(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117683027 A
(43)申请公布日 2024.03.12

(21)申请号 202211054115.X

(22)申请日 2022.08.30

(71)申请人 北京大学深圳研究生院
地址 518055 广东省深圳市南山区西丽街道深圳大学城北京大学深圳研究生院G栋

(72)发明人 孟鸿 陆科 蔡瑜 闫朝一 胡钊 贺耀武 孟智敏 李婷婷

(74)专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理有限公司 44217
专利代理师 郭伟刚

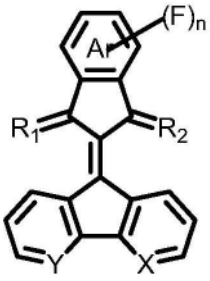
(51)Int.Cl.
C07D 471/04(2006.01)
C07D 221/16(2006.01)
C09K 11/06(2006.01)
H10K 85/60(2023.01)
H10K 50/17(2023.01)
H10K 30/50(2023.01)
H10K 30/40(2023.01)

权利要求书17页 说明书29页 附图1页

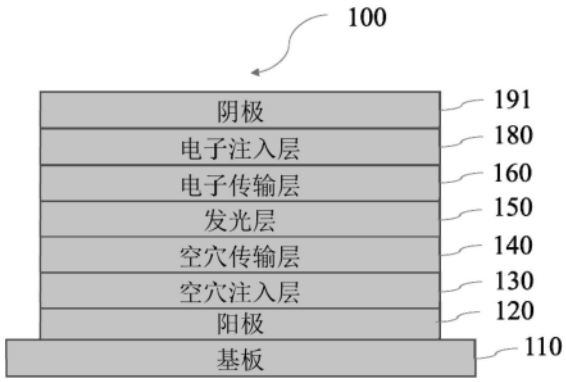
(54)发明名称

一种有机空穴注入材料及其应用

(57)摘要

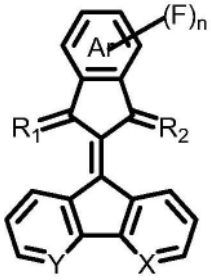
本发明涉及一种有机空穴注入材料,化学通式如下:

本发明的空穴注入材料,结构含氮杂芴烯类衍生物与环状缺电子基团两个单元等。此类材料相比以前的空穴注入材料具有以下优势:材料的合成较为简单,有利于大规模生产;材料的HOMO与LUMO能级结构合适,有利于载流子的注入;材料以氮杂芴烯类衍生物与缺电子基团为核心,有利于载流子在有机层中传输;材料具有较高的LUMO/HOMO能级,有利于将空穴从阳极ITO传输到空穴传输层中。



CN 117683027 A

1.一种有机空穴注入材料,其特征在于,化学通式如下:



其中,R_1、R_2各自独立的选自羰基、乙氰基或者丙二氰基;

X、Y为C-H、N或者C-OH,彼此相同或者不同;

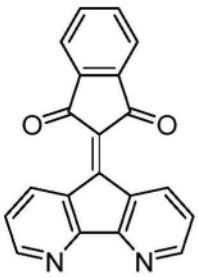
Ar选自苯环、吡啶环、氟代苯环或吡啶环;

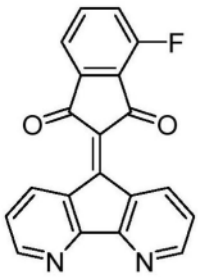
n=0,1,2,3或4。

2.根据权利要求1所述的有机空穴注入材料,其特征在于,其分子式中的氢原子部分或者全部被氘取代。

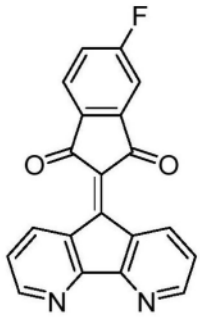
3.根据权利要求1所述的有机空穴注入材料,其特征在于,所述Ar基团中的氢原子部分或者全部被氘取代。

4.根据权利要求1所述的有机空穴注入材料,其特征在于,其分子式选自如下中的一种:

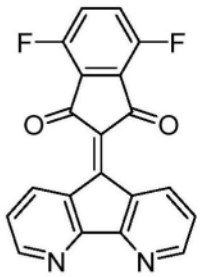

分子式 1



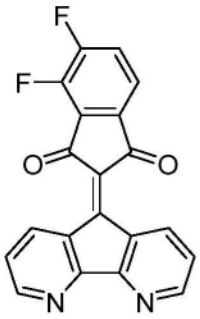
分子式 2



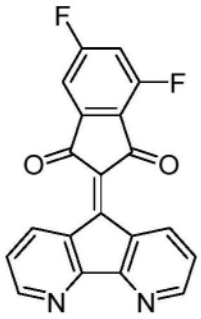
分子式 3



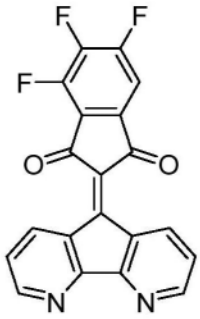
分子式 4



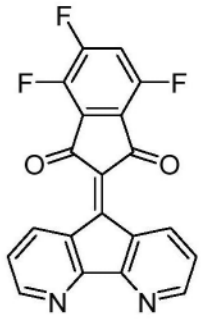
分子式 5



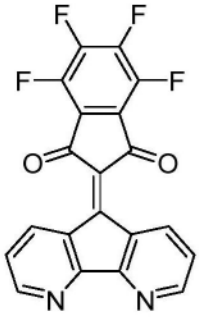
分子式 6



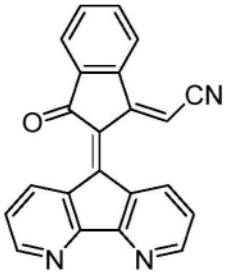
分子式 7



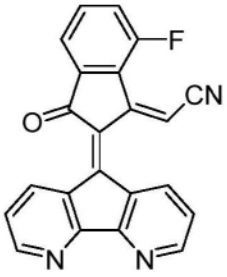
分子式 8



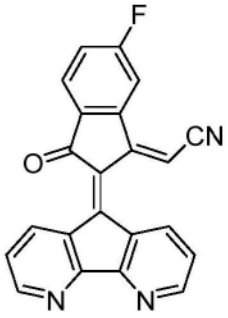
分子式 9



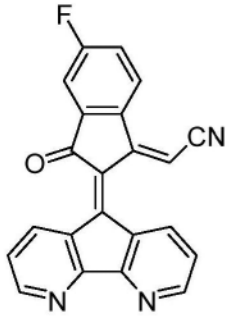
分子式 10



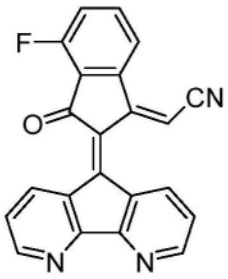
分子式 11



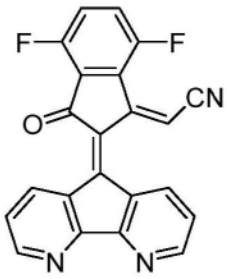
分子式 12



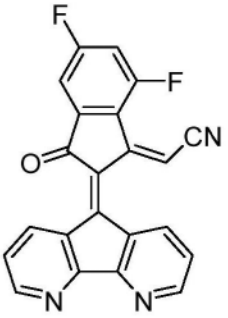
分子式 13



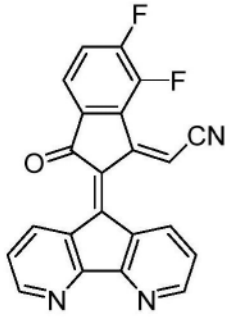
分子式 14



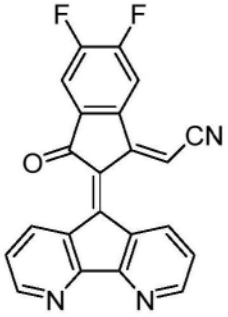
分子式 15



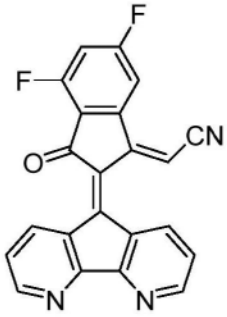
分子式 16



分子式 17



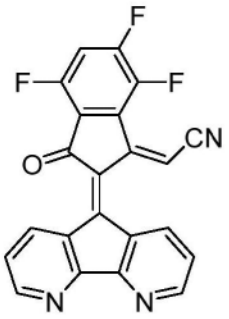
分子式 18



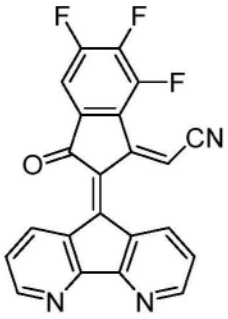
分子式 19



分子式 20



分子式 21



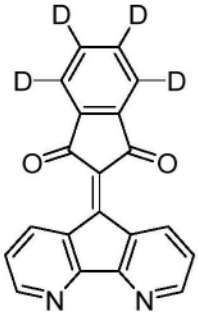
分子式 22



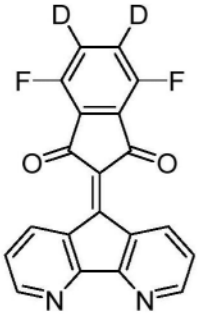
分子式 23



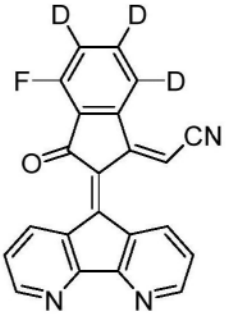
分子式 24



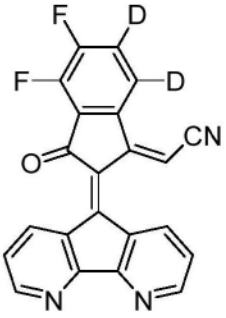
分子式 25



分子式 26



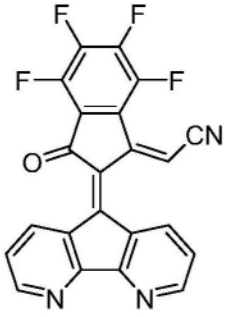
分子式 27



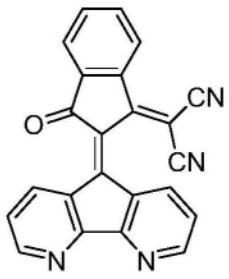
分子式 28



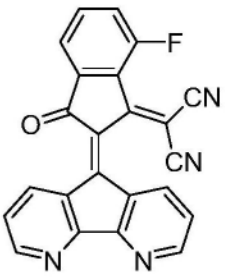
分子式 29



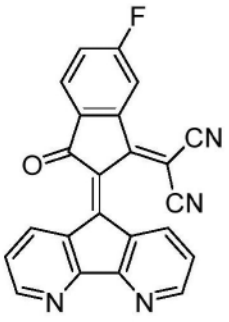
分子式 30



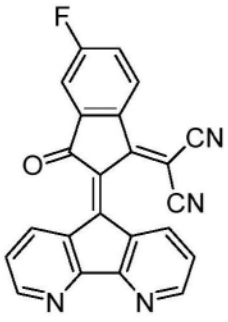
分子式 31



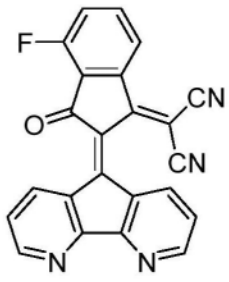
分子式 32



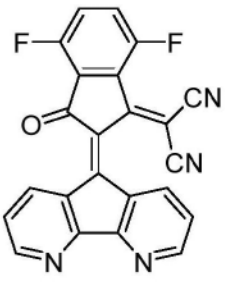
分子式 33



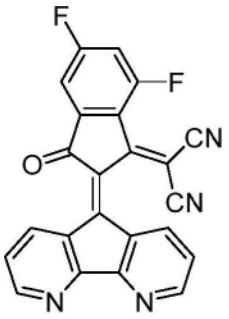
分子式 34



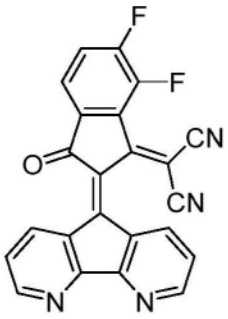
分子式 35



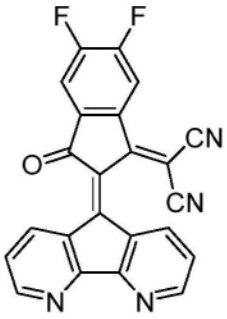
分子式 36



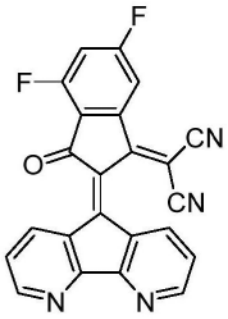
分子式 37



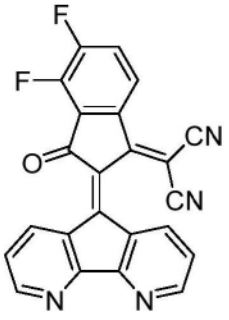
分子式 38



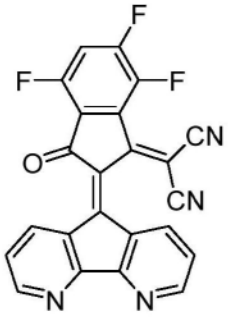
分子式 39



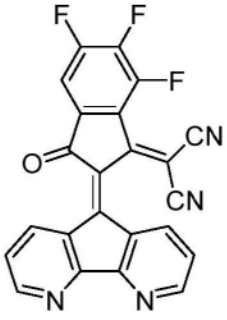
分子式 40



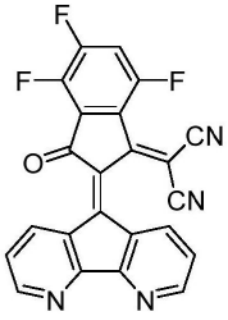
分子式 41



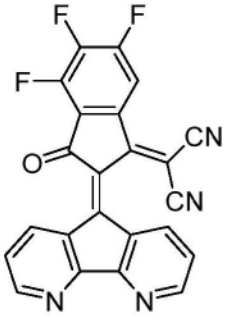
分子式 42



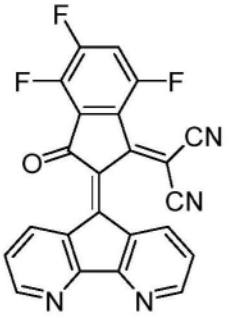
分子式 43



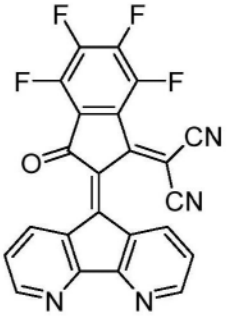
分子式 44



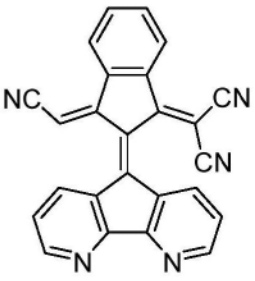
分子式 45



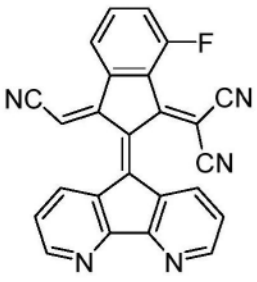
分子式 46



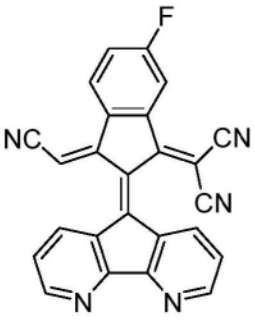
分子式 47



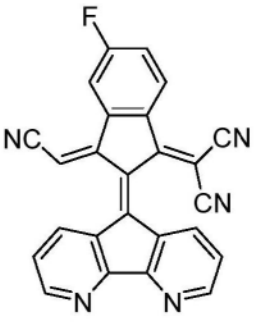
分子式 48



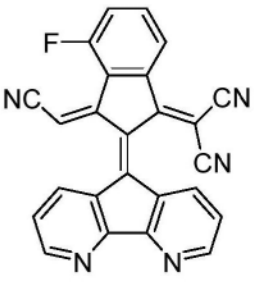
分子式 49



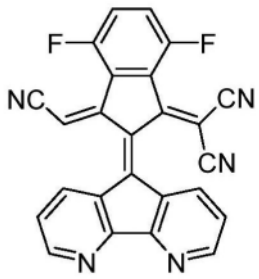
分子式 50

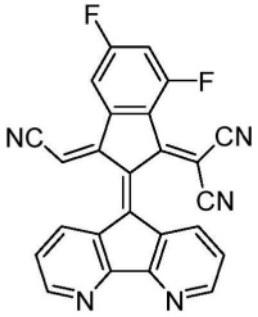


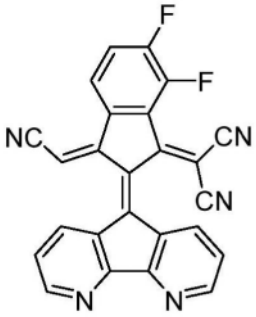
分子式 51

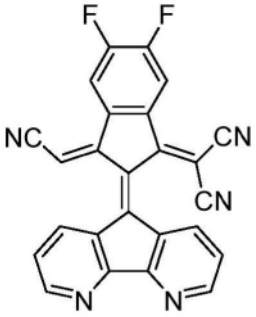


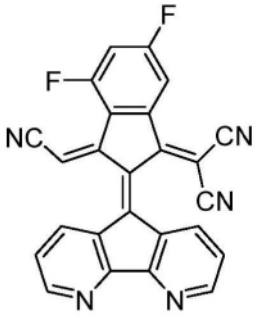
分子式 52

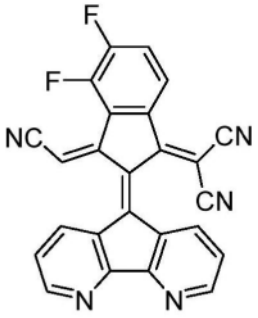

分子式 53

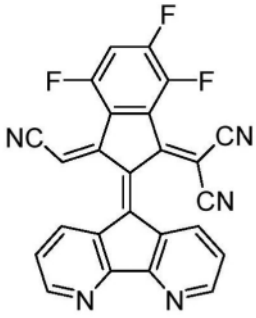

分子式 54

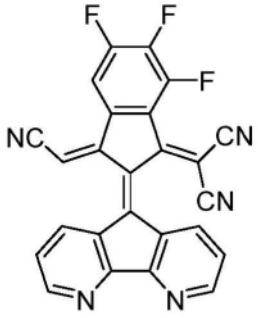

分子式 55

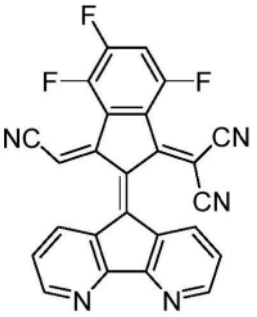

分子式 56

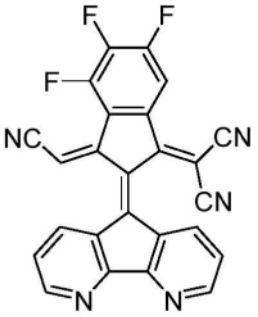

分子式 57

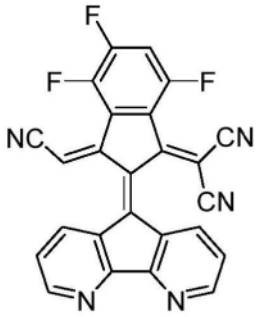

分子式 58

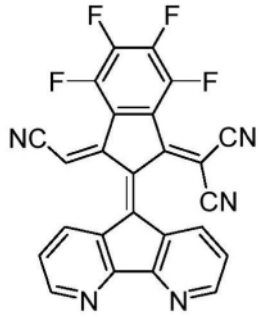

分子式 59

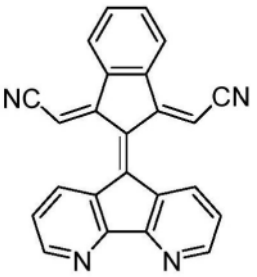

分子式 60

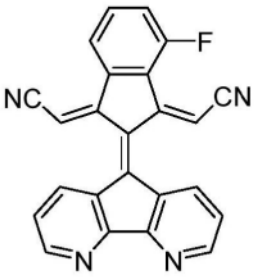

分子式 61

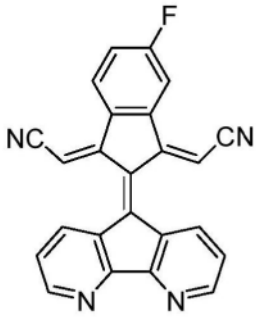

分子式 62

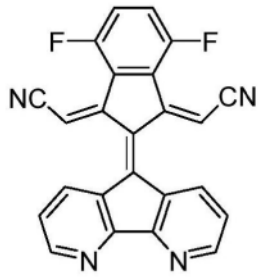

分子式 63

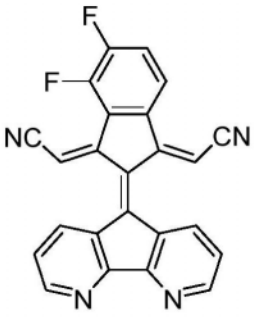

分子式 64


分子式 65

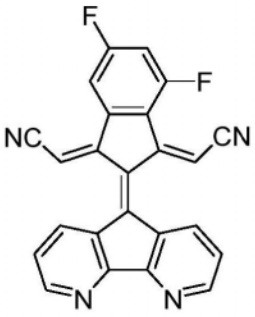

分子式 66


分子式 67

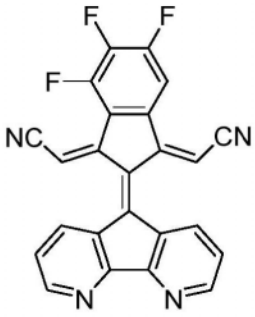

分子式 68



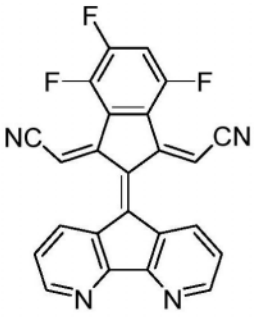
分子式 69



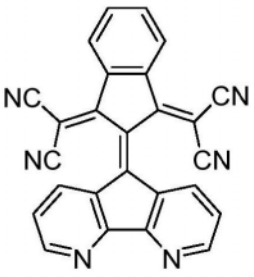
分子式 70



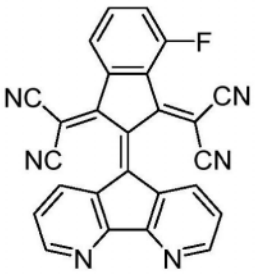
分子式 71



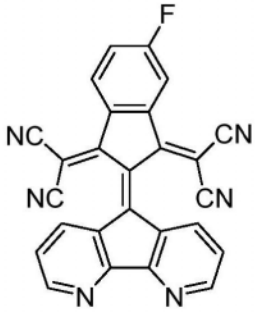
分子式 72



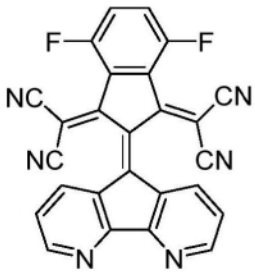
分子式 73



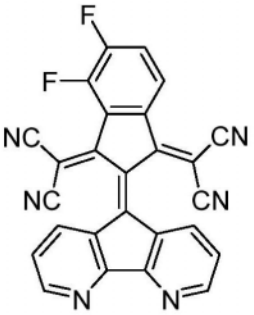
分子式 74



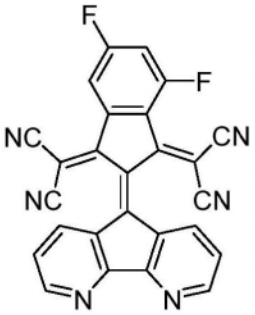
分子式 75



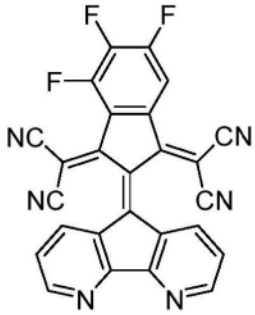
分子式 76



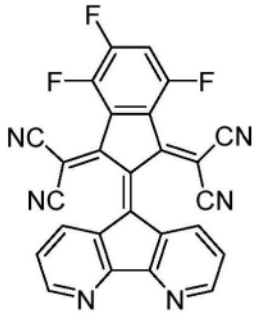
分子式 77



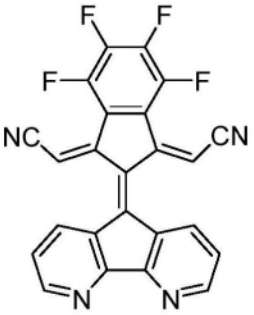
分子式 78



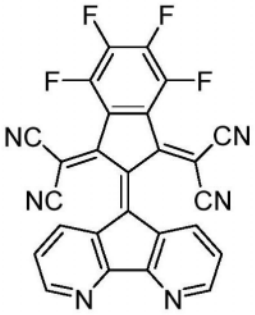
分子式 79



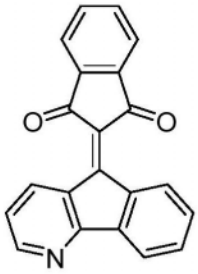
分子式 80



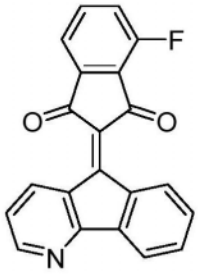
分子式 81



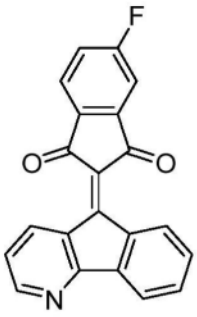
分子式 82



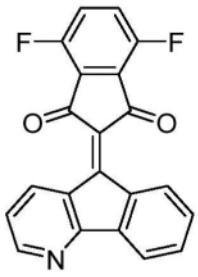
分子式 83



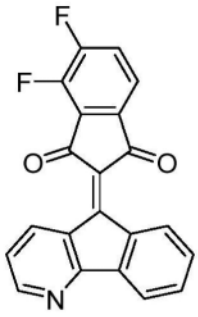
分子式 84



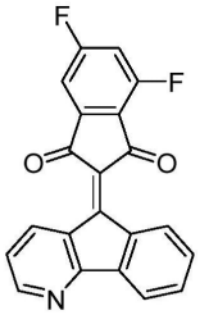
分子式 85



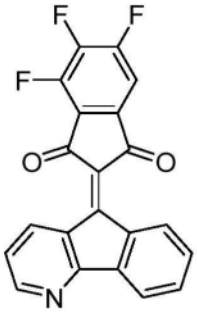
分子式 86



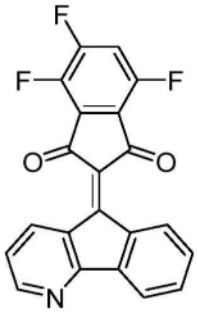
分子式 87



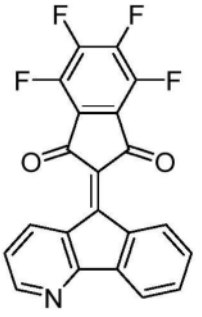
分子式 88



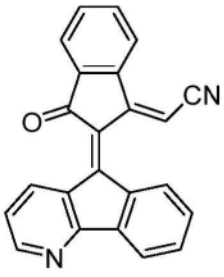
分子式 89



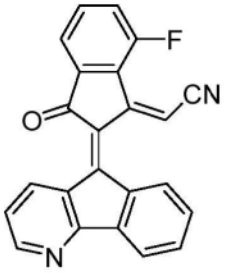
分子式 90



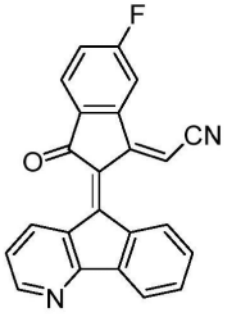
分子式 91



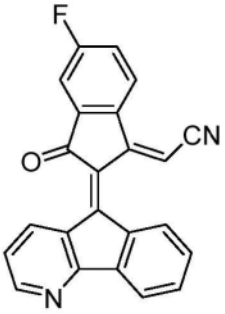
分子式 92



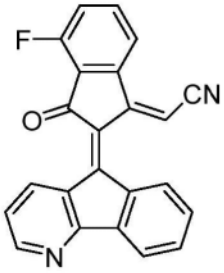
分子式 93



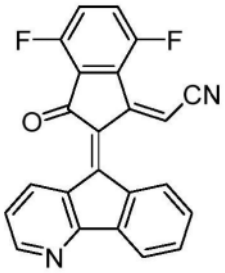
分子式 94



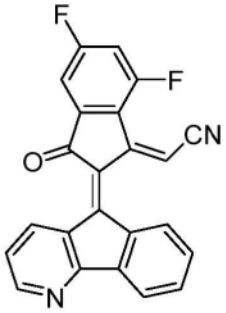
分子式 95



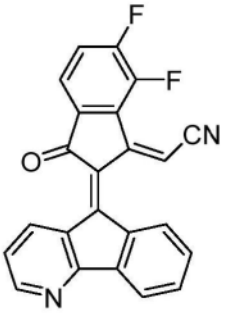
分子式 96



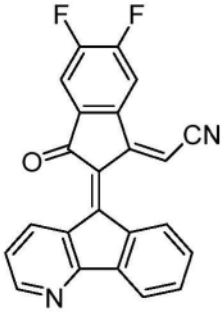
分子式 97



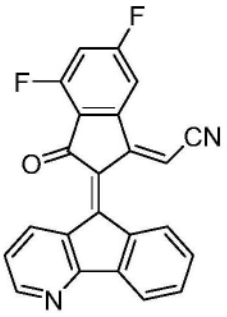
分子式 98



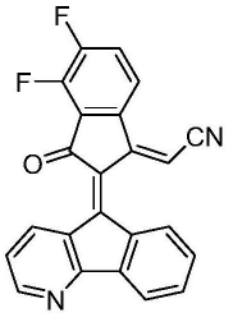
分子式 99



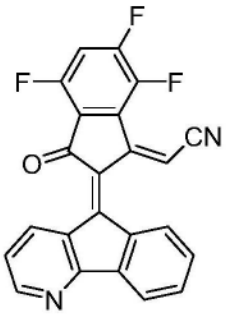
分子式 100



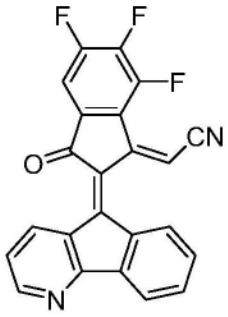
分子式 101



分子式 102



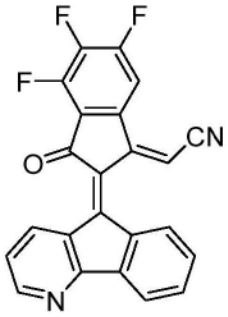
分子式 103



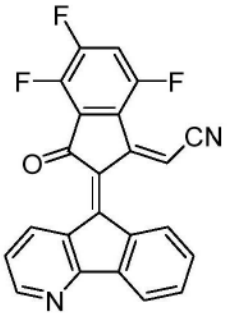
分子式 104



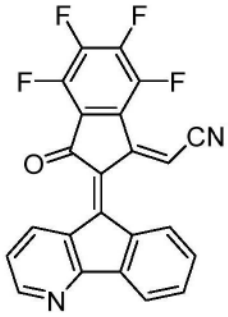
分子式 105



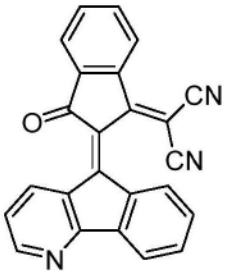
分子式 106



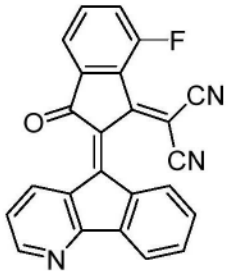
分子式 107



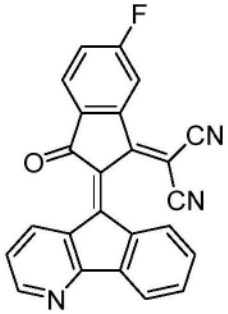
分子式 108



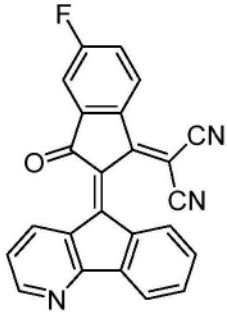
分子式 109



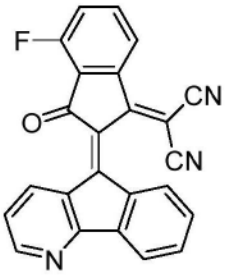
分子式 110



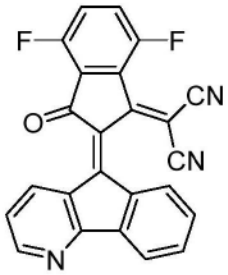
分子式 111



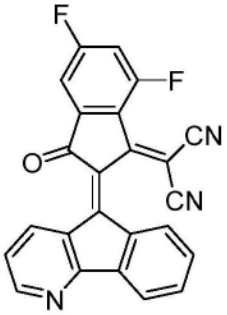
分子式 112



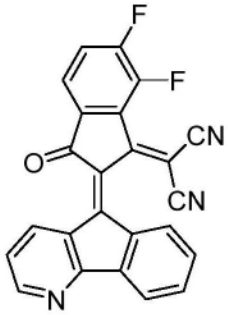
分子式 113



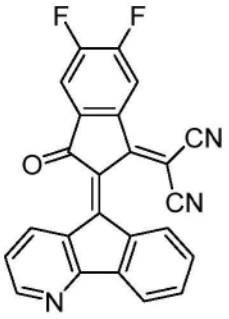
分子式 114



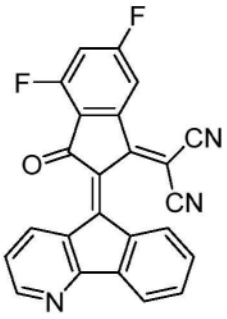
分子式 115



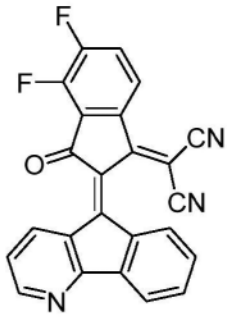
分子式 116



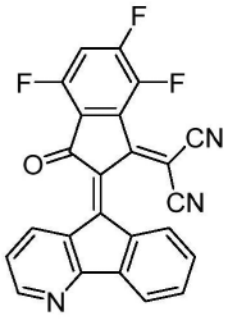
分子式 117



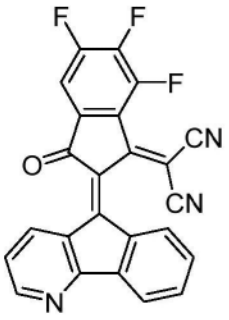
分子式 118



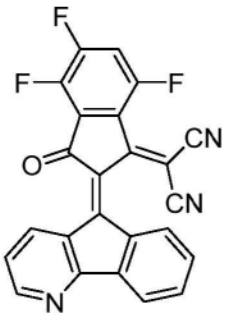
分子式 119



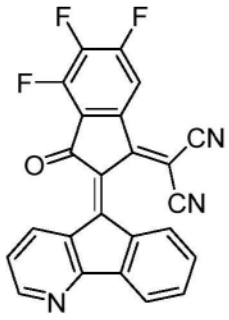
分子式 120



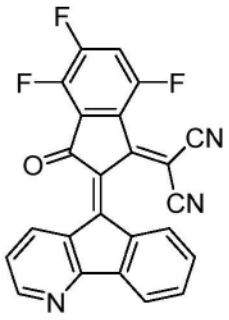
分子式 121



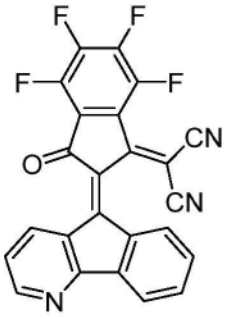
分子式 122



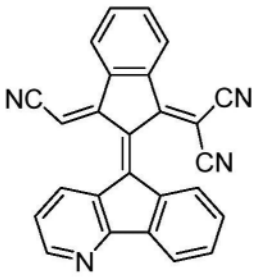
分子式 123



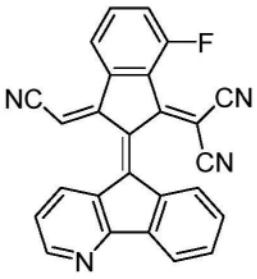
分子式 124



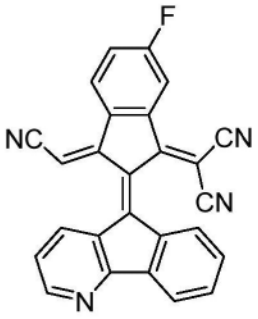
分子式 125



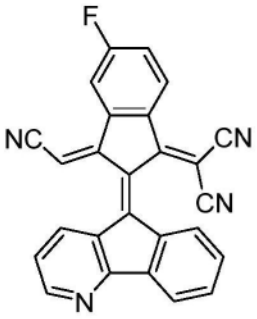
分子式 126



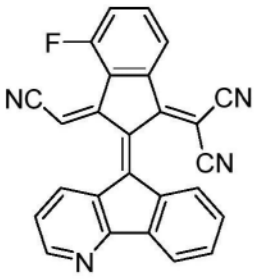
分子式 127



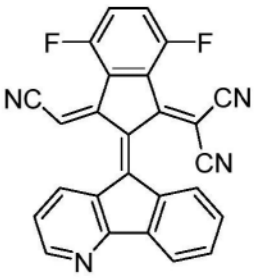
分子式 128



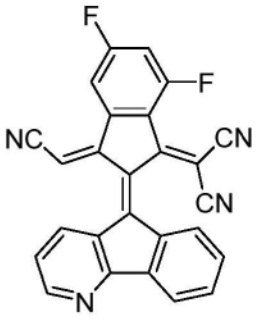
分子式 129



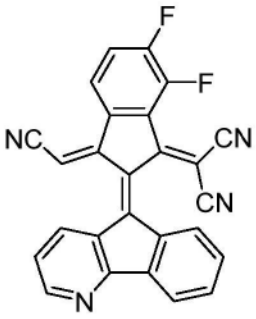
分子式 130



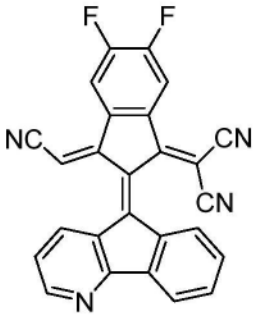
分子式 131



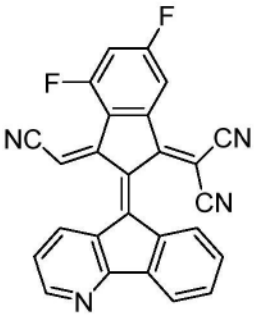
分子式 132



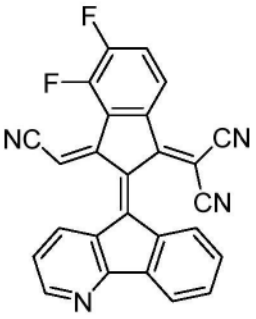
分子式 133



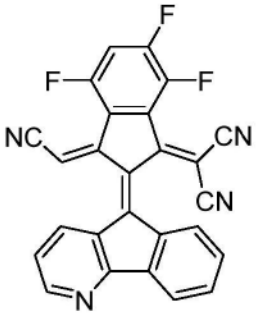
分子式 134



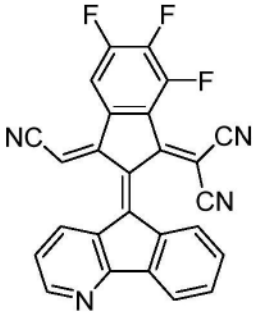
分子式 135



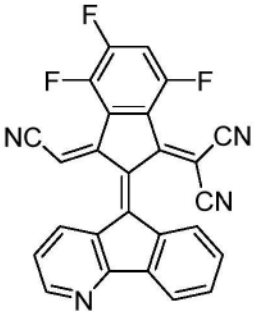
分子式 136



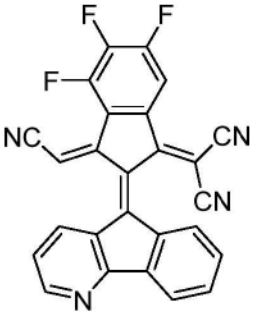
分子式 137



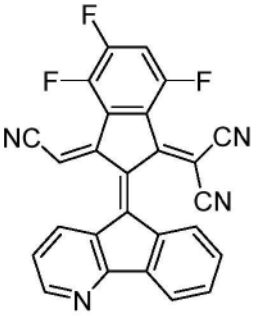
分子式 138



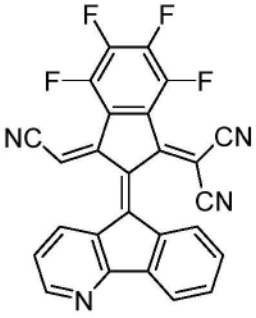
分子式 139



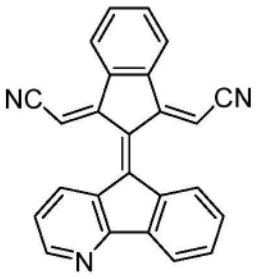
分子式 140



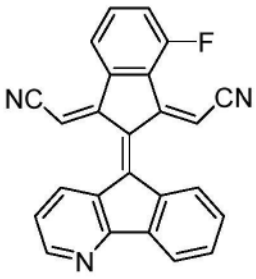
分子式 141



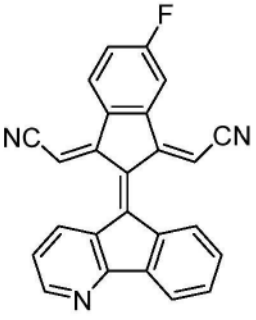
分子式 142



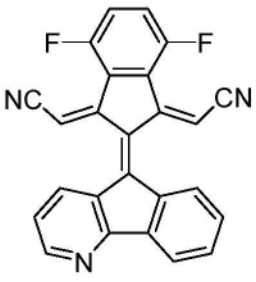
分子式 143



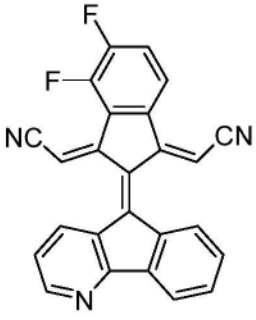
分子式 144



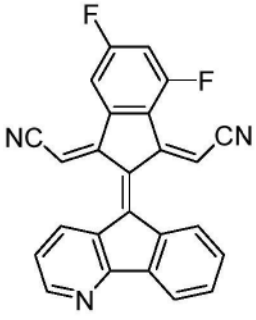
分子式 145



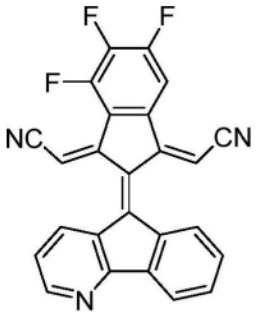
分子式 146



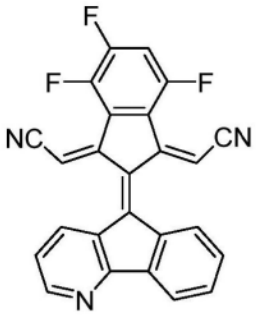
分子式 147



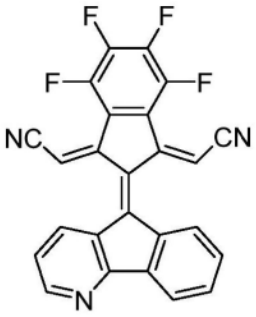
分子式 148



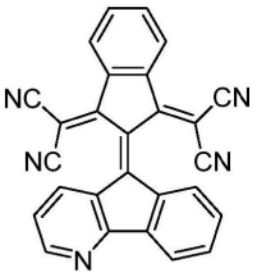
分子式 149



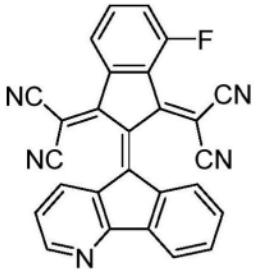
分子式 150



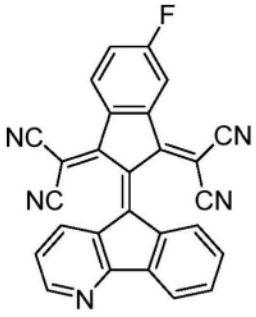
分子式 151



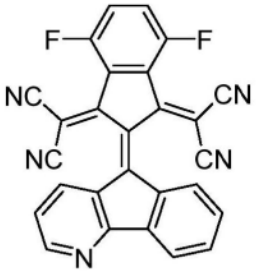
分子式 152



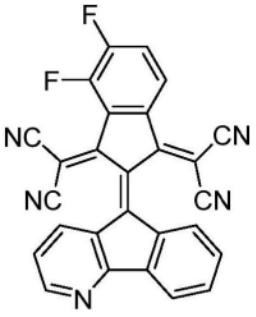
分子式 153



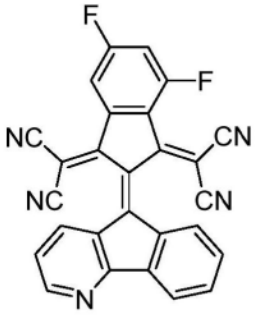
分子式 154



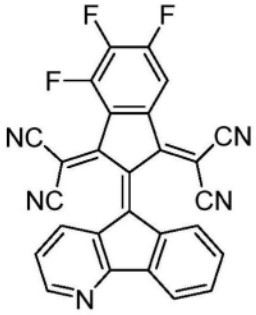
分子式 155



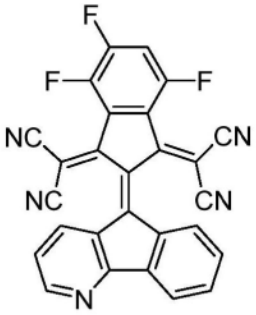
分子式 156



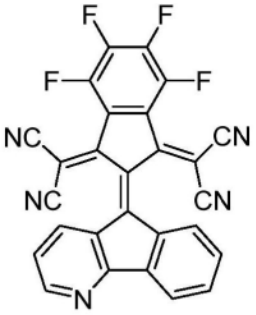
分子式 157



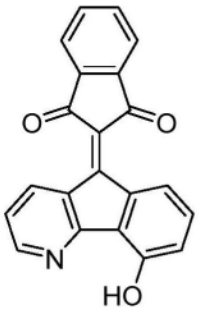
分子式 158



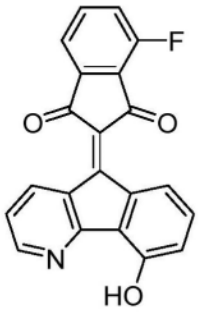
分子式 159



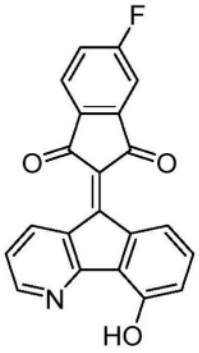
分子式 160



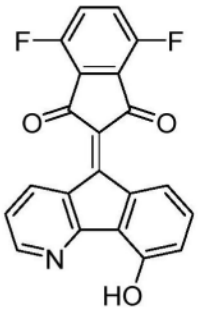
分子式 161



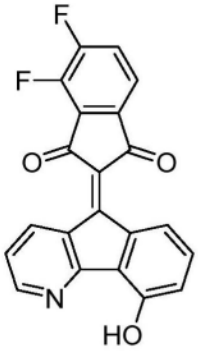
分子式 162



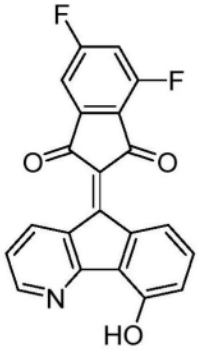
分子式 163



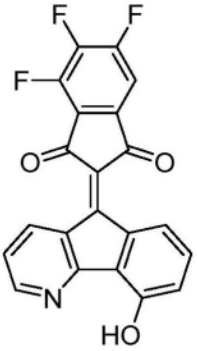
分子式 164



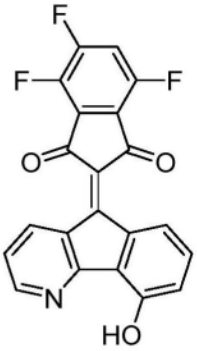
分子式 165



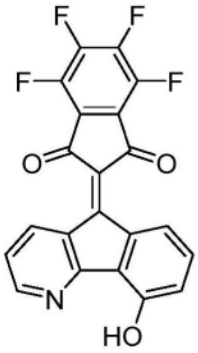
分子式 166



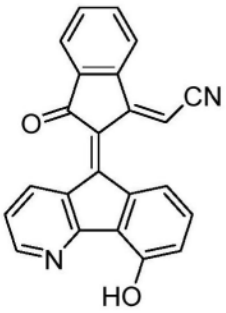
分子式 167



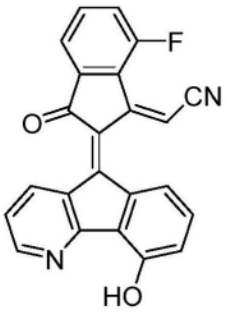
分子式 168



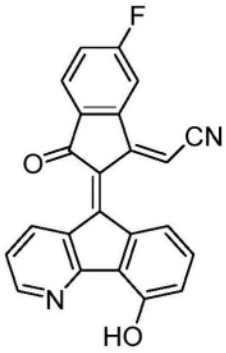
分子式 169



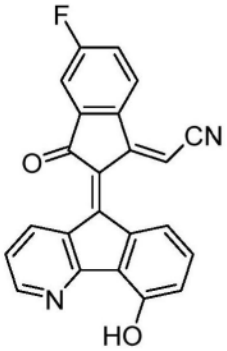
分子式 170



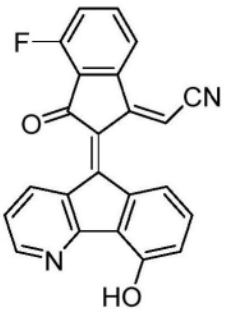
分子式 171



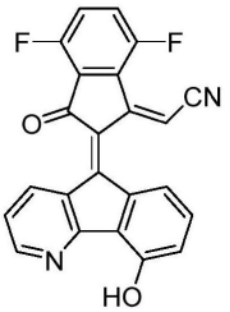
分子式 172



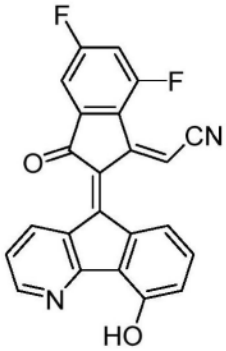
分子式 173



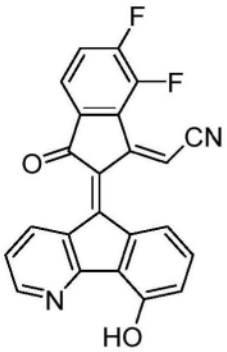
分子式 174



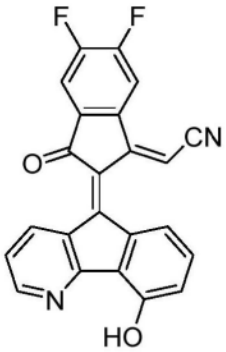
分子式 175



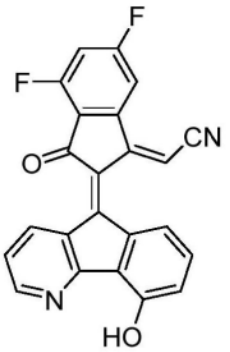
分子式 176



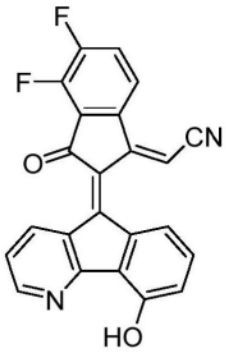
分子式 177



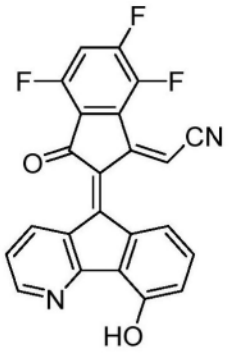
分子式 178



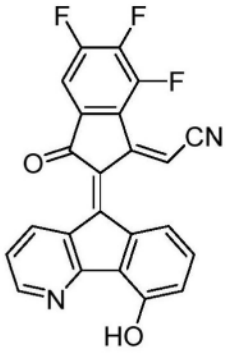
分子式 179



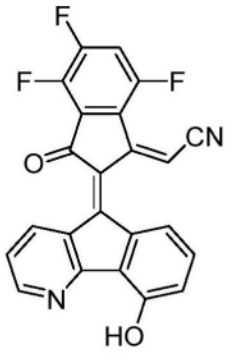
分子式 180



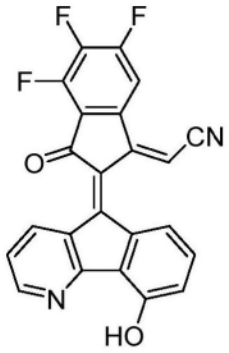
分子式 181



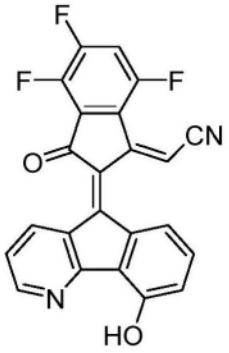
分子式 182



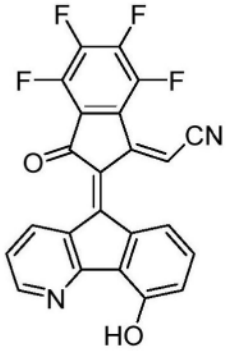
分子式 183



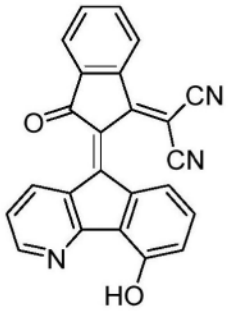
分子式 184



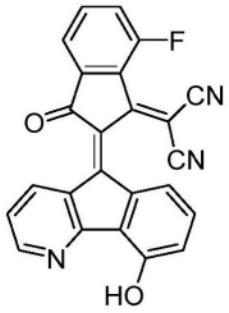
分子式 185



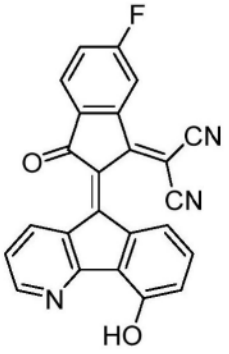
分子式 186



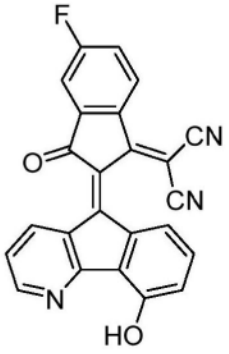
分子式 187



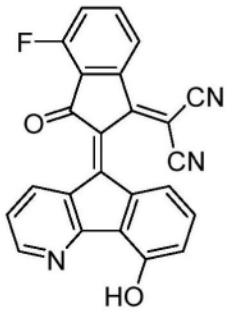
分子式 188



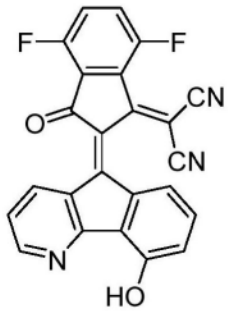
分子式 189



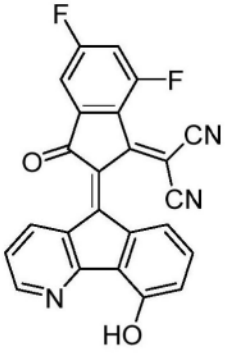
分子式 190



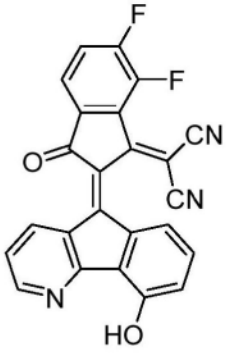
分子式 191



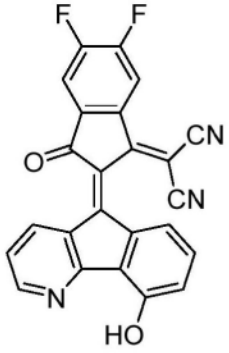
分子式 192



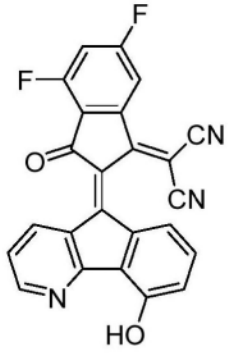
分子式 193



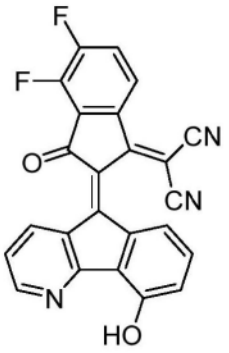
分子式 194



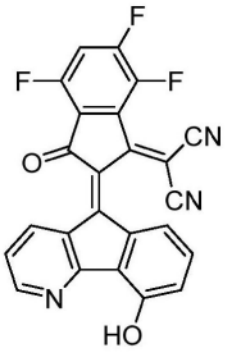
分子式 195



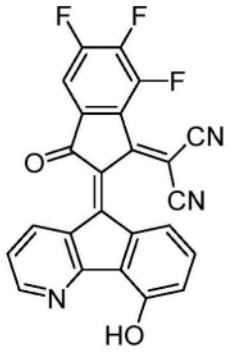
分子式 196



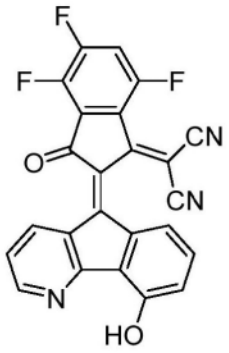
分子式 197



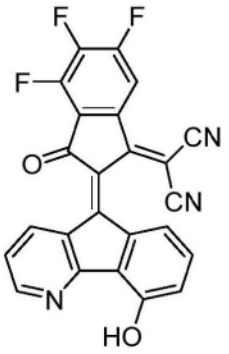
分子式 198



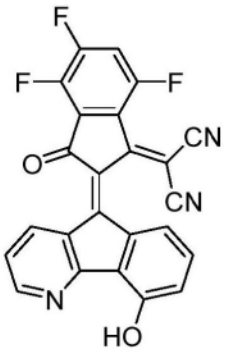
分子式 199



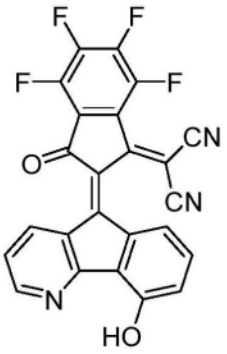
分子式 200



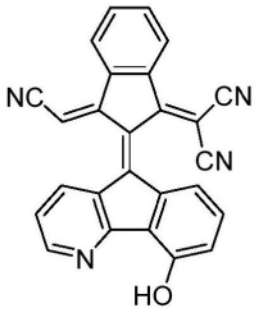
分子式 201



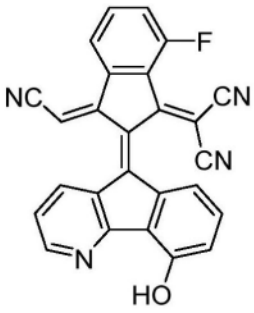
分子式 202



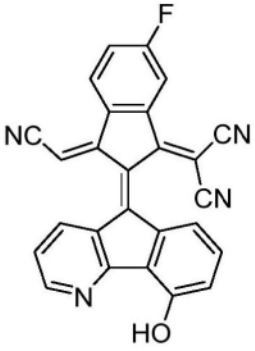
分子式 203



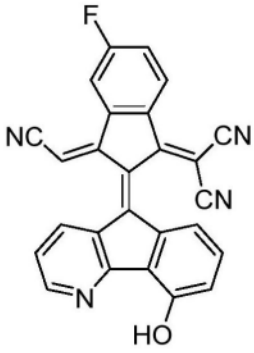
分子式 204



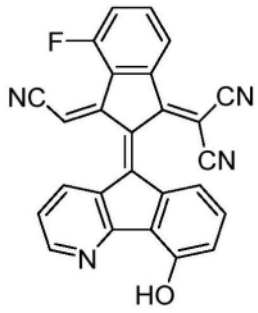
分子式 205



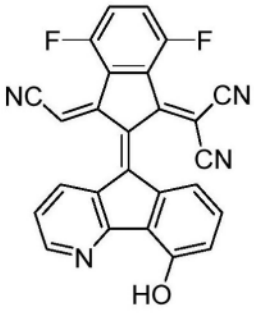
分子式 206



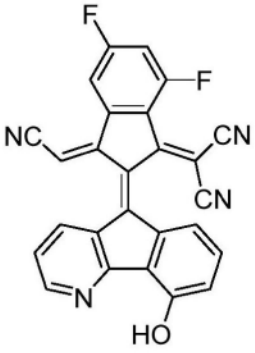
分子式 207



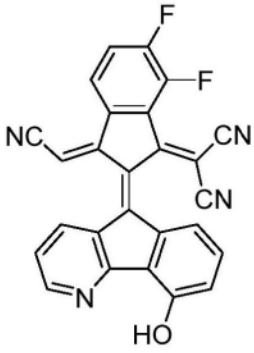
分子式 208



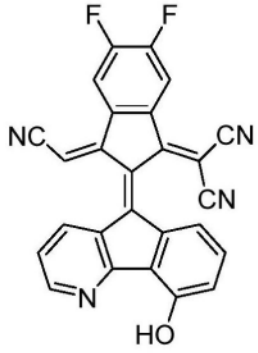
分子式 209



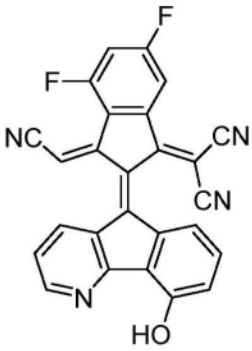
分子式 210



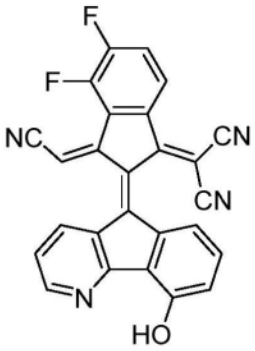
分子式 211



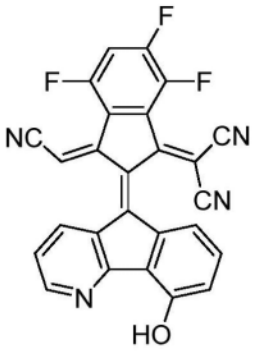
分子式 212



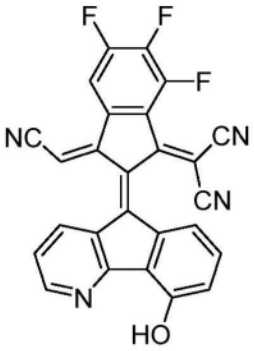
分子式 213



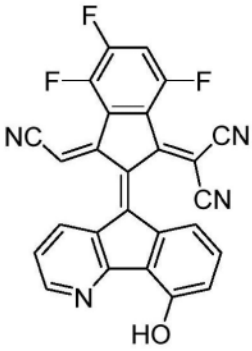
分子式 214



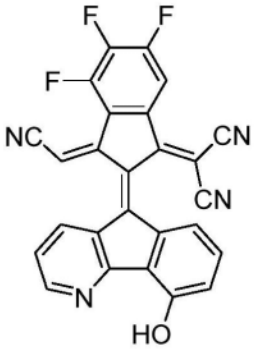
分子式 215



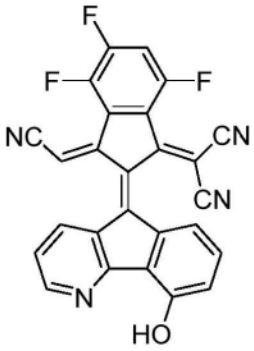
分子式 216



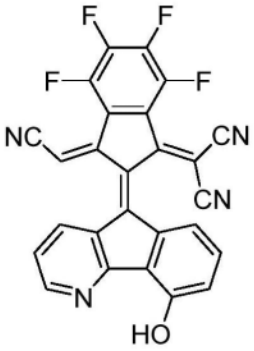
分子式 217



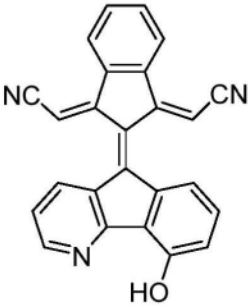
分子式 218



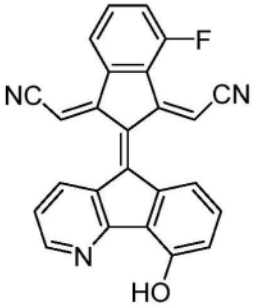
分子式 219



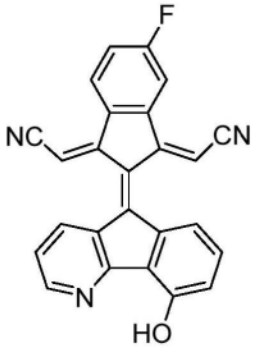
分子式 220



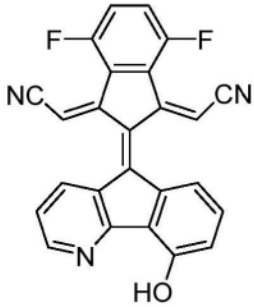
分子式 221



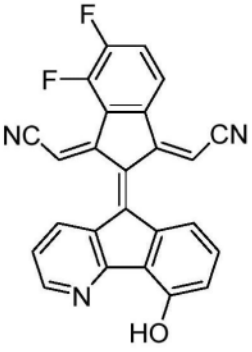
分子式 222



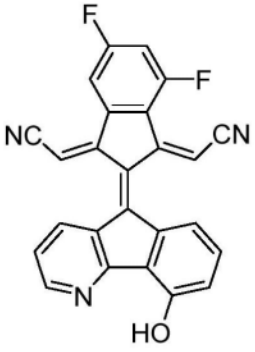
分子式 223



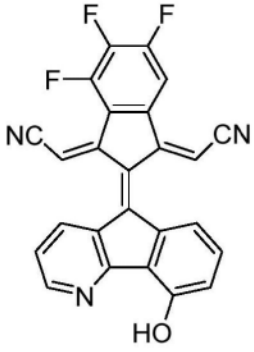
分子式 224



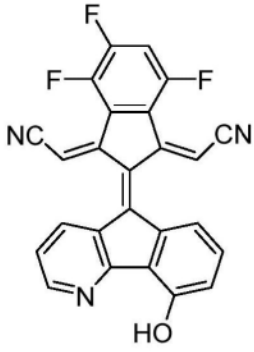
分子式 225



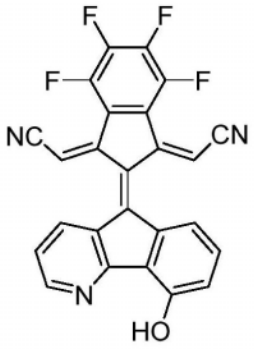
分子式 226



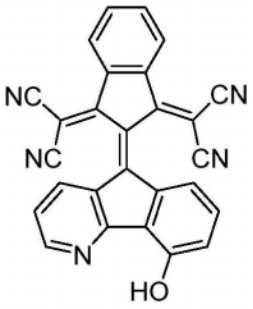
分子式 227



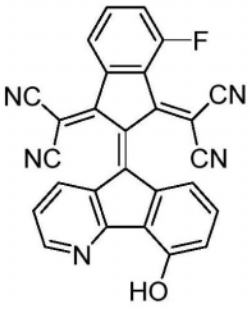
分子式 228



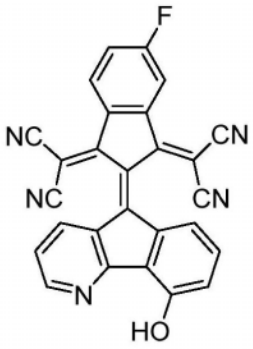
分子式 229



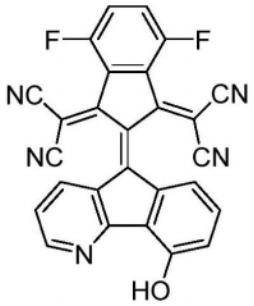
分子式 230



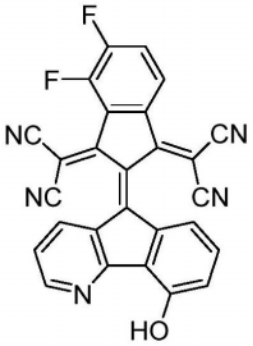
分子式 231



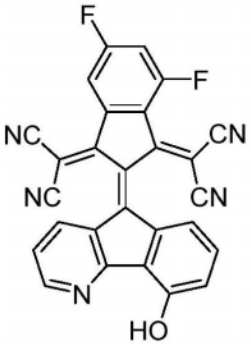
分子式 232



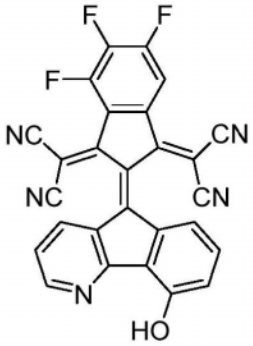
分子式 233



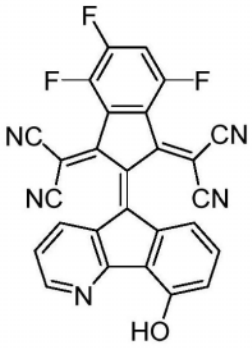
分子式 234



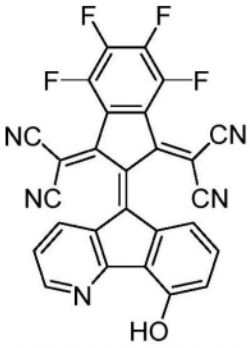
分子式 235



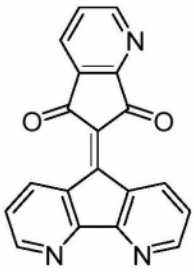
分子式 236



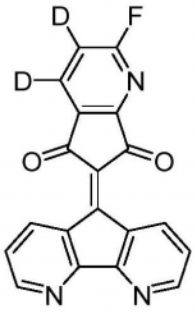
分子式 237



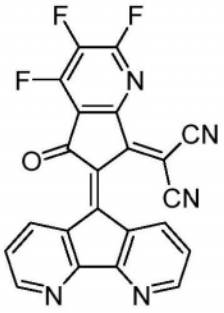
分子式 238



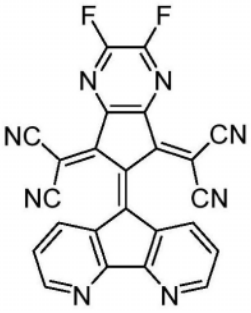
分子式 239



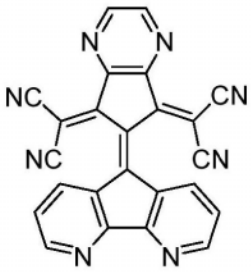
分子式 240



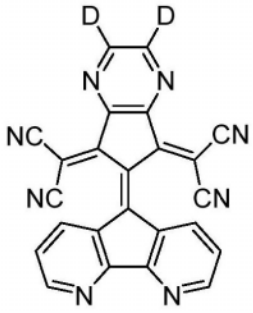
分子式 241



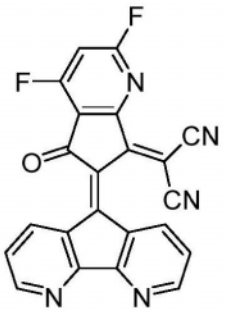
分子式 242



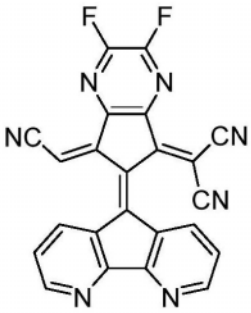
分子式 243



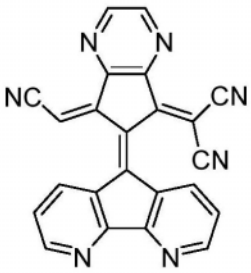
分子式 244



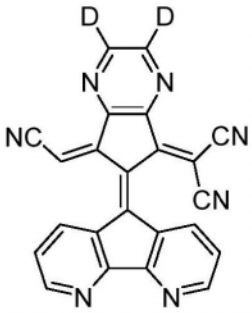
分子式 245



分子式 246



分子式 247



分子式 248

5.一种有机发光器件,其特征在于,包含阴极、阳极和各个有机层;其中,电子注入层使用权利要求1-4中任意一项所述的有机空穴注入材料。

6.一种钙钛矿太阳能电池,其特征在于,包含阴极、阳极和各个有机层;其中,空穴注入层使用权利要求1-4中任意一项所述的有机空穴注入材料。

一种有机空穴注入材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电领域,特别是一种空穴注入材料和有机发光二极管及钙钛矿太阳能电池。

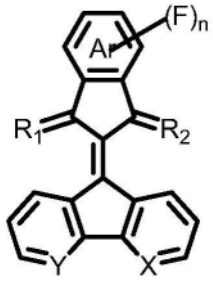
背景技术

[0002] 有机发光二极管(Organic Light-emitting Diodes,OLEDs)作为新一代显示技术,以其具有自发光,柔性,对比度高,省电等诸多优势,逐渐成为当下显示技术中的重要组成部分,并且受到了学术界和工业界的广泛关注。在OLEDs器件中,空穴注入层作为连接阳极与有机功能层之间的关键材料。它能降低空穴从阳极注入的势垒,使空穴能从阳极有效地注入到OLED器件中。因此,在选择空穴注入层材料的时候,需要考虑材料能级和阳极材料的匹配。注入层的作用是使得阳极的功函数与空穴传输层材料的HOMO有良好的匹配,使得空穴能顺利的从电极流至传输层中,实际上透过OLED结构设计的方式,使得发光材料的最高占有轨道能阶靠近阳极的工作函数,降低空穴的注入能障。在阳极与空穴传输层之间,通常还会加入一层空穴注入层,主要是由于阳极与空穴传输层之间的能障很大,这会造成元件的驱动电压升高,间接使得组件的寿命缩短,所以加入一层HOMO能阶介于阳极与空穴传输层之间的材料来增进空穴注入与空穴传输层之间的效率。开发合适的空穴注入材料对于OLEDs器件性能的提升具有重要作用。

发明内容

[0003] 针对现有空穴注入材料以上诸多不足,本发明提供一种由氮杂芴烯类衍生物与缺电子基团相连组成的空穴注入材料及其应用。

[0004] 本发明的技术方案通过如下方式实现:提供一种有机空穴注入材料,化学通式如下:

[0005] 

[0006] 其中,R_1、R_2各自独立的选自羰基、乙氰基或者丙二氰基;

[0007] X、Y为C-H、N或者C-OH,彼此相同或者不同;

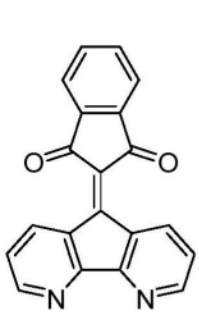
[0008] Ar选自苯环、吡啶环、氟代苯环或吡啶环等;

[0009] n=0,1,2,3或4。

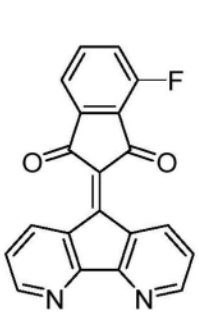
[0010] 优选的,在本发明的一个实施例中,其分子式中的氢原子或者全部为氘原子。

[0011] 优选的,在本发明的一个实施例中,Ar基团的芳香环上的氢可以是部分或者全部被氘代的氘原子。

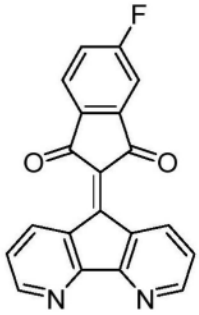
[0012] 优选的,在本发明的一个实施例中,其分子式选自如下中的一种:



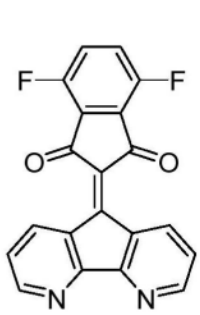
分子式 1



分子式 2

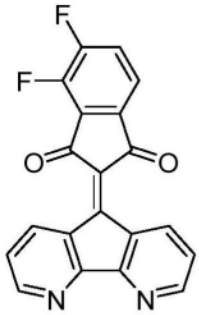


分子式 3

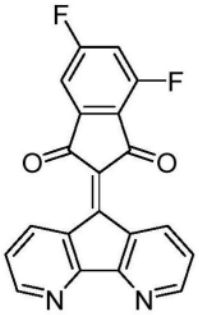


分子式 4

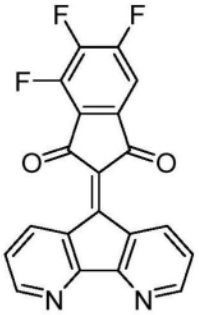
[0013]



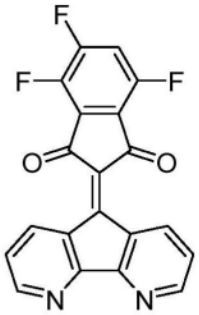
分子式 5



分子式 6

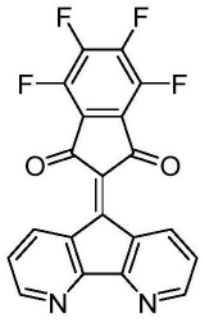


分子式 7

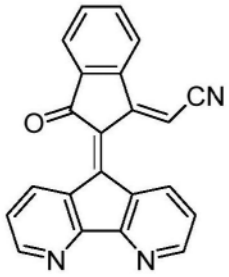


分子式 8

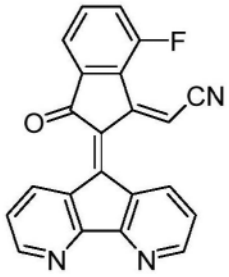
[0014]



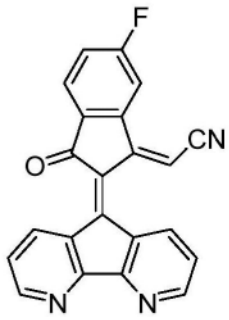
分子式 9



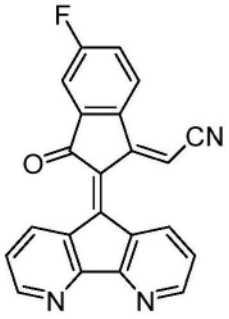
分子式 10



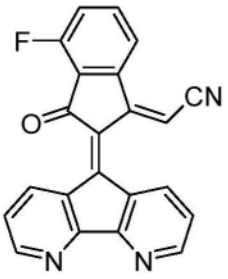
分子式 11



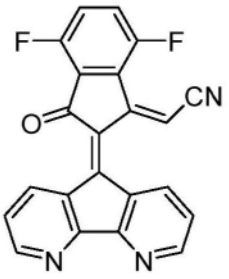
分子式 12



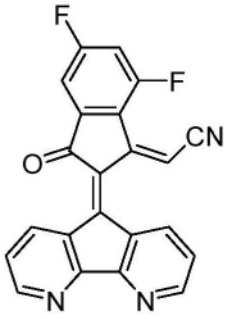
分子式 13



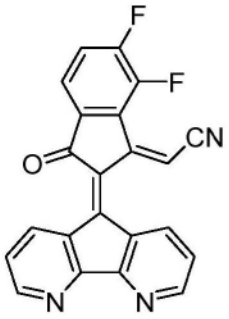
分子式 14



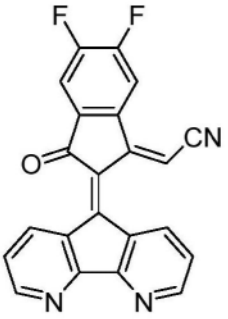
分子式 15



分子式 16



分子式 17



分子式 18



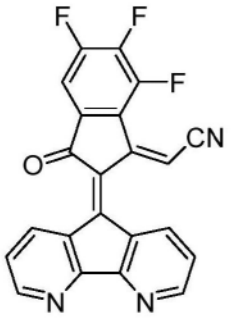
分子式 19



分子式 20



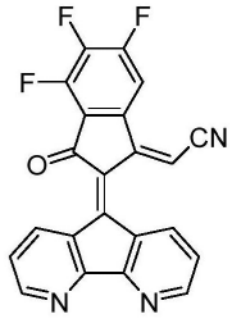
分子式 21



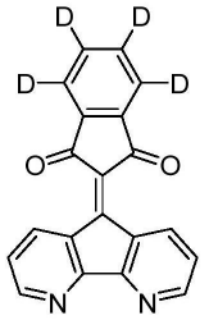
分子式 22



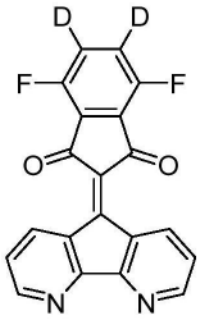
分子式 23



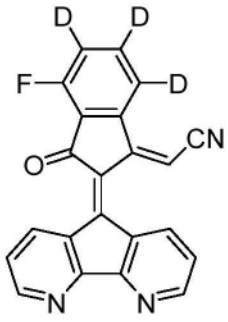
分子式 24



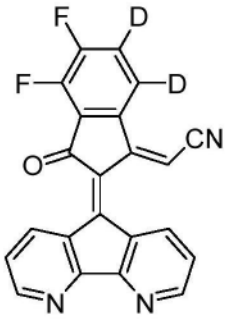
分子式 25



分子式 26



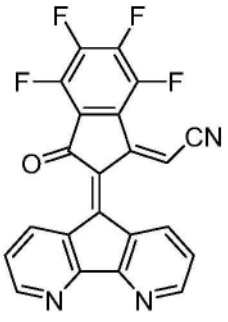
分子式 27



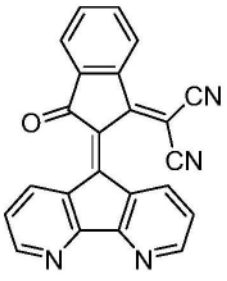
分子式 28



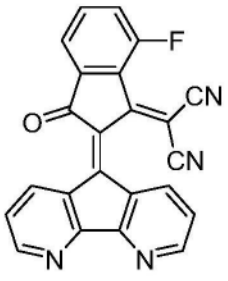
分子式 29



分子式 30

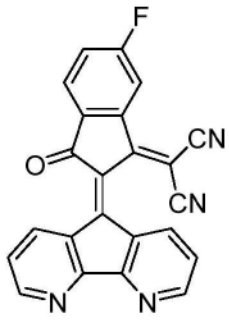


分子式 31

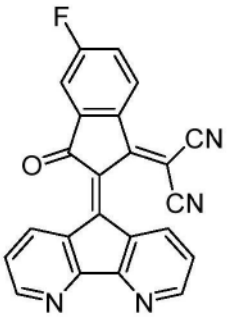


分子式 32

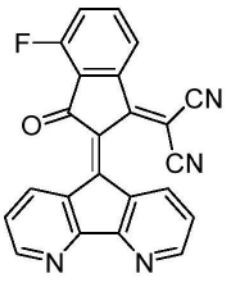
[0015]



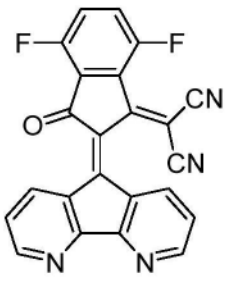
分子式 33



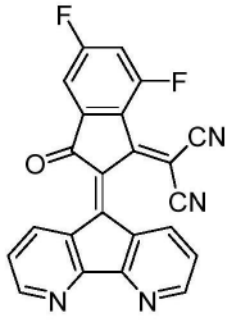
分子式 34



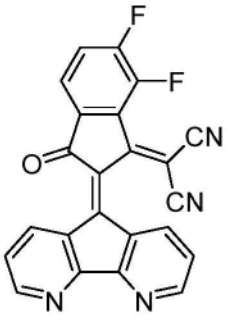
分子式 35



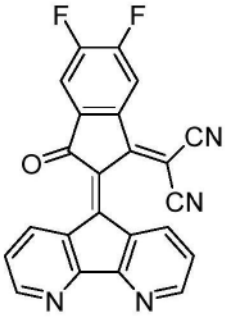
分子式 36



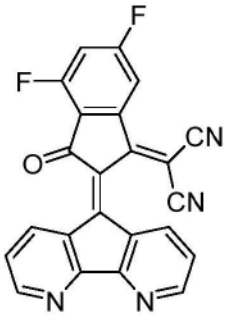
分子式 37



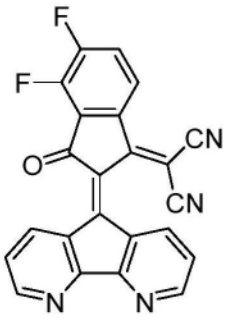
分子式 38

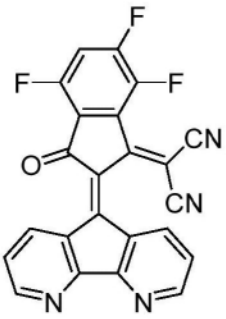


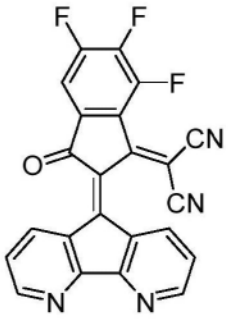
分子式 39

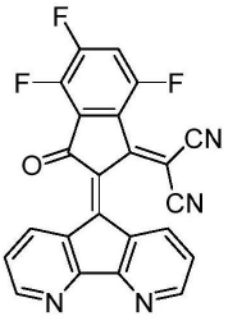


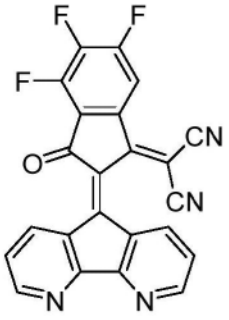
分子式 40

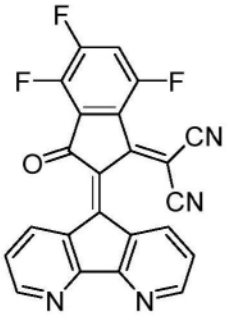

分子式 41


分子式 42

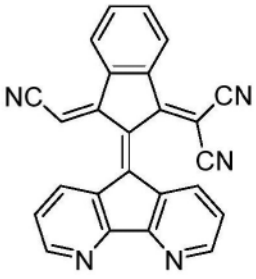

分子式 43


分子式 44

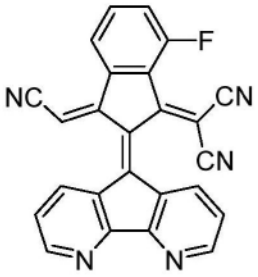

分子式 45

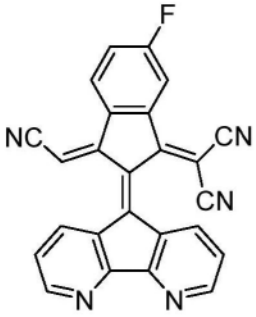

分子式 46

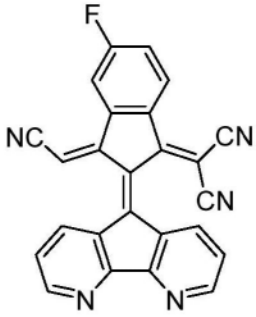

分子式 47

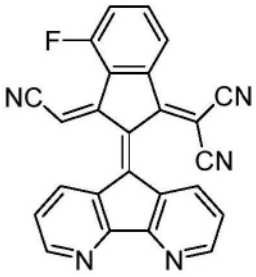

分子式 48

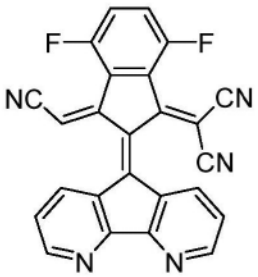
[0016]

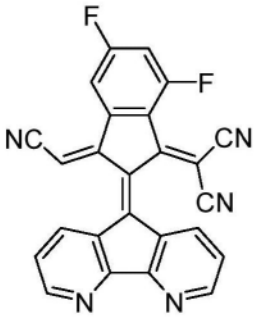

分子式 49

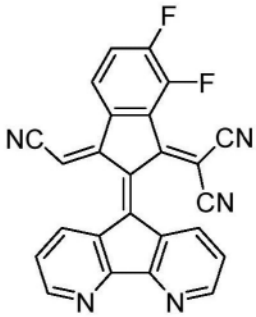

分子式 50

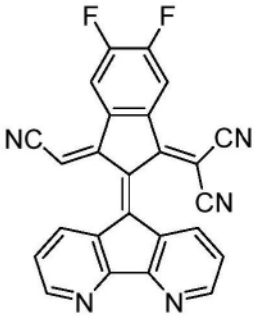

分子式 51

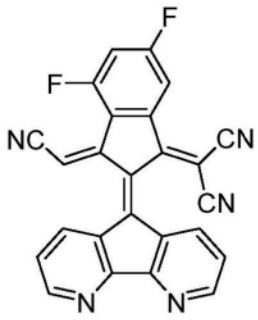

分子式 52

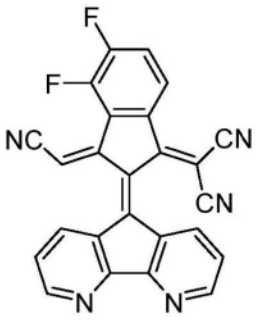

分子式 53

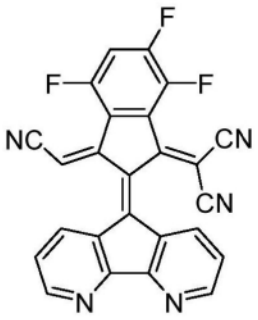

分子式 54

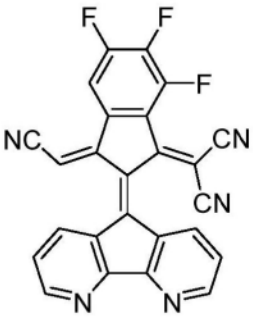

分子式 55

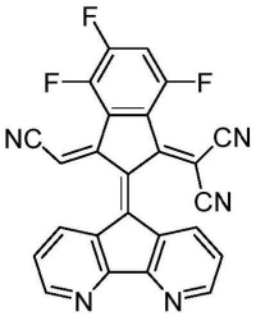

分子式 56

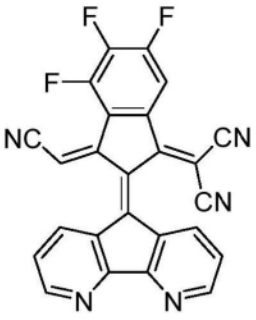

分子式 57

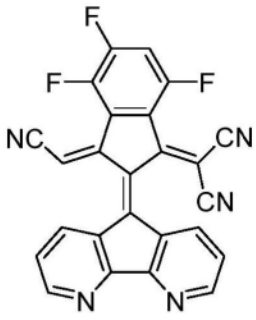

分子式 58

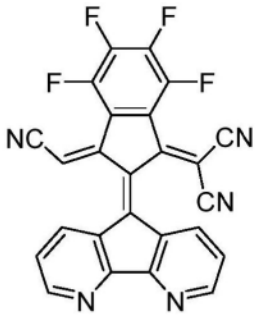

分子式 59


分子式 60

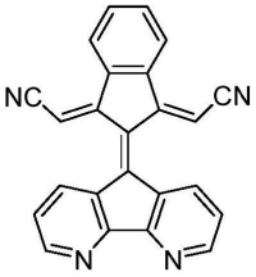

分子式 61

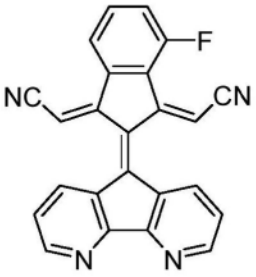

分子式 62

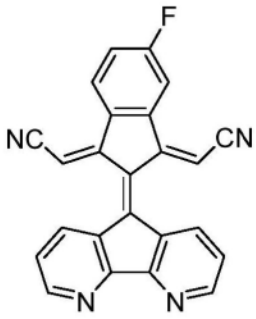

分子式 63

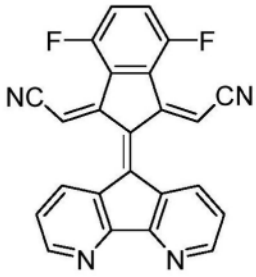

分子式 64

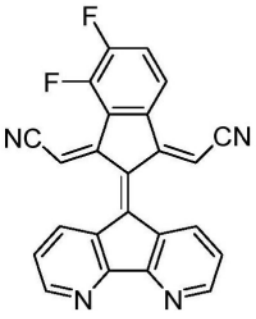
[0017]

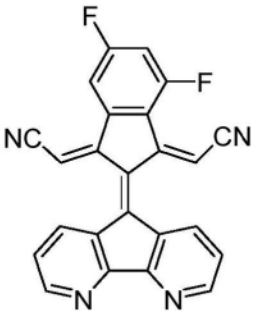

分子式 65

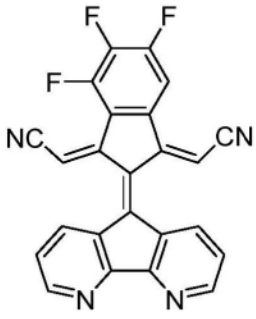

分子式 66

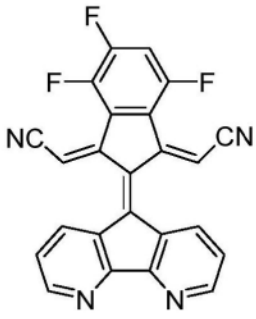

分子式 67

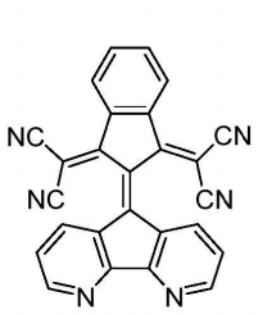

分子式 68

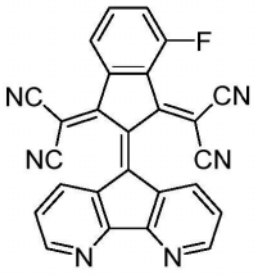

分子式 69

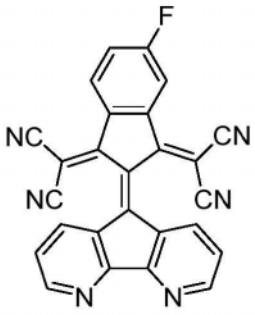

分子式 70

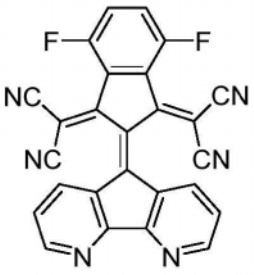

分子式 71

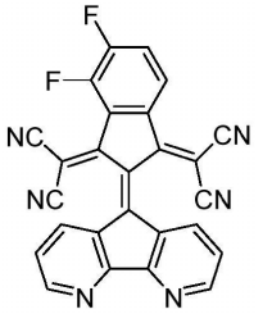

分子式 72

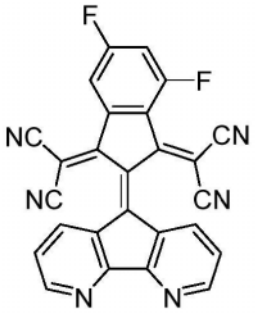

分子式 73

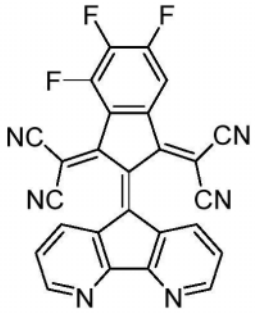

分子式 74

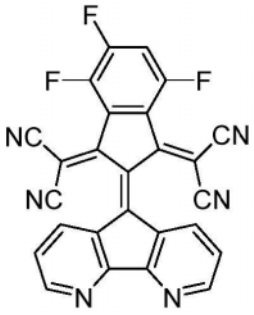

分子式 75


分子式 76

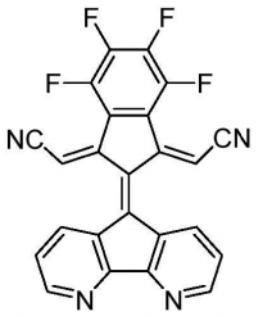

分子式 77

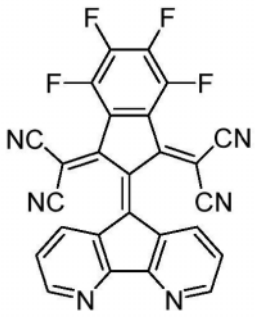

分子式 78

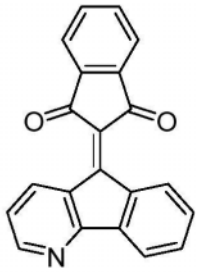

分子式 79

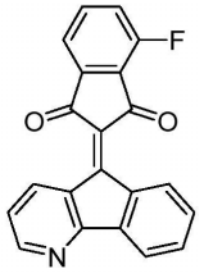

分子式 80

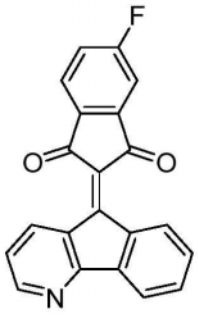
[0018]

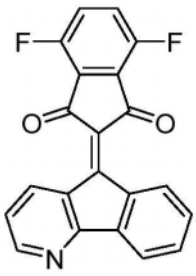

分子式 81

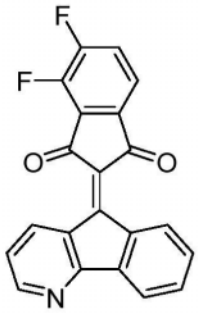

分子式 82

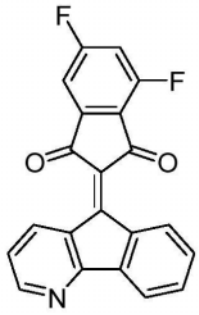

分子式 83

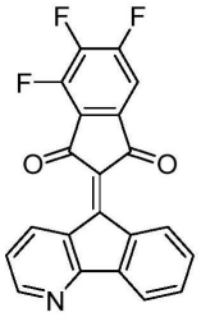

分子式 84

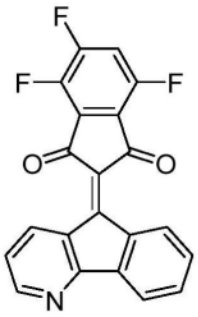

分子式 85

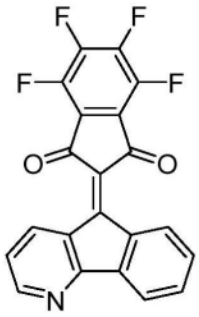

分子式 86

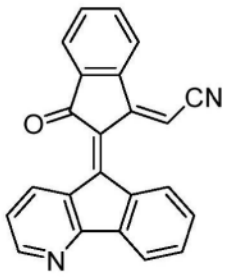

分子式 87

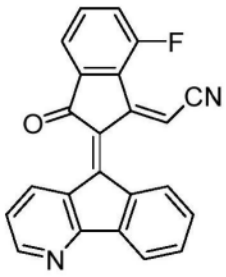

分子式 88

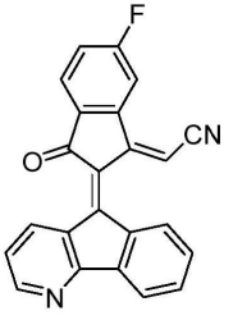

分子式 89

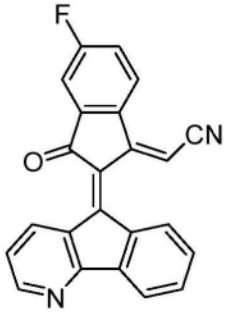

分子式 90

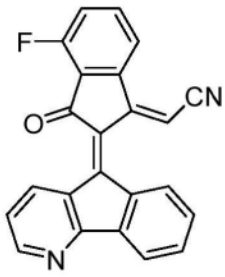

分子式 91


分子式 92

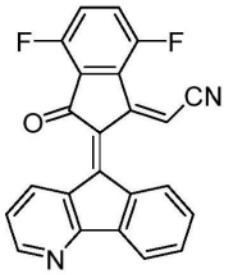

分子式 93

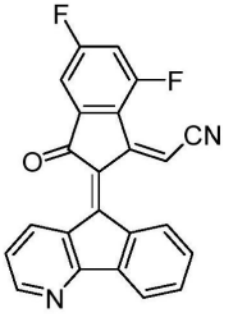

分子式 94

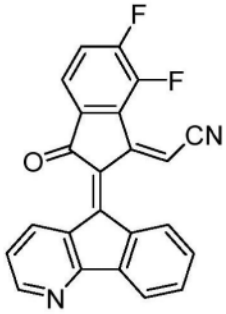

分子式 95

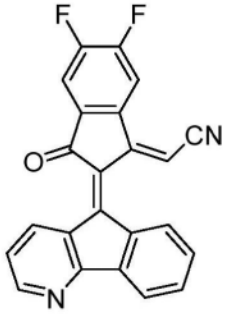

分子式 96

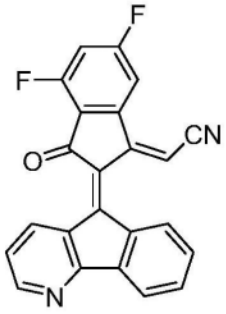
[0019]

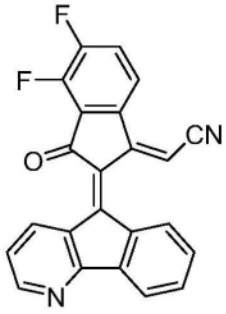

分子式 97


分子式 98

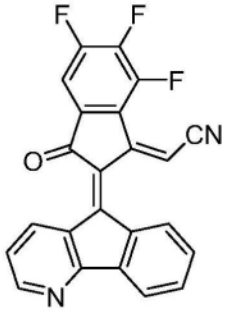

分子式 99


分子式 100


分子式 101

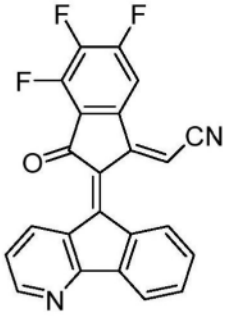

分子式 102


分子式 103


分子式 104



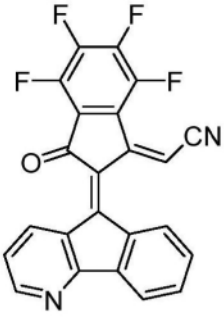
分子式 105



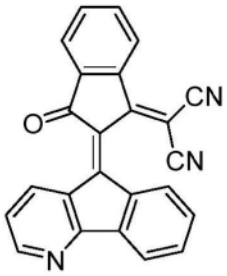
分子式 106



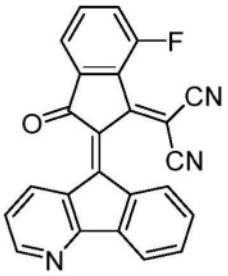
分子式 107



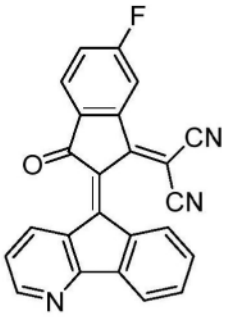
分子式 108



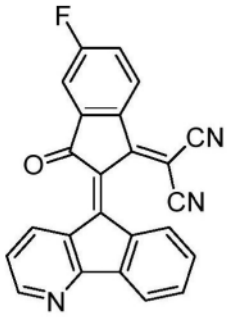
分子式 109



分子式 110

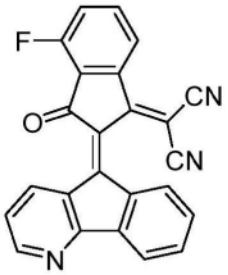


分子式 111

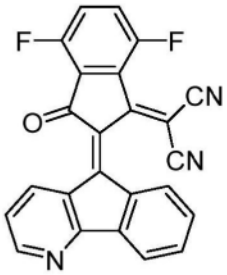


分子式 112

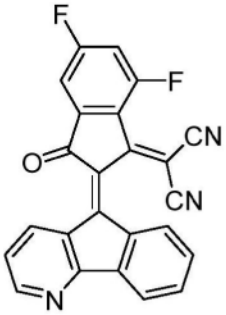
[0020]



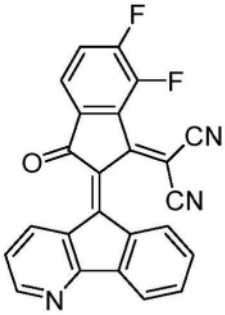
分子式 113



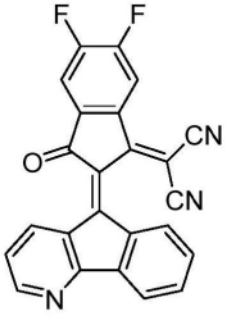
分子式 114



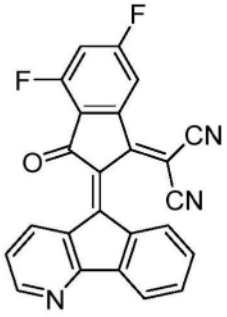
分子式 115



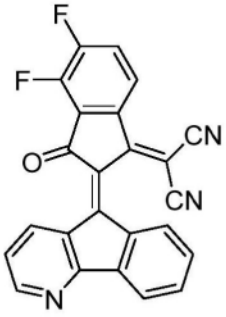
分子式 116



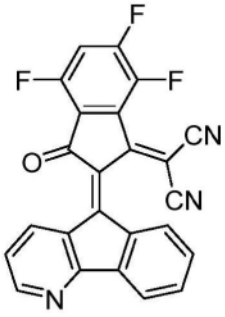
分子式 117



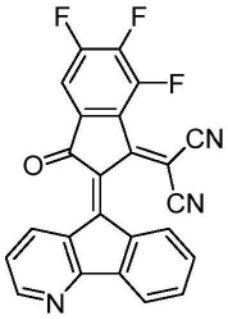
分子式 118



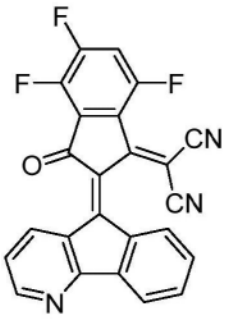
分子式 119



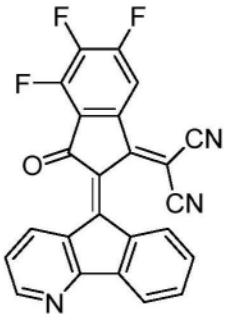
分子式 120



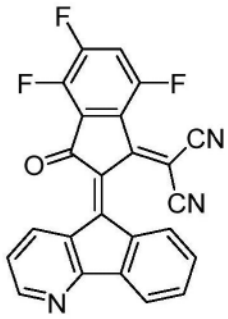
分子式 121



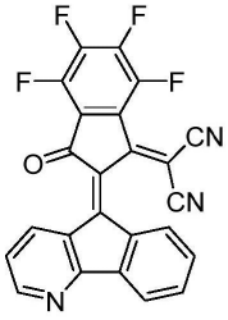
分子式 122



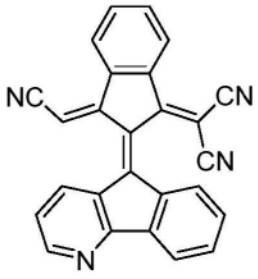
分子式 123



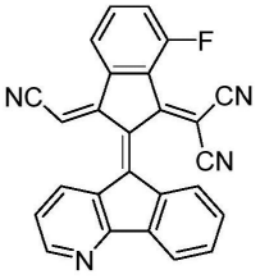
分子式 124



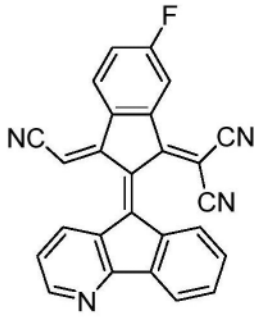
分子式 125



分子式 126

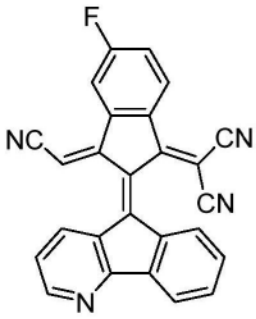


分子式 127

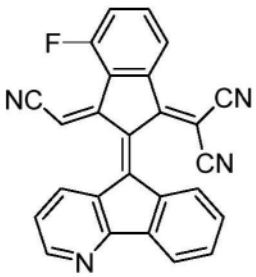


分子式 128

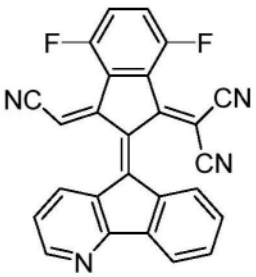
[0021]



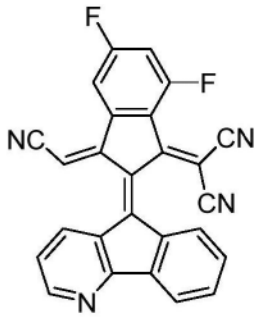
分子式 129



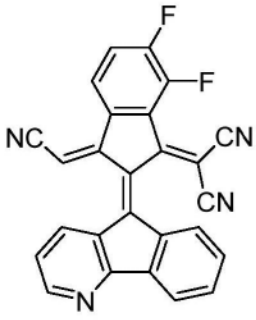
分子式 130



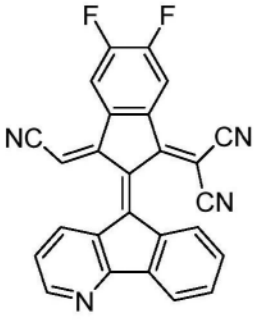
分子式 131



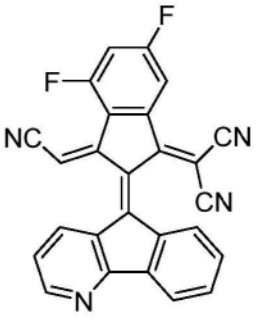
分子式 132



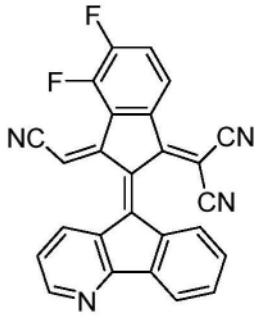
分子式 133



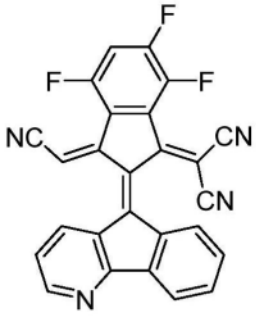
分子式 134

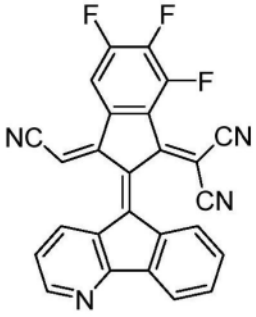


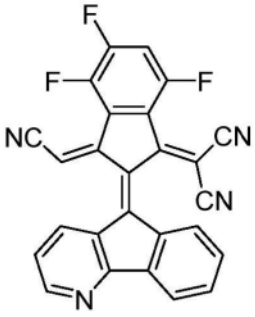
分子式 135

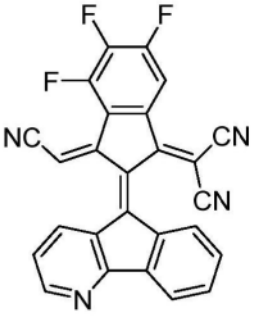


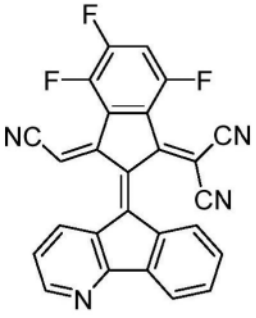
分子式 136

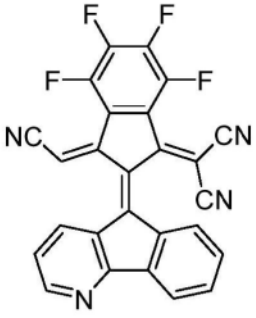

分子式 137

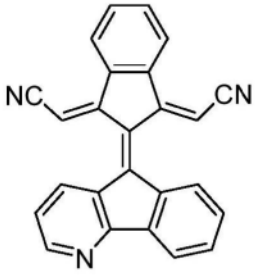

分子式 138

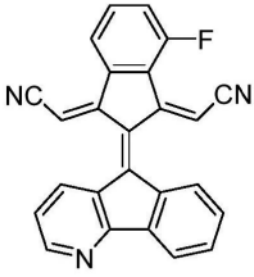

分子式 139


分子式 140

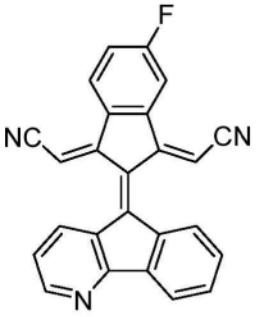

分子式 141

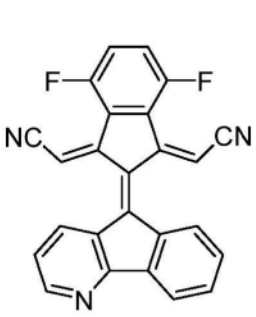

分子式 142

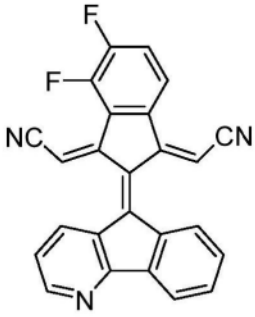

分子式 143

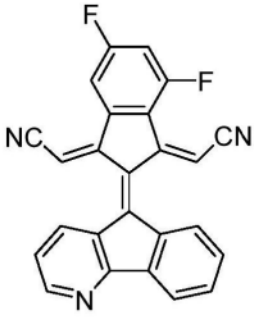

分子式 144

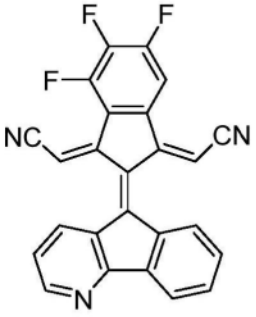
[0022]

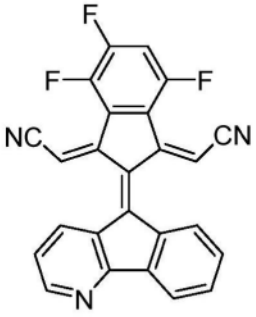

分子式 145

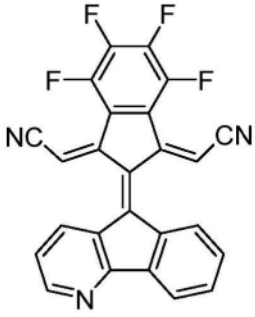

分子式 146

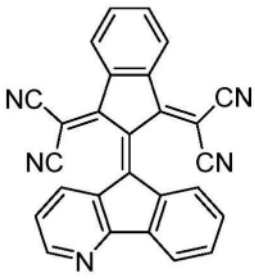

分子式 147

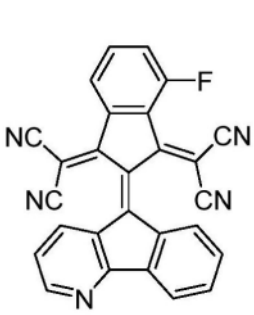

分子式 148


分子式 149

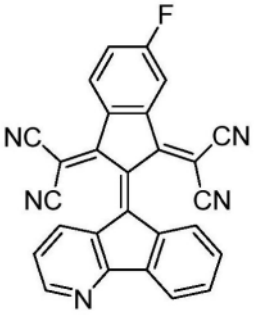

分子式 150


分子式 151

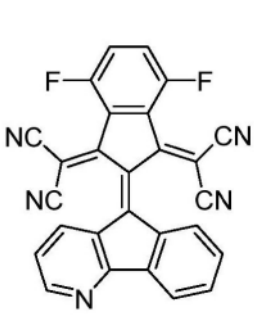

分子式 152



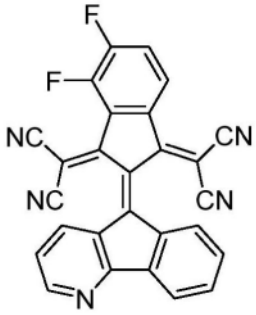
分子式 153



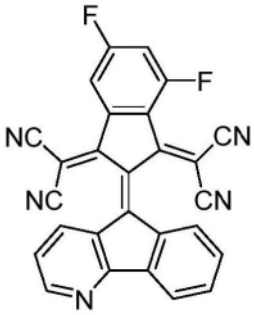
分子式 154



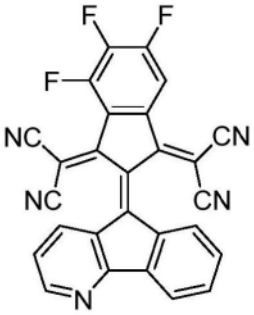
分子式 155



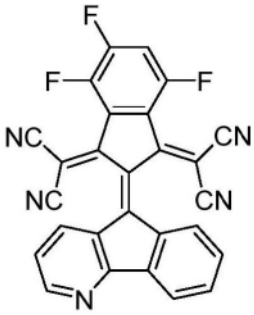
分子式 156



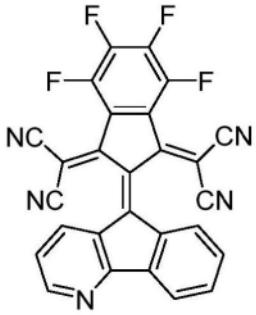
分子式 157



分子式 158

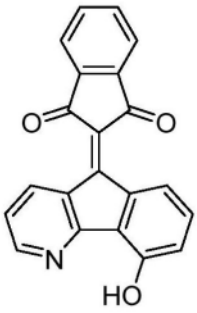


分子式 159

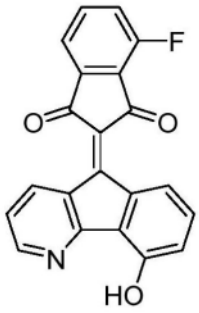


分子式 160

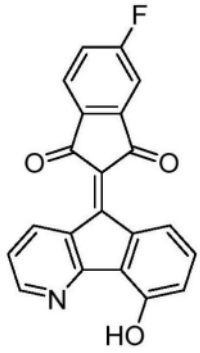
[0023]



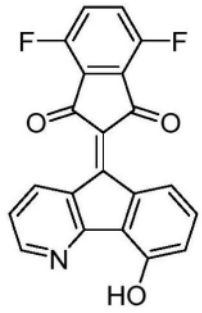
分子式 161



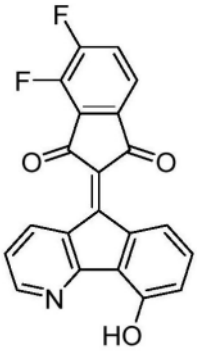
分子式 162



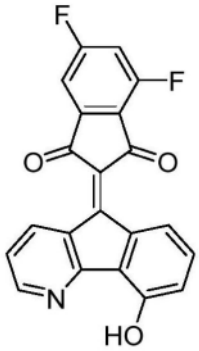
分子式 163



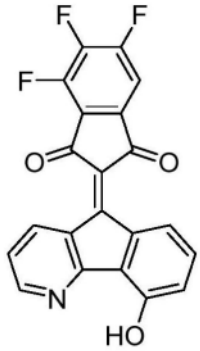
分子式 164



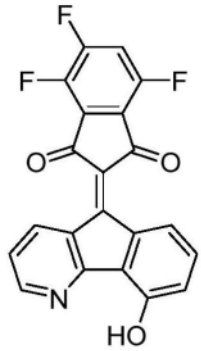
分子式 165



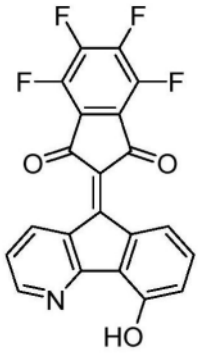
分子式 166



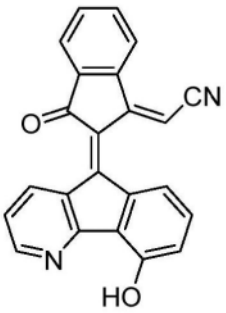
分子式 167



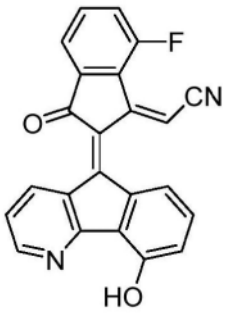
分子式 168



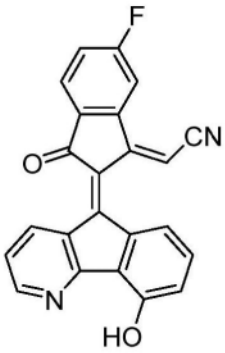
分子式 169



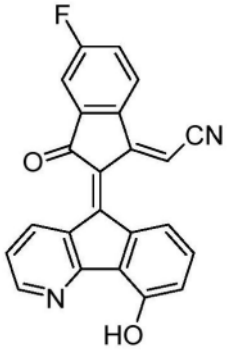
分子式 170



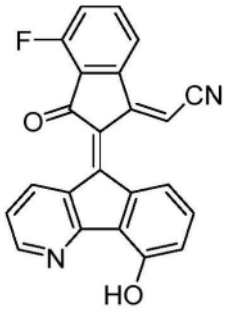
分子式 171



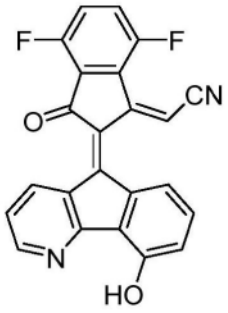
分子式 172



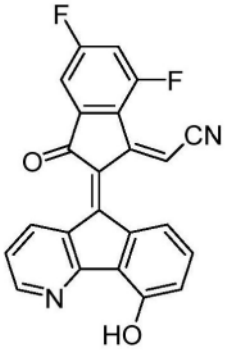
分子式 173



分子式 174

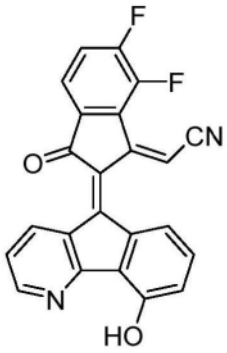


分子式 175

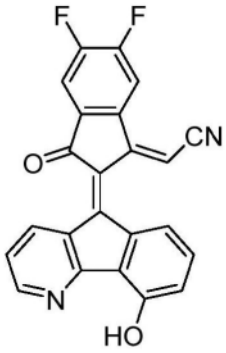


分子式 176

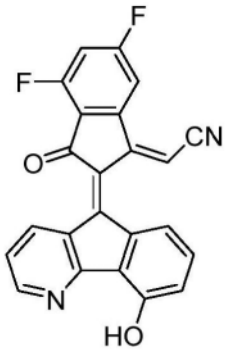
[0024]



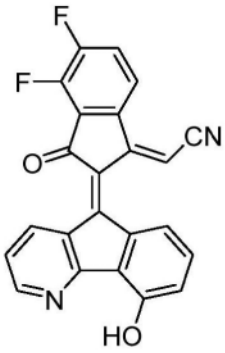
分子式 177



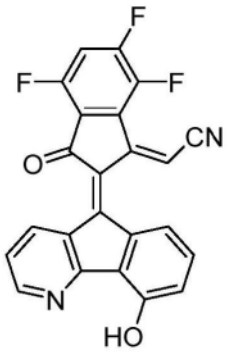
分子式 178



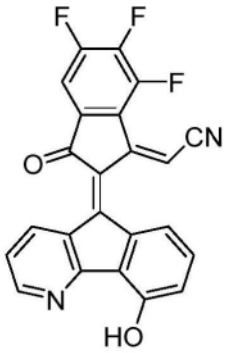
分子式 179



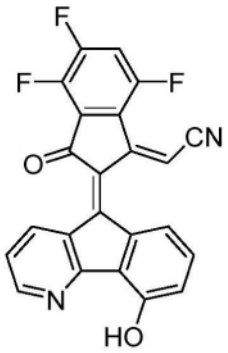
分子式 180



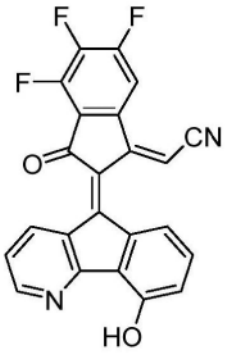
分子式 181



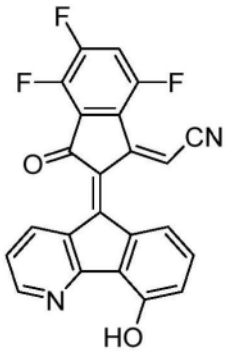
分子式 182



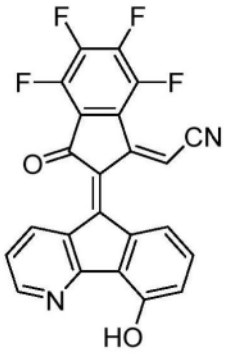
分子式 183



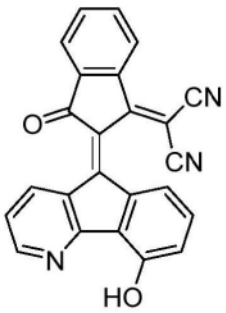
分子式 184



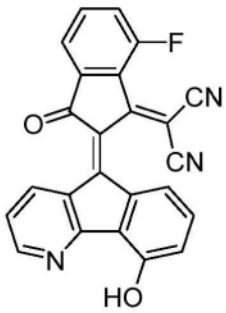
分子式 185



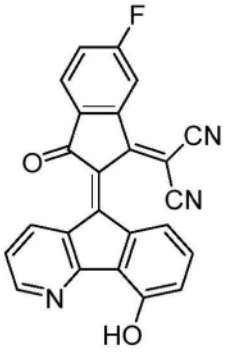
分子式 186



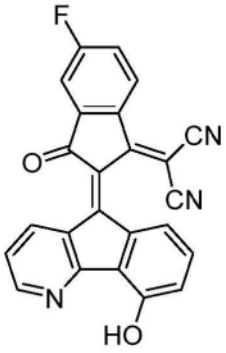
分子式 187



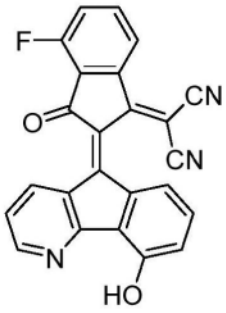
分子式 188



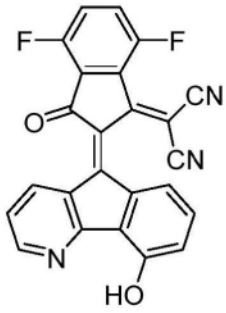
分子式 189



分子式 190

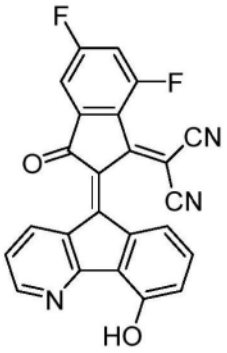


分子式 191

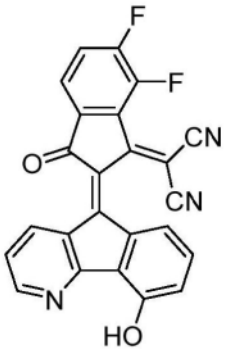


分子式 192

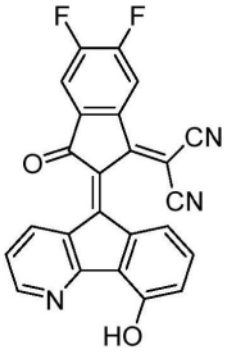
[0025]



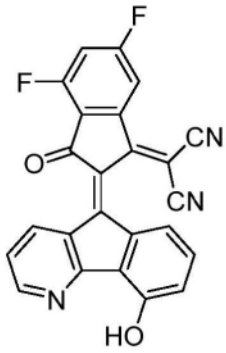
分子式 193



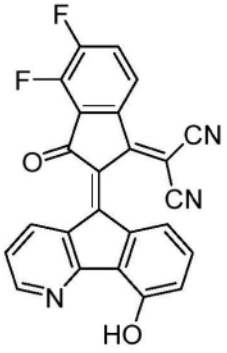
分子式 194



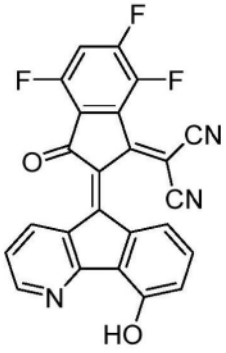
分子式 195



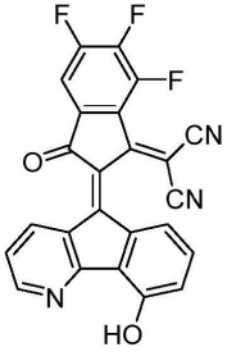
分子式 196



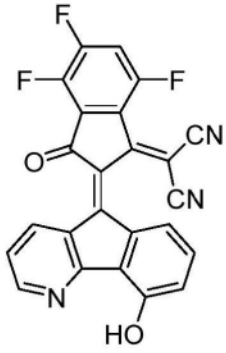
分子式 197



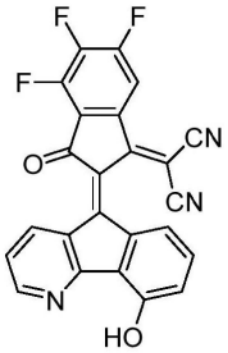
分子式 198



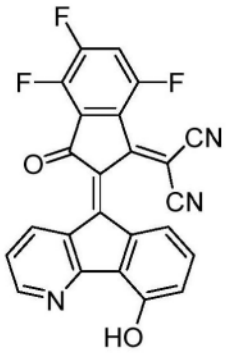
分子式 199



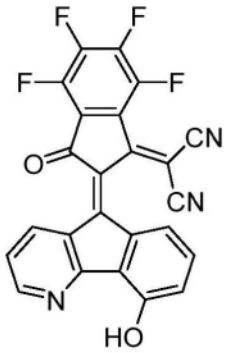
分子式 200



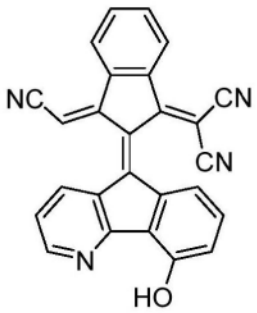
分子式 201



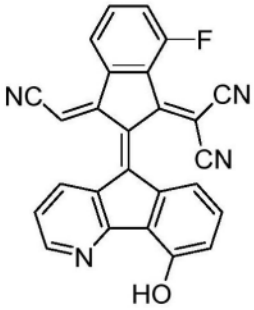
分子式 202



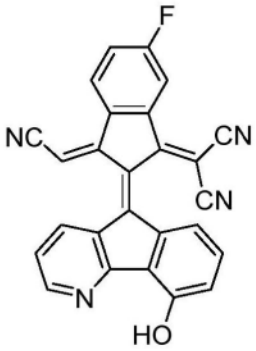
分子式 203



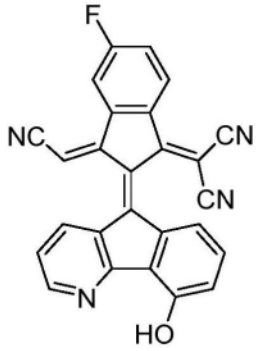
分子式 204



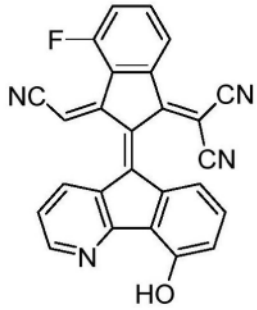
分子式 205



分子式 206

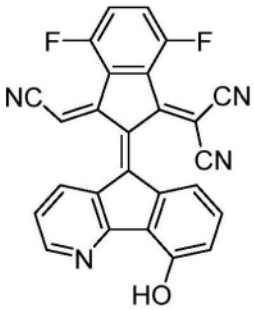


分子式 207

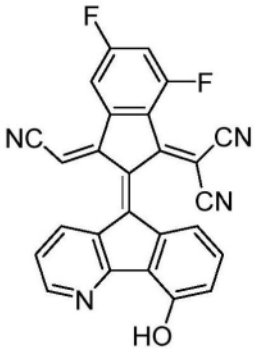


分子式 208

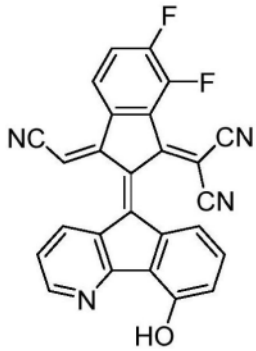
[0026]



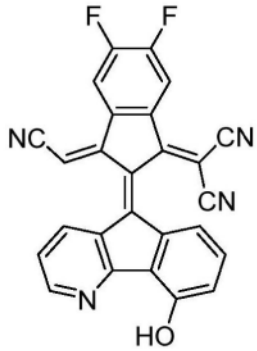
分子式 209



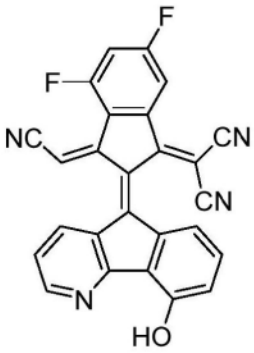
分子式 210



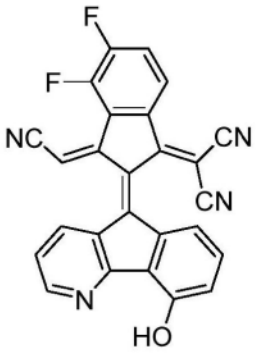
分子式 211



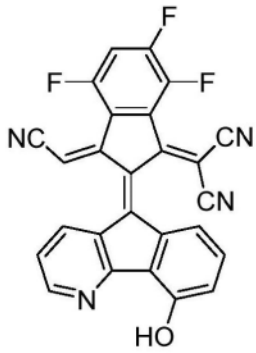
分子式 212



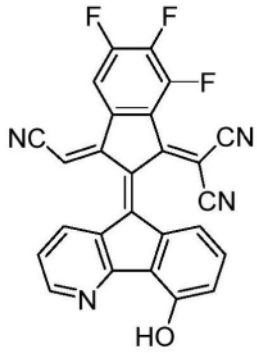
分子式 213



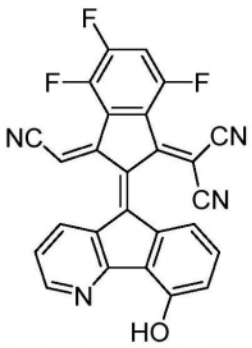
分子式 214

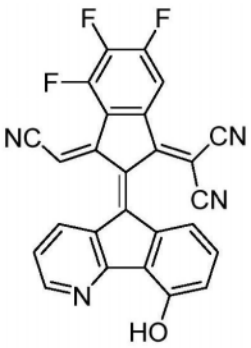


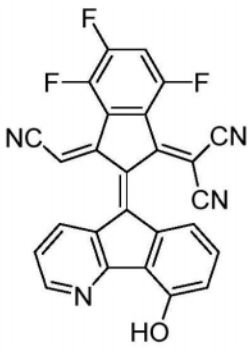
分子式 215

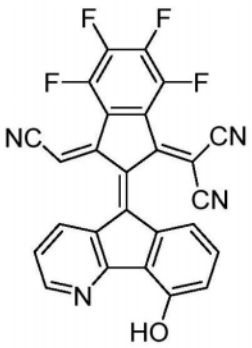


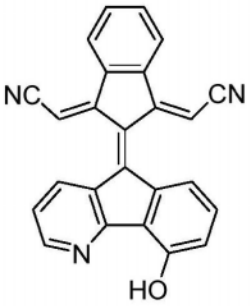
分子式 216

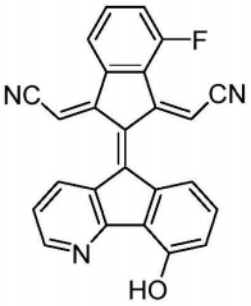

分子式 217

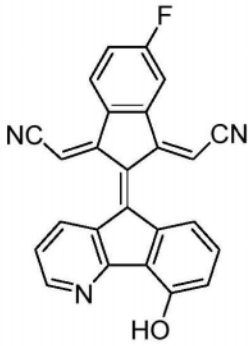

分子式 218

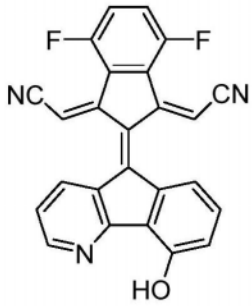

分子式 219


分子式 220

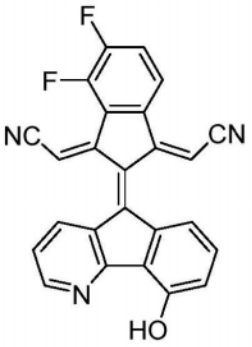

分子式 221

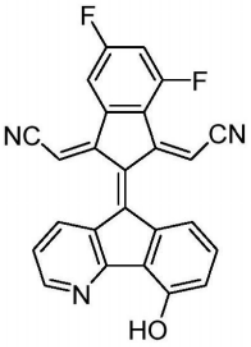

分子式 222

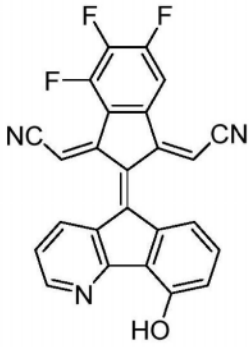

分子式 223

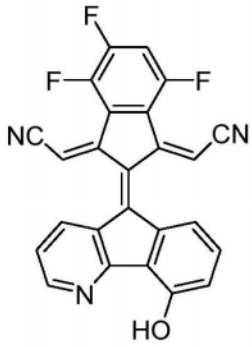

分子式 224

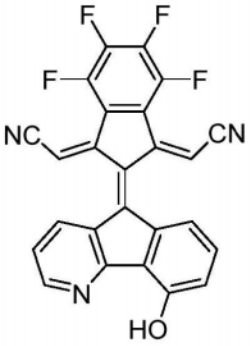
[0027]

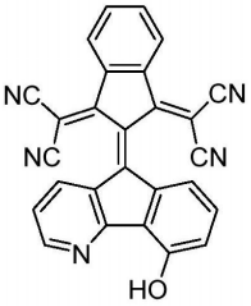

分子式 225

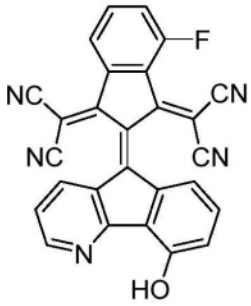

分子式 226

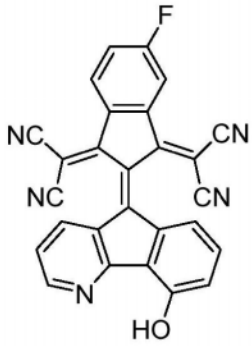

分子式 227


分子式 228

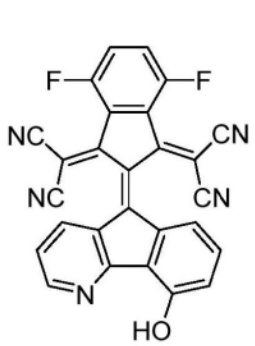

分子式 229


分子式 230

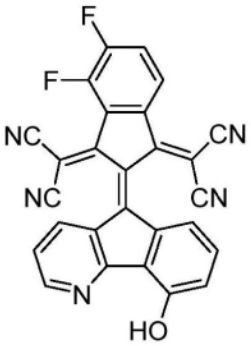

分子式 231


分子式 232

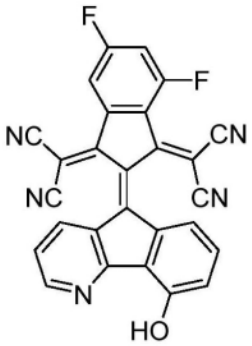
[0028]



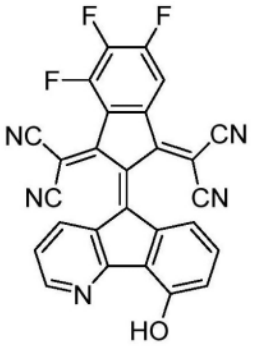
分子式 233



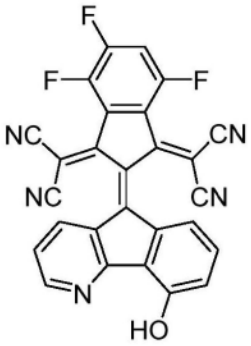
分子式 234



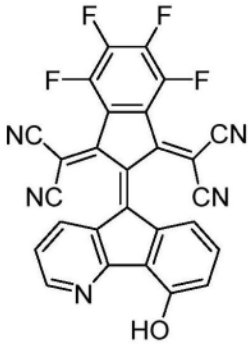
分子式 235



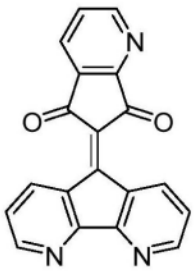
分子式 236



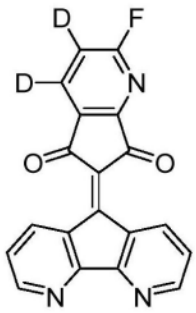
分子式 237



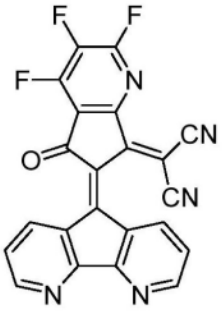
分子式 238



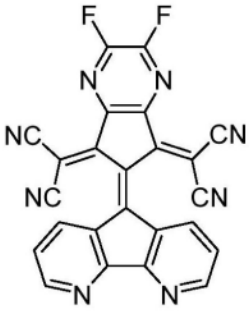
分子式 239



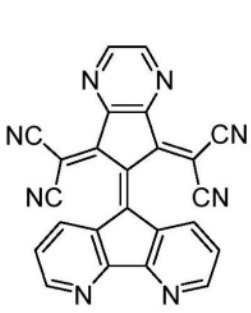
分子式 240



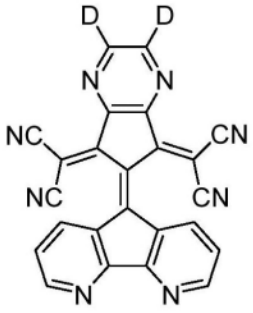
分子式 241



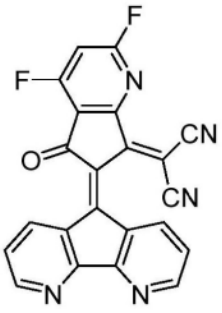
分子式 242



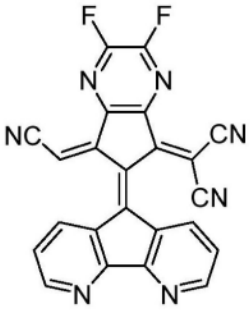
分子式 243



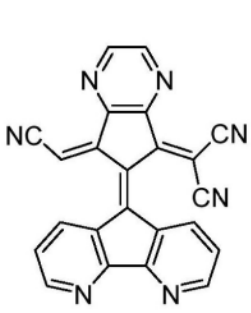
分子式 244



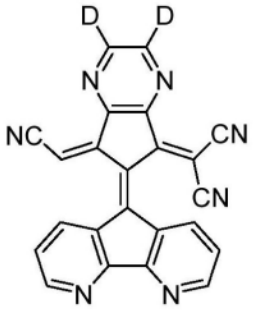
分子式 245



分子式 246



分子式 247



分子式 248

[0029] 本发明还提供一种有机发光器件,包含阴极、阳极和各个有机层;其中,电子注入层使用前述中任意一项所述的有机空穴注入材料。

[0030] 有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池从2009年3.8%的效率,发展至今效率已经突破了25%,是第三代光伏技术中发展最为迅速的电池。其器件结构中包含空穴传输材料和电子传输材料,起到载流子传输平衡的作用,本发明中加入一层与HOMO能阶介于阳极与空穴

传输层之间的材料来进一步增进空穴注入与空穴传输层之间的效率,从而提高光电转化效率。

[0031] 本发明还提供一种钙钛矿太阳能电池,包含阴极、阳极和各个有机层;其中,空穴注入层使用前述中任意一项所述的有机空穴注入材料。

[0032] 有益效果如下:

[0033] 本发明的空穴注入材料,结构含氮杂芴烯类衍生物与环状缺电子基团两个单元等。此类材料相比以前的空穴注入材料具有以下优势:材料的合成较为简单,有利于大规模生产;材料的HOMO与LUMO能级结构合适,有利于载流子的注入;材料以氮杂芴烯类衍生物与缺电子基团为核心,有利于载流子在有机层中传输;材料具有较高的LUMO/HOMO能级,有利于将空穴从阳极ITO传输到空穴传输层中。

附图说明

[0034] 图1为本发明实施例中基于所制备有机电致发光器件结构示意图。

[0035] 图2为本发明实施例中钙钛矿太阳能电池器件结构示意图。

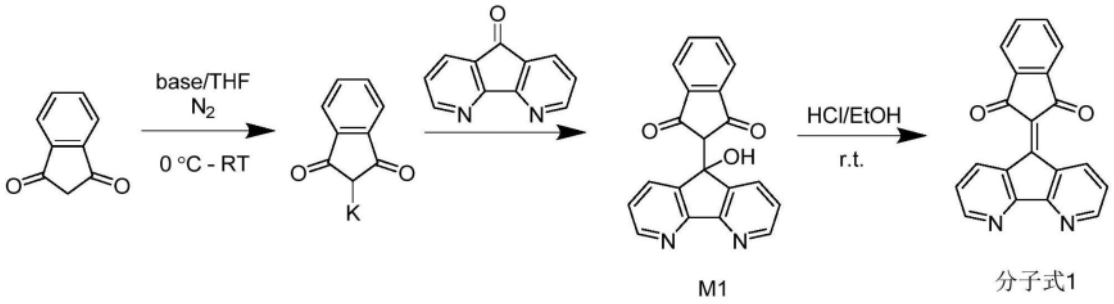
具体实施方式

[0036] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明具体实施例及相应的附图对本发明技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0037] 下面结合附图和实施例对本发明进一步详细的说明。

[0038] 实施例1

[0039] 化合物1的合成路线如下所示:

[0040] 

[0041] 化合物1的合成方法具体包括以下步骤:

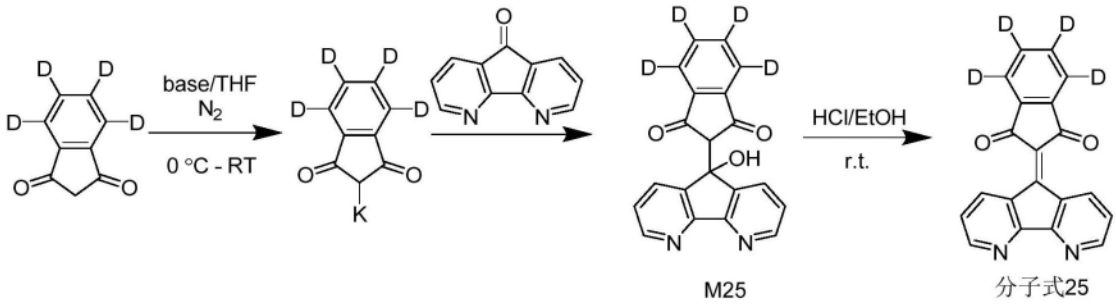
[0042] 中间体M1的合成:取1H-茚-1,3(2H)-二酮(7.31g,50mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于室温下搅拌20小时。向体系中加入4,5-二氮芴-9-酮(9.11g,50mmol)后,于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后,加入1N的盐酸溶液调节pH=6-7,用三氯甲烷萃取,水洗3次,再用无水硫酸镁干燥,旋干得到粗产物不需要纯化直接开始下一步。

[0043] 向前面得到的粗产物中,加入浓HCl/EtOH=4:1混合溶液200mL,回流6小时。加入饱和碳酸钾溶液调整pH=7-8,用三氯甲烷萃取,水相用100mL二氯甲烷萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,粗产物以硅胶柱层析纯化得到分子式1表示的化合物(13.80g,产率89%)。^{1}H NMR(400MHz,Chloroform-d)δ8.81(dd,J=3.6,1.6Hz,2H),8.05-8.02(m,2H),

7.99－7.97(m,2H),7.76－7.72(m,2H),7.60－7.57(m,2H).^{13}C NMR(100MHz,Chloroform-d)δ188.30,157.40,151.36,144.50,140.02,133.70,133.58,132.00,125.17,123.12,122.76.

[0044] 实施例2

[0045] 化合物25的合成路线如下所示：

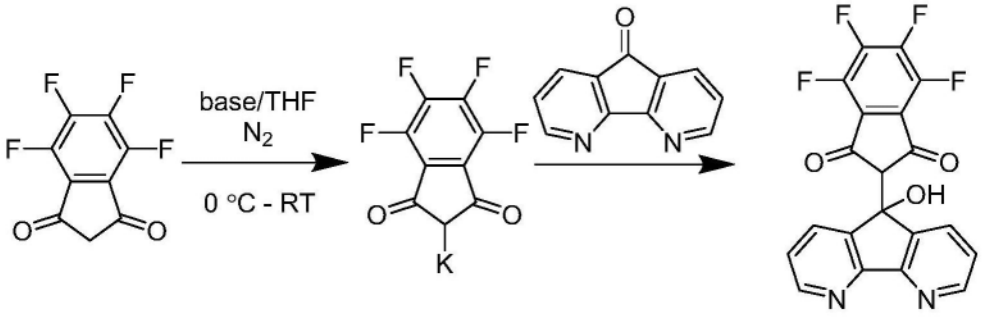
[0046] 

[0047] 化合物25的合成方法具体包括以下步骤：

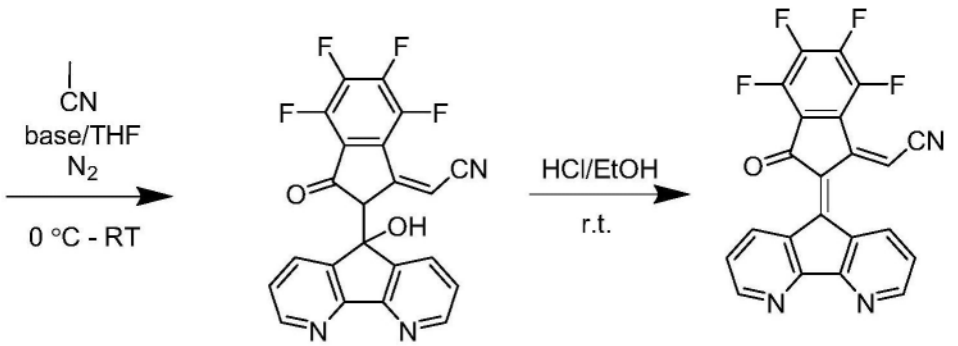
[0048] 中间体M25的合成:取4,5,6,7-d4-1H-茚-1,3(2H)-二酮(7.51g,50mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于室温下搅拌20小时。向体系中加入4,5-二氮芴-9-酮(9.11g,50mmol)后,于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后,加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7,用三氯甲烷萃取,水洗3次,再用无水硫酸镁干燥,旋干得到粗产物不需要纯化直接开始下一步。

[0049] 向前面得到的粗产物中,加入浓HCl/EtOH＝4:1混合溶液200mL,回流6小时。加入饱和碳酸钾溶液调整pH＝7-8,用三氯甲烷萃取,水相用100mL二氯甲烷萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,粗产物以硅胶柱层析纯化得到分子式25表示的化合物(15.72g,产率79%)。^{1}H NMR(400MHz,Chloroform-d)δ8.81(dd,J＝3.5,1.6Hz,2H),δ7.98(dd,J＝6.2,1.6Hz,2H),7.60－7.57(m,2H).^{13}C NMR(100MHz,Chloroform-d)δ188.32,157.40,151.36,144.50,142.15,133.70,133.41,133.98,124.47,123.12,122.18.实施例3

[0050] 化合物30的合成路线如下所示：



[0051]



M30 分子式30

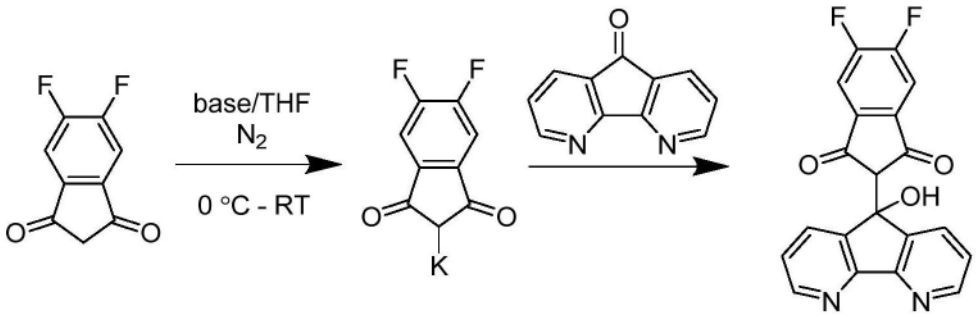
[0052] 化合物30的合成方法具体包括以下步骤:

[0053] 中间体M30的合成:取4,5,6,7-四氟-1H-茚-1,3(2H)-二酮(10.91g,50mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于室温下搅拌20小时。向体系中加入4,5-二氮芴-9-酮(9.11g,50mmol)后,于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后,加入1N的盐酸溶液调节pH=6-7,用三氯甲烷萃取,水洗3次,再用无水硫酸镁干燥,旋干得到粗产物不需要纯化直接开始下一步。

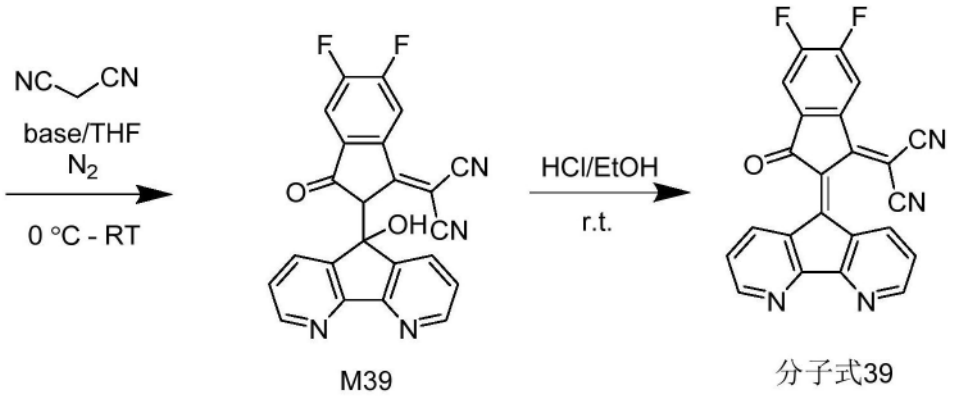
[0054] 取乙腈(2.26g,55mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于r.t.下搅拌20小时。向体系中加入前面得到的粗产物后,于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后,加入1N的盐酸溶液调节pH=6-7,用三氯甲烷萃取,水洗3次,再用无水硫酸镁干燥,粗产物用硅胶柱层析法纯化,获得产物M30(15.87g,产率75%)。^{1}H NMR(400MHz,Chloroform-d)δ8.73－8.71(m,2H),7.72－7.70(m,2H),7.44－7.41(m,2H),5.73(s,1H),5.56(d,J=1.3Hz,1H),4.89(d,J=1.3Hz,1H).^{13}C NMR(100MHz,Chloroform-d)δ191.40(dt),154.21,150.21,148.70(ddd),147.55(ddt),147.10(dt),146.22(ddd),144.25(ddt),137.58,129.33(ddt),128.77,122.81,122.69(ddt),117.42,101.05,60.18.

[0055] 化合物30的合成:称取M30(21.17g,50mmol)于500mL的单口瓶中,加入浓HCl/EtOH=4:1混合溶液200mL,回流6小时。加入饱和碳酸钾溶液调整pH=7-8,用三氯甲烷萃取,水相用100mL二氯甲烷萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,粗产物以硅胶柱层析纯化得到分子式30表示的化合物(16.21g,产率80%)。^{1}H NMR(400MHz,Chloroform-d)δ8.81(dd,J=3.5,1.6Hz,2H),8.00－7.98(m,2H),7.59－7.57(m,2H),δ6.74(s,1H).^{13}C NMR(100MHz,Chloroform-d)δ180.73(dt),156.76,154.21(dt),151.36,145.65(dt),144.93(dd),144.86(dd),144.71(dt),143.99,143.63(dt),142.88(m),142.76(m),142.65(m),140.74(ddd),136.15(t),132.95,132.07,125.67(ddt),123.72(ddt),123.12,117.83,97.63(d).实施例4

[0056] 分子式39的合成路线如下所示：



[0057]



M39 分子式39

[0058] 化合物39的合成方法具体包括以下步骤：

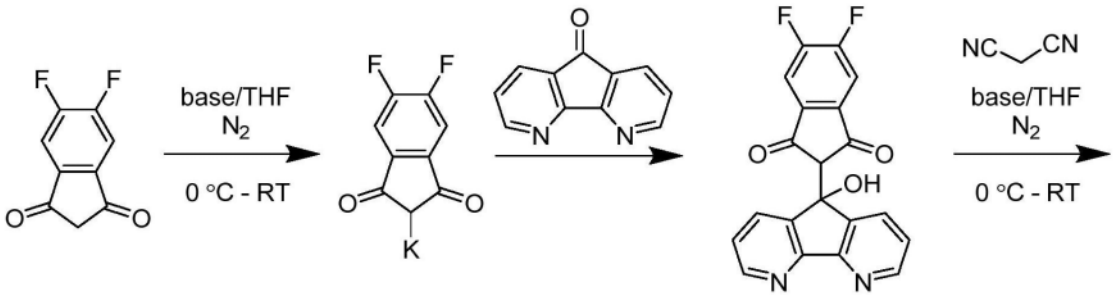
[0059] 中间体M39的合成：取5,6-二氟-1-茚酮(8.40g,50mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于室温下搅拌20小时。向体系中加入4,5-二氮芴-9-酮(9.11g,50mmol)后，于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后，加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7，用三氯甲烷萃取，水洗3次，再用无水硫酸镁干燥，旋干得到粗产物不需要纯化直接开始下一步。

[0060] 取丙二腈(3.3g,55mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于r.t.下搅拌20小时。向体系中加入前面得到的粗产物后，于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后，加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7，用三氯甲烷萃取，水洗3次，再用无水硫酸镁干燥，粗产物用硅胶柱层析法纯化，获得产物M39(15.45g，产率75％)。^{1}H NMR(400MHz,Chloroform-d)δ8.72(quant,J＝1.8Hz,2H),8.20(m,1H),7.90(m,1H),7.71(quant,J＝6.0,1.8Hz,2H),7.45－7.42(m,2H),7.36－7.33(m,4H),7.26－7.23(m,1H),5.35(s,1H),4.36(s,1H).^{13}C NMR(100MHz,Chloroform-d)δ200.55(dd),154.24,153.47(dd),152.35(dd),151.54(dd),150.20,137.96,137.02,133.80,128.77,122.81,115.64(dd),113.57(dd),113.38(dd),111.67(dd),81.56,75.38,58.06.

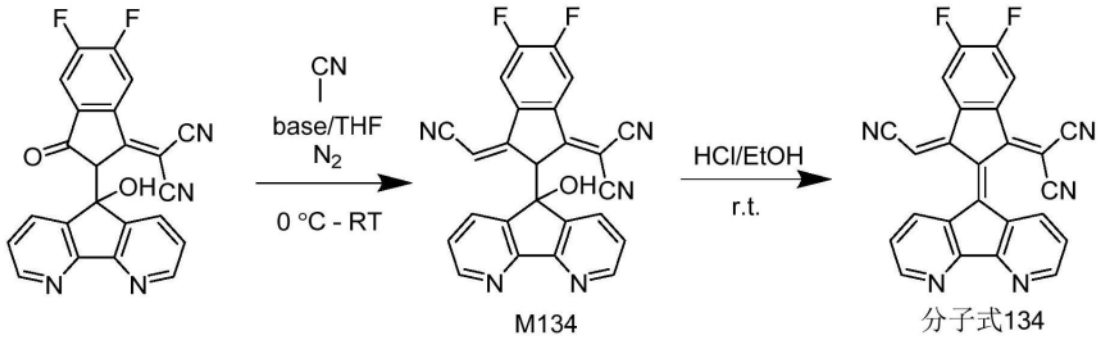
[0061] 化合物39的合成：称取M39(20.60g,50mmol)于500mL的单口瓶中，加入浓HCl/EtOH＝4:1混合溶液200mL，回流6小时。加入饱和碳酸钾溶液调整pH＝7-8，用三氯甲烷萃取，水相用100mL二氯甲烷萃取三次，合并有机相，用无水硫酸镁干燥，粗产物以硅胶柱层析纯化得到分子式39表示的化合物(16.75g，产率86％)。^{1}H NMR(400MHz,Chloroform-d)δ8.82(quant,J＝6.0 1.8Hz,2H),8.13(m,1H),7.98(quant,J＝6.0 1.8Hz,2H),7.60－7.58(m,1H),7.46－7.44(m,1H).^{13}C NMR(100MHz,Chloroform-d)δ188.48(dd),156.85,152.12(dd),152.07(dd),151.50(dd),151.34,144.26,136.66,134.45,132.25,132.11,130.93,123.11,116.66(dd),114.24(dd),113.48(dd),110.57(dd),73.10.

[0062] 实施例5

[0063] 化合物134的合成路线如下所示：



[0064]



[0065] 化合物134的合成方法具体包括以下步骤：

[0066] 中间体M134的合成：取5,6-二氟-1-茚酮(8.40g,50mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于室温下搅拌20小时。向体系中加入4,5-二氮芴-9-酮(9.11g,50mmol)后，于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后，加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7，用三氯甲烷萃取，水洗3次，再用无水硫酸镁干燥，旋干得到粗产物不需要纯化直接开始下一步。

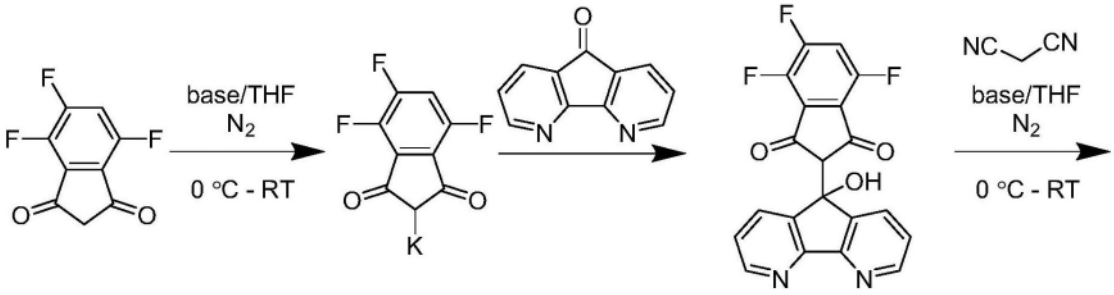
[0067] 取丙二腈(3.3g,55mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于r.t.下搅拌20小时。向体系中加入前面得到的粗产物后，于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后，加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7，用三氯甲烷萃取，水洗3次，再用无水硫酸镁干燥，得到粗产物无需进一步纯化。取乙腈(2.26g,55mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于r.t.下搅拌20小时。向体系中加入前面得到的粗产物后，于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后，加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7，用三氯甲烷萃取，水洗3次，再用无水硫酸镁干燥，得到粗产物用硅胶柱层析法纯化，获得产物M134(17.85g，产率82％)。^{1}H NMR(400MHz,Chloroform-d)δ8.72(quant,J＝1.5Hz,2H),7.81(dq,J＝4.1,0.72Hz,2H),7.71(dd,J＝6.3,1.8Hz,2H),7.41(dd,J＝6.3,3.0Hz,2H),5.35(d,J＝1.4Hz,1H),5.08(s,1H),4.65(d,J＝1.3Hz,1H).^{13}C NMR(100MHz,Chloroform-d)δ160.18(d),154.29,152.24(dd),150.23(dd),150.21,144.95(d),137.40,136.65(dd),135.01(dd),128.78,122.77,114.06(dd),113.57,113.38,111.54(dd),104.67,82.29,76.06,63.35.

[0068] 化合物134的合成：称取M134(21.77g,50mmol)于500mL的单口瓶中，加入浓HCl/EtOH＝4:1混合溶液200mL，回流6小时。加入饱和碳酸钾溶液调整pH＝7-8，用三氯甲烷萃取，水相用100mL二氯甲烷萃取三次，合并有机相，用无水硫酸镁干燥，粗产物以硅胶柱层析纯化得到分子式134表示的化合物(16.9g，产率81％)。^{1}H NMR(400MHz,Chloroform-d)δ8.75(dd,J＝3.4,1.7Hz,2H),8.21(dd,J＝6.2,1.6Hz,2H),8.01(dd,J＝6.2,4.0Hz,1H),7.83(dd,J＝6.3,4.0Hz,1H),7.54－7.52(m,2H),6.60(s,1H).^{13}C NMR(100MHz,

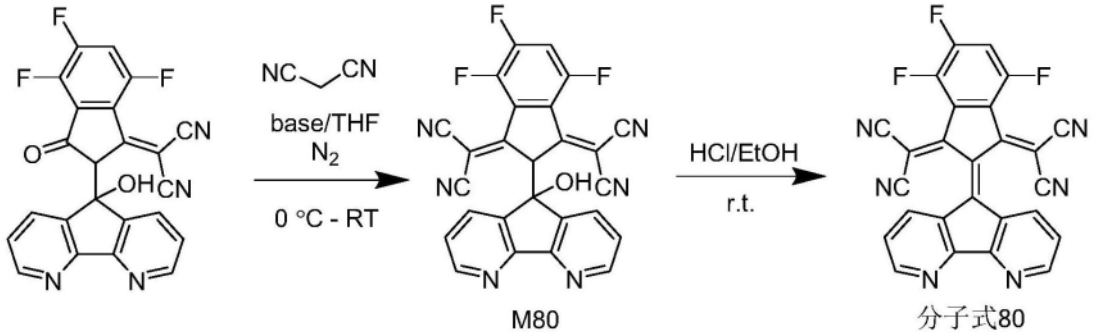
Chloroform-d)δ163.93(d),157.30(d),155.96,151.36,150.84(dd),148.82(dd),138.93,138.29(dd),137.15,132.51(dd),131.43,130.72,123.11,117.89,117.47(dd),114.24,113.47,112.26(dd),96.28,74.18.

[0069] 实施例6

[0070] 化合物80的合成路线如下所示：



[0071]



M80 分子式80

[0072] 化合物80的合成方法具体包括以下步骤：

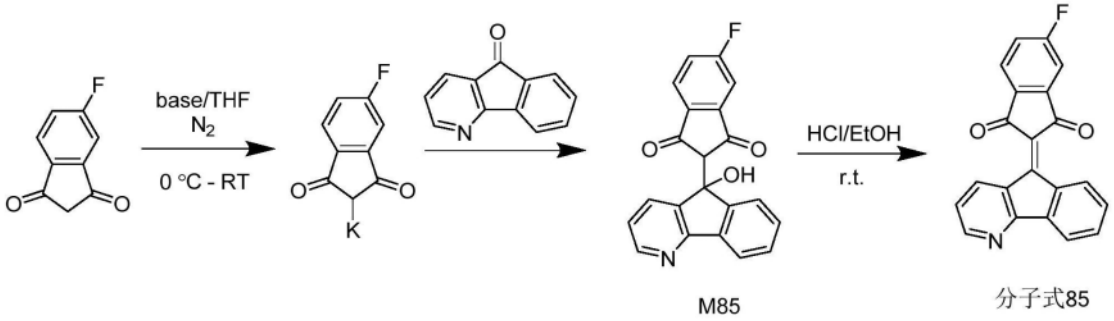
[0073] 中间体M80的合成：取4,5,7-三氟-1H-茚-1,3(2H)-二酮(10.01g,50mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于室温下搅拌20小时。向体系中加入4,5-二氮芴-9-酮(9.11g,50mmol)后，于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后，加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7，用三氯甲烷萃取，水洗3次，再用无水硫酸镁干燥，旋干得到粗产物不需要纯化直接开始下一步。

[0074] 取丙二腈(3.3g,55mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于r.t.下搅拌20小时。向体系中加入前面得到的粗产物后，于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后，加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7，用三氯甲烷萃取，水洗3次，再用无水硫酸镁干燥，得到粗产物无需进一步纯化。取丙二腈(3.3g,55mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于r.t.下搅拌20小时。向体系中加入前面得到的粗产物后，于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后，加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7，用三氯甲烷萃取，水洗3次，再用无水硫酸镁干燥，得到粗产物用硅胶柱层析法纯化，获得产物M80(18.66g，产率78％)。^{1}H NMR(400MHz,Chloroform-d)δ8.72(dd,J＝3.1,1.6Hz,2H),7.71(dd,J＝6.3,1.6Hz,2H),7.42－7.40(m,2H),7.18－7.14(m,1H),5.09(s,1H),4.83(s,1H).^{13}C NMR(100MHz,Chloroform-d)δ158.06(dd),156.04(dd),154.25,152.24,150.22(dd),150.21,148.93(dd),147.40,146.92(dd),145.55(dt),137.06,130.89(dt),128.85,123.86(dd),123.79(dd),122.77,113.58,113.39,108.09(dt),84.20,76.20(d),75.93(d),56.04(t).

[0075] 化合物80的合成：称取M80(23.92g,50mmol)于500mL的单口瓶中，加入浓HCl/EtOH＝4:1混合溶液200mL，回流6小时。加入饱和碳酸钾溶液调整pH＝7-8，用三氯甲烷萃取，水

相用100mL二氯甲烷萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,粗产物以硅胶柱层析纯化得到分子式80表示的化合物(19.11g,产率83%)。^{1}H NMR(400MHz,Chloroform-d)δ8.75－8.74(m,2H),8.24(dd,J＝6.3,1.7Hz,2H),7.55－7.53(m,2H),7.19－7.14(m,1H).^{13}C NMR(100MHz,Chloroform-d)δ162.46(dd),161.10(dt),156.07,154.20(dd),152.19(dd),151.26,150.22(dd),148.21(dd),143.12(t),140.26,139.95(dd),136.94(dd),130.75,129.75,128.08(dt),123.11,120.94(dd),120.78(dd),114.24,113.47,105.67(dt),74.93(d),74.75(d).实施例7

[0076] 化合物85的合成路线如下所示:

[0077] 

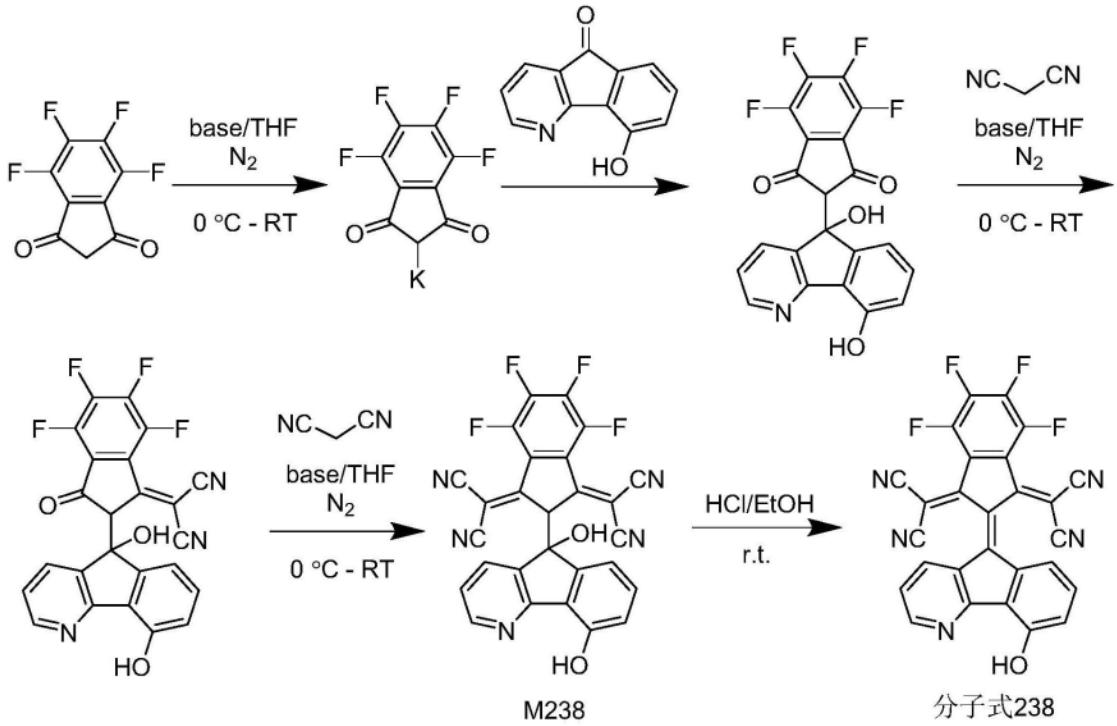
[0078] 化合物85的合成方法具体包括以下步骤:

[0079] 中间体M85的合成:取5-氟-1H-茚-1,3(2H)-二酮(8.2g,50mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于室温下搅拌20小时。向体系中加入5H-茚并[1,2-b]吡啶-5-酮(9.06g,50mmol)后,于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后,加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7,用三氯甲烷萃取,水洗3次,再用无水硫酸镁干燥,旋干得到粗产物不需要纯化直接开始下一步。

[0080] 向前面得到的粗产物中,加入浓HCl/EtOH＝4:1混合溶液200mL,回流6小时。加入饱和碳酸钾溶液调整pH＝7-8,用三氯甲烷萃取,水相用100mL二氯甲烷萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,粗产物以硅胶柱层析纯化得到分子式85表示的化合物(12.27g,产率75%)。^{1}H NMR(400MHz,Chloroform-d)δ8.85(dd,J＝3.5 1.4Hz,1H),8.40(dd,J＝6.2 1.5Hz,1H),8.28(dd,J＝6.2 1.3Hz,1H),8.15－8.10(m,2H),7.91－7.89(m,1H),7.58－7.54(m,2H),7.48－7.44(m,1H),7.41－7.37(m,1H).^{13}C NMR(100MHz,Chloroform-d)δ188.58(d),187.88,167.96,165.94,160.05,150.69,148.24,139.92(d),139.16,137.08(d),135.42,135.32,131.00,130.83,128.57,126.70,126.28,124.87(d),122.75,121.46,120.11(d),110.50(d).

[0081] 实施例8

[0082] 化合物238的合成路线如下所示:



[0083]

[0084] 化合物238的合成方法具体包括以下步骤：

[0085] 中间体M238的合成：取4,5,6,7-四氟-1H-茚-1,3(2H)-二酮(10.91g,50mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于室温下搅拌20小时。向体系中加入9-羟基-5H-茚并[1,2-b]吡啶-5-酮(9.86g,50mmol)后,于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后,加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7,用三氯甲烷萃取,水洗3次,再用无水硫酸镁干燥,旋干得到粗产物不需要纯化直接开始下一步。

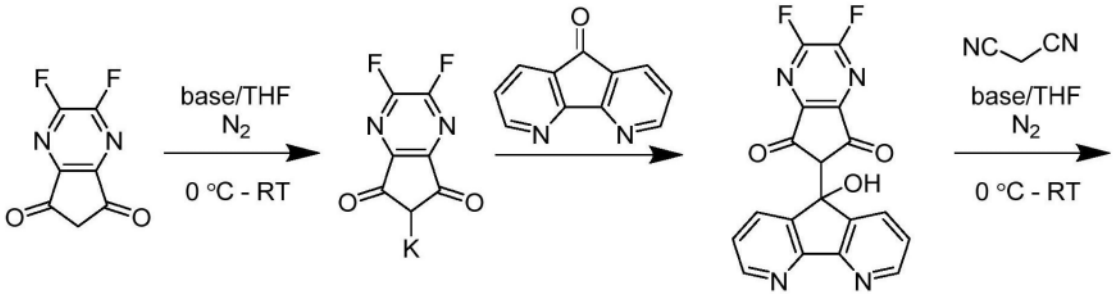
[0086] 取丙二腈(3.3g,55mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于r.t.下搅拌20小时。向体系中加入前面得到的粗产物后,于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后,加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7,用三氯甲烷萃取,水洗3次,再用无水硫酸镁干燥,得到粗产物无需进一步纯化。取丙二腈(3.3g,55mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于r.t.下搅拌20小时。向体系中加入前面得到的粗产物后,于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后,加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7,用三氯甲烷萃取,水洗3次,再用无水硫酸镁干燥,得到粗产物用硅胶柱层析法纯化,获得产物M238(21.73g,产率85％)。^{1}H NMR(400MHz,Chloroform-d)δ9.31(s,1H),8.65－8.64(m,1H),7.61－7.59(m,1H),7.36－7.34(m,1H),7.25(t,J＝6.3Hz,1H),7.10－7.09(m,1H),6.91－6.89(m,1H),5.04(s,1H),4.78(s,1H).^{13}C NMR(100MHz,Chloroform-d)δ154.34,152.20,151.32,148.88(dd),148.72(dd),146.91,146.86(dd),146.70(dd),145.84(dt),145.10(dt),143.09(dt),138.67,132.20,128.67,125.75,125.37(dt),125.21(dt),121.43,116.98,116.21,113.58,113.39,84.92,76.12(d),55.76(t).

[0087] 化合物238的合成：称取M238(25.57g,50mmol)于500mL的单口瓶中,加入浓HCl/EtOH＝4:1混合溶液200mL,回流6小时。加入饱和碳酸钾溶液调整pH＝7-8,用三氯甲烷萃取,水相用100mL二氯甲烷萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,粗产物以硅胶柱层析纯化得到分子式238表示的化合物(21.22g,产率86％)。^{1}H NMR(400MHz,Chloroform-d)δ

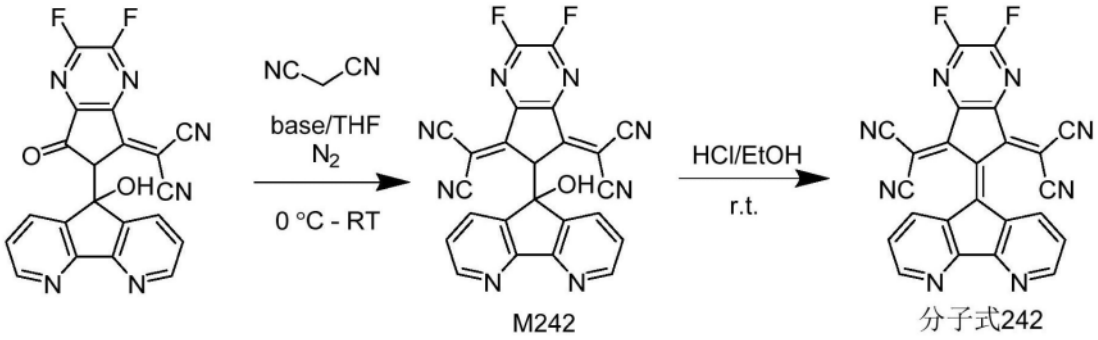
8.73－8.72(m,1H),8.27(dd,J＝6.2,1.5Hz,1H),7.85－7.83(m,1H),7.55－7.48(m,2H),6.97－6.95(m,1H).^{13}C NMR(100MHz,Chloroform-d)δ161.48(dt),156.74,154.08,151.71,142.95(dt),140.93(dt),139.78(dd),139.62(dd),139.56,137.77(dd),137.61(dd),132.86,131.37(t),130.31,130.03,127.23,125.46,122.56,122.45(dt),122.29(dt),117.31,115.65,114.23,113.47,74.74(d).

[0088] 实施例9

[0089] 化合物242的合成路线如下所示：



[0090]



[0091] 化合物242的合成方法具体包括以下步骤：

[0092] 中间体M242的合成:取2,3-二氟-5H-环戊[b]吡嗪-5,7(6H)-二酮(9.21g,50mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于室温下搅拌20小时。向体系中加入4,5-二氮芴-9-酮(9.11g,50mmol)后,于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后,加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7,用三氯甲烷萃取,水洗3次,再用无水硫酸镁干燥,旋干得到粗产物不需要纯化直接开始下一步。

[0093] 取丙二腈(3.3g,55mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于r.t.下搅拌20小时。向体系中加入前面得到的粗产物后,于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后,加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7,用三氯甲烷萃取,水洗3次,再用无水硫酸镁干燥,得到粗产物无需进一步纯化。取丙二腈(3.3g,55mmol)和碳酸钾(8.3g,60mmol)于THF中(100mL)于r.t.下搅拌20小时。向体系中加入前面得到的粗产物后,于80℃下搅拌反应20小时。降至室温后,加入1N的盐酸溶液调节pH＝6-7,用三氯甲烷萃取,水洗3次,再用无水硫酸镁干燥,得到粗产物用硅胶柱层析法纯化,获得产物M242(18.50g,产率80％)。^{1}H NMR(400MHz,Chloroform-d)δ8.73－8.71(m,2H),7.72－7.70(m,2H),7.42－7.40(m,2H),5.27(s,1H),5.17(s,1H).^{13}C NMR(100MHz,Chloroform-d)δ155.69(d),154.29,150.20,146.40(dd),144.91(dd),137.17,128.83,122.75,113.60,113.42,83.99,71.42,55.41.

[0094] 化合物242的合成:称取M242(23.12g,50mmol)于500mL的单口瓶中,加入浓HCl/EtOH＝4:1混合溶液200mL,回流6小时。加入饱和碳酸钾溶液调整pH＝7-8,用三氯甲烷萃

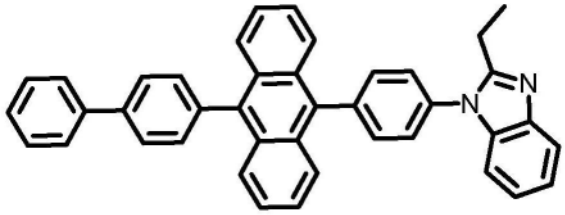
取,水相用100mL二氯甲烷萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,粗产物以硅胶柱层析纯化得到分子式242表示的化合物(18.89g,产率85%)。^{1}H NMR(400MHz,Chloroform-d)δ 8.75－8.74(m,2H),8.28－8.26(m,2H),7.55－7.53(m,2H).^{13}C NMR(100MHz,Chloroform-d)δ156.13,151.77,151.35,149.12(d),144.48(dd),144.41(dd),141.21,130.80,129.86,123.10,114.28,113.53,73.2.实施例10

[0095] 本发明提供了基于氮杂芴烯类衍生物与环状缺电子基团两个单元的空穴注入材料的有机发光器件,如图1所示,从上至下依次层叠设置的金属阴极191、电子注入层180、电子传输层160、发光层150、空穴传输层140、空穴注入层130、阳极120以及玻璃基板110,器件制备工艺为蒸镀法。

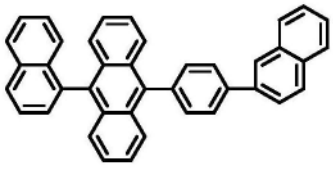
[0096] 其中金属阴极选用铝,蒸镀速率为0.1-0.3nm/s,厚度为100nm;

[0097] 电子注入层选用商业化的材料,蒸镀速率为0.05-0.1nm/s厚度为1nm;

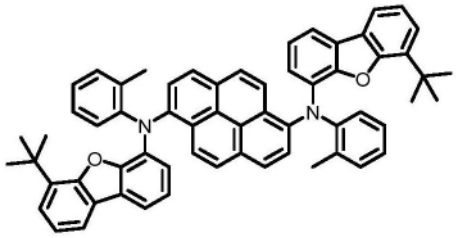
[0098] 电子传输层选用具有如下结构的化合物LET003,蒸镀速率为0.05-0.1nm/s,厚度为40nm;

[0099] 

[0100] 发光层由主体材料和客体材料共掺杂形成,其中主体材料选用目前商业化的主体材料LBH001,客体材料选用具有如下结构的LBD001,主体材料与客体材料掺杂的质量比为90:10,蒸镀速率为0.003-0.2nm/s,厚度为40nm;

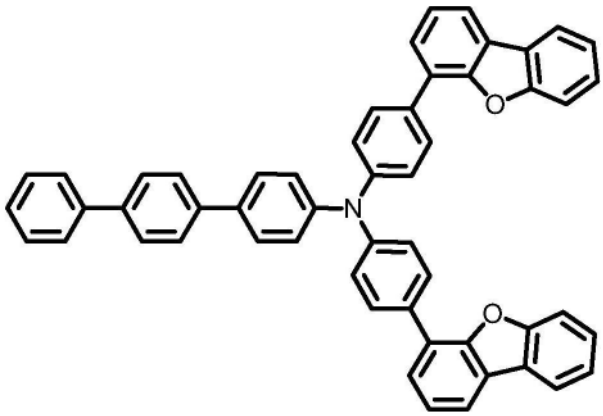
[0101] 

LBH001

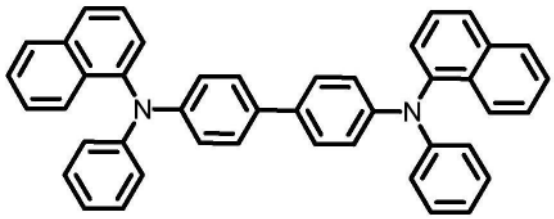


LBD001

[0102] 电子阻挡层选用具有如下结构的化合物LEB001,蒸镀速率为0.05-0.1nm/s,厚度为10nm;

[0103] 

[0104] 空穴传输层选用商业化化合物NPB,蒸镀速率为0.05-0.1nm/s,厚度为100nm;

[0105] 

[0106] 空穴注入层选用本发明合成的材料,蒸镀速率为0.05-0.1nm/s,厚度为1nm;

[0107] 阳极7选用氧化铟锡。

[0108] 表1.器件性能表

[0109]

器件编号	空穴注入材料	启亮电压（V）	最大电流效率(cd/A)	色度坐标	寿命 T97（h）
D1	NPB	4.3	7.5	0.14，0.10	70
D2	化学式 1	4.0	8.2	0.14，0.10	100
D3	化学式 25	3.7	8.5	0.14，0.09	111
D4	化学式 30	3.6	7.6	0.14，0.10	98
D5	化学式 39	3.8	7.8	0.14，0.10	91
D6	化学式 80	3.5	8.8	0.14，0.09	120
D7	化学式 85	3.9	8.3	0.14，0.10	113
D8	化学式 134	3.7	8.1	0.14，0.10	108
D9	化学式 238	3.6	8.3	0.14，0.10	109
D10	化学式 242	3.8	8.2	0.14，0.09	123

[0110] 由表1可知,本发明提供的空穴注入材料,与商业化材料空穴注入材料相比,制备的器件具有较低的启亮电压,较高的电流效率和较长的寿命。

[0111] 实施例11:

[0112] 本实施例提供的钙钛矿太阳能电池结构如图2所示,其具体制备过程如下:

[0113] 将ITO导电玻璃依次用丙酮、去离子水、异丙醇超声洗涤,真空80℃下干燥12小时。在ITO上蒸镀一层空穴注入层薄膜,然后旋涂PTAA作为空穴传输层。配置钙钛矿前驱体溶液,溶于DMSO中,旋涂在PTAA薄膜上,100℃条件下退火10分钟。配置电子传输层溶液,将PCBM溶于氯苯中,浓度为10mg/ml,通过旋涂法在钙钛矿薄膜上制备。然后,在PCBM上旋涂BCP的甲醇溶液,最后真空蒸镀金属银电极。

[0114] 最终制得的钙钛矿太阳能电池器件性能如下表2所示:

[0115]

空穴注入层配置	Voc(V)	Jsc(mA/cm^2)	FF(%)	PCE(%)
无	1.12	21.68	68.17	16.55
分子式1	1.21	22.28	73.51	17.95
分子式25	1.18	22.37	77.78	20.15

分子式30	1.13	23.01	75.98	19.88
分子式39	1.10	22.58	79.54	21.35
分子式80	1.12	21.16	80.53	20.03
分子式85	1.17	22.33	74.05	20.55
分子式134	1.11	22.92	73.18	20.06
分子式238	1.15	22.86	79.21	19.68
分子式242	1.16	22.35	79.28	19.65

[0116] 以上所列举的聚合物结构仅为部分代表,其他的含有同等思想的有机空穴注入材料分子均在此专利保护范围之内。

[0117] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

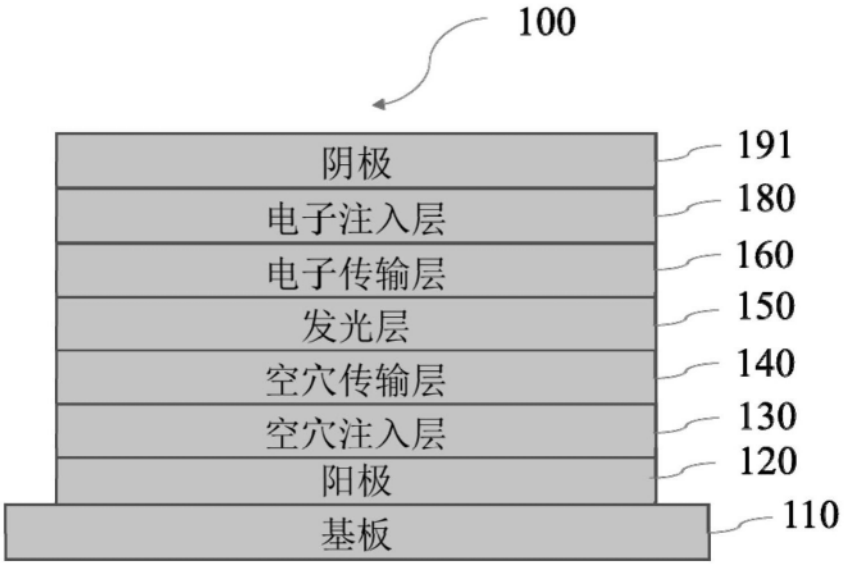

100
阴极
电子注入层
电子传输层
发光层
空穴传输层
空穴注入层
阳极
基板
191
180
160
150
140
130
120
110

图1


金属电极
阴极界面
电子传输层
钙钛矿层
空穴传输层
空穴注入层
导电玻璃

图2