(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2021 年 7 月 8 日 (08.07.2021)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2021/135261 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 405/14 (2006.01) *C07D 403/14* (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01) *C07F 7/10* (2006.01)
C07D 493/06 (2006.01) *C07D 517/04* (2006.01)
C07D 209/88 (2006.01) *C07D 495/14* (2006.01)
C07D 491/153 (2006.01) *C07D 495/22* (2006.01)
C07D 519/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C07D 421/14 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/109402

(22) 国际申请日: 2020 年 8 月 14 日 (14.08.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202010007667.X 2020年1月5日 (05.01.2020) CN

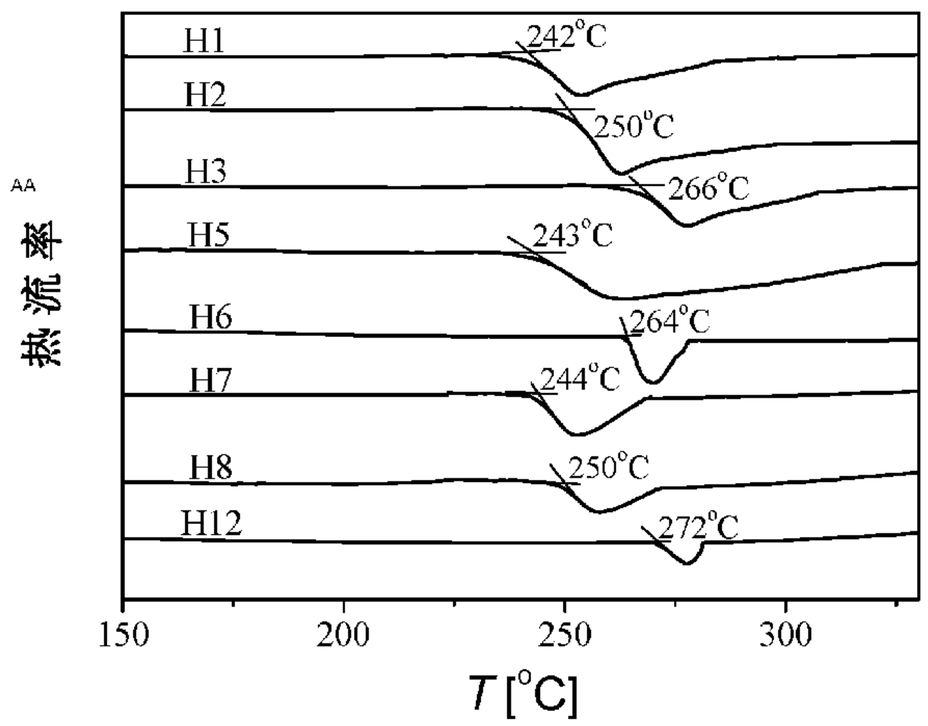
(71) 申请人: 浙江大学(**ZHEJIANG UNIVERSITY**) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。

(72) 发明人: **王鹏(WANG, Peng)**; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 **王一鸣(WANG, Yiming)**; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 **魏月芳(WEI, Yuefang)**; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 **张静(ZHANG, Jing)**; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 **袁艺(YUAN, Yi)**; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 **雷鸣(LEI, Ming)**; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。

(74) 代理人: 杭州中成专利事务所有限公司 (**HANGZHOU ZHONGCHENG PATENT**

(54) **Title:** AROMATIC AMINE COMPOUND AND APPLICATION THEREOF IN OPTOELECTRONIC DEVICE

(54) **发明名称:** 一种芳胺类化合物及其在光电器件中的应用



AA Heat flow rate

图 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to the technical field of organic semiconductors, and aims to provide an aromatic amine compound and an application thereof in an optoelectronic device. The compound is composed of an N,N-dialkyldicarbazol amine functional group modified with a π unit having a larger conjugated system. The semiconductor material provided in the present invention has a high glass transition temperature, high solubility, good film-forming properties, and high thin film morphology thermal stability, and can be used as a hole transport material in an optoelectronic device to achieve excellent thermal stability. The present compound has a simple preparation process, easily obtainable raw materials, and low price, and is very suitable for industrial production. The high glass transition temperature and good thermal stability are beneficial for prolonging the working life of the optoelectronic device. The high solubility enables a high-quality amorphous film to be formed, and is beneficial for application in an optoelectronic device; the optical-electrical conversion rate of the device is high, and the present invention is a hole transport material with excellent performance.

[见续页]

AGENCY CO., LTD.)；中国浙江省杭州市西湖区天目山路46号宁波大厦1301室（联系人：朱莹莹）, Zhejiang 310007 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：本发明涉及有机半导体技术领域，旨在提供一种芳胺类化合物及其在光电器件中的应用。该化合物是由N,N-二烷基二咔唑胺功能基修饰具有较大共轭体系的π单元构成。本发明提供的半导体材料玻璃化转变温度较高，溶解度较高，成膜性好，薄膜形貌的热稳定性较高，可作为空穴传输材料应用于光电器件中，实现优异的热稳定性。该化合物制备工艺简单，原料易得，价格低廉，非常适宜工业化生产。玻璃化转变温度高，热稳定性好，有利于延长光电器件的工作寿命。溶解度高，可以形成质量优良的无定形膜，有利于应用在光电器件中；器件的光电转换效率高，是性能优良的空穴传输材料。

一种芳胺类化合物及其在光电器件中的应用

技术领域

本发明属于有机半导体技术领域，具体涉及一种芳胺类化合物及其在光电器件中的应用。

背景技术

以无机半导体为材料基础的固体电子学经历了数十年发展，已使微电子元件尺寸降到了微米和亚微米，再进一步提高集成遇到了困难。为此，人们提出了在一个有机分子区域内实现对电子运动的控制，甚至发展到对光子过程进行控制，使分子聚集体构成特殊器件的设想，从而开辟了一条进一步提高集成的途径。有机半导体的电子性质、导电机理和杂质影响不同于传统无机半导体，揭示有机半导体中化学结构和物理性能的关系、研究和制备模型器件，不仅具有重要的科学意义，而且有着巨大的应用前景。

近年来，有机半导体材料的发展极为迅速，在光电及电子组件的应用极为广泛，目前已应用于有机光电导体(OPCs)、有机电致发光二极管(OLED)、有机光伏电池(OPV)、有机场效应晶体管（OFETs）、光折射全息摄像等诸多领域。有机半导体在若干方面已经表现出与无机半导体互补的性能，主要表现在：在具有半导体材料的基本性能的基础上，有机分子之间具有灵活得多的范德华相互作用，使有机半导体器件制备在柔韧性的塑料薄膜或者金属箔片上成为可能，有效地克服了由于相邻原子间以共价键连接给无机半导体器件带来的脆而硬的缺点；有机半导体还具有溶解性好、透明度高、可通过分子剪裁调控光电性能、潜在的生物相容性等优势。

在目前所制备的有机光电器件中，常将载流子产生功能与传输功能分开，具体在器件上是将材料分层成膜，让每一层都处于独立而最佳的状态。其中，有机空穴传输材料(OHTMs)在有机光电器件中起着非常重要的作用。

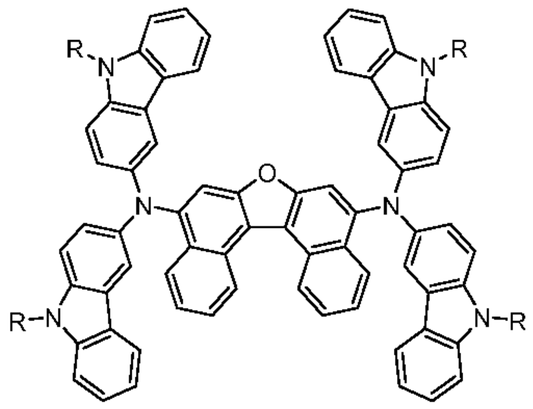
现有技术中，有机空穴传输材料通常采用 2,2',7,7'-四[*N*,*N*-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴（spiro-OMeTAD），其玻璃化转变温度较低，在加热条件下容易结晶，从而导致基于该材料的器件热稳定性差。因此，发展新型低成本、高稳定性的有机半导体材料对于提高器件性能，提升工作稳定性，以及加快商业化步伐都具有重要的意义。

发明内容

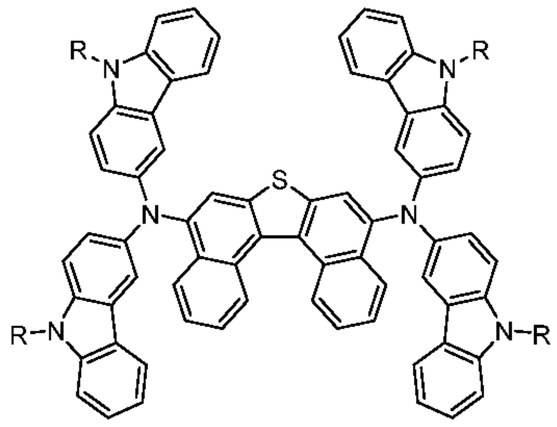
本发明要解决的技术问题是，克服现有技术中的不足，提供一种芳胺类化合物及其在光电器件中的应用。

为解决技术问题，本发明的解决方案是：

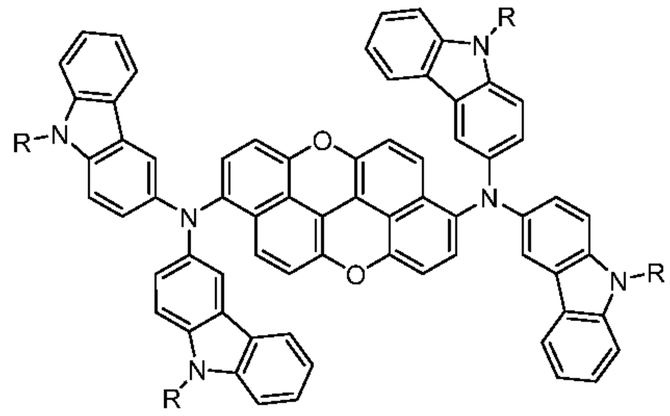
提供一种芳胺类化合物，是由 *N*,*N*-二烷基二咔唑胺功能基修饰具有较大共轭体系的π单元构成，其化学结构式如式（1）~（112）中任意一种所示：



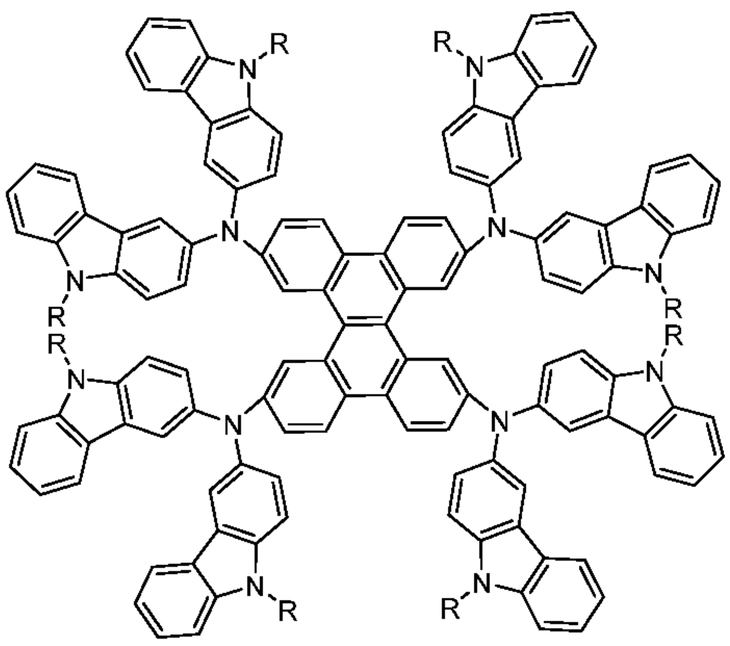
(1)



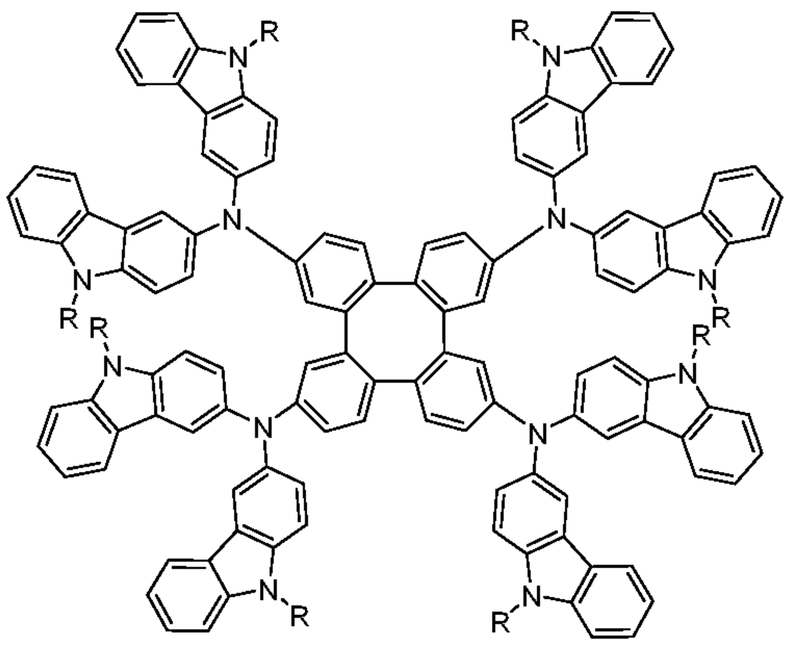
(2)



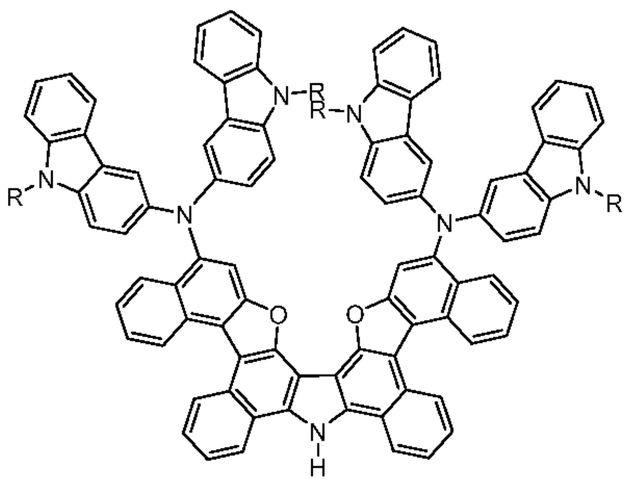
(3)



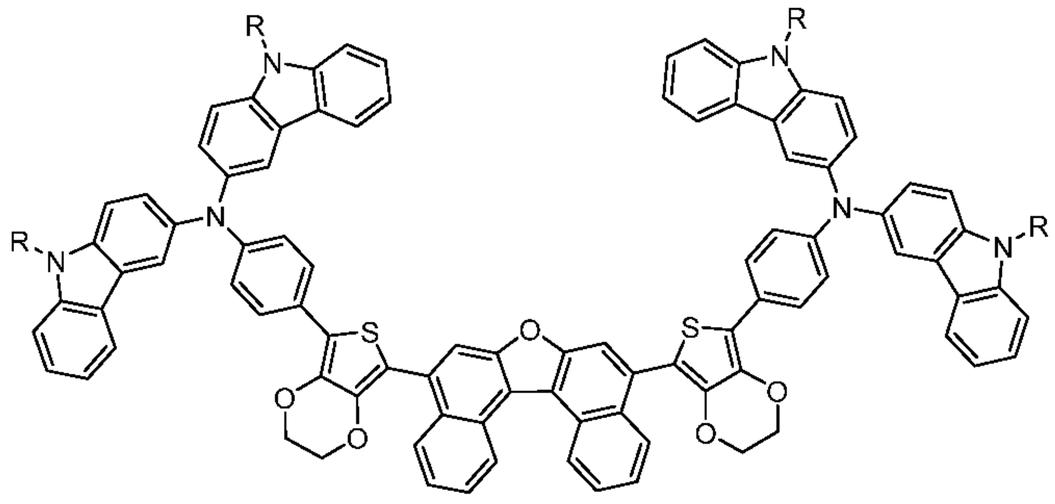
(4)



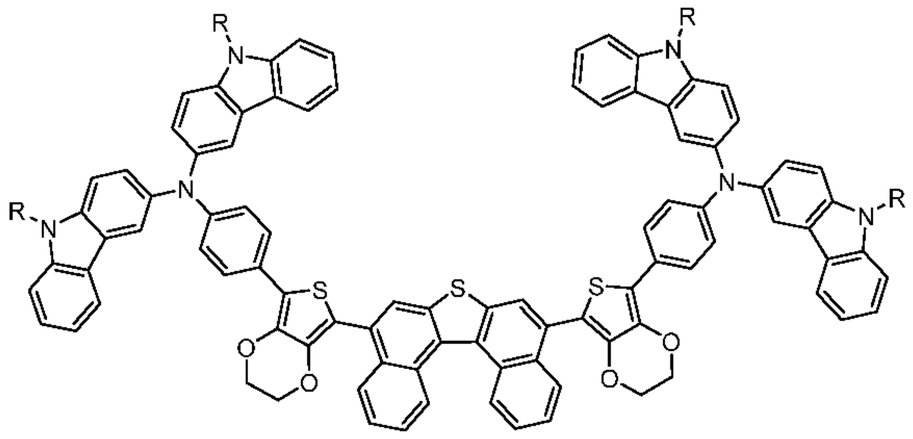
(5)



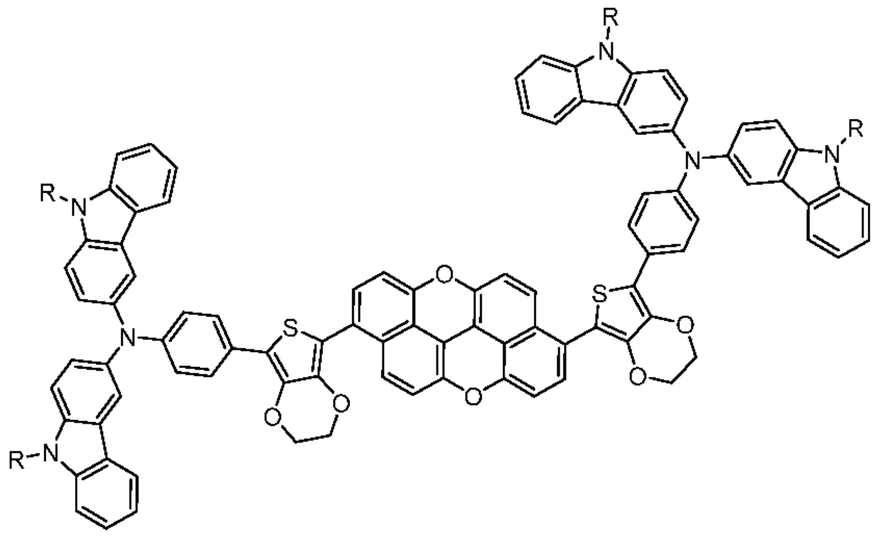
(6)



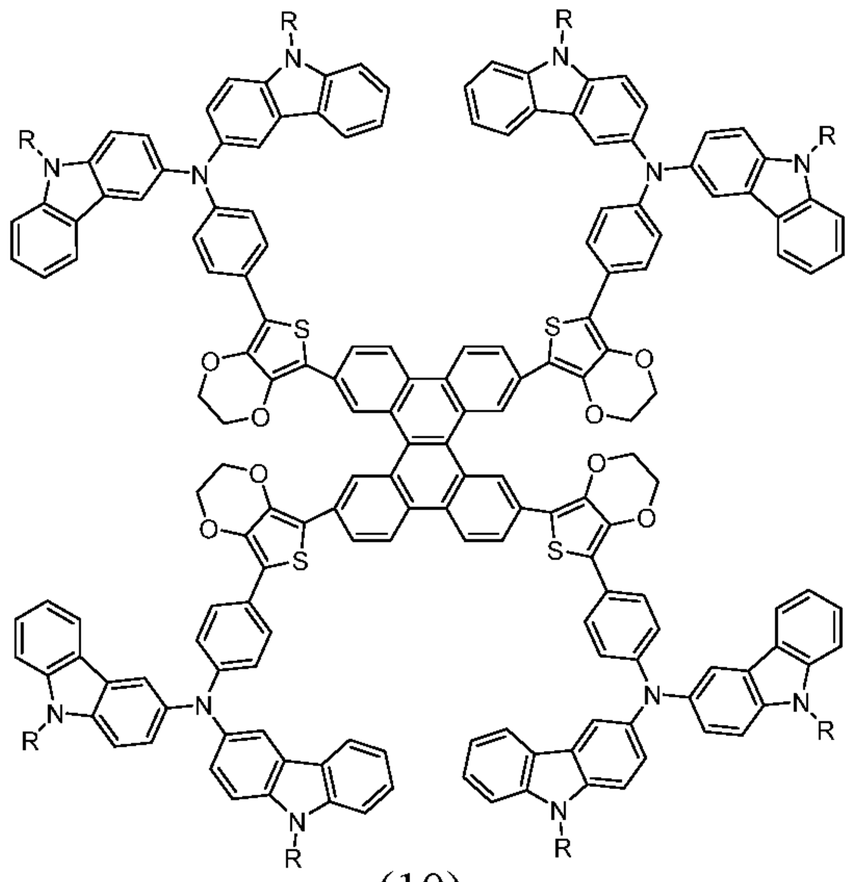
(7)



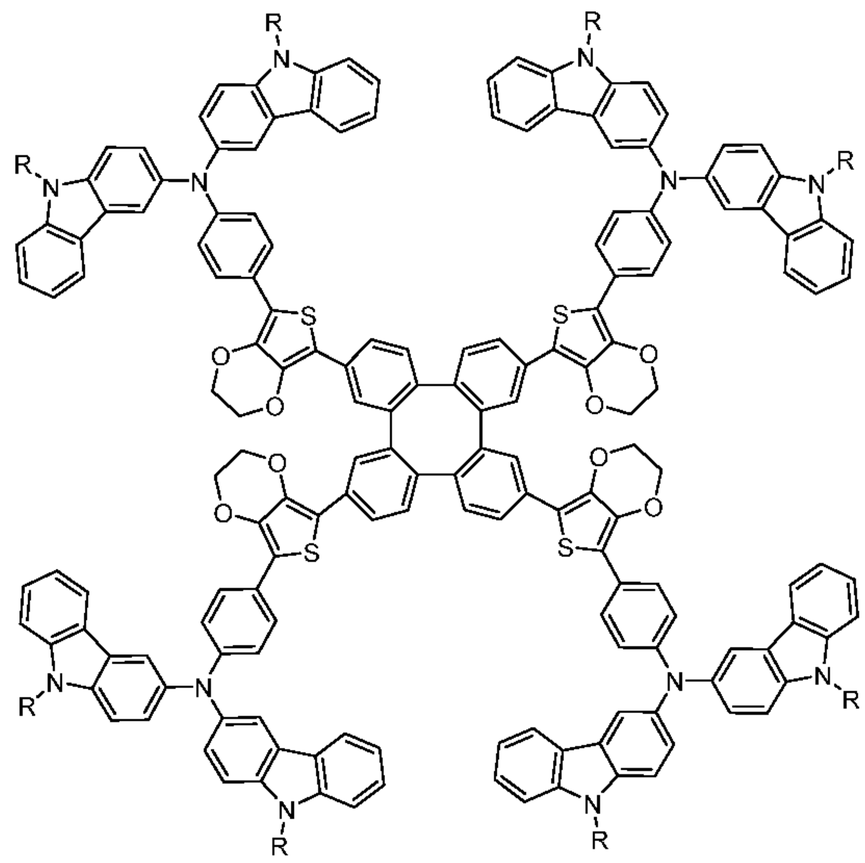
(8)



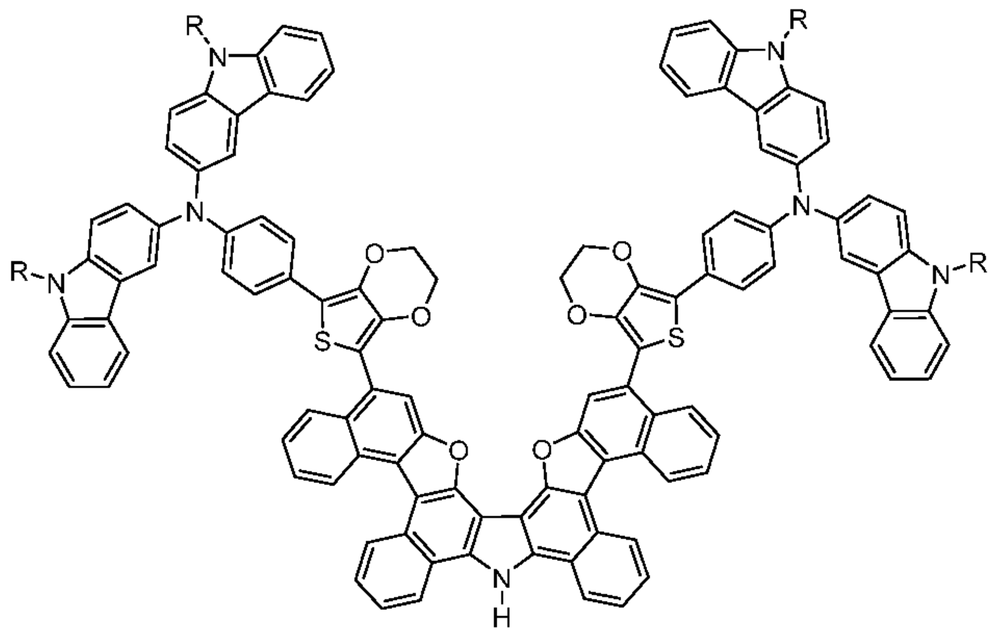
(9)



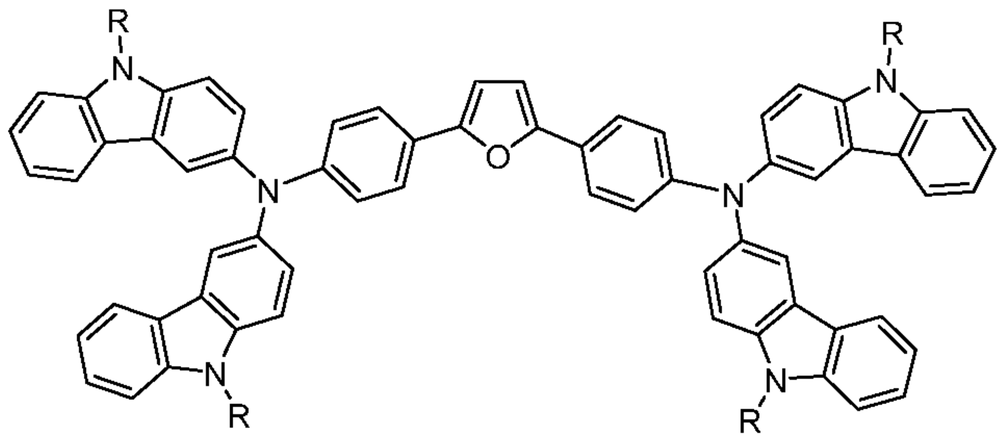
(10)



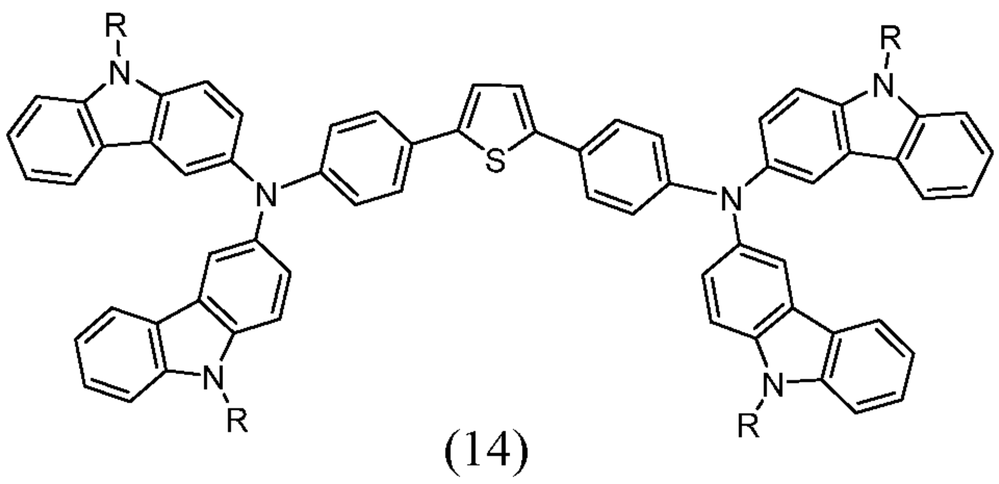
(11)



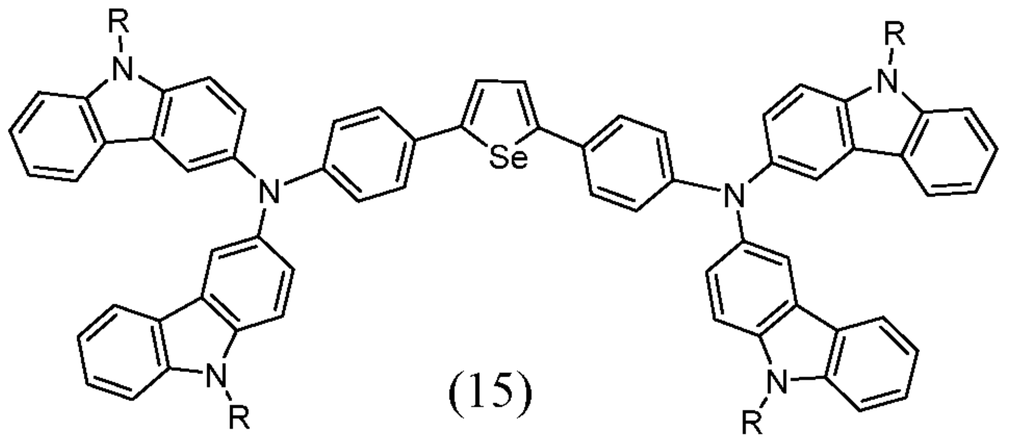
(12)



(13)



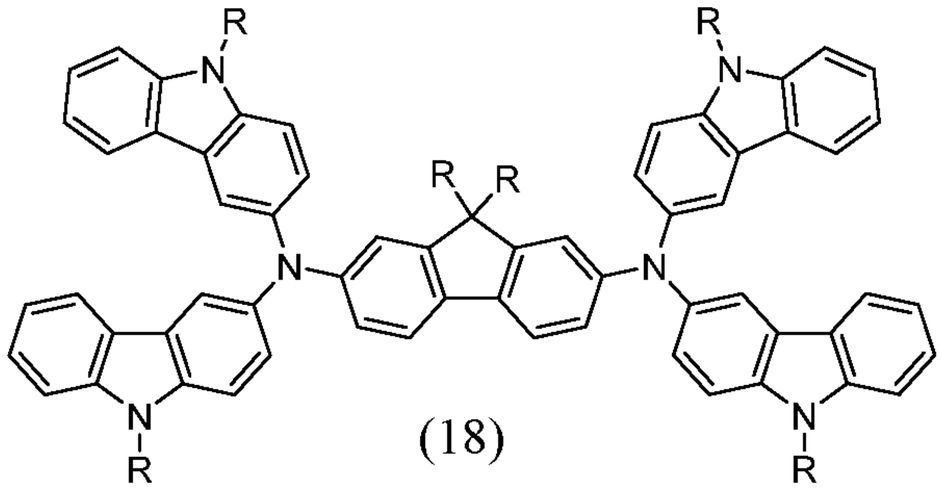
(14)



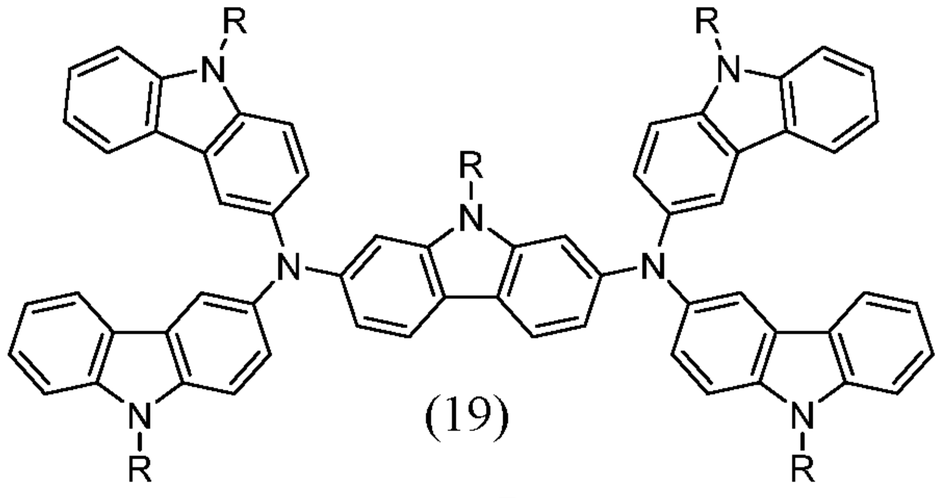
(15)

(16)

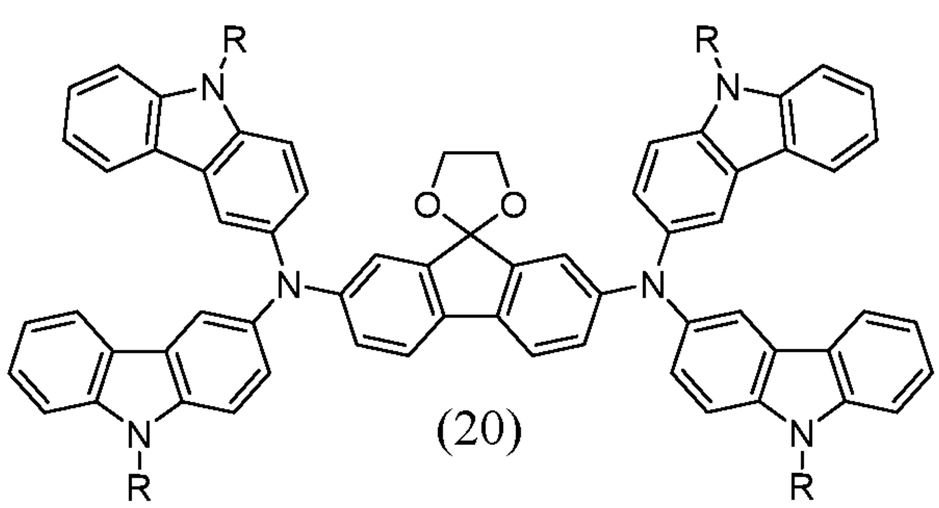
(17)



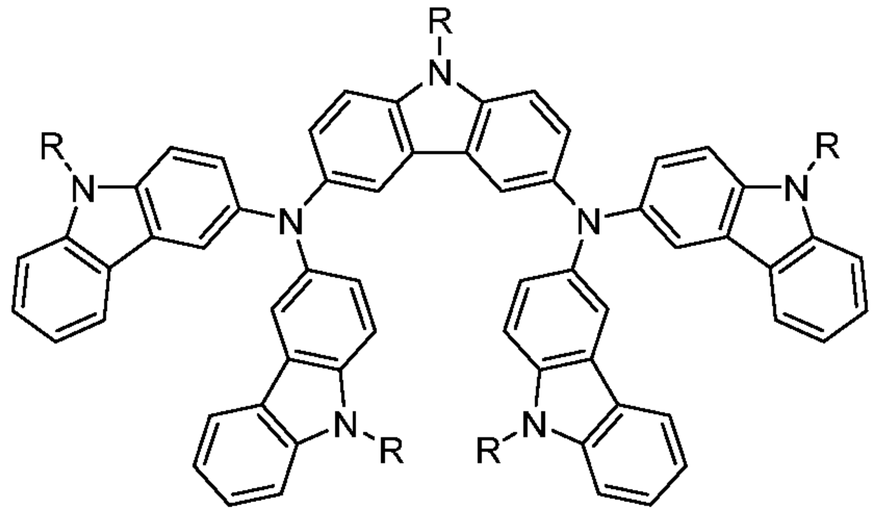
(18)



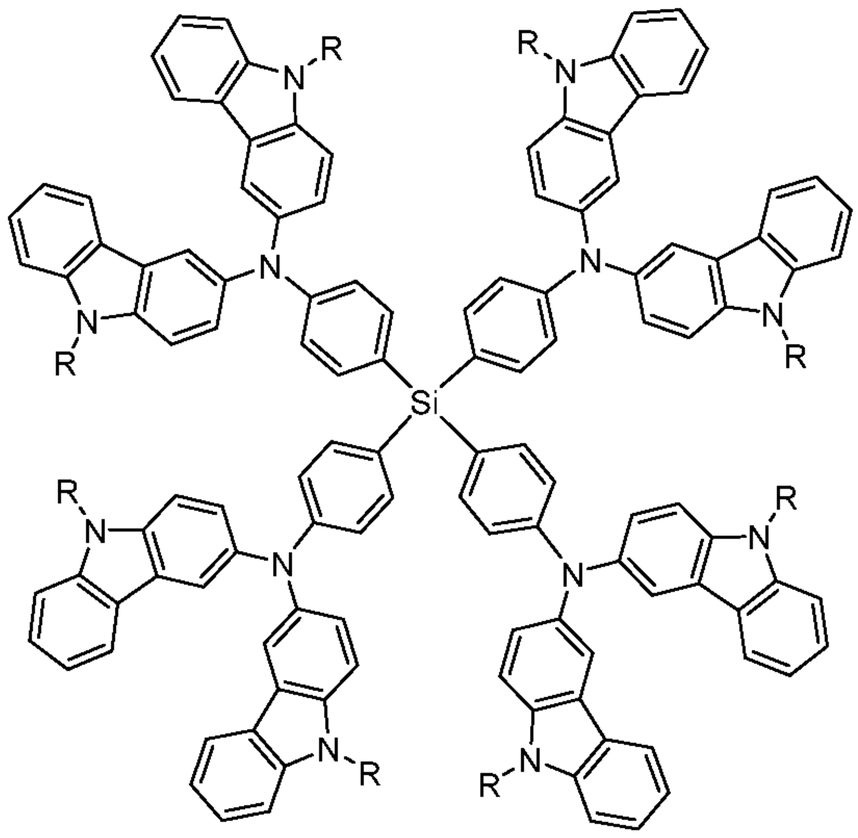
(19)



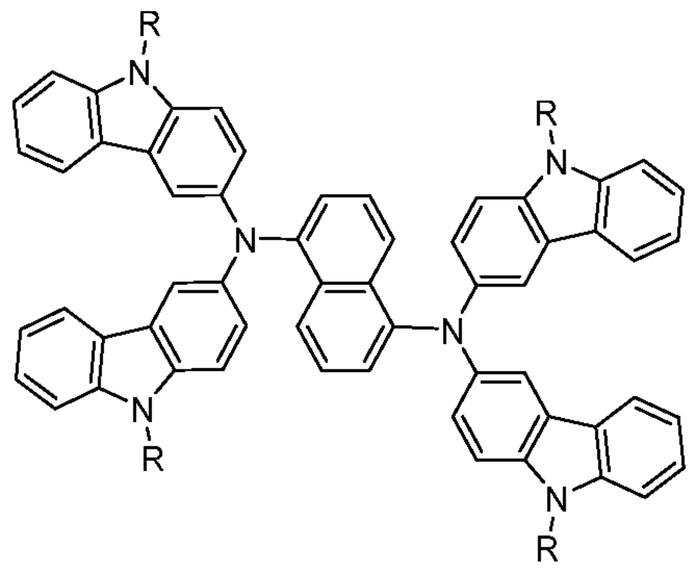
(20)



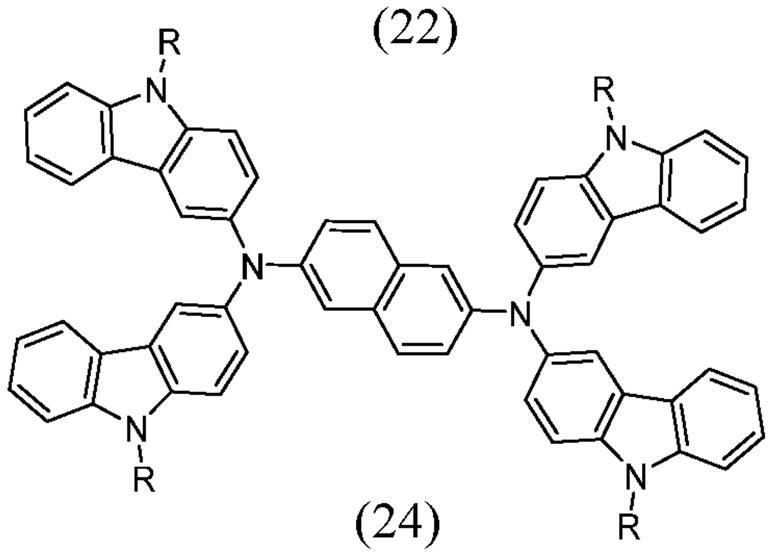
(21)



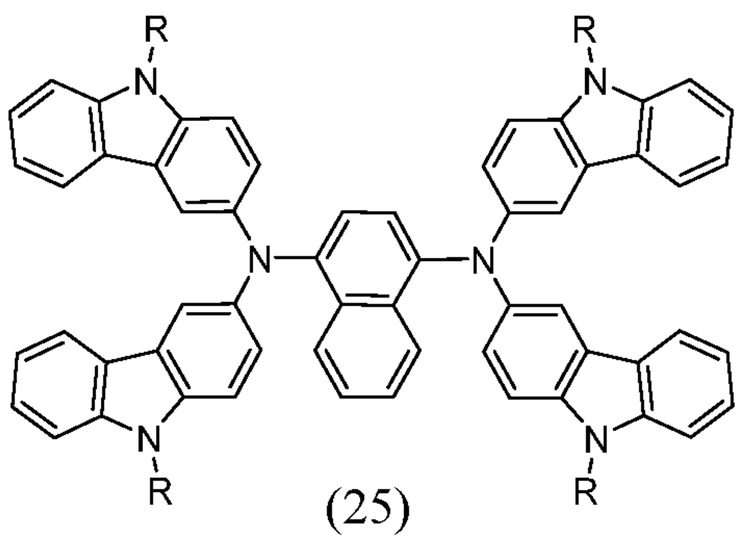
(22)



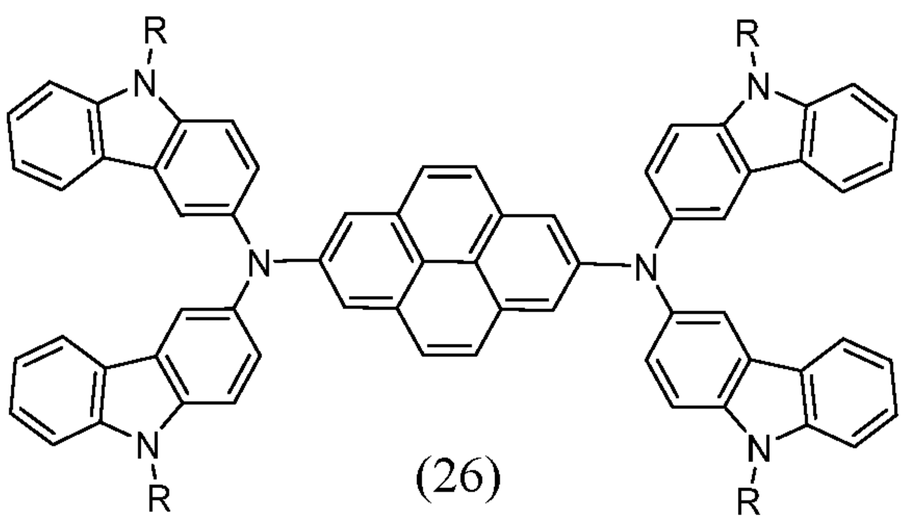
(23)



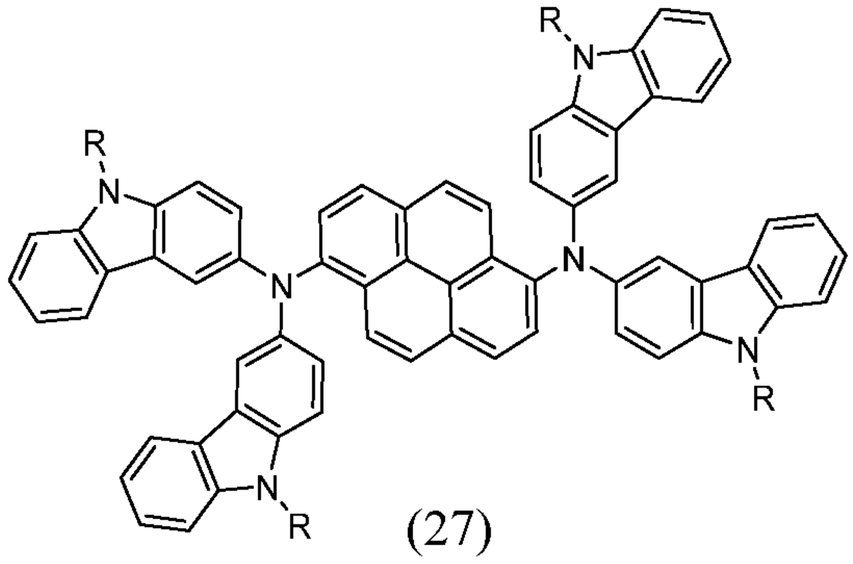
(24)



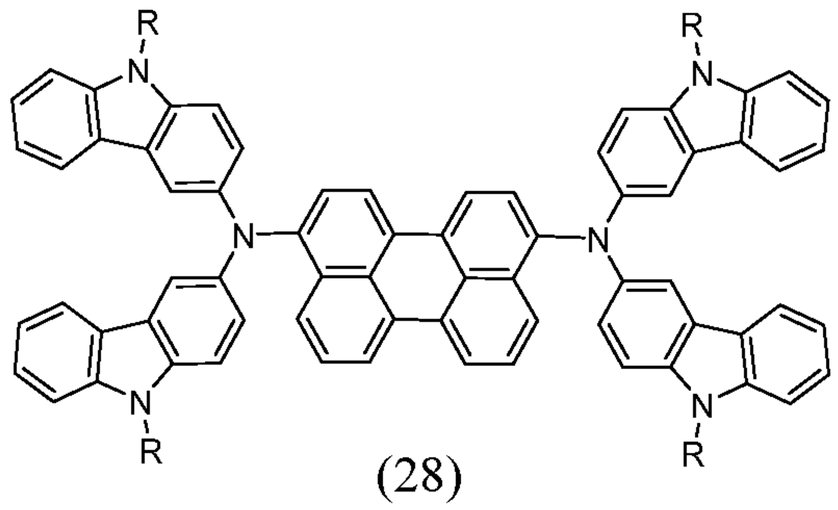
(25)



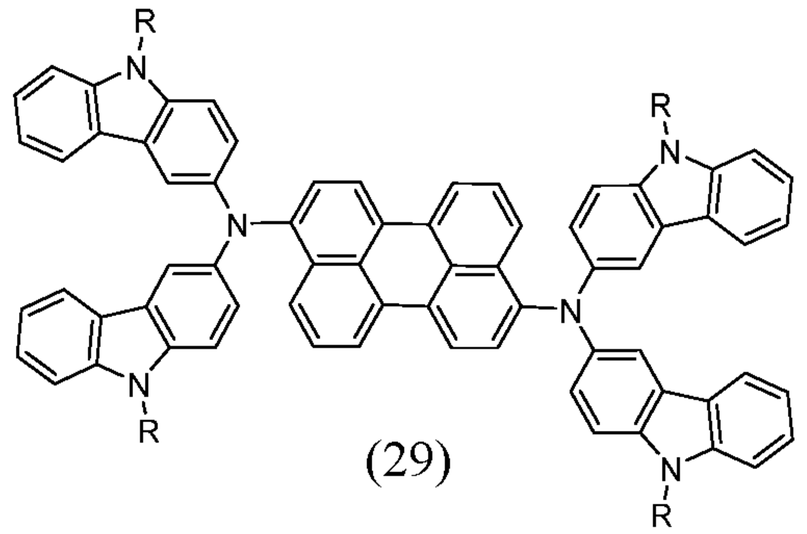
(26)



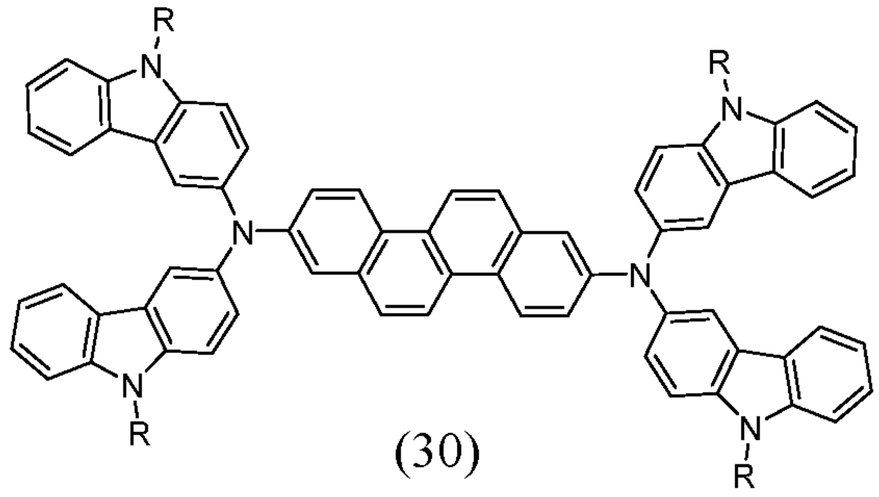
(27)



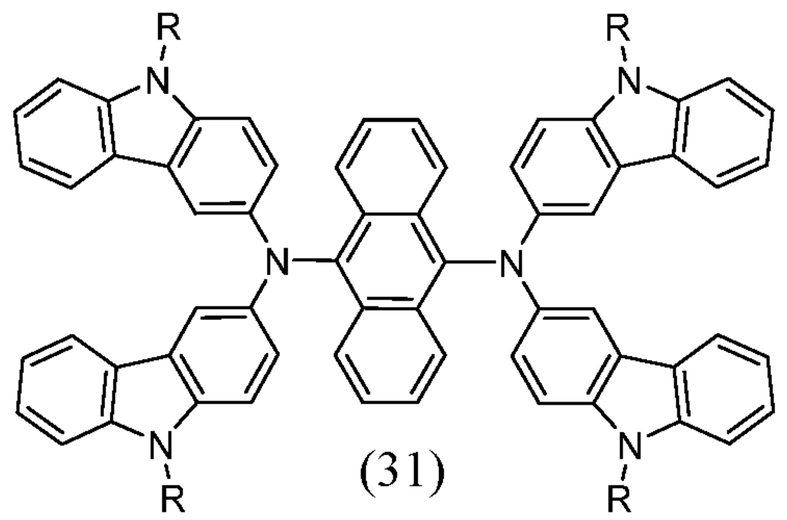
(28)



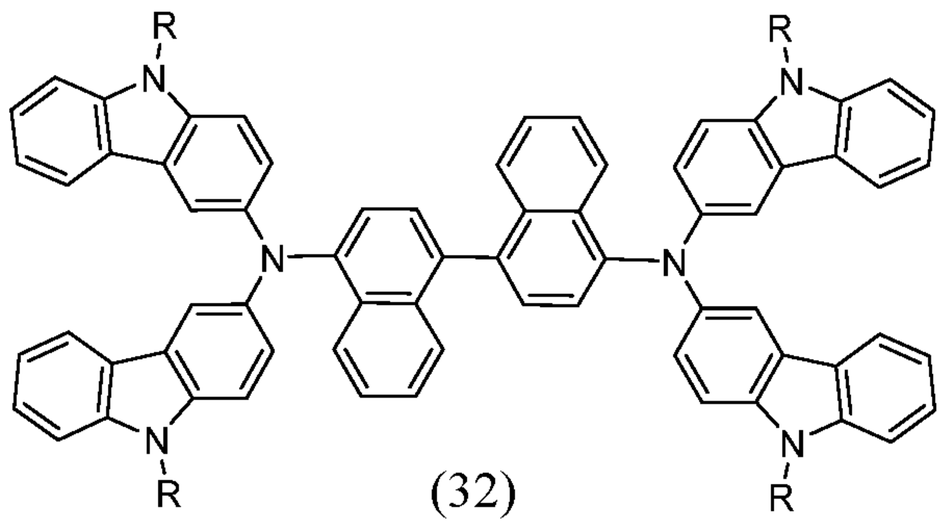
(29)



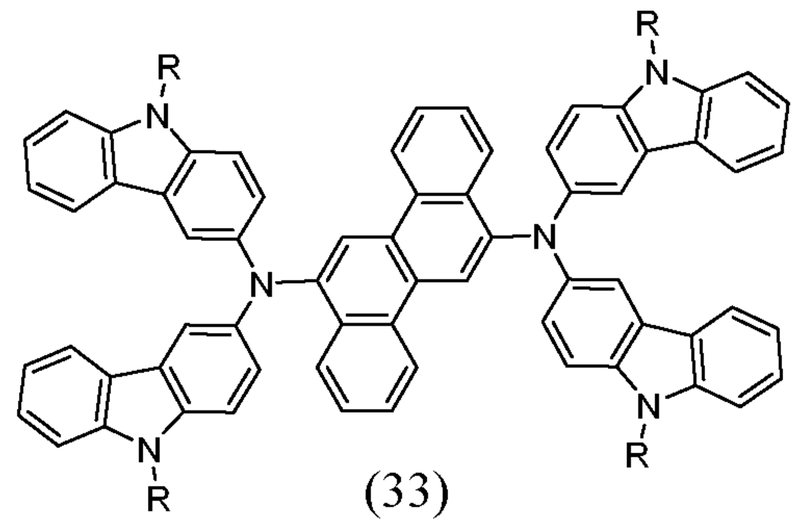
(30)



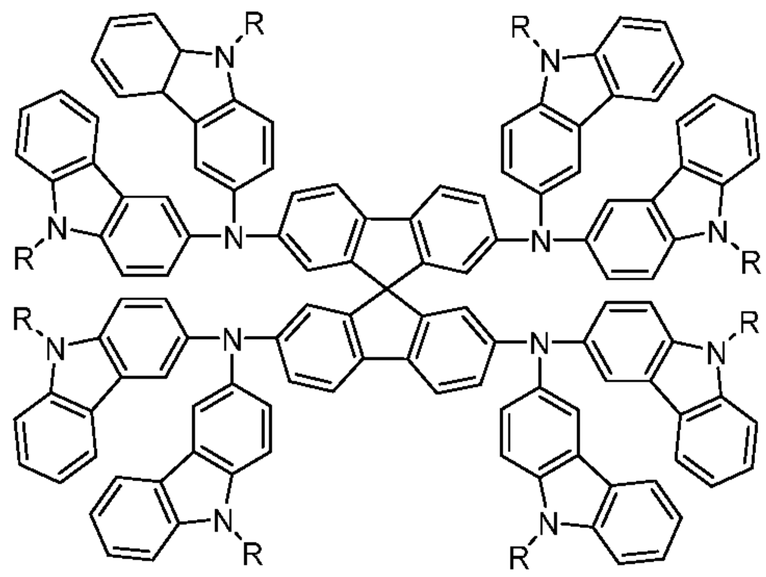
(31)



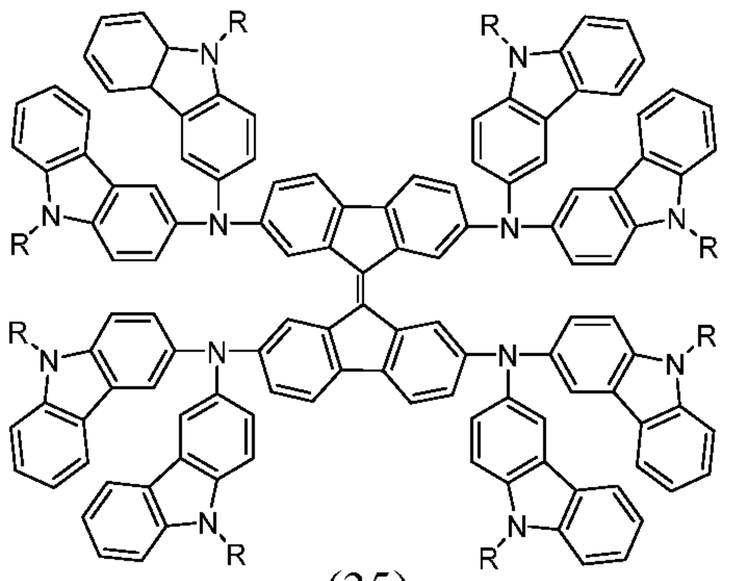
(32)



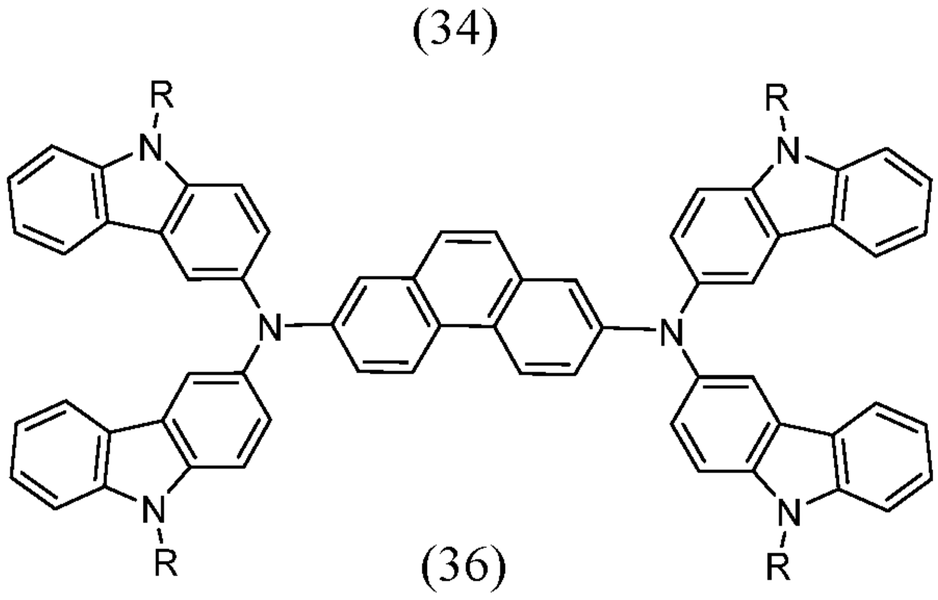
(33)



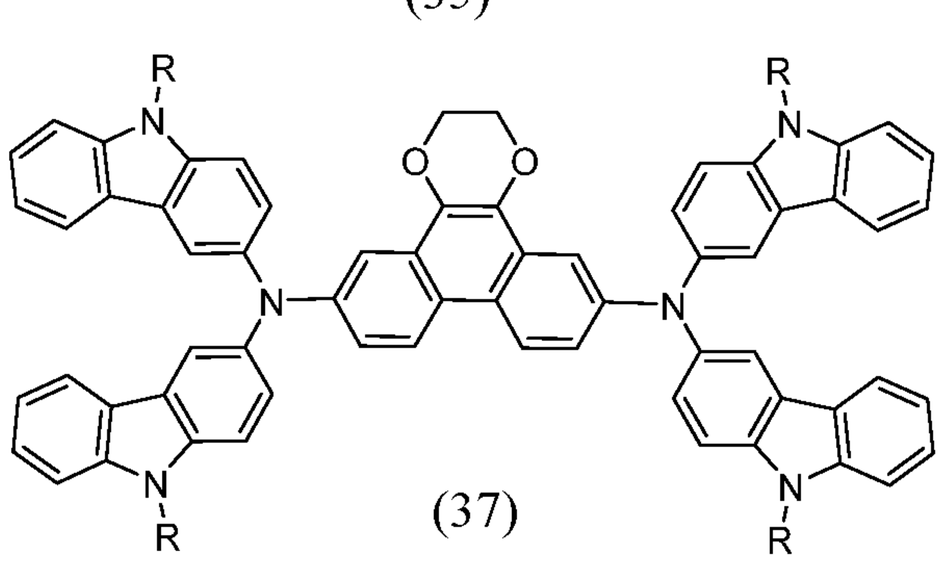
(34)



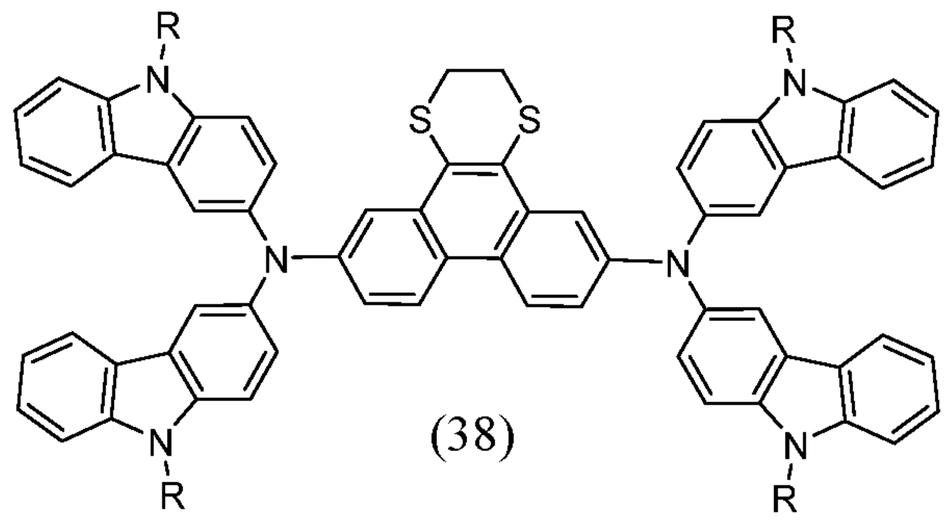
(35)



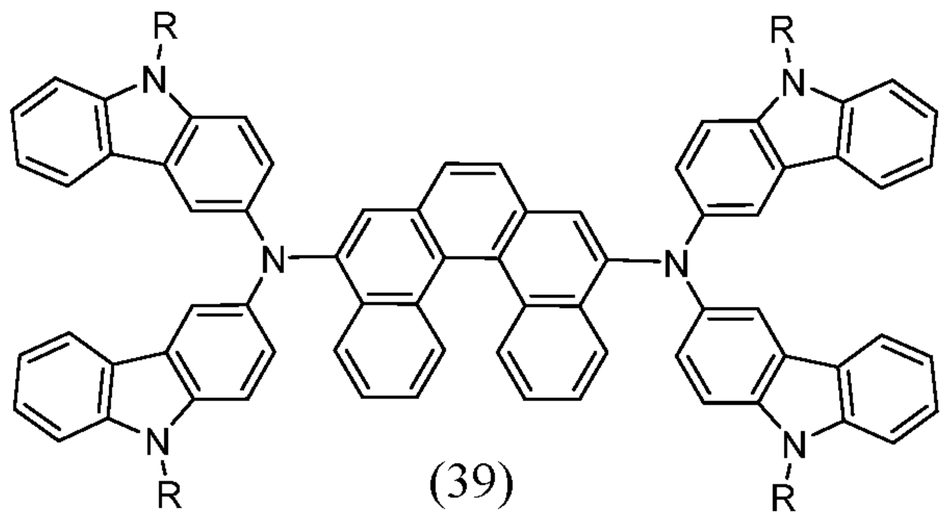
(36)



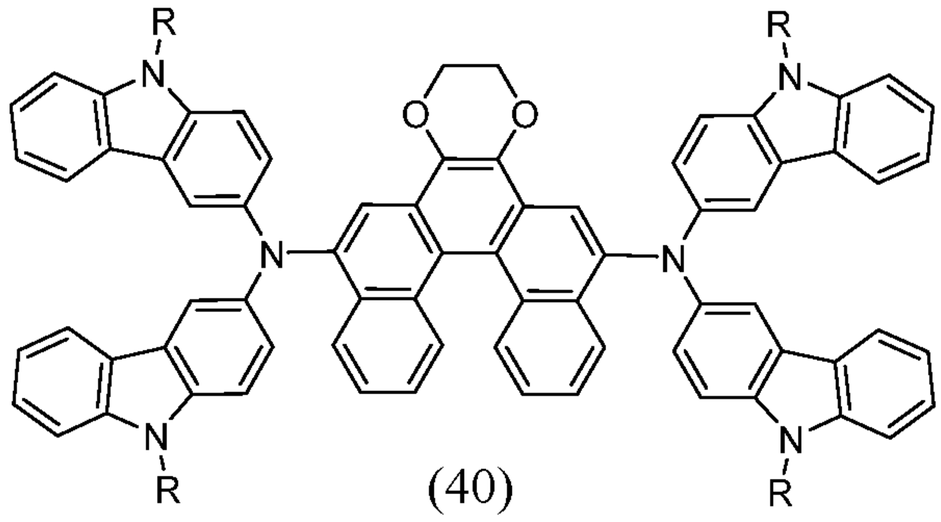
(37)



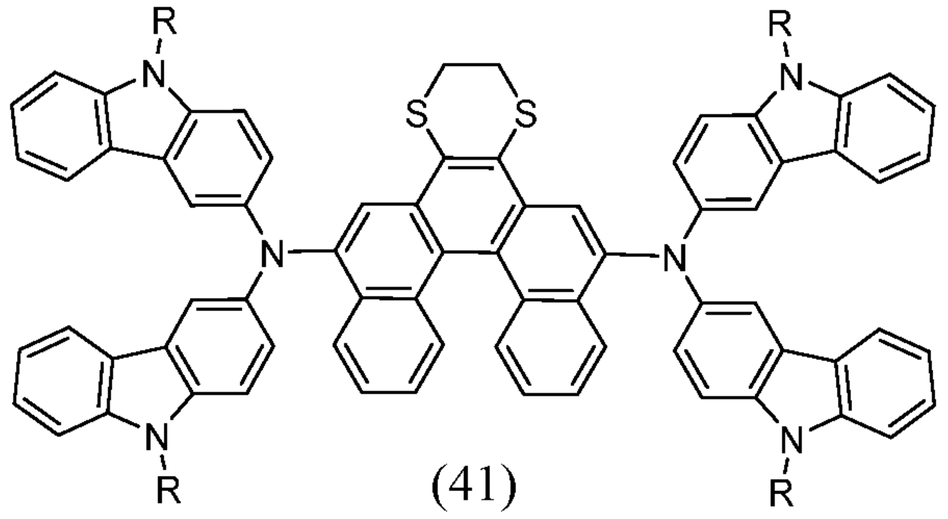
(38)



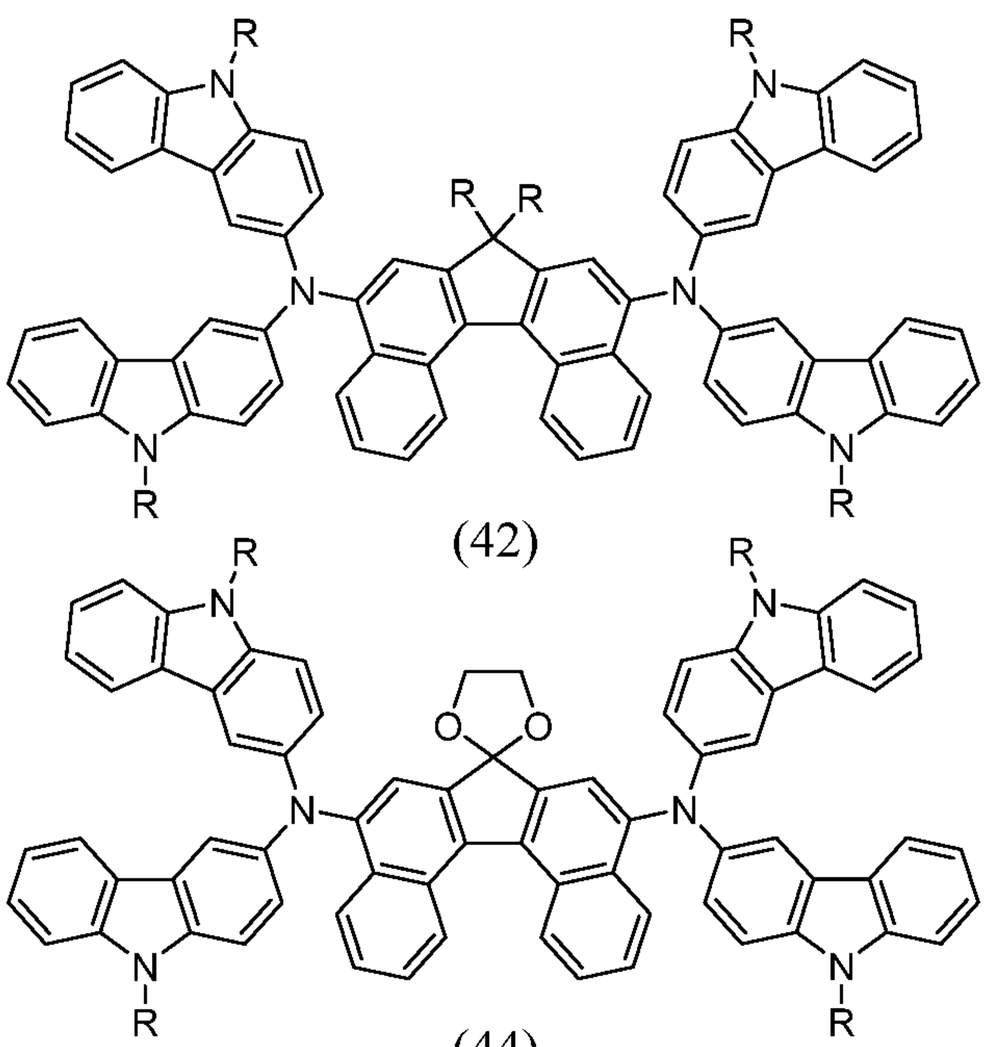
(39)



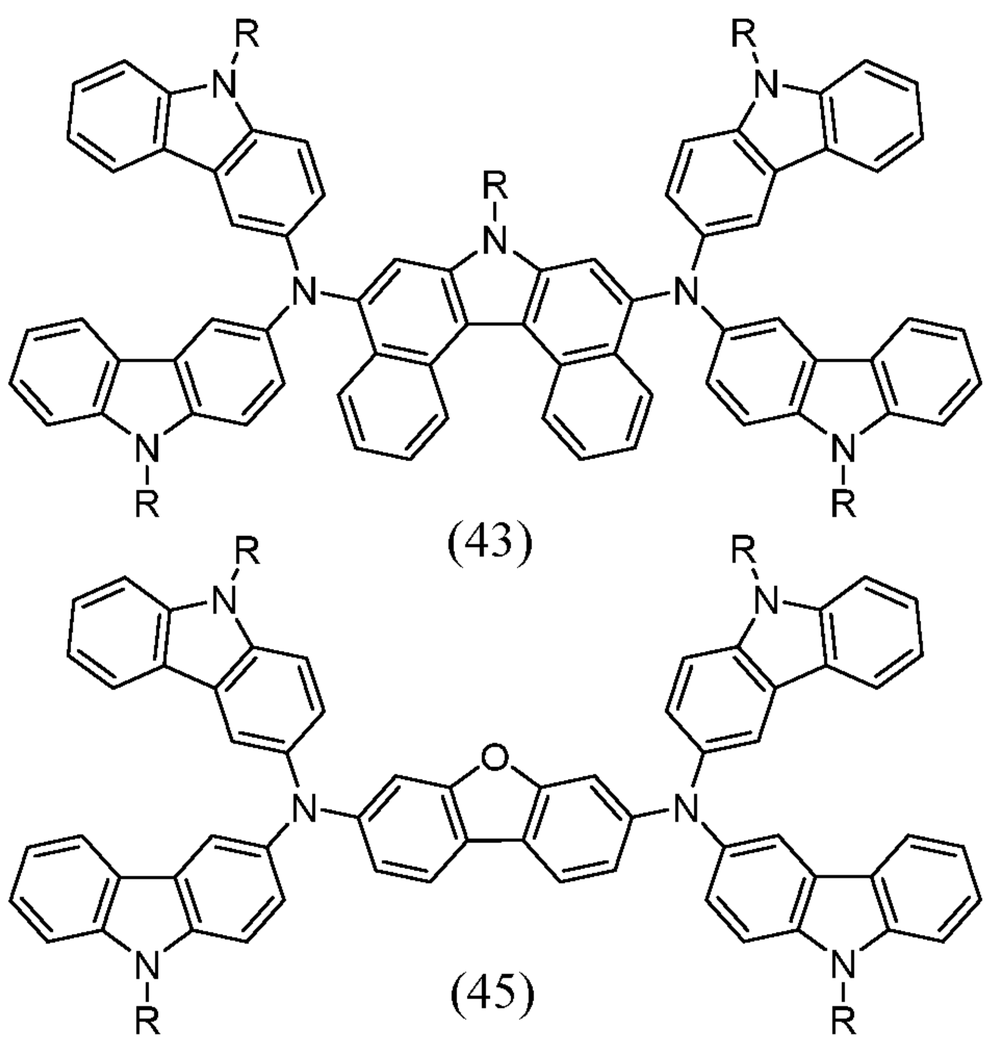
(40)



(41)



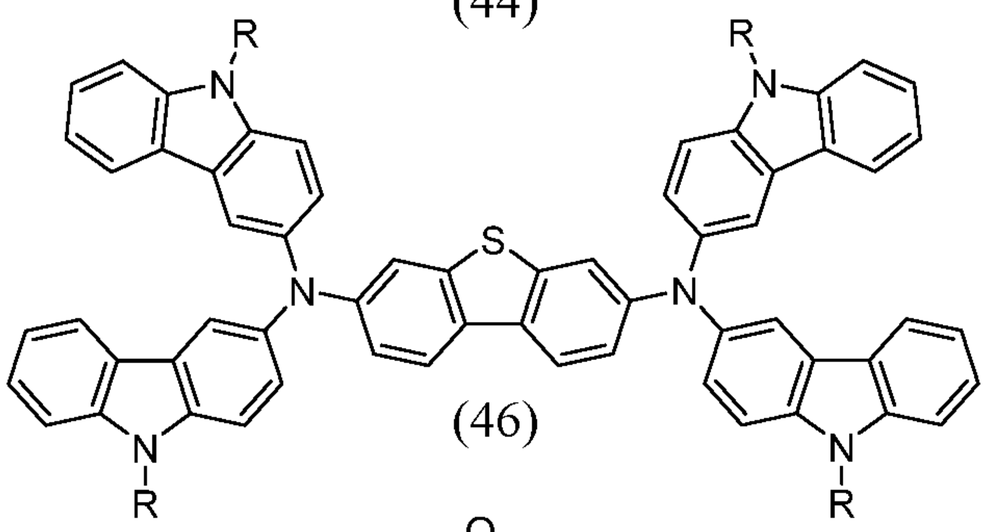
(42)



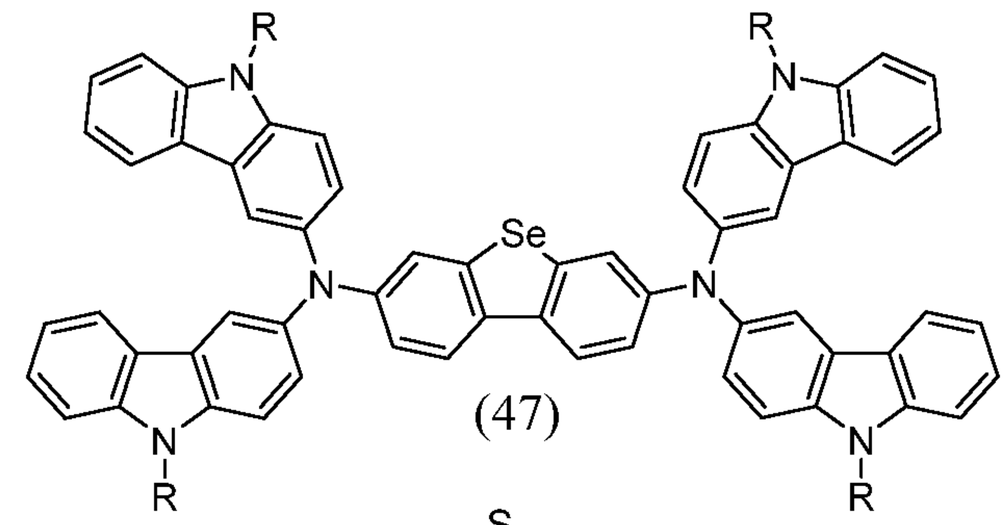
(43)

(44)

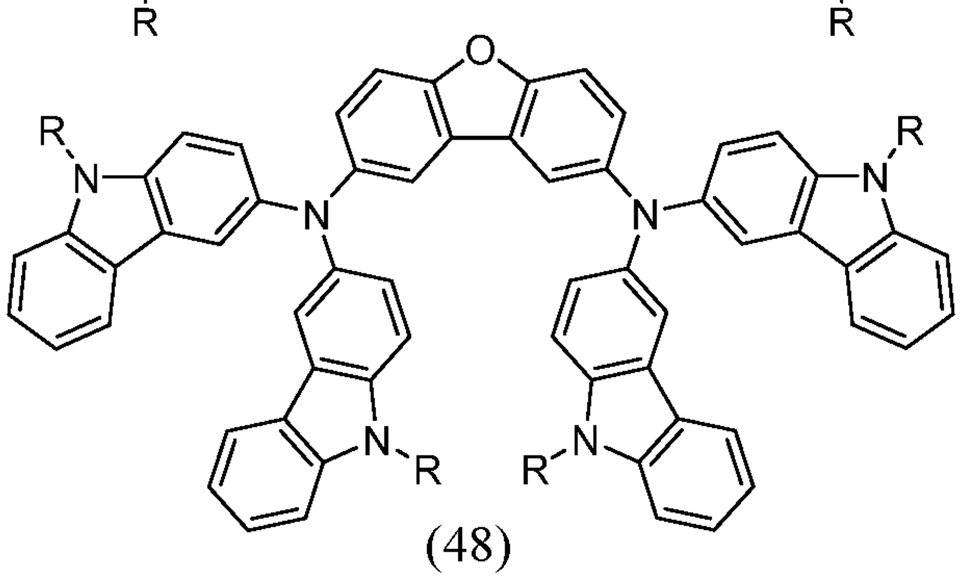
(45)



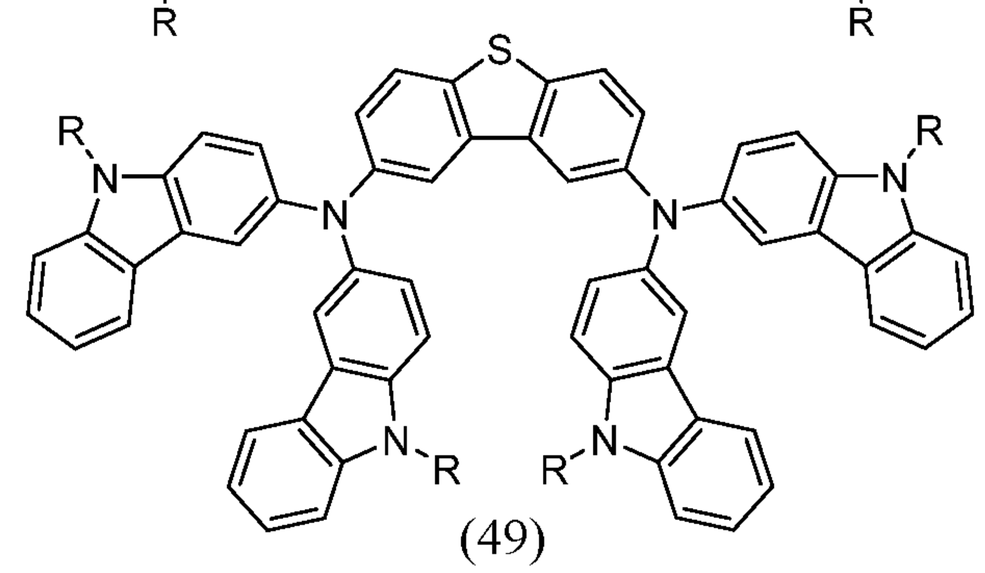
(46)



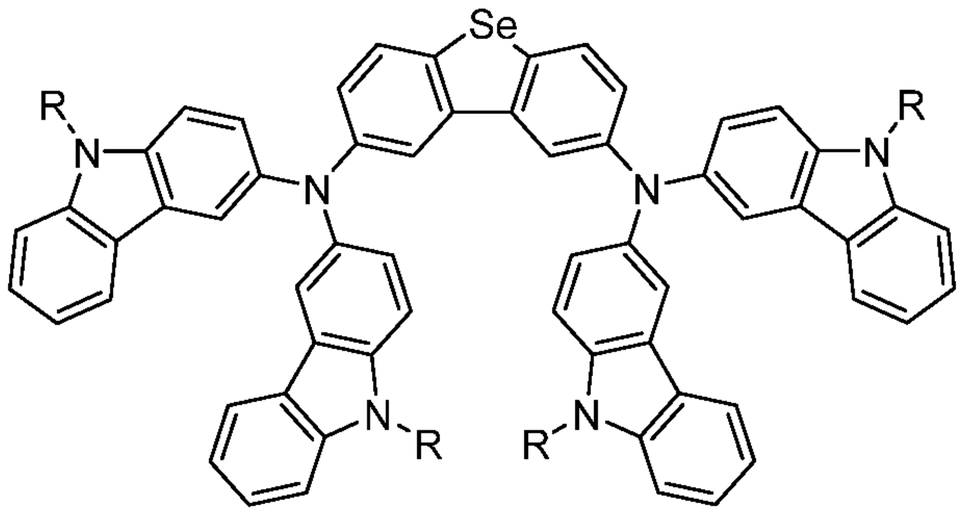
(47)



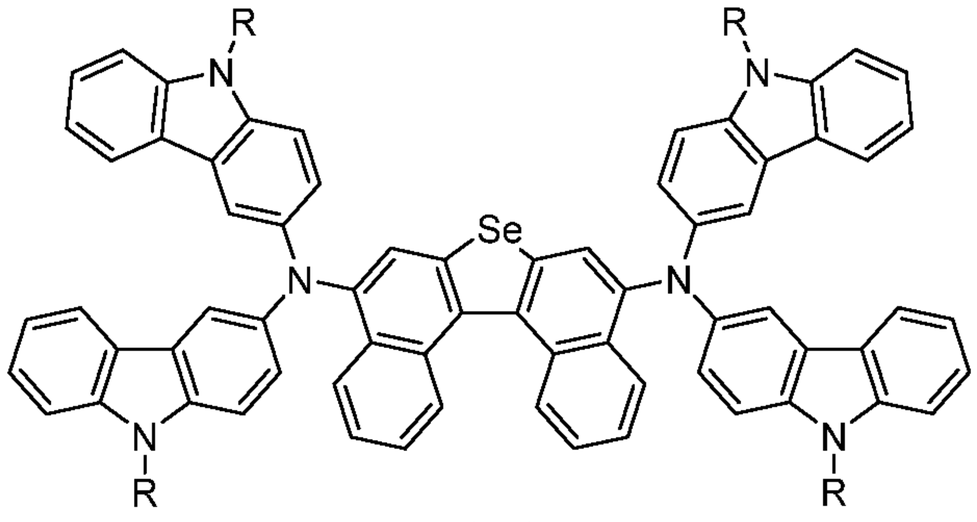
(48)



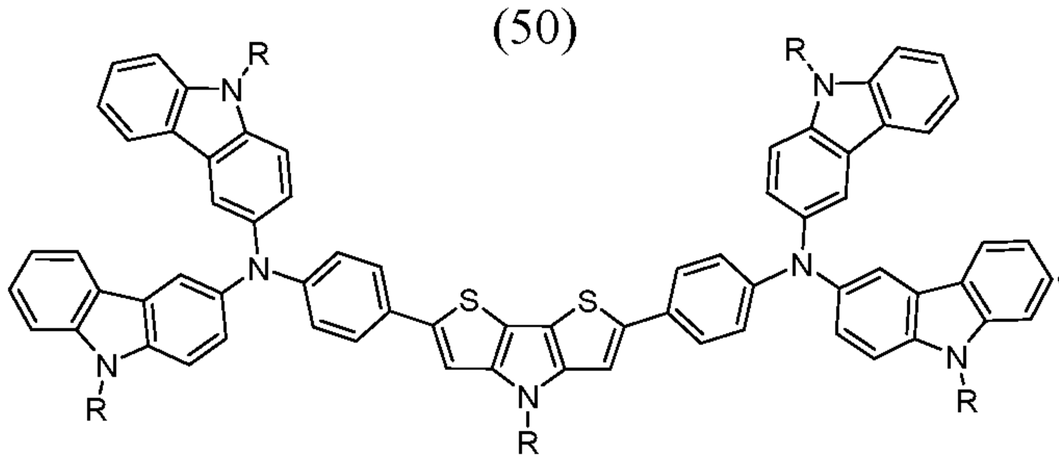
(49)



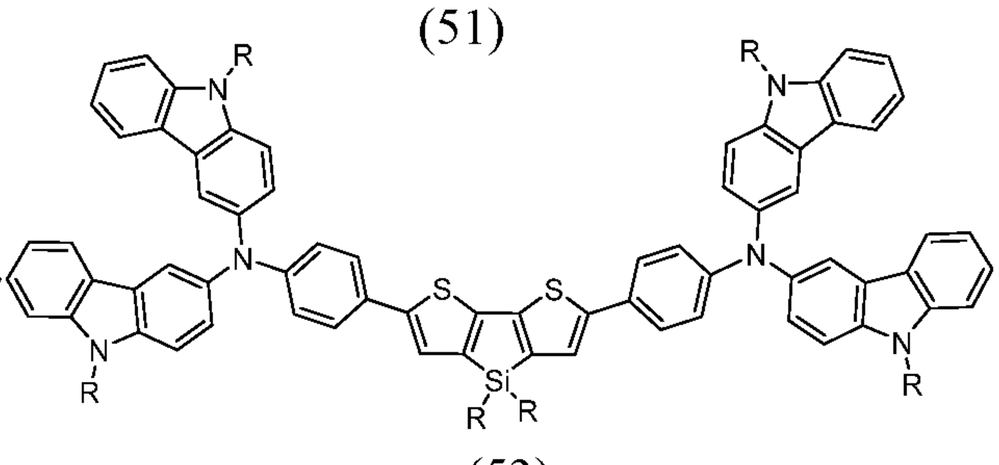
(50)



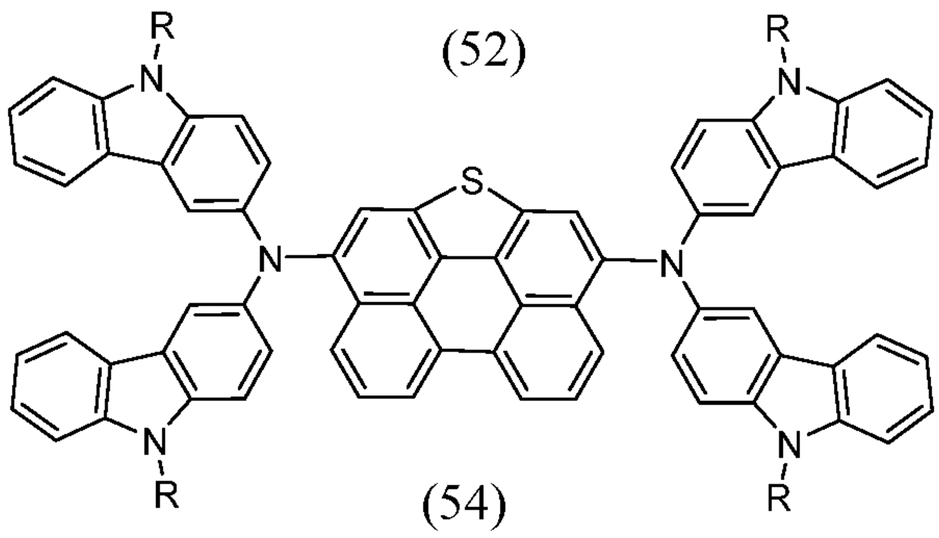
(51)



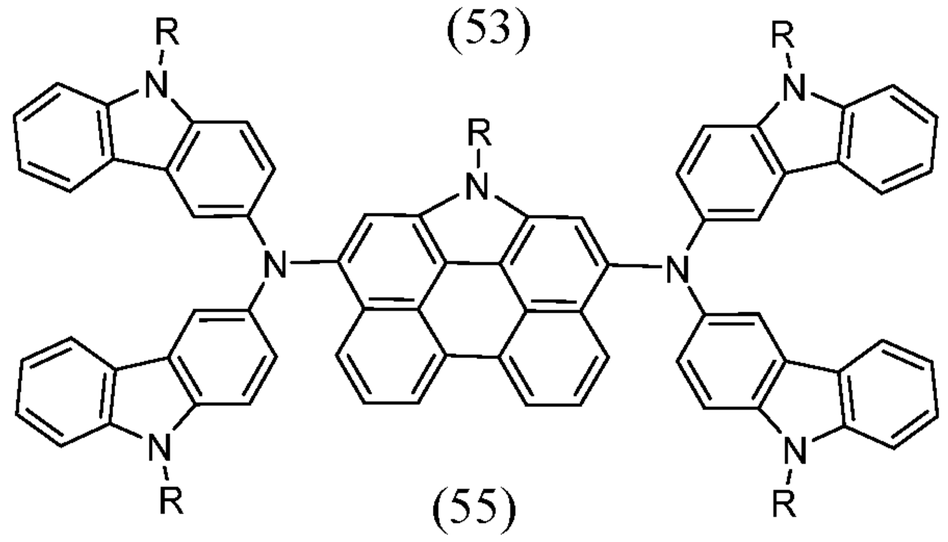
(52)



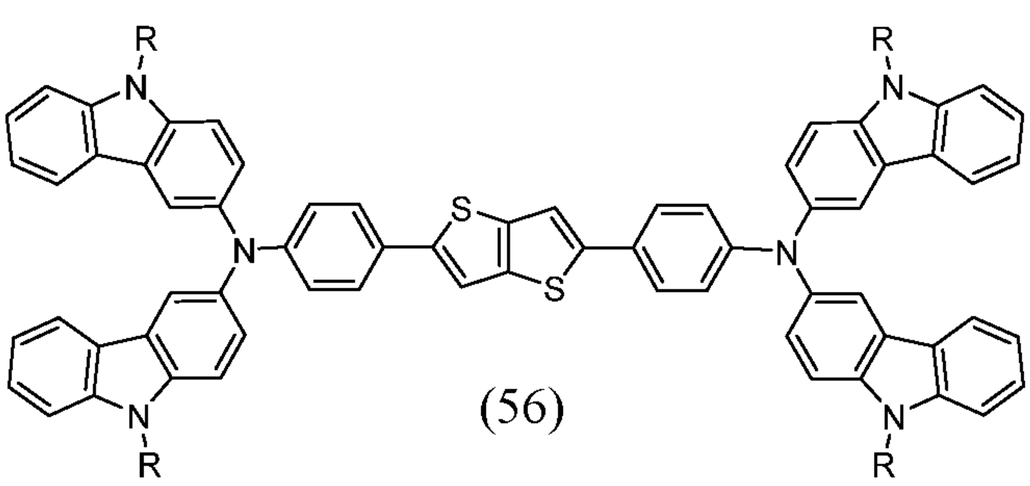
(53)



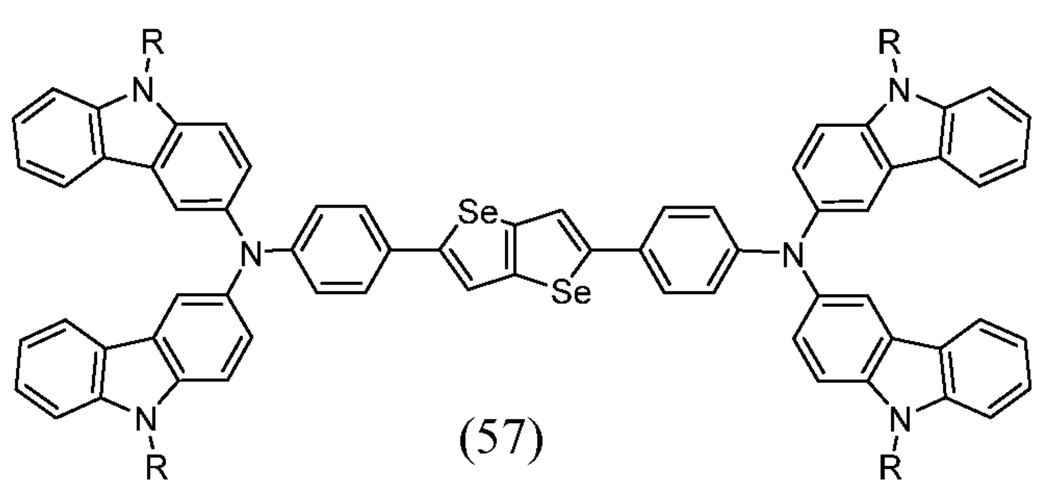
(54)



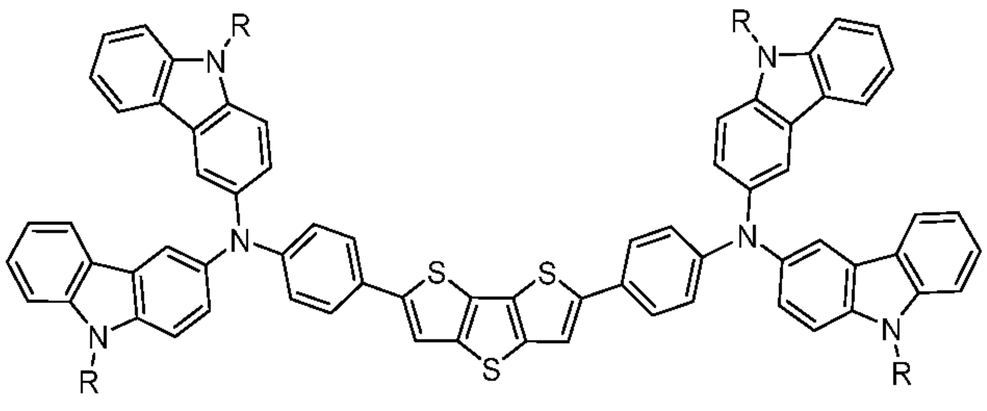
(55)



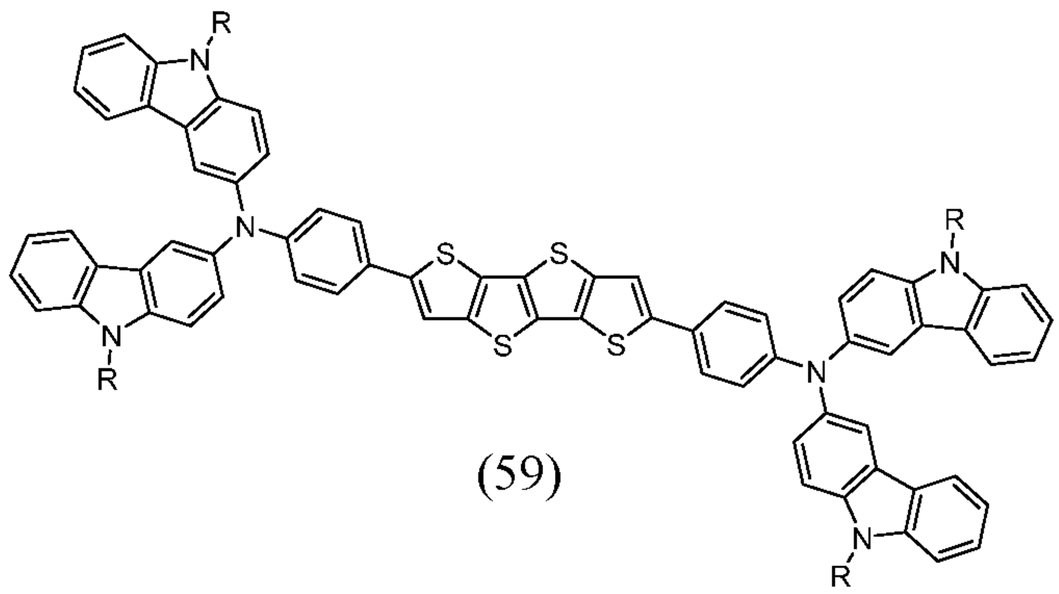
(56)



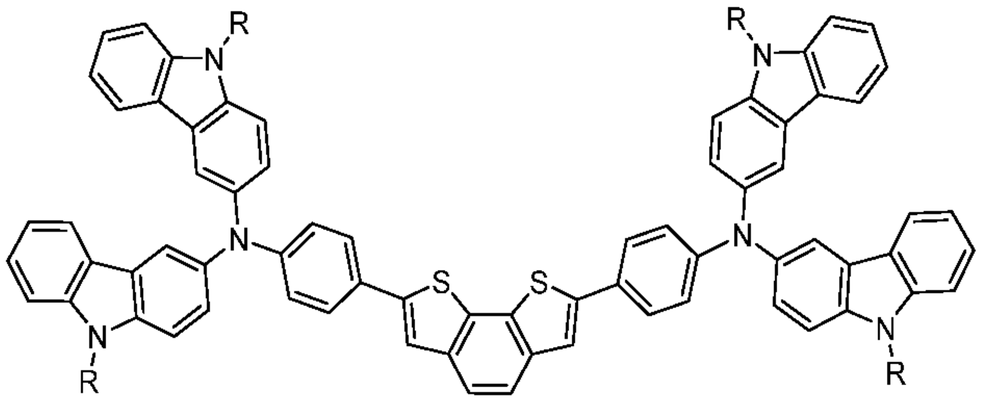
(57)



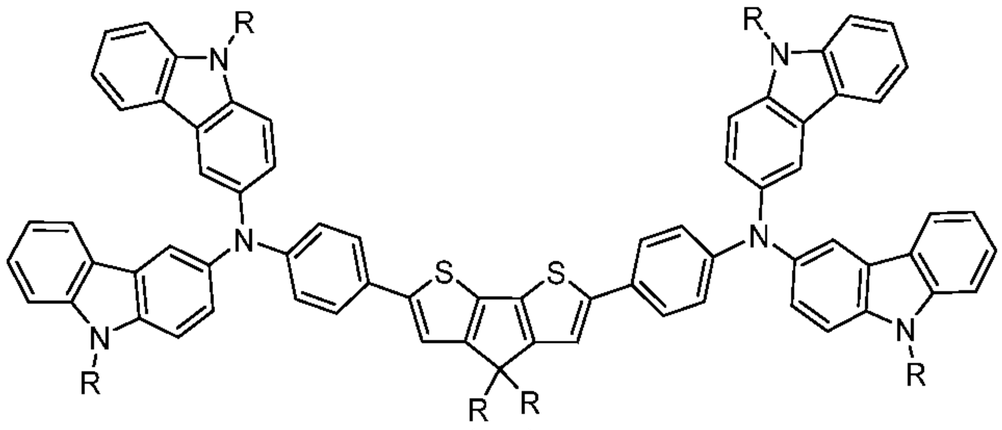
(58)



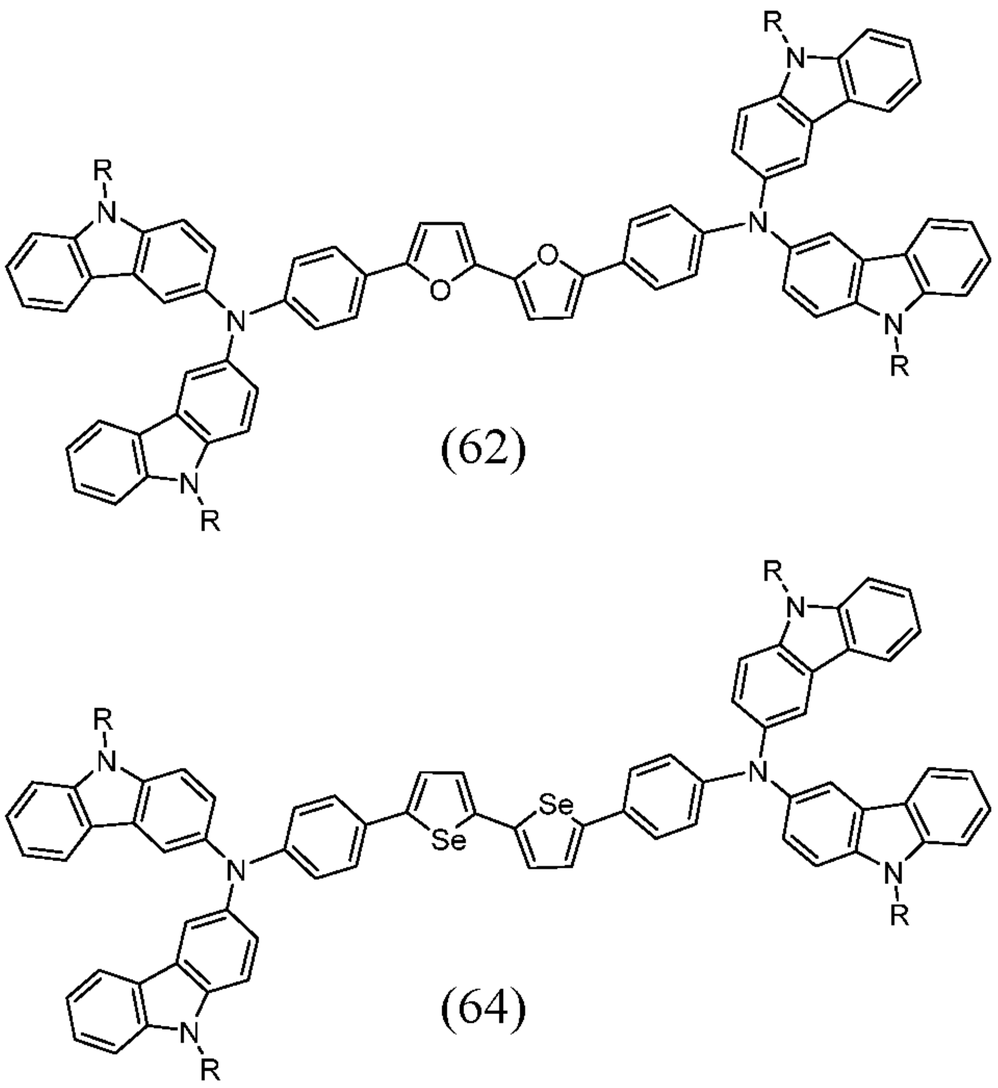
(59)



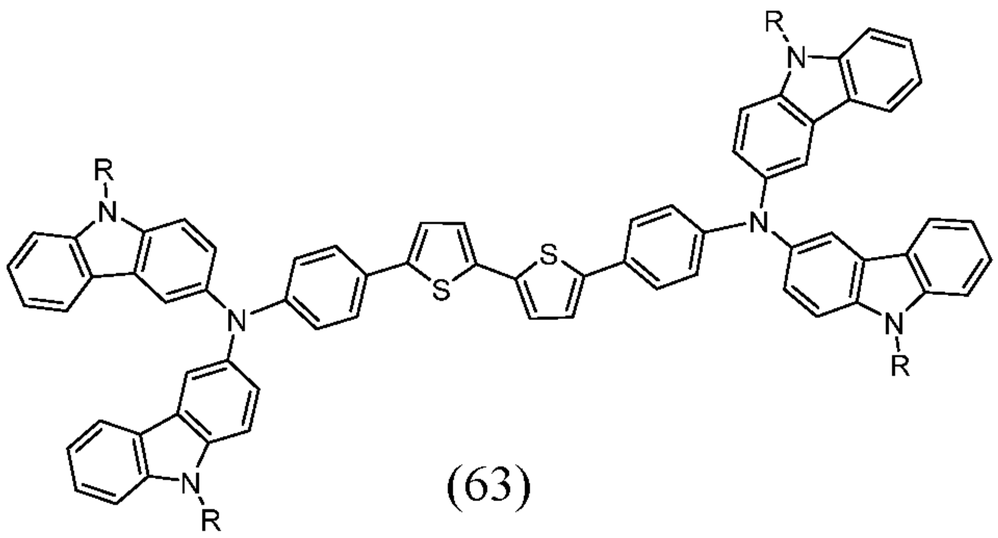
(60)



(61)

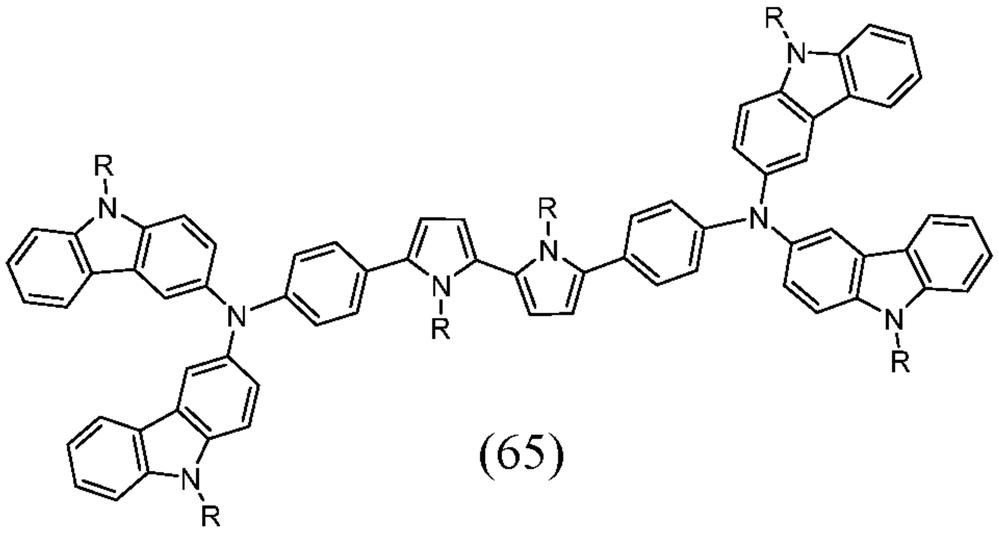


(62)

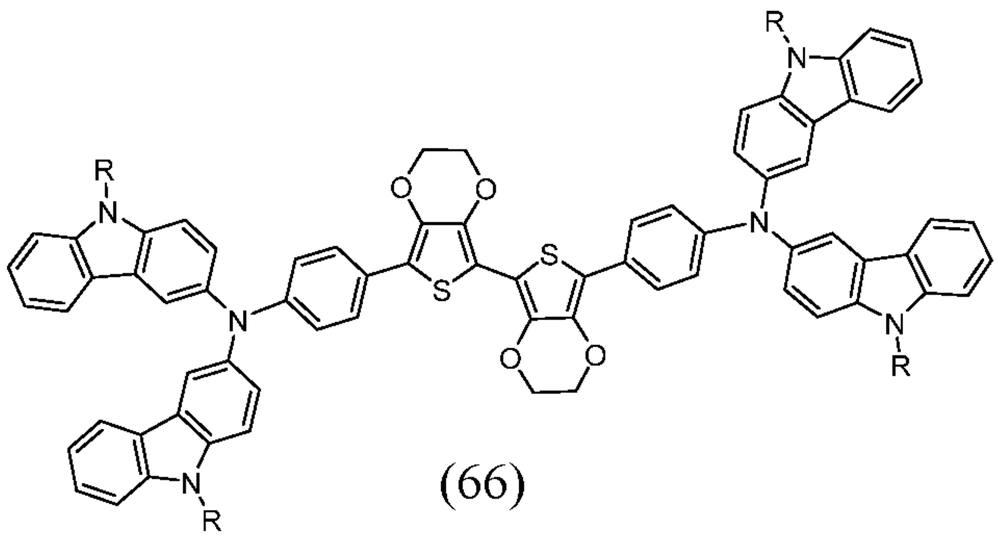


(63)

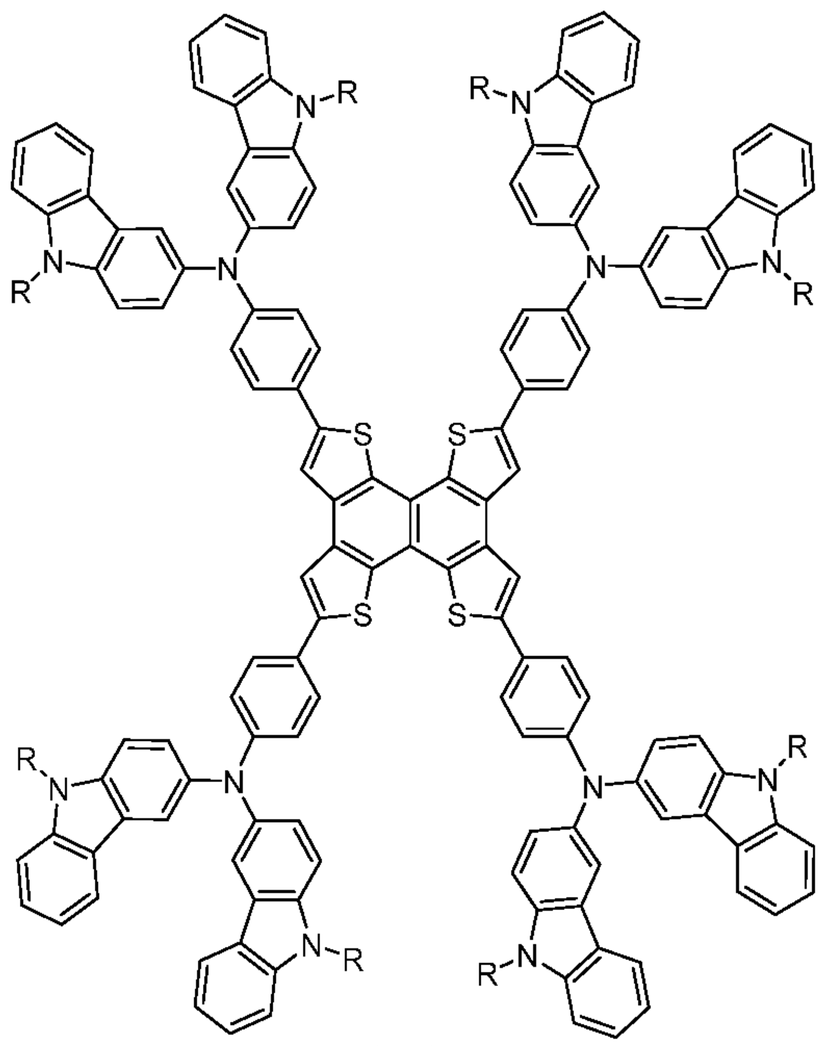
(64)



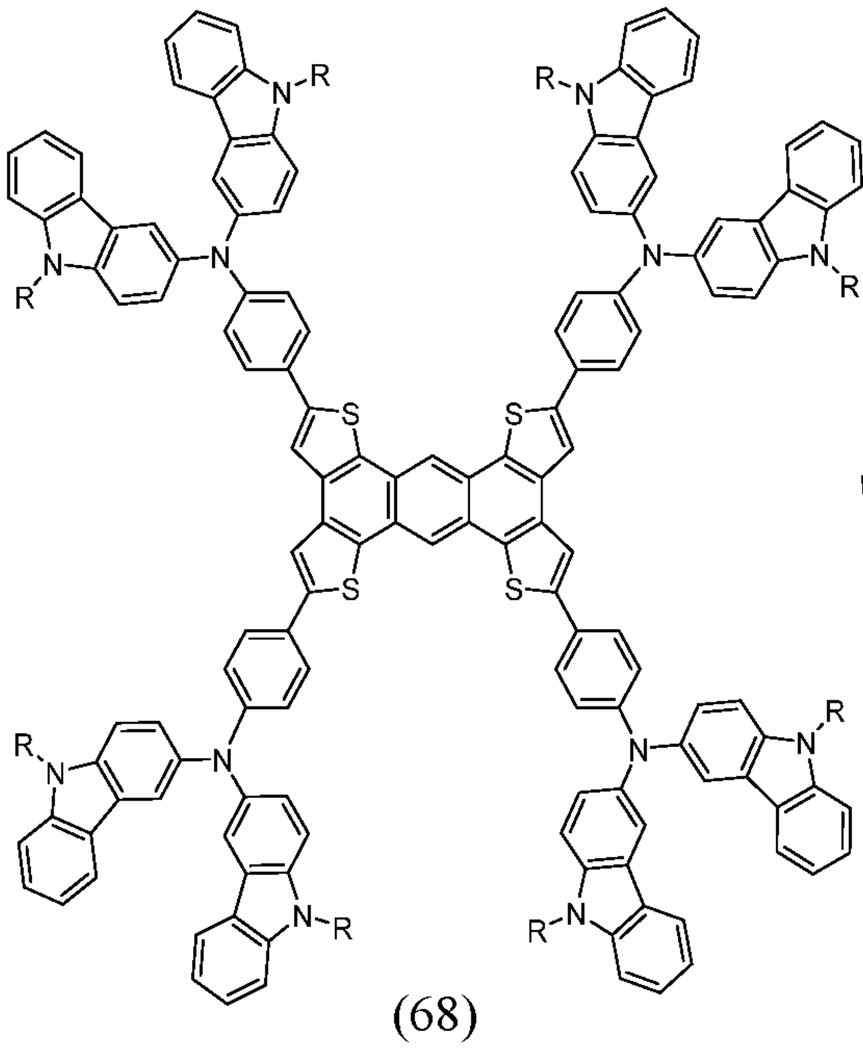
(65)



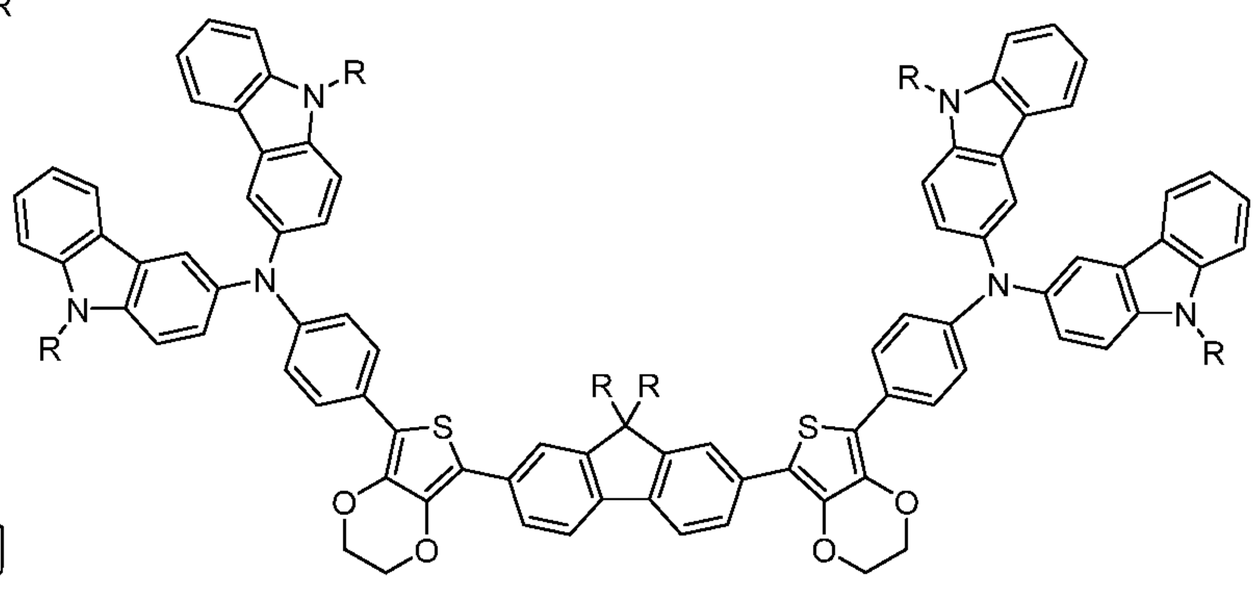
(66)



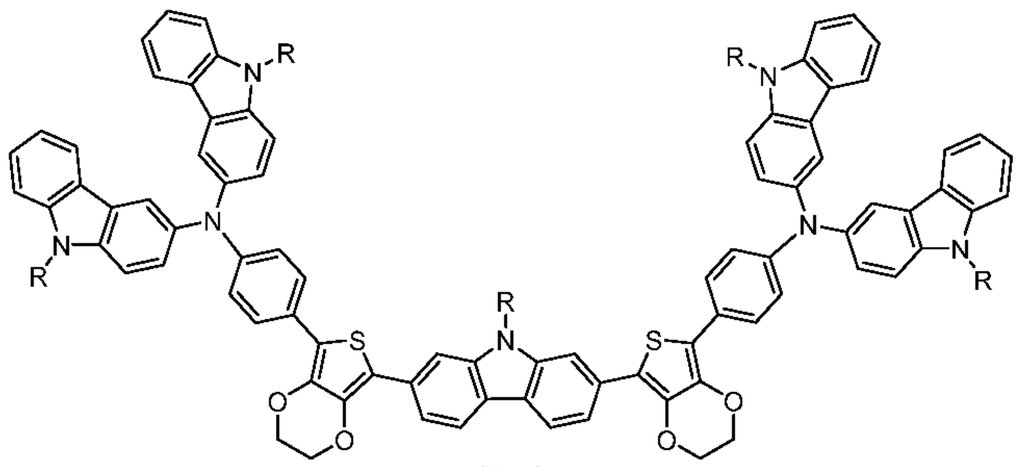
(67)



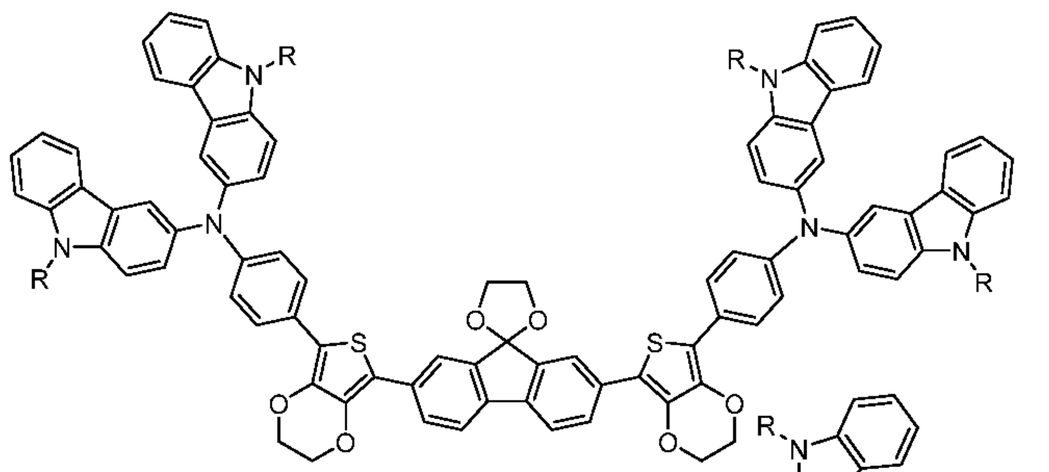
(68)



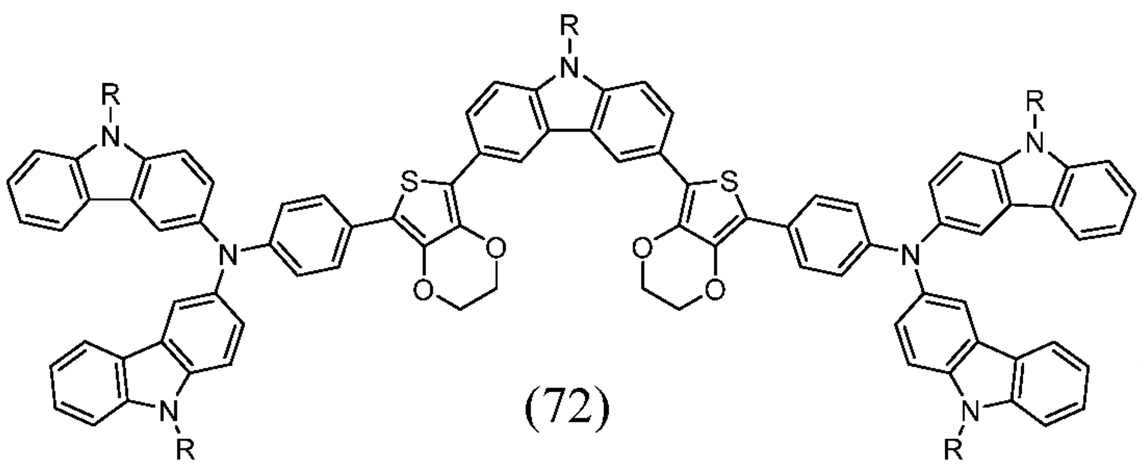
(69)



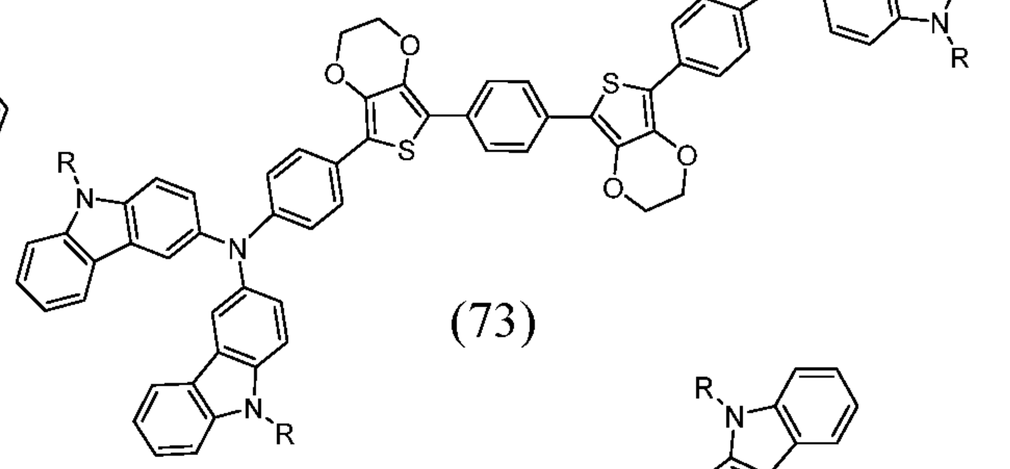
(70)



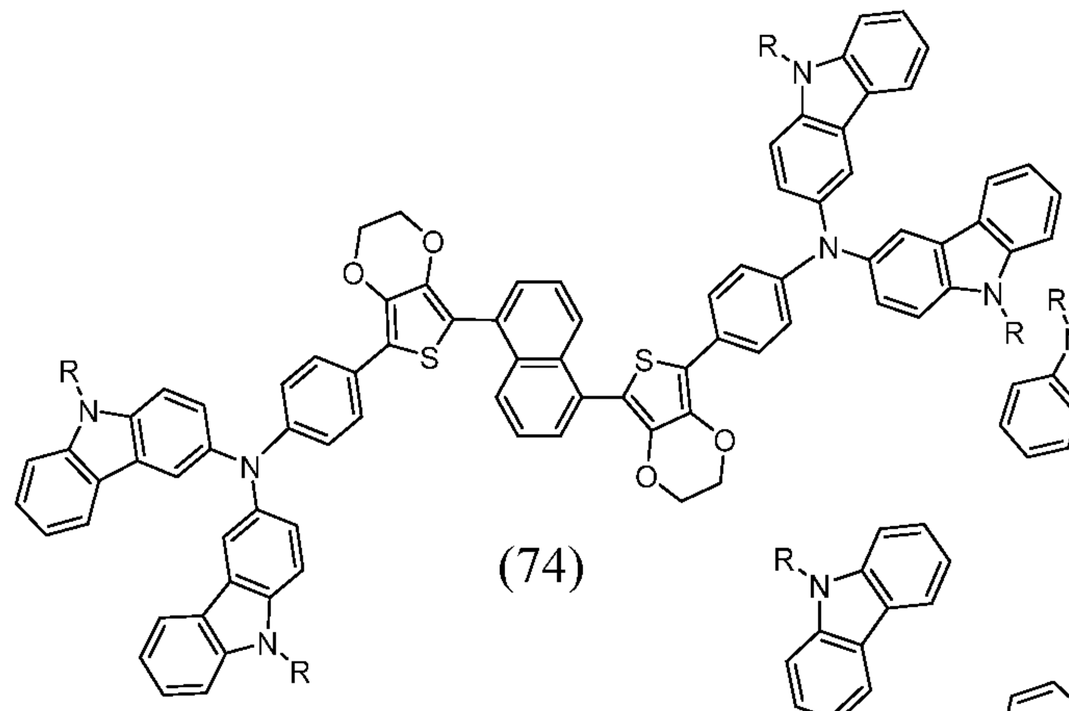
(71)



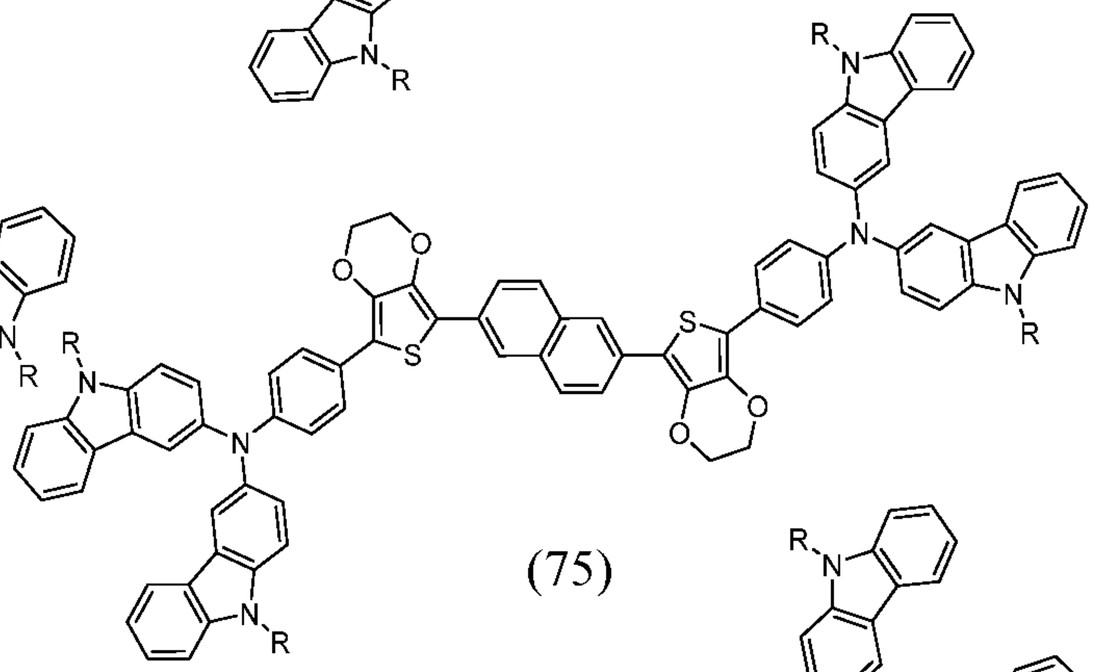
(72)



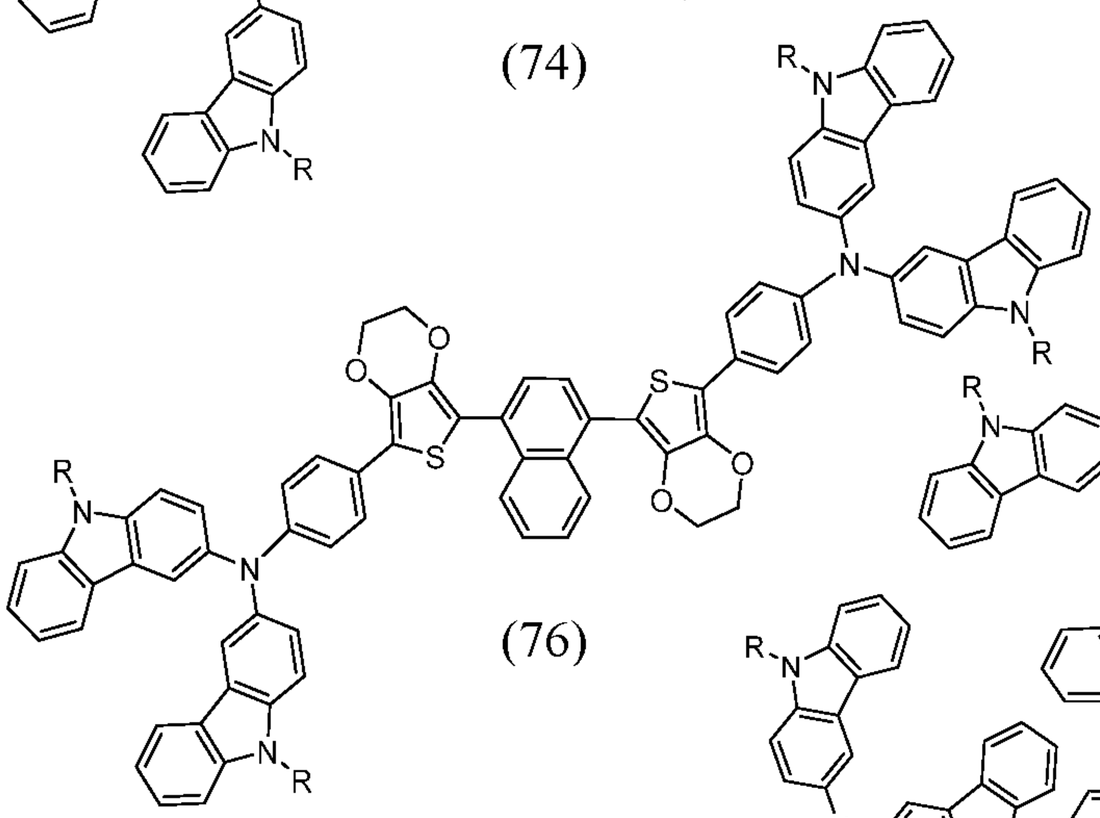
(73)



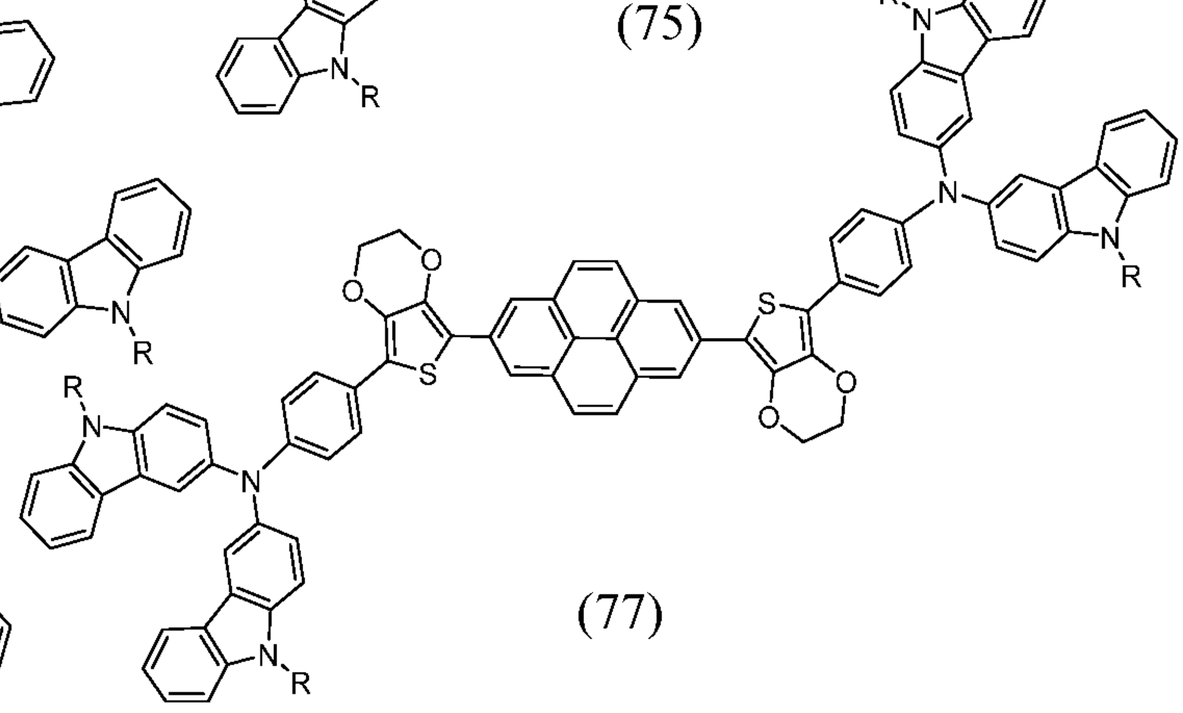
(74)



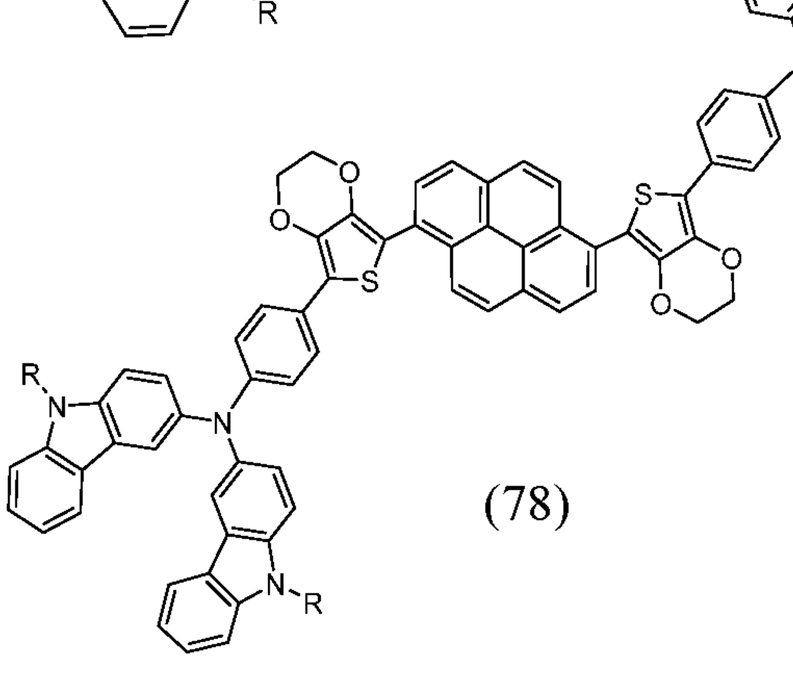
(75)



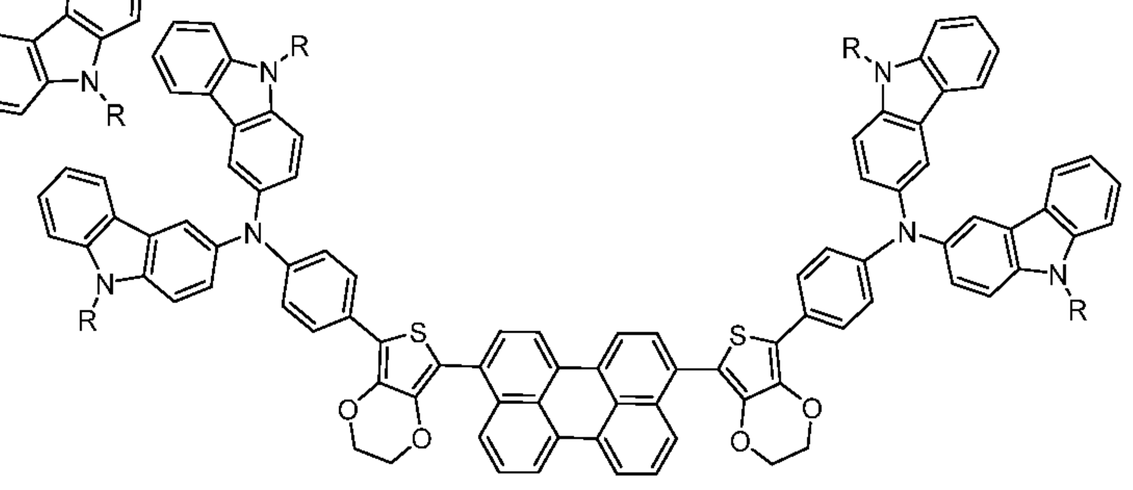
(76)



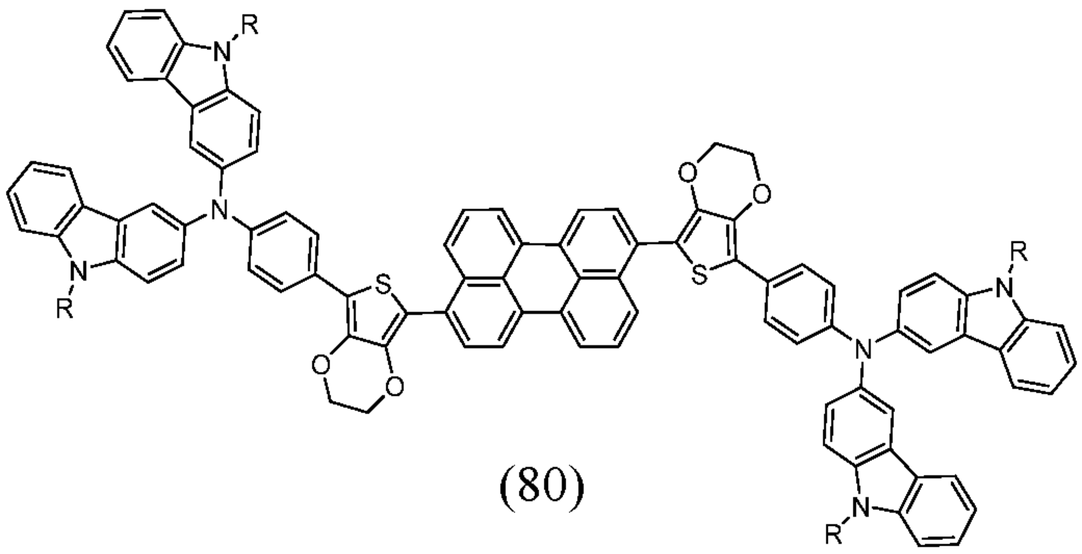
(77)



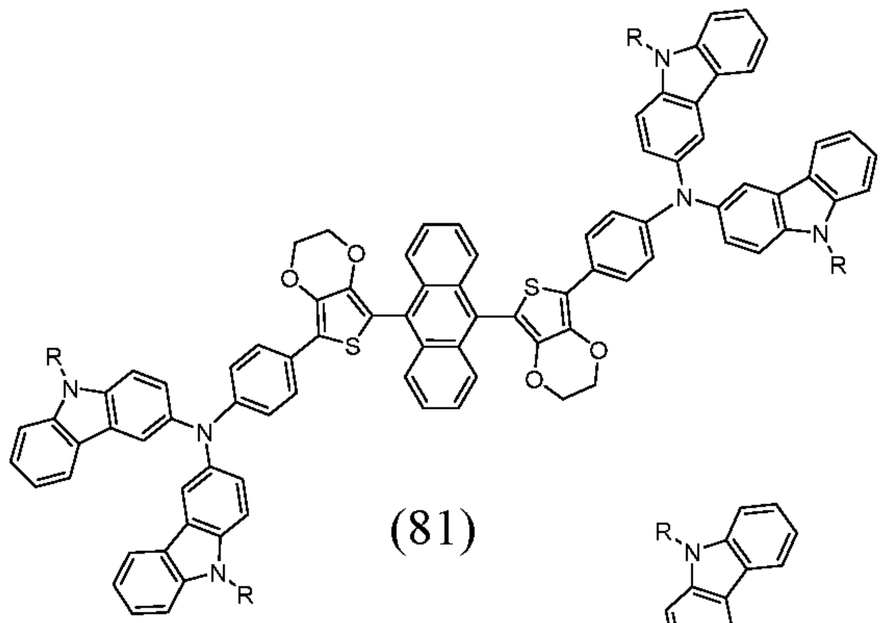
(78)



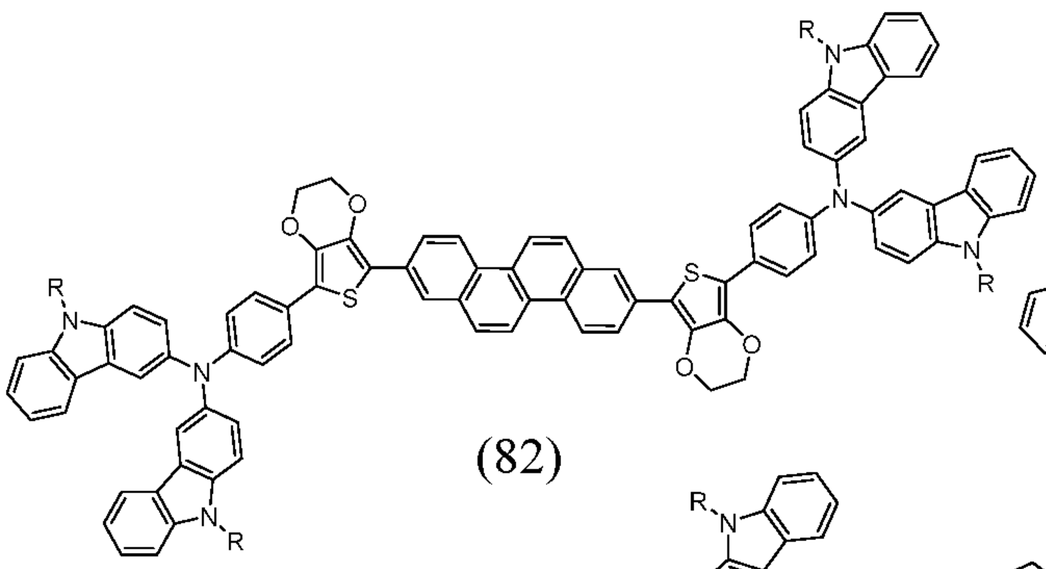
(79)



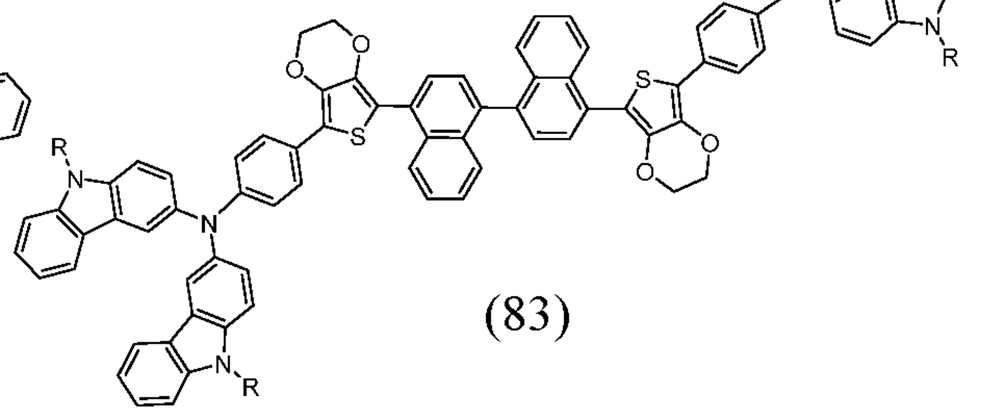
(80)



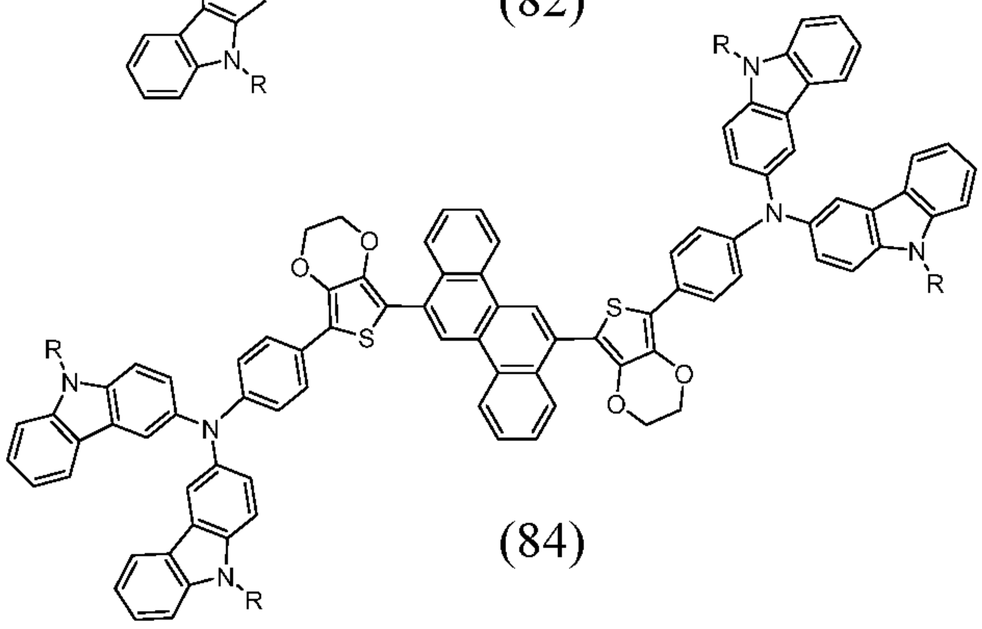
(81)



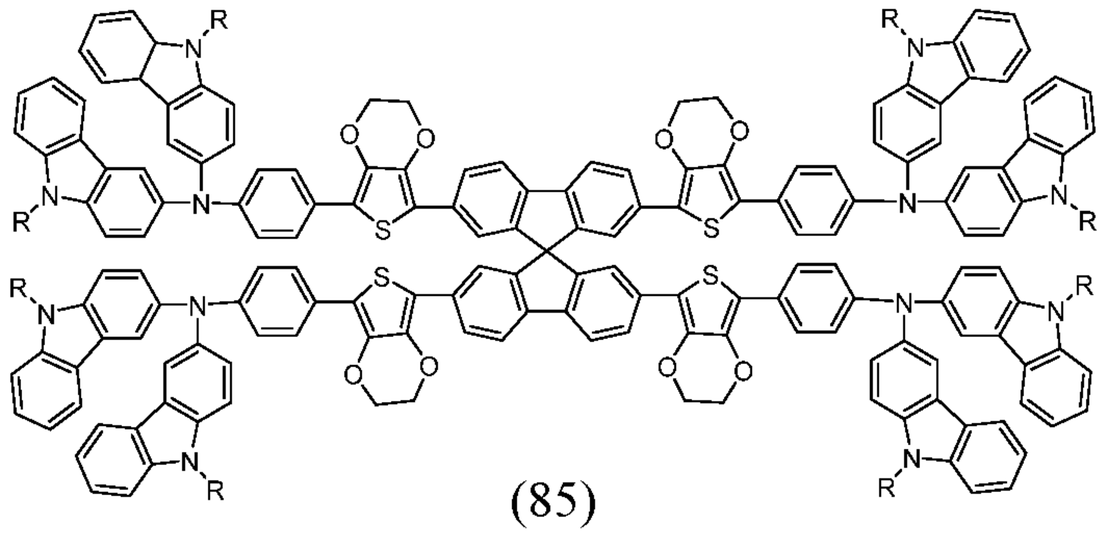
(82)



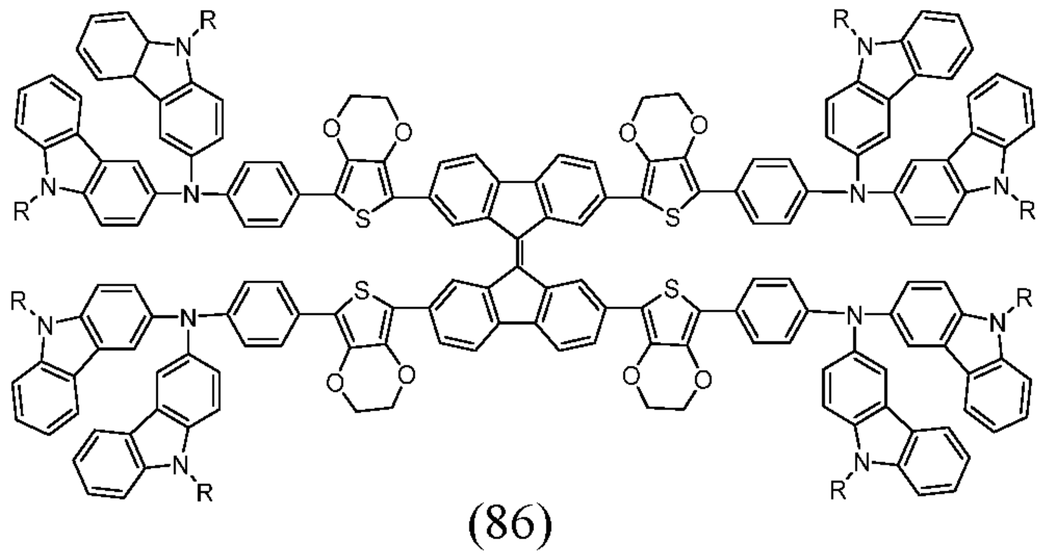
(83)



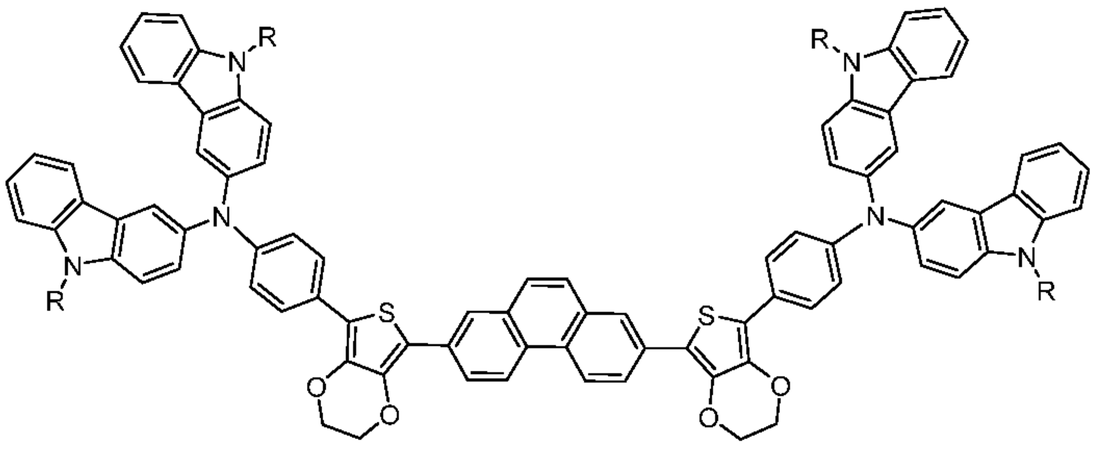
(84)



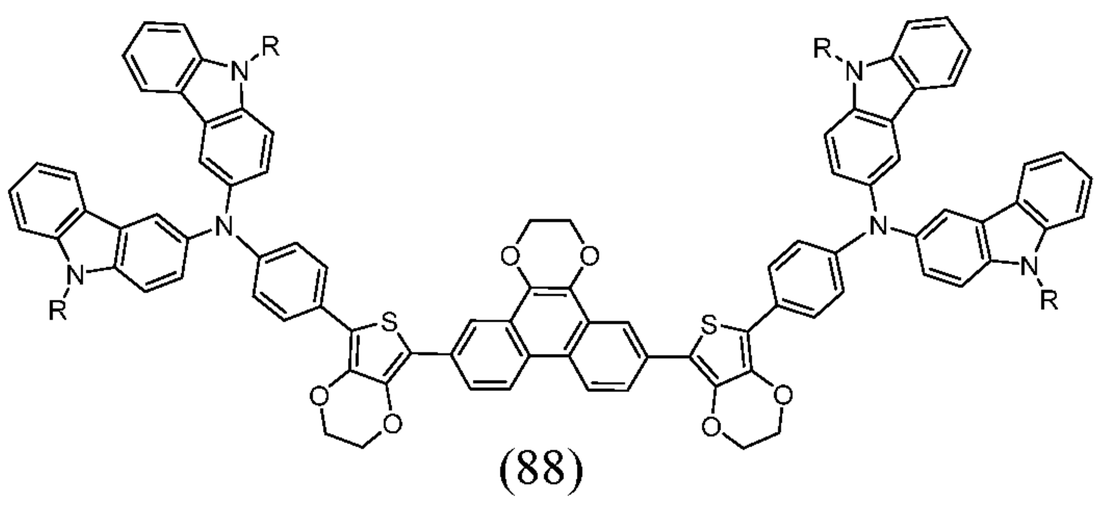
(85)



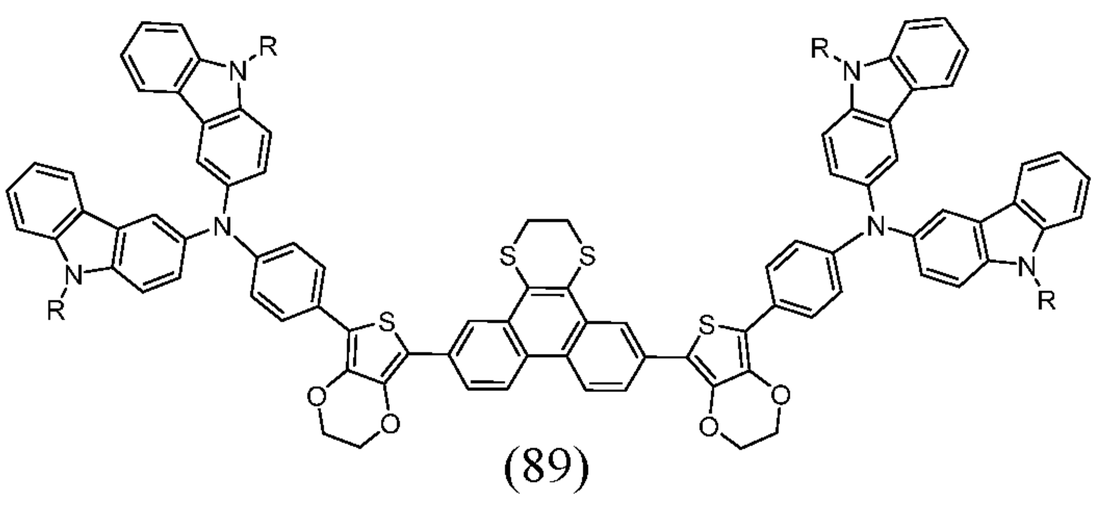
(86)



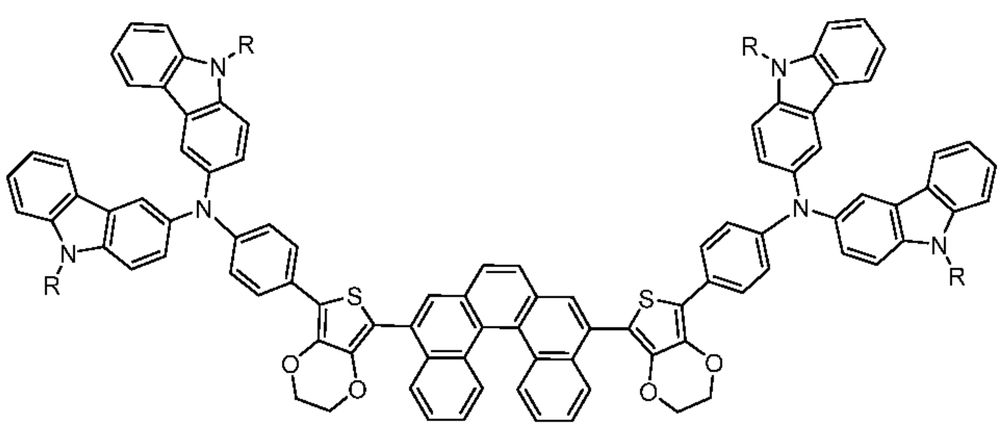
(87)

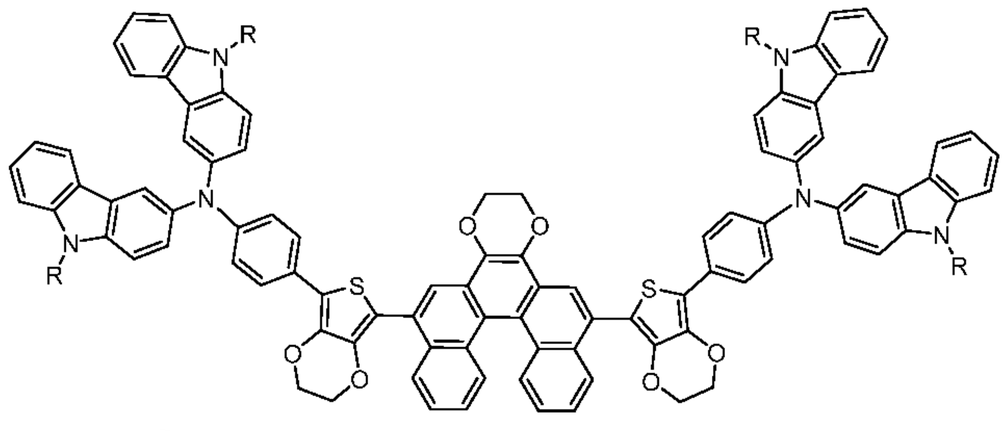


(88)

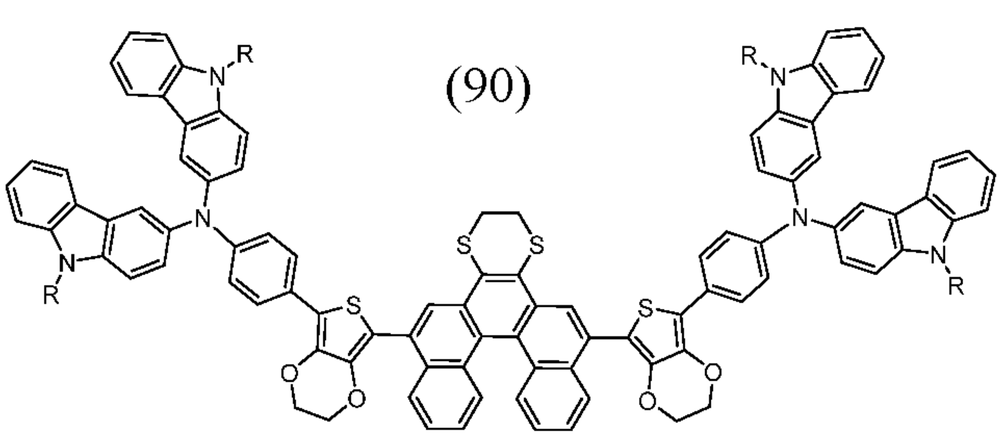


(89)

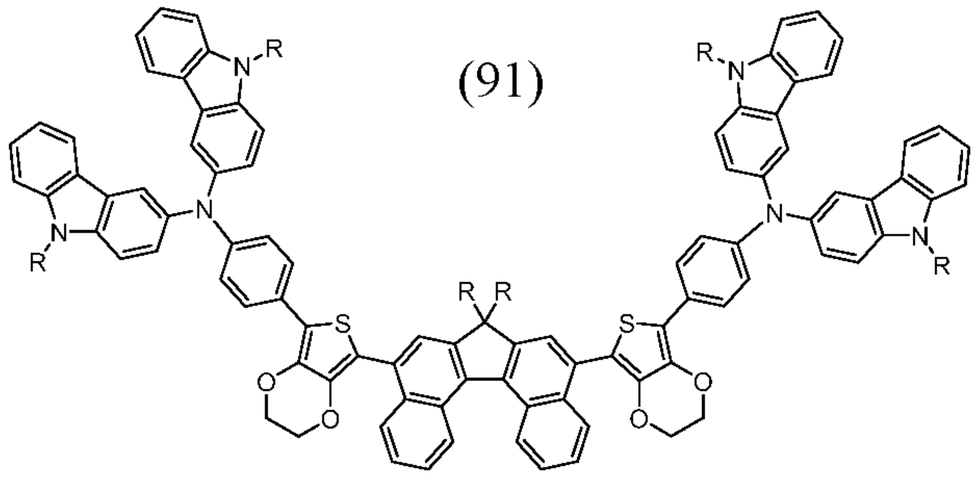




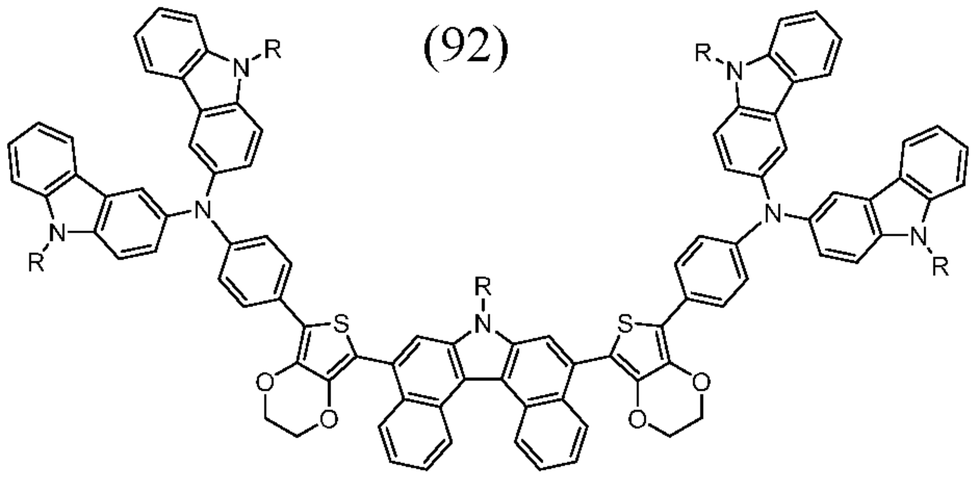
(90)



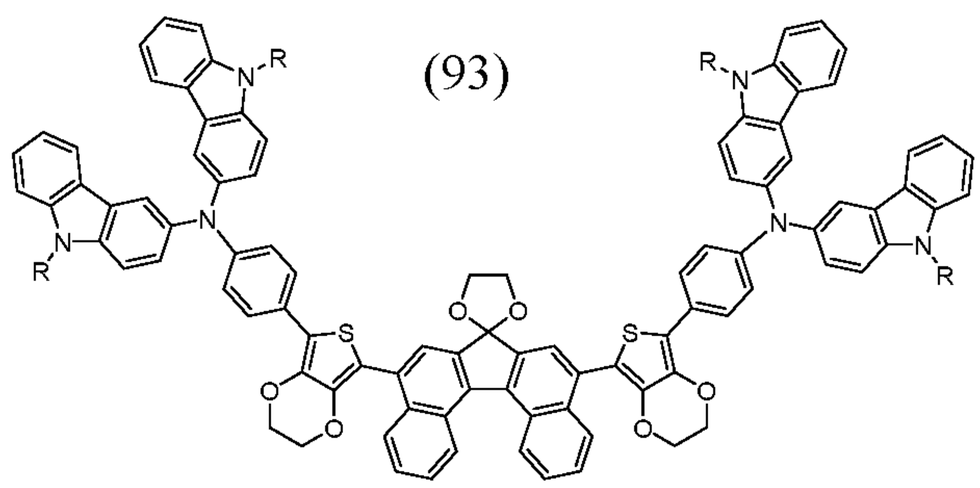
(91)



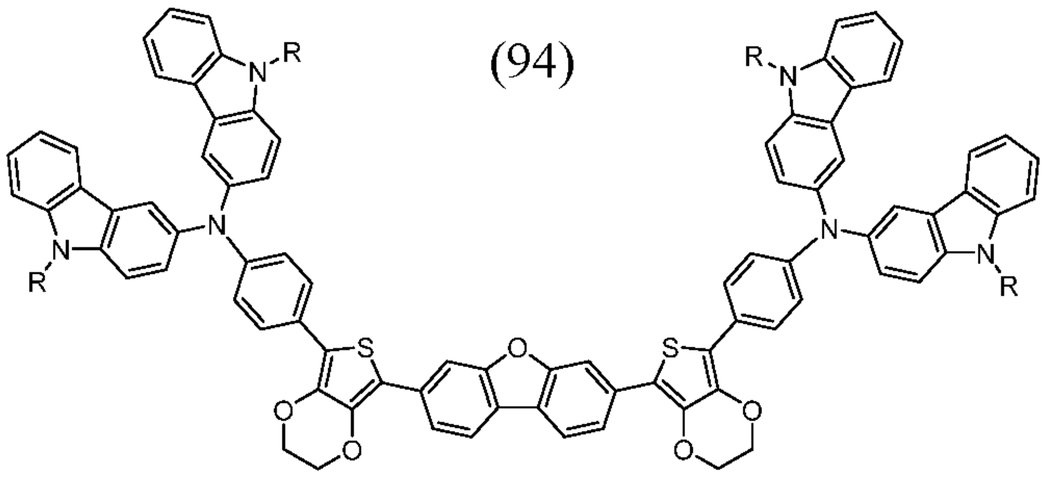
(92)



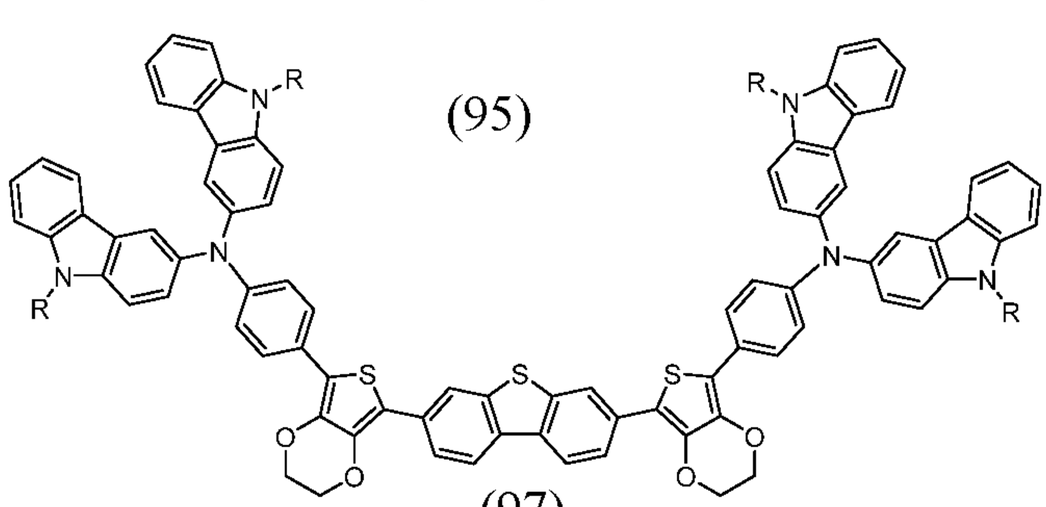
(93)



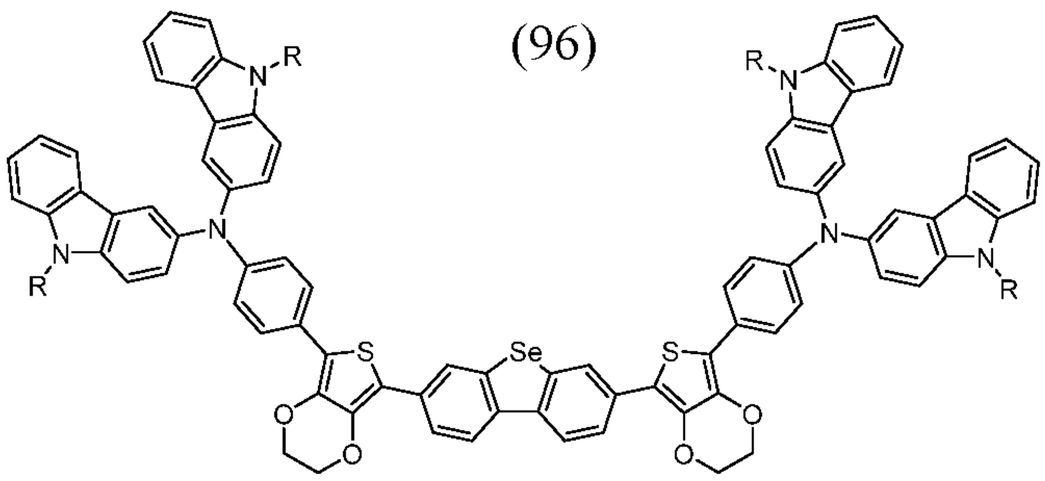
(94)



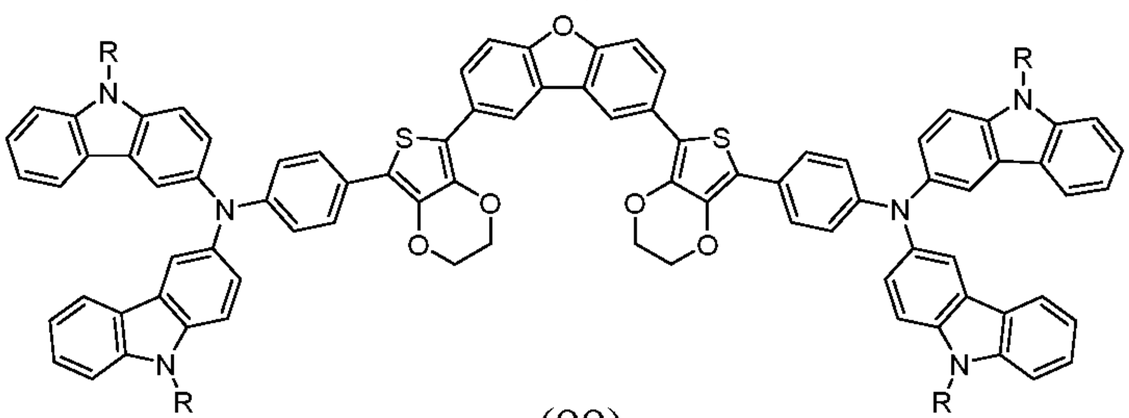
(95)



(96)

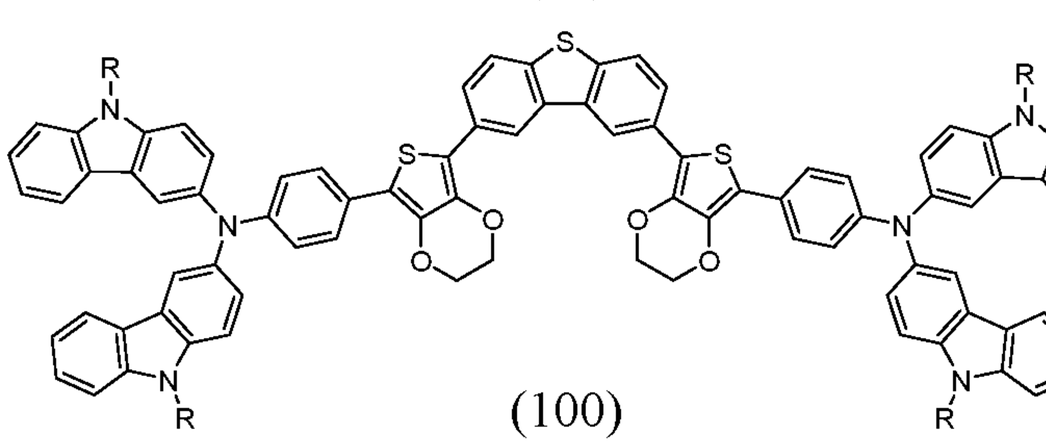


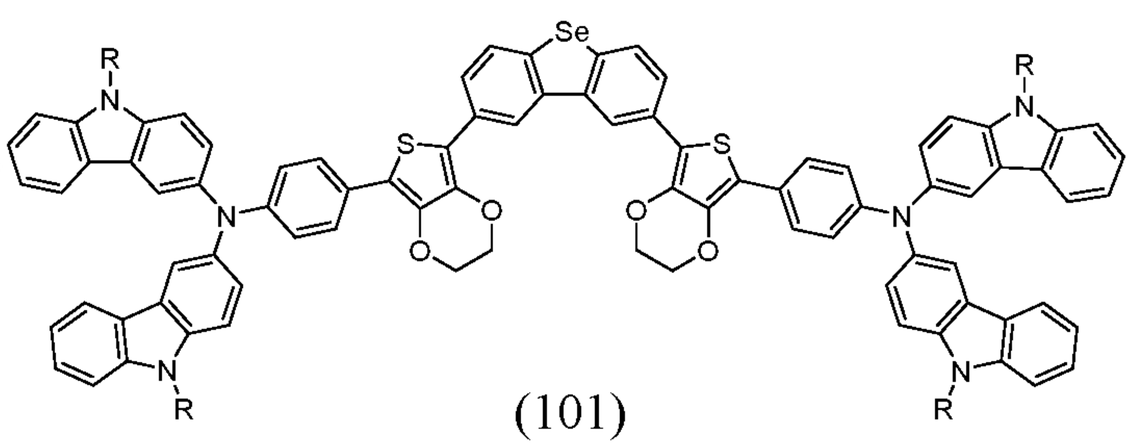
(97)



(98)

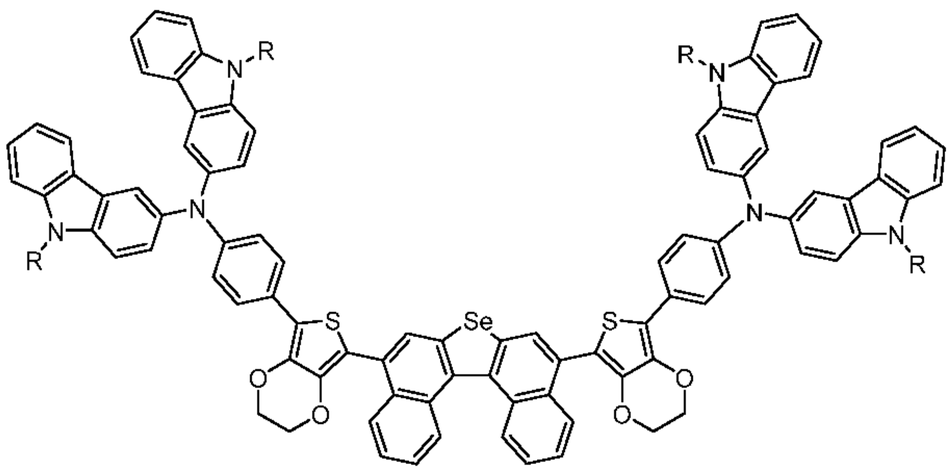
(99)



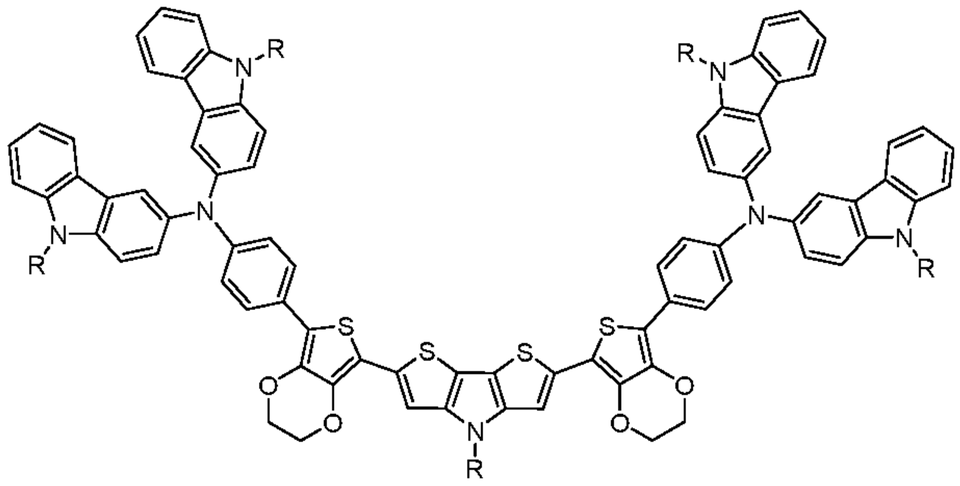


(100)

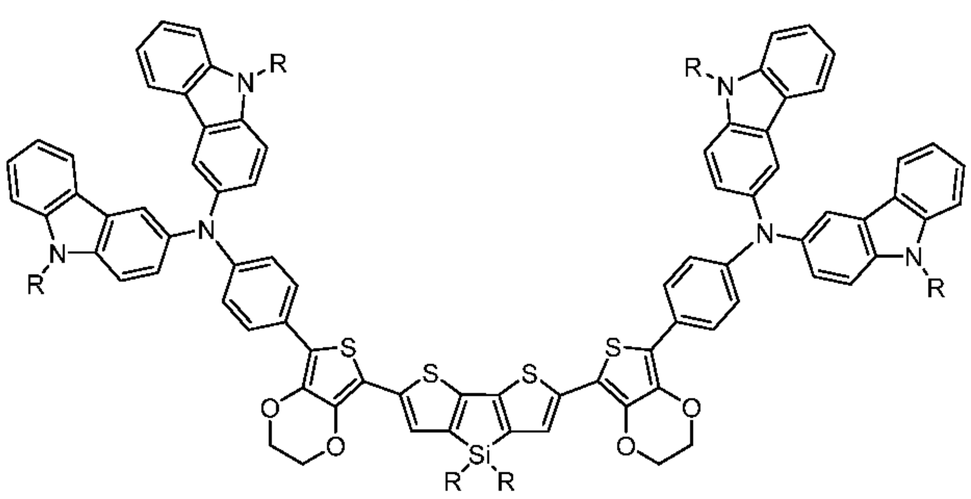
(101)



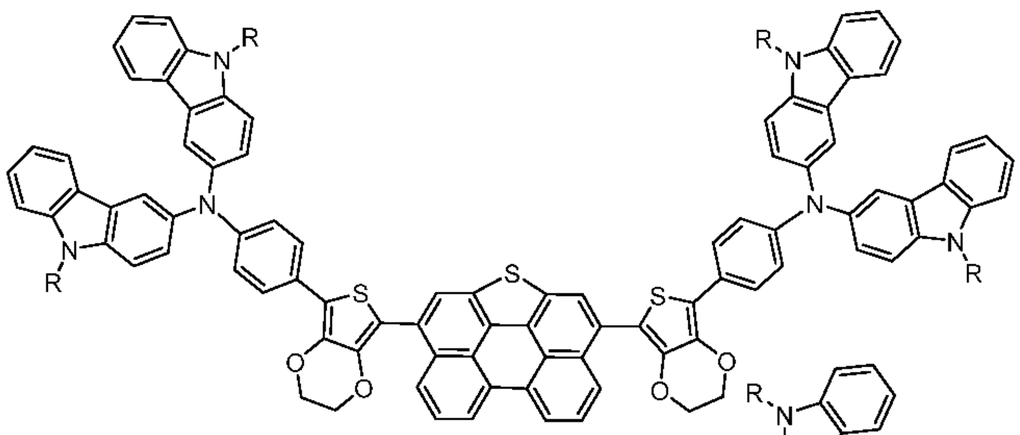
(102)



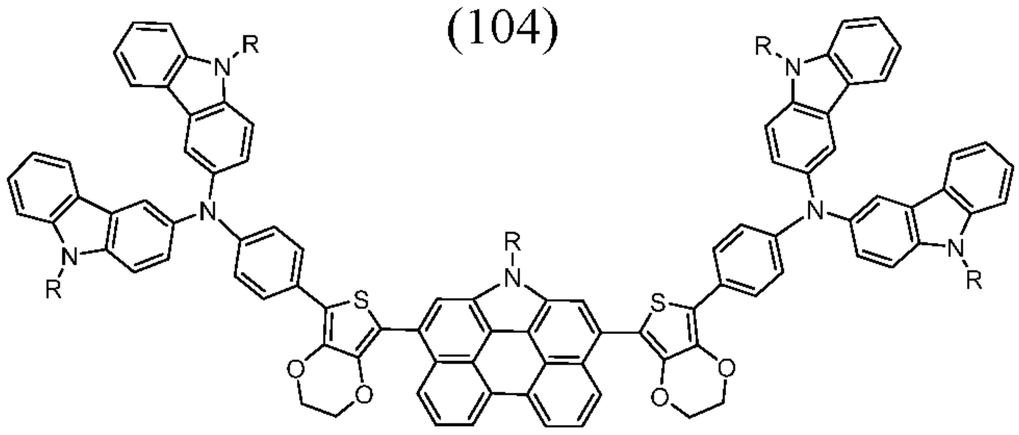
(103)



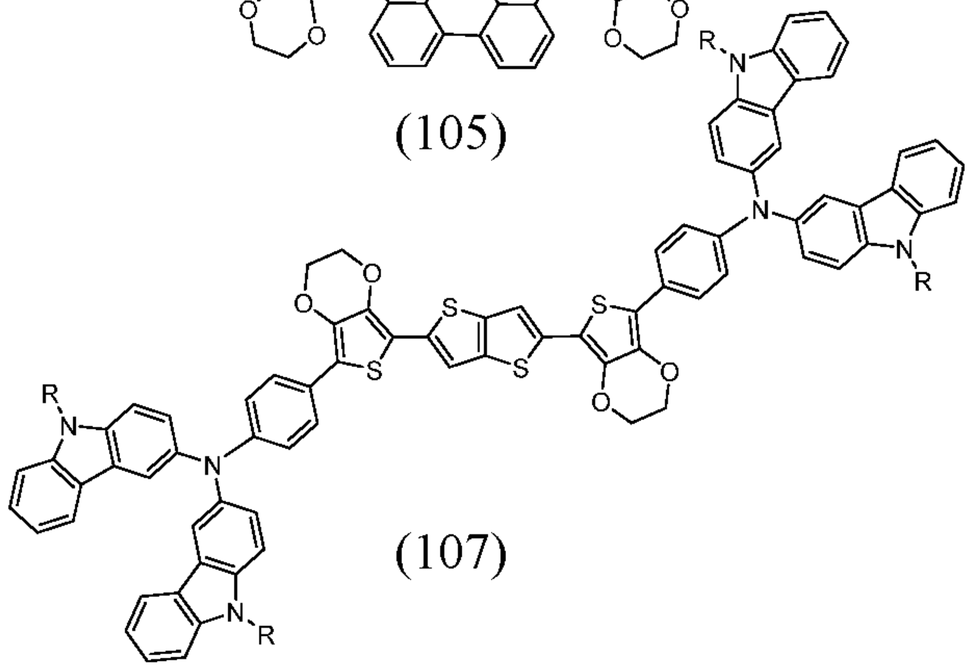
(104)



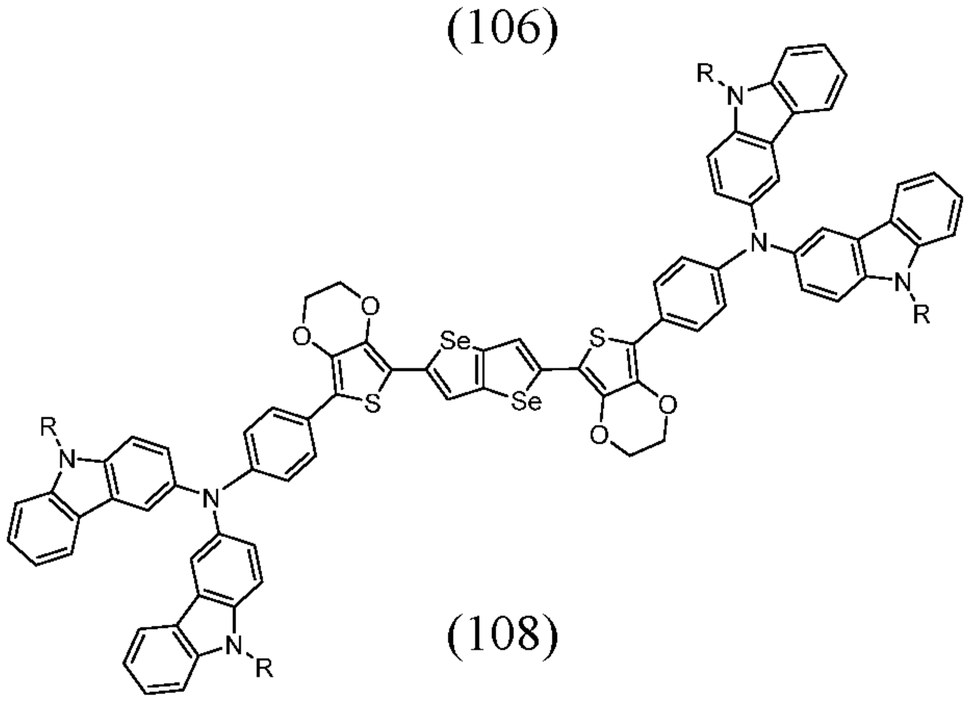
(105)



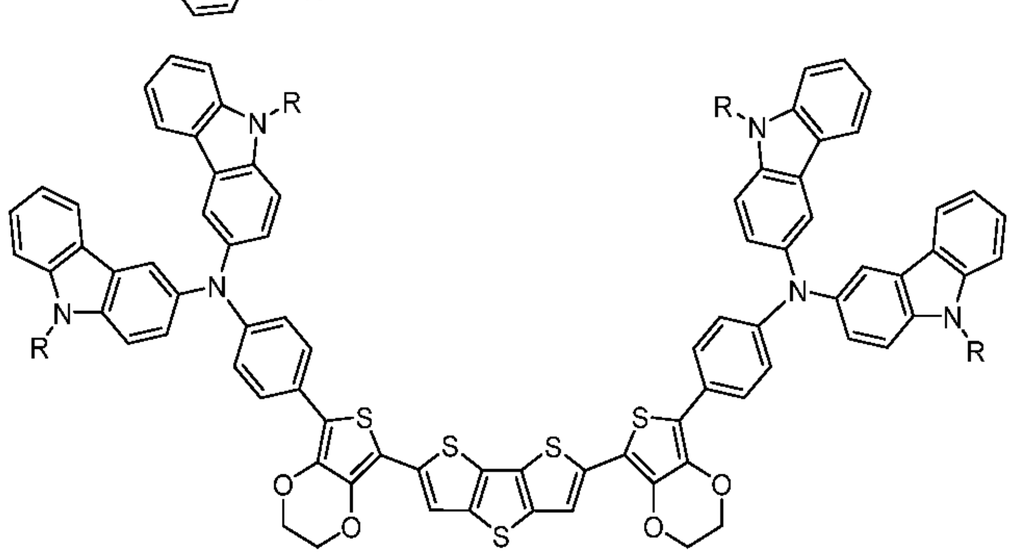
(106)



(107)



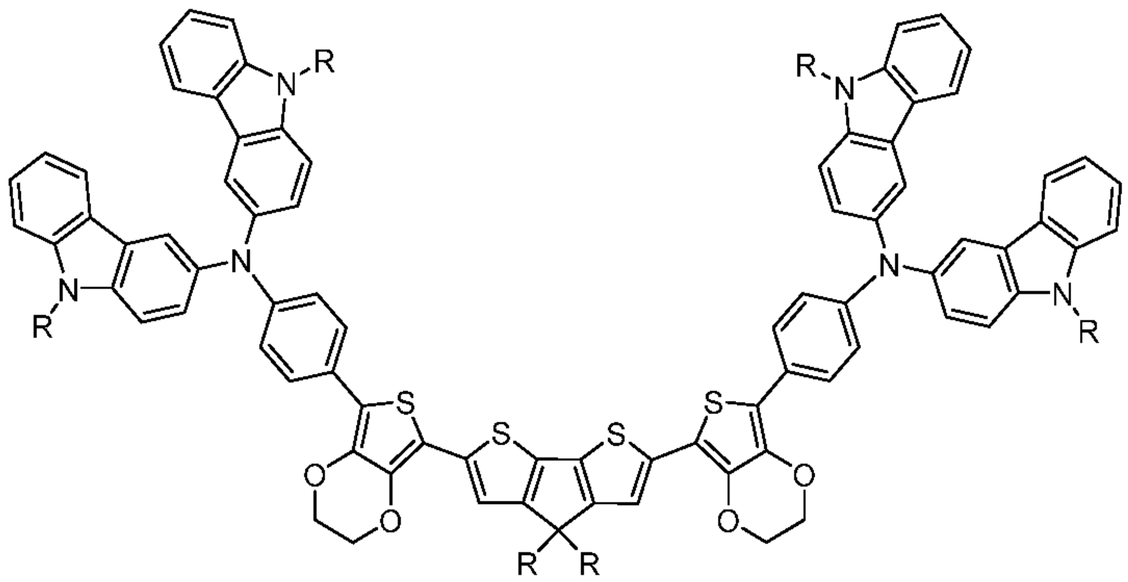
(108)



(109)

(110)

(111)



(112)

各式中，R 为 C1~C3 的烷基。

本发明进一步提供了前述芳胺类化合物的制备方法，包括以下步骤：

按摩尔比 1：5：0.2：0.4：15 将含 π 共轭单元化合物与 *N*,*N*-二甲基二咔唑胺、三(二亚苄基丙酮)二钯、四氟硼酸三叔丁基膦和叔丁醇钠一起加入到甲苯中；在氮气的保护下，边搅拌边加热到 120℃，反应 12h；静置冷却至室温，滤除有机溶剂得到产物粗品；经过柱层析提纯，得到芳胺类化合物。

本发明中，所述含 π 共轭单元化合物是下述的任意一种：5,9-二溴代二萘并呋喃、5,9-二溴代二萘并噻吩、3,9-二溴代二氧杂蒽嵌蒽、3,6,11,14-四氯代二苯并屈、2,7,10,15-四氯代四邻亚苯或 18,23-二溴代双二萘并呋喃并吡咯。

本发明进一步提供了另一种芳胺类化合物的制备方法，包括以下步骤：

在干燥的三口圆底烧瓶中，将 3,4-乙烯二氧噻吩甲基咔唑三芳胺溶于超干四氢呋喃中，并降温至-78°C；在氩气的保护下，用针头将 1.5 倍当量的正丁基锂的己烷溶液缓慢加入上述溶液，搅拌半小时；随后，用注射器将 2 倍当量的异丙醇频哪醇硼酸酯加入上述体系，将体系缓慢升至室温并搅拌 2 小时；反应结束后，加入去离子水，并用二氯甲烷萃取分液，保留有机相；经过柱层析提纯后，得到中间体 3,4-乙烯二氧噻吩甲基咔唑三芳胺硼酸酯；

按摩尔比 1:5:0.08:0.08:10 将含 π 共轭单元化合物、3,4-乙烯二氧噻吩甲基咔唑三芳胺硼酸酯、醋酸钯、四氟硼酸三叔丁基膦和磷酸钾一起加入到二氧六环和水的混合溶剂中，混合溶剂中二氧六环与水的体积比为 5:1；在氩气的保护下，边搅拌边加热到 100℃，反应 6h；静置冷却至室温，加入去离子水，并用二氯甲烷萃取分液，保留有机相，得到产物粗品；经过柱层析提纯，得到芳胺类化合物。

本发明中，所述含π共轭单元化合物是下述的任意一种：5,9-二溴代二萘并呋喃、5,9-二溴代二萘并噻吩、3,9-二溴代二氧杂蒽嵌蒽、3,6,11,14-四氯代二苯并屈、2,7,10,15-四氯代四邻亚苯或 18,23-二溴代双二萘并呋喃并吡咯。

本发明进一步提供了芳胺类化合物的应用方法，是将其作为有机空穴传输材料用于制备光电器件。

发明原理简述：

本发明通过采用 *N*,*N*-二烷基二咔唑胺功能基修饰具有较大共轭体系的π单元，设计合成了一类芳胺类化合物。本发明提供的半导体材料玻璃化转变温度较高，溶解度较高，成膜性好，薄膜形貌的热稳定性较高，可作为空穴传输材料应用于光电器件中，实现优异的热稳定性。

与现有技术相比，本发明的有益效果是：

(1)本发明的化合物，制备工艺简单，原料易得，价格低廉，非常适宜工业化生产。

(2)本发明的化合物，玻璃化转变温度高，热稳定性好，有利于延长光电器件的工作寿命。

(3)本发明的化合物，溶解度高，可以形成质量优良的无定形膜，有利于应用在光电器件中；器件的光电转换效率高，说明本发明所述的化合物是性能优良的空穴传输材料。

附图说明

图 1 是以差示扫描量热法测得的本发明化合物的玻璃化转变温度。

图 2 是以本发明化合物为空穴传输材料制成的钙钛矿太阳电池在 85°C 暗处条件下老化的稳定性数据图（横坐标指电池老化时间，纵坐标指光电转换效率保有率）。

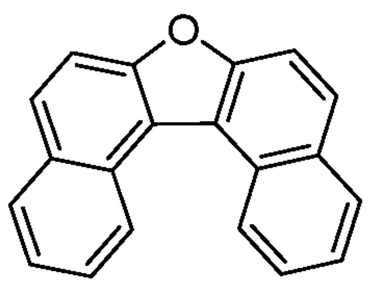
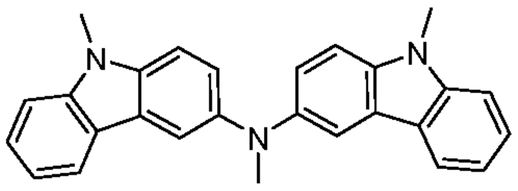
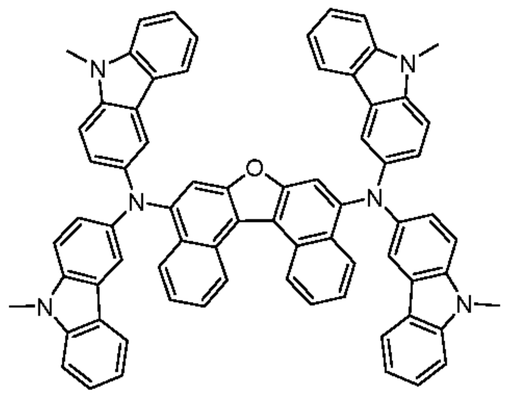
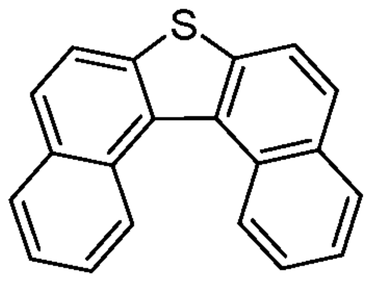
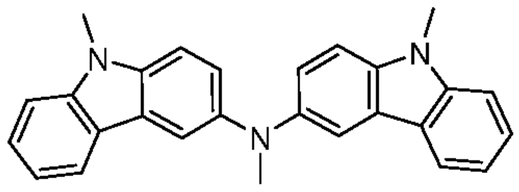
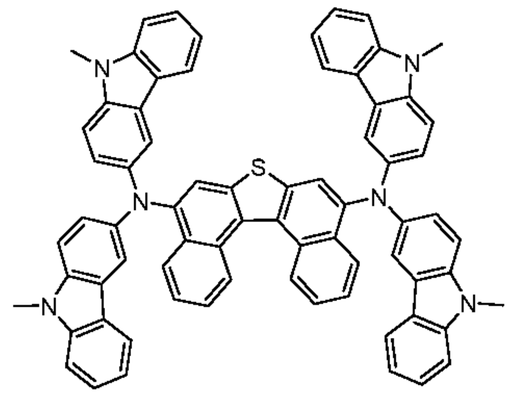
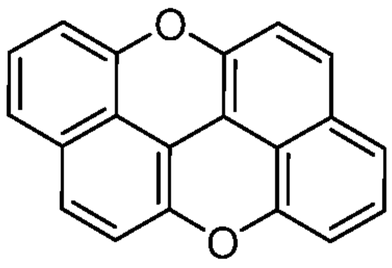
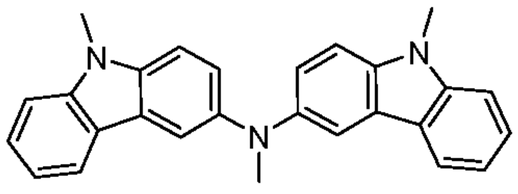
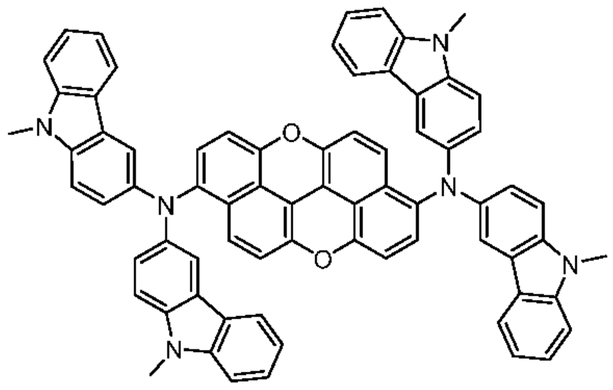
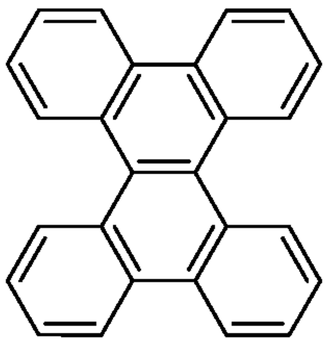
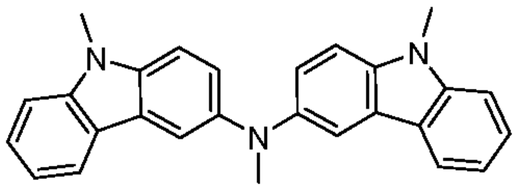
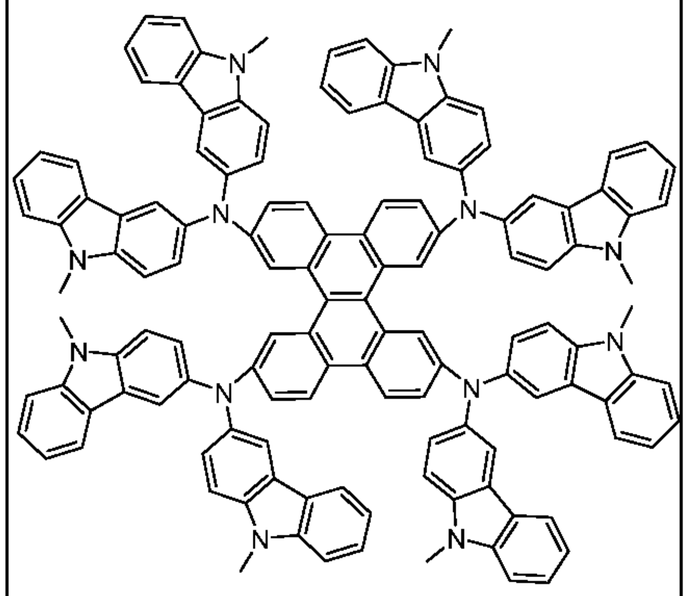
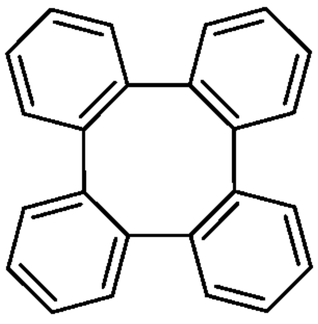
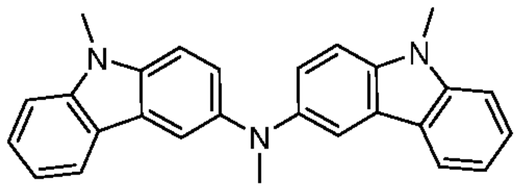
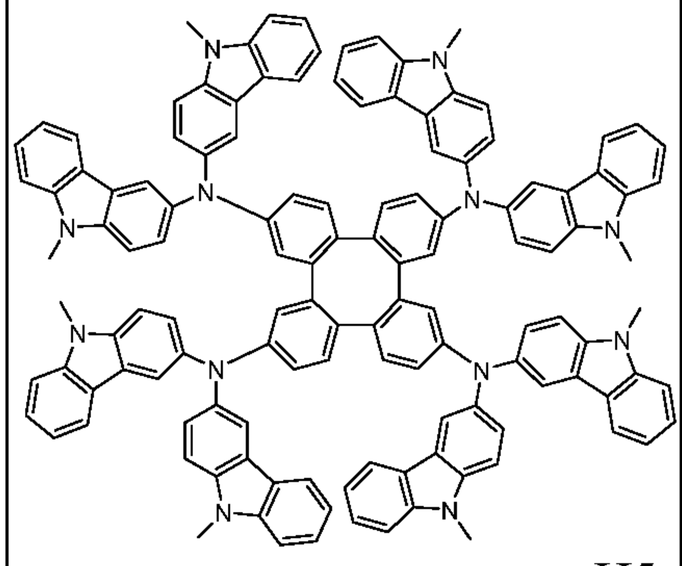
具体实施方式

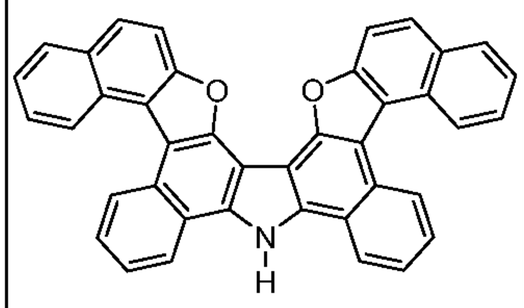
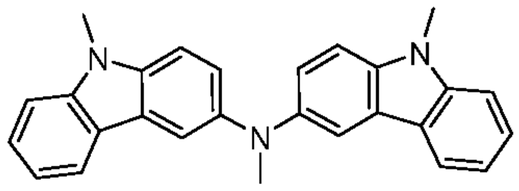
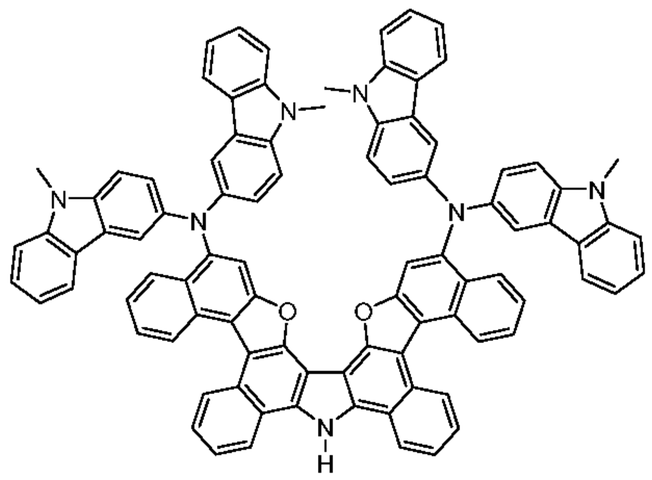
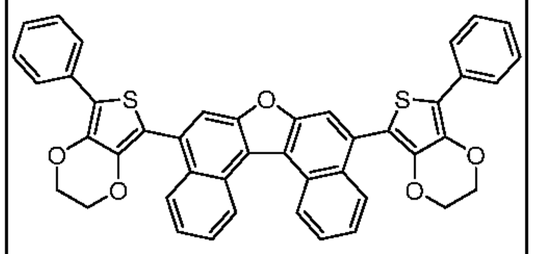
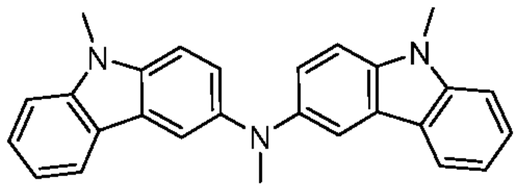
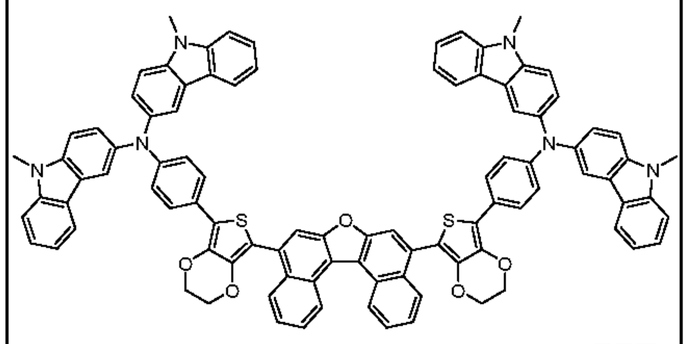
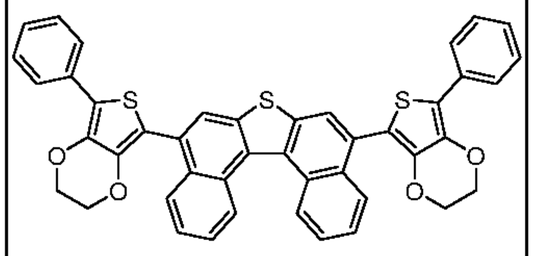
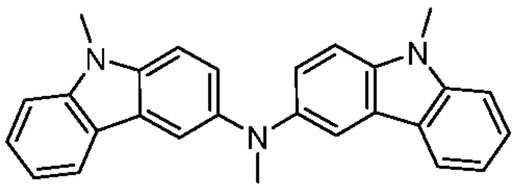
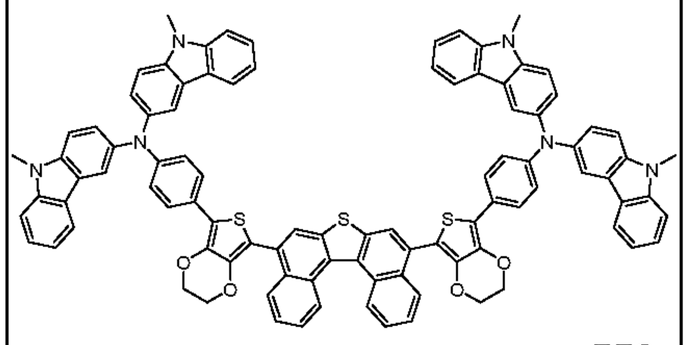
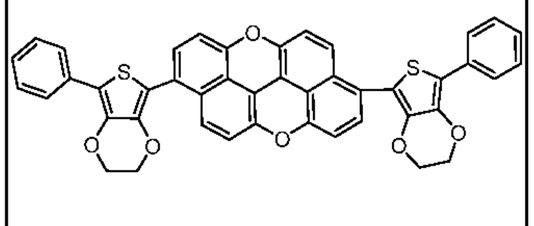
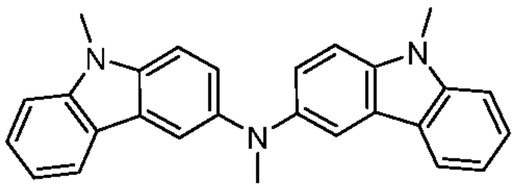
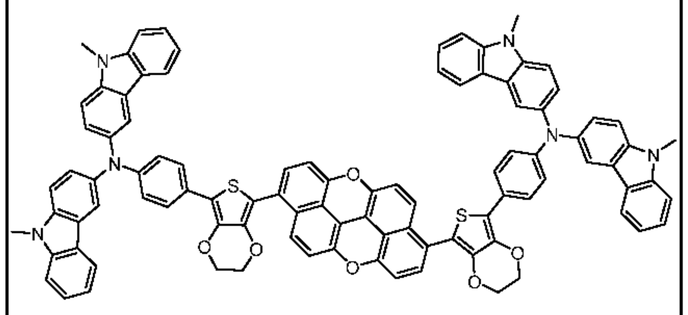
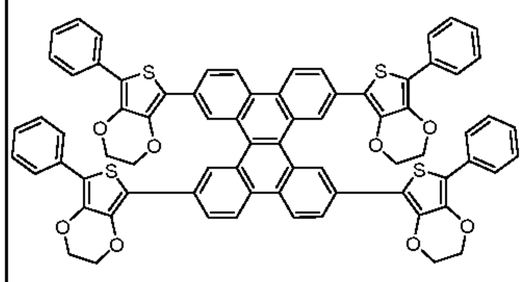
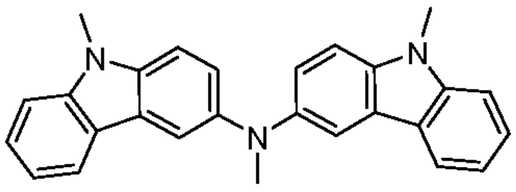
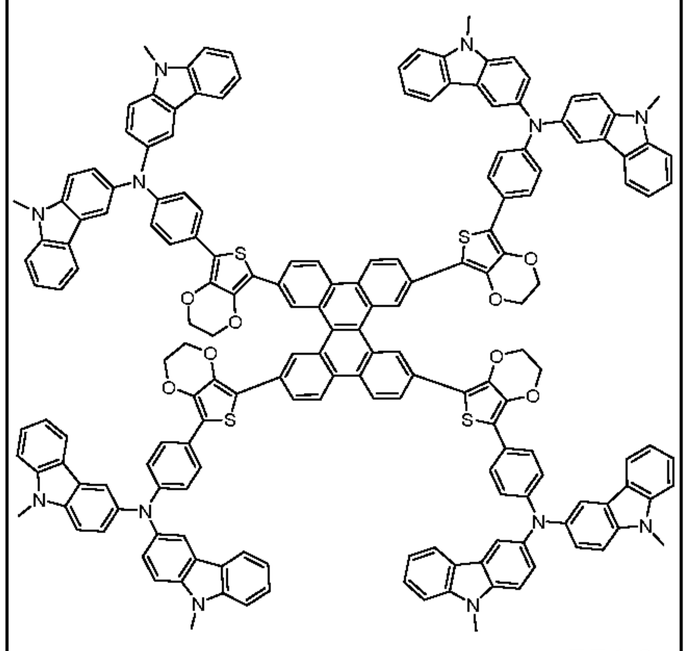
下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

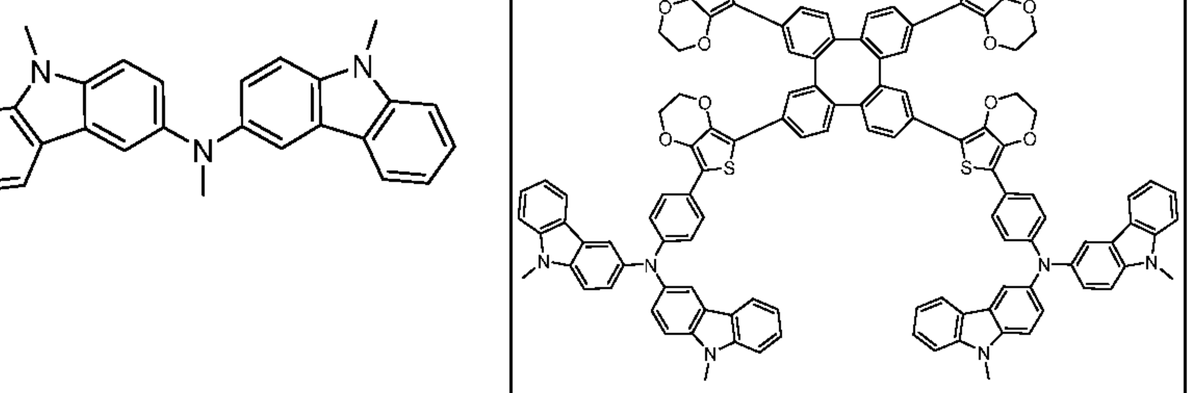
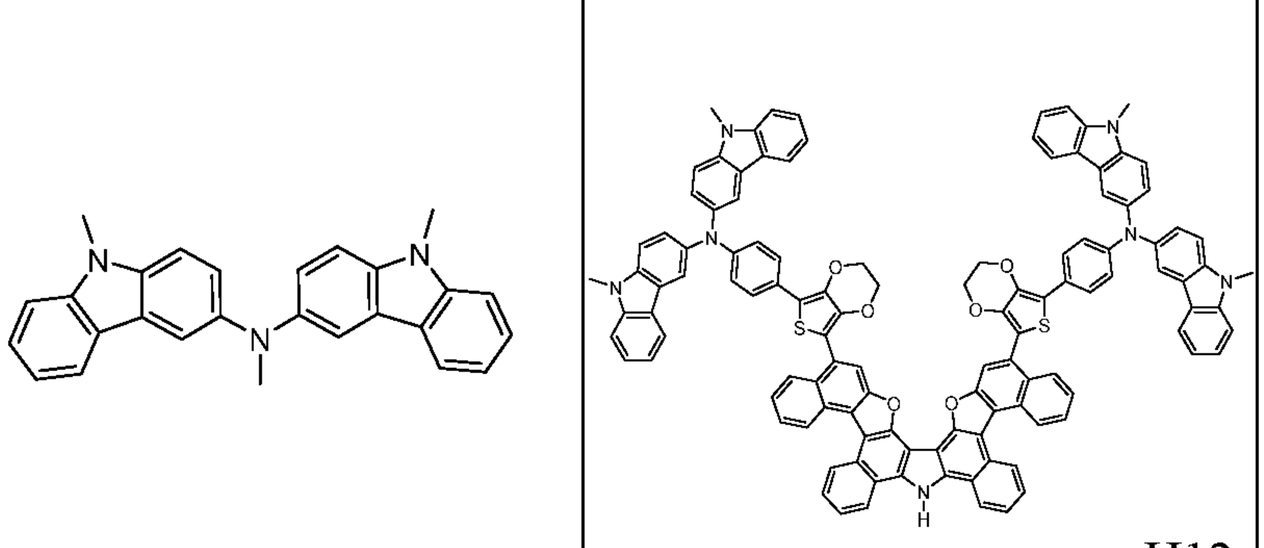
为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，结合以下附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。此外，下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

更换不同的π共轭单元，通过修饰 *N*,*N*-二甲基二咔唑胺取代基，可以分别得到如下化合物；所采用的π共轭单元，以及合成得到的对应化合物 H1~H12

如下表所示：

π共轭单元	取代基	化合物
		 H1
		 H2
		 H3
		 H4
		 H5

		 H6
		 H7
		 H8
		 H9
		 H10

		 H11
		 H12

实施例 1

化合物 H1 的合成：

按摩尔比 1：5：0.2：0.4：15 将 5,9-二溴代二萘并呋喃与 *N*,*N*-二甲基二咔唑胺、三(二亚苄基丙酮)二钯、四氟硼酸三叔丁基膦和叔丁醇钠一起加入到甲苯中；在氮气的保护下，边搅拌边加热到 120℃，反应 12h；静置冷却至室温，滤除有机溶剂得到产物粗品；经过柱层析提纯，得到化合物 H1（90%产率）。^{1}H NMR (600 MHz, THF-d_8) δ: 9.21 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.51 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.89 – 7.79 (m, 8H), 7.65 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.35 (ddt, J = 15.4, 8.2, 7.7 Hz, 18H), 7.00 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 3.82ppm (d, J = 4.9 Hz, 6H). ^{13}C NMR (150 MHz, THF-d_8) δ: 156.15, 147.45, 144.18, 142.81, 138.57, 130.79, 129.76, 127.81, 127.03, 126.87, 126.48, 125.25, 124.73, 123.83, 123.76, 121.28, 119.33, 117.67, 116.02, 112.67, 110.20, 109.37, 29.29ppm. HR-MS (MALDI-TOF) *m/z* (分子式 $C_{72}H_{50}N_6O$)理论值: 1014.4046，实测值: 1014.4041。

所得化合物 H1 的化学结构式如式（1）所示。

实施例 2

化合物 H2 的合成：

化合物 H2 的制备方法同实施例 1，不同之处在于用 5,9-二溴代二萘并噻吩替换 5,9-二溴代二萘并呋喃，得到化合物 H2（87%产率）。^{1}H NMR (600 MHz, THF-d_8) δ: 8.94 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.45 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.87 (dd, J = 7.3, 5.0 Hz, 8H), 7.65 (s, 2H), 7.55 – 7.23 (m, 18H), 7.02 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 3.85ppm (s, 12H). ^{13}C NMR (150 MHz, THF-d_8) δ: 146.69, 144.36, 143.04, 139.93, 138.86, 132.53, 130.86, 129.85, 127.60, 127.41, 126.72, 126.21, 125.82, 124.99, 124.33, 124.00, 121.53, 120.18, 119.58, 116.57, 110.46, 109.60, 29.52ppm. HR-MS (MALDI-TOF) m/z (分子式 $C_{72}H_{50}N_6S$)理论值: 1030.3818，实测值: 1030.3812。

所得化合物 H2 的化学结构式如式（2）所示。

实施例 3

化合物 H3 的合成：

化合物 H3 的制备方法同实施例 1，不同之处在于用 3,9-二溴代二氧杂蒽嵌蒽替换 5,9-二溴代二萘并呋喃，得到化合物 H3（70%产率）。^{1}H NMR (600 MHz, THF-d_8) δ: 7.87 (d, J = 7.7 Hz, 4H), 7.77 (d, J = 2.0 Hz, 4H), 7.50 (d, J = 9.4 Hz, 2H), 7.44 – 7.32 (m, 12H), 7.23 (dd, J = 8.7, 2.2 Hz, 4H), 7.07 – 7.01 (m, 4H), 6.89 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 6.78 (d, J = 9.4 Hz, 2H), 6.66ppm (d, J = 8.3 Hz, 2H). ^{13}C NMR (150 MHz, THF-d_8) δ: 150.14, 145.53, 143.36, 142.70, 142.10, 140.85, 138.32, 134.99, 128.68, 126.34, 125.73, 124.57, 123.70, 123.67, 123.33, 121.13, 119.20, 117.66, 115.29, 110.35, 109.99, 109.25, 30.69ppm. HR-MS (MALDI-TOF) m/z (分子式 $C_{72}H_{48}N_6O_2$)理论值: 1028.3839，实测值: 1028.3833。

所得化合物 H3 的化学结构式如式（3）所示。

实施例 4

化合物 H4 的合成：

化合物 H4 的制备方法同实施例 1，不同之处在于用 3,6,11,14-四氯代二苯并屈替换 5,9-二溴代二萘并呋喃，得到化合物 H4（74%产率）。^{1}H NMR (600 MHz, THF-d_8) δ: 8.27 (d, J = 2.3 Hz, 4H), 8.19 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.80 (dd, J = 4.9, 2.9 Hz, 16H), 7.39 – 7.29 (m, 16H), 7.23 (d, J = 8.7 Hz, 8H), 7.20 – 7.09 (m, 12H), 7.04 – 6.95 (m, 8H), 3.70ppm (s, 24H). ^{13}C NMR (150 MHz, THF-d_8) δ: 147.41, 141.60, 141.01, 137.67, 129.74, 125.19, 125.04, 124.16, 123.54, 123.43, 122.69, 122.28, 120.16, 119.24, 118.20, 117.68, 116.71, 109.13, 108.23, 28.18ppm. HR-MS (MALDI-TOF) m/z (分子式 $C_{130}H_{92}N_{12}$)理论值: 1821.7601，实测值: 1821.7596。

所得化合物 H4 的化学结构式如式（4）所示。

实施例 5

化合物 H5 的合成：

化合物 H5 的制备方法同实施例 1，不同之处在于用 2,7,10,15-四氯代四邻亚苯替换 5,9-二溴代二萘并呋喃，得到化合物 H5（75%产率）。^{1}H NMR (600 MHz, THF-d_8) δ: 7.92 (s, 8H), 7.88 (d, J = 7.7, 8H), 7.37 (d, J = 8.2, 8H), 7.35 – 7.16 (m, 24H), 6.97 (t, J = 7.4, 8H), 6.92 (s, 4H), 6.87 – 6.66 (m, 8H), 3.81ppm (s, 24H). ^{13}C NMR (150 MHz, THF-d_8) δ: 148.58, 141.60, 140.59, 137.77, 130.98, 128.87, 125.28, 124.74, 123.63, 122.51, 120.24, 120.16, 119.75, 118.33, 117.91, 117.60, 109.06, 108.12, 27.96ppm. HR-MS (MALDI-TOF) *m/z* (分子式 $C_{128}H_{92}N_{12}$)理论值: 1797.7601，实测值: 1797.7596。

所得化合物 H5 的化学结构式如式（5）所示。

实施例 6

化合物 H6 的合成：

化合物 H6 的制备方法同实施例 1，不同之处在于用 18,23-二溴代双二萘并呋喃并吡咯替换 5,9-二溴代二萘并呋喃，得到化合物 H6（85%产率）。^{1}H NMR (600 MHz, THF-d_8) δ: 12.40 (s, 1H), 9.28 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 9.22 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.79 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.51 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.03 (s, 2H), 7.83 (dd, J = 12.1, 4.6 Hz, 8H), 7.73–7.55 (m, 6H), 7.45–7.18 (m, 18H), 6.97 (t, J = 6.8 Hz, 4H), 3.74ppm (s, 12H). ^{13}C NMR (150 MHz, THF-d_8) δ: 158.82, 154.57, 148.71, 147.47, 146.07, 141.55, 140.00, 133.88, 131.43, 130.78, 130.29, 129.76, 129.68, 129.30, 128.61, 128.51, 127.99, 127.13, 127.09, 126.45, 125.07, 124.62, 122.54, 122.37, 118.53, 118.43, 117.78, 113.36, 112.62, 83.02, 82.80, 82.58, 32.63ppm. HR-MS (MALDI-TOF) *m/z* (分子式 $C_{92}H_{59}N_7O_2$)理论值: 1293.4730，实测值: 1293.4725。

所得化合物 H6 的化学结构式如式（6）所示。

实施例 7

化合物 H7 的合成：

在干燥的三口圆底烧瓶中，将 3,4-乙烯二氧噻吩甲基咔唑三芳胺溶于超干四氢呋喃中，并降温至-78°C；在氩气的保护下，用针头将 1.5 倍当量的正丁基锂的己烷溶液缓慢加入上述溶液，搅拌半小时；随后，用注射器将 2 倍当量的异丙醇频哪醇硼酸酯加入上述体系，将体系缓慢升至室温并搅拌 2 小时；反应结束后，加入去离子水，并用二氯甲

烷萃取分液，保留有机相；经过柱层析提纯后，得到中间体 3,4-乙烯二氧噻吩甲基咔唑三芳胺硼酸酯；

按摩尔比 1:5:0.08:0.08:10 将 5,9-二溴代二萘并呋喃、3,4-乙烯二氧噻吩甲基咔唑三芳胺硼酸酯、醋酸钯、四氟硼酸三叔丁基膦和磷酸钾一起加入到二氧六环和水的混合溶剂中，二氧六环与水的体积比为 5:1；在氩气的保护下，边搅拌边加热到 100℃，反应 6h；静置冷却至室温，加入去离子水，并用二氯甲烷萃取分液，保留有机相，得到产物粗品；经过柱层析提纯，得到化合物 H7（60%产率）。^{1}H NMR (600 MHz, THF-d_8) δ: 9.21 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.42 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.00 (d, J = 1.7 Hz, 4H), 7.99 – 7.93 (m, 6H), 7.76 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.61 – 7.54 (m, 2H), 7.44 (t, J = 8.6 Hz, 8H), 7.38 (t, J = 7.5 Hz, 8H), 7.09 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 7.03 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 4.36 (d, J = 2.4 Hz, 4H), 4.27 (d, J = 2.1 Hz, 4H), 3.87ppm (s, 12H). ^{13}C NMR (150 MHz, THF-d_8) δ: 155.01, 149.89, 142.69, 141.30, 140.60, 139.14, 138.20, 131.94, 130.92, 129.84, 129.73, 129.35, 129.20, 127.58, 127.11, 126.52, 125.79, 125.50, 124.74, 123.63, 121.20, 120.59, 119.94, 119.45, 119.01, 118.63, 115.64, 111.44, 110.27, 109.41, 65.72, 65.54, 29.23ppm. HR-MS (MALDI-TOF) *m/z* (分子式 $C_{96}H_{66}N_6O_5S_2$)理论值: 1446.4536，实测值: 1446.4531。

所得化合物 H7 的化学结构式如式（7）所示。

实施例 8

化合物 H8 的合成：

化合物 H8 的制备方法同实施例 7，不同之处在于用 5,9-二溴代二萘并噻吩替换 5,9-二溴代二萘并呋喃，得到化合物 H8（60%产率）。^{1}H NMR (600 MHz, THF-d_8) δ: 8.94 – 8.86 (m, 2H), 8.40 – 8.31 (m, 2H), 8.13 (s, 2H), 8.00 (d, J = 1.9 Hz, 4H), 7.96 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 7.66 – 7.60 (m, 4H), 7.56 (dd, J = 9.3, 5.0 Hz, 4H), 7.44 (dd, J = 8.4, 5.1 Hz, 8H), 7.42 – 7.32 (m, 8H), 7.14 – 7.05 (m, 4H), 7.02 (t, J = 5.7 Hz, 4H), 4.41 – 4.22 (m, 8H), 3.87ppm (s, 12H). ^{13}C NMR (150 MHz, THF-d_8) δ: 148.85, 141.77, 141.69, 140.31, 139.50, 138.14, 137.21, 130.81, 130.68, 130.05, 129.91, 127.64, 126.53, 125.89, 125.47, 125.16, 124.76, 124.65, 124.59, 123.75, 122.76, 122.65, 120.18, 119.60, 118.41, 117.87, 117.61, 110.38, 109.20, 108.35, 64.71, 64.50, 28.18ppm. HR-MS (MALDI-TOF) *m/z* (分子式 $C_{96}H_{66}N_6O_4S_3$) 理论值: 1463.4341，实测值: 1463.4345。

所得化合物 H8 的化学结构式如式（8）所示。

实施例 9

化合物 H9 的合成：

化合物 H9 的制备方法同实施例 7，不同之处在于用 3,9-二溴代二氧杂蒽嵌蒽替换 5,9-二溴代二萘并呋喃，得到化合物 H9（45%产率）。^{1}H NMR (600 MHz, THF-d_8) δ: 8.36 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 7.87 – 7.85 (m, 4H), 7.70 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 7.42 – 7.37 (m, 16H), 7.24 (dd, J = 8.3, 5.2 Hz, 4H), 7.14 (s, 4H), 7.03 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 6.54 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 4.28 (d, J = 5.0 Hz, 4H), 4.27 (d, J = 3.5 Hz, 4H), 3.82ppm (s, 12H). ^{13}C NMR (150 MHz, THF-d_8) δ: 158.57, 148.69, 148.51, 148.52, 145.96, 144.34, 134.88, 132.97, 131.11, 129.92, 128.42, 128.16, 126.83, 125.49, 125.18, 123.25, 122.44, 121.78, 121.47, 119.82, 115.33, 114.19, 114.07, 113.74, 113.72, 111.08, 110.49, 109.67, 109.26, 103.33, 65.21, 65.28, 29.90ppm. HR-MS (MALDI-TOF) m/z (分子式 $C_{96}H_{64}N_6O_6S_2$)理论值: 1461.4362，实测值: 1461.4357。

所得化合物 H9 的化学结构式如式（9）所示。

实施例 10

化合物 H10 的合成：

化合物 H10 的制备方法同实施例 7，不同之处在于用 3,6,11,14-四氯代二苯并屈替换 5,9-二溴代二萘并呋喃，得到化合物 H10（42%产率）。^{1}H NMR (600 MHz, THF-d_8) δ: 9.26 (s, 4H), 8.59 (d, J = 5.0 Hz, 4H), 8.01 (d, J = 5.1 Hz, 4H), 7.95 (s, 8H), 7.75 (d, J = 5.0 Hz, 8H), 7.45 (t, J = 9.9 Hz, 8H), 7.42 – 7.18 (m, 32H), 7.00 (t, J = 4.8 Hz, 8H), 6.89 (t, J = 6.5 Hz, 8H), 4.14 (s, 16H), 3.76ppm (s, 24H). ^{13}C NMR (150 MHz, THF-d_8) δ: 148.60, 141.62, 140.38, 139.55, 138.00, 137.78, 131.53, 130.59, 129.27, 128.86, 126.59, 125.37, 124.73, 124.57, 124.17, 123.65, 123.36, 122.64, 120.27, 119.80, 118.38, 117.49, 116.38, 113.49, 109.18, 108.24, 64.59, 64.44, 28.12ppm. HR-MS (MALDI-TOF) m/z (分子式 $C_{178}H_{124}N_{12}O_8S_4$)理论值: 2685.8581，实测值: 2685.8576。

所得化合物 H10 的化学结构式如式（10）所示。

实施例 11

化合物 H11 的合成：

化合物 H11 的制备方法同实施例 7，不同之处在于用 2,7,10,15-四氯代四邻亚苯替换 5,9-二溴代二萘并呋喃，得到化合物 H11（48%产率）。^{1}H NMR (600 MHz, THF-d_8) δ: 8.36 (d, J = 9.0 Hz, 8H), 7.77 – 7.60 (m, 20H), 7.42 – 7.37 (m, 32H), 7.24 (dd, J = 7.6, 4.5 Hz, 8H), 7.14 (s, 8H), 6.99 (d, J = 8.8 Hz, 8H), 4.28 (s, 16H), 3.77ppm (s, 24H). ^{13}C NMR (150 MHz, THF-d_8) δ: 148.69, 148.55, 145.97, 138.61 135.83, 134.83, 133.78, 129.56, 129.07, 128.53, 128.40, 128.18, 127.53, 126.92, 12[illegible]21, 121.73, 121.47, 119.87, 116.53, 114.17,

114.08, 113.79, 112.37, 111.06, 109.66, 109.21, 65.35, 65.22, 29.90ppm. HR-MS (MALDI-TOF) *m/z* (分子式 $C_{176}H_{124}N_{12}O_8S_4$)理论值: 2661.8581，实测值: 2661.8576。

所得化合物 H11 的化学结构式如式（11）所示。

实施例 12

化合物 H12 的合成：

化合物 H12 的制备方法同实施例 7，不同之处在于用 18,23-二溴代双二萘并呋喃并吡咯替换 5,9-二溴代二萘并呋喃，得到化合物 H12（50%产率）。^{1}H NMR (600 MHz, THF-d_8) δ: 12.50 (s, 1H), 9.37 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 9.28 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.89 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.41 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.38 (s, 2H), 8.00 (d, J = 1.3 Hz, 4H), 7.92 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 7.85 – 7.72 (m, 8H), 7.65 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.62 – 7.56 (m, 4H), 7.43 – 7.32 (m, 12H), 7.09 – 7.00 (m, 8H), 4.37 (d, J = 5.0 Hz, 4H), 4.29 (d, J = 3.5 Hz, 4H), 3.82ppm (s, 12H). ^{13}C NMR (150 MHz, THF-d_8) δ: 154.30, 151.33, 151.26, 150.98, 142.81, 141.60, 140.74, 140.69, 139.21, 137.10, 136.87, 136.39, 136.34, 129.69, 129.24, 129.18, 128.28, 127.62, 127.43, 126.57, 126.31, 125.93, 125.22, 124.89, 123.80, 121.70, 121.44, 121.36, 121.28, 119.56, 118.84, 118.62, 114.25, 113.95, 113.91, 112.25, 112.12, 110.33, 109.45, 106.57, 65.89, 65.66, 29.30ppm. HR-MS (MALDI-TOF) *m/z* (分子式 $C_{116}H_{75}N_7O_6S_2$)理论值: 1726.5254，实测值: 1726.5249。

所得化合物 H12 的化学结构式如式（12）所示。

以上是本发明所述芳胺类化合物制备方法的示例。除上述 12 种产品外，结构式（13）至（68）的产品制备方法可参考实施例 1 中化合物 H1 的制备过程。结构式（69）至（112）的产品制备方法可参考实施例 7 中化合物 H7 的制备过程。本领域技术人员可根据结构式中 π 共轭单元的变化情况，利用其掌握的知识技能在现有技术中选择相应的反应原料。鉴于该部分内容已有上述实施例作为示例，本发明不再赘述。

以下通过实施例 13、实施例 14、实施例 15 详细说明本发明合成的化合物在光电器件中作为空穴传输层材料的应用方法及效果。

实施例 13

本发明的化合物作为空穴传输材料，应用于钙钛矿太阳电池：

将本发明所述的化合物分别作为空穴传输层制备的钙钛矿太阳电池，包括：FTO 玻璃基片、致密 TiO_2 层、多孔 TiO_2 层、钙钛矿层、空穴传输层和金属电极，其中，FTO 玻璃基片由玻璃基片和 FTO 阴极（氟掺杂氧化锡玻璃电极）组成，致密 TiO_2 层和多孔 TiO_2 层作为 TiO_2 电子传输层，钙钛矿层作为吸光层。

实施例 14

钙钛矿太阳电池的制备：

1)清洗：首先用洗涤剂清洗 FTO 玻璃基片的表面附着的灰尘等污染物，然后分别用水、丙酮和乙醇超声以除去有机污染物，洗净的 FTO 玻璃基片用氮气吹干，即可得到表面干净的透明导电衬底，再用紫外线-臭氧处理 30min，保证其表面干净、清洁；

2)制备致密 TiO_2 层：在 450℃的条件下，按体积比为 1：9 将双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯溶于乙醇中，将溶液通过喷雾热解沉积在干净的 FTO 玻璃基片上，冷却室温后，得到 TiO_2/FTO 基底；

3)制备多孔 TiO_2 层：在上述得到的 TiO_2/FTO 基底上旋涂 TiO_2 浆料和乙醇配成的悬浊液（TiO_2 浆料与乙醇的质量比为 1：6），然后 100℃下干燥 10min，在 450℃下灼烧 30min，形成多孔 TiO_2 层；

4)制备钙钛矿层：由 FAI、PbI_2、MABr 和 $PbBr_2$、CsI 混合于 DMF:DMSO＝4:1(*v*:*v*)中得到的$(FAPbI_3)_{0.875}(MAPbBr_3)_{0.075}(CsPbI_3)_{0.05}(PbI_2)_{0.03}$ 前驱溶液，前驱溶液中 FAI 浓度为 1.19mol/L，PbI_2 浓度为 1.30mol/L，MABr 浓度为 0.14mol/L，$PbBr_2$ 浓度为 0.14mol/L，CsI 浓度为 0.07mol/L。通过两步旋涂步骤制备钙钛矿层，两步旋涂分别以 2000rpm 速度转动 10s 和以 5000rpm 速度转动 30s，在第二次旋涂过程的最后 15s 中滴加氯苯反溶剂；随后，基片在 120℃条件下烘干 1h 后制得所需钙钛矿层；

5)制备空穴传输层：将 520mg/mL 的 LiTFSI 的乙腈溶液和 TBP 加入氯苯中，得到浓度分别为 20mmol/L 和 132mmol/L 的混合溶液，将含 *N*,*N*-二烷基二咔唑胺取代基的化合物加入上述混合溶液中，配制成浓度为 30mmol/L 溶液，然后将溶液以 4000rpm 的速度旋涂 20s 沉积到钙钛矿层上；

6)置于真空蒸镀室，通过真空蒸镀法将金属电极蒸镀到空穴传输层表面，制得钙钛矿太阳电池。

实施例 15

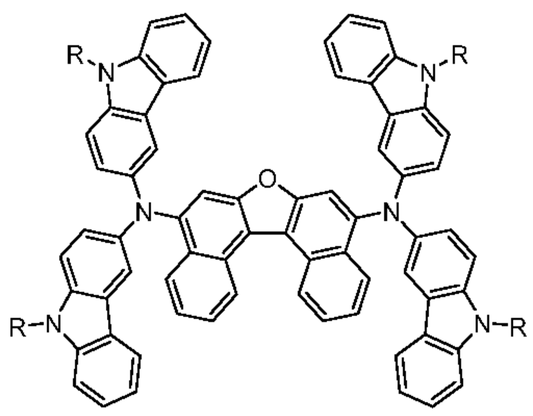
利用本发明的化合物作空穴传输材料所制备的钙钛矿太阳电池的光电效率：

化合物	光电转换效率
H1	21.3%
H2	21.2%
H3	20.8%
H4	20.0%
H5	20.6%
H6	21.9%
H7	21.7%
H8	21.5%
H9	20.3%
H10	20.7%
H11	19.9%
H12	21.0%

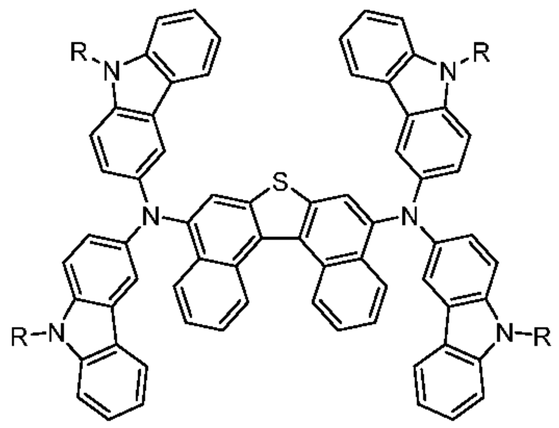
以上所述，仅是本发明的较佳实施例，并非对本发明作任何形式上的限制，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本发明技术方案范围内，依据本发明的技术实质，对以上实施例所作的任何简单的修改、等同替换与改进等，均仍属于本发明技术方案的保护范围之内。

权 利 要 求 书

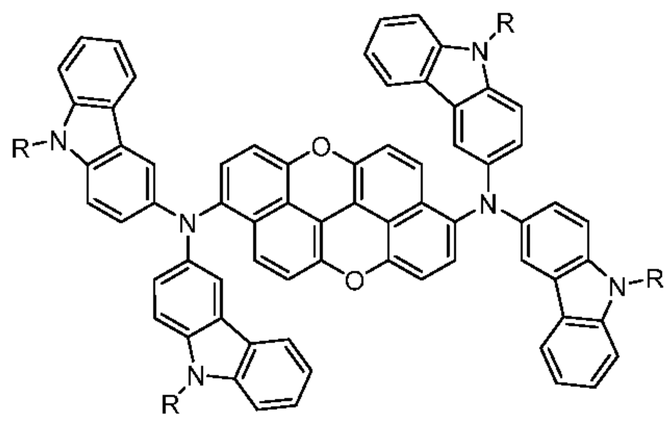
1、一种芳胺类化合物，其特征在于，是由 *N*,*N*-二烷基二咔唑胺功能基修饰具有较大共轭体系的π单元构成，其化学结构式如式（1）~（112）中任意一种所示：



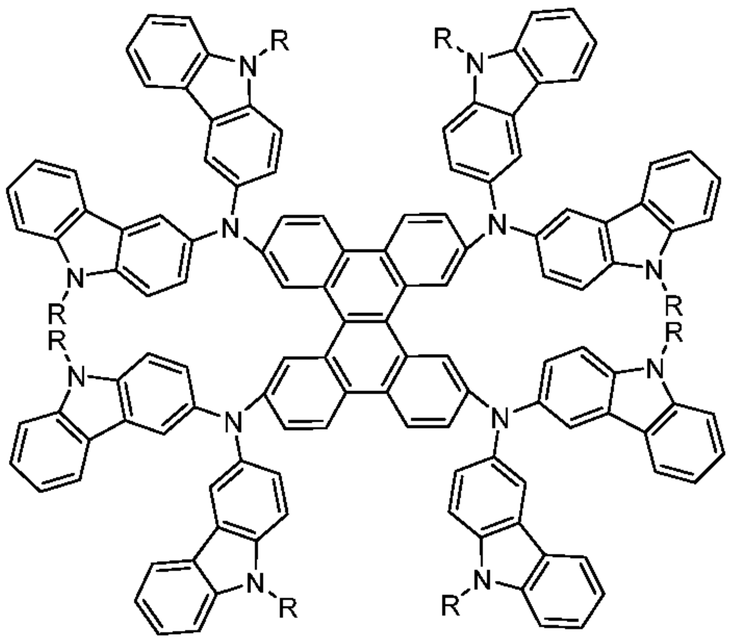
(1)



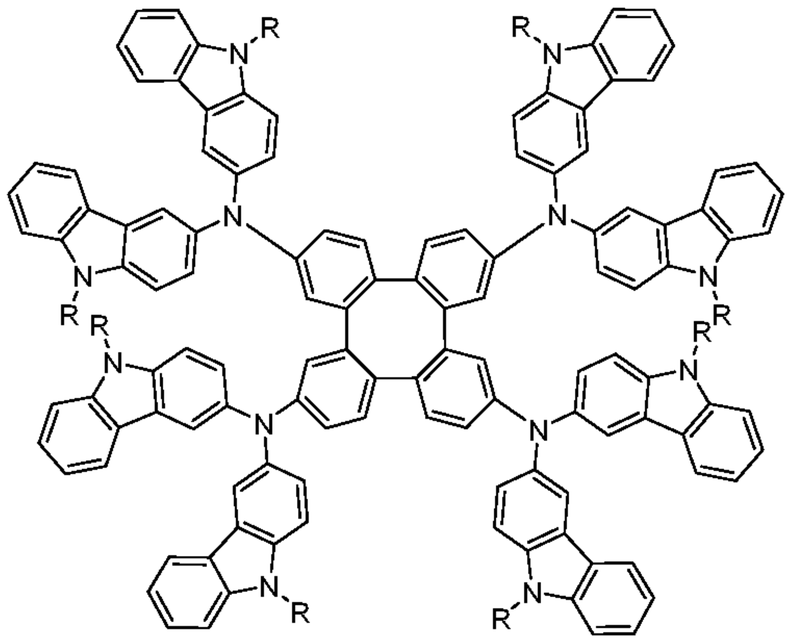
(2)



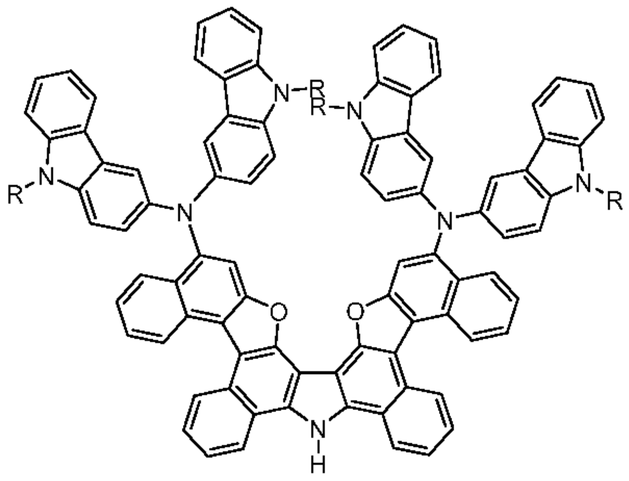
(3)



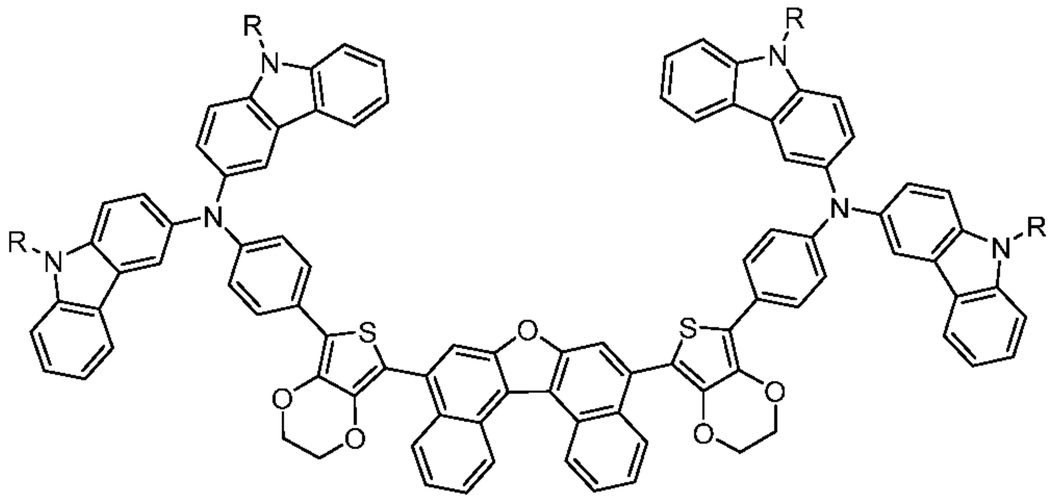
(4)



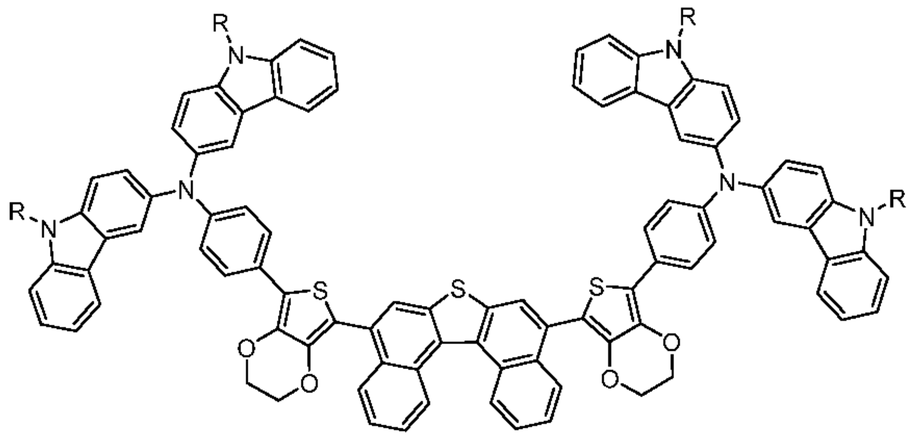
(5)



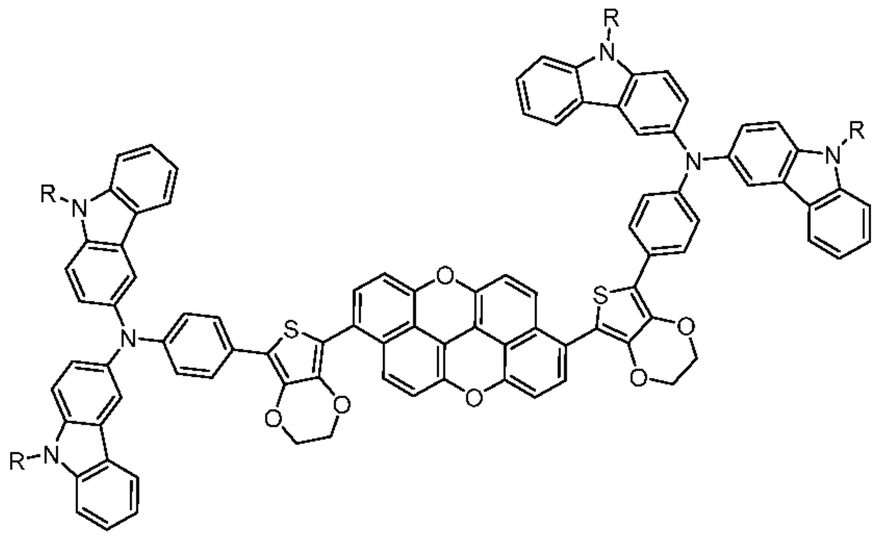
(6)



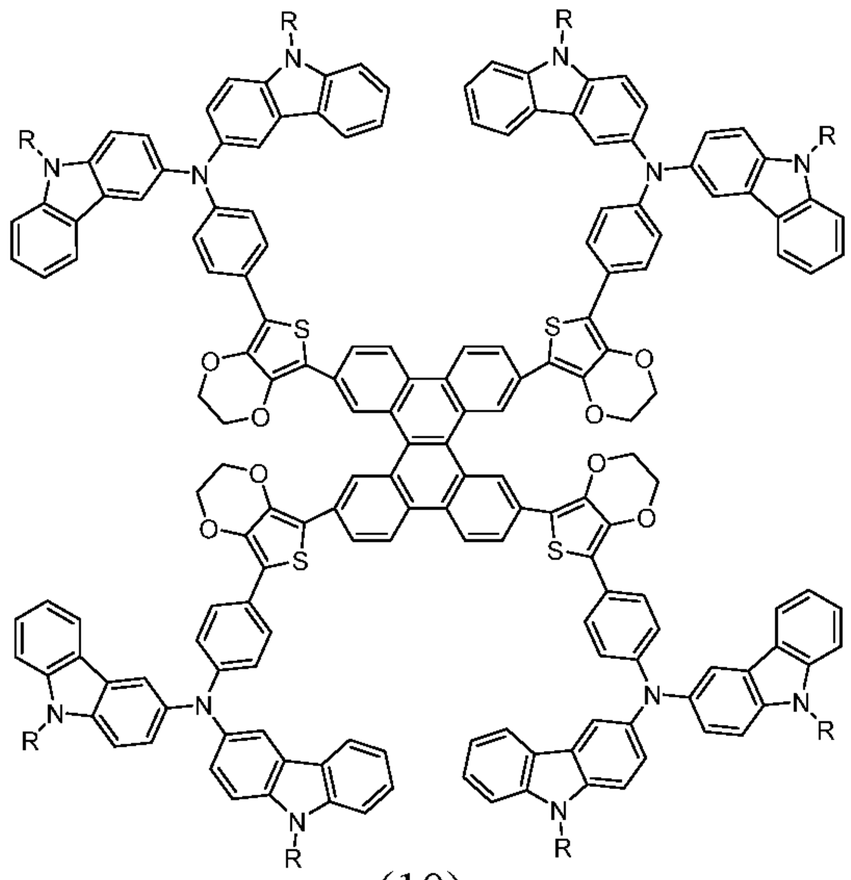
(7)



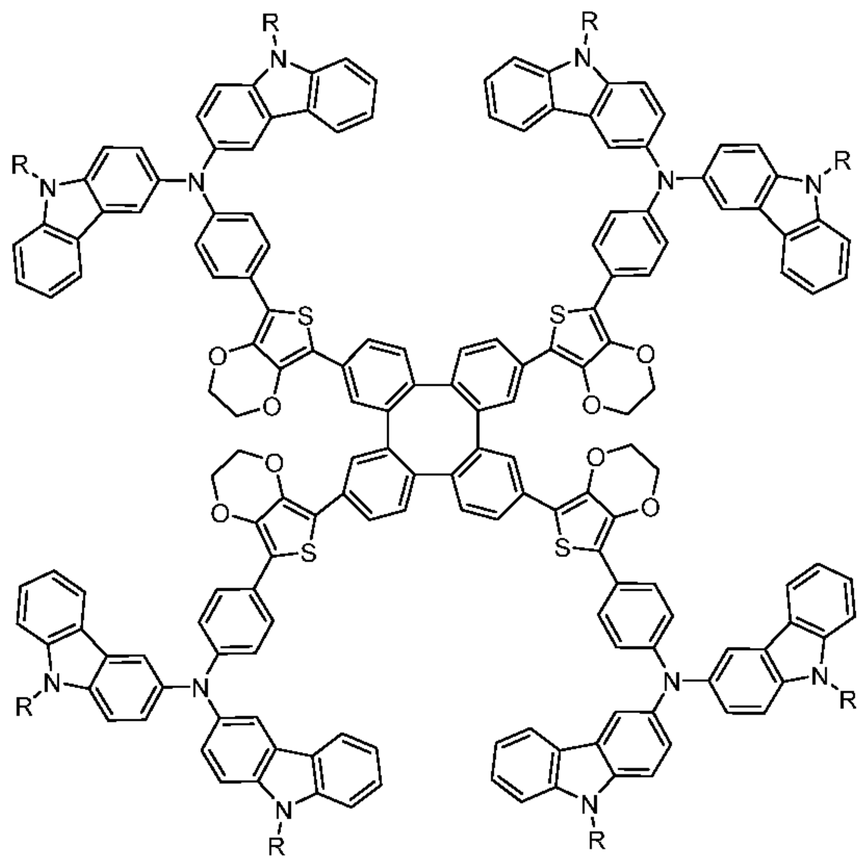
(8)



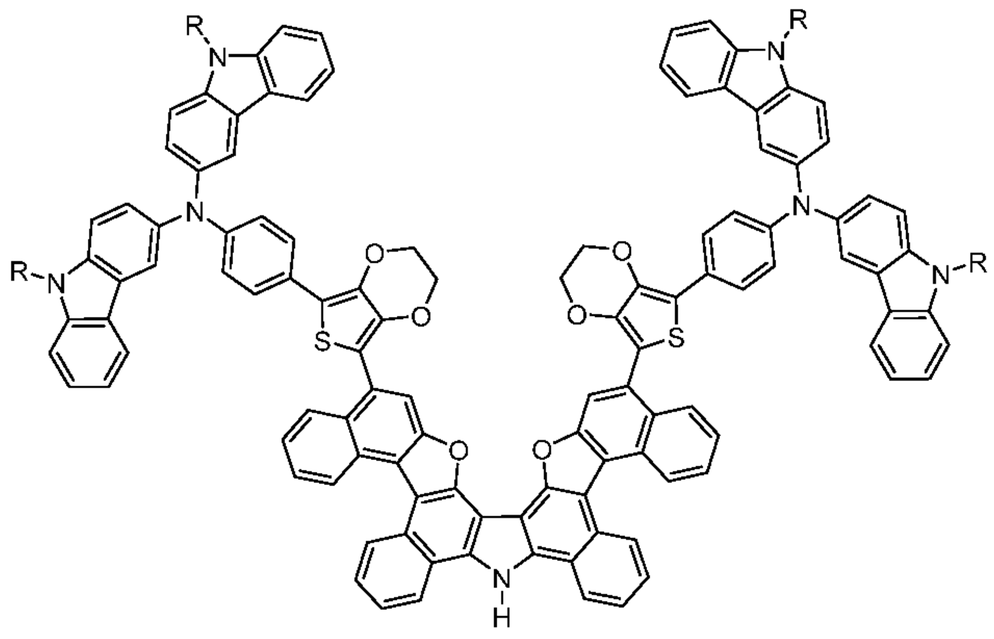
(9)



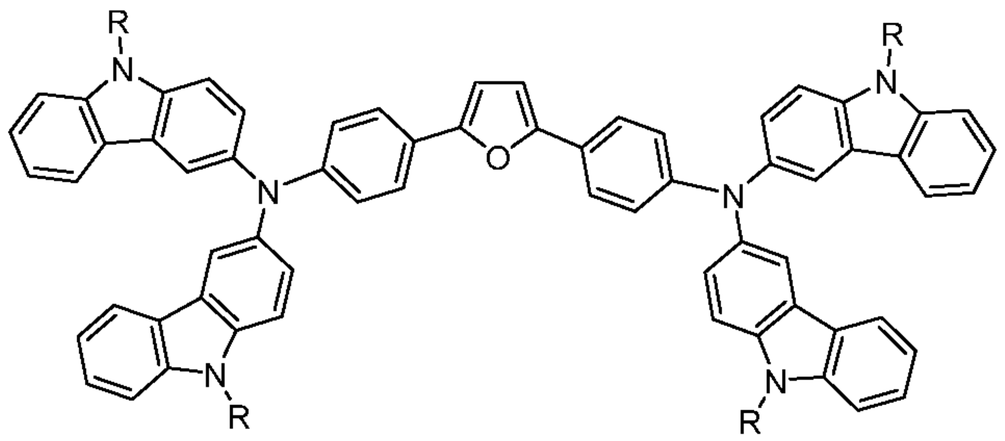
(10)



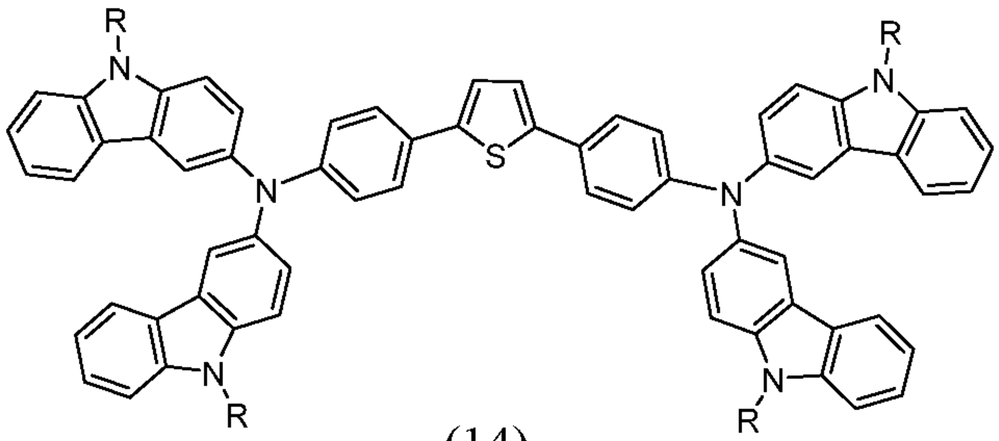
(11)



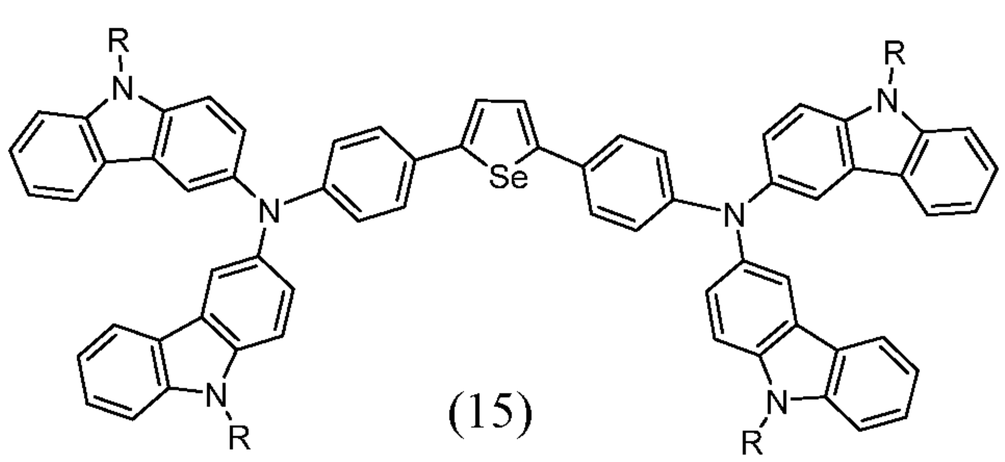
(12)



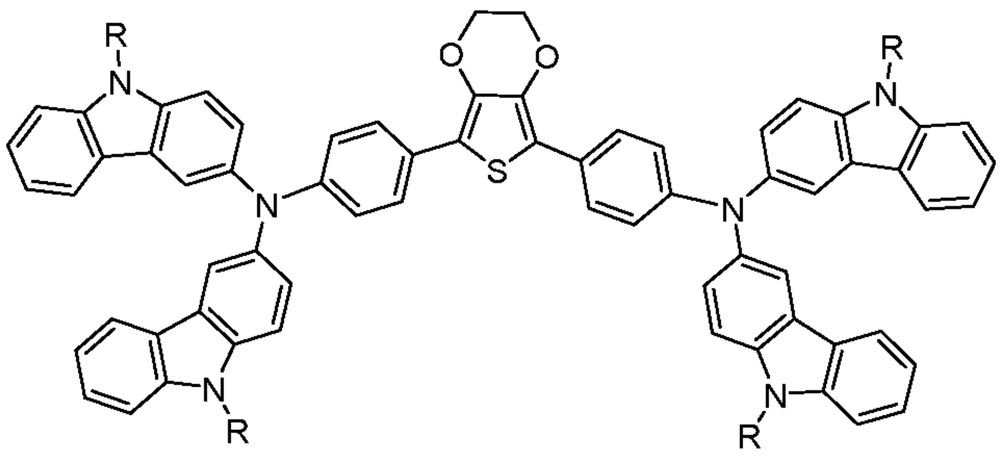
(13)



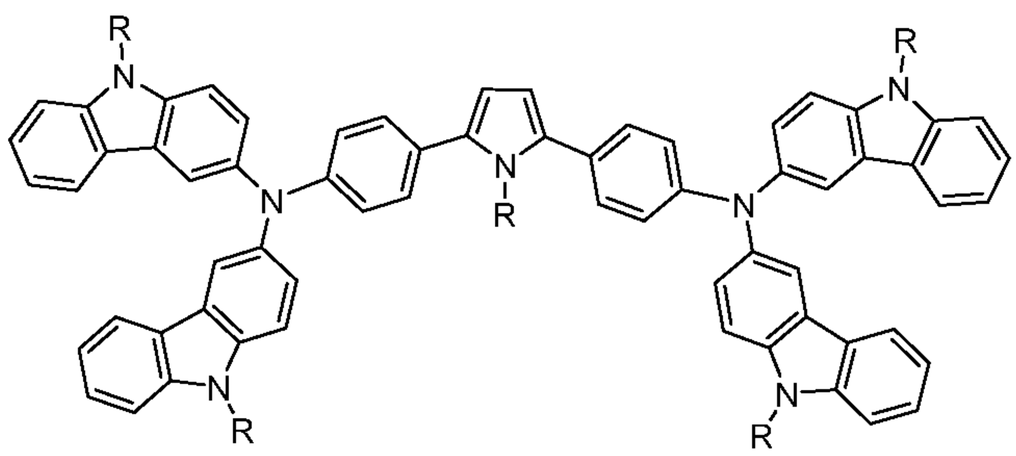
(14)



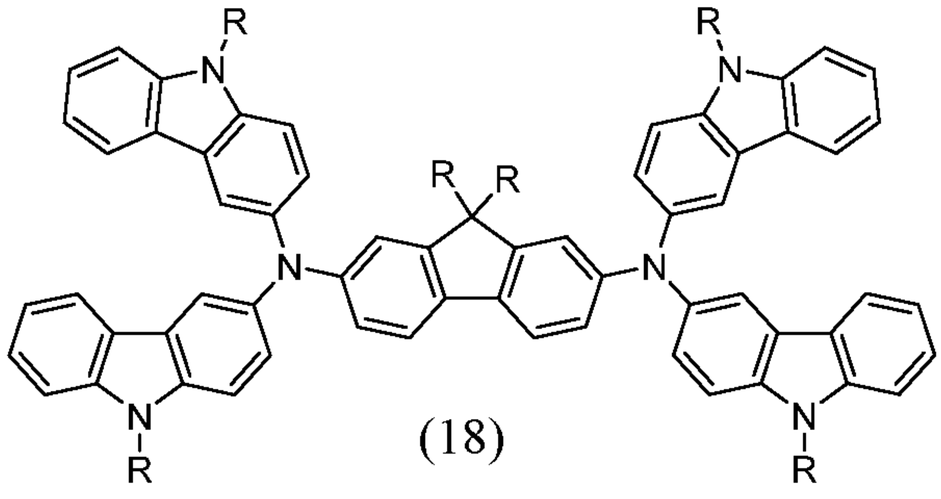
(15)



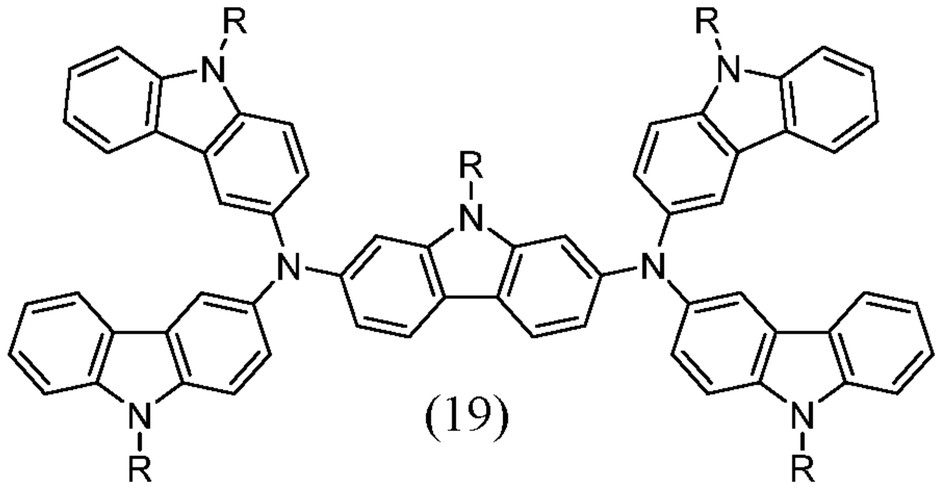
(16)



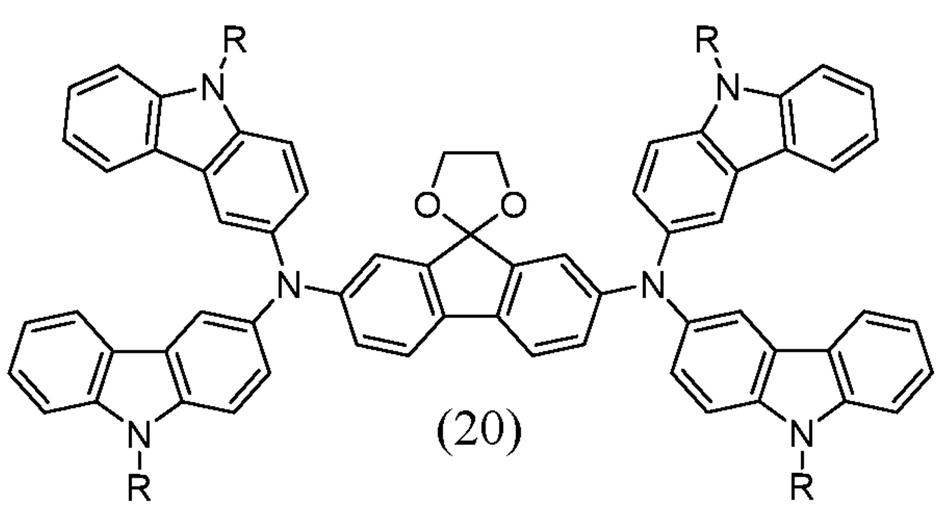
(17)



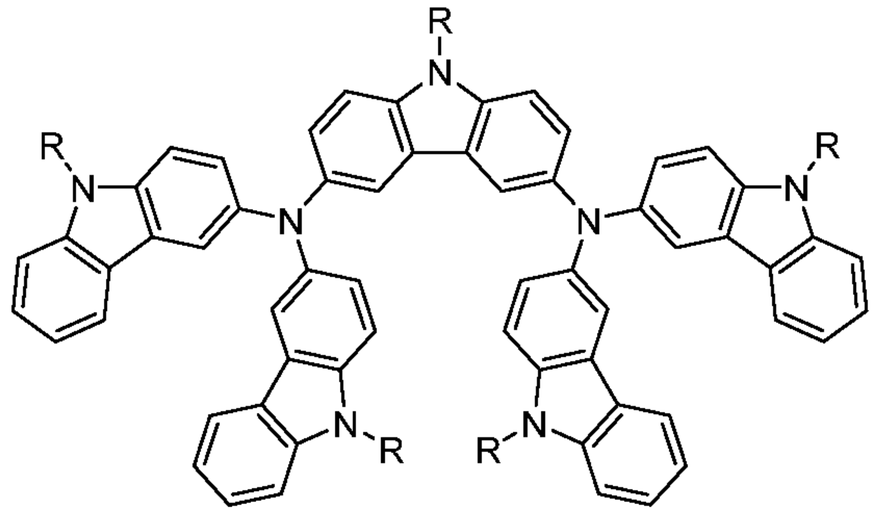
(18)



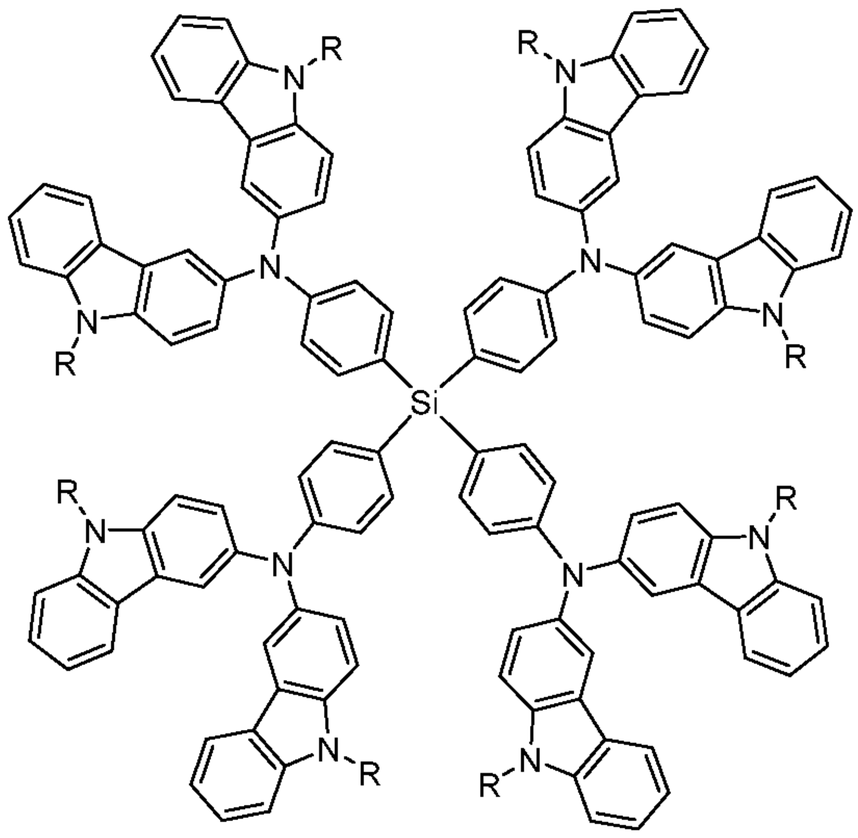
(19)



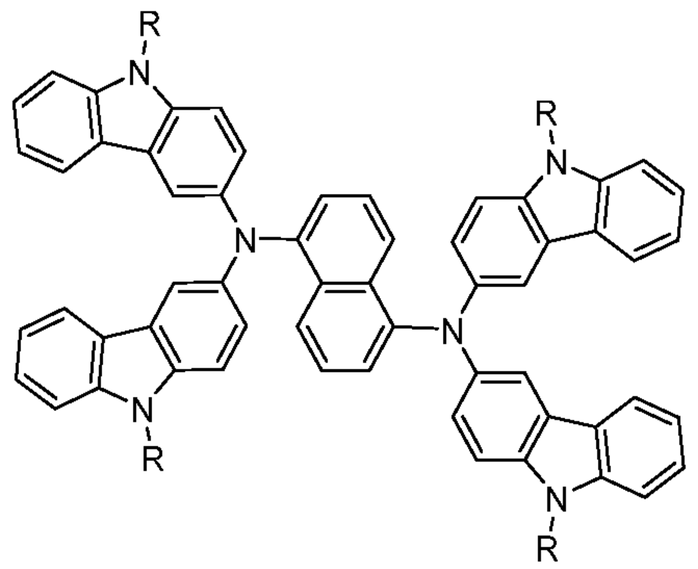
(20)



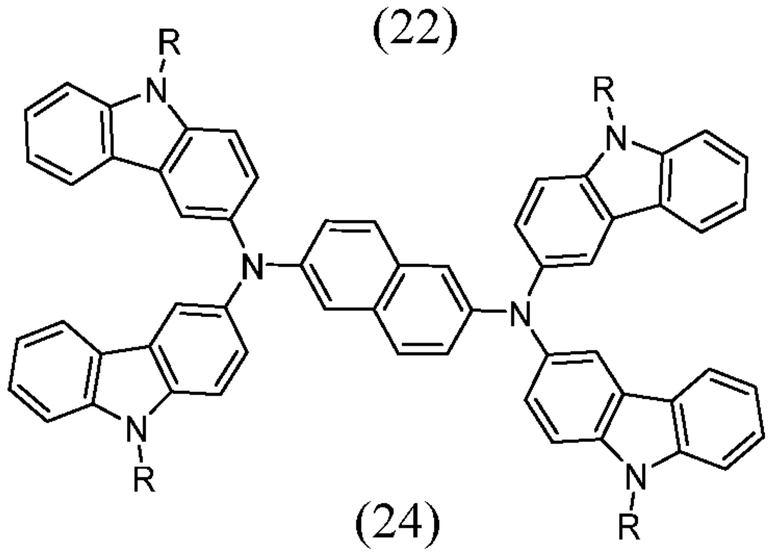
(21)



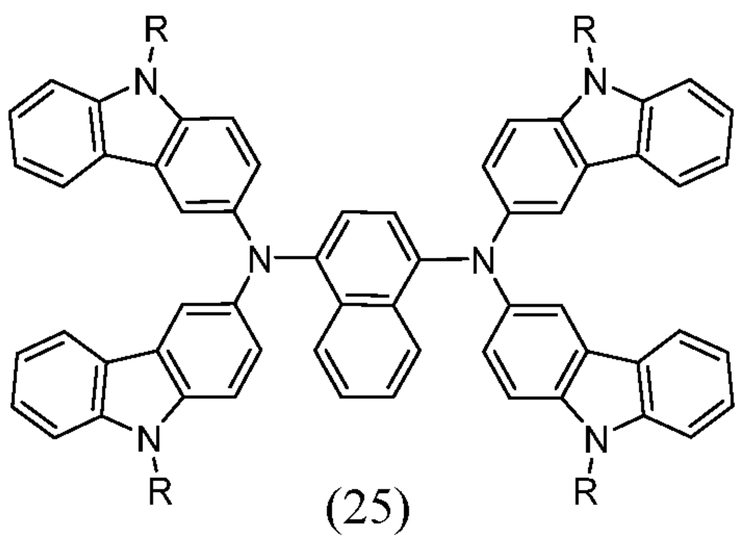
(22)



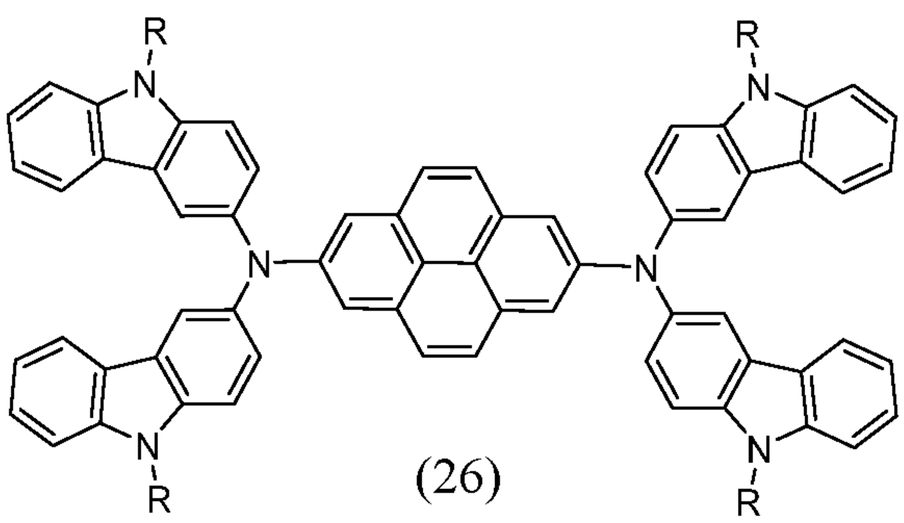
(23)



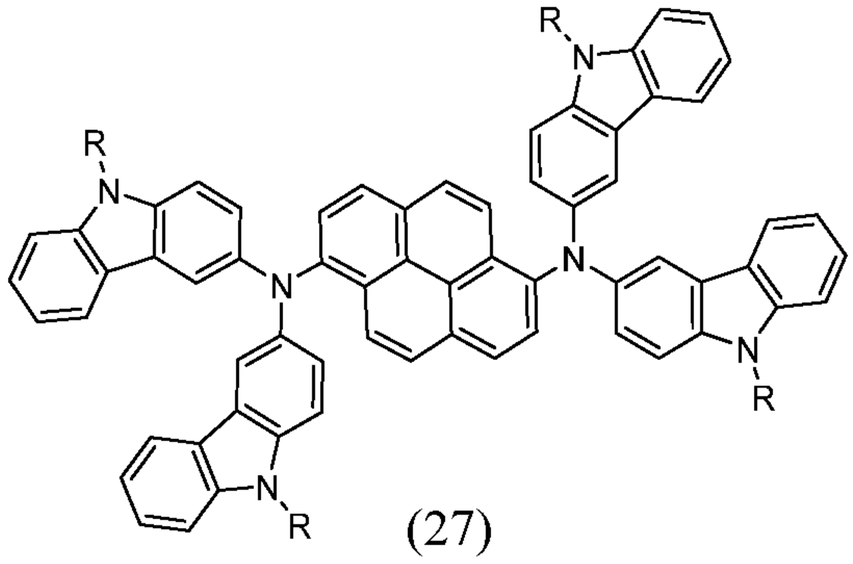
(24)



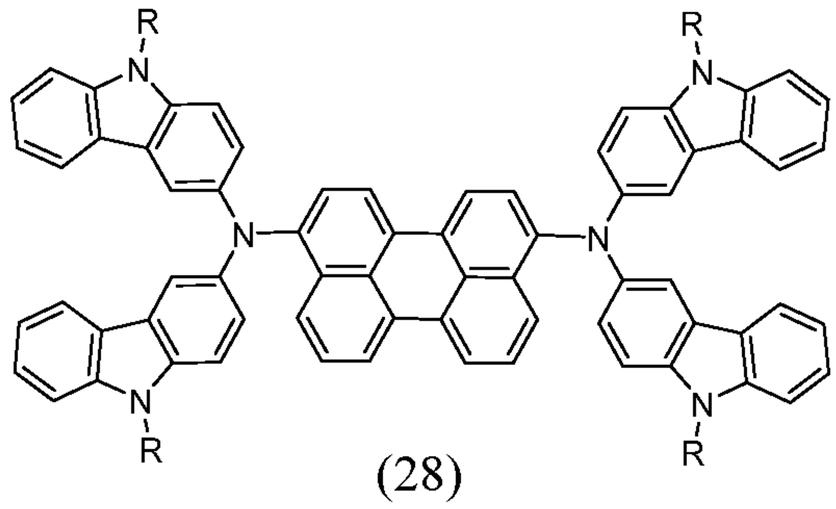
(25)



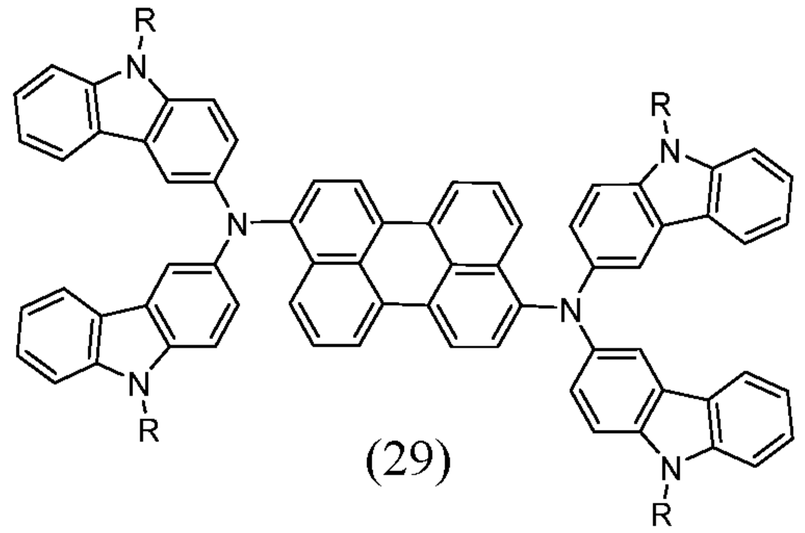
(26)



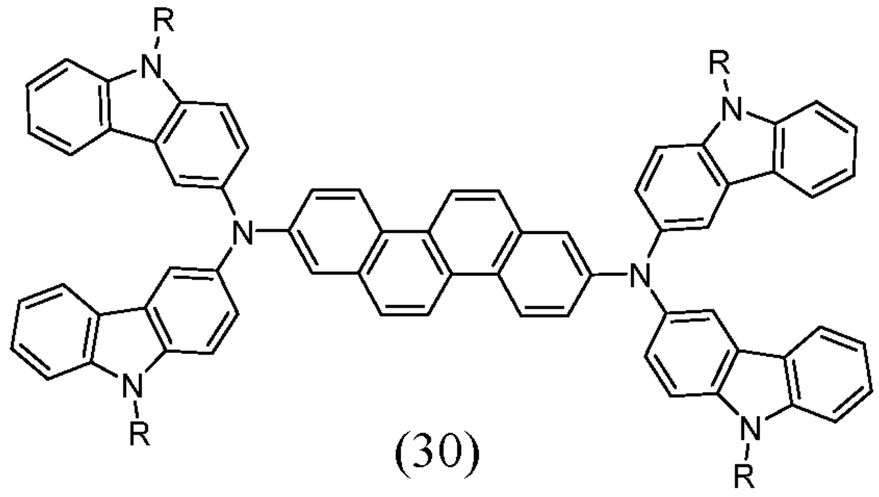
(27)



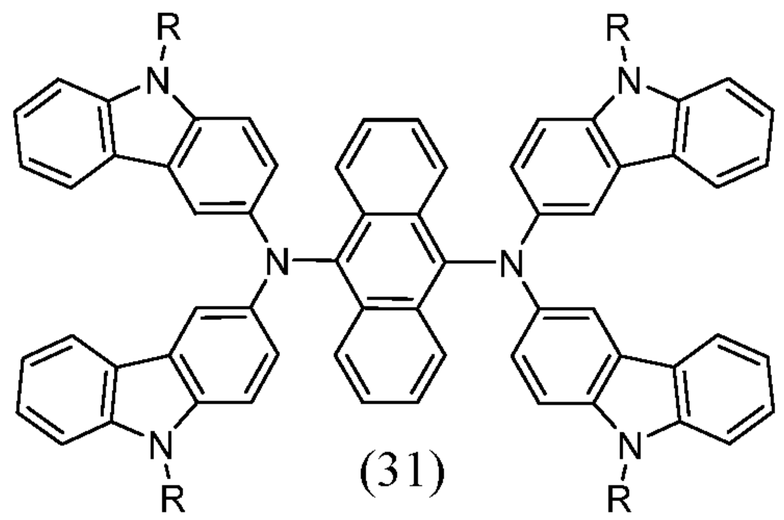
(28)



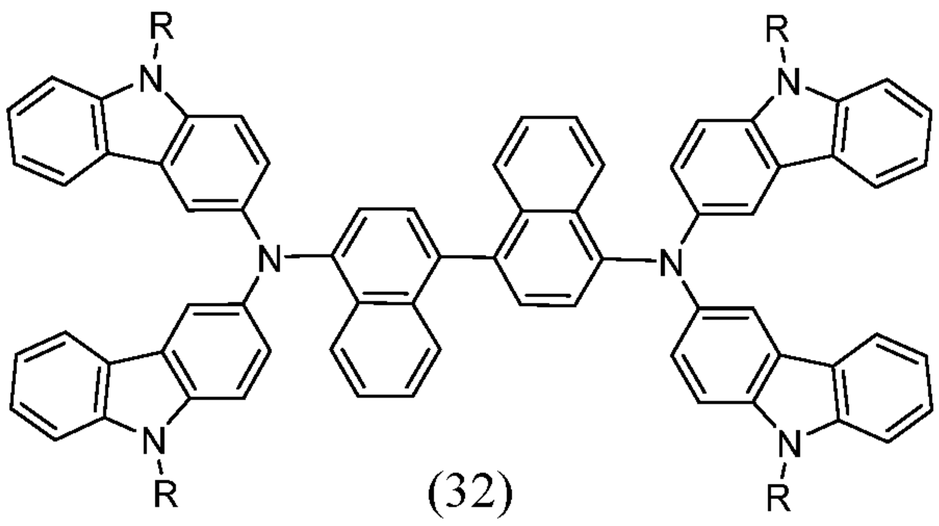
(29)



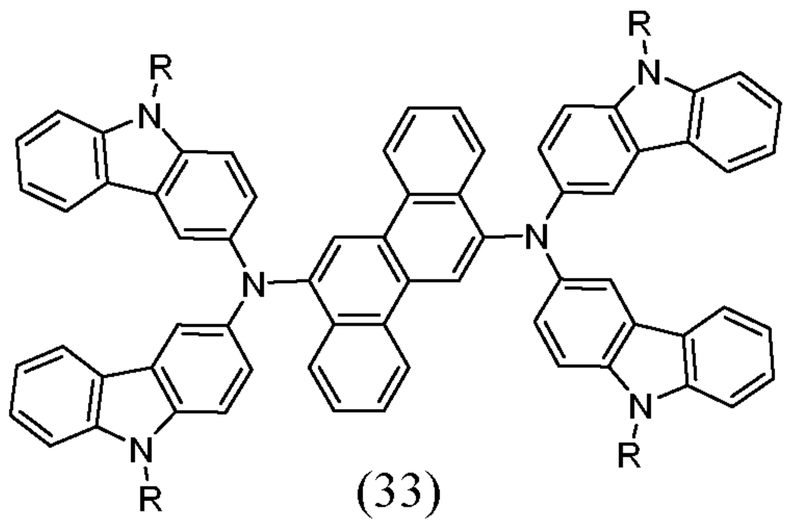
(30)



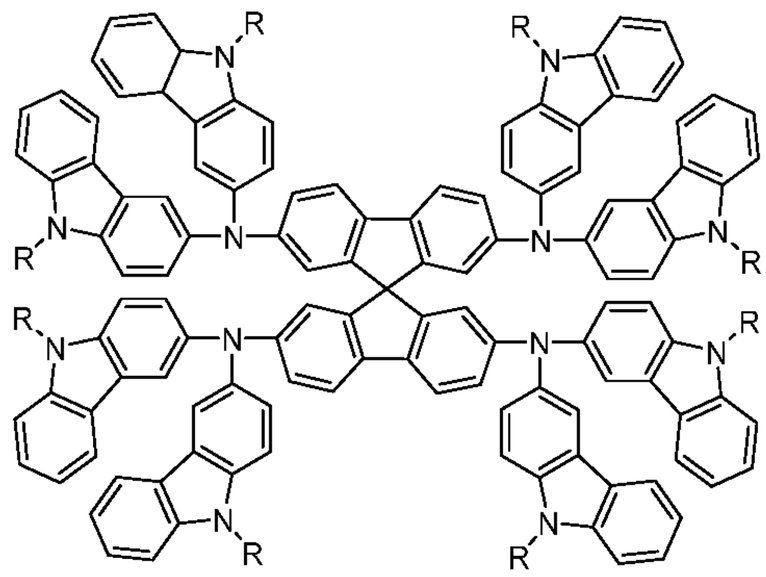
(31)



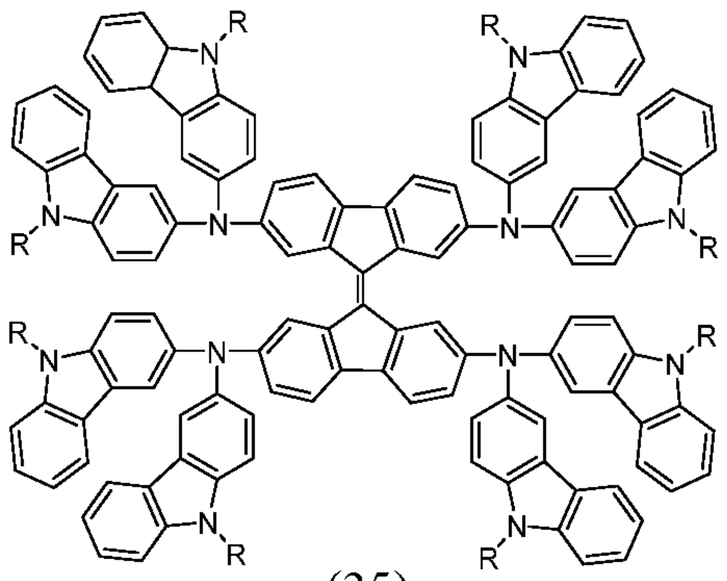
(32)



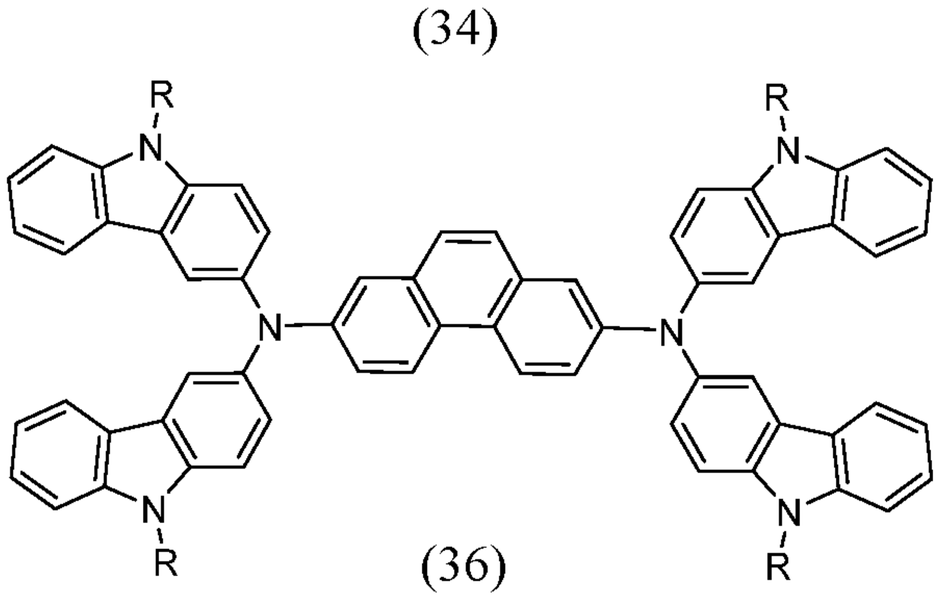
(33)



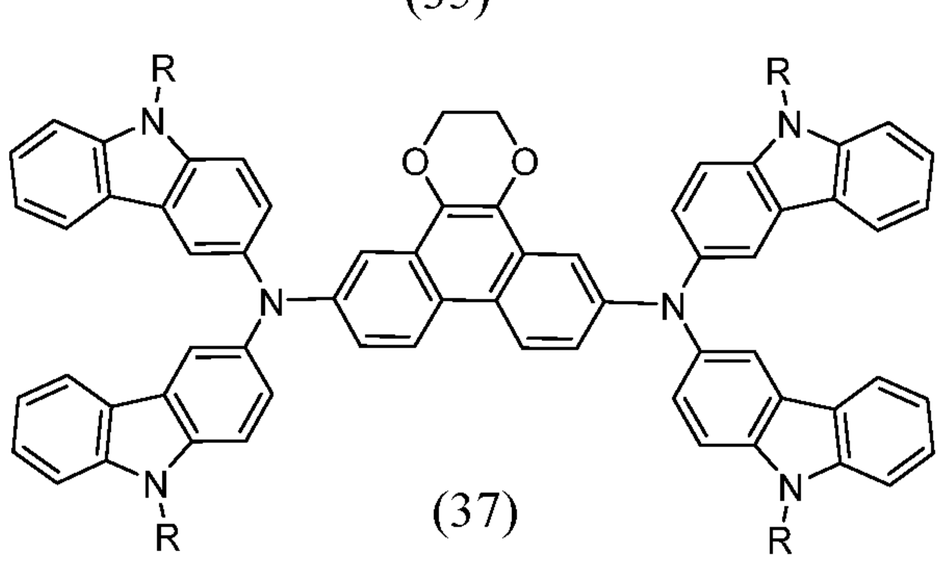
(34)



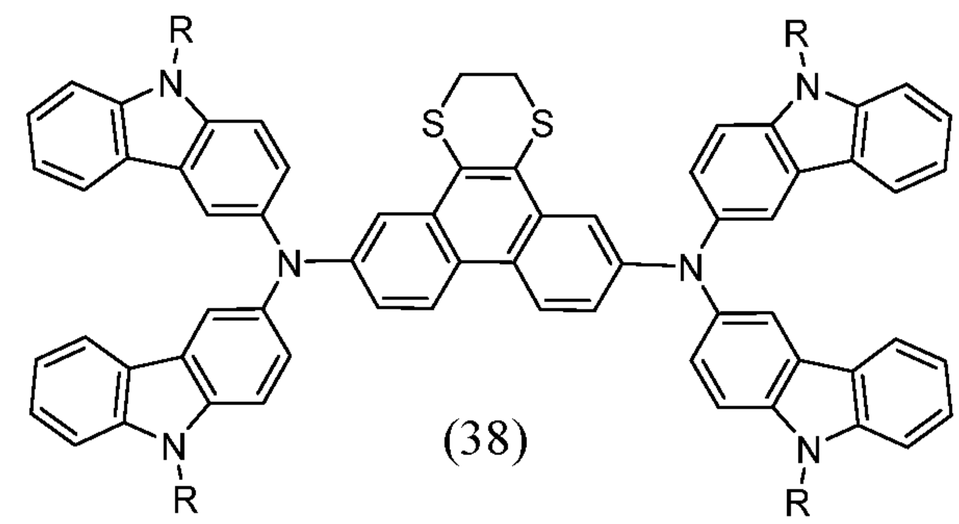
(35)



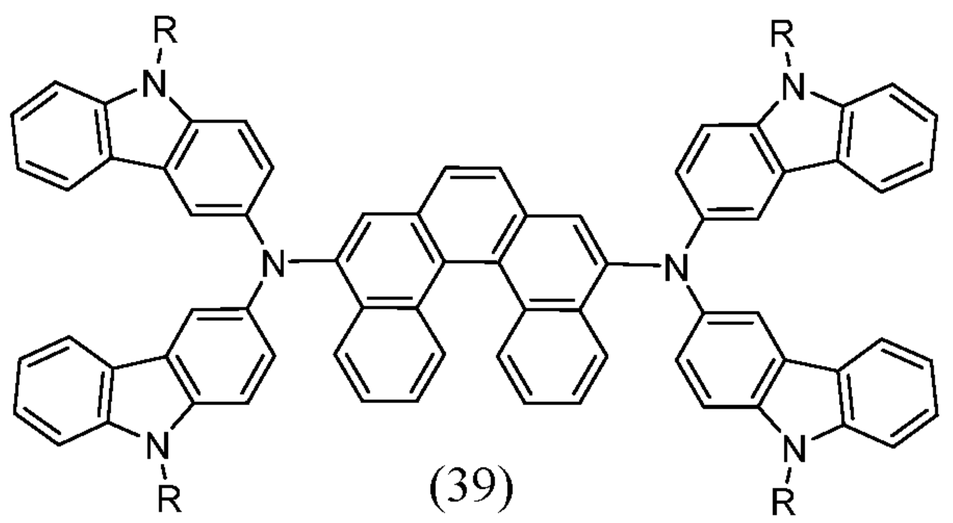
(36)



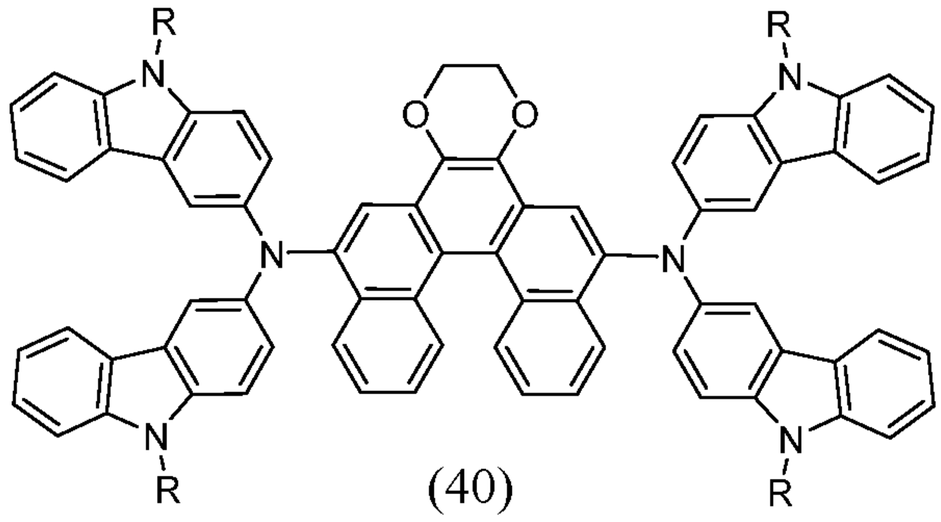
(37)



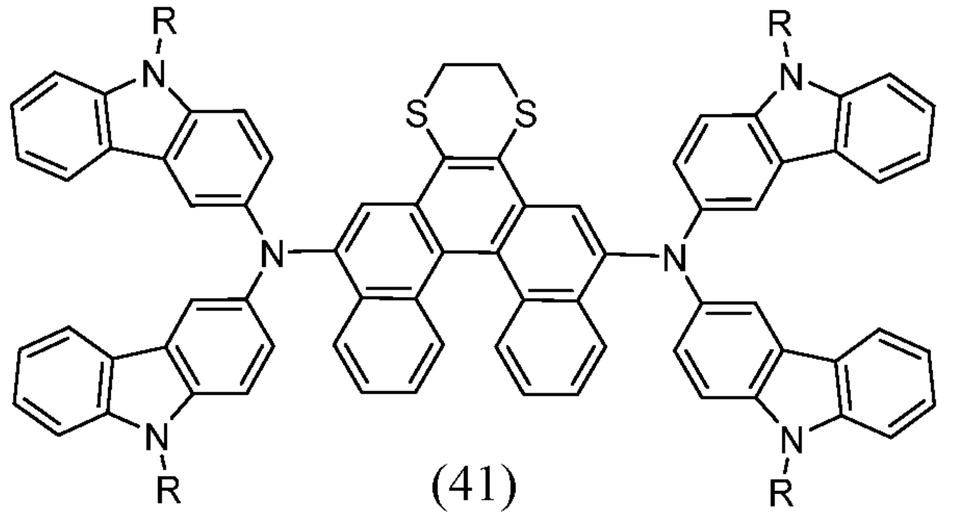
(38)



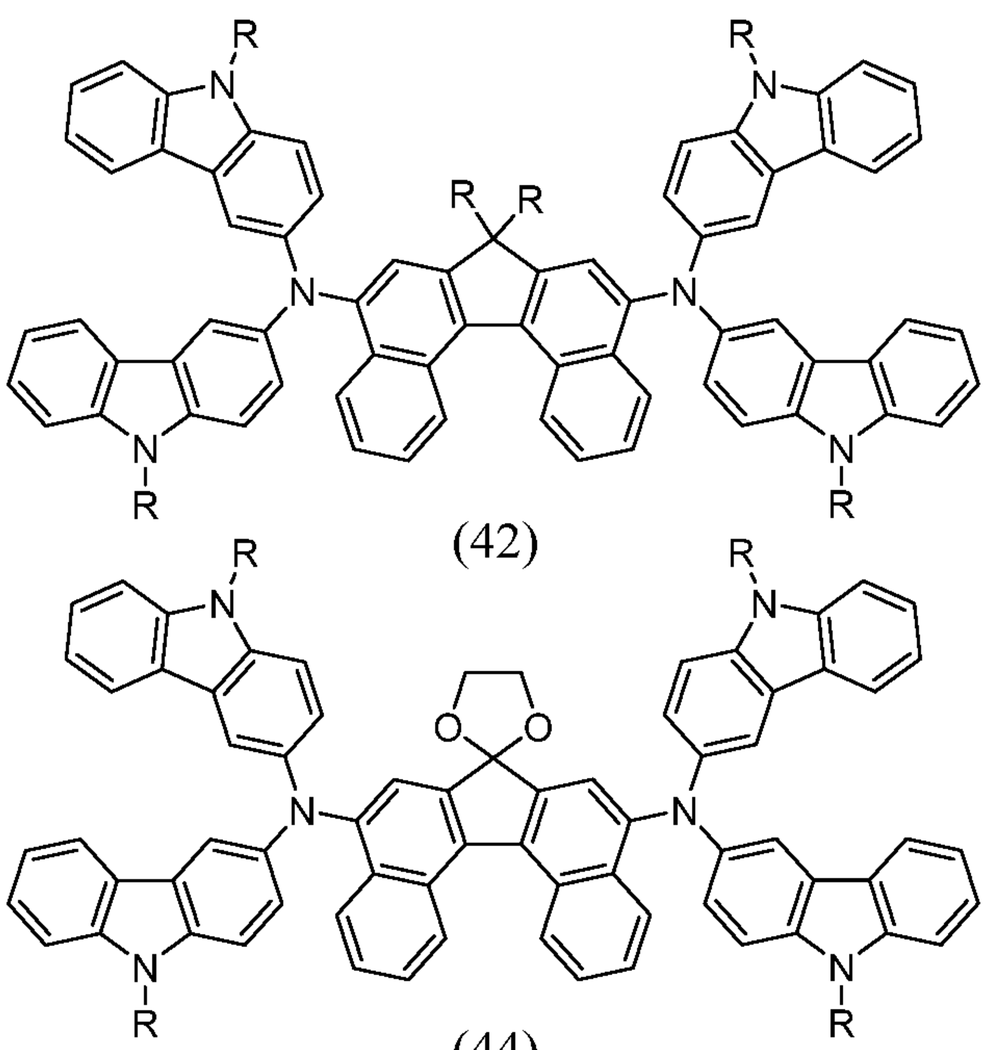
(39)



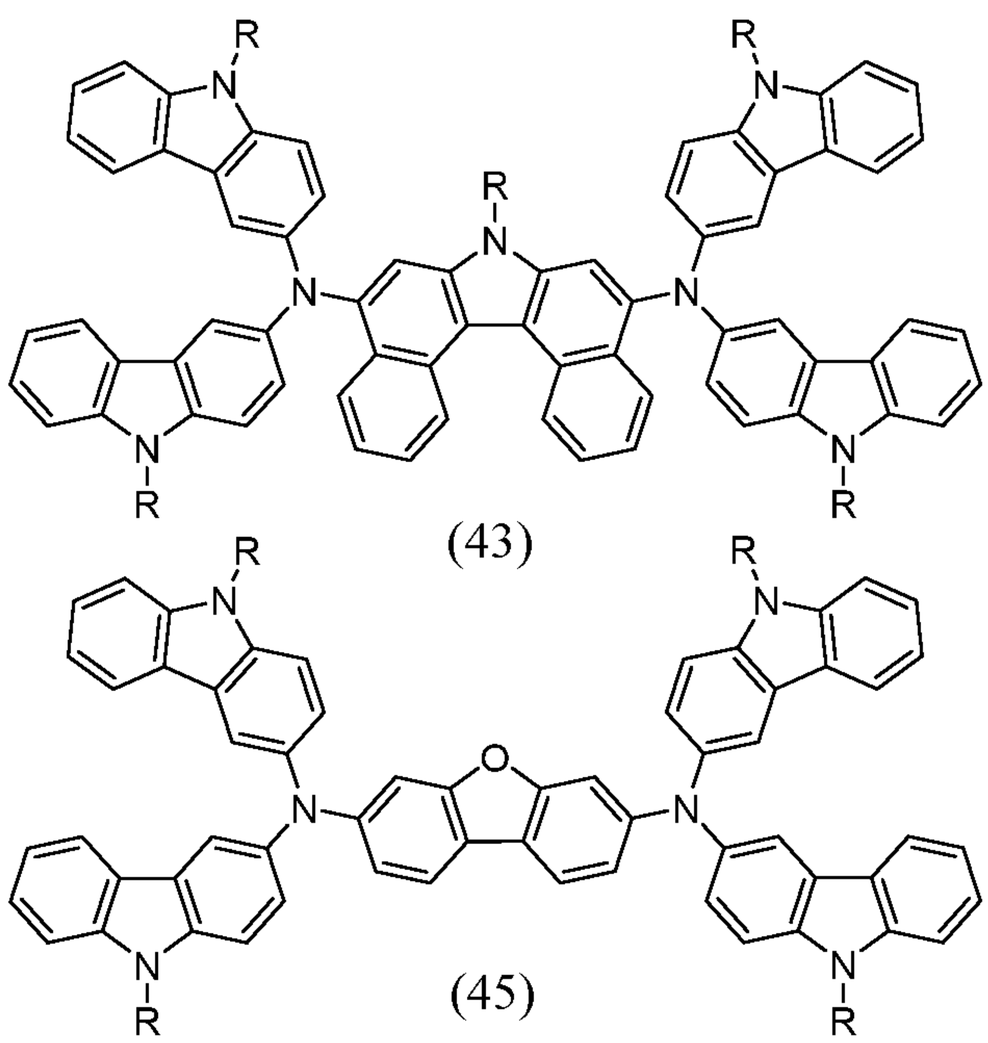
(40)



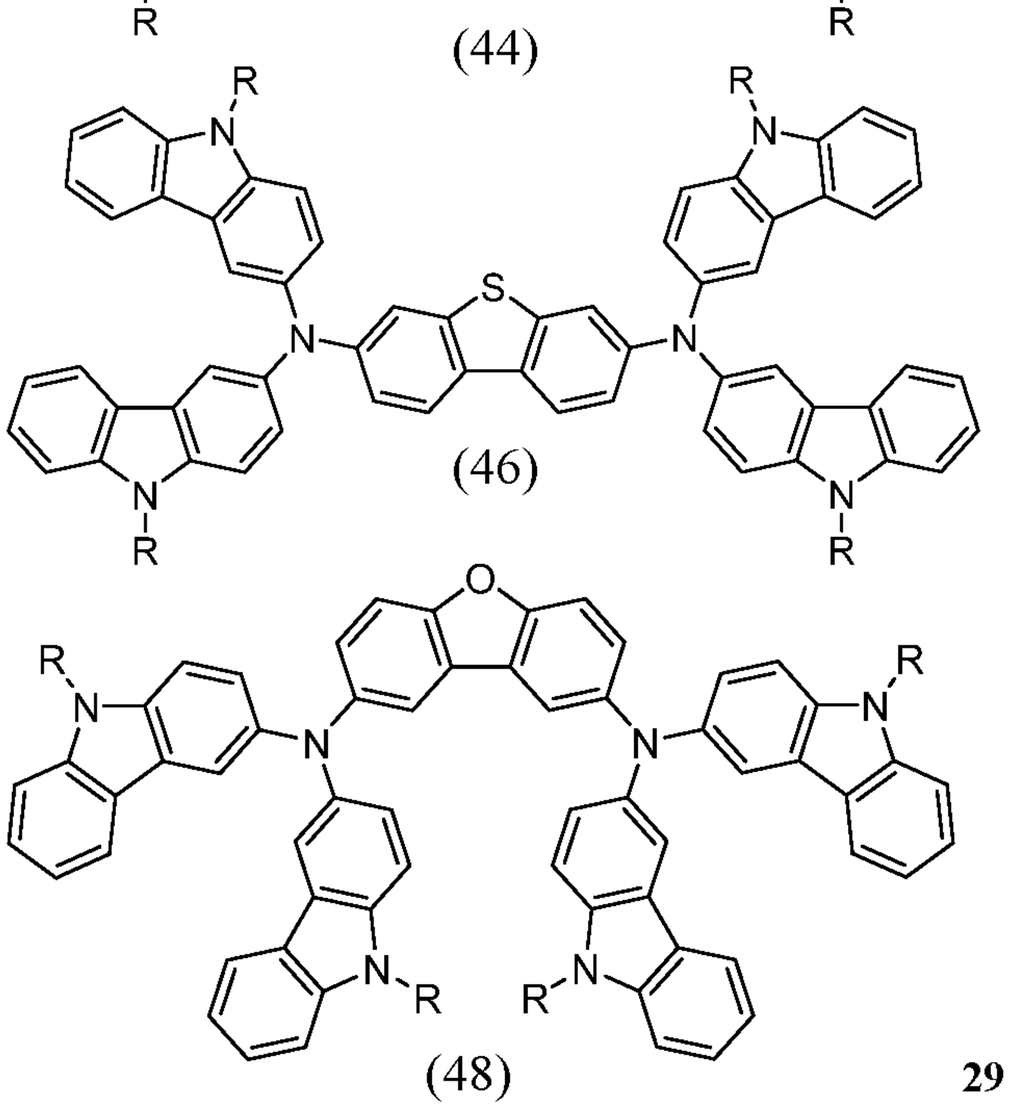
(41)



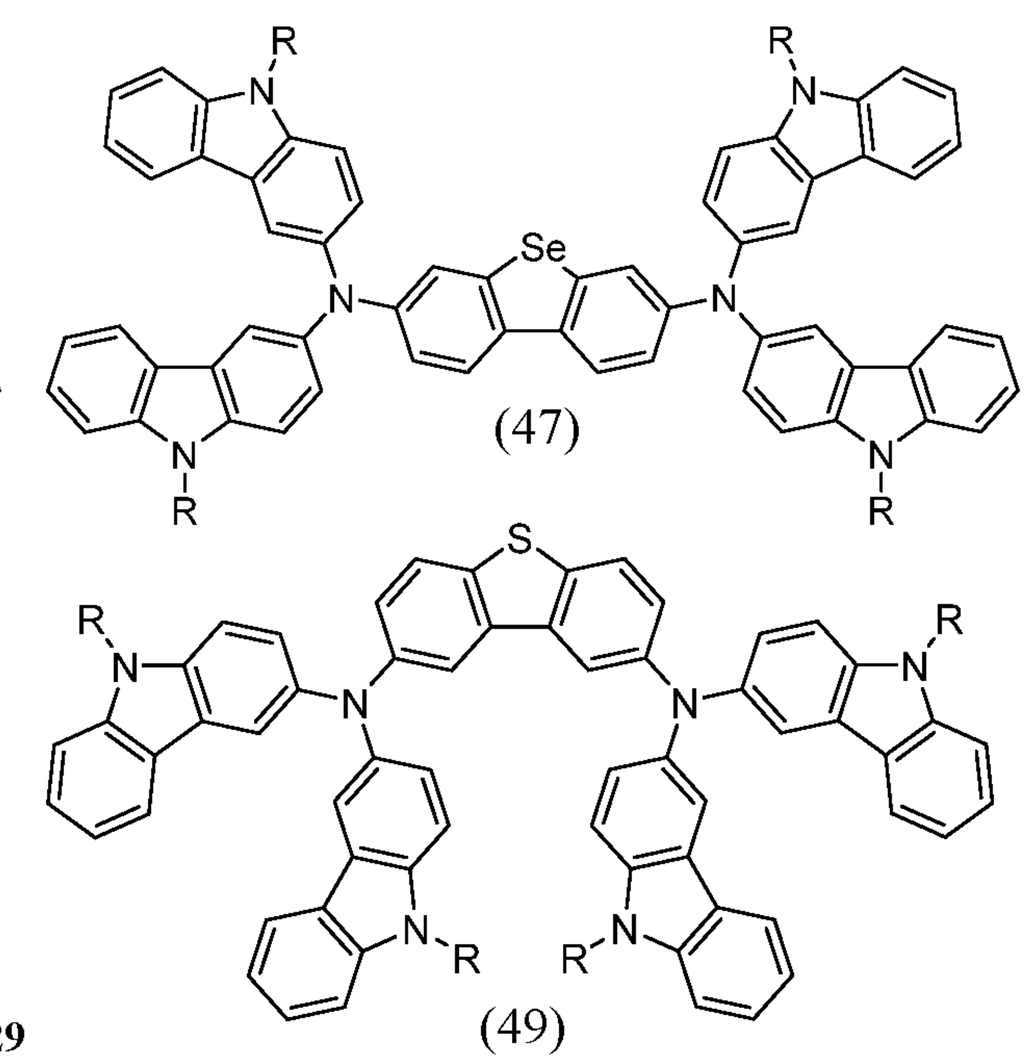
(42)



(43)



(44)



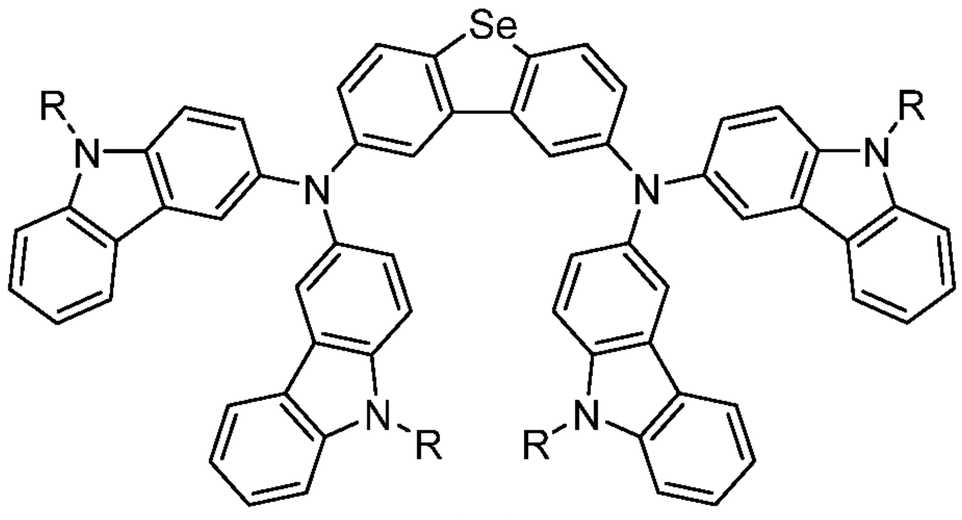
(45)

(46)

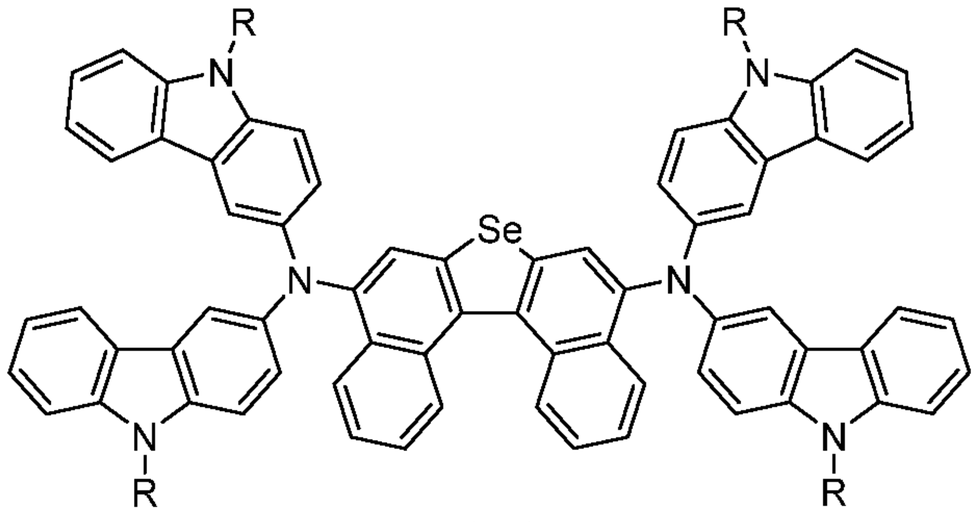
(47)

(48)

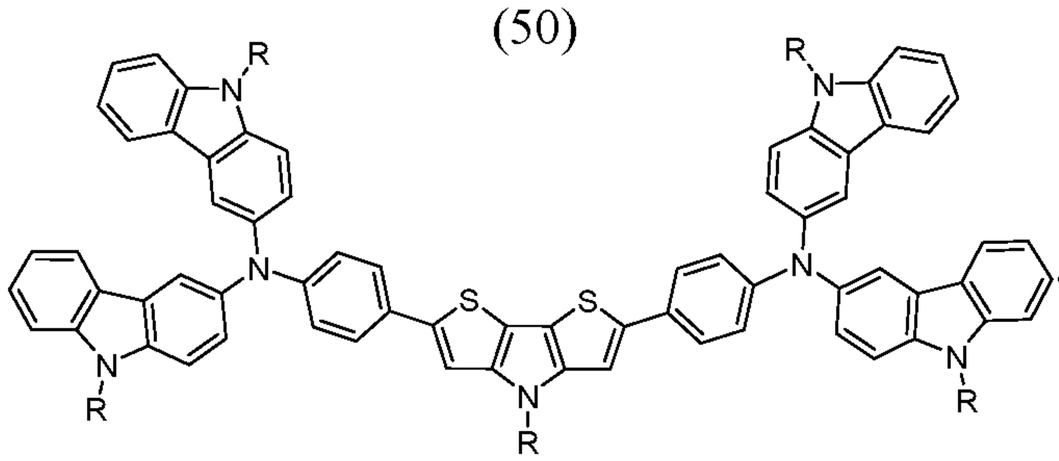
(49)



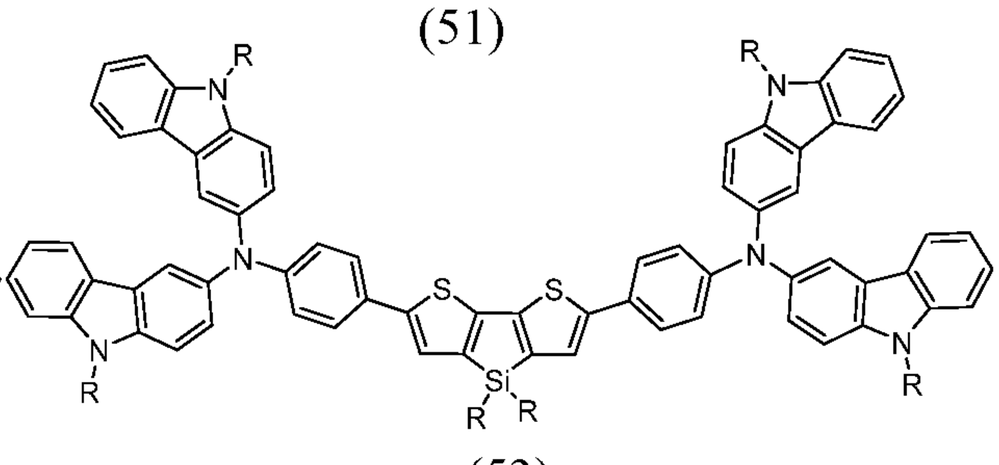
(50)



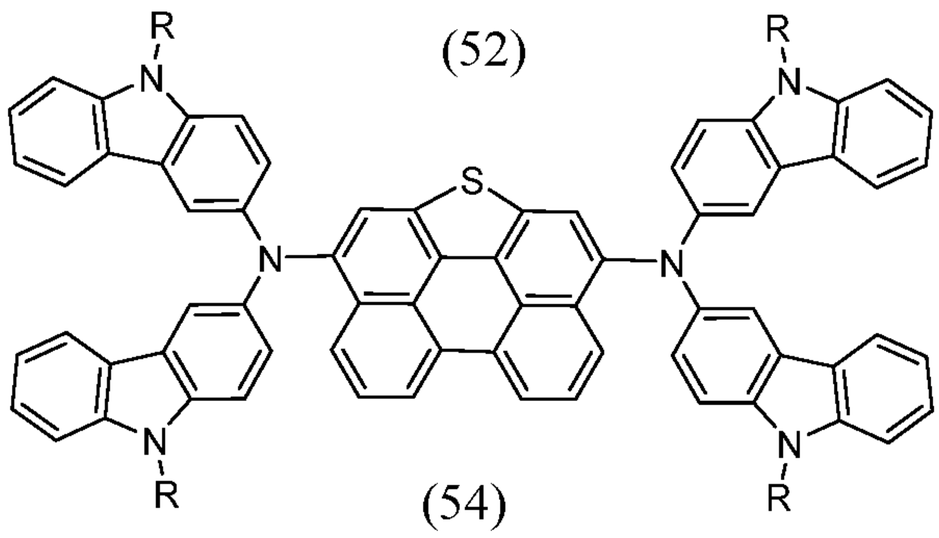
(51)



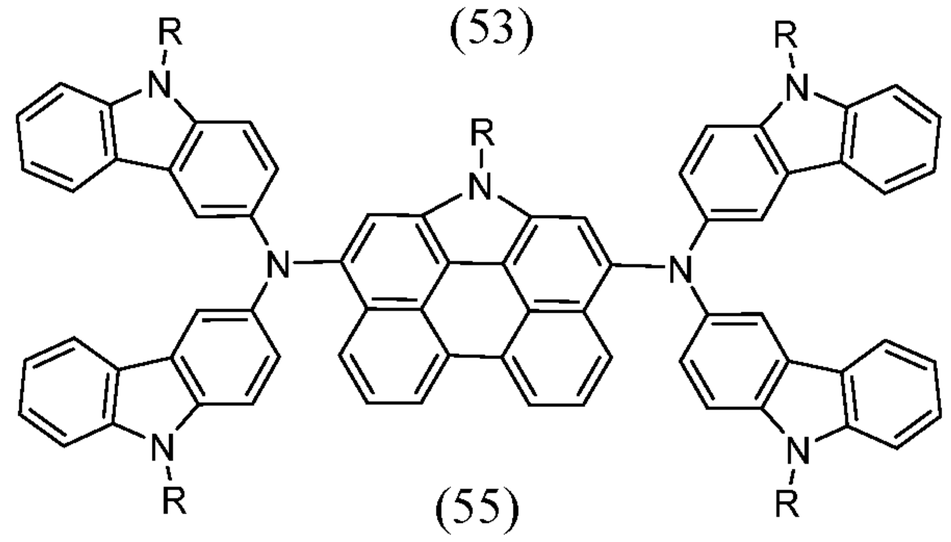
(52)



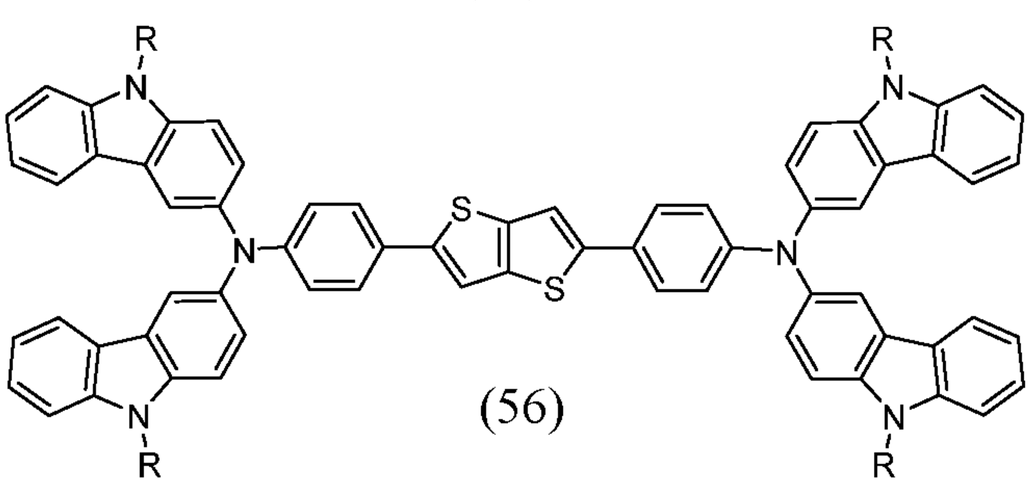
(53)



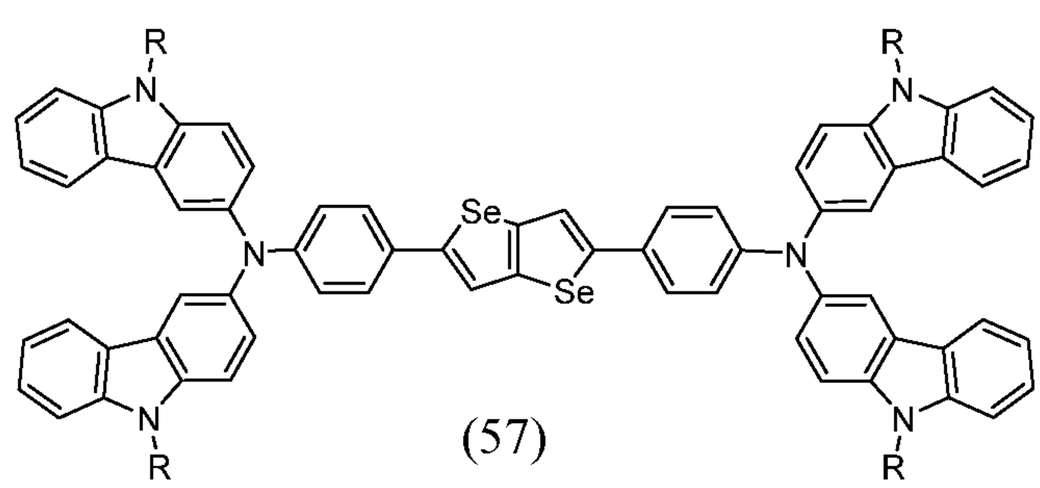
(54)



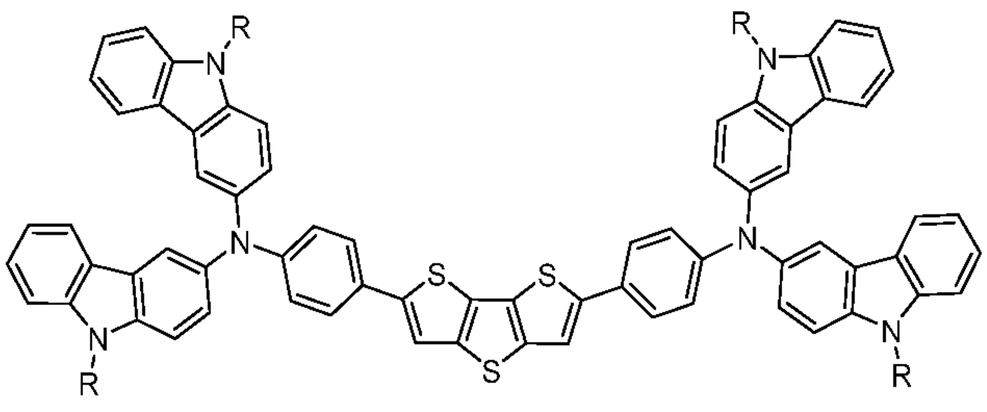
(55)



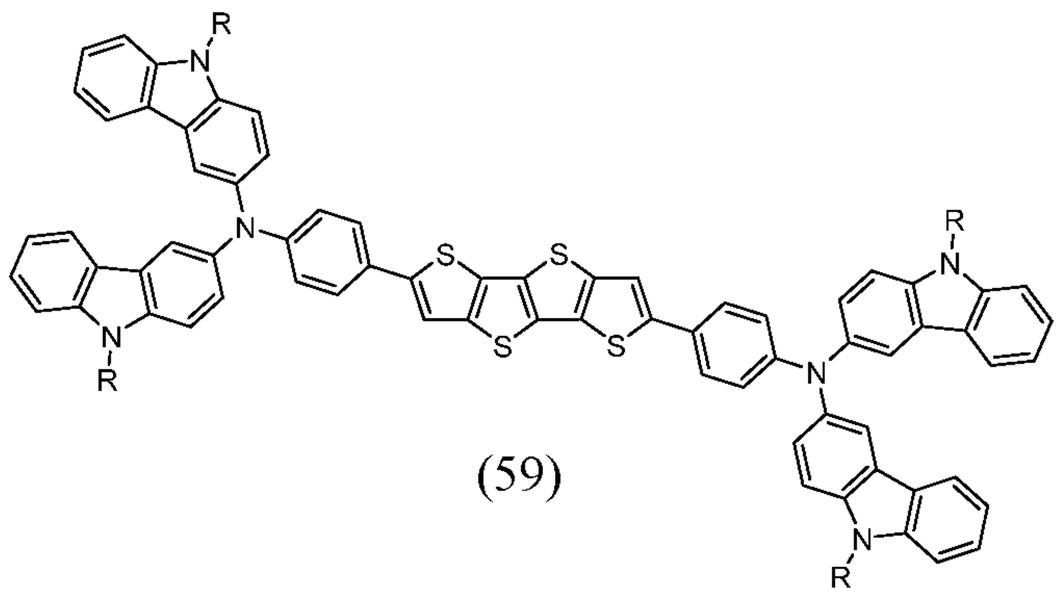
(56)



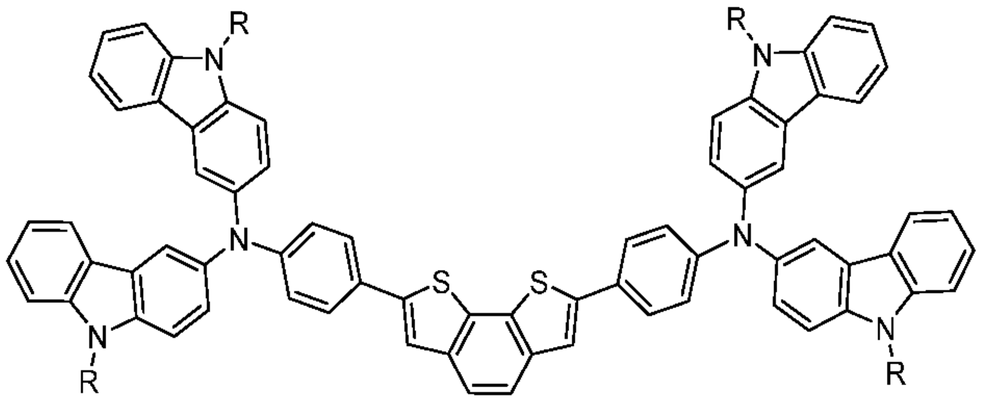
(57)



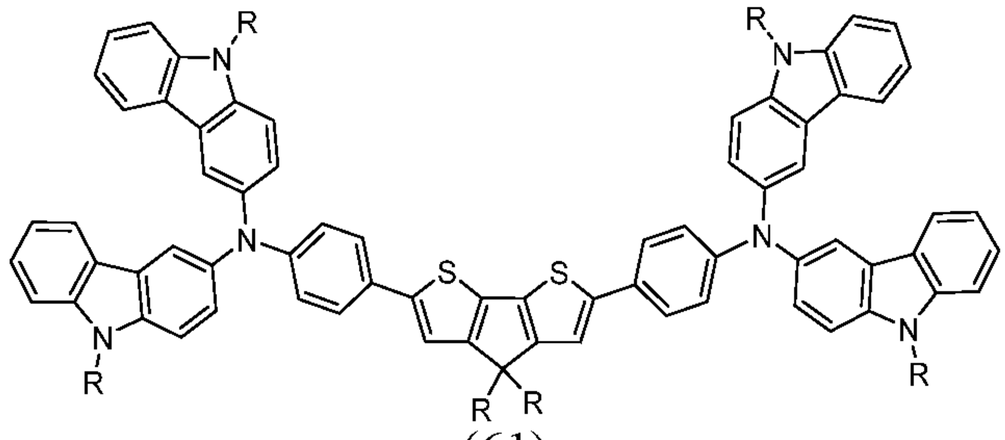
(58)



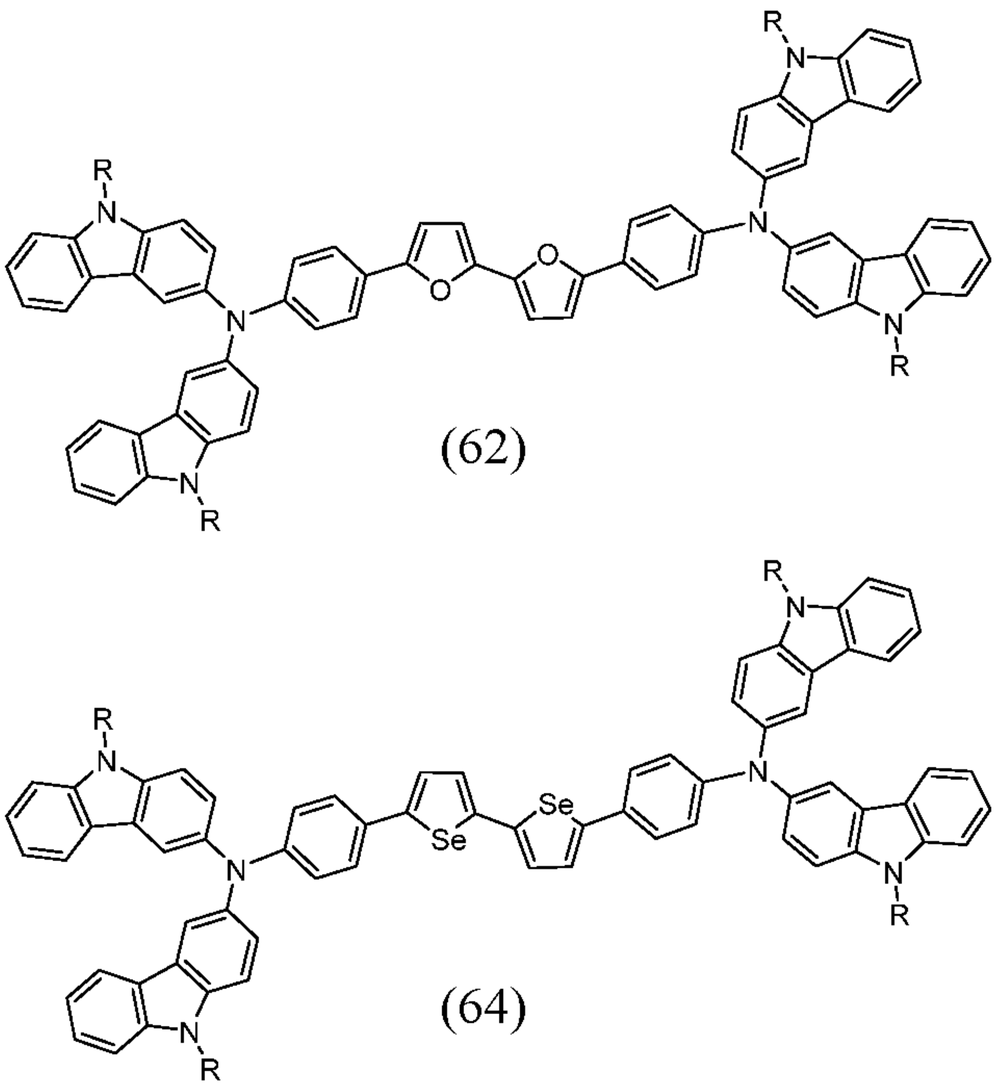
(59)



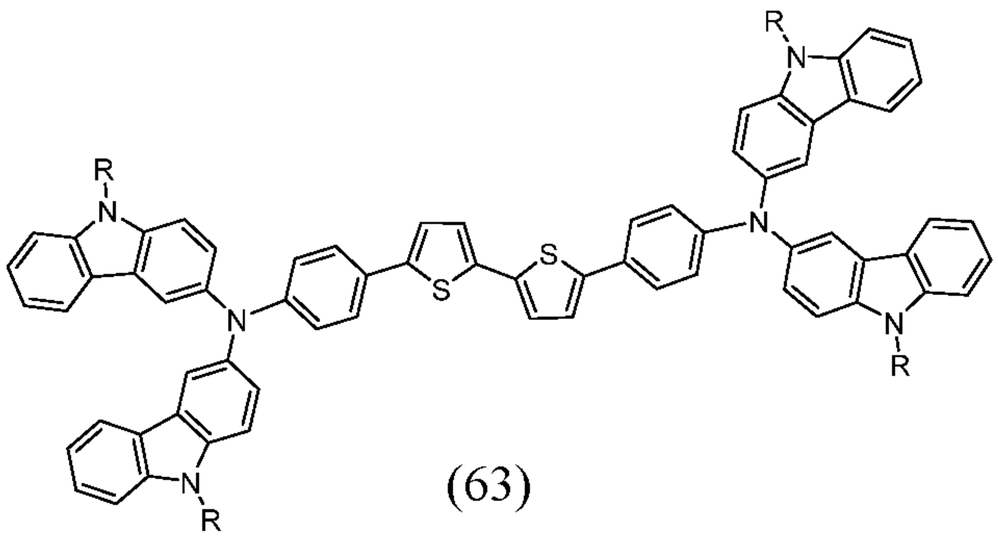
(60)



(61)

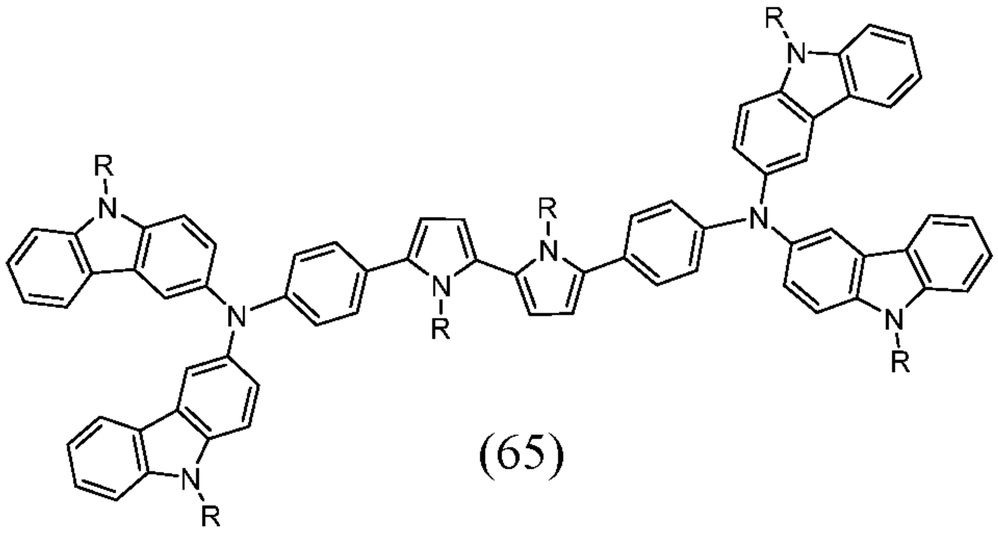


(62)

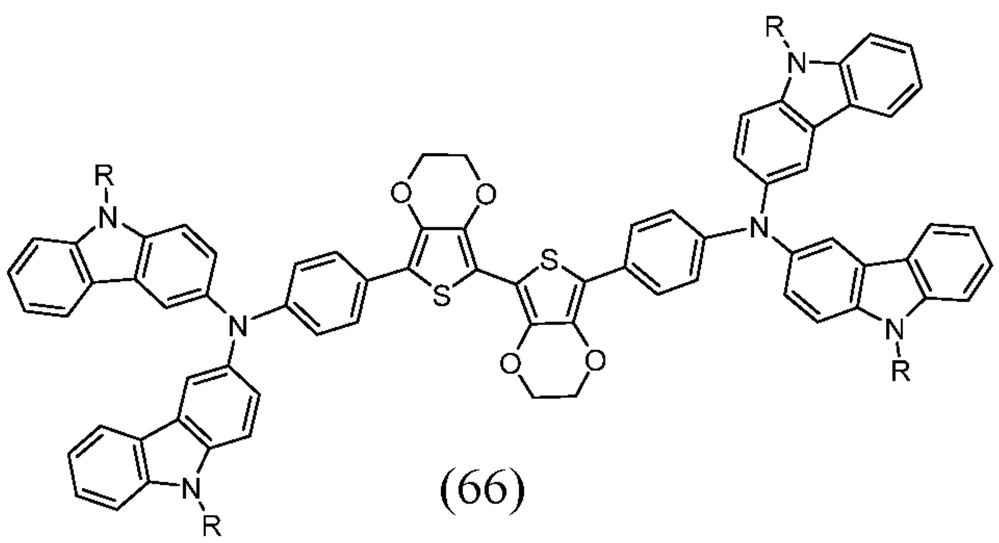


(63)

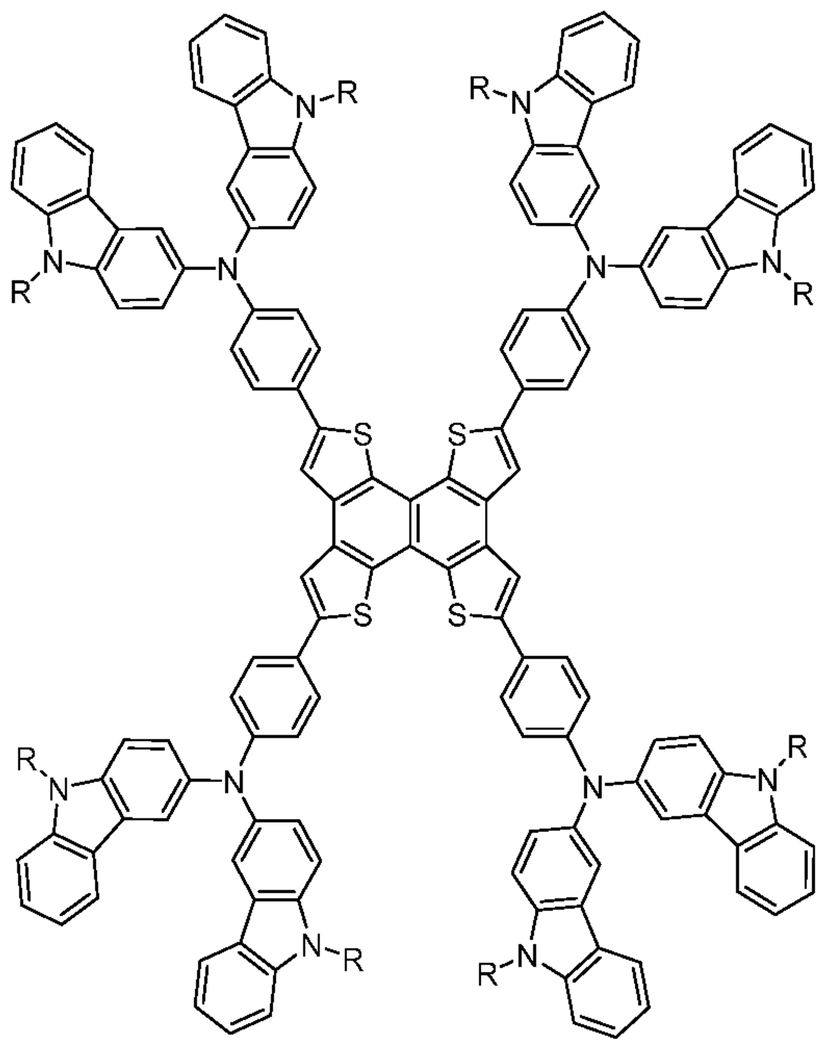
(64)



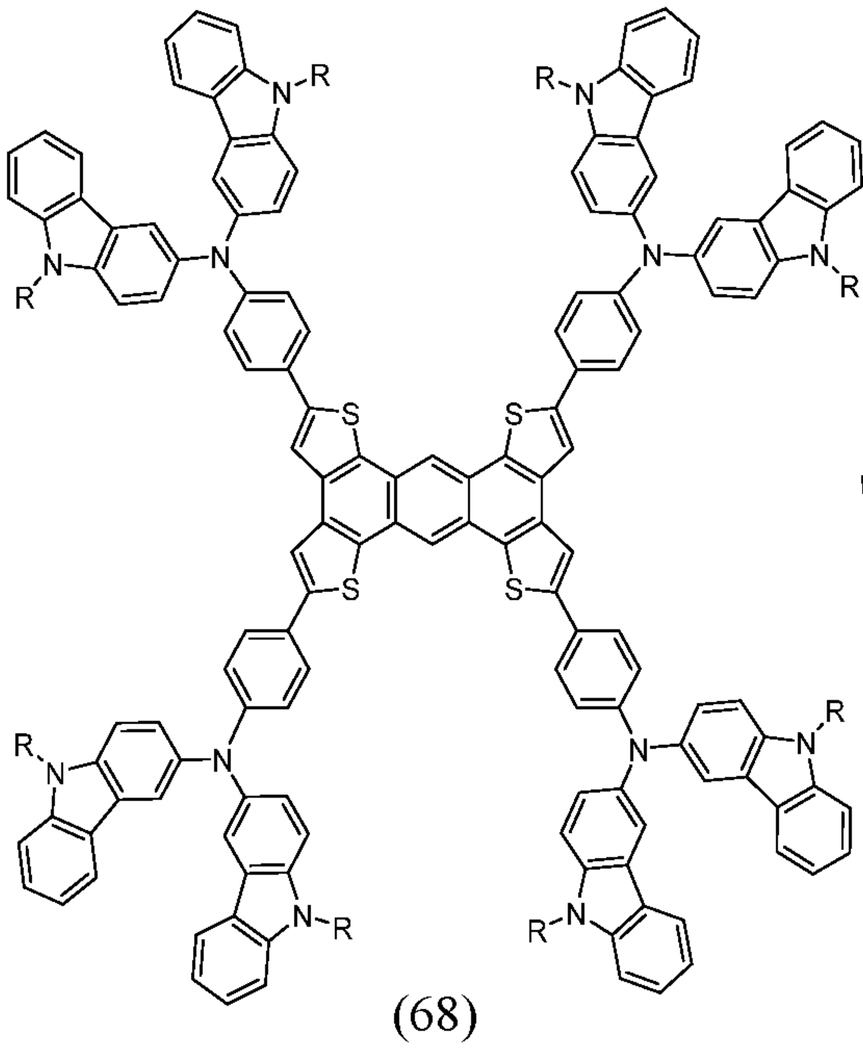
(65)



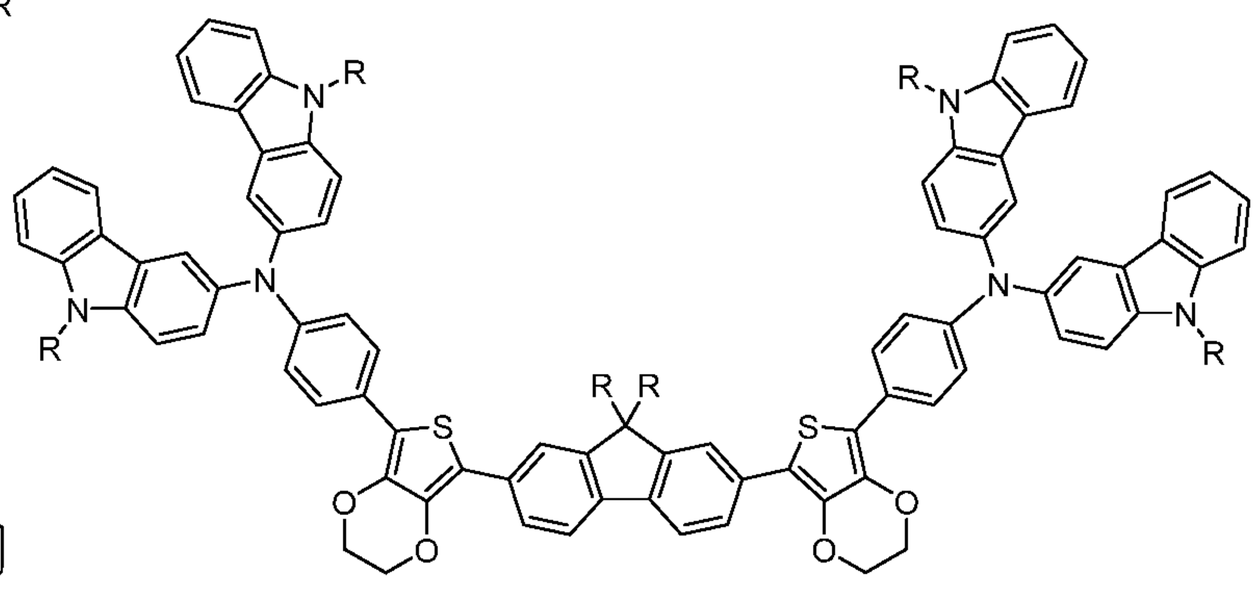
(66)



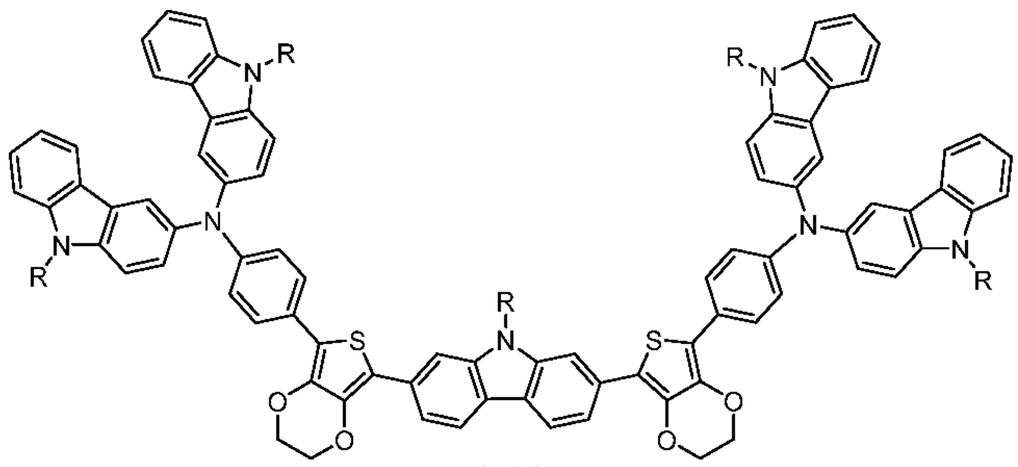
(67)



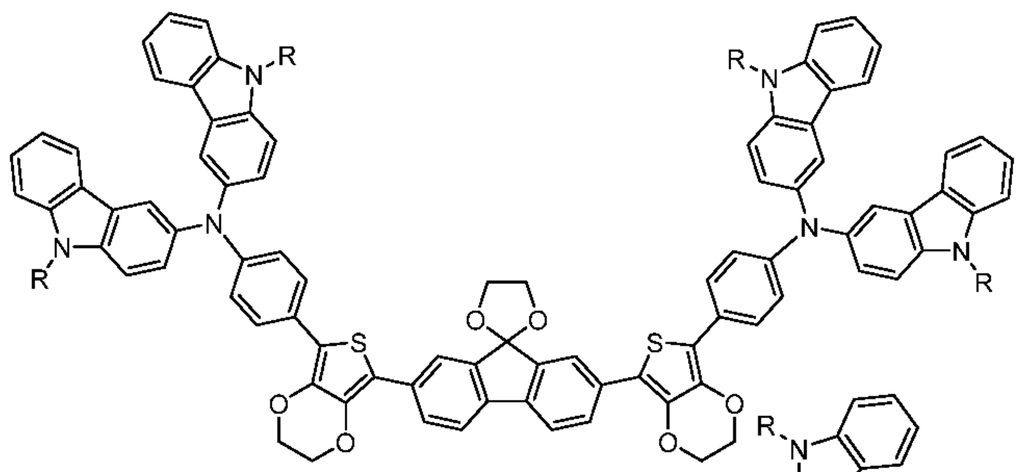
(68)



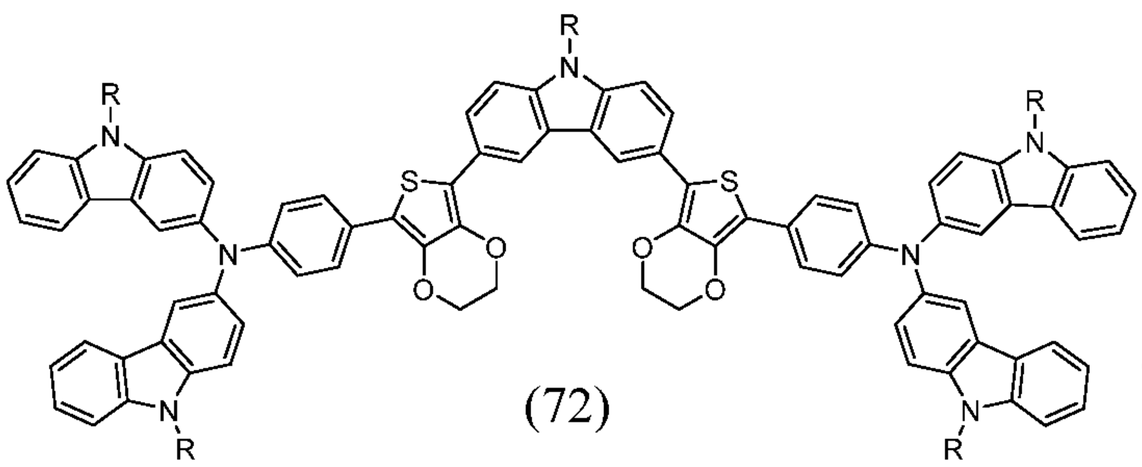
(69)



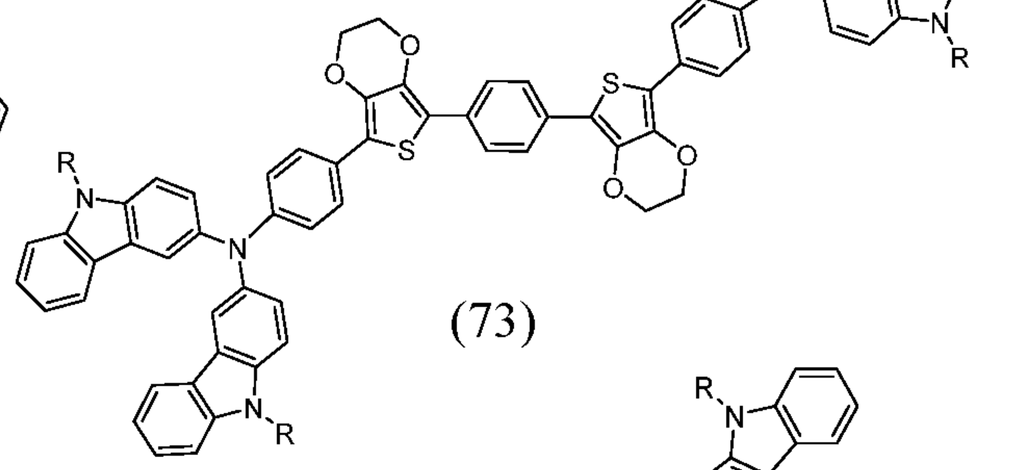
(70)



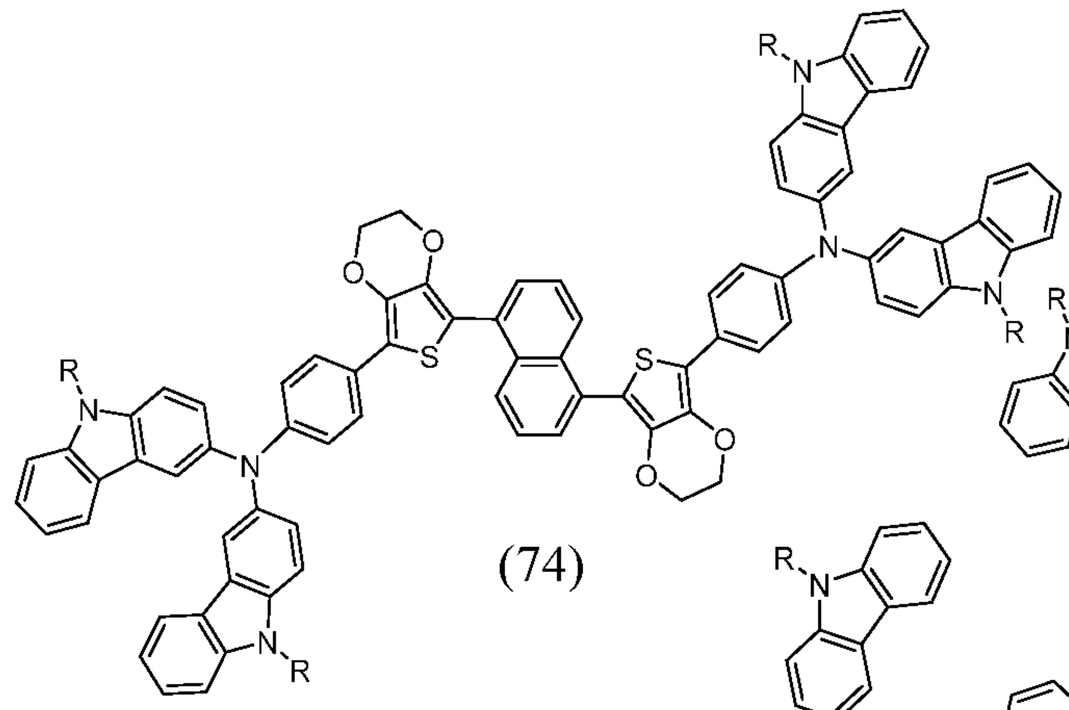
(71)



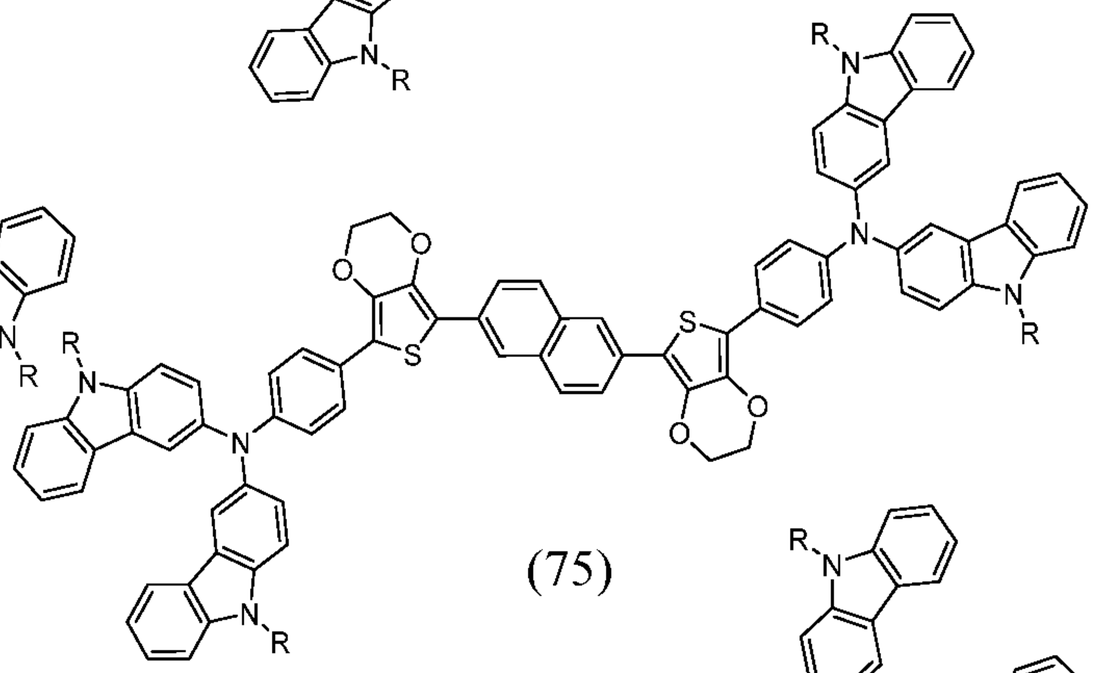
(72)



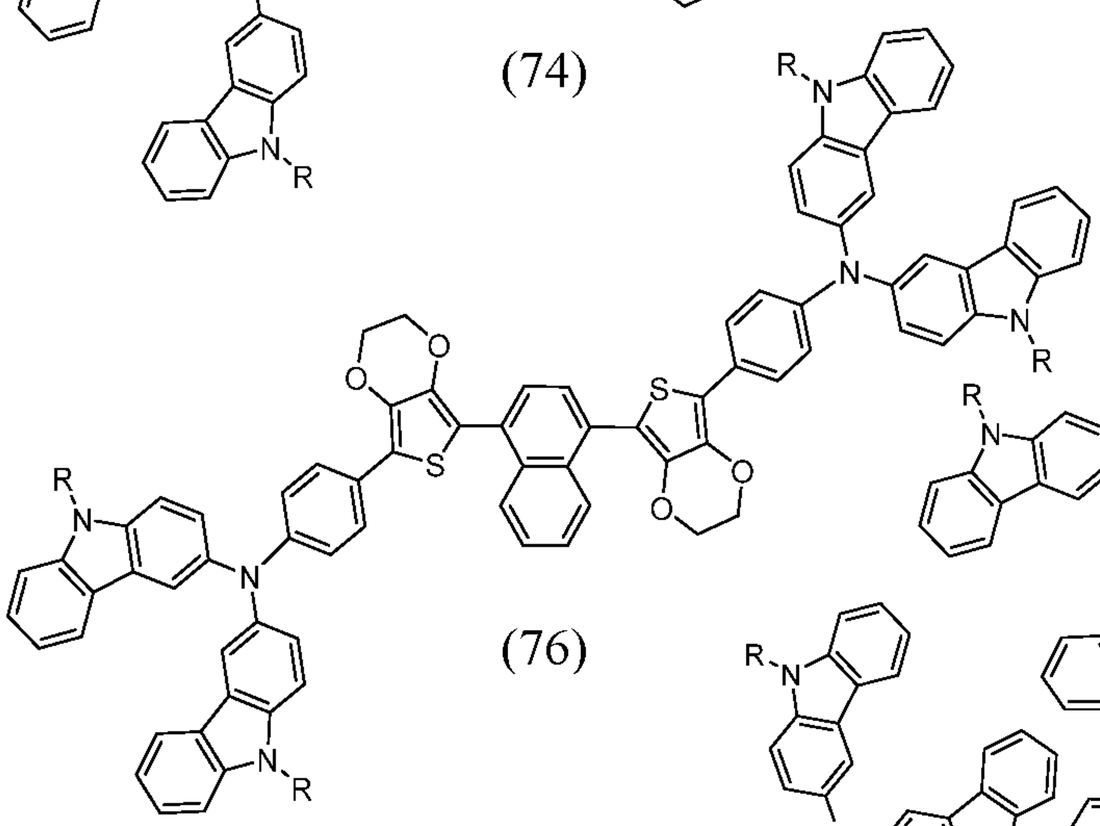
(73)



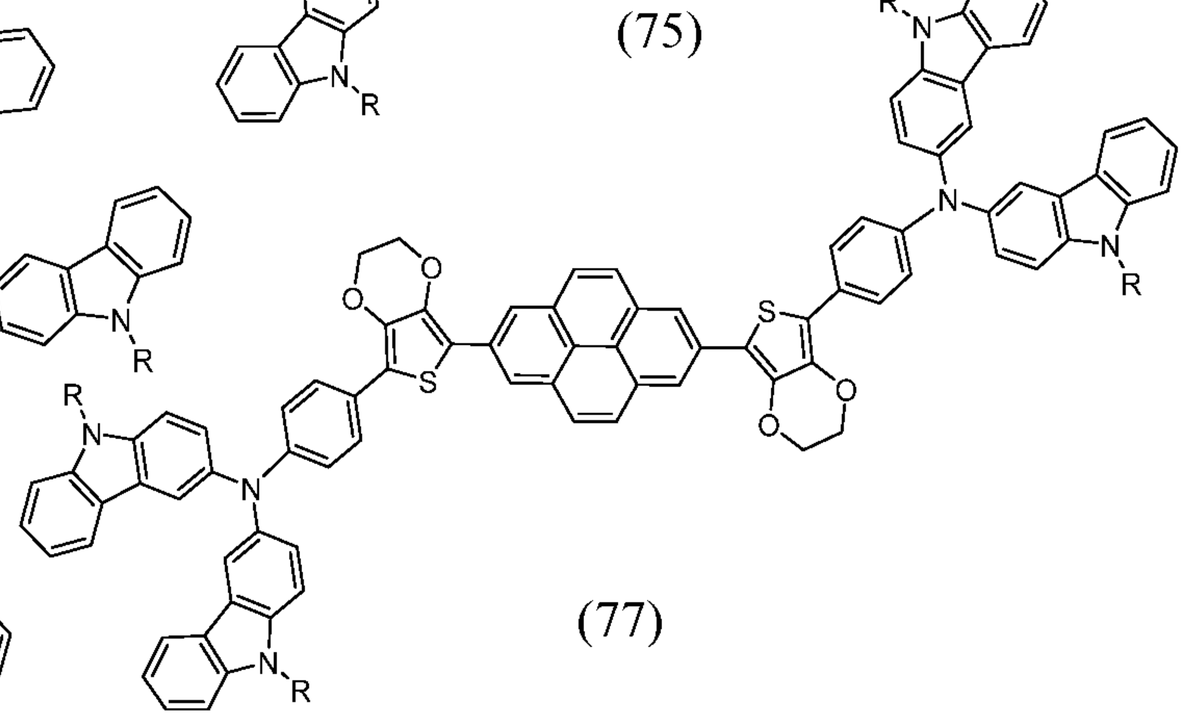
(74)



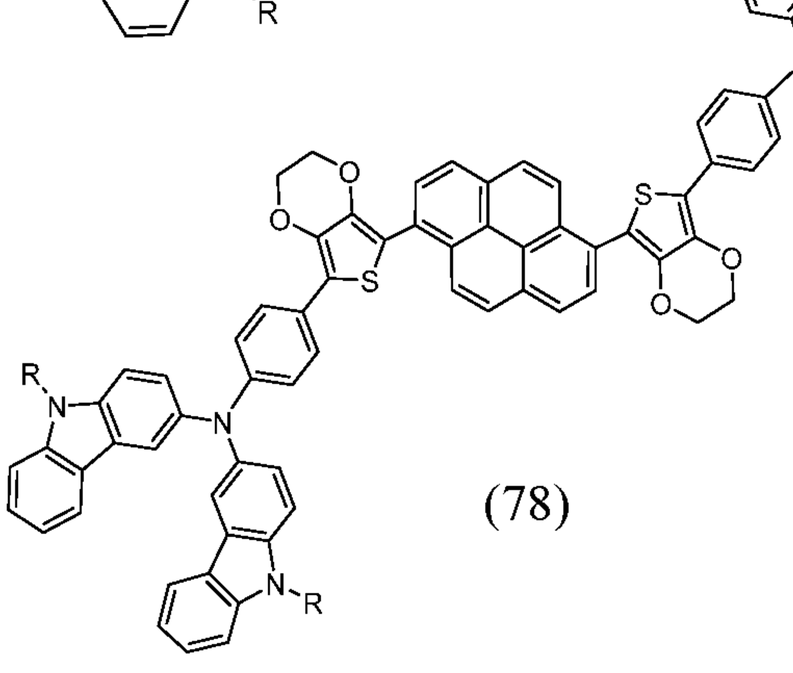
(75)



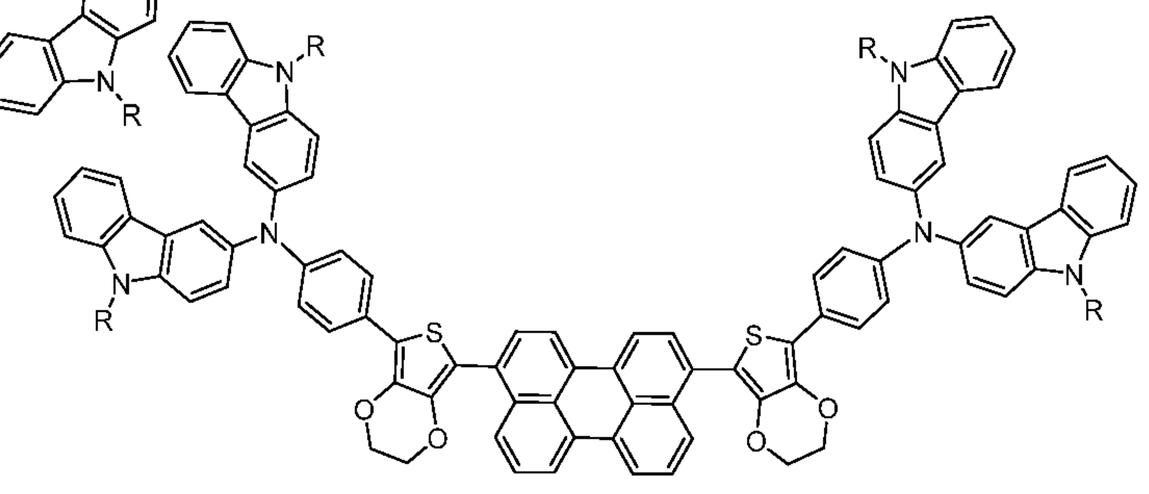
(76)



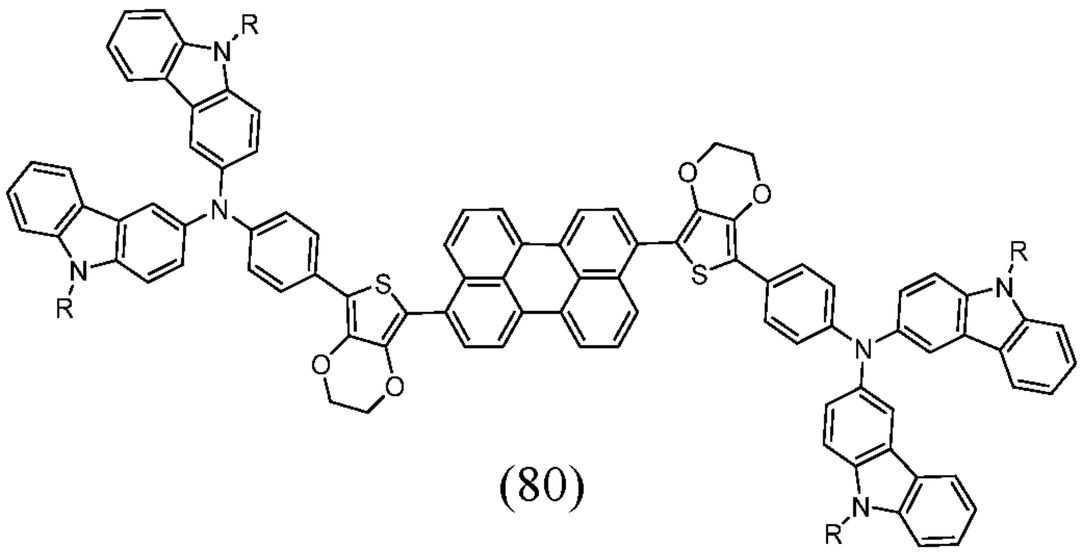
(77)



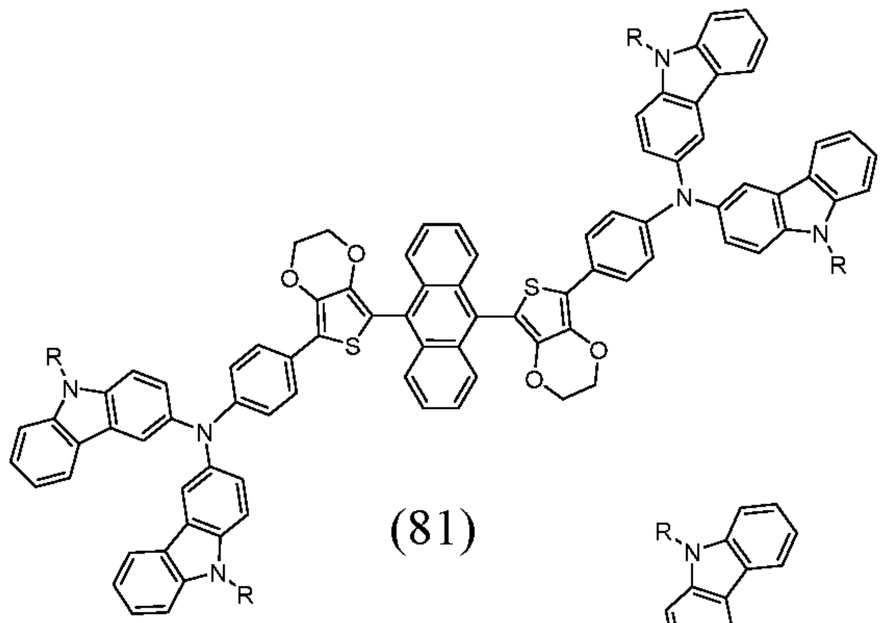
(78)



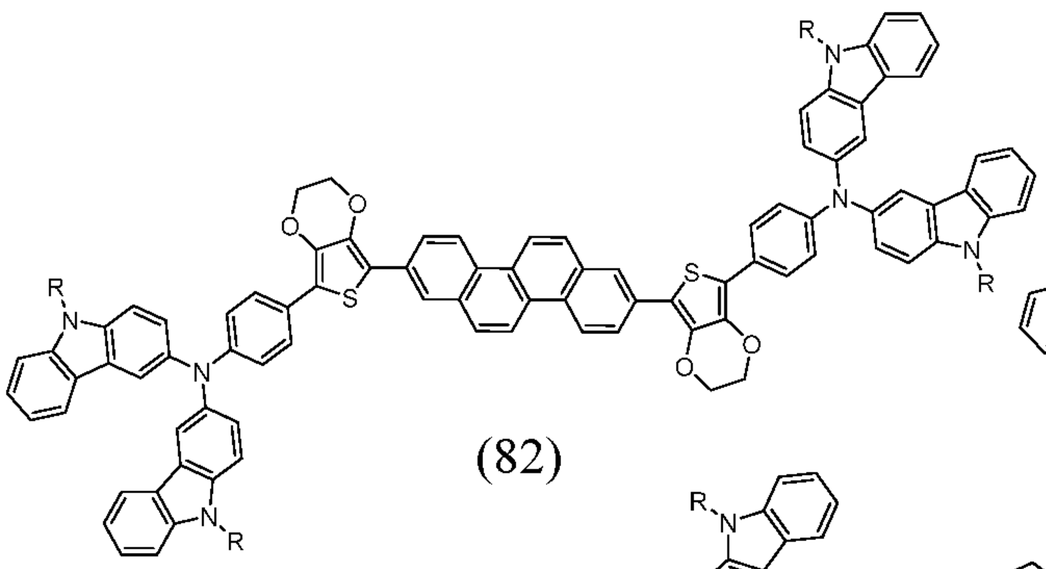
(79)



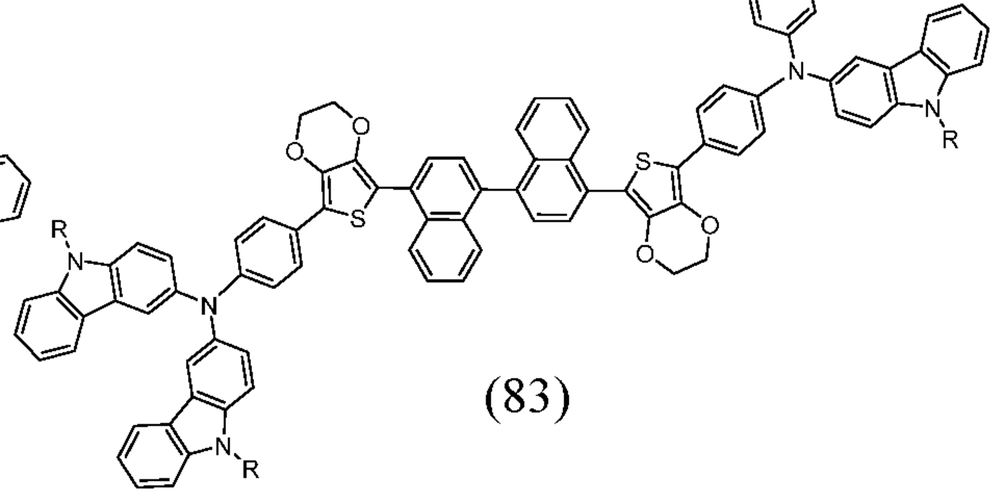
(80)



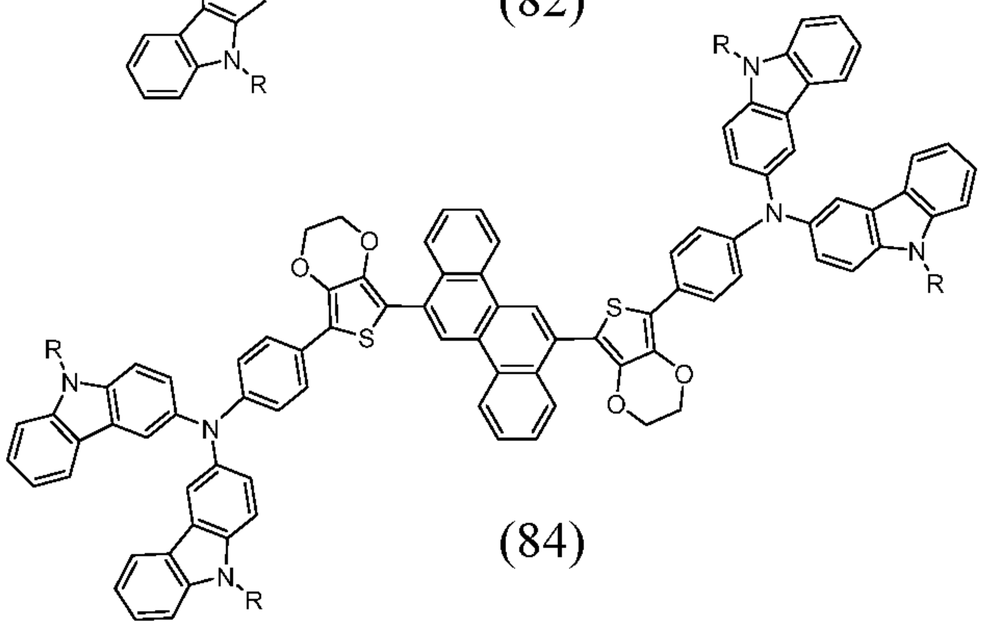
(81)



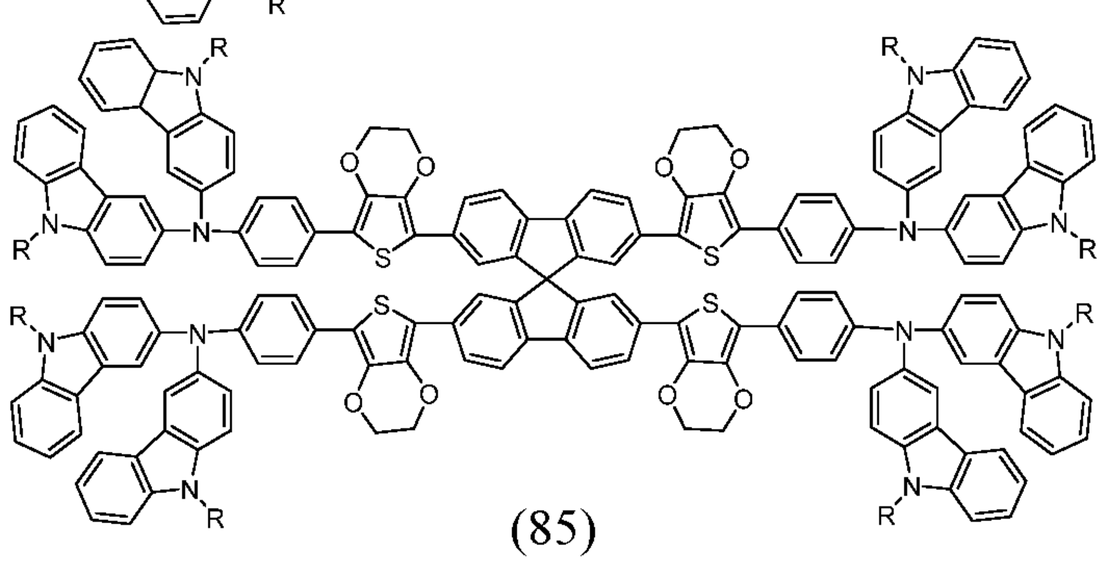
(82)



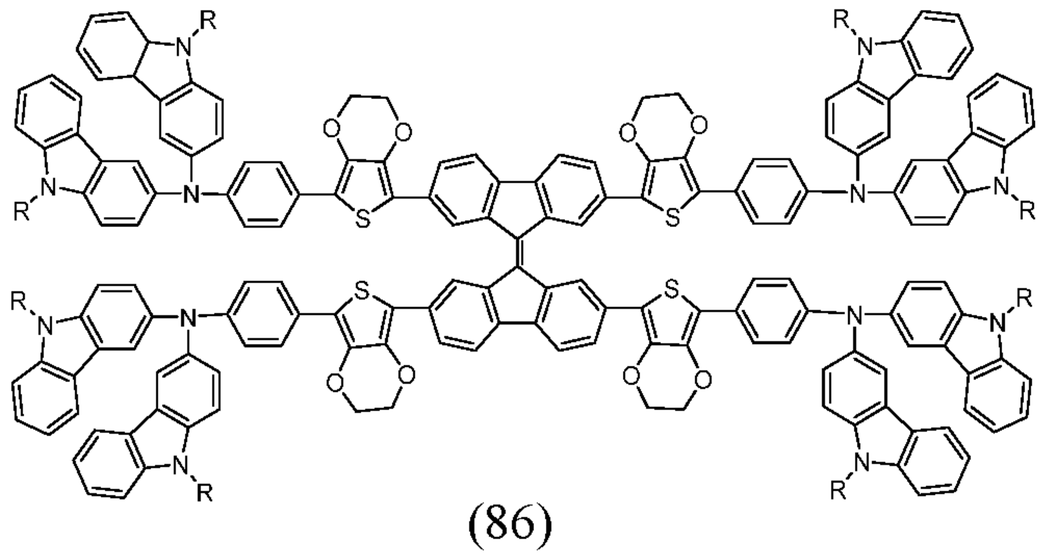
(83)



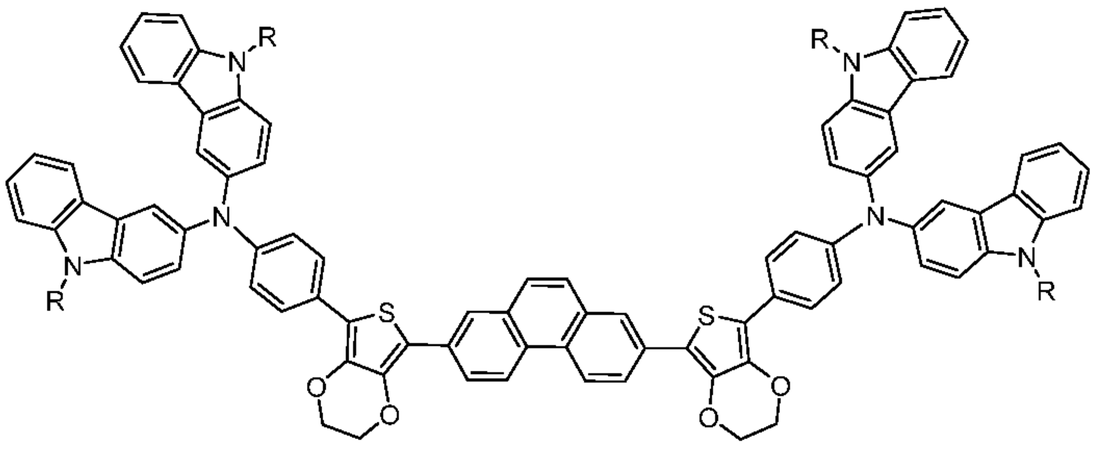
(84)



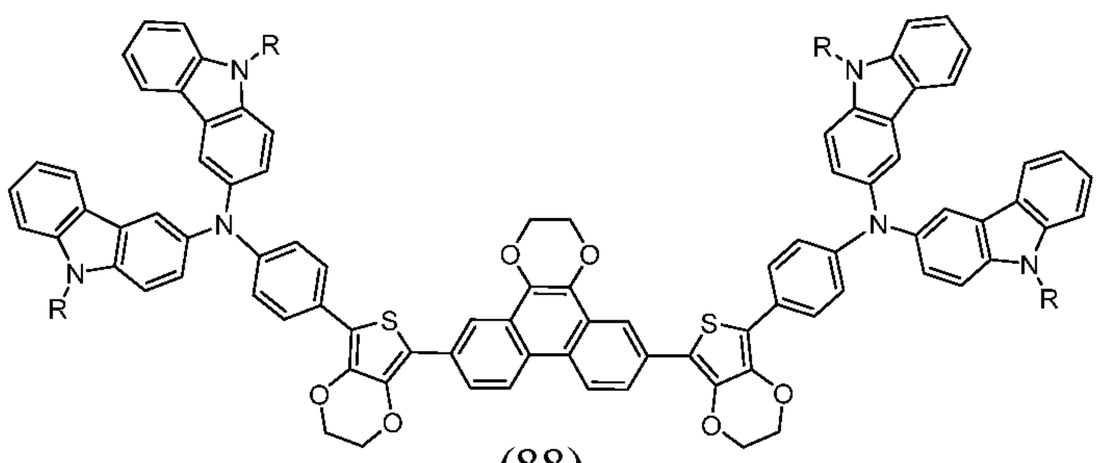
(85)



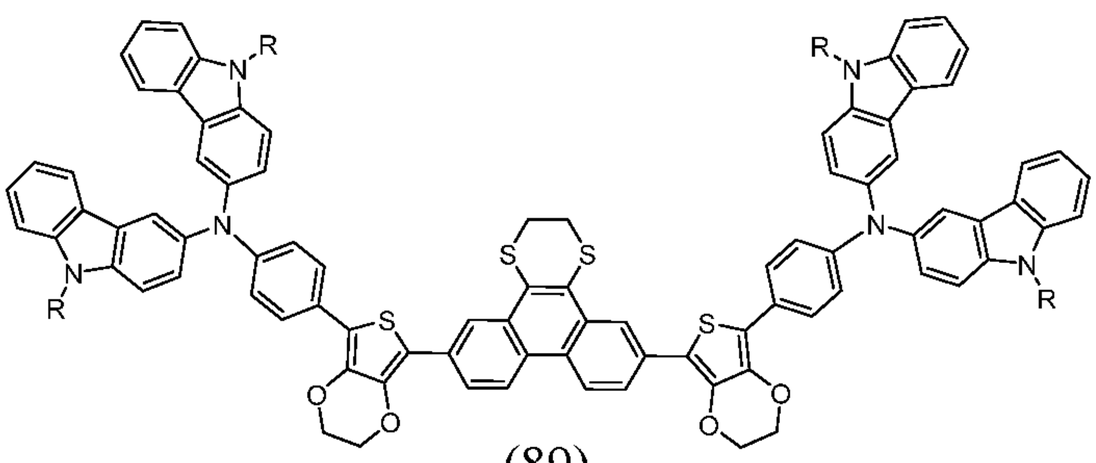
(86)



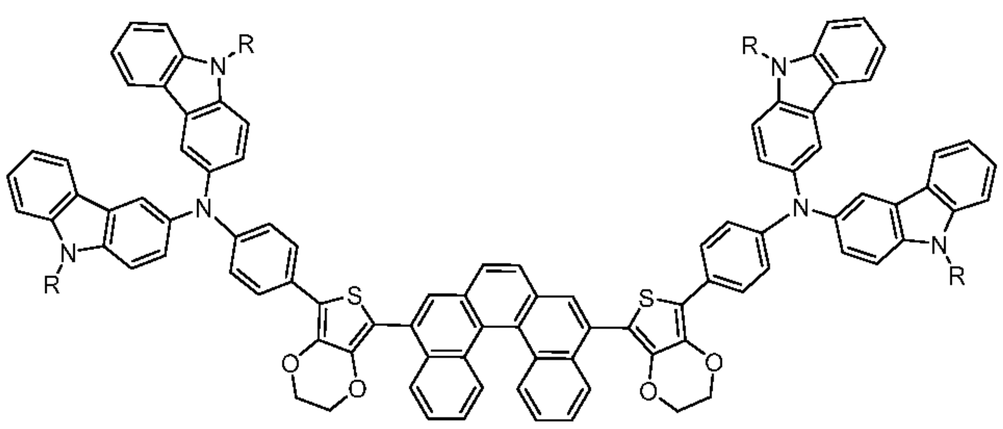
(87)

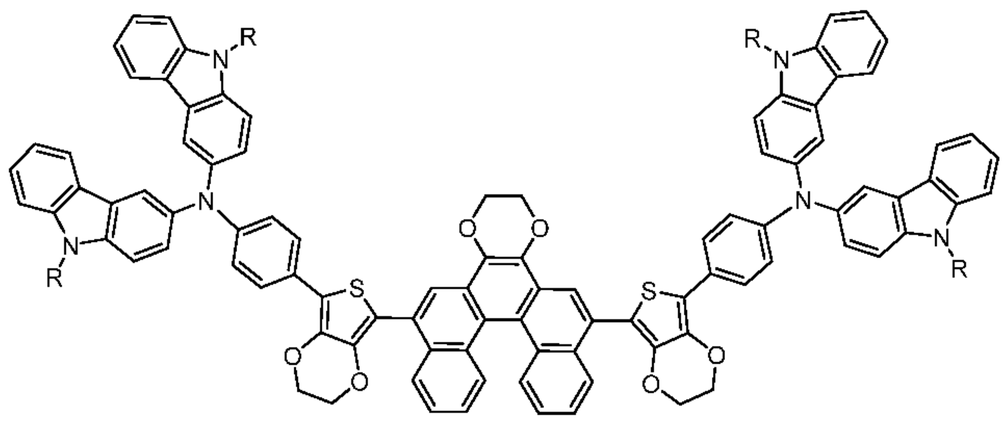


(88)

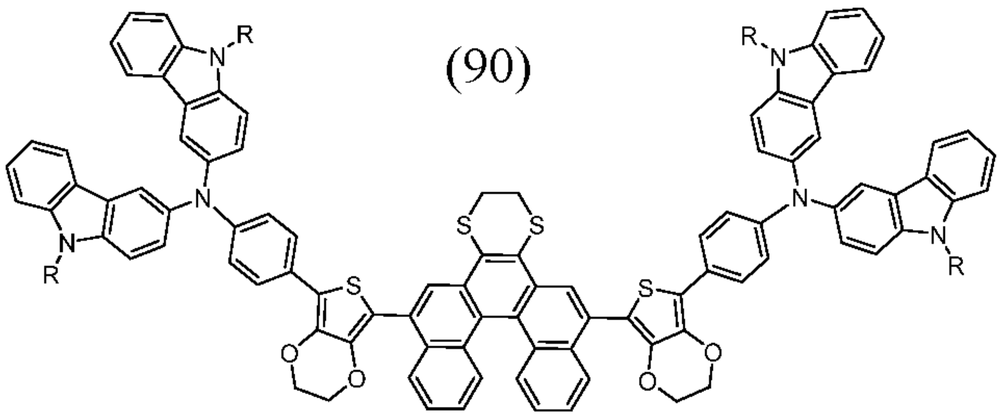


(89)

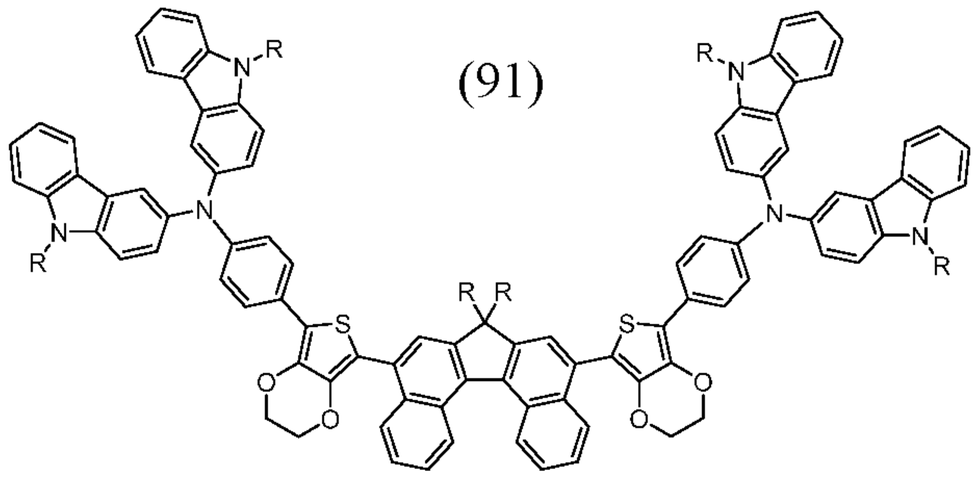




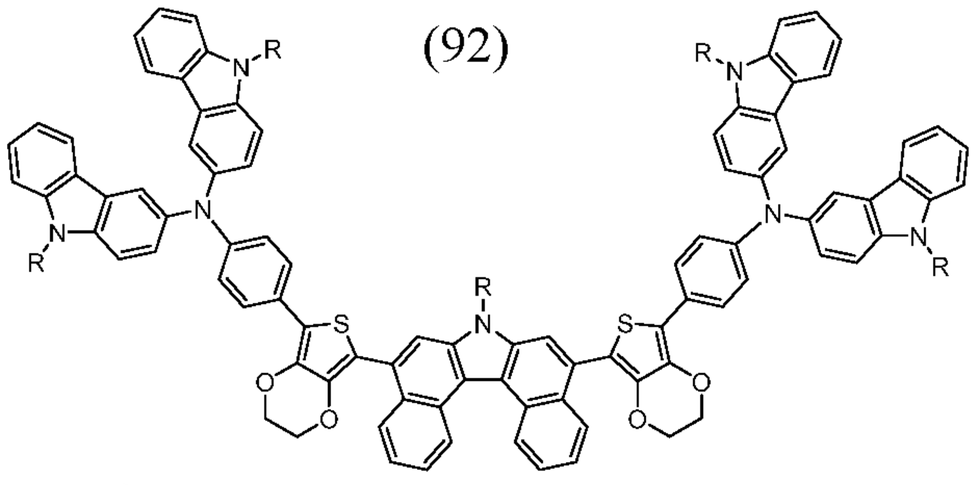
(90)



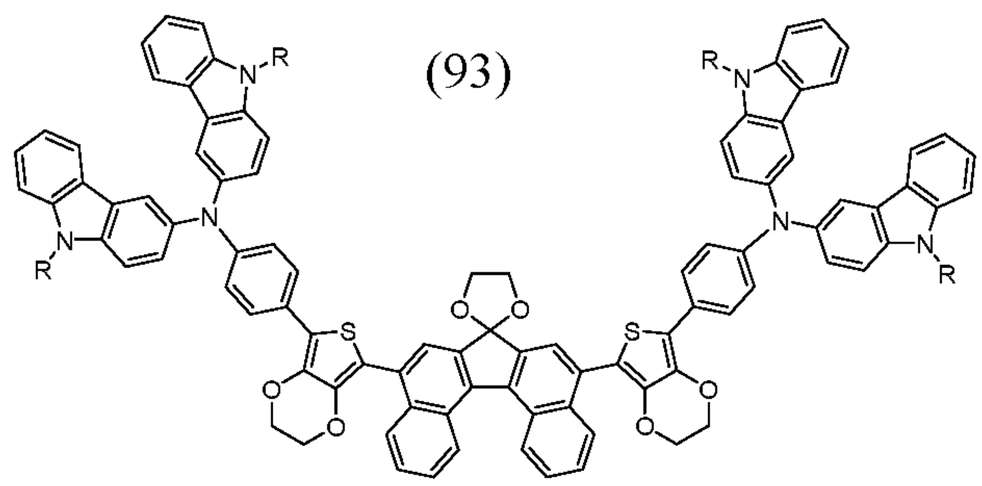
(91)



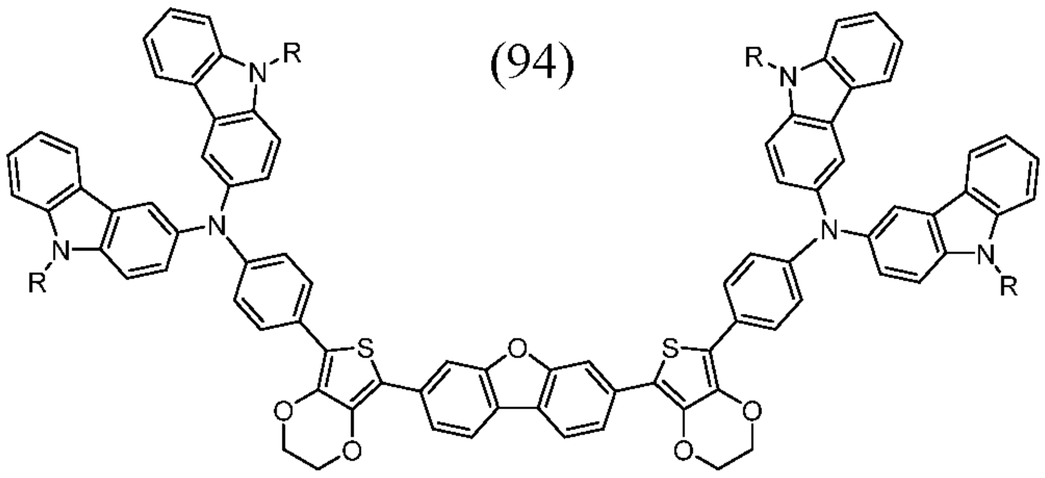
(92)



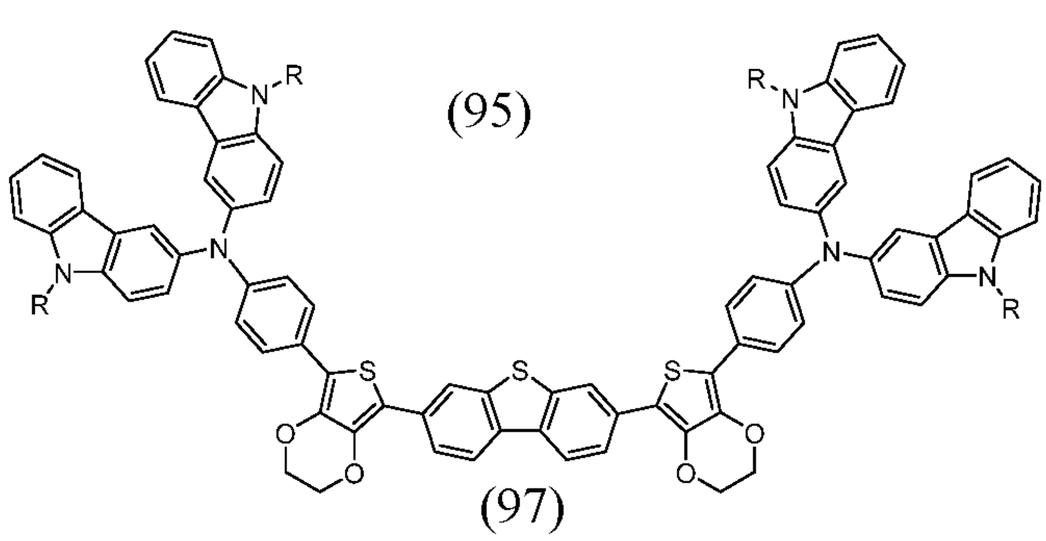
(93)



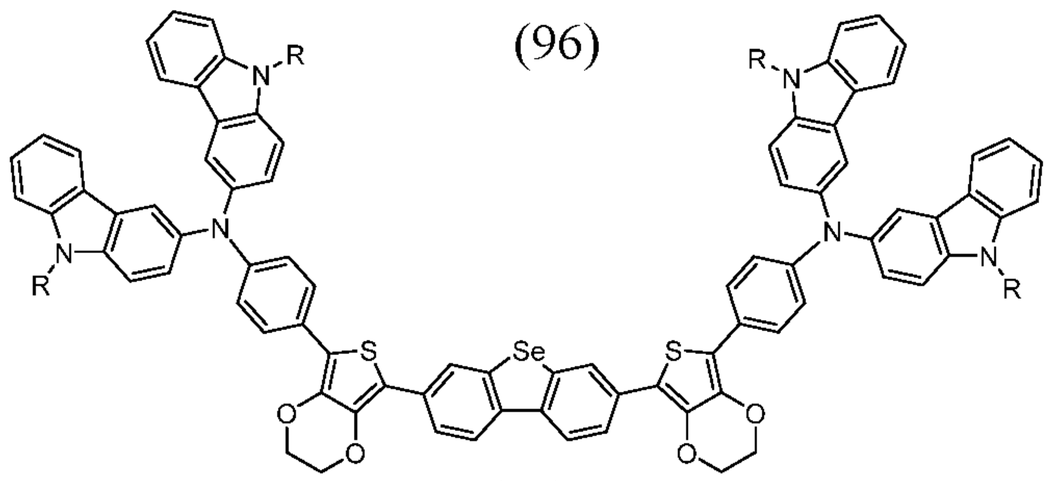
(94)



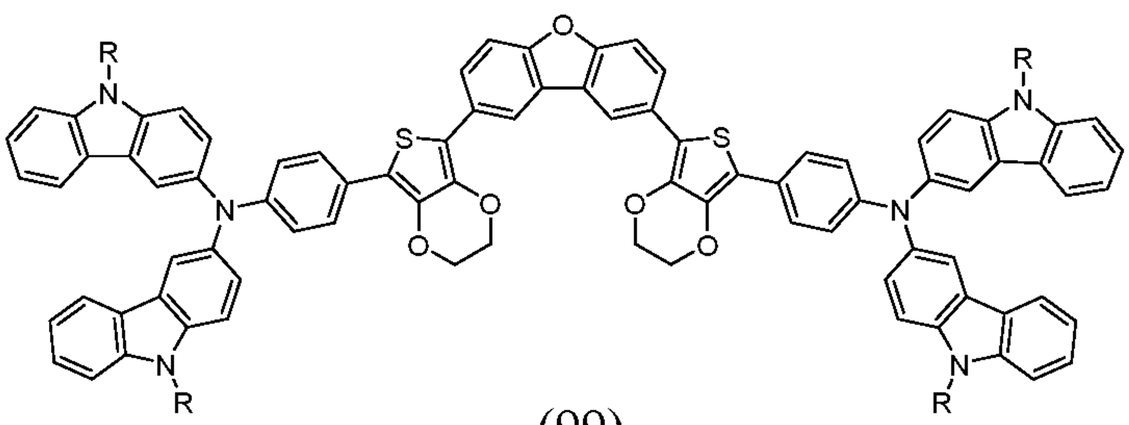
(95)



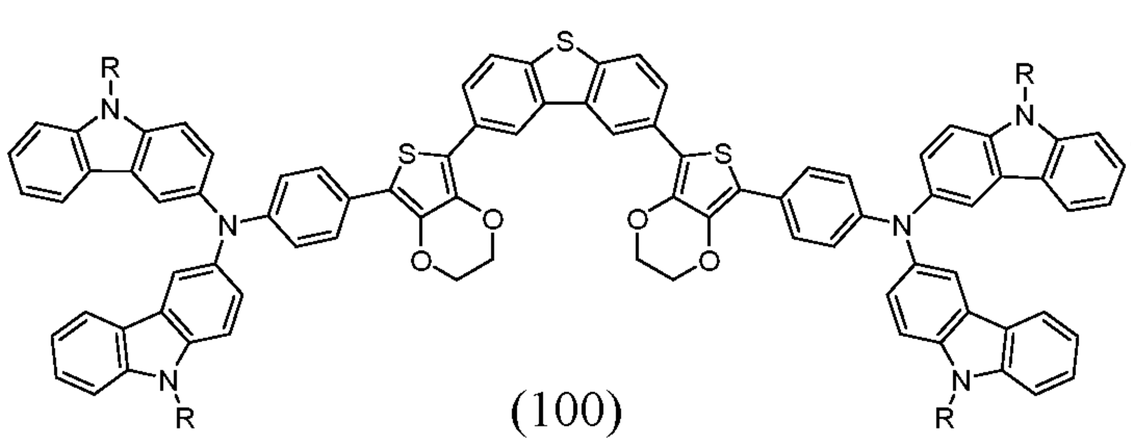
(96)



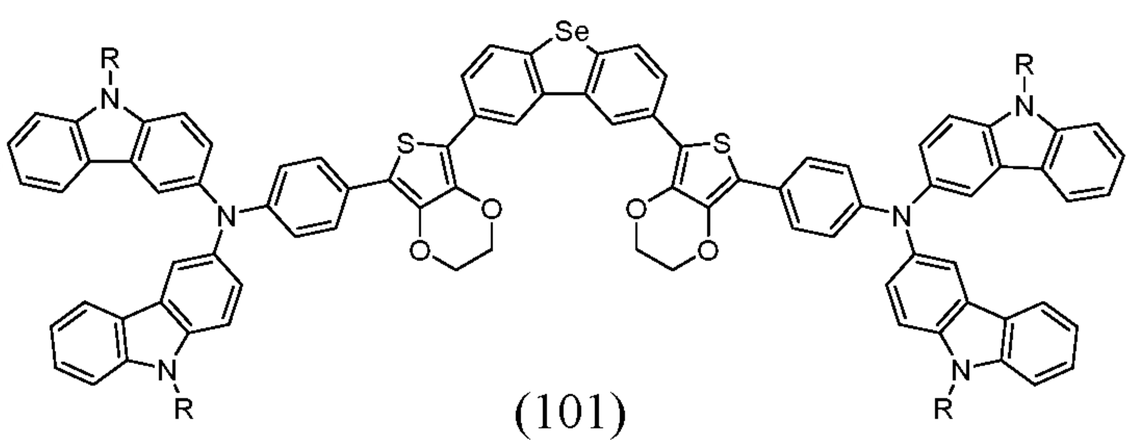
(97)



(98)

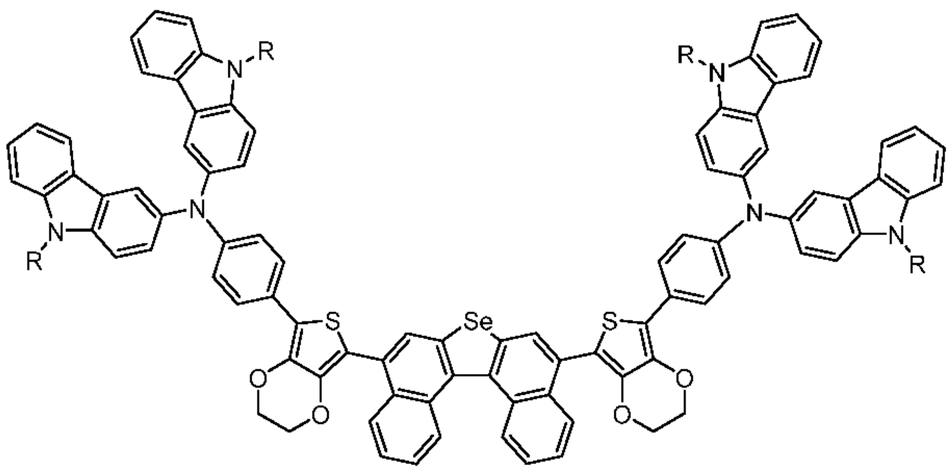


(99)

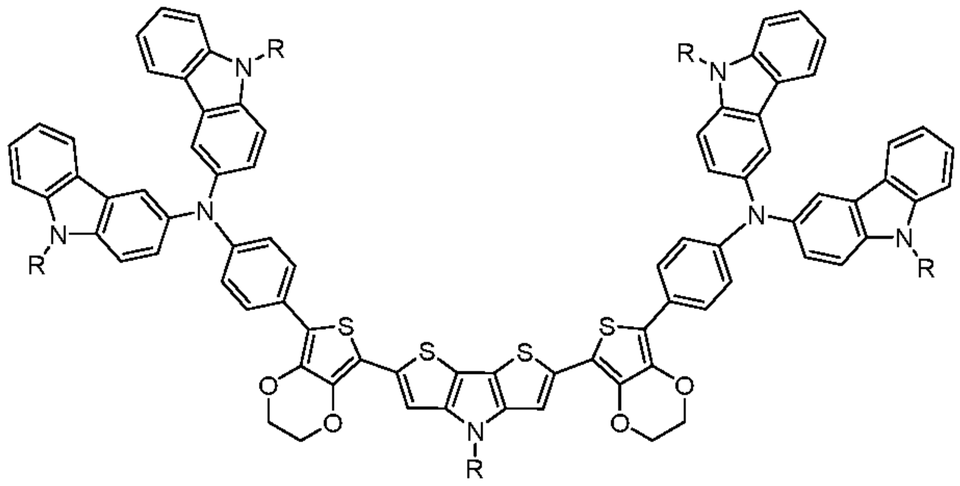


(100)

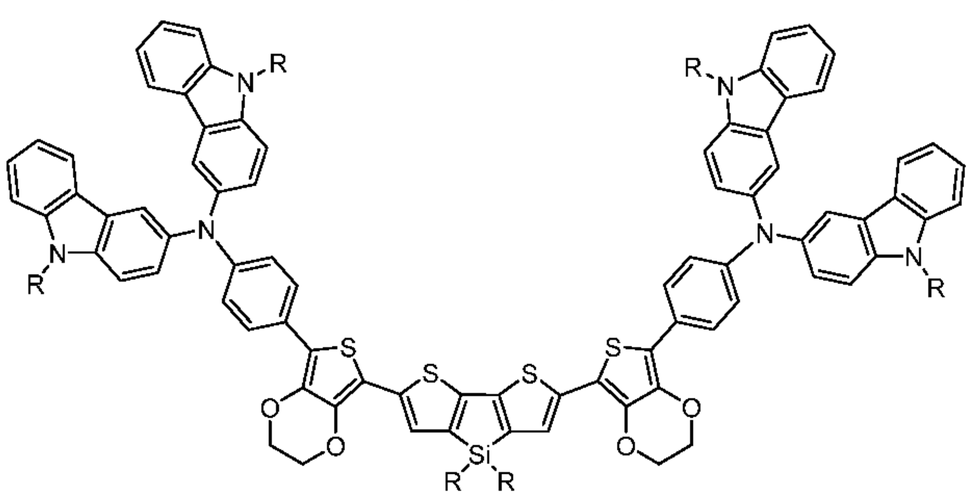
(101)



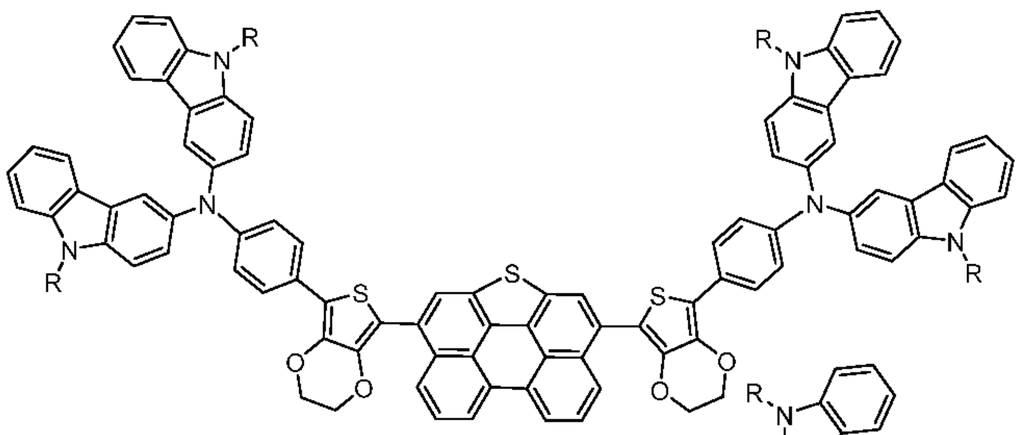
(102)



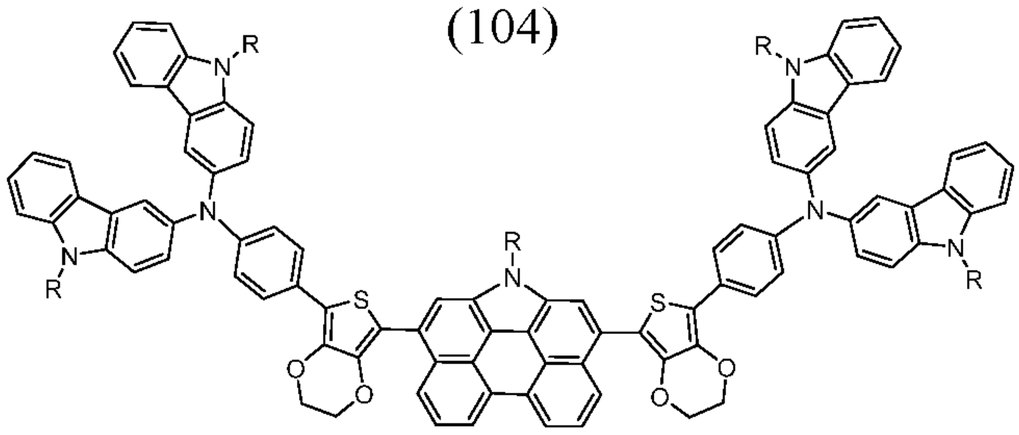
(103)



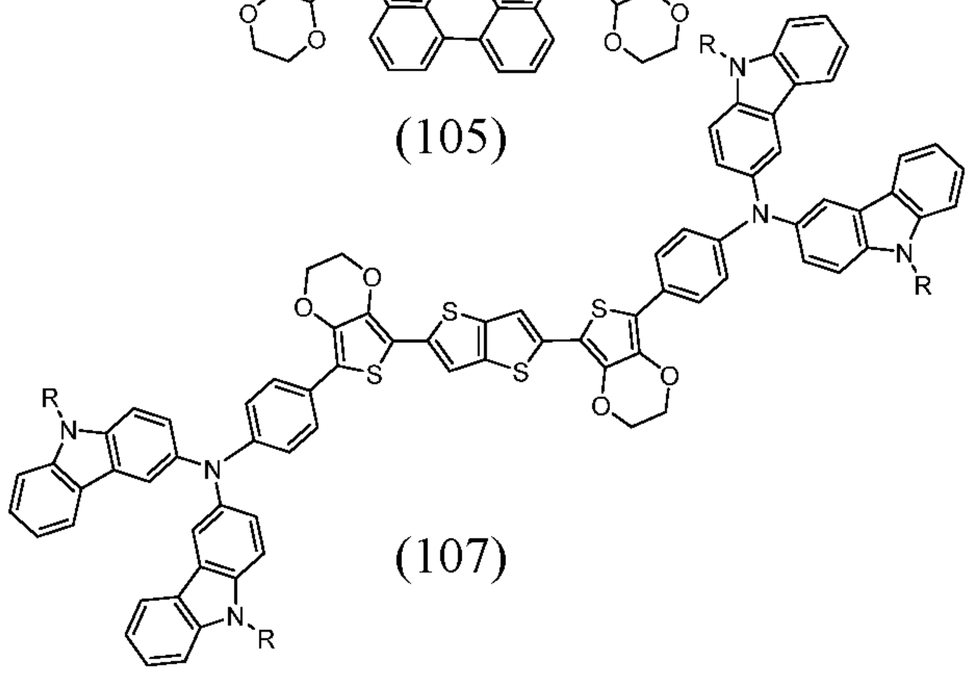
(104)



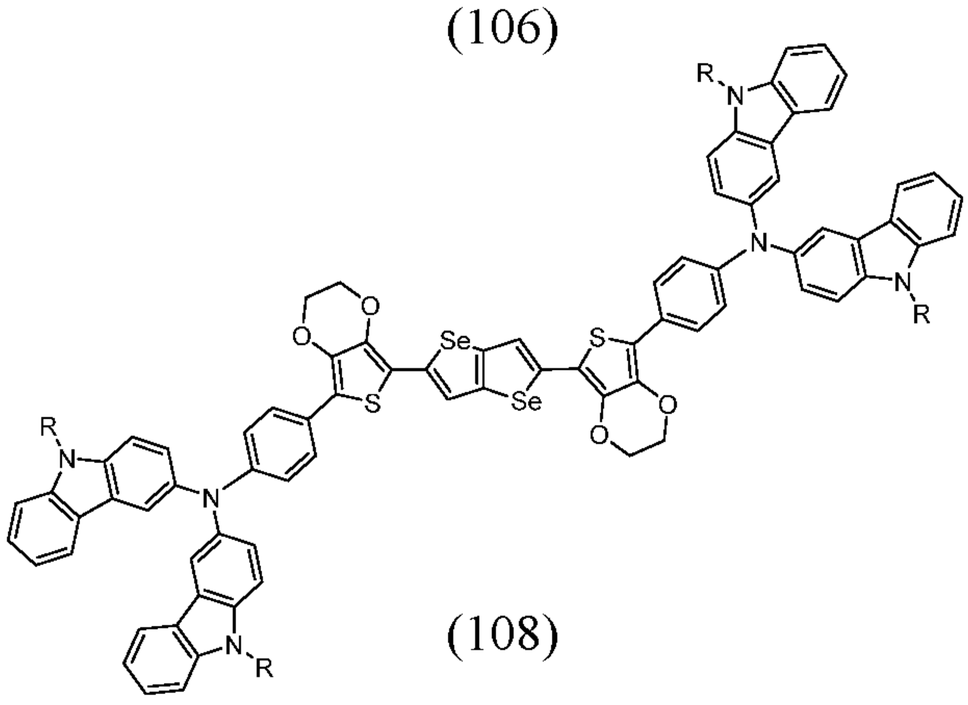
(105)



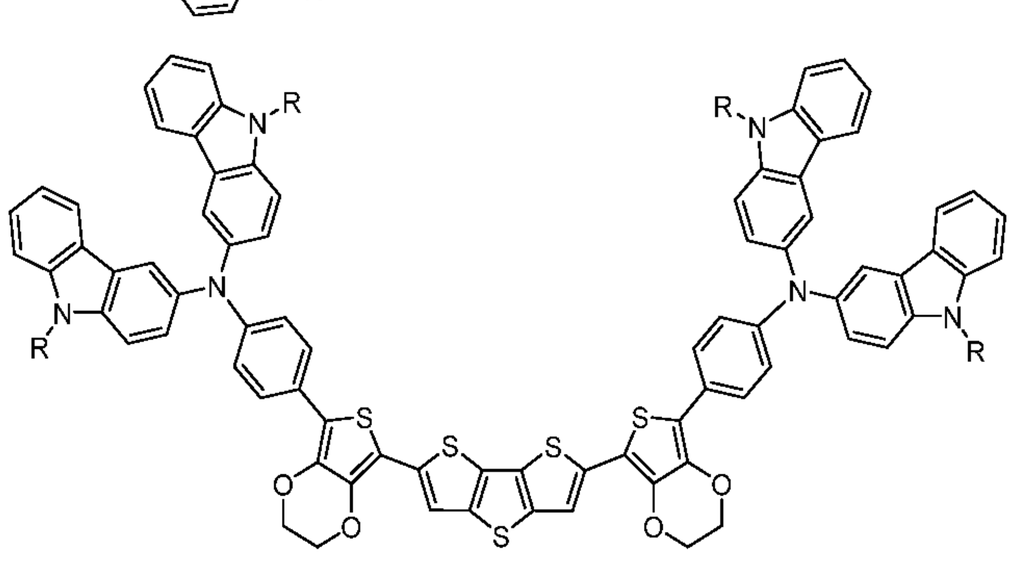
(106)



(107)



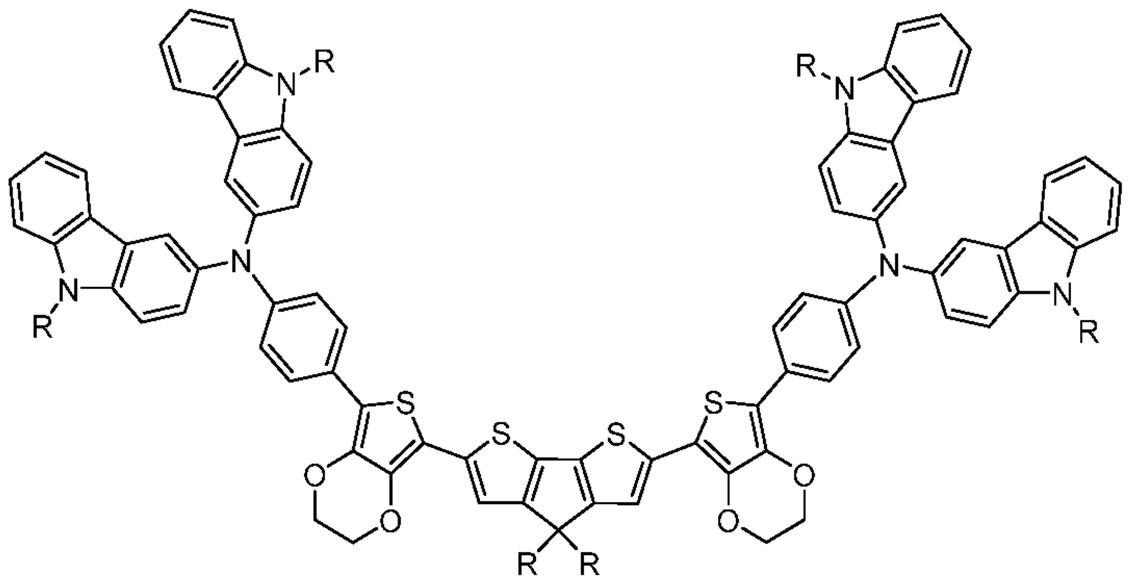
(108)



(109)

(110)

(111)



(112)

各式中，R 为 C1~C3 的烷基。

2、权利要求 1 所述芳胺类化合物的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

按摩尔比 1：5：0.2：0.4：15 将含 π 共轭单元化合物与 *N*,*N*-二甲基二咔唑胺、三(二亚苄基丙酮)二钯、四氟硼酸三叔丁基膦和叔丁醇钠一起加入到甲苯中；在氮气的保护下，边搅拌边加热到 120℃，反应 12h；静置冷却至室温，滤除有机溶剂得到产物粗品；经过柱层析提纯，得到芳胺类化合物。

3、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述含 π 共轭单元化合物是下述的任意一种：5,9-二溴代二萘并呋喃、5,9-二溴代二萘并噻吩、3,9-二溴代二氧杂蒽嵌蒽、3,6,11,14-四氯代二苯并屈、2,7,10,15-四氯代四邻亚苯或 18,23-二溴代双二萘并呋喃并吡咯。

4、权利要求 1 所述芳胺类化合物的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

在干燥的三口圆底烧瓶中，将 3,4-乙烯二氧噻吩甲基咔唑三芳胺溶于超干四氢呋喃中，并降温至-78°C；在氩气的保护下，用针头将 1.5 倍当量的正丁基锂的己烷溶液缓慢加入上述溶液，搅拌半小时；随后，用注射器将 2 倍当量的异丙醇频哪醇硼酸酯加入上述体系，将体系缓慢升至室温并搅拌 2 小时；反应结束后，加入去离子水，并用二氯甲烷萃取分液，保留有机相；经过柱层析提纯后，得到中间体 3,4-乙烯二氧噻吩甲基咔唑三芳胺硼酸酯；

按摩尔比 1:5:0.08:0.08:10 将含 π 共轭单元化合物、3,4-乙烯二氧噻吩甲基咔唑三芳胺硼酸酯、醋酸钯、四氟硼酸三叔丁基膦和磷酸钾一起加入到二氧六环和水的混合溶剂中，混合溶剂中二氧六环与水的体积比为 5:1；在氩气的保护下，边搅拌边加热到 100℃，反应 6h；静置冷却至室温，加入去离子水，并用二氯甲烷萃取分液，保留有机相，得到产物粗品；经过柱层析提纯，得到芳胺类化合物。

5、根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述含π共轭单元化合物是下述的任意一种：5,9-二溴代二萘并呋喃、5,9-二溴代二萘并噻吩、3,9-二溴代二氧杂蒽嵌蒽、3,6,11,14-四氯代二苯并屈、2,7,10,15-四氯代四邻亚苯或 18,23-二溴代双二萘并呋喃并吡咯。

6、权利要求 1 所述芳胺类化合物的应用方法，其特征在于，是将其作为有机空穴传输材料用于制备光电器件。

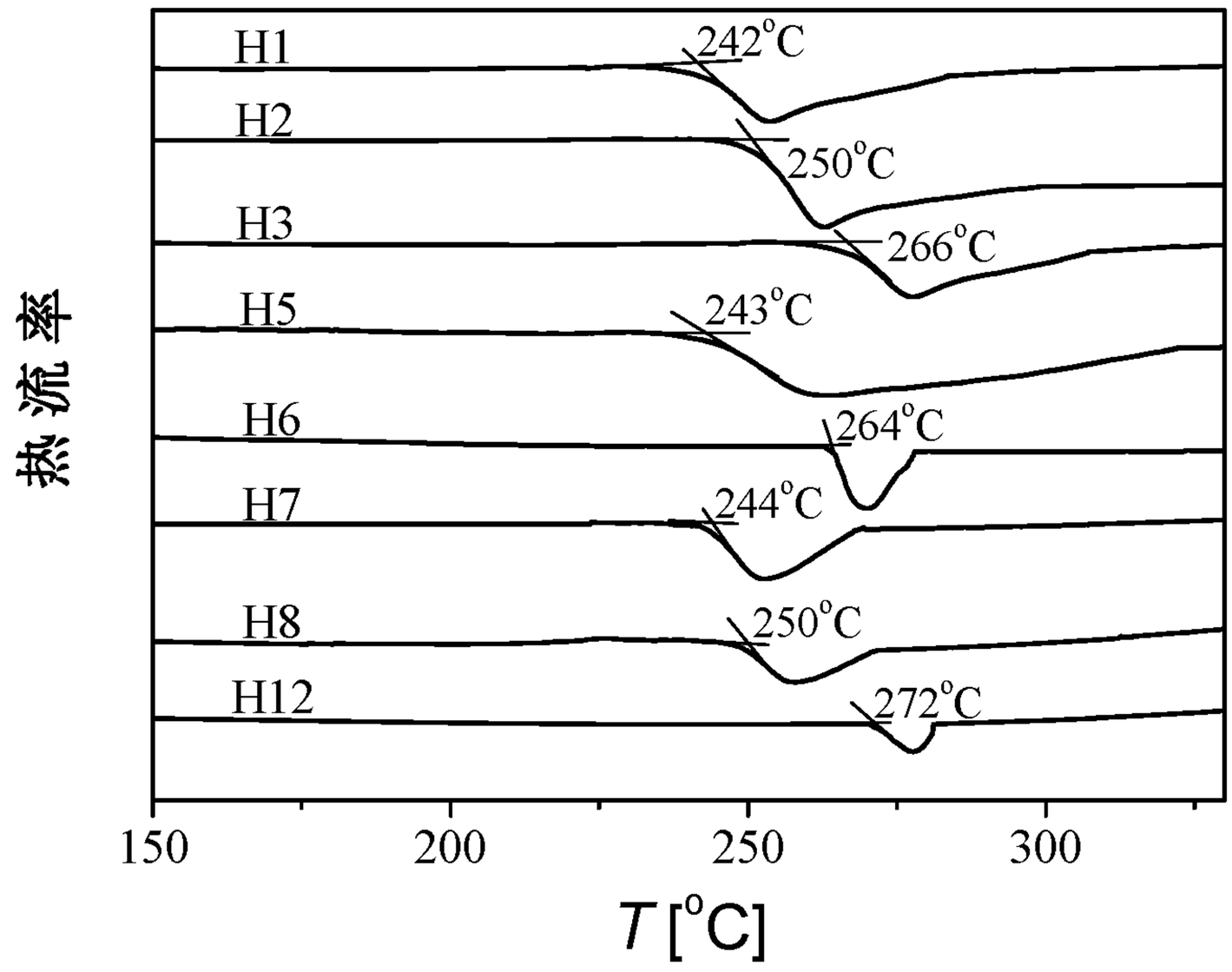

热流率
H1
242°C
H2
250°C
H3
266°C
H5
243°C
H6
264°C
H7
244°C
H8
250°C
H12
272°C
150
200
250
300
T [°C]

图 1

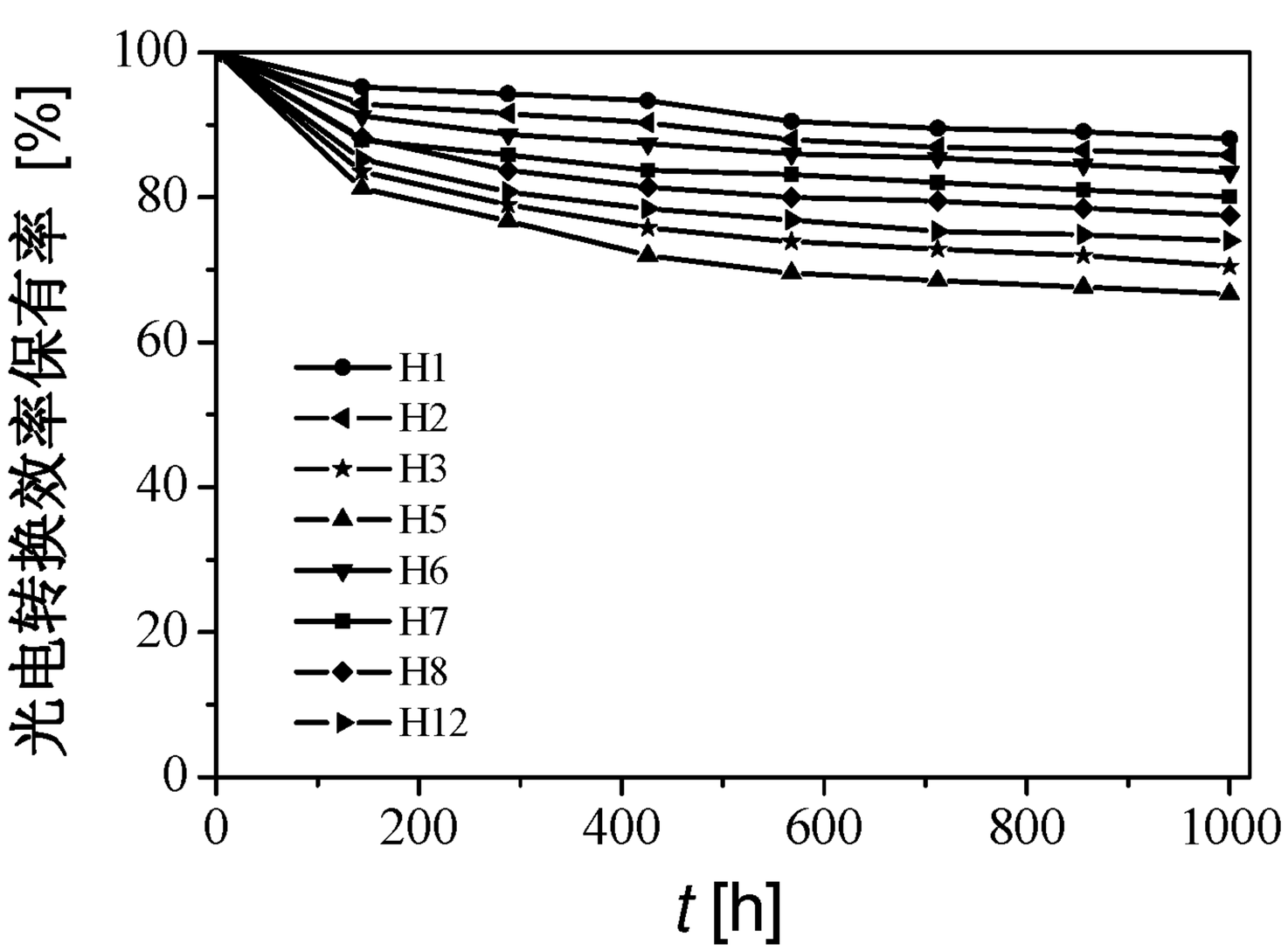

光电转换效率保有率 [%]
100
80
60
40
20
0
H1
H2
H3
H5
H6
H7
H8
H12
0
200
400
600
800
1000
t [h]

图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2020/109402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 405/14(2006.01)i; C07D 409/14(2006.01)i; C07D 493/06(2006.01)i; C07D 209/88(2006.01)i; C07D 491/153(2006.01)i; C07D 519/00(2006.01)i; C07D 421/14(2006.01)i; C07D 495/04(2006.01)i; C07D 403/14(2006.01)i; C07F 7/10(2006.01)i; C07D 517/04(2006.01)i; C07D 495/14(2006.01)i; C07D 495/22(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D; C07F; H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; DWPI; SIPOABS; CJFD; CNKI; CNTXT; USTXT; WOTXT; EPTXT; STN-REGISTRY; STN-CAPLUS; PATENTICS; 超星读秀; ISI-Web of Science: 浙江大学, 王鹏, 王一鸣, 魏月芳, 张静, 袁艺, 雷鸣, structural formula search, 咔唑, 芳胺, 光电材料, 有机光电, 电致发光, oled, 空穴传输, +carbazole+, +amine+, photovoltaic material, photoelectrical material, electroluminescence, EL, electro photoluminescence, hole transport, hole-transport

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 111153894 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 15 May 2020 (2020-05-15) Claims 1-6	1-6
A	JP S62280850 A (CANON K. K.) 05 December 1987 (1987-12-05) description page 3 right-hand column line 7	1-6
A	CN 109503457 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 22 March 2019 (2019-03-22) claim 1	1-6
A	CN 1978441 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 13 June 2007 (2007-06-13) entire document	1-6
A	US 2015108440 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 23 April 2015 (2015-04-23) entire document	1-6
A	CN 105304823 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 03 February 2016 (2016-02-03) entire document	1-6

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 September 2020	**09 November 2020**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088** **China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2020/109402

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 110256415 A (SHANGHAI TIANMA ORGANIC LUMINESCENT DISPLAY TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 September 2019 (2019-09-20) entire document	1-6
A	KR 20150106501 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 22 September 2015 (2015-09-22) entire document	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2020/109402

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111153894	A	15 May 2020	None			
JP	S62280850	A	05 December 1987	JP	2501198	B2	29 May 1996
CN	109503457	A	22 March 2019	None			
CN	1978441	A	13 June 2007	EP	1661888	B1	12 November 2008
				DE	602005010961	D1	24 December 2008
				JP	2010222355	A	07 October 2010
				KR	20060059613	A	02 June 2006
				JP	2006151979	A	15 June 2006
				EP	1661888	A1	31 May 2006
				US	2006115680	A1	01 June 2006
				US	8021764	B2	20 September 2011
				CN	1978441	B	05 June 2013
				JP	4589223	B2	01 December 2010
				US	2008107919	A1	08 May 2008
				KR	787425	B1	26 December 2007
				US	8021765	B2	20 September 2011
US	2015108440	A1	23 April 2015	KR	20150046639	A	30 April 2015
				US	9818952	B2	14 November 2017
CN	105304823	A	03 February 2016	EP	2978040	A1	27 January 2016
				CN	105304823	B	16 October 2018
				EP	2978040	B1	27 December 2017
				US	2016028014	A1	28 January 2016
				KR	20160012066	A	02 February 2016
CN	110256415	A	20 September 2019	None			
KR	20150106501	A	22 September 2015	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/109402

A. 主题的分类

C07D 405/14(2006.01)i; C07D 409/14(2006.01)i; C07D 493/06(2006.01)i; C07D 209/88(2006.01)i; C07D 491/153(2006.01)i; C07D 519/00(2006.01)i; C07D 421/14(2006.01)i; C07D 495/04(2006.01)i; C07D 403/14(2006.01)i; C07F 7/10(2006.01)i; C07D 517/04(2006.01)i; C07D 495/14(2006.01)i; C07D 495/22(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07D; C07F; H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS;DWPI;SIPOABS;CJFD;CNKI;CNTXT;USTXT;WOTXT;EPTXT;STN-REGISTRY;STN-CAPLUS;PATENTICS;超星读秀;ISI-Web of Science:浙江大学，王鹏，王一鸣，魏月芳，张静，袁艺，雷鸣，结构式检索，咔唑，芳胺，光电材料，有机光电，电致发光，oled，空穴传输，+carbazole+，+amine+，photovoltaic material， photoelectrical material，electroluminescence，EL，electro photoluminescence，hole transport，hole-transport

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 111153894 A (浙江大学) 2020年 5月 15日 (2020-05-15) 权利要求1-6	1-6
A	JP S62280850 A (CANON KK) 1987年 12月 5日 (1987-12-05) 说明书第3页右栏第7行	1-6
A	CN 109503457 A (浙江大学) 2019年 3月 22日 (2019-03-22) 权利要求1	1-6
A	CN 1978441 A (三星SDI株式会社) 2007年 6月 13日 (2007-06-13) 全文	1-6
A	US 2015108440 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO LTD) 2015年 4月 23日 (2015-04-23) 全文	1-6
A	CN 105304823 A (三星显示有限公司) 2016年 2月 3日 (2016-02-03) 全文	1-6

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2020年 9月 30日	2020年 11月 9日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 王茜 电话号码 (86-512) 88996833

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2020/109402

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 110256415 A (上海天马有机发光显示技术有限公司) 2019年 9月 20日 (2019 - 09 - 20) 全文	1-6
A	KR 20150106501 A (SAMSUNG DISPLAY CO LTD) 2015年 9月 22日 (2015 - 09 - 22) 全文	1-6

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2020/109402

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	111153894	A	2020年 5月 15日	无			
JP	S62280850	A	1987年 12月 5日	JP	2501198	B2	1996年 5月 29日
CN	109503457	A	2019年 3月 22日	无			
CN	1978441	A	2007年 6月 13日	EP	1661888	B1	2008年 11月 12日
				DE	602005010961	D1	2008年 12月 24日
				JP	2010222355	A	2010年 10月 7日
				KR	20060059613	A	2006年 6月 2日
				JP	2006151979	A	2006年 6月 15日
				EP	1661888	A1	2006年 5月 31日
				US	2006115680	A1	2006年 6月 1日
				US	8021764	B2	2011年 9月 20日
				CN	1978441	B	2013年 6月 5日
				JP	4589223	B2	2010年 12月 1日
				US	2008107919	A1	2008年 5月 8日
				KR	787425	B1	2007年 12月 26日
				US	8021765	B2	2011年 9月 20日
US	2015108440	A1	2015年 4月 23日	KR	20150046639	A	2015年 4月 30日
				US	9818952	B2	2017年 11月 14日
CN	105304823	A	2016年 2月 3日	EP	2978040	A1	2016年 1月 27日
				CN	105304823	B	2018年 10月 16日
				EP	2978040	B1	2017年 12月 27日
				US	2016028014	A1	2016年 1月 28日
				KR	20160012066	A	2016年 2月 2日
CN	110256415	A	2019年 9月 20日	无			
KR	20150106501	A	2015年 9月 22日	无			