



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201336887 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：101107975

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 08 日

(51)Int. Cl.:

C08G61/12 (2006.01)

H01L51/46 (2006.01)

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：許千樹 HSU, CHIAN SHU (TW)；鄭彥如 CHENG, YEN JU (TW)；吳忠憲 WU, JHONG SIAN (TW)；陳秋翔 CHEN, CHIU HSIANG (TW)；張桓瑄 CHANG, HUAN HSUAN (TW)；陳勇龍 CHEN, YUNG LUNG (TW)；鄭勝文 CHENG, SHENG WEN (TW)

(74)代理人：蔡清福

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 50 頁

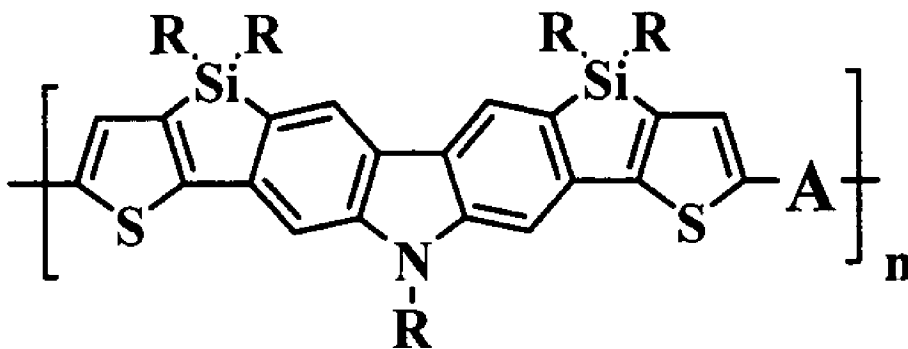
(54)名稱

化合物及其合成方法

CHEMICALS AND THE SYNTHESIZING METHODS THEREOF

(57)摘要

本發明藉由多種合環反應，合成含多種異原子芳香雜環之六、七及九環熔合之多電子給體。此外，本發明亦將多環熔合梯形多電子給體的共軛小分子與各類電子受體之共軛小分子連結起來，以形成 P 型共軛高分子。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101107975 C08G61/12 (2006.01)

※申請日：2011.08.03 ※IPC 分類：H01L51/46 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

化合物及其合成方法 /CHEMICALS AND THE
SYNTHESIZING METHODS THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明藉由多種合環反應，合成含多種異原子芳香雜環之六、七及九環熔合之多電子給體。此外，本發明亦將多環熔合梯形多電子給體的共軛小分子與各類電子受體之共軛小分子連結起來，以形成 P 型共軛高分子。

三、英文發明摘要：

A series of ladder-type multifused arenes (hexacyclic, heptacyclic and nonacyclic units) and the synthesizing methods thereof are provided. The ladder-type multifused arenes are copolymerized with various electron-deficient acceptor units to afford various p-type low-band gap conjugated copolymers.

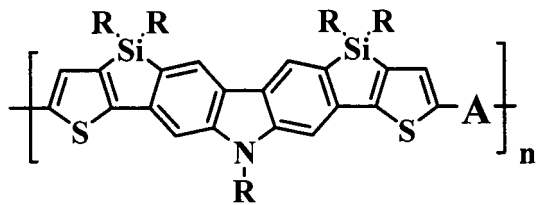
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本案係一種高分子單體及其聚合物、以及該等單體及聚合物之合成方法。其中，該高分子聚合物可以作為有機高分子太陽能電池之主動層材料。

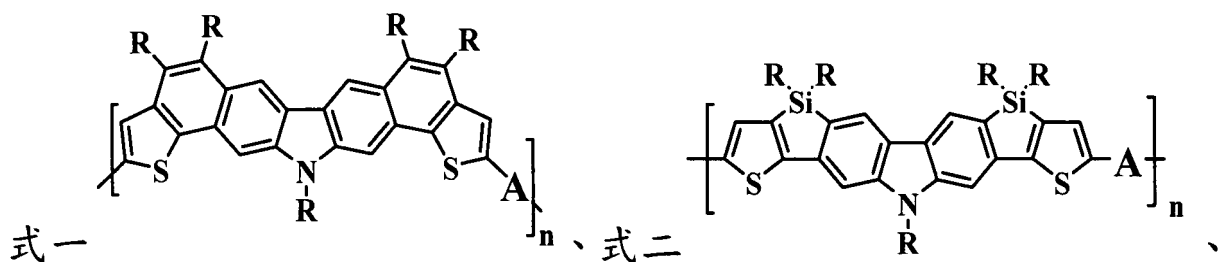
【先前技術】

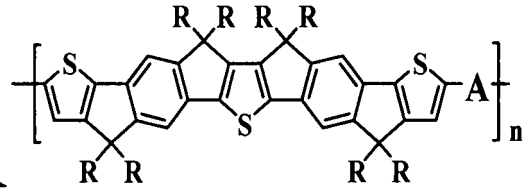
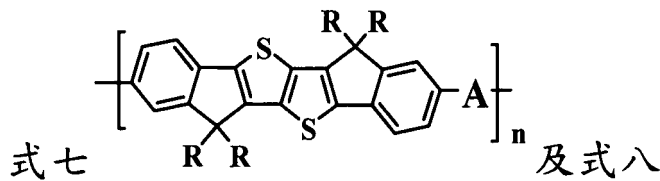
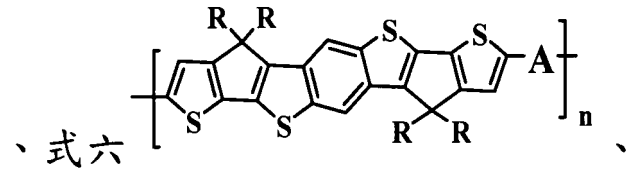
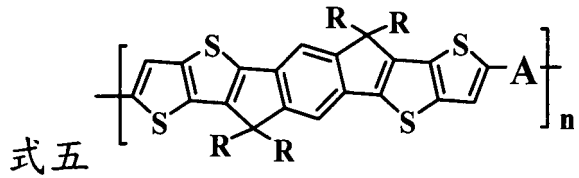
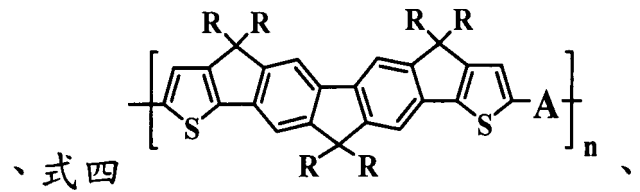
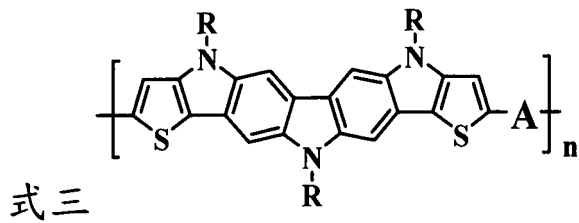
為達高效率之有機高分子太陽能電池的目標，使用優良之 P 型共軛高分子半導體材料為其重點之一。應用於有機高分子太陽能電池之 P 型共軛高分子聚合物通常應具有以下特性：1) 低能隙之價帶(小於 1.7 eV)，以具備強且寬廣的吸引光譜直至紅光或近紅外光的範圍，來充分利用太陽光；2) 高電洞遷移率(大於 10^{-3} V S/cm²)，以增加主動層的厚度來強化光的收集，並可同時降低串聯電阻，以及避免電子電洞再結合；3) 高溶解度，以滿足溶劑濕式製程之要求；以及 4) 較低的能階 HOMO，以達到較高之開路電壓，且同時 LUMO 能階必須至少高於 N 型半導體材料之 LUMO 0.3 V 以上，而形成往下電子轉移之位能，以利激子分離。

【發明內容】

本發明是關於多環熔合梯形多電子給體材料之化學結構及其合成方法、以及將該等多環熔合梯形多電子給體與缺電子受體混成之 P 型低能隙共軛高分子結構、其合成方法及其在有機高分子太陽能電池領域之應用。

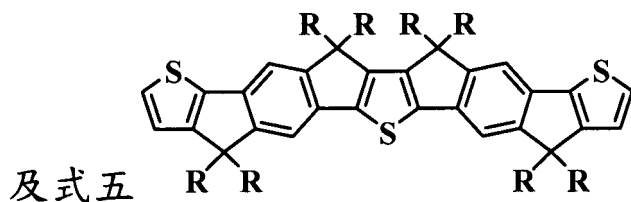
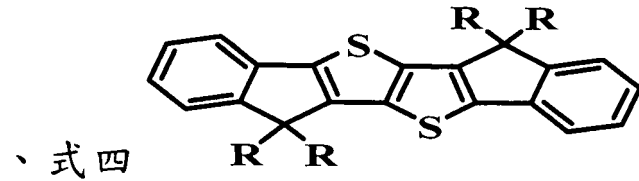
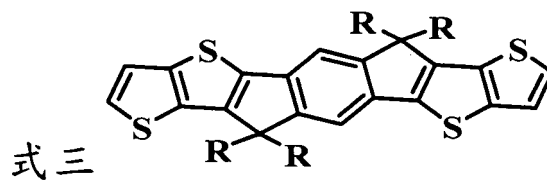
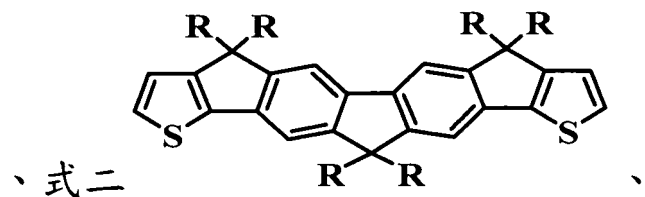
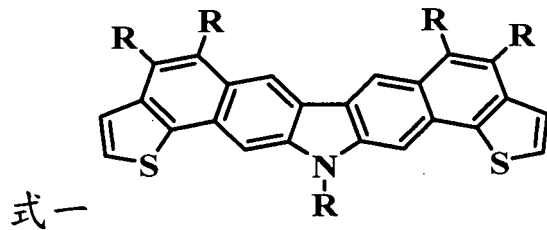
為達上述目的，本發明提供一種高分子聚合物，具有一結構，其中該結構是選自：





所組成之一群組的其中之一，其中 A 為一缺電子單體，n 為大於 2 之正整數，且 R 為一至少包含一碳原子之側鏈。

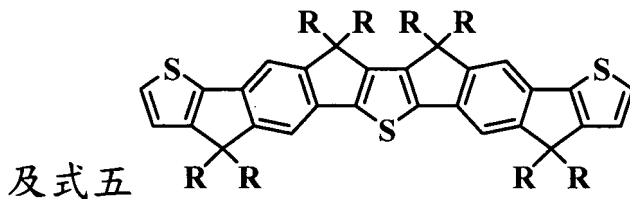
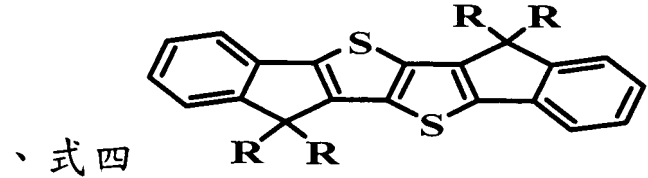
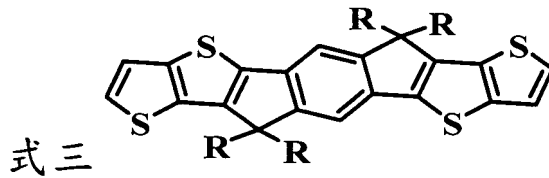
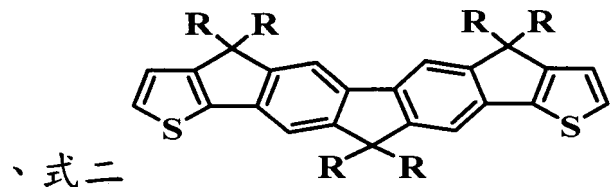
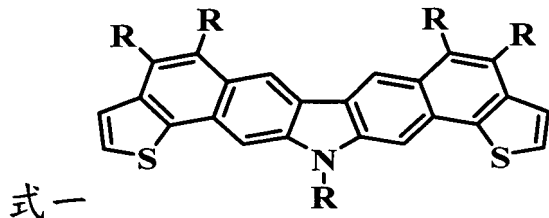
為達上述目的，本發明亦提供一種高分子材料，該高分子材料包括複數單體，其中該複數單體是選自：



所組成之一群組的其中之一，且

R 為一至少包含一碳原子之側鏈。

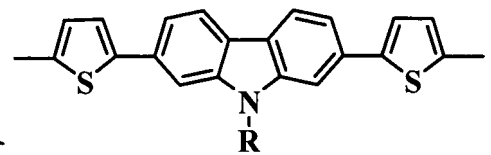
為達上述目的，本發明也提供一種高分子單體，該高分子單體具有一結構，其中該結構是選自：



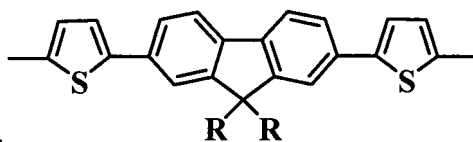
所組成之一群組的其中之一，且

R 為一至少包含一碳原子之側鏈。

為達上述目的，本發明更提供一種合成單體之方法，包括下列之步驟：



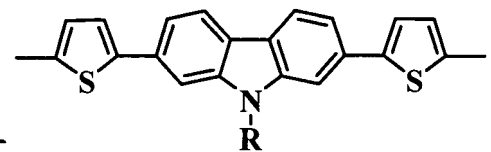
提供一化合物，其中該化合物具有式一



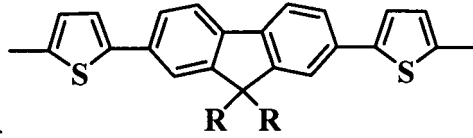
之一結構，且 R 為一至少包含一

碳原子之側鏈；以及以該化合物作為一反應物進行一合環反應，以使該化合物成為該單體。

為達上述目的，本發明亦提供一種高分子聚合物之合成方法，包括下列之步驟：



提供一化合物，其中該化合物具有式一

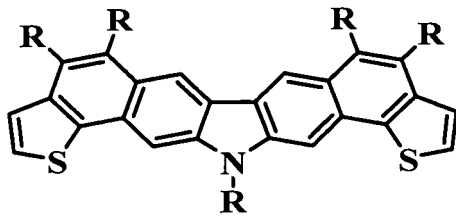


或式二

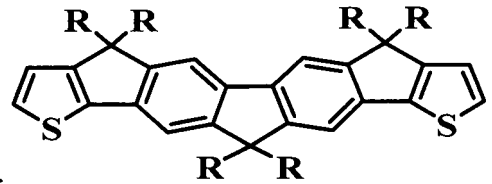
之一結構，且 R 為一至少包含一

碳原子之側鏈；於該化合物上形成至少一芳香環，以形成一單體；以及以該單體與一電子受體為反應物進行聚合，以形成該高分子聚合物。

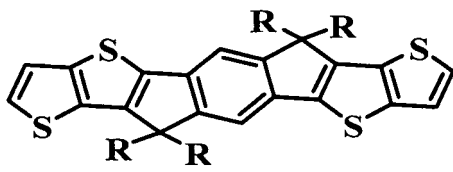
為達上述目的，本發明還提供一種高分子聚合物之合成方法，包括下列之步驟：提供一單體，其中該單體是選自：



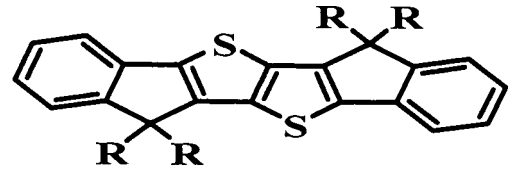
式一



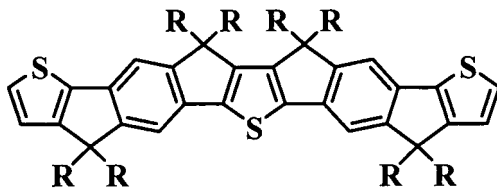
、式二



式三



、式四



及式五

所組成之一群組的其中之一，且

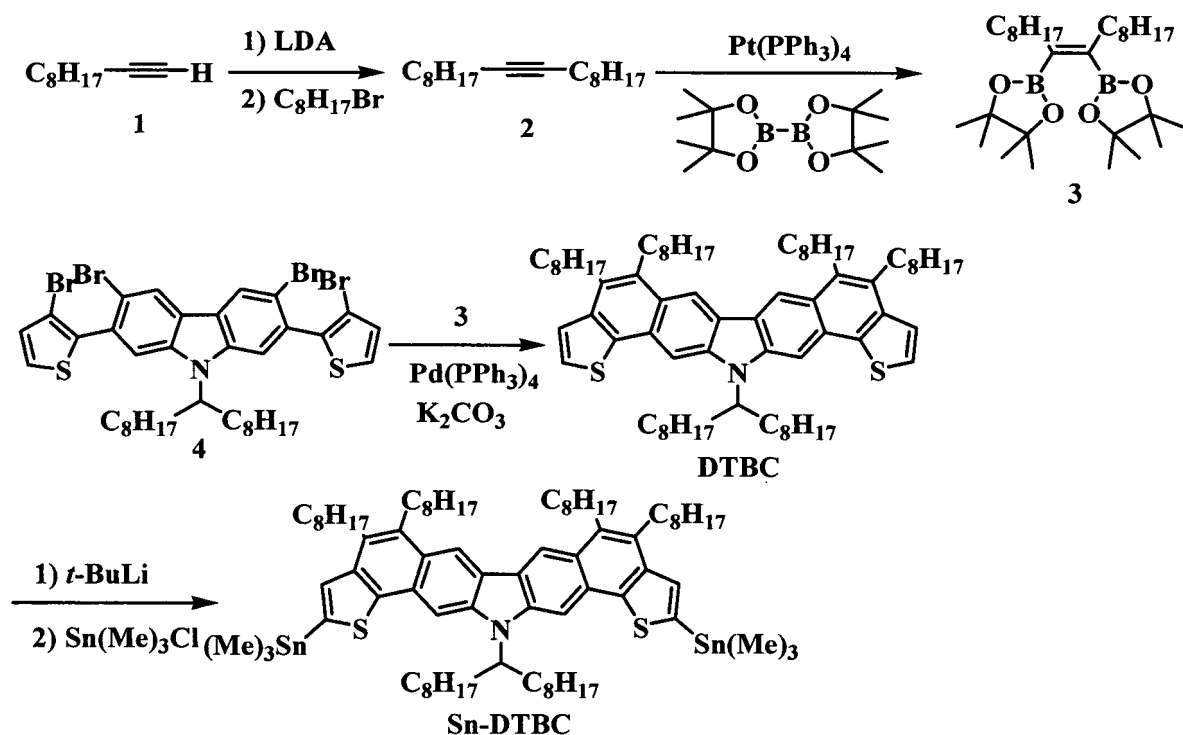
R 為一至少包含一碳原子之側鏈；提供一電子受體；以及以該單體以及該電子受體作為反應物進行聚合，以形成該高分子聚合物。

為了易於說明，本發明可藉由下述實施例以更加瞭解之。

【實施方式】

本案的裝置與方法將可由以下的實施例說明而得到充分瞭解，並使得熟習本技藝之人士可以據以完成。然本案之實施型態並不以下列實施例為限。

七環多電子單體 Sn-DTBC 的合成反應過程如下。



化合物 2 之合成：

將化合物 1 (6.0 g, 43.4 mmol) 置於 250 mL 的雙頸瓶中，抽真空並烤瓶反覆 3 次，注入 60 mL 的無水四氫呋喃，接著在 0 °C 慢慢滴入二異丙基氨基鋰(lithium diisopropylamide, 2.0 M, 23.9 mL, 47.8 mmol)，在 0 °C 下持續反應 1 小時，加入 1-溴辛烷(1-bromooctane, 8.8 g, 45.6 mmol)後，回到室溫，再於 60 °C 加熱迴流反應 12 小時，加水終止反應，減壓濃縮除去有機溶劑，用 50 mL 乙醚萃取三次和 50 mL 純水萃取一次，收集有機層並用硫酸鎂除水，再減壓濃縮除去有機溶劑後於 150 °C 做減壓蒸餾以除去非目標產物，最後以正己烷為沖提液做矽膠管柱層析，得到無色液體 2 (2.7 g, 產率 25%)，其 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) : (t, $J = 6.6$ Hz, 6 H), 1.27-1.38 (m, 20 H), 1.45-1.49 (m, 4 H), 2.13 (t, $J = 6.9$ Hz, 4 H)。

化合物 3 之合成：

將化合物 2 (2.5 g, 9.98 mmol) 和 bis(pinacolato)diboron (2.3 g, 9.07 mmol) 置於 100 mL 雙頸瓶中，在手套箱內取 $\text{Pt(PPh}_3)_4$ (339 mg,

0.27 mmol)加入雙頸瓶中，再將雙頸瓶移出手套箱後，注入 40 mL 的 DMF，在氮氣下，以 80 °C 加熱並攪拌 24 小時後，以 200 mL 乙醚萃取三次和 100 mL 純水萃取一次，收集有機層並用硫酸鎂除水，減壓濃縮除去有機溶劑，最後以 1:25 的乙酸乙酯/正己烷為沖提液做矽膠管柱層析，得到無色液體 3 (3.77 g, 產率 75%)，其 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): (m, 6 H), 1.21-1.31 (m, 48 H), 2.16 (t, $J = 7.5$ Hz, 4 H)。

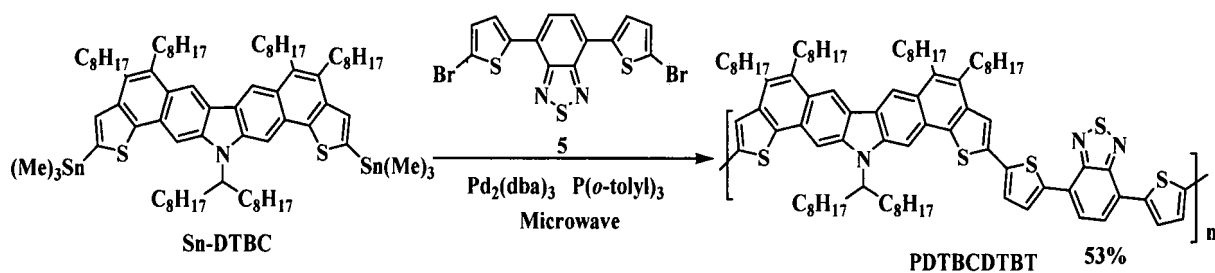
化合物 DTBC 之合成：

將化合物 3 (0.701 g, 1.39 mmol)、4 (0.513 g, 0.579 mmol)與碳酸鉀(K_2CO_3 , 0.96 g, 6.952 mmol)置於 100 mL 雙頸瓶中，在手套箱內取 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (67 mg, 0.058 mmol)加入雙頸瓶中，再將雙頸瓶移出手套箱後，注入 25 mL 預先用氮氣除氧過的四氫呋喃與 1.2 mL 的純水，在氮氣下，以 65 °C 加熱迴流 48 小時後，減壓濃縮除去有機溶劑，再用 100 mL 乙醚萃取三次和 150 mL 純水萃取一次，收集有機層並用硫酸鎂除水，減壓濃縮除去有機溶劑，最後以正己烷為沖提液做矽膠管柱層析，得到黃色黏稠物 DTBC (0.312 g, 產率 51%)。

化合物 Sn-DTBC 之合成：

將 DTBC (315.6 mg, 0.296 mmol)置於 100 mL 的雙頸瓶中，抽真空並烤瓶反覆 3 次，注入 20 mL 的無水四氫呋喃，接著在 -78 °C (以丙酮和液態氮混合)慢慢滴入叔丁基鋰($t\text{-BuLi}$, 1.6 M, 0.74 mL, 1.184 mmol)，在 -78 °C 下持續反應 1 小時後，在 -78 °C 下加入三甲基氯化錫 (chlorotrimethylstannane, 1.0 M, 2.4 mL, 2.4 mmol)，回到室溫反應 15 小時，加水終止反應，減壓濃縮除去有機溶劑，用 50 mL 乙醚萃取三次和 50 mL 純水萃取一次，收集有機層並用硫酸鎂除水，減壓濃縮除去有機溶劑，得到淡黃色黏稠物 Sn-DTBC (405.7 mg, 產率 98.5%)。

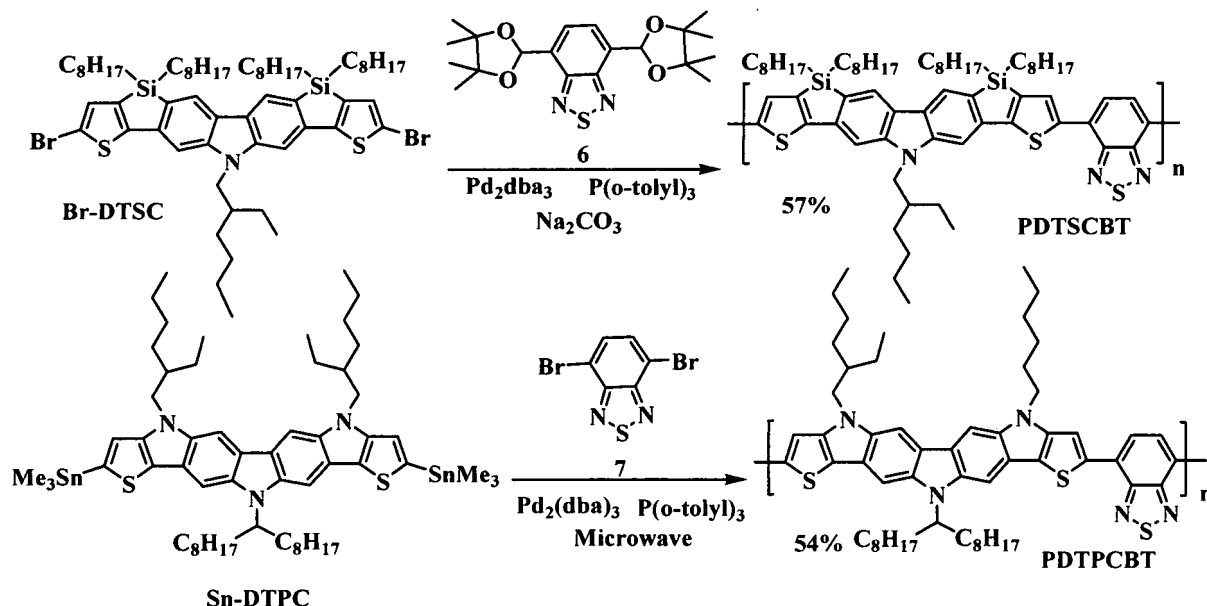
高分子聚合物 PDTBCDTBT 之合成反應過程如下。



高分子聚合物 PDTBCDTBT 之合成：

將 Sn-DTBC (306 mg, 0.220 mmol)、5 (100.7 mg, 0.220 mmol)、tris(dibenzylideneacetone) dipalladium (10.1 mg, 0.011 mmol) 與 tri(2-methylphenyl) phosphine (26.8 mg, 0.088 mmol) 置於 50 mL 的單頸瓶中，注入 7.5 mL 預先用氮氣除氧過的氯苯，持續用氮氣除氧 10 分鐘，再加裝上迴流管移至聚焦式微波合成儀進行微波聚合，聚合條件為在 270 watt、180 °C 下進行 50 分鐘的微波聚合，接著依序加入 end-capping 2-(tributylstannyl)thiophene (41.0 mg, 0.110 mmol) 在 270 watt、180 °C 下進行 10 分鐘的微波反應，以及 2-溴噻吩(19.7 mg, 0.121 mmol) 在同樣條件下反應，之後用 200 mL 甲醇做再沉澱，重力過濾收集固體，以丙酮做連續萃取一天後，以 4:1 的正己烷/四氫呋喃連續萃取兩天，將固體再溶於熱甲苯中，加入 5 當量的 Si-Thiol (47.5 mg, 0.055 mmol) 及磁石攪拌進行除金屬 12 小時，重力過濾掉 Si-Thiol 後，減壓濃縮除去有機溶劑，再以甲醇進行再沉澱，過濾後得到 159 mg 黑綠色固體之 PDTBCDTBT，產率 53%。

高分子聚合物 PDTSCBT 及 PDTPCBT 之合成反應過程如下。



高分子聚合物 PDTSCBT 之合成：

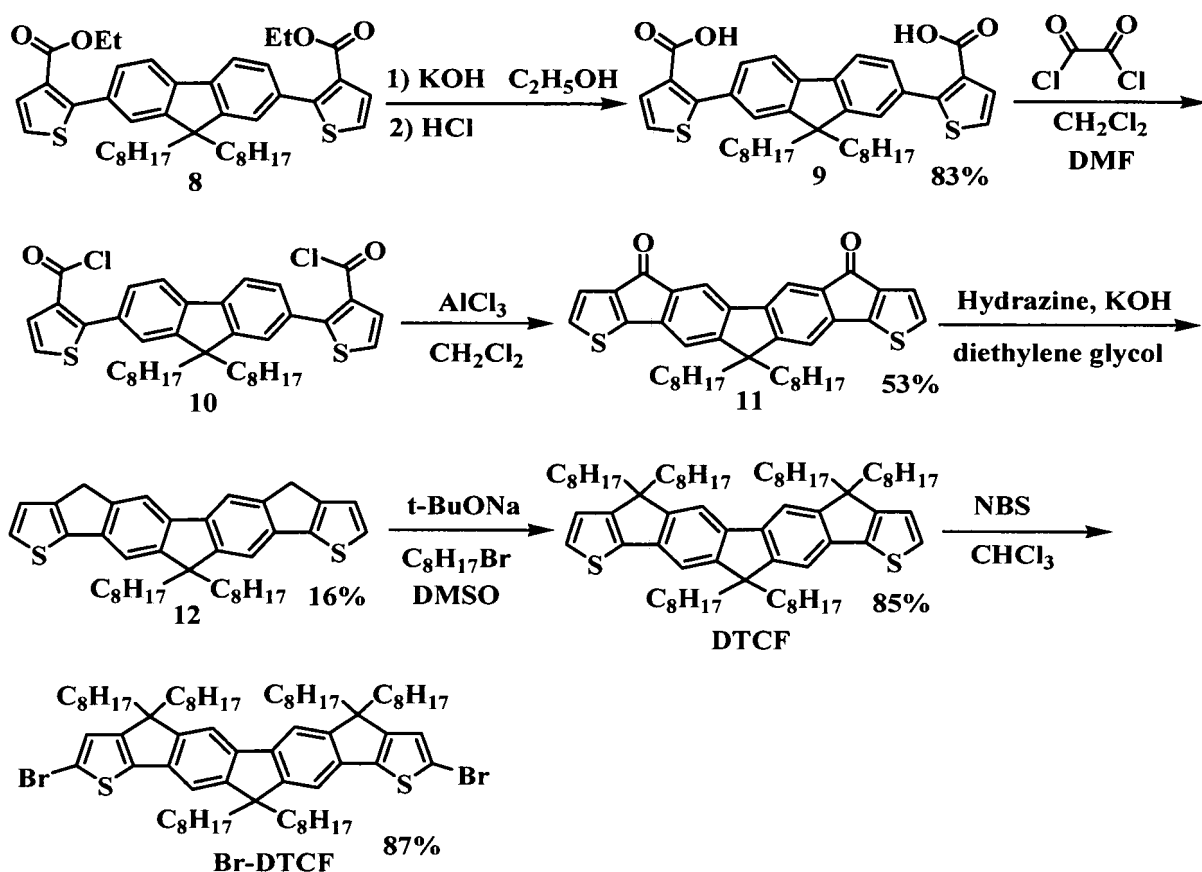
將 Br-DTSC (0.43 g, 0.389 mmol)、4,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole 6 (0.151 g, 0.389 mmol)、tris(dibenzylideneacetone) dipalladium (14.2 mg, 0.016 mmol)、tri(2-methylphenyl) phosphine (37.9 mg, 0.125 mmol)與介面活性劑(Aliquant 336, two drop)置於 100 mL 的雙頸瓶中，注入 24mL 5:1 的預先用氮氣除氧過的甲苯/1.0 M 碳酸氫鈉水溶液，持續用氮氣除氧 10 分鐘，在氮氣下，以 90 °C 加熱迴流 30 分鐘後，將溶液滴入 200 mL 3:1 的甲醇/純水中做再沉澱，重力過濾收集固體，以丙酮做連續萃取一天，再以正己烷連續萃取一天，再以四氫呋喃連續萃取兩天，將固體再溶於熱二氯苯中，加入 5 當量的 Si-Thiol (69.2 mg, 0.08 mmol)及磁石攪拌進行除金屬 12 小時，重力過濾掉 Si-Thiol 後，再以甲醇進行再沉澱，過濾後得到 240 mg 黑色固體的 PDTSCBT，產率 57%。

高分子聚合物 PDTPCBT 之合成：

將 Sn-DTPC (400 mg, 0.349 mmol)、4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole 7 (103 mg, 0.349 mmol)、tris(dibenzylideneacetone) dipalladium (12.8 mg, 0.014 mmol)與

tri(2-methylphenyl) phosphine (34.0 mg, 0.112 mmol) 置於 50 mL 的單頸瓶中，注入 10 mL 預先用氮氣除氧過的氯苯，持續用氮氣除氧 10 分鐘，再加裝上迴流管移至聚焦式微波合成儀進行微波聚合，聚合條件為在 270 watt、180 °C 下進行 50 分鐘的微波聚合，接著依序加入 end-capping 2-(tributylstannyl)thiophene (65 mg, 0.175 mmol) 在 270 watt、180 °C 下進行 10 分鐘的微波反應，以及 2-溴噻吩(31 mg, 0.188 mmol) 在同樣條件下反應，之後用 200 mL 的甲醇做再沉澱，重力過濾收集固體，以丙酮做連續萃取一天，再以正己烷做連續萃取一天，將固體再溶於四氫呋喃中，加入 5 當量的 Si-Thiol (60.5 mg, 0.07 mmol) 及磁石攪拌進行除金屬 12 小時，重力過濾掉 Si-Thiol 後，再以甲醇進行再沉澱，過濾後得到 180 mg 黑色固體的 PDTPCBT，產率 54%。Mn = 36.4 kDa，PDI = 1.21。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm): 0.71-1.55 (m, 54 H), 2.01 (br, 8 H), 2.51 (br, 2 H), 4.25 (br, 4 H), 4.68 (br, 1 H), 7.05 (br, 2 H), 7.38-7.51 (br, 4 H), 8.31 (br, 2 H)。

七環多電子單體 Br-DTCF 之合成反應過程如下。



化合物 9 之合成：

將化合物 8 (3.62 g, 5.18 mmol) 放入 250 毫升之雙頸瓶內，架好迴流管以及血清塞，以 150 mL 乙醇溶解後，加入氫氧化鈉 (2.90 g, 72.5 mmol) 以及蒸餾水 (30 mL)，加熱至 90 °C 迴流 12 個小時。冷卻至室溫，旋轉濃縮除掉乙醇，冰浴下加入 1 M 鹽酸直至酸性，抽氣過濾收集白色固體 2.77 克，產率 83%。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.85-1.79 (m, 4 H), 1.16-0.72 (m, 30 H), 7.25 (d, J = 5.4 Hz, 2 H), 7.36 (s, 1 H), 7.41 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.61 (d, J = 5.4 Hz, 2 H), 7.66 (d, J = 7.8 Hz, 2 H)。

化合物 11 之合成：

取化合物 9 (4.28 g, 6.66 mmol) 置入 250 毫升雙頸瓶中，裝置好單向閥以及血清塞，抽真空烤瓶，加入 100 mL 除水之二氯甲烷，滴入草酸氯 (oxalyl dichloride) (3.38 g, 26.63 mmol) 後緩慢滴入 1 mL 的 N,N-dimethylformide (DMF) (1 v%)，室溫反應 12 小時。減壓濃縮除去液體得黃色固體，此固體加入 70 mL 除水之二氯甲烷溶解，另取氯化鋁 (2.34 g, 17.55 mmol) 放入 500 毫升雙頸瓶中，抽真空烤瓶，加入 400 mL 除水之二氯甲烷，在冰浴 0 °C 下將上述溶液以針筒吸出滴入 250 毫升雙頸瓶內，溶液由淡黃色轉為橘色後呈黑色，室溫反應 3 小時。加入 100 mL 冰的 1M 鹽酸中止反應，減壓過濾除二氯甲烷，用乙酸乙酯及食鹽水萃取三次，再加入碳酸鈉水溶液萃取一次，加入硫酸鎂除水，以 1:25 (v/v) 之乙酸乙酯/正己烷做管柱層析純化，得到紅橘色固體 2.14 克，產率 53%。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.19-0.66 (m, 30 H), 2.02-1.97 (m, 4 H), 7.08 (s, 2 H), 7.15 (d, J = 4.8 Hz, 2 H), 7.19 (d, J = 4.8 Hz, 2 H), 7.75 (s, 2 H)。

化合物 12 之合成：

取化合物 11 (1.02 g, 1.68 mmol)、氫氧化鉀 (1.84 g, 32.86 mmol) 混合物放入 100 毫升雙頸瓶中，裝置好迴流管及血清塞，加

入 50 mL 的 diethylene glycol 溶解，加熱至 90 °C 後緩慢滴入 hydrazine (1.65 g, 32.86 mmol)，加熱至 180 °C，此時溶液呈黑色，反應 24 小時。回至室溫，用乙醚及食鹽水萃取三次，收集有機層加入硫酸鎂除水，減壓濃縮後用正己烷作管柱層析，得米白色固體 0.16 克，產率 16%。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.27-0.67 (m, 30 H), 2.07-2.02 (m, 4 H), 3.75 (s, 4 H), 7.13 (d, J = 5.1 Hz, 2 H), 7.31(d, J = 5.1 Hz, 2 H), 7.42 (s, 2 H), 7.77 (s, 2 H)。

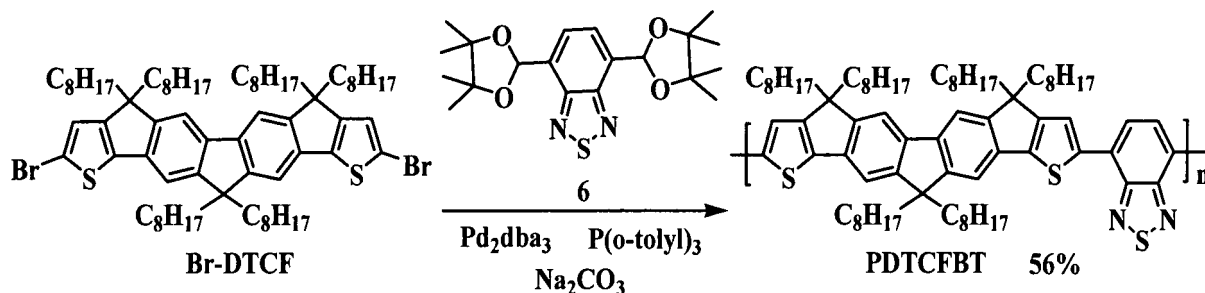
化合物 DTCTF 之合成：

取化合物 12 (0.3 g, 0.52 mmol) 放入 100 毫升雙頸瓶內，裝置迴流管及血清塞，抽真空烤瓶，在氮氣下加入 20 mL 除水之二甲基亞砜(DMSO)，另取一 100 毫升雙頸瓶裝置單向閥及血清塞，放入 sodium t-butoxide (0.3 g, 3.12 mmol) 以 15 mL 除水之 DMSO 溶解，在 80 °C 下以針筒抽出並緩慢滴入上述雙頸瓶內，溶液由淡黃色轉為黑褐色，反應一小時後，緩慢滴入 1-bromooctane (0.6 g, 3.10 mmol) 並加熱至 90 °C 反應 4 小時。冷卻至室溫後，緩慢加入 10 mL 蒸餾水中止反應，用乙醚及食鹽水萃取三次，加入硫酸鎂除水，減壓濃縮後用正己烷作管柱層析，得黃褐色黏稠液體 0.45 克，產率 85%。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.28-0.67 (m, 90 H), 2.05-1.86 (m, 12 H), 6.99 (d, J = 4.8, 2 H), 7.27 (d, J = 4.8, 2 H), 7.31 (s, 2 H), 7.57 (s, 2 H)。

化合物 Br-DTCTF 之合成：

取化合物 DTCTF (0.45 g, 0.44 mmol) 放入 50 毫升單頸瓶內，加入 20 mL 的 CHCl₃ 溶解，緩慢加入 NBS (0.17 g, 0.96 mmol) 後，室溫反應 12 小時。接著減壓濃縮除去 CHCl₃，用乙醚及食鹽水萃取三次，加入硫酸鎂除水，用正己烷作管柱層析後得 0.45 克淡黃色固體，產率 87%。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.27-0.64 (m, 90 H), 1.99-1.86 (m, 12 H), 7.00 (s, 2 H), 7.23 (s, 2 H), 7.54 (s, 2 H)。

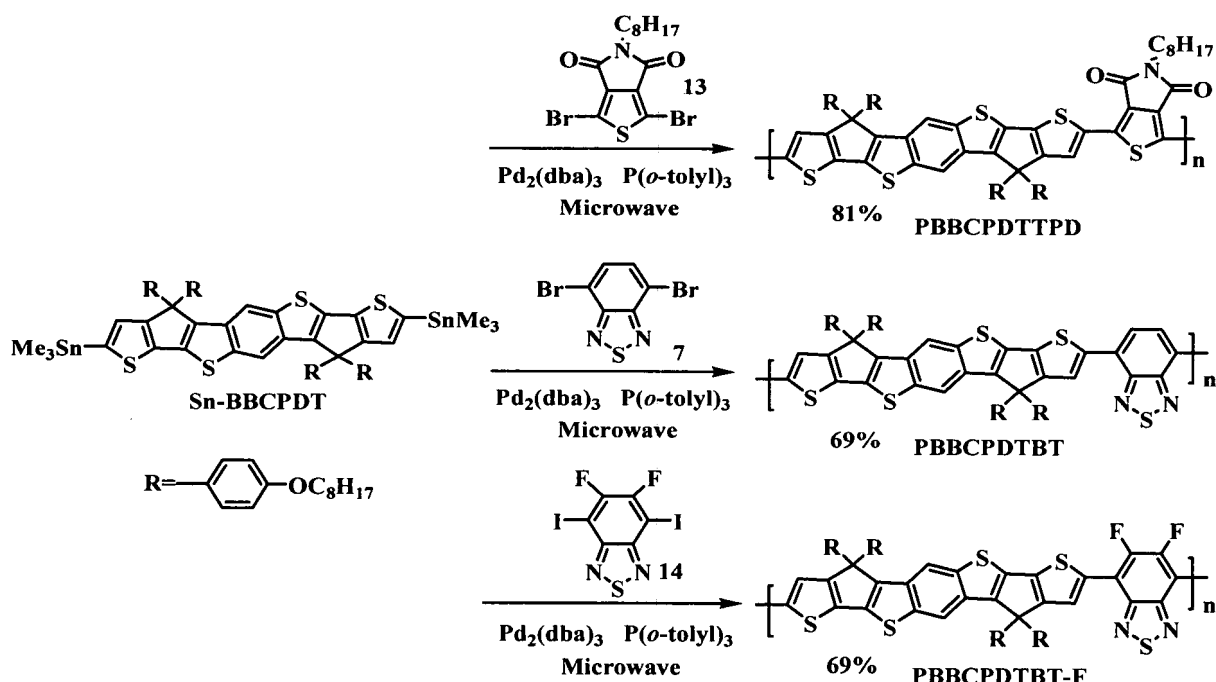
高分子聚合物 PDTCFBT 之合成反應過程如下。



高分子聚合物 PDTCFBT 之合成：

取 Br-DTCF (150 mg, 0.127 mmol)、化合物 6 (49.1 mg, 0.127 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (4.6 mg, 0.005 mmol)、 P(o-tolyl)_3 (12.32 mg, 0.04 mmol) 以及一滴 Aliquat 336 之混合物放在 20 毫升封管中，配製 1 M 碳酸鈉水溶液，加入 5.4 mL、1:5 (v/v) 的甲苯/1 M 碳酸鈉水溶液，之後再以氮氣除氧十分鐘，以 90 °C 加熱反應 72 小時後，加入一滴 bromobenzene 後繼續加熱反應 12 小時，再加入一滴 4,4,5,5-tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolane 之後反應 12 小時。緩慢將溶液滴入甲醇內，重力過濾收集固體後以甲醇及蒸餾水沖洗三次除去鹽類，之後依序以丙酮、正己烷進行索氏萃取，之後收集殘餘之固體以 THF 溶解後加入 Pd-thiol gel (Silicycle Inc.) 除去 Pd 催化劑 12 小時，減壓濃縮除去 THF 再滴入甲醇內再沉澱，重力過濾收集，得 87 mg 藍黑色固體之高分子聚合物 PDTCFBT，產率 56%。¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.70-1.36 (br, 90 H), 1.93-2.20 (br, 12 H), 7.35 (br, 2 H), 7.54-7.57 (br, 2 H), 7.85-7.90 (br, 2 H), 8.04 (br, 2 H)。Mn = 33054 g/mol, Mw = 94733 g/mol, PDI = 2.87。

高分子聚合物 PBBCPDTPD、PBBCPDTBT 和 PBBCPDTBT-F 之合成反應過程如下。



高分子聚合物 PBBCPDTPD 之合成：

將 Sn-BBCPDT (180mg, 0.118 mmol)、thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione 13 (50.0 mg, 0.118 mmol)、tris(dibenzylideneacetone) dipalladium (4.3 mg, 0.005 mmol) 與 tri(2-methylphenyl) phosphine (11.5 mg, 0.04 mmol) 置於 50 mL 的單頸瓶中，注入 7 mL 預先用氮氣除氧過的氯苯，持續用氮氣除氧 10 分鐘，再加裝上迴流管移至聚焦式微波合成儀進行微波聚合，聚合條件為在 270 watt、180 °C 下進行 50 分鐘的微波聚合，接著依序加入 end-capping 2-(tributylstannyl)thiophene (22.3 mg, 0.06 mmol) 在 270 watt、180 °C 下進行 10 分鐘的微波反應，以及 2-溴噻吩 (9.6 mg, 0.064 mmol) 於同樣條件下反應，之後用 200 mL 甲醇做再沉澱，重力過濾收集固體，以丙酮做連續萃取一天後，以正己烷做連續萃取一天，將固體再溶於四氫呋喃中，加入 5 當量的 Si-Thiol (21.6 mg, 0.025 mmol) 及磁石攪拌進行除金屬 12 小時，重力過濾掉 Si-Thiol 後，再以甲醇進行再沉澱，過濾後得到 140 mg 深紫紅固體之高分子聚合物 PBBCPDTPD，產率 81%。Mn = 24.5 kDa，PDI = 3.06。

高分子聚合物 PBBCPDTBT 之合成：

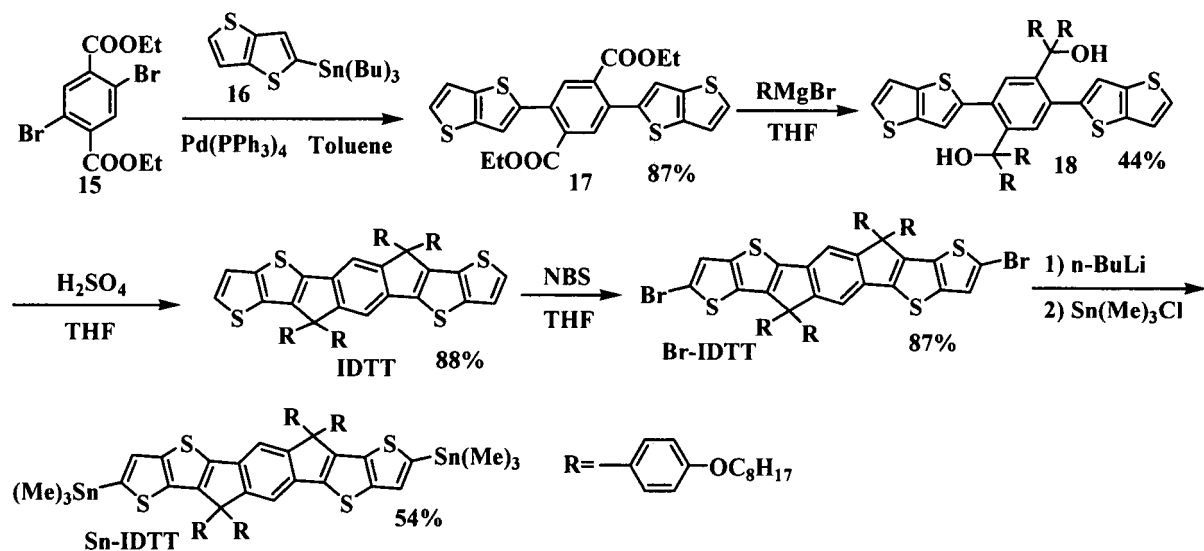
將 Sn-BBCPDT (200mg, 0.131 mmol)、2,1,3-benzothiadiazole 7 (38.6 mg, 0.131 mmol)、tris(dibenzylideneacetone) dipalladium (4.8 mg, 0.005 mmol)與 tri(2-methylphenyl) phosphine (12.7 mg, 0.05 mmol)置於 50 mL 的單頸瓶中，注入 8 mL 預先用氮氣除氧過的氯苯，持續用氮氣除氧 10 分鐘，再加裝上迴流管移至聚焦式微波合成儀進行微波聚合，聚合條件為在 270 watt、180 °C 下進行 50 分鐘的微波聚合，接著依序加入 end-capping 2-(tributylstannyl)thiophene (24.7 mg, 0.065mmol)在 270 watt、180 °C 下進行 10 分鐘的微波反應，以及 2-溴噻吩(11.5 mg, 0.07 mmol)於同樣條件下反應，之後用 200 mL 的甲醇做再沉澱，重力過濾收集固體，以丙酮做連續萃取一天，再以正己烷做連續萃取一天，將固體再溶於四氫呋喃中，加入 4 當量的 Si-Thiol (18 mg, 0.021 mmol)及磁石攪拌進行除金屬 12 小時，重力過濾掉 Si-Thiol 後，再以甲醇進行再沉澱，過濾後得到 134 mg 墨綠固體之高分子聚合物 PBBCPDTBT，產率 69%。Mn = 9.3 kDa，PDI = 1.78。

高分子聚合物 PBBCPDTBT-F 之合成：

將 Sn-BBCPDT(163mg, 0.107 mmol)、5,6-difluoro2,1,3-benzothiadiazole 14 (45.4mg, 0.107 mmol)、tris(dibenzylideneacetone) dipalladium (3.9 mg, 0.004 mmol)與 tri(2-methylphenyl) phosphine (10.4 mg, 0.03 mmol)置於 50 mL 的單頸瓶中，注入 6 mL 預先用氮氣除氧過的氯苯，持續用氮氣除氧 10 分鐘，再加裝上迴流管移至聚焦式微波合成儀進行微波聚合，聚合條件為在 270 watt、180 °C 下進行 50 分鐘的微波聚合，接著依序加入 end-capping 2-(tributylstannyl)thiophene (20.2 mg, 0.058mmol) 在 270 watt、180 °C 下進行 10 分鐘的微波反應，以及 2-溴噻吩(9.4 mg, 0.076mmol)於同樣條件下反應，之後用 200 mL 的甲醇做再沉澱，重力過濾收集固體，以丙酮做連續萃取一天，再以正己烷做連續萃取一天，將固體再溶於四氫呋喃中，加入 4

當量的 Si-Thiol (18 mg, 0.021 mmol) 及磁石攪拌進行除金屬 12 小時，重力過濾掉 Si-Thiol 後，再以甲醇進行再沉澱，過濾後得到 120 mg 墨綠固體之高分子聚合物 PBBCPDTBT-F，產率 69%。Mn = 49.9 kDa，PDI = 1.48。

七環多電子單體 Sn-IDTT 之合成反應過程如下。



化合物 17 之合成：

將化合物 diethyl 2,5-Dibromoterephthalate 15 (6.05 g, 15.9 mmol) 及 2-(tributylstannyl)thieno[3,2-b]thiophene 16 (15.71 g, 36.6 mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶中，在手套箱內取 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.74g, 0.64 mmol)，雙頸瓶移出手套箱後，注入 78 mL 預先用氮氣除氧過的甲苯，在氮氣下，以 130 °C 加熱迴流 16 小時後，用 100 mL 的乙醚萃取三次，再用 150 mL 的純水萃取，收集有機層並用硫酸鎂除水，減壓濃縮除去有機溶劑，最後以 1:20 的乙酸乙酯/正己烷為沖提液做矽膠管柱層析，得到金黃色固體 17 (6.9 g, 產率 87%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) : (t, $J = 6.9$ Hz, 6 H), 4.21-4.28 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 7.28 (m, 4 H), 7.40 (d, $J = 5.1$ Hz, 2 H), 7.88 (s, 2 H)。

化合物 18 之合成：

製備 1.0 M 格林納試劑：取鎂粉(3.2 g, 132.0 mmol)置於

250mL 雙頸瓶抽真空烤瓶反覆三次，注入 120 mL 無水四氫呋喃、1-bromo-4-(octyloxy)benzene (34.23 g, 120 mmol) 和 一滴 1,2-dibromoethane，稍作加熱後使之反應一小時。取化合物 17 (4.8 g, 9.6 mmol) 置於 250mL 雙頸瓶抽真空烤瓶反覆三次，在氮氣下，注入 50mL 的無水四氫呋喃，加入 76.8mL 剛製備之格林納試劑，以 80 °C 加熱迴流 16 小時。利用 150 mL 的氯化銨萃取一次、150 mL 的乙醚萃取兩次、和 100 mL 的純水萃取一次，收集有機層並用硫酸鎂除水，減壓濃縮除去有機溶劑，最後以 1:10 的乙酸乙酯/正己烷為沖提液做矽膠管柱層析，得到淡黃色固體 18 (5.17 g, 產率 44%)。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm): 0.86-0.90, (t, J = 7.2 Hz, 6 H), 1.28-1.45 (m, 20 H), 1.75-1.80 (m, 4 H), 3.42 (s, 2 H), 3.94(t, J = 6.6 Hz, 4 H), 6.27 (s, 2 H), 6.80 (d, J = 9 Hz, 4 H), 6.89 (s, 2 H), 7.08 (d, J = 9 Hz, 4 H), 7.13 (d, J = 5.1 Hz, 2 H), 7.29 (d, J = 5.1 Hz, 2 H)。

化合物 IDTT 之合成：

將化合物 18 (1 g, 0.8mmol) 置於 250 mL 單頸瓶中，加入 100 mL 的四氫呋喃及硫酸(1mL, 19mmol) 並加熱至 80 °C 後反應 1 小時。用 100 mL 的乙醚萃取三次，再用 150 mL 的純水萃取五次，收集有機層並用硫酸鎂除水，減壓濃縮除去有機溶劑，最後以 1:80 的乙酸乙酯/正己烷為沖提液做矽膠管柱層析，得到黃色固體 IDTT (0.85 g, 產率 88%)。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm): (t, J = 6.9Hz, 6 H), 1.27-1.45 (m, 20 H), 1.71-1.76 (m, 4 H), (t, J = 6.6 Hz, 4 H), 6.79 (d, J = 8.7 Hz, 4 H), 7.16 (d, J = 8.7 Hz, 4 H), 7.24-7.28 (d, J = 5.1 Hz, 2 H), 7.46 (s, 2 H)。

化合物 Br-IDTT 之合成：

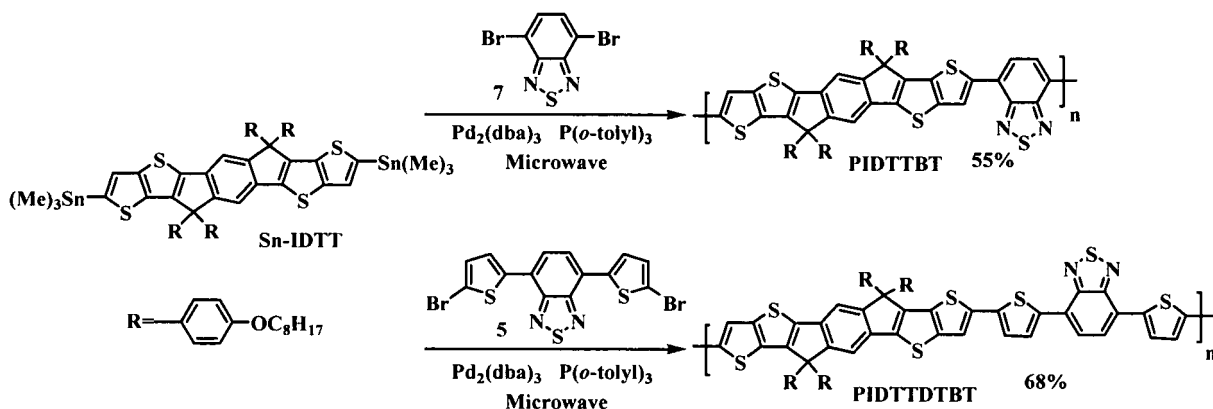
將 IDTT (1.1 g, 0.92 mmol) 置於 100 mL 的單頸瓶中，加入 30 mL 的四氫呋喃使其溶解，再加入 N-bromosuccimide (0.38 g, 2.12 mmol)，並包鋁箔紙避免照光，在氮氣下，室溫反應 12 小時後，

加水終止反應，減壓濃縮除去有機溶劑，用 50 mL 的乙醚萃取三次，再用 50 mL 的純水萃取一次，收集有機層並用硫酸鎂除水，減壓濃縮除去有機溶劑，最後以正己烷為沖提液做矽膠管柱層析，得到黃色固體 Br-IDTT (1.08 g, 產率 87%)。 $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, ppm): (t, $J = 6.9\text{ Hz}$, 6 H), 1.26-1.40 (m, 20 H), 1.67-1.76 (m, 4 H), (t, $J = 6.6\text{ Hz}$, 4 H), 6.78 (d, $J = 8.7\text{ Hz}$, 4 H), 7.12 (d, $J = 8.7\text{ Hz}$, 4 H), 7.31 (s, 2 H), 7.24 (s, 2 H), 7.47 (s, 2 H)。

化合物 Sn-IDTT 之合成：

將 Br-IDTT (0.85 g, 0.63 mmol) 置於 100 mL 的雙頸瓶抽真空烤瓶反覆三次，注入 30 mL 的無水四氫呋喃，在 -78°C (以丙酮和液態氮混合) 慢慢滴入正丁基鋰 (n-BuLi, 2.5 M, 0.63 mL, 1.56 mmol)，在 -78°C 下持續反應 30 分鐘後，在室溫反應 30 分鐘，在 -78°C 下加入三甲基氯化錫 (chlorotrimethylstannane, 1.0 M, 1.9 mL, 1.89 mmol) 後，回到室溫反應 12 小時，加水終止反應，減壓濃縮除去有機溶劑，用 50 mL 的乙醚萃取三次，再用 50 mL 的純水萃取一次，收集有機層並用硫酸鎂除水，減壓濃縮除去有機溶劑，再用正己烷再結晶得到淡黃色固體 Sn-IDTT (0.52 g, 產率 54%)。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): (s, 18 H), (t, $J = 6.9\text{ Hz}$, 6 H), 1.27-1.43 (m, 20 H), 1.71-1.76 (m, 4 H), (t, $J = 6.6\text{ Hz}$, 4 H), 6.79 (d, $J = 9\text{ Hz}$, 4 H), 7.19 (d, $J = 9\text{ Hz}$, 4 H), 7.30 (s, 2 H), 7.42 (s, 2 H)。

高分子聚合物 PIDTTBT 和 PIDTTDTBT 之合成反應過程如下。



高分子聚合物 PIDTTBT 之合成：

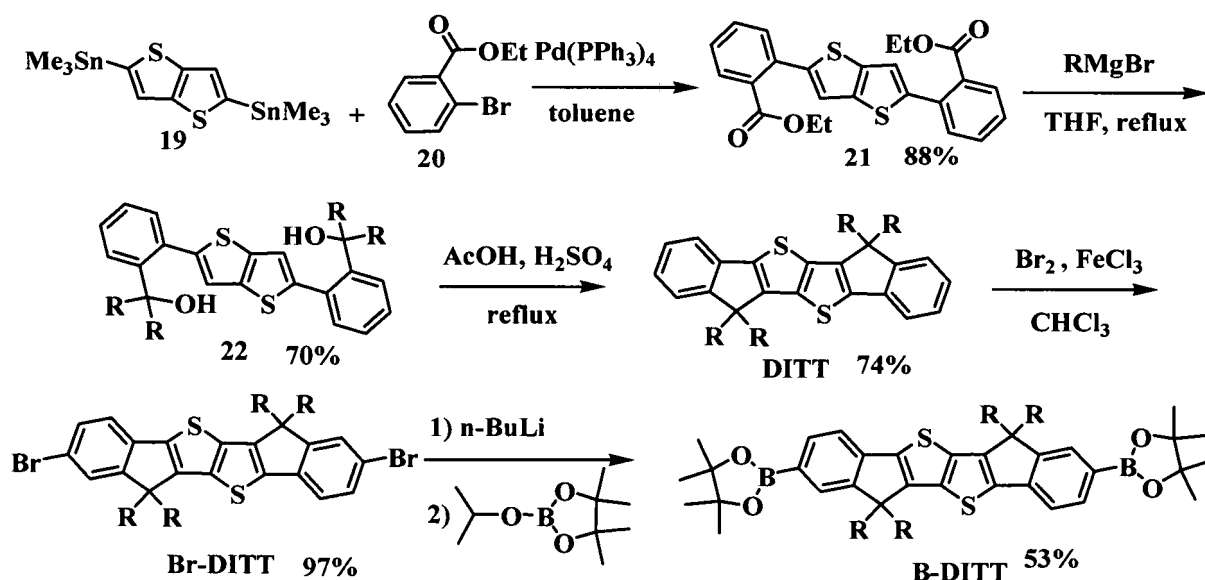
將 Sn-IDTT (160 mg, 0.11 mmol)、化合物 7 (32.34 mg, 0.11 mmol)、tris(dibenzylideneacetone) dipalladium (4.1 mg, 0.0044 mmol) 與 tri(2-methylphenyl) phosphine (10.72 mg, 0.035 mmol) 置於 50 mL 的單頸瓶中，注入 7 mL 預先用氮氣除氧過的氯苯，持續用氮氣除氧 10 分鐘，再加裝上迴流管移至聚焦式微波合成儀進行微波聚合，聚合條件為在 270 watt、180 °C 下進行 50 分鐘的微波聚合，接著依序加入 end-capping 2-(tributylstannyl)thiophene (20.5 mg, 0.055 mmol) 在 270 watt、180 °C 下進行 10 分鐘的微波反應，以及 2-溴噻吩(9.78 mg, 0.06 mmol)於同樣條件下反應，之後用 200 mL 的甲醇做再沉澱，重力過濾收集固體，以丙酮做連續萃取一天，再以正己烷做連續萃取一天，將固體再溶於四氫呋喃中，加入 5 當量的 Si-Thiol (19.01 mg, 0.022 mmol)及磁石攪拌進行除金屬 12 小時，重力過濾掉 Si-Thiol 後，再以甲醇進行再沉澱，過濾後得到 80 mg 深藍色固體之高分子聚合物 PIDTTBT，產率 55%。Mn = 19.0 kDa，PDI = 1.47。

高分子聚合物 PIDTTDTBT 之合成：

將 Sn-IDTT (100 mg, 0.066 mmol)、化合物 5 (30.24 mg, 0.066 mmol)、tris(dibenzylideneacetone) dipalladium (2.42 mg, 0.0026 mmol)與 tri(2-methylphenyl) phosphine (6.43 mg, 0.021 mmol)置於 50 mL 的單頸瓶中，注入 7 mL 預先用氮氣除氧過的氯苯，持續用氮氣除氧 10 分鐘，再加裝上迴流管移至聚焦式微波合成儀進行微波聚合，聚合條件為在 270 watt，180 °C 下進行 50 分鐘的微波聚合，接著依序加入 end-capping 2-(tributylstannyl)thiophene (12.31 mg, 0.033 mmol)在 270 watt、180 °C 下進行 10 分鐘的微波反應，以及 2-溴噻吩(5.87 mg, 0.036 mmol)於同樣條件下反應，之後用 200 mL 的甲醇做再沉澱，重力過濾收集固體，以丙酮做連續萃取一天，再以正己烷做連續萃取一天，將固體再溶於四氫呋喃中，加入 5 當量的 Si-Thiol (19.01 mg, 0.022 mmol)及磁石攪拌進行除金

屬 12 小時，重力過濾掉 Si-Thiol 後，再以甲醇進行再沉澱，過濾後得到 60 mg 深黑紅固體之高分子聚合物 PIDTTDTBT，產率 68%。Mn = 26.5 kDa，PDI = 2.6。

六環多電子單體 B-DITT 之合成反應過程如下。



化合物 21 之合成：

將化合物 5,5'-Bis(trimethylstannyl)thieno[2,3-d]dithiophene 19 (2 g, 4.3 mmol), ethyl 2-bromobenzoate 20 置於 100 mL 的雙頸瓶中，在手套箱內取 Pd(PPh₃)₄ (250 mg, 0.2 mmol)，雙頸瓶移出手套箱後，注入 43 mL 預先用氮氣除氧過的甲苯，在氮氣下，以 130 °C 加熱迴流 16 小時後，利用減壓旋轉濃縮儀移除有機溶劑，接著以 20:1 的乙酸乙酯/正己烷為沖提液做矽膠管柱層析，迅速得到黃色固體，再將此黃色固體利用乙醇再結晶，最後得到黃色粉末 21 (1.65 g, 88%)。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm): (t, J = 6.9 Hz, 6 H), 4.29-4.36 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 7.30 (d, J = 5.4 Hz, 2 H), 7.55 (d, J = 5.4 Hz, 2 H), 7.52 (s, 2 H), 8.21 (s, 2 H)。

化合物 22 之合成：

製備 1.5 M 格林納試劑：取鎂粉(2.23 g, 97.73 mmol)置於 250 mL 雙頸瓶抽真空烤瓶反覆三次，注入 90 mL 的無水四氫呋喃、

1-bromo-4-(octyloxy)benzene (26.10 g, 91.51 mmol) 和 三滴 1,2-dibromoethane, 稍作加熱後使之反應一小時。取化合物 21 (4.00 g, 9.16 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶抽真空烤瓶反覆三次, 在氮氣下, 注入 100 mL 的無水四氫呋喃, 加入 92 mL 剛製備之格林納試劑, 以 80 °C 加熱迴流 16 小時。利用 150 mL 的氯化銨萃取一次、150 mL 的乙醚萃取兩次、和 100 mL 的純水萃取一次, 收集有機層並用硫酸鎂除水, 減壓濃縮除去有機溶劑, 最後以 1:10 的二氯甲烷/正己烷為沖提液做矽膠管柱層析, 得到黃色黏稠物 22 (7.5 g, 產率 70%)。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 0.88 (t, J = 6.5 Hz, 12 H), 1.20-1.50 (m, 40 H), 1.78 (m, 8 H), 3.42 (s, 2 H), 3.95 (t, J = 6.5 Hz, 8 H), 6.26 (s, 2 H), 6.81 (d, J = 9.0 Hz, 8 H), 7.05 (d, J = 9.0 Hz, 8 H), 7.19-7.35 (m, 8 H)。

化合物 DITT 之合成：

將化合物 22 (3.00 g, 2.56 mmol) 置於 250 mL 單頸瓶中, 加入 72 mL 的醋酸與一滴硫酸並加熱至 80°C 後反應 4 小時。用 100 mL 的碳酸鈉水溶液萃取兩次, 再以 50 mL 乙酸乙酯萃取兩次, 收集有機層並用硫酸鎂除水, 減壓濃縮除去有機溶劑, 最後以 1:20 的二氯甲烷/正己烷為沖提液做矽膠管柱層析, 得到土黃色固體 DITT (2.16 g, 產率 74%)。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 0.87 (t, J = 6.6 Hz, 12 H), 1.20-1.55 (m, 40 H), 3.88 (t, J = 6.5 Hz, 8 H), 6.78 (d, J = 8.9 Hz, 8 H), 7.16 (d, J = 8.9 Hz, 8 H), 7.20-7.30 (m, 4 H), 7.35 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.38 (d, J = 7.8 Hz, 2 H)。

化合物 Br-DITT 之合成：

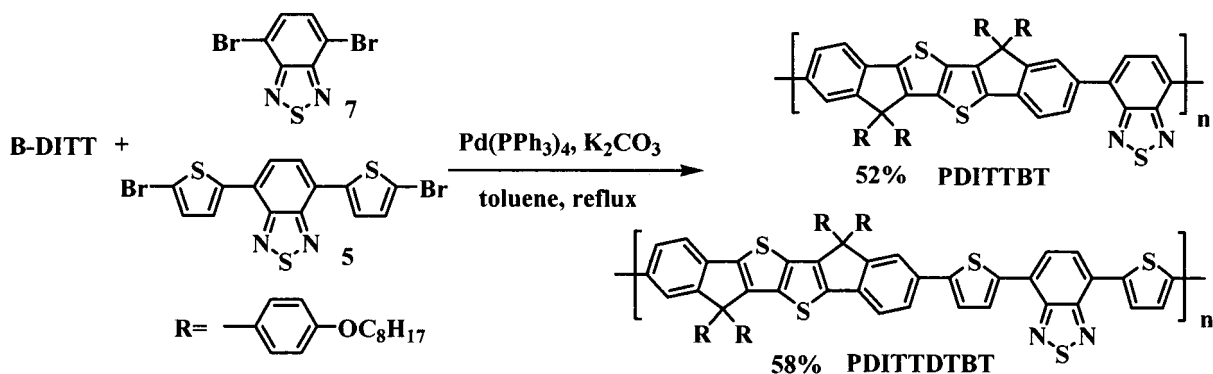
將 DITT (0.50 g, 0.44 mmol) 置於 50 mL 雙頸瓶, 注入 15.4 mL 的氯仿, 在室溫下加入 9.3 mg 的三氯化鐵並反應 12 小時, 加水終止反應, 減壓濃縮除去有機溶劑, 用 50 mL 的乙醚萃取三次, 再用 50 mL 的純水萃取一次, 收集有機層並用硫酸鎂除水, 減壓濃縮除去有機溶劑, 再用正己烷再結晶得到淡黃色固體 Br-DITT

(0.55 g, 產率 97%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 0.87 (t, $J = 6.3$ Hz, 12 H), 1.20-1.50 (m, 40 H), 1.74 (m, 8 H), 3.89 (t, $J = 6.5$ Hz, 8 H), 6.80 (d, $J = 9.0$ Hz, 8 H), 7.12 (d, $J = 9.0$ Hz, 8 H), 7.20 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.39 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.48 (s, 2 H)。

化合物 B-DITT 之合成：

將 Br-DITT (1.00 g, 0.77 mmol) 置於 100 mL 雙頸瓶抽真空烤瓶反覆三次，注入 27 mL 的無水四氫呋喃，在 -78°C (以丙酮和液態氮混合) 慢慢滴入正丁基鋰 (n-BuLi, 2.5 M, 1 mL, 2.44 mmol)，在 -78°C 下持續反應一小時後，在室溫反應 20 分鐘，在 -78°C 下加入硼酯試劑 (2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, 0.58 g, 3.12 mmol) 後，回到室溫反應 12 小時，加水終止反應，減壓濃縮除去有機溶劑，用 150 mL 的乙醚萃取三次，再用 50 mL 的純水萃取一次，收集有機層並用硫酸鎂除水，減壓濃縮除去有機溶劑，再用正己烷再結晶得到淡黃色固體 B-DIDT (0.57 g, 產率 53%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 0.86 (t, $J = 5.9$ Hz, 12 H), 1.20-1.140 (m, 40 H), 1.72 (m, 64 H), 3.88 (t, $J = 6.5$ Hz, 8 H), 6.77 (d, $J = 8.6$ Hz, 8 H), 7.16 (d, $J = 8.6$ Hz, 8 H), 7.34 (d, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 7.73 (d, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 7.78 (s, 2 H)。

高分子聚合物 PDITTTBT 和 PDITTTDTBT 之合成反應過程如下。



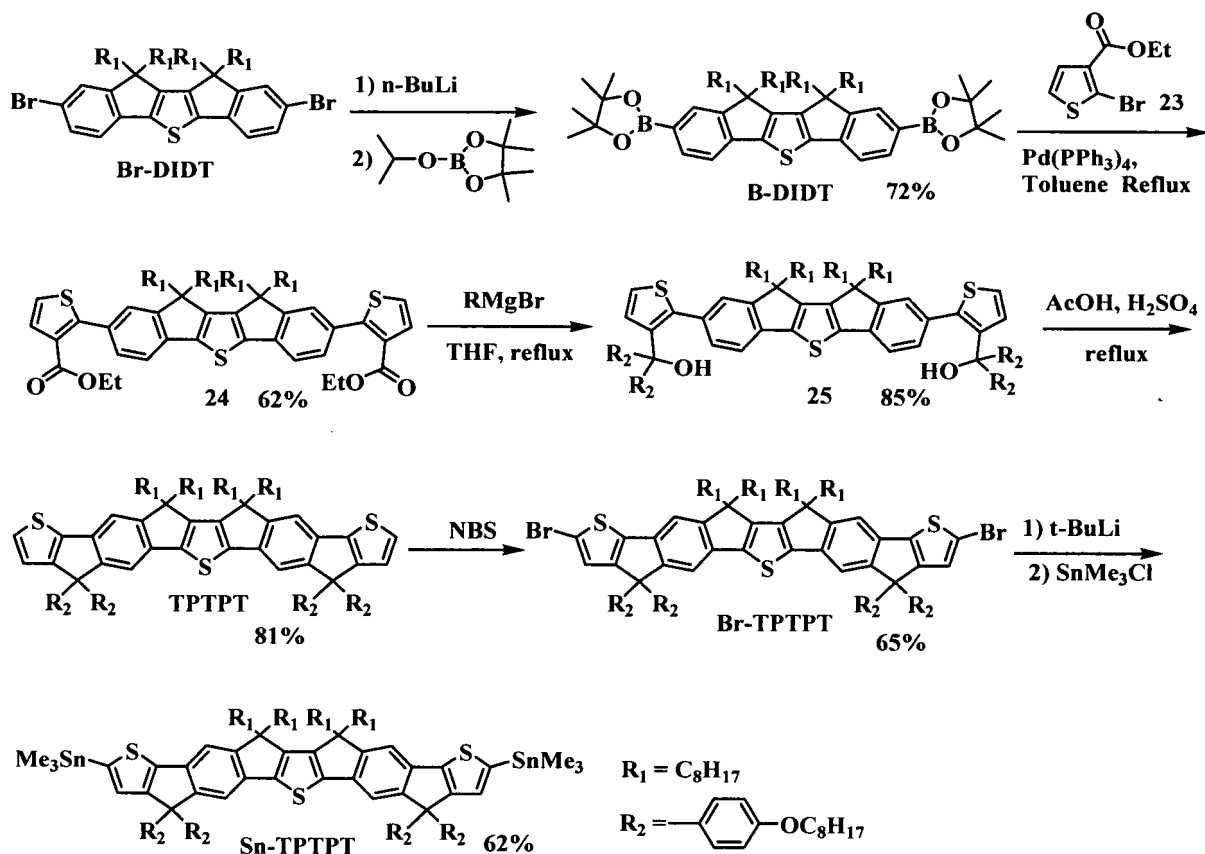
高分子聚合物 PDITTTBT 之合成：

取 B-DITT (216.8 mg, 0.16 mmol)、化合物 7 (46 mg, 0.16 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (3.6 mg, 0.0031 mmol)、K₂CO₃ (163.3 mg, 1.18 mmol)與 Aliquat 336 (27 mg, 0.07 mmol)置於 25 mL 的單頸瓶中，注入 5 mL 的預先用氮氣除氧過的甲苯與 1 mL 的蒸餾水，持續用氮氣除氧 10 分鐘，再加裝上迴流管於 90 °C 下進行 72 小時的聚合反應，之後用 400 mL 的甲醇做再沉澱，重力過濾收集固體，以丙酮做連續萃取一天，再以正己烷做連續萃取一天，將固體再溶於四氫呋喃中，加入 4 當量的 Si-Thiol (10.8 mg, 0.64 mmol)及磁石攪拌進行除金屬 12 小時，重力過濾掉 Si-Thiol 後，再以甲醇進行再沉澱，過濾後得到 103 mg 墨綠固體之高分子聚合物 PDITTB₂T，產率 52%。Mn = 19.0 kDa，PDI = 1.76。

高分子聚合物 PDITTD₂TBTBT 之合成：

取 B-DITT (216.8 mg, 0.16 mmol)、化合物 5 (71.5 mg, 0.16 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (3.6 mg, 0.0031 mmol)、K₂CO₃ (163.3 mg, 1.18 mmol)與 Aliquat 336 (27 mg, 0.07 mmol)置於 25 mL 的單頸瓶中，注入 5 mL 的預先用氮氣除氧過的甲苯與 1 mL 的蒸餾水，持續用氮氣除氧 10 分鐘，再加裝上迴流管 90 °C 下進行 72 小時的聚合反應，之後用 400 mL 的甲醇做再沉澱，重力過濾收集固體，以丙酮做連續萃取一天，再以正己烷做連續萃取一天，將固體再溶於四氫呋喃中，加入 4 當量的 Si-Thiol (10.8 mg, 0.64 mmol)及磁石攪拌進行除金屬 12 小時，重力過濾掉 Si-Thiol 後，再以甲醇進行再沉澱，過濾後得到 130 mg 墨綠固體之高分子聚合物 PDITTD₂TBTBT，產率 58%。Mn = 8.1 kDa，PDI = 2.1。

九環多電子單體 Sn-TPTPT 之合成反應過程如下。



化合物 B-DIDT 之合成：

於 100 mL 雙頸瓶中置入 Br-DIDT (1.06 g, 1.22 mmol) 溶於 28 mL 的無水四氫呋喃中，並於 -78°C 下緩慢滴加入 2.5M 的正丁基鋰 (1.6 mL in hexane, 3.91 mmol)。在 -78°C 下持續攪拌 2 小時後，緩慢的將 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (0.91 g, 4.89 mmol) 滴入反應瓶中，將混合溶液回至室溫並持續攪拌 16 小時。以用 300 mL 的乙酸乙酯萃取三次，再用 150 mL 的純水萃取一次，並以無水硫酸鎂去除有機層中的水，旋轉濃縮並以 40:1 的正己烷/乙酸乙酯為沖提液進行管柱層析純化，再以甲醇作再結晶，可得黃色固體 B-DIDT (0.85 g, 產率 72%)。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : 7.74 (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.60 (s, 2 H), 7.37 (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 1.98-2.18 (m, 8 H), 1.39 (s, 12 H), 0.50-1.30 (m, 60 H)。

化合物 24 之合成：

於 50 mL 圓底瓶中置入 B-DIDT (2.20 g, 2.29 mmol)、ethyl

2-bromothiophene-3-carboxylate (1.24 g, 5.27 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.265 g, 0.23 mmol)、碳酸鉀(1.90 g, 13.75 mmol)、Aliquant 336 (0.23 g, 0.57 mmol)、17 mL 的無氧甲苯和 3.5 mL 的無氧水。將反應溶液加熱至 90 °C 並持續攪拌 72 小時。以 300 mL 的乙酸乙酯萃取三次，再用 150 mL 的純水萃取一次，並以無水硫酸鎂去除有機層中的水，旋轉濃縮並以 20:1 的正己烷/乙酸乙酯為沖提液進行管柱層析純化後，再以正己烷作再結晶可得亮黃色固體 24 (2.07 g, 產率 62%)。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.52 (d, J = 5.6 Hz, 2 H), 7.51-7.30 (m, 6 H), 3.17-3.58 (m, 4 H), 7.23 (d, J = 5.6 Hz, 2 H), 4.20 (q, J = 7.2 Hz, 4 H), 2.09 (t, J = 8.1 Hz, 8 H), 1.40-0.96 (m, 54 H), 0.82 (t, J = 13.4 Hz, 12 H)。

化合物 25 之合成：

先製備格林納試劑：於 50 mL 雙頸瓶中置入鎂(0.8 g, 33.3 mmol)抽真空烤瓶，而後加入 20 mL 的無水四氫呋喃和 3-4 滴的 1,2-二溴乙烷，再緩慢的加入 1-bromo-4-(octyloxy)benzene (8.56 g, 30.0 mmol)並均勻攪拌 1 小時。於 100 mL 雙頸瓶中置入化合物 24 (0.80 g, 0.79 mmol)並加入 20 mL 的無水四氫呋喃均勻攪拌混合，於室溫下緩慢滴加入上述製備好的格林納試劑 4-(octyloxy)benzene 1-magnesium bromide (20 mL, 7.9 mmol)，加熱至 80°C 使其迴流，並持續攪拌 16 小時。以 150 mL 的乙酸乙酯萃取三次，再用 100 mL 的純水萃取一次，以無水硫酸鎂去除有機層中的水，旋轉濃縮並以 100:1 的正己烷/乙酸乙酯為沖提液進行管柱層析純化，可得黃色油狀物 25 (1.17 g, 產率 85%)。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.24 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.17 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.16 (d, J = 9.0 Hz, 8 H), 7.09 (d, J = 5.1 Hz, 2 H), 6.94 (s, 2 H), 6.84 (d, J = 9.0 Hz, 8 H), 6.41 (d, J = 5.6 Hz, 2 H), 3.97 (t, J = 6.5 Hz, 8 H), 3.07 (s, 2 H), 1.95-1.60 (m, 16 H), 1.55-0.40 (m, 112 H)。

化合物 TPTPT 之合成：

於 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 25 (2.00 g, 1.14 mmol)，加入 116 mL 的醋酸並加熱至其溶解，再緩慢滴加入 3.5 mL 的濃硫酸，升溫至 95 °C 並持續攪拌 18 小時。以 500 mL 的乙酸乙酯萃取三次，再用 250 mL 的純水萃取一次，並以無水鈉酸鎂去除有機層中的水，旋轉濃縮並以 100:1 的正己烷/乙酸乙酯為沖提液進行管柱層析純化，可得橘色油狀物 TPTPT (1.58 g, 產率 81 %)。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.45 (s, 2 H), 7.34 (d, J = 4.8 Hz, 2H), 7.33 (s, 2 H), 7.12 (d, J = 8.7 Hz, 8H), 6.99 (d, J = 4.8 Hz, 2H), 6.72 (d, J = 8.7 Hz, 8 H), 3.87 (t, J = 6.0 Hz, 8 H), 2.3-2.1 (m, 8 H), 1.50-0.95 (m, 96 H), 0.90-0.70 (m, 24 H)。

化合物 Br-TPTPT 之合成：

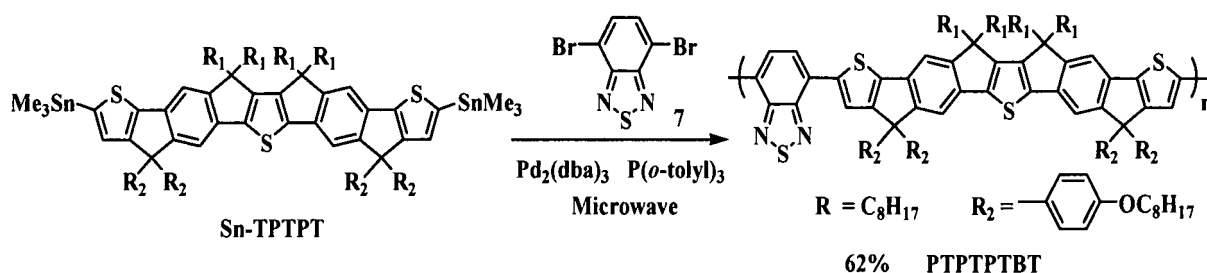
於 250 mL 雙頸瓶中置入 TPTPT (1.58 g, 0.92 mmol)使其溶解於 87 mL 的氯仿中，而後在室溫下加入 N-bromosuccinimide (0.36 g, 2.23 mmol)，以鋁箔紙包覆著反應瓶並在室溫下持續攪拌 12 小時。以 100 mL 的水終止反應，以 450 mL 的氯仿萃取三次，再用 150 mL 的純水萃取一次，並以無水硫酸鎂去除有機層中的水，旋轉濃縮並以 100:1 的正己烷/乙酸乙酯為沖提液進行管柱層析純化後，再用正己烷作再結晶可得橘色固體 Br-TPTPT (1.12 g, 產率 65 %)。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.23 (s, 2 H), 7.18 (s, 2 H), 7.12 (d, J = 8.7 Hz, 8 H), 6.99 (s, 2 H), 6.78 (d, J = 8.7 Hz, 8 H), 3.90 (t, J = 6.5 Hz, 8 H), 2.07 (t, J = 8.0 Hz, 8 H), 1.80-1.70 (m, 8 H), 1.50-0.60 (m, 112 H)。

化合物 Sn-TPTPT 之合成：

於 50 mL 雙頸瓶中置入 TPTPT (1.60 g, 0.93 mmol)並加入 28 mL 的無水四氫呋喃均勻攪拌溶解，降至 -78 °C 後，再緩慢的滴加入 1.6 M 的第三丁基鋰(1.8 mL in hexane, 2.80 mmol)。在 -78 °C 下持續反應 1 小時後，再將 1.0 M 的 chlorotrimethylstannane (3.7 mL in THF, 3.73 mmol)緩慢滴加入反應瓶中。以 100 mL 的水終止反

應，以 450 mL 的氯仿萃取三次，再用 150 mL 的純水萃取一次，並以無水硫酸鎂去除有機層中的水，旋轉濃縮去除溶劑，沒有經過任何純化即可得橘色油狀物 Sn-TPTPT (1.18 g，產率 62%)。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.29 (s, 2 H), 7.27 (s, 2 H), 7.21 (d, J = 8.7 Hz, 8 H), 7.06 (s, 2 H), 6.81 (d, J = 8.7 Hz, 8 H), 3.94 (t, J = 6.3 Hz, 8 H), 2.20-2.00 (m, 8 H), 1.85-1.70 (m, 8 H), 1.50-0.60 (m, 112 H), 0.40 (s, 18 H)。

高分子聚合物 PTPTPTBT 之合成反應過程如下。

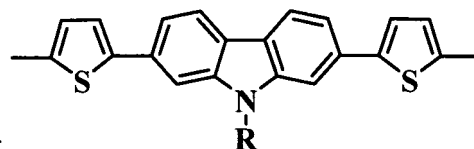


高分子聚合物 PTPTPTBT 之合成：

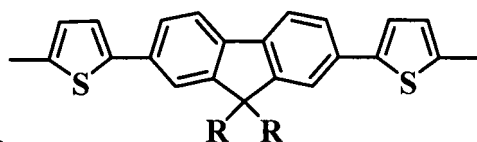
取一 25 mL 圓底瓶置入 Sn-TPTPT (143.0 mg, 0.07 mmol)、7 (20.6 mg, 0.07 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (3.2 mg, 0.0035 mmol)、tri(o-tolyl)phosphine (6.8 mg, 0.022 mmol) 和 3 mL 的無水氯苯。將混合溶液於室溫下用氮氣除氣 10 分鐘，再將此圓底瓶置入微波反應器中並在 270 Watt 下反應 45 分鐘。而後加入 tributyl(thiophen-2-yl)stannane (13.1 mg, 0.035 mmol) 至反應瓶中並在 270 Watt 下反應 10 分鐘，最後再加入 2-bromothiophene (6.2 mg, 0.038 mmol) 至反應瓶中並在 270 Watt 下反應 10 分鐘。逐滴將混合物滴加到甲醇中進行再沉澱，過濾收集固體並以丙酮、正己烷以及氯仿進行連續萃取。將 Pd-thiol gel (Silicycle Inc.) 和 Pd-TAAcOH 加入至氯仿溶液中去除剩餘的 Pd 催化劑和 Sn 金屬。過濾去除 gel 並旋轉濃縮去除溶劑後，再將聚合物以少量氯仿再次溶解並以甲醇作再沉澱，過濾收集純化後的聚合物並上真空抽乾可得 215 mg 的深綠色條狀固體 PTPTPTBT，產率 62%，Mn = 30000，PDI = 1.69。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.20-8.00 (m, 2 H),

7.95-7.80 (m, 2 H), 7.50-7.30 (m, 4 H), 7.25-7.15 (m, 8 H), 6.90-6.70 (m, 8 H), 4.00-3.80 (m, 8H), 1.85-1.60 (m, 16H), 1.50-1.00 (m, 88 H), 0.90-0.70 (m, 24 H)。

而透過上述具體實施例可知，本發明確實提供多種多環熔合梯形多電子給體材料之化學結構及其合成方法，也提供將該等多環熔合梯形多電子給體與缺電子受體混成之 P 型低能隙共軛高分子及其合成方法。具體而言，本發明基於多種多環熔合梯形多電子給體材料，藉由各種合環反應，於多環熔合梯形多電子給體材料上形成一或多個芳香環及/或一或多個如噻吩、吡咯、呋喃、芴、噻咯或環戊二烯之雜環，以設計合成六、七及九環熔合之多電子給體。舉例來說，本發明提供一種合成多電子給體單體之方法，包括下列之步驟：



提供一化合物，其中該化合物具有式一

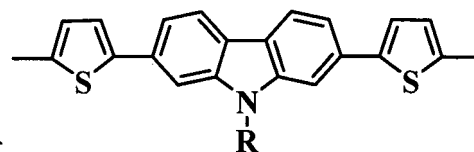


或式二

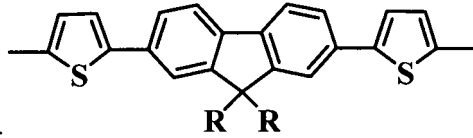
之一結構，且 R 為一至少包含一

碳原子之側鏈；以及以該化合物作為一反應物進行一合環反應，以使該化合物成為該多電子給體單體。

此外，本發明亦將多環熔合梯形多電子給體的共軛小分子與各類缺電子單體/電子受體之共軛小分子連結起來，以形成 P 型共軛高分子。例如，本發明亦提供一種 P 型共軛高分子聚合物之合成方法，包括下列之步驟：



提供一化合物，其中該化合物具有式一

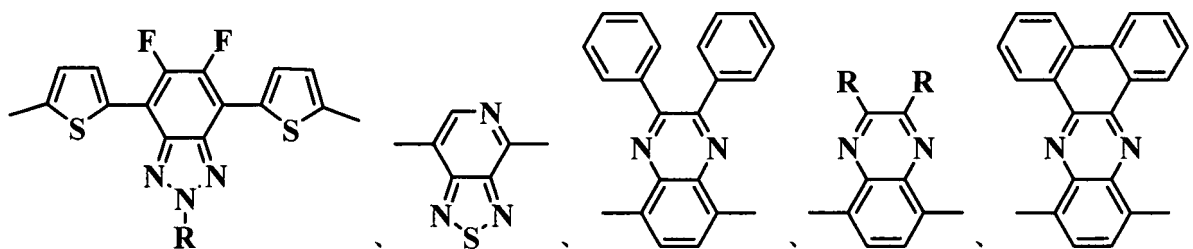
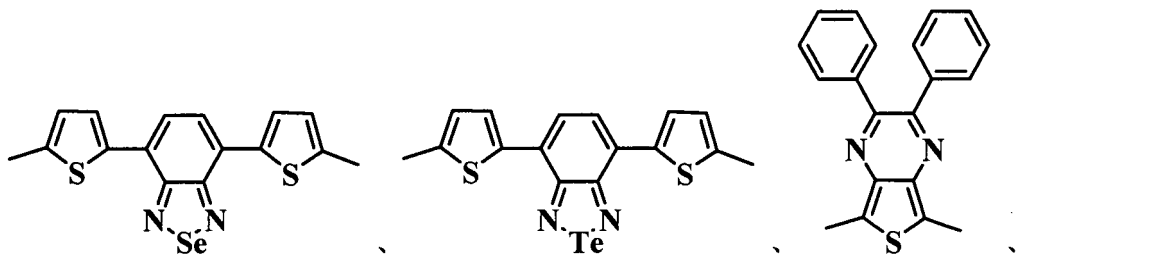
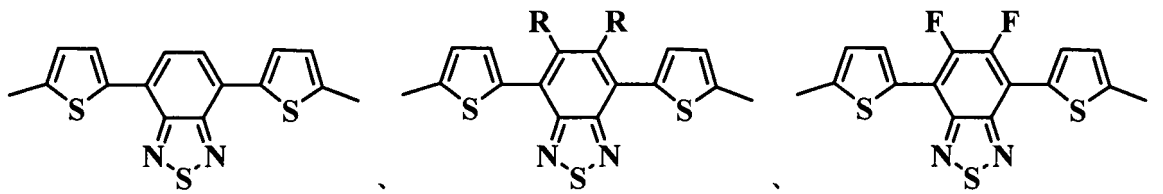
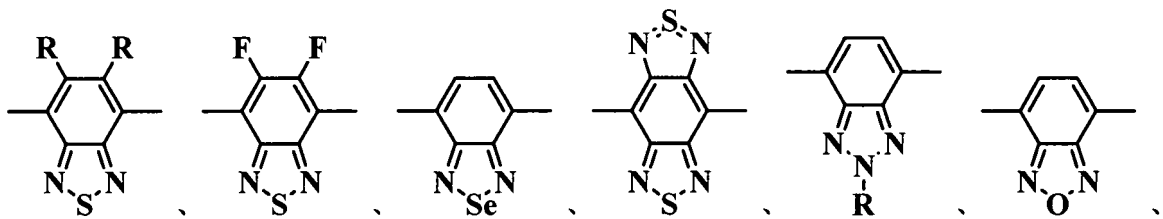
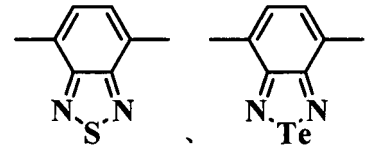


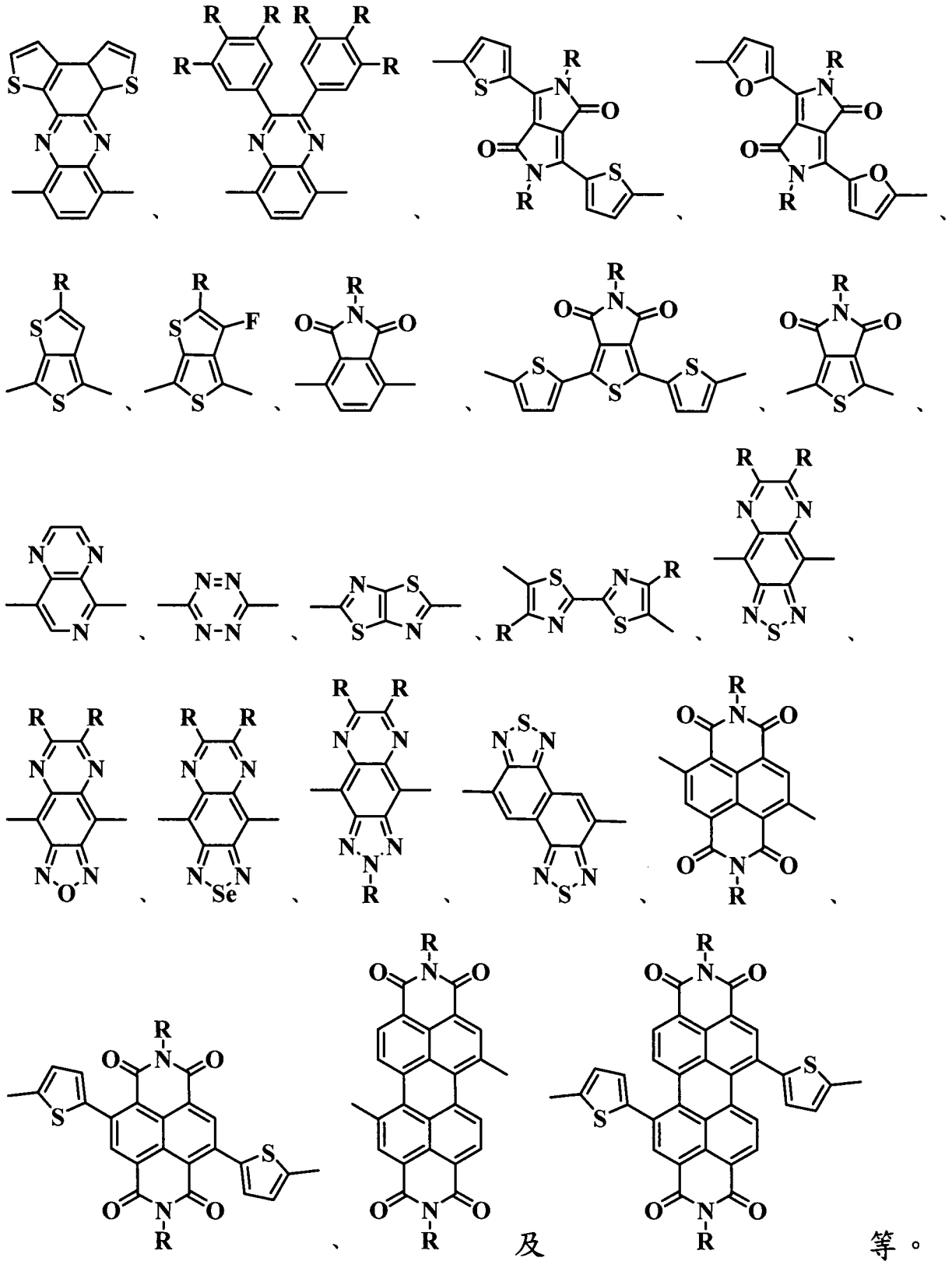
或式二

之一結構，且 R 為一至少包含一

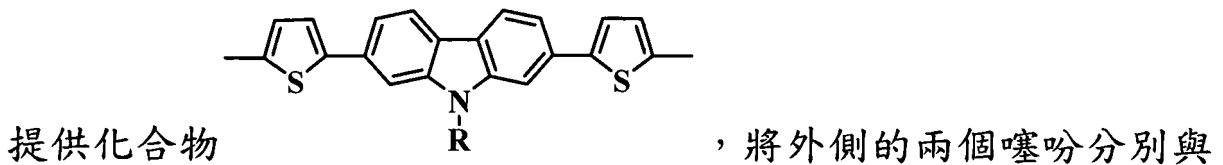
碳原子之側鏈；於該化合物上形成至少一芳香環，以形成一單體；以及以該單體與一電子受體為反應物進行聚合，以形成該 P 型共軛高分子聚合物。

再者，上述缺電子單體/電子受體可選自

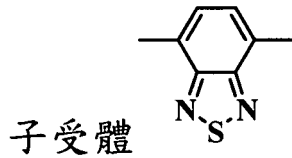




舉例而言，上述 P 型共軛高分子聚合物可合成如下：



中間的三環系統以矽原子連結，並修飾以適當之 R 以及提供一電



進行聚合後，形成結構新穎之七環熔合梯型 P 型共

軛高分子聚合物

，其主鏈的共軛主體仍維持相同，唯分子的平面性更為增加，而經實驗證實，此七環熔合梯型 P 型共軛高分子聚合物確實具有優良之光吸收及電洞傳輸性質。

在上述具體實施例之側鏈 R，可以為任何長度及大小。具體來說，只要是具有至少一個碳原子之側鏈，均可用於本發明所述的側鏈 R。

而該等 P 型共軛高分子，再混摻如碳七十衍生物[6,6]-phenyl C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₁BM)或碳六十衍生物[6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM)之 N 型材料於各種有機溶劑後，旋轉塗佈做為有機混摻太陽能電池之主動層，藉以達到多層結構之高效率有機太陽能電池。

下表一列舉數種以本案之 P 型共軛高分子混摻 PC₇₁BM 後，製成有機太陽能電池之主動層元件的各項光電特性。

表一

共軛高分子	高分子:PC ₇₁ BM 混摻比	開路電壓 (V)	短路電流 (mA/cm ²)	填充因子 (%)	PCE (%)
PDTSCBT	1 : 3	0.82	11.1	56.7	5.2
PDTPCBT	1 : 2	0.50	10.5	49.9	2.6
PDTBCDTBT	1 : 1.5	0.78	11.4	65.6	5.9

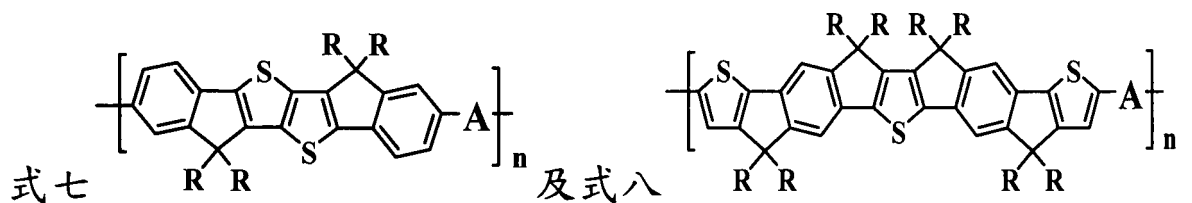
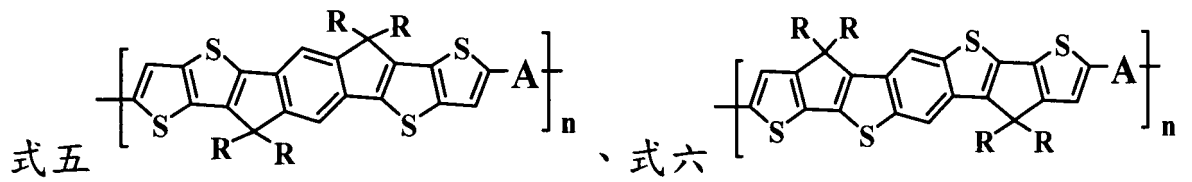
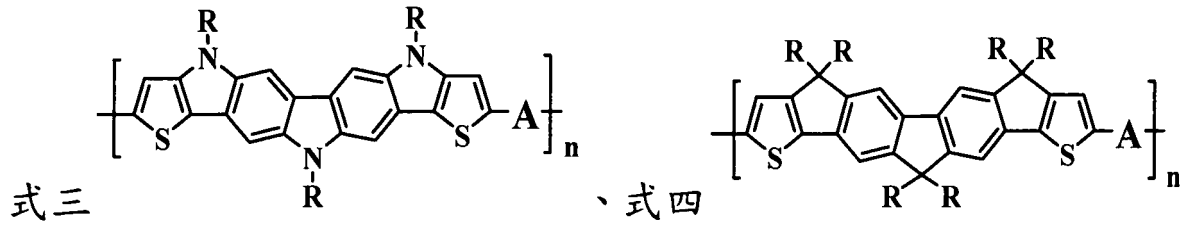
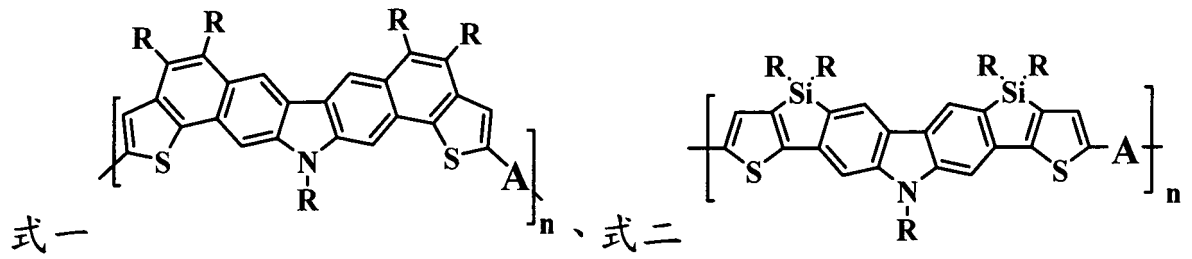
PDTCFBT	1 : 3	0.83	12.6	66.8	7.0
PBBCPDTPD	1 : 2.5	0.85	11.7	51.7	5.2
PBBCPDTBT	1 : 2.5	0.75	12.5	51.6	4.8
PBBCPDTBT-F	1 : 2.5	0.85	11.9	56.9	5.8
PIDTTBT	1 : 4	0.82	10.5	46.0	4.0
PIDTTDTBT	1 : 4	0.82	8.9	49.0	3.6
PDITTDtBT	1 : 4	0.92	10.7	58.4	5.8
PDITTTBT	1 : 4	0.88	7.5	41.4	2.7
PTPTPTBT	1 : 4	0.76	11.4	61.0	5.3

透過表一可以得知，本案之 P 型共軛高分子混摻 N 型材料後所製成的主動層元件，均具有高短路電流及高 PCE 之優良特性。詳細地說，本案之多環熔合 P 型共軛高分子，可以應用於多層結構的有機混摻太陽能電池，其藉由與 N 型材料混摻後，旋轉塗佈於 PEDOT:PSS 以作為主動層。而該 P 型材料具有以下特性：1) 有效延長共軛長度；2) 促進 π 電子的非定域化；3) 降低能隙之價帶；以及 4) 透過共平面且剛硬的結構，抑制一般單鍵間無秩序的扭轉，並可降低其重排能，以增加原有之電荷傳導度。

而本案藉由導入新穎的多環熔合 P 型共軛高分子於有機混摻太陽能電池之主動層，提升主動層吸收太陽光譜的範圍及強度，並藉由 P 型共軛高分子本身共平面且剛硬的結構，增加電洞傳導的能力，進而提升有機混摻太陽能電池的短路電流，並且降低電子電洞再結合的機率，藉以達到多層結構之高效率有機太陽能電池。

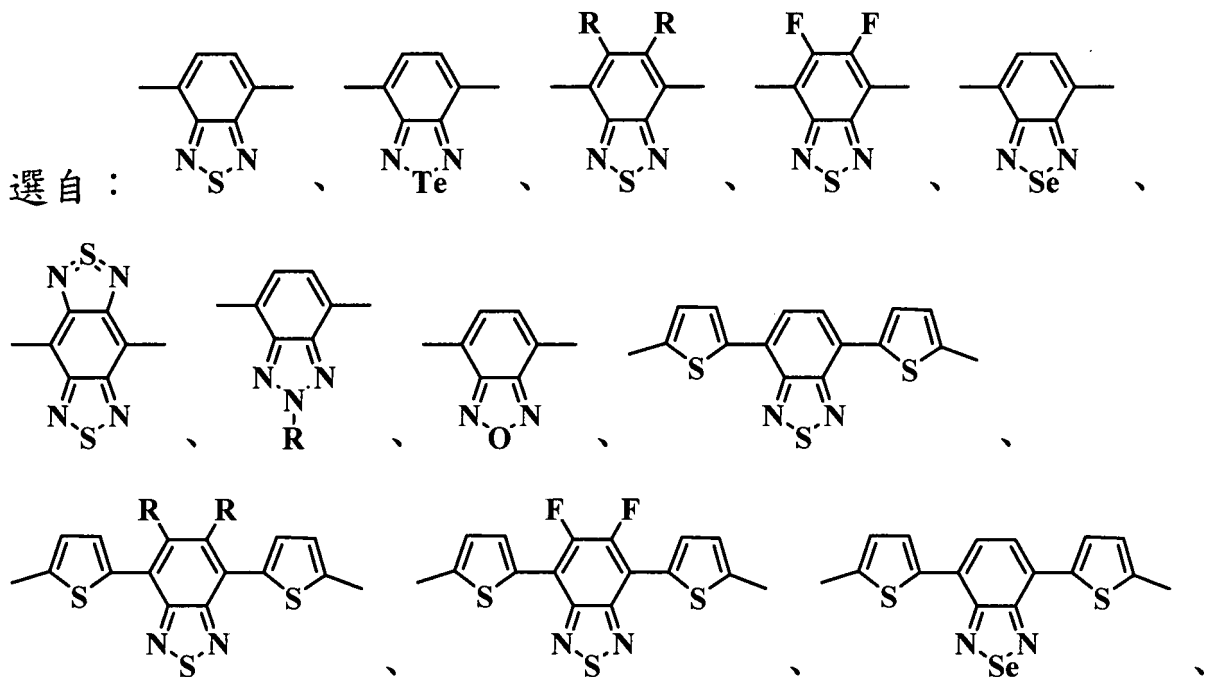
具體而言，以下所列之例示實施例可以對本案之發明作更清楚的描述。

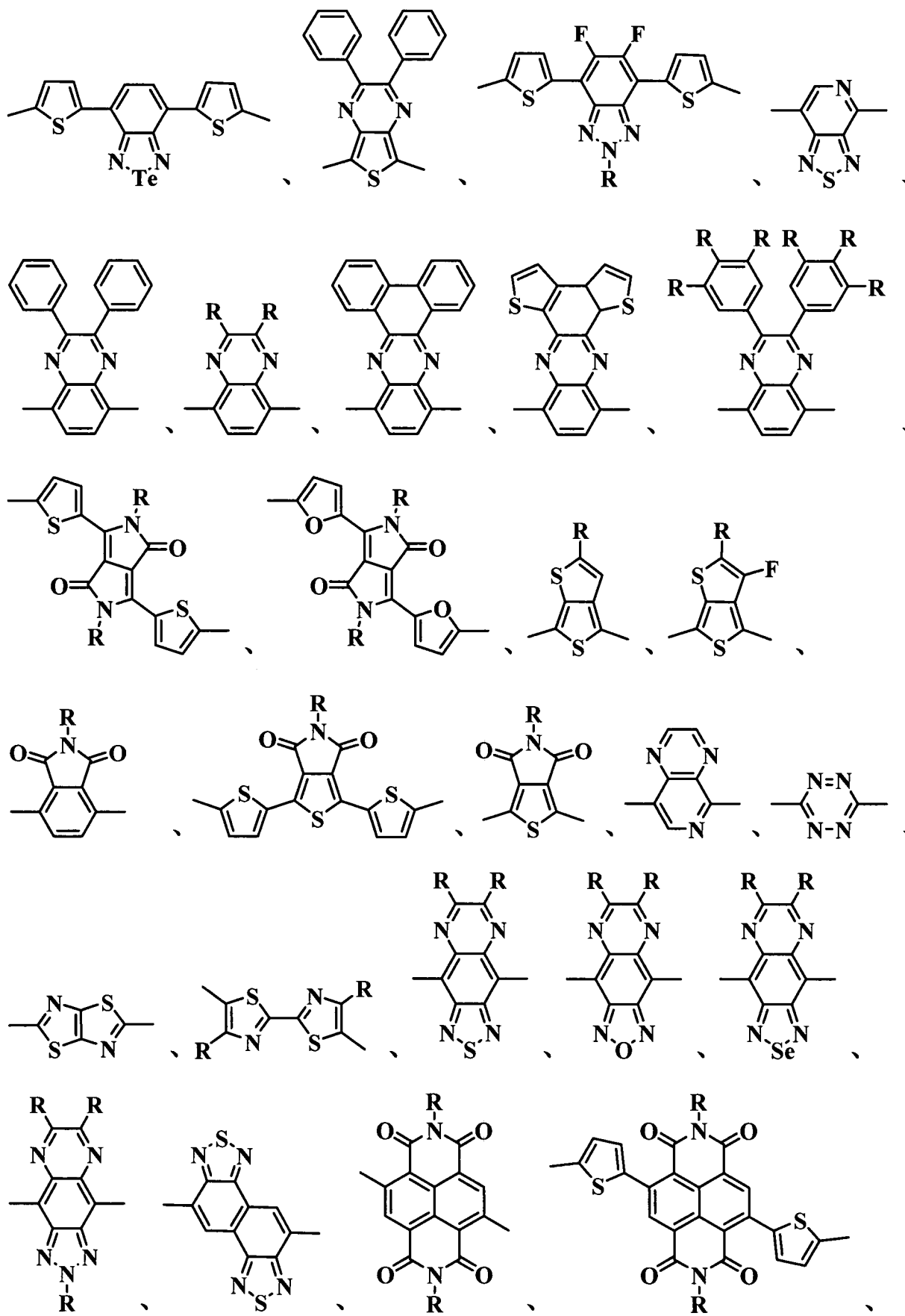
1. 一種高分子聚合物，具有一結構，其中該結構是選自：

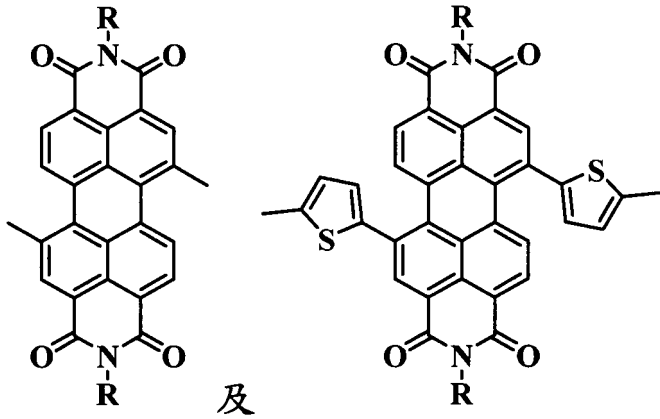


所組成之一群組的其中之一，其中 A 為一缺電子單體，n 為大於 2 之正整數，且 R 為一至少包含一碳原子之側鏈。

2. 如例示實施例 1 所述之高分子材料，其中該缺電子單體是

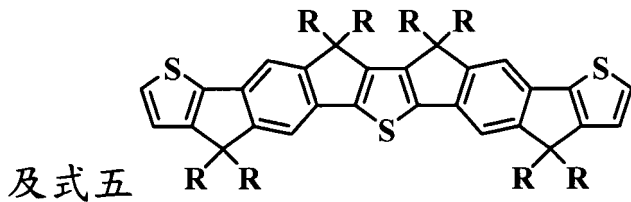
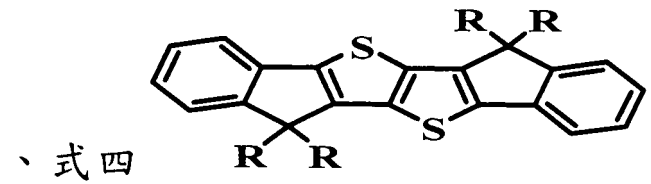
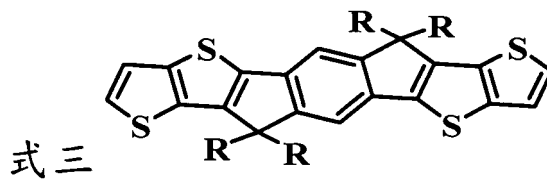
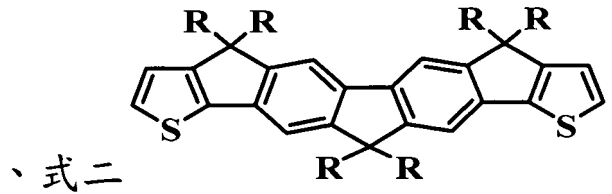
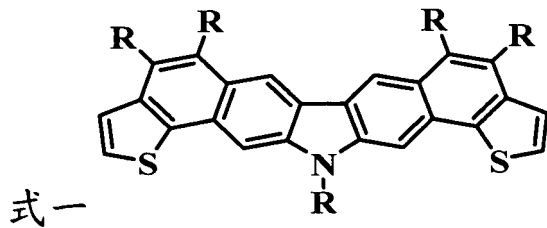






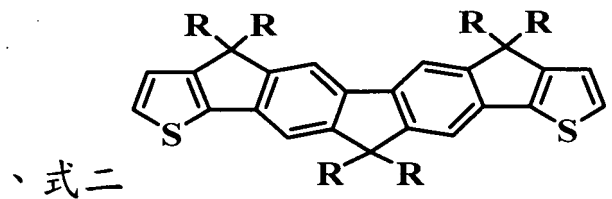
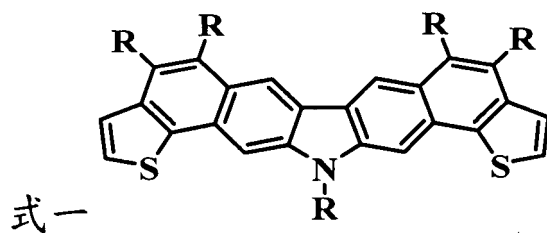
及 所組成之一群組的其中之一，且該缺電子單體上的 R 為一至少包含一碳原子之側鏈。

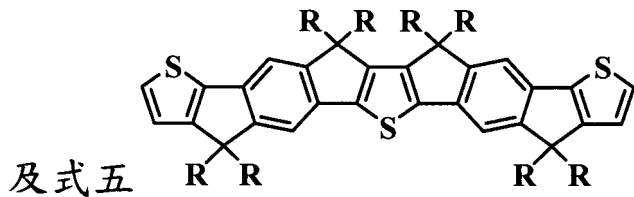
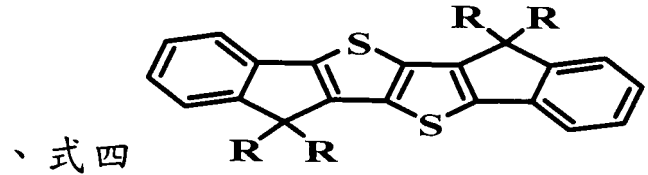
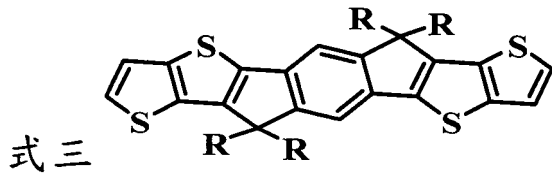
3. 一種高分子材料，該高分子材料包括複數單體，其中該複數單體是選自：



所組成之一群組的其中之一，且 R 為一至少包含一碳原子之側鏈。

4. 一種高分子單體，該高分子單體具有一結構，其中該結構是選自：

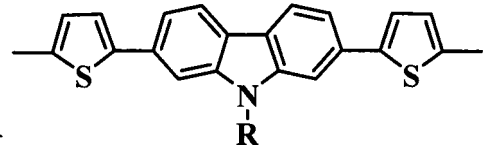




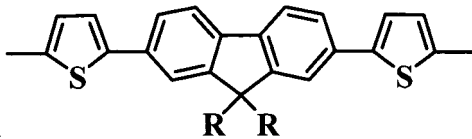
所組成之一群組的其中之一，且

R 為一至少包含一碳原子之側鏈。

5. 一種合成單體之方法，包括下列之步驟：



提供一化合物，其中該化合物具有式一

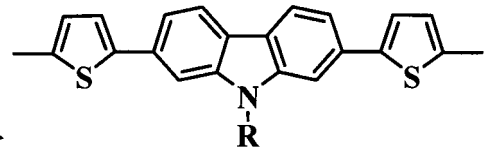


之一結構，且 R 為一至少包含一

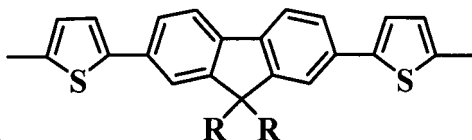
碳原子之側鏈；以及以該化合物作為一反應物進行一合環反應，以使該化合物成為該單體。

6. 如例示實施例 5 所述之方法，其中該合環反應於該化合物上合成至少一雜環。

7. 一種高分子聚合物之合成方法，包括下列之步驟：



提供一化合物，其中該化合物具有式一



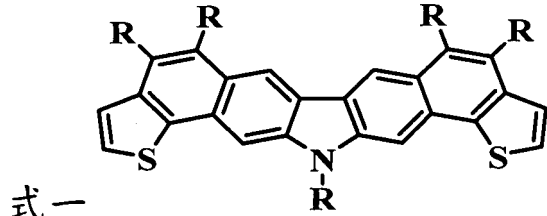
之一結構，且 R 為一至少包含一

碳原子之側鏈；於該化合物上形成至少一芳香環，以形成一單體；以及以該單體與一電子受體為反應物進行聚合，以形成該高分子

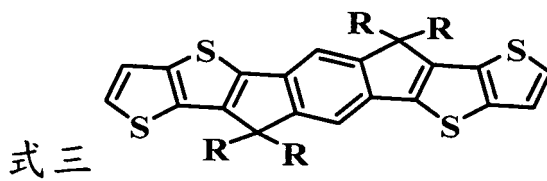
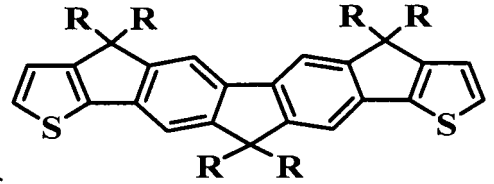
聚合物。

8. 如例示實施例 7 所述之方法，其中該芳香環為一雜環。

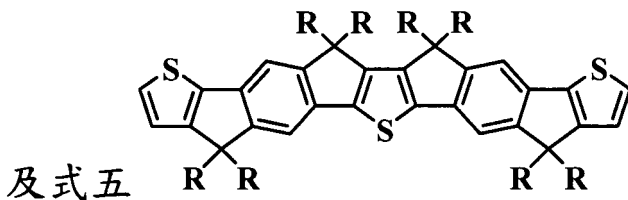
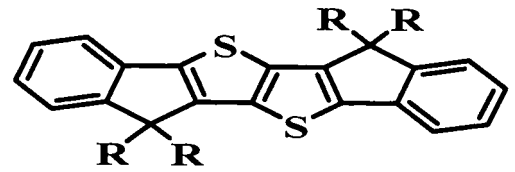
9. 一種高分子聚合物之合成方法，包括下列之步驟：提供一單體，其中該單體是選自：



、式二



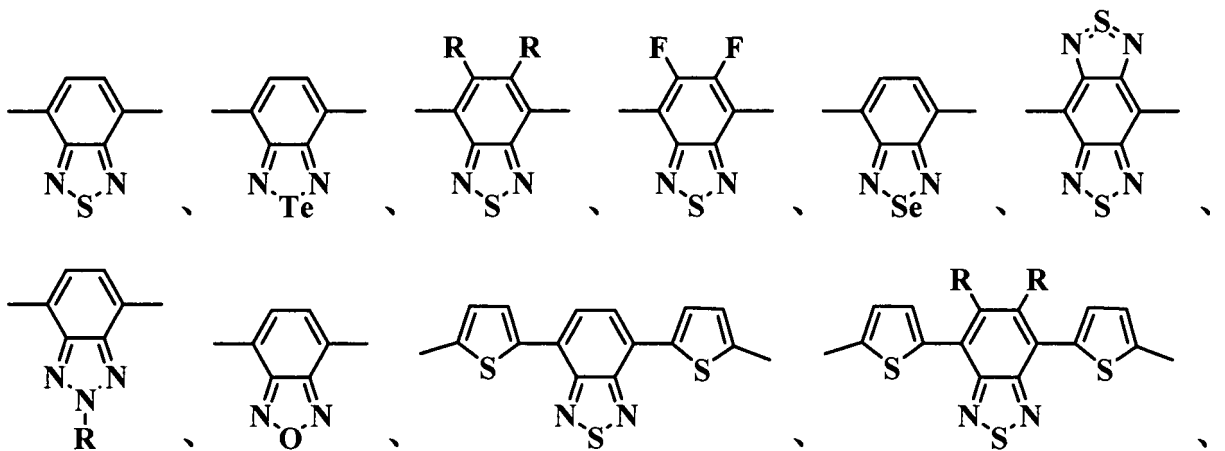
、式四

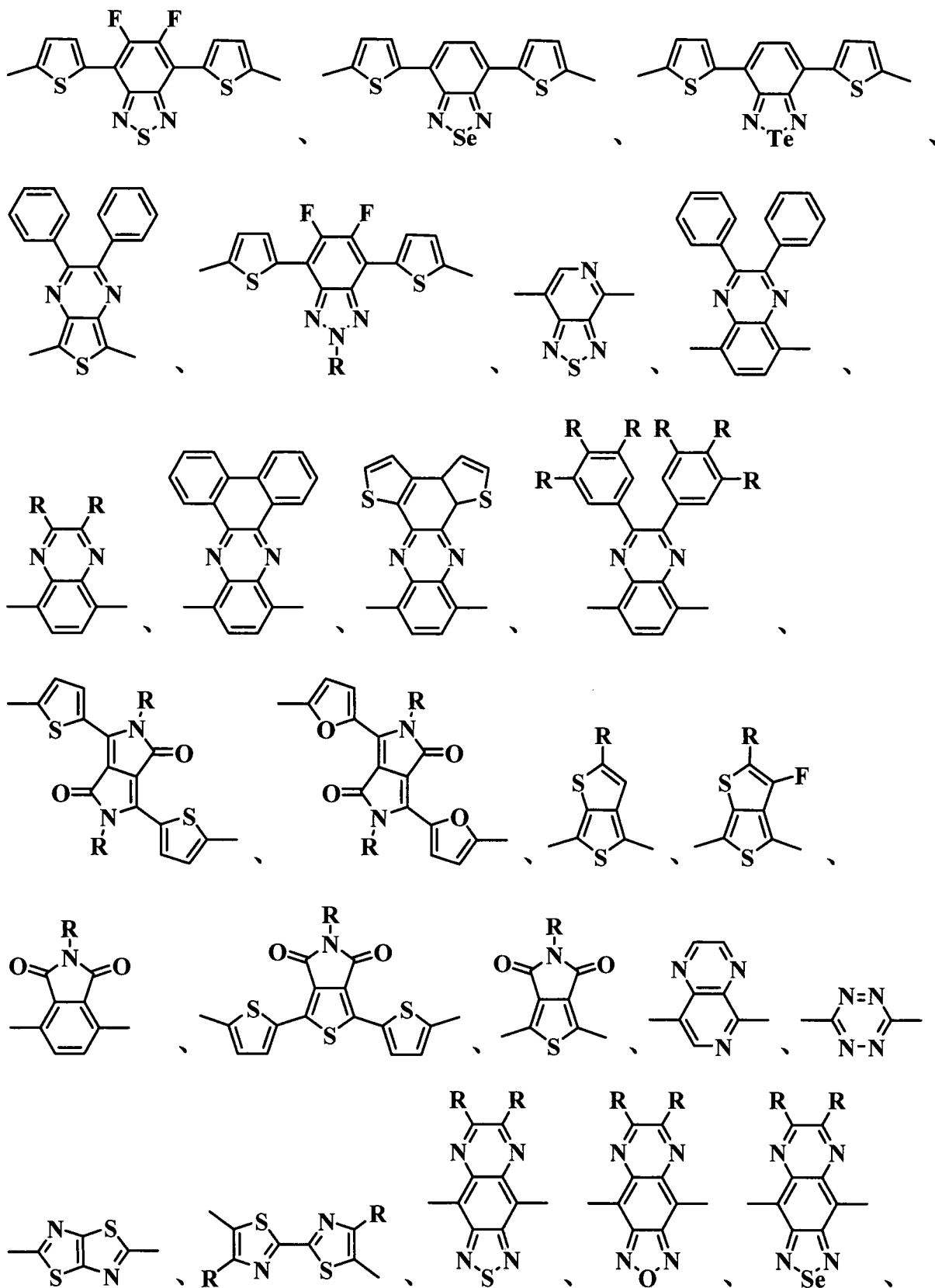


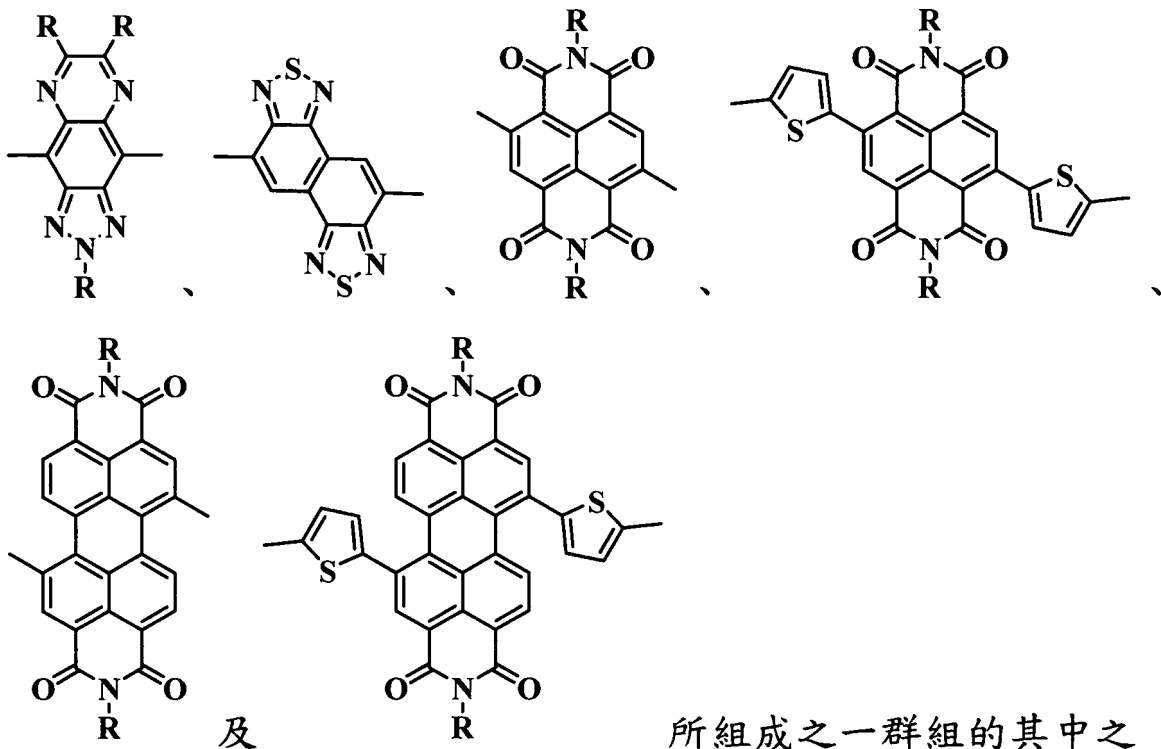
所組成之一群組的其中之一，且

R 為一至少包含一碳原子之側鏈；提供一電子受體；以及以該單體以及該電子受體作為反應物進行聚合，以形成該高分子聚合物。

10. 如例示實施例 9 所述之方法，其中該缺電子單體是選自：







一，且該缺電子單體上的 R 為一至少包含一碳原子之側鏈。

惟值得注意者，縱使本案已由上述之實施例所詳細敘述而可由在此領域具通常知識者任施匠思而為諸般修飾，然該等修飾皆不脫離如附申請專利範圍所欲保護者。

【圖式簡單說明】

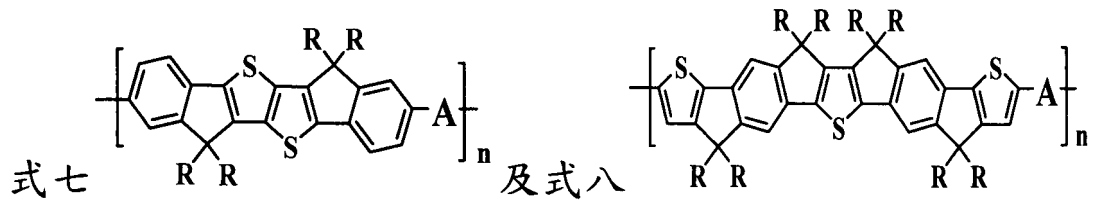
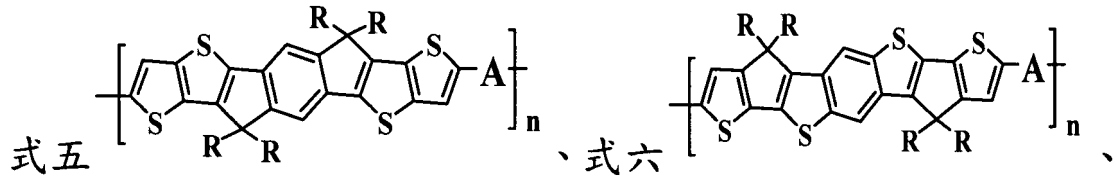
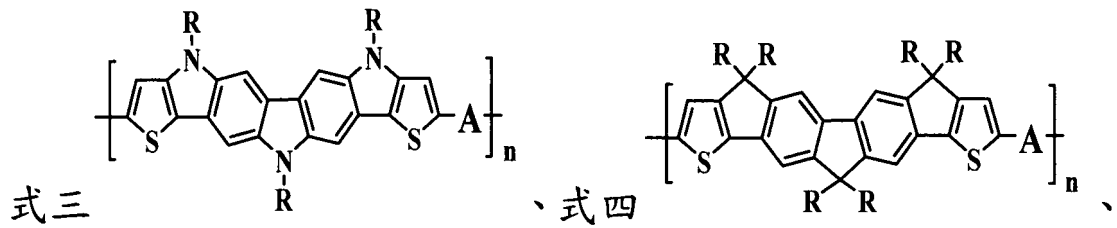
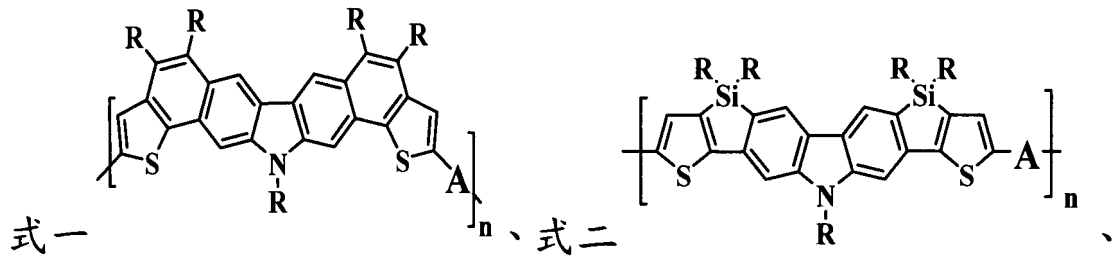
無

【主要元件符號說明】

無

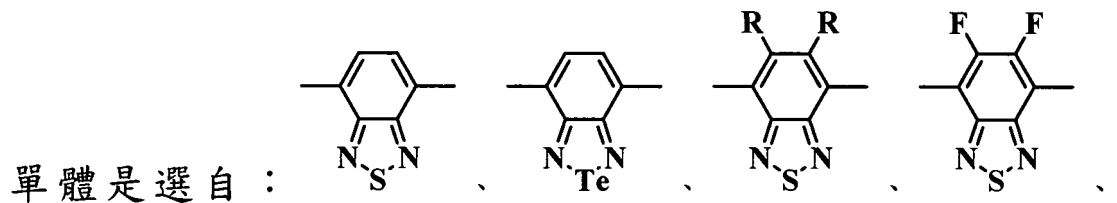
七、申請專利範圍：

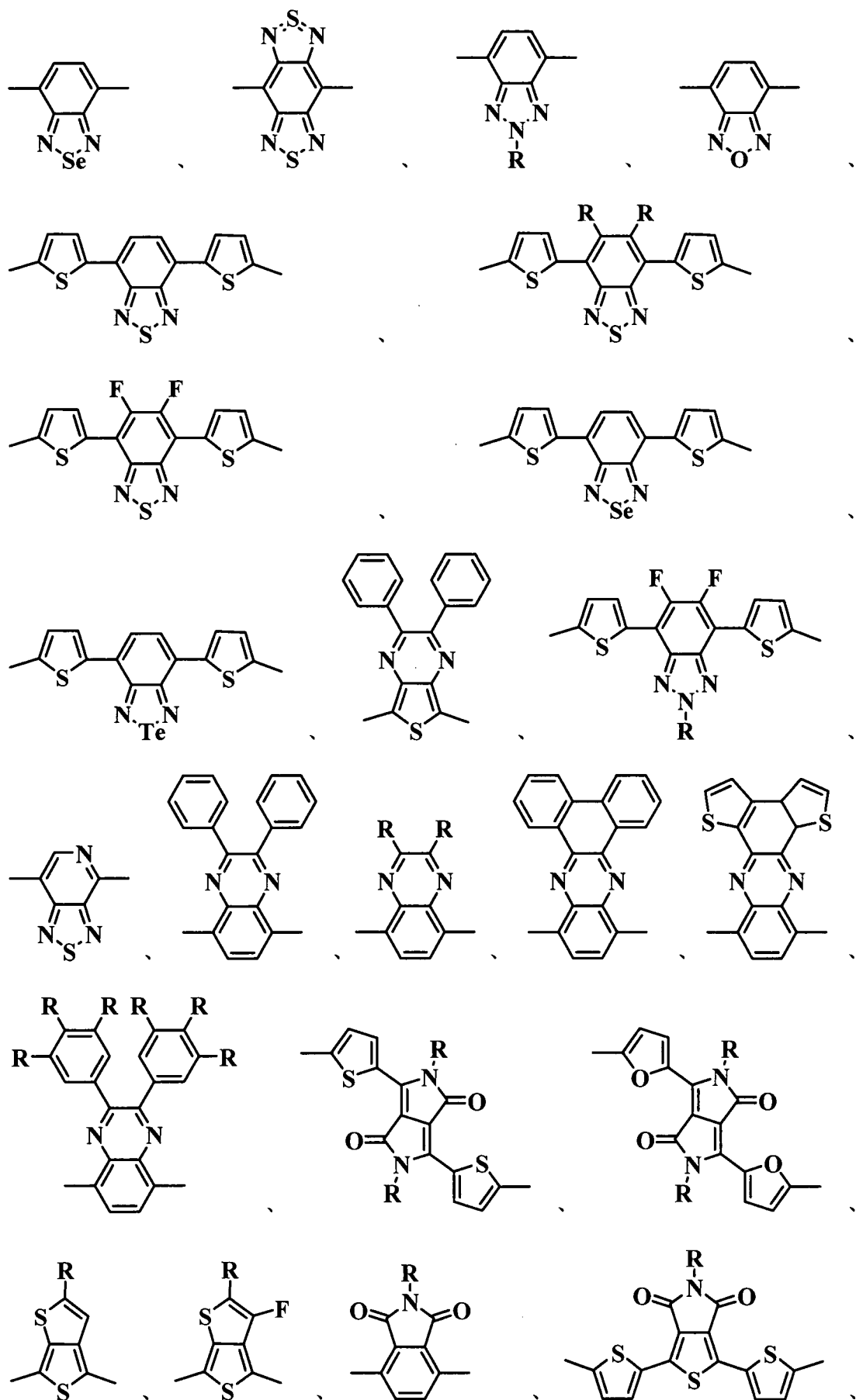
1. 一種高分子聚合物，具有一結構，其中該結構是選自：

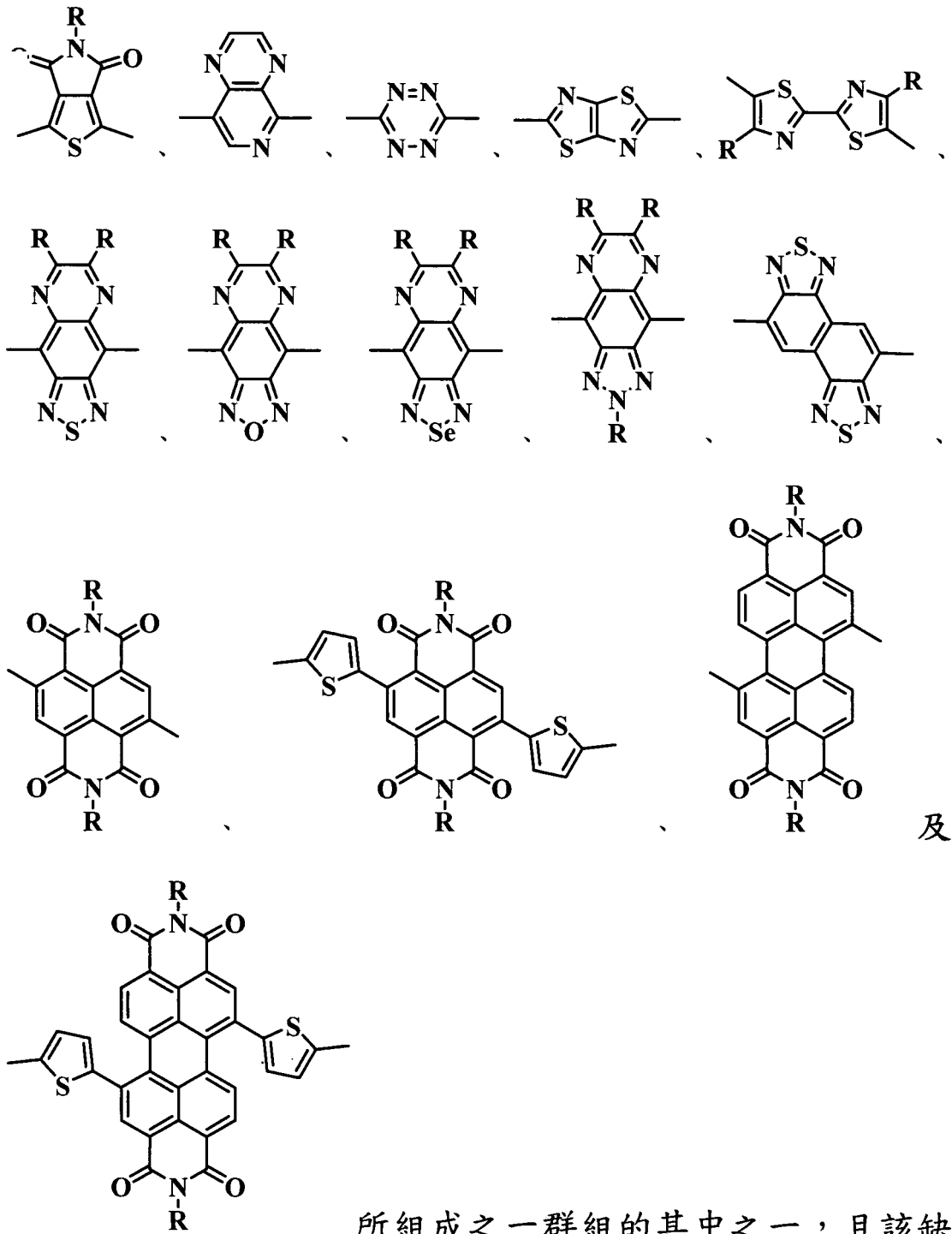


所組成之一群組的其中之一，其中 A 為一缺電子單體，n 為大於 2 之正整數，且 R 為一至少包含一碳原子之側鏈。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之高分子材料，其中該缺電子



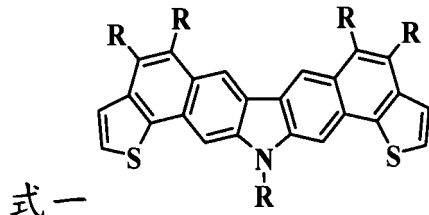




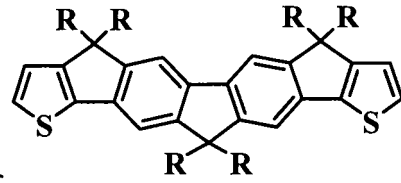
及

所組成之一群組的其中之一，且該缺
 電子單體上的 R 為一至少包含一碳原子之側鏈。

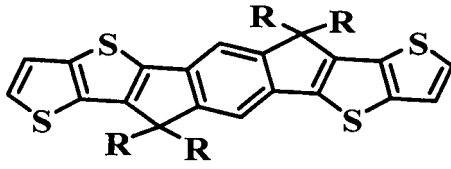
3. 一種高分子材料，包括：
 複數單體，其中該複數單體是選自：



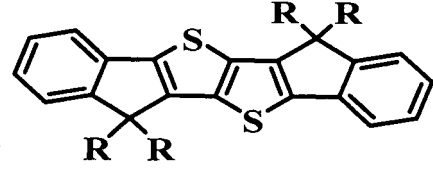
式一



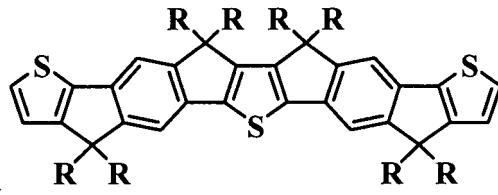
、式二



式三



、式四

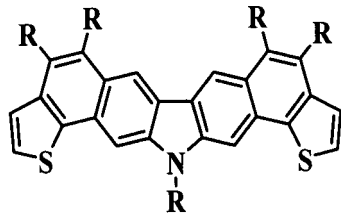


及式五

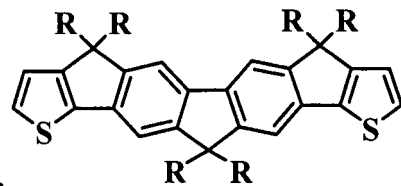
所組成之一群組的其中之一

一，且 R 為一至少包含一碳原子之側鏈。

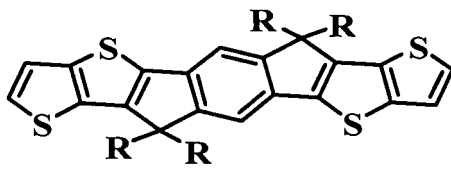
4. 一種高分子單體，具有一結構，其中該結構是選自：



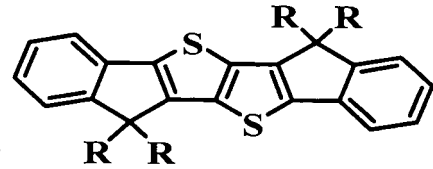
式一



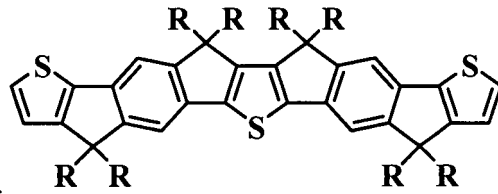
、式二



式三



、式四



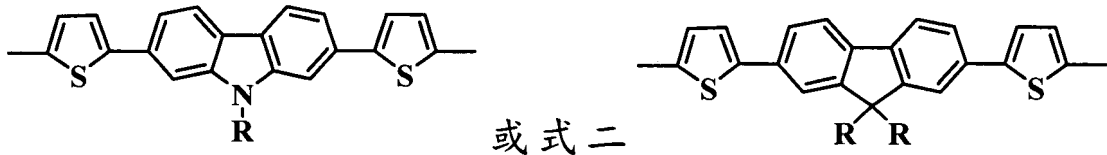
及式五

所組成之一群組的其中之一

一，且 R 為一至少包含一碳原子之側鏈。

5. 一種合成單體之方法，包括下列之步驟：

提供一化合物，其中該化合物具有式一



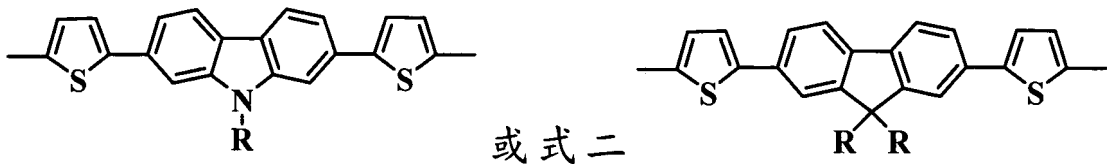
之一結構，且 R 為一至少包含一碳原子之側鏈；以及

以該化合物作為一反應物進行一合環反應，以使該化合物成為該單體。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之方法，其中該合環反應於該化合物上合成至少一雜環。

7. 一種高分子聚合物之合成方法，包括下列之步驟：

提供一化合物，其中該化合物具有式一



之一結構，且 R 為一至少包含一碳原子之側鏈；

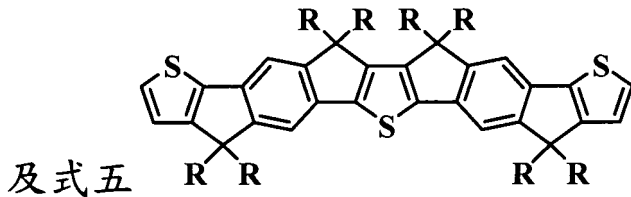
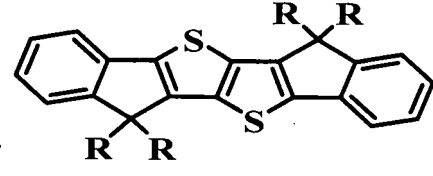
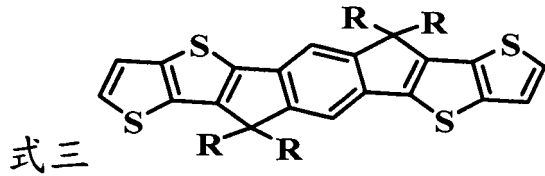
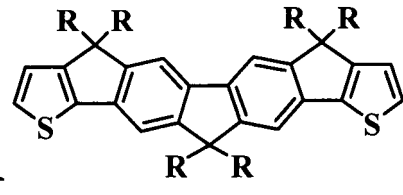
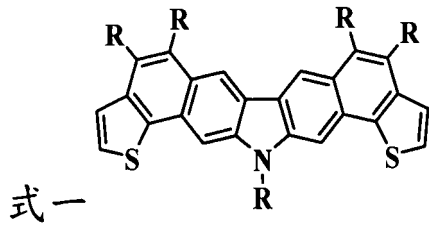
於該化合物上形成至少一芳香環，以形成一單體；以及

以該單體與一電子受體為反應物進行聚合，以形成該高分子聚合物。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中該芳香環為一雜環。

9. 一種高分子聚合物之合成方法，包括下列之步驟：

提供一單體，其中該單體是選自：



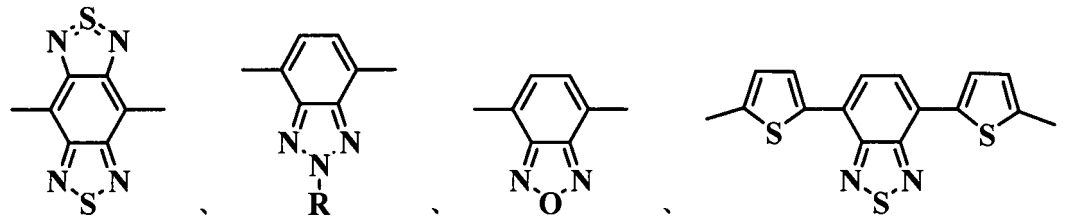
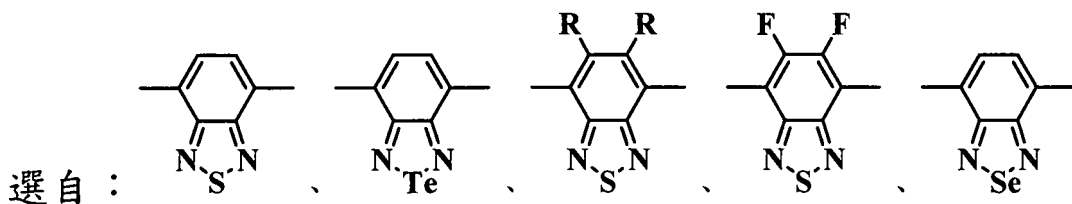
所組成之一群組的其中之一

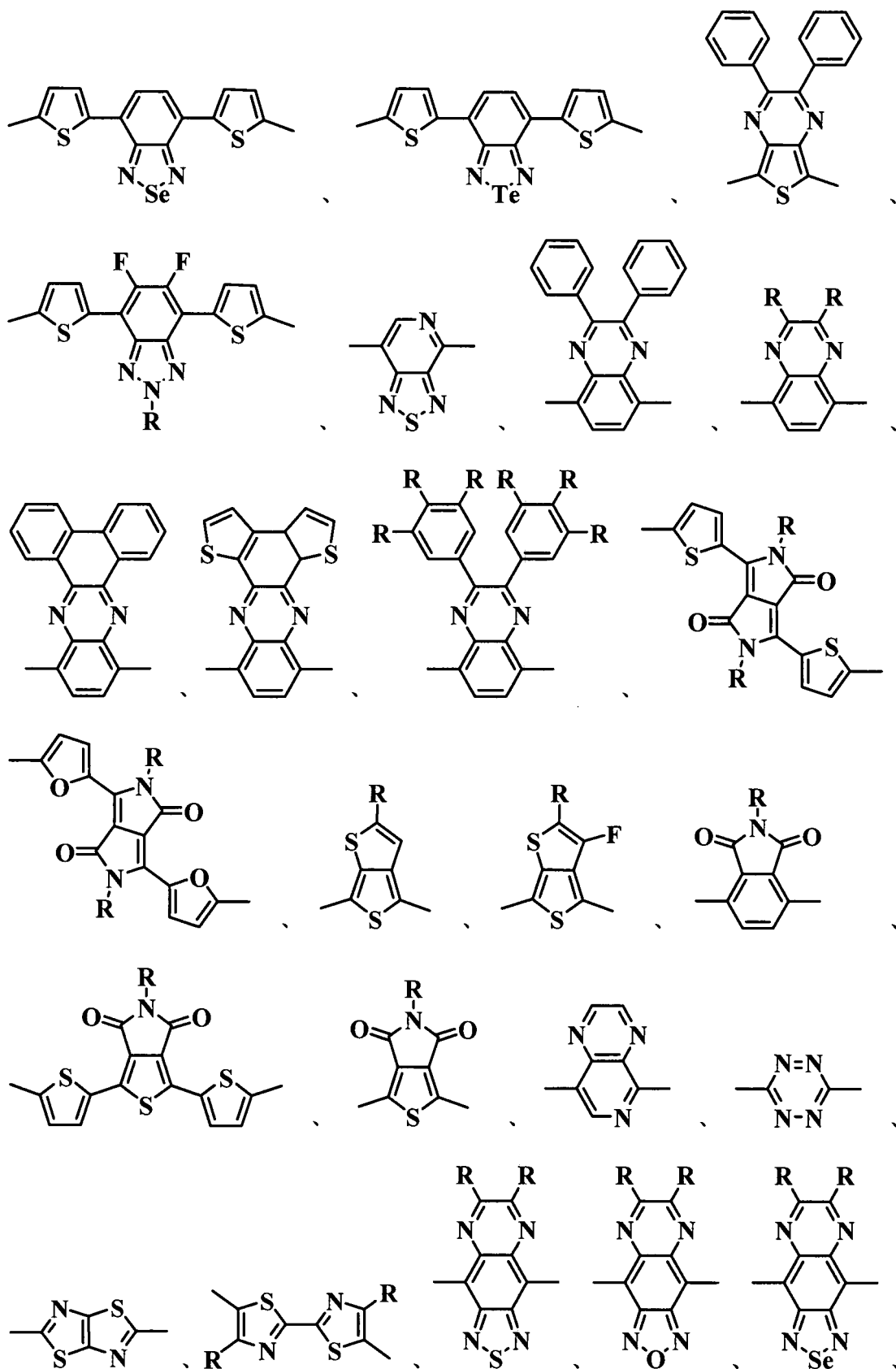
一，且 R 為一至少包含一碳原子之側鏈；

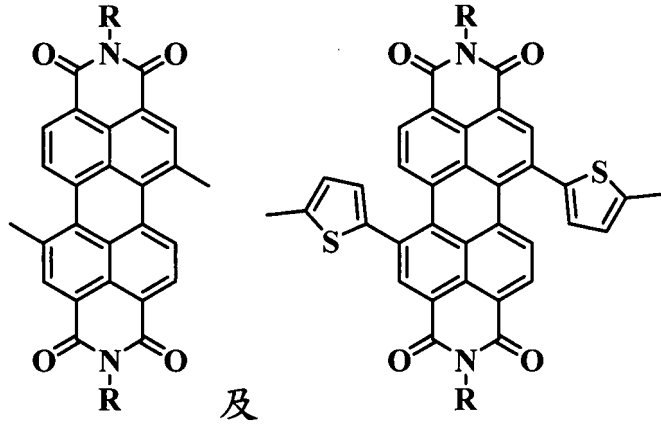
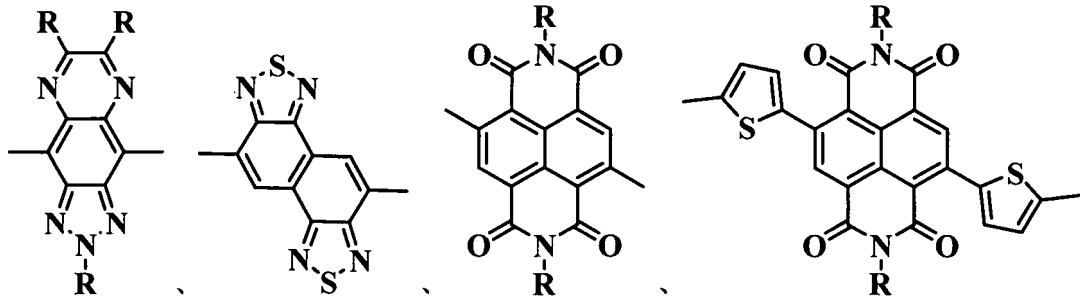
提供一電子受體；以及

以該單體以及該電子受體作為反應物進行聚合，以形成該高分子聚合物。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中該電子受體是







及

其中之一，該缺電子單

體上的 R 為至少包含一碳原子之側鏈。

201336887

八、圖式：

無