基于 1,2,4-三氮唑衍生物的共轭聚合物的合成及其光伏性能

李新炜^a 赵斌^{*,b} 曹镇财^a 沈平^a 谭松庭^c

(^a 湘潭大学化学学院与教育部环境友好化学与应用重点实验室 湘潭 411105)

(^b 湖南省高校先进功能高分子材料重点实验室 湘潭 411105)

(^c 高分子材料应用技术湖南省重点实验室 湘潭 411105)

摘要 以缺电子的 1,2,4-三氮唑衍生物作为拉电子结构单元(A), 以富电子的噻吩或苯并二噻吩衍生物作为推电子结构单元(D), 通过 Stille 偶联聚合的方法, 合成了三种主链型 D-A(推-拉电子结构)的交替共聚物 PT-TZ, PB-TZ 和 PB-TTZZT. 不同富电子结构单元可使其聚合物表现出不同的光物理性能和光伏性能. 嵌入较多的噻吩单元, 可有效增大聚合物主链的共轭长度, 拓宽其吸收光谱, 因此, 聚合物 PB-TTZZT 的光伏性能明显优于另外两种聚合物. 以三种聚合物分别作为给体材料, 以 PC₆₁BM 作为受体材料, 制备了聚合物太阳能电池(PSCs), 其中, 基于 PB-TTZZT 的 PSCs 器件在 AM 1.5 G 模拟太阳光条件下的光电转换效率为 1.18%.

关键词 聚合物太阳能电池; D-A 共聚物; 缺电子基团; 1,2,4-三氮唑衍生物; 苯并二噻吩衍生物

Synthesis and Photovoltaic Properties of Conjugated Polymers Based on 1,2,4-Triazole Derivatives

Li, Xinwei^a Zhao, Bin^{*,b} Cao, Zhengcai^a Shen, Ping^a Tan, Songting^c

(^a College of Chemistry and Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications of Ministry of Education, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

(^b Key Laboratory of Advanced Functional Polymeric Materials of College of Hunan Province, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

(^c Key Laboratory of Polymeric Materials & Application Technology of Hunan Province, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract Polymer solar cells (PSCs) have attracted much attention due to their unique features, such as low cost, light weight, solution processibility, fast roll-to-roll production, and applications in large area flexible panels. High performance photovoltaic materials are usually low bandgap polymers, which are constructed as donor-acceptor (D-A) alternating copolymers, in order to better absorb solar energy. In the current work, three D-A conjugated polymers incorporating 1,2,4-triazole derivative as electron-withdrawing units and thiophene or benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene as electron-donating units have been synthesized. Their chemical structures of the corresponding intermediates and the polymers were confirmed with ¹H NMR, GC-MS or MALDI-TOF. All the polymers are readily dissolved in chloroform, THF, and toluene at room temperature, and the heat resistance and thermal stability of the three polymers are good enough for the application of PSCs. In chloroform solution, polymer PT-TZ shows only a absorption peak at 384 nm corresponding to the intramolecular charge transfer (ICT) interaction between thiophene unit and 1,2,4-triazole derivative. Whereas, polymers PB-TZ and PB-TTZZT show three absorption peaks. The absorption peaks of PB-TZ and PB-TTZZT in the UV region are attributed to the absorption of 1,2,4-triazole. Those in the visible region are ascribed to the π - π^* transition derived from the polymer backbone and the ICT interaction respectively. Compared with PT-TZ and PB-TZ, the maximum absorption peak ($\lambda_{\max}$) of PB-TTZZT is obviously red-shifted because of extending thiophene units in the conjugated main chain which increases effective conjugation of the main chain and broadens the absorption band. The highest occupied molecular orbital (HOMO) energy levels of three polymers are lower than -5.2 eV and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels of them are higher than -3.8 eV, so these polymers are promising candidates for the effective applications of PSCs. The obvious two phase separation can be seen in the photoactive layer of PT-TZ and PC₆₁BM (1 : 2, w/w), so the monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency (IPCE) value of the PSC based on PT-TZ is very little. However, the photoactive layers of PB-TZ or PB-TTZZT and PC₆₁BM (1 : 2, w/w) just show micro phase separation which is favourable to diffusion of exciton, so the IPCE values of the PSCs based on them are obviously higher than that of PT-TZ. The bulk-heterojunction photo-

* E-mail: xtuzb@163.com; Tel.: 0086-0731-58292207; Fax: 0086-0731-58293264

Received October 28, 2012; published November 17, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 50973092, 51003089), Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Nos. 20094301120005, 20104301110003) and Open Fund of Key Laboratory of Advanced Functional Polymeric Materials of College of Hunan Province (Nos. 12K049, 09K037).

项目受国家自然科学基金(Nos. 50973092, 51003089), 教育部博士点基金(Nos. 20094301120005, 20104301110003), 湖南省高校创新平台开放基金(Nos. 12K049, 09K037)资助.

voltaic cells of the polymers were prepared and investigated by blending the polymers and PC₆₁BM. The employed device structure was ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/polymer:PC₆₁BM (1 : 2, w/w)/LiF (0.7 nm)/Al (100 nm). Under the illumination of AM1.5 G, 100 mW/cm², the BHJ devices based on PT-TZ, PB-TZ and PB-TTZZT showed the power conversion efficiencies (PCEs) of 0.01%, 0.20% and 1.18% respectively. The short-circuit current density (J_{sc}) and PCE value of the cell based on PB-TTZZT is higher than that of PT-TZ and PB-TZ because of the red-shifted and broadened absorption band.

Keywords polymer solar cells; D-A conjugated copolymers; electron-deficient group; 1,2,4-triazole derivative; benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene derivative

1 引言

聚合物太阳能电池(PSCs)由于具有制备工艺简单、成本低、质量轻、可弯曲等优点,因此受到了广泛关注.最近十多年来,PSCs的发展迅速,其光电转化效率(PCE)由早期的不到1%^[1,2],提升到现在的8%^[3].为了提高PSCs的性能,通常通过调节聚合物电子给体材料的化学结构,从而获得光谱吸收范围宽、载流子迁移率高、能级匹配性好、能与常用的电子受体材料(如最常见的[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PC₆₁BM))形成良好的双连续微相分离的聚合物电子给体材料^[4].

含氮杂环被广泛应用于PSCs的电子给体材料,如基于苯并噻二唑结构单元的PCDTBT,其PSCs的光电转换效率高达6.1%^[5],基于四噻唑结构单元的PCPDTTz系列聚合物,其PSCs的最高光电转换效率为5.4%^[6,7],基于苯并二噻吩的PECz-DTQx,其PSCs的光电转换效率也高达6.07%^[8].这说明含氮杂环适宜于制备聚合物电子给体材料.

三氮唑是一种常见的缺电子的含氮杂环,基于三氮唑结构单元的聚合物通常具有优良的光电性质,从而被用于有机电致发光(OLEDs)材料^[9]和染料敏化太阳能电池的光敏染料^[10],但在PSCs领域却还鲜有文献报道.基于以上考虑,我们设计以1,2,4-三氮唑作为聚合物的拉电子结构单元(A),以噻吩为推电子结构单元(D),设计并合成D-A型共轭聚合物PT-TZ(结构见图式1).近年来,基于苯并二噻吩(BDT)结构单元的聚合物被广泛应用于PSCs,这是由于BDT具有非常好的共平面性,且具有良好的推电子能力和较高的空穴迁移率,目前报道的基于BDT结构单元的聚合物普遍具有较高的光伏性能^[2],为此,我们以BDT作为推电子结构单元,设计并合成基于1,2,4-三氮唑的D-A共轭聚合物PB-TZ.为了进一步拓宽聚合物的吸收光谱,降低聚合物的能隙,我们通过在1,2,4-三氮唑单元上引入更多的噻吩单元,从而得到聚合物PB-TTZZT.三种聚合物的结构如图式1所示.

2 结果与讨论

2.1 单体和聚合物的合成及其结构表征

三种共轭聚合物PT-TZ, PB-TZ和PB-TTZZT分别以噻吩、苯并二噻吩作为推电子结构单元,以三氮唑作为拉电子结构单元,通过Stille偶联反应交替共聚得到,

其相应的单体及聚合物的合成步骤见图式1.为了提高三氮唑的溶解性,我们在三氮唑环上引入异辛烷基以增加其溶解性,制得单体M₁.随后通过Stille偶联反应的方法,在单体M₁上连接两个噻吩单元,再通过溴化得到单体M₂.通过¹H NMR等手段对单体和聚合物的结构进行表征.三种聚合物溶解性都较好,室温下均可溶于三氯甲烷、四氢呋喃和甲苯溶剂.聚合物的分子量等数据列于表1.从表中可知,聚合物PT-TZ, PB-TZ和PB-TTZZT的重复单元分别为17, 24和14,且三种聚合物的分子量分布指数(PDI)都较小.

表1 聚合物的分子量及热性能数据

Table 1 Molecular weights and thermal properties of the polymers

Polymer	Yield/%	$M_n (\times 10^4)^a$	PDI	DP ^b	TGA (5%) ^c /°C
PT-TZ	63	0.5	1.24	17	325
PB-TZ	64	1.6	1.50	24	252
PB-TTZZT	84	1.1	1.26	14	327

^a Determined by GPC in THF based on polystyrene standards; ^b Degree of polymerization, with reference to M_n ; ^c Decomposition temperature, determined by TGA in nitrogen, based on 5% weight loss.

2.2 聚合物的热性能

光伏器件的制备以及其使用寿命与聚合物材料的热稳定性能有较大关系,我们主要采用DSC和TGA等测试手段来研究聚合物的热稳定性能和耐热性.三种聚合物相关的热性能数据列于表1中.如图1所示聚合物的TGA曲线,PT-TZ, PB-TZ和PB-TTZZT三种聚合物在热失重5%时的温度分别为325, 252和327 °C.其中聚合物PB-TZ的热分解温度(T_d)相对于聚合物PT-TZ和PB-TTZZT的 T_d 分别低了73和75 °C,这是由于PB-TZ中的柔性烷氧基含量较高的缘故.

2.3 聚合物的光物理性质

图2为聚合物在三氯甲烷溶液中和石英片固体膜上的紫外吸收光谱(UV-vis),相关数据列于表2.

如图2所示,聚合物PT-TZ在三氯甲烷溶液中和石英片固体膜上都只有一个最大吸收峰,分别在384和398 nm处,该吸收峰归属于聚合物主链内的分子内电荷转移,PT-TZ的最大吸收峰处于较短的波长处,说明噻吩的推电子能力比较弱,且1,2,4-三氮唑的拉电子能力也不强,故其D-A聚合物的能隙较大.聚合物PB-TZ和PB-TTZZT在三氯甲烷溶液和石英片固体膜上的紫外吸收光谱为多重吸收峰,且明显较PT-TZ的吸收光谱宽,聚合物PB-TZ的第一个吸收峰在282 nm处,该吸收

图式 1 PT-TZ, PB-TZ 和 PB-TTZZT 的合成路线图

Scheme 1 Synthesis routes of the polymers PT-TZ, PB-TZ and PB-TTZZT

图 1 三种聚合物的 TGA 曲线(20 °C/min)

Figure 1 TGA plots of the polymers with a heating rate of 20 °C/min

峰源于 1,2,4-三氮唑的 π - π^* 跃迁; 第二个吸收峰位于 346 nm 处, 该吸收峰源于 BDT 的 π - π^* 跃迁; 第三个吸收峰位于 406 nm 处, 该吸收峰源于聚合物主链内的分子内电荷转移, 该吸收峰弱于 BDT 的吸收峰, 这说明聚合物主链内的分子内电荷转移并不是很强, 这可能是由于

表 2 聚合物的光学性质和电化学性质

Table 2 Optical and electrochemical properties of the polymers

Polymers	Solution ^a		Film		$E_g^{\text{opt } b}$ /eV	HOMO/eV	LUMO ^c /eV
	λ_{max} /nm	PL	λ_{max} /nm	UV			
PT-TZ	384	434	398		2.71	-5.58	-2.87
PB-TZ	406	484	420		2.58	-5.35	-2.77
PB-TTZZT	429	525	475		2.38	-5.47	-3.09

^a Measured in chloroform solution; ^b Bandgap estimated from the onset wavelength of optical absorption; ^c Energy levels calculated from equation (2).

1,2,4-三氮唑衍生物上的异辛烷基的空间位阻导致聚合物主链存在一定程度的扭曲, 使得 BDT 与 1,2,4-三氮唑的共平面性变差, 故分子内电荷转移的几率降低. 聚合物 PB-TTZZT 也有三个吸收峰, 分别位于 298, 395 和 429 nm. PB-TTZZT 的最大吸收峰较 PT-TZ 和 PB-TZ 的最大吸收峰分别红移了 45 和 23 nm, 这说明在聚合物主链中引入更多的噻吩单元, 可在有效降低聚合物的位阻的同时, 增大聚合物的共轭性, 降低聚合物的能隙, 这有利于聚合物对太阳光的吸收. 三种聚合物在石英薄片上的紫外吸收较溶液中的吸收都有所红移.

图2 聚合物在三氯甲烷溶液(a)和石英片固体膜(b)的紫外吸收光谱
Figure 2 UV-vis absorption spectra of the polymers in the diluted CHCl_3 solution (a) and on quartz plates (b)

为进一步考察聚合物的光物理性质,我们研究了聚合物在三氯甲烷溶液中的荧光发射光谱。选取聚合物在三氯甲烷溶液中最大吸收波长作为激发波长,相关数据列于表2中,如图3所示,三种聚合物具有相似的发射峰形。聚合物PT-TZ的最大发射峰为434 nm,与PT-TZ相比,PB-TZ和PB-TTzt的发射峰较宽,并且最大发射峰红移至484和525 nm。三种聚合物成膜后都没有明显的荧光,表明聚合物在成膜后发生了荧光淬灭。

图3 三种聚合物在三氯甲烷溶液中的荧光光谱
Figure 3 Photoluminescence spectra of the polymers in the diluted CHCl_3 solution.

2.4 聚合物的电化学性质

图4为三种聚合物的循环伏安曲线图。作为太阳能电池的给体材料,其HOMO能级应等于或者低于 -5.2 eV (vs SCE),使其具备良好的抗氧化性;同时为了保证激发态电子的有效转移,其LUMO能级则应高于 -3.8 eV ^[12]。聚合物的电化学氧化电位 E_{ox} 通过作图的方法得到,聚合物的光学能隙($E_{\text{g}}^{\text{opt}}$)是根据其紫外-可见吸收光谱的吸收边带作图得到。利用下列公式计算出聚合物的HOMO能级和LUMO能级^[13]:

$$E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{ox}} + 4.29) \text{ (eV)} \quad (1)$$

$$E_{\text{LUMO}} = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{g}}^{\text{opt}}) \text{ (eV)} \quad (2)$$

图4 聚合物的循环伏安曲线图(0.1 mol/L 四正丁基六氟磷酸铵的乙腈溶液)

Figure 4 Cyclic voltammograms of the polymer films on platinum electrode in 0.1 mol/L tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate acetonitrile solution

聚合物电化学的相关数据列入表2中,聚合物PT-TZ, PB-TZ和PB-TTzt的HOMO能级分别为 -5.58 , -5.35 和 -5.47 eV 。通过聚合物的HOMO能级和其光学能隙的差值,可计算得到三种聚合物的LUMO能级分别为 -2.87 , -2.77 和 -3.09 eV 。从能级角度分析,聚合物的HOMO能级都低于 -5.2 eV ,且LUMO能级高于 -3.8 eV 。

2.5 聚合物的光伏性质

为了考察三种聚合物的光伏性能,我们分别制备了基于聚合物PT-TZ, PB-TZ和PB-TTzt与 PC_{61}BM 共混的本体异质结型聚合物太阳能电池器件(BHJ PSCs),器件面积为 7 mm^2 ,光照强度为AM 1.5G, 100 W/cm^2 (标准硅电池校正)。其器件结构为:

ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/polymer: PC_{61}BM (1:2, w/w)/LiF (0.7 nm)/Al (100 nm)

聚合物的 $J-V$ 曲线如图5(a)所示,其光电转换效率(PCE)和填充因子(FF)根据下式计算,其相关光伏性能列于表3。

$$\text{PCE} = V_{\text{oc}} \times J_{\text{sc}} \times \text{FF} = P_{\text{max}} \quad (3)$$

$$\text{FF} = V_{\text{max}} \times J_{\text{max}} / (V_{\text{oc}} \times J_{\text{sc}}) \quad (4)$$

式中 J_{sc} 标示 PSCs 的短路电流密度, V_{oc} 表示 PSCs 的开路电压, P_{max} 表示光强, V_{max} 和 J_{max} 分别表示最大输出功率时的输出电压和输出电流密度.

表 3 基于三种聚合物的聚合物太阳能电池的光伏性能数据

Table 3 Photovoltaic performance of the polymer solar cells based on the as-synthesized polymers

Polymer	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF	PCE/%
PT-TZ	0.46	0.11	0.28	0.01
PB-TZ	0.48	1.60	0.26	0.20
PB-TTZT	0.64	5.16	0.35	1.18

通常, PSCs 的 V_{oc} 取决于电子受体材料的 LUMO 能级和聚合物电子给体材料的 HOMO 能级的差值, 同时还受到光活性层与两个电极的欧姆接触电阻导致的电压降低值的影响, 一般情况下, 聚合物的 HOMO 能级越低, 其 PSCs 的 V_{oc} 越大^[14]. PB-TTZT 的 HOMO 能级低于 PB-TZ, 故其器件的 V_{oc} 为 0.64 V, 高于后者器件的 V_{oc} . 尽管 PT-TZ 的 HOMO 能级较低, 但其 PSC 的 V_{oc} 却只有 0.46 V, 这可能是由于 PT-TZ 与两个电极的欧姆接触电阻比较大, 导致电压降低的趋势增大, 故其 PSC 的 V_{oc} 比较低.

PT-TZ 的 J_{sc} 只有 0.11 mA/cm², 这主要是由于噻吩的推电子能力较差, 且 1,2,4-三氮唑的拉电子能力也不强, 故 PT-TZ 的光学能隙高达 2.71 eV, 其对太阳光的利用率非常低, 故 PCE 仅为 0.01%. 而以 BDT 单元作为推电子结构单元的聚合物 PB-TZ, 其器件的 J_{sc} 和 PCE 明显比 PT-TZ 高, 这是因为 BDT 是一个共平面的富电子结构单元, 其共轭程度比噻吩大, 故 PB-TZ 的光学能隙低于 PT-TZ, 且 PB-TZ 的吸收光谱更宽(见图 2), 故其器件的 J_{sc} 达到了 1.60 mA/cm², 其光伏性能优于 PT-TZ. 聚合物 PB-TTZT 的 J_{sc} , V_{oc} , FF 和 PCE 较 PT-TZ, PB-TZ 有了大幅度的提高(表 3), 这主要是由于主链嵌入噻吩单元后, 降低了聚合物主链的扭曲, 使得聚合物主链的共轭长度增加, 从而有效地降低了聚合物的光学能隙, 拓宽了聚合物的吸收光谱, 故其 PSCs 器件的 J_{sc} 达到 5.16 mA/cm², PCE 达到了 1.18%. 为了进一步探讨三种聚合物器件的 J_{sc} 的差异, 我们测试了三种器件的 IPCE (入射单色光子-电子转化效率) 曲线(图 5(b)), 其理论 J_{sc} 值列于表 3 中. 如图所示, 聚合物 PB-TTZT 的 IPCE 光响应范围最宽, 其最大 IPCE 值约为 49.9% (360 nm), 高于另外两种聚合物的光响应, 故 J_{sc} 为 5.16 mA/cm². 而 PT-TZ 的光响应范围窄, 且响应值非常小, 其最大 IPCE 值只有 1.95% (375 nm), 故其 J_{sc} 只有 0.11 mA/cm². PB-TZ 的 IPCE 光响应范围和响应值介于两者之间, 故其 J_{sc} 介于两者之间.

2.6 聚合物/PC₆₁BM 共混膜的 AFM 高度图

为了进一步分析 PT-TZ 的 IPCE 值很低的原因, 我们采用 AFM 分别表征了三种聚合物和 PC₆₁BM 共混膜的形貌.

图 5 基于三种聚合物的光伏电池的 J - V 曲线(a)和 IPCE 曲线(b)

Figure 5 J - V curves (a) and IPCE curves (b) of the photovoltaic cells based on the polymers

如图 6 所示, PT-TZ/PC₆₁BM 共混膜中存在明显的相分离, 其微相区的尺寸达到了 1 μ m (a), 这说明 PT-TZ 与 PC₆₁BM 的相容性比较差, 其相分离程度大, 光生激子无法有效传输到两相界面而产生有效地分离, 因此, 基于 PT-TZ 的 PSC 的 IPCE 响应值和 J_{sc} 值都非常低. 而 PB-TZ 和 PB-TTZT 与 PC₆₁BM 的相容性相对较好, 两者与 PC₆₁BM 均有较好的微相分离结构, 其微相分离的尺寸小于 100 nm, 故基于两者 PSCs 的 IPCE 值和 J_{sc} 远远大于 PT-TZ.

3 结论

设计并合成了以 1,2,4-三氮唑为拉电子结构单元的主链型 D-A 交替共聚物 PT-TZ, PB-TZ 和 PB-TTZT. 这三种聚合物都表现出了良好的溶解性和热稳定性. 三氮唑与不同富电子结构单元聚合得到的聚合物, 其光物理性能、光伏性能具有较大差别. 推电子能力弱的噻吩和拉电子能力不强的 1,2,4-三氮唑共聚, 其 PT-TZ 聚合物的能隙较大, 且 PT-TZ 与 PC₆₁BM 的相容性差, 导致其共混膜存在明显的相分离, 故基于 PT-TZ 的 PSC 的 IPCE、 J_{sc} 和 PCE 都非常低. 嵌入更多的噻吩单元, 可有效增大聚合物主链的共轭长度, 拓宽聚合物的吸收光谱, 因此, 基于聚合物 PB-TTZT 的 PSCs 的 J_{sc} 和 PCE

图6 PT-TZ (a), PB-TZ (b)和PB-TTBT (c)与PC₆₁BM (1 : 2, w/w)共混膜的AFM高度图

Figure 6 AFM topography images of active composite films of PT-TZ (a), PB-TZ (b), and PB-TTBT (c) with PC₆₁BM (1 : 2, w/w)

明显高于另外两种聚合物, 在AM 1.5 G 太阳光条件下, 基于PB-TTBT给体材料和PC₆₁BM受体材料的PSCs器件的光电转换效率为1.18%。

4 实验部分

单体及聚合物的合成路线如图式1所示。

4.1 3,5-二溴-1,2,4-三氮唑(1)

在0 °C条件下, 向100 mL的两口瓶中加入2 g (28.9 mmol) 1,2,4-三氮唑和30 mL NaOH溶液(10%), 在氩气保护条件下搅拌约10 min。用注射器缓慢注入3.7 mL

(72.4 mmol)液溴到反应混合物中, 搅拌30 min后转移至70 °C的油浴中反应过夜。加蒸馏水停止反应, 用乙酸乙酯萃取多次, 且有机相用蒸馏水和饱和食盐水洗多次, 合并有机相并用无水硫酸镁干燥, 过滤除去硫酸镁, 旋干溶剂后即得到白色粉末。产率: 65%。

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ : 15.22 (s, 1H). GC-MS: C₂H₃N₃Br₂ 计算分子量为: 226.9, 实测分子量为: 226.8。

4.2 1-异辛基-3,5-二溴-1,2,4-三氮唑(M₁)

向100 mL的两口瓶中分别加入1.5 g (6.6 mmol)化合物3,5-二溴-1,2,4-三氮唑、1.47 g (10.6 mmol) K₂CO₃和40 mL DMF, 在氩气保护条件下, 将反应混合物缓慢加热至70 °C并反应2 h, 然后用注射器向反应混合物中缓慢地注入1.29 mL (7.3 mmol)溴代异辛烷, 并于70 °C条件下搅拌反应过夜。将反应混合物降至室温, 然后加蒸馏水, 再用三氯甲烷萃取多次, 且有机相分别用蒸馏水洗和饱和食盐水洗涤多次, 合并有机相并用无水硫酸镁干燥, 过滤除去硫酸镁, 旋干溶剂后得到粗产物, 粗产物以石油醚作为洗脱剂进行柱层析, 得到透明的淡黄色液体。产率: 85%。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.02 (d, J =8 Hz, 2H), 2.00 (t, J =12 Hz, 1H), 1.42~1.28 (m, 8H), 0.92~0.87 (m, 6H). GC-MS: C₁₀H₁₇N₃Br₂, 计算分子量为: 339.1, 实测分子量为: 340.0。

4.3 1-异辛基-3,5-二噻吩-1,2,4-三氮唑(2)

在氩气保护下, 向100 mL三口瓶中分别加入1.49 g (4.3 mmol)化合物M₁, 4.95 g (13 mmol)化合物2-(三丁基锡)噻吩、50 mL新蒸的甲苯和70 mg Pd(PPh₃)₄, 然后在搅拌条件下缓慢升温至95 °C, 体系在氩气气氛下反应72 h。停止反应后, 待反应混合物冷却至室温后加蒸馏水, 用二氯甲烷萃取多次, 且有机相分别用蒸馏水和饱和食盐水洗多次, 合并有机相并用无水硫酸镁干燥, 过滤除去硫酸镁, 旋干溶剂后得到粗产物, 粗产物以石油醚: 二氯甲烷(1 : 1, V : V)混合溶剂作为洗脱剂进行柱层析, 得到粘稠性黄色液体。产率: 71%。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.54~7.52 (m, 4H), 7.18 (t, J =12 Hz, 2H), 4.24 (t, J =20 Hz, 2H), 2.05~2.01 (m, 1H), 1.35~1.23 (m, 8H), 0.94~0.83 (m, 6H)。

4.4 1-异辛基-3,5-二(5,5'-二溴-噻吩)-1,2,4-三氮唑(M₂)

在氩气保护下, 向100 mL两口瓶中分别加入0.62 g (1.8 mmol)化合物2和30 mL DMF, 然后将0.81 g (4.5 mmol) NBS溶于20 mL DMF中, 并用恒压滴液漏斗将其缓慢滴加到反应体系中, 缓慢升温至50 °C, 避光反应过夜。停止反应, 冷却至室温后加蒸馏水。用二氯甲烷萃取多次, 有机相分别用蒸馏水和饱和食盐水洗多次, 合并有机相并用无水硫酸镁干燥, 过滤除去硫酸镁, 旋

干溶剂后得到粗产物, 粗产物以石油醚: 二氯甲烷(1: 1, *V: V*)混合溶剂作为洗脱剂进行柱层析, 得到黄色液体. 产率: 64%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.25 (s, 2H), 7.13 (d, $J=4$ Hz, 2H), 4.16 (d, $J=8$ Hz, 2H), 2.02~2.01 (m, 1H), 1.37~1.24 (m, 8H), 0.88~0.84 (m, 6H). MALDI-TOF: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_3\text{S}_2$, 计算分子量为: 502.9, 实测分子量为: 503.9.

4.5 聚合物的合成

向 50 mL 三口瓶中加入 0.2 g (0.48 mmol) 2,5-二(三甲基锡)噻吩、0.1 g (0.48 mmol) 单体 M_1 和 20 mL 新蒸 DMF, 通氩气 30 min, 加入 40 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 继续通入氩气, 在搅拌的同时升温至 110 $^\circ\text{C}$, 反应 72 h 后停止反应, 反应体系降至室温后, 将反应混合物缓慢滴加到 100 mL 氟化钾水溶液(5%)中进行沉降, 过滤得到聚合物粗产物, 粗产物在索氏提取器中依次用无水甲醇、石油醚和三氯甲烷抽提, 直至索氏提取器内的三氯甲烷溶剂呈无色后停止抽提, 将抽提得到的三氯甲烷抽提液旋干溶剂, 得到的黄色固体即为聚合物 PT-TZ. 产率: 63%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.68~7.34 (m, 2H), 4.29~4.24 (m, 2H), 2.14 (br s, 1H), 1.39~1.29 (m, 8H), 0.90 (br s, 6H).

聚合物 PB-TZ: 聚合物 PB-TTZZ 的合成方法与聚合物 PT-TZ 的合成方法相似, 区别在于所加单体不同. 聚合后得到绿色固体, 产率: 64%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.21~8.19 (m, 1H), 7.98~7.97 (m, 1H), 4.45~4.33 (m, 6H), 2.24 (br s, 3H),

1.92~1.67 (m, 24H), 1.30~0.88 (m, 18H).

聚合物 PB-TTZZ: 橙色固体, 产率: 84%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.69~7.34 (m, 6H), 4.31~4.23 (m, 6H), 2.16 (br s, 3H), 1.89~1.27 (m, 24H), 1.02~0.92 (m, 18H).

References

- [1] Ye, H.-Y.; Li, W.; Li, W.-S. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 266. (叶怀英, 李文, 李维实, 有机化学, **2012**, 32, 266.)
- [2] Zhang, T.-H.; Piao, L.-Y.; Zhao, S.-L.; Xu, Z.; Yang, L.; Liu, X.-Z.; Ju, S.-T. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31(2), 260. (张天慧, 朴玲钰, 赵谔玲, 徐征, 杨磊, 刘祥志, 鞠思婷, 有机化学, **2011**, 31(2), 260.)
- [3] Dou, L.; You, J.-B.; Yang, J.; Chen, C.-C.; He, Y.-J.; Murase, S.; Moriarty, T.; Emery, K.; Li, G.; Yang, Y. *Nat. Photonics* **2012**, 6, 180.
- [4] Huo, L.-J.; Hou, J.-H. *Sci. China Ser. B* **2012**, 42(5), 702. (霍利军, 侯剑辉, 中国科学 B: 化学, **2012**, 42(5), 702.)
- [5] Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nat. Photonics* **2009**, 3, 297.
- [6] Li, Z.; Ding, J.-F.; Song, N.-H.; Lu, J.-P.; Tao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132(38), 13160.
- [7] Li, Z.; Ding, J.-F.; Song, N.-H.; Du, X.-M.; Zhou, J.-Y.; Lu, J.-P.; Tao, Y. *Chem. Mater.* **2011**, 23(7), 1977.
- [8] He, Z.; Zhang, C.; Xu, X.; Zhang, L.; Huang, L.; Chen, J.; Wu, H.; Cao, Y. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3086.
- [9] Yasuda, T.; Namekawa, K.; Iijima, T.; Yamamoto, T. *Polymer* **2007**, 48, 4375.
- [10] Raja, S.; Satheeshkumar, C.; Rajakumar, P.; Ganesan, S.; Maruthamuthu, P. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 7700.
- [11] Nie, Y.-J.; Zhao, B.; Tang, P.; Jiang, P.; Tian, Z.-F.; Shen, P.; Tan, S.-T. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 3604.
- [12] Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 78.
- [13] Agrawal, A. K.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 579.
- [14] Mihailitchi, V. D.; Blorn, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Rispens, M. T. *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 6849.

(Cheng, F.)