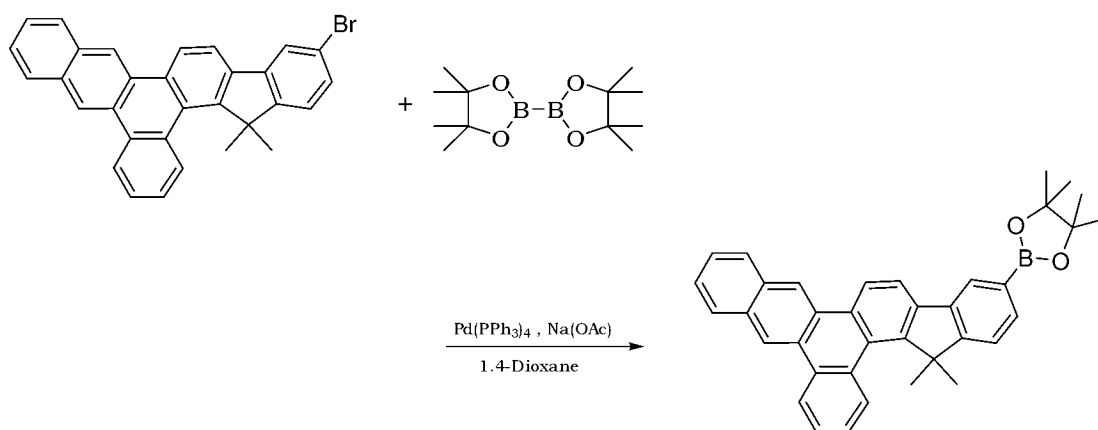


中間體 A31

中間體 A32

【0139】 使用與合成中間體A8相同的合成步驟，不同的是用3 g中間體A47替換中間體A7，以得到中間體A48 (1.1 g，產率 = 61.3%)。

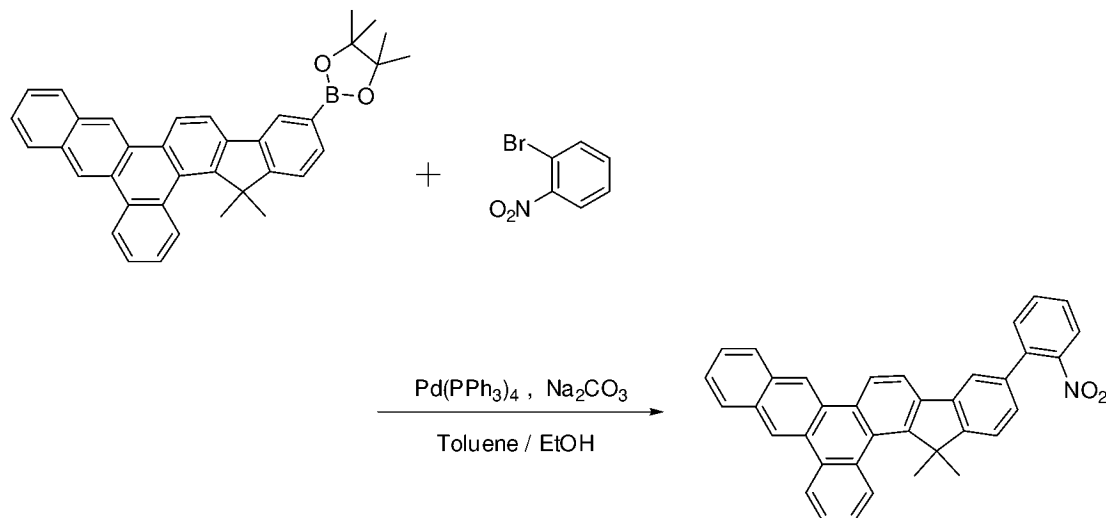
【0140】 中間體A49的合成



中間體 A49

【0141】 使用與合成中間體A9相同的合成步驟，不同的是用3 g中間體A48替換中間體A8，以得到所要的化合物 A49 (2.3 g，產率 = 72.1%)。

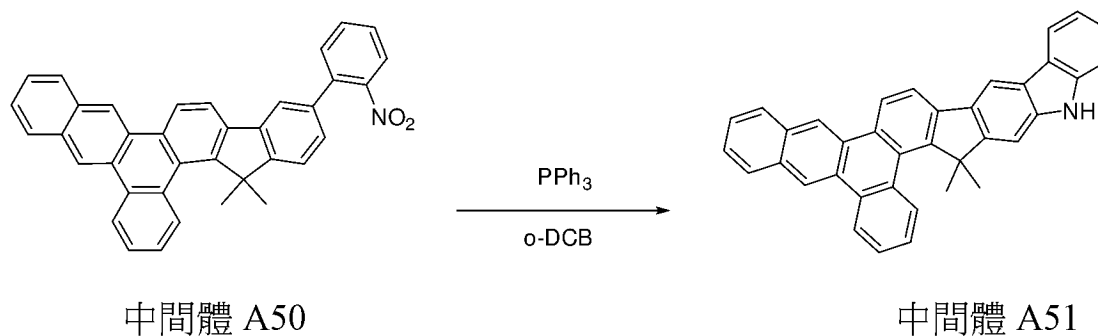
【0142】 中間體A50的合成



中間體 A50

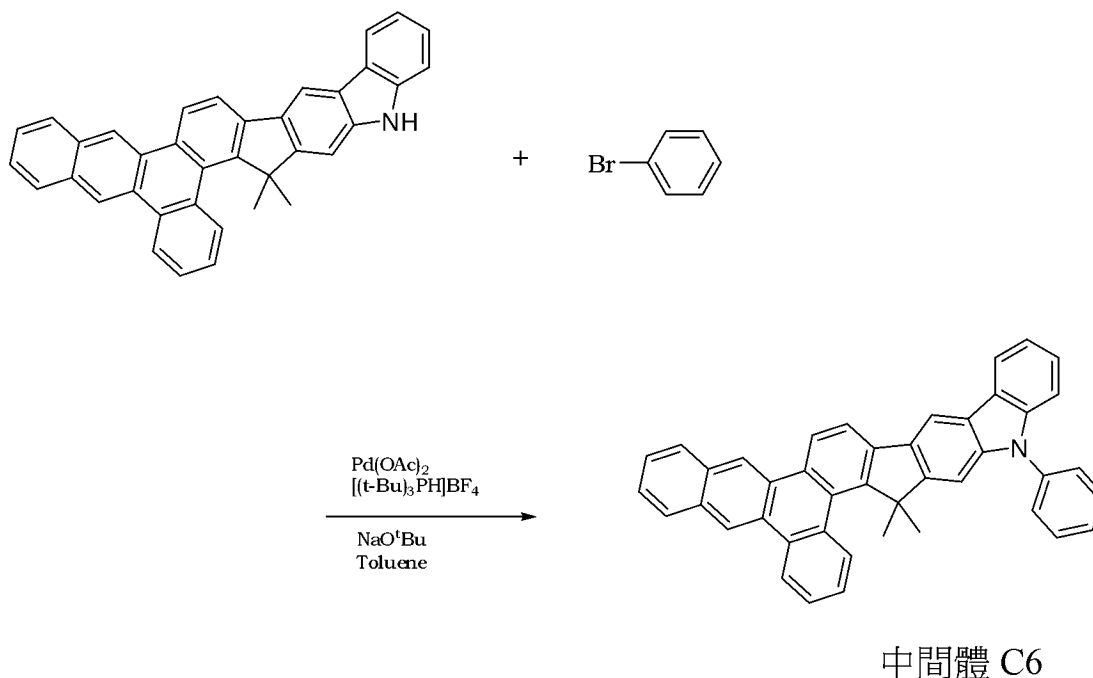
【0143】 使用與合成中間體A2相同的合成步驟，不同的是用3 g的中間體A49替換中間體A27，用1.1 g的1-溴-2-硝基苯替換2,4-二溴硝基苯，以得到所要的中間體A50 (2.5 g，產率 = 67.3%)。

【0144】 中間體A51的合成



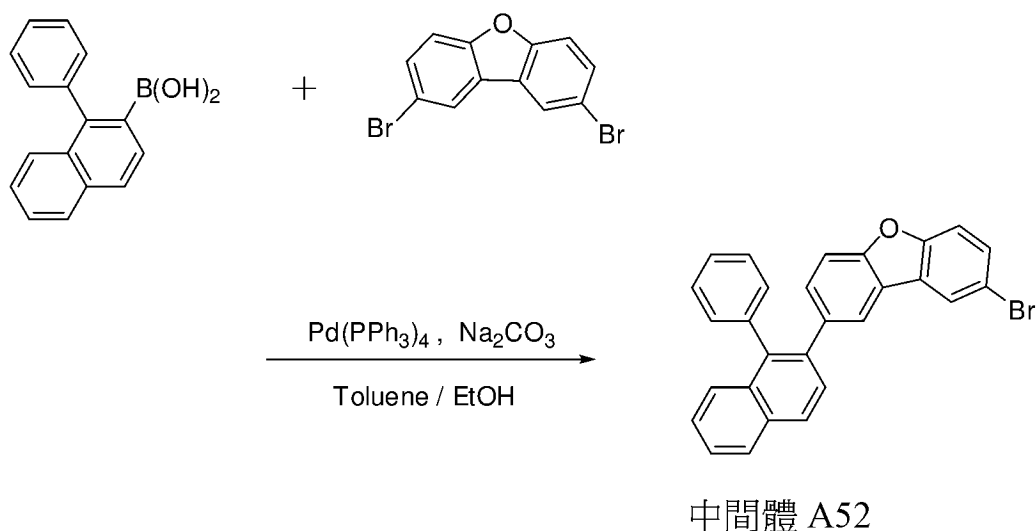
【0145】 使用與合成中間體A3相同的合成步驟，不同的是用3 g中間體A50替換中間體A2，以得到所要的中間體A51 (1.9 g，產率 = 67.6%)。

【0146】 化合物C6的合成



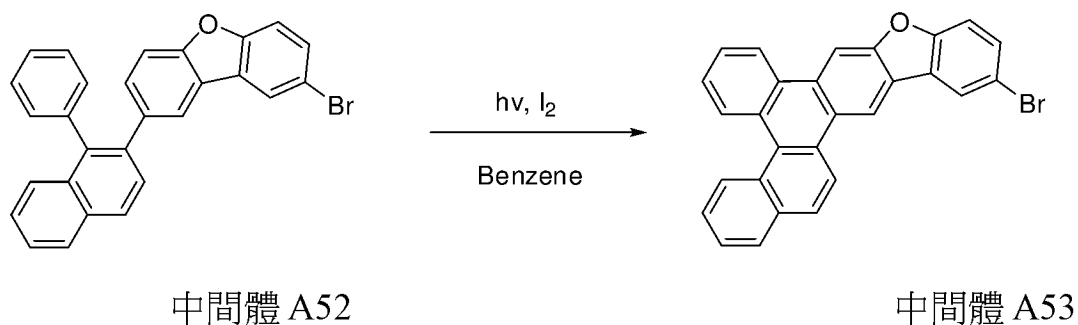
【0147】 使用與合成中間體A4相同的合成步驟，不同的是用3 g中間體A51替換中間體A3，以得到所要的化合物C6 (2.5 g，產率 = 55.3%)。

【0148】 中間體A2的合成



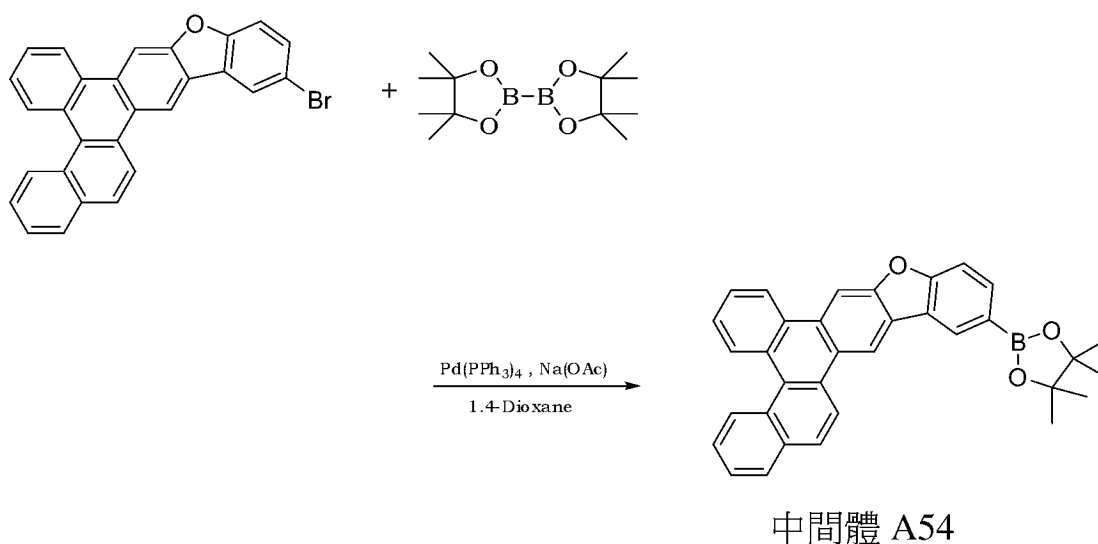
【0149】 使用與合成中間體A12相同的合成步驟，不同的是用2 g的(1-苯基萘-2-基)硼酸替換2-苯基萘-1-基硼酸，用1.4 g的2,8-二溴二苯並[b,d]呋喃替換1,4-二溴苯，以得到所要的中間體A52 (1.8 g，產率 = 45.9%)。

【0150】 中間體A53的合成



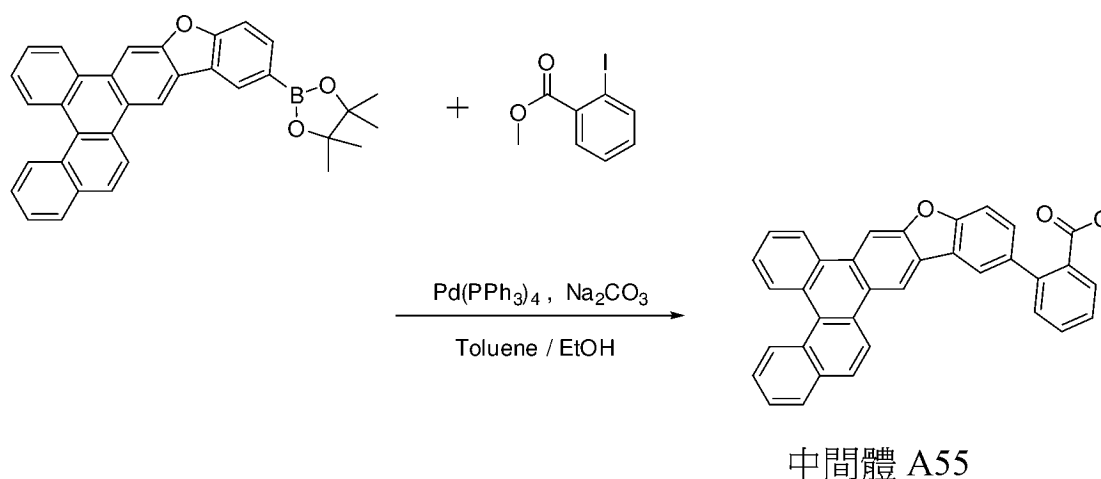
【0151】 將10 g(22.3 mmol)中間體A52、0.06 g(0.23 mmol)碘、及1000 ml 苯的混合物脫氣並置於氮氣下，然後在UV光下暴露4小時。反應完成後除去溶劑，然後將殘餘物再結晶3次，得到中間體A53(2.1 g，21%)。

【0152】 中間體A54的合成



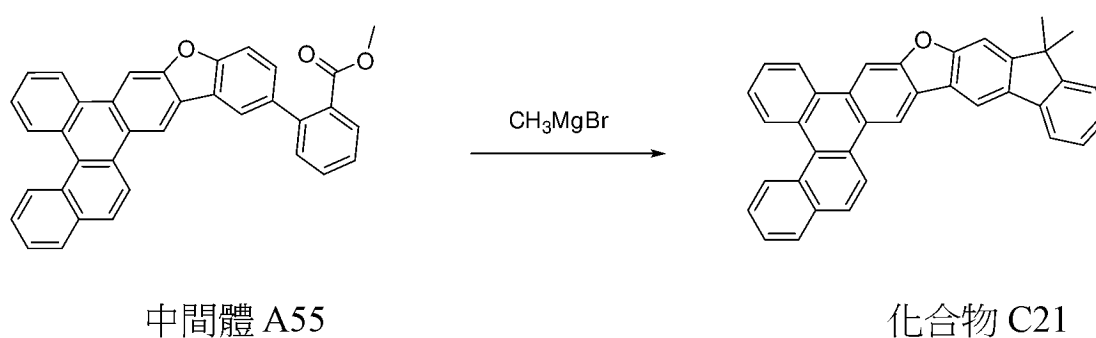
【0153】 使用與合成中間體A17相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A53替換A16，以得到所要的化合物 A54 (1.3 g，產率 = 59.1%)。

【0154】 中間體A55的合成



【0155】 使用與合成中間體A6相同的合成步驟，不同的是用3 g的A54替換A5，以得到所要的中間體A55 (2.5 g，產率 = 81.7%)。

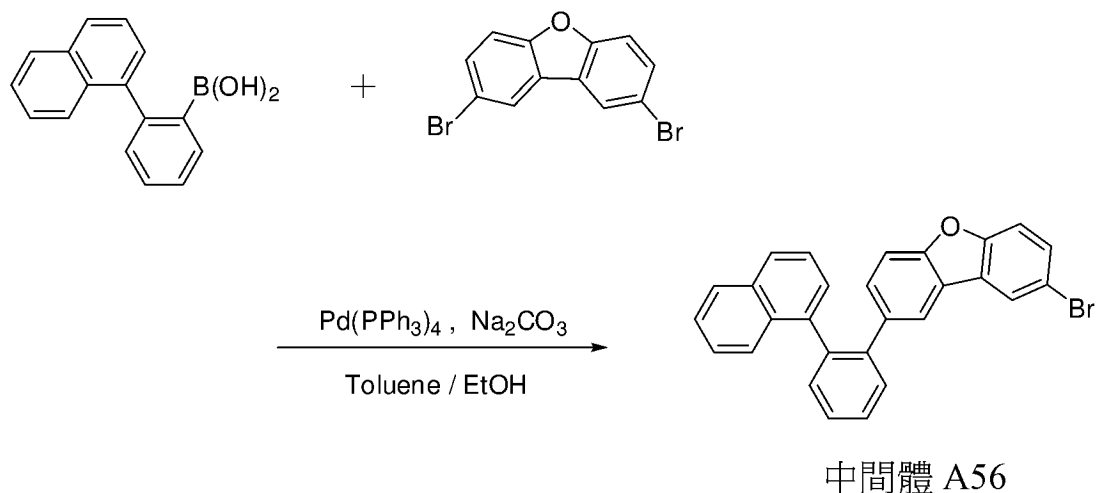
【0156】 C21的合成



【0157】 使用與合成化合物C1相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A55替換中間體A6，以得到化合物C21 (0.85 g，產率 = 44.1%)。

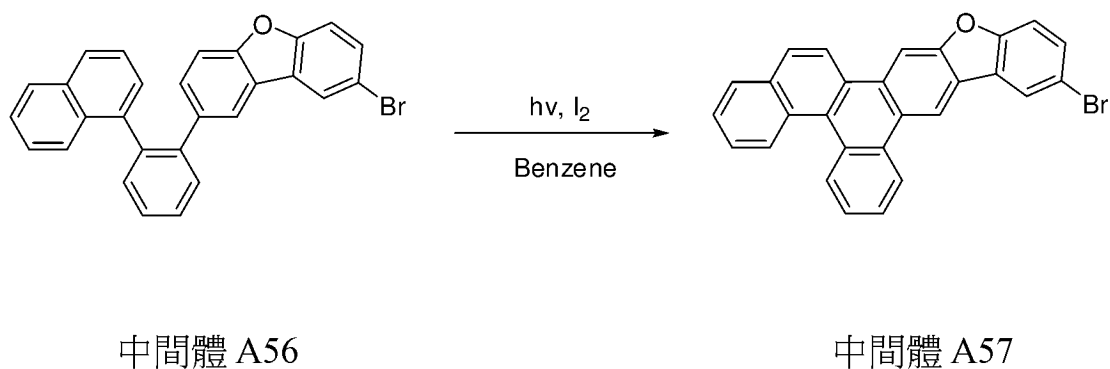
實施例14

【0158】 中間體A56的合成



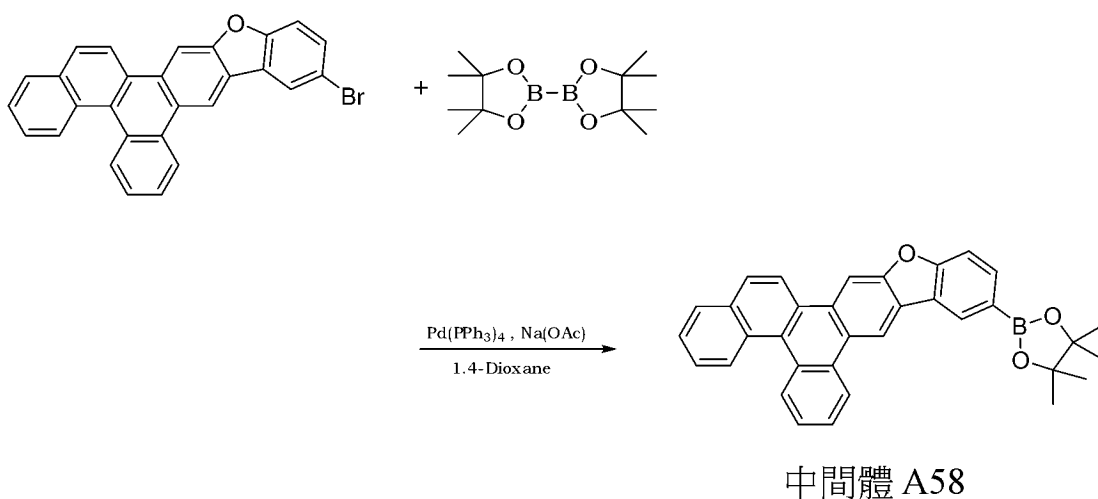
【0159】 使用與合成中間體A12相同的合成步驟，不同的是用2 g的2-(萘基-1-基)苯硼酸替換(2-苯基萘-1-基)苯硼酸，用1.4 g的2,8-二溴二苯並[b,d]呋喃替換1,4-二溴苯，以得到所要的中間體A56 (1.7 g，產率 = 43.4%)。

【0160】 中間體A57的合成



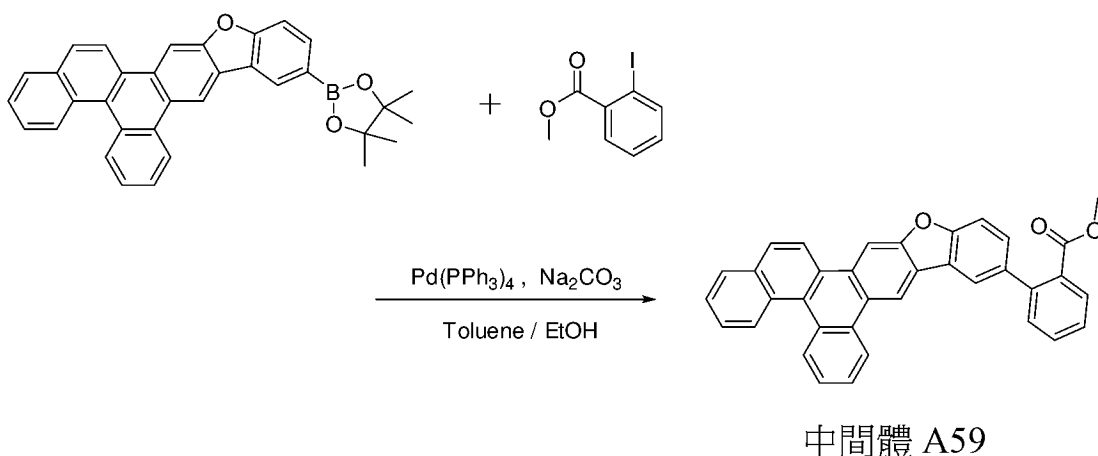
【0161】 將10 g(22.3 mmol)中間體A56、0.06 g(0.23 mmol)碘、及1000 ml 苯的混合物脫氣並置於氮氣下，然後在UV光下暴露4小時。反應完成後除去溶劑，然後將殘餘物再結晶3次，得到中間體A57(2.2 g，22%)。

【0162】 中間體A58的合成



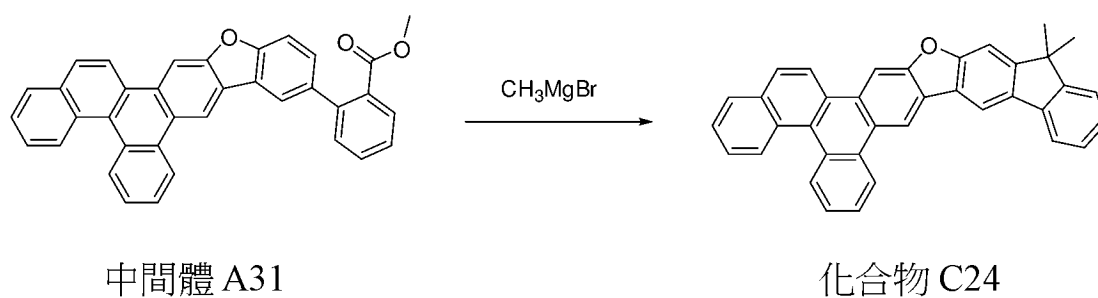
【0163】 使用與合成中間體A17相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A57替換中間體A16，以得到所要的化合物 A58 (1.5 g，產率 = 68.2%)。

【0164】 中間體A59的合成



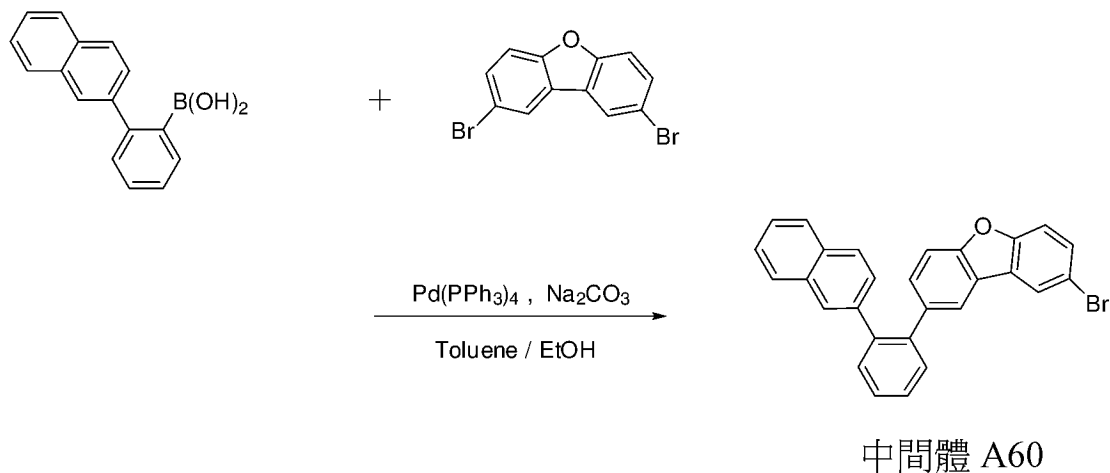
【0165】 使用與合成中間體A6相同的合成步驟，不同的是用3 g的中間體A58替換中間體A5，用以得到所要的中間體A59 (2.3 g，產率 = 75.2%)。

【0166】 C24的合成



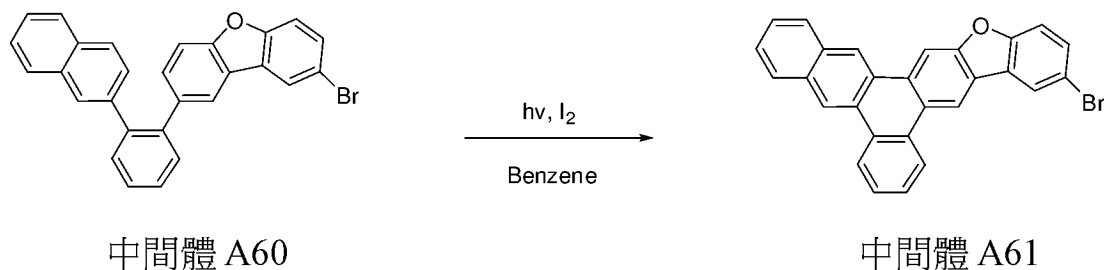
【0167】 使用與合成化合物C1相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A59替換中間體A6，以得到化合物C24 (0.88 g，產率 = 45.6%)。

【0168】 中間體A60的合成



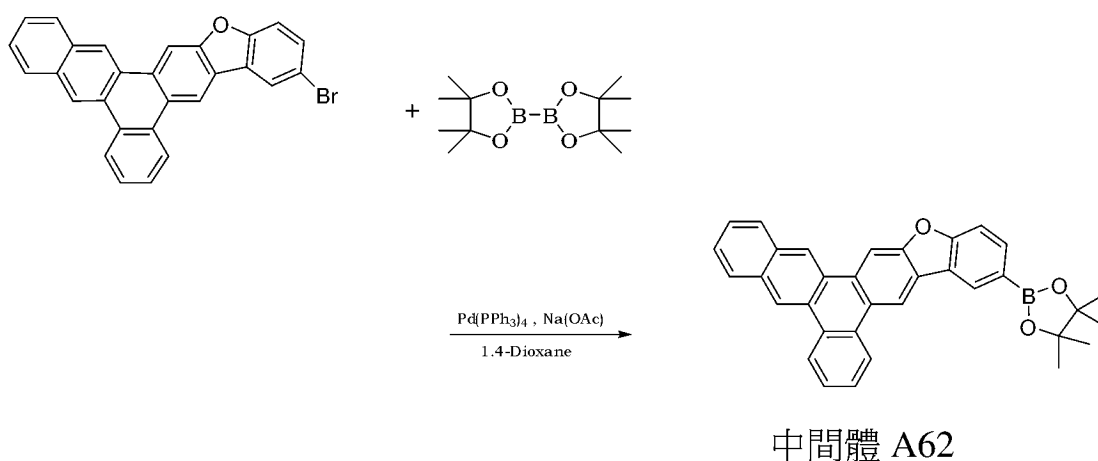
【0169】 使用與合成中間體A12相同的合成步驟，不同的是用2 g的2-(萘基-2-基)苯硼酸替換(2-苯基萘-2-基)苯硼酸，用1.4 g的2,8-二溴二苯並[b,d]呋喃替換1,4-二溴苯，以得到所要的中間體A56 (1.7 g，產率 = 43.4%)。

【0170】 中間體A61的合成



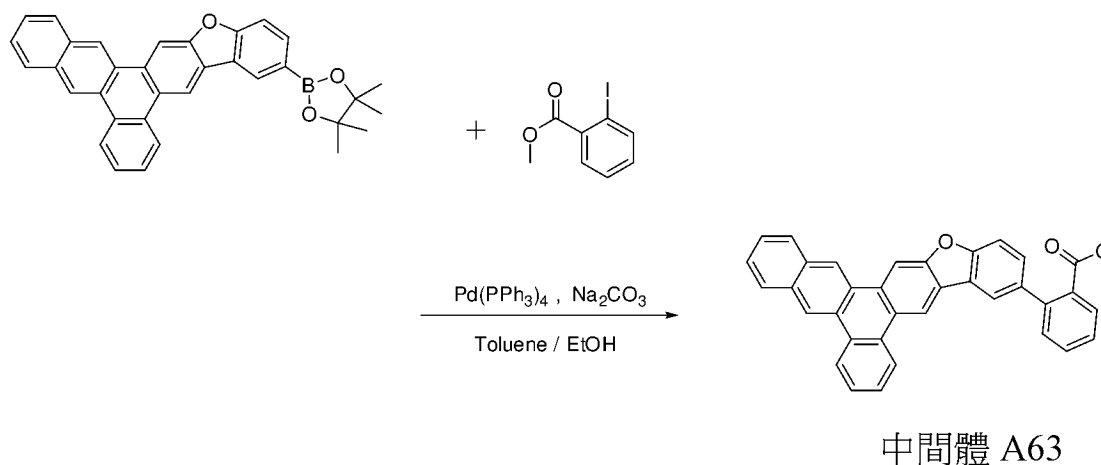
【0171】 將10 g(22.2 mmol)中間體A60、0.06 g(0.23 mmol)碘、及1000 ml 苯的混合物脫氣並置於氮氣下，然後在UV光下暴露4小時。反應完成後除去溶劑，然後將殘餘物再結晶3次，得到中間體A61(2.3 g，23%)。

【0172】 中間體A62的合成



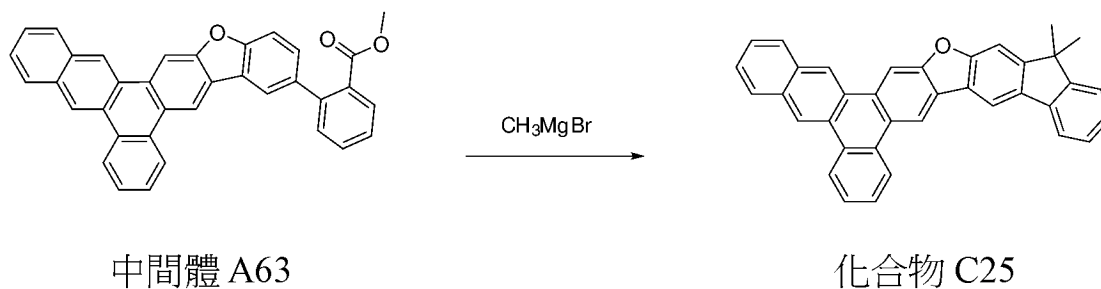
【0173】 使用與合成中間體A17相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A61替換中間體A16，以得到所要的化合物 A62 (1.3 g，產率 = 59.1%)。

【0174】 中間體A63的合成



【0175】 使用與合成中間體A6相同的合成步驟，不同的是用3 g的中間體A62替換中間體A5，用以得到所要的中間體A63 (2.4 g，產率 = 80%)。

【0176】 C25的合成



【0177】 使用與合成化合物C1相同的合成步驟，不同的是用2 g中間體A63替換中間體A6，以得到化合物C25 (0.78 g，產率 = 40.1%)。

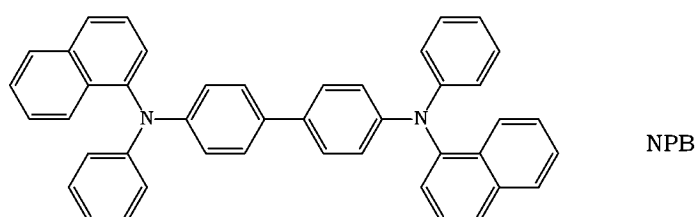
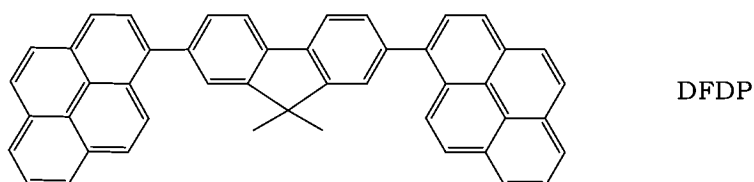
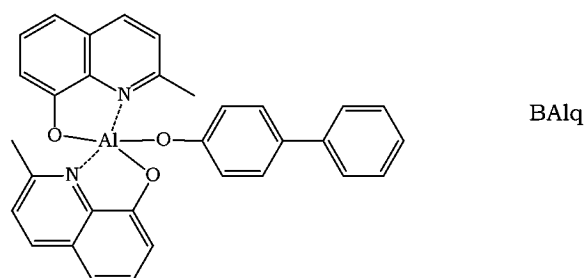
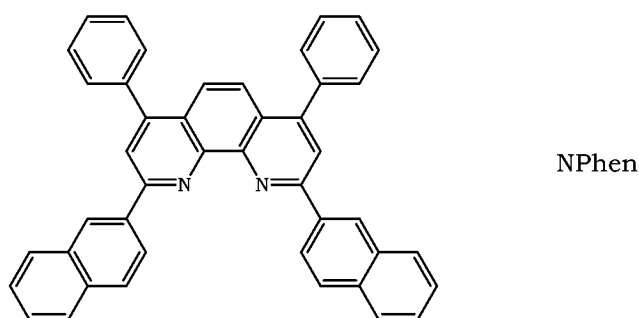
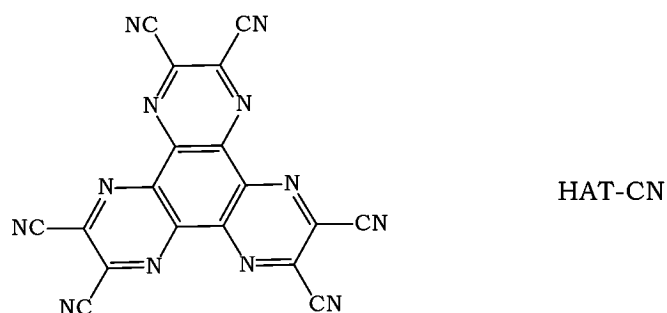
生產有機電激發光組件的一般方法

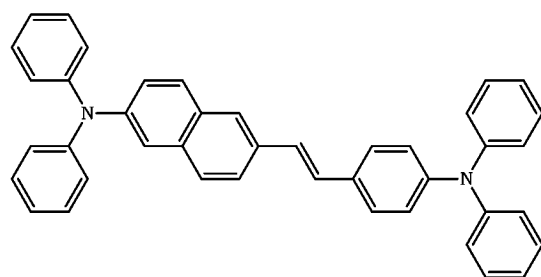
【0178】 提供阻值為9~12歐姆/平方(ohm/square)及厚度為120~160 nm的銦錫氧化物塗層玻璃(以下稱為ITO基板)，並在超聲波浴(例如洗滌劑、去離子水)中進行多步驟清洗。在氣相沉積有機層之前，通過紫外光(UV)和臭氧進一步處理清洗過的ITO基板。ITO基板的所有前處理工藝皆在潔淨室(100級)內進行。

【0179】 在高真空設備下(10^{-7} Torr)利用電阻加熱的石英舟以氣相沉積將這些有機層依序塗布到ITO基板上。借助石英晶體監視器來精確監控或設定各層的厚度和氣相沉積速率(0.1~0.3 nm/sec)。如上所述，還可以使個別層包含不只一種化合物，即通常摻雜有摻雜劑材料的主體材料。此可通過來自兩個或多個來源的共氣相沉積成功地實現，表示本發明的有機化合物是熱穩定的。

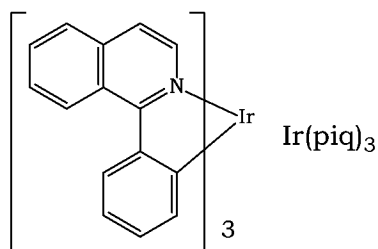
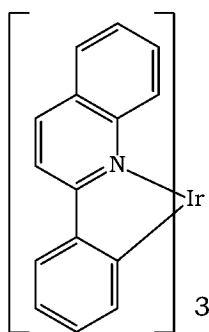
【0180】 使用二吡嗪並 [2,3-f:2',3'-h] 喹啉 -2,3,6,7,10,11- 六腈 (dipyrazino[2,3-f:2',3'-h]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile)(HAT-CN) 形成電洞注入層，並使用N,N-雙(萘-1-基)-N,N-雙(苯基)-聯苯胺(NPB)形成有機EL元件的電洞傳輸層。使用2,9-雙(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-啡啉(NPhen)作為有機EL元件的電子傳輸材料，因其相較於BPhen或BCP具有更高的熱穩定性和更長的壽命。對於螢光發光元件，使用1,1'-(9,9-二甲基-9H-芴-2,7-二基)二芘(DFDP)作為主體材料，並使用(E)-6-(4-(二苯基胺基)苯乙烯基)-N,N-二苯基萘-2-胺(D1)作為螢光摻雜劑。對於磷光發光元件，使用雙(2-甲基-8-羥基喹啉)-4-(苯基苯酚)鋁(BAlq)作為發光層的主體材料，並使用三(1-苯基異喹啉) 銱(III)(Ir(piq)₃)或三(2-苯基喹啉)銱(III)(Ir(2-phq)₃)作為摻雜劑材料。使用化合物C77和C78作為螢光主

體材料來與DFDP比較。使用中間體C71、C72、及C85作為螢光摻雜劑材料來與D1比較。使用化合物C79、C80、及C89作為電子傳輸材料來與NPhen比較。使用化合物C1、C2、C4、C6、C21、C24、及C25作為磷光主體材料來與BAIq比較。本發明中用於製作對照和例示性有機EL元件的部分OLED材料的化學結構如下所示：





D1

Ir(piq)₃Ir(2-phq)₃

【0181】 有機EL元件一般包含通過熱蒸發形成為陰極的低功函數金屬，例如Al、Mg、Ca、Li及K，且該低功函數金屬可有助於電子從陰極注入電子傳輸層。另外，在陰極與電子傳輸層之間引入薄膜電子注入層，用於降低電子注入阻障並改善有機EL元件的性能。習知的電子注入層材料為具有低功函數的金屬鹵化物或金屬氧化物，例如：LiF、MgO、或Li₂O。

【0182】 另一方面，在製作有機EL元件之後，通過使用PR650光譜掃描光譜儀量測EL光譜及CIE座標。此外，使用吉時利(Keithley)2400可程式化電壓電流源測得電流/電壓、亮度/電壓、及效率/電壓特性。在室溫(約25°C)及大氣壓下操作上述設備。

實施例 16

【0183】 使用與上述一般方法類似的過程製作發射藍色螢光並具有以下如圖1所示元件結構的有機EL元件，由下而上各層分別是：ITO/HAT-CN(20 nm)/NPB(50 nm)/藍色螢光主體材料(DFDP或C77或C78) + 5%摻雜劑材料(D1或C71、C72、或C85)(30 nm) /NPhen(30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(160 nm)。在圖1所示的元件中，將電洞注入層(HIL)20(HAT-CN)沉積到透明電極10(ITO)上，將電洞傳輸層(HTL)30沉積到電洞注入層20上，將發光層40(摻雜的主體)沉積到電洞傳輸層30(NPB)上，將電子傳輸層(ETL)50沉積到發光層40(藍色螢光主體材料+ 5%摻雜劑材料)上，將電子注入層(EIL)60沉積到電子傳輸層50上，將金屬電極層70(Al)沉積到電子注入層60上。將這些有機EL元件的I-V-B（1000 尼特亮度時）和半衰期測試報告總結於下表1。半衰期的定義為3000 cd/m²的初始亮度降至一半的時間。

表 1

藍色螢光主體材料 + 5%摻雜劑材料	驅動電壓 (V)	亮度 (cd/m ²)	電流效率 (cd/A)	CIE(y)	半衰期 (小時)
DFDP + D1	6	965	5.02	0.17	300
DFDP + C71	6	1506	7.62	0.14	480
DFDP + C72	6	1100	5.50	0.15	450
DFDP + C85	6	1036	6.10	0.15	421
C77 + D1	6	1126	6.18	0.15	388

C78 + D1	6	1340	6.53	0.15	410
----------	---	------	------	------	-----

【0184】根據上述有機EL元件的測試報告總結，顯而易見的是，用作藍色螢光主體或摻雜劑材料的式(1)或式(2)有機化合物表現出比現有技術的材料更佳的性能。具體來說，本發明使用式(1)或式(2)有機化合物作為摻雜劑材料或主體材料來與主體材料DFDP或摻雜劑材料D1搭配的有機EL元件在相同電壓下具有更高的亮度或電流效率、或更長的半衰期。

實施例17

【0185】使用與上述一般方法類似的過程製作具有以下如圖1所示元件結構的有機EL元件，由下而上各層分別是：ITO/HAT-CN(20 nm)/NPB(50 nm)/DFDP + 5% D1(30 nm)/NPhen或C79、C80、或C89(30 nm電子傳輸層)/LiF(0.5 nm)/Al(160 nm)。將此等發射藍色螢光的有機EL元件的I-V-B和半衰期測試報告總結於下表2，並將半衰期定義為3000 cd/m²的初始亮度降低一半的時間。

表 2

電子傳輸層材料 (ETM)	驅動電壓 (V)	電流效率 (cd/A)	CIE(y)	半衰期(小時)
NPhen	6.2	5.12	0.17	310
C79	4.3	8.60	0.17	425
C80	4.6	7.82	0.17	463
C89	5.0	8.43	0.17	560

【0186】根據上述有機EL元件的測試報告總結，顯而易見的是，用作電子傳輸材料的式(1)或式(2)有機化合物表現出比現有技術的材料NPhen更佳的性能。具體來說，本發明的有機EL元件使用式(1)或式(2)有機化合物作為電子傳輸材料來與主體材料DFDP和摻雜劑材料D1搭配可具有更低的功耗、更高的電流效率、或更長的半衰期。

實施例18

【0187】使用與上述一般方法類似的過程製作發射磷光並具有以下如圖1所示元件結構的有機EL元件，由下而上各層分別是：ITO/HAT-CN(20 nm)/NPB(50 nm)/磷光主體材料(C1、C2、C4)+ 10%摻雜劑材料(30 nm)/NPhen(30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(160 nm)。將這些發射磷光的有機EL元件的I-V-B和半衰期測試報告總結於下表3，並將半衰期定義為3000 cd/m²的初始亮度降低一半的時間。

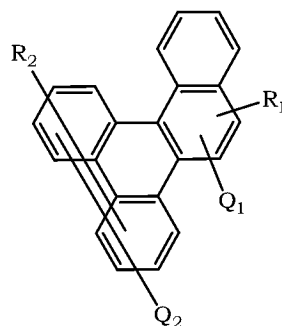
表 3

磷光主體材料 +10%摻雜劑材料	驅動電壓 (V)	亮度 (cd/m ²)	電流效率 (cd/A)	元件 顏色	半衰期(小時)
BAlq + Ir(piq) ₃	6	671	8.14	紅	450
C1 + Ir(piq) ₃	6	1030	12.55	紅	785
C2 + Ir(piq) ₃	6	950	11.19	紅	680
C4 + Ir(piq) ₃	6	1241	15.05	紅	804
C6 + Ir(piq) ₃	6	1010	13.10	紅	810

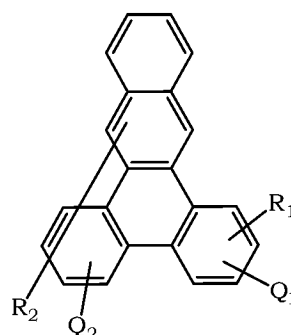
C21 + Ir(piq) ₃	6	880	11.54	紅	710
C24 + Ir(piq) ₃	6	910	11.31	紅	750
C25 + Ir(piq) ₃	6	1180	14.32	紅	803
BAIq + Ir(2-phq) ₃	6	511	14.12	黃	472
C1 + Ir(2-phq) ₃	6	1180	35.36	黃	1006
C2 + Ir(2-phq) ₃	6	1220	31.26	黃	990
C4 + Ir(2-phq) ₃	6	1311	36.22	黃	1136
C6 + Ir(2-phq) ₃	6	1263	34.31	黃	1011
C21 + Ir(2-phq) ₃	6	1050	30.31	黃	888
C24 + Ir(2-phq) ₃	6	1082	32.63	黃	850
C25 + Ir(2-phq) ₃	6	1169	35.31	黃	998

【0188】根據上述有機EL元件的測試報告總結，顯而易見的是，用作磷光主體材料的式(1)或式(2)有機化合物表現出比現有技術的材料BAIq更佳的性能。具體來說，本發明的有機EL元件使用式(1)或式(2)有機化合物作為磷光主體材料來與摻雜劑材料Ir(piq)₃或Ir(2-phq)₃搭配在相同電壓下可具有更高的亮度或電流效率或更長的半衰期。

【0189】總而言之，本發明提供了有機化合物，該有機化合物可在有機EL元件中用作發光層的磷光主體材料、螢光主體材料、或螢光摻雜劑材料、或電子傳輸材料。所述的有機化合物是由下式(1)或式(2)表示：

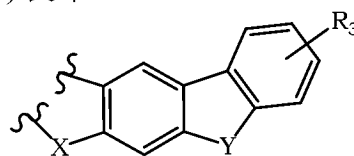


式(1)



式(2)

其中 Q₁ 和 Q₂ 其中之一可以由下式(3)表示：



式(3)

其中X和Y是二價橋獨立選自於由O、S、Se、NR₄、CR₅R₆、和SiR₇R₈所構成的群組；R₁至R₃獨立為不存在、氫原子、鹵素、具有5至50個碳原子的經取代或未經取代芳基、具有5至50個碳原子的經取代或未經取代雜芳基、具有5至50個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有5至50個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基；R₄為氫原子、鹵素、具有5至50個碳原子的經取代或未經取代芳基、具有5至50個碳原子的經取代或未經取代雜芳基、具有5至50個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有5至50個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基；以及R₅至R₈獨立為氫原子、鹵素、具有1至30個碳原子的經取代或未經取代芳基、具有6

至30個碳原子的經取代或未經取代雜芳基、具有5至50個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有3至30個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基。

【0190】 根據上述教導顯然可以作出許多的修改及變化。因此，應當瞭解的是，在本發明的範圍內，可以以本文具體描述的方式以外的其他方式來實施本發明。雖然，本文中已說明並描述了具體實施方式，但對於本領域技術人員來說，顯而易見的，在不偏離欲單獨由本發明範圍限制的情況下，是可以對本發明作出許多修改，但不足以限制本發明。

【符號說明】

【0191】

- | | |
|----------|----------|
| 10 透明電極 | 20 電洞注入層 |
| 30 電洞傳輸層 | 40 發光層 |
| 50 電子傳輸層 | 60 電子注入層 |
| 70 金屬電極。 | |



202000860

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 有機化合物及使用其的有機電激發光元件**【英文發明名稱】** ORGANIC COMPOUND AND ORGANIC

ELECTROLUMINESCENCE DEVICE USING THE SAME

【中文】

本發明提供了可在有機電激發光元件中用作發光層的磷光主體材料、螢光主體材料、或螢光摻雜劑材料、及/或電子傳輸材料的有機化合物。採用該有機化合物的有機電激發光元件可以降低驅動電壓、延長半衰期、或提高電流效率。

【英文】

An organic compound which can be used as the phosphorescent host material, the fluorescent host material, or the fluorescent dopant material of the light emitting layer, and/or the electron transporting material of the organic electroluminescence device is disclosed. The organic electroluminescence device employing the organic compound can lower driving voltage, prolong half-lifetime, or increase luminance or current efficiency.

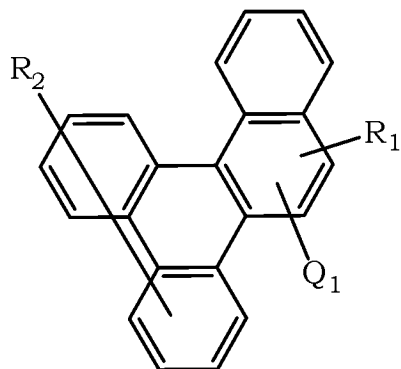
【指定代表圖】 圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

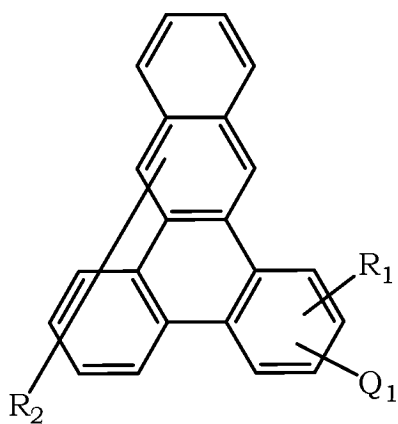
10 透明電極	20 電洞注入層
30 電洞傳輸層	40 發光層
50 電洞阻擋層	60 電子傳輸層
70 電子注入層	80 金屬電極

【發明申請專利範圍】

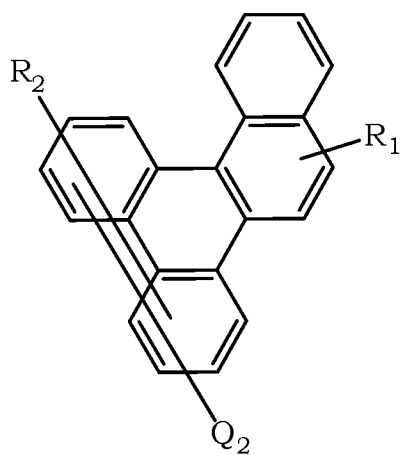
【第1項】 一種以下式(12)、式(13)、(14)、或式(15)表示的有機化合物：



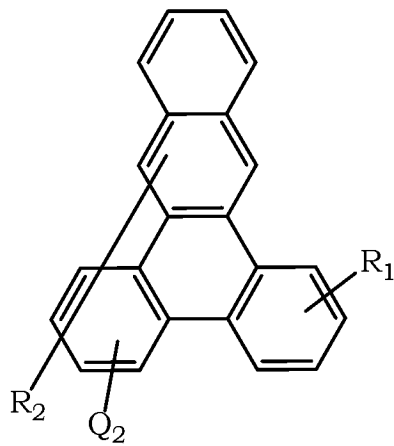
式(12)



式(13)

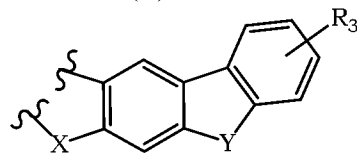


式(14)



式(15)

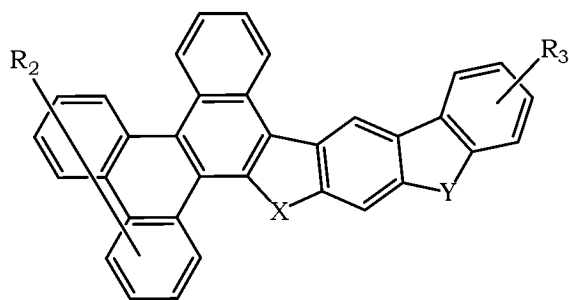
其中 Q_1 和 Q_2 獨立由下式(3)表示：



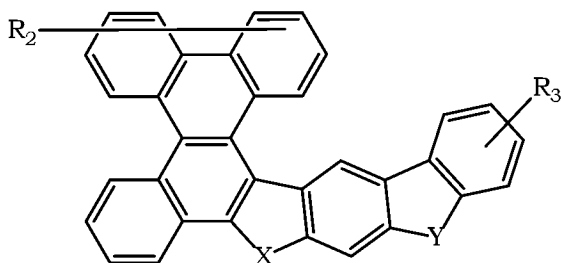
式(3)。

其中 X 和 Y 是二價橋獨立選自於由 O、S、Se、 NR_4 、 CR_5R_6 、和 SiR_7R_8 所構成的群組； R_1 至 R_3 獨立為不存在、氫原子、鹵素、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基； R_4 為氫原子、鹵素、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基；以及 R_5 至 R_8 獨立為氫原子、鹵素、甲基、具有 1 至 30 個碳原子的經取代或未經取代芳基、具有 6 至 30 個碳原子的經取代或未經取代雜芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有 3 至 30 個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基。

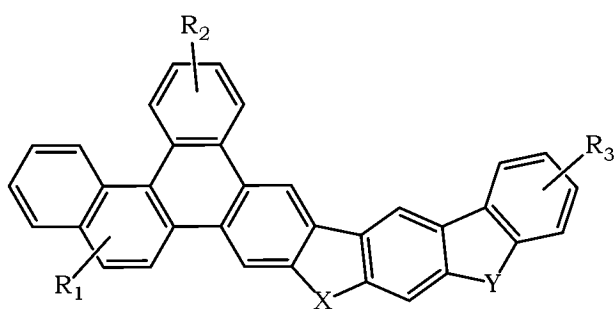
【第2項】如請求項1所述的有機化合物，其中該有機化合物是由下式(4)至式(11)其中之一表示：



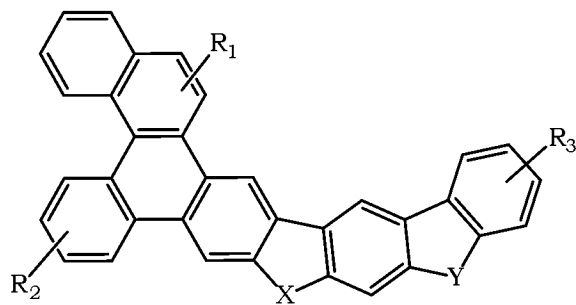
式(4)



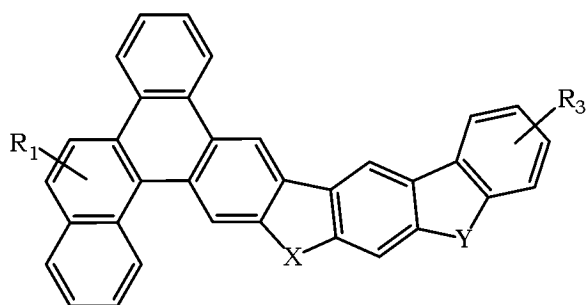
式(5)



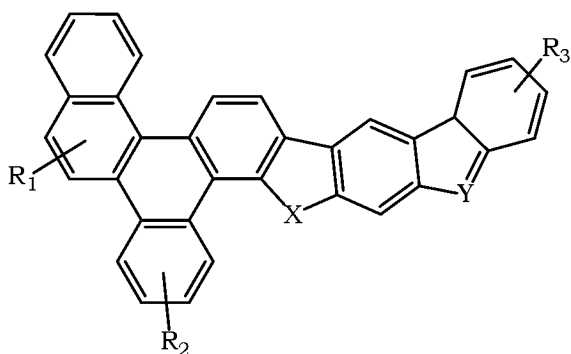
式(6)



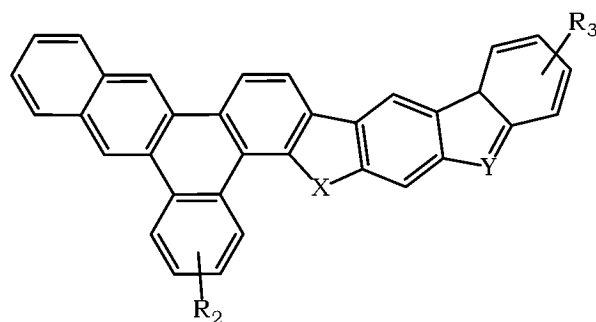
式(7)



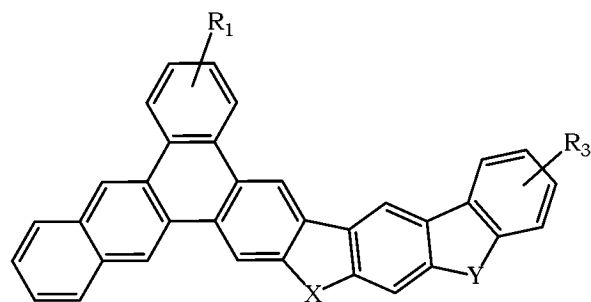
式(8)



式(9)



式(10)



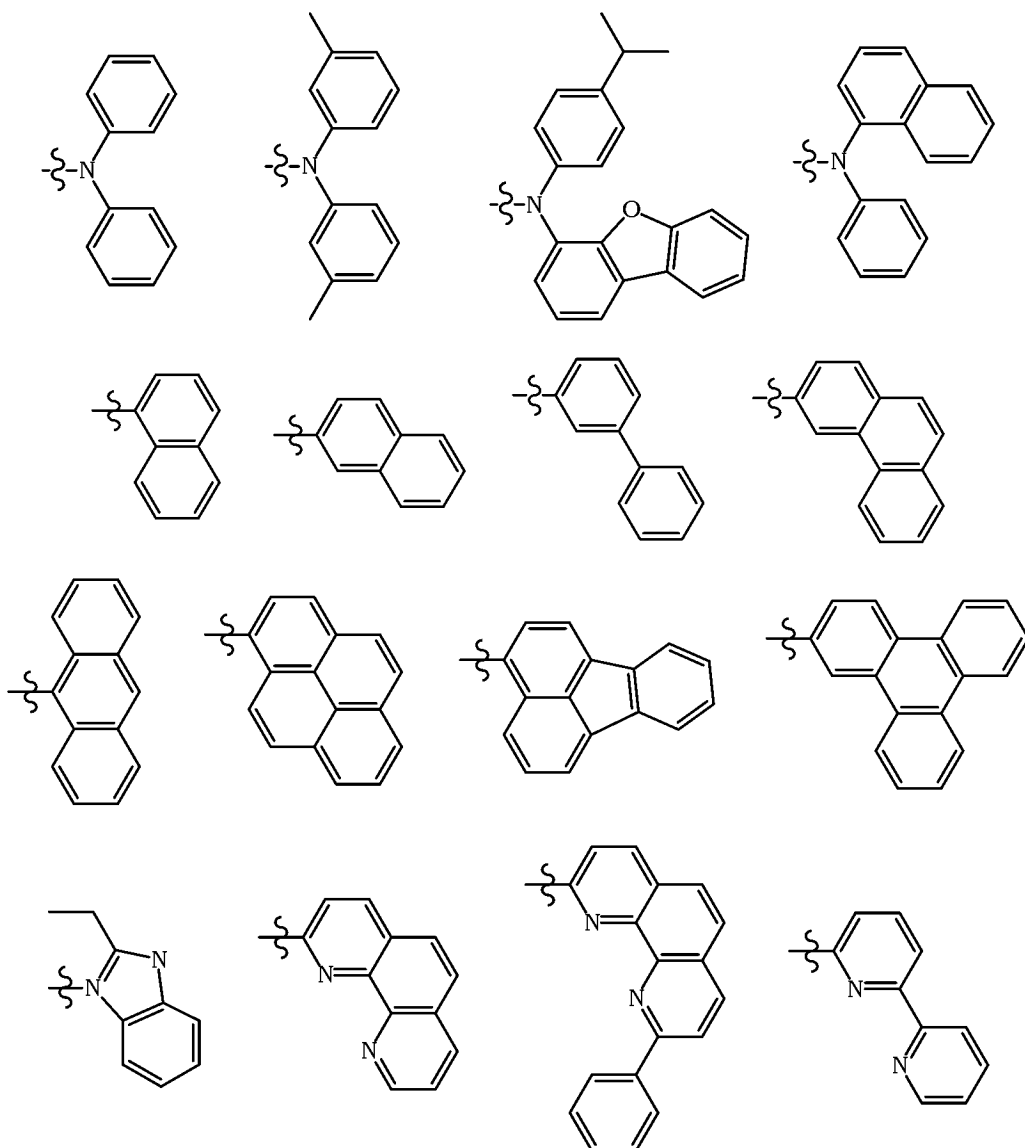
式(11)

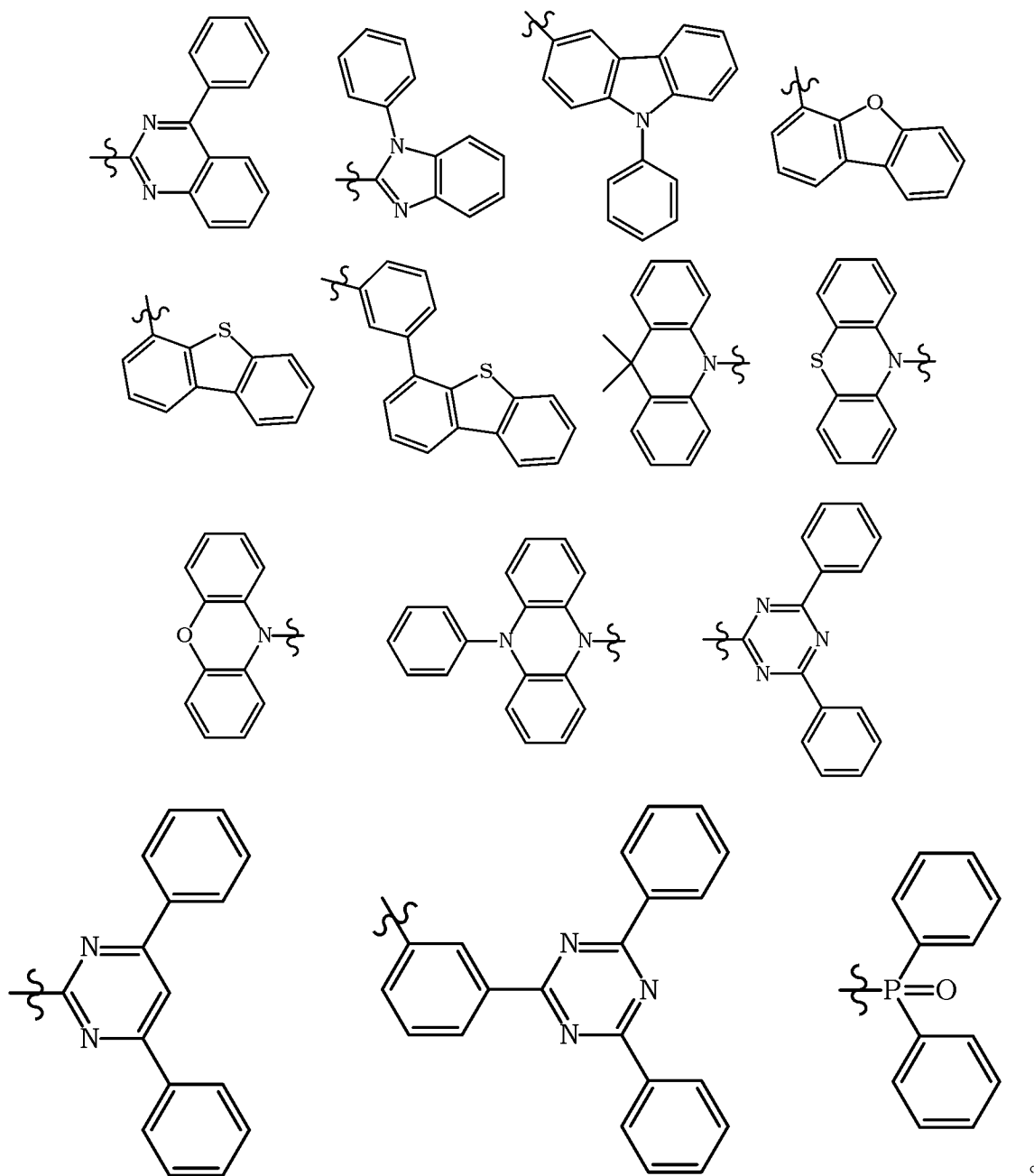
X 和 Y 是二價橋獨立選自於由 O、S、Se、NR₄、CR₅R₆、和 SiR₇R₈ 所構成的群組；R₁ 至 R₃ 獨立為不存在、氫原子、鹵素、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基；R₄ 為氫原子、鹵素、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基；以及 R₅ 至 R₈ 獨立為氫原子、鹵素、具有 1 至 30 個碳原子的經取代或未經取代芳基、具有 6 至 30 個碳原子的經取代或未經取代雜芳基、具有 5 至 50 個碳原子的經取代或未經取代芳胺基、或具有 3 至 30 個碳原子的經取代或未經取代雜芳胺基。

【第3項】如請求項 1 所述的有機化合物，其中 R₁ 至 R₄ 獨立為經取代或未經取代苯基、經取代或未經取代二苯基、經取代或未經取代氟基、經取代或未經取代苯並萘基、經取代或未經取代萘基、經取代或未經取代蒽基、經取代或未經取代菲基、經取代或未經取代芘基、經取代或未經取代蒽基、經取代或未經取代蒽基、經取代或未經取代蒽基、經取代或未經取代蒽基。

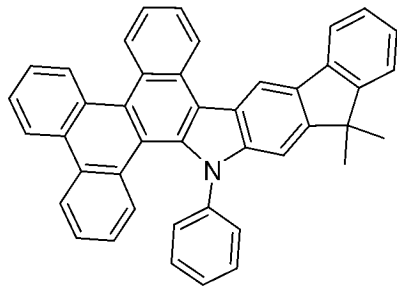
經取代三亞苯基、經取代或未經取代苯並咪唑、經取代或未經取代喹唑基、經取代或未經取代雙喹唑基、經取代或未經取代二苯並喃基、經取代或未經取代二苯並噻吩基、經取代或未經取代二苯基磷氧、經取代或未經取代三嗪基、經取代或未經取代二嗪基、經取代或未經取代吡啶基、經取代或未經取代菲羅啉基、經取代或未經取代二氫吡啶基、經取代或未經取代硫二苯胺基、經取代或未經取代二氫吩嗪基、經取代或未經取代二苯胺基、經取代或未經取代三苯胺基、或經取代或未經取代苯基二苯並呋喃苯胺。

【第4項】如請求項1所述的有機化合物， R_1 至 R_4 獨立為由以下取代物其中之一所表示：

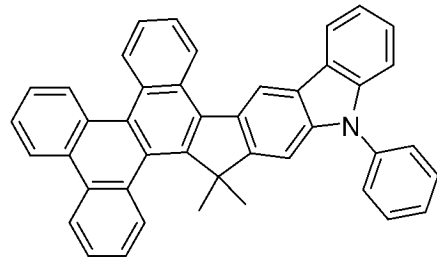




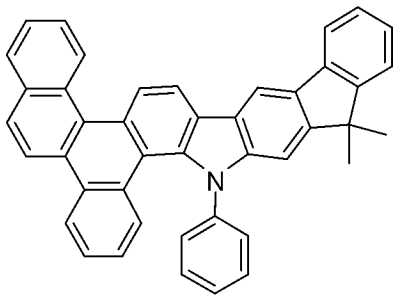
【第5項】如請求項1所述的有機化合物，其中該有機化合物是下列化合物其中之一：



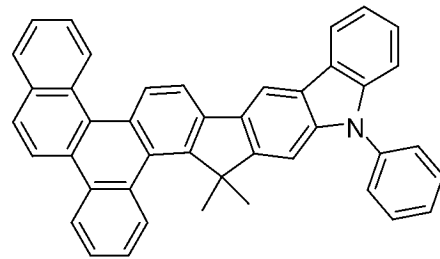
C1



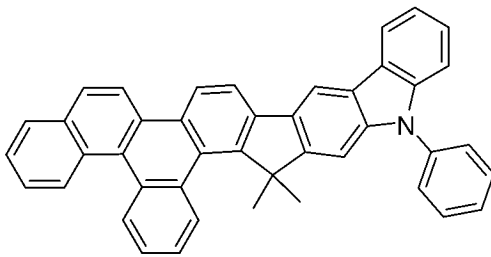
C2



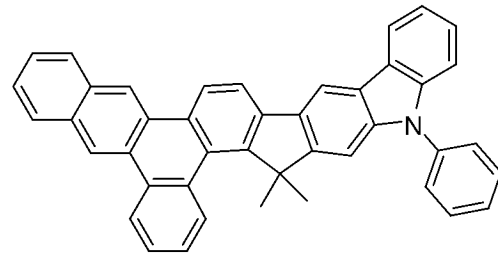
C3



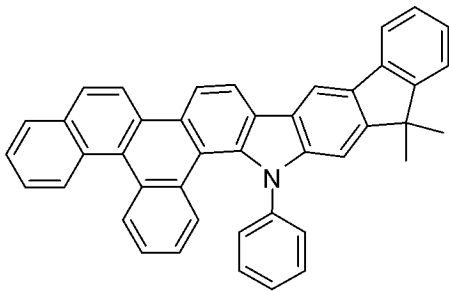
C4



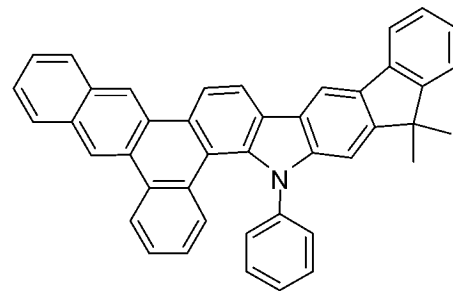
C5



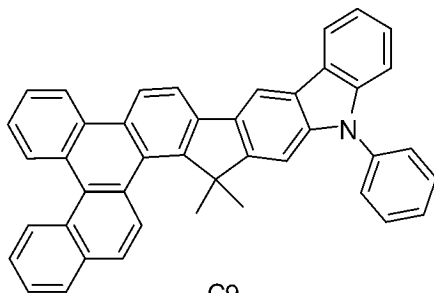
C6



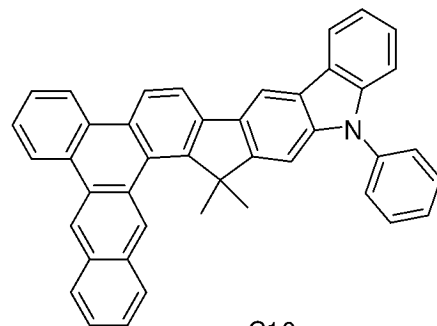
C7



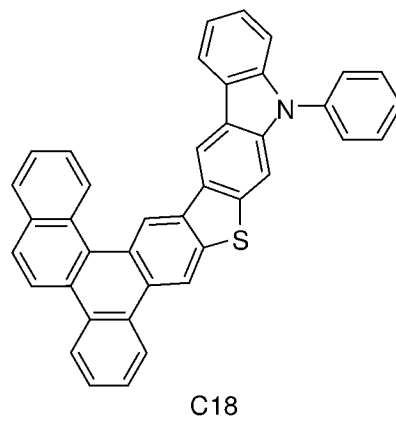
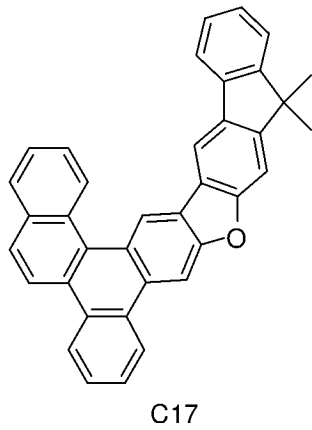
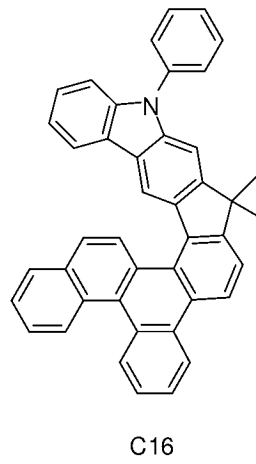
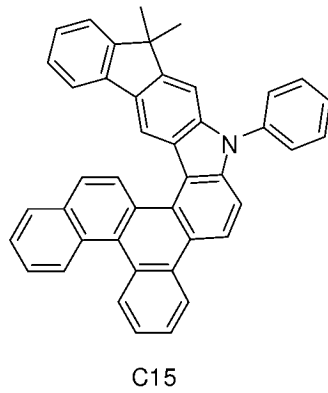
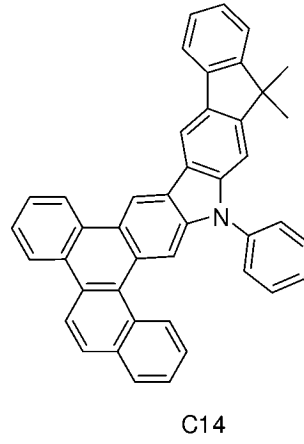
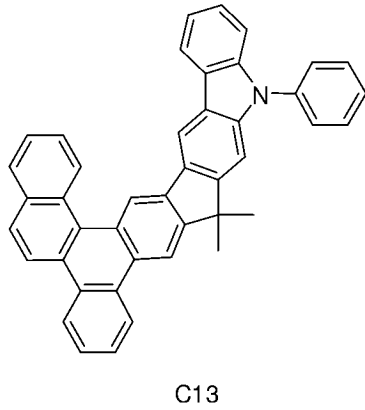
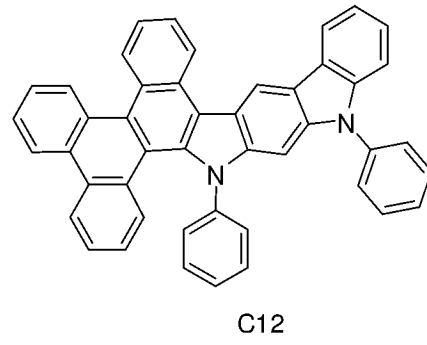
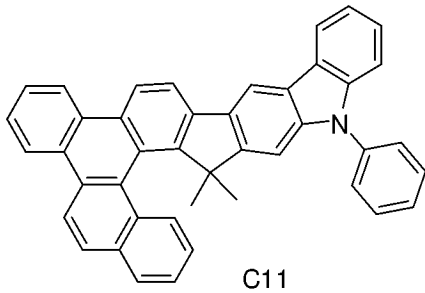
C8

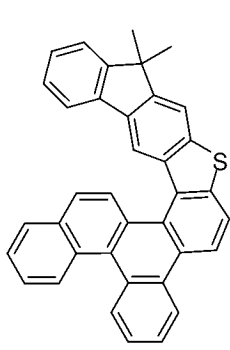


C9

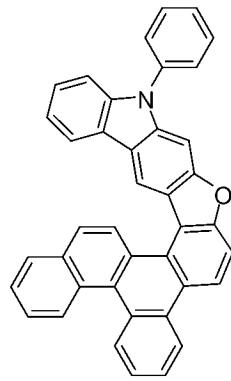


C10

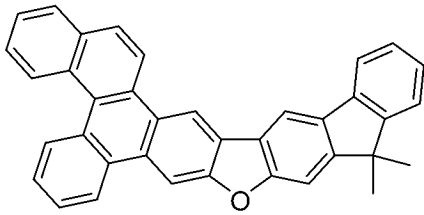




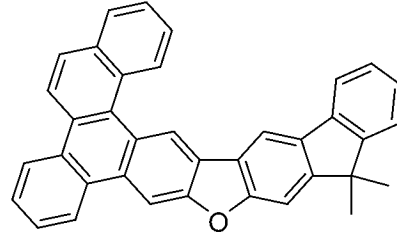
C19



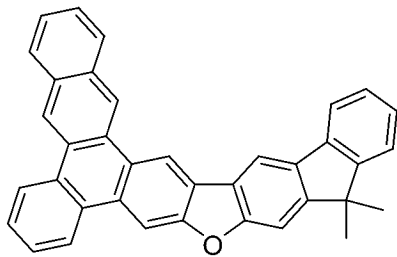
C20



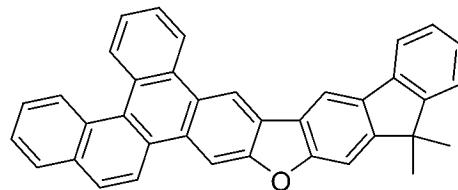
C21



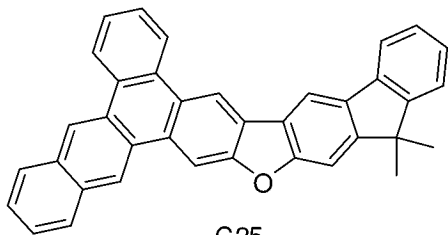
C22



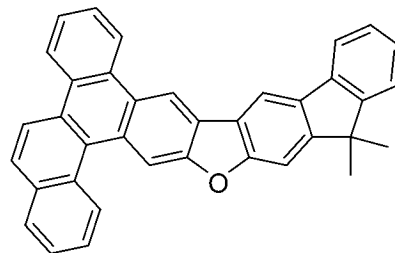
C23



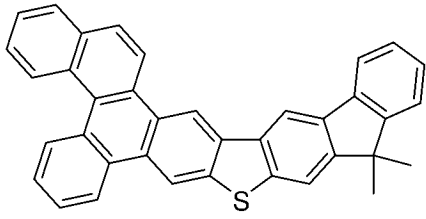
C24



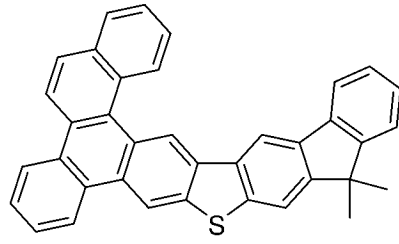
C25



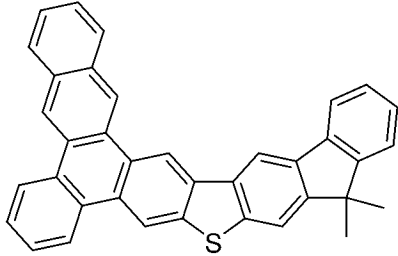
C26



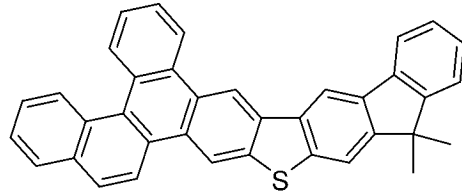
C27



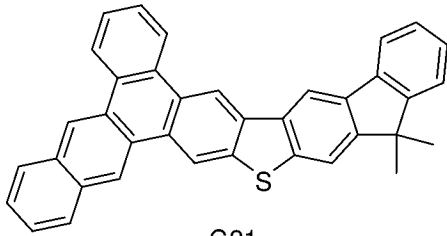
C28



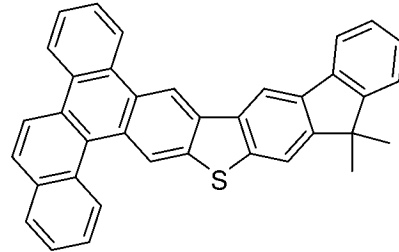
C29



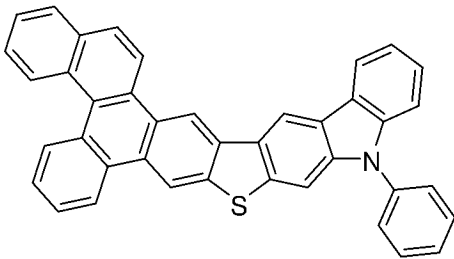
C30



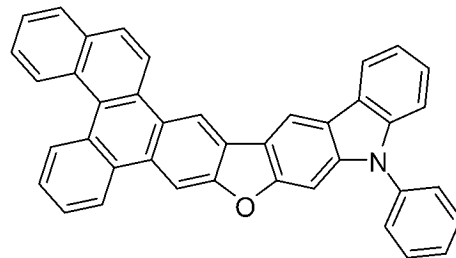
C31



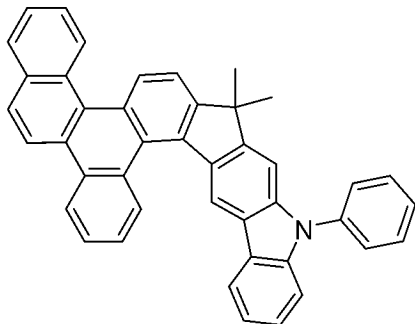
C32



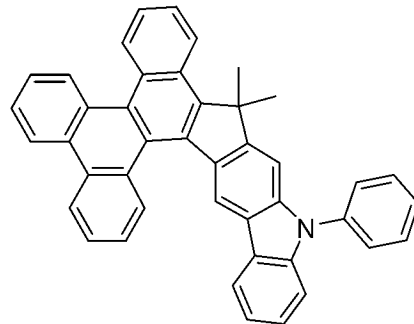
C33



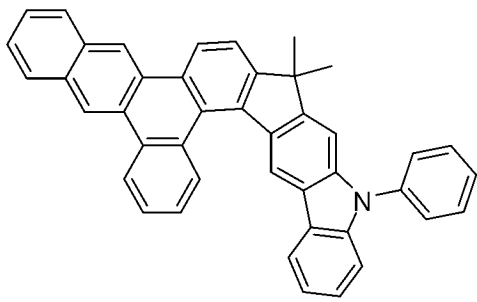
C34



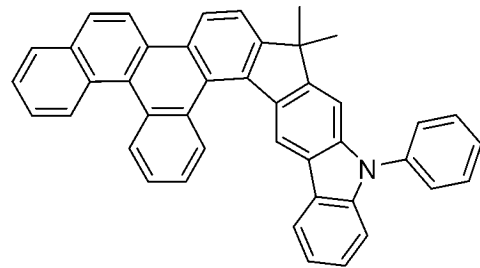
C35



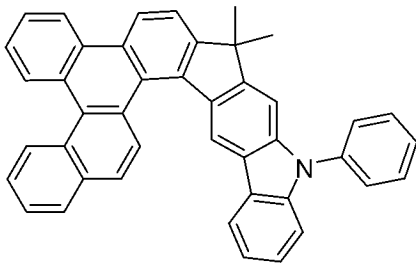
C36



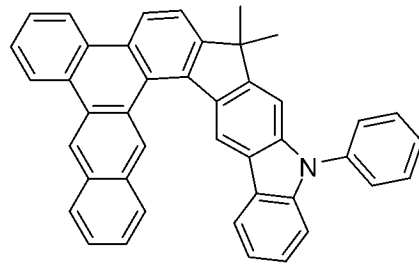
C37



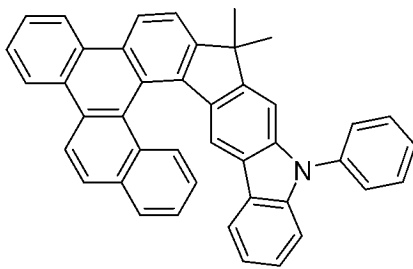
C38



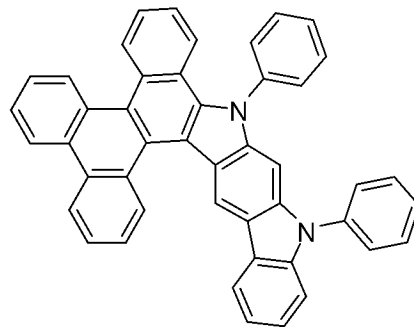
C39



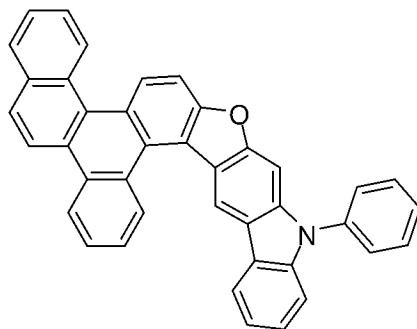
C40



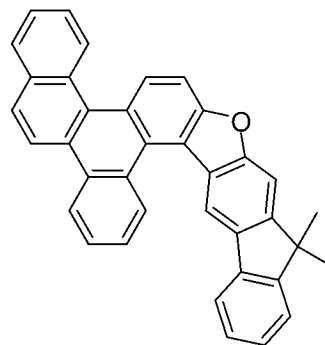
C41



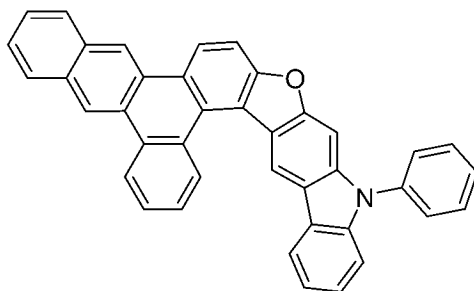
C42



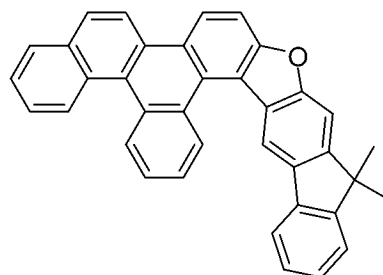
C43



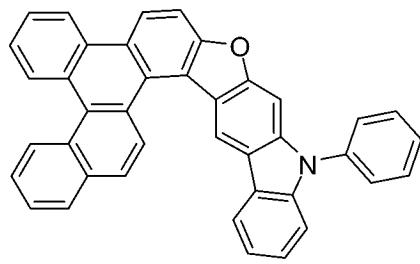
C44



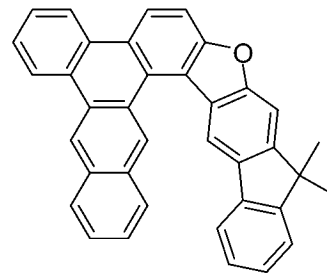
C45



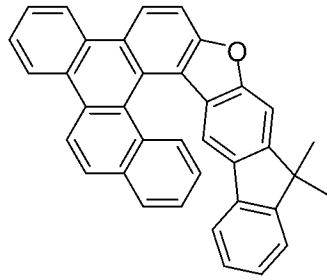
C46



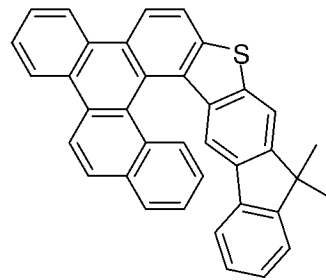
C47



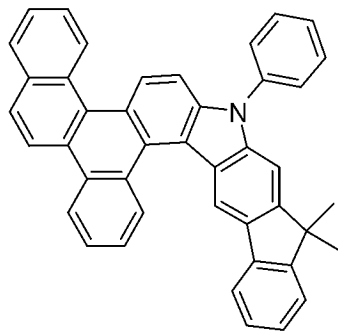
C48



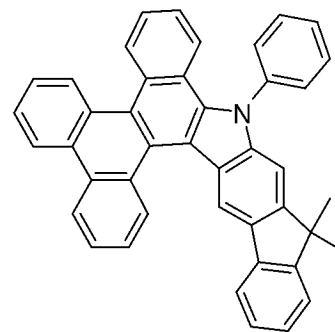
C49



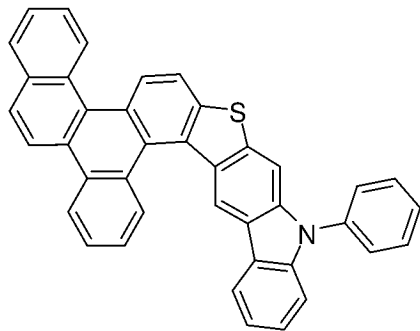
C50



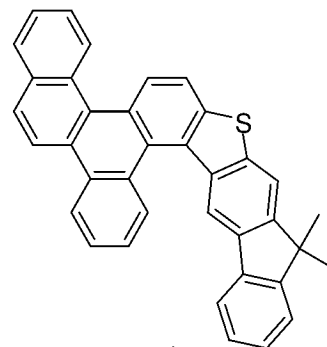
C51



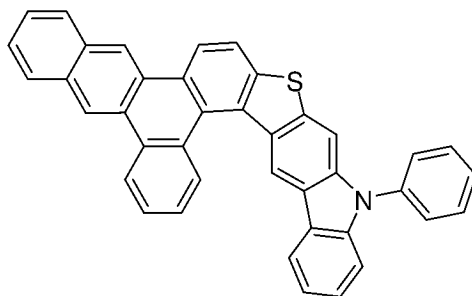
C52



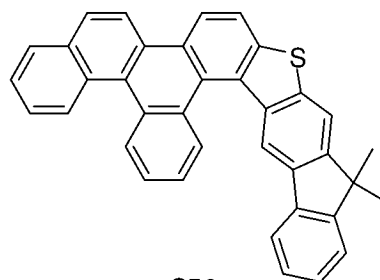
C53



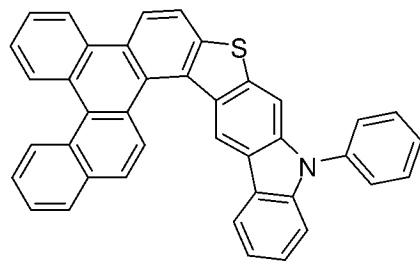
C54



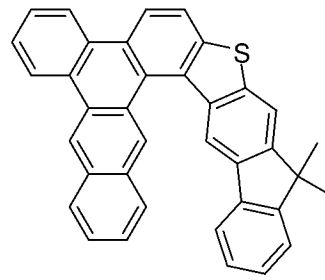
C55



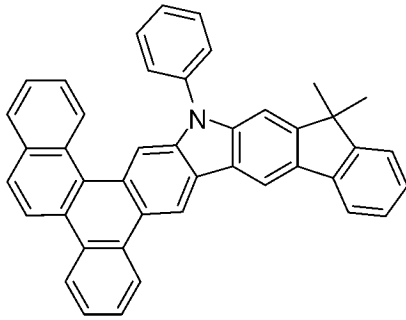
C56



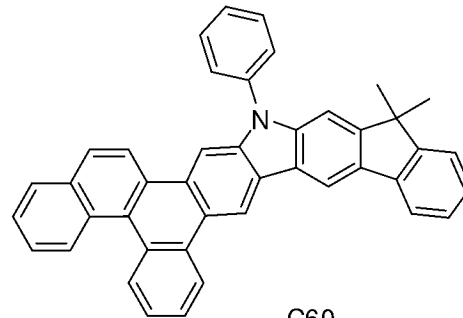
C57



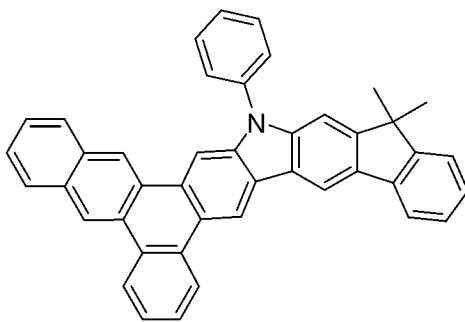
C58



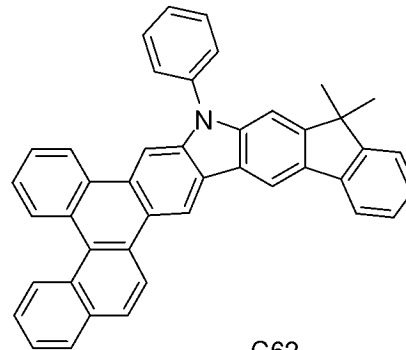
C59



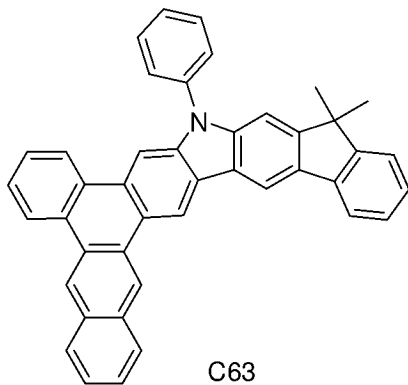
C60



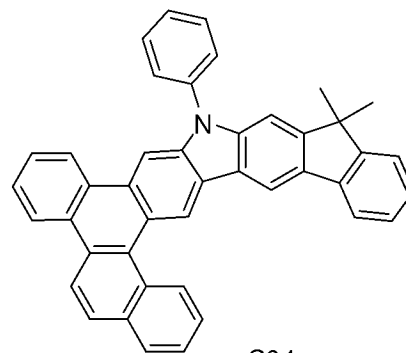
C61



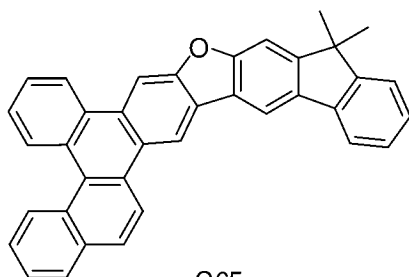
C62



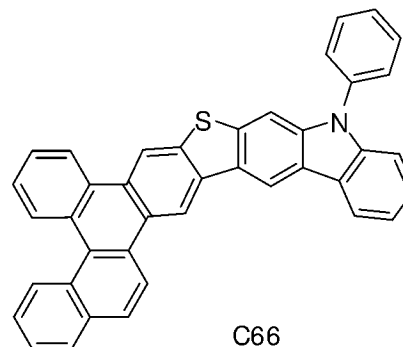
C63



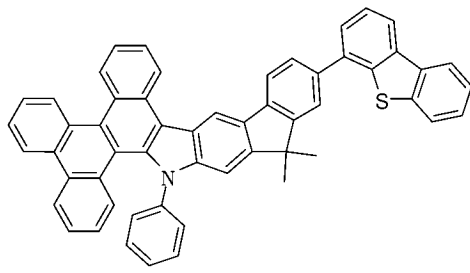
C64



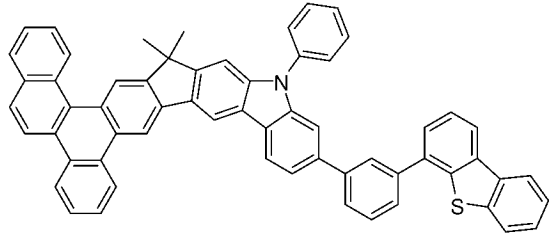
C65



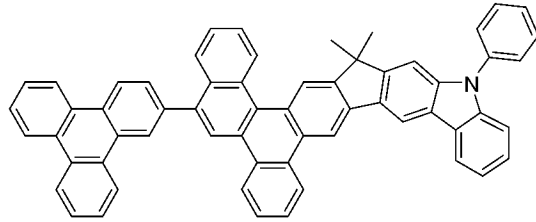
C66



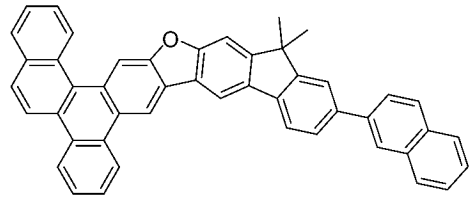
C67



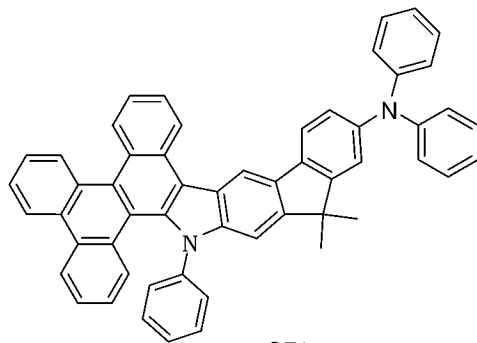
C68



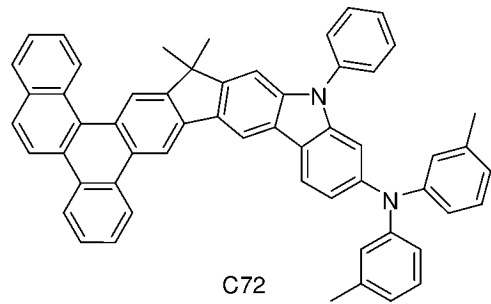
C69



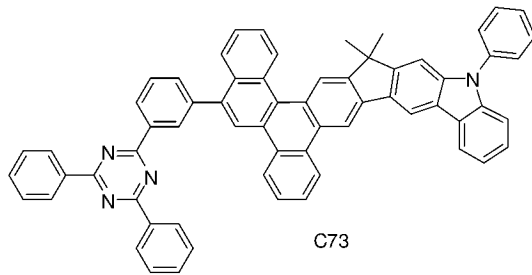
C70



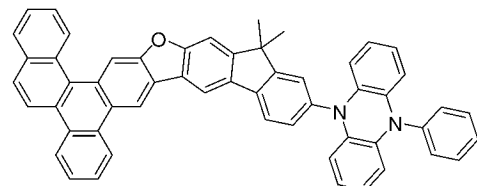
C71



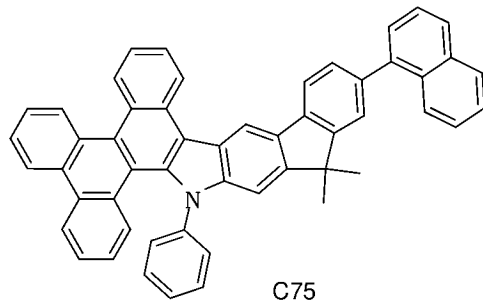
C72



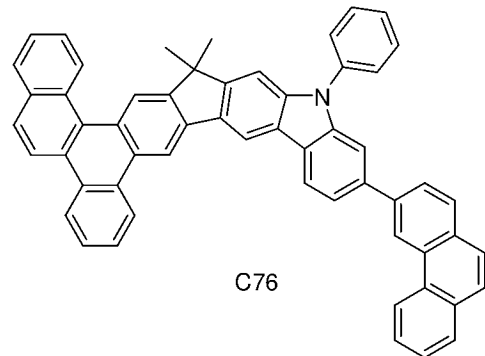
C73



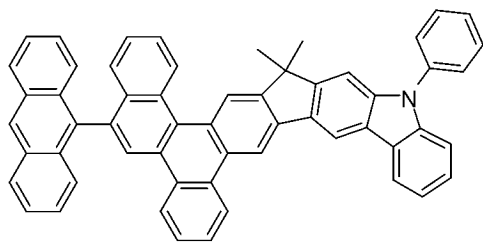
C74



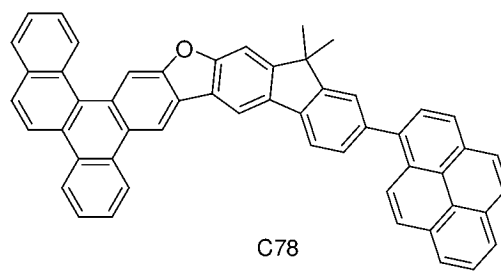
C75



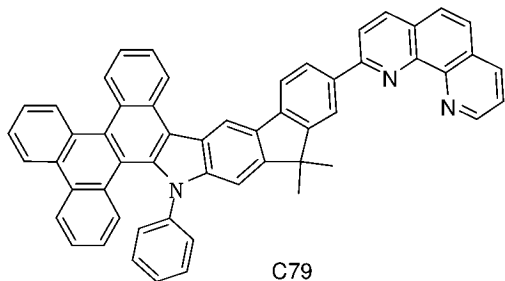
C76



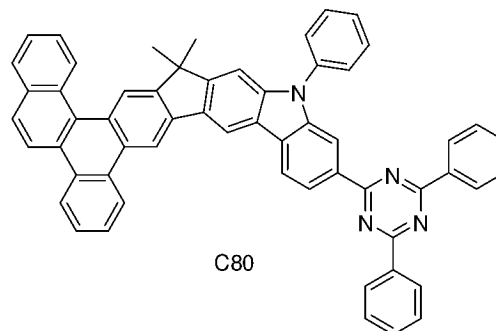
C77



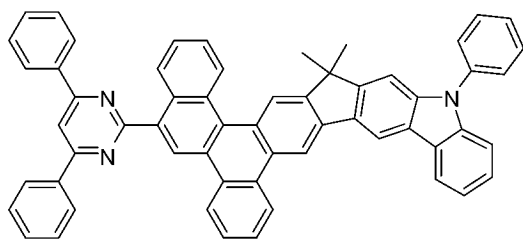
C78



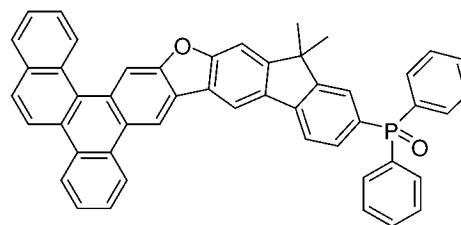
C79



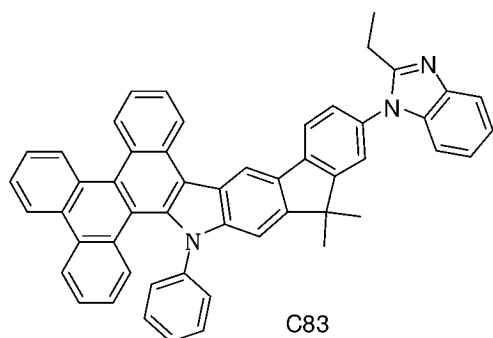
C80



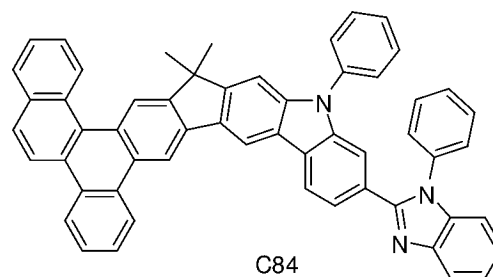
C81



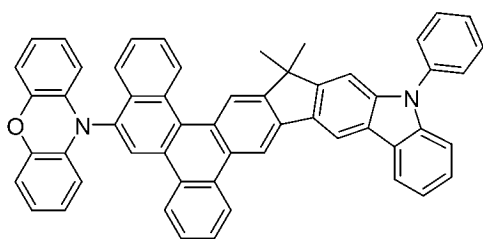
C82



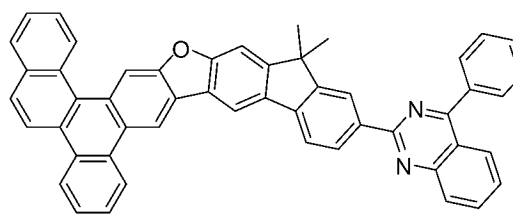
C83



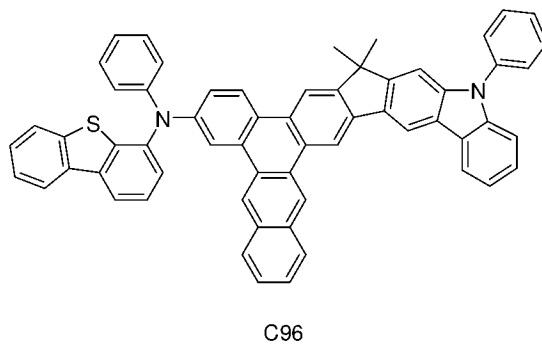
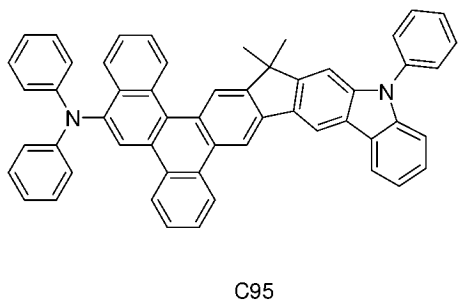
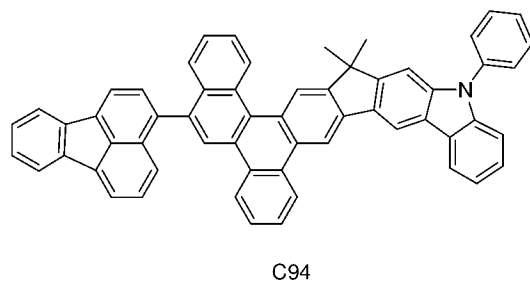
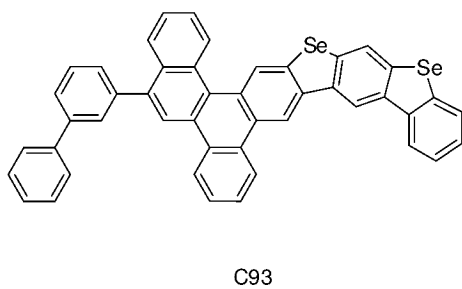
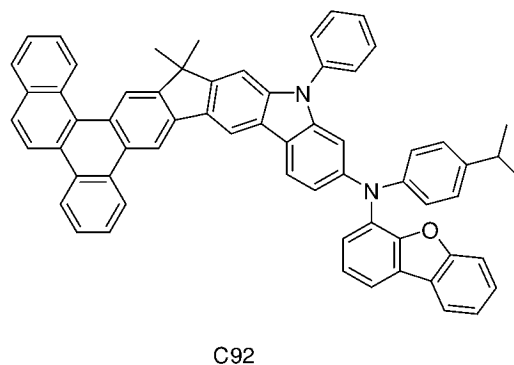
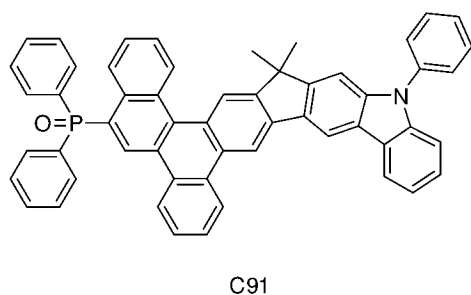
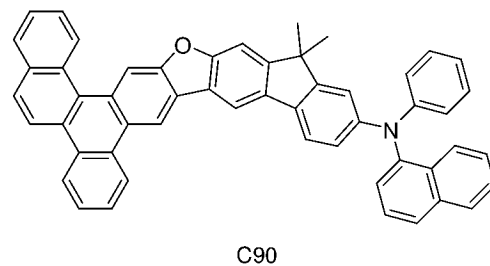
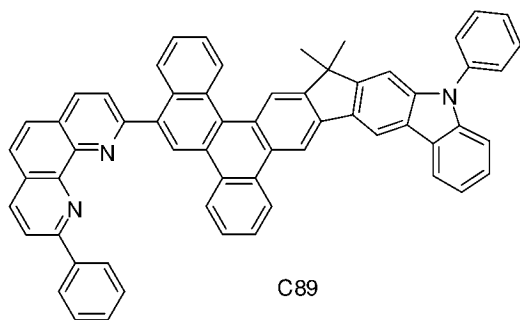
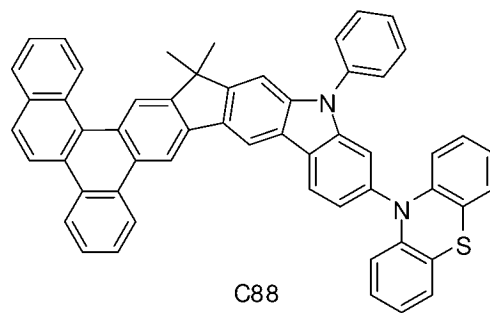
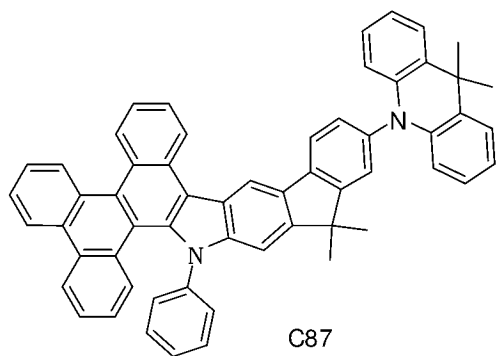
C84

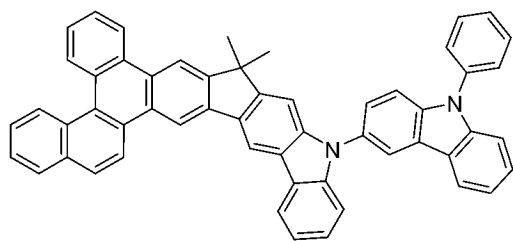


C85

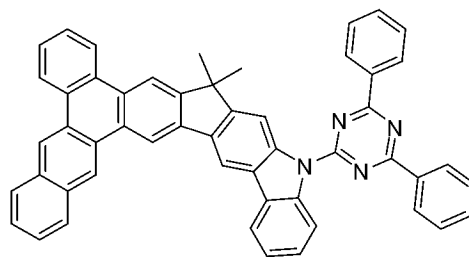


C86

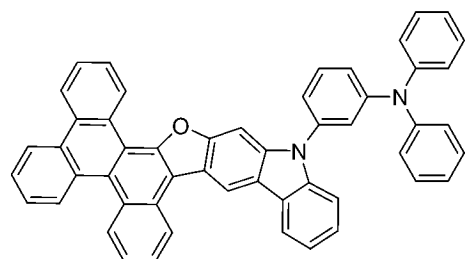




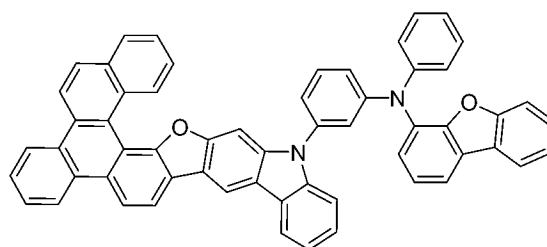
C97



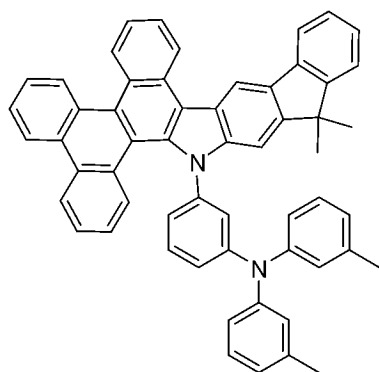
C98



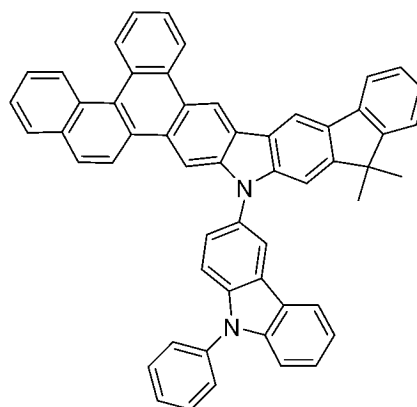
C99



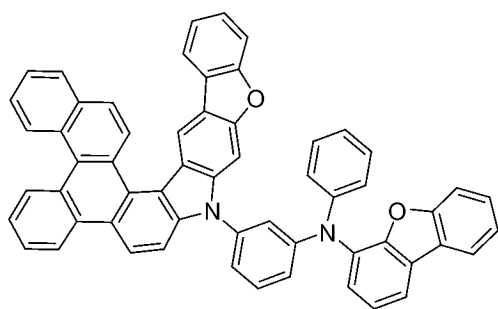
C100



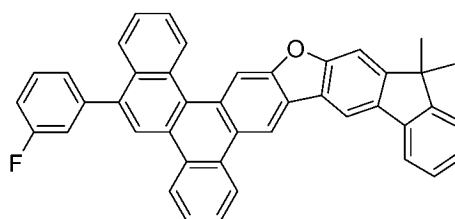
C101



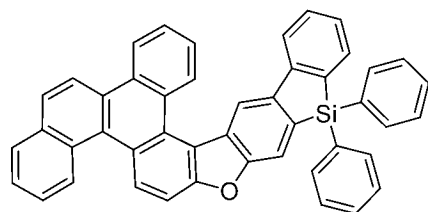
C102



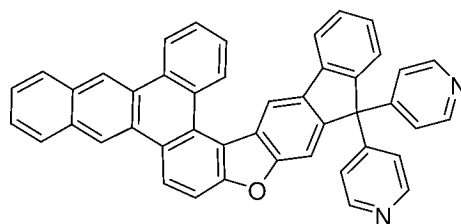
C103



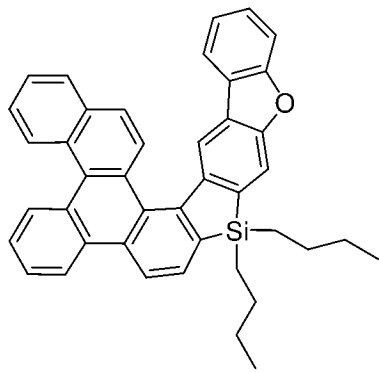
C104



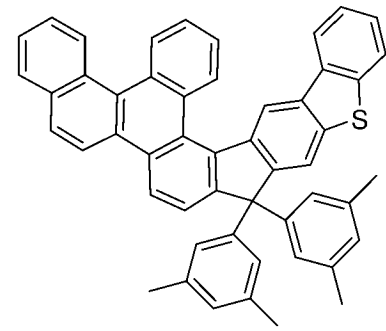
C105



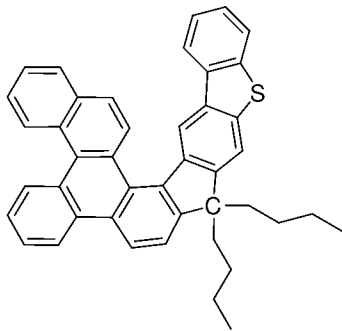
C106



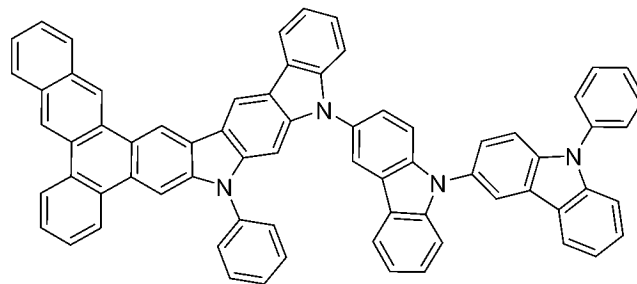
C107



C108



C109



C110

【第6項】一種有機電激發光元件，包含由陰極和陽極組成的電極對、及在所述電極對之間的發光層及一個或多個有機薄膜層，其中所述發光層和有機薄膜層中的至少一個包含如請求項1所述的有機化合物。

【第7項】如請求項6所述的有機電激發光元件，其中該有機化合物為發光層的主體材料。

【第8項】如請求項6所述的有機電激發光元件，其中該有機化合物為發光層的螢光摻雜劑材料。

【第9項】如請求項6所述的有機電激發光元件，其中包含該有機化合物的有機薄膜層為電子傳輸層。

【第10項】如請求項6所述的有機電激發光元件，其中所述有機電激發光元件為發光面板或背光面板。

【發明圖式】

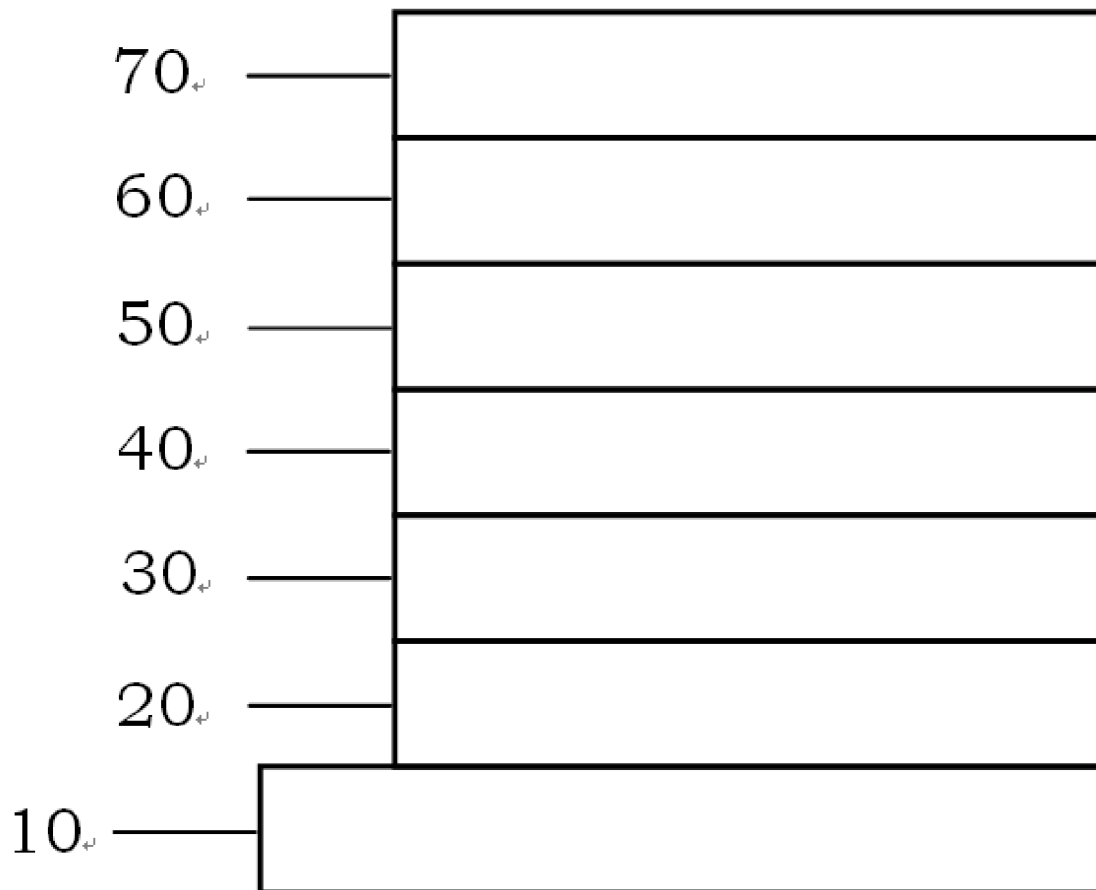


圖 1