



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103848966 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201210495058. 9

(22) 申请日 2012. 11. 28

(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

(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)

H01L 51/54(2006. 01)

H01L 51/30(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102782011 A, 2012. 11. 14, 说明书第
[0086]-[0098] 段, 第 [0207] 段, 第 [0016] 段 .

CN 1835985 A, 2006. 09. 20, 实施例 .

Teng-Teng Ong, et al.. Development of a
novel isotype organic heterojunction diode
consisting of poly{7-spiro(9-fluorenyl)
cyclopentadithiophene} and
poly(3-octylthiophene). 《J. Mater.
Chem. 》. 2003, 第 13 卷第 2185-2188 页 .

Ullrich Mitschke, et al..
Synthesis, characterization, and
electrogenerated chemiluminescence of
phenyl-substituted, phenyl-annulated, and
spirofluorenyl-bridged oligothiophenes. 《J.
Chem. Soc., Perkin Trans. 1》. 2001, (第 7
期), 第 740-753 页 .

审查员 余晓兰

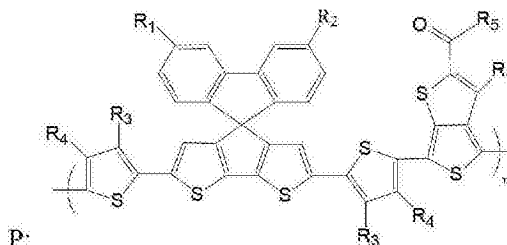
权利要求书3页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

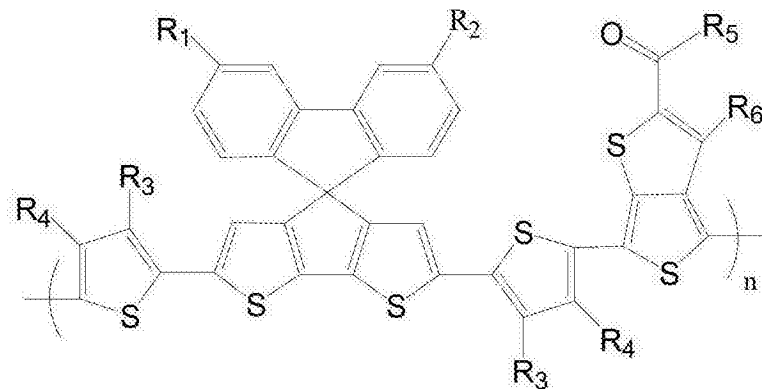
一种含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物及其制备与应用

(57) 摘要

本发明提供一种含噻吩并噻吩-环戊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 为相同的 H、 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷氧基; R_3 、 R_4 为相同或不同的 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基, R_5 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷氧基, R_6 为 H 或者 F, n 为 10~70 之间的自然数。本发明的聚合物含有新的环戊并二噻吩单元和噻吩并噻吩单元, 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。



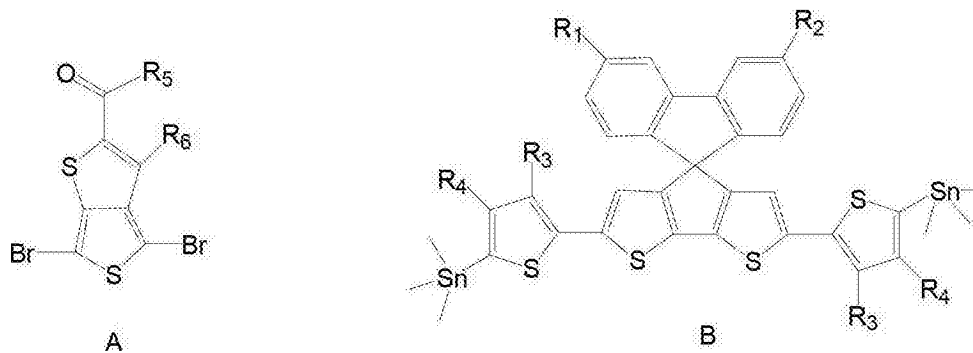
1. 一种含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物,其特征在于,为具有如下通式的聚合物 P:



式中, R_1 、 R_2 为相同的 H、 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷氧基; R_3 、 R_4 为相同或不同的 H 或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基, R_5 为 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷氧基, R_6 为 H 或者 F, n 为 10~70 之间的自然数。

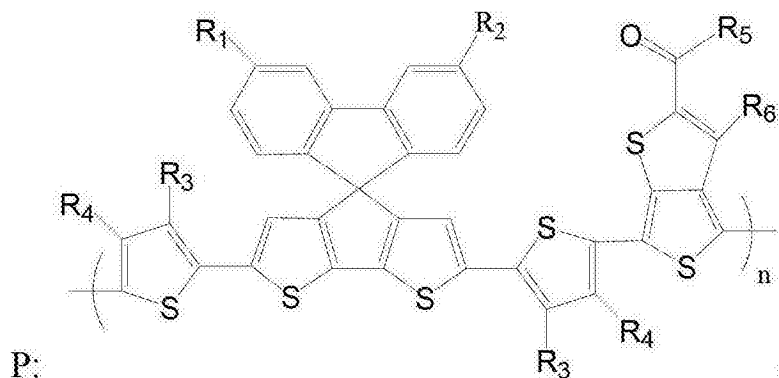
2. 一种含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物的制备方法,其特征在于,包括以下操作步骤:

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 为相同的 H、 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷氧基; R_3 、 R_4 为相同或不同的 H 或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基, R_5 为 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷氧基, R_6 为 H 或 F;

在惰性气体氛围中,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 进行 Stille 耦合反应 24~72 小时,得到含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物,所述含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物为具有如下通式的聚合物 P:



式中, n 为 10~70 之间的自然数。

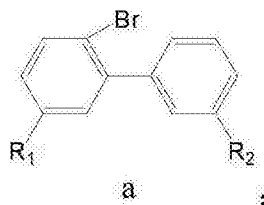
3. 如权利要求 2 所述的含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物的制备方法,其特征在于,

所述催化剂为二(三苯基膦)二氯化钯或四(三苯基膦)钯,催化剂的摩尔用量为化合物 A 摩尔用量的 0.01%~5%。

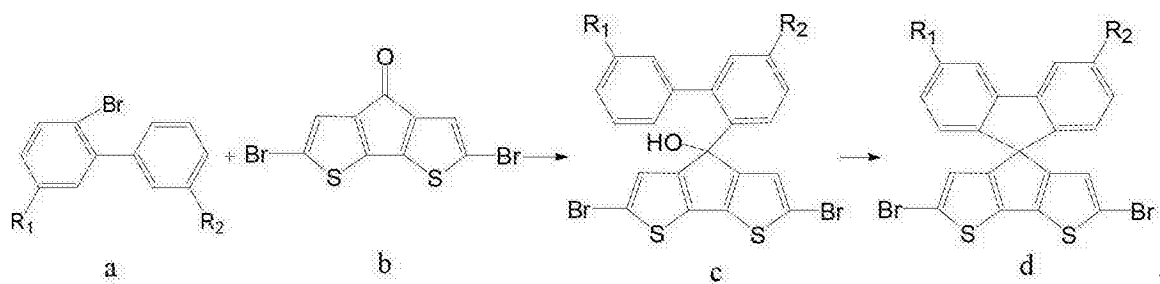
4. 如权利要求 2 所述的含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物的制备方法,其特征在于,所述催化剂为三(二亚苄基丙酮)二钯与三邻甲苯基膦的混合物,三(二亚苄基丙酮)二钯的摩尔用量为化合物 A 摩尔用量的 0.01%~5%,三(二亚苄基丙酮)二钯与三邻甲苯基膦的摩尔比为 1:2~1:20。

5. 如权利要求 2 所述的含噻吩并噻吩-环戊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:

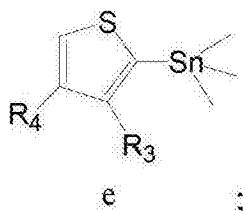
(1)、提供化合物 a,其中, R_1 、 R_2 为相同的 H、 C_1 ~ C_{12} 的烷基或 C_1 ~ C_{12} 的烷氧基:



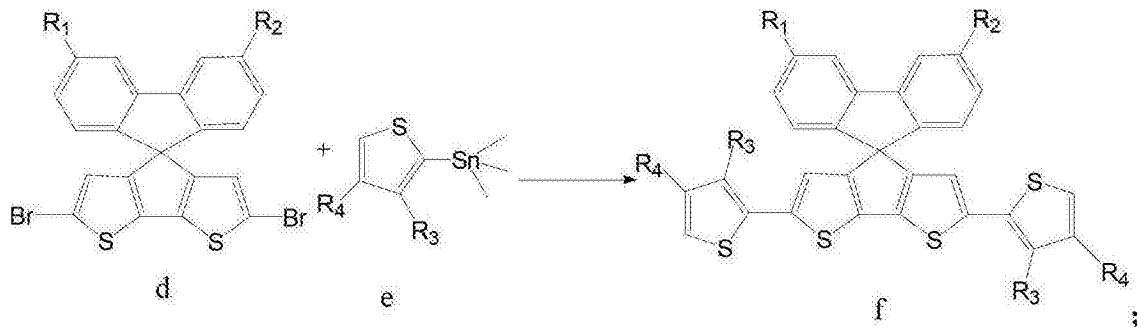
在惰性气体保护下,将化合物 a 加入四氢呋喃中,冷却至 -78°C ,缓慢加入正丁基锂,化合物 a 与正丁基锂的摩尔比为 1:1.2~1:1.5,然后在 -78°C 下搅拌反应 1h,滴加化合物 b 的四氢呋喃溶液,化合物 a 与化合物 b 的摩尔比为 1:1~1:1.3,恢复到室温,继续反应 20~24h,得到化合物 c 的粗产物,将所述粗产物溶解在沸腾的冰醋酸中,加入浓盐酸作为脱水剂,冰醋酸与浓盐酸的体积比为 50:1,在 102 ~ 105°C 下搅拌回流反应 3~5h,冷却,加水后析出沉淀,即得化合物 d,反应式为:



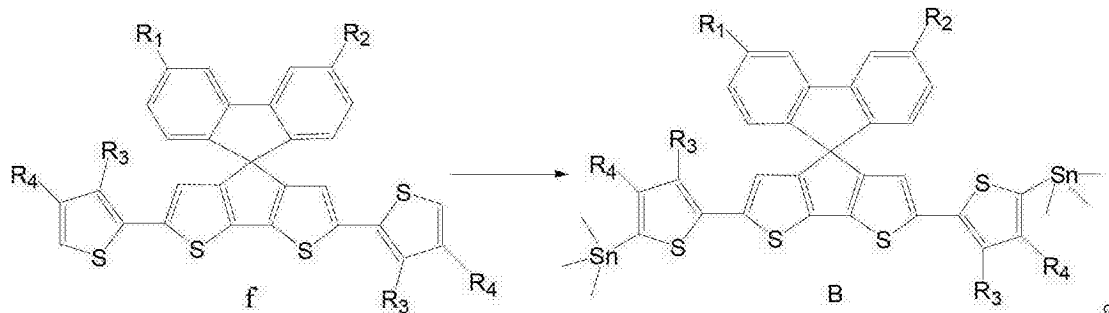
(2)、提供化合物 e,其中, R_3 、 R_4 为相同或不同的 H 或 C_1 ~ C_{12} 的烷基:



在惰性气体氛围中,将摩尔比为 1:2.2~1:2.5 的化合物 d 与化合物 e 加入有机溶剂中,加入催化剂,在 60 ~ 120°C 发生 Stille 耦合反应 24~48h,得到化合物 f,反应式为:



(3)、在惰性气体保护下,将化合物 f 加入四氢呋喃中,冷却至 -78°C ,缓慢加入正丁基锂,化合物 f 与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 2~2.5h,再加入三甲基氯化锡,化合物 f 与三甲基氯化锡的摩尔比为 1:2~1:2.5,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:



6. 如权利要求 5 所述的含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述催化剂为二(三苯基膦)二氯化钯或四(三苯基膦)钯,催化剂的摩尔用量为化合物 d 摩尔用量的 0.01%~5%。

7. 如权利要求 5 所述的含噻吩并噻吩-环戊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)二钯与三邻甲苯基膦的混合物,三(二亚苄基丙酮)二钯的摩尔用量为化合物 d 摩尔用量的 0.01%~5%,三(二亚苄基丙酮)二钯与三邻甲苯基膦的摩尔比为 1:2~1:20。

8. 根据权利要求 1 所述的含噻吩并噻吩-环戊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。

一种含噻吩并噻吩 - 环戊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吩并噻吩 - 环戊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。

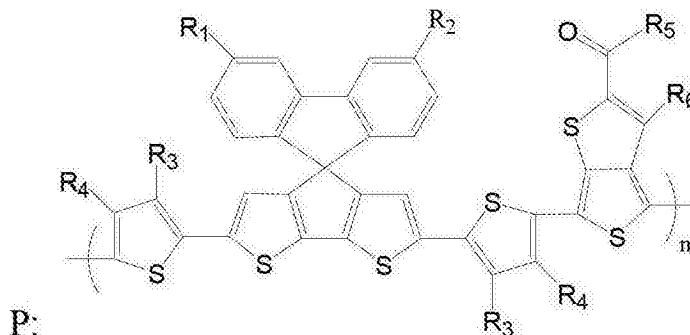
发明内容

[0005] 为解决上述问题,本发明旨在提供一种含噻吩并噻吩 - 环戊并二噻吩聚合物。

[0006] 本发明的目的还在于提供含噻吩并噻吩 - 环戊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吩并噻吩 - 环戊并二噻吩聚合物,为具有如下通式的聚合物 P:

[0008]



[0009] 式中, R_1 、 R_2 为相同的H、 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷氧基; R_3 、 R_4 为相同或不同的H或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基, R_5 为 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷氧基, R_6 为H或者F, n 为10~70之间的自然数。

[0010] 本发明的含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物的结构中含有环戊并二噻吩单元, 具体为4,4'-联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩单元, 该单元具有特殊的空间立体结构, 类似于螺茛结构, 其中茛和环戊并二噻吩通过C原子进行螺旋连接, 该碳原子的分子轨道为 sp^3 杂化, 四面体的构像使其成为螺旋连接的中心, 而茛和环戊二噻吩两个平面则形成正交垂直, 该特殊的空间立体结构不仅阻碍分子间的紧密堆积, 而且能增加分子的刚性, 使含有类似螺茛的该给体单元的聚合物刚性增强, 一方面可提高聚合物材料的热稳定性和环境稳定性, 另一方面可提高聚合物材料的结晶性, 从而提高载流子迁移率。同时, 茛和环戊并二噻吩都是优良的给电子单元, 被广泛的应用在有机光电等领域, 而且环戊并二噻吩虽与茛结构类似, 但其带隙比茛窄, 使4,4'-联苯基环戊[2,1-b;3,4-b']二噻吩单元与螺茛单元相比, 更有利于降低聚合物的带隙, 扩大光吸收范围。

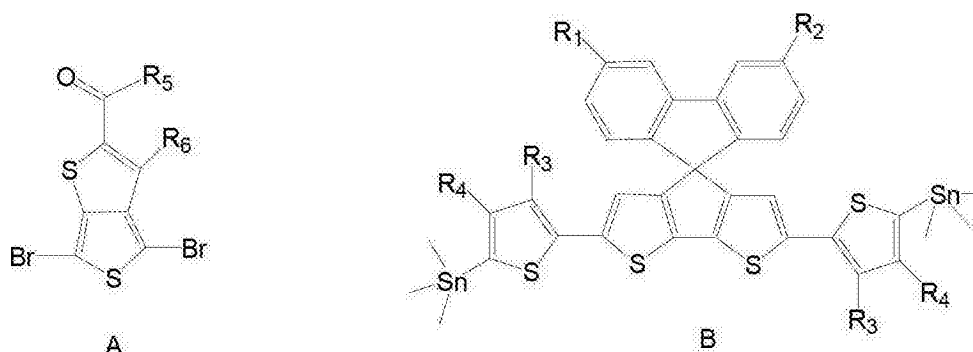
[0011] 同时, 本发明的含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物结构中含有噻吩并噻吩单元, 该单元是性能优良的受体单元, 首先, 它是具有良好的平面性的富电子单元; 其次, 与噻吩相比, 噻吩并噻吩结构具有更大的 π 共轭体系, 将其引入到聚合物骨架中, 有利于聚合物分子链间的 $\pi-\pi$ 堆积, 增强聚合物分子结构的有序性, 改善其载流子迁移率。此外, 本发明的噻吩[3,4-b]噻吩单元带有酯基/羰基取代基, 酯基/羰基的吸电子诱导效应有利于降低聚合物的HOMO能级, 及提高聚合物的化学稳定性。

[0012] 本发明的含噻吩并噻吩-环戊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吩并噻吩-环戊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:

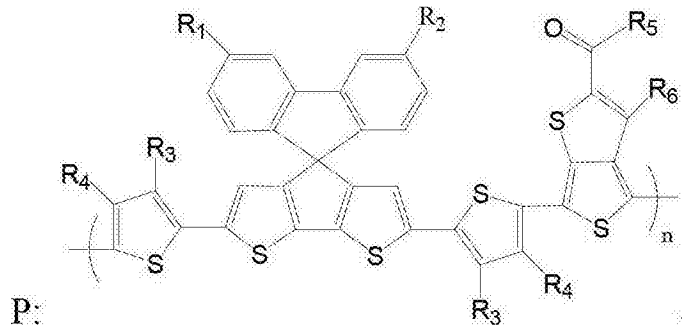
[0015]



[0016] 式中, R_1 、 R_2 为相同的H、 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷氧基; R_3 、 R_4 为相同或不同的H或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基, R_5 为 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷氧基, R_6 为H或F;

[0017] 在惰性气体氛围中,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进行Stille耦合反应24~72小时,得到含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物,所述含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物为具有如下通式的聚合物P:

[0018]



[0019] 式中, n 为10~70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($Pd(PPh_3)_2Cl_2$)或四(三苯基膦)钯($Pd(PPh_3)_4$),催化剂的摩尔用量为化合物A摩尔用量的0.01%~5%。

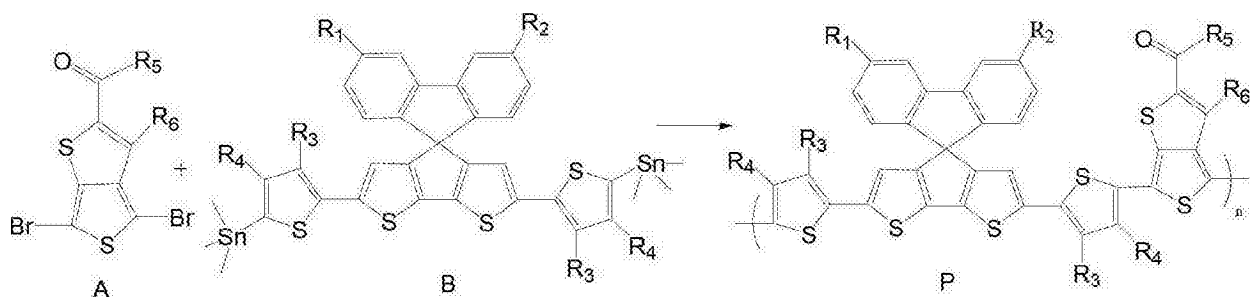
[0021] 优选地,所述催化剂为三(二亚苺基丙酮)二钯($Pd_2(dba)_3$)与三邻甲苯基膦($P(o-Tol)_3$)的混合物时,三(二亚苺基丙酮)二钯($Pd_2(dba)_3$)的摩尔用量为化合物A摩尔用量的0.01%~5%。优选地,所述三(二亚苺基丙酮)二钯($Pd_2(dba)_3$)与三邻甲苯基膦($P(o-Tol)_3$)的混合物中,三(二亚苺基丙酮)二钯($Pd_2(dba)_3$)与三邻甲苯基膦($P(o-Tol)_3$)的摩尔比为1:2~1:20。

[0022] 优选地,所述惰性气体为氮气。

[0023] 优选地,所述有机溶剂为四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)或甲苯,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] 所述Stille耦合反应的反应式为:

[0025]



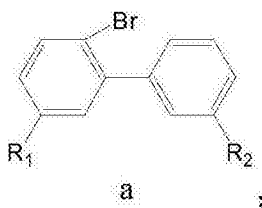
[0026] 优选地,所述Stille耦合反应的操作过程为:在惰性气体保护下,将化合物A与化合物B加入有机溶剂中混合,通惰性气体鼓泡0.5h除去残留的氧气,迅速加入催化剂,再通惰性气体鼓泡1h除去残留的氧气后,升温至60~120°C搅拌回流反应24~72h,得到含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物。

[0027] 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,等来表示,具体命名以各实施例中的名称为准。

[0028] 所述化合物 B 的制备方法包括以下操作步骤：

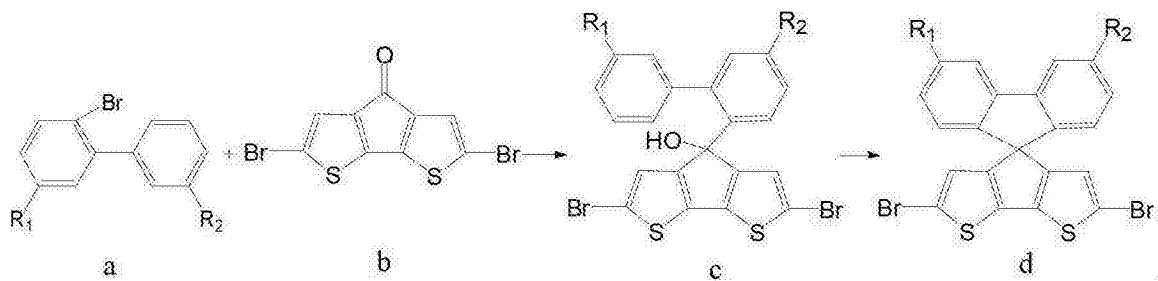
[0029] (1)、提供化合物 a, 其中, R_1 、 R_2 为相同的 H、 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷氧基：

[0030]



[0031] 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 ($n\text{-BuLi}$), 化合物 a 与正丁基锂 ($n\text{-BuLi}$) 的摩尔比为 $1:1.2 \sim 1:1.5$, 然后在 -78°C 下搅拌反应 1h, 滴加化合物 b 的四氢呋喃 (THF) 溶液, 化合物 a 与化合物 b 的摩尔比为 $1:1 \sim 1:1.3$, 恢复到室温, 继续反应 20~24h, 得到化合物 c 的粗产物, 将所述粗产物溶解在沸腾的冰醋酸中, 加入浓盐酸作为脱水剂, 在 $102 \sim 105^\circ\text{C}$ 下搅拌回流反应 3~5h, 冷却, 加水后析出沉淀, 即得化合物 d, 反应式为：

[0032]

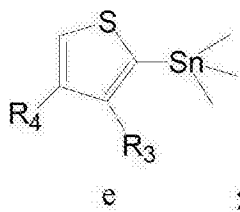


[0033] 优选地, 所述惰性气体为氮气。

[0034] 所述浓盐酸的质量浓度为 37%。优选地, 所述冰醋酸与浓盐酸的体积比为 50:1。

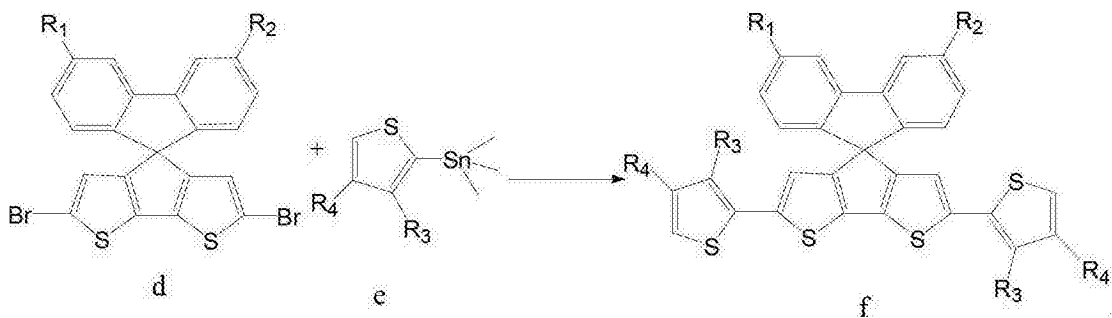
[0035] (2)、提供化合物 e, 其中, R_3 、 R_4 为相同或不同的为 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基：

[0036]



[0037] 在惰性气体氛围中, 将摩尔比为 $1:2.2 \sim 1:2.5$ 的化合物 d 与化合物 e 加入有机溶剂中, 加入催化剂, 在 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 发生 Stille 耦合反应 24~48h, 得到化合物 f, 反应式为：

[0038]



[0039] 优选地, 所述催化剂为二(三苯基膦) 二氯化钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) 或四(三苯基膦) 钯

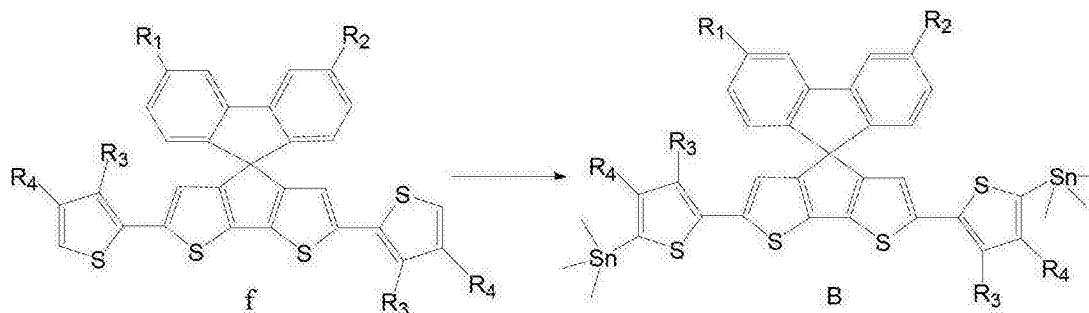
(Pd(PPh₃)₄), 催化剂的摩尔用量为化合物 d 的 0.01%~5%。

[0040] 优选地, 所述催化剂为三(二亚苄基丙酮)二钯(Pd₂(dba)₃)与三邻甲苯基膦(P(o-Tol)₃)的混合物, 三(二亚苄基丙酮)二钯(Pd₂(dba)₃)的摩尔用量为化合物 d 的 0.01%~5%。优选地, 三(二亚苄基丙酮)二钯(Pd₂(dba)₃)与三邻甲苯基膦(P(o-Tol)₃)的混合物中, 三(二亚苄基丙酮)二钯(Pd₂(dba)₃)与三邻甲苯基膦(P(o-Tol)₃)的摩尔比为 1:2~1:20。

[0041] 优选地, 所述有机溶剂为四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺或甲苯, 溶剂足量即可。所用溶剂在使用前进行干燥, 使反应在无氧无水环境下进行。

[0042] (3)、在惰性气体保护下, 将化合物 f 加入四氢呋喃(THF)中, 冷却至 -78℃, 缓慢加入正丁基锂(n-BuLi), 化合物 f 与正丁基锂(n-BuLi)的摩尔比为 1:2.2~1:2.5, 然后在 -78℃下搅拌反应 2~2.5h, 再加入三甲基氯化锡(Me₃SnCl), 化合物 f 与三甲基氯化锡(Me₃SnCl)的摩尔比为 1:2~1:2.5, 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:

[0043]



[0044] 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, 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] 第三方面, 本发明提供一种含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物的应用, 是所述含噻吩并噻吩-环戊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。所述含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物如本发明第一方面所述。

[0046] 本发明提供了一种含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物及其制备方法与应用, 具有以下有益效果:

[0047] 本发明的含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物在聚合物骨架中引入带酯基/羰基的噻吩并噻吩单元和环戊并二噻吩单元(具体为 4,4'-联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩单元), 可降低聚合物的能隙, 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, 与太阳光谱能很好的匹配, 同时聚合物骨架具有刚性共轭的平面结构, 进一步提高了材料的载流子迁移速率, 使能量转换效率也得到提高。

[0048] 含噻吩并噻吩单元及环戊并二噻吩单元的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, 并且可以利用 Stille 反应制备, 制备方法简单且成熟, 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

[0049] 图 1 为实施例 8 的聚合物太阳能电池器件的结构示意图。

[0050] 图 2 为实施例 9 的有机电致发光器件的结构示意图。

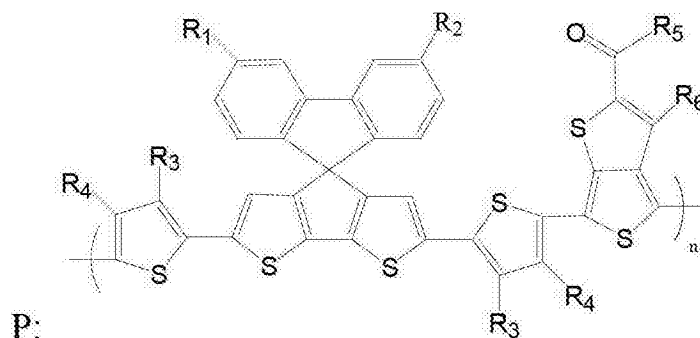
[0051] 图 3 为实施例 10 的有机场效应晶体管的结构示意图。

具体实施方式

[0052] 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。

[0053] 本发明涉及的含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物,为具有如下通式的化合物 P:

[0054]



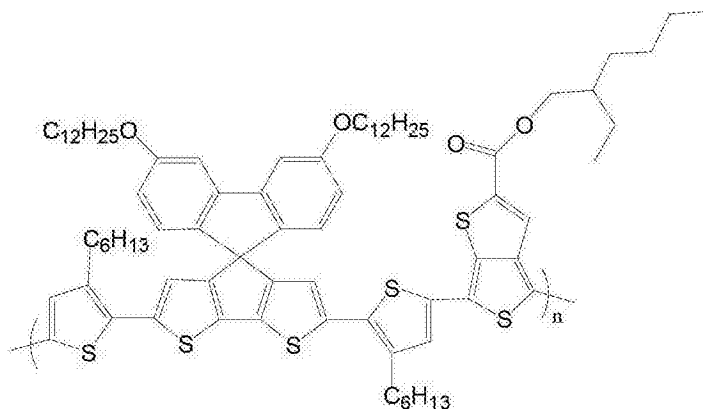
[0055] 式中, R_1 、 R_2 为相同的 H、 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷氧基; R_3 、 R_4 为相同或不同的 H 或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基, R_5 为 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷氧基, R_6 为 H 或 F, n 为 10~70 之间的自然数。

[0056] 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。以下实施例的化合物 A 均购买于 SunaTech Inc., 为方便表述,不同取代基的化合物 A 分别用 A1, A2, A3, A4, A5 等来表示,具体命名以各实施例中的名称为准。

[0057] 实施例 1

[0058] 一种含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物,具体为具有如下通式的聚合物 P1,其中, $n=70$:

[0059]



[0060] 制备方法包括以下步骤:

[0061] 一、2,6-二(3-己基-5-三甲基锡-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二(十二烷氧基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(B1)的制备方法包括以下步骤:

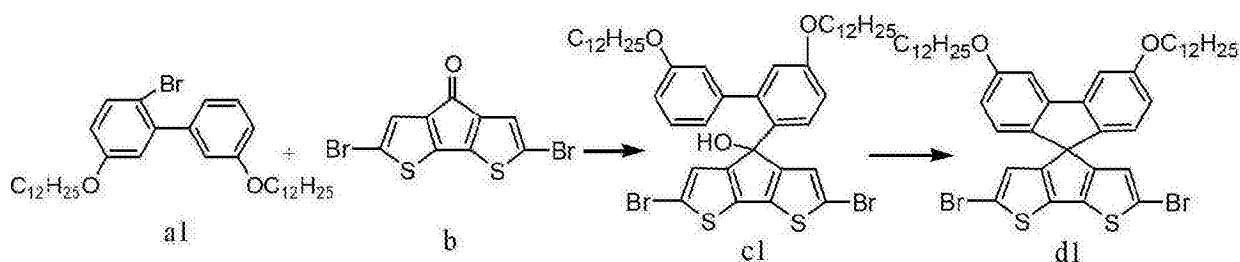
[0062] (1)、2,6-二溴-4,4-[3',3''-二(十二烷氧基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(d1)的制备方法包括以下步骤:

[0063] 提供化合物 a1, 即 2-溴-5,3'-二(十二烷氧基)联苯, 提供化合物 b, 即 2,6-二溴环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩-4-酮;

[0064] 在氮气保护下, 在反应瓶中将 3.0g(5mmol) 化合物 a1 加入 60mL 无水四氢呋喃中, 得到溶液, 冷却至 -78°C , 缓慢加入 3mL 正丁基锂的正己烷溶液(2.5mol/L, 7.5mmol), 加毕, 在 -78°C 下搅拌反应 1h 后, 将 2.28g(6.5mmol) 化合物 b 溶解于 THF 后缓慢滴加到反应瓶中, 恢复到室温继续反应 24h, 得到反应液, 将反应液倒入 60mL 蒸馏水中, 经乙醚萃取后合并有机相, 用 MgSO_4 干燥后, 过滤, 旋蒸, 得到 2,6-二溴-4-(5,3'-二(十二烷氧基)-2-联苯)环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩-4-醇(c1)的粗产物;

[0065] 将所述粗产物溶解在 75mL 沸腾的冰醋酸中, 加入 1.5mL 浓盐酸作为脱水剂, 在 102°C 下搅拌回流反应 3h. 冷却后, 向反应液中加入蒸馏水, 立即产生大量白色固体物, 过滤, 洗涤, 以体积比为 1:25 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 2,6-二溴-4,4-[3',3''-二(十二烷氧基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(d1), 质谱分析数据为 $\text{MS}(\text{EI})\text{m/z}: 855(\text{M}^+)$, 反应式为:

[0066]

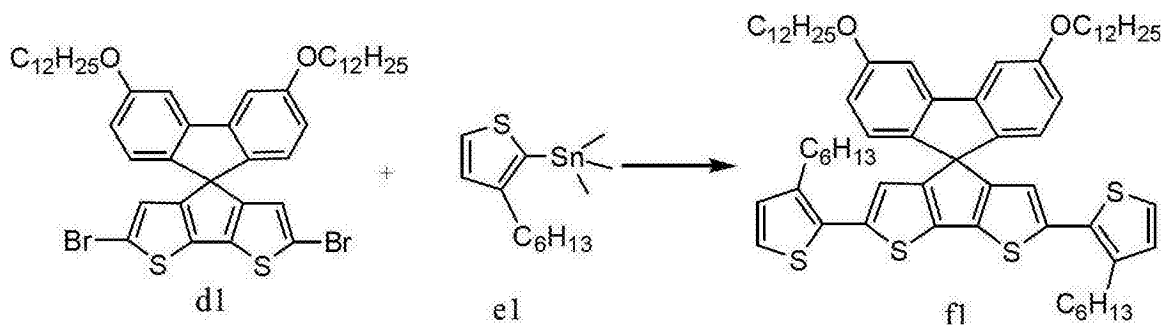


[0067] (2)、2,6-二(3-己基-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二(十二烷氧基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(f1)的制备方法包括以下步骤:

[0068] 提供化合物 e1, 即 3-己基-2-三甲基锡噻吩;

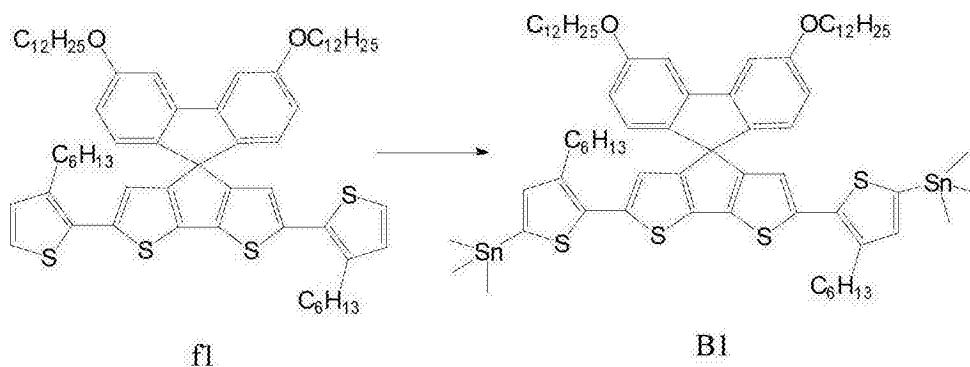
[0069] 在氮气保护下, 将 4.28g(5mmol) 化合物 d1 和 3.64g(11mmol) 化合物 e1 依次加入到 80mL 干燥的四氢呋喃中, 鼓泡 0.5h 除去残留的氧气, 再迅速加入 0.11g(0.15mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 鼓泡 1h 除去残留的氧气, 加热至 60°C 搅拌回流反应 24h, 冷却至室温, 将反应液倒入到蒸馏水中淬灭反应, 用氯仿萃取, 合并有机相, 用无水 MgSO_4 干燥过夜, 过滤, 旋蒸, 以体积比为 1:3 的二氯甲烷/石油醚混合溶剂为洗脱液, 经硅胶层析柱分离纯化, 得到化合物 f1, 即 2,6-二(3-己基-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二(十二烷氧基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩, 质谱分析数据为: $\text{MS}(\text{EI})\text{m/z}: 1030(\text{M}^+)$, 反应式为:

[0070]



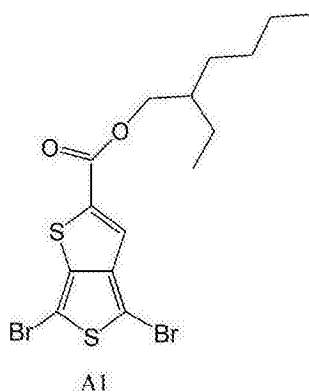
[0071] (3)、在氮气保护下,将 5.15g(5mmol) 化合物 f1 加入到 70mL 无水四氢呋喃中,冷却至 -78°C ,缓慢加入 5mL 正丁基锂的正己烷溶液(2.5mol/L, 12.5mmol),加毕,在 -78°C 下搅拌反应 2h 后,再加入 3.7mL(12.5mmol) 的三甲基氯化锡,保温反应 0.5h 后恢复到室温,继续反应 24h,得到化合物 B1,即 2,6-二(3-己基-5-三甲基锡-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二(十二烷氧基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩,质谱分析数据为:MS(MALDI)m/z:1355(M⁺),反应式为:

[0072]



[0073] 二、聚合物 P1 的制备方法包括以下操作步骤:提供 4,6-二溴噻吩[3,4-b]噻吩-2-羧酸(2-乙基)己酯(A1),结构式如下:

[0074]

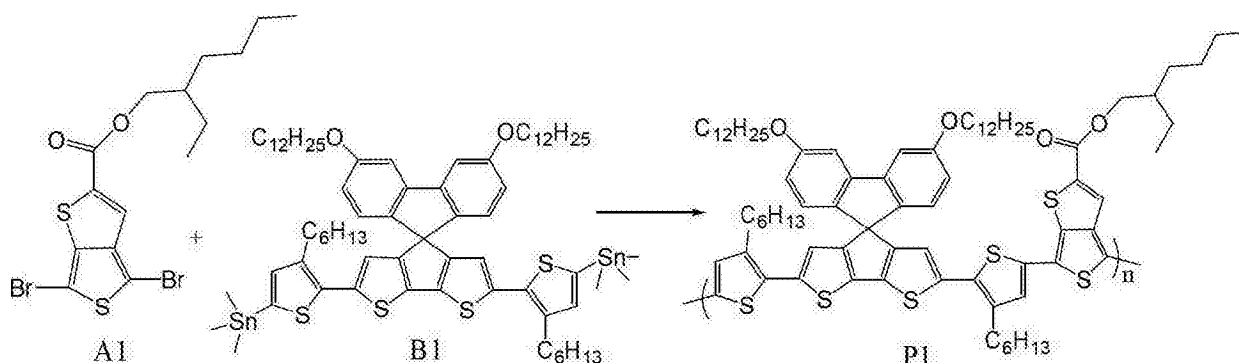


[0075] 质谱分析数据为 MS(EI)m/z:454(M⁺);

[0076] 在氮气保护下,将 0.91g(2.0mmol) 化合物 A1 和 2.71g(2.0mmol) 化合物 B1 加入到 50mL 干燥的甲苯中,鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,再迅速加入催化剂 46mg(0.04mmol) Pd(PPh₃)₄,催化剂的摩尔用量为化合物 A1 的 2%,鼓泡 1h 除去残留的氧气,升温至 80°C 回流反应 72h,将反应液减压蒸除甲苯,将剩余物质滴加到甲醇中进行沉降,抽滤,用甲醇洗涤,干燥,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,再用甲醇沉降,抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天,甲醇沉降,抽滤,真空泵抽滤过夜得到聚合

物 P1, 反应式为:

[0077]

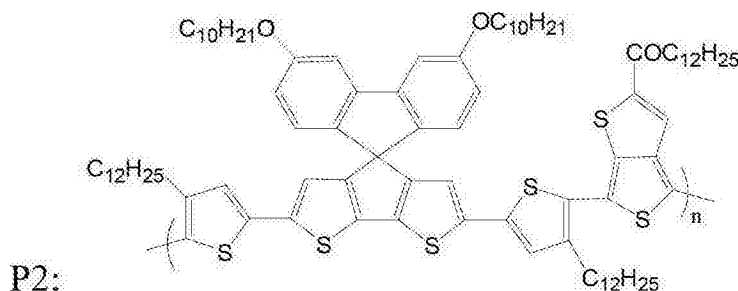


[0078] 对聚合物 P1 进行 GPC 测试, 流动相为 THF, 测得 $M_n=92540$, $M_w/M_n=1.6$, $n=70$ 。

[0079] 实施例 2

[0080] 一种含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物, 具体为具有如下通式的聚合物 P2, 其中, $n=40$:

[0081]



[0082] 制备方法包括以下步骤:

[0083] 一、2,6-二(2-三甲基锡-3-十二烷基-5-噻吩)-4,4-[3',3''-二(癸氧基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(B2)的制备方法包括以下步骤:

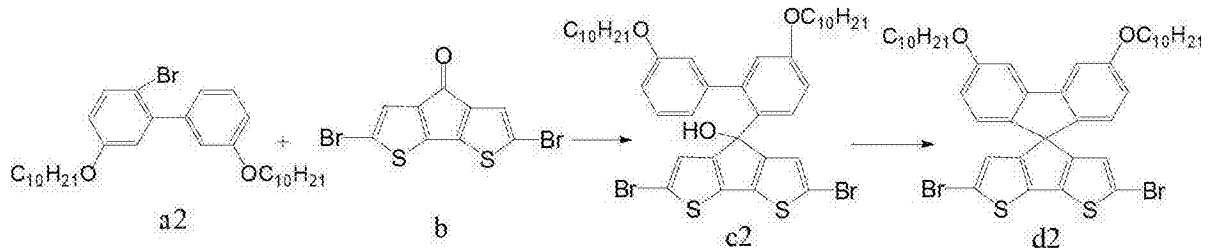
[0084] (1)、2,6-二溴-4,4-[3',3''-二(癸氧基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(d2)的制备方法包括以下步骤:

[0085] 提供化合物 a2, 即 2-溴-5,3'-二(癸氧基)联苯, 提供化合物 b, 即 2,6-二溴环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩-4-酮;

[0086] 在氮气保护下, 在反应瓶中将 2.73g (5mmol) 化合物 a2 加入 60mL 无水四氢呋喃中, 得到溶液, 冷却至 -78°C , 缓慢加入 2.4mL 正丁基锂的正己烷溶液 (2.5mol/L, 6mmol), 加毕, 在 -78°C 下搅拌反应 1h 后, 将 1.75g (5mmol) 化合物 b 溶解于 THF 后缓慢滴加到反应瓶中, 恢复到室温继续反应 20h, 得到反应液, 将反应液倒入 60mL 蒸馏水中, 经乙醚萃取后合并有机相, 用 MgSO_4 干燥后, 过滤, 旋蒸, 得到 2,6-二溴-4-(5,3'-二(癸氧基)-2-联苯)环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩-4-醇(c2)的粗产物;

[0087] 将所述粗产物溶解在 50mL 沸腾的冰醋酸中, 加入 1mL 浓盐酸作为脱水剂, 在 104°C 下搅拌回流反应 5h。冷却后, 向反应液中加入蒸馏水, 立即产生大量白色固体物, 过滤, 洗涤, 以体积比为 1:25 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 2,6-二溴-4,4-[3',3''-二(癸氧基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(d2), 质谱分析数据为 MS(EI) m/z : 799 (M⁺), 反应式为:

[0088]

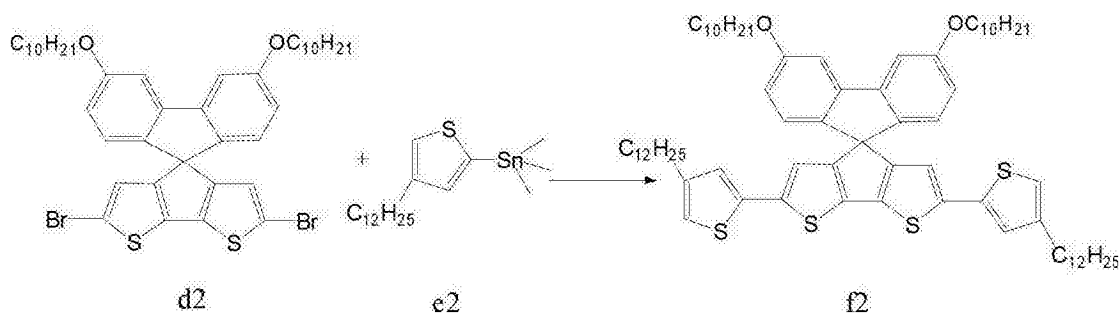


[0089] (2)、2,6-二(4-十二烷基-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二(癸氧基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(f2)的制备方法包括以下步骤:

[0090] 提供化合物 e2, 即 2-三甲基锡-4-十二烷基噻吩;

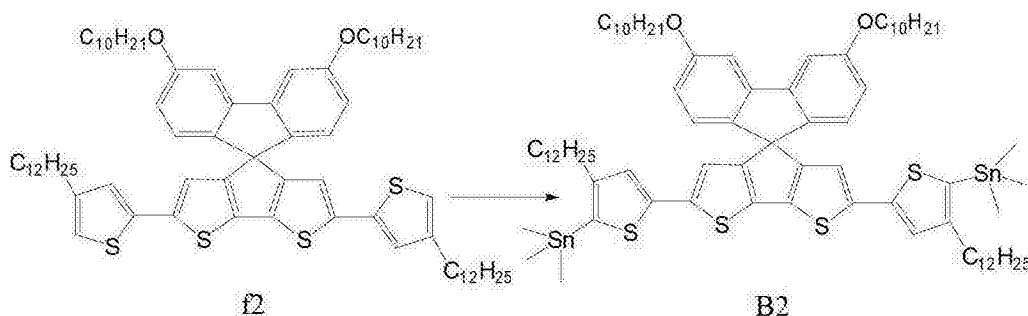
[0091] 在氮气保护下, 将 4.0g(5mmol) 化合物 d2 和 5.19g(12.5mmol) 化合物 e2 依次加入到 80mL 干燥的甲苯中, 鼓泡 0.5h 除去残留的氧气, 再迅速加入 0.58mg(0.0005mmol) Pd(PPh₃)₄, 鼓泡 1h 除去残留的氧气, 加热至 120℃ 搅拌回流反应 36h, 冷却至室温, 将反应液倒入到蒸馏水中淬灭反应, 用氯仿萃取, 合并有机相, 用无水 MgSO₄ 干燥过夜, 过滤, 旋蒸, 以体积比为 1:3 的二氯甲烷 / 石油醚混合溶剂为洗脱液, 经硅胶层析柱分离纯化, 得到 2,6-二(4-十二烷基-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二(癸氧基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(f2), 质谱分析数据为: MS(EI)m/z: 1142(M⁺), 反应式为:

[0092]



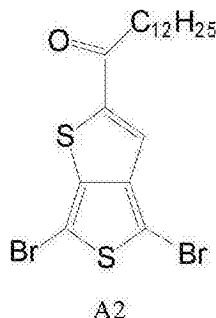
[0093] (3)、在氮气保护下, 将 5.71g(5mmol) 化合物 f2 加入到 70mL 无水四氢呋喃中, 冷却至 -78℃, 缓慢加入 4.4mL 正丁基锂的正己烷溶液(2.5mol/L, 11mmol), 加毕, 在 -78℃ 下搅拌反应 2.5h 后, 再加入 3mL(10mmol) 的三甲基氯化锡, 保温反应 1h 后恢复到室温, 继续反应 20h, 得到 2,6-二(2-三甲基锡-3-十二烷基-5-噻吩)-4,4-(3',3''-二癸氧基)联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(B2), 质谱分析数据为: MS(MALDI)m/z: 1467(M⁺), 反应式为:

[0094]



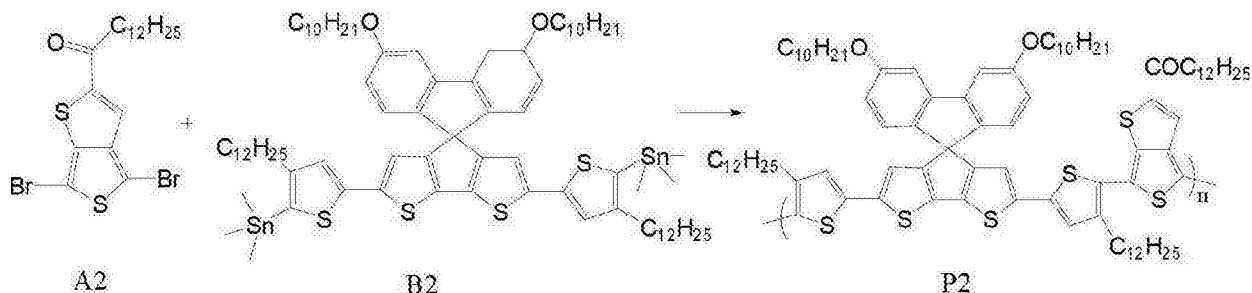
[0095] 二、聚合物 P2 的制备方法包括以下操作步骤: 提供 4,6-二溴-1-(2-噻吩并[3,4-b]噻吩)十三烷-1-酮(A2), 结构式如下:

[0096]

[0097] 质谱分析数据为 MS(EI) m/z: 494 (M⁺) ;

[0098] 在氮气保护下, 将 0.99g (2.0mmol) 化合物 A2 和 4.4g (3.0mmol) 化合物 B2 加入到 50mL 干燥的四氢呋喃中, 鼓泡 0.5h 除去残留的氧气, 再迅速加入 Pd₂(dba)₃ (0.092g, 0.1mmol) 和 P(o-Tol)₃ (0.061g, 0.2mmol) 的混合物作为催化剂, 其中, Pd₂(dba)₃ 的物质的量为化合物 A2 的 5%, Pd₂(dba)₃ 与 P(o-Tol)₃ 的摩尔比为 1:2, 鼓泡 1h 除去残留的氧气, 升温至 60°C 回流反应 48h, 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, 干燥, 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, 再用甲醇沉降, 抽滤, 所得固体用丙酮索氏提取三天, 甲醇沉降, 抽滤, 真空泵抽滤过夜得到聚合物 P2, 反应式为:

[0099]

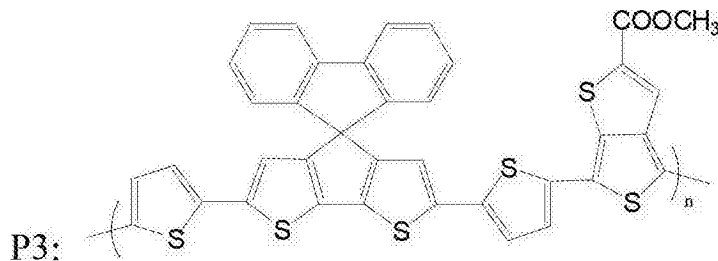


[0100] 对聚合物 P2 进行 GPC 测试, 流动相为 THF, 测得 Mn=56680, Mw/Mn=1.9, n=40。

[0101] 实施例 3

[0102] 一种含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物, 具体为具有如下通式的聚合物 P3, 其中, n=10:

[0103]



[0104] 制备方法包括以下步骤:

[0105] 一、2,6-二(5-三甲锡基-2-噻吩)-4,4-联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(B3)的制备方法包括以下步骤:

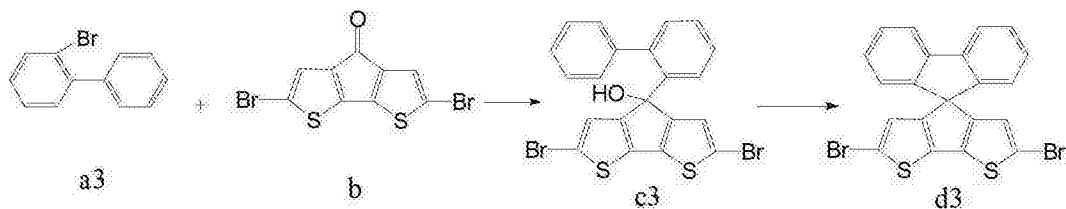
[0106] (1)、2,6-二溴-4,4-联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(d3)的制备方法包括以下步骤:

[0107] 提供化合物 a3, 即 2-溴-联苯, 提供化合物 b, 即 2,6-二溴环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩-4-酮;

[0108] 在氮气保护下, 在反应瓶中将 1.17g (5mmol) 化合物 a3 加入 60mL 无水四氢呋喃中, 得到溶液, 冷却至 -78°C , 缓慢加入 2.6mL 正丁基锂的正己烷溶液 (2.5mol/L, 6.5mmol), 加毕, 在 -78°C 下搅拌反应 1h 后, 将 2.1g (6mmol) 化合物 b 溶解于 THF 后缓慢滴加到反应瓶中, 恢复到室温继续反应 22h, 得到反应液, 将反应液倒入 60mL 蒸馏水中, 经乙醚萃取后合并有机相, 用 MgSO_4 干燥后, 过滤, 旋蒸, 得到 2,6-二溴-4-(2-联苯)环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩-4-醇 (c3) 的粗产物;

[0109] 将所述粗产物溶解在 50mL 沸腾的冰醋酸中, 加入 1mL 浓盐酸作为脱水剂, 在 105°C 下搅拌回流反应 4h。冷却后, 向反应液中加入蒸馏水, 立即产生大量白色固体物, 过滤, 洗涤, 以体积比为 1:25 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 2,6-二溴-4,4-联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩 (d3), 质谱分析数据为 MS(EI) m/z: 486 (M⁺), 反应式为:

[0110]

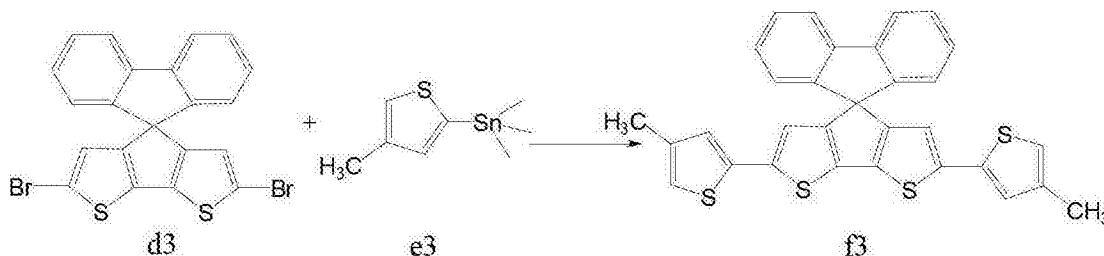


[0111] (2)、2,6-二(4-甲基-2-噻吩)-4,4-联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩 (f3) 的制备方法包括以下步骤:

[0112] 提供化合物 e3, 即 4-甲基-2-三甲基锡噻吩;

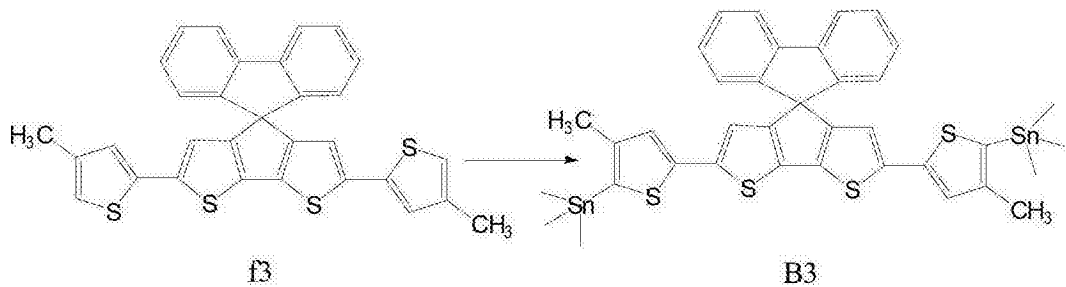
[0113] 在氮气保护下, 将 2.43g (5mmol) 化合物 d3 和 3.13g (12mmol) 化合物 e3 依次加入到 80mL 干燥的 DMF 中, 鼓泡 0.5h 除去残留的氧气, 再迅速加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (229mg, 0.25mmol) 和 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (152mg, 0.5mmol) 的混合物作为催化剂, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 的物质的量为化合物 d3 的 5%, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 与 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 摩尔比为 1:2, 鼓泡 1h 除去残留的氧气, 加热至 80°C 搅拌回流反应 24h, 冷却至室温, 将反应液倒入到蒸馏水中淬灭反应, 用氯仿萃取, 合并有机相, 用无水 MgSO_4 干燥过夜, 过滤, 旋蒸, 以体积比为 1:3 的二氯甲烷/石油醚混合溶剂为洗脱液, 经硅胶层析柱分离纯化, 得到 2,6-二(4-甲基-2-噻吩)-4,4-联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩 (f3), 质谱分析数据为: MS(EI) m/z: 521 (M⁺), 反应式为:

[0114]



[0115] (3)、在氮气保护下, 将 2.61g (5mmol) 化合物 f3 加入到 70mL 无水四氢呋喃中, 冷却至 -78°C , 缓慢加入 4.8mL 正丁基锂的正己烷溶液 (2.5mol/L, 12mmol), 加毕, 在 -78°C 下搅拌反应 2.2h 后, 再加入 3mL (11mmol) 的三甲基氯化锡, 保温反应 0.6h 后恢复到室

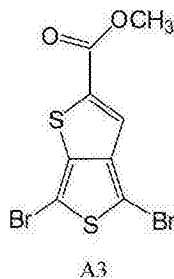
温,继续反应 22h,得到 2,6-二(3-甲基-2-三甲基锡-5-噻吩)-4,4'-联苯基环戊并[2,1-b';3,4-b']二噻吩(B3),质谱分析数据为:MS(MALDI)m/z:846(M⁺),反应式为:
[0116]



[0117] 二、聚合物 P3 的制备方法包括以下操作步骤:

[0118] 提供 4,6-二溴噻吩[3,4-b]噻吩-2-羧酸甲酯(A3),结构式如下:

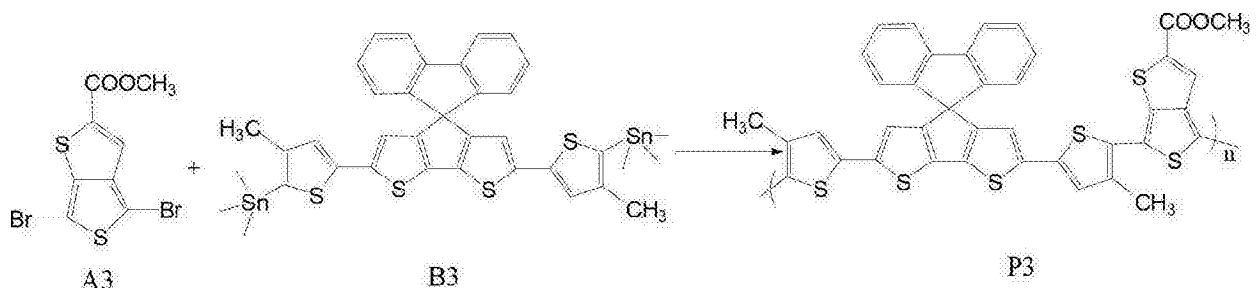
[0119]



[0120] 质谱分析数据为 MS(EI)m/z:356(M⁺);

[0121] 在氮气保护下,将 0.71g(2.0mmol) 化合物 A3 和 2.03g(2.4mmol) 化合物 B3 加入到 60mL 干燥的 DMF 中,鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,再迅速加入 0.15mg(0.0002mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, Pd(PPh₃)₂Cl₂的物质的量为化合物 A3 的 0.01%,鼓泡 1h 除去残留的氧气,升温至 80℃回流反应 36h,将反应液减压蒸除 DMF,将剩余物质滴加到甲醇中进行沉降,抽滤,用甲醇洗涤,干燥,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,再用甲醇沉降,抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天,甲醇沉降,抽滤,真空泵抽滤过夜得到聚合物 P3,反应式为:

[0122]

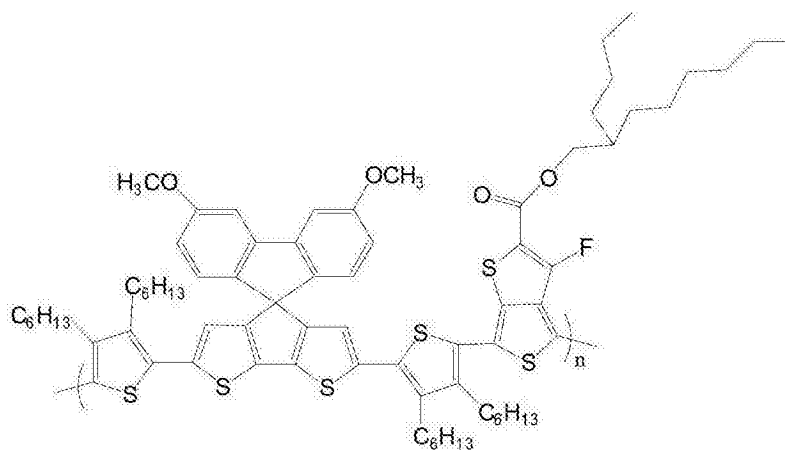


[0123] 对聚合物 P2 进行 GPC 测试,流动相为 THF,测得 Mn=7150, Mw/Mn=2.3, n=10。

[0124] 实施例 4

[0125] 一种含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物,具体为具有如下通式的聚合物 P4,其中, n=35:

[0126]



P4:

[0127] 制备方法包括以下步骤：

[0128] 一、2,6-二(3,4-二己基-5-三甲基锡-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二甲氧基]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(B4)的制备方法包括以下步骤：

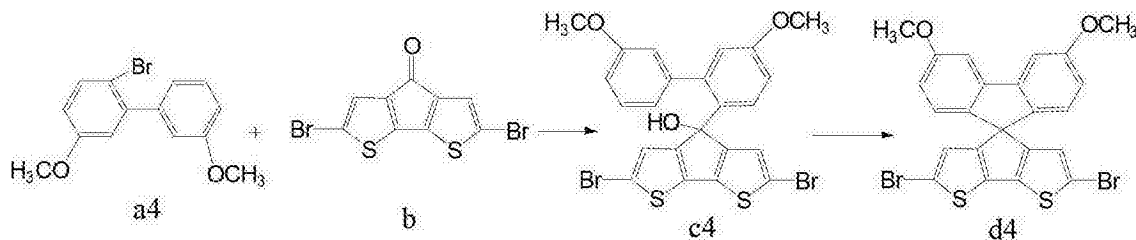
[0129] (1)、2,6-二溴-4,4-[3',3''-二甲氧基]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(d4)的制备方法包括以下步骤：

[0130] 提供化合物 a4, 即 2-溴-5,3'-二甲氧基联苯, 提供化合物 b, 即 2,6-二溴环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩-4-酮；

[0131] 在氮气保护下, 在反应瓶中将 1.47g (5mmol) 化合物 a4 加入 60mL 无水四氢呋喃中, 得到溶液, 冷却至 -78°C , 缓慢加入 3mL 正丁基锂的正己烷溶液 (2.5mol/L, 7.5mmol), 加毕, 在 -78°C 下搅拌反应 1h 后, 将 2.28g (6.5mmol) 化合物 b 溶解于 THF 后缓慢滴加到反应瓶中, 恢复到室温继续反应 24h, 得到反应液, 将反应液倒入 60mL 蒸馏水中, 经乙醚萃取后合并有机相, 用 MgSO_4 干燥后, 过滤, 旋蒸, 得到 2,6-二溴-4-(5,3'-二甲氧基-2-联苯)环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩-4-醇(c4)的粗产物；

[0132] 将所述粗产物溶解在 50mL 沸腾的冰醋酸中, 加入 1mL 浓盐酸作为脱水剂, 在 105°C 下搅拌回流反应 3h。冷却后, 向反应液中加入蒸馏水, 立即产生大量白色固体物, 过滤, 洗涤, 以体积比为 1:22 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 2,6-二溴-4,4-[3',3''-二甲氧基]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(c4), 质谱分析数据为 MS(EI) m/z: 546 (M⁺), 反应式为：

[0133]

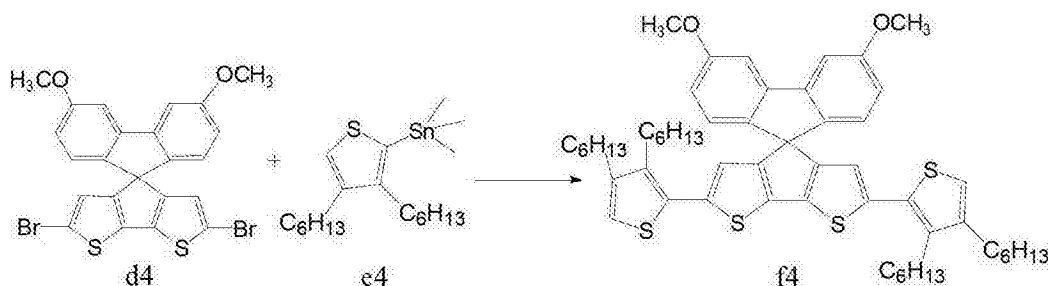


[0134] (2)、2,6-二(3,4-二己基-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二甲氧基]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(f4)的制备方法包括以下步骤：

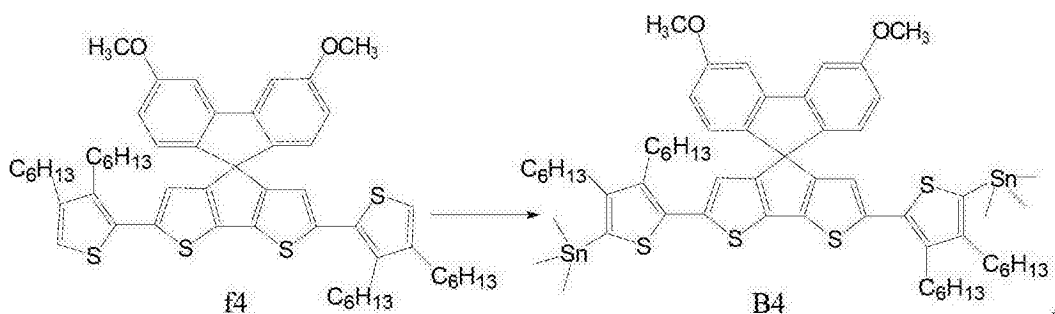
[0135] 提供化合物 e4, 即 3,4-二己基-2-三甲基锡噻吩；

[0136] 在氮气保护下, 将 2.73g (5mmol) 化合物 d4 和 4.57g (11mmol) 化合物 e4 依次加入到 80mL 干燥的 DMF 中, 鼓泡 0.5h 除去残留的氧气, 再迅速加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.092g, 0.1mmol) 和 $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ (304mg, 1mmol) 的混合物作为催化剂, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 的物质的量为化合物 d4 的

2%, 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 80℃ 搅拌回流反应 48h, 冷却至室温, 将反应液倒入到蒸馏水中淬灭反应, 用氯仿萃取, 合并有机相, 用无水 MgSO₄干燥过夜, 过滤, 旋蒸, 以体积比为 1:4 的二氯甲烷 / 石油醚混合溶剂为洗脱液, 经硅胶层析柱分离纯化, 得到 2, 6-二(3, 4-二己基-2-噻吩)-4, 4-[3', 3''-二甲氧基]联苯基环戊并[2, 1-b; 3, 4-b']二噻吩(f4), 质谱分析数据为: MS(EI)m/z: 889(M⁺), 反应式为: [0137]



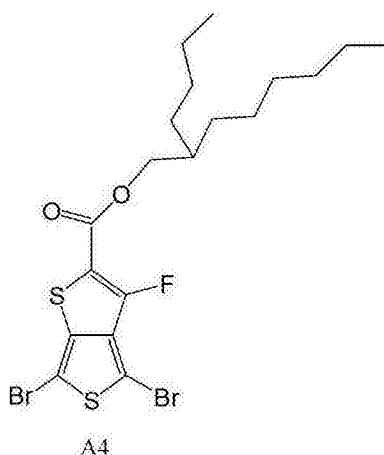
[0138] (3)、在氮气保护下, 将 4.45g (5mmol) 化合物 f4 加入到 70mL 无水四氢呋喃中, 冷却至 -78℃, 缓慢加入 4.8mL 正丁基锂的正己烷溶液 (2.5mol/L, 12mmol), 加毕, 在 -78℃ 下搅拌反应 2h 后, 再加入 3.6mL (12mmol) 的三甲基氯化锡, 保温反应 0.5h 后恢复到室温, 继续反应 24h, 得到 2, 6-二(3, 4-二己基-5-三甲基锡-2-噻吩)-4, 4-[3', 3''-二甲氧基]联苯基环戊并[2, 1-b; 3, 4-b']二噻吩(B4), 质谱分析数据为: MS(MALDI)m/z: 1215(M⁺), 反应式为: [0139]



[0140] 二、聚合物 P4 的制备方法包括以下操作步骤:

[0141] 提供 4, 6-二溴 3-氟噻吩[3, 4-b]噻吩-2-羧酸(2-丁基)辛酯(A4), 结构式如下:

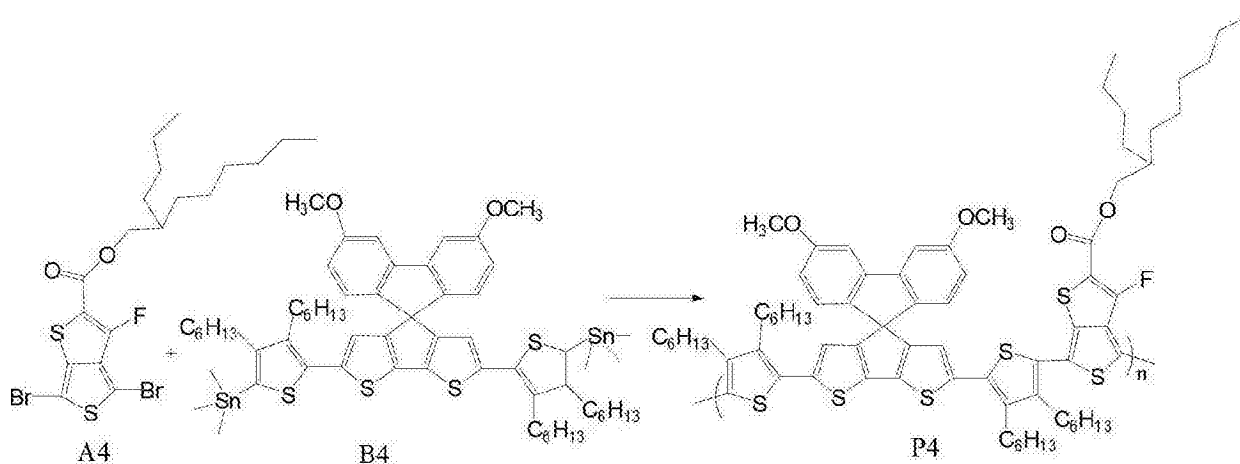
[0142]



[0143] 质谱分析数据为 MS(EI) m/z: 528 (M⁺) ;

[0144] 在氮气保护下, 将 1.06g (2.0mmol) 化合物 A4 和 3.65g (3.0mmol) 化合物 B4 加入到 60mL 干燥的甲苯中, 鼓泡 0.5h 除去残留的氧气, 再迅速加入 Pd₂(dba)₃ (0.092g, 0.1mmol) 和 P(o-Tol)₃ (304mg, 1mmol) 的混合物作为催化剂, Pd₂(dba)₃ 的物质的量为化合物 A4 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, 升温至 120℃ 回流反应 36h, 将反应液减压蒸除甲苯, 将剩余物质滴加到甲醇中进行沉降, 抽滤, 用甲醇洗涤, 干燥, 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, 再用甲醇沉降, 抽滤, 所得固体用丙酮索氏提取三天, 甲醇沉降, 抽滤, 真空泵抽滤过夜得到聚合物 P4, 对聚合物 P4 进行 GPC 测试, 流动相为 THF, 测得 Mn=43960, Mw/Mn=1.7, n=35, 反应式为 :

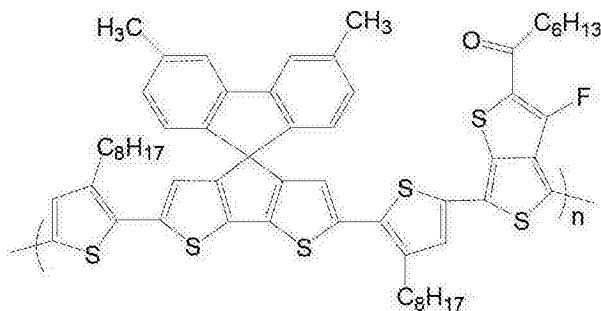
[0145]



[0146] 实施例 5

[0147] 一种含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物, 具体为通式如下的聚合物 P5, 其中, n=15 :

[0148]



[0149] 制备方法包括以下步骤 :

[0150] 一、2,6-二(3-辛基-5-三甲基锡-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二甲基]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(B5)的制备方法包括以下步骤 :

[0151] (1)、2,6-二溴-4,4-[3',3''-二甲基]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(d5)的制备方法包括以下步骤 :

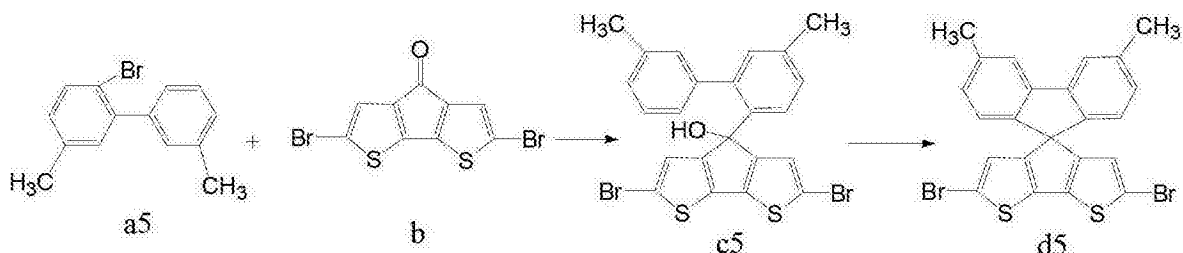
[0152] 提供化合物 a5, 即 2-溴-5,3'-二甲基联苯, 提供化合物 b, 即 2,6-二溴环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩-4-酮 ;

[0153] 在氮气保护下, 在反应瓶中将 1.31g (5mmol) 化合物 a5 加入 60mL 无水四氢呋喃

中,得到溶液,冷却至 -78°C ,缓慢加入 3mL 正丁基锂的正己烷溶液 (2.5mol/L, 7.5mmol),加毕,在 -78°C 下搅拌反应 1h 后,将 2.28g (6.5mmol) 化合物 b 溶解于 THF 后缓慢滴加到反应瓶中,恢复到室温继续反应 24h,得到反应液,将反应液倒入 60mL 蒸馏水中,经乙醚萃取后合并有机相,用 MgSO_4 干燥后,过滤,旋蒸,得到 2,6-二溴-4-(5,3'-二甲基-2-联苯)环戊并 [2,1-b;3,4-b'] 二噻吩-4-醇 (c5) 的粗产物;

[0154] 将所述粗产物溶解在 50mL 沸腾的冰醋酸中,加入 1mL 浓盐酸作为脱水剂,在 105°C 下搅拌回流反应 3h。冷却后,向反应液中加入蒸馏水,立即产生大量白色固体物,过滤,洗涤,以体积比为 1:20 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 2,6-二溴-4,4-[3',3''-二甲基]联苯基环戊并 [2,1-b;3,4-b'] 二噻吩 (d5),质谱分析数据为 MS(EI)m/z:514 (M⁺),反应式为:

[0155]

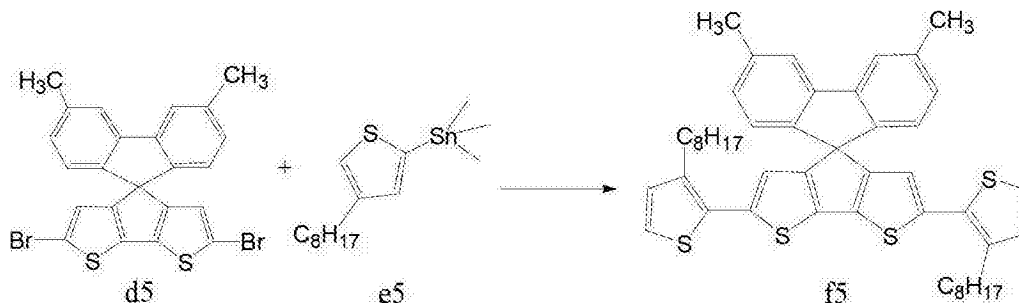


[0156] (2)、2,6-二(3-辛基-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二甲基]联苯基环戊并 [2,1-b;3,4-b'] 二噻吩 (f5) 的制备方法包括以下步骤:

[0157] 提供化合物 e5,即 3-辛基-2-三甲基锡噻吩;

[0158] 在氮气保护下,将 2.57g (5mmol) 化合物 d5 和 3.95g (11mmol) 化合物 e5 依次加入到 80mL 干燥的四氢呋喃中,鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,再迅速加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.14g, 0.15mmol) 和 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (0.91g, 3mmol) 的混合物作为催化剂, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 的物质的量为化合物 d5 的 3%, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 与 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 摩尔比为 1:20,鼓泡 1h 除去残留的氧气,加热至 60°C 搅拌回流反应 24h,冷却至室温,将反应液倒入到蒸馏水中淬灭反应,用氯仿萃取,合并有机相,用无水 MgSO_4 干燥过夜,过滤,以体积比为 1:4 的二氯甲烷/石油醚混合溶剂为洗脱液,经硅胶层析柱分离纯化,得到 2,6-二(3-辛基-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二甲基]联苯基环戊并 [2,1-b;3,4-b'] 二噻吩 (f5),质谱分析数据为:MS(EI)m/z:745 (M⁺),反应式为:

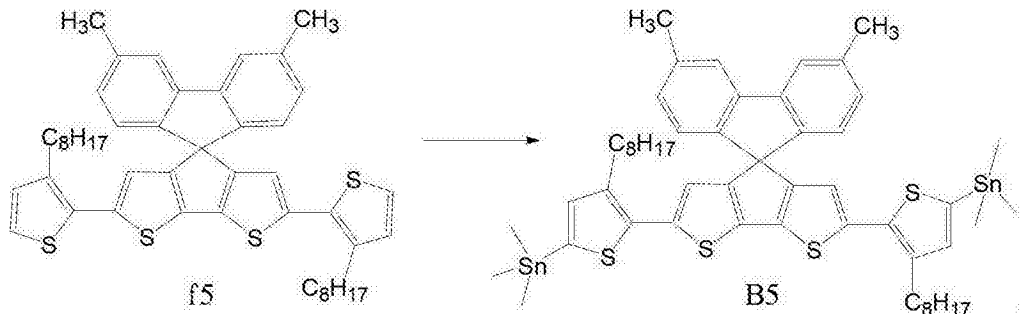
[0159]



[0160] (3)、在氮气保护下,将 3.73g (5mmol) 化合物 f5 加入到 70mL 无水四氢呋喃中,冷却至 -78°C ,缓慢加入 4.4mL 正丁基锂的正己烷溶液 (2.5mol/L, 11mmol),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 2,6-二(3-辛基-5-三甲基锡-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二甲基]联苯

基环戊并 [2, 1-b; 3, 4-b'] 二噻吩 (B5), 质谱分析数据为 :MS (MALDI) m/z : 1071 (M⁺), 反应式为:

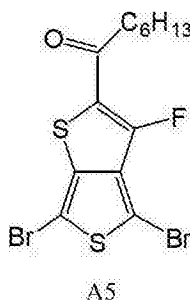
[0161]



[0162] 二、聚合物 P5 的制备方法包括以下操作步骤:

[0163] 提供 4, 6-二溴 -1- (2- (3- 氟 - 噻吩并 [3, 4-b] 噻吩)) 庚烷 -1- 酮 (A5), 结构式如下:

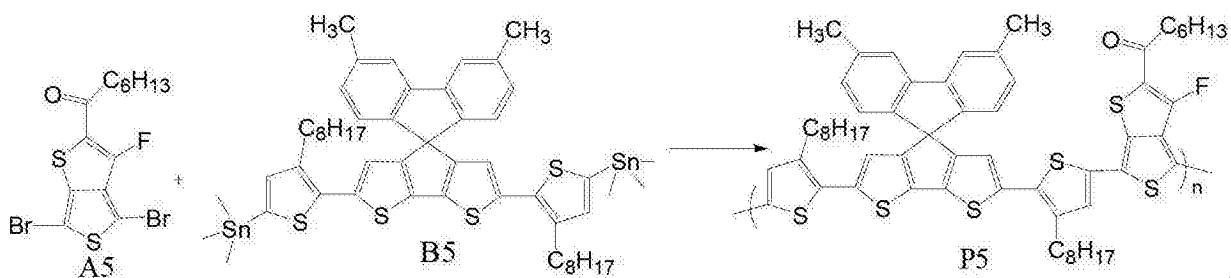
[0164]



[0165] 质谱分析数据为 :MS (MALDI) m/z : 428 (M⁺);

[0166] 在氮气保护下, 将 0.86g (2.0mmol) 化合物 A5 和 2.57g (2.4mmol) 化合物 B5 加入到 30mL 干燥的四氢呋喃中, 鼓泡 0.5h 除去残留的氧气, 再迅速加入 Pd₂(dba)₃ (55mg, 0.06mmol) 和 P(o-Tol)₃ (365mg, 1.2mmol) 的混合物作为催化剂, Pd₂(dba)₃ 的物质的量为化合物 A5 的 3%, Pd₂(dba)₃ 与 P(o-Tol)₃ 摩尔比为 1:20, 鼓泡 1h 除去残留的氧气, 升温至 60°C 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, 干燥, 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, 再用甲醇沉降, 抽滤, 所得固体用丙酮索氏提取三天, 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 GPC 测试, 流动相为 THF, 测得 Mn=15180, Mw/Mn=1.9, n=15, 反应式为:

[0167]

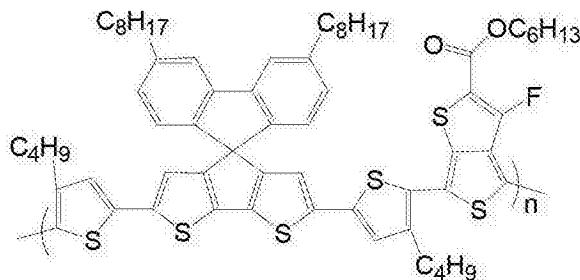


[0168] 实施例 6

[0169] 一种噻吩并噻吩 - 环戊并二噻吩聚合物, 具体为具有如下通式的聚合物 P6, 其中,

n=18 :

[0170]



P6:

[0171] 制备方法包括以下步骤：

[0172] 一、2,6-二(4-丁基-5-三甲基锡-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二(N-咔唑-己氧基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(B6)的制备方法包括以下步骤：

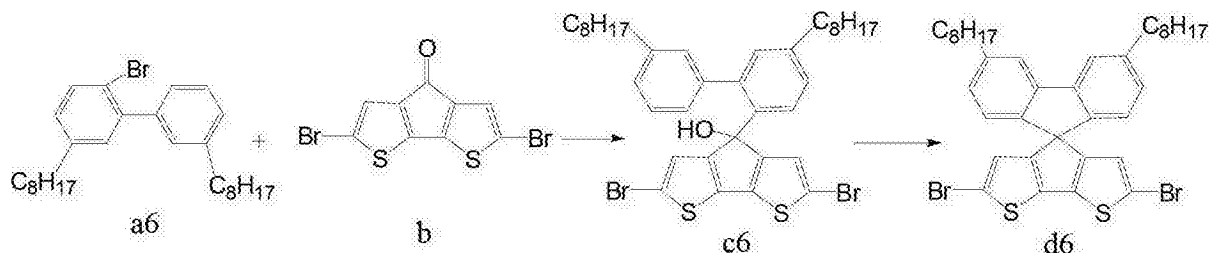
[0173] (1)、2,6-二溴-4,4-[3',3''-二辛基]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(d6)的制备方法包括以下步骤：

[0174] 提供化合物 a6, 即 2-溴-5,3'-二辛基联苯, 提供化合物 b, 即 2,6-二溴环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩-4-酮；

[0175] 在氮气保护下, 在反应瓶中将 2.29g (5mmol) 化合物 a6 加入 60mL 无水四氢呋喃中, 得到溶液, 冷却至 -78℃, 缓慢加入 3mL 正丁基锂的正己烷溶液 (2.5mol/L, 7.5mmol), 加毕, 在 -78℃ 下搅拌反应 1h 后, 将 2.28g (6.5mmol) 化合物 b 溶解于 THF 后缓慢滴加到反应瓶中, 恢复到室温继续反应 24h, 得到反应液, 将反应液倒入 60mL 蒸馏水中, 经乙醚萃取后合并有机相, 用 MgSO₄ 干燥后, 过滤, 旋蒸, 得到 2,6-二溴-4-(5,3'-二辛基-2-联苯)环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩-4-醇(c6)的粗产物；

[0176] 将所述粗产物溶解在 75mL 沸腾的冰醋酸中, 加入 1.5mL 浓盐酸作为脱水剂, 在 105℃ 下搅拌回流反应 3h。冷却后, 向反应液中加入蒸馏水, 立即产生大量白色固体物, 过滤, 洗涤, 以体积比为 1:22 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 2,6-二溴-4,4-[3',3''-二辛基]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(d6), 质谱分析数据为 MS(EI)m/z: 711 (M⁺), 反应式为：

[0177]



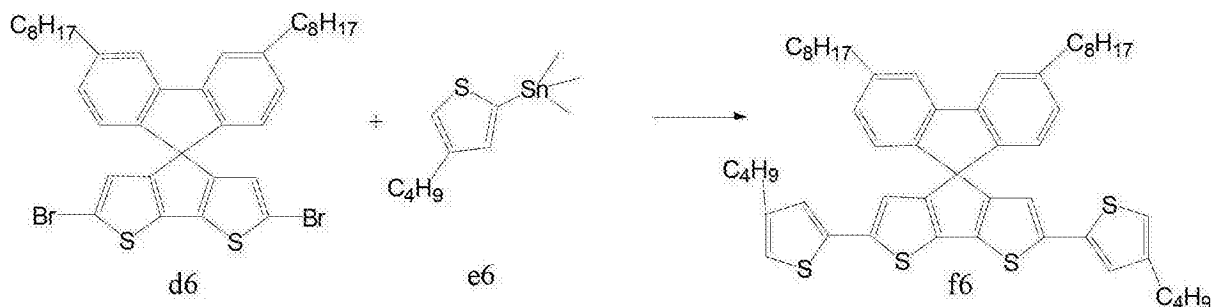
[0178] (2)、2,6-二(4-丁基-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二辛基]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(f6)的制备方法包括以下步骤：

[0179] 提供化合物 e6, 即 4-丁基-2-三甲基锡噻吩；

[0180] 在氮气保护下, 将 3.56g (5mmol) 化合物 d6 和 3.33g (11mmol) 化合物 e6 依次加入到 80mL 干燥的甲苯中, 鼓泡 0.5h 除去残留的氧气, 再迅速加入 0.11g (0.15mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 鼓泡 1h 除去残留的氧气, 加热至 120℃ 搅拌回流反应 24h, 冷却至室温, 将反应液倒入到蒸馏水中淬灭反应, 用氯仿萃取, 合并有机相, 用无水 MgSO₄ 干燥过夜, 过滤, 旋

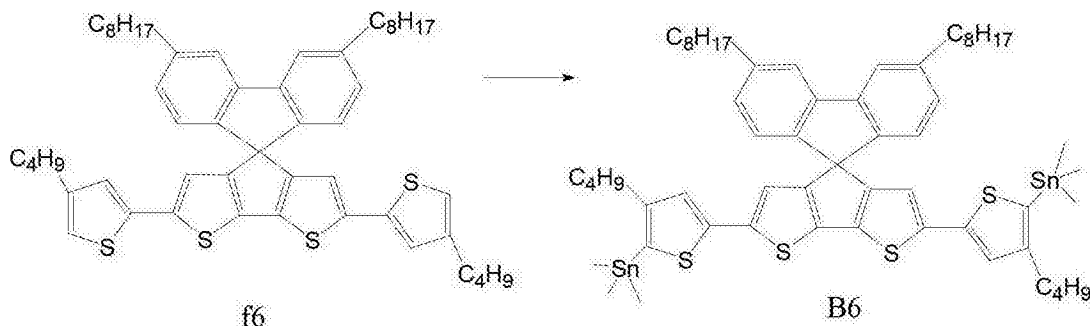
蒸,以体积比为 1:4 的二氯甲烷 / 石油醚混合溶剂为洗脱液,经硅胶层析柱分离纯化,得到 2,6-二(4-丁基-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二辛基]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(f6),质谱分析数据为:MS(EI)m/z:829(M⁺),反应式为:

[0181]



[0182] (3)、在氮气保护下,将 4.15g(5mmol) 化合物 f6 加入到 70mL 无水四氢呋喃中,冷却至 -78℃,缓慢加入 4.4mL 正丁基锂的正己烷溶液(2.5mol/L,11mmol),加毕,在 -78℃ 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 2,6-二(2-三甲基锡-3-丁基-5-噻吩)-4,4-[3',3''-二辛基]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(B6),质谱分析数据为:MS(MALDI)m/z:1155(M⁺),反应式为:

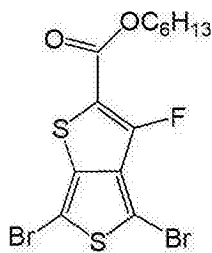
[0183]



[0184] 二、聚合物 P6 的制备方法包括以下操作步骤:

[0185] 提供 4,6-二溴-3-氟噻吩并[3,4-b]噻吩-2-羧酸己酯(A6),结构式如下:

[0186]



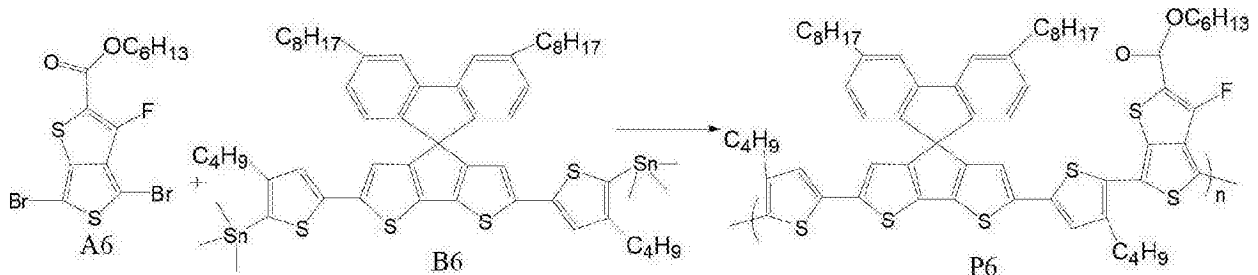
A6

[0187] 质谱分析数据为:MS(MALDI)m/z:444(M⁺);

[0188] 在氮气保护下,将 0.89g(2.0mmol) 化合物 A6 和 3.51g(2.4mmol) 化合物 B6 加入到 30mL 干燥的四氢呋喃中,鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,再迅速加入 0.23mg(0.0002mmol) Pd(PPh₃)₄, Pd(PPh₃)₄的物质的量为化合物 A6 的 0.01%,鼓泡 1h 除去残留的氧气,升温至 60℃ 回流反应 30h,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,干燥,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,再用甲醇沉降,抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天,甲醇沉降,抽滤,真空泵抽滤过夜得到聚合物 P6,对聚合物 P6 进行 GPC 测试,流动相为 THF,测得 $M_n=20016$, $M_w/M_n=1.8$, $n=18$, 反应式为:

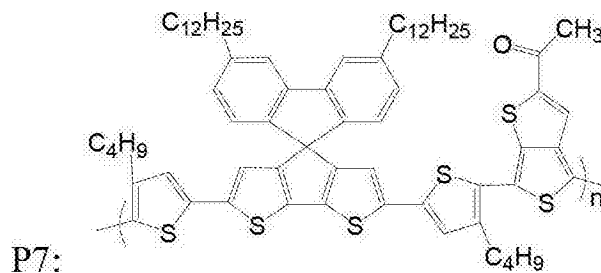
[0189]



[0190] 实施例 7

[0191] 一种噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物,具体为具有如下通式的聚合物 P7,其中,
 $n=25$:

[0192]



[0193] 制备方法包括以下步骤:

[0194] 一、2,6-二(2-三甲基锡-4-丁基-5-噻吩)-4,4-[3',3''-二(十二烷基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(B7)的制备方法包括以下步骤:

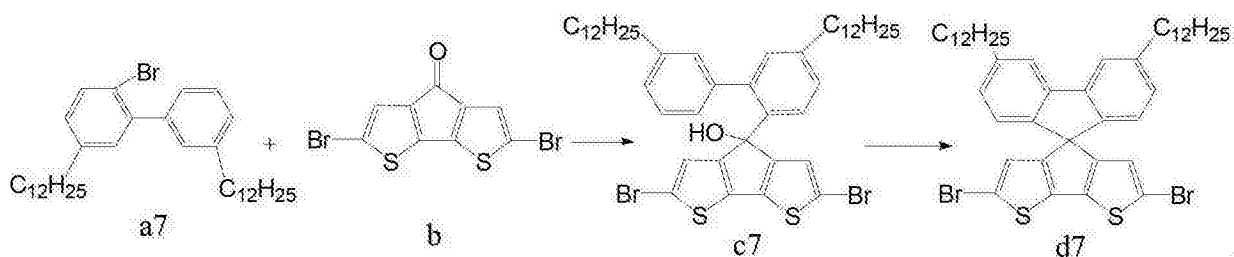
[0195] (1)、2,6-二溴-4,4-[3',3''-二(十二烷基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(d7)的制备方法包括以下步骤:

[0196] 提供化合物 a7,即 2-溴-5,3'-二(十二烷基)联苯,提供化合物 b,即 2,6-二溴环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩-4-酮;

[0197] 在氮气保护下,在反应瓶中将 2.85g(5mmol) 化合物 a7 加入 60mL 无水四氢呋喃中,得到溶液,冷却至 -78°C ,缓慢加入 2.4mL 正丁基锂的正己烷溶液(2.5mol/L,6mmol),加毕,在 -78°C 下搅拌反应 1h 后,将 2.28g(6.5mmol) 化合物 b 溶解于 THF 后缓慢滴加到反应瓶中,恢复到室温继续反应 24h,得到反应液,将反应液倒入 60mL 蒸馏水中,经乙醚萃取后合并有机相,用 MgSO_4 干燥后,过滤,旋蒸,得到 2,6-二溴-4-(5,3'-二(十二烷基)-2-联苯)环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩-4-醇(c7)的粗产物;

[0198] 将所述粗产物溶解在 75mL 沸腾的冰醋酸中,加入 1.5mL 浓盐酸作为脱水剂,在 105°C 下搅拌回流反应 3h。冷却后,向反应液中加入蒸馏水,立即产生大量白色固体物,过滤,洗涤,以体积比为 1:22 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 2,6-二溴-4,4-[3',3''-二(十二烷基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(d7),质谱分析数据为 $\text{MS}(\text{EI})m/z:823(\text{M}^+)$,反应式为:

[0199]

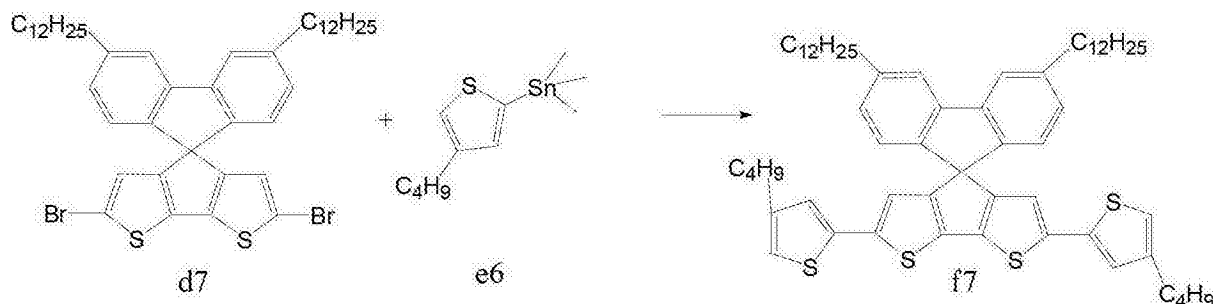


[0200] (2)、2,6-二(4-丁基-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二(十二烷基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(f7)的制备方法包括以下步骤：

[0201] 提供化合物 e6, 即 4-丁基-2-三甲基锡噻吩；

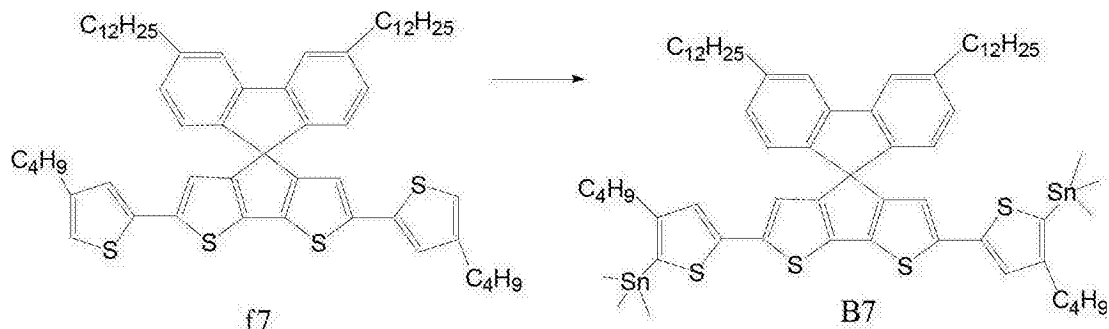
[0202] 在氮气保护下, 将 4.12g (5mmol) 化合物 d7 和 3.33g (11mmol) 化合物 e6 依次加入到 80mL 干燥的四氢呋喃中, 鼓泡 0.5h 除去残留的氧气, 再迅速加入 0.11g (0.15mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 鼓泡 1h 除去残留的氧气, 加热至 60℃ 搅拌回流反应 24h, 冷却至室温, 将反应液倒入到蒸馏水中淬灭反应, 用氯仿萃取, 合并有机相, 用无水 MgSO₄ 干燥过夜, 过滤, 旋蒸, 以体积比为 1:3 的二氯甲烷 / 石油醚混合溶剂为洗脱液, 经硅胶层析柱分离纯化, 得到 2,6-二(4-丁基-2-噻吩)-4,4-[3',3''-二(十二烷基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(f7), 质谱分析数据为: MS(EI) m/z: 942 (M⁺), 反应式为:

[0203]



[0204] (3)、在氮气保护下, 将 4.71g (5mmol) 化合物 f7 加入到 70mL 无水四氢呋喃中, 冷却至 -78℃, 缓慢加入 4.4mL 正丁基锂的正己烷溶液 (2.5mol/L, 11mmol), 加毕, 在 -78℃ 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 2,6-二(3-丁基-2-三甲基锡-5-噻吩)-4,4-[3',3''-二(十二烷基)]联苯基环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩(B7), 质谱分析数据为: MS(MALDI) m/z: 1267 (M⁺), 反应式为:

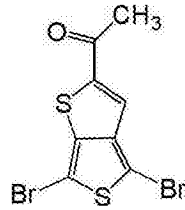
[0205]



[0206] 三、聚合物 P7 的制备方法包括以下操作步骤：

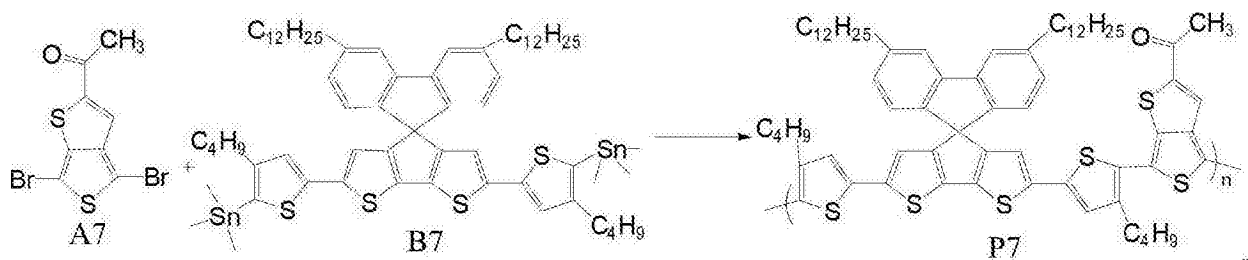
[0207] 提供 4,6-二溴-3-氟噻吩并[3,4-b]噻吩-2-羧酸己酯(A7), 结构式为:

[0208]

[0209] 质谱分析数据为 :MS (MALDI) m/z : 340 (M^+) ;

[0210] 在氮气保护下,将 0.68g(2.0mmol) 化合物 A7 和 3.04g(2.4mmol) 化合物 B7 加入到 30mL 干燥的四氢呋喃中,鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,再迅速加入 46mg(0.04mmol) $Pd(PPh_3)_4$, $Pd(PPh_3)_4$ 的物质的量为化合物 A7 的 2%,鼓泡 1h 除去残留的氧气,升温至 60°C 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,干燥,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,再用甲醇沉降,抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天,甲醇沉降,抽滤,真空泵抽滤过夜得到聚合物 P7,对聚合物 P7 进行 GPC 测试,流动相为 THF,测得 $M_n=28000$, $M_w/M_n=1.8$, $n=25$,反应式为:

[0211]



[0212] 实施例 8

[0213] 以本发明实施例 6 制备的含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物 P6 为活性层的材质,制备聚合物太阳能电池器件,其结构包括依次层叠的玻璃基底 8-1,阳极 8-2,中间辅助层 8-3,活性层 8-4 和阴极 8-5,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 8-2 为 ITO,是方块电阻为 10-20 Ω /口的氧化铟锡,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 8-3 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(PEDOT:PSS,商品名为 CLEVIOS P VP A1 4083);活性层 8-4 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 6 制备的含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物 P6,电子受体为 [6,6] 苯基-C61-丁酸甲酯(PCBM);阴极 8-5 的材质为铝。

[0214] 其中,玻璃基底 8-1 作为底层,制作时选取 ITO 玻璃,带有 ITO 层作为阳极 8-2,ITO 玻璃厚度为 1.1mm,经过超声波清洗后,用氧等离子体(氧-Plasma)处理;然后在 ITO 玻璃上旋涂 PEDOT:PSS,制备得到中间辅助层 8-3,厚度为 40nm;再将 10mg 本发明实施例制备的含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物溶解于 0.4ml 二甲苯得到溶液 1,与 10mg PCBM 溶解于 0.4ml 氯苯得到的溶液 2 共混,旋涂于中间辅助层 8-3 上,得到活性层 8-4,厚度为 120nm;在压强为 2×10^4 Pa 的真空条件下蒸镀金属铝得到阴极 8-5,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,得到聚合物太阳能电池器件。含有本发明含噻吩并噻吩-环戊并二噻吩聚合物的聚合物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。

[0215] 由 Keithley236 电流电压源—测量系统测试器件的电流—电压特性,测得聚合物太阳能电池器件的开路电压为0.52V,填充因子为46%,短路电流密度为6.74mA/cm²,能量转化效率为1.61%。

[0216] 实施例 9

[0217] 以实施例 2 制备的聚合物 P2 为发光层的材质,制备有机电致发光器件,其结构包括依次层叠的玻璃基片 9-1,透明阳极 9-2,发光层 9-3,缓冲层 9-4,阴极 9-5,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。

[0218] 其中,在玻璃基片 9-1 上沉积方块电阻为 15Ω/口的氧化铟锡(ITO),厚度为 120nm,作为透明阳极 9-2,在透明阳极上旋涂一层聚合物 P2 后,制备得到发光层 9-3,厚度为 80nm,真空蒸镀制备缓冲层 9-4,材质为 LiF,厚度为 1nm,最后蒸镀制备阴极 9-5,材质为金属 Al,厚度为 120nm,实际器件的结构不限于此。

[0219] 由 Keithley 源测量系统(Keithley 2400SourceMeter)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 1.62cd/A,最大亮度为 986cd/m²。

[0220] 实施例 10

[0221] 以本发明实施例 3 制备的聚合物 P3 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 10-1,绝缘层 10-2,修饰层 10-3,有机半导体层 10-4,源电极(S)10-5 及漏电极(D)10-6。其中,衬底 10-1 的材质为高掺杂的硅片(Si),绝缘层 10-2 的材质可以是但不限于厚度为 450nm 的 SiO₂,修饰层 10-3 的材质是十八烷基三氯硅烷(OTS),有机半导体层 10-4 的材质为本发明实施例 3 制备的聚合物 P3,源电极(S)10-5 和漏电极(D)10-6 的材质为铝。

[0222] 上述有机场效应晶体管的制备中,衬底 10-1 的厚度为 1mm,绝缘层 10-2 的厚度为 450nm,修饰层 10-3 的厚度为 3nm,源电极 10-5 (S)的厚度为 50nm,漏电极 10-6 (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 3 制备的聚合物 P3 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 3nm,得到有机场效应晶体管。

[0223] 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 3 制备的聚合物 P3 的有机场效应晶体管的平均空穴迁移率为 $1.7 \times 10^4 \text{m}^2/\text{Vs}$,表明本发明制备的含噻吩并噻吩—环戊并二噻吩聚合物具有良好的空穴传输性能。

[0224] 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。

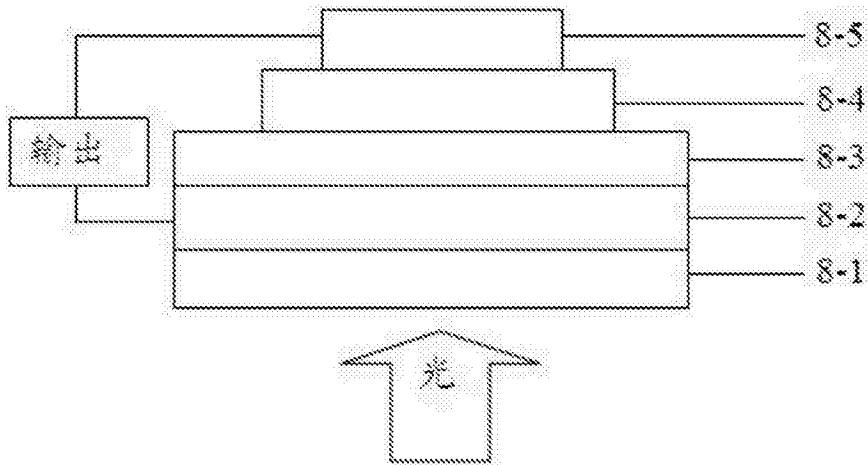


图 1

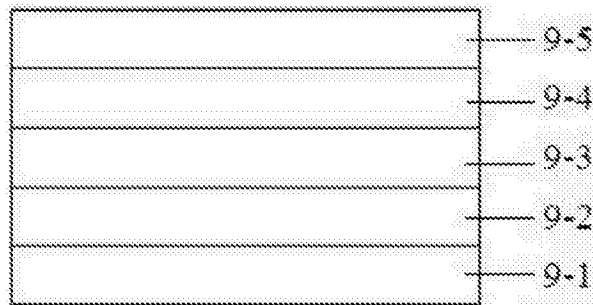


图 2

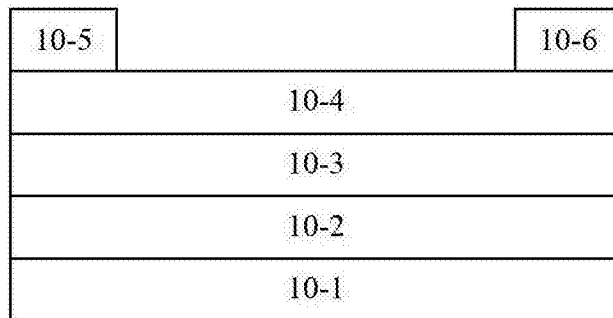


图 3