

第一章 绪论

能源是人类赖以生存和发展的五大要素之一,是国民经济和社会发展的物质基础。石油早已是被选择来满足我们的能源需要的一种燃料。许多专家相信,石油供应将在 21 世纪的头一个 25 年内-从现在起到 2025 年间的某一个时间-达到一个峰值,然后便会开始下降。所以,开发新的能源将是一个亟待解决的问题,太阳能作为一种无限的能源,具有再生性和无污染等优点,引起了普遍的关注。

太阳能电池通过光电效应或者光化学效应直接把太阳能转化成电能。太阳能电池有很多种,目前几乎所有商品化的太阳能电池都是由硅或者无机化合物半导体制成的,然而其成本高,制造过程当中的毒性和不易柔性加工等缺点,使得人们开始关注有机太阳能电池的研制,尤其是以旋涂甩膜为方法的有机本体异质结太阳能电池更是近年来研究的一个热点。

材料是制作电池的根本,有机本体异质结太阳能电池以共轭有机材料(包括共轭小分子和聚合物)为主体。越来越多的共轭有机材料合成并应用于电池器件中,其实实验室能量转换效率最高已经达到 7.4%。但是,有机共轭材料相对于无机硅而言,在太阳能电池的器件物理中很多问题都有待研究,如载流子迁移率,空间传输电荷以及相分离等等。对器件物理的研究将有助于理解器件工作的过程,从而设计结构更加合理的材料。

本论文正是从有机太阳能电池的材料合成和器件物理两个角度出发,设计合成新型的有机共轭分子,并且将其应用于有机太阳能电池器件中;同时,利用合成的材料,研究器件中的物理过程。结合这两方面的工作,深入的理解有机太阳能电池。

§ 1.1 有机太阳能电池器件

§ 1.1.1 有机太阳能器件简介, 发展历史

有机太阳能电池的研究始于 1959 年,其结构为单晶蒽夹在 2 个电极之间,器件的开路电压为 200 mV,由于激子的解离效率太低使得能量转换效率极低¹。二十世纪八十年代,第一批导电聚合物(包括 poly(sulphur nitride)和聚乙炔)研

究于有机太阳能电池中。然而,这种简单的单层器件其效率都小于 0.1%。这方面研究的重大突破是 1986 年邓青云博士报道的双层结构染料光伏器件²。器件以酞菁衍生物为 p 型半导体,以四羧酸基苯的衍生物为 n 型半导体,形成双层异质结结构,能量转换效率约为 1%。该研究首次将电子给体(P 型)/电子受体(n 型)有机双层异质结的概念引入,并解释了光伏效率高的原因是由于光致激子在双层异质结界面的光诱导分离效率较高。1992 年,研究发现用共轭聚合物作为电子给体(Donor, 简写 D)和富勒烯 C₆₀ 作为电子受体(Acceptor, 简写 A)的体系,在光诱导下可发生快速电荷转移且该过程的速率远大于其逆向过程³。原因是 C₆₀ 表面是一个很大的共轭体系,可以稳定外来电子。在此基础上,1993 年制备了共轭聚合物(MEH-PPV)给体/C₆₀ 受体异质结双层聚合物光伏电池⁴。但是,由于同样受激子扩散距离短以及给受体界面面积小的限制,这类光伏电池的效率仍然较低,一般远低于 1%。

1995 年,Heeger 研究组在给体/受体异质结双层器件研究的基础上,为了克服界面面积小和共轭聚合物中激子扩散距离短的问题,制备了给体/受体本体异质结聚合物太阳能电池⁵。这种器件的光敏活性层由共轭聚合物给体和可溶性 C₆₀ 衍生物 PCBM(全称为 1-(3-ethoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-[6,6]-C-61)受体的共混膜组成,其吸收光子产生激子和激子电荷分离的机理与给体/受体异质结双层器件相同,分离后的电子在内电场的作用下沿着 PCBM 形成的通道传向负极并被负极收集,而空穴沿共轭聚合物形成的通道传向正极并被 ITO 正极所收集,形成光电流。这种本体异质结器件结构与双层器件结构相比其优点是:给体/受体界面充满整个光敏活性层,界面面积大大增加,同时聚合物中激子的扩散距离也大大缩短,使激子扩散效率大大增加,从而使器件的效率明显增加。近年来,给体/受体本体异质结太阳能电池已经成为聚合物太阳能电池研究的主流。

§ 1.1.2 本体异质结太阳能电池工作的物理过程

有机太阳能电池本体异质结结构示意图见图 1.1,其主要特点是给体和受体以共混的方式组成光敏活性层。本体异质结太阳能电池器件的基础物理过程可以分为四个步骤:(1)太阳光子被光敏活性层的给体吸收,并且产生激子;(2)激子扩散到给体/受体界面;(3)激子在给体/受体界面在一定的电场作用下电荷分

离为自由载流子（包含电子和空穴）⁶；（4）载流子在内电场的作用下在给体内或者受体内进行传输，并且最终传送到电极，形成电流。在整个过程中，激子会衰减，比如以发出荧光的方式回到基态，同时，载流子在传输的过程中，也会和异性电荷发生复合，这些都会降低器件的能量转换效率。下面，就分别对这几个物理过程进行阐述，更加深入的理解影响器件效率的因素。

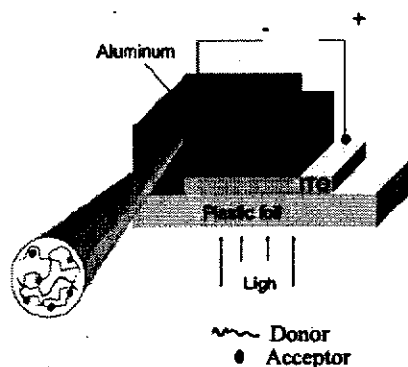


图 1.1 有机太阳能电池本体异质结结构

§ 1.1.2.1 激子的产生过程

为了实现高的能量转换效率，器件的光敏活性层必须能够捕捉尽可能多的太阳光光子。由于共轭分子往往具有高的吸收系数（absorption coefficient）（约 10^5 cm^{-1} ），所以光敏活性层的厚度一般在几百纳米就能在共轭分子的最大吸收波长有效的吸收光子。而硅是一种间接带隙半导体（indirect semiconductor），所以基于硅的太阳能电池其光敏活性层往往需要几百微米的厚度才能有效的吸收光子。然而，大部分的有机共轭分子对太阳光的吸收光谱范围都比较窄。以能量带隙在 1.1 eV 为例，在 AM1.5G（air mass）下，也只能吸收 77% 的太阳光子（假设在材料吸收范围内能对太阳光 100% 的吸收）。而目前被广泛使用的聚合物 P3HT（全称为 poly(3-hexylthiophene)），其能量带隙大于 1.9 eV，这仅仅覆盖了 30% 的太阳光子（AM1.5G 下）。而且，目前本体异质结活性层的厚度一般在 100 nm 左右，这个厚度下活性层吸收的太阳光仅有 60%。所以，降低给体共轭分子的带隙，拓宽吸收，是提高能量转换效率的一个重要方法。当超出吸收边缘的能量的光子被吸收后，电子从基态跃迁到单线激发态，而在基态原处形成空穴。电子和空穴以库伦作用结合形成一个整体，称为激子。这种因静电库伦作用而束缚在一起的电子空穴对是一种电中性的、非导电性的电子激发态。自由激子作为一个整体可以

在半导体中运动。

§ 1.1.2.2 激子在给体中的扩散

在共轭分子中, 激子具有高的结合能, 室温下的热能还不足以将激子分离为自由载流子⁷。所以, 有机半导体的光伏器件的结构和工作原理同无机半导体光伏器件差别很大。在有机太阳能电池中, 需要电子受体将强结合能的激子分离为自由载流子⁸。激子扩散长度 (L_D) 定义为在受体表面的有效给体面的宽度^{9,10}。文献中报道材料的激子扩散长度一般在 5-20 nm, 例如基于 PPV 的共轭聚合物, 其激子扩散长度为 5-8 nm¹¹。也就是说, 在给体内部产生的激子只有在这个长度范围内到达给体/受体表面, 才能分离为自由载流子。一般器件光敏活性层的厚度在 100 nm 左右, 远大于激子扩散长度, 所以将给体和受体混合形成本体异质结结构, 增大给体和受体的接触面积, 给体也容易形成一定的微观区域, 利于激子扩散到给体/受体界面。因此, 调控共轭分子结构, 以及采用不同的器件制作条件, 使得给体形成的微观区域尺寸符合激子扩散长度的范围, 是提高激子扩散效率, 进而提高能量转换效率的重要方法。

§ 1.1.2.3 激子在给体/受体界面电荷分离形成自由载流子

有机半导体的介电常数相比于无机半导体较低, 一般都是 2-4。所以, 对于以电子和空穴形成的激子, 库伦力非常强。例如, 要将电子和空穴分开 1 nm 的距离, 所需要克服的库伦力达 0.5 eV¹²。所以, 当激子扩散到给体/受体的表面时, 这种受限的电子/空穴对, 或是克服库伦力分离为自由载流子, 或是重组回到基态。那么, 克服库伦力的驱动力从何而来? 在固体分子理论中, 一个被普遍认同的观点认为源于载流子的光电流的产生是由温度以及电场两种驱动力下分离激子而形成的¹³⁻¹⁵。电荷产生过程的电场依赖性可以通过 Onsager 理论的模型来解释¹⁶。在这个模型中, 电子空穴对在库伦力的作用范围内进行布朗运动, 当加入电场后, 电子空穴对会解离为自由载流子。解离的效率与电子空穴对所受的库伦力作用大小, 以及电场的强度相关。对于有机太阳能电池而言, 研究者也从 Onsager 理论出发, 解释电场中的电流-电压的关系¹⁷。

近年来, 研究者们发现, 在激子解离与形成自由载流子两个过程之间, 还存

在另外一个状态, 称为基态电荷转移络合物 (CTC, 全称为 ground-state charge transfer complex)¹⁸。CTC 是由给体和受体在界面的相互作用引起的, 其能量等于给体的 HOMO 和受体的 LUMO 的差值。CTC 是一种基态, 具有吸收和荧光发射。研究者通过各种手段, 如 photothermal deflection spectroscopy^{18,19}, Fourier-transform photocurrent spectroscopy (FTPS)^{20,21}, 光致荧光光谱^{18,22}, 以及电致荧光光谱^{23,24} 来证明 CTC 的存在。

Benson-Smith 等研究了三种共轭聚合物 TFMO, PFO 和 F8BT (见图 1.2) 在与受体 PCBM 掺杂时所表现的器件行为¹⁸。图 1.2 同时列出了这四种材料的 HOMO 和 LUMO 值。根据 CTC 的定义, TFMO/PCBM, PFO/PCBM 和 F8BT/PCBM 的 CTC 能级分别为 1.5 eV, 2.1 eV, 和 2.2 eV。而 PCBM 的三线态能级为 1.55 eV²⁵。PFO/PCBM 和 F8BT/PCBM 的 CTC 能级高于 PCBM 的三线态能级, 所以, 当激子处在给受体表面时, 激子将会从给体的单线态转移到受体的单线态, 进而系间窜越到 PCBM 的三线态, 最后以辐射衰减的方式回到基态, 从而实现电荷的重组。而对于 TFMO/PCBM, 其 CTC 能级低于 PCBM 的三线态, 激子传递到受体的单线态后, 将会继续传递到 CTC 能态, 进而分离为自由载流子。对于三个聚合物的有机太阳能电池的器件研究也表明, TFMO/PCBM 的最大 EQE 达到 20%, 而其他两个体系没有 EQE。所以, 对于特定的受体 PCBM 而言, 给体的 HOMO 能级也是至关重要的因素。经计算, 给体的 HOMO 绝对值要低于 5.7 eV 才能满足 CTC 能态低于 PCBM 三线态的要求²⁶。

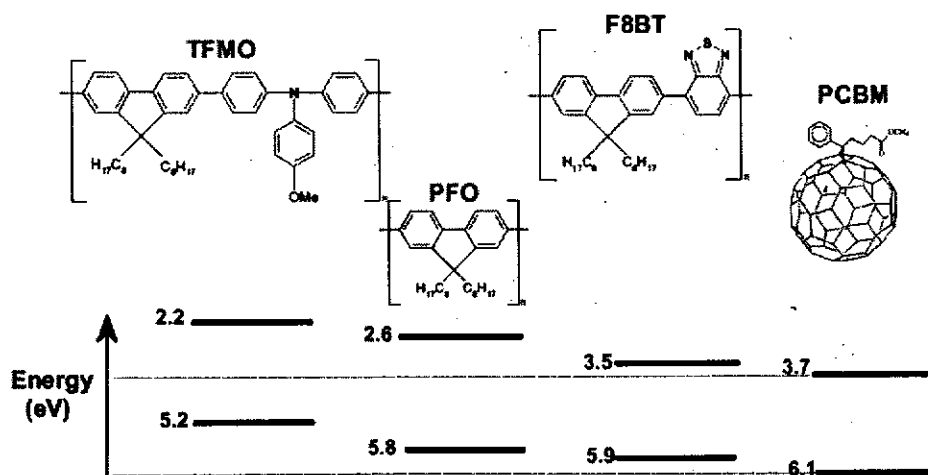


图 1.2 几种共轭聚合物和 PCBM 的结构, 以及能级图。

§ 1.1.2.4 载流子的传输

激子解离为载流子（包含电子和空穴）后，在由正负极材料功函差产生的内电场作用下，电子和空穴分别沿 PCBM 和共轭聚合物向负极和正极移动形成光电流。所以，电子在受体内的传输和空穴在给体内的传输对本体异质结太阳能电池的光伏效率是至关重要的。以 MDMO-PPV 为例，对于纯 PCBM²⁷ 的电子迁移率 (μ_e) 为 $2.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，而 MDMO-PPV²⁸ 的空穴迁移率 (μ_h) 仅为 $5.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。那么，当给体 MDMO-PPV 和 PCBM 掺杂后，空穴迁移率和电子迁移率将会发生怎样的变化呢？Mihailetchi 等人在研究结果（图 1.3）显示，改变 PCBM 在 MDMO-PPV/PCBM 共混膜中的含量观察电子和空穴迁移率的变化²⁹。当 PCBM 含量增加，共混膜的电子迁移率有缓慢的增长，至 80 wt% 时达到饱和；而共混膜的空穴迁移率增加很快，当 PCBM 含量达到 67 wt%，空穴迁移率增加了两个数量级。含量大于 67 wt% 以后，空穴迁移率逐渐趋于饱和。研究说明，相对于纯给体而言，在掺杂膜中给体的迁移率有很大的变化。

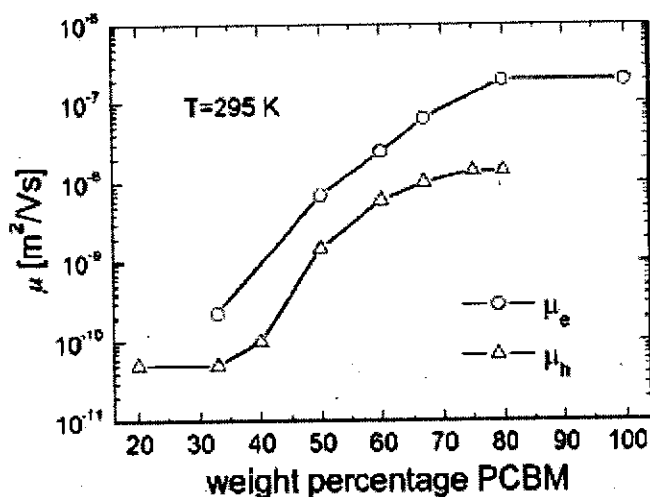


图 1.3 器件 MDMO-PPV/PCBM 中，随着 PCBM 含量增加空穴迁移率和电子迁移率的变化规律。

另外一个重要的概念是空间限制电流 (space charge limited photocurrent)。激子解离为电子和空穴后，电子和空穴分别在受体和给体中进行传输，最后被电极收集形成光电流。当电子迁移率和空穴迁移率不匹配时，比如空穴迁移率小于电子迁移率，或者阳极和阴极对于电荷的收集效率不一样，这时候在局部将会生成多余的电子或者空穴。这种多余的电子或者空穴产生空间电荷，形成的电场与内

电场方向相反,造成迁移率的下降。最后,载流子传输下降到一定值时,两种电场平衡,形成空间限制电流³⁰。所以可以通过空间限制电流来计算迁移率。空间电荷的存在会降低器件的填充因子(FF)以及器件的能量转换效率,所以,在优化器件时应该尽量平衡电子和空穴迁移率,抑制空间电荷的产生。

§ 1.1.3 有机太阳能电池器件表征参数-I-V 特性曲线

图 1.4 显示的是典型的有机太阳能电池的 I-V 特性曲线。在光照的条件下,当电压为零时,所显示的电流为短路电流 I_{sc} 。短路电流受光吸收、光诱导电荷、

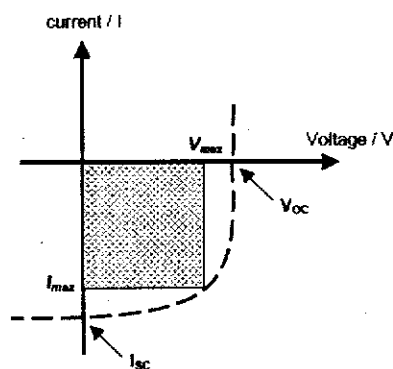


图 1.4 有机太阳能电池的 I-V 特性曲线

电荷产生与传输等因素影响。当电流为零时,所显示的电压为开路电压 V_{oc} 。对于给体/受体本体异质结太阳能电池,其开路电压与电子给体最高占有轨道 HOMO 与电子受体最低空轨道 LUMO 之差密切相关^{31,32}。填充因子 FF 定义为

$$FF = (V_{max} \times I_{max}) / (V_{oc} \times I_{sc}) = P_{max} / (V_{oc} \times I_{sc})$$

式中 V_{max} (最佳工作电压) 和 I_{max} (最佳工作电流) 是最大输出功率 P_{max} 即输出电压和输出电流的乘积为最大点的电压与电流,如图 1.4 所示。填充因子受电荷传输与分离的电荷再复合等的影响。能量转化效率 PCE,是表明入射光的能量有多少转化为有效的电能,一般用输出的能量除以入射光的能量来定义:

$$PCE = \text{输出能量} / \text{入射能量} \times 100\%$$

用上面的参数表示为:

$$PCE = (V_{max} \times I_{max}) / P_{input} \times 100\% = P_{max} / P_{input} \times 100\%$$

其中, P_{input} 是入射光能量。

外量子效率 EQE 又称为载流子收集效率或入射光子-电子转化效率 IPCE

(incident photon to current conversion efficiency), 是指在某一给定波长下每一个入射的光子所产生的能够发送到外电路的电子的比例。公式定义为:

$$\begin{aligned} \text{EQE} &= \text{有效利用的光子数} / \text{吸收的光子数} \\ &= (1240 \times \text{短路电流 } I_{\text{sc}}) / (\text{入射光波长 } \lambda \times \text{光强 } L) \end{aligned}$$

可以测量出外量子效率和波长的关系曲线, 对曲线进行积分, 乘以固定的参数后, 得到的数值理论上就是电池的短路电流。所以, 外量子效率直接和能量转换效率相关。

§ 1.2 有机太阳能电池材料部分

目前, 有机太阳能电池的结构一般是本体异质结结构, 即是由富电子的给体化合物和能接受电子的受体化合物构成。下面我们分别对这两类材料进行阐述。

§ 1.2.1 给体共轭材料

§ 1.2.1.1 聚苯撑乙烯 (PPV) 类聚合物

1992 年, Sariciftci 等第一次报道了从共轭聚合物到富勒烯 C_{60} 的光诱导电荷转移现象³, 从而为有机太阳能电池的发展打下基础。1995 年, Yu 等证实了一个成功的方法来分离激子, 产生自由载流子⁵。在光敏活性层中, 作者采用的电子给体材料为 2-甲氧基-5-(2-乙基己基氧基)-聚苯撑乙烯 (MEH-PPV, 见图 1.5), 电子受体材料为 C_{60} 的衍生物 (PCBM)。器件采用本体异质结结构 (BHJ), 得到了接近 1% 的效率。这也是首次成功的将聚苯撑乙烯类聚合物应用于有机太阳能电池中。

聚苯撑乙烯的衍生物一直以来受到研究者的广泛关注, 它具有优异的导电性能。纯主链的聚苯撑乙烯不溶解于普通溶剂中, 从而不能用溶液旋涂的方法来制作器件。所以, 必须要通过在共轭主链上引入柔性的烷基链解决溶解性的问题。目前, 文献中报道的应用于有机太阳能电池的可溶性给体 PPV 主要有两种, MEH-PPV 和聚(2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基-辛氧基)-p-苯撑乙烯) (MDMO-PPV, 见图 1.5)。这两种材料结构十分相似, 并且它们的吸收光谱、荧光光谱、电化学性质等都十分相似。基于 MDMO-PPV/PCBM (1:4, w/w) 共混的本体异质结太阳能

电池在模拟太阳光下的能量转换效率已经达到 3.3%³³。

基于聚苯撑乙烯为主体结构的其他衍生物也见诸于文献报道。例如，中国科学院化学所李永舫组报道了在苯的侧链引入三苯胺基团（见图 1.5），提高了 PPV 主链的吸收，聚合物应用于本体异质结太阳能电池中，其中聚合物 PMBP 得到了 0.45% 的能量转换效率³⁴。Tajima 等发展了一种合成立构规整性 PPV 的方法（结构见图 1.5）^{35,36}。相比于立构无规性 PPV 而言，立构规整性 PPV 具有高的载流子迁移率，同时在本体异质结太阳能电池中和受体 PCBM 掺和时具有良好的微相分离。器件结果表明，立构无规性 PPV 所得到的能量转化效率为 1.7%，而同等器件制作条件下立构规整性 PPV 所得到的能量转换效率为 3.1%。这个结果也表明了合成结构规整性聚合物的重要性。

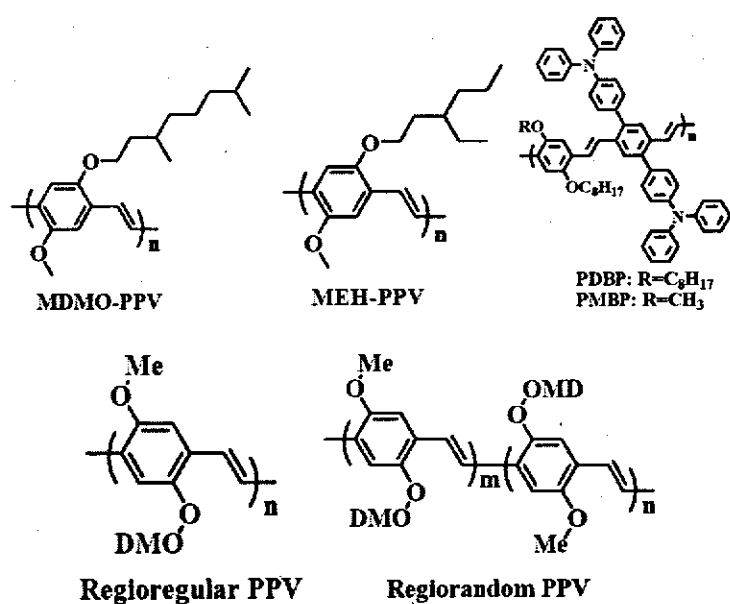


图 1.5 应用于有机太阳能电池中的聚苯撑乙烯类衍生物

§ 1.2.1.2 主链为聚噻吩类聚合物

噻吩类聚合物是一类重要的应用于本体异质结太阳能电池中的给体聚合物。其中，立构规整性聚(3-己基噻吩) (P3HT, 见图 1.6) 被广泛的研究。以 P3HT 为电子给体，以[60]PCBM 或者[70]PCBM 为受体的本体异质结太阳能电池的能量转换效率目前已经达到 4-5%³⁷⁻⁴⁰。P3HT 的吸收范围从 350 nm 到 650 nm，其吸收的光子仅占整个太阳光的 46%左右。所以，为了进一步提高有机太阳能电池的效率，有必要调控聚合物的结构来提高吸收范围。其中，以聚噻吩为主链，改

变噻吩 3 位上的侧基是一种被广泛采用的方法。中国科学院化学研究所的李永舫组合成了一系列以聚噻吩为主链, 改变噻吩 3 位上侧基的共轭聚合物⁴¹, 拓宽了聚噻吩的吸收, 提高能量转换效率。例如, 以聚噻吩为主链, 在侧链上引入噻吩基元的聚合物 biTV-PTs (见图 1.6), 与 P3HT 相比, 在短波范围 (<500nm) 的吸收增加, 能量带隙变小。biTV-PTs 在本体异质结太阳能电池中其能量转换效率最高达 3.18%, 而在相同的实验条件下, P3HT 所得到的能量转换效率为 2.41%, 充分说明了在侧链引入基团的有效性⁴²。

Wei 等合成一系列基于聚噻吩为主链, 在侧链上引入强吸电子基团 Phenanthrenyl-Imidazole, 聚合物结构列于图 1.6 的 PPIS 和 PHPIT⁴³⁻⁴⁵。以聚合物 PHPIT 为例, 聚合物的能量带隙降低到 1.85 eV。聚合物在薄膜中没有检测到荧光, 说明聚噻吩主链的电子被转移到侧链, 从而形成能量淬灭, 为太阳能电池中电荷转移提供便利。在以 PHPIT 为给体, PCBM 为受体的本体异质结太阳能电池研究中, 120 °C 下热处理 30 min 后, 其外量子效率 EQE 达到 80%, 短路电流达到 11.3 mA/cm², 能量转换效率为 4.1%。在同等实验条件下, P3HT 的短路电流为 7.6 mA/cm², 能量转换效率为 2.9%。

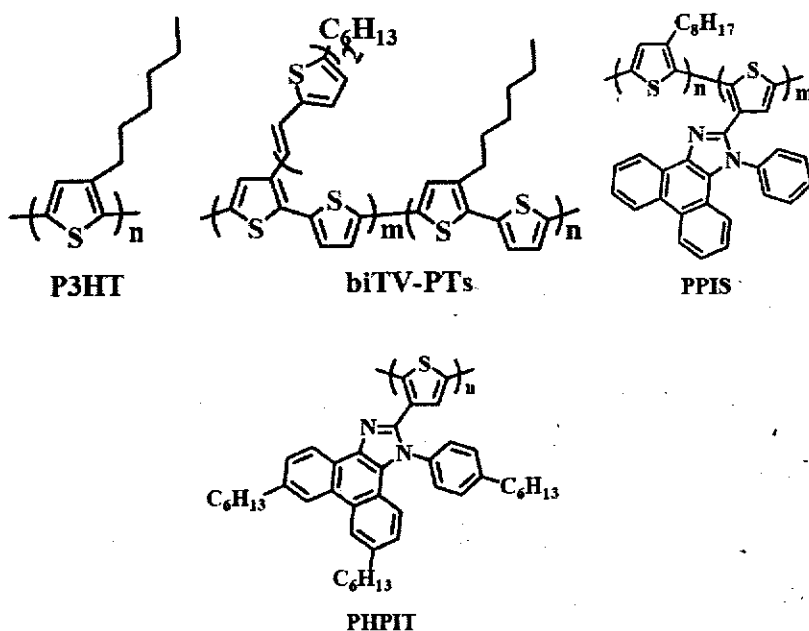


图 1.6 聚噻吩及其衍生物

§ 1.2.1.3 交替共轭共聚物

交替共轭共聚物是继 P3HT 以来被广泛研究且应用于有机太阳能电池中的

一类聚合物。其官能团具有可调控性，可以引入各种基团来改变聚合物的吸收能量带隙，结晶性能，溶解性以及载流子迁移率，进而改进聚合物在电池中的能量转换效率。图 1.7 显示了文献中常用的一些应用于交替共聚物中的基元。其中，给体基元包含 fluorene,⁴⁶⁻⁴⁹ carbazole,⁵⁰⁻⁵³ silafluorene,^{54,55} cyclopentadithiophene,⁵⁶⁻⁵⁹ *N*-substituted dithienopyrrole^{60,61} 和 dithienosilole^{62,63} 等等；受体基元包括 benzothiadiazole,⁶⁴ quinoxaline,^{59,65,66} diketopyrrolopyrrole,^{67,68} thienopyrazine^{69,70} 等等。将给体基元和受体基元结合在一起，能降低聚合物的能量带隙，从而拓宽聚合物在可见光区和近红外区的吸收，这对提高能量转换效率是至关重要的。其原理在于一种被称为内部电荷转移的效应 (ICT)⁷¹，见图 1.8。根据分子杂化轨道理论，给体基元的 HOMO 和受体基元 HOMO 相互作用，形成两个新的 HOMO 能态；同理，给体基元的 LUMO 和受体基元的 LUMO 相互作用形成两个新的 LUMO 能态。当电子从原来的未相互作用的轨道上进入新的杂化轨道时，电子选择新的相对高的 HOMO 能态和相对低的 LUMO 能态，从而降低聚合物的能量带隙⁷²。

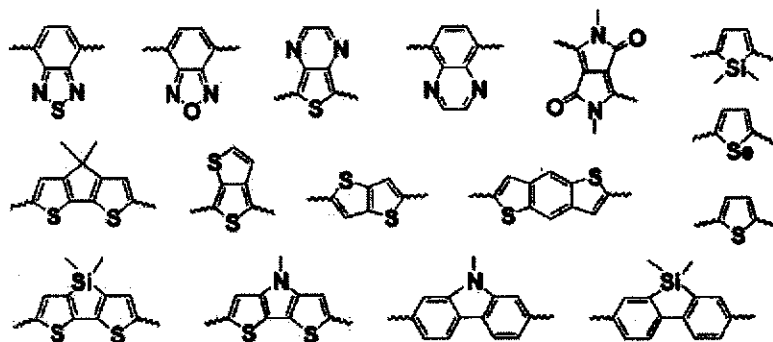


图 1.7. 一些常见的应用于交替共轭聚合物中的基元

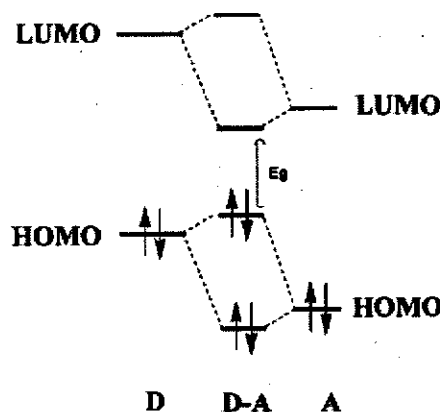


图 1.8. 给体受体基元形成聚合物降低能量带隙的原理

2003 年, Andersson 组和 Inganäs 组报道了以茚为给体, 以苯并噻二唑为受

体的交替共聚物 PFDTBT。聚合物具有宽的吸收, 应用于本体异质结太阳能电池中, 得到了高的开路电压 (1.04 V) 和 2.5% 的能量转换效率⁴⁶。之后, 大量的交替共轭聚合物被开发出来, 其中一些聚合物的能量转换效率达到了 5% 以上^{50,55,56,63,73,74}, 其结构见图 1.9, 并且将其电池参数总结于表 1.1 中。

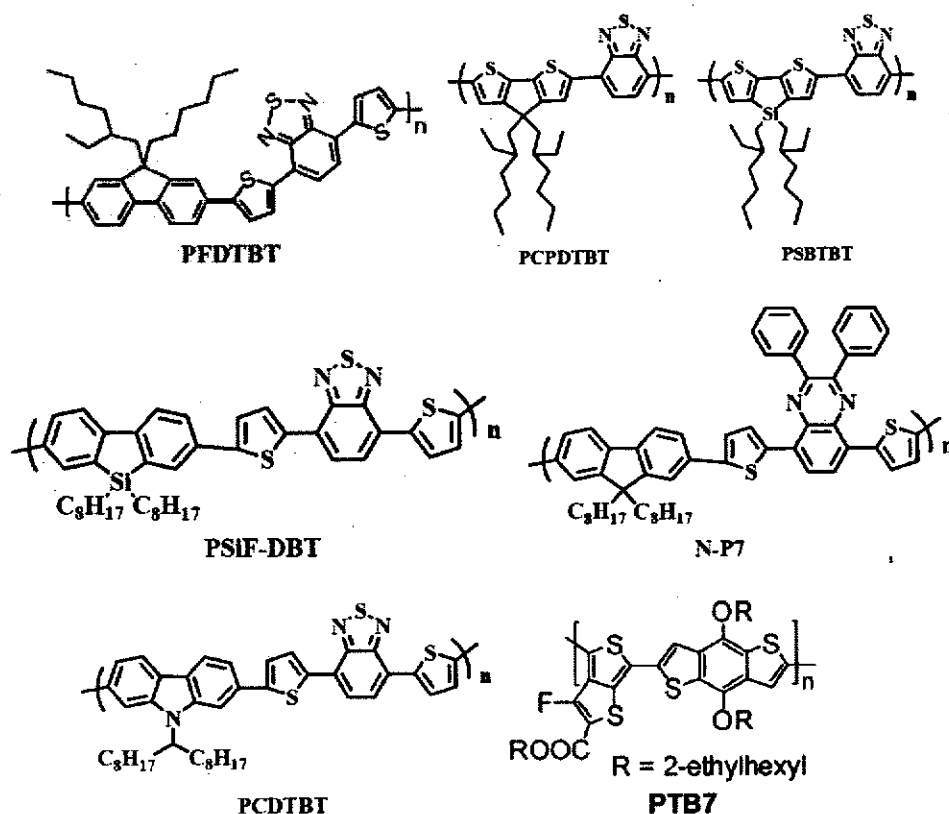


图 1.9 应用于太阳能电池的交替共聚物举例

表 1.1 文献报道的能量转换效率大于 5% 的交替共轭聚合物小结 (聚合物的缩写参见图 1.9)

聚合物缩写	短路电流密度 (mA/cm ²)	开路电压 (V)	填充因子	能量转换效率 (%)	参考文献
PCPDTBT	16.2	0.62	0.55	5.5	56
PSBTBT	12.7	0.68	0.55	4.7 ^a	63
PSiF-DBT	9.5	0.90	0.51	5.4	55
PCDTBT	10.6	0.88	0.66	6.1	50
N-P7	9.72	0.990	0.57	5.5	73
PTB7	14.5	0.74	0.69	7.4	74

^a the best PCE reported in this paper is 5.1%

§ 1.2.1.4 共轭小分子

共轭小分子在有机太阳能电池中的应用已被广泛研究,从器件制作方法上分类,主要有蒸镀型小分子和应用于溶液旋涂的共轭小分子。相对于蒸镀的方法而言,旋涂的方法简易,成本低,更容易应用于工业生产。相对于聚合物而言,共轭小分子具有结构精确,容易纯化,可应用于模型分子来研究太阳能电池以及分子结构多样化等特点。

2001 年, Schmidt-Mende 等首次报道了以小分子为给体,采用溶液甩膜的方法制作太阳能电池⁷⁵。研究中,采用官能团化的 hexabenzocoronene (HBD-PhC₁₂) 盘状液晶作为给体材料,以可溶性的 perylene diimide (PTCDI) 的衍生物为受体 (见图 1.10)。当给体材料和受体材料共混甩膜后,给体在体系中形成柱状组装结构。基于这种结构的有机太阳能电池器件其外量子效率最高达 34% (490 nm 处)。但在强光照射下,器件效率衰减非常快,导致在 AM1.5G 下没有能量转换效率。目前,应用于旋涂甩膜制作器件的小分子还不多见,但是已经显示出其优越的性能,效率也已经达到 5% 以上⁷⁶⁻⁷⁹。

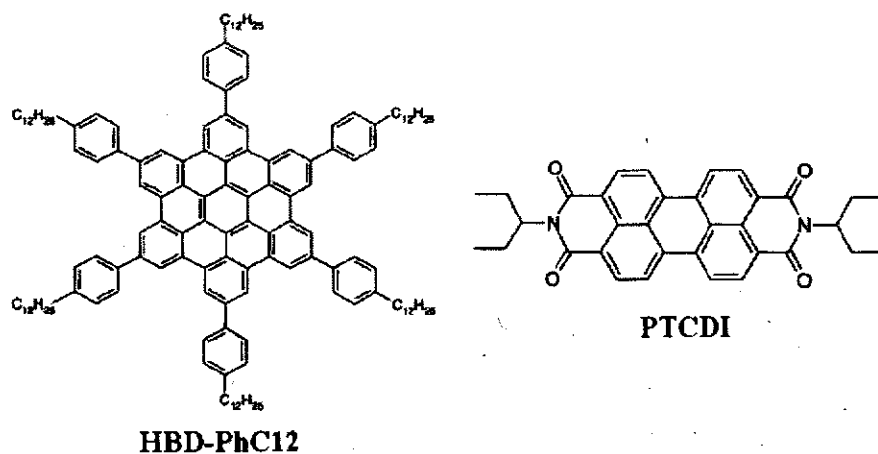


图 1.10 第一个应用于小分子溶液旋涂甩膜太阳能电池的分子

根据分子结构的特点,可以将文献中出现的用于溶液旋涂甩膜的共轭小分子分为以下三类:

基于噻吩的共轭小分子和寡聚物: 立构规整性 P3HT 因为其宽的吸收,高的结晶性能以及高的载流子迁移率,已经被广泛的应用于有机太阳能电池中。所以,以噻吩为骨架来构造小分子和寡聚物成为设计分子结构的一种方法。Sakai 等人报道了一个由 6 个噻吩组成的寡居物 6T (α -sexithiophene, 见图 1.11)⁸⁰。基

于 6T 分子为给体和 C₆₀ 为受体的本体异质结器件, 其性能参数为 $J_{sc}=5.6 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.7 \text{ V}$, $FF=0.51$ 和 $PCE=2.0\%$ 。需要注意的是, 因为 6T 分子溶解性很差, 器件是采用蒸镀小分子的方法来制作的。所以, 需要通过引入可溶性的烷基链或者采用星形分子的形式来增加分子的溶解性。Lee 等人报道了一个多支化结晶性分子 4(HPBT)⁸¹。分子以苯为核, 在苯的 4 个位置上引入噻吩为骨架的侧链。分子在常用溶剂中具有良好的溶解性。基于 4(HPBT)/PCBM 的器件其效率达到 0.43%, 但是填充因子仅有 0.31。Janssen 研究组也发展了一系列功能化的树枝状寡聚噻吩, 其太阳能器件效率最高达到 1.3%⁸²⁻⁸⁴。

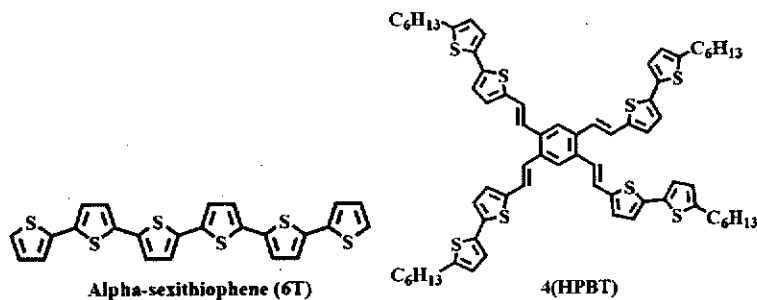


图 1.11 基于噻吩的共轭分子

大 π 体系共轭分子: 上面提到的 HBT-PhC12 分子即为大 π 体系共轭分子。文献中, 被研究得最为广泛的是并五苯及其衍生物。并五苯具有良好的结晶性能, 基于并五苯的单晶场效应晶体管⁸⁵, 其迁移率高达 $0.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。通过在并五苯上引入合适的可溶性烷基链, 可以将其应用于有机太阳能电池中。Lloyd 等人合成了一个并五苯的衍生物 ETESADT⁷⁶。基于此衍生物和 PCBM 的太阳能电池能量转换效率达到 1%, 其 FF 仍比较低, 为 0.40。其他一些大 π 体系的共轭分子也在文献中有报道, 但是能量转换效率最高只达到 2.3%⁸⁶⁻⁸⁸。图 1.12 列举了一些文献中出现的大 π 体系的共轭分子。

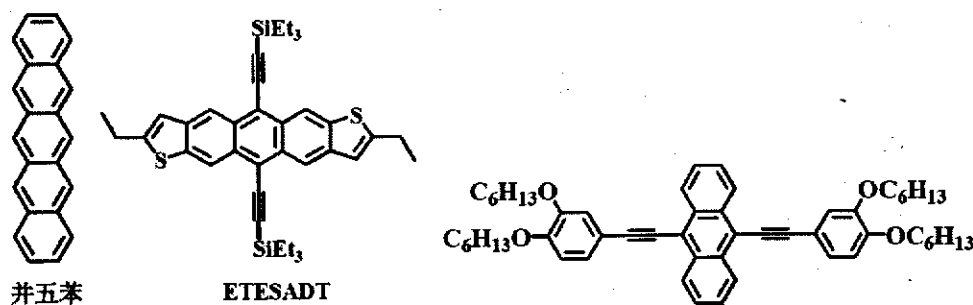
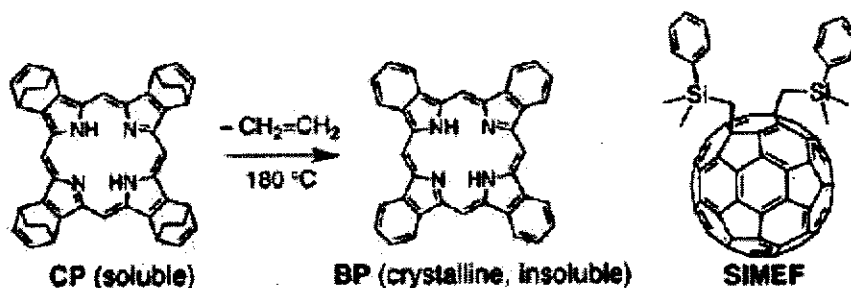
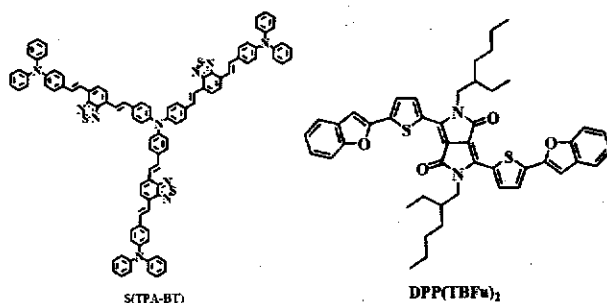


图 1.12 一些基于大 π 体系的共轭分子

基于大 π 体系的共轭分子应用于太阳能电池中效率的突破是 Matsuo 等报道



基于给受体结构的共轭分子: 给受体交替结构共轭聚合物已经被广泛应用于有机太阳能电池中。所以, 可以通过给受体的方法来设计共轭小分子, 从而拓宽吸收, 提高能量转换效率。He 等人合成了一个星形分子 S(TPA-BT), 以三苯胺为给体, 以苯并噻二唑为受体, 采用支化结构来提高分子的溶解性⁸⁹。基于 S(TPA-BT)/PCBM 的器件得到了 1.33% 的能量转换效率。另一种被研究的分子结构是以三苯胺为给体, 以双氰基为受体的共轭分子。Xia 等人报道了一系列的这类分子结构, 以噻吩为桥⁹⁰。三苯胺和双氰基构成的共轭分子, 其能量带隙下降到 1.82 eV, 其有机太阳能电池器件效率达到 2.7%。Nguyen 研究组发展了一系列以 diketopyrrolopyrrole 为受体基元的给体材料, 采用溶液旋涂的方法制作器件^{67,77,91}。这一类分子显示出宽的吸收, 一直到 750 nm, 其能量转换效率最高达 4.4%⁷⁷ (分子结构见图 1.14 中的 DPP(TBfu)₂)。



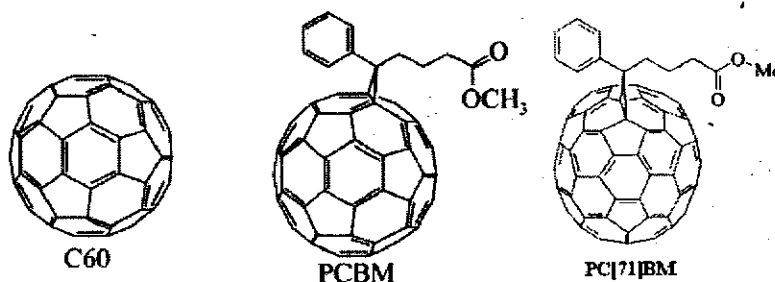
15

§ 1.2.2 富勒烯类受体材料

富勒烯及其衍生物是聚合物太阳能电池中被使用的最广泛也是最重要的一类电子受体材料。 C_{60} 是由60个碳原子组成的球状分子,研究表明,一个 C_{60} 分子,利用电化学方法,最多可以被6个电子还原⁹²,所以, C_{60} 是一类良好的电子受体。由于 C_{60} 溶解性差,目前广泛使用的是 C_{60} 的衍生物,即在 C_{60} 上引入可溶性的烷基链来增加溶解性,最常用的为PCBM(见图1.15)。在 C_{60} 球体中央再加入一个六角圆环,可形成 C_{70} ,形状与一个英式橄榄球类似。与PCBM相比,PC₇₁BM(见图1.15)不仅具有PCBM的接受六电子性质,而且在可见光内具有吸收,所以目前已经逐渐取代PCBM用做受体⁹³。我们的研究也表明,当用PC₇₁BM取代PC₆₁BM后,聚合物太阳能电池效率在同等实验条件下能从3.6%增加到5.4%。

除了PCBM外,还有其他的方法在 C_{60} 上进行修饰,形成新的受体。中国科学院化学研究所李永舫老师组合成了一种茚双加成 C_{60} 衍生物ICBA。与PCBM相比,ICBA(图1.15)的LUMO能级上移0.17 eV, P3HT/ICBA的光伏器件开路电压达到0.84 V,能量转化效率达到5.44%,而同等条件下, P3HT/PCBM体系的开路电压只有0.58 V,能量转换效率3.88%⁹⁴。

C_{60} 是一类五元环和六元环交替形成的分子, Brunetti 等报道了一系列类似于 C_{60} 结构的小分子受体,由五元环和六元环构成,如图1.15中的化合物FCP。FCP的吸收峰为517 nm,在可见光区的吸收远大于PCBM, P3HT/FCP的光伏器件开路电压达到1.1 V,能量转化效率为1.7%⁹⁵。初步的研究结果为设计更优化的结构提供了良好的思路。



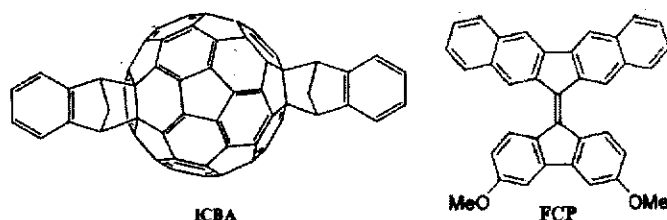


图 1.15 富勒烯受体材料及其衍生物

§ 1.3 聚噻吩的合成方法

共轭聚合物的合成方法多种多样，这里以聚噻吩的合成进行举例。

作为在有机太阳能电池中广泛使用的给体材料，聚噻吩及其衍生物近年来得到了广泛的研究及应用。由于聚噻吩的溶解性很差，所以要在侧基上引入烷基链来提高聚合物的溶解性，最常见的是聚(3-己基噻吩) (P3HT)。

P3HT 的立构规整性是一个十分重要的概念。如图 1.16 所示，如果将 2 位看做聚噻吩单元的“头” (head, 简称 H)，将 5 位看做噻吩单元的“尾” (tail, 简称 T)，则在整个聚合物链中存在四种联接方式，即 HT-HT、HH-HT、TT-HT 和 TT-HH。将聚合物中具有 HT-HT 结构的单元所占的比例看做聚噻吩的规整度 (regioregularity)。具有规整结构的聚噻吩由于重复单元之间的空间位阻比较小，因此有更好的平面性，容易结晶，从而具有高的迁移率，这在太阳能电池中具有重要的意义。

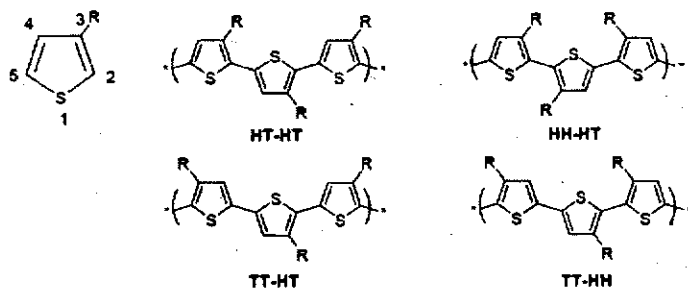


图 1.16 聚噻吩可能的桥联结构

聚噻吩的立构规整度主要是通过核磁共振氢谱来计算的⁹⁶。在规整的 P3AT 中 (规整度为 100%)，噻吩环 4 位上的质子在核磁共振中只有一个峰，其化学位移 $\delta = 6.98$ ppm；在 TT-HT 的噻吩环上，其 4 位质子的化学位移为 $\delta = 7.00$ ppm；在 HH-TT 的噻吩环上，其 4 位质子的化学位移为 $\delta = 7.05$ ppm；在 HT-HH 的噻吩环上，其 4 位质子的化学位移为 $\delta = 7.02$ ppm。通过这四个不同化学位移的质子的

积分面积就可以计算 P3AT 的规整度。

已经有大量的文献报道了制备立构规整性聚噻吩的合成方法。其中比较成功的包括 Kumada 偶联反应, Rieke 偶联反应 (也称为 Negishi 偶联反应), Stille 偶联反应和 Suzuki 偶联反应。

Kumada 偶联方法: 1992 年, McCullough 等人最先报道了一种合成规整性 P3AT 的方法⁹⁷。这种方法的合成路线如图 1.17(a) 所示, 2-溴-3-烷基-噻吩用二异丙基氨基锂 (LDA) 在低温下 (-78°C) 处理后, 生成的 2-溴-3-烷基-5-锂-噻吩不经过分离直接与溴化镁反应生成 2-溴-3-烷基-5-溴化镁-噻吩, 然后在催化剂 Ni(dppp)Cl_2 (dppp= diphenylphosphinopropane) 的催化下发生偶联反应得到规整性聚噻吩。通过这种方法制备的 P3AT 分子量在 2~4 万之间, 分散度约为 1.4。

1999 年, McCullough 等人将上述方法进行改进, 实现了可以在室温下大量合成 P3AT^{98,99}。该方法采用单体 2,5-二溴-3-烷基噻吩为单体, 加入等摩尔量的烷基格式试剂, 在催化剂 Ni(dppp)Cl_2 的作用下, 合成 P3AT (见图 1.17(b))。值得注意的是, 这两种方法中均涉及到活泼的格氏试剂, 所以单体中不能含有可以和格氏试剂发生反应的官能团。

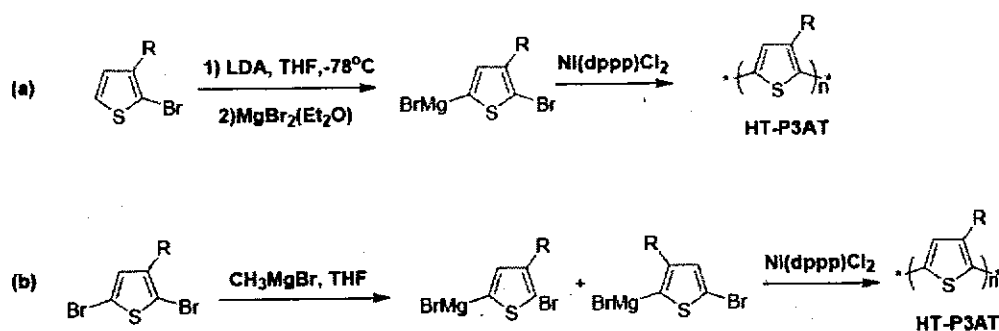


图 1.17 Kumada 偶联方法合成聚噻吩

Rieke 偶联方法^{96,100}: Rieke 方法的原理和反应步骤与 Kumada 方法类似, 不同在于 Rieke 方法采用有机锌格氏试剂取代了有机镁格氏试剂, 催化剂为 Ni(dppe)Cl_2 (全称为 [1,2-bis(diphenylphosphino)ethane]nickel(II)chloride), 见图 1.18。这种方法目前已经被广泛的采用, 例如 Aldrich 公司的 P3HT 采用的便是用这种方法合成的。催化剂对立构规整度具有决定性的作用, 当催化剂采用 Pd(dppe)Cl_2 时, 得到的聚噻吩规整度仅为 70%, 而采用四[三苯基磷]钯 ($\text{Pd(PPh}_3)_4$) 为催化剂, 得到的是立构无规的聚噻吩⁹⁶。

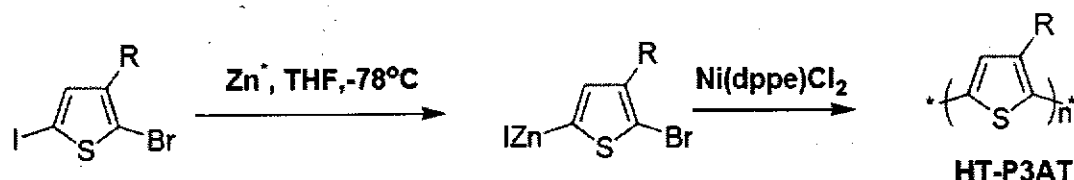


图 1.18 Rieke 偶联方法合成立构规整聚噻吩

Stille 偶联方法^{101,102}: Stille 偶联反应, 是有机锡化合物与有机亲电试剂如卤代芳香烃、卤代烷烃、酰氯等的反应, 反应采用 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 为催化剂。Stille 反应的优点是, 能得到很纯的单体, 反应活性高, 而且反应条件简单, 不受很多官能团影响, 缺点在于有机锡化合物的毒性很大, 所以限制了其应用范围。

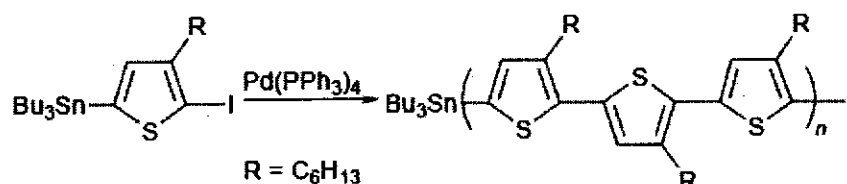


图 1.19 Stille 偶联反应合成立构规整性聚噻吩

Suzuki 偶联方法: Suzuki 偶联反应是合成联芳烃化合物的最有效的方法之一, 近年来一直是催化化学和有机化学的研究热点。Suzuki 反应具有单体易于纯化, 稳定, 不受很多官能团影响, 毒性小等优点, 所以受到研究者的青睐。见图 1.20, Suzuki 应用于噻吩聚合类似于 Stille 偶联反应, 噻吩 5-位上用硼酸酯基团取代有机锡基团。但是, Suzuki 偶联反应应用于合成聚噻吩方面的文献报道很少, 而且在合成聚噻吩及其衍生物方面很不成功。使用常用的催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化聚合噻吩单体已经被证明很难得到高分子量的聚合物, 主要的原因在于催化剂的活性较低, 而且在反应过程中会发生交换反应以及去硼酸化等一些副反应。即使是使用反应活性最高的碘代噻吩单体, 也只能得到分子量为几千的聚合物¹⁰³⁻¹⁰⁵。所以, 要研究合成具有更高活性的催化剂, 通过选择不同的配体及过渡金属提高催化剂的催化活性, 抑制副反应, 最终得到高分子量的聚合物。

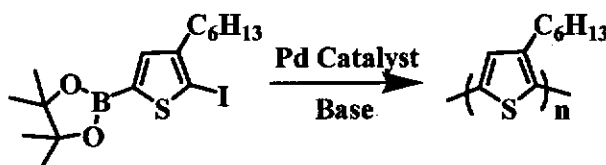


图 1.20 Suzuki 偶联方法合成聚噻吩

§ 1.4 本论文的选题依据和意义

近年来, 聚合物太阳能电池的能量转换效率取得很大的提高, 一些基础的问题也正在被慢慢地解决。但是, 目前的能量转换效率对于应用而言还存在着一定的差距。在材料的设计与合成上, 如何设计共轭材料, 应该满足什么样的要求, 仍然有待研究。由于共轭材料的多样性, 其光伏性能受吸收光谱、迁移率、分子能级、材料纯度、聚合物分子量、溶解性、相分离等许多因素的影响。

本论文首先从研究聚噻吩的合成入手, 设计合成了一种新型的催化剂, 来进行 Suzuki 聚合合成聚噻吩。在这个基础上, 我们进行共轭分子的设计, 合成出一系列的共轭小分子和聚合物, 并且应用于器件制作中。从器件制作中总结经验, 反过来优化材料的结构, 进而设计出更加合理的结构来实现高的效率。最后, 对于器件的物理性能研究, 总结出器件的参数和材料结构的关系, 充分理解材料结构和器件性能的关系。其主要工作有:

1. 设计合成一全新的催化剂三[三噻吩基磷]钯, 并且用于 Suzuki 反应合成立构规整的 P3HT。结果表明, 新型的催化剂和传统的催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 相比, 具有很高的活性, 得到了立构规整度高, 分子量大的 P3HT。

2. 设计合成了一系列线形和星形的可溶性噻吩小分子, 采用溶液旋涂的方法应用于有机太阳能电池中。器件结果表明, 开路电压和材料的 HOMO 能级密切相关, 星形分子具有高的开路电压。且星形分子的短路电流密度和填充因子都和线形分子具有可比性。其中, 星形分子得到了最高的效率 1.8%。

3. 设计合成了一系列以噻吩为基元的共轭主链, 改变噻吩侧基的共轭聚合物。在噻吩侧基引入呋唑基团后, 聚合物的吸收得到了明显提高, 但是大的呋唑基团会抑制噻吩聚集。采用引入适量的烷基链噻吩基元能缓解位阻效应。基于烷基链噻吩, 侧基为呋唑的噻吩以及噻吩三元共聚物 **P3** 得到了最高能量转换效率 0.86%。

4. 设计合成了一系列以茱-噻吩-苯并噻二唑-噻吩为主链结构的共轭聚合物, 在不同的基元上引入烷基链来提高溶解性, 同时研究烷基链的位置对器件性能的影响。研究表明, 在苯并噻二唑上引入烷基链, 不会影响主链的共轭作用, 同时极大的提高聚合物的溶解性和分子量。基于这种方法得到的聚合物其效率达到 3.1%。原子力形貌研究和场效应结果也说明了烷基链对相分离, 以及载流子

迁移率具有重要的影响, 进而影响其器件的能量转换效率。

5. 以高能量转换效率 (5.4%) 的材料 **HXS-1** 为基础, 研究形貌对器件参数的影响。研究表明, 在不同的旋涂甩膜溶剂下, 器件形貌有重大的差别。以 1,8-二碘辛烷/邻二氯苯为混合溶剂下旋涂甩膜得到的活性层薄膜, 具有良好的相分离, **HXS-1** 在膜中形成纤维状结构, 其尺寸为 10-20 nm, 这为提高激子传输和分离效率, 以及载流子传输效率提供便利。对器件的光致荧光和电致荧光研究表明基态电荷转移态的存在, 且基态电荷转移态的荧光发射强度越低, 其短路电流密度越高, 能量转换效率也越高。

第二章 高效催化剂三[三噻吩基磷]钯：合成以及在基于噻吩的 Suzuki 反应中的应用

§ 2.1 引言

聚噻吩及其衍生物因为高的载流子迁移率,近年来在有机光电领域已经引起了研究者的广泛兴趣¹⁰⁶⁻¹¹⁰。聚噻吩的立构规整度和分子量对其太阳能电池的能量转换效率有重大的影响^{38,111,112}。文献中,合成立构规整性聚噻吩主要包含以下几种方法: Kumada 偶联反应^{98,113}, Rieke 偶联反应^{96,100}, Stille 偶联反应^{101,102}以及 Suzuki 偶联反应^{103-105,114}。对于 Kumada 偶联反应和 Rieke 偶联反应,因为反应中含有格氏试剂中间体,所以反应对无水和无氧的条件要求很高,而且也不能引入一些功能性基团,比如醛基、羰基等; Stille 反应涉及到有机锡单体,具有很强的毒性,所以也不是理想的选择。Suzuki 反应,相对于上述几类反应而言,有很多优点: 不受很多官能团影响、无毒、且单体稳定易于纯化。然而文献报道中,采用 Suzuki 偶联反应很难得到高分子量的立构规整性聚噻吩。其原因在于,反应的过程中,与噻吩相连的硼酸基团容易脱落,而且噻吩基元容易与钯催化剂的配体交换,从而造成聚合的终止¹⁰³⁻¹⁰⁵。设计合成新的高效的钯催化剂,提高反应的速率,将是解决这些问题的途径。

四[三苯基磷]钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)是应用于 Suzuki 偶联反应的传统催化剂,由四个三苯基磷为配体与钯络合而成。近年来,一系列的富电子和大体积的磷配体被合成出来,并且在 Suzuki 偶联反应中显示出高的反应活性¹¹⁵⁻¹¹⁹。然而,采用这些配体的催化剂应用于合成噻吩类化合物和聚噻吩并没有得到高的收率和分子量¹¹⁸。

鉴于以上的因素,本文设计合成了一种新型的富电子催化剂三[三噻吩基磷]钯($\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$)。将催化剂应用于噻吩类的偶合反应和聚噻吩的合成中,并且与传统的催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 进行对比。结果表明,我们合成的催化剂相比于传统催化剂而言,在噻吩的偶合反应中,得到高的收率;在合成聚噻吩中,得到了高的分子量和立构规整度的聚合物。

§ 2.2 实验部分

§ 2.2.1 实验试剂及测试仪器

实验所用试剂来自国产试剂, 未经进一步纯化处理。3-己基噻吩¹²⁰, 2,5-二溴-3-己基噻吩⁹⁹, 5-溴噻吩-2-醛¹²¹, 2-碘-3-己基噻吩¹⁰⁴, 2-(5-碘-4-己基-2-噻吩基)-硼酸噻吩醇酯(1)¹⁰⁴, 2-(5-溴-4-己基-2-噻吩基)-硼酸噻吩醇酯(2)¹⁰³, 三(2-噻吩基)磷¹²², $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ¹²³ 参照文献制备。四氢呋喃、甲苯、乙醚在金属钠中氮气气氛下回流干燥。二氯甲烷在氢化钠中蒸馏干燥。所有反应均在氮气气氛下进行, TLC 硅胶板点板监测。产物使用硅胶(200-300 目)进行柱层析分离。化合物氢谱、碳谱由 Bruker DM300, AV400 或 AV600 给出, 氘代氯仿及氘代邻二氯苯作为溶剂。分子量结果由凝胶渗透色谱给出(Waters), 检测器为 Waters 410 示差折光仪, 四氢呋喃为流动相, 聚苯乙烯为标样。

§ 2.2.2 催化剂 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ 的合成

催化剂 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ 的合成路线如图 2.1 所示。

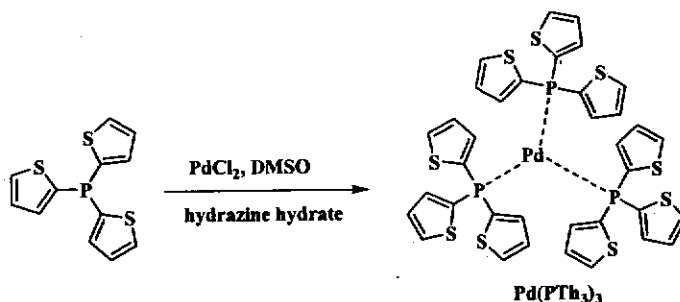


图 2.1 催化剂三[三噻吩基磷]钯 ($\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$) 的合成路线

二氯化钯 (0.05 g, 0.28 mmol) 和三(2-噻吩基)磷 (0.03 g, 1.07 mmol) 加入到 11 mL 的二甲基亚砜 (DMSO) 中, 抽真空充氮气 5 次后, 氮气保护下加热至 90 °C, 此时二氯化钯和三(2-噻吩基)磷的络合物完全溶解。恒温 90 °C 下, 迅速注射水合肼 (0.13 mL, 0.28 mmol 80%), 并且搅拌一分钟。停止加热搅拌, 自然冷却结晶。得到的晶体过滤, 用乙醇和乙醚各洗三次, 得到黄色的针状晶体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.42 (d, 3H), 7.15 (m, 3H), 6.88 (t, 3H). ^{15}P NMR (400 MHz, CDCl_3) δ -22.62 (s). Anal. Calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{P}_3\text{PdS}_9$: C, 45.63; H, 2.87. Found: C, 45.62; H, 2.89.

Crystal data of $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ ($\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{P}_3\text{PdS}_9$): $M_w = 947.43$. $T = 293(2)$ K. Rhombohedra, space group $R\bar{3}$, $a = 20.419(3)$, $b = 20.419(3)$, $c = 16.717(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 6036.1(17)$ Å³, $Z = 6$, $D = 1.564$ mg m⁻³, $\mu = 1.074$ mm⁻¹, $R_1 = 0.1010$, $wR_2 = 0.2029$ (all data), $\text{GOF} = 0.989$.

§ 2.2.3 采用催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 或 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ 进行 Suzuki 偶联反应合成噻吩化合物

5-溴-2-碘噻吩-3-醛

5-溴噻吩-3-醛 (3.0 g, 15.7 mmol) 加入到氯仿(100 mL)和醋酸 (20 mL) 的混合溶液中, 冰水浴冷却到 0°C , 然后分三批将 *N*-碘代丁二酰亚胺 (5 g, 22.2 mmol) 加入到反应体系中。撤去冰浴, 室温下 (25°C) 反应 4 小时后, 加入水萃取, 然后用亚硫酸钠的水溶液除去残余的醋酸和碘。反复萃取三次后, 有机层分离, 无水硫酸钠干燥。将溶剂蒸干后, 粗产品柱层析分离提纯, 二氯甲烷/正己烷(体积比 1/1)混合溶剂为淋洗液, 得到 5-溴-2-碘噻吩-3-醛 (4.80 g, 96.4%), 黄色固体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.54 (s, 1H), 7.27 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 185.54, 142.35, 129.41, 117.90, 87.75. Anal. Calcd. for $\text{C}_5\text{H}_2\text{BrIOS}$: C, 18.95; H, 0.64; S, 10.32. Found: C, 18.91; H, 0.30; S, 10.12.

3,4-二(4-辛氧基苯基)-2,5-二溴噻吩

3, 4-二(4-辛氧基苯基)噻吩 (0.51 g, 1.03 mmol) 加入到 100 mL 的氯仿中, 冰水浴冷却到 0°C , 然后将 *N*-溴代丁二酰亚胺 (0.52 g, 2.9 mmol) 加入到反应体系中。撤去冰浴, 室温下 (25°C) 反应 4 小时后, 加入水萃取, 然后用亚硫酸钠的水溶液除去残余的醋酸和碘。反复萃取三次后, 有机层分离, 无水硫酸钠干燥。将溶剂蒸干后, 粗产品柱层析分离提纯, 二氯甲烷/正己烷(体积比 1/2)混合溶剂为淋洗液, 得到 3,4-二(4-辛氧基苯基)-2,5-二溴噻吩 (0.66 g, >99%), 黄色固体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.96 (d, 4H), 6.76 (d, 4H), 3.90 (t, 4H), 1.75 (m, 4H), 1.4 (m, 20 H), 0.88 (t, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 158.49, 141.93, 131.28, 126.61, 113.88, 108.87, 67.85, 31.77, 29.32, 29.25, 29.19, 26.03, 22.61, 14.04.

Anal. Calcd. for $C_{32}H_{42}Br_2O_2S$: C, 59.08; H, 6.51; S, 4.77. Found: C, 58.78; H, 6.49; S, 4.93.

以 $Pd(PPh_3)_4$ 催化 Suzuki 反应合成 5-(噻吩-2-基)噻吩-2-醛 (表 2.1, entry 1)

5-溴噻吩-2-醛 (0.126 g, 0.659 mmol), 2-噻吩硼酸酯 (0.138 g, 0.659 mmol), 碳酸氢钠 (1.1 g, 13.2 mmol) 溶于四氢呋喃 (20 mL) 和水 (5 mL) 的混合溶剂中, 反复脱气, 加入催化剂前体物 $Pd(PPh_3)_4$ (11.4 mg, 9.9 μ mol) 后, 仔细脱气, 氮气保护下加热回流反应 48 小时。水洗去无机盐, 二氯甲烷萃取, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂后, 粗产品柱层析分离提纯, 二氯甲烷/正己烷 (体积比 1/2) 混合溶剂为淋洗液, 得到 5-(噻吩-2-基)噻吩-2-醛 (84 mg, 66%), 黄色固体。

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.86 (s, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.36 (d, 2H), 7.25 (d, 1H), 7.08 (t, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 182.50, 147.14, 141.70, 137.25, 136.02, 128.33, 127.06, 126.12, 124.21. Anal. Calcd. for $C_9H_6OS_2$: C, 55.64; H, 3.11; S, 32.04. Found: C, 55.40; H, 3.19; S, 33.01.

以 $Pd(PTh_3)_3$ 催化 Suzuki 反应合成 5-(噻吩-2-基)噻吩-2-醛。(表 2.1, entry 1)

5-溴噻吩-2-醛 (0.167 g, 0.871 mmol), 2-噻吩硼酸酯 (0.183 g, 0.871 mmol), 碳酸氢钠 (1.46 g, 17.4 mmol) 溶于四氢呋喃 (20 mL) 和水 (5 mL) 的混合溶剂中, 反复脱气, 加入催化剂前体物 $Pd(PTh_3)_3$ (12.4 mg, 13.1 μ mol) 后, 仔细脱气, 氮气保护下加热回流反应 48 小时。水洗去无机盐, 二氯甲烷萃取, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂后, 粗产品柱层析分离提纯, 二氯甲烷/正己烷 (体积比 1/2) 混合溶剂为淋洗液, 得到 5-(噻吩-2-基)噻吩-2-醛 (0.161 mg, 95%), 黄色固体。

以 $Pd(PPh_3)_4$ 催化 Suzuki 反应合成 2,5-二噻吩基-3-己基噻吩。(表 2.1, entry 2)

2, 5-二溴-3-己基噻吩 (0.157 g, 0.481 mmol), 2-噻吩硼酸酯 (0.202 g, 0.962 mmol), 碳酸氢钠 (0.81 g, 9.62 mmol) 溶于四氢呋喃 (20 mL) 和水 (5 mL) 的混合溶剂中, 反复脱气, 加入催化剂前体物 $Pd(PPh_3)_4$ (10.7 mg, 7.2 μ mol) 后, 仔细脱气, 氮气保护下加热回流反应 48 小时。水洗去无机盐, 二氯甲烷萃取,

收集有机相，无水硫酸钠干燥，蒸去溶剂后，粗产品柱层析分离提纯，正己烷为淋洗液，得到 2,5-二噻吩基-3-己基噻吩 (0.121 mg, 76%)，绿色油状物。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.29 (d, 1H), 7.19 (d, 1H), 7.15 (d, 1H), 7.12 (d, 1H), 7.05 (t, 1H), 7.00 (m, 2 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 140.27, 137.22, 135.88, 135.09, 129.51, 127.81, 127.38, 126.49, 125.82, 125.29, 124.28, 123.53, 31.63, 30.53, 29.31, 29.20, 22.60, 14.07. Anal. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{S}_3$: C, 65.01; H, 6.06; S, 29.01. Found: C, 64.85; H, 6.09; S, 28.93.

以 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ 催化 Suzuki 反应合成 2,5-二噻吩基-3-己基噻吩。(表 2.1, entry 2)

2,5-二溴-3-己基噻吩 (0.169 g, 0.518 mmol), 2-噻吩硼酸酯 (0.218 g, 1.04 mmol), 碳酸氢钠 (0.871 g, 10.4 mmol) 溶于四氢呋喃 (20 mL) 和水 (5 mL) 的混合溶剂中，反复脱气，加入催化剂前体物 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ (7.36 mg, 7.8 μmol) 后，仔细脱气，氮气保护下加热回流反应 48 小时。水洗去无机盐，二氯甲烷萃取，收集有机相，无水硫酸钠干燥，蒸去溶剂后，粗产品柱层析分离提纯，正己烷为淋洗液，得到 2,5-二噻吩基-3-己基噻吩 (0.141 mg, 82%)，绿色油状物。

以 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化 Suzuki 反应合成 3,4-二(4-辛氧基苯基)-2,5-二(2-噻吩基)噻吩。(表 2.1, entry 3)

3,4-二(4-辛氧基苯基)-2,5-二溴噻吩 (0.100 g, 0.154 mmol), 2-噻吩硼酸酯 (64.8 mg, 0.308 mmol), 碳酸氢钠 (1 g, 11.9 mmol) 溶于四氢呋喃 (20 mL) 和水 (5 mL) 的混合溶剂中，反复脱气，加入催化剂前体物 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2.7 mg, 2.3 μmol) 后，仔细脱气，氮气保护下加热回流反应 48 小时。水洗去无机盐，二氯甲烷萃取，收集有机相，无水硫酸钠干燥，蒸去溶剂后，粗产品柱层析分离提纯，二氯甲烷/正己烷(体积比 1/1)混合溶剂为淋洗液，得到 3,4-二(4-辛氧基苯基)-2,5-二(2-噻吩基)噻吩 (92.3 mg, 91%)，黄色固体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.10 (d, 2H), 7.00 (m, 6H), 6.90 (m, 2H), 6.74 (d, 4H), 3.90 (t, 4H), 1.76 (m, 4H), 1.45 (m, 4 H), 1.32 (m, 16 H), 0.89 (t, 6 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 158.45, 139.96, 136.47, 131.77, 130.75, 127.96, 126.76, 125.55, 125.33, 114.10, 67.81, 31.79, 29.38, 29.31, 29.21, 26.06, 22.63, 14.07. Anal. Calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{S}_3$: C, 73.12; H, 7.36; S, 14.48. Found: C, 72.90; H, 7.38; S, 14.64.

以 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ 催化 Suzuki 反应合成 3,4-二(4-辛氧基苯基)-2,5-二(2-噻吩基)噻吩。(表 2.1, entry 3)

3,4-二(4-辛氧基苯基)-2,5-二溴噻吩 (0.140 g, 0.215 mmol), 2-噻吩硼酸酯 (90.4 mg, 0.431 mmol), 碳酸氢钠 (1 g, 11.9 mmol) 溶于四氢呋喃 (20 mL) 和水 (5 mL) 的混合溶剂中, 反复脱气, 加入催化剂前体物 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ (3.1 mg, 3.23 μmol) 后, 仔细脱气, 氮气保护下加热回流反应 48 小时。水洗去无机盐, 二氯甲烷萃取, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂后, 粗产品柱层析分离提纯, 二氯甲烷/正己烷(体积比 1/1)混合溶剂为淋洗液, 得到 3,4-二(4-辛氧基苯基)-2,5-二(2-噻吩基)噻吩 (0.129 g, 92%), 黄色固体。

以 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化 Suzuki 反应合成 2-溴-5-噻吩基-噻吩。(表 2.1, entry 4)

2-溴-5-碘噻吩 (0.207 g, 0.717 mmol), 2-噻吩硼酸酯 (0.151 g, 0.717 mmol), 碳酸氢钠 (1.21 g, 14.3 mmol) 溶于四氢呋喃 (20 mL) 和水 (5 mL) 的混合溶剂中, 反复脱气, 加入催化剂前体物 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (12.4 mg, 10.8 μmol) 后, 仔细脱气, 氮气保护下加热回流反应 48 小时。水洗去无机盐, 二氯甲烷萃取, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂后, 粗产品柱层析分离提纯, 正己烷为淋洗液, 得到 2-溴-5-噻吩基-噻吩 (95 mg, 54%), 黄色固体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.23 (d, 1H), 7.11 (d, 1H), 7.01 (t, 1H), 6.97 (d, 1H), 6.92 (d, 1H). Anal. Calcd. for $\text{C}_8\text{H}_5\text{BrS}_2$: C, 39.19; H, 2.06; S, 25.63. Found: C, 39.21; H, 2.14; S, 26.16.

以 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ 催化 Suzuki 反应合成 2-溴-5-噻吩基-噻吩。(表 2.1, entry 4)

2-溴-5-碘噻吩 (0.21 g, 0.727 mmol), 2-噻吩硼酸酯 (0.153 g, 0.727 mmol), 碳酸氢钠 (1.22 g, 14.5 mmol) 溶于四氢呋喃 (20 mL) 和水 (5 mL) 的混合溶剂中, 反复脱气, 加入催化剂前体物 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ (10.3 mg, 10.9 μmol) 后, 仔细脱气, 氮气保护下加热回流反应 48 小时。水洗去无机盐, 二氯甲烷萃取, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂后, 粗产品柱层析分离提纯, 正己烷为淋洗液, 得到 2-溴-5-噻吩基-噻吩 (0.139 g, 78%), 黄色固体。

以 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化 Suzuki 反应合成 5-溴-2-噻吩基-噻吩-3-醛。(表 2.1, entry 5)

5-溴-2-碘噻吩-3-醛 (0.194 g, 0.610 mmol), 2-噻吩硼酸酯 (0.128 g, 0.61

mmol), 碳酸氢钠 (1.03 g, 12.2 mmol) 溶于四氢呋喃 (20 mL) 和水 (5 mL) 的混合溶剂中, 反复脱气, 加入催化剂前体物 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$ (10.6 mg, 9.15 μmol) 后, 仔细脱气, 氮气保护下加热回流反应 48 小时。水洗去无机盐, 二氯甲烷萃取, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂后, 粗产品柱层析分离提纯, 二氯甲烷/正己烷 (体积比 5/2) 混合溶剂为淋洗液, 得到 5-溴-2-噻吩基-噻吩-3-醛 (0.128 g, 77%), 黄色固体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.96 (s, 1 H), 7.48 (m, 2 H), 7.25 (m, 1 H), 7.14 (t, 1 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 183.79, 148.50, 137.63, 130.99, 129.57, 129.36, 129.09, 128.29, 112.77. Anal. Calcd. for $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrOS}_2$: C, 39.57; H, 1.84; S, 23.13. Found: C, 39.54; H, 1.87; S, 23.48.

以 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ 催化 Suzuki 反应合成 5-溴-2-噻吩基-噻吩-3-醛。(表 2.1, entry 5)

5-溴-2-碘噻吩-3-醛 (0.196 g, 0.617 mmol), 2-噻吩硼酸酯 (0.130 g, 0.617 mmol), 碳酸氢钠 (1.04 g, 12.3 mmol) 溶于四氢呋喃 (20 mL) 和水 (5 mL) 的混合溶剂中, 反复脱气, 加入催化剂前体物 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ (8.8 mg, 9.26 μmol) 后, 仔细脱气, 氮气保护下加热回流反应 48 小时。水洗去无机盐, 二氯甲烷萃取, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂后, 粗产品柱层析分离提纯, 二氯甲烷/正己烷 (体积比 5/2) 混合溶剂为淋洗液, 得到 5-溴-2-噻吩基-噻吩-3-醛 (0.163 g, 96%), 黄色固体。

§ 2.2.4 以催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 或 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ Suzuki 合成聚(3-己基噻吩) (P3HT)

本实验中合成 P3HT 的通用方法

合成路线见图 2.3 所示。单体 1 或者 2, 碳酸氢钠溶于四氢呋喃或者四氢呋喃/甲苯的混合溶剂中, 反复脱气, 加入催化剂前体物 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 或 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ 后, 仔细脱气, 氮气保护下加热回流反应 72 小时。水洗去无机盐, 三氯甲烷萃取, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 蒸去大部分溶剂后, 往甲醇中沉降。粗产品转移到索式提取器中, 分别用甲醇, 正己烷提取小分子和寡聚物, 最后用四氢呋喃索式提取, 所得的聚合物溶解于四氢呋喃溶液中, 旋干大部分溶剂, 然后剩余溶液往甲醇中沉降, 过滤, 真空烘箱中烘干, 得到深黑色的聚(3-己基噻吩)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.98 (s, 1H), 2.80 (b, 2H), 1.70 (b, 2H), 1.45-1.2 (b, 6H), 0.90 (b, 3H).

Entry 1: **1** (0.15 g, 0.36 mmol), THF (12 mL), H_2O (3.5 mL), NaHCO_3 (0.59 g, 7 mmol) and $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ (4.3 mg, 4.5×10^{-3} mmol) were used. 42 mg (a yield of 72%) of P3HT (THF fraction) was obtained.

Entry 2: **1** (0.16 g, 0.38 mmol), THF (8 mL), Toluene (2 mL), H_2O (3.5 mL), NaHCO_3 (0.65 g, 7.7 mmol) and $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ (4.8 mg, 5.1×10^{-3} mmol) were used. 44 mg (a yield of 68%) of P3HT (THF fraction) was obtained.

Entry 3: **1** (0.21 g, 0.50 mmol), THF (7 mL), Toluene (7 mL), H_2O (4 mL), NaHCO_3 (0.84 g, 10 mmol) and $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ (6.1 mg, 6.4×10^{-3} mmol) were used. 52 mg (a yield of 62%) of P3HT (THF fraction) was obtained.

Entry 4: **2** (0.19 g, 0.51 mmol), THF (18 mL), H_2O (4.5 mL), NaHCO_3 (0.84 g, 10 mmol) and $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ (5.8 mg, 6.1×10^{-3} mmol) was used. 17 mg (a yield of 20%) of P3HT (THF fraction) was obtained.

Entry 5: **2** (0.15 g, 0.40 mmol), THF (8 mL), Toluene (2 mL), H_2O (3.5 mL), NaHCO_3 (0.67 g, 8.0 mmol) and $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ (4.6 mg, 4.9×10^{-3} mmol) was used. 18 mg (a yield of 30%) of P3HT (THF fraction) was obtained.

Entry 6: **2** (0.14 g, 0.38 mmol), THF (7 mL), Toluene (7 mL), H_2O (3 mL), NaHCO_3 (0.65 g, 7.7 mmol) and $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ (4.5 mg, 4.7×10^{-3} mmol) was used. 18 mg (a yield of 27%) of P3HT (THF fraction) was obtained.

Entry 7: **1** (0.18 g, 0.43 mmol), THF (18 mL), H_2O (4 mL), NaHCO_3 (0.72 g, 8.57 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5.0 mg, 4.3×10^{-3} mmol) was used. 15 mg (a yield of 22%) of P3HT (THF fraction) was obtained.

Entry 8: **2** (0.18 g, 0.48 mmol), THF (18 mL), H_2O (4 mL), NaHCO_3 (0.81 g, 9.6 mmol), and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5.6 mg, 4.8×10^{-3} mmol) were used.: 9 mg (a yield of 11%) of P3HT (THF fraction) was obtained.

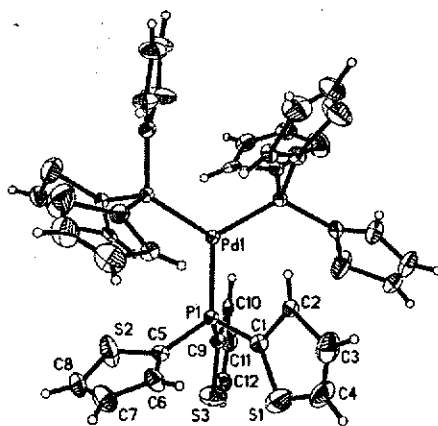
§ 2.3 结果与讨论

§ 2.3.1 催化剂的设计思路，合成方法以及表征

Suzuki-Miyaura 偶合反应包含三个步骤：氧化加成，配体交换，和还原消除。其中，氧化加成是决定反应速率的步骤¹²⁴。钯金属催化络合物被常用于 Suzuki 偶合反应中，其饱和配位数是四，比如最常用的催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 。一般而言，当和钯配位的数目小于四时，催化剂在氧化加成时往往具有更高的活性；另外一方面，配体的给电子能力也是改变反应活性的一个重要的因素。富电子的配体，有利于稳定氧化加成反应后的二价钯阳离子，从而能提高反应的活性^{125,126}。因此，采用给电子基元作为配体的钯催化剂，并且降低配位数，将会提高反应活性，抑制副反应，从而提高分子量。

文献中，Katritzky 等人阐述了呋喃和噻吩官能团，相比于未取代的苯环，都有着更强的给电子能力¹²⁷。以三苯基磷和三呋喃磷为配体的钯催化剂也得到了广泛的应用¹²⁸。三呋喃磷为配体的钯催化剂在 Stille, Negishi, Heck 和 Suzuki 反应中被证明有很高的活性^{128,129}。文献检索的结果表明，到目前为止， $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ 是第一个报道以噻吩为配体的钯催化剂。因为其三配位和噻吩的给电子特性，对 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ 的研究以及应用于 Suzuki 反应中，将具有重要的意义。

$\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ 的合成类似于 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 的合成过程，见图 2.1。以三噻吩基磷，和二氯化钯为前体，在极性溶剂如二甲基亚砜中加热溶解后，加入还原剂水合肼，即形成目标产物 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ 。反应结束后，自然冷却，将会形成 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ 的晶体。进行单晶 X 射线衍射测试，表明每一个零价钯的周围，含有三个三噻吩基磷配体，其单晶图见图 2.2。其中，Pd-P 的键长为 2.2849 Å，比 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 的 Pd-P 键长（2.427 或者 2.458 Å）短¹³⁰。催化剂的三配位结构，进一步的被元素分析的结果所证明（参见实验部分）。

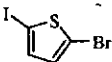
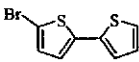
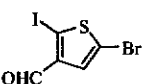
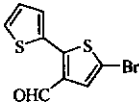
图 2.2 Pd(PTh₃)₃ 的单晶结构解析图

§ 2.3.2 Pd(PTh₃)₃ 在 Suzuki 反应合成噻吩化合物中反应活性的研究

Pd(PTh₃)₃ 被首先应用于 Suzuki 偶合反应合成噻吩化合物中, 结果列于表 2.1。作为对比, Pd(PPh₃)₄ 为催化剂的相同反应也列于表 2.1 中。结果表明, 在相同的条件下, Pd(PTh₃)₃ 为催化剂比传统的 Pd(PPh₃)₄ 为催化剂, 得到了更好的反应收率。值得注意的是, 表 2.1 中的 entry1 和 entry5, 单体单元中含有醛基, Pd(PTh₃)₃ 为催化剂的反应收率要远高于 Pd(PPh₃)₄ 为催化剂的反应, 显示了 Pd(PTh₃)₃ 催化剂的优越性。

表 2.1 Suzuki-Miyaura coupling of thienyl halide and thiophene-2-boronic ester with Pd(PPh₃)₄ or Pd(PTh₃)₃ as the catalyst precursor.

entry	thienyl halide	product	yield (%)	
			Pd(PPh ₃) ₄	Pd(PTh ₃) ₃
1			66	95
2			76	82
3			91	92

4			54	78
5			77	96

§ 2.3.3 Pd(PTh₃)₃ 在 Suzuki 聚合反应合成聚(3-己基噻吩)中的反应研究

Pd(PTh₃)₃ 在 Suzuki 偶合反应合成噻吩类小分子的优势, 促使我们进一步将它应用于噻吩聚合物的反应研究中。反应中, 采用两种 AB 型的单体, 分别是 3-己基-5-碘噻吩-2-硼酸酯 (1) 和 3-己基-5-溴噻吩-2-硼酸酯 (2), 见图 2.3。一般而言, 含碘的单体要比含溴的单体在 Suzuki 聚合中具有更高的反应活性。反应采用双相体系碳酸氢钠水溶液/四氢呋喃或者碳酸氢钠水溶液/四氢呋喃/甲苯, 催化剂的量为单体量的 1.2 mol%。聚合物的纯化方法见实验部分, 其结果总结于表 2.2 中。聚噻吩的分子量由凝胶渗透色谱 (GPC) (以聚苯乙烯为标准) 测定。立构规整性可以通过氢谱来计算, 表明聚噻吩具有至少 97% 以上的规整度, 见图 2.4。分析表 2.2 的数据, 得出如下的结论: (1) 相比于 Pd(PPh₃)₄, Pd(PTh₃)₃ 在合成立构规整聚噻吩中, 分子量和收率都得到了很大的提高; (2) 采用含碘的单体和 Pd(PTh₃)₃ 为催化剂, 得到了高的收率 72%, 和高的分子量 (重均分子量为 26,000) 的聚噻吩。对比于文献中已有报道的用 3-烷基-5-溴噻吩-2-硼酸酯为单体, 采用 *t*-Bu₃P 或者 Buchwald 类型配体¹⁰³ 的催化剂得到的聚噻吩的结果, 我们的催化剂 Pd(PTh₃)₃ 得到的聚噻吩的分子量和收率类似。文献中, 无配体的 Pd(OAc)₂ 合成的聚噻吩尽管有高的分子量, 但是立构规整性较低 (92%), 收率也较小¹⁰⁵。

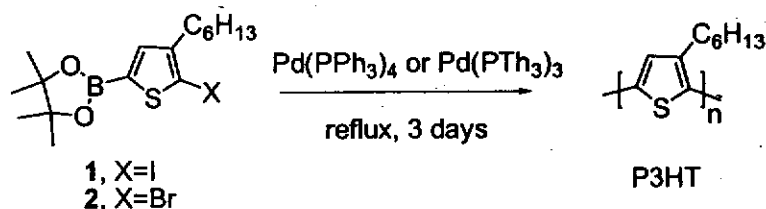


图 2.3 采用催化剂 Pd(PPh₃)₄ 或 Pd(PTh₃)₃ 进行 Suzuki 偶合方法合成立构规整性聚噻吩

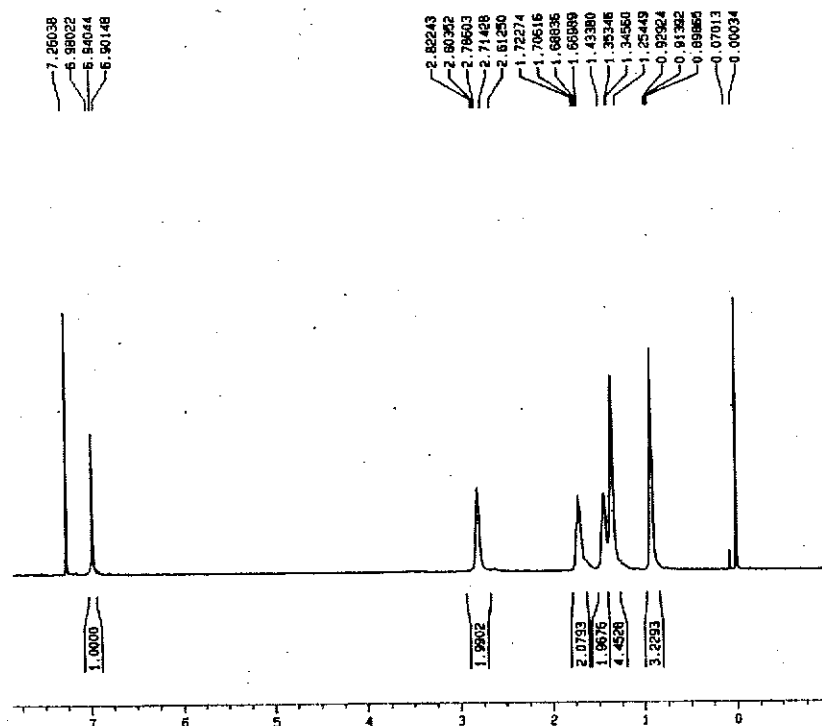
图 2.4 P3HT 的 ^1H -NMR 谱图

表 2.2. 不同反应条件下得到聚噻吩的收率, 分子量汇总。

Entry	monomer	catalyst	yield (%)	M_w^d	M_w/M_n^d
1 ^a	1	$\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$	72	26,000	2.29
2 ^b	1	$\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$	68	15,500	1.57
3 ^c	1	$\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$	62	14,800	1.47
4 ^a	2	$\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$	20	7,800	1.21
5 ^b	2	$\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$	30	11,300	1.33
6 ^c	2	$\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$	27	11,400	1.32
7 ^a	1	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	22	13,900	1.61
8 ^a	2	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	11	4,800	1.17

^a THF/ H_2O ; ^b THF/toluene/ H_2O = 4/1/1; ^c THF/toluene/ H_2O = 4/4/1; ^d Determined by GPC with polystyrene standards (Eluent: THF).

§ 2.4 小结

本章设计并合成了一种全新的钯催化剂 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$, 单晶 X 射线衍射和元素分析结果证明催化剂的三配位结构。将催化剂应用于 Suzuki 偶合反应合成噻吩

类小分子和聚噻吩中，并且和传统的催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 进行对比，研究表明 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ 在这一类反应中具有相对高的反应活性，得到了高分子量和高立构规整性的 P3HT。这一部分工作也有利于充分理解合成聚噻吩类共轭聚合物，为设计新型的共轭聚合物应用于有机太阳能电池中提供了便利。

第三章 可溶性星形共轭小分子：合成以及在有机太阳能电池中的应用

§ 3.1 引言

有机太阳能电池从分子结构类型来分，目前主要分为两大部分：聚合物太阳能电池和小分子太阳能电池。相对于共轭聚合物而言，小分子的结构明确，能得到高纯度的产品，可修饰的官能团多，而且还可以作为模型分子来研究有机太阳能电池中的一些基础问题⁷⁶⁻⁷⁸。对于小分子太阳能电池的器件制作，目前主要采用小分子蒸镀的方法来形成光敏活性层，这种方法的缺陷在于其成本高，并且不易形成异质结结构。所以，设计合成可溶性的小分子，采用溶液旋涂的方法制作器件，具有重大的意义。

星形共轭分子由于其较大的分子量，所以兼具聚合物和小分子的优点^{131,132}。同时，由于其树枝状的结构，分子容易在溶液中展开，所以星形分子往往还具有良好的溶解性能。另外一方面，需要考虑引入合适的官能团来提高分子对可见光乃至近红外光的吸收。在聚合物有机太阳能电池中，以苯并噻二唑为受体的给受体结构的共轭聚合物因为分子内的电荷转移作用，聚合物的带隙往往低于 1.9 eV，从而对于可见光和近红外光有较好的吸收，电池的能量转换效率达到 5-7%。所以将苯并噻二唑基元引入小分子结构内，是提高分子吸收范围的方法。

基于以上两点，我们设计合成了一系列以苯并噻二唑为核的给受体共轭线形和星形分子，并且对这两种分子的光学性能，电学性能，以及光伏性能进行了系统的研究。研究表明，星形分子在具有良好的溶解性的同时，在光伏性能方面也优于线形共轭分子。基于星形共轭分子的太阳能电池器件，得到了最高为 1.8% 的能量转换效率。

§ 3.2 实验部分

§ 3.2.1 实验试剂及测试仪器

实验所用试剂来自国产试剂，未经进一步纯化处理。四氢呋喃、甲苯、乙醚

在金属钠中氮气气氛下回流干燥。二氯甲烷在氢化钙中蒸馏干燥。三氯甲烷蒸馏后使用。4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑¹³³, 4,5,6,7-四溴-2,1,3-苯并噻二唑¹³⁴, 2-溴-3-己基噻吩⁹⁶, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ¹²³, and $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$ ¹³⁵ 参照文献方法制备。所有反应均在氮气气氛下进行, TLC 硅胶板点板监测。产物使用硅胶(200-300 目)进行柱层析分离。

化合物氢谱、碳谱由 Bruker DM300, AV400 或 AV600 给出, 氘代氯仿及氘代邻二氯苯作为溶剂。紫外可见吸收光谱结果由 SHIMADZU UV-visible Spectrometer model UV-1601PC 给出, 荧光光谱由 Hitachi F-4500 光谱仪给出。元素分析结果由 Flash EA 1112 分析仪或 Carlo Erba 1106 分析仪给出。热失重结果及示差扫描量热结果分别由 Pyris 1 TGA 和 TA2910 给出, 实验过程中氮气保护, 加热速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。原子力测量(AFM)结果由 Digital Instrument Multimode Nanoscope A 以轻敲模式给出。实验中分子的最高占有轨道(HOMO)由紫外光电光谱(UPS)给出。实验方法为, 含分子的溶液旋涂到带有 ITO 的玻璃上, UPS 测量(结合能的误差范围在 100 meV) 在超高真空下, 采用单色 HeI 光源。

§ 3.2.2 有机太阳能电池的器件制作和性质表征

本实验中采用的有机太阳能电池的结构是 ITO/PEDOT:PSS/光敏活性层/LiF/Al。锡铟金属氧化物(ITO)的方块电阻为 $20\text{ }\Omega/\square$, PEDOT:PSS 的型号是 Baytron AI 4083, 从 H.C. Starck 购买。ITO 玻璃用 TL1 的方法清洗(TL1 的方法是: 二次水: 双氧水: 氨水的体积比为 5: 1: 1, ITO 玻璃放置于其中, 加热到 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 10 分钟), 用氮气吹干后, PEDOT:PSS 的水溶液旋涂到 ITO 上, 转速为 3000 rpm/s , 厚度大约为 40 nm , 旋涂后, 将玻璃片置于热台上 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 10 min, 然后转移到手套箱中。给体共轭小分子和受体 PC_{71}BM 一起加入到邻二氯苯中, 配比和浓度可调。将活性层溶液旋涂到 ITO/PEDOT:PSS 上。之后, 将玻璃片转移到真空腔室, 抽真空到真空度 10^{-6} Torr , 然后蒸镀 0.6 nm 的 LiF, 以及 80 nm 的铝。每个 ITO 玻璃片上有四个器件, 每个器件的面积在 $0.04\sim0.06\text{ cm}^2$ 。电流-电压特性曲线使用 Keithley 2400 仪器测量, 采用光强为 100 mW cm^{-2} 的 AM1.5 光源 (Model SS-50 A, photo Emission Tech., Inc.)。

§ 3.2.3 共轭小分子前体的合成

N,N-二苯基-4-(噻吩-2-基)苯胺 (1)

噻吩-2-硼酸酯 (4.00 g, 19.05 mmol), 4-溴-三苯胺 (5.61g, 17.28 mmol) 和碳酸氢钠 (15.1 g, 0.18 mol) 加入到四氢呋喃 (50 mL) 和水 (10 mL) 的混合溶剂中, 脱气后加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 再脱气。氮气保护下加热回流反应 48 小时。水洗去无机盐, 二氯甲烷萃取, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂后, 粗产品柱层析分离提纯, 二氯甲烷/正己烷 (体积比 1/6) 混合溶剂为淋洗液, 得到 N,N-二苯基-4-(噻吩-2-基)苯胺 (2.88 g, 51%), 黄色固体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.46 (m, 2H), 7.24 (m, 6H), 7.10 (m, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 147.59, 147.28, 144.34, 129.41, 128.64, 128.08, 126.83, 124.53, 124.10, 123.88, 123.13, 122.33. Anal. Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NS}$: C, 80.70; H, 5.23; N, 4.28. Found: C, 80.85; H, 5.23; N, 4.34.

N,N-二苯基-4-(5-(噻吩-2-基)噻吩-2-基)苯胺 (2)

2-(5-溴噻吩-2-基)噻吩 (5.04 g, 22.03 mmol), 三苯胺-4-硼酸酯 (8.18 g, 22.03 mmol), 碳酸氢钠 (18.5 g, 0.22 mol) 加入到四氢呋喃 (50 mL) 和水 (10 mL) 的混合溶剂中, 脱气, 加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 后反复脱气, 氮气保护下加热回流反应 48 小时。水洗去无机盐, 二氯甲烷萃取, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂后, 粗产品柱层析分离提纯, 二氯甲烷/正己烷 (体积比 1/4) 混合溶剂为淋洗液, 得到 N,N-二苯基-4-(5-(噻吩-2-基)噻吩-2-基)苯胺 (6.36 g, 71%), 黄色固体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.51 (s, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.31 (t, 4H), 7.22 (m, 2H), 7.17 (m, 6H), 7.12-7.03 (m, 5H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 147.47, 147.37, 143.07, 137.62, 135.85, 129.38, 128.10, 127.88, 126.43, 124.66, 124.59, 124.19, 123.65, 123.44, 123.20, 122.85.

4-(3-己基噻吩-2-基)-N,N-二苯基苯胺 (3)

2-溴-3-己基噻吩 (4 g, 16.2 mmol), 三苯胺-4-硼酸酯 (7.2 g, 19.4 mmol), 碳酸氢钠 (13.4 g, 0.16 mol) 加入到四氢呋喃 (50 mL) 和水 (10 mL) 的混合溶剂中, 脱气, 加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 后反复脱气, 氮气保护下加热回流反应 48 小时。水洗去无机盐, 二氯甲烷萃取, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂后, 粗产品柱层析分离提纯, 二氯甲烷/正己烷 (体积比 1/4) 混合溶剂为淋洗液, 得到

4-(3-己基噻吩-2-基)-N,N-二苯基苯胺 (5.51 g, 83%), 黄色固体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.33 (m, 6H), 7.20 (m, 5H), 7.18 (m, 2H), 7.10 (m, 2H), 7.00 (d, 1H), 2.72 (t, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.34 (m, 6H), 0.94 (t, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 147.52, 146.89, 138.10, 137.60, 129.93, 129.41, 129.21, 128.58, 124.49, 123.10, 122.96, 31.56, 30.91, 29.07, 28.62, 22.51, 14.01. Anal. Calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NS}$: C, 81.71; H, 7.10; N, 3.40. Found: C, 81.46; H, 7.37; N, 3.52.

4-(3-己基-5-硼酸酯-噻吩-2-基)-N,N-二苯基苯胺 (5)

化合物 3 (1 g, 2.43 mmol) 加入到四氢呋喃 (50 mL), 冷却到 -78°C 后, 氮气气氛下加入丁基锂 (1.17 mL, 2.5 mol/L 的正己烷溶液)。 -78°C 下反应 1 小时后加入迅速加入硼酸异丙酯 (1.12 mL, 4.86 mmol)。反应体系自然回温到室温后, 反应 12 小时。加入稀盐酸, 乙醚萃取, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂后, 粗产品柱层析分离提纯, 二氯甲烷除去前点后, 二氯甲烷/四氢呋喃 (体积比 10/1) 混合溶剂为淋洗液, 得到目标产物前体硼酸。得到的二氯甲烷/四氢呋喃混合溶液, 加入片呐醇 (1.6 g, 14 mmol) 后, 50°C 加热 1 小时, 旋干溶剂, 产品用正己烷/乙酸乙酯 (20: 1) 柱层析分离得到目标产物 4-(3-己基-5-硼酸酯-噻吩-2-基)-N,N-二苯基苯胺 (0.91g, 70%), 黄色固体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.55 (m, 1H), 7.33 (m, 6H), 7.17 (m, 4H), 7.08 (m, 4H), 2.69 (m, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.38 (s, 12H), 1.30 (m, 6H), 0.90 (t, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 147.42, 147.15, 145.16, 139.80, 139.64, 129.73, 129.21, 128.35, 124.63, 123.07, 122.75, 83.85, 31.51, 30.86, 29.08, 28.58, 24.67, 22.45, 13.98. Anal. Calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{BNO}_2\text{S}$: C, 75.97; H, 7.50; N, 2.61. Found: C, 75.40; H, 7.43; N, 2.67.

4-(3-己基 5-(3-己基噻吩-2-基)噻吩-2-基)-N,N-二苯基苯胺 (4)

2-溴-3-己基噻吩 (1.17 g, 4.74 mmol), 5 (3.05 g, 5.69 mmol), 碳酸氢钠 (4 g, 47.6 mmol) 加入到四氢呋喃 (20 mL) 和水 (3 mL) 的混合溶剂中, 脱气, 加入 $\text{Pd}(\text{PTh}_3)_3$, 反复脱气, 氮气保护下加热回流反应 48 小时。水洗去无机盐, 二氯甲烷萃取, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂后, 粗产品柱层析分离提纯, 二氯甲烷/正己烷 (体积比 1/3) 混合溶剂为淋洗液, 得到 4-(3-己基 5-(3-己基噻吩-2-基)噻吩-2-基)-N,N-二苯基苯胺 (2.51 g, 92%), 黄色油状液体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.35 (m, 3H), 7.29 (m, 3H), 7.15 (m, 7H), 7.07 (t,

2H), 7.02 (s, 1H), 6.95 (d, 1H), 2.84 (t, 2H), 2.71 (t, 2H), 1.68 (m, 4H), 1.35 (m, 12H), 0.92 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 147.46, 146.94, 139.10, 138.35, 137.52, 133.58, 130.88, 129.88, 129.73, 129.20, 128.27, 128.12, 124.52, 123.13, 123.01, 123.00, 31.58, 31.55, 30.80, 30.59, 29.16, 29.13, 29.06, 28.70, 22.52, 22.49, 13.98. Anal. Calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{NS}_2$: C, 78.98; H, 7.50; N, 2.42. Found: C, 78.26; H, 7.61; N, 2.49.

合成前体含锡化合物 (1-Sn, 2-Sn, 3-Sn, 4-Sn) 的通用方法

化合物 1, 2, 3 或 4 (1 mmol) 加入到四氢呋喃 (50 mL) 中, 冷却到 -78°C 后, 氮气气氛下加入丁基锂 (1.2 mmol, 2.5 mol/L 的正己烷溶液)。 -78°C 下反应 1 小时后迅速加入三丁基氯化锡 (1.2 mmol)。反应体系自然回温到室温后, 反应 12 小时。乙醚萃取, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂后, 粗产品柱层析分离, 以正己烷/三乙胺 (20: 1) 为淋洗剂, 得到产品 (1-Sn, 2-Sn, 3-Sn, 4-Sn) 为黄色液体, 产品直接用于下一步的反应。

§ 3.2.4 共轭线形或星形分子的合成

合成线形 (1, 2, 3, 4-D) 或星形 (1, 2, 3, 4-Q) 分子的通用方法

4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑或 4,5,6,7-四溴-2,1,3-苯并噻二唑和含锡化合物 (1-Sn, 2-Sn, 3-Sn 或 4-Sn) 加入到甲苯 (20 mL) 中, 脱气后加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 仔细脱气, 氮气保护下加热回流反应 24 小时。反应体系直接往大量的甲醇中沉降, 过滤分离固体。粗产品转移到索式提取中, 以甲醇为溶剂, 除去残余的锡化合物以及未反应的原料。然后, 用柱层析分离, 以正己烷/二氯甲烷为淋洗剂, 得到纯产品。产品可继续溶解到小量的甲苯中, 往大量的甲醇中沉降, 过滤, 固体真空烘箱烘干, 以备有机太阳能电池器件制作用。

1-D. 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑 (0.25 g, 0.85 mmol), 1-Sn (1.8 g, 2.92 mmol), 甲苯 (20 mL), 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (9.8 mg, 8.4 μmol), 按照上述方法进行投料和分离提纯, 得到 1-D (0.44 g, 66%), 黑色固体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.09 (s, 2H), 7.83 (s, 2H), 7.55 (m, 4H), 7.27 (m, 10H), 7.14 (m, 16H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 147.52, 129.46, 128.79, 126.72, 124.83, 124.75, 123.58, 123.33. Anal. Calcd. for $\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{S}_3$: C, 76.30; H, 4.35; N,

7.12. Found: C, 75.62; H, 4.32; N, 7.02. MALDI-TOF, m/z : Calcd, 786.2; Found, 786.5 (M^+).

2-D. 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑 (0.2 g, 0.68 mmol), **2-Sn** (1.8 g, 2.57 mmol), 甲苯 (20 mL), 和 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (15.7 mg, 13.6 μmol), 按照上述方法进行投料和分离提纯, 得到 **2-D** (0.39 g, 60%), 黑色固体。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.04 (s, 2H), 7.84 (s, 2H), 7.47 (m, 4H), 7.28 (m, 8H), 7.14 (m, 12H), 7.06 (m, 8H). Anal. Calcd. for $\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{S}_3$: C, 73.23; H, 4.03; N, 5.89. Found: C, 73.60; H, 4.03; N, 5.91. MALDI-TOF, m/z : Calcd, 950.2; Found, 950.5 (M^+).

3-D. 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑 (0.14 g, 0.48 mmol), **3-Sn** (1 g, 1.43 mmol), 甲苯 (20 mL), 和 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (5.5 mg, 4.8 μmol), 按照上述方法进行投料和分离提纯, 得到 **3-D** (0.26 g, 56%), 黑色固体。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.02 (s, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.39 (m, 4H), 7.30 (m, 8H), 7.17 (m, 8H), 7.12 (m, 4H), 7.05 (m, 4H), 2.78 (m, 4H), 1.73 (m, 4H), 1.33 (m, 12H), 0.90 (m, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 152.49, 147.38, 147.36, 147.31, 147.22, 147.11, 139.24, 130.17, 129.74, 129.19, 128.08, 125.45, 124.97, 124.60, 123.07, 122.93, 31.54, 30.89, 29.12, 28.87, 22.50, 13.99. MALDI-TOF, m/z : Calcd, 955.4; Found, 954.4 (M^+).

4-D. 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑 (0.17 g, 0.58 mmol), **4-Sn** (1.2 g, 1.38 mmol), 甲苯 (20 mL), 和 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (6.6 mg, 5.8 μmol), 按照上述方法进行投料和分离提纯, 得到 **4-D** (0.44 g, 59%), 黑色固体。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.96 (s, 2H), 7.73 (s, 2H), 7.32 (m, 12H), 7.10 (broad, 18H), 2.89 (m, 4H), 2.73 (m, 4H), 1.75 (m, 8H), 1.38 (m, 24H), 0.94 (m, 12H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 152.59, 152.56, 147.68, 147.24, 140.11, 140.07, 133.74, 133.70, 130.87, 130.83, 130.03, 129.97, 129.88, 129.48, 128.24, 125.15, 125.08, 124.92, 123.31, 123.24, 123.70, 31.92, 31.88, 31.13, 30.74, 29.86, 29.59, 29.54, 29.43, 29.41, 29.05, 29.03, 22.87, 22.83, 22.79, 14.32, 14.31, 14.30. Anal. Calcd. for $\text{C}_{82}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{S}_5$: C, 76.47; H, 6.73; N, 4.35. Found: C, 76.21; H, 6.69; N, 4.26. MALDI-TOF, m/z : Calcd, 1286.6; Found, 1286.6 (M^+).

1-Q. 4,5,6,7-四溴-2,1,3-苯并噻二唑 (0.1 g, 0.22 mmol), **1-Sn** (0.81 g, 1.32 mmol), 甲苯 (20 mL), 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 mg, 8.8 μmol), 按照上述方法进行投料和分离提纯, 得到 **1-Q** (0.27 g, 85%), 黑色固体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.47 (m, 6H), 7.41 (m, 4H), 7.28 (m, 14H), 7.17 (m, 18H), 7.05 (m, 18H), 6.83 (m, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 153.84, 147.36, 147.27, 147.12, 146.61, 146.12, 138.07, 138.04, 135.83, 135.31, 131.95, 131.90, 131.40, 129.24, 128.19, 127.30, 126.61, 126.43, 124.46, 124.36, 123.58, 123.46, 123.04, 123.00, 121.91, 121.84. Anal. Calcd. for $\text{C}_{94}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{S}_5$: C, 78.52; H, 4.49; N, 5.84. Found: C, 77.85; H, 4.54; N, 5.79. MALDI-TOF, m/z : Calcd, 1436.4; Found, 1437.5 (M^+).

2-Q. 4,5,6,7-四溴-2,1,3-苯并噻二唑 (0.1 g, 0.22 mmol), **2-Sn** (0.92 g, 1.32 mmol), 甲苯 (20 mL), 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 mg, 8.8 μmol), 按照上述方法进行投料和分离提纯, 得到 **2-Q** (0.31 g, 80%), 黑色固体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.47 (m, 10H), 7.35 (m, 18H), 7.21 (m, 14H), 7.11 (m, 28H), 6.82 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 153.97, 147.70, 147.60, 147.57, 143.68, 143.47, 140.63, 140.30, 135.79, 135.73, 129.63, 128.30, 126.69, 125.27, 125.16, 124.85, 123.87, 123.80, 123.45, 123.34, 123.23, 123.13. MALDI-TOF, m/z : Calcd, 1764.3; Found, 1765.7 (M^+).

3-Q. 4,5,6,7-四溴-2,1,3-苯并噻二唑 (60 mg, 0.13 mmol), **3-Sn** (0.55 g, 0.78 mmol), 甲苯 (20 mL), 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (6.1 mg, 5.2 μmol), 按照上述方法进行投料和分离提纯, 得到 **3-Q** (0.22 g, 93%), 红色固体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.38-7.06 (m, 58H), 6.75 (s, 2H), 2.72 (t, 4H), 2.62 (t, 4H), 1.63 (m, 4H), 1.53 (m, 4H), 1.40-1.20 (m, 24H), 0.90 (m, 12H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 153.81, 147.50, 146.90, 146.82, 140.45, 139.67, 137.71, 137.56, 135.74, 134.87, 133.40, 129.79, 129.20, 128.50, 128.45, 126.90, 124.49, 124.42, 123.14, 123.08, 122.96, 122.94, 31.57, 31.25, 30.87, 29.07, 29.03, 28.98, 28.74, 28.56, 22.53, 22.48, 14.06. Anal. Calcd. for $\text{C}_{118}\text{H}_{112}\text{N}_6\text{S}_5$: C, 79.87; H, 6.36; N, 4.74. Found: C, 79.46; H, 6.50; N, 4.72. MALDI-TOF, m/z : Calcd, 1772.8; Found, 1773.8 (M^+).

4-Q. 4,5,6,7-四溴-2,1,3-苯并噻二唑 (0.1 mg, 0.22 mmol), **4-Sn** (1.1 g, 1.32 mmol), 甲苯 (20 mL), 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 mg, 8.8 μmol), 按照上述方法进行投料和分离提纯, 得到 **4-Q** (0.39 g, 73%), 黑色固体。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.39-7.30 (m, 24H), 7.21-7.07 (m, 36H), 6.97 (s, 2H), 6.73 (s, 2H), 2.73 (t, 4H), 2.70 (m, 12H), 1.68 (m, 16H), 1.32 (m, 48H), 0.93 (m, 24H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 153.90, 147.73, 147.19, 147.15, 139.12, 138.72, 138.69, 138.62, 137.80, 134.30, 133.66, 133.34, 129.97, 129.95, 129.47, 128.48, 128.46, 124.78, 124.76, 123.32, 123.27, 123.25, 31.86, 31.82, 31.78, 31.14, 31.08, 30.74, 29.60, 29.44, 29.39, 29.35, 28.99, 22.82, 22.78, 14.32, 14.29, 14.27. Anal. Calcd. for $\text{C}_{158}\text{H}_{168}\text{N}_6\text{S}_9$: C, 77.79; H, 6.94; N, 3.44. Found: C, 77.71; H, 6.99; N, 3.45. MALDI-TOF, m/z : Calcd, 2437.1; Found, 2439.0 (M^+).

§ 3.3 结果与讨论

§ 3.3.1 共轭线形和星形分子的合成路线

化合物的中间体以及线形或星形共轭分子的合成路线如图 3.1 所示, 线形或星形共轭分子的结构如图 3.2。其中, 前体 4,7-二溴苯并噻二唑和 4,5,6,7-四溴苯并噻二唑参考文献中合成。四溴代反应是在液溴以及还原剂铁, 200 °C 下进行的。目标产物线形或星形分子的合成方法有多种, 起初, 我们尝试条件温和且无毒的 Suzuki 反应, 但是在合成星形分子的时候, 收率非常低, 绝大部分都是二取代和三取代物。所以, 我们转而采用 Stille 偶合反应。首先, 合成 **1-Sn**, **2-Sn**, **3-Sn** 和 **4-Sn** 四个前体。这四个前体可以通过丁基锂拔氢, 三丁基氯化锡取代反应来合成, 反应很彻底, 只需要通过一根粗短柱子除去无机盐后即可直接用于下一步的反应。这四个前体和二溴代或四溴代的苯并噻二唑通过 Stille 偶合反应合成目标产物。反应的结果参见实验部分, 合成四取代星形共轭分子的收率都很高, 甚至到 90% 之多, 可见采用 Stille 反应的优势。纯化的过程中, 我们首先采用甲醇索氏提取的方法来除去有毒的锡化合物。星形分子 Q 系列在一般的溶剂中比

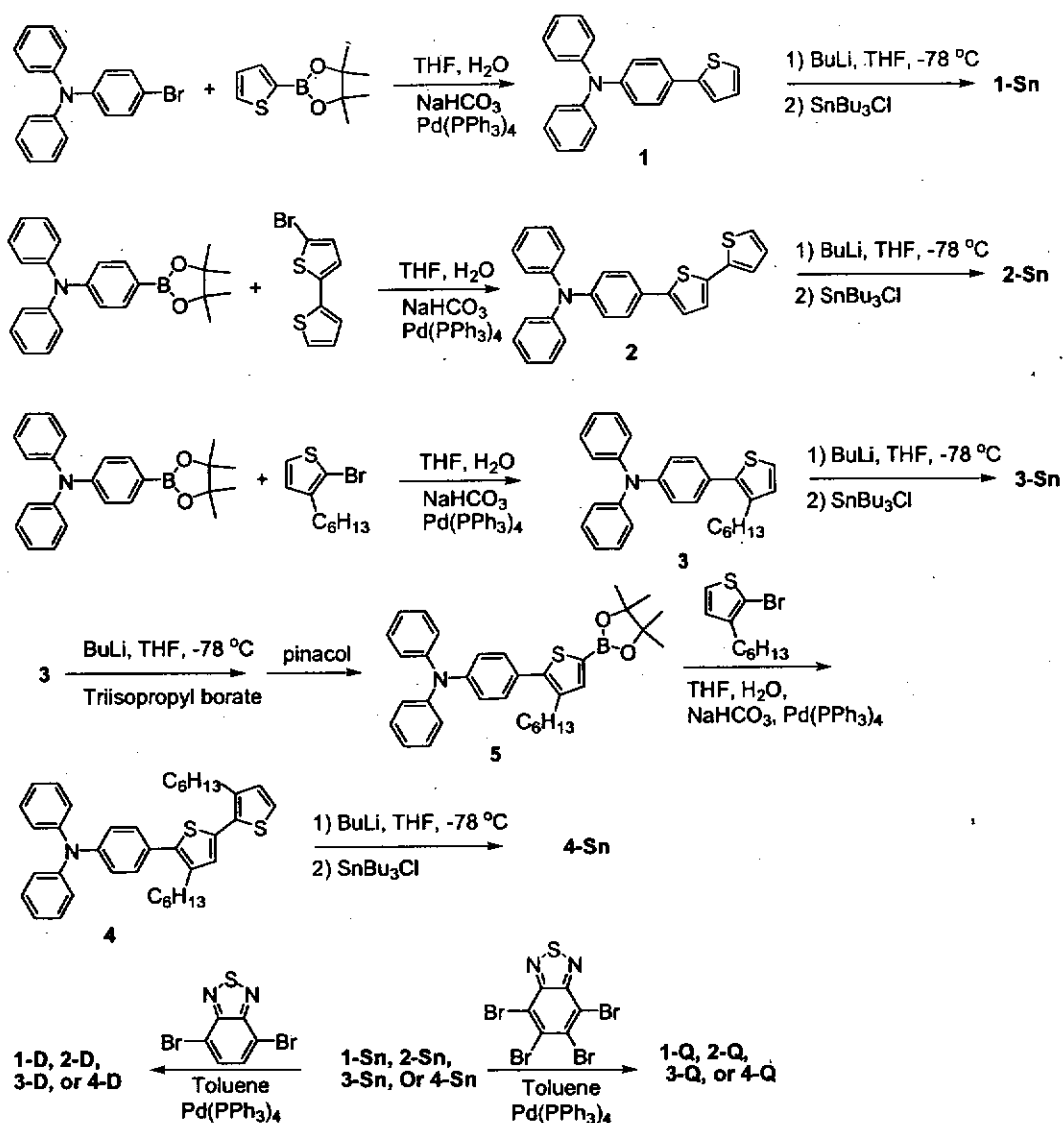


图 3.1. 共轭线形和星形分子的合成路线

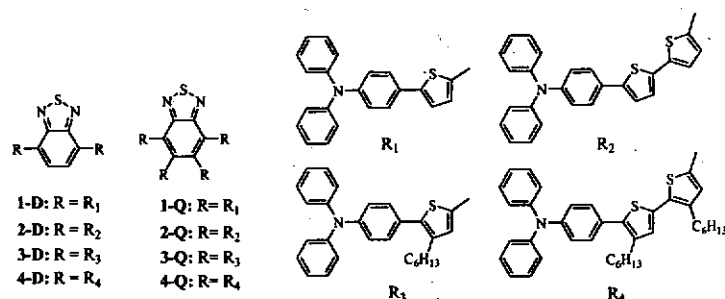


图 3.2. 共轭线形和星形分子的结构

如氯仿氯苯中都具有很好的溶解性，其溶解性要优于线形分子 D 系列。

§ 3.3.2 共轭分子的光学性质

线形分子和星形分子在四氢呋喃溶液中和膜中的紫外-可见光吸收光谱见图