

脑文格反应在有机化学教学中的应用

代水星, 姜基磊, 王昱晓, 胡锦涛, 黄明华*

中国海洋大学材料科学与工程学院, 山东 青岛 266100

摘要: 将本科课程中的脑文格反应等有机化学内容与有机太阳能电池研究前沿紧密结合, 通过实验让学生深入了解有机化学课程中的化学反应。该实验利用脑文格反应合成了一个宽带隙的稠环电子受体材料A831, 通过对实验数据进行分析, 确定材料是通过削弱端基的拉电子能力, 提升了材料的最低未占有分子轨道(LUMO)能级, 进而获得高压的有机太阳能电池。该实验充分培养了学生运用基础知识解决科研问题的能力, 体现了“基础知识-实际应用”的有机实验教学新模式, 适合作为面向高年级本科生的综合实验教学课程。

关键词: 有机太阳能电池; 脑文格反应; 有机化学; 稠环电子受体

中图分类号: G64; O6

Application of Knoevenagel Reaction in Organic Chemistry Teaching

Shuixing Dai, Jilei Jiang, Yuxiao Wang, Jinqi Hu, Minghua Huang *

School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong Province, China.

Abstract: This study integrates fundamental organic chemistry concepts, including the Knoevenagel condensation reaction, with cutting-edge research in organic solar cells. Through a laboratory experiment, students synthesized a wide-bandgap fused-ring electron acceptor material, A831. Analysis of the experimental data demonstrated that diminishing the electron-withdrawing ability of the terminal groups elevated the material's lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy level, thereby enhancing the voltage output of the organic solar cells. This experiment cultivates students' ability to apply foundational knowledge to solve research problems, embodying the educational philosophy of "fundamental knowledge – practical application". It is particularly suitable as a comprehensive course for senior undergraduate students.

Key Words: Organic solar cells; Knoevenagel reaction; Organic chemistry; Fused-ring electron acceptor

1 实验教学背景

醛、酮与含有活泼亚甲基的化合物, 在酸的催化作用下, 发生脱水缩合的反应, 称为脑文格反应^[1]。脑文格反应应用广泛, 如在有机半导体材料制备过程中常涉及该反应^[2-9]。以稠环电子受体材料^[10]的制备为例: 通过亲核加成-消除过程将醛中的C与含有活泼氢的亚甲基上的C相连, 产物是含有碳碳双键的平面分子和H₂O^[11-18]。为了帮助学生加深对脑文格反应的理解, 有必要设计一个化学实验: 利用醛(酮)与含有活泼亚甲基的化合物, 在弱碱(酸)的催化下, 发生脱水缩合, 得到有机半导体分子。实验课程可以较好地将课堂上所学的理论知识与实验相结合, 同时目标分子的合成、纯化及表征过程, 不仅可以帮助学生将理论基础知识融会贯通, 而且可以增进学生对有机半导体材料研

收稿: 2024-05-31; 录用: 2024-08-19; 网络发表: 2024-10-25

*通讯作者, Email: huangminghua@ouc.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22105189); 中国海洋大学本科教育教学研究一般项目“《有机化学II》小组式教学设计探索”

究前沿的了解。同时该实验还涉及了紫外-可见光光谱仪和电化学工作站的使用、数据收集及分析等相关知识。该实验内容与有机化学理论知识紧密相连，且实验操作及测试具有简便、重复性好的特点，适合为本科生开设。

近年来，研究人员通过采用含杂环结构的双醛单体和茚酮缺电子端基，通过脑文格反应(图1)，一步缩合制备了结构繁多的电子受体材料。由于其原材料来源广泛，合成纯化过程简便，吸收光谱和能级易调节，且光伏性能优异，逐渐成为光电领域研究的热点。本实验将稠环电子受体的制备作为脑文格反应的实际应用，展现了一定的科研前瞻性。首先，本实验基于脑文格反应，合成受体分子，随后表征分子的化学结构、测试材料的紫外-可见光吸收、前线轨道能级以及光伏性能，具体实验包括：(1) 利用核磁共振谱仪表征分子的化学结构；(2) 通过紫外-可见光光谱仪测试材料的吸收，包括溶液吸收和薄膜吸收，计算材料的摩尔消光系数等；(3) 利用循环伏安法，测试材料的最低未占有轨道(LUMO)和最高占有轨道(HOMO)；(4) 制备有机太阳能电池，测试材料的光伏性能，获取电池的电压、效率等参数。该部分内容有助于学生理解材料的合成、提纯及表征过程，强化学生对于脑文格反应的理解，掌握核磁共振谱仪、紫外-可见光光谱仪及电化学工作站的使用，并了解所测数据的分析及处理。此外，该实验还通过分析材料的能级参数，选择与之匹配的给体材料^[19]，通过溶液旋涂法，制备有机太阳能电池，最终测试电池的光伏性能。该部分内容有助于学生理解有机太阳能电池的组成，熟悉电池的制备、测试等相关流程，锻炼学生的动手能力，激发学生科研兴趣。

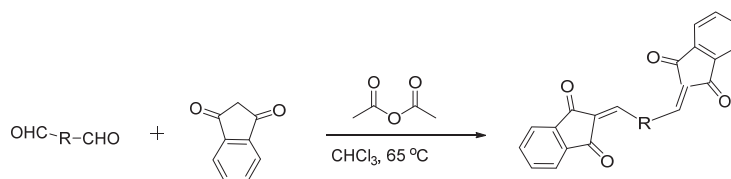


图1 脑文格反应示例

综上，将脑文格反应与光电材料前沿相结合，充分体现了“基础知识-实际应用”的有机实验教学模式，检验学生对基础知识的掌握情况，提高学生将有机化学知识应用于科学研究的能力，培养学生从事科研的兴趣，具有较高的教学价值。

2 实验设计思路及安排

2.1 实验设计思路

本实验拟使用脑文格反应合成目标分子，包括采用柱层析的方法分离提纯目标分子，采用紫外-可见光光谱仪、电化学工作站测试分子的光物理性能。根据目标分子的能级，选择适合的给体材料，构建两组分有机太阳能电池(实际应用)。本实验安排如下：(1) 文献调研，采用Web of Science检索脑文格反应，培养学生文献调研的能力，并根据实验条件制定相应的实验方案；(2) 合成目标受体分子，采用紫外-可见光光谱仪、电化学工作站测试计算分子的吸收及分子能级，根据目标分子的能级，选择适合的给体材料；(3) 选择匹配的给体，制备两组分有机太阳能电池，并测试电池的光伏性能；(4) 根据测试所得的光伏性能参数，分析材料的设计是否可行。上述各个环节各需6学时，4人/组进行本实验。

2.2 实验目的

- (1) 了解脑文格的反应机理；
- (2) 掌握有机化学合成、提纯操作过程及表征分析方法；
- (3) 熟练运用紫外-可见光光谱、循环伏安曲线计算摩尔消光系数以及LUMO/HOMO能级；
- (4) 掌握制备两组分有机太阳能电池器件以及性能测试的基本流程；

(5) 学习通过实验手段获得能量转换效率(PCE)、开路电压(V_{oc})等光伏性能参数的方法。

2.3 实验原理

(1) 脑文格反应机理如下(图2)。

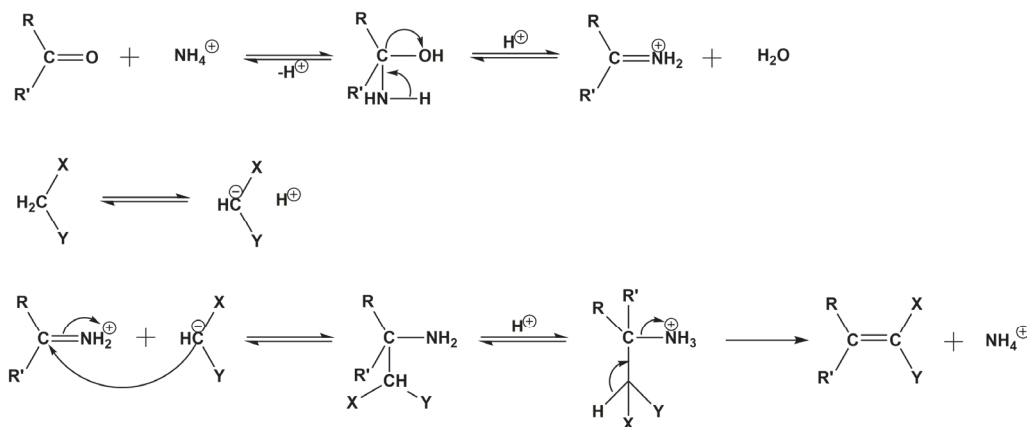


图2 脑文格反应机理示意图

醛(酮)类单体在弱碱催化条件下, 形成亚胺过渡态, 然后与活性亚甲基化合物所形成的碳负离子发生加成反应。

(2) 紫外-可见光谱分析: 采用一定频率的紫外-可见光照射待分析的样品, 转变分子中价电子, 其将被选择性地吸收。在测试范围内, 根据特定波长, 吸收程度与样品中组分的浓度成比例的原则, 定性分析测量得到的吸收光谱, 基于吸收和已知浓度, 比较测量的光谱标准以及定量分析。基于朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律, 可以计算摩尔消光系数等。

(3) 循环伏安法: 通过测量电极电势在相应电势区间范围内以设定扫速进行一次或多次扫描, 使电极表面交替发生氧化/还原反应, 并记录电流-电势的关系曲线(即循环伏安曲线)^[20]。通过分析曲线, 计算材料的LUMO/HOMO能级。通过CV曲线得到氧化、还原电势, 然后通过公式 $E_{LUMO} = -e(\phi_{red} + 4.8 - E_{Fc/Fc^+})$ 计算得到LUMO能级, 然后通过薄膜紫外-可见光谱得到 $\lambda_{edg, film}$, 运用公式 $E_g = 1240/\lambda_{edg, film}$ 计算得到带隙 E_g , 最后通过 $E_{HOMO} = E_{LUMO} - E_g$ 得到HOMO能级。

2.4 实验仪器及试剂

(1) 试剂: 三氯甲烷(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、吡啶(分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司)、5,6-二氟-1,3-茛二酮(98%, 深圳睿迅光电材料科技有限公司)、甲醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、层析硅胶粉(200目, 青岛中石博远生物科技有限公司)、碳酸钾(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、四丁基六氟磷酸铵(分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司)。

(2) 仪器: MS-H-Pro⁺加热型磁力搅拌器(大龙兴创实验仪器(北京)股份公司)、旋转蒸发器(BUCHI Labortechnik AG, 德国)、紫外-可见光光谱仪(U-2910, Hitachi, 日本)、电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)、真空干燥箱、旋涂仪、工作电极、参比电极(Hg/HgCl₂)、对电极(Pt丝)、100 mL 两口烧瓶、250 mL 旋蒸瓶、万分之一电子天平(梅特勒-托利多国际有限公司)、层析柱、250 mL 锥形瓶、球形冷凝管、50 mL 容量瓶、比色皿、石英片、磁子。

2.5 实验步骤

(1) A831的合成(图3)。

称取150 mg 化合物1 (0.131 mmol), 47.61 mg (0.262 mmol)的5,6-二氟-1,3-茛二酮并将其置于两口烧瓶中, 放入磁子, 加入15 mL的三氯甲烷使其完全溶解, 转移到加热型磁力搅拌器上, 逐滴加入乙酸酐(0.3 mL), 65 °C下恒温反应2 h。

(2) A831的提纯。

反应完全后, 将粗产物旋干, 然后用少量的三氯甲烷溶剂将其溶解, 采用硅胶层析柱法对粗产物进行提纯, 配制石油醚/三氯甲烷(3/1, *V/V*)作为洗脱剂, 用洗脱剂与适量硅胶粉制成凝胶, 湿法填充柱子, 然后上样并不断补充洗脱剂进行梯度洗脱, 并按时进行薄层色谱(TLC)点板用紫外灯照射观察其洗脱进程, 至洗脱完全得到纯A831, 该过程大约需要1.5 h, 最后将产物旋干, 置于真空干燥箱中50 °C下真空干燥2 h。

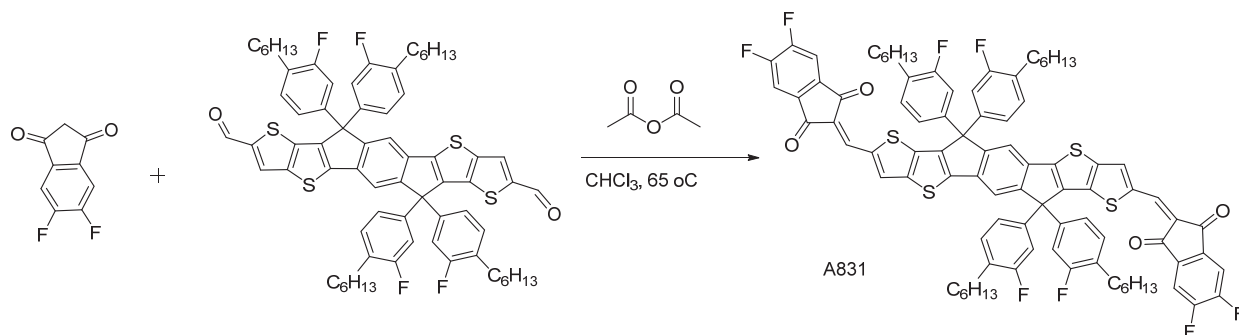


图3 A831合成路线

(3) 核磁氢谱测试。

核磁氢谱: 称取3 mg的A831, 加入1 mL氘代氯仿使其完全溶解, 制成样品溶液。送样测试。

(4) 紫外-可见光谱测试。

溶液紫外-可见光谱: 称取3 mg的A831固体粉末, 转移到50 mL烧杯中, 然后加入10 mL三氯甲烷使其完全溶解, 然后将溶液转移到25 mL容量瓶中继续加入三氯甲烷直至液面与标线相切, 制得样品溶液。测试时先将两个比色皿中均加入三氯甲烷至比色皿4/5位置, 置于紫外-可见光谱仪槽中, 点击baseline程序扫描基线, 后将样品槽中的比色皿取出, 加入先前配制好的样品溶液至比色皿4/5位置, 点击measure程序进行测试。

薄膜紫外-可见光谱: 称取3.5 mg的A831于小瓶中, 加入1 mL氯仿使其完全溶解, 制成样品溶液。先将两个石英片立于紫外-可见光谱仪槽前, 点击baseline程序扫描基线, 后将样品槽前的石英片取出, 置于旋涂仪上涂上一层样品薄膜, 放回紫外-可见光谱仪样品槽前, 点击measure程序进行测试。

(5) 循环伏安测试。

配制3–5 mg·mL⁻¹的A831样品的氯仿溶液, 0.1 mol·L⁻¹四丁基六氟磷酸铵的乙腈溶液(10 mL)作为电解质, 并向该溶液中通入氮气(15 min)作为保护气, 参比电极经过饱和K₂CO₃溶液浸泡处理, 防止HgCl₂在液接界部分沉淀, 并维持液接界部分处于正常工作状态, 在工作电极底端均匀的涂上一层样品薄膜, 以0.05 V·s⁻¹的扫速, 在0–1.0 V vs. Hg/HgCl₂的电势区间内作循环伏安扫描, 以获得稳定的循环伏安曲线(图4, 表1)。

电化学工作站参数设置如表1所示。

(6) 两组分有机太阳能电池器件(图5a)制备。

i) 清洁氧化铟锡(ITO)玻璃: 洗洁精与去离子水超声15 min → 纯去离子水超声10 min → 丙酮超声15 min → 无尘纸擦干 → 丙酮超声10 min → 异丙醇超声15 min, 然后用紫外臭氧清洗机去除ITO表面的污染物。

ii) 涂聚3,4-乙炔二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS): 氮气吹干ITO玻璃, 在ITO面旋涂PEDOT:PSS (4000 r·min⁻¹, 30 s), 后150 °C下退火15 min。

iii) 配制活性层及界面层: 称取1 mg给体材料PM6^[12], 1.2 mg受体材料(A831)于小瓶中并放入一个小磁子, 加入133 μL三氯甲烷, 将小瓶置于搅拌台上使其完全溶解, 后加入0.5% (*V/V*)的1,8-

碘辛烷(DIO)添加剂,称取1 mg氧化 N,N' -双[3-(二甲氨基)丙基]苊-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺(PDINO)使其完全溶解于1 mL甲醇中。

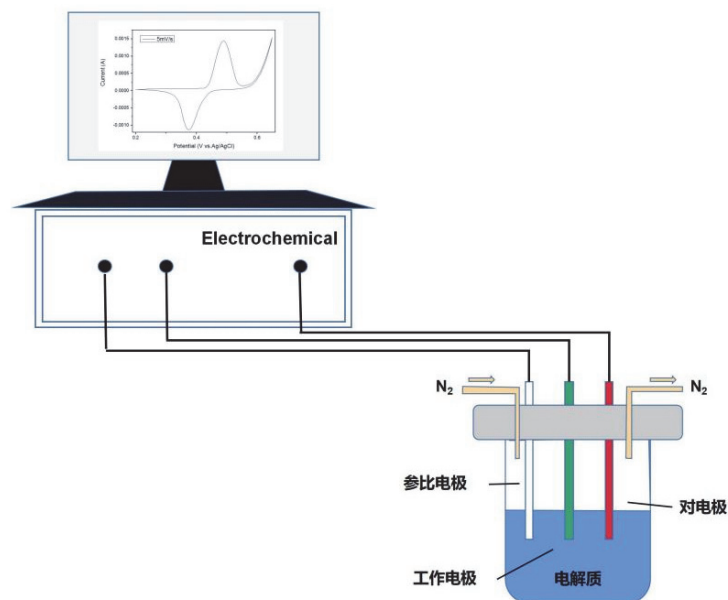


图4 循环伏安测试示意图

表1 循环伏安法参数

实验参数	含义	数值
Init E/V	起始电势	0
High E/V	电势上限	1
Low E/V	电势下限	0
Final E/V	终止电势	0
Initial Scan Polarity	初始扫描方向	Negative
Scan Rate/($V \cdot s^{-1}$)	扫速	0.05
Sweep Segments	循环次数(半圈)	3
Sample Interval/ V	采样间隔	0.001
Quiet Time/s	静置时间	2
Sensitivity/($A \cdot V^{-1}$)	灵敏度	10^{-3}

iv) 涂活性层: 在PEDOT:PSS表面旋涂活性层(PM6/A831, $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 30s), $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火15 min, 后真空保护1 h。

v) 涂界面层: 在活性层上表面再涂一层电子传输材料(PDINO, $3200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 30 s), PDINO的化学结构见图5b, 并横跨有ITO和无ITO的方向刮2-3 mm的空白区, 此空白区对应蒸镀。

vi) 蒸镀电极: 将ITO玻璃置于阴极槽中, 加入3枚Al颗粒, 选择Al-80 nm-S4程序、4号槽, 点击load recipe, 最后点击START蒸镀开始, 蒸镀完成后点击Vent排气, 排完气即可取出, 两组分有机太阳能电池制作完成。

(7) 器件光伏性能测试。

在计算机上选择OPV-H.IV程序, 将制作好的两组分有机太阳能电池器件加到夹子上, 注意避开

空白区的电极，后将测试用的夹子与相应电极接线连接，点击程序上方Measure开始测试电池器件的能量转换效率，每一条电极均测试3-5次，测试过程中可小幅度移动电池器件位置，寻找光强最大位置，以得到最高的能量转换效率。

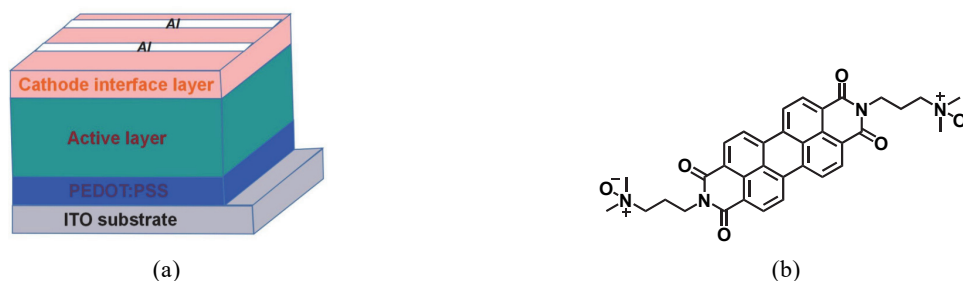


图5 (a)有机太阳能电池器件示意图；(b) PDINO的化学结构示意图

3 结果与讨论

3.1 实验结果与讨论

(1) 对A831核磁数据进行处理。

通过核磁数据¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.45 (s, 2H), 7.90 (s, 2H), 7.73 (m, 4H), 7.60 (s, 2H), 7.17 (m, 4H), 7.03 (m, 4H), 6.91 (m, 4H), 2.59 (m, 8H), 1.55 (m, 12H), 1.28 (m, 32H)，分析看出所得到的产物A831是正确的化合物(图6)。

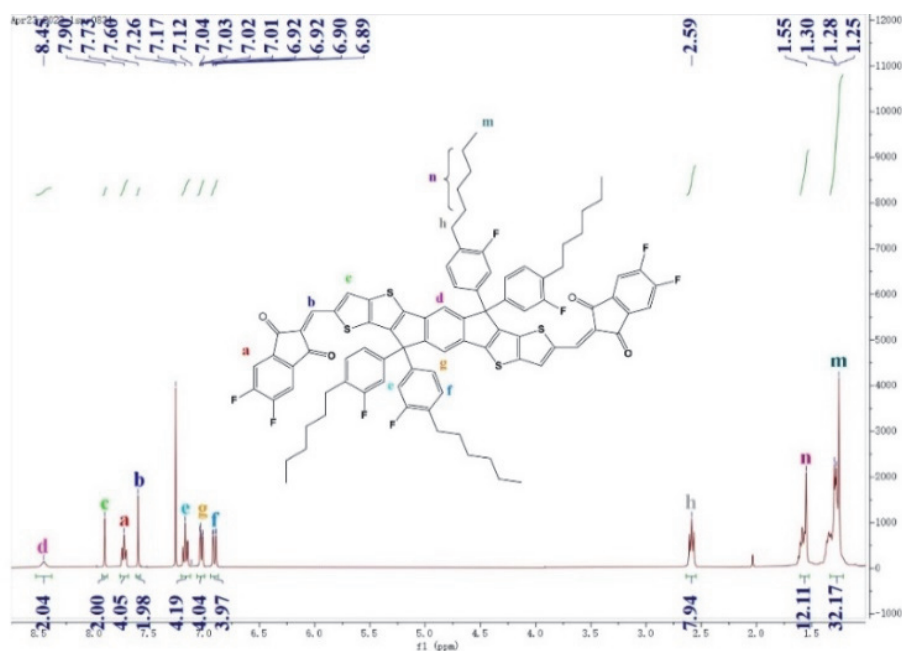


图6 化合物A831核磁示意图

(2) 将实验中所获得的溶液、薄膜紫外-可见光谱数据进行处理。

A831在溶液中的紫外-可见吸收光谱与薄膜吸收谱相比，薄膜中的吸收光谱出现了红移(图7)。薄膜状态下的A831在628 nm处有明显的吸收峰，这源于分子内电荷转移(图7B)。

(3) 用循环伏安法测定了分子的电子能级。在图8中，计算出A831的LUMO能级为-3.87 eV，HOMO能级为-5.77 eV。较高的LUMO能级有利于实现电池高的开路电压。HOMO能级由 $E_{\text{HOMO}} =$

$E_{\text{LUMO}} - E_{\text{g}}$ 计算, 能级图如图8b所示。

(4) 光伏性能。

以PM6:A831为活性层, PDINO为界面层的器件的 $J-V$ 曲线如图8c所示。基于A831的有机太阳能电池获得了高达1.104 V的 V_{OC} , 能量转换效率为4.05%。

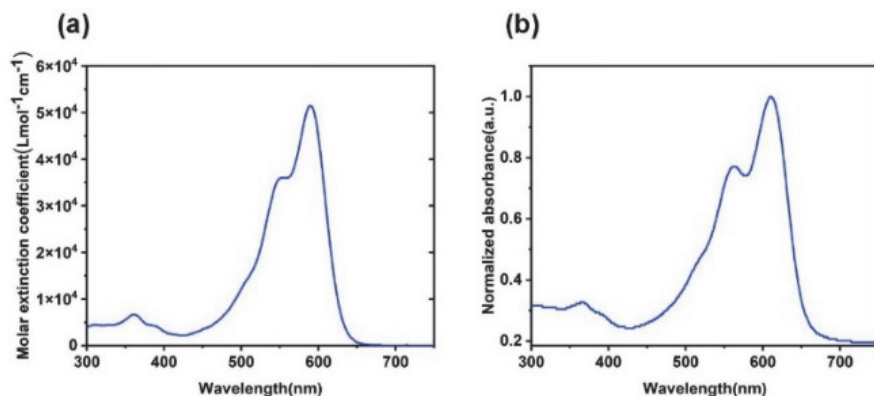


图7 (a) 溶液紫外-可见吸收光谱; (b) 薄膜紫外-可见吸收光谱

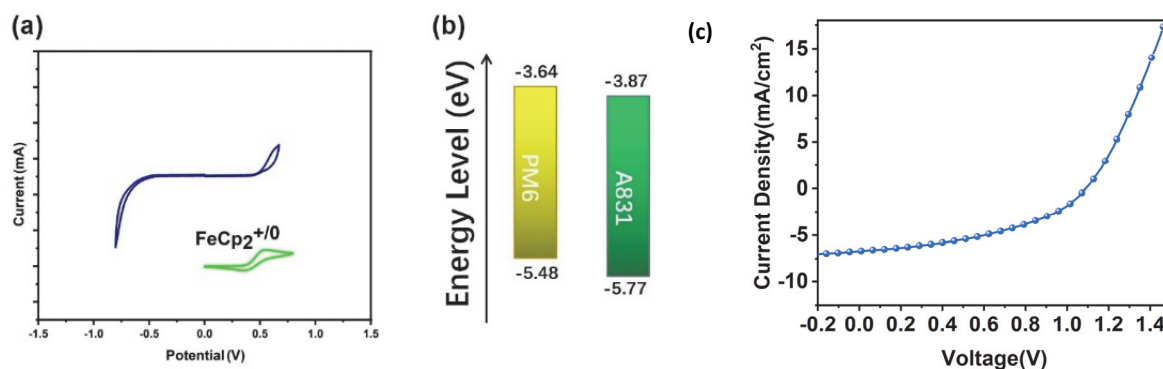


图8 (a) A831电化学CV曲线; (b) PM6、A831能级示意图; (c) 有机太阳能电池的 $J-V$ 曲线图

3.2 课后思考

- (1) 反应物茚二酮是否需要过量?
- (2) 洗脱剂中, 石油醚与三氯甲烷的体积比对提纯过程是否会有影响?
- (3) 紫外-可见光谱中, 是什么原因导致薄膜的吸收波长比溶液的红移?
- (4) 循环伏安曲线测试时, 鼓氮气的目的是什么?
- (5) 涂完PEDOT后, 退火的作用是什么?
- (6) 影响两组分有机太阳能电池器件效率的因素有哪些?

3.3 教学建议

- (1) 实验前应熟悉实验步骤及安全注意事项, 确保实验过程安全可靠。
- (2) 实验时应穿实验服、戴手套和护目镜等个人防护用品。
- (3) 实验过程中应严格按照实验方案进行, 不得随意更改实验条件和方法。并注意以下细节: (a) 处理反应时选择合适的容器, 最好在预估的容器体积的2/3以下; (b) 在进行循环伏安曲线测试前, 对电解质溶液鼓氮气的的时间要足够长, 测试过程中曲线出现氧化峰, 要及时补充氮气; (c) 若条件允许, 学生或教师可对制作的两组分有机太阳能电池器件进行电镜形貌表征, 以确认所涂薄膜的均匀性。
- (4) 实验结束后, 应对实验设备和场所进行清理和检查, 确保实验室安全和卫生。

4 结语

本文介绍了一个基于脑文格反应的综合化学实验：依据脑文格反应机理合成出小分子化合物A831，对获得的粗产物提纯，最终得到目标分子A831。通过核磁共振氢谱表征其分子结构；通过紫外-可见光谱仪，基于朗伯-比尔定律，对该材料的光学性能进行表征，计算溶液和薄膜吸收以及摩尔消光系数；通过电化学工作站，基于三电极测试系统，采用循环伏安法分析该材料的电学性能，根据公式 $E_{\text{LUMO}} = -e(\phi_{\text{red}} + 4.8 - E_{\text{Fc/Fc}^+})$ ，计算得到LUMO能级，然后通过紫外-可见光谱得到 E_{g} ，并结合公式 $E_{\text{HOMO}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{g}}$ ，得出HOMO能级。根据受体能级，选择匹配的给体，本实验选择的是低HOMO的PM6聚合物给体，然后将A831与给体PM6共混作为活性层，制备两组分有机太阳能电池。在电池制备过程中，学生自主学习了手套箱的使用操作，及在手套箱内配制溶液、制备活性层等，很大程度上提升了学生的动手能力以及专注力，最终制备出的两组分有机太阳能电池获得了高达1.104 V的开路电压。该综合化学实验以有机化学中的脑文格反应、分析化学中的电分析部分、光学分析部分，以及有机太阳能电池发电原理等相关知识，引导学生利用所学化学基础知识解决当前科研前沿问题，激发学生的科研兴趣和热情。

参 考 文 献

- [1] Jones, G. *Org. React.* **1967**, *15*, 204.
- [2] Xiao, B.; Tang, A.; Zhang, J.; Mahmood, A.; Wei, Z.; Zhou, E. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602269.
- [3] Xiao, B.; Tang, A.; Yang, J.; Wei, Z.; Zhou, E. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 410.
- [4] Dai, T.; Tang, A.; Meng, Y.; Dong, C.; Cong, P.; Lu, J.; Du, J.; Zhong, Y.; Zhou, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202403051.
- [5] Ma, Y.; Sun, R.; Chen, Z.; Zhang, S.; Cai, D.; Wan, S.; Lin, W.; Zhang, S.; Tu, Q.; Ma, W.; *et al.* *Nano Energy* **2023**, *107*, 108116.
- [6] Ma, Y.; Zhang, M.; Wan, S.; Yin, P.; Wang, P.; Cai, D.; Liu, F.; Zheng, Q. *Joule* **2021**, *5*, 197.
- [7] Demeter, D.; Rousseau, T.; Leriche, P.; Cauchy, T.; Po, R.; Roncali, J. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4379.
- [8] Ye, L.; Xie, Y.; Xiao, Y.; Song, J.; Li, C.; Weng, K.; Lu, X.; Tan, S.; Yan, M. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 8055.
- [9] Zhu, Y.; Guo, H.; Xiong, X.; Cai, D.; Ma, Y.; Zheng, Q. *Adv. Mater.* **2024**, *36*, 2314169.
- [10] Dai, S.; Zhan, X. *Acta Polym. Sin.* **2017**, *11*, 1706.
- [11] Dai, S.; Zhao, F.; Zhang, Q.; Lau, T. K.; Li, T.; Liu, K.; Ling, Q.; Wang, C.; Lu, X.; You, W.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (3), 1336.
- [12] Dai, S.; Li, T.; Wang, W.; Xiao, Y.; Lau, T. K.; Li, Z.; Liu, K.; Lu, X.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (15), 1706571.
- [13] Zhao, F.; Dai, S.; Wu, Y.; Zhang, Q.; Wang, J.; Jiang, L.; Ling, Q.; Wei, Z.; Ma, W.; You, W.; *et al.* *Adv. Mater.* **2017**, *29* (18), 1700144.
- [14] Dai, S.; Zhou, J.; Chandrabose, S.; Shi, Y.; Han, G.; Chen, K.; Xin, J.; Liu, K.; Chen, Z.; Xie, Z.; *et al.* *Adv. Mater.* **2020**, *32* (21), 2000645.
- [15] Dai, S.; Zhou, J.; Lau, T.-K.; Rech, J. J.; Liu, K.; Xue, P.; Xie, Z.; Lu, X.; You, W.; Zhan, X. *Small Struct.* **2020**, *1* (2), 2000006.
- [16] Dai, S.; Xiao, Y.; Xue, P.; James Rech, J.; Liu, K.; Li, Z.; Lu, X.; You, W.; Zhan, X. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (15), 5390.
- [17] Jia, B.; Dai, S.; Ke, Z.; Yan, C.; Ma, W.; Zhan, X. *Chem. Mater.* **2017**, *30* (1), 239.
- [18] Xue, P.; Dai, S.; Lau, T.-K.; Yu, J.; Zhou, J.; Xiao, Y.; Meng, K.; Xie, Z.; Lu, G.; Lu, X.; *et al.* *Solar RRL* **2020**, *4* (7), 2000115.
- [19] 邓丹, 周二军, 魏志祥. *物理化学学报*, **2018**, *34* (11), 1239.
- [20] Zhang, M.; Guo, X.; Zhang, S.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (7), 1118.