

综合化学实验设计：非稠环电子受体的设计、合成及光电性质研究

刘文旭^{1,3}, 韩峰¹, 王博轩^{1,3}, 刘骅骅³, 古晓斌², 张昕^{2,*}, 刘瑶^{3,*}

¹北京化工大学化学学院有机化学系, 北京 100029

²中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 材料与光电研究中心, 北京 101408

³北京化工大学软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029

摘要: 本文设计了一个以非稠环电子受体材料为核心的综合实验, 涵盖分子合成及光电性质研究。实验创新性地将太阳能利用与Suzuki偶联反应引入教学, 通过“文献研读-实验操作-机理探讨”模式深化“结构决定性质”的化学思维。培养学生实验操作及数据处理能力, 同时融入绿色化学理念, 有效提升学生的创新意识与协作能力, 为科研深造奠定基础。

关键词: 综合化学实验; 电子受体; 光电性质; 绿色化学观

中图分类号: G64; O6

Comprehensive Chemical Experiment: Design, Synthesis, and Photoelectronic Properties Study of Fully Non-Fused Ring Electron Acceptors

Wenxu Liu^{1,3}, Feng Han¹, Boxuan Wang^{1,3}, Huayi Liu³, Xiaobin Gu², Xin Zhang^{2,*}, Yao Liu^{3,*}

¹ Department of Organic Chemistry, College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

² Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China.

³ Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

Abstract: This study presents a comprehensive experiment focusing on the design and synthesis of non-fused ring electron acceptors, along with the investigation of their photoelectronic properties. The experiment innovatively incorporates solar energy utilization and Suzuki coupling reactions into the curriculum, employing a “literature review-experimental manipulation-mechanistic exploration” approach to reinforce the fundamental chemical principle that “structure determines properties”. This methodology aims to enhance students’ experimental skills and data processing capabilities, while integrating principles of green chemistry. The approach effectively fosters students’ innovative thinking and collaborative skills, thereby providing a robust foundation for future scientific research.

Key Words: Comprehensive chemical experiment; Electron acceptor; Photoelectronic property; Green chemistry concept

收稿: 2024-12-02; 录用: 2025-04-07; 网络发表: 2025-08-05

*通讯作者, Emails: zhangxin2019@ucas.ac.cn (张昕); liuyao@mail.buct.edu.cn (刘瑶)

基金资助: 中国科学院青年创新促进会(2022165); 北京化工大学化学学院 2024 年本科教育教学改革研究项目(2024HXJG28)

太阳能具有取之不尽、可及性广等优点，是最有前途的绿色能源之一。有机太阳能电池是一种将太阳能转化为电能的装置，通常采用透明电极/活性层/金属电极的三明治夹心结构。其中，p-型共轭聚合物电子给体材料与n-型电子受体材料是有机太阳能电池吸光活性层的重要组成部分^[1,2]。2015年，北京大学占肖卫教授课题组提出了具有A-D-A结构的稠环电子受体概念，设计并合成了以具有稠环结构的引达省并二并噻吩为核心给电子(D)单元、3-(二氰基亚甲基)茚-1-酮为末端吸电子(A)单元的明星分子ITIC^[3]。目前，通过对稠环核心D单元、末端A单元及侧链结构的不断调控与优化，基于稠环电子受体的电池性能已超过20%^[4]。然而，稠环电子受体的合成路线往往较为复杂、总产率较低，直接提高了材料成本。正因如此，完全非稠环电子受体受到越来越多的关注，其特点在于：(1) D单元不包含任何稠环结构、反应路线较短，大幅降低了合成成本；(2) 通过引入分子内非共价相互作用力对分子构象进行“锁定”，增强分子的平面性，这使得完全非稠环电子受体可表现出与稠环电子受体材料相媲美的吸光能力与电子迁移率^[5,6]。综合化学实验是化学与材料相关学科本科学生的专业必修课，旨在建立本科生与学科前沿沟通的桥梁，可加深他们对学科基础知识与实验基本原理的理解、熟练实验操作技能、开拓视野，从而综合提高科研素养和创新能力^[7,8]。因此，综合创新实验的课题与内容也需要常换常新，使本科学生始终能接触到化学与材料相关领域最先进、最前沿的研究内容与成果。基于此，围绕“三全育人”的要求，将结构简单、合成复杂度较低的非稠环电子受体的设计合成与光电性质表征转化为特色鲜明的创新教学实验，可以在提高学生学科专业能力与科研素养的同时让他们树立绿色化学与绿色发展的理念、体会科研探索的过程、培养团队协作意识并激发他们的创新积极性，为“双碳”政策培养拔尖创新人才。

1 实验目的

- (1) 了解并学习有机太阳能电池的结构及其工作原理。
- (2) 巩固Suzuki偶联与Knoevenagel缩合反应机理，掌握反应操作与产物分离提纯的方法。
- (3) 了解核磁共振波谱仪、紫外-可见分光光度计及电化学工作站的基本原理及操作，了解基质辅助激光解析飞行时间质谱仪(MALDI-TOF MS)的基本原理，能够结合分子结构特点分析相关实验数据。
- (4) 加深对“结构决定性质”这一化学理念的理解，培养“构-效”关系的研究意识。

2 实验原理

2.1 有机太阳能电池结构与工作原理

有机太阳能电池结构：有机太阳能电池通常是由氧化铟锡(ITO)、空穴传输层、活性层、电子传输层、金属电极组成的三明治夹心结构。根据电子与空穴的输运方向，可分为正置与倒置两种器件结构。正置器件的结构为：ITO/空穴传输层/活性层/电子传输层/金属电极，其中聚乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)是目前正置器件最常用的空穴传输层材料；倒置器件的结构为：ITO/电子传输层/活性层/空穴传输层/金属电极，其中氧化锌与氧化钼分别是目前倒置器件最常用的空穴传输层与电子传输层材料(图1)。

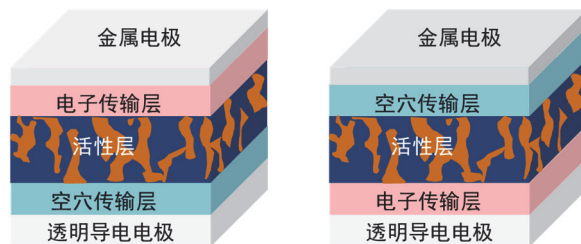


图1 正置(左)与倒置(右)有机太阳能电池结构^[1,2]

有机太阳能电池工作原理：p-n结的光生伏打效应是有机太阳能电池实现光电转换的重要基础。因此，由p-型电子给体材料与n-型电子受体材料共混制备的活性层是有机太阳能电池最重要的组成部分。有机太阳能电池内部的光电转换过程中通常包括激子产生、激子扩散、激子分离以及载流子传输与收集：1) 太阳光照射在有机太阳能电池的活性层上，能量合适的光子被活性层吸收，从而激发有机材料中位于最高已占据分子轨道(HOMO)上的电子跃迁到最低未占据分子轨道(LUMO)上，形成紧密结合的空穴电子对，即激子；2) 由于有机材料中激子的结合能(0.35–0.5 eV)远大于室温下的热活化能(~26 meV)，因此在每个给体或受体域中的激子很难自发分离成载流子，激子必须先扩散到给体与受体材料的界面；3) 激子利用给受体界面处能级差或者静电势差获得足以克服结合能的能量，分离成可自由移动的电子与空穴，即载流子；4) 电子与空穴分别沿着由受体材料与给体材料组成的网络结构传输到阴极与阳极；5) 电子与空穴分别被电极收集(图2)。在此过程中，给体与受体材料的光物理性质(如光谱响应范围、吸光系数)与电化学性质(如HOMO/LUMO能级)共同决定器件性能。本综合实验正是针对活性层中电子受体材料的设计合成及其光电性质研究开展的。选择苯环、噻吩等简单结构代替稠环骨架构筑完全非稠环电子受体，可以降低分子的合成成本；利用分子内非共价相互作用可维持受体分子骨架平面性，确保完全非稠环电子受体具有良好的吸光能力以及载流子传输能力。通过光电性质表征技术并结合理论计算，科学的研究末端单元的氟原子取代对受体吸光能力以及HOMO/LUMO能级的影响，建立“分子结构-光电性质”关系模型。深化对“结构决定性质”化学理念的认知。

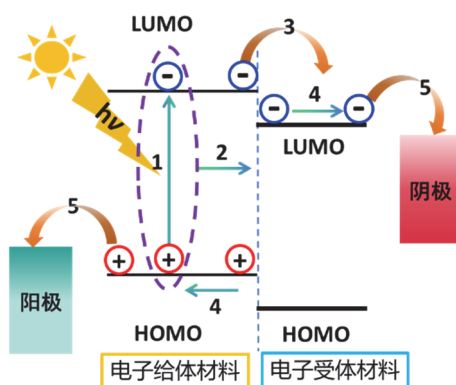


图2 有机太阳能电池的光生电示意图^[1,2]

2.2 Suzuki偶联反应

基于贵金属催化的交叉偶联广泛应用于制药、电子工业和先进材料领域，为人类创造更复杂的有机分子提供了一条重要道路。2010年，诺贝尔化学奖颁发给了“钯催化的交叉偶联反应”，用以表彰其在有机合成领域高效构建碳-碳键所带来的突出作用。Suzuki偶联反应是一类用于构建碳-碳键的交叉偶联反应，是指在钯催化剂的作用下芳基或烯基硼酸或硼酸酯与卤代物或三氟甲磺酸酯的交叉偶联反应。一般认为，此反应机理包括了：① 卤代烃与零价钯配体(L_nPd^0)进行氧化加成；② 氧化加成后的中间体与碱作用生成强亲电性的有机钯中间体，同时芳基硼酸(或硼酸酯)与碱作用生成强亲核性的酸根型配合物；③ 两种中间体发生转金属化得到双烃基配位的二价钯中间体；④ 二价钯中间体经还原消除得到目标产物并再生零价钯配体(图3)^[9]。Suzuki偶联反应优点突出，包括对多种活性官能团均具有良好的兼容性；原料硼试剂易于合成、稳定性较高；反应条件温和，副产物是无毒且易于除去的无机盐。自从1979年被发现以来，研究者已经在新结构催化剂研发、底物拓展、反应介质拓展等方面开展了大量工作，极大地拓宽了Suzuki偶联反应的应用范围并大幅提高了目标产物的产率^[10]。

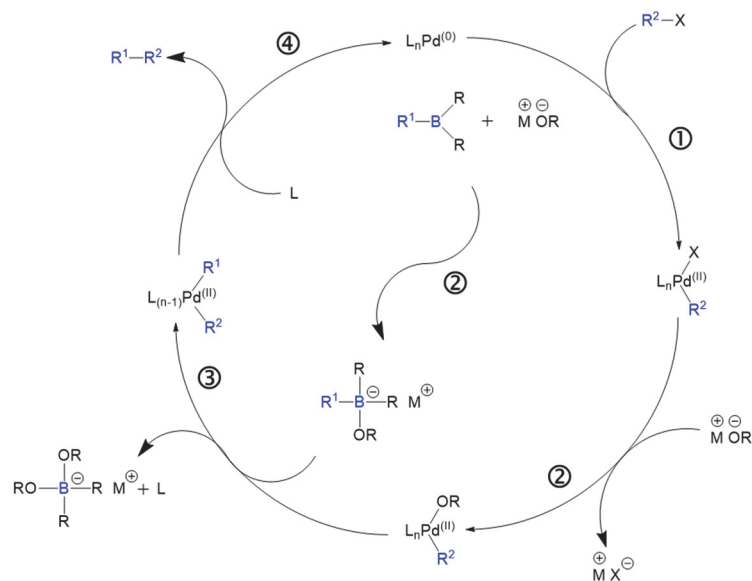


图3 Suzuki偶联反应机理

2.3 Knoevenagel缩合反应

Knoevenagel缩合反应是指含有活泼亚甲基的化合物在弱酸(碱)作用下形成的负碳离子对醛(酮)羰基的亲核加成-消除反应而得到 α,β -不饱和二羰基化合物或其相关化合物(图4)。Knoevenagel缩合可有效拓展有机化合物的共轭链段长度且反应条件温和、无需惰性气体保护及金属催化剂^[11]。

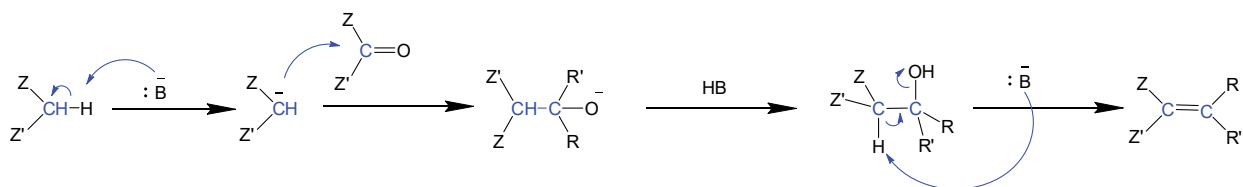


图4 Knoevenagel缩合反应机理(其中Z与Z'是吸电子单元)

3 仪器、试剂与前期实验准备

仪器：恒温加热磁力搅拌器(德国IKA艾卡, RCT Basic)、旋转蒸发仪(德国步琦, V-850)、循环水式真空泵(郑州长城科工贸, SHB-III)、真空干燥箱(上海红华, DZF-6020)、电子天平(美国梅特勒-托利多, ME204)、核磁共振波谱仪(德国Bruker AVANCE III 400 M, 氘代氯仿为溶剂)、紫外-可见近红外分光光度计(日本岛津, UV-3600i Plus)、电化学工作站(德国札纳Zahner, Zennium)等设备以及层析柱、基质辅助激光解析飞行时间质谱仪(德国布鲁克ultrafleXtreme™ MALDI-TOF/TOF MS, 基质：葱三酚)、手提式紫外灯(254 nm/365 nm)、反应瓶(100 mL)、容量瓶(50 mL)、锥形瓶(500 mL)、圆底烧瓶(50、250 mL)、抽滤漏斗等玻璃仪器。

试剂：本实验所用试剂与材料见表1。

前期实验准备。1) 实验试剂与材料制备：合成足量的1,4-二溴-2,5-二(2-己基癸基)氧基)苯备用；实验所需溶剂(如四氢呋喃、甲苯)应预先干燥除水；固体研磨成细粉以提高反应效率。材料合成与分离过程中所需氮气、溶剂、无机盐、玻璃仪器与耗材准备充足。2) 仪器工作状态：确认合成反应所需仪器，如磁力搅拌器、旋转蒸发仪等可以正常工作；对材料结构性性质表征中所用到的如紫外分光光度计、电化学工作站、质谱仪的工作状态进行确认。3) 安全防护措施检查：检查通风橱运行状态，准备足够数量的防护手套及护目镜，确保应急洗眼器与喷淋装置可正常工作。

表1 实验所用试剂与材料

试剂名称	CAS号	所用步骤	纯度	制造商
1,4-二溴-2,5-二(2-己基癸基)氧基苯	1296725-01-3	4.1	> 95%	实验室合成
5-醛基-2-噻吩硼酸	4347-33-5	4.1	98%	乐研(上海)
甲磺酸(三叔丁基膦基)(2'-氨基-1,1'-联苯-2-基)钯(II)	1445086-17-8	4.1	98%	乐研(上海)
磷酸钾	7778-53-2	4.1	97%	泰坦(上海)
无水硫酸镁	7487-88-9	4.1、4.2	分析纯	津科精细化工(天津)
氯化钠	7647-14-5	4.1	分析纯	津科精细化工(天津)
四氢呋喃	109-99-9	4.1	> 99.5%, 超干	安耐吉(上海)
二氯甲烷	75-09-2	4.1、4.2	分析纯	泰坦(上海)
石油醚	8032-32-4	4.1、4.2	分析纯	泰坦(上海)
1,3-茛二酮	606-23-5	4.2	98%	乐研(上海)
5,6-二氟-1,3-茛二酮	1454686-04-4	4.2	97%	乐研(上海)
甲苯	108-88-3	4.2	99.5%	通广精细化工(北京)
乙酸酐	108-24-7	4.2	分析纯	国药(北京)
三氟化硼乙醚溶液	109-63-7	4.2	98%, 密封	安耐吉(上海)
无水乙醇	64-17-5	4.2	99.7%	泰坦(上海)

4 合成实验部分

非稠环电子受体TBT-2H与TBT-2F的合成路线如图5所示。

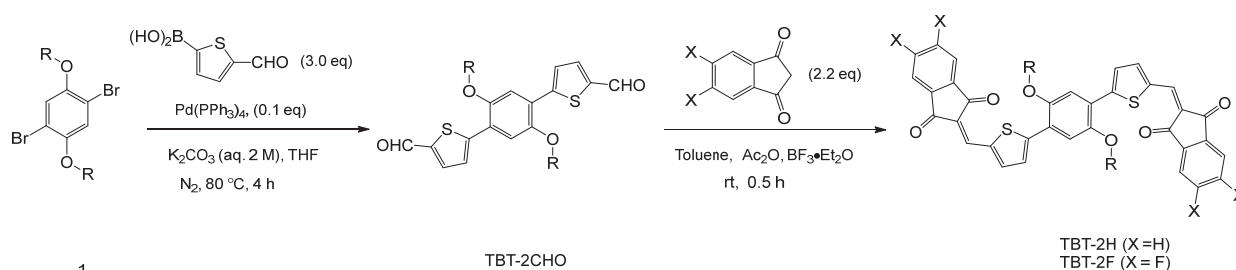


图5 TBT-2H与TBT-2F的合成路线(其中R代表2-己基癸基)

4.1 TBT-2CHO中间体的合成

参考文献^[12]中方法改进后合成。室温空气条件下,依次加入1,4-二溴-2,5-二(2-己基癸基)氧基苯(**1**) (358 mg, 0.50 mmol)和5-醛基-2-噻吩硼酸(234 mg, 1.50 mmol)、四氢呋喃(10 mL)、磷酸钾(530 mg, 25 mmol),氮气鼓泡10 min除去体系中的氧气后加入甲磺酸(三叔丁基膦基)(2'-氨基-1,1'-联苯-2-基)钯(II) ($P(t-Bu)_3Pd$ G3^[13], 11.4 mg, 0.02 mmol),反应体系在室温搅拌1.5 h。

后处理:加入饱和食盐水(50 mL),使用二氯甲烷萃取(3×30 mL),合并所得有机层使用无水硫酸镁干燥。旋干溶剂后得到的粗产物利用柱层析法进行纯化,以二氯甲烷与石油醚的混合溶剂为洗脱剂($V_{二氯甲烷} : V_{石油醚} = 1 : 3$),得到TBT-2CHO黄色固体共258 mg,收率为66%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.93 (s, 2H), 7.76 (d, $J = 4$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H), 7.30 (s, 2H), 4.01 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H), 1.91–1.94 (m, 2H), 1.21–1.52 (m, 48H), 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 12H), 结果与文献报道数据相符。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 183.0, 150.0, 148.7, 143.0, 135.9, 126.7, 123.3, 112.7, 72.5, 38.1, 31.91, 31.85, 31.53, 31.52, 30.0, 29.7, 29.6, 29.3, 26.9, 22.7, 14.1。

4.2 TBT-2H与TBT-2F的合成

室温空气条件下, TBT-2CHO (78 mg, 0.10 mmol)、1,3-茛二酮(32 mg, 0.22 mmol)、甲苯(15 mL)、乙酸酐(0.3 mL)、三氟化硼乙醚溶液(0.1 mL)依次加入干燥的单口瓶中, 室温条件下搅拌0.5 h。

后处理: 反应液倒入无水乙醇(200 mL)中, 抽滤得到的粗产物进一步通过柱层析色谱提纯, 以二氯甲烷与石油醚的混合溶剂为洗脱剂($V_{\text{二氯甲烷}} : V_{\text{石油醚}} = 1 : 2.5$), 得到紫色固体TBT-2H (83 mg, 收率: 80%)。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.24 (d, $J = 4$ Hz, 2H), 7.98–7.99 (m, 6H), 7.76–7.80 (m, 6H), 7.40 (s, 2H), 4.10 (d, $J = 5.3$ Hz, 2H), 2.02–2.06 (m, 2H), 1.22–1.55 (m, 48H), 0.83 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 190.6, 189.2, 152.0, 150.4, 142.2, 141.6, 140.4, 137.8, 136.0, 134.9, 134.7, 128.0, 124.3, 123.8, 122.9, 122.8, 112.4, 72.7, 38.2, 31.9, 31.5, 30.1, 29.74, 29.67, 29.4, 27.0, 22.7, 14.1。MS (MALDI-TOF): Calcd for $\text{C}_{66}\text{H}_{82}\text{O}_6\text{S}_2$ (M) $^+$: 1034.5547, Found: 1034.5542。

TBT-2F的合成路线与TBT-2H相同, 只是使用5,6-二氟-1,3-茛二酮(40 mg, 0.22 mmol)替换1,3-茛二酮, 得到TBT-2F紫色固体(90 mg, 收率: 82%)。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.22 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H), 7.95 (s, 2H), 7.72–7.77 (m, 6H), 7.40 (s, 2H), 4.11 (d, $J = 5.3$ Hz, 2H), 2.00–2.06 (m, 2H), 1.22–1.40 (m, 48H), 0.83 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 188.1, 186.7, 156.3, 153.7, 152.5, 150.4, 141.9, 139.2, 137.7, 137.5, 136.3, 127.9, 123.7, 123.2, 112.1, 111.9, 111.7, 72.8, 38.2, 31.9, 31.5, 30.1, 29.8, 29.7, 29.4, 27.0, 22.72, 22.68, 14.1。MS (MALDI-TOF): Calcd for $\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{F}_4\text{O}_6\text{S}_2$ (M) $^+$: 1106.5170, Found: 1106.5169。

5 非稠环电子受体的表征与光电性质研究

5.1 谱图分析

5.1.1 TBT-2CHO表征

通过核磁共振谱表征中间产物TBT-2CHO的分子结构。核磁氢谱中, 芳香区共有积分比例为2:2:2:2的四组氢: 化学位移为9.93的单峰为醛基氢; 化学位移为7.76与7.66的两组双峰对应噻吩 β 位氢; 而化学位移为7.30的单峰为苯环上的氢(图6a)。核磁碳谱中, 化学位移为183.0的信号为醛基碳的特征峰(图6b)。核磁共振谱数据证明了TBT-2CHO结构的正确性。

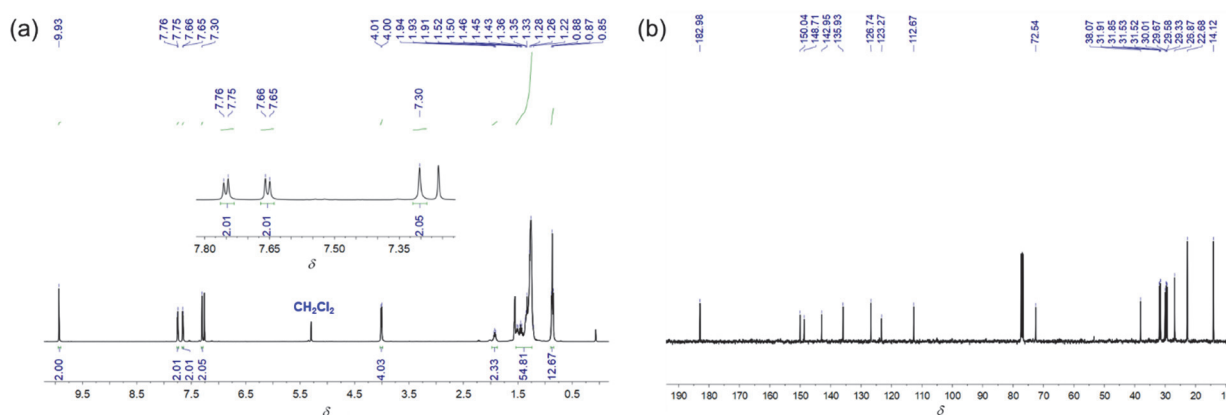


图6 TBT-2CHO核磁共振氢谱(a)与碳谱(b)

5.1.2 TBT-2H表征

通过核磁共振谱表征TBT-2H的分子结构。对比图6a与图7a, 醛基的特征峰消失且图7a中芳香区氢原子积分数为16, 说明TBT-CHO中的醛基已与两当量的1,3-茛二酮发生缩合反应。而图7b中未观察到TBT-2CHO中醛基碳的信号而在190.5与189.2出现了两个峰(茛酮端基中的羰基碳), 同样可验证核磁氢谱中的结论。此外, 通过MALDI-TOF MS测得TBT-2H的分子离子峰荷质比为1034.5542, 与理

论值(1034.5547)相当, 同样证明了分子结构的正确性。

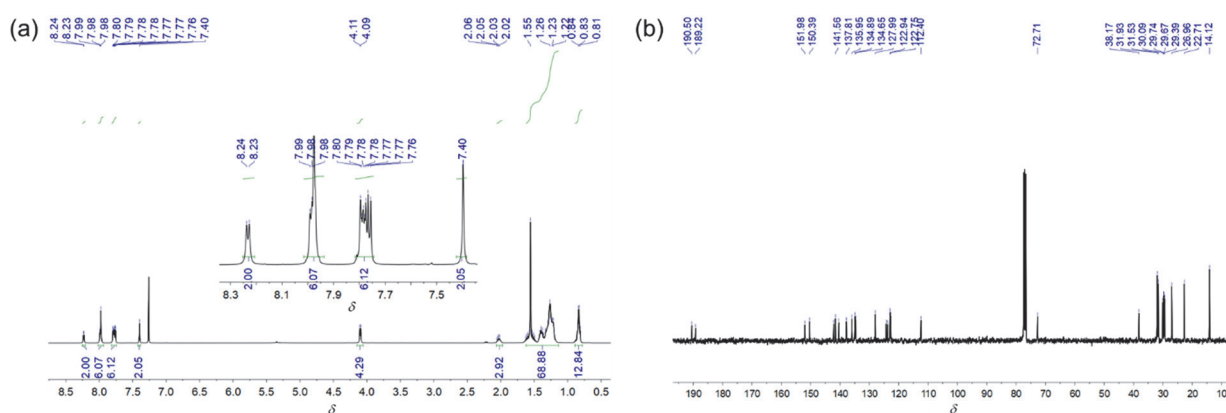


图7 TBT-2H核磁共振氢谱(a)与碳谱(b)

5.1.3 TBT-2F表征

通过核磁波谱表征中间产物TBT-2F的分子结构。对比图6a与图8a, 醛基的特征峰消失且图8a中芳香区氢原子积分数为12, 说明TBT-CHO中的醛基已与两当量的5,6-二氟-1,3-茛二酮发生缩合反应。而图8b中未观察到TBT-2CHO中醛基碳的信号而在为188.1与186.7出现两个峰, 同样可验证核磁氢谱中的结论。此外, 通过MALDI-TOF MS测得TBT-2F的分子离子峰荷质比为1106.5169, 与理论值(1106.5170)相当, 同样证明了分子结构的正确性。

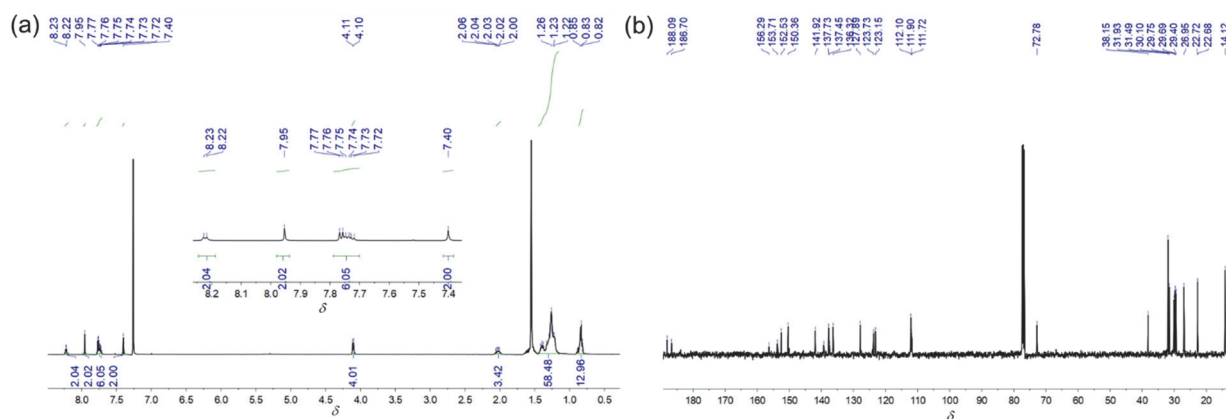


图8 TBT-2F核磁共振氢谱(a)与碳谱(b)

5.2 非稠环电子受体的光电性质研究

5.2.1 理论计算

理论计算是研究光电分子结构及其性能的有力手段, 对于指导分子的理性设计具有重要意义。我们采用密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TD-DFT), 选择b3lyp/6-31g(d)基组, 研究两种非稠环电子受体的分子结构、前线分子轨道和吸收光谱。为了方便计算, 我们用甲基取代长链烷基, 优化后的分子结构如图9所示。TBT-2H与TBT-2F都呈现出接近平面的几何构型, 测得分子中苯环与噻吩以及噻吩与茛酮之间的S...O距离分别为2.70与2.88 Å (1 Å = 0.1 nm), 均明显小于S原子与O原子的范德华半径之和(3.25 Å)^[14], 证明了分子内存在多重S...O弱相互作用。由图9不难发现, 末端氟原子取代对于非稠环受体的前线轨道电子云分布影响较小, 两种受体的HOMO电子云主要定域于核

心给电子单元上，而在端基上分布较少；而它们的LUMO电子云则几乎均匀的离域在整个共轭分子骨架上。计算得出TBT-2H与TBT-2F的HOMO/LUMO能级($E_{\text{HOMO/LUMO}}^{\text{DFT}}$)分别为-5.36/-2.82 eV与-6.28/-3.02 eV。理论计算得到的吸收光谱如图10所示，与TBT-2H相比，TBT-2F的最大吸收波由540 nm长红移约545 nm且吸光系数有一定增加。

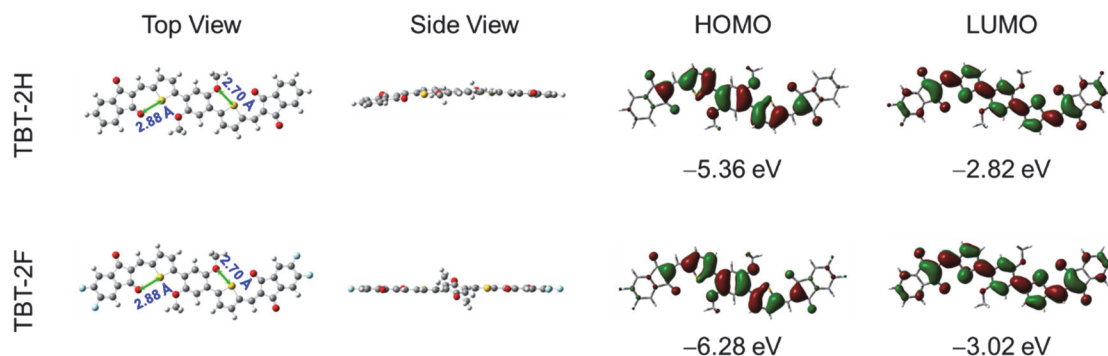


图9 理论模拟的TBT-2H与TBT-2F最优构型和前线轨道能级图

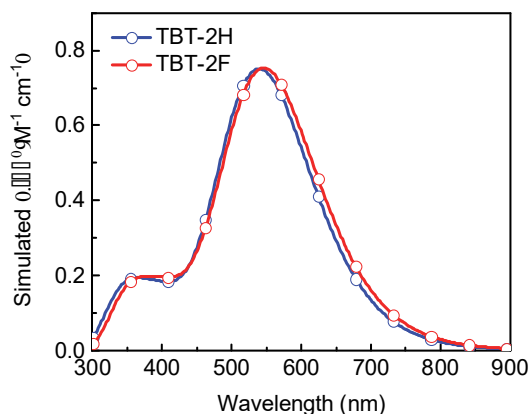


图10 理论模拟的TBT-2H与TBT-2F吸收光谱图

5.2.2 溶液紫外-可见吸收光谱

使用电子天平称取TBT-2H与TBT-2F样品，使用容量瓶配制它们的二氯甲烷溶液(浓度： 5×10^{-6} mol L⁻¹)，使用紫外-可见分光光度计分别测定它们的溶液态吸收光谱(图11)。

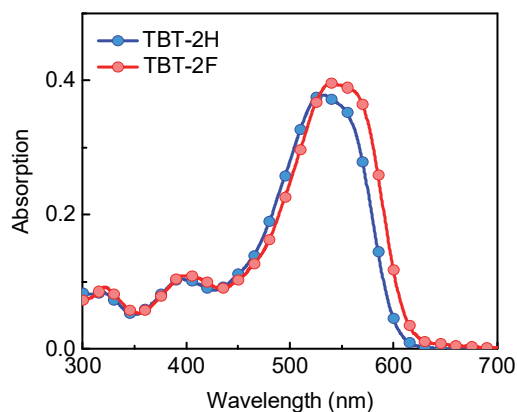


图11 TBT-2H与TBT-2F溶液紫外-可见吸收光谱

依图11, TBT-2H与TBT-2F的最大吸收波长分别位于532与540 nm, 根据朗伯-比尔定律计算出TBT-2H与TBT-2F在最大吸收波长处的摩尔吸光系数分别为: 7.56×10^4 与 $7.90 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。TBT-2F的吸收光谱相较于TBT-2H发生8 nm的红移且吸收系数提高, 与理论计算结果规律一致, 有利于更充分地利用太阳光子。

5.2.3 电化学性质测试

利用电化学工作站, 通过循环伏安法测试两种非稠环电子受体的电化学性质(图12)。实验中采用三电极体系, 即分别用玻碳电极、铂电极、饱和Ag/AgCl电极作为工作电极、对电极、参比电极, 电极电位采用二茂铁氧化还原体系(Fc/Fc^+)进行校正。测试所用溶剂为乙腈, 支持电解质为四正丁基氨六氟化磷酸($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 扫描范围: $+1.5 - -1.5 \text{ V}$, 扫描速度为 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

测试样品制备: 将TBT-2H与TBT-2F的二氯甲烷溶液($5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)滴涂于抛光干净的工作电极上, 待溶剂完全挥发即可插入样品池中, 用氮气鼓泡5 min除去体系中的氧气后进行测试。

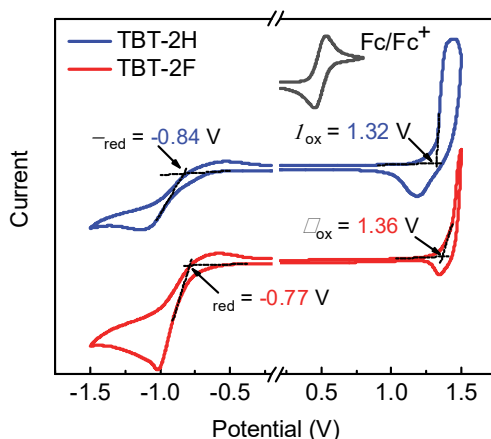


图12 TBT-2H与TBT-2F的循环伏安曲线

根据首个氧化峰/还原峰切线的交点得出TBT-2H与TBT-2F的氧化/还原的初始电位($\varphi_{\text{ox/red}}$)分别为: $1.32/-0.84 \text{ V}$ 与 $1.36/-0.77 \text{ V}$; 进一步根据公式 $E_{\text{HOMO/LUMO}}^{\text{CV}} = -e(4.8 + \varphi_{\text{ox/red}} - \varphi_{\text{Fc/Fc}^+})$, 可相应计算出TBT-2H与TBT-2F的HOMO/LUMO能级($E_{\text{HOMO/LUMO}}^{\text{CV}}$)分别为 $-5.63/-3.47 \text{ V}$ 与 $-5.67/-3.54 \text{ V}$ 。与TBT-2H相比, TBT-2F的HOMO能级与LUMO能级分别降低0.04与0.07 eV。由此可见, 氟原子引入后HOMO/LUMO能级变化趋势与理论计算所得结果吻合。

5.2.4 结果讨论

根据理论计算与表征测试结果, 可以得出如下结论: (1) 两种非稠环受体的分子内都存在多重弱相互作用力, 这是分子骨架保持平整的重要原因, 从而有利于发生分子内电荷转移, 增大分子的吸光系数并拓宽其吸收光谱。(2) 末端基团结构显著影响非稠环电子受体的吸光能力。尽管氟原子体积与氢原子相似, 但是它的电负性更大, 具有更强的吸电子能力, 导致TBT-2F具有比TBT-2H更强的分子内电荷转移效应, 从而使它的吸收光谱发生红移并提高吸光系数。(3) 末端基团结构显著影响非稠环电子受体的前线轨道能级, 尤其是LUMO能级。氟原子较强的吸电子能力会降低TBT-2F的前线轨道能级, 根据理论计算结果, LUMO相对于HOMO会有更多的电子云分布于末端单元, 因此受末端结构影响更明显。上述结论充分说明了末端基团结构与非稠环电子受体的光电性质关系十分密切。

6 思考题

(1) 查阅文献资料, 综述Suzuki偶联反应的一些新进展。

(2) 实验中用到的乙酸酐以及三氟化硼乙醚溶液在保存与使用时的注意事项有哪些?

(3) 根据Knoevenagel反应的机理, 你认为哪些物质可以替代三氟化硼乙醚-乙酸酐促进反应进行?

(4) 若将TBT-2F末端的氟原子替换为甲基, 推测所得非稠环电子受体的吸收、能级与TBT-2F相比会有怎样的改变?

7 实验教学设计与注意事项

7.1 实验教学设计

本实验可面向化学、能源化学、材料化学以及材料科学与工程等专业高年级学生开设, 设计时长约16学时, 3-4人一组, 小组内进行合理分工、相互协作开展实验。

7.1.1 前期基础知识准备

本实验为贴近学科前沿的综合实验, 内容新颖, 涉及到有机化学、物理化学以及分析化学等学科基本原理与实验操作。为了保证实验能够顺利开展, 有必要根据学生前期课程的学习情况适时发布预习任务, 组织学生在课前对如下相关知识进行学习, 并提交预习报告:

(1) 教师提供1篇经典的有机太阳能电池综述论文以及1篇非稠环电子受体的研究论文供学生精读, 了解有机太阳能电池的结构、工作原理以及电子受体材料的结构特点与发展; 总结表征有机半导体材料结构与光电性质的理论方法(密度泛函分析)与实验技术(核磁共振波谱、质谱、紫外-可见分光光谱、循环伏安法)。

(2) 自行查阅文献与教材书籍, 掌握钯催化交叉偶联及Knoevenagel缩合原理、操作与注意事项等; 教师提供关于Suzuki偶联、Knoevenagel缩合、Schlenk操作与柱层析纯化操作演示视频, 供学生观看学习, 总结柱层析法分离有机化合物的原理、实验操作方法与注意事项等。

7.1.2 教学引入

(1) 全球能源消耗中, 化石能源占比超过80%, 但其储量有限且污染严重。你知道哪些可再生能源? 利用它们的方法有哪些?

(2) 与硅基太阳能电池相比, 基于有机半导体材料的有机太阳能电池优点有哪些?

(3) 目前基于稠环电子受体的有机太阳能电池效率已经突破20%以上, 但是稠环电子受体合成路线往往比较复杂、合成成本高昂。你认为怎样设计分子结构有望突破这一瓶颈问题?

7.1.3 实验进行

本实验可以按照如下三个阶段进行, 详细规划如下。

第一阶段: 中间体TBT-2CHO的合成。此阶段的目标是学生能够熟练掌握Suzuki偶联反应的实验操作步骤以及利用柱层析分离有机化合物的方法。在实验前一天, 需要对Suzuki偶联反应及后续提纯需要用到的反应瓶、磁子、冷凝管、色谱柱以及锥形瓶等进行清洗、干燥。实验当天, 在介绍目标中间体TBT-2CHO合成方法后, 各组同学自由分配任务, 按照实验方案开展实验。在反应进行的过程中, 指导教师可组织学生们分享并讨论预习环节所涉及到的知识点, 并针对其中存在的问题深入讲解。待反应完毕后, 各组同学自由分配任务, 反应后处理同时填装硅胶柱、确定洗脱液极性, 随后利用柱层析分离纯化产物, 并通过核磁波谱判断所得产物结构的正确性, 本阶段大约需要8学时。

本阶段教学要点概述如下。

(1) 重要知识点: Suzuki偶联的反应机理、关键条件控制与反应监测; 柱层析纯化时色谱柱的填装原理、洗脱剂极性选择以及柱层析操作技术; TBT-CHO的结构与纯度鉴定, 核磁测试样品的制备。

(2) 难点: 无水无氧(Schlenk线)操作; TBT-CHO的核磁共振谱图分析(醛基、噻吩与苯环的特征峰)。

(3) 易混淆点: 催化反应的配体被误以为催化剂; 核磁谱图解析时将溶剂峰、水峰误以为产物或

杂质信号。

第二阶段：非稠环电子受体的合成。此阶段的目标是学生能够掌握Knoevenagel反应实验操作步骤、熟悉反应机理，进一步熟练掌握柱层析提纯有机化合物的操作与技巧。实验前，需要对Knoevenagel反应及后续提纯需要用到的反应瓶、磁子、冷凝管、色谱柱以及锥形瓶等进行清洗、干燥(也可在第一阶段反应过程中完成，加快实验进度)。实验中，各组同学自由分配任务，按实验方法开展实验。待反应完毕后，各组同学按照组内分配好的任务，完成反应后处理、填装硅胶柱、确定洗脱液极性等事项。随后利用柱层析分离纯化，并通过核磁共振谱与质谱判断所得产物结构的正确性，本阶段大约需要6学时。

本阶段教学要点概述如下。

(1) 重要知识点：Knoevenagel缩合的反应机理、操作要点与反应监测；柱层析纯化时色谱柱的填装原理、洗脱剂极性选择以及柱层析操作技术；TBT-2H与TBT-2F的结构与纯度鉴定。

(2) 难点：抽滤过程确保不透滤；TBT-2H与TBT-2F的核磁共振谱图分析(环外双键、噻吩与苯环的特征峰)；正确解读质谱图，判断分子离子峰。

(3) 易混淆点：反应溶剂种类混淆；催化剂与反应物混淆，导致三氟化硼乙醚与乙酸酐投入过量；核磁谱图特征混淆，将环外双键的氢误判为芳香质子。

第三阶段：非稠环电子受体的光电性质测试。利用分光光度计与电化学工作站对两种非稠环电子受体的吸光能力与电化学性质进行表征，教师演示通过密度泛函法优化两种非稠环电子受体的构型以及计算得到的前线轨道能级与吸收光谱。此阶段的目标是让学生能够了解有机光电功能分子基本光电性质的评价与表征方法，进一步熟练掌握各种分析测试仪器的操作与数据分析方法，了解理论计算对于有机光电材料研究的重要性。本阶段大约需要2学时。

本阶段教学要点概述如下。

(1) 重要知识点：仪器操作基础，包括紫外-可见分光光度计的原理与使用，测试溶液浓度选择；电化学工作站设置与操作、三电极体系的组成与电化学测量原理。光电性质表征的核心，包括吸光光谱分析，理解最大吸收波长与端基结构的关系(即由TBT-2H到TBT-2F吸收光谱红移的原因)、朗伯-比尔定律适用范围；利用电化学法计算前线轨道能级。理解理论计算对于研究分子结构与材料光电性质关系的重要价值。

(2) 难点：正确计算摩尔吸光系数与前线轨道能级；理解分子内非共价相互作用对共轭骨架平面性的重要性；正确解读理论计算与实验测试结果，建立分子结构与光电性质的关系。

(3) 易混淆点：光谱与能级的概念混淆；将吸光能力增强片面理解成吸收光谱红移；起始氧化与还原电位与前线轨道能级混淆；理论计算得到光电性质(最大吸收波长、吸光系数、前线轨道能级)与实验测试所得结果混为一谈。

7.1.4 结课报告与分组汇报

学生以组为单位对所得数据进行分析，包括计算产率、探讨两种非稠环电子受体光电性质差异的原因、回答思考题。除此之外，建议各小组认真总结分析实验操作步骤存在的不足之处。结课报告建议按照科技论文的行文要求撰写，锻炼科技论文写作能力。以交流会的形式分组汇报实验成果，指导教师与助教共同参会参与讨论，针对学生存有的疑问以及存在的不足之处给出切实可行的指导意见，促进他们更快成长。

7.1.5 成绩评定

以学生的预习报告和结课报告的完成情况为基础，结合实验操作、知识分享环节以及最终成果汇报环节的表现给出最终成绩。

7.2 注意事项

(1) 本实验的可拓展性较强，对于不同学时可以进行相应的丰富完善或者适当删减，不必拘泥于已有实验方案。例如，在学时较长的情况下，可由同学参考文献开展1,4-二溴-2,5-二(2-己基癸基)

氧基)苯的合成^[12],或由教师详细讲解DFT优化分子构型的方法,学生上机操作;对于有条件的学校,还可进一步将所得电子受体材料与诸如聚(3-己基噻吩)等给体材料共混制备太阳能电池器件,将理论知识和实践操作相结合,培养学生的动手能力^[15];对于学时较短的情况,可以剔除TBT-2F的合成或部分光电性质测试内容。

(2) 指导教师实验前应充分强调实验安全的重要性,并在实验中与助教共同监督学生做好必要的防护,如正确佩戴防护口罩、手套,穿好实验服,此项可作为评判成绩的重要依据。

(3) Suzuki反应对氧气较为敏感,在搭建反应装置时注意检验体系是否漏气,避免降低产率。

(4) 自觉维护实验室的良好秩序与环境,注意保持实验台的整洁,实验产生的固废、液废按要求存放。

(5) 由于分子中含碳原子较多,为保证核磁碳谱图尽快出峰,应适当提高碳谱测试时样品浓度,建议浓度达到 $50\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

(6) 紫外-可见吸收光谱测试注意事项:① 测试前,需通过查阅资料并配合教师讲解,熟悉紫外-可见分光光度计的操作流程;明确个人任务,避免操作混乱。② 样品准备时,需正确使用精密天平称量、正确使用容量瓶准确配制溶液;比色皿需要预先溶剂润洗并擦拭干净,避免残留杂质或指纹影响透光率。③ 测试过程中,应严格按照操作规程使用仪器,合理设置并记录测试波长范围、扫描速度等参数,注意校正基线;由于二氯甲烷具有一定挥发性,测试过程中需缩短暴露时间,防止溶剂挥发影响吸光度数据。④ 测试结束后,保存数据并正确关闭仪器,做好登记与清理工作。数据分析时,应用正确使用朗伯-比尔定律并避免单位换算时出错。

(7) 循环伏安法测试注意事项:① 测试前,需通过查阅资料并配合教师讲解,熟悉电化学工作站的操作流程;明确个人任务,避免操作混乱。② 样品准备时,玻碳电极需用氧化铝抛光粉抛光至镜面,并用超纯水冲洗干净,避免表面污染影响测试结果,充分干燥后方可使用;配制支持电解质时需保证其完全溶解(必要时通过超声辅助);测试溶液需按要求氮气鼓泡除氧,避免氧气干扰氧化还原反应。③ 测试时,溶液不得高于样品池的 $2/3$,避免溶液溢出;找准三电极的连线,避免错接,按照要求设置扫描范围及速度,做好实验记录。④ 测试结束后,保存数据并正确关闭仪器,做好登记与清理工作。数据分析时需注意起始氧化/还原电位的读取方法,避免主观误判。

8 结语

本工作是作者在精选有机光伏分子开发的最新科研成果、结合本科阶段化学学科相关知识点,并考虑到反应操作的难易程度等因素设计的一个化学综合实验项目,属于在本科教学基础性实验基础上的提升。在分液萃取、柱层析纯化等基础操作上,引入Suzuki偶联、光电性质测试、理论计算等前沿技术,将单一实验技能升级为综合科研能力,是对基础技能的有效延伸;通过对比TBT-2H与TBT-2F的光电性能差异,引导学生结合电子效应分析“构-效关系”,深化“结构决定性质”的化学核心理念,从基础实验的规范操作转向创新实验的问题研究;将有机太阳能电池、非稠环电子受体等前沿领域引入教学,同时通过无金属催化、短步骤合成等设计,将学科前沿与绿色理念的融合、与基础实验的环保要求形成闭环;突破基础实验的“单人任务”模式,以3-4人小组模拟真实科研协作,从文献调研到数据分析全程分工,有助于培养学生的团队协作与解决复杂问题能力。总之,本实验通过“技能整合-思维进阶-理念渗透-协作实践”的多维设计,搭建了基础与创新的桥梁,为培养兼具扎实功底与创新能力的化学人才提供支撑。该实验于2023年开始在化学学院宏德班科研实践课程中开设,多名同学反馈实验效果良好,表示将所学基础知识应用到解决科研问题能够极大地激发他们的学习兴趣;根据本实验改编而成的化学实验竞赛项目“茚酮末端的吸电子能力对非稠环电子受体分子光物理性质调控研究”获得2023年度北京化工大学化学实验竞赛二等奖;此外,以此综合实验改编的大学生创新创业训练项目也正在中国科学院大学材料科学与光电技术学院开展,收到了同学们良好的反馈。

参 考 文 献

- [1] Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270* (5343), 1789.
- [2] Zhang, G.; Lin, F. R.; Qi, F.; Heumüller, T.; Distler, A.; Egelhaaf, H. J.; Li, N.; Chow, P. C. Y.; Brabec, C. J.; Jen, A. K. Y.; *et al. Chem. Rev.* **2022**, *122* (18), 14180.
- [3] Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z. G.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (7), 1170.
- [4] Zhu, L.; Zhang, M.; Zhou, G.; Wang, Z.; Zhong, W.; Zhuang, J.; Zhou, Z.; Gao, X.; Kan, L.; Hao, B.; *et al. Joule* **2024**, *8* (11), 3153.
- [5] Zhang, X.; Gu, X.; Huang, H. *Acc. Chem. Res.* **2024**, *57* (6), 981.
- [6] Bai, Q.; Liang, Q.; Li, H.; Sun, H.; Guo, X.; Niu, L. *Aggregate* **2022**, *3* (6), e281.
- [7] 张家浩, 李鹏伟, 李恺, 张懿强, 宋延林. *大学化学*, **2024**, *39* (1), 201.
- [8] 刘雅楠, 贺宇飞, 李殿卿. *大学化学*, **2024**, *39* (8), 306.
- [9] 邢其毅, 裴坚, 裴伟伟, 徐瑞秋. *基础有机化学(下册)*. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2016: 1142–1145.
- [10] 李田, 马锴果, 高珍, 李维红. *大学化学*, **2016**, *31* (1), 98.
- [11] 邢其毅, 裴坚, 裴伟伟, 徐瑞秋. *基础有机化学(上册)*. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2016: 651–652.
- [12] Zhang, Z.; Zhang, S.; Liu, Z.; Zhang, Z.; Li, Y.; Li, C.; Chen, H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2019**, *35*, 394.
- [13] Ma, B.; Shi, Q.; Ma, X.; Li, Y.; Chen, H.; Wen, K.; Zhao, R.; Zhang, F.; Lin, Y.; Wang, Z.; *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (16), e202115969.
- [14] 段连运, 周公度. *大学化学*, **1989**, *4* (2), 1.
- [15] Yang, C.; Zhang, S.; Ren, J.; Gao, M.; Bi, P.; Ye, L.; Hou, J. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13* (9), 2864.