

• 特约专论 •

# “黄-解方法”低成本合成有机半导体明星 构筑单元螺芴氧杂蒽

李晓艳<sup>1</sup>, 陈鑫<sup>2</sup>, 侯鹏飞<sup>2</sup>, 魏颖<sup>2\*</sup>, 解令海<sup>2\*</sup>, 黄维<sup>1,2\*</sup>

(1. 西北工业大学柔性电子研究院, 西安 710072;

2. 南京邮电大学 有机电子与信息显示国家重点实验室 分子系统与有机器件中心, 南京 210023)

**摘要:**螺芴氧杂蒽(SFX)是有机/高分子半导体材料的明星单元,在构筑发光、电荷传输与俘获材料领域应用广泛。早期 SFX 母体仅能通过邻卤二芳基法多步合成,2006 年,黄维、解令海(黄-解)偶然发现了 SFX 的一锅法合成工艺,有效解决了非平面有机半导体构筑单元合成步骤复杂的问题,并进一步拓展制备了氮杂芴和含氮的螺环结构,最终形成了螺芴杂蒽类的“黄-解方法”。该方法有着步骤简单、产率高与成本低的优点,被 MIT 材料合成化学家高度评价和日本科学家以人名称谓,被多个领域的同行普遍采用,工业界凭借黄-解方法的高效性成功实现了 SFX 的量产。目前,SFX 已经替代螺二芴(SBF)被学术界、工业界广泛应用,特别是韩国 LG 公司将其应用于有机发光二极管(OLED)显示技术。

**关键词:**有机半导体;螺芴氧杂蒽(SFX);黄-解方法;OLED 发光材料

## The “Huang-Xie Method” for the Low-cost Synthesis of Spiro[fluorene-9, 9'-xanthene] (SFX) as the Versatile Unit of Organic Semiconductors

LI Xiao-yan<sup>1</sup>, CHEN Xin<sup>2</sup>, HOU Peng-fei<sup>2</sup>, WEI Ying<sup>2\*</sup>, XIE Ling-hai<sup>2\*</sup>, HUANG Wei<sup>1,2\*</sup>

(1. Institute of Flexible Electronics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Centre for Molecular Systems and Organic Devices (CMSOD), State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays & Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** Spiro[fluorene-9,9'-xanthene] (SFX) is one of the versatile molecular building blocks of organic/polymer semiconductors, which is widely applied in the construction of luminescent, charge transport and trapping materials in organic optoelectronics. In the early stage, SFX without any substituent could only be synthesized by multi-step *o*-halobiaryl method. In 2006, Wei Huang and Ling-hai Xie (Huang-Xie) fortuitously discovered the one-pot synthesis of SFXs, which effectively solved the problem of multisteped synthesis of building blocks in organic non-plane semiconductor, and further expanded the scope of substrates of azafluorene and aromatic amine compounds, finally coined as the "Huang-Xie method" of SFXs. This method has the advantages of simple steps, high yield and low cost, which is highly highlighted by chemists in MIT and named by Japanese sci-

收稿:2023-02-23;修回:2023-06-13

基金项目:国家自然科学基金(22071112, 22275098 和 62288102),有机电子与信息显示国家重点实验室资助项目(GDX2022010005 和 GZR2022010011)

\* 通讯联系人:魏颖(1988-),女,副研究员,研究方向为格芳烃和有机纳米聚合物的合成及其性能。E-mail: iamywei@njupt.edu.cn;解令海(1976-),男,教授,研究方向为格子化学、人工智能分子系统、有机纳米聚合物、有机发光器件与显示技术、有机存储与忆阻技术等。E-mail: iamhxie@njupt.edu.cn;黄维(1963-),男,教授,研究方向为有机光电子学和柔性电子学。E-mail: provost@nwpu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.12.001

tists, and extensively adopted by the peers for the design of steric semiconductors. The industry has successfully achieved the mass production of SFXs by virtue of the high efficiency of the Huang-Xie method. Up to date, SFX has been widely exploited in academia and industry by replacing 9,9'-spirobifluorene (SBF), especially in the organic light-emitting diode (OLED) display technology from LG Company in South Korea.

**Keywords:** Organic semiconductors; Spiro[fluorene-9,9'-xanthene] (SFX); Huang-Xie method; OLED luminescent materials

## 1 螺芴氧杂蒽的化学结构和性质

螺芴氧杂蒽(SFX)属于螺环芳烃类化合物,它和螺二芴(SBF)均是以  $sp^3$  杂化的碳原子为中心、具有十字交叉构型的分子砌块,在有机半导体材料领域占据着重要位置。SFX 一共有 16 个反应位点(图 1),其中 2'和 7'位处于氧原子的对位,由于  $p-\pi$  共轭效应,电子云密度更大,所以 2'和 7'位更容易发生亲电反应。除此之外,SFX 的其他反应位点还可以通过 C—C 键、C—N 键、C—O 键等偶联反应将功能基团(荧光和磷光发色基团、超分子基团、高迁移率基团、电子给/受体的杂原子基团等)引入 SFX 母体中合成各种功能导向的有机半导体材料。SFX 上的 C—O 键是强极性键,且键能大于 C—C 键,故分子结构比 SBF 更稳定。SFX 成为有机半导体材料领域的明星构筑单元主要取决于它的三个主要结构性性质: $\pi$ -共轭打断的螺共轭效应、十字交叉的几何构型和空间位阻效应。具体而言,共轭打断的  $sp^3$  杂化的碳原子的螺共轭效应和十字交叉的几何构型有利于构筑宽带隙和非平面有机半导体材料;而空间位阻效应是调控有机半导体的关键策略,通过有效地抑制分子间的  $\pi-\pi$  堆积相互作用来提高材料的稳定性和延长器件寿命。

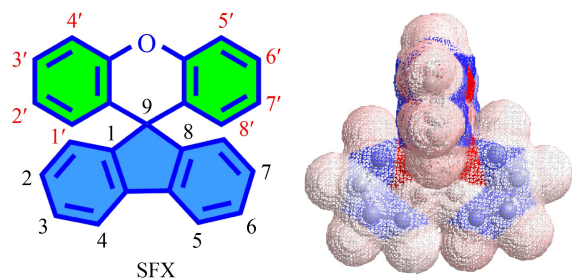


图 1 SFX 的化学结构和电子云

**Figure 1** Chemical structure and electron clouds of spiro[fluorene-9,9'-xanthene] (SFX)

## 2 SFX 的合成历史和“黄-解方法”的偶然发现

SFX 的合成方法包括邻卤二芳基法和一锅法<sup>[1]</sup>。1880 年,Graebe 最早通过 9H-芴-9 酮和间苯二酚在  $ZnCl_2$  条件下采用一锅法合成了 SFX 的衍生物<sup>[2,3]</sup>,但是该方法不适合 SFX 母体分子的合成,且可拓展性差。直到 1930 年,Clarkson 首次利用邻卤二芳基法,经由傅克反应和格氏反应,两步合成了 SFX 母体分子<sup>[4]</sup>。但是若采用邻卤二芳基法工业化量产 SFX 则存在着成本高、周期长、效率低和不安全等诸多问题。另外,考虑到螺二芴(SBF)采用邻卤二芳基法已经广泛开展研究与应用,基于该方面进行 SFX 的研究与工业化生产则不具有明显优势。

2006 年,复旦大学博士生解令海在导师黄维的指导下偶然发现了高效合成 SFX 的方法<sup>[5,6]</sup>。该实验最初的目标产物是 9,9-二(4-羟苯基)芴(FDPO),但是在 Easton 试剂参与芴酮和苯酚反应的过程中,发现了一种极性比芴酮小的副产物,柱层析分离后,经过单晶衍射、质谱、核磁共振等分析表征手段确认该产物为 SFX 母体分子。这次偶然的实验通过改进的傅克反应,采用一锅法实现了 SFX 母体分子的一步三键的高效合成,产率达到了 80%。随后在甲基磺酸( $MeSO_3H$ )作为催化剂的条件下,以 72% 的高收率得到了单溴-SFX,二溴取代的 SFX 的产率同样高达 78%。黄-解方法的反应机制涉及多步傅-克反应(Friedel-Crafts)和酸条件下的 C—O 键形成过程,傅克反应合成 FDPO 和 SFX 的过程为芳烷基化,FDPO 为动力学产物,而 SFX 为热力学产物,该过程类似于芴烷中氧杂蒽环的形成<sup>[7,8]</sup>。以此为基础,推理出了芴酮通过黄-解方法一步三键(9 位 2 个 C—C 键和 C—O 键)合环形成 SFX 的反应机理(图 2);在酸催化下,芴酮质子化后芴基团上的碳正离子同时进攻苯酚的邻位和对位,进攻邻位时 2 个酚羟基在强酸作用下脱水成醚形成热力学产物 SFX,进攻对位时则形成动力学产物 FDPO。

由于叔醇傅克反应的可逆性特征,在高温与强酸的条件下,动力学产物 FDPO 容易向形成 SFX 的平衡方向移动,而且随着反应时间的延长,热力学产物 SFX 的产率会变高。

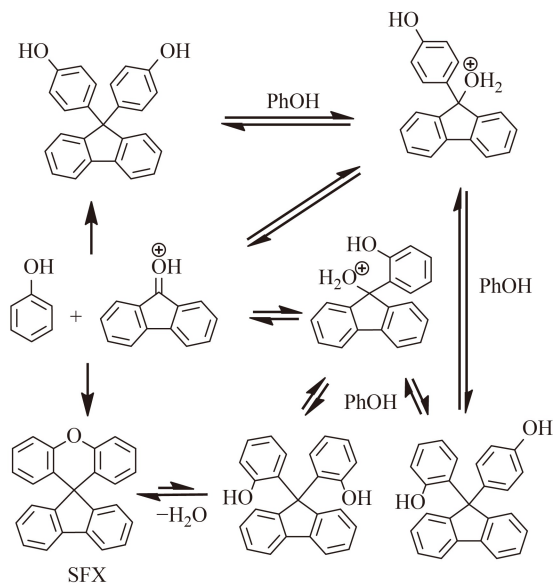


图 2 黄-解方法合成 SFX 的机理图

Figure 2 Mechanism diagram of SFX synthesis by Huang-Xie method

黄-解方法的普适性非常强,各种取代基的茱酮与苯酚<sup>[5]</sup>、萘酚<sup>[9]</sup>、间苯二酚<sup>[10,11]</sup>、胺类<sup>[12]</sup>均能采用该方法合成螺环。值得一提的是,其中茱酮和酚类的一锅法拓展的底物范围很广泛,如酚的邻位、间位和对位上的取代基都可以发生反应,所以 SFX 比 SBF 多出十余个可修饰位点。在上述工作中,大多数螺环都是由供电子基团的茱酮类衍生物合成的,然而,对于含有吸电子基团的茱酮衍生物,如氮杂茱酮衍生物,以甲基磺酸为催化剂的一锅法不能产生氮杂螺环。为了克服这个问题,2016 年,黄-解课题组通过优化反应条件,实现了由超亲电子体诱导的碳阳离子反应合成了氮杂茱螺环<sup>[13]</sup>。在这个过程中,原位经历了特殊的邻卤二芳基过程,三种化学键(C—C 键、C—O 键和 C—C 键)被依次形成,氮杂茱螺环再次拓展了黄-解方法的反应底物范围,突破了其在缺电子体系中的局限,完善了普适性。

### 3 黄-解方法改进傅克反应的科学、商业与社会意义

SFX 黄-解一锅法的发现引领了有机半导体的绿色、简单和低成本化学的发展,该方法不仅

获得了学术界的认可,而且还得到了工业界的肯定,被有效应用于有机电子技术行业。传统的傅克反应是一步生成一个碳碳键,而改进的傅克反应通过黄-解方法实现了一步三键成环,降低了生产成本,减少了“工业三废”的排放,正是因为 SFX 简单绿色高效的合成方法,才会使其在众多有机半导体材料中脱颖而出。2006 年, SFX 的一锅法工作刚刚发表后,就被美国国家科学院、美国艺术与科学院院士、麻省理工学院麦克阿瑟讲席教授、MIT 化学系主任 Timothy M. Swager 评述<sup>[6]</sup>,随后引起包括美国、法国、日本和韩国等各国科学家学术同行的广泛关注并给予高度评价。其中,基于傅克串联合成 SFX 的一锅法工作被日本京都大学 Yorimitsu 教授以“人名反应”评论<sup>[14]</sup>,被 Hoye 课题组在 *Nature Chemistry* 引用并采纳<sup>[15]</sup>。十年后,2016 年氮杂茱一锅法的突破涉及超亲电体过程,再次被美国麻省理工学院 Swager 教授在 *Synfacts* 上以“Supercharged relay race to spirodiazfluorenes”为题高度称赞<sup>[16]</sup>,至此,黄-解一锅法合成的 SFX 得到了全世界的认可。同时,从 SFX 类低成本半导体材料的角度,从 2013 年到 2022 年通过 Web of Science 检索发现,国内外课题组发表的与 SFX 相关的文章数量接近 500 篇(图 3),证明 SFX 及其衍生物已在化学、材料、生物化学以及工程学等领域得到了一定的应用。

据报道,黄-解方法将 SFX 的生产成本降至 SBF 的 1/30<sup>[17]</sup>,为开发绿色低碳的有机半导体材料提供了方向。该方法不仅产率高、反应历程短,从原料到产物一步到位,而且具有可重复性、可拓展性和可传递性,在实验室样品和工业化产品难以逾越的鸿沟之间架起了一座“量产之桥”(图 4)。目前该成果在国内外全面推广,已经推进 SFX 产业化的企业包括韩国 LG 化学、百灵威化学有限公司、上海宇瑞化学有限公司、烟台显华化工科技有限公司、安徽秀朗新材料科技有限公司等十余家公司。综上所述,黄-解方法是螺茱氧杂萘产业化的关键竞争力和核心技术,奠定了 SFX 大规模、多种类、低成本、高效率的生产基础。此外, SFX 具有丰富的可修饰位点,可以针对性地在不同位点引入多种功能基团,从而定向制备出应用在有机显示器件、杂化钙钛矿太阳能电池、激光器、有机存储等领域的光电材料,展现了 SFX 的商业价值。

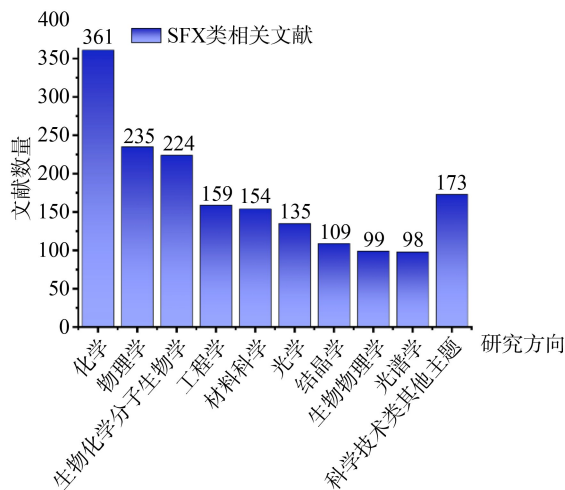
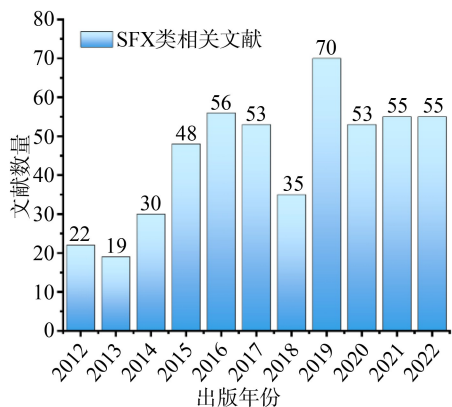


图 3 Web of Science 的 SFX 相关文献分析

Figure 3 SFX-related literature analysis of Web of Science

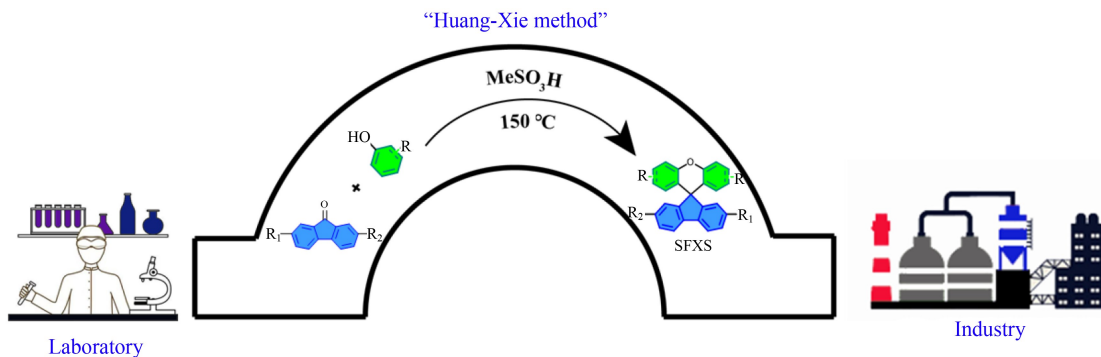


图 4 SFX 的“黄-解方法”架起了从实验室到工业界的“量产之桥”

Figure 4 "Huang-Xie method" serve as a bridge between lab and industry for mass production of SFX

## 4 螺芴氧杂蒽应用于有机发光二极管(OLED)行业

以 SFX 为代表的螺芴杂蒽类化合物在 OLED 的产业化和钙钛矿光伏产业化中扮演着重要的角色。OLED 是有机发光二极管 (organic light-emitting diode) 的简称,它是新一代颠覆性的显示技术,具有自发光、每个像素独立照明、显示结构简单、柔性可卷曲的特点。柔性 AMOLED (active-matrix organic light emitting diode) 显示技术可被广泛应用于手机、电视、可穿戴设备、车载显示器、VR 等消费电子领域,对航空航天、军事、工业等领域的发展具有重大的促进作用,根据 Omdia 数据,2022 年全球 OLED 面板市场规模 433 亿美元,预计到 2027 年市场规模将达到 577 亿美元。OLED 产业链的上游包括制造设备、原材料、组装零件的生产制造,中游包括 OLED 面板制造,下游包括各类终端应用。中国是仅次于韩

国的全球第二大面板商,但是 OLED 面板的发光终端材料却 95% 依赖国外进口,有着卡脖子的风险。红绿蓝三种发光终端材料的最大生产国分别为美国、韩国、日本,而我国在 OLED 领域起步晚,并且发光终端材料的合成技术壁垒高,所以目前局限于中间体和粗单体的制备。中国在 OLED 产业链“中间体-终端材料-面板”中出现了断层,这在一定程度上对我国 OLED 显示行业的发展造成了潜在威胁。此外,以美国 Universal Display Corporation (UDC)、日本出光兴产为代表的国外企业强强联合,基于各自优势实行专利封锁建立了几乎垄断性的专利网,并通过收取高额专利费哄抬了 OLED 发光终端材料的价格。柔性 OLED 将在未来几年迎来爆发式增长,可达数百亿美元的市场规模。面对如此巨大的市场,国内相关企业应该抓住机遇,敢于向国际寡头企业发起挑战,形成具有自主知识产权的全产业链结构。

黄-解一锅法合成 SFX 为 OLED 发光材料的国产化作出了重要贡献。黄-解方法使 SFX 这颗沧海遗珠以绝对的成本优势渐渐被工业界发现,目前已经有近 50 项关于 SFX 的专利被申请。其中相关公开或授权的专利<sup>[18~21]</sup>被国内外企业借鉴开发的 SFX 基系列 OLED 材料,包括韩国 LG 化学<sup>[22~25]</sup>、德国默克<sup>[26,27]</sup>、中节能万润股份有限公司<sup>[28,29]</sup>、上海道亦化工科技有限公司<sup>[30]</sup>等。这充分证明 SFX 在 OLED 的蓝光主体、磷光客体、延迟荧光主体和客体领域的研发为工业界提供了重要参考。SFX 退可自身作为主体材料,进可作为客体材料的中间体,可谓是 OLED 领域炙手可热的新星。历经 20 年的培育,SFX 实现了商业化,产生了超过 5000 万的直接经济效益,带动了国内精细化学品的发展,真正实现了从科学到工程、从技术到市场的跨越,是国内少有的、原始创新的实现量产的研究成果。

## 5 SFX 衍生物作为空穴/电子传输材料在光伏能源领域潜力巨大

“钙钛矿”是指与  $\text{CaTiO}_3$  结构类似的  $\text{ABX}_3$  型化合物,钙钛矿材料与晶硅相比,具有更高的理论转换效率和更低的生产成本,但材料本身也存在不稳定性的问题。钙钛矿电池属于第三代太阳能电池,包括纯钙钛矿电池和钙钛矿叠层电池两种类型,单节的纯钙钛矿电池结构包含玻璃基板、TCO 层、HTL 层、钙钛矿层、ETL 层、封装、胶膜等,TCO、ETL、HTL 可选材料相对较多,其中胶膜封装一般用 POE 胶膜而不能用 EVA 胶膜。2022 年以来,钙钛矿电池在产品端、设备端和政策端均可看到较为明显的边际改善,商业化趋势已经初见端倪。

SFX 在钙钛矿领域有着很大的应用潜力。由于 SFX 的传输性能优异、低成本、稳定性强的特点,瑞典皇家工程院(IVA)院士孙立成教授联合瑞士洛桑联邦理工学院(EPFL)Hagfeldt 教授和染料敏化太阳能电池(DSSC)之父 Grätzel,首先在 *Energy Environ. Sci.* 上发表了以 SFX 为母核制

备的 X60 替代经典的 Spiro-OMeTAD 的工作,获得了较高的钙钛矿电池效率(19.84%)<sup>[17]</sup>,并应用于 DSSC 敏化电池(效率为 7.30%),随后获得了超过 20% 的效率。意大利罗马大学(Sapienza University of Rome)杂化与有机太阳能中心主任 Di Carlo 在 *Chem* 评价中特别追溯并高度评价了黄-解开创的 SFX 一锅法工作<sup>[31]</sup>。英国爱丁堡大学 Robertson 教授在报道中特别指出了一锅法论文的题目和绿色有机半导体的概念<sup>[32]</sup>。目前,多篇<sup>[33,34]</sup>关于空穴传输材料的论文综述进展,均对黄-解一锅法合成 SFX 给予大篇幅报道,肯定了 SFX 的低成本优势,推动了低成本钙钛矿太阳能电池的发展。相关专利<sup>[18]</sup>被孙立成院士在公开的关于 SFX 的太阳能电池传输材料的专利<sup>[35]</sup>引用,SFX 类材料并被 Dyenamo 等多个太阳能电池公司列入目录。

## 6 黄-解方法应用于有机/塑料电子化学材料领域的人才培养

黄-解方法拓宽了傅克反应的应用,是有机化学与高分子材料合成的重要结构单元,为人才培养提供了素材。一锅法合成 SFX 的虚拟仿真教学项目<sup>[36]</sup>由于其简单的步骤和实用的意义,于 2018 年入选了国家虚拟仿真实验教学项目一流课程(图 5),帮助学生身临其境地进入丰富多彩的化学世界。虚拟现实技术(VR)可以解决基本有机化学实验中仪器和时间成本都相对较高等问题。教师可以借助虚拟仿真协助固化的教学模式,向学生传递前沿知识点和创新理念。该课程适合应用于化学类专业中的材料合成化学、有机化学、有机合成综合实验、有机功能材料与器件、应用化学等课程,材料化学专业如光电材料设计与应用综合实验等相关课程以及化工类专业如精细有机化学课程,对大学生科技创新训练计划(STITP)、创新创业各类大赛(挑战杯、互联网+)、毕业设计等具有强有力的支撑作用,有利于进一步推进本-硕博互动培养模式和加速教研一体化的人才培养进程。

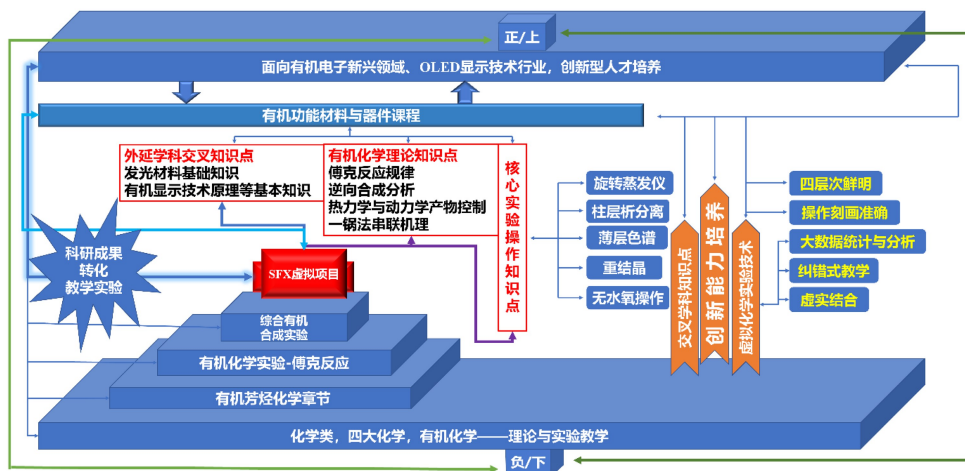


图5 黄-解一锅法合成SFX的虚拟仿真教学项目

Figure 5 Virtual simulation teaching project of Huang-Xie one-pot synthesis of SFX

## 7 总结

螺芴氧杂萘因为一锅法低成本合成而被学术界和工业界广泛接受和应用,并走向了商业化的前端。经过20年的坚持,一锅法合成螺芴氧杂萘的发现成为少有的由中国学者完成,并不断影响着全世界企业(如韩国LG、美国杜邦等)的知识点。“黄-解方法”及其“知识点+三观”范式,为中国学者真正创新的科学发现推向工业界,推动中国原创知识点影响全球并造福人类提供了借鉴。SFX是有机半导体材料领域的明星构筑单元,在OLED、钙钛矿、有机信息存储、激光、有机纳米晶体印刷电子领域有着很大的应用。此外,中国是仅次于韩国的全球第二大面板商,OLED发光终端材料却95%依赖进口,我国OLED面板商仍面临着“卡脖子”的风险。目前已经有近50项关于SFX的专利被申请,这在一定程度上促进了我国OLED发光材料自主知识产权的发展。黄-解方法在SFX发展历程中具有里程碑意义,目前SFX已经被多家OLED发光材料公司实现了工业化量产,从根本上保障了我国OLED面板商供应链的安全。需要进一步指出的是,美国、日本、韩国等国企业正在部署关于SFX的商业端知识产权战略,建立各种研发平台并给予了巨量可持续研发投入。而我国对原创的保护和项目基金支持力度有待加强,特此建议国家相关部门精准保护中国原创成果,以此形成中国科技战略制高点,为科技自立自强做出贡献。

## 参考文献:

- [1] Xie, L. H.; Liang, J.; Song, J. A.; Yin, C. R.; Huang, W. Spirocyclic aromatic hydrocarbons (SAHs) and their synthetic methodologies. *Curr. Org. Chem.*, **2010**, 14(18), 2169-2195.
- [2] Graebe, C.; Mensching, C. Ueber Diphen-säureanhydrid. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1880**, 13, 1302-1305.
- [3] Bischoff, F.; Adkins, H. The condensation of diphenic anhydride with resorcinol. *J. Am. Chem. Soc.*, **1923**, 45(4), 1030-1033.
- [4] Clarkson, R. G.; Gomberg, M. Spirans with four aromatic radicals on the spiro carbon atom. *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, 52(7), 2881-2891.
- [5] Xie, L. H.; Liu, F.; Tang, C.; Hou, X. Y.; Hua, Y. R.; Fan, Q. L.; Huang, W. Unexpected one-pot method to synthesize spiro[fluorene-9, 9'-xanthene] building blocks for blue-light-emitting materials. *Org. Lett.*, **2006**, 8(13), 2787-2790.
- [6] Huang, W.; Xie, L. H.; Liu, F.; Tang, C.; Hou, X. Y.; Hua, Y. R.; Fan, Q. L. An efficient one-pot synthesis of spiro[fluorene-9, 9'-xanthene]. *Synfacts*, **2006**, (9), 904.
- [7] Hatano, Y. The chemistry of fluoran leuco dyes. In: Muthyala R, eds. *Chemistry and Applications of Leuco Dyes*. New York: Plenum Press., **1997**, 159-204.
- [8] Yang, H. W.; Takroui, K.; Chorev, M. Insight into acid driven formation of spiro-[oxindole]xanthenes from isatin and phenols. *Curr. Org. Chem.*, **2012**, 16(13), 1581-1593.
- [9] Liu, F.; Xie, L. H.; Tang, C.; Liang, J.; Chen, Q. Q.; Peng, B.; Wei, W.; Cao, Y.; Huang, W. Facile synthesis of spirocyclic aromatic hydrocarbon derivatives based on *o*-halobiaryl route

- and domino reaction for deep-blue organic semiconductors. *Org. Lett.*, **2009**, 11(17), 3850-3853.
- [10] Pankratov, V. A.; Korshak, V. V.; Vinogradova, S. V. Synthesis of polyarylates of 2,7-dihydroxyxanthene-9,9'-spirofluorene. *Russ. Chem. Bull.*, **1965**, 14, 1256-1257.
- [11] Tseng, Y. H.; Shih, P. I.; Chien, C. H.; Dixit, A. K.; Shu, C. F.; Liu, Y. H.; Lee, G. H. Stable organic blue-light-emitting devices prepared from poly[spiro(fluorene-9,9'-xanthene)]. *Macromolecules*, **2005**, 38(24), 10055-10060.
- [12] Liu, H.; Liu, Z. W.; Li, G. G.; Huang, H. N.; Zhou, C. J.; Wang, Z. M.; Yang, C. L. Versatile direct cyclization constructs spiro-acridan derivatives for highly efficient TADF emitters. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(22), 12376-12380.
- [13] Lin, D. Q.; Wei, Y.; Ou, C. J.; Huang, H.; Xie, L. H.; Tang, L.; Huang, W. Carbon cationic relay *via* superelectrophiles: synthesis of spiro-diazafluorenes. *Org. Lett.*, **2016**, 18(24), 6220-6223.
- [14] Bhanuchandra, M.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. Synthesis of spirocyclic diarylfluorenes by one-pot twofold  $S_NAr$  reactions of diaryl sulfones with diarylmethanes. *Org. Lett.*, **2016**, 18(3), 384-387.
- [15] Xiao, X.; Hoye, T. R. The domino hexadehydro-Diels-Alder reaction transforms polyynes to benzyne to naphthyne to anthracene to tetracyne (and beyond?). *Nat. Chem.*, **2018**, 10(8), 838-844.
- [16] Swager, T. M.; Wu, Y. C. M. Supercharged relay race to spiro-diazafluorenes. *Synfacts*, **2017**, 13(3), 256.
- [17] Xu, B.; Bi, D. Q.; Hua, Y.; Liu, P.; Cheng, M.; Grätzel, M.; Kloo, L.; Hagfeldt, A.; Sun, L. C. A low-cost spiro[fluorene-9,9'-xanthene]-based hole transport material for highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells and perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9(3), 873-877.
- [18] 黄维, 解令海, 梁婧, 刘烽, 陈淑芬, 李崇. 螺芬氧杂萘材料及其制备和应用方法. 中国, CN200810244032.0, 2009-05-27.
- [19] 黄维, 解令海, 赵祥华, 仪明东, 常永正, 游宇健, 石乃恩. 螺-9,9-氧杂萘苝类双极性发光材料及其制备和应用方法. 中国, CN201210249686.9, 2012-11-21.
- [20] 解令海, 黄维, 赵杰, 殷成蓉, 谢国华, 许辉, 常永正, 赵剑锋, 仪明东, 赵毅, 刘世镛. 螺芬氧杂萘磷氧类电致磷光主体材料及其合成和应用方法. 中国, ZL201110120304.8, 2013-12-25.
- [21] 黄维, 解令海, 张龙, 谢国华, 林宗琼, 顾菊芬, 赵毅, 刘世镛. 一种螺环取代苝的蓝光半导体材料及其非掺杂电致蓝光器件. 中国, ZL201010173616.0, 2013-05-08.
- [22] Heo, D. W.; Lee, D. H.; Heo, N. N.; Jang, B. J.; Cha, Y. B.; Kang, M. Y.; Han, M. Y.; Jung, M. W. Heterocyclic compounds and organic light-emitting devices comprising the same. Korea patent, KR101755986B1, 2017-07-07.
- [23] Teresa, M. F.; Elvira, M.; Frank, V.; Valentin, K. J.; Philipp, S. Materials for electronic devices. Korea patent, KR1020150083917A, 2015-07-20.
- [24] Heo, D. W.; Lee, D. H.; Huh, J.; Jang, B. J.; Cha, Y. B.; Han, M. Y.; Yang, J. H.; Yun, H. Y. Organic light emitting element. WIPO, WO2018221930A1, 2018-12-06.
- [25] Jun, J. S.; Cho, S. H.; Park, K. J. Organic electroluminescent compounds and organic electroluminescent devices comprising the same. Korea patent, KR1020160018406A, 2016-02-17.
- [26] Teresa, M. F.; Elvira, M.; Frank, V.; Valentin, K. J.; Philipp, S. Materials for electronic devices. European patent, EP2917198B1, 2018-05-16.
- [27] Hossain, P. A.; Philipp, S.; Thomas, E.; Anja, J.; Valentin, K. J.; Tobias, G.; Christof, P. Materials for organic electroluminescent devices. WIPO, WO2015197156A1, 2015-12-30.
- [28] 林存生, 白晨, 徐凯, 高宪鹏, 郭文波, 付文岗, 孟凡民. 一种螺芬环戊并二噻吩类衍生物及其应用. 中国, CN201310308602.9, 2015-09-16.
- [29] 张成新, 石宇, 李庆, 巨成良, 刘英瑞, 王元勋. 一种双极性 OLED 磷光主体材料以及包含该材料的发光器件. 中国, CN201610308667.7, 2016-08-24.
- [30] 黄锦海, 苏建华. 一种基于苯并咪唑的电子传输化合物. 中国, CN201410414835.1, 2014-12-10.
- [31] Mirruzzo, V.; Di Carlo, A. Low-cost synthesis of hole transporting materials for efficient perovskite solar cells. *Chem*, **2017**, 2(5), 612-613.
- [32] Maciejczyk, M.; Ivaturi, A.; Robertson, N. SFX as a low-cost 'Spiro' hole-transport material for efficient perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(13), 4855-4863.
- [33] Urieta-Mora, J.; Garcia-Benito, I.; Molina-Ontoria, A.; Martín, N. Hole transporting materials for perovskite solar cells; a chemical approach. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47(23), 8541-8571.
- [34] Gangala, S.; Misra, R. Spiro-linked organic small molecules as hole-transport materials for perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(39), 18750-18765.
- [35] 孙立成, 徐勃. 螺[芬-9,9-氧杂萘]类空穴传输材料及其应用. 中国, CN201710060589.8, 2017-07-25.
- [36] <https://www.ilab-x.com/details/page?id=3268&isView=true>.