呋喃稠环类共轭有机分子和聚合物研究进展

刘晔^a 袁俊^a 邹应萍^{*,a} 李永舫^b

(^a 中南大学化学化工学院 长沙 410083)

(^b 中国科学院化学研究所 有机固体重点实验室 北京 100190)

摘要 目前, 噻吩稠环衍生物及相关共轭聚合物作为有机半导体材料已经得到了较多的研究和应用. 呋喃作为一种与噻吩杂原子同主族的五元环体系, 与噻吩具有类似的化学结构和电子性质, 但其具有芳香性更小、载流子迁移率高、荧光量子效率高和溶解性好的特点, 得到了越来越多的研究和关注. 本综述介绍了呋喃稠环共轭有机分子与呋喃稠环共轭聚合物的合成方法、性质及应用.

关键词 呋喃稠环; 有机半导体材料; 五元环; 共轭有机分子; 共轭聚合物

Research Progress of the Furan-Containing Fused Ring Conjugated Organic Molecules and Polymers

Liu, Ye^a Yuan, Jun^a Zou, Yingping^{*,a} Li, Yongfang^b

(^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(^b CAS Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Currently, as organic semiconductor materials, thiophene fused ring derivatives and the related polymers have received considerable research and application. Furan has similar chemical structure and electronic properties with thiophene due to the same main group heterocyclic atom in five-membered ring system. But furan and furan derivatives possess smaller aromaticity, higher carrier mobility, higher fluorescence quantum efficiency and better solubility, thus more and more attentions have been paid to the design and synthesis of furan-containing fused rings for the application in organic optoelectronic materials. This paper reviewed the recent research progresses of the synthetic methods, properties and applications of the conjugated organic small molecules and polymers based on the furan-containing fused rings.

Keywords furan-containing fused rings; organic semiconducting material; five membered ring; conjugated organic small molecules; conjugated polymers

1 引言

呋喃是最简单的含氧五元杂环化合物, 能够从植物中提取, 具有很好的可再生性和可降解性^[1]. 与噻吩相比, 虽然化学结构有些类似, 但由于氧的电负性比硫大, 使得呋喃的电子和光电性质与噻吩有些差别, 同时, 由于氧原子的半径比硫原子的小, 导致位阻也相应的减小, 使得呋喃稠环化合物具有更好的共轭性和平面性. 呋喃及其衍生物具有蓝色荧光及较高的量子效率, 易于作发光材料, Bendikov 组^[2]首次制备了一系列的呋喃齐聚物, 与类似的噻吩齐聚物相比, 呋喃齐聚物具有更高的荧光量子效率, 更高的刚性及溶解性, 最近唐先忠课题组^[3]设计并合成了一种以偶氮基呋喃(EFNFC)为共轭桥结构的新型生色团分子, 发现其光学性能和热学性能都较好.

图 1 为常见的呋喃稠环的基本结构单元, 这些结构

单元都被大量地运用在了有机光电材料中, 其中又以苯并二呋喃研究和应用最多, 基于苯并二呋喃的共轭聚合物给体光伏材料在聚合物太阳能电池中表现出了优良的性质, 应用前景广阔.

图 1 几种常见的含呋喃的稠环结构式

Figure 1 Structures of several furan-containing fused ring

* E-mail: yingpingzou@csu.edu.cn

Received September 17, 2016; published December 23, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51673205, 51173206) and Project of Innovation-driven Plan in Central South University, China (2016CX035).

项目受国家自然科学基金(Nos. 51673205, 51173206)及中南大学创新驱动计划(2016CX035)资助.

下面我们将按基于呋喃稠环的共轭有机分子(呋喃稠环小分子化合物)和基于呋喃稠环的共轭聚合物(含呋喃稠环的聚合物)进行分类介绍它们的合成、性质及应用的研究进展。

2 呋喃稠环小分子化合物

2011 年, Takimiya 研究组^[4]以 3,7-二溴-2,6-二甲氧基萘为原料, 先与乙酸酐反应生成酯, 再通过 Sonogashira 偶联, 然后在碳酸铯(CS_2CO_3)作用下构建呋喃环, 合成了线型萘并二呋喃 **NDF** 和苯取代的萘并二呋喃 **DPh-NDF (M1)**, 如图 2 所示, 并将它们与噻吩和硒吩的类似物进行对比, 其中, **NDF** 的带隙 E_g (3.4 eV) 比其噻吩和硒吩的类似物高 0.4 eV, **M1** 的带隙(3.4 eV) 比其噻吩和硒吩的类似物高 0.4 eV, 以这些材料制备场效应晶体管(FETs), 结果表明, **NDF** 衍生物的空穴迁移率低($0.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 可以归因于 **NDF** 在薄膜状态下取向不同导致降低了载流子迁移率。同时 **M1** 和其相应噻吩和硒吩的类似物与 **C60** 的双层膜展现出了典型的有机太阳能电池(OSCs)的特点, 其中由于 **M1** 的最高占据分子轨道(HOMO)能级(-5.5 eV)较低, 比相应噻吩和硒吩的类似物要低 0.2 eV, 使得其开路电压(V_{oc})为三者中最高(0.69 V), 同时获得了 1.31% 的能量转换效率(PCE), 相应噻吩和硒吩的类似物的 PCE 分别为 0.98% 和 0.83%。

图 2 **NDF** 与 **M1** 合成路线
Figure 2 Synthetic route of **NDF** and **M1**

最近, Qian 等^[5]以苯并二呋喃(**BDF**)为核, 引入苯上带有氟和烷氧链的基团得到了 **BDF** 的衍生物, 并与吡咯并吡咯二酮(**DPP**)反应得到了如图 3 的小分子化合物 **M2**, **M2** 的 HOMO 能级为 -5.79 eV, 最低未占分子轨道(LUMO)能级为 -3.77 eV, E_g 为 2.02 eV, 其噻吩类似物的 HOMO 能级为 -5.80 eV, LUMO 能级为 -3.83 eV, 带隙为 1.97 eV, 采用空间电荷限制电流(SCLC)法测得 **M2** 薄膜的空穴迁移率达到 $3.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 电子迁移率达到 $5.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 应用在 OSC 中 PCE 达到 5.5%, 对应的短路电流 $J_{sc} = 11.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.80 \text{ V}$, 填充因子 $\text{FF} = 0.60$, **M2** 的效率是其噻吩类似物的两倍, 这主要是因为其 J_{sc} 是噻吩类似物($J_{sc} = 5.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)的两倍导致的, **M2** 形貌较好, 有利于激子和电荷

的分离, 同时 **M2** 的溶解性也要优于噻吩类似物。

图 3 **M2** 分子结构
Figure 3 Molecular structure of **M2**

2012 年, Nakano 等^[6]以 2,6-二甲氧基萘为原料合成了反式萘并[2,3-*b*:6,7-*b'*]二呋喃 **anti-ADF (M3)** 和二苯取代的反式萘并[2,3-*b*:6,7-*b'*]二呋喃衍生物 **DPh-ADF (M4)**, 如图 4 所示, 其合成方法也是邻位乙酰氧基和炔基在碱性条件下构建呋喃环。 **M3** 的 HOMO 能级为 -5.1 eV, 与其噻吩和硒吩的类似物的 HOMO 能级(-5.0 eV) 相似; **M4** 的 FET 迁移率为 $0.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

图 4 **M3** 与 **M4** 结构图
Figure 4 Structures of **M3** and **M4**

随后, Nakano 等^[7]发现, 角状的萘并二呋喃(**NDF**)系列的电子结构和它们对应的萘并二噻吩(**NDT**)系列明显不同(如图 5), 这主要是由于不同最外层芳香环的电子对角状 **NDF** 和对应的 **NDT** 差异明显, 这种差异的本质可以归因于呋喃和噻吩的芳香性及电负性不同, 且强烈地影响到了整体稠环的电子结构。 **NDF1 (M5)** 的 HOMO 能级为 -5.5 eV, LUMO 能级为 -2.1 eV, 其类似的噻吩结构的 HOMO 能级为 -5.3 eV, LUMO 能级为 -2.3 eV; 角状结构 **NDF3 (M6)** 与 **M5** 相比, HOMO 能级更低一点为 -5.6 eV, LUMO 能级相同, 而类似的角状噻吩结构的能级都比 **M6** 低, 且 HOMO 能级降到了 -5.8 eV, **NDF3 (M7)** 能级与 **M6** 的相似, 但 **M7** 的噻吩相似化合物与 **M6** 的噻吩相似化合物的能级都要高一些。

图 5 **M5**、**M6** 和 **M7** 结构式
Figure 5 Structures of **M5**, **M6** and **M7**

Nakamura 研究组^[8]以邻位羟基和炔基在碱性条件下构建呋喃环, 合成了新型萘并呋喃衍生物 **DPNDF (M8)** 和 **C8-DPNDF (M9)** 的半导体材料(如图 6), 测试单晶状态下迁移率, 发现基于 **M8** 的场效应晶体管(FET)的空

穴迁移率为 $1.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这是相应的噻吩类似物的 1.6 倍^[9], 烷基链的 **M9** 器件的单晶 FET 空穴迁移率则高达 $3.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 同时拥有高的开关比, 这些主要是由于呋喃上氧原子的半径较小, 使得它有紧密的晶体排列, 以及分子间共轭大 π 轨道而具有小的重组能. **M8** 的 HOMO 能级为 -5.48 eV , **M9** 由于带给电子性的烷基链, 所以其 HOMO 能级比 **M8** 的略高, 达到 -5.42 eV .

图 6 **M8** 与 **M9** 合成路线
Figure 6 Synthetic route of **M8** and **M9**

Nakano 等^[10]合成了如图 7 所示的两类 α -硅基保护的苯或萘并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二呋喃硼酸酯取代物(**M10** 和 **M11**), 在溴化铜的作用下, 硼酸酯可以转换为溴, 这使得其可以作为半导体材料合成的中间单体得到应用.

Niimi 等^[11]合成了 2,2'-联萘并[2,3-*b*]呋喃(**M12**), 如图 8 所示, 将它作为有机半导体材料应用于 OFETs、有机发光二极管(OLEDs)和 OSCs 中. 其 FET 空穴和电子迁移率分别为 0.1 和 $0.04 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 应用于 OLED 得到了蓝绿色的荧光发射, 量子效率为 0.88 ; 由于其较低的 HOMO 能级(-5.6 eV), 在 OSC 中用作给体材料得到了器件的 V_{oc} 高达 0.99 V , 得到的 PCE 为 1.15% . 其噻吩类似物的 HOMO 能级更低, 达到 -5.73 eV , E_g 为 2.99

eV 与 **M12** 的(3.00 eV)相近.

图 7 **M10** 和 **M11** 结构式
Figure 7 Structures of **M10** and **M11**

图 8 **M12** 结构式
Figure 8 Structure of **M12**

Takeya 研究组^[12]合成了如图 9 所示的二萘基[2,3-*b*:2',3'-*d*]呋喃衍生物 **DNF-U** (**M13**), 由于两个外侧苯环间 C—H 键之间的相互排斥, 该分子具有扭曲的 π 电子体系, 单晶 FET 空穴迁移率达 $1.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

图 9 **M13** 结构图
Figure 9 Structure of **M13**

随后, 该组通过先偶联后脱甲基, 再通过两个羟基脱水构建出呋喃环, 合成出了二萘基[2,3-*b*:2',3'-*d*]呋喃的衍生物 **C₁₀-DNF-VW** (**M14**)和 **C₁₀-DNF-VV** (**M15**)^[13], 如图 10, 它们都发出深蓝色的荧光, 对应的单晶 FET 空穴迁移率分别为 $1.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

图 10 **M14** 与 **M15** 合成路线
Figure 10 Synthetic route of **M14** and **M15**

Suraru 等^[14]以 **2,6-Br₂-NDI** 为起始原料, 通过和邻溴苯酚的分子间偶联得到了如图 11 的双苯呋喃并萘结构的衍生物 **anti-BfDI (M16)**, 得到 FET 迁移率为 $0.06 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

图 11 M16 合成路线
Figure 11 Synthetic route of M16

Roncali 研究组^[15]以苯并呋喃为给体(D)单元、**DPP**为受体(A)单元合成了如图 12 所示的小分子化合物 **BFT (M17)**和 **BFF (M18)**, **M17** 的 HOMO 能级为 -5.71 eV , LUMO 能级为 -3.85 eV , E_g 为 1.76 eV , **M18** 的 HOMO 能级为 -5.69 eV , LUMO 能级为 -3.86 eV , E_g 为 1.81 eV ; 它们与 **C₆₀** 受体制备的双层 OSC, **M17** 器件得到的 J_{sc} 为 $7.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 为 0.72 V , FF 为 0.39 , 达到 2.5% 的效率, 经过 70°C , 10 min 退火处理后, 其 J_{sc} 达到 $10.01 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 达到 0.81 V , FF 为 0.35 , PCE 达到 3.13% ; **M18** 器件的 PCE 仅为 0.30% (J_{sc} 为 $1.60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 为 0.51 V , FF 为 0.28), 经过退火处理后, PCE 提高到 0.80% (J_{sc} 达到 $3.30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 达到 0.60 V , FF 为 0.39).

图 12 M17 和 M18 结构式
Figure 12 Structures of M17 and M18

Kang 研究组^[16]合成了含苯并呋喃的有机染料(**M19**和 **M20**), 如图 13 所示, 并制备了基于这两种染料的染料敏化太阳电池(DSSCs)器件, 其中没有乙烯基桥结构的 **M19** 器件获得的性能参数为: $J_{sc}=14.39 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.70 \text{ V}$, FF= 0.66 , PCE= 6.65% ; **M20** 器件获得的性能参数为: $J_{sc}=11.43 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.67 \text{ V}$, FF= 0.62 , PCE= 4.70% .

图 13 M19 和 M20 结构式
Figure 13 Structures of M19 and M20

Anderson 研究组^[17]合成了如图 14 所示的苯并呋喃三聚体(**M21**), 以其作为发光层制备了单层和双层 OLED 器件, 结果表明, 双层 OLED 的性质要优于单层器件, 对于双层器件, 在电压和电流分别为 11 V 和 0.17 mA 时, 获得 0.23 lm/W 的最大流明效率和 33 cd/m^2 的亮度.

图 14 M21 结构式
Figure 14 Structure of M21

2005 年, Hwu 等^[18]合成了二烯基桥联的苯并呋喃衍生物(**M22**), 如图 15 所示, 发现其具有高发光量子效率、好的热稳定性以及可以升华的性质. 将其掺杂到 9,10-二(2-萘基)蒽主体材料中, 制备出了蓝光 OLED, 器件启亮电压为 3.6 V , 在 15.5 V 时得到的最大亮度为 53430 cd/m^2 , 流明效率为 2.03 lm/W , 最大外量子效率为 3.75% , 这些数据说明, 呋喃稠环化合物在制备高效蓝光光电致发光材料上具有很大的潜力.

图 15 M22 结构式
Figure 15 Structure of M22

Nakamura 研究组^[19,20]合成了三种四芳基取代的苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二呋喃衍生物 **TPBDF**、**DPABDF** 和 **CZBDF** (**M23**、**M24** 和 **M25**), 如图 16 所示, **M23** 和 **M24** 用作 OLED 的空穴传输材料, 制备了绿光器件, 所得到的流明效率分别为 2.6 lm/W 和 2.2 lm/W, 用渡越时间法(TOF)测得的空穴迁移率分别为 $6.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $2.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 在 **BDF** 的侧链引入咔唑基团得到 **M25**, 其 HOMO 能级为 -5.52 eV, LUMO 能级为 -2.20 eV, 测得 **M25** 的 TOF 空穴迁移率为 $3.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

图 16 M23、M24 和 M25 结构式
Figure 16 Structures of M23, M24 and M25

s^{-1} , 电子迁移率为 $4.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这些结果充分证明呋喃稠环衍生物是一类优良的空穴传输材料.

最近, 我们课题组^[21]报道了基于噻吩苯并呋喃(TBF)的不对称小分子 **R3T-TBFO** (**M26**), 如图 17 所示, 其 SCLC 空穴迁移率达到 $1.37 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 电子迁移率达到 $9.88 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 经过热退火和溶剂蒸汽退火处理后太阳能电池转换效率达到 6.32%, 其对应的 $J_{\text{sc}} = 9.87 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}} = 0.89 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.72$.

图 17 M26 结构式
Figure 17 Structure of M26

Sapochak 研究组^[22]合成出 2,8 位连接两个二苯氧磷基的二苯并[*b,d*]呋喃衍生物(**M27**), 如图 18 所示, 二苯并呋喃衍生物比苯并二呋喃衍生物三线态能量更高, 所以常用作 OLED 材料, 该二苯并[*b,d*]呋喃衍生物三线态能级 $E_{\text{T}} = 3.14 \text{ eV}$, 并用作发光层中的电子传输材料和空穴阻挡材料制备了蓝光 OLED, 当使用 20% Flrpic 掺杂, 在电流和电压分别为 $70 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 3.6 V 时, 获得 10.1% 的最高外量子效率和 25.9 lm/W 的最大流明效率.

图 18 M27 结构式
Figure 18 Structure of M27

Xu 研究组^[23]合成了二苯基氧磷与二苯并[*b,d*]呋喃衍生物 ***o*-DBFPPO** (**M28**), 如图 19, 其三线态能级 $E_{\text{T}} = 3.15 \text{ eV}$, 以其制备了蓝光 OLED, 启亮电压为 2.6 V, 流明效率 36 lm/W, 外量子效率 15.5%.

图 19 M28 结构式
Figure 19 Structure of M28

2012 年, Lee 研究组^[24]合成了两种二苯并[*b,d*]呋喃小分子材料 **BFF1** 和 **BFF2** (**M29** 和 **M30**), 如图 20, 它们的热稳定性较好, **M29** 和 **M30** 的三线态能级分别为 2.70 eV 和 2.71 eV, HOMO 能级分别为 -6.06 eV 和 -6.09 eV, LUMO 能级分别为 -2.53 eV 和 -2.54 eV, 以它们制备了绿光 OLED, 最大外量子效率分别为 19.7% 和 18.6%.

图 20 M29 和 M30 结构式
Figure 20 Structures of M29 and M30

随后, Lee 研究组^[25]通过苯环的间位取代将咔唑和二苯并[*b,d*]呋喃连接起来, 制备出 **CzDBF** (**M31**), 如图 21. **M31** 的三线态能级为 2.82 eV, 以其制备的 OLED 的最大外量子效率为 23.9%, 亮度为 18 cd/m².

图 21 M31 结构式
Figure 21 Structure of M31

Li 研究组^[26]通过在 **M31** 上引入强吸电子基团 CN 基合成了 **m-CzOCN** (**M32**), 如图 22, 其三线态能量为 2.89 eV, 较高的三线态能量使得其可以用作蓝光 OLED 的主体材料, 基于 **M32** 制作的 OLED 的流明效率为 21.9 lm/W, 外量子效率为 15.3%, 并且器件具有稳定性高的特点, **M32** 的噻吩类似物的流明效率为 23.4 lm/W, 外量子效率为 23.3%.

图 22 M32 结构式
Figure 22 Structure of M32

3 含呋喃稠环的聚合物

我们课题组^[27]在 2012 年报道了呋喃环上带烷基链的 **NDF** 衍生物, 以该衍生物为给体单元, 合成得到了聚合物 **PNDFTBT** (**P1**), 如图 23, 测得其 HOMO 能级为 -5.27 eV, LUMO 能级为 -3.50 eV, E_g 为 1.77 eV, 利用 SCLC 法测得平均空穴迁移率达到了 $7.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, FET 空穴迁移率为 $1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 应用在 OSC 中得到了 4.5% 的转换效率, 对应的 $J_{sc} = 9.96 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.73 \text{ V}$, $FF = 0.618$, 这是首次将含 **NDF** 衍生物的聚合物应用在 OSC 中.

图 23 P1 结构式
Figure 23 Structure of P1

Wang 研究组^[28]以 **NDF3** 为给体单元, **DPP** 为受体单元制备了聚合物 **PNDf3-T-DPP** 和 **PNDf3-BT-DPP** (**P2** 和 **P3**), 如图 24, **P2** 和 **P3** 的 HOMO/LUMO 能级分别为 -5.18 eV/-3.57 eV 和 -5.17 eV/-3.54 eV, 它们用作 OFET 的活性层时, **P2** 的 FET 空穴迁移率为 $0.24 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 经退火处理后达到 $0.56 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, **P3** 的

图 24 P2 和 P3 结构式
Figure 24 Structures of P2 and P3

空穴迁移率为 $0.11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 经退火处理后达到 $0.35 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这比相应的含噻吩基聚合物的迁移率要高三个数量级。

随后, 该研究组^[29]继续以 **NDF3** 为给体单元, **BT** 或苯并噻二唑(**BO**)为受体单元制备了聚合物 **P(NDF3-BT)** 和 **P(NDF3-BO)** (**P4** 和 **P5**), 如图 25, **P4** 的 HOMO 能级为 -5.29 eV , LUMO 能级为 -3.46 eV , E_g 为 1.83 eV , FET 空穴迁移率为 $0.26 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 其噻吩类似物的 HOMO 能级为 -5.32 eV , LUMO 能级为 -3.46 eV , E_g 为 1.86 eV , 空穴迁移率为 $0.27 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; **P5** 的 HOMO 能级为 -5.35 eV , LUMO 能级为 -3.46 eV , E_g 为 1.90 eV , 空穴迁移率为 $0.20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 其噻吩类似物的 HOMO 能级为 -5.39 eV , LUMO 能级为 -3.47 eV , E_g 为 1.92 eV , FET 空穴迁移率为 $0.32 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

图 25 **P4** 和 **P5** 结构式
Figure 25 Structures of **P4** 和 **P5**

研究表明, 在对 **BDT** 结构单元进行修饰时, 将二维共轭结构引入到 **BDT** 骨架上, 可以得到更低的 HOMO 能级和更高的电荷迁移率, 这样可能得到性能更好的化合物^[30-33]。由于 **BDF** 结构单元与 **BDT** 结构单元的性质类似, 研究人员在 **BDF** 上引入噻吩和苯等芳香基团, 得到二维 **BDF** 衍生物, 拓宽 **BDF** 类材料的吸收范围并使得其共轭性得到增加。Sun 研究组^[34]以 **NDF3** 的衍生物为给体单元, 二噻吩苯并噻二唑(**DTBT**)为受体单元, 制备了聚合物 **PNDFT-DTBT** (**P6**), 如图 26。 **P6** 的 HOMO 能级为 -5.35 eV , LUMO 能级为 -3.44 eV , 基于 **P6** 制备的太阳电池(BHJ)表现出优良的光伏性质, 得到的性能参数为: $J_{sc}=8.21 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.89 \text{ V}$, $\text{FF}=0.72$, $\text{PCE}=5.22\%$ 。

图 26 **P6** 结构式
Figure 26 Structure of **P6**

2010 年, Li 等^[35]首次合成了以 **BDF** 衍生物与噻吩、苯并噻二唑或呋喃衍生物的共聚物 **PBT**、**PBB** 和 **PBP** (**P7**、**P8** 和 **P9**), 如图 27 所示, 它们在 $250 \sim 700 \text{ nm}$ 的范围内存在一定强度的吸收, 并且它们的能量带隙都较

小, **P7** 为 1.86 eV (HOMO 能级 -5.06 eV , LUMO 能级 -3.20 eV), **P8** 为 1.64 eV (HOMO 能级 -5.25 eV , LUMO 能级 -3.61 eV), **P9** 为 1.82 eV (HOMO 能级 -5.18 eV , LUMO 能级 -3.36 eV)。但它们应用在太阳电池上有最高效率的 **P7** 也只达到 0.59% ($J_{sc}=3.10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.53 \text{ V}$, $\text{FF}=0.35$), 可能与其分子量不高有关。

图 27 **P7**、**P8** 和 **P9** 结构式
Figure 27 Structures of **P7**, **P8** and **P9**

我们课题组^[36]通过在 **BDF** 核上引入烷氧链得到了烷氧基的 **BDF** 衍生物, 并以该衍生物为给体单元与萘并[2,3-c]噻吩-4,9-酮(**NTDO**)为受体单元合成得到聚合物 **PBDFNTDO** (**P10**), 如图 28, 测得该聚合物的 SCLC 空穴迁移率达到 $5.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, HOMO 能级和 LUMO 能级分别为 -5.33 eV 和 -3.40 eV , 应用在太阳电池上得到了 4.71% 的转化效率, 对应的 $J_{sc}=9.14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.87 \text{ V}$, $\text{FF}=0.59$, 其 V_{oc} 较高主要是因为 **P10** 的 HOMO 能级较低, 其效率接近噻吩类似物 (2.27%) 的两倍, 表明 **BDF** 衍生物是很好的给体单元。后来我们组^[37]又将 **BDF** 衍生物与不同的受体单元共聚得到三种聚合物: **PBDFDOTBT**、**PBDFDTBTz** 和 **PBDFDTBO** (**P11**、**P12** 和 **P13**), 如图 28, **P11** 与 **PC71BM** 混合得到了高的 SCLC 空穴迁移率: $6.72 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, **P12** 和 **P13** 的 SCLC 空穴迁移率分别为 3.69×10^{-3} 和 $2.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这主要是由于 **P11** 的结构平面性大并且 π - π 堆积紧密导致的, 将它们应用在太阳电池上, 三者的 HOMO、LUMO 能级值比较相近(**P11**: HOMO 能级 -5.12 eV , LUMO 能级 -3.38 eV , **P12**: HOMO 能级 -5.02 eV , LUMO 能级 -3.06 eV , **P13**: HOMO 能级 -5.19 eV , LUMO 能级 -3.49 eV), 但由于其构筑 **P12** 的电子受体单元吸电子能力较弱, **P12** 的薄膜吸收比其他两者要蓝移 60 nm , **P11** 获得的最高效率为 4.5% , 其对应的性能参数为: $J_{sc}=9.87 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.69 \text{ V}$, $\text{FF}=0.653$, 而 **P12** 和 **P13** 得到的效率分别为 1.24% ($J_{sc}=4.92 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.44 \text{ V}$, $\text{FF}=0.575$) 和 2.88% ($J_{sc}=5.04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.82 \text{ V}$, $\text{FF}=0.70$), 这主要可能是由于相对较低的空穴迁移率和蓝移的吸收所

导致的.

图 28 P10、P11、P12 和 P13 结构式
Figure 28 Structures of P10, P11, P12 and P13

随后我们组^[38]又报道了以带烷氧链的 BDF 衍生物为给体单元, 噻吩并[3,4-*b*]噻吩(TT)为受体单元的 D-A 型聚合物 **PBDFTT-C (P14)**, 如图 29, 该聚合物具有较好的溶解性, 并且它的 HOMO 能级较低为 -5.27 eV, LUMO 能级为 -3.69 eV, 在 300 nm 到 840 nm 范围有一个比较强的吸收, 能隙为 1.48 eV, 测得 SCLC 空穴迁移率为 $5.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 经过 170 °C 退火处理后, SCLC 空穴迁移率提高到了 $7.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 将其应用在太阳电池中, 在没有添加 1,8-二碘辛烷(DIO)时的效率仅为 2.35%, 添加 3% DIO 作为添加剂后获得 4.4% 的效率, 对应的 $J_{\text{sc}}=10.45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}}=0.66 \text{ V}$,

图 29 P14 分子结构
Figure 29 Molecular structure of P14

$\text{FF}=0.64$, 这主要是由于加入添加剂后共混膜的给/受体相分离尺寸变小, 膜表面形貌更好, 有利于电荷的分离和传输, 使得 FF 和 J_{sc} 得到提高.

Hou 研究组^[39]以 BDF 衍生物为给体单元, 噻吩为 π 桥, DTBT 为受体单元, 合成了一种窄带隙聚合物 **PBDFDTBT (P15)**, P15 的 HOMO 能级 -5.12 eV, LUMO 能级 -3.38 eV, 测得 SCLC 空穴迁移率为 $8.96 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 将其应用在太阳电池中, 经过退火处理后, 得到的性能参数为: $J_{\text{sc}}=11.77 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}}=0.78 \text{ V}$, $\text{FF}=0.546$, $\text{PCE}=5.01\%$. 随后, 该组^[40]又以不同 BDF 衍生物为给体单元, 通过对 TT 进行修饰, 引入强吸电子的氟原子得到 TT-CF 为受体单元, 进行聚合得到聚合物 **PBDFTT-CF-O** 和 **PBDFTT-CF-T (P16 和 P17)**, 如图 30, P16 的 HOMO 能级 -4.98 eV, LUMO 能级 -3.18 eV, E_{g} 为 1.80 eV, P17 的 HOMO 能级 -5.21 eV, LUMO 能级 -3.20 eV, E_{g} 为 2.01 eV; 测得 P16 和 P17 与 PC₇₁BM 共混的 SCLC 空穴迁移率分别为 $5.76 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $0.128 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 可以看出 P17 的空穴迁移率要明显高于 P16 的, 这说明二维结构有利于分子的电荷传输; 并研究了它们应用在太阳电池中的相关性能, P16 得到的性能参数为: $J_{\text{sc}}=13.87 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}}=0.63 \text{ V}$, $\text{FF}=0.597$, $\text{PCE}=5.22\%$, P17 得到的性能参数为: $J_{\text{sc}}=13.04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}}=0.78 \text{ V}$, $\text{FF}=0.598$, $\text{PCE}=6.26\%$, 表明 P17 上带有烷基噻吩基团形成的二维共轭结构使得其比带有烷氧基的 P16 的分子间的平面性和共轭性更强, 获得的 HOMO 能级更低、空穴迁移率更高, 最终导致 P17 的效率高于 P16.

图 30 P15、P16 和 P17 结构式
Figure 30 Structures of P15, P16 和 P17

2014 年, 我们课题组与斯坦福大学戴宏杰教授课题组^[41]合作将含苯并二呋喃基聚合物用在了近红外 II 生物成像上. 以苯并二呋喃为 D 单元合成 D-A 交替共聚物 **pDA (P18)**, 如图 31, 该聚合物的荧光发射波长在约 1050 nm, 具有较大的斯托克斯位移(约 400 nm)和高荧光量子产率(约 1.7%), 这个荧光量子产率要远远高于碳纳米管^[42](约 0.4%), 使得在一个更短的曝光时间(约 20 ms)内获得动态影像, 同时, 可实时跟踪小鼠后肢动脉血流量, 这表明呋喃稠环基聚合物在高时间和高空间分辨率的 NIR-II 成像上也有很大的应用前景.

图 31 P18 分子结构
Figure 31 Molecular structure of P18

Beaujuge 研究组^[43]通过用不同的烷氧基取代合成不同的 **BDF** 衍生物作为给体单元, 与噻吩[3,4-*c*]并吡咯-4,6-酮(**TPD**)作为受体单元聚合得到聚合物 **P19**, 如图 32, 并制备了基于该聚合物的太阳电池, 研究发现, 当 **TPD** 上的烷基链不同时, 其溶解性和电池性能都有所不同, 所连的直链有 8 个碳时, 聚合物的溶解性较好, 而连的直链碳为 7、9 或 10 个碳时, 所得到的聚合物溶解性较差, 使得它们的 J_{sc} 降低, 导致它们的效率较低, 所以 **PBDFTPD(2EH/C8) (P19)** 获得了最好的效率, 该聚合物的分子间没有明显的 π - π 堆积, 即没有明显的自组装, 其在没有任何添加剂的条件下得到的性能参数为: $J_{sc}=11.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.97 \text{ V}$, $FF=0.68$, $PCE=7.4\%$, 但在使用了 1-氯萘(**CN**)5%作为添加剂后, 该聚合物电池的效率反而有所下降, 这主要是由于加入 **CN** 作为添加剂后, 聚合物与 **PC71BM** 共混膜的形貌发生了变化, 减弱了膜的分散性所导致的. 同时, 他们还合成了与 **P19** 类似的噻吩聚合物来比较 **BDF** 衍生物与 **BDT** 衍生物的性能, 在无任何添加剂的条件下, **P19** 类似的噻吩聚合物的 PCE 达到了 7.0%, 在使用了 5%的 **CN** 作为添加剂后 PCE 达到了 7.1%, 效率都比 **P19** 的略低, 同时, **P19** 和其噻吩类似物的 SCLC 空穴迁移率分别为 $2.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $1.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, **P19** 和其噻吩类似物的 LUMO 能级相同(-3.44 eV), 但 **P19** 的 HOMO 能级(-5.41 eV)比其噻吩类似物的(-5.29 eV)低, 使得 **P19** 拥有更高的 V_{oc} , 表明 **BDF** 衍生物是一种良好的电子给体材料. 随后, Mateker 等^[44]研究发现,

BDT 与 **TPD** 所得到的聚合物在同一平面上, **BDF** 与 **TPD** 所得到的聚合物不在同一平面上, **P19** 的光稳定性比其噻吩类似物的稍差.

图 32 P19 结构式
Figure 32 Molecular structure of P19

Huo 研究组^[45]通过在 **BDF** 上引入 2-乙基己基苯得到 **BDF** 衍生物与 **T1** 聚合, 得到聚合物 **PBDF-T1 (P20)**, 如图 33, 该聚合物具备二维结构, 使得共轭性更强, 有利于电荷的传输, **P20** 的 FET 空穴迁移率($0.014 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)是其噻吩类似物的两倍, **P20** 的 HOMO/LUMO 能级为 -5.43 eV/-3.54 eV, 其噻吩类似物的 HOMO/LUMO 能级为 -5.32 eV/-3.52 eV, 基于 **P20** 的太阳电池, 当无任何添加剂时, 得到 2.64%的效率, 通过添加 1%的 **DIO** 添加剂效率增加到 9.43%, 其对应的性能参数为: $J_{sc}=13.28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.92 \text{ V}$, $FF=0.774$, 这主要归因于加了添加剂后 **P20** 的电荷迁移率有所提高. 其噻吩类似物在聚合物太阳电池中达到了 8.12%的效率, 对应的性能参数为: $J_{sc}=13.13 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.86 \text{ V}$, $FF=0.718$.

图 33 P20 结构式
Figure 33 Molecular structure of P20

我们课题组^[46]通过在 **BDF** 核上引入噻吩烷基链得到了 **BDF** 衍生物 **BDFT**, 并与受体单元 **DTBT** 聚合得到了聚合物 **PBDFDTBT (P21)**, 如图 34, 该聚合物在薄膜状态下得到了一个较宽的吸收带, 从 300 nm 到 730 nm 都有吸收, **P21** 的 HOMO 能级、LUMO 能级和 E_g 分别为 -5.21 eV、-3.11 eV 和 2.10 eV. 将其应用在太阳电池中得到的性能参数为: $J_{sc}=12.04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.76 \text{ V}$, $FF=0.65$, $PCE=6.0\%$, 其较高的 J_{sc} 与 FF 主要得益于其良好的空穴迁移率. 用在 FETs 中^[47], 空穴迁移率达到 $0.05 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 开关比为 4.6×10^5 .

图 34 P21 结构式
Figure 34 Molecular structure of P21

Tang 等^[48]改进了合成 BDF 核的方法, 如图 35 所示, 使得合成条件更加温和, 制备出了含 BDF 衍生物的聚合物 P22, 其 HOMO 能级为 -5.31 eV, LUMO 能级为 -3.61 eV, 将其应用在太阳能电池中得到的性能参数为: $J_{sc}=9.81$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.80$ V, $\text{FF}=0.587$, $\text{PCE}=4.61\%$, 这比相应的噻吩类似物的 $\text{PCE}=4.33\%$ ($J_{sc}=9.77$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.89$ V, $\text{FF}=0.498$)要略高^[49], 对比发现, 主要是 P22 的 FF 要高于噻吩类似物的, 这可能是因为氧原子的半径比硫的小, 堆积紧密, 电荷迁移率提

高所导致.

Sista 等^[50]在 BDF 上引入苯乙炔基, 设计合成了一种新的聚合物 P23, 同时与他们之前所制备的噻吩类似物的聚合物^[51]进行对比. 此外, 还设计合成了 BDF 和 BDT 单元交替的聚合物 P24(图 36), 研究发现 P23 (-5.39 eV)和 P24 (-5.30 eV)的 HOMO 能级比 P23 噻吩类似物(-5.10 eV)的 HOMO 能级低, 这是因为氧原子半径较小、电负性较强, 较弱的 C—O 共价键使得呋喃单元有较弱的给电子性, 所以导致 BDF 单元的 HOMO 能级更低, P23 和 P24 的 LUMO 能级分别为 -3.32 eV 和 -3.26 eV, P23 噻吩类似物的 LUMO 能级为 -3.05 eV, 当 $m(\text{polymer}):m(\text{PC}_{71}\text{BM})=1:1$ 时, 测得 P23 和 P24 的电池效率分别为 1.19% ($J_{sc}=3.71$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.83$ V, $\text{FF}=0.39$)和 0.64% ($J_{sc}=2.13$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{oc}=0.81$ V, $\text{FF}=0.37$), P23 比 P24 效率高的主要原因是 P24 的骨架上拥有不同的氧原子和硫原子, 导致聚合物的共轭性降低. 此外, 在 BDF 上引入 sp 杂化的吸电子性强的腈基碳, 在侧链上用二烷基氨修饰, 可提高电荷的迁移率^[52,53].

图 35 含 BDF 衍生物的聚合物 P22 合成路线
Figure 35 Synthetic route of polymer P22 with BDF derivatives

图 36 P23 和 P24 的分子结构式
Figure 36 Molecular structures of P23 and P24

和传统的在苯环上引入基团不同, Kobilka 等^[54]在 BDF 核的呋喃环上引入了烷基基团, 并与在噻吩的不同位置取代有烷基链的基团相连, 得到了一种富电子的 **T_{in/out}BDF** 单元, 为了研究它们的光伏性能的变化, 作者设计合成了两种聚合物 **PT_{out}BDFID** 和 **PT_{in}BDFID** (**P25** 和 **P26**), 如图 37, **P25** 和 **P26** 拥有相同的 HOMO 能级(−5.7 eV)、LUMO 能级(−3.8 eV)和 E_g (1.9 eV), 电池性能 **P25** (PCE=0.301%, J_{sc} =1.306 mA·cm^{−2}, V_{oc} =0.641 V, FF=0.36)比 **P26** (PCE=0.590%, J_{sc} =1.66 mA·cm^{−2}, V_{oc} =0.7366 V, FF=0.486)要差。

图 37 P25 和 P26 的分子结构式
Figure 37 Molecular structures of P25 and P26

Aeschi 等^[55]合成出了噻吩[2,3-*f*]苯并呋喃(**TBF**)衍生物, 并将其与不同的受体单元聚合, 得到了三种聚合物 **12a**、**12b**、**12c** (**P27**、**P28** 和 **P29**), 如图 38 所示, **P27**、**P28** 和 **P29** 的 HOMO/LUMO 能级分别为−5.15 eV/−2.78 eV、−5.19 eV/−3.44 eV 和 −5.34 eV/−2.96 eV, 测得 **P27**、**P28** 和 **P29** 的 SCLC 迁移率分别为 1.83×10^{-5} cm²·V^{−1}·s^{−1}、 1.12×10^{-5} cm²·V^{−1}·s^{−1} 和 1.77×10^{-6} cm²·V^{−1}·s^{−1}, 但它们应用在太阳电池上的效果并不太理想, 其中 **P27** 得到的性能参数为: J_{sc} =4.73 mA·cm^{−2}, V_{oc} =0.60 V, FF=0.38, PCE=1.08%; **P28**: J_{sc} =0.79 mA·cm^{−2}, V_{oc} =0.59 V, FF=0.30, PCE=0.14%; **P29**: J_{sc} =1.31 mA·cm^{−2}, V_{oc} =0.61 V, FF=0.39, PCE=0.31%。

图 38 P27、P28 和 P29 分子结构式
Figure 38 Molecular structures of P27, P28 and P29

我们组^[56]对 **TBF** 为核的相关衍生物做了一系列的研究, 2014 年报道了在 **TBF** 核上引入噻吩烷基链的 **TBF** 衍生物并与烷氧基苯并噻二唑衍生物聚合, 得到了聚合物 **PTBFTDTBT** (**P30**), 如图 39, 该聚合物具有分子量大、吸光范围广和溶解性好等优点, 其 HOMO 能级为−5.20 eV, LUMO 能级为−3.57 eV, 测得 **P30** 的 SCLC 空穴迁移率为 2×10^{-3} cm²·V^{−1}·s^{−1}, 经过 150 °C 退火 10 min 处理后, 空穴迁移率增加到了 1.53×10^{-2} cm²·V^{−1}·s^{−1}, 将其应用在太阳电池中, 得到的效率高达 6.42%, 其对应的性能参数为: J_{sc} =13.51 mA·cm^{−2}, V_{oc} =0.78 V, FF=0.61; 随后, 通过在苯并噻二唑上引入氟和在噻吩上引入烷基链来探究不同的受体单元对 **TBF** 衍生物的影响, 合成出了聚合物 **TBFBT**^[57] (**P31**), 测得 HOMO/LUMO 能级为−5.11 eV/−3.49 eV, 应用在太阳电池中得到了 4.1% 的效率, 当添加 3% 的 **DIO** 后, 测得 SCLC 空穴迁移率 2.2×10^{-3} cm²·V^{−1}·s^{−1}, 效率增加到 6.1%, 其对应的 J_{sc} =14.4 mA·cm^{−2}, V_{oc} =0.68 V, FF=0.62。

2015 年, 我们课题组^[58]又报道了在 **TBF** 核上引入带烷氧基苯基团的 **TBFP**, 将其与不同的受体单元聚合, 得到了 **PTBFP-BT** 和 **PTBFP-BO** (**P32** 和 **P33**), 如图 40, 它们与 PC₇₁BM 混合得到的 SCLC 空穴迁移率分别为 9.12×10^{-4} cm²·V^{−1}·s^{−1} 和 2.49×10^{-4} cm²·V^{−1}·s^{−1}, **P32** 和 **P33** 的 HOMO/LUMO 能级分别为−5.47 eV/−3.55 eV 和 −5.61 eV/−3.65 eV, 将它们应用在太阳电池中获得的性能参数分别为: **P32**: PCE=6.02%, J_{sc} =12.57

图 39 P30 和 P31 分子结构

Figure 39 Molecular structures of P30 and P31

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}}=0.71\text{ V}$, $\text{FF}=0.68$, **P33**: $\text{PCE}=4.41\%$, $J_{\text{sc}}=9.79\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}}=0.81\text{ V}$, $\text{FF}=0.56$, 这主要是因为 **P32** 的空穴迁移率更高并且形貌更好导致其 J_{sc} 和 FF

图 40 P32、P33、P34 和 P35 分子结构

Figure 40 Molecular structures of P32, P33, P34 and P35

更高. 随后, 通过在 **TBFP** 的苯环上引入强吸电能力的氟原子合成出了两种聚合物 **TBFPF-BT** 和 **TBFPF-BO**^[59] (**P34** 和 **P35**), 如图 40, **P34** 和 **P35** 的 HOMO/LUMO 能级分别为 $-5.28\text{ eV}/-3.60\text{ eV}$ 和 $-5.38\text{ eV}/-3.69\text{ eV}$, 测得 **P34** 和 **P35** 的 SCLC 空穴迁移率分别为 $2.70\times 10^{-5}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $2.55\times 10^{-5}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 将它们应用在太阳电池中, 添加 1% **DIO** 后 **P34** 和 **P35** 分别得到了 6.8% ($J_{\text{sc}}=12.12\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}}=0.80\text{ V}$, $\text{FF}=0.71$) 和 5.98% ($J_{\text{sc}}=10.35\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}}=0.89\text{ V}$, $\text{FF}=0.65$) 的效率, 可见氟原子的引入大大提高了其转化效率.

Zhang 等^[60]合成了一种无定型态的苯并呋喃-联三芴交替共聚物 **PBF-OXD** (**P36**), 如图 41, 该共聚物具有良好的光热稳定性, 单层蓝光发光二极管具有稳定的蓝光发射, 启亮电压为 5.3 V, 最大亮度 1400 cd/m^2 , 最大发光效率 0.95 cd/A .

4 总结与展望

呋喃稠环衍生物具有载流子迁移率高、荧光量子效率高和溶解性好的特点, 特别是基于 **BDF** 单元的共轭有机小分子和共轭聚合物给体光伏材料普遍具有较低的 HOMO 能级、较高的空穴迁移率和较宽的光学吸收, 其中许多材料表现出高的光伏效率, 在相同条件下有些材料甚至比基于 **BDT** 单元的光伏材料性能更好, 表现出良好的前景^[61]. 但也存在稳定性差、不易制备和合成产率低等缺点, 在一定程度上限制了其发展和应用. 从

图 41 P36 分子结构
Figure 41 Molecular structure of P36

目前研究来看,未来呋喃稠环化合物的研究主要集中在以下几个方面:(1)设计合成新的呋喃稠环化合物,目前研究较多的是 BDF 单元结构的呋喃稠环化合物;(2)设计合成稳定的呋喃稠环体系,呋喃稠环存在一定的稳定性的问题,增大共轭性有利于增加其稳定性;(3)发展并拓展呋喃稠环基有机/聚合物的应用,目前,呋喃稠环化合物较多的运用在光电领域,其聚合物在生物近红外成像上也表现出了优良的性能,所以对呋喃稠环化合物也可以进行其它应用研究;(4)优化合成路线,呋喃在未成稠环前稳定性较差,给合成带来一定难度,可以考虑最后并出呋喃环,同时,使路线更简单、更绿色。

作者简介

刘晔,中南大学化学化工学院 2016 级在读博士生,2016 年获湘潭大学应用化学硕士学位。主要从事有机/高分子光电材料设计、合成及性能研究。已发表 SCI 论文 2 篇。

袁俊,中南大学化学化工学院 2015 级在读博士生。2011 年毕业于北京化工大学并获理学学士学位。2015 年获中南大学高分子化学与物理硕士学位。主要从事有机高分子光电材料合成及器件研究。近年来以第一作者在 Nano Energy, Macromolecules, Chemical Communications, Journal of Materials Chemistry A, Organic Electronics 等 SCI 刊物上发表 5 篇论文。

邹应萍,中南大学化学化工学院教授,博士生导师。1998~2005 年湘潭大学本科,硕士。2005~2008 年中国科学院化学研究所博士。2008~2010 年加拿大拉瓦尔大学博士后,2012~2013 年美国斯坦福大学访问学者,2014、2015 年美国硅谷短期访问。2008 年至今中南大学任教,2014 年 2 月中南大学破格晋升教授、博士生导师。有机高分子光电功能材料团队负责人,有机化学及高分子化学系副主任。在 SCI 源刊物上发表学术论文 100 余篇,引用 3000 余次。主要研究方向为有机高分子光电材料与器件。

References

- [1] Gidron, O.; Dadvand, A.; Sheynin, Y.; Bendikov, M.; Perepichka, D. F. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1976.
- [2] Gidron, O.; Diskin-Posner, Y.; Bendikov, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2148.
- [3] Chen, L.; Tang, X.; Jia, K.; Tang, X. Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 2197. (陈垒, 唐翔, 贾坤, 唐先忠, 有机化学, **2016**, 36, 2197.)
- [4] Nakano, M.; Mori, H.; Shinamura, S.; Takimiya, K. *Chem. Mater.* **2011**, 24, 190.
- [5] Qian, D.; Liu, B.; Wang, S.; Himmelberger, S.; Linares, M.; Vagin, M.; Salleo, A. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 24349.
- [6] Nakano, M.; Niimi, K.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Takimiya, K. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 8099.
- [7] Nakano, M.; Shinamura, S.; Houchin, Y.; Osaka, I.; Miyazaki, E.; Takimiya, K. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5671.
- [8] Mitsui, C.; Soeda, J.; Miwa, K.; Tsuji, H.; Takeya, J.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5448.
- [9] Shinamura, S.; Osaka, I.; Miyazaki, E.; Nakao, A.; Yamagishi, M.; Takeya, J.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5024.
- [10] Nakano, M.; Shinamura, S.; Sugimoto, R.; Osaka, I.; Miyazaki, E.; Takimiya, K. *Org. Lett.* **2012**, 14, 5448.
- [11] Niimi, K.; Mori, H.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Kakizoe, H.; Takimiya, K.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5892.
- [12] Nakahara, K.; Mitsui, C.; Okamoto, T.; Yamagishi, M.; Miwa, K.; Sato, H.; Takeya, J. *Chem. Lett.* **2013**, 42, 654.
- [13] Nakahara, K.; Mitsui, C.; Okamoto, T.; Yamagishi, M.; Matsui, H.; Ueno, T.; Hirose, Y. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5342.
- [14] Suraru, S. L.; Burschka, C.; Würthner, F. *J. Org. Chem.* **2013**, 79, 128.
- [15] Ripaud, E.; Demeter, D.; Rousseau, T.; Boucard-Céto, E.; Allain, M.; Po, R.; Leriche, P.; Roncali, J. *Dyes Pigm.* **2012**, 95, 126.
- [16] Jung, I.; Lee, J. K.; Song, K. H.; Song, K.; Kang, S. O.; Ko, J. J. *Org. Chem.* **2007**, 72, 3652.
- [17] Anderson, S.; Taylor, P. N.; Verschoor, G. L. *Chem.-Eur. J.* **2004**, 10, 518.
- [18] Hwu, J. R.; Chuang, K. S.; Chuang, S. H.; Tsay, S. C. *Org. Lett.* **2005**, 7, 1545.
- [19] Tsuji, H.; Mitsui, C.; Ilies, L.; Sato, Y.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11902.
- [20] Tsuji, H.; Mitsui, C.; Sato, Y.; Nakamura, E. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3776.
- [21] Qiu, B.; Yuan, J.; Zou, Y.; He, D.; Peng, H.; Li, Y.; Zhang, Z. *Org. Electron.* **2016**, 35, 87.
- [22] Vecchi, P. A.; Padmaperuma, A. B.; Qiao, H.; Sapochak, L. S.; Burrows, P. E. *Org. Lett.* **2006**, 8, 4211.
- [23] Han, C.; Xie, G.; Xu, H.; Zhang, Z.; Xie, L.; Zhao, Y.; Huang, W. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2491.
- [24] Jeon, S. O.; Lee, J. Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10537.
- [25] Lee, C. W.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2013**, 14, 1009.

- [26] Deng, L.; Li, J.; Wang, G. X.; Wu, L. Z. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 8140.
- [27] Liu, B.; Chen, X.; He, Y.; Xiao, L.; Li, Y.; Zhou, K.; Zou, Y. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 5366.
- [28] Shi, S.; Xie, X.; Gao, C.; Shi, K.; Chen, S.; Yu, G.; Wang, H. *Macromolecules* **2014**, *47*, 616.
- [29] Shi, S.; Shi, K.; Chen, S.; Qu, R.; Wang, L.; Wang, M.; Wang, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 2465.
- [30] Huo, L.; Hou, J.; Zhang, S.; Chen, H. Y.; Yang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1500.
- [31] Huo, L.; Liu, T.; Sun, X.; Cai, Y.; Heeger, A. J.; Sun, Y. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2938.
- [32] Yuan, J.; Zou, Y.; Cui, R.; Chao, Y. H.; Wang, Z.; Ma, M.; Xiao, D. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4347.
- [33] Qiu, B.; Yuan, J.; Xiao, X.; He, D.; Qiu, L.; Zou, Y.; Li, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 25237.
- [34] Li, S.; Yuan, Z.; Deng, P.; Sun, B.; Zhang, Q. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2561.
- [35] Li, H.; Jiang, P.; Yi, C.; Li, C.; Liu, S. X.; Tan, S.; Decurtins, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8058.
- [36] Chen, X.; Liu, B.; Zou, Y.; Xiao, L.; Guo, X.; He, Y.; Li, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 17724.
- [37] Liu, B.; Chen, X.; Zou, Y.; Xiao, L.; Xu, X.; He, Y.; Li, Y. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6898.
- [38] Liu, B.; Chen, X.; Zou, Y.; He, Y.; Xiao, L.; Xu, X.; Li, Y. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 470.
- [39] Huo, L.; Huang, Y.; Fan, B.; Guo, X.; Jing, Y.; Zhang, M.; Hou, J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3318.
- [40] Huo, L.; Ye, L.; Wu, Y.; Li, Z.; Guo, X.; Zhang, M.; Hou, J. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6923.
- [41] Hong, G.; Zou, Y.; Antaris, A. L.; Diao, S.; Wu, D.; Cheng, K.; Wu, J. Z. *Nat. Commun.* **2014**, *5*.
- [42] Hong, G.; Lee, J. C.; Robinson, J. T.; Raaz, U.; Xie, L.; Huang, N. F.; Dai, H. *Nat. Med.* **2012**, *18*, 1841.
- [43] Warnan, J.; Cabanetos, C.; Labban, A. E.; Hansen, M. R.; Tassone, C.; Toney, M. F.; Beaujeu, P. M. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4357.
- [44] Mateker, W. R.; Heumüller, T.; Checharoen, R.; Sachs-Quintana, I. T.; McGehee, M. D.; Warnan, J.; Bazan, G. C. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6345.
- [45] Huo, L.; Liu, T.; Fan, B.; Zhao, Z.; Sun, X.; Wei, D.; Yu, M.; Liu, Y.; Sun, Y. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6969.
- [46] Liu, B.; Qiu, B.; Chen, X.; Xiao, L.; Li, Y.; He, Y.; Zou, Y. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5002.
- [47] Huang, W.; Yang, B.; Sun, J.; Liu, B.; Yang, J.; Zou, Y.; Gao, Y. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 1050.
- [48] Bian, L.; Hai, J.; Zhu, E.; Yu, J.; Liu, Y.; Zhou, J.; Tang, W. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1920.
- [49] Shi, Q.; Fan, H.; Liu, Y.; Hu, W.; Li, Y.; Zhan, X. *Macromolecules* **2011**, *44*, 9173.
- [50] Sista, P.; Huang, P.; Gunathilake, S. S.; Bhatt, M. P.; Kularatne, R. S.; Stefan, M. C.; Biewer, M. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 4316.
- [51] Sista, P.; Nguyen, H.; Murphy, J. W.; Hao, J.; Dei, D. K.; Palaniappan, K.; Dastoor, P. C. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8063.
- [52] Xiang, A.; Li, H.; Chen, S.; Liu, S. X.; Decurtins, S.; Bai, M.; Liao, J. *Nanoscale* **2015**, *7*, 7665.
- [53] Li, Z.; Li, H.; Chen, S.; Froehlich, T.; Yi, C.; Schönenberger, C.; Borguet, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8867.
- [54] Kobilka, B. M.; Dubrovskiy, A. V.; Ewan, M. D.; Tomlinson, A. L.; Larock, R. C.; Chaudhary, S.; Jeffries-EL, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8919.
- [55] Aeschi, Y.; Li, H.; Cao, Z.; Chen, S.; Amacher, A.; Bieri, N.; Liu, S. X. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5586.
- [56] Fan, L.; Cui, R.; Guo, X.; Qian, D.; Qiu, B.; Yuan, J.; Li, Y.; Huang, W.; Yang, J.; Liu, W.; Xu, X.; Li, L.; Zou, Y. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5651.
- [57] Cui, R.; Zou, Y.; Xiao, L.; Hsu, C. S.; Keshtov, M. L.; Godovsky, D. Y.; Li, Y. *Dyes Pigm.* **2015**, *116*, 139.
- [58] Qiu, B.; Cui, R.; Yuan, J.; Peng, H.; Zhang, Z.; Li, Y.; Zou, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 17592.
- [59] He, D.; Qiu, L.; Zhang, Z.; Li, Y.; Pan, C.; Zou, Y. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 62923.
- [60] Zhang, H.; Guo, E.; Fang, Y.; Ren, P.; Yang, W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5488.
- [61] Pan, X. X.; Huo, L. J. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 687. (潘雪雪, 霍利军, 有机化学, **2016**, *36*, 687.)

(Cheng, B.)