



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103848969 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201210495113. 4

H01L 51/54(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 11. 28

H01L 51/30(2006. 01)

(73) 专利权人 海洋王照明科技股份有限公司
地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

专利权人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(56) 对比文件

CN 102718946 A, 2012. 10. 10,
CN 102348759 A, 2012. 02. 08,
WO 2010/000669 A1, 2010. 01. 07,

审查员 王欢

(72) 发明人 周明杰 管榕 李满园 黄佳乐
黎乃元

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202
代理人 郝传鑫 熊永强

(51) Int. Cl.

C08G 61/12(2006. 01)

C07D 519/00(2006. 01)

H01L 51/46(2006. 01)

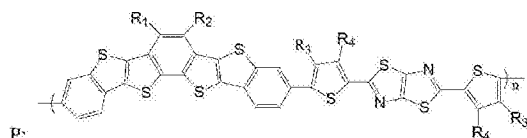
权利要求书3页 说明书26页 附图1页

(54) 发明名称

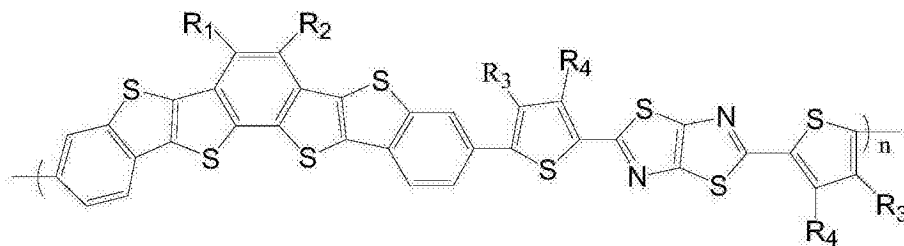
一种含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩
聚合物及其制备与应用

(57) 摘要

本发明提供一种含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物及其制备与应用, 所述聚合物为具有如下通式的聚合物 P, 式中, R_1 、 R_2 为 H、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{10}$ 烷氧基; R_3 、 R_4 为 H 或 $C_2 \sim C_{16}$ 的烷基, n 为 5~65 之间的自然数。本发明的聚合物含有新的二苯并噻吩苯并二噻吩和噻唑并噻唑单元, 具有新的共轭平面结构、优异的太阳光匹配性和载流子迁移性能, 制备方法简单可控, 在聚合物太阳能电池、有机电致发光器件等光电材料领域有很好的应用前景。



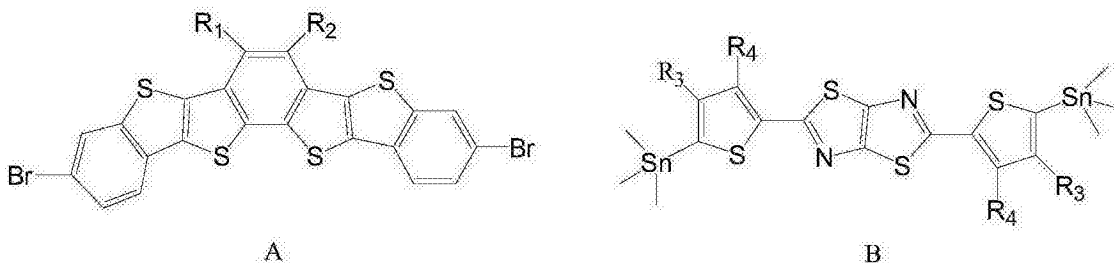
1. 一种含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物, 其特征在于, 为具有如下通式的聚合物 P:



式中, R_1, R_2 为 H、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{10}$ 烷氧基, R_3, R_4 为 H 或 $C_2 \sim C_{16}$ 的烷基, n 为 5 ~ 65 之间的自然数。

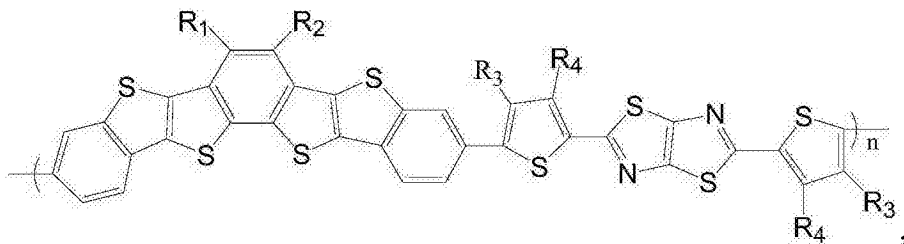
2. 一种含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物的制备方法, 其特征在于, 包括以下操作步骤:

提供化合物 A 和化合物 B, 化合物 A 和 B 的结构式分别为:



式中, R_1, R_2 为 H、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{10}$ 烷氧基, R_3, R_4 为 H 或 $C_2 \sim C_{16}$ 的烷基;

在惰性气体及无氧条件下, 按摩尔比 1:1 ~ 1:1.5 将化合物 A 与化合物 B 加入有机溶剂中, 加入催化剂, 在 60 ~ 120°C 下进行 Stille 耦合反应 24 ~ 72 小时, 分离纯化后得到含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物, 所述含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物为具有如下通式的聚合物 P:



式中, n 为 5 ~ 65 之间的自然数。

3. 如权利要求 2 所述的含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物的制备方法, 其特征在于, 所述催化剂为三(二亚苄基丙酮)二钯与三邻甲苯基膦的混合物、二(三苯基膦)二氯化钯、四(三苯基膦)钯中的一种。

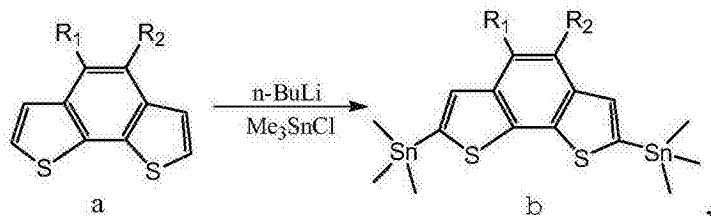
4. 如权利要求 3 所述的含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物的制备方法, 其特征在于, 所述催化剂的摩尔用量为化合物 A 摩尔用量的 0.01% ~ 5%, 对于三(二亚苄基丙酮)二钯与三邻甲苯基膦的混合物, 所述三(二亚苄基丙酮)二钯的摩尔用量为化合物 A 的摩尔用量的 0.01% ~ 5%。

5. 如权利要求 3 所述的含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物的制备方法, 其特征在于, 所述三(二亚苄基丙酮)二钯与三邻甲苯基膦的混合物中, 三(二亚苄基丙酮)

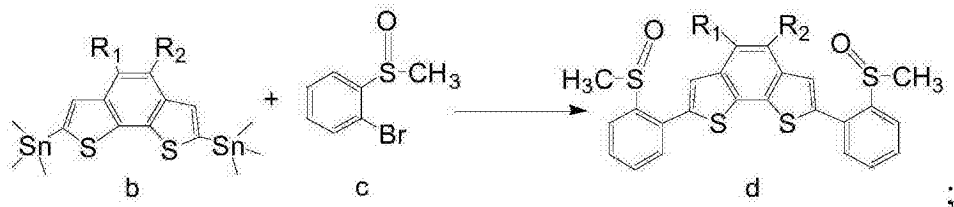
二钯与三邻甲基苯基膦的摩尔比为 1:2 ~ 1:20。

6. 如权利要求 2 所述的含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物的制备方法,其特征在于,所述化合物 A 的制备方法包括以下操作步骤:

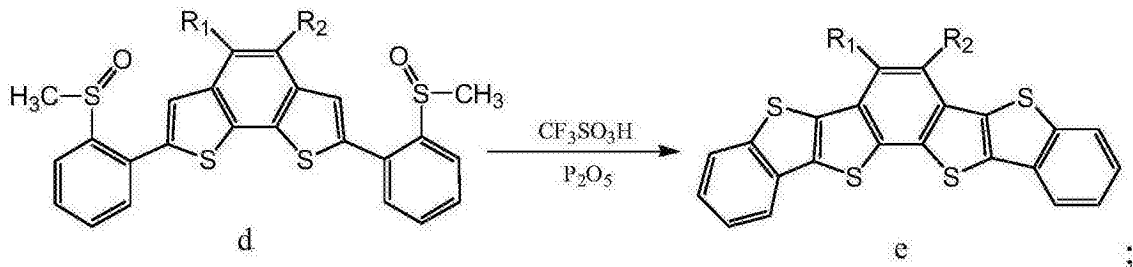
(1) 在惰性气体保护下,将化合物 a 加入四氢呋喃中,冷却至 -78°C ,缓慢加入正丁基锂,化合物 a: 正丁基锂的摩尔比为 1:2.2 ~ 1:2.5,然后在 -78°C 下搅拌反应 2h,再加入三甲基氯化锡,化合物 a: 三甲基氯化锡的摩尔比为 1:2 ~ 1:2.5,保温反应 0.5h 后恢复到室温,继续反应 24h,得到化合物 b,反应式为:



(2) 在惰性气体及无氧条件下,将摩尔比为 1:2 ~ 1:2.5 的化合物 b 与化合物 c 2-溴甲基亚硫酰苯加入溶剂中,加入催化剂,在 80°C 发生 Stille 耦合反应 48h,得到化合物 d,反应式为:

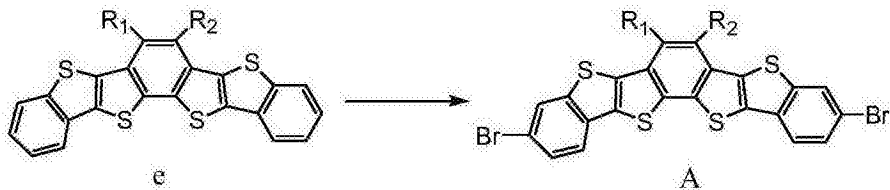


(3) 在三氟甲磺酸中,化合物 d 与五氧化二磷反应后,将反应物倒入冰水浴中淬灭反应,得到沉淀,将所得沉淀加入吡啶中进行回流反应,得到化合物 e,反应式为:



所述与五氧化二磷反应是在室温反应 72h,所述化合物 d 和五氧化二磷的摩尔比为 1.5:1 ~ 2.0:1,所述回流反应的温度为 110°C ,反应时间为 12h;

(4) 避光条件下,N-溴代丁二酰亚胺与化合物 e 在二甲基甲酰胺中发生溴化反应,得到化合物 A,反应式为:



所述 N-溴代丁二酰亚胺: 化合物 e 的摩尔比为 3:1,所述溴化反应是在室温下反应 15h;

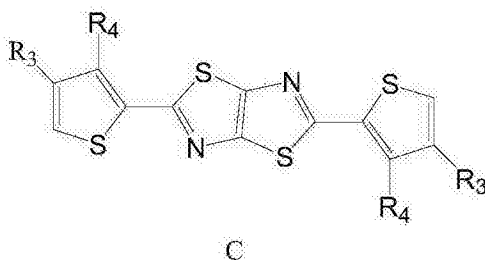
其中, R_1 、 R_2 为 H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烷基或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 烷氧基。

7. 如权利要求 6 所述的含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述催化剂为三(二亚苄基丙酮)二钪与三邻甲苯基膦的混合物、二(三苯基膦)氯化钪、四(三苯基膦)钪中的一种。

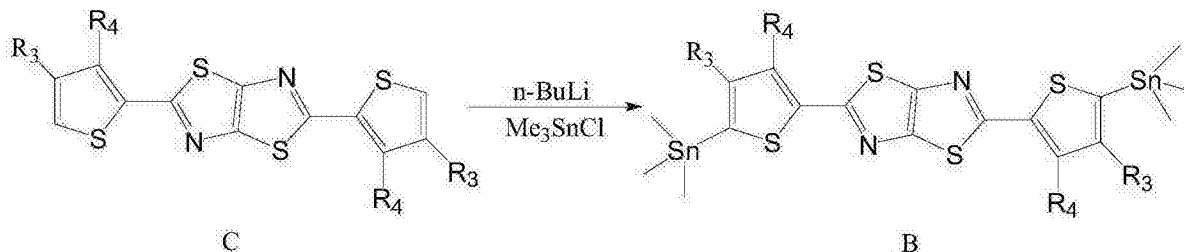
8. 如权利要求 7 所述的含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物的制备方法,其特征在于,所述催化剂的摩尔用量为化合物 b 摩尔用量的 0.01%~5%,对于三(二亚苄基丙酮)二钪与三邻甲苯基膦的混合物,三(二亚苄基丙酮)二钪的摩尔用量为化合物 b 摩尔用量的 0.01%~5%,三(二亚苄基丙酮)二钪与三邻甲苯基膦的摩尔比为 1:2~1:20。

9. 如权利要求 2 所述的含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物的制备方法,其特征在于,所述化合物 B 的制备方法包括以下操作步骤:

提供化合物 C,其中, R_3 、 R_4 为 H 或 $C_2 \sim C_{16}$ 的烷基:



在惰性气体氛围内,将化合物 C 加入无水四氢呋喃中,冷却至 -78°C ,缓慢加入正丁基锂,正丁基锂:化合物 C 的摩尔比为 2.2:1~2.5:1,加毕,在 -78°C 下搅拌反应 2~3h 后,加入三甲基氯化锡,三甲基氯化锡:化合物 C 的摩尔比 2:1~2.5:1,保温反应 0.5~1h 后恢复到室温,继续反应 20~24h,得到化合物 B,反应式为:



10. 如权利要求 1 所述的含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物在聚合物太阳能电池器件、有机电致发光器件或有机场效应晶体管中的应用。

一种含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物及其制备与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及光电材料技术领域,特别是涉及一种含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 有机太阳能电池由于具有无机太阳能电池无法比拟的一些优点,如成本低廉,制作工艺简单,产品重量轻,可大面积柔性制备等优点而作为一种有潜力的可再生能源受到人们的广泛关注。在过去的十年中,有机太阳能电池的性能得到稳步提高,能量转换效率已接近 10%。但是,到目前为止,有机太阳能电池的光电转换效率比无机太阳能电池还是低很多。

[0003] 目前有机聚合物太阳能电池的能量转换效率仍然比硅太阳能电池低,原因之一是聚合物的载流子迁移率比无机单晶材料的迁移率低了好几个数量级,而聚合物光电池材料的吸收光谱与太阳光谱不能很好地匹配,是导致能量转移效率低的另一重要原因。为进一步提高聚合物太阳能电池的性能,可采用具有较宽吸收光谱的极窄带隙聚合物做给体和受体,提高对太阳光的吸收利用效率。

[0004] 提高聚合物太阳能电池的能量转换效率的方法之一是合成新型 P- 型共轭聚合物,新型 P- 型共轭聚合物需要具备以下特点:(a) 良好的溶解性,利于溶剂加工,实现工业化生产;(b) 对整个太阳光谱有宽而强的吸收;(c) 载流子迁移率高,利于载流子传输。其中,如何拓宽聚合物的光吸收范围将是研究的重点,通过选择合适的结构单元组成半导体聚合物,利于将聚合物的光吸收范围拓宽到红外、近红外区。为实现有机太阳能电池的商业化,开发新的聚合物材料,提高光电材料的能量转换效率对于有机太阳能电池的发展有重要意义。

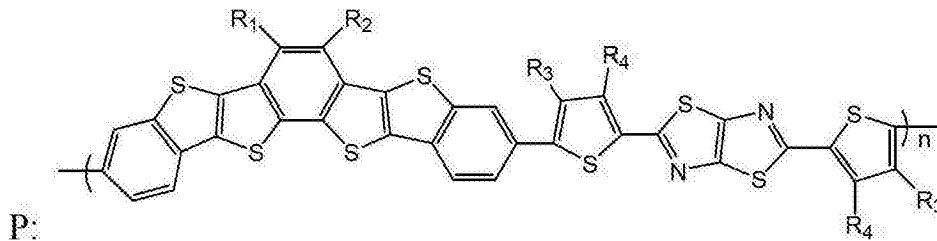
发明内容

[0005] 为解决上述问题,本发明旨在提供一种含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物。

[0006] 本发明的目的还在于提供含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物的制备方法及应用。

[0007] 第一方面,本发明提供一种含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物,为具有如下通式的聚合物 P:

[0008]



[0009] 式中, R_1 、 R_2 为 H、 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基或 $C_1\sim C_{10}$ 烷氧基; R_3 、 R_4 为 H 或 $C_2\sim C_{16}$ 的烷基, n 为 5~65 之间的自然数。

[0010] 本发明的含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物的结构中含有二苯并[b, b']噻吩苯并[2, 1-b:3, 4-b']二噻吩单元, 该单元是由具有平面刚性结构的苯并二噻吩衍生得到的, 苯并二噻吩单元具有较高的载流子迁移速率及热稳定性, 在光电材料领域已得到广泛应用。而二苯并噻吩苯并二噻吩在原有苯并二噻吩的共轭结构基础上扩大了共轭骨架, 具有独特的梯形环并七苯刚性平面结构, 可有效降低聚合物的带宽, 使载流子在分子骨架中的转移变得更加容易, 提高载流子迁移速率, 同时使聚合物具有较好的热稳定性和环境稳定性。此外, 通过向该并七苯梯形共轭结构单元中引入氮、硫等杂原子, 可调节聚合物的带隙及吸光性能, 使含有二苯并噻吩苯并二噻吩单元的聚合物在有机光电材料领域具有很好的应用前景。

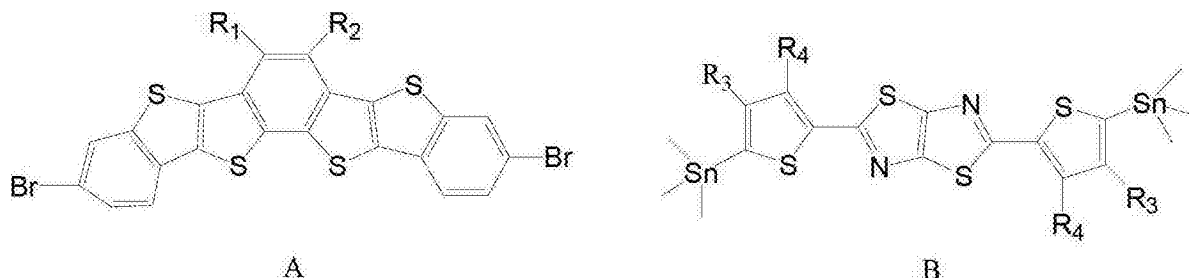
[0011] 同时, 本发明的含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物结构中含有噻唑并噻唑单元, 噻唑具有吸电子的亚胺氮($C=N$), 为接受电子的杂环单元, 噻唑并[5, 4-d]噻唑单元则是具有更强吸电子能力的优良受体单元, 同时该单元本身的刚性和共平面稠环结构使得它具有高度拓展的 π 体系和强的 π 电子堆积, 从而具有较高的载流子迁移率, 在有机发光二极管、有机太阳能电池、场效应晶体管等光电材料中有着广泛的应用。

[0012] 本发明的含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物含有以上两种单元, 具有新的共轭平面结构, 以及优异的太阳光匹配性和载流子迁移性能, 能量转换效率高, 应用前景广阔。

[0013] 第二方面, 本发明提供一种含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物的制备方法, 包括以下操作步骤:

[0014] 提供化合物 A 和化合物 B, 化合物 A 和 B 的结构式分别为:

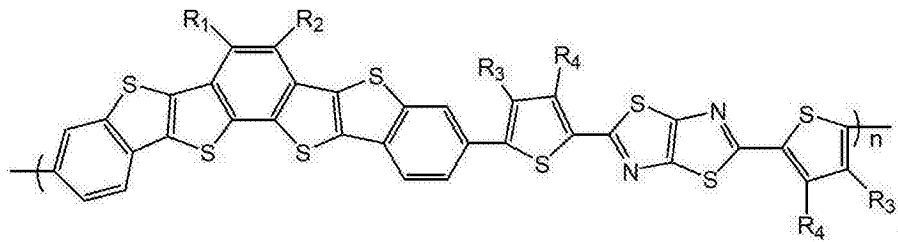
[0015]



[0016] 式中, R_1 、 R_2 为 H、 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基或 $C_1\sim C_{10}$ 烷氧基, R_3 、 R_4 为 H 或 $C_2\sim C_{16}$ 的烷基;

[0017] 在惰性气体及无氧条件下, 按摩尔比 1:1~1:1.5 将化合物 A 与化合物 B 加入有机溶剂中, 加入催化剂, 在 60~120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 Stille 耦合反应 24~72 小时, 分离纯化后得到含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物, 所述含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物为具有如下通式的化合物 P:

[0018]



[0019] 式中, n 为 5~65 之间的自然数。

[0020] 优选地,所述催化剂为二(三苯基膦)二氯化钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)、四(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)和三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)与三邻甲苯基膦($\text{P}(\text{o-Tol})_3$)的混合物中的一种。[0021] 优选地,所述催化剂的摩尔用量为化合物 A 摩尔用量的 0.01%~5%,对于三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)与三邻甲苯基膦($\text{P}(\text{o-Tol})_3$)的混合物,所述三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)的摩尔用量为化合物 A 摩尔用量的 0.01%~5%。优选地,所述三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)与三邻甲苯基膦($\text{P}(\text{o-Tol})_3$)的混合物中,三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)与三邻甲苯基膦($\text{P}(\text{o-Tol})_3$)的摩尔比为 1:2~1:20。

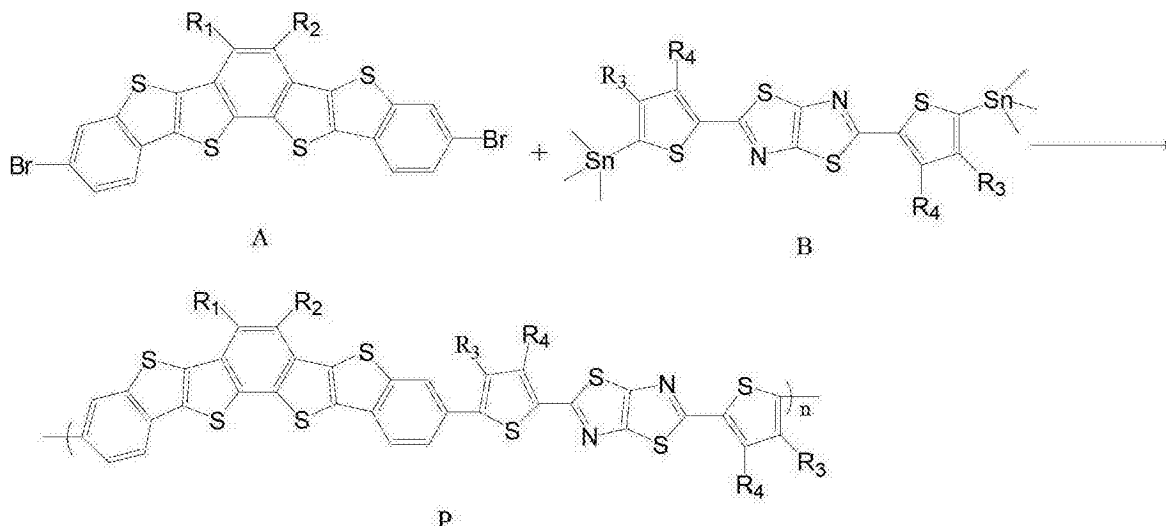
[0022] 优选地,所述惰性气体为氮气。

[0023] 优选地,所述有机溶剂为甲苯或四氢呋喃,溶剂足量即可。所用溶剂在使用前进行干燥,使反应在无水环境下进行。

[0024] 优选地,所述分离纯化的具体操作为:将反应液减压蒸除四氢呋喃后加入甲醇中进行沉降,抽滤,用甲醇洗涤后干燥,然后以氯仿为洗脱液用氧化铝层析柱进行分离提纯,蒸除层析液中的有机溶剂后用甲醇沉降,抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天,再用甲醇沉降,抽滤,真空泵抽滤过夜,得到含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物。

[0025] 所述 Stille 耦合反应的反应式为:

[0026]

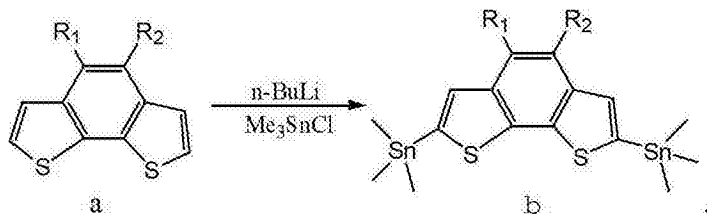


[0027] 优选地,所述 Stille 耦合反应的操作过程为:在惰性气体保护下,将化合物 A 与化合物 B 加入有机溶剂中混合,通惰性气体鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,迅速加入催化剂,再通惰性气体鼓泡 1h 除去残留的氧气后,升温至 60~120℃ 搅拌回流反应 24~72h,分离纯化后得到含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物。

[0028] 所述化合物 A 的制备方法包括以下操作步骤：

[0029] (1) 在惰性气体保护下，将化合物 a 加入四氢呋喃 (THF) 中，冷却至 -78°C ，缓慢加入正丁基锂 (n-BuLi)，化合物 a: 正丁基锂 (n-BuLi) 的摩尔比为 1:2.2~1:2.5，然后在 -78°C 下搅拌反应 2h，再加入三甲基氯化锡 (Me_3SnCl)，化合物 a: 三甲基氯化锡 (Me_3SnCl) 的摩尔比为 1:2~1:2.5，保温反应 0.5h 后恢复到室温，继续反应 24h，得到化合物 b，反应式为：

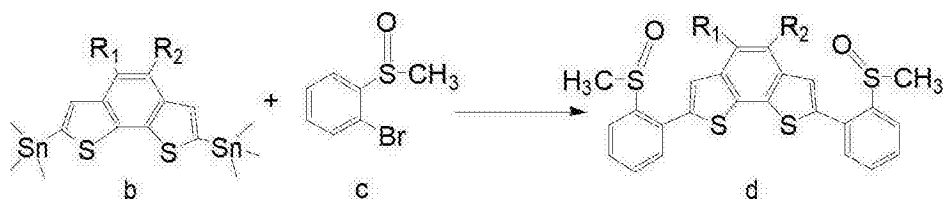
[0030]



[0031] 优选地，所述正丁基锂 (n-BuLi) 与化合物 a 的摩尔比为 2.5:1，三甲基氯化锡 (Me_3SnCl) 与化合物 a 的摩尔比为 2.5:1。

[0032] (2) 在惰性气体及无氧条件下，将摩尔比为 1:2~1:2.5 的化合物 b 与化合物 c 2-溴甲基亚硫酸苯加入溶剂中，加入催化剂，在 80°C 发生 Stille 耦合反应 48h，得到化合物 d，反应式为：

[0033]



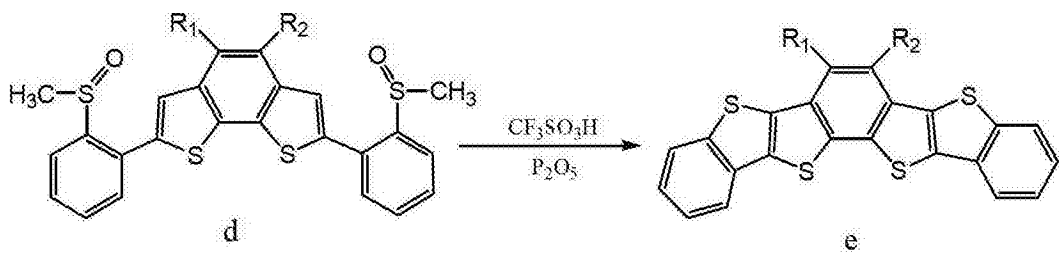
[0034] 优选地，所述溶剂为二甲基甲酰胺 (DMF)、甲苯和四氢呋喃 (THF) 中的一种。

[0035] 优选地，所述催化剂为二(三苯基膦)二氯化钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)、四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 和三(二亚苄基丙酮)二钯 ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 与三邻甲苯基膦 ($\text{P}(\text{o-Tol})_3$) 的混合物中的一种。

[0036] 优选地，所述催化剂的摩尔用量为化合物 b 摩尔用量的 0.01%~5%，对于三(二亚苄基丙酮)二钯 ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 与三邻甲苯基膦 ($\text{P}(\text{o-Tol})_3$) 的混合物，三(二亚苄基丙酮)二钯 ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 的摩尔用量为化合物 b 摩尔用量的 0.01%~5%。优选地，所述三(二亚苄基丙酮)二钯 ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 与三邻甲苯基膦 ($\text{P}(\text{o-Tol})_3$) 的混合物中，三(二亚苄基丙酮)二钯 ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 与三邻甲苯基膦 ($\text{P}(\text{o-Tol})_3$) 的摩尔比为 1:2~1:20。

[0037] (3) 在三氟甲磺酸中，化合物 d 与五氧化二磷反应后，将反应物倒入冰水浴中淬灭反应，得到沉淀，将所得沉淀加入吡啶中进行回流反应，得到化合物 e，反应式为：

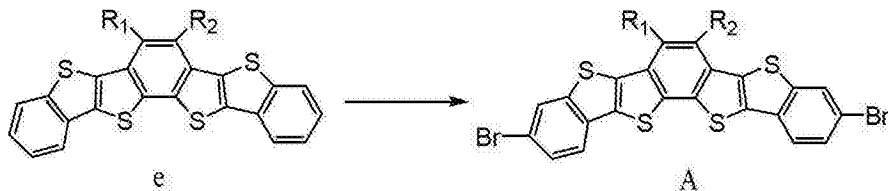
[0038]



[0039] 优选地,所述与五氧化二磷反应是在室温反应 72h,所述化合物 d 和五氧化二磷的摩尔比为 1.5:1~2.0:1,所述回流反应的温度为 110℃,反应时间为 12h。

[0040] (4) 避光条件下, N- 溴代丁二酰亚胺(NBS) 与化合物 e 在二甲基甲酰胺(DMF) 中发生溴化反应,得到化合物 A,反应式为:

[0041]



[0042] 优选地,所述 N- 溴代丁二酰亚胺(NBS): 化合物 e 的摩尔比为 3:1,所述溴化反应是在室温下反应 15h。

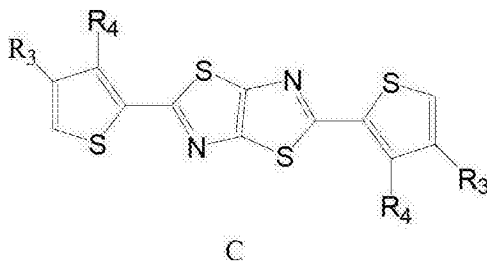
[0043] 式中, R_1 、 R_2 为 H、 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基或 $C_1\sim C_{10}$ 烷氧基。

[0044] 在后面的实施例中,为方便表述,不同取代基的化合物 A 分别用 A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7 等来表示,中间反应物及产物也按此方法表示,例如不同取代基的化合物 a 用 a1, a2, a3 等来表示,命名以各实施例中的名称为准。

[0045] 所述化合物 B 的制备方法包括以下操作步骤:

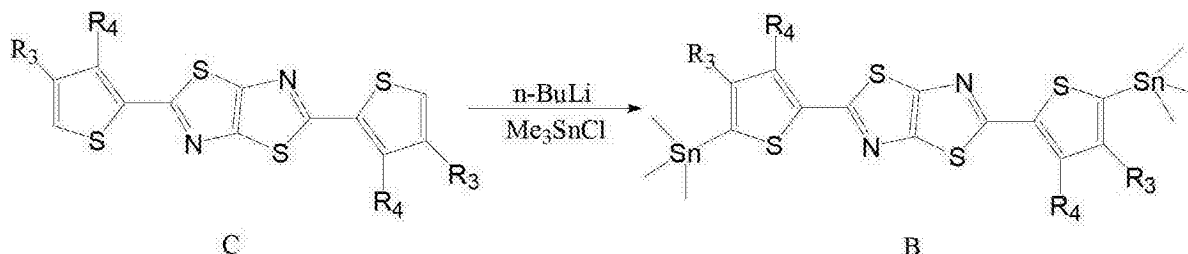
[0046] 提供化合物 C, 其中, R_3 、 R_4 为 H 或 $C_2\sim C_{16}$ 的烷基:

[0047]



[0048] 在惰性气体氛围内,将化合物 C 加入无水四氢呋喃中,冷却至 -78°C ,缓慢加入正丁基锂(n-BuLi),正丁基锂(n-BuLi): 化合物 C 的摩尔比为 2.2:1~2.5:1,加毕,在 -78°C 下搅拌反应 2~3h 后,加入三甲基氯化锡(Me_3SnCl),三甲基氯化锡(Me_3SnCl): 化合物 C 的摩尔比 2:1~2.5:1,保温反应 0.5~1h 后恢复到室温,继续反应 20~24h,得到化合物 B,反应式为:

[0049]



[0050] 优选地,所述惰性气体为氮气或氩气。

[0051] 在后面的实施例中,为方便表述,不同取代基的化合物 B 分别用 B1, B2, B3, B4, B5 等来表示,不同取代基的化合物 C 用 C1, C2, C3 等来表示,命名以各实施例中的名称为准。

[0052] 第三方面,本发明提供一种含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物的应

用,是所述含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物在聚合物太阳能电池器件、有机电致发光器件和有机场效应晶体管中的应用。所述含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物如本发明第一方面所述。

[0053] 本发明提供的一种含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物及其制备方法与应用,具有以下有益效果:

[0054] 本发明的含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物在聚合物骨架中引入噻唑并噻唑受体单元和二苯并噻吩苯并二噻吩给体单元,通过给受体之间的“推-拉电子”作用,降低聚合物的能隙,使聚合物的吸收带向红外及近红外低能波段移动,拓宽聚合物的光吸收范围,使其吸收光谱发生红移,与太阳光谱的匹配度高,载流子迁移速率提高,能量转换效率也得到提高。

[0055] 含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物目前没有文献报道和相关专利申请公开,是一种新的光电材料,能量转换效率高,并且制备方法简单,产率高,条件温和,产物易于控制,使其在聚合物太阳能电池等光电材料领域的应用前景广阔。

附图说明

[0056] 图 1 为实施例 8 的聚合物太阳能电池器件的结构示意图。

[0057] 图 2 为实施例 9 的有机电致发光器件的结构示意图。

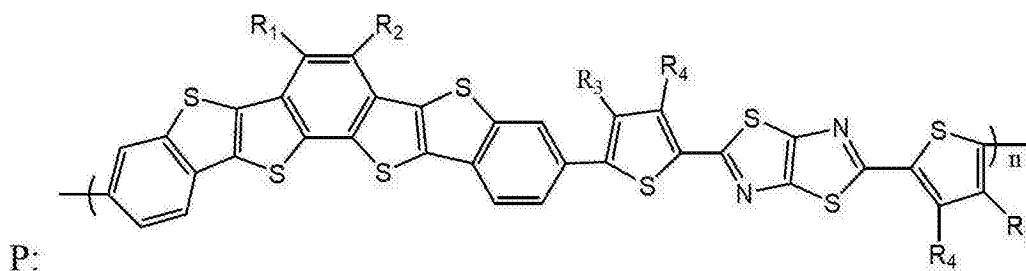
[0058] 图 3 为实施例 10 的有机场效应晶体管的结构示意图。

具体实施方式

[0059] 以下所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

[0060] 本发明涉及的含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物,为具有如下通式的聚合物 P:

[0061]



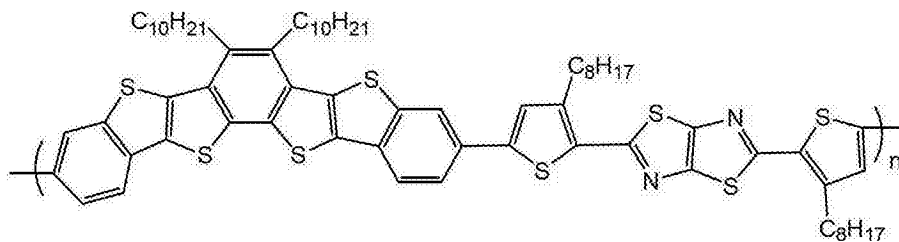
[0062] 式中, R_1 、 R_2 为 H、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 烷氧基; R_3 、 R_4 为 H 或 $C_2 \sim C_{16}$ 的烷基, n 为 5~65 之间的自然数。

[0063] 以下实施例制备的聚合物结构中的烷基,除特别指出外,均为直链结构的烷基,例如 $-C_6H_{13}$ 为正己基,简称己基。

[0064] 实施例 1

[0065] 一种含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物,具体为聚 {7,8-二癸基二苯并 [b,b'] 噻吩苯并 [2,1-b:3,4-b'] 二噻吩-co-2,5-二(3-辛基-2-噻吩)噻唑并 [5,4-d] 噻唑}, 具有如下通式,记为聚合物 P1, 其中, $n=35$:

[0066]

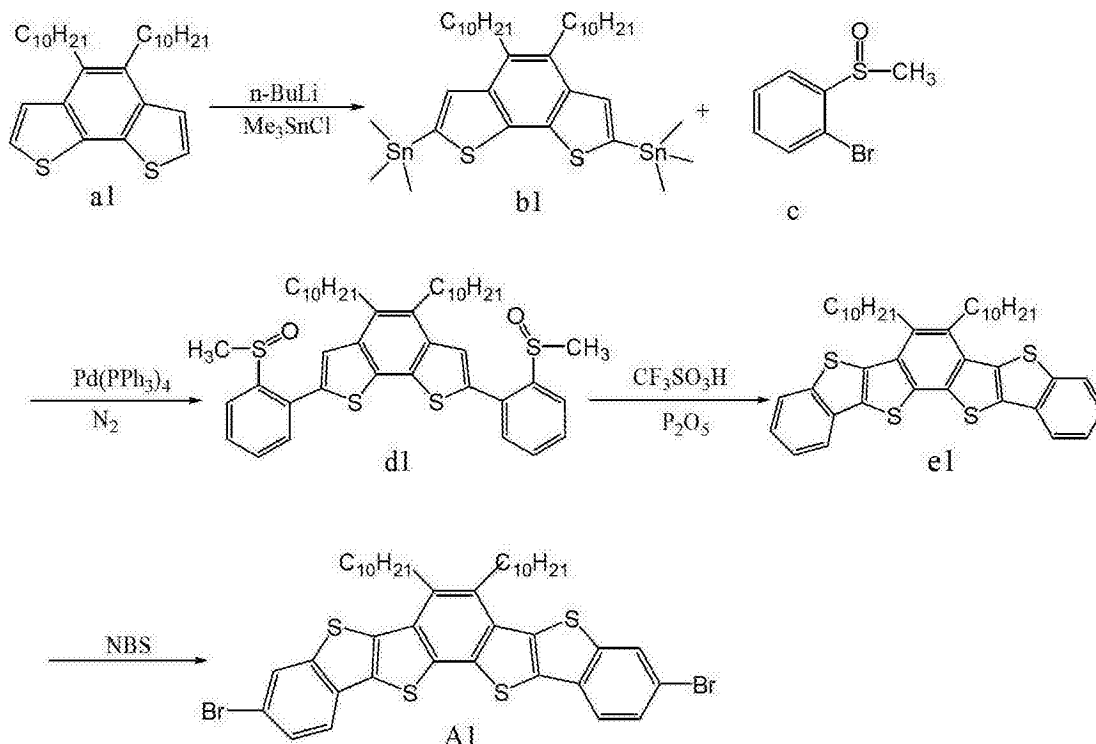


P1:

[0067] 制备方法包括以下步骤:

[0068] 一、制备 4,11-二溴-7,8-二癸基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(A1)的反应路线如下:

[0069]



[0070] 具体操作如下:

[0071] (1) 制备 4,5-二癸基-2,7-三甲基锡苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b1):

[0072] 在氮气氛围中将 2.36g (5mmol) 4,5-二癸基苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(a1)加入 60mL 无水四氢呋喃中,冷却至 -78°C ,缓慢加入 5mL 正丁基锂的正己烷溶液(2.5M,12mmol),加毕,在 -78°C 下搅拌反应 2h,加入 3.6mL 的三甲基氯化锡(12mmol),保温反应 0.5h 后恢复到室温,继续反应 24h,得到 4,5-二癸基-2,7-三甲基锡苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b1),质谱测试数据为 MS(EI) m/z: 796 (M⁺)。

[0073] (2) 制备 4,5-二癸基-2,7-二(2-甲基亚硫酸基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d1):

[0074] 将 0.74g (3.36mmol) 2-溴甲基亚硫酸基苯(c)、1.22g (1.53mmol) 4,5-二癸基-2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b1)加入 30mL 无水 DMF 中,通氮气鼓泡 30min,迅速加入 0.087g (0.075mmol) Pd(PPh₃)₄,加热到 80°C 搅拌反应 24h,停止反应后,减压蒸除过量 DMF,用乙酸乙酯将残渣溶解,并用质量分数为 10% 的氟化钾(KF)水溶液洗,经 MgSO₄ 干燥后,过滤,旋蒸,以体积比为 3:1 的正己烷/四氢呋喃混合溶剂为洗脱液经硅

胶层析柱分离纯化,得到 4,5-二癸基-2,7-二(2-甲基亚硫酰基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d1),产率为 82%,质谱测试数据为 MS(EI)m/z:747(M⁺);

[0075] (3) 制备 7,8-二癸基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(e1):

[0076] 将 0.22g(0.3mmol)4,5-二癸基-2,7-二(2-甲基亚硫酰基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d1)和 0.028g(0.2mmol)五氧化二磷加入到 6mL 三氟甲磺酸中,室温搅拌反应 72h,然后将反应混合物倒入 100mL 冰水浴中淬灭反应,得到大量沉淀,过滤,真空干燥后加入到 30mL 吡啶中,加热至 110℃回流反应 12h,将反应液冷却至室温,加入二氯甲烷萃取,合并有机相,用无水 MgSO₄干燥后旋蒸,以体积比为 1:9 的二氯甲烷/正己烷混合溶剂为洗脱液,用硅胶层析柱对旋蒸后剩余物质进行分离纯化,得到 7,8-二癸基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(e1),产率 63%,质谱测试数据为 MS(MALDI)m/z:683(M⁺)。

[0077] (4) 在避光条件下,将 2.31g(13.0mmol)NBS、2.94g(4.31mmol)7,8-二癸基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(e1)加入 60mL DMF 中,室温搅拌反应 15h,将反应液倒入水中,经水洗,用乙醚萃取,加无水硫酸镁干燥并过滤后旋蒸,再以体积比为 5:1 的乙酸乙酯/石油醚混合溶剂为洗脱液,用硅胶层析柱进行分离提纯,得到 4,11-二溴-7,8-二癸基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(A1),产率为 71%。

[0078] 化合物 A1 的质谱测试结果为 MS(MALDI)m/z:841(M⁺);

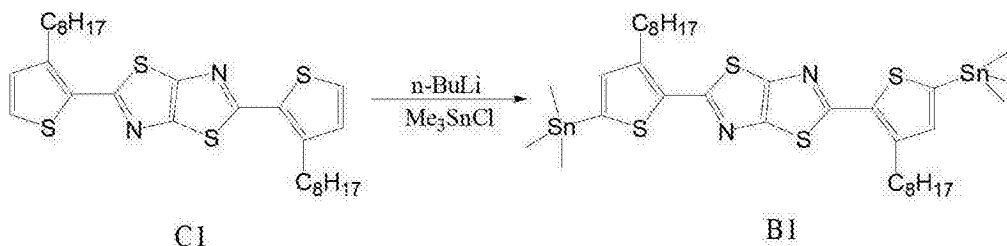
[0079] 化合物 A1 的结构分析数据为:¹H NMR(300MHz, CD₂Cl₂): δ(ppm)=7.91(s, 2H), 7.86(d, J=7.87Hz, 2H), 7.52(d, J=7.83Hz, 2H), 2.55(t, J=7.13Hz, 4H), 1.62-1.29(m, 32H), 0.93-0.84(t, J=13.44Hz, 6H)。

[0080] 二、2,5-二(3-辛基-5-三甲基锡-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑(B1)的制备方法包括以下操作步骤:

[0081] 提供化合物 C1,即 2,5-二(3-辛基-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑;

[0082] 在氮气保护下,将 1.06g(2mmol)化合物 C1 加入 25mL 无水四氢呋喃中,冷却至 -78℃,缓慢加入 1.8mL 正丁基锂的正己烷溶液(2.5M, 4.4mmol),加毕,在 -78℃下搅拌反应 2h 后,再加入 2.5mL(1.6M, 4mmol)三甲基氯化锡的四氢呋喃,保温反应 0.5h 后恢复到室温,继续反应 20h,得到 2,5-二(3-辛基-5-三甲基锡-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑(B1),质谱测试数据为 MS(MALDI)m/z:856(M⁺),反应式为如下:

[0083]

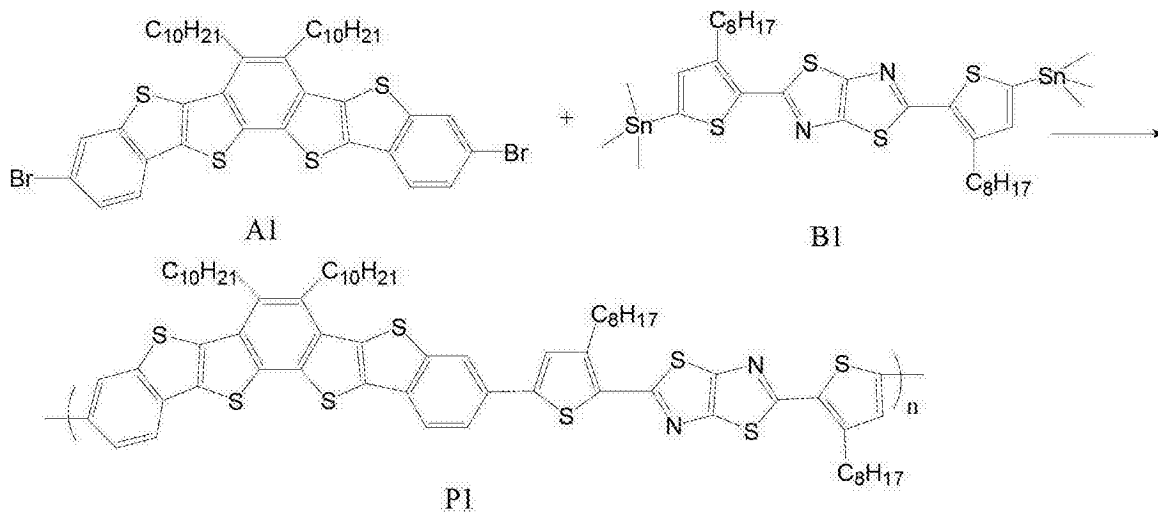


[0084] 三、聚{7,8-二癸基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-co-2,5-二(3-辛基-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑},即聚合物 P1} 的制备方法包括以下步骤:

[0085] 在氮气保护下,将 1.68g(2.0mmol)化合物 A1 和 1.71g(2.0mmol)化合物 B1 加入 30mL 干燥的四氢呋喃中,通氮气鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,再迅速加入 46mg(0.04mmol) Pd(PPh₃)₄,通氮气鼓泡 1h 除去残留的氧气,加热至 60℃回流反应 24h,将反应液减压蒸除四

氢呋喃，将剩余物质滴加到甲醇中进行沉降，抽滤，用甲醇洗涤后干燥，然后以氯仿为洗脱液用氧化铝层析柱进行分离提纯，再蒸除有机溶剂，用甲醇沉降，抽滤，所得固体用丙酮索氏提取三天，再用甲醇沉降，抽滤，真空泵抽滤过夜，得到聚合物 P1，反应式为：

[0086]

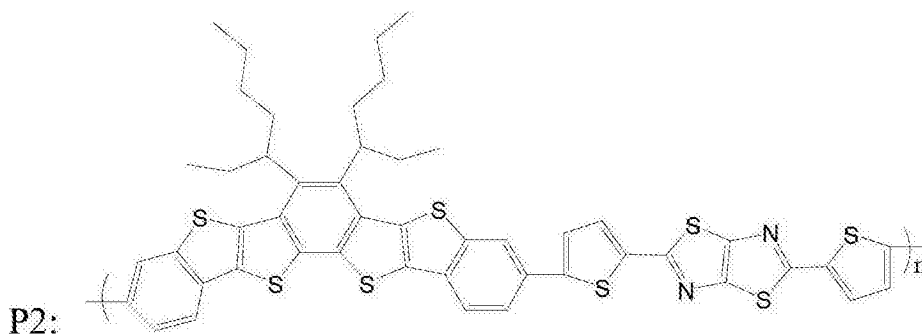


[0087] 对聚合物 P1 进行凝胶色谱(GPC)测试，流动相为 THF，测得 Mn=43400, Mw/Mn=2.1, n=35。

[0088] 实施例 2

[0089] 一种含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物，具体为聚 {7,8-二(2-乙基戊基)二苯并 [b, b'] 噻吩苯并 [2,1-b:3,4-b'] 二噻吩-co-2,5-二(2-噻吩)}，具有如下通式，记为聚合物 P2，其中，n=65：

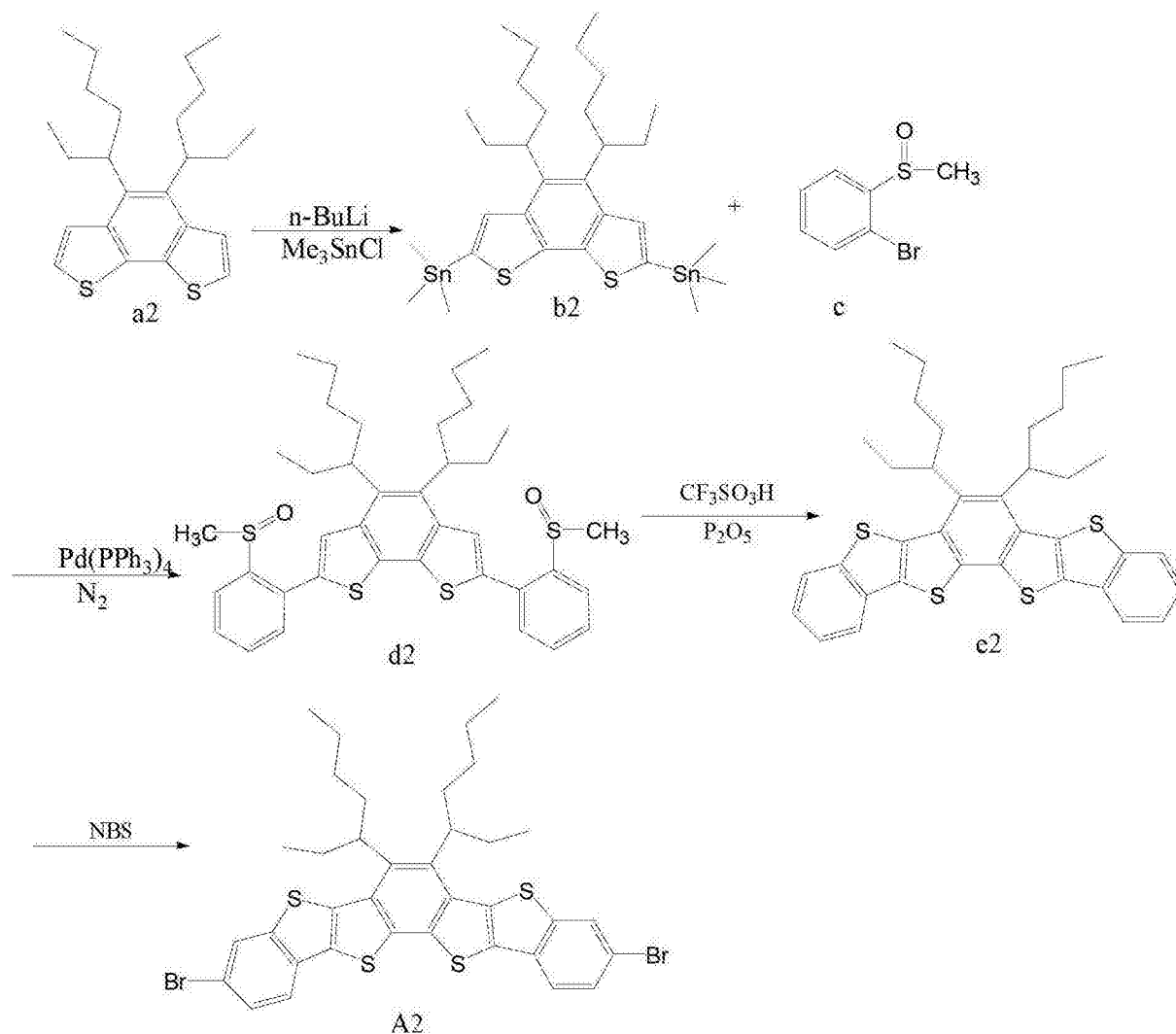
[0090]



[0091] 制备方法包括以下步骤：

[0092] 一、制备 4,11-二溴-7,8-二(2-乙基戊基)二苯并 [b, b'] 噻吩苯并 [2,1-b:3,4-b'] 二噻吩(A2) 的反应路线如下：

[0093]



[0094] 具体操作如下：

[0095] (1) 制备 4,5-二(2-乙基戊基)-2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b2)：

[0096] 在氮气氛围中将 1.93g(5mmol)4,5-二(2-乙基戊基)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(a2)加入 60mL 无水四氢呋喃中,冷却至 -78°C ,缓慢加入 5mL 正丁基锂的正己烷溶液(2.5M,12mmol),加毕,在 -78°C 下搅拌反应 2h 后,再加入 3.6mL(12mmol) 的三甲基氯化锡,保温反应 0.5h 后恢复到室温,继续反应 24h,得到 4,5-二(2-乙基戊基)-2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b2),质谱测试数据为 MS(EI)m/z:712(M⁺)。

[0097] (2) 制备 4,5-二(2-乙基戊基)-2,7-二(2-甲基亚硫酸基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d2)：

[0098] 将 0.74g(3.36mmol)2-溴甲基亚硫酸苯(c)、1.09g(1.53mmol)4,5-二(2-乙基戊基)-2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b2)加入 30mL 无水 DMF 中,通氮气鼓泡 30min,迅速加入 0.107mg(0.000153mmol)Pd(PPh₃)₂Cl₂,加热到 60°C 搅拌反应 48h,停止反应后,减压蒸除过量 DMF,用乙酸乙酯将反应残渣溶解,并用 10% 的 KF 水溶液洗,经 MgSO₄ 干燥后,过滤,旋蒸,以体积比为 1:3 的正己烷/四氢呋喃的混合溶剂为洗脱液经硅胶层析柱分离纯化,得到 4,5-二(2-乙基戊基)-2,7-二(2-甲基亚硫酸基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d2),质谱测试数据为 MS(EI)m/z:663(M⁺);

[0099] (3) 制备 7,8-二(2-乙基戊基)二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(e2),包括以下步骤:

[0100] 将 0.25g(0.37mmol)4,5-二(2-乙基戊基)-2,7-二(2-甲基亚硫酰基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d2)和 0.028g(0.2mmol)五氧化二磷加入到 6mL 三氟甲磺酸中,室温搅拌反应 72h,然后将反应混合物倒入 100mL 冰水浴中淬灭反应,得到大量沉淀,过滤,真空干燥后加入到 30mL 吡啶中,加热至 110℃回流反应 12h,将反应液冷却至室温,加入二氯甲烷萃取,合并有机相,用无水 $MgSO_4$ 干燥后旋蒸,以体积比为 1:9 的二氯甲烷/正己烷混合溶剂为洗脱液,用硅胶层析柱对旋蒸后剩余物质进行分离纯化,得到 7,8-二(2-乙基戊基)二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(e2),质谱测试数据为 MS(MALDI) m/z :599(M⁺)。

[0101] (4) 在避光条件下,将 2.31g(13.0mmol)NBS、2.46g(4.31mmol)7,8-二(2-乙基戊基)二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(e2)加入 60mL DMF 中,室温搅拌反应 15h,将反应液倒入水中,经水洗,用乙醚萃取,加无水硫酸镁干燥并过滤后旋蒸,以体积比为 1:5 的乙酸乙酯/石油醚混合溶剂为洗脱液,用硅胶层析柱对旋蒸后剩余物质进行分离纯化,得到 4,11-二溴-7,8-二(2-乙基戊基)二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(A2),质谱测试数据为 MS(MALDI) m/z :757(M⁺);

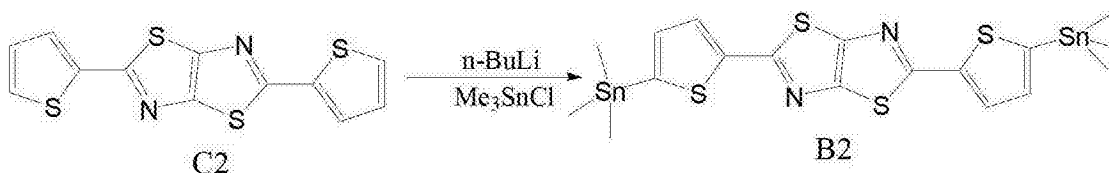
[0102] 化合物 A2 的氢谱分析数据为:¹H NMR(300MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm)=7.91(s, 2H), 7.86(d, J=7.87Hz, 2H), 7.52(d, J=7.83Hz, 2H), 2.76(m, 1H), 1.62-1.29(m, 16H), 0.91(tt, J=13.44, 6.74, 6.74Hz, 9H)。

[0103] 二、2,5-二(5-三甲基锡-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑(B2)的制备方法如下:

[0104] 提供化合物 C2,即 2,5-二(2-噻吩)-噻唑并[5,4-d]噻唑;

[0105] 在氮气保护下,将 1.06g(2mmol)化合物 C2 加入 25mL 无水四氢呋喃中,冷却至 -78℃,缓慢加入 2.0mL 正丁基锂的正己烷溶液(2.5M, 5mmol),加毕,在 -78℃下搅拌反应 2.5h 后,再加入 1.5mL(5mmol)三甲基氯化锡,保温反应 0.6h 后恢复到室温,继续反应 22h,得到 2,5-二(5-三甲基锡-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑(B1),质谱测试数据为 MS(MALDI) m/z :632(M⁺),反应式为如下:

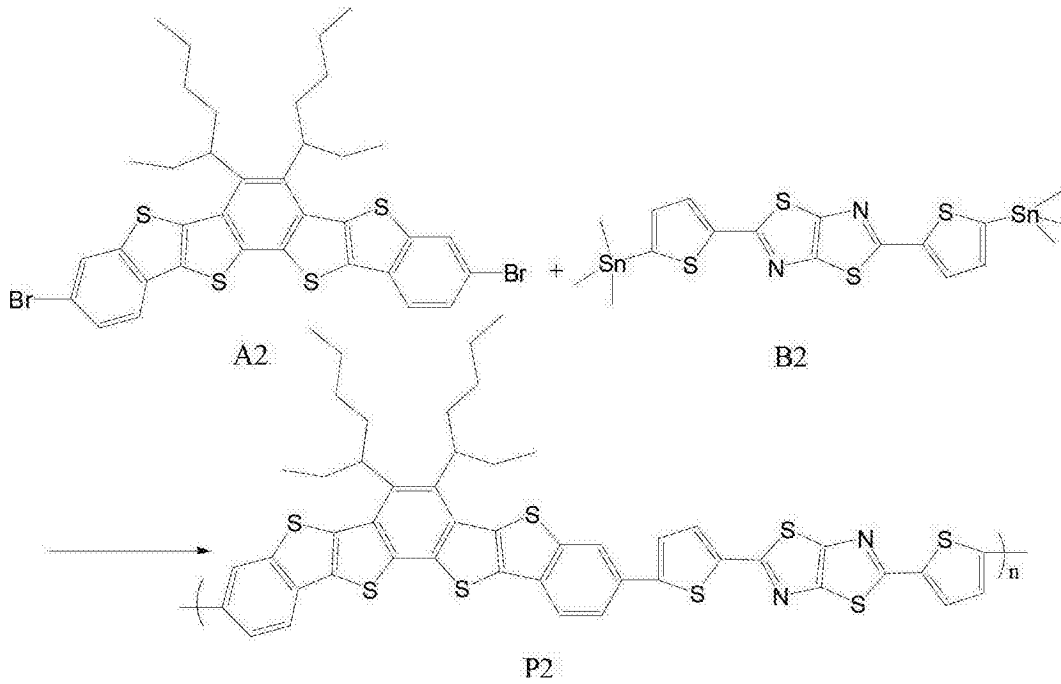
[0106]



[0107] 三、聚{7,8-二(2-乙基戊基)二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-co-2,5-二(2-噻吩)},即聚合物 P2 的制备方法如下:

[0108] 氮气保护下,将 1.51g(2.0mmol)化合物 A2 和 1.39g(2.2mmol)化合物 B2 加入 30mL 干燥的甲苯中,鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,迅速加入 116mg(0.1mmol) $Pd(PPh_3)_4$,鼓泡 1h 除去残留的氧气,加热至 120℃回流反应 72h,将反应液减压蒸除过量的甲苯,将剩余物质滴加到甲醇中进行沉降,抽滤,用甲醇洗涤后干燥,然后以氯仿为洗脱液用氧化铝层析柱对干燥后的剩余物质进行分离提纯,再蒸除有机溶剂,用甲醇沉降,抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天,再用甲醇沉降,抽滤,真空泵抽滤过夜,得到聚合物 P2,反应式如下:

[0109]

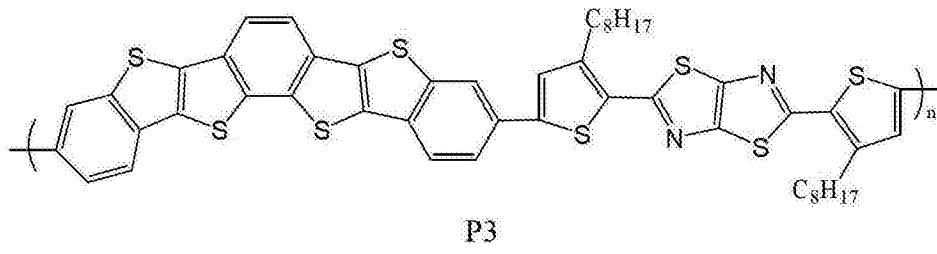


[0110] 对聚合物 P2 进行凝胶色谱 (GPC) 测试, 流动相为 THF, 测得 $M_n=58565$, $M_w/M_n=1.9$, $n=65$ 。

[0111] 实施例 3

[0112] 一种含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物, 具体为聚 { 二苯并 [b, b'] 噻吩苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩-co-2, 5-二 (3-辛基-2-噻吩) 噻唑并 [5, 4-d] 噻唑, 具有如下通式, 记为聚合物 P3, 其中, $n=20$:

[0113]

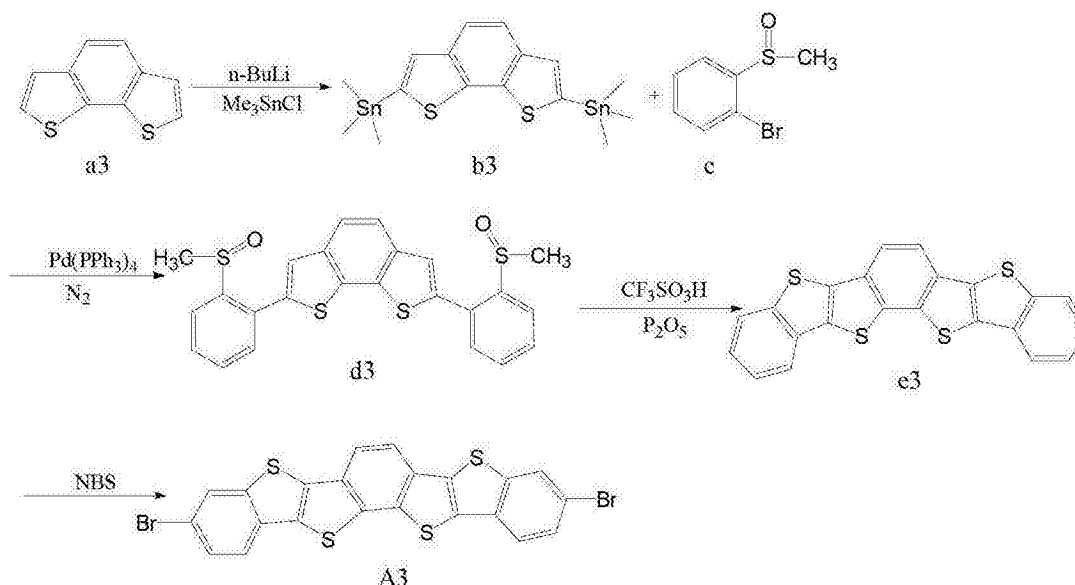


P3:

[0114] 制备方法包括以下步骤:

[0115] 一、制备 4, 11-二溴-二苯并 [b, b'] 噻吩苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩 (A3) 的反应路线如下:

[0116]



[0117] 具体操作如下：

[0118] (1) 制备 2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b3)：

[0119] 在氮气氛围中,将 0.95g(5mmol) 苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(a3)加入 60mL 无水四氢呋喃中,冷却至 -78°C ,缓慢加入 5mL 正丁基锂的正己烷溶液(2.5M,12mmol),加毕,在 -78°C 下搅拌反应 2h 后,再加入 3.6mL(12mmol) 三甲基氯化锡,保温反应 0.5h 后恢复到室温,继续反应 24h,得到 2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b3),质谱测试数据为 MS(EI) m/z :516(M⁺)。

[0120] (2) 制备 2,7-二(2-甲基亚硫酸基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d3)：

[0121] 将 1.1g(5mmol) 2-溴甲基亚硫酸基苯(c)、1.29g(2.5mmol) 2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b3)加入 30mL 无水 DMF 中,通氮气鼓泡 30min,迅速加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.069g,0.075mmol) 和 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (0.46g,1.5mmol) 的混合物作为催化剂, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 的物质的量为化合物 b3 的 3%, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 与 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 摩尔比为 1:20,加热到 80°C 搅拌反应 48h,停止反应后,减压蒸除 DMF,用乙酸乙酯将反应残渣溶解,并用质量分数为 10% 的 KF 水溶液洗,经 MgSO_4 干燥后,过滤,旋蒸,以体积比为 1:3 的四氢呋喃/正己烷溶剂为洗脱液经硅胶层析柱分离纯化,得到 2,7-二(2-甲基亚硫酸基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d3),质谱测试数据为 MS(EI) m/z :467(M⁺)；

[0122] (3) 制备二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(e3)：

[0123] 将 0.19g(0.4mmol) 2,7-二(2-甲基亚硫酸基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d3)和 0.028g(0.2mmol) 五氧化二磷加入到 6mL 三氟甲磺酸中,室温搅拌反应 72h,然后将反应混合物倒入 100mL 冰水浴中淬灭反应,得到大量沉淀,过滤,真空干燥后加入到 30mL 吡啶中,加热至 110°C 回流反应 12h,将反应液冷却至室温,加入二氯甲烷萃取,合并有机相,用无水 MgSO_4 干燥后旋蒸,以体积比为 1:9 的二氯甲烷/正己烷混合溶剂为洗脱液经硅胶层析柱分离纯化,得到二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(e3),质谱测试数据为 MS(MALDI) m/z :403(M⁺)

[0124] (4) 在避光条件下,将 2.31g(13.0mmol) NBS、1.74g(4.31mmol) 二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(e3)加入 60mL DMF 中,室温搅拌反应 15h,将反应液倒入水中,经水洗,用乙醚萃取,加硫酸镁干燥并过滤后旋蒸,以体积比为 1:5 的乙酸乙酯/石油

醚混合溶剂为洗脱液经硅胶层析柱分离纯化,得到 4,11-二溴-二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(A3)。

[0125] 化合物 A3 的质谱测试数据为 MS(MALDI)m/z:560(M+);

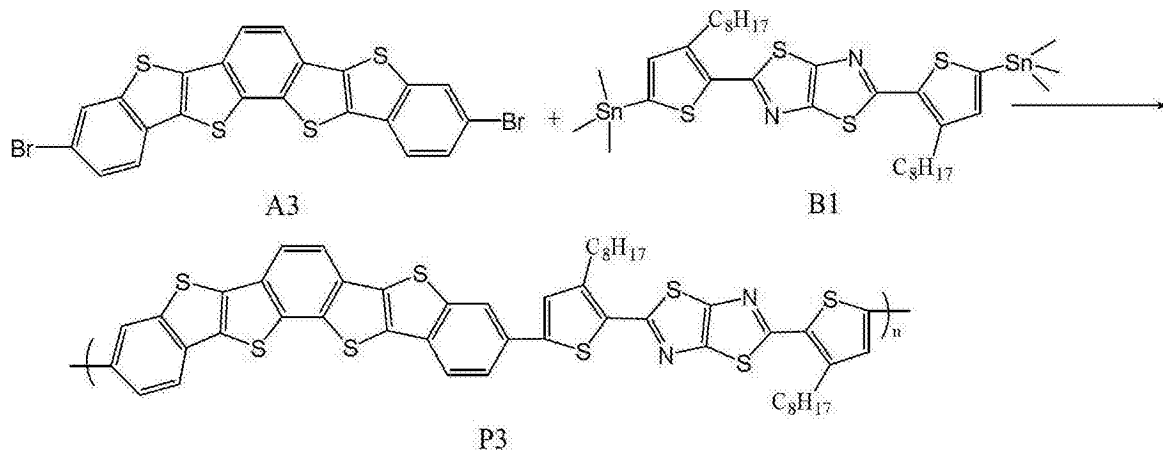
[0126] 化合物 A3 的氢谱分析数据为 $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm)=8.03(s, 2H), 7.67(d, J=7.87Hz, 2H), 7.50(d, J=7.83Hz, 2H)。

[0127] 二、制备 2,5-二(3-辛基-5-三甲基锡-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑(B1),具体操作同实施例 1 步骤二。

[0128] 三、聚{二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-co-2,5-二(3-辛基-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑},即聚合物 P3 的制备方法包括以下步骤:

[0129] 在氮气保护下,将 1.12g(2.0mmol) 化合物 A3 和 1.71g(2.0mmol) 化合物 B1 加入 30mL 干燥的 DMF 中,鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,再迅速加入 46mg(0.04mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,鼓泡 1h 除去残留的氧气,加热至 80℃ 回流反应 24h,将反应液减压蒸除甲苯,滴加到甲醇中进行沉降,抽滤,用甲醇洗涤后干燥,以氯仿为洗脱液用氧化铝层析柱进行分离提纯,再蒸除有机溶剂,用甲醇沉降,抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天,再用甲醇沉降,抽滤,真空泵抽滤过夜,得到聚合物 P3,对聚合物 P3 进行凝胶色谱(GPC)测试,流动相为 THF,测得 $M_n=18580$, $M_w/M_n=2.2$, $n=20$,反应式如下:

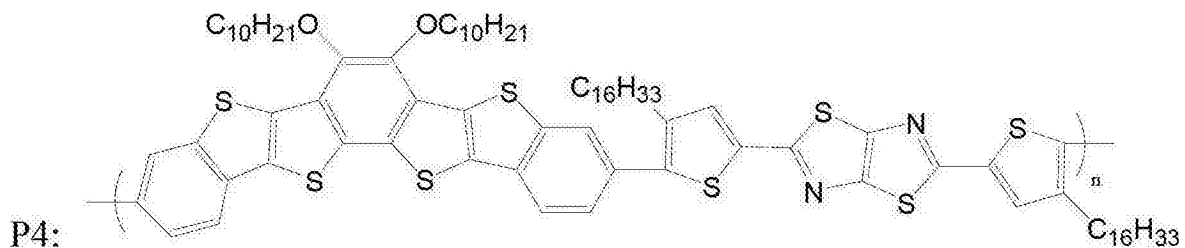
[0130]



[0131] 实施例 4

[0132] 一种含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物,具体为聚{7,8-二癸氧基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-co-2,5-二(4-十六烷基-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑},具有如下通式,记为聚合物 P4,其中, $n=30$:

[0133]

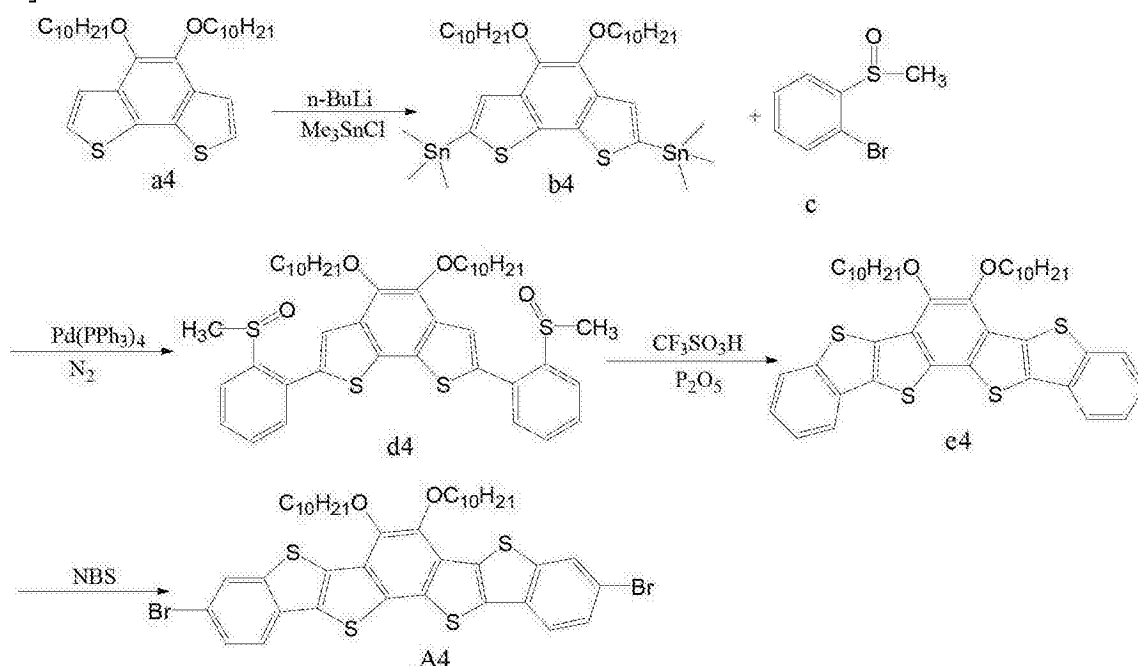


[0134] 制备方法包括以下步骤:

[0135] 一、制备 4,11-二溴-7,8-二癸氧基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二

噻吩(A4)的反应路线如下：

[0136]



[0137] 具体操作如下：

[0138] (1) 制备 4,5-二癸氧基-2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b4)：

[0139] 氮气氛围中，将 2.52g (5mmol) 4,5-二癸氧基苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(a4) 加入 60mL 无水四氢呋喃中，冷却至 -78℃，缓慢加入 5mL 正丁基锂的正己烷溶液(2.5M, 12mmol)，加毕，在 -78℃ 下搅拌反应 2h，加入 3.6mL (12mmol) 三甲基氯化锡，保温反应 0.5h 后恢复到室温，继续反应 24h，得到 4,5-二癸氧基-2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b4)，质谱测试数据为 MS(EI)m/z:712(M⁺)。

[0140] (2) 制备 4,5-二癸氧基-2,7-二(2-甲基亚硫酸基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d4)：

[0141] 将 1.1g (5.0mmol) 2-溴甲基亚硫酸苯(c)、2.07g (2.5mmol) 4,5-二癸氧基-2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b4) 加入 30mL 无水 DMF 中，通氮气鼓泡 30min，迅速加入 Pd₂(dba)₃ (0.092g, 0.1mmol) 和 P(o-Tol)₃ (0.61g, 1.0mmol) 的混合物作为催化剂，Pd₂(dba)₃ 的物质的量为化合物 b4 的 4%，Pd₂(dba)₃ 与 P(o-Tol)₃ 摩尔比为 1:10，加热到 80℃ 搅拌反应 48h，停止反应后，减压蒸除过量 DMF，用乙酸乙酯将反应残渣溶解，并用质量分数为 10% 的 KF 水溶液洗，经 MgSO₄ 干燥后，过滤，旋蒸，以体积比为 1:3 的四氢呋喃/正己烷混合溶剂为洗脱液，用硅胶层析柱进行分离纯化，得到 4,5-二癸氧基-2,7-二(2-甲基亚硫酸基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d4)，质谱测试数据为 MS(EI)m/z:779(M⁺)。

[0142] (3) 制备 7,8-二癸氧基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(e4)：

[0143] 将 0.39g (0.5mmol) 4,5-二癸氧基-2,7-二(2-甲基亚硫酸基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d4) 和 0.036g (0.25mmol) 五氧化二磷加入 6mL 三氟甲磺酸中，室温搅拌反应 72h，将反应混合物倒入 100mL 冰水浴中淬灭反应，得到大量沉淀，过滤，真空干燥后加入 30mL 吡啶中，加热至 110℃ 回流反应 12h，将反应液冷却至室温，加入二氯甲

烷萃取,合并有机相,用无水 $MgSO_4$ 干燥后旋蒸,以体积比为 1:9 的二氯甲烷 / 正己烷混合溶剂为洗脱液用硅胶层析柱进行分离提纯,得到 7,8-二癸氧基二苯并 [b,b'] 噻吩苯并 [2,1-b:3,4-b'] 二噻吩 (e4),质谱分析结果为 MS (MALDI) m/z :715 (M⁺)。

[0144] (4) 在避光条件下,将 2.31g (13.0mmol) NBS、4.08g (4.31mmol) 7,8-二癸氧基二苯并 [b,b'] 噻吩苯并 [2,1-b:3,4-b'] 二噻吩 (e4) 加入 60mL DMF 中,室温搅拌反应 15h,将反应液倒入水中,经水洗,用乙醚萃取,加硫酸镁干燥并过滤后旋蒸,以体积比为 1:5 的乙酸乙酯 / 石油醚混合溶剂为洗脱液用硅胶层析柱进行分离纯化,得到 4,11-二溴-7,8-二癸氧基二苯并 [b,b'] 噻吩苯并 [2,1-b:3,4-b'] 二噻吩 (A4)。

[0145] 化合物 A4 的质谱测试数据为:MS (MALDI) m/z :873 (M⁺);

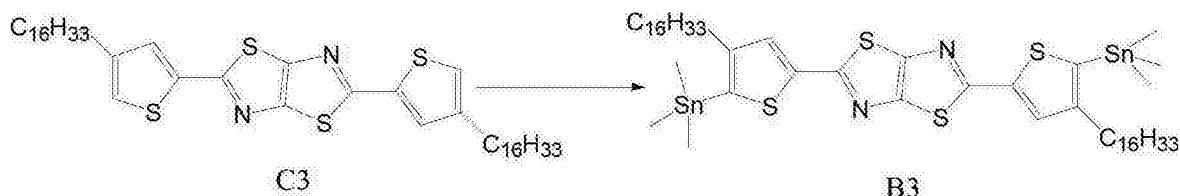
[0146] 化合物 A4 的氢谱分析数据为:¹H NMR (300MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm)=7.92 (s, 2H), 7.83 (d, J=7.87Hz, 2H), 7.52 (d, J=7.83Hz, 2H), 3.94 (t, J=13.44Hz, 4H), 1.72-1.29 (m, 32H), 0.96 (t, J=6.74, 6H)。

[0147] 二、制备 2,5-二(4-十六烷基-5-三甲基锡-2-噻吩)噻唑并 [5,4-d] 噻唑 (B3), 操作如下:

[0148] 提供化合物 C3, 即 2,5-(4-十六烷基-2-噻吩)噻唑并 [5,4-d] 噻唑;

[0149] 在氮气保护下,将 1.51g (2mmol) 化合物 C3 加入 25mL 无水四氢呋喃中,冷却至 -78°C,缓慢加入 1.8mL 正丁基锂的正己烷溶液 (2.5M, 4.5mmol),加毕,在 -78°C 下搅拌反应 3h 后,再加入 1.4mL (4.5mmol) 三甲基氯化锡,保温反应 1h 后恢复到室温,继续反应 24h,得到 2,5-二(4-十六烷基-5-三甲基锡-2-噻吩)噻唑并 [5,4-d] 噻唑 (B3),质谱测试数据为 MS (MALDI) m/z :1081 (M⁺),反应式为如下:

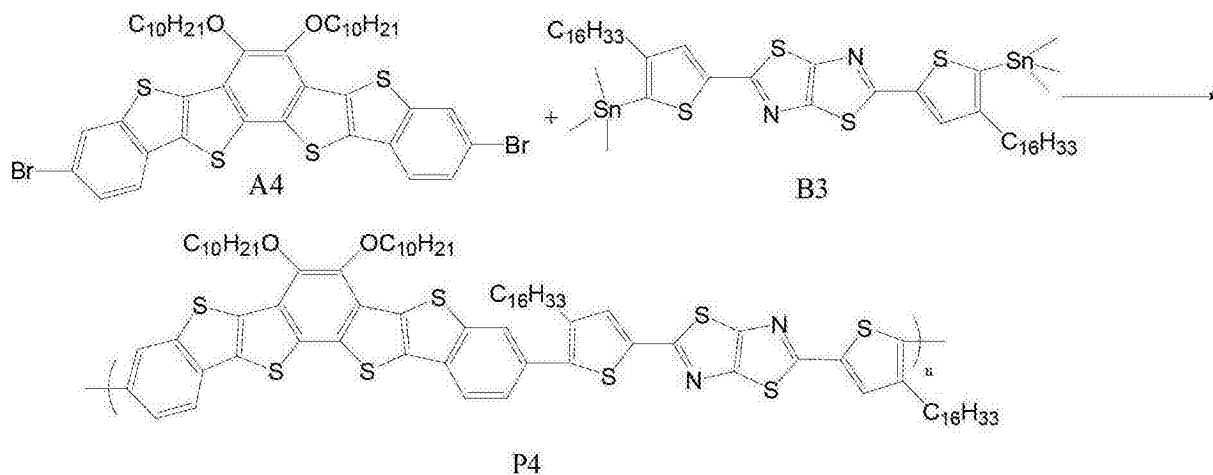
[0150]



[0151] 三、聚 {7,8-二癸氧基二苯并 [b,b'] 噻吩苯并 [2,1-b:3,4-b'] 二噻吩-co-2,5-二(4-十六烷基-2-噻吩)噻唑并 [5,4-d] 噻唑}, 即聚合物 P4 的制备方法包括以下步骤:

[0152] 在氮气保护下,将 1.75g (2.0mmol) 化合物 A4 和 3.24g (3.0mmol) B3 加入 30mL 干燥的甲苯中,鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,迅速加入 0.14mg (0.0002mmol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$,鼓泡 1h 除去残留的氧气,加热至 80°C 回流反应 24h,将反应液减压蒸除甲苯,滴加到甲醇中进行沉降,抽滤,用甲醇洗涤后干燥,以氯仿为洗脱液用氧化铝层析柱进行分离提纯,再蒸除有机溶剂,用甲醇沉降,抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天,再用甲醇沉降,抽滤,真空泵抽滤过夜,得到聚合物 P4,反应式如下:

[0153]

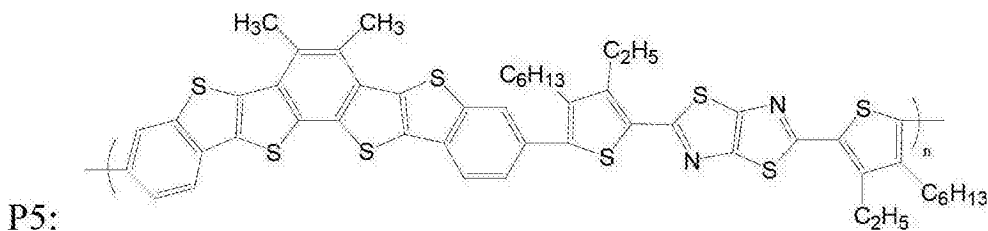


[0154] 对聚合物 P4 进行凝胶色谱 (GPC) 测试, 流动相为 THF, 测得 $M_n=43980$, $M_w/M_n=1.6$, $n=30$ 。

[0155] 实施例 5

[0156] 一种含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩类共轭聚合物, 具体为聚 {7, 8- 二甲基二苯并 [b, b'] 噻吩苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩 -co-2, 5- 二 (3- 乙基 -4- 己基 -2- 噻吩) 噻唑并 [5, 4-d] 噻唑}, 通式如下, 记为聚合物 P5, 其中, $n=45$:

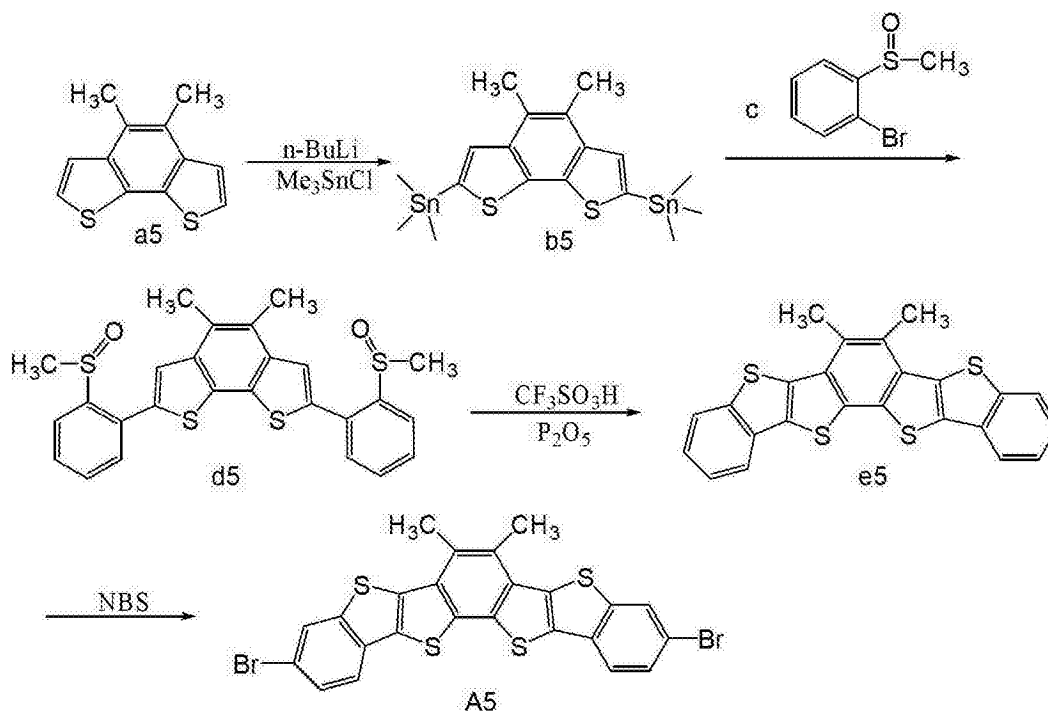
[0157]



[0158] 制备方法包括以下步骤 :

[0159] 一、制备 4, 11- 二溴 -7, 8- 二甲基二苯并 [b, b'] 噻吩苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩 (A5), 反应路线如下 :

[0160]



[0161] 具体操作如下：

[0162] (1) 制备 4,5-二甲基-2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b5)：

[0163] 在氮气氛围中，将 1.09g (5mmol) 4,5-二甲基苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(a5) 加入 60mL 无水四氢呋喃中，冷却至 -78°C ，缓慢加入 4.5mL 正丁基锂的正己烷溶液(2.5M, 11.25mmol)，加毕，在 -78°C 下搅拌反应 2h 后，再加入 3.3mL (11mmol) 三甲基氯化锡，保温反应 0.5h 后恢复到室温，继续反应 24h，得到 4,5-二甲基-2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b5)，质谱测试数据为 MS(EI)m/z:544(M⁺)。

[0164] (2) 制备 4,5-二甲基-2,7-二(2-甲基亚硫酸基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d5)：

[0165] 将 0.74g (3.36mmol) 2-溴甲基亚硫酸基苯(c)、0.83g (1.53mmol) 4,5-二甲基-2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b5) 加入 30mL 无水四氢呋喃中，通氮气鼓泡 30min，迅速加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (14mg, 0.015mmol) 和 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (9mg, 0.03mmol) 的混合物作为催化剂， $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 的物质的量为化合物 b5 的 1%， $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 与 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 摩尔比为 1:2，加热到 60°C 搅拌反应 24h，停止反应后，减压蒸除四氢呋喃，用乙酸乙酯将反应残渣溶解，并用质量分数为 10% 的 KF 水溶液洗，经 MgSO_4 干燥后，过滤，旋蒸，以体积比为 1:3 的四氢呋喃/正己烷溶剂为洗脱液经硅胶层析柱分离纯化，得到 4,5-二甲基-2,7-二(2-甲基亚硫酸基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d5)，质谱测试数据为 MS(EI)m/z:495(M⁺)；

[0166] (3) 制备 7,8-二甲基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(e5)：

[0167] 将 0.20g (0.4mmol) 4,5-二甲基-2,7-二(2-甲基亚硫酸基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d5) 和 0.028g (0.2mmol) 五氧化二磷加入到 6mL 三氟甲磺酸中，室温搅拌反应 72h，然后将反应混合物倒入 100mL 冰水浴中淬灭反应，得到大量沉淀，过滤，真空干燥后加入到 30mL 吡啶中，加热至 110°C 回流反应 12h，将反应液冷却至室温，加入二氯甲烷萃取，合并有机相，用无水 MgSO_4 干燥后旋蒸，以体积比为 1:9 的二氯甲烷/正己烷混合溶剂为洗脱液经硅胶层析柱分离纯化，得到 7,8-二甲基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(e5)。

[2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩 (e5), 质谱测试数据为 MS (MALDI) m/z: 431 (M+)

[0168] (4) 在避光条件下, 将 2.31g (13.0mmol) NBS、1.86g (4.31mmol) 7, 8-二甲基二苯并 [b, b'] 噻吩苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩 (e5) 加入 60mL DMF 中, 室温搅拌反应 15h, 将反应液倒入水中, 水洗后, 用乙醚萃取, 加硫酸镁干燥并过滤后旋蒸, 以体积比为 1:5 的乙酸乙酯 / 石油醚混合溶剂为洗脱液经硅胶层析柱分离纯化, 得到 4, 11-二溴-7, 8-二甲基二苯并 [b, b'] 噻吩苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩 (A5)。

[0169] 化合物 A5 的质谱测试数据为 MS (MALDI) m/z: 588 (M+);

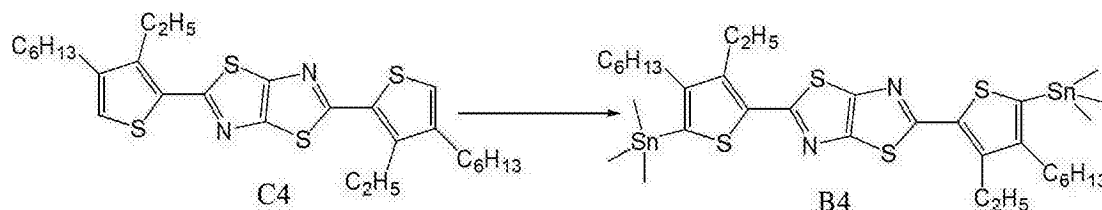
[0170] 化合物 A5 的氢谱分析数据为 ^1H NMR (300MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.91 (s, 2H), 7.86 (d, J=7.87Hz, 2H), 7.52 (d, J=7.83Hz, 2H), 2.35 (s, 6H)。

[0171] 二、制备 2, 5-二 (3-乙基-4-己基-5-三甲基锡-2-噻吩) 噻唑并 [5, 4-d] 噻唑 (B4) 的具体操作如下:

[0172] 提供化合物 C4, 即 2, 5-二 (3-乙基-4-己基-2-噻吩) 噻唑并 [5, 4-d] 噻唑;

[0173] 在氮气保护下, 将 1.18g (2mmol) 化合物 C4 加入 25mL 无水四氢呋喃中, 冷却至 -78°C , 缓慢加入 2.0mL 正丁基锂的正己烷溶液 (2.5M, 5mmol), 加毕, 在 -78°C 下搅拌反应 2h 后, 再加入 1.5mL (5mmol) 三甲基氯化锡, 保温反应 0.5h 后恢复到室温, 继续反应 24h, 得到 2, 5-二 (3-乙基-4-己基-5-三甲基锡-2-噻吩) 噻唑并 [5, 4-d] 噻唑 (B4), 质谱测试数据为 MS (MALDI) m/z: 856 (M+), 反应式为如下:

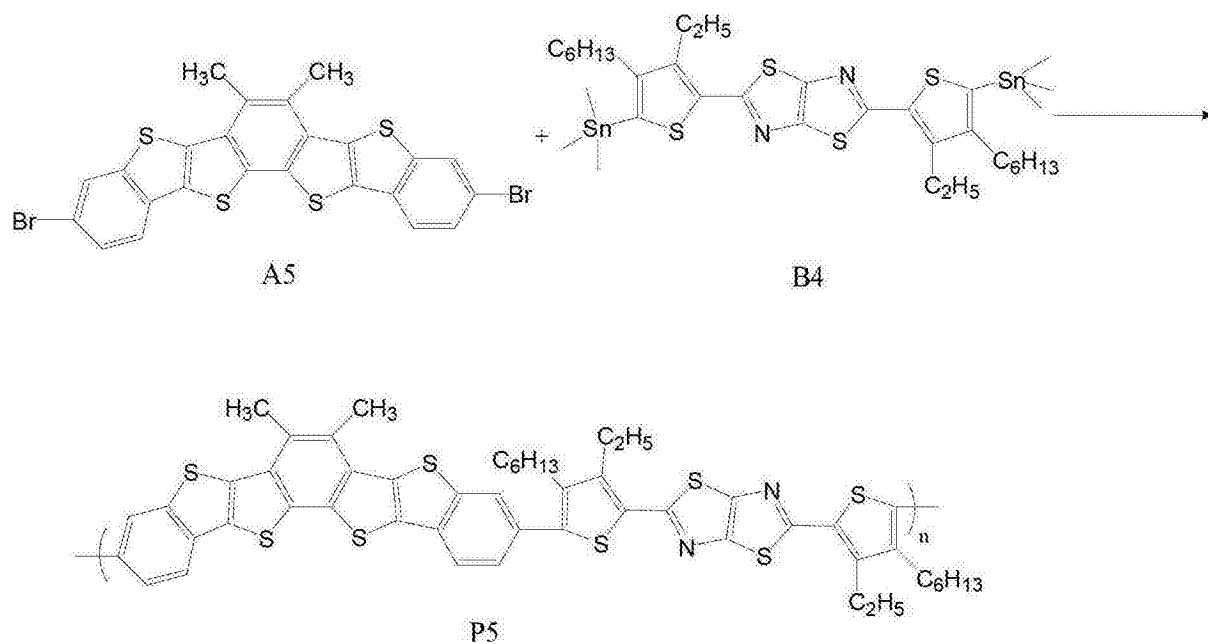
[0174]



[0175] 三、聚 {7, 8-二甲基二苯并 [b, b'] 噻吩苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩-co-2, 5-二 (3-乙基-4-己基-2-噻吩) 噻唑并 [5, 4-d] 噻唑}, 即聚合物 P5 的制备方法包括以下步骤:

[0176] 在氮气保护下, 将 1.18g (2.0mmol) 化合物 A5 和 1.89g (2.2mmol) 化合物 B4 加入 30mL 干燥的甲苯中, 鼓泡 0.5h 除去残留的氧气, 再迅速加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (18mg, 0.02mmol) 和 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (12mg, 0.04mmol) 的混合物作为催化剂, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 的物质的量为化合物 A5 的 1%, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 与 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 摩尔比为 1:2, 鼓泡 1h 除去残留的氧气, 加热至 120°C 回流反应 24h, 将反应液减压蒸除甲苯, 滴加到甲醇中进行沉降, 抽滤, 用甲醇洗涤后干燥, 然后以氯仿为洗脱剂用氧化铝层析柱进行分离提纯, 再蒸除有机溶剂, 用甲醇沉降, 抽滤, 所得固体用丙酮索氏提取三天, 再用甲醇沉降, 抽滤, 真空泵抽滤过夜, 得到聚合物 P5, 对聚合物 P5 进行凝胶色谱 (GPC) 测试, 流动相为 THF, 测得 $M_n=50490$, $M_w/M_n=1.9$, $n=45$, 反应式如下:

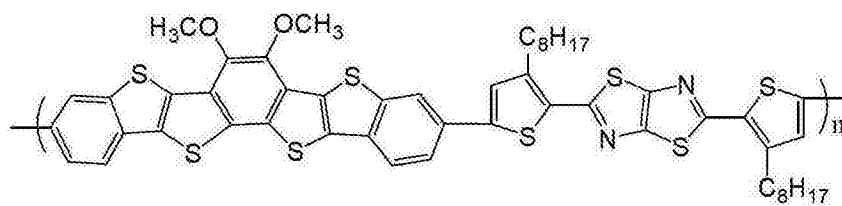
[0177]



[0178] 实施例 6

[0179] 一种含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物, 具体为聚 {7, 8-二甲氧基二苯并 [b, b'] 噻吩苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩-co-2, 5-二 (3-辛基-2-噻吩) 噻唑并 [5, 4-d] 噻唑}, 具有如下通式, 记为聚合物 P6, 其中, $n=12$:

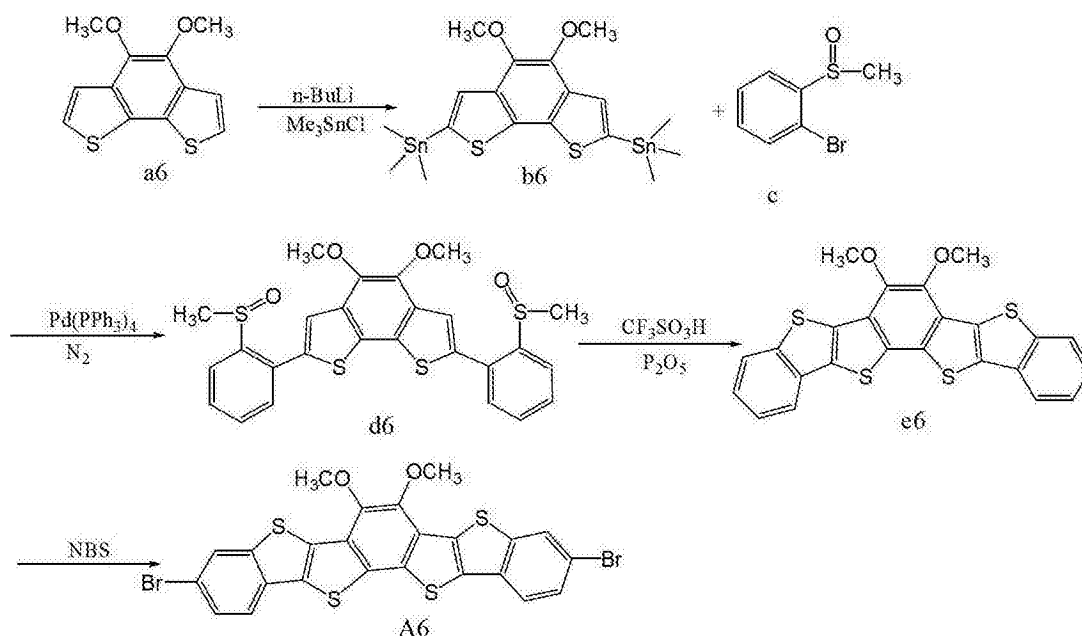
[0180]



[0181] 制备方法包括以下步骤:

[0182] 一、制备 4, 11-二溴-7, 8-二甲氧基二苯并 [b, b'] 噻吩苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩 (A6) 的反应路线如下:

[0183]



[0184] 具体操作如下：

[0185] (1) 制备 4,5-二甲氧基-2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b6)：

[0186] 氮气氛围中，将 1.40g (5mmol) 4,5-二甲氧基苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(a6) 加入 60mL 无水四氢呋喃中，冷却至 -78°C ，缓慢加入 5mL 正丁基锂的正己烷溶液(2.5M, 12mmol)，加毕，在 -78°C 下搅拌反应 2h，加入 3.6mL (12mmol) 三甲基氯化锡，保温反应 0.5h 后恢复到室温，继续反应 24h，得到 4,5-二甲氧基-2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b6)，质谱测试数据为 MS(EI) m/z: 576 (M⁺)。

[0187] (2) 制备 4,5-二甲氧基-2,7-二(2-甲基亚硫酸基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d6)：

[0188] 将 1.1g (5.0mmol) 2-溴甲基亚硫酸基苯(c)、1.44g (2.5mmol) 4,5-二甲氧基-2,7-二(三甲基锡)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(b6) 加入 30mL 无水 DMF 中，通氮气鼓泡 30min，迅速加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.092g, 0.1mmol) 和 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (0.61g, 1.0mmol) 的混合物作为催化剂， $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 的物质的量为化合物 b6 的 4%， $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 与 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 摩尔比为 1:10，加热到 80°C 搅拌反应 48h，停止反应后，减压蒸除过量 DMF，用乙酸乙酯将反应残渣溶解，并用质量分数为 10% 的 KF 水溶液洗，经 MgSO_4 干燥后，过滤，旋蒸，以体积比为 1:3 的四氢呋喃/正己烷混合溶剂为洗脱液，用硅胶层析柱进行分离纯化，得到 4,5-二甲氧基-2,7-二(2-甲基亚硫酸基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d6)，质谱测试数据为 MS(EI) m/z: 527 (M⁺)。

[0189] (3) 制备 7,8-二甲氧基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(e6)：

[0190] 将 0.26g (0.5mmol) 4,5-二甲氧基-2,7-二(2-甲基亚硫酸基苯)苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(d6) 和 0.036g (0.25mmol) 五氧化二磷加入 6mL 三氟甲磺酸中，室温搅拌反应 72h，将反应混合物倒入 100mL 冰水浴中淬灭反应，得到大量沉淀，过滤，真空干燥后加入 30mL 吡啶中，加热至 110°C 回流反应 12h，将反应液冷却至室温，加入二氯甲烷萃取，合并有机相，用无水 MgSO_4 干燥后旋蒸，以体积比为 1:9 的二氯甲烷/正己烷混合溶剂为洗脱液用硅胶层析柱进行分离提纯，得到 7,8-二甲氧基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(e6)，质谱分析结果为 MS(MALDI) m/z: 463 (M⁺)。

[0191] (4) 在避光条件下,将 2.31g(13.0mmol)NBS、2.0g(4.31mmol)7,8-二甲氧基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(e6)加入 60mL DMF 中,室温搅拌反应 15h,将反应液倒入水中,水洗,用乙醚萃取,加硫酸镁干燥并过滤后旋蒸,以体积比为 1:5 的乙酸乙酯/石油醚混合溶剂为洗脱液用硅胶层析柱进行分离纯化,得到 4,11-二溴-7,8-二甲氧基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(A6)。

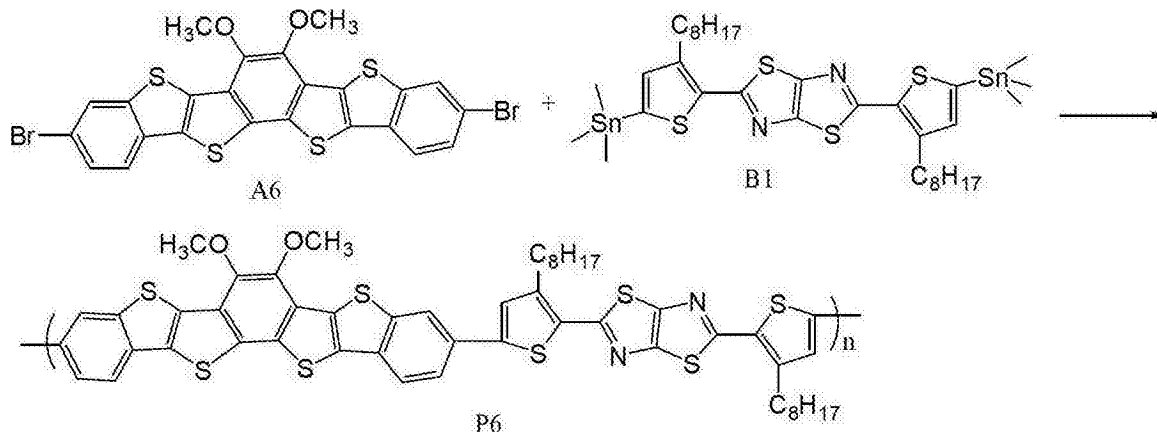
[0192] 化合物 A6 的质谱测试数据为:MS(MALDI)m/z:620(M⁺); 化合物 A6 的氢谱分析数据为:¹H NMR(300MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm)=7.92(s, 2H), 7.83(d, J=7.87Hz, 2H), 7.52(d, J=7.83Hz, 2H), 3.74(s, 6H)。

[0193] 二、制备 2,5-二(3-辛基-5-三甲基锡-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑(B1),具体操作同实施例 1 步骤二。

[0194] 三、聚{7,8-二甲氧基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-co-2,5-二(3-辛基-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑},即聚合物 P6 的制备方法包括以下步骤:

[0195] 在氮气保护下,将 1.21g(2.0mmol) 化合物 A6 和 3.42g(2.4mmol)B1 加入 30mL 甲苯中,鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,迅速加入 Pd₂(dba)₃ (0.092g,0.1mmol) 和 P(o-Tol)₃ (0.61g, 1.0mmol) 的混合物作为催化剂,Pd₂(dba)₃ 的物质的量为化合物 A6 的 5%,Pd₂(dba)₃ 与 P(o-Tol)₃ 摩尔比为 1:10,鼓泡 1h 除去残留的氧气,加热至 120℃ 回流反应 48h,将反应液减压蒸除甲苯,滴加到甲醇中进行沉降,抽滤,用甲醇洗涤后干燥,以氯仿为洗脱液用氧化铝层析柱进行分离提纯,再蒸除有机溶剂,用甲醇沉降,抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天,再用甲醇沉降,抽滤,真空泵抽滤过夜,得到聚合物 P6,反应式如下:

[0196]

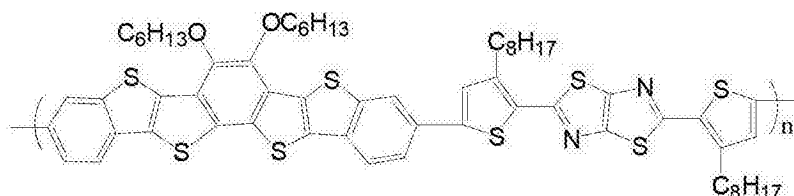


[0197] 对聚合物 P6 进行凝胶色谱(GPC)测试,流动相为 THF,测得 Mn=11868,Mw/Mn=1.7, n=12。

[0198] 实施例 7

[0199] 一种含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物,具体为聚{7,8-二己氧基二苯并[b,b']噻吩苯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-co-2,5-二(3-辛基-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑},具有如下通式,记为聚合物 P7,其中, n=5:

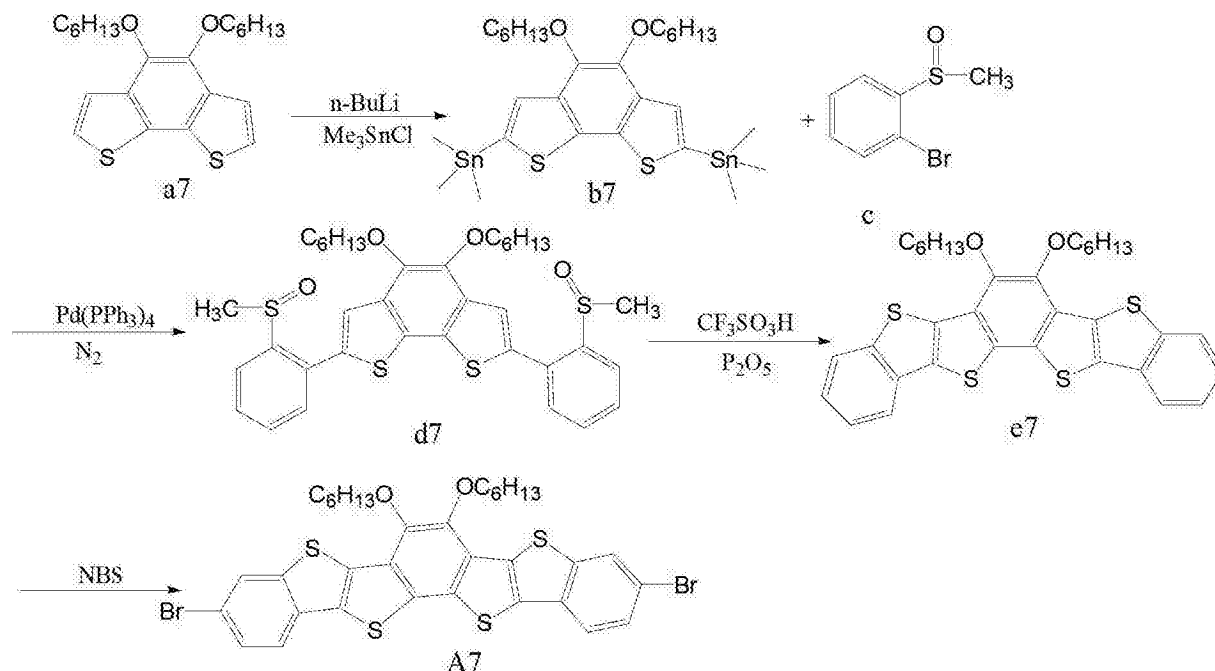
[0200]



[0201] 制备方法包括以下步骤：

[0202] 一、制备 4, 11- 二溴 -7, 8- 二己氧基二苯并 [b, b'] 噻吩苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩 (A7) 的反应路线如下：

[0203]



[0204] 具体操作如下：

[0205] (1) 制备 4, 5- 二己氧基 -2, 7- 二(三甲基锡) 苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩 (b7)：

[0206] 氮气氛围中，将 1.96g (5mmol) 4, 5- 二己氧基苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩 (a7) 加入 60mL 无水四氢呋喃中，冷却至 -78°C ，缓慢加入 5mL 正丁基锂的正己烷溶液 (2.5M, 12.5mmol)，加毕，在 -78°C 下搅拌反应 2h，加入 3.7mL (12.5mmol) 三甲基氯化锡，保温反应 0.5h 后恢复到室温，继续反应 24h，得到 4, 5- 二己氧基 -2, 7- 二(三甲基锡) 苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩 (b7)，质谱测试数据为 MS(EI) m/z: 716 (M⁺)。

[0207] (2) 制备 4, 5- 二己氧基 -2, 7- 二(2- 甲基亚硫酸基苯) 苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩 (d7)：

[0208] 将 1.1g (5.0mmol) 2- 溴 甲基 亚 硫 酰 基 苯 (c)、1.79g (2.5mmol) 4, 5- 二己氧基 -2, 7- 二(三甲基锡) 苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩 (b7) 加入 30mL 无水 DMF 中，通氮气鼓泡 30min，迅速加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.092g, 0.1mmol) 和 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (1.22g, 2.0mmol) 的混合物作为催化剂， $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 的物质的量为化合物 b7 的 4%， $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 与 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 摩尔比为 1:20，加热到 80°C 搅拌反应 48h，停止反应后，减压蒸除过量 DMF，用乙酸乙酯将反应残渣溶解，并用质量分数为 10% 的 KF 水溶液洗，经 MgSO_4 干燥后，过滤，旋蒸，以体积比为 1:3 的四氢呋喃 / 正己烷混合溶剂为洗脱液，用硅胶层析柱进行分离纯化，得到 4, 5- 二己氧基 -2, 7- 二(2- 甲基亚硫酸基苯) 苯并 [2, 1-b:3, 4-b'] 二噻吩 (d7)，质谱测试数据为

MS(EI)m/z:667(M⁺)。

[0209] (3) 制备 7,8-二己氧基二苯并 [b,b'] 噻吩苯并 [2,1-b:3,4-b'] 二噻吩(e7) :

[0210] 将 0.33g(0.5mmol)4,5-二己氧基-2,7-二(2-甲基亚硫酰基苯)苯并 [2,1-b:3,4-b'] 二噻吩(d7) 和 0.036g(0.25mmol) 五氧化二磷加入 6mL 三氟甲磺酸中, 室温搅拌反应 72h, 将反应混合物倒入 100mL 冰水浴中淬灭反应, 得到大量沉淀, 过滤, 真空干燥后加入 30mL 吡啶中, 加热至 110℃ 回流反应 12h, 将反应液冷却至室温, 加入二氯甲烷萃取, 合并有机相, 用无水 MgSO₄ 干燥后旋蒸, 以体积比为 1:9 的二氯甲烷 / 正己烷混合溶剂为洗脱液用硅胶层析柱进行分离提纯, 得到 7,8-二己氧基二苯并 [b,b'] 噻吩苯并 [2,1-b:3,4-b'] 二噻吩(e7), 质谱分析结果为 MS(MALDI)m/z:603(M⁺)。

[0211] (4) 在避光条件下, 将 2.31g(13.0mmol)NBS、2.6g(4.31mmol)7,8-二己氧基二苯并 [b,b'] 噻吩苯并 [2,1-b:3,4-b'] 二噻吩(e7) 加入 60mL DMF 中, 室温搅拌反应 15h, 将反应液倒入水中, 经水洗, 用乙醚萃取, 加硫酸镁干燥并过滤后旋蒸, 以体积比为 1:5 的乙酸乙酯 / 石油醚混合溶剂为洗脱液用硅胶层析柱进行分离纯化, 得到 4,11-二溴-7,8-二己氧基二苯并 [b,b'] 噻吩苯并 [2,1-b:3,4-b'] 二噻吩(A7)。

[0212] 化合物 A7 的质谱测试数据为 :MS(MALDI)m/z:761(M⁺) ;

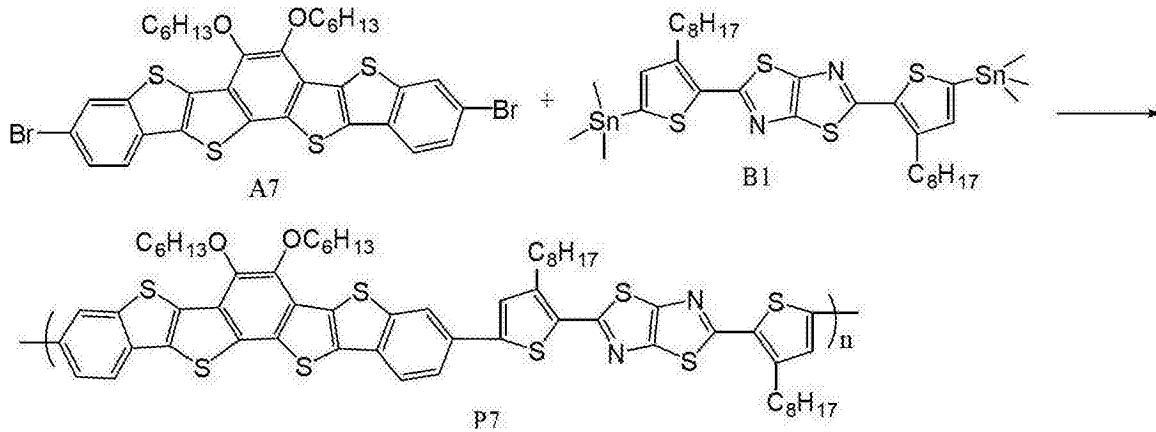
[0213] 化合物 A7 的氢谱分析数据为 :¹H NMR(300MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm)=7.92(s, 2H), 7.83(d, J=7.87Hz, 2H), 7.52(d, J=7.83Hz, 2H), 3.94(t, J=13.44Hz, 4H), 1.72-1.29(m, 16H), 0.96(t, J=6.74, 6H)。

[0214] 二、制备 2,5-二(3-辛基-5-三甲基锡-2-噻吩)噻唑并 [5,4-d] 噻唑(B1), 具体操作同实施例 1 步骤二。

[0215] 三、聚 {7,8-二己氧基二苯并 [b,b'] 噻吩苯并 [2,1-b:3,4-b'] 二噻吩-co-2,5-二(3-辛基-2-噻吩)噻唑并 [5,4-d] 噻唑}, 即聚合物 P7 的制备方法包括以下步骤 :

[0216] 在氮气保护下, 将 1.52g(2.0mmol) 化合物 A7 和 2.05g(2.4mmol) 化合物 B1 加入 30mL 甲苯中, 鼓泡 0.5h 除去残留的氧气, 迅速加入 Pd₂(dba)₃ (0.092g, 0.1mmol) 和 P(o-Tol)₃ (1.22g, 2.0mmol) 的混合物作为催化剂, Pd₂(dba)₃ 的物质的量为化合物 A7 的 5%, Pd₂(dba)₃ 与 P(o-Tol)₃ 摩尔比为 1:20, 鼓泡 1h 除去残留的氧气, 加热至 120℃ 回流反应 24h, 将反应液减压蒸除甲苯, 滴加到甲醇中进行沉降, 抽滤, 用甲醇洗涤后干燥, 以氯仿为洗脱液用氧化铝层析柱进行分离提纯, 再蒸除有机溶剂, 用甲醇沉降, 抽滤, 所得固体用丙酮索氏提取三天, 再用甲醇沉降, 抽滤, 真空泵抽滤过夜, 得到聚合物 P7, 反应式如下 :

[0217]



[0218] 对聚合物 P7 进行凝胶色谱 (GPC) 测试, 流动相为 THF, 测得 $M_n=5650$, $M_w/M_n=2.5$, $n=5$ 。

[0219] 实施例 8

[0220] 以本发明实施例 1 制备的含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物 P1 为活性层, 制备有机太阳能电池器件, 其结构包括依次层叠的玻璃基底 1, 阳极 2, 中间辅助层 3, 活性层 4 和阴极 5, 该器件结构具体可简要描述为: 玻璃基底 / 阳极 / 中间辅助层 / 活性层 / 阴极, 见图 1。其中, 阳极 2 为 ITO, 是方块电阻为 $15 \Omega / \square$ 的氧化铟锡, 为附着在玻璃基底表面的功能层, 与玻璃基底一起称为 ITO 玻璃, 可购买, 中间辅助层 3 的材质采用聚(3, 4-亚乙二氧基噻吩): 聚苯乙烯磺酸复合材料, 简称 PEDOT:PSS (商品名为 CLEVIOS P VP A1 4083); 活性层 4 的材质包括电子给体材料和电子受体材料, 电子给体为本发明实施例 1 制备的含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物 P1, 电子受体为 [6, 6] 苯基 - C61-丁酸甲酯 (PCBM); 阴极 5 的材质为铝。

[0221] 其中, 玻璃基底 1 作为底层, 制作时选取 ITO 玻璃, 带有 ITO 层作为阳极 2, ITO 玻璃厚度为 1.1mm, 经过超声波清洗后, 用氧等离子 (氧-Plasma) 处理; 然后在 ITO 玻璃上旋涂 PEDOT:PSS, 制备得到中间辅助层 3, 厚度为 40nm; 再将 10mg 本发明实施例 1 制备的含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物 P1 溶解于 0.4ml 二甲苯得到溶液 1, 10mg PCBM 溶解于 0.4ml 氯苯得到溶液 2, 把溶液 1 和溶液 2 混合均匀后旋涂于中间辅助层 3 上, 得到活性层 4, 厚度为 120nm; 在压强为 $2 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 的真空条件下蒸镀金属铝得到阴极 5, 厚度为 80nm, 所有制备过程均在提供氮气惰性氛围的手套箱内进行, 得到有机太阳能电池器件。含有本发明含噻唑并噻唑 - 二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物的有机太阳能电池器件的制备方法及其结构不限于本实施例, 可以对器件进行适当改进或修饰。

[0222] 由 Keithley236 电流电压源 - 测量系统测试器件的电流 - 电压特性, 测得有机太阳能电池器件的开路电压为 0.54V, 填充因子为 43%, 短路电流密度为 $6.31 \text{mA}/\text{cm}^2$, 能量转化效率为 1.47%。

[0223] 实施例 9

[0224] 以实施例 7 制备的聚合物 P7 为发光层, 制备有机电致发光器件, 其结构包括依次层叠的玻璃基片 1, 透明阳极 2, 发光层 3, 缓冲层 4, 阴极 5, 器件的结构具体为: 玻璃基片 / 透明阳极 / 发光层 / 缓冲层 / 阴极, 见图 2。

[0225] 其中, 在玻璃基片 1 上沉积方块电阻为 $15 \Omega / \square$ 的氧化铟锡 (ITO), 厚度为 120nm, 作为透明阳极 2, 在透明阳极上旋涂一层聚合物 P7 后, 制备得到发光层 3, 厚度为 80nm, 真

空蒸镀制备缓冲层 4, 材质为 LiF, 厚度为 1nm, 最后蒸镀制备阴极 5, 材质为金属 Al, 厚度为 120nm, 实际器件的结构不限于此。

[0226] 由 Keithley 源测量系统(Keithley 2400 Sourcemeter) 测试上述有机电致发光器件的电流-亮度-电压特性, 用法国 JY 公司 SPEX CCD3000 光谱仪测量其电致发光光谱, 所有测量均在室温大气中完成, 测得有机电致发光器件的最大亮度效率为 1.48cd/A, 最大亮度为 966cd/m²。

[0227] 实施例 10

[0228] 以本发明实施例 6 制备的聚合物 P6 为有机半导体层的材质, 制备有机场效应晶体管, 其结构如图 3 所示, 包括依次层叠的衬底 1, 绝缘层 2, 修饰层 3, 有机半导体层 4, 源电极(S)5 及漏电极(D)6。其中, 衬底 1 的材质为高掺杂的硅片(Si), 绝缘层 2 的材质可以是但不限于厚度为 450nm 的 SiO₂, 修饰层 3 的材质是十八烷基三氯硅烷(OTS), 有机半导体层 4 的材质为本发明实施例 1 制备的聚合物 P1, 源电极(S)5 和漏电极(D)6 的材质为金。

[0229] 上述有机场效应晶体管的制备中, 衬底 1 的厚度为 2mm, 绝缘层 2 的厚度为 450nm, 修饰层 3 的厚度为 2nm, 源电极 5 (S) 的厚度为 50nm, 漏电极 6 (D) 的厚度为 50nm, 均采用掩蔽沉积方法制备, 有机半导体层的制备是将本发明实施例 6 制备的聚合物 P6 旋涂到由修饰层十八烷基三氯硅烷(OTS)修饰的绝缘层 SiO₂上, 厚度为 50nm, 得到有机场效应晶体管。

[0230] 通过飞行时间法(Time of Flight, TOF), 在 $7.0 \times 10^5 \text{Vcm}^{-1}$ 的电场中测试含有本发明实施例 6 制备的聚合物 P6 的有机场效应晶体管的平均空穴迁移率为 $2.1 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$, 表明本发明制备的含噻唑并噻唑-二苯并噻吩苯并二噻吩聚合物具有非常好的空穴传输性能。

[0231] 以上所述是本发明的优选实施方式, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以做出若干改进和润饰, 这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

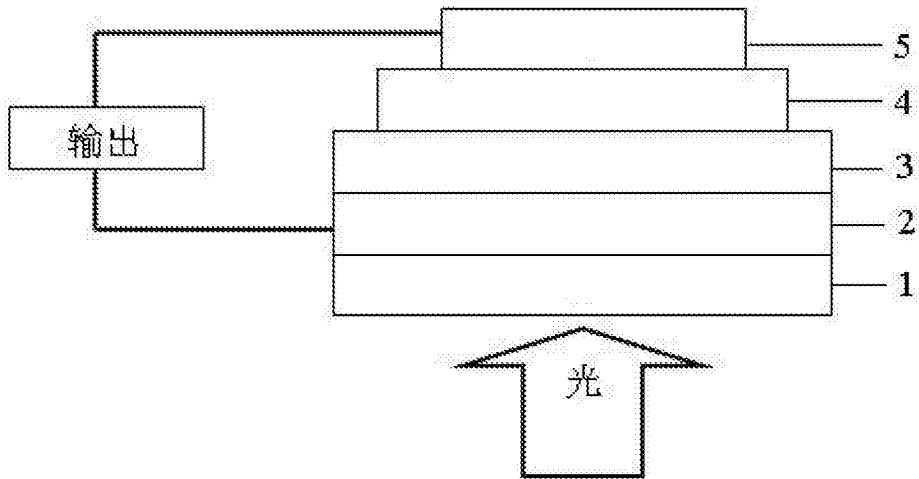


图 1

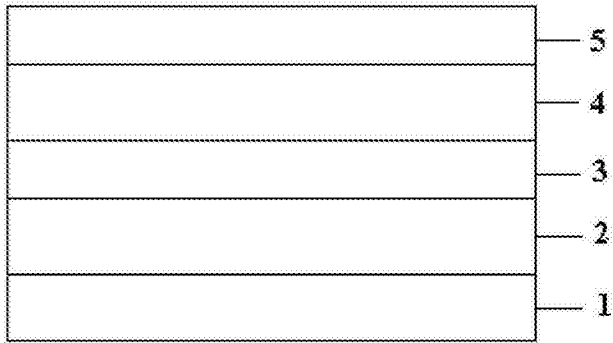


图 2

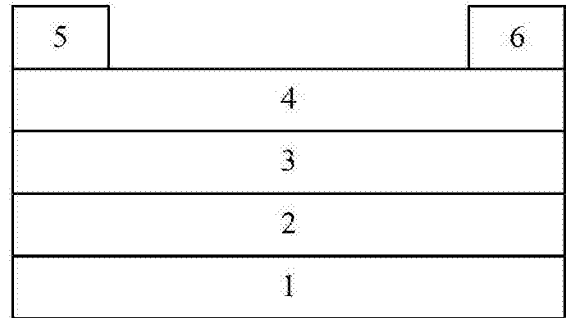


图 3