



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102286141 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201010203374. 5

(22) 申请日 2010. 06. 18

(73) 专利权人 海洋王照明科技股份有限公司
地址 518052 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

(72) 发明人 周明杰 黄杰 黄佳乐

(74) 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理
有限公司 44217
代理人 郭伟刚 张秋红

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006. 01)

H01L 51/00 (2006. 01)

H01S 5/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101495535 A, 2009. 07. 29, 权利要求
1-15.

US 7118692 B2, 2006. 10. 10, 权利要求 1-7.

审查员 夏兰英

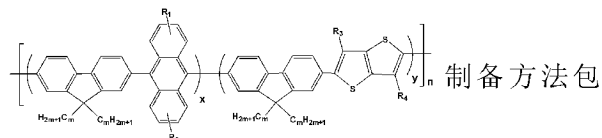
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称

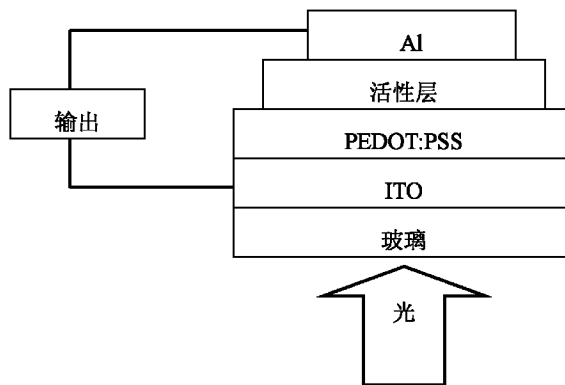
含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料、制备方法及其应用

(57) 摘要

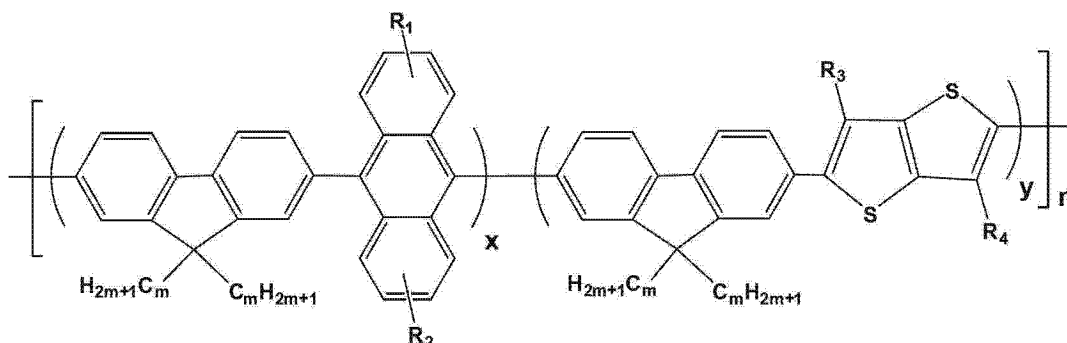
本发明公开了一种含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料、制备方法及其应用,有机半导体材料为以下通式的物质:



制备方法包括 (1) 无水无氧、-70℃ ~ -85℃ 条件下,将 2,7-二溴-9,9-二烷基芴、正丁基锂与 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷或双频哪醇合二硼反应得中间产物;(2) 无氧条件下,将中间产物与 9,10-二溴蒽或其衍生物、噻吩并[3,2-b]噻吩或其衍生物进行 Suzuki 反应即得最终产物。产品具有良好光热稳定性和成膜性、光电转换效率高。制备方法路线简单、工艺要求低。本发明材料在有机太阳能电池器件、有机场效应晶体管、有机电致发光器件等方面有应用。



1. 一种含茱、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料,其特征在于,为以下通式的物质:



其中, n 为 $1\sim 200$ 的自然数; m 为 $1\sim 20$ 的自然数; x 、 y 为正实数,且 $x+y=1$; R_1 、 R_2 选自H、F、 $C_1\sim C_{40}$ 的烷基、芳基或杂芳基; R_3 、 R_4 选自氢、F、 $C_1\sim C_{40}$ 的烷基、 $C_1\sim C_{40}$ 的烷氧基、 $C_6\sim C_{40}$ 的芳基、 $C_6\sim C_{40}$ 的芳烷基、 $C_6\sim C_{40}$ 的芳基烷氧基。

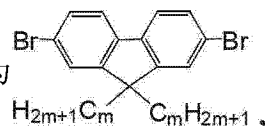
2. 根据权利要求1所述的含茱、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料,其特征在于, n 为 $10\sim 45$ 的自然数; m 为 $1\sim 10$ 的自然数。

3. 根据权利要求1所述的含茱、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料,其特征在于, R_1 、 R_2 选自H、F、 $C_1\sim C_{20}$ 的烷基, R_3 、 R_4 选自氢、F、 $C_1\sim C_6$ 的烷基。

4. 如权利要求1所述的含茱、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

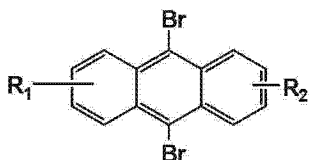
(1) 在无水无氧以及 $-70^\circ\text{C}\sim -85^\circ\text{C}$ 的条件下,将2,7-二溴-9,9-二烷基茱和正丁基锂加入溶剂中,再加入2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷或双频哪醇合二硼,反应 $12\sim 48$ 小时,得到产物2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)

基-9,9-二烷基茱;所述2,7-二溴-9,9-二烷基茱为

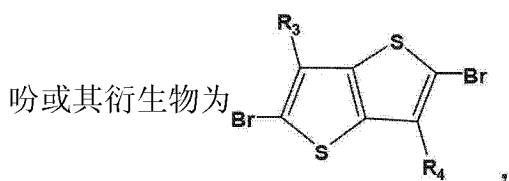


数;

(2) 在无氧条件下,将步骤(1)的产物2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二烷基茱与9,10-二溴蒽或其衍生物、噻吩并[3,2-b]噻吩或其衍生物、催化剂、碱的水溶液加入到溶剂中,在 $60\sim 100^\circ\text{C}$ 下进行Suzuki反应 $12\sim 72$ 小时,得到含茱、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料;所述9,10-二溴蒽或其衍生物为



R_1 、 R_2 选自H、F、 $C_1\sim C_{40}$ 的烷基、芳基或杂芳基;所述噻吩并[3,2-b]噻吩或其衍生物为



R_3 、 R_4 选自氢、F、 $C_1\sim C_{40}$ 的烷基、 $C_1\sim C_{40}$ 的烷氧基、 $C_6\sim C_{40}$

的芳基、 $C_6\sim C_{40}$ 的芳烷基、 $C_6\sim C_{40}$ 的芳基烷氧基。

5. 根据权利要求4所述的含茱、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料的制备方法,

其特征在于,所述步骤(1)中,所述 2,7-二溴-9,9-二烷基芴和正丁基锂的摩尔比为 1.0:2.0~1.0:4.0;所述 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷或双频哪醇合二硼的用量为 2,7-二溴-9,9-二烷基芴摩尔量的 2.0~4.0 倍。

6. 根据权利要求 4 所述的含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述溶剂为四氢呋喃、乙醚、二氯甲烷、三氯甲烷或乙酸乙酯。

7. 根据权利要求 4 所述的含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,所述催化剂为 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 或 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$;所述催化剂的用量为 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二烷基芴摩尔量的 0.5%~10%。

8. 根据权利要求 4 所述的含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,所述碱为 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 或四乙基氢氧化铵;所述碱的用量为 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二烷基芴摩尔量的 5~10 倍。

9. 根据权利要求 4 所述的含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,所述溶剂为甲苯、乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙醚、二氯甲烷、三氯甲烷或乙酸乙酯。

10. 如权利要求 1-3 任一项所述的含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料在有机太阳能电池器件制造、有机场效应晶体管制造、有机电致发光器件制造、有机光存储器件制造、有机非线性材料制造或有机激光器件制造中的应用。

含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,涉及一种高分子聚合物、制备方法及其应用,更具体的涉及一种含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料、制备方法及其应用。含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料具体在有机太阳能电池、有机场效应晶体管、有机电致发光、有机光存储、有机非线性材料和有机激光等领域中有应用。

背景技术

[0002] 目前,高效率太阳能电池通常是以无机半导体为原料的硅晶太阳能电池,但硅晶太阳能电池由于生产过程工艺复杂、污染严重、耗能大、成本高,抑制了其商业化应用的发展。有机太阳能电池是一种新型的太阳能电池,其所采用的半导体材料相对于无机硅晶太阳能电池所采用的半导体材料来讲,克服了生产过程工艺复杂、价格昂贵、有毒污染严重等缺陷,有机半导体材料一方面由于有机材料的环境稳定性好、制备成本低、功能易于调制、柔韧性及成膜性都较好;另一方面由于有机太阳能电池加工过程相对简单、可低温操作、器件制作成本较低等优点而备受关注,成为廉价和有吸引力的太阳能电池材料,能广泛应用在建筑、照明和发电等多种领域,具有重要的发展和应用前景。然而,到目前为止,有机太阳能电池的光电转换效率远远低于无机太阳能电池,阻碍了有机太阳能电池的应用。

发明内容

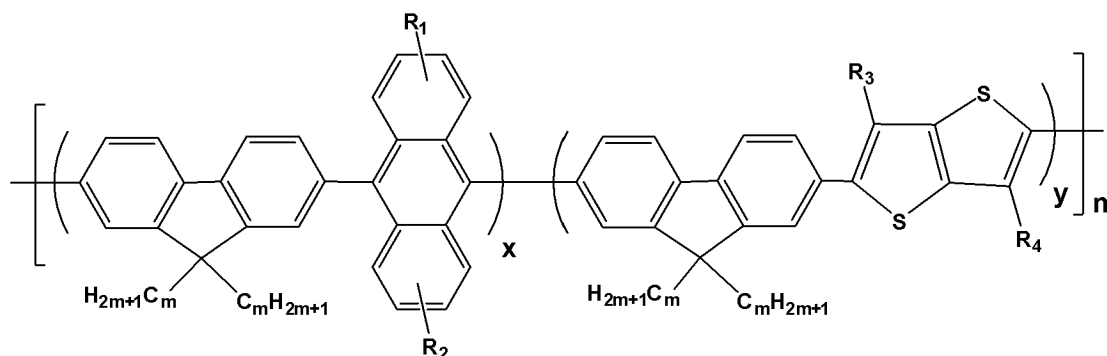
[0003] 本发明要解决的技术问题在于,针对现有技术中有机太阳能电池光电转换效率较低的缺陷,提供一种具有良好的光热稳定性和成膜性、光电转换效率高的含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料。

[0004] 本发明进一步要解决的技术问题在于,提供一种合成路线简单、工艺要求低的含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料的制备方法。

[0005] 本发明还要解决的技术问题在于,含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料在有机太阳能电池器件制造、有机场效应晶体管制造、有机电致发光器件制造、有机光存储器件制造、有机非线性材料制造和有机激光器件制造中的应用。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料,为以下通式的物质:

[0007]



[0008] 其中, n 为 1 ~ 200 的自然数; m 为 1 ~ 20 的自然数; x 、 y 为正实数, 且 $x+y = 1$; R_1 、 R_2 选自 H、F、 $C_1 \sim C_{40}$ 的烷基、芳基或杂芳基; R_3 、 R_4 选自氢、F、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基、 $C_6 \sim C_{20}$ 的芳基、 $C_6 \sim C_{20}$ 的芳烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 的芳基烷氧基。

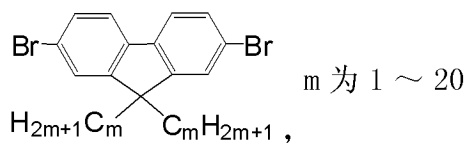
[0009] n 为 10 ~ 45 的自然数; m 为 1 ~ 10 的自然数。

[0010] R_1 、 R_2 选自 H、F、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基; R_3 、 R_4 选自氢、F、 $C_1 \sim C_6$ 的烷基。

[0011] 含茱、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料的制备方法, 包括以下步骤:

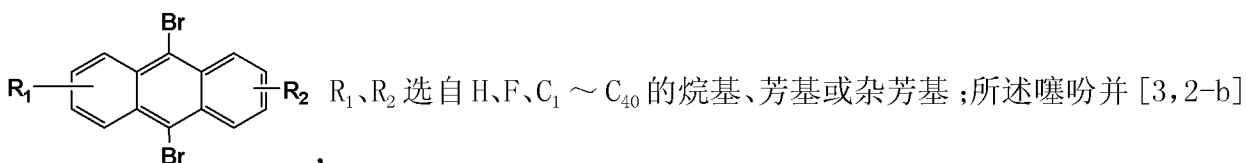
[0012] (1) 在无水无氧以及 $-70^\circ\text{C} \sim -85^\circ\text{C}$ 的条件下, 将 2,7-二溴-9,9-二烷基茱和正丁基锂加入溶剂中, 再加入 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷或双频哪醇合二硼, 反应 12 ~ 48 小时, 得到产物 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷

基)-9,9-二烷基茱; 所述 2,7-二溴-9,9-二烷基茱为

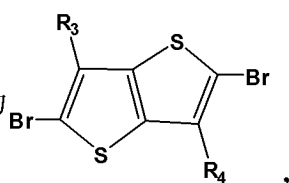


的自然数;

[0013] (2) 在无氧条件下, 将步骤 (1) 的产物 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二烷基茱与 9,10-二溴蒽或其衍生物、噻吩并[3,2-b]噻吩或其衍生物、催化剂、碱的水溶液加入到溶剂中, 在 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 下进行 Suzuki 反应 12 ~ 72 小时, 得到含茱、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料; 所述 9,10-二溴蒽或其衍生物为



噻吩或其衍生物为



基、 $C_6 \sim C_{40}$ 的芳基、 $C_6 \sim C_{40}$ 的芳烷基、 $C_6 \sim C_{40}$ 的芳基烷氧基。

[0014] 含茱、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料的制备方法, 所述步骤 (1) 中, 所述 2,7-二溴-9,9-二烷基茱和正丁基锂的摩尔比为 1.0 : 2.0 ~ 1.0 : 4.0; 所述 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷或双频哪醇合二硼的用量为 2,7-二溴-9,9-二烷基茱摩尔量的 2.0 ~ 4.0 倍。

[0015] 含茱、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料的制备方法, 所述步骤 (1) 中, 所述

溶剂为四氢呋喃、乙醚、二氯甲烷、三氯甲烷或乙酸乙酯。

[0016] 含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料的制备方法,所述步骤(2)中,所述催化剂为Pd(PPh₃)₄、Pd₂(dba)₃/P(o-Tol)₃或Pd(PPh₃)₂Cl₂;所述催化剂的用量为2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二烷基芴摩尔量的0.5%~10%。

[0017] 含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料的制备方法,所述步骤(2)中,所述碱优选为NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃或四乙基氢氧化铵;所述碱的用量为2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二烷基芴摩尔量的5~10倍。

[0018] 含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料的制备方法,所述步骤(2)中,所述溶剂优选为甲苯、乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙醚、二氯甲烷、三氯甲烷或乙酸乙酯。

[0019] 含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料的应用是:上述含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料在有机太阳能电池器件制造、有机场效应晶体管制造、机电致发光器件制造、有机光存储器件制造、有机非线性材料制造或有机激光器件制造中的应用。

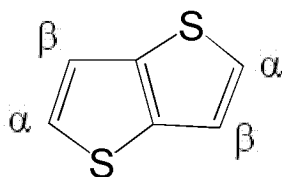
[0020] 一种有机太阳能电池器件,包括玻璃层、ITO层、PEDOT:PSS复合层、活性层和Al层,所述活性层为含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料制成。

[0021] 一种机电致发光器件,包括基片、阳极、发光层、缓冲层、阴极,所述发光层是由含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料制成。

[0022] 一种有机场效应晶体管,包括衬底、绝缘层、OTS层、有机半导体层、源电极和漏电极,所述有机半导体层是含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料制成。

[0023] 本发明公开了一种将芴、蒽和噻吩并噻吩单元共聚的聚合物有机半导体材料。由于含芴单元的化合物具有易修饰的结构、具有良好的光热稳定性和成膜性,能有效增加分子内各基团和分子链段间排列的有序性和规整度,提高载流子迁移率的传输速度和效率,进而提高光电转换效率。蒽及其衍生物具有很好的稳定性和较好的成膜性;其紫外可见光谱呈现出较宽的手指峰吸收,有利于提高对太阳光的吸收覆盖范围;并且它具有适当的载流子传输特性,其晶体室温下空穴迁移率可达3cm²/V·s,是一类优异的有机半导体材料。噻吩并[3,2-b]噻吩的化学结构式如下:

[0024]



[0025] 它具有强烈的给电子特性,是作为增加分子链共轭长度并降低能隙的材料,含噻吩并[3,2-b]噻吩单元的聚合物有机半导体材料也能有效地增加光谱吸收范围,提高光电转换效率。

[0026] 本发明公开了一种含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料的制备方法,该制备方法合成路线简单可靠、工艺要求较低、产率高,能制备出高品质的含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料作为光电材料。

[0027] 本发明的含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料具有较低的能隙、较高的迁移率、光谱的吸收范围宽的优点,并且具有优良的电荷传输性能,其中材料的溶解性能好,有利于成膜加工,扩大其在有机太阳能电池器件、有机场效应晶体管、机电致发光器

件、有机光存储器件、有机非线性材料和有机激光器件制造等领域的应用范围。

[0028] 将本发明的含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料作为活性材料制备的有机太阳能电池,经过高温退火后,能有效增加分子内各基团和分子链段间排列的有序性和规整度,提高载流子迁移率的传输速度和效率,进而提高光电转换效率。

[0029] 该含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料还可以作为有机电致发光器件中的发光活性层物质,通过施加电压,产生光,从而实现电光转换。

[0030] 该含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料还可以作为有机场效应晶体管中的半导体活性物质,可以通过源极,漏极,栅极的控制来实现光电转换。

[0031] 另外,含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料在有机光存储、有机非线性材料或 / 和有机激光领域中也应用。

附图说明

[0032] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0033] 图 1 是本发明实施例 7 的结构示意图;

[0034] 图 2 是本发明实施例 8 的结构示意图;

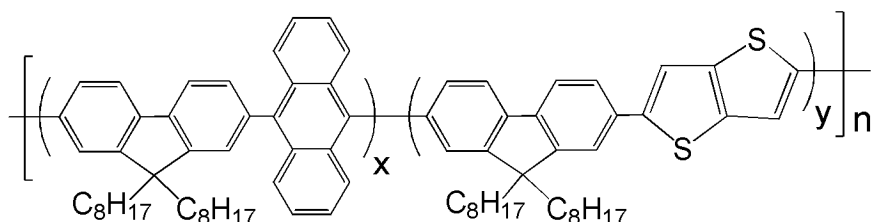
[0035] 图 3 是本发明实施例 9 的结构示意图。

[0036] GPC 测试条件是:采用 Waters Breeze 凝胶色谱仪,将提纯后的待测聚合物溶于四氢呋喃,配成 1mg/1mL 溶液,以 10 微升量、1ml/min 的进样速度进行 GPC 测试。

具体实施方式

[0037] 实施例 1 本实施例公开结构如下的聚合物 P1、P2,其中聚合物 P1 中 $n = 10$ 、聚合物 P2 中 $n = 45$:

[0038]



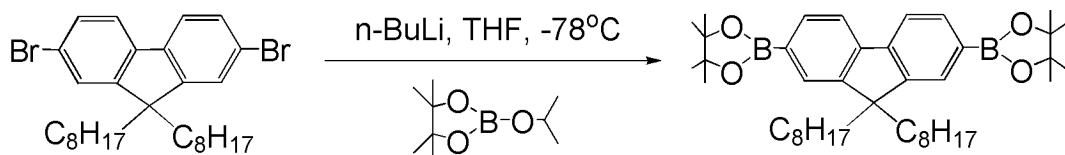
[0039] 聚合物 P1 $x = 0.1, y = 0.9$

[0040] P2 $x = 0.5, y = 0.5$

[0041] P1、P2 的制备步骤如下:

[0042] 步骤一、2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二辛基芴的制备:

[0043]



[0044] 四氢呋喃精制:将已用 KOH 干燥数天的四氢呋喃溶剂加入到 1000ml 单口瓶中,再

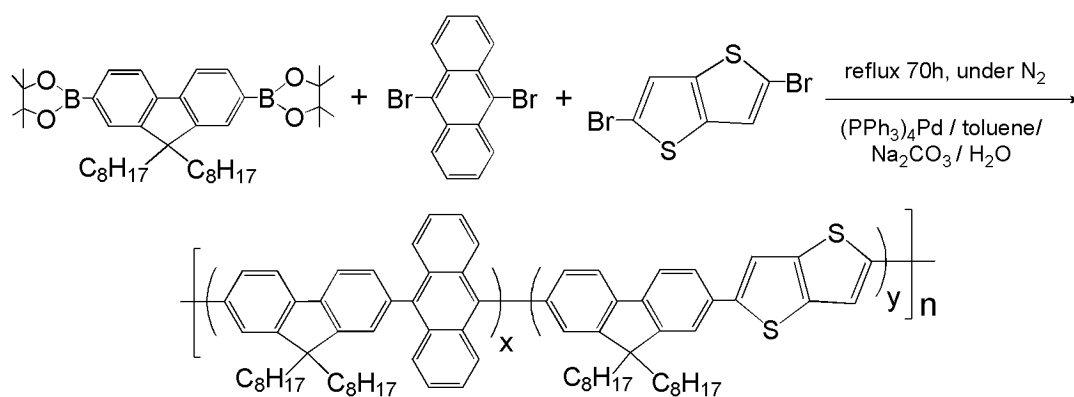
剪入钠块和加入二苯甲酮,不断搅拌和回流至体系呈深紫色,蒸出精制的 THF 待用。

[0045] 搭好无水无氧反应装置,在不断搅拌和 N_2 的保护下,往三口瓶中加入 9.0mmol 白色的 2,7-二溴-9,9-二辛基芴,用注射器注入 150ml 上述精制的四氢呋喃溶剂,在 -78°C 条件下再用注射器慢慢注入 27.0mmol $n\text{-BuLi}$,搅拌反应 2 小时。反应 2 小时后,在 -78°C 条件下用注射器注入 30.6mmol 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷,升温到室温反应 8-14 小时。

[0046] 反应结束后,加入饱和 NaCl 水溶液,氯仿萃取,无水硫酸钠干燥,抽滤后将滤液收集并旋蒸掉溶剂。最后将粗产物用石油醚:乙酸乙酯 ($v/v = 15 : 1$) 为淋洗液进行硅胶柱层析分离,得到粉末状固体 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二辛基芴,产率 65%。GC-MS(EI-m/z):642(M^+)。

[0047] 步骤二、P1、P2 的制备:

[0048]



[0049] 聚合物 P1 $x = 0.1, y = 0.9$

[0050] 聚合物 P2 $x = 0.5, y = 0.5$

[0051] 在反应器中加入 1mmol 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二辛基芴、0.1mmol 9,10-二溴蒽、0.9mmol 2,5-二溴噻吩并[3,2-b]噻吩、0.025mmol 四三苯基膦钯、5ml 浓度为 2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液和 30ml 甲苯溶剂,通过反复进行通 N_2 和抽真空使反应体系处于无氧状态,在 90°C 条件下反应 70h。

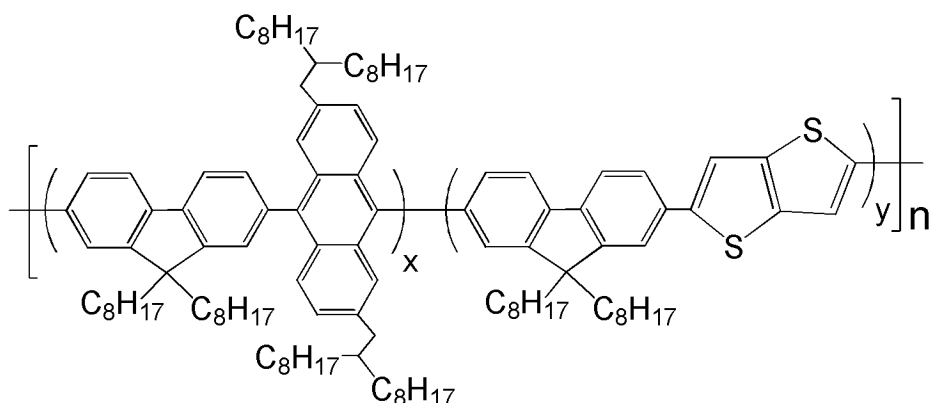
[0052] 反应 70h 后,往产物的反应瓶中加入去离子水和甲苯进行萃取,取有机相,用减压蒸馏的方法将聚合物的甲苯溶液蒸干至约 5ml 左右,将其滴入到 300ml 无水甲醇中不断搅拌,析出固体沉淀,经过抽滤、烘干后得到固体粉末。再将固体粉末用氯仿溶解,通过中性氧化铝的层析柱以除去催化剂四三苯基膦钯,最后将聚合物的氯仿溶液旋蒸至剩 5ml 左右,将其滴入甲醇溶剂中并搅拌数小时,最后将沉降的聚合物 P1 收集烘干。用索氏抽提器将聚合物抽提,从而提高聚合物分子量的单分散性。

[0053] 将提纯后的聚合物 P1 进行 GPC 测试,数均分子量 $M_n \approx 51300$,聚合物单分散性为 2.46。

[0054] 在反应器中加入 1mmol 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二辛基芴和 0.5mmol 9,10-二溴蒽 0.5mmol、2,5-二溴噻吩并[3,2-b]噻吩,其它物体投料量、反应条件和后处理方法均不变与 P1 制备相同,则最终得到聚合物 P2。将提纯后的聚合物 P2 进行 GPC 测试,数均分子量 $M_n \approx 47800$,聚合物单分散性为 2.86。

[0055] 实施例 2 本实施例公开结构如下的聚合物 P3、P4, 其中聚合物 P3 中 $n = 13$ 、聚合物 P4 中 $n = 18$:

[0056]



[0057] 聚合物 P3 $x = 0.8, y = 0.2$

[0058] P4 $x = 0.2, y = 0.8$

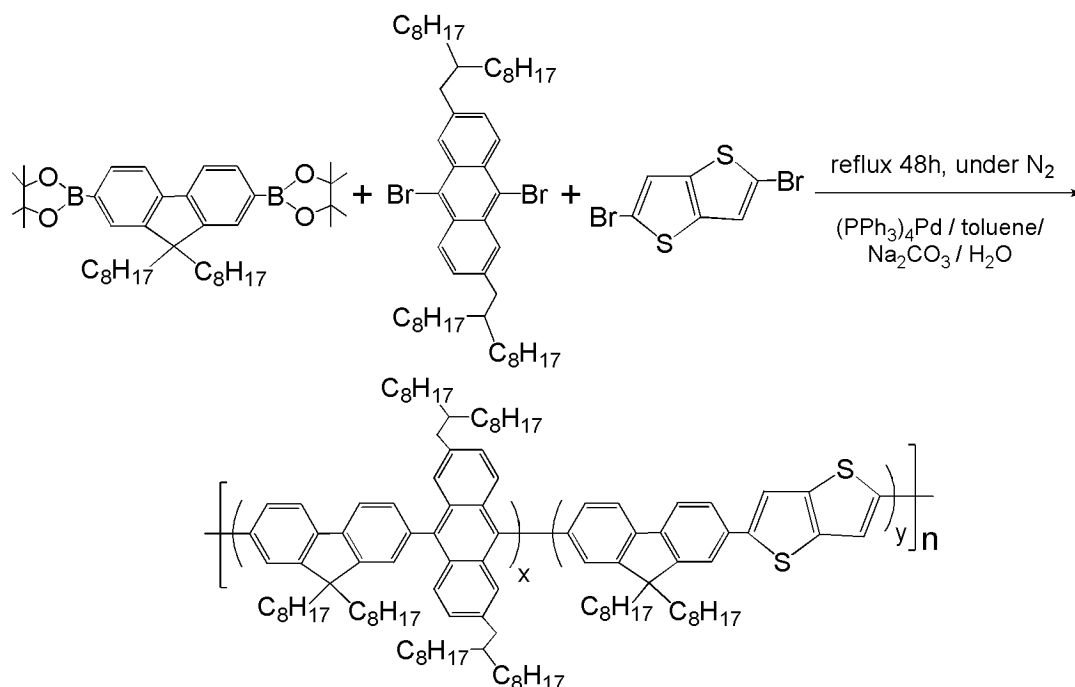
[0059] P3、P4 的制备步骤如下 :

[0060] 步骤一、2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二辛基芴的制备 :

[0061] 其制备过程详见实施例 1 中的步骤一。

[0062] 步骤二、P3、P4 的制备 :

[0063]



[0064] 聚合物 P3 $x = 0.8, y = 0.2$

[0065] P4 $x = 0.2, y = 0.8$

[0066] 在反应器中加入 1mmol 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二辛基芴、0.8mmol 9,10-二溴-2,6-二(2-辛基癸基)蒽(该化合物合成方法参见 Klaus Mullen 等人的 Macromol. Chem. Phys. 2006, 207, 1107-1115)、0.2mmol 2,5-二溴噻吩

并 [3,2-b] 噻吩、0.02mmol 四三苯基膦钯、10ml 浓度为 2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液和 40ml 甲苯溶剂,通过反复进行通 N_2 和抽真空使反应体系处于无氧状态,在 85°C 条件下反应 48h。

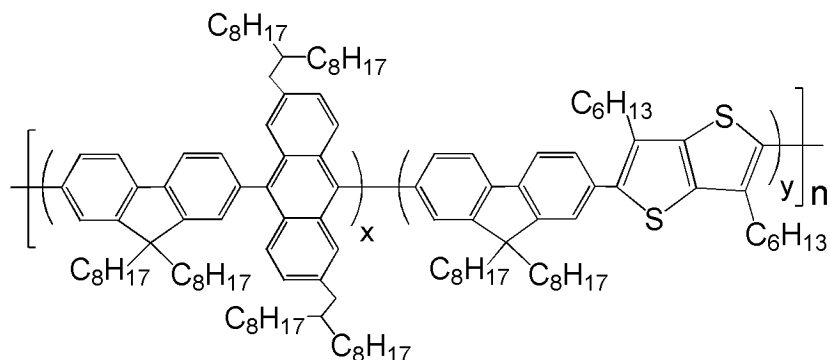
[0067] 反应 48h 后,往反应瓶中加入去离子水和甲苯进行萃取,取有机相,用减压蒸馏的方法将聚合物的甲苯溶液蒸干至少量,将其滴入到 300ml 无水甲醇中不断搅拌,析出固体沉淀,经过抽滤、烘干后得到固体粉末。再将固体粉末用氯仿溶解,通过中性氧化铝的层析柱以除去催化剂四三苯基膦钯,最后将聚合物的氯仿溶液旋蒸至剩 5ml 左右,将其滴入甲醇溶剂中并搅拌数小时,最后将沉降的聚合物 P3 收集烘干。用索氏抽提器将聚合物抽提,从而提高聚合物分子量的单分散性。

[0068] 将提纯后的聚合物 P3 进行 GPC 测试,数均分子量 $M_n \approx 61200$,聚合物单分散性为 2.74。

[0069] 在反应器中加入 1mmol 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二辛基芴、0.2mmol 9,10-二溴-2,6-二(2-辛基癸基)蒽、0.8mmol 2,5-二溴噻吩并 [3,2-b] 噻吩,其它物体投料量、反应条件和后处理方法均不变与 P3 制备相同,则最终得到聚合物 P4。将提纯后的聚合物 P4 进行 GPC 测试,数均分子量 $M_n \approx 56600$,聚合物单分散性为 2.11。

[0070] 实施例 3 本实施例公开结构如下的聚合物 P5、P6,其中聚合物 P5 中 $n = 20$ 、聚合物 P6 中 $n = 28$:

[0071]



[0072] 聚合物 P5 $x = 0.2, y = 0.8$

[0073] P6 $x = 0.5, y = 0.5$

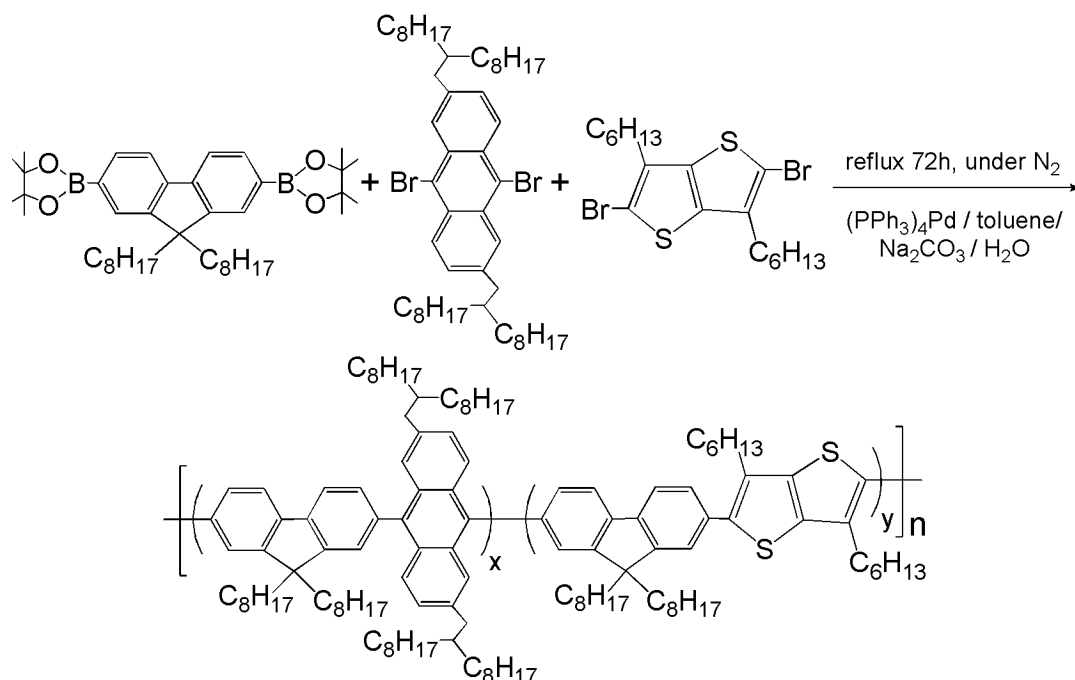
[0074] P5、P6 的制备步骤如下 :

[0075] 步骤一、2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二辛基芴的制备 :

[0076] 其制备过程详见实施例 1 中的步骤一。

[0077] 步骤二、P5、P6 的制备 :

[0078]



[0079] 聚合物 P5 $x = 0.2, y = 0.8$

[0080] P6 $x = 0.5, y = 0.5$

[0081] 在反应器中加入 1mmol 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二辛基芴、0.2mmol 9,10-二溴-2,6-二(2-辛基癸基)蒽、0.8mmol 3,6-二己基-2,5-二溴噻吩并[3,2-b]噻吩(该化合物的合成参见文献 He, Y.; Wu, W.; Zhao, G. 等的 *Macromolecules* 2008, 41, 9760)、0.022mmol 四三苯基膦钯、10ml 浓度为 2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液和 40ml 甲苯溶剂,通过反复进行通 N_2 和抽真空使反应体系处于无氧状态,在 $90^\circ C$ 条件下反应 72h。

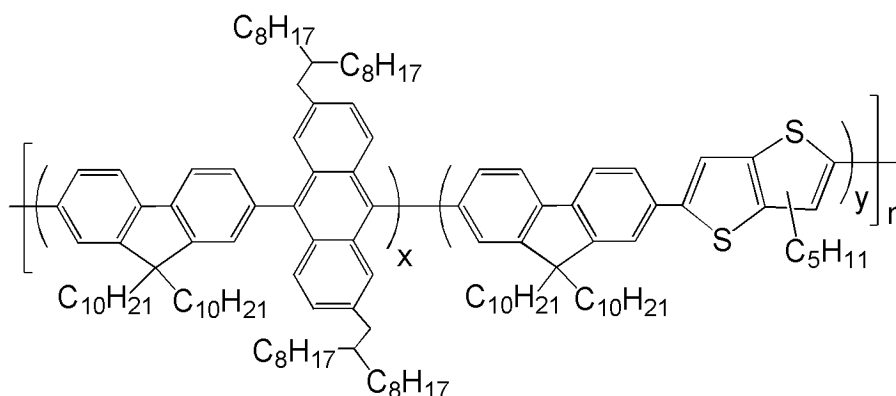
[0082] 反应 72h 后,往产物的反应瓶中加入去离子水和甲苯进行萃取,取有机相,用减压蒸馏的方法将聚合物的甲苯溶液蒸干至约 5ml 左右,将其滴入到 400ml 无水乙醇中不断搅拌,析出固体沉淀,抽滤、烘干后得到固体粉末。再将固体粉末用氯仿溶解,通过中性氧化铝的层析柱以除去催化剂四三苯基膦钯,最后将聚合物的氯仿溶液旋蒸至剩 5ml 左右,将其滴入乙醇中并搅拌数小时,最后将沉降的聚合物 P5 收集烘干。用索氏抽提器将聚合物抽提,从而提高聚合物分子量的单分散性。

[0083] 将提纯后的聚合物 P5 进行 GPC 测试,数均分子量 $M_n \approx 74100$, 聚合物单分散性为 2.87。

[0084] 在反应器中加入 1mmol 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二辛基芴、0.5mmol 9,10-二溴-2,6-二(2-辛基癸基)蒽、0.5mmol 3,6-二己基-2,5-二溴噻吩并[3,2-b]噻吩,其它物体投料量、反应条件和后处理方法均不变与 P5 制备相同,则最终得到聚合物 P6。将提纯后的聚合物 P6 进行 GPC 测试,数均分子量 $M_n \approx 48900$, 聚合物单分散性为 2.27。

[0085] 实施例 4 本实施例公开结构如下的聚合物 P7、P8,其中聚合物 P7 中 $n = 32$ 、聚合物 P8 中 $n = 10$:

[0086]



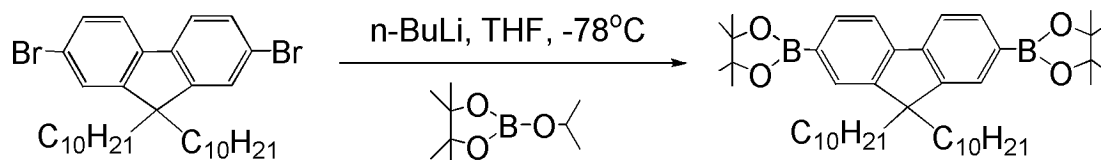
[0087] 聚合物 P7 $x = 0.5, y = 0.5$

[0088] P8 $x = 0.05, y = 0.95$

[0089] P7、P8 的制备步骤如下：

[0090] 步骤一、2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二癸基芴的制备：

[0091]



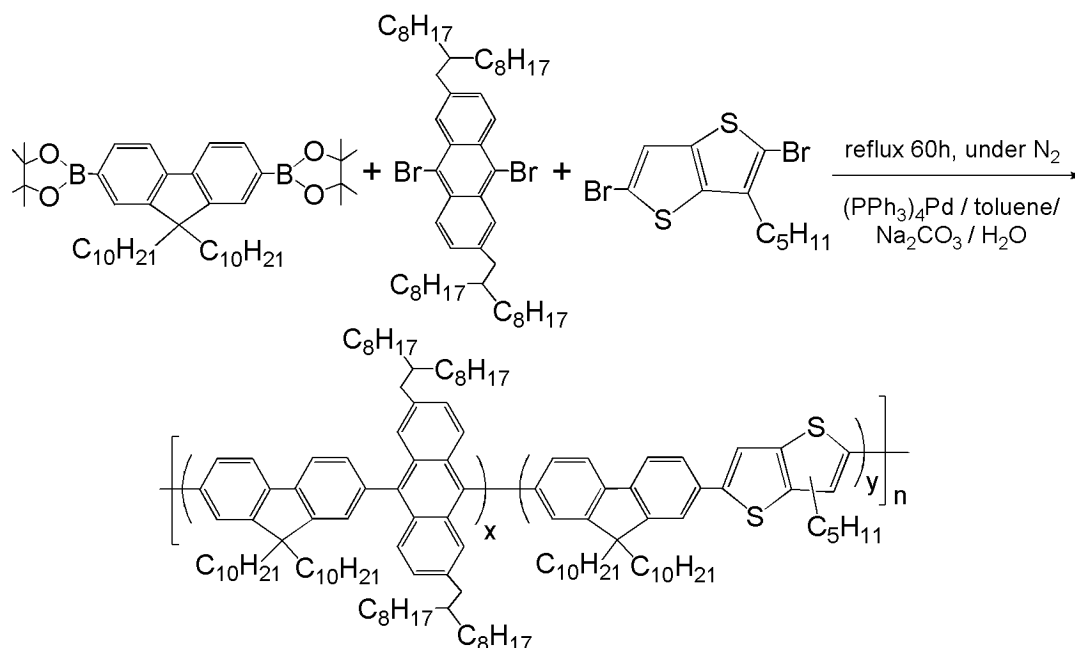
[0092] 搭好无水无氧反应装置,在不断搅拌和 N_2 的保护下,往三口瓶中加入 9.0mmol 白色的 2,7-二溴-9,9-二癸基芴,用注射器注入 200ml 精制的四氢呋喃溶剂(四氢呋喃精制见实施例 1),在 $-78^\circ C$ 条件下再用注射器慢慢注入 25.0mmol n-BuLi,搅拌反应 2 小时。

[0093] 反应 2 小时后,在 $-78^\circ C$ 条件下用注射器注入 28.0mmol 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷,升温到室温反应 8-14 小时。

[0094] 反应结束后,加入饱和 NaCl 水溶液,氯仿萃取,无水硫酸钠干燥,抽滤后将滤液收集并旋蒸掉溶剂。最后将粗产物用石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂为淋洗液进行硅胶柱层析分离,得到粉末状固体 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二癸基芴,产率 71%。GC-MS(EI-m/z) :699(M^+)。

[0095] 步骤二、P7、P8 的制备：

[0096]



[0097] 聚合物 P7 $x = 0.5, y = 0.5$

[0098] P8 $x = 0.05, y = 0.95$

[0099] 在反应器中加入 1mmol 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二癸基芴、0.5mmol 9,10-二溴-2,6-二(2-辛基癸基)蒽、0.5mmol 3-戊基-2,5-二溴噻吩并[3,2-b]噻吩、0.025mmol 四三苯基膦钯、10ml 浓度为 2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液和 40ml 甲苯溶剂,通过反复进行通 N_2 和抽真空使反应体系处于无氧状态,在 88°C 条件下反应 60h。

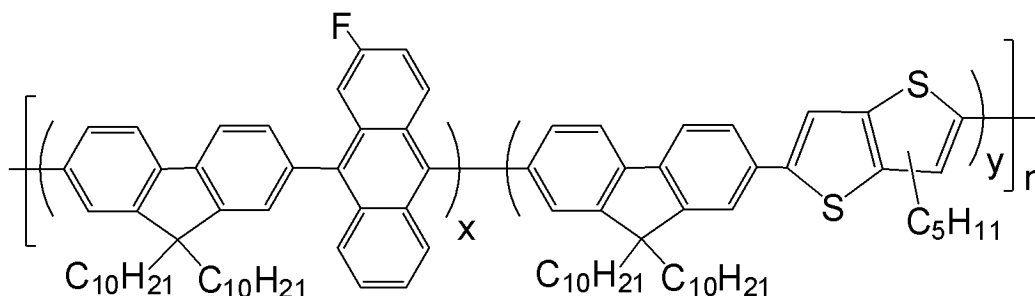
[0100] 反应 60h 后,往产物的反应瓶中加入去离子水和甲苯进行萃取,取有机相,用减压蒸馏的方法将聚合物的甲苯溶液蒸干至少量,将其滴入到 400ml 无水乙醇中不断搅拌,析出固体沉淀,经过抽滤、烘干后得到固体粉末。再将固体粉末用氯仿溶解,通过中性氧化铝的层析柱以除去催化剂四三苯基膦钯,最后将聚合物的氯仿溶液旋蒸至剩 5ml 左右,将其滴入乙醇溶剂中并搅拌数小时,最后将沉降的聚合物 P7 收集烘干。用索氏抽提器将聚合物抽提,从而提高聚合物分子量的单分散性。

[0101] 将提纯后的聚合物 P7 进行 GPC 测试,数均分子量 $M_n \approx 55900$, 聚合物单分散性为 2.59。

[0102] 在反应器中加入 1mmol 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二辛基芴、0.05mmol 9,10-二溴-2,6-二(2-辛基癸基)蒽、0.95mmol 3-戊基-2,5-二溴噻吩并[3,2-b]噻吩,其它物体投料量、反应条件和后处理方法均不变与 P7 制备相同,则最终得到聚合物 P8。将提纯后的聚合物 P8 进行 GPC 测试,数均分子量 $M_n \approx 12740$, 聚合物单分散性为 3.04。

[0103] 实施例 5 本实施例公开结构如下的聚合物 P9、P10,其中聚合物 P9 中 $n = 34$ 、聚合物 P10 中 $n = 23$:

[0104]



[0105] 聚合物 P9 $x = 0.5, y = 0.5$

[0106] P10 $x = 0.6, y = 0.4$

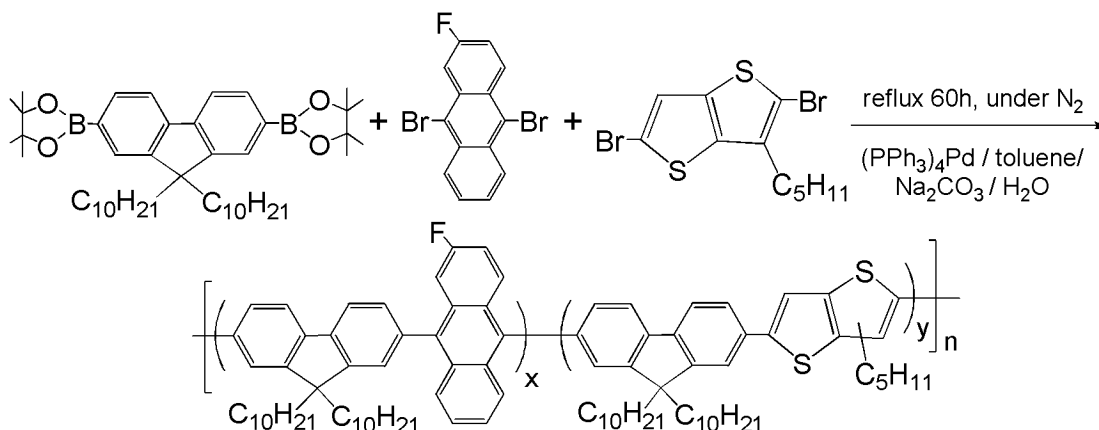
[0107] P9、P10 的制备步骤如下：

[0108] 步骤一、2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二癸基芴的制备：

[0109] 其制备过程详见实施例 4 中的步骤一。

[0110] 步骤二、P9、P10 的制备：

[0111]



[0112] 聚合物 P11 $x = 0.5, y = 0.5$

[0113] P12 $x = 0.6, y = 0.4$

[0114] 在反应器中加入 1mmol 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二癸基芴、0.5mmol 9,10-二溴-2-氟蒽(该化合物的合成方法参见 ElimelechRochlin 等人的 J. Org. Chem., 2003, 68, 216-226)、0.5mmol 3-戊基-2,5-二溴噻吩并[3,2-b]噻吩、0.025mmol 四三苯基膦钯、10ml 浓度为 2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液和 40ml 甲苯溶剂,通过反复进行通 N_2 和抽真空使反应体系处于无氧状态,在 88℃ 条件下反应 60h。

[0115] 反应 60h 后,往产物的反应瓶中加入去离子水和甲苯进行萃取,取有机相,用减压蒸馏的方法将聚合物的甲苯溶液蒸干至少量,将其滴入到 400ml 无水乙醇中不断搅拌,析出固体沉淀,经过抽滤、烘干后得到固体粉末。再将固体粉末用氯仿溶解,通过中性氧化铝的层析柱,除去催化剂四三苯基膦钯,最后将聚合物的氯仿溶液旋蒸至剩 5ml 左右,将其滴入乙醇溶剂中并搅拌数小时,最后将沉降的聚合物 P9 收集烘干。用索氏抽提器将聚合物抽提,从而提高聚合物分子量的单分散性。

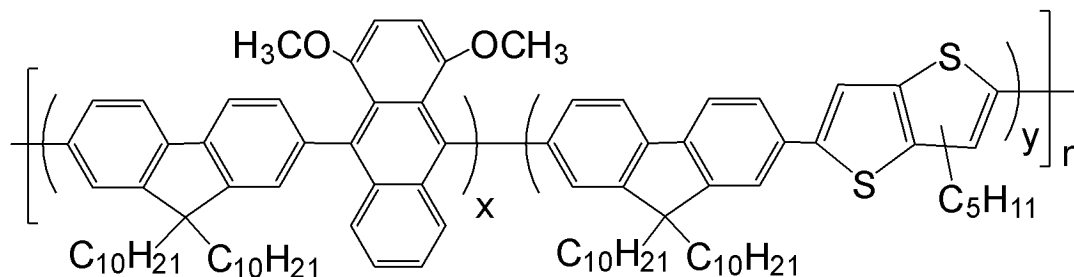
[0116] 将提纯后的聚合物 P9 进行 GPC 测试,数均分子量 $M_n \approx 41200$, 聚合物单分散性为 2.57。

[0117] 在反应器中加入 mmol 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,

9-二癸基芴 1.0.6mmol 9,10-二溴-2-氟蒽、0.4mmol 3-戊基-2,5-二溴噻吩并[3,2-b]噻吩,其它物体投料量、反应条件和后处理方法均不变与 P9 制备相同,则最终得到聚合物 P10。将提纯后的聚合物 P10 进行 GPC 测试,数均分子量 $M_n \approx 67400$, 聚合物单分散性为 3.11。

[0118] 实施例 6 本实施例公开结构如下的聚合物 P11、P12,其中聚合物 P11 中 $n = 41$ 、聚合物 P12 中 $n = 24$:

[0119]



[0120] 聚合物 P11 $x = 0.5, y = 0.5$

[0121] P12 $x = 0.4, y = 0.6$

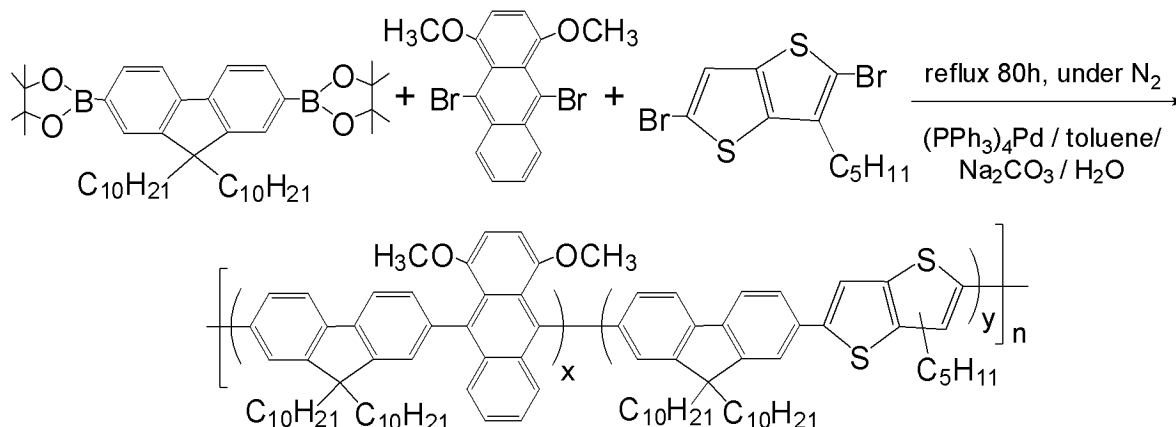
[0122] P11、P12 的制备步骤如下 :

[0123] 步骤一、2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二癸基芴的制备 :

[0124] 其制备过程详见实施例 4 中的步骤一。

[0125] 步骤二、P11、P12 的制备 :

[0126]



[0127] 聚合物 P11 $x = 0.5, y = 0.5$

[0128] P12 $x = 0.4, y = 0.6$

[0129] 在反应器中加入 1mmol 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二癸基芴、0.5mmol 9,10-二溴-1,4-二甲氧基蒽(该化合物的合成方法参见 Osman Cakmak 等人的 J. Org. Chem., 2006, 71, 1795-1801)、0.5mmol 3-戊基-2,5-二溴噻吩并[3,2-b]噻吩、0.025mmol 四三苯基膦钯、10ml 浓度为 2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液和 40ml 甲苯溶剂,通过反复进行通 N_2 和抽真空使反应体系处于无氧状态,在 88℃ 条件下反应 80h。

[0130] 反应 80h 后,往产物的反应瓶中加入去离子水和甲苯进行萃取,取有机相,用减压蒸馏的方法将聚合物的甲苯溶液蒸干至少量,将其滴入到 400ml 无水乙醇中不断搅拌,析

出固体沉淀,经过抽滤、烘干后得到固体粉末。再将固体粉末用氯仿溶解,通过中性氧化铝的层析柱以除去催化剂四三苯基膦钨,最后将聚合物的氯仿溶液旋蒸至剩 5ml 左右,将其滴入乙醇溶剂中并搅拌数小时,最后将沉降的聚合物 P11 收集烘干。用索氏抽提器将聚合物抽提,从而提高聚合物分子量的单分散性。

[0131] 将提纯后的聚合物 P11 进行 GPC 测试,数均分子量 $M_n \approx 51200$, 聚合物单分散性为 2.31。

[0132] 在反应器中加入 mmol 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)基-9,9-二辛基芴 1.0, 4mmol 9,10-二溴-1,4-二甲氧基蒽、0.6mmol 3-戊基-2,5-二溴噻吩并[3,2-b]噻吩,其它物体投料量、反应条件和后处理方法均不变与 P11 制备相同,则最终得到聚合物 P12。将提纯后的聚合物 P12 进行 GPC 测试,数均分子量 $M_n \approx 74400$, 聚合物单分散性为 2.61。

[0133] 实施例 7 一种有机太阳能电池器件,其结构如图 1 所示。依次包括 A1 层、活性层、PEDOT:PSS 层、ITO 层、玻璃,其中活性层包含本发明实施例 1 中制备的 P1 作为电子给体材料,[6,6]苯基-C₆₁-丁酸甲酯(简称 PCBM)作为电子受体材料,PEDOT:PSS 层中,PEDOT 为聚(3,4-亚乙二氧基噻吩),PSS 为聚苯乙烯磺酸;ITO 层是方块电阻为 10-20 Ω /口的氧化铟锡。

[0134] 制备步骤:以玻璃为基体,在玻璃上形成 ITO 层,带有 ITO 层的玻璃经过超声波清洗后,用氧-Plasma 处理,在 ITO 层上涂上 PEDOT:PSS,本发明实施例 1 中制备的 P1 作为电子给体材料和 PCBM 作为电子受体材料,采用旋涂技术涂覆在 ITO 层上形成 PEDOT:PSS 层,金属铝电极通过真空蒸镀技术蒸镀到 PEDOT:PSS 层上,就得到有机太阳能电池器件。将器件用环氧树脂封装后,置于 110°C 密闭条件下退火 4 小时,再降到室温。由于器件经过退火后,材料的化学结构更加规整有序,提高了载流子的传输速度和效率,从而提高了器件的光电转换效率。

[0135] 实施例 8 一种有机电致发光器件,其结构如图 2 所示。本实施例为单层器件,包括:基片、阳极、发光层、缓冲层、阴极。其中发光层为本发明的含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料。

[0136] 制备步骤:以玻璃为基片,在一个玻璃的基片上沉积一层方块电阻为 10-20 Ω /口的氧化铟锡(ITO)作为透明阳极,通过旋涂技术在 ITO 上制备一层本发明实施例 2 制备的 P3 材料作为发光层,再在此发光层上真空蒸镀 LiF,作为缓冲层,最后在缓冲层上采用真空镀膜技术沉积金属 Al,作为器件的阴极。

[0137] 实施例 9 一种有机场效应晶体管,其结构如图 3 所示,是有机场效应晶体管的结构示意图。本实施例从下至上依次为:衬底、绝缘层、OTS 层、有机半导体层、源电极(S)和漏电极(D),其中,采用高掺杂的硅片(Si)作为衬底,500nm 厚的 SiO₂ 作为绝缘层,源电极(S)和漏电极(D)均采用金作为电极,有机半导体层为含芴、蒽和噻吩并噻吩单元的有机半导体材料制成。

[0138] 将本发明实施例 4 制备的 P8 作为有机半导体层旋涂到经十八烷基三氯硅烷(OTS)修饰后的 SiO₂ 上,从而制得含有 P8 的有机场效应晶体管。

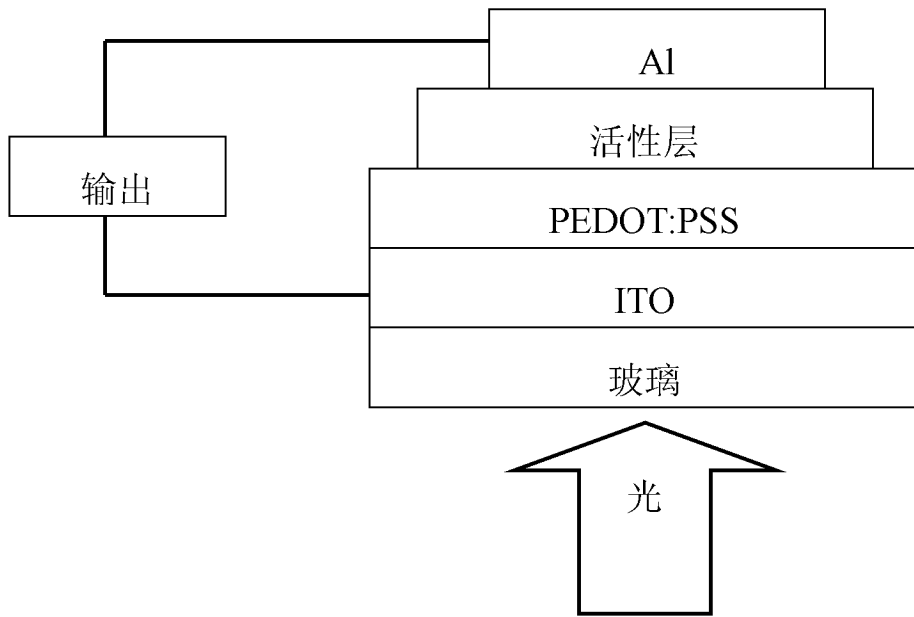


图 1

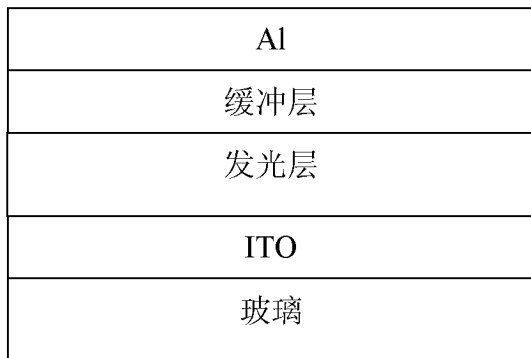


图 2



图 3