

有机小分子空穴传输材料取代基效应的理论研究

密士珍

(临沂大学化学化工学院 临沂 276000)

摘要 在 B3LYP/6-31G(d) 水平下对 *N,N'*-二苯基-*N,N'*-二(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(以下简称 NTD)及其衍生物(以下简称 NTDs)的中性态和离子态结构进行优化,得到各物质的重组能并进行比较。结果显示,NTD 分子的化学修饰对重组能 λ 变化趋势的影响是电子诱导效应和共轭效应共同作用的结果:(1)吸电子诱导效应会引起 NTD 分子重组能的升高;多重取代位的吸电子效应对分子重组能影响具有相互抵消的作用,不具有简单加和性;给电子诱导效应会引起 NTD 分子重组能的降低;(2)*o* 位、*m* 位的正共轭效应使体系重组能剧烈升高,共轭作用在 *o* 位、*m* 位取代时占主导作用;*p* 位的正共轭效应使体系重组能降低;(3)大范围的共轭 π 键可能引起所取代的苯环电子分布发生根本性变化,导致分子构型随之发生剧烈变化,从而重组能急剧升高。

关键词 重组能 空穴传输 钙钛矿太阳能电池 有机小分子

Theoretical Study on the Substitute Effect of Organic Small Molecular Hole Transfer Materials

Mi Shizhen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Linyi University, Linyi, 276000)

Abstract In this article, the geometry of all molecules, including *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(1-naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NTD) and its derivatives (NTDs), is optimized for both the neutral and cation states. Then the reorganization energy is calculated. All calculations are performed at B3LYP/6-31G(d) level. The results indicate that the chemical modifications on NTD could induce the variety of the reorganization energy. And this can be attributed to the interaction of inductive effect and conjugated effect. (1) The electron-withdrawing effect will increase the reorganization energy. The reorganization energy will be reduced with the electron-donating effect. The electron absorption effect of multiple substitutions has a counteracting effect on molecular reorganization energy, which does not have simple additive property. (2) The *ortho*-, *meta*-positive conjugate effect will increase the reorganization energy dramatically, while the *para*-positive conjugate effect will reduce the reorganization energy. (3) A wide range of conjugated π -bonds might induce the fundamental changes in the electron distribution of the substituted benzene ring, resulting in dramatic changes in the molecular configuration, and the sharply rise of the reorganization energy.

Keywords Reorganization energy, Hole transport, PSCs, Organic small molecule

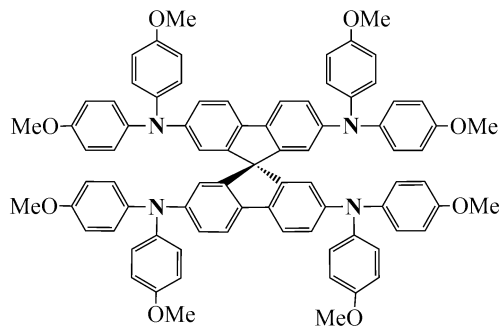
自 20 世中叶以来,不可再生的化石燃料被快速地消耗殆尽。太阳能作为石油、煤、天然气等能源的理想替代和补充能源,已成为近年来学术界和工业界共同关注的热点问题。如今,太阳能电池也已从军事、航天领域逐渐应用到日常生活中。

钙钛矿太阳能电池(PSCs)是一种新型的太阳能电池^[1-3],自 2009 年诞生以来,其光电转换

效率迅速攀升,展现出良好的发展前景并引起了人们的广泛关注^[4,5]。在其发展过程中,空穴传输材料起到了不可替代的作用,不仅有助于提高 PSCs 的光电转换效率,而且有效改善了电池的稳定性,为 PSCs 的发展带来了新的契机^[6]。因此,研究空穴传输材料的特点和作用机理并设计合成新型高效的空穴传输材料,对进一步提高 PSCs

的效率、促进新能源领域的发展具有非常重要的意义和价值。

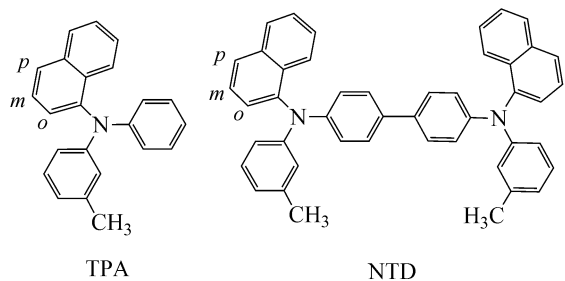
Spiro-OMeTAD(图式 1)是 PSCs 中最经典的空穴传输材料,被广泛地应用于各种 PSCs 中。不过由于合成复杂、提纯困难、价格昂贵,该材料的大规模商业化应用受到了很大的限制。



图式 1 Spiro-OMeTAD 的分子结构
Scheme 1 Molecular structure of Spiro-OMeTAD

最近,已经开发出无机半导体、导电聚合物和有机小分子等空穴传输材料,并用于 PSCs 中,表现出了一定的优良性能。其中有机小分子空穴传输材料具有能级可调、合成简单、价格低廉、原材料丰富等特点而展示出了强劲的发展势头,且被证明在 PSCs 中有非常好的应用潜力,成为研究最多也最常用的空穴传输材料。有机小分子空穴传输材料根据分子中基团的不同,可分为 Spiro 型、含三苯胺型、含噻吩型及含其他结构等不同类型。其中含三苯胺型小分子空穴传输材料应用范围最广也是最经典的空穴传输材料^[7-12]。本课题组前期^[13]曾对一系列三苯胺(TPA)、二联三苯胺(TPD)及其衍生物的传输性能进行过研究,讨论了空穴传输性能随取代基的变化规律及分子结构单体与分子整体性质的相关性,取得了一定的研究成果。

前期研究结果显示,NTD 分子结构与其他 TPD 分子衍生物存在较大区别,其空穴传输性能较其他分子变化较大,规律性不显著。本文选取 NTD(图式 2)分子作为研究对象,以重组能为研究参数,设计一系列 NTD 分子的衍生物以及与其对应的单体 TPA 分子的衍生物。研究 NTDs 分子重组能的取代基效应,分析不同取代基、不同的取代基数在不同取代位对其重组能的影响规律。为以后快捷准确地设计合成新型目标小分子空穴传输材料提供参考信息。



图式 2 TPA 及 NTD 分子取代化学位定义
Scheme 2 Substitute Definition of TPA and NTD

1 计算原理和方法

采用 Gaussian03 程序在 B3LYP/6-31G(d) 水平上完成了对 NTD 及其衍生物 NTDs 的中性态、离子态的几何结构全优化以及能量的计算。然后计算中性分子几何结构下离子态的单点能,离子几何结构下中性态的单点能,从而计算得到各分子的重组能。计算时文件输入和后期数据处理等采用了 g-view,chemoffice 等作图软件。文中分子取代基位置定义如图式 2 所示。

自转移反应的空穴传输的速率 K_{ET} 根据 Marcus 的理论可表示为以下形式

$$K_{ET} = A \exp(-\lambda/4k_B T) \quad (1)$$

k_B 为 Boltzmann 常数, T 为反应温度, A 为指前因子,与电子耦合矩阵 ΔH_{ab} 相关,可视为常数。则重组能 λ 与 K_{ET} 存在简单的函数关系。

如图 1 所示,左侧为中性分子构型下的中性态和离子态的能量,右侧为离子构型下中性态和离子态的能量, λ 可通过式(2)计算得到。

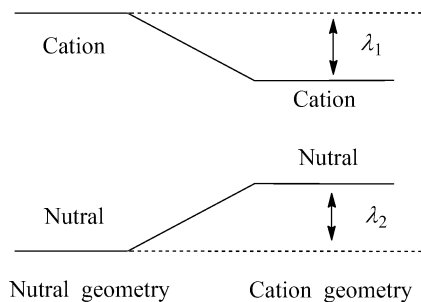


图 1 反应的重组能示意图
Fig. 1 Scheme of reorganization energy of the reaction

$$\text{重组能} \quad \lambda = \lambda_1 + \lambda_2 \quad (2)$$

由以上理论推导和公式看出:分子的几何结构以重组能 λ 为参数桥梁,与分子材料的传输性能 K_{ET} 之间建立简单、直接的相关性。

通过计算研究分子的电子结构参数重组能随

分子几何结构的变化规律,讨论分子几何结构变化对材料传输性能的影响,为进一步分子设计提供有力帮助。

2 结果与讨论

选取吸电子基团- CF_3 、-F、-CN,供电子基团-OMe、-OH 和- NH_2 ,研究相同取代基取代下不同位置、不同取代个数及不同取代基取代,相同取代位、相同取代个数对 NTD 分子重组能的影响,讨论其变化规律。

表 1 中列出了- CF_3 在邻、间、对位单取代及双取代和三取代后,计算得到的各 NTDs 分子的重组能值以及其与 NTD 重组能的差值。

表 1 CF_3 取代的 NTD 重组能 (kcal)
Tab. 1 Reorganization energy (kcal) of the CF_3 -substituted NTD

	λ_{NTDs}	$\lambda_{\text{NTDs-NTD}}$
非取代	6. 49742	0
<i>m</i> - CF_3	7. 29754	0. 80013
<i>o</i> - CF_3	7. 80262	1. 30521
<i>p</i> - CF_3	7. 88307	1. 38565
<i>op</i> - CF_3	8. 02570	1. 52828
<i>mp</i> - CF_3	8. 21815	1. 72074
<i>omp</i> - CF_3	8. 40233	1. 90491
<i>om</i> - CF_3	8. 68094	2. 18352

如表 1 数据第三列所示,吸电子基团- CF_3 取代后,从上到下,所有 NTDs 分子的重组能一致升高,只是升高的数值不同。单取代时,*m* 位取代重组能升高最少,*p* 位重组能升高最多。二取代和三取代的重组能变化明显大于单取代。值得注意的是 *om*- CF_3 取代重组能增加得最多,使取代后重组能升高约 2. 180kcal,近似等于 *o* 位(升高约 1. 305kcal)和 *m* 位(0. 800kcal)取代后重组能变化之和。这主要考虑是空间位阻效应造成的,*o*、*m* 位离分子中心位置近,空间拥挤,分子张力相对取代前增加得多,从而导致重组能变化大。相对于 *om* 取代,再加 *p* 位取代后,重组能增加的值反而减小(1. 90 kcal),降低约 0. 3 kcal。单取代时 *p* 位使重组能增大最多,为什么反而引起整体的降低呢?在再仔细对比数据后不难发现: $\lambda(m\text{-F}) < \lambda(m\text{-CF}_3) < \lambda(m\text{-CN})$,只是数值上小了许多。与分析 *o* 位数据相同,可以得到类似结论:*m* 位的吸电子共轭效应也使体系重组能剧烈升高,且共轭作用在 *m* 位取代时占主导作用,只是随着取代基团远离分子中心,共轭效应的作用降低。

从数据变化趋势来看,*m* 位取代时的结果与 *o* 位取代的变化趋势一致: $\lambda(m\text{-F}) < \lambda(m\text{-CF}_3) < \lambda(m\text{-CN})$,只是数值上小了许多。与分析 *o* 位数据相同,可以得到类似结论:*m* 位的吸电子共轭效应也使体系重组能剧烈升高,且共轭作用在 *m* 位取代时占主导作用,只是随着取代基团远离分子中心,共轭效应的作用降低。

p 位的取代结果与 *o*、*m* 位取代结果不同。首先,*p*-F 取代后分子重组能升高值(0. 004kcal)明

化减小。由于基团- CF_3 只对体系产生吸电子诱导效应,我们可以得到推论:吸电子诱导效应使重组能升高。多重取代位的吸电子效应对分子重组能影响具有相互抵消的作用,不具有简单加和性。

表 2 中列出了- CF_3 、-CN 和-F 三种吸电子基团不同取代个数在不同取代位置取代后,计算得到的 NTDs 分子的重组能相对于 NTD 分子的变化值。

表 2 吸电子基团取代的 NTD 的重组能差 (kcal)
Tab. 2 Reorganization energy (kcal) difference of NTD with electron-withdrawing substitution

	CF_3	CN	F
<i>p</i>	1. 38565	0. 47690	0. 00408
<i>mp</i>	1. 72074	0. 80000	-0. 03138
<i>m</i>	0. 80013	0. 87957	0. 20431
<i>op</i>	1. 52828	1. 23047	1. 37618
<i>o</i>	1. 30521	2. 15447	1. 29159
<i>om</i>	2. 18352	2. 77532	1. 45989
<i>omp</i>	1. 90491	3. 60268	0. 81431

观察表 2 中数据,可以看出吸电子基团-CN 和-F 的取代(*mp*-F 取代除外),同样会引起重组能的升高,但是相对于- CF_3 ,这两个基团除了具有吸电子诱导效应,还有共轭效应,从而导致了重组能的变化不同。具体如下:表中第 2、3 列,单取代时,*o*- CF_3 取代的 NTDs 重组能增加 1. 305kcal,*o*-CN 取代的 NTDs 重组能增加 2. 154kcal,*o*-F 取代的 NTDs 重组能增加 1. 292kcal,显然,-CN 在 *o* 位时重组能增加最多,比 *o*- CF_3 取代(1. 305kcal)大约高了 0. 849kcal,-F 取代的 NTDs 重组能与- CF_3 取代的增加值相差不多;原因可能为:虽然-CN 和-F 的吸电子能力都比- CF_3 弱,但-CN 除了具有吸电子诱导效应外,当与不饱和的芳基相连时,还与苯环形成共轭体系,从而导致分子重组能升高更多。由此得到结论:*o* 位的吸电子共轭效应使体系重组能剧烈升高,共轭效应在 *o* 位取代时占主导作用。

从数据变化趋势来看,*m* 位取代时的结果与 *o* 位取代的变化趋势一致: $\lambda(m\text{-F}) < \lambda(m\text{-CF}_3) < \lambda(m\text{-CN})$,只是数值上小了许多。与分析 *o* 位数据相同,可以得到类似结论:*m* 位的吸电子共轭效应也使体系重组能剧烈升高,且共轭作用在 *m* 位取代时占主导作用,只是随着取代基团远离分子中心,共轭效应的作用降低。

p 位的取代结果与 *o*、*m* 位取代结果不同。首先,*p*-F 取代后分子重组能升高值(0. 004kcal)明

显低于 $p\text{-CF}_3$ (1. 386kcal), 分析原因除了考虑 -F 的诱导吸电子能力比 -CF_3 弱, 同时主要原因可能 -F 与苯环形成共轭体系提供给电子共轭效应, 导致分子重组能升高的数值比强吸电子基团 -CF_3 明显小, 是共轭效应和诱导效应同时对重组能起作用的结果。其次, 三种取代基 p 位取代后重组能变化大小的顺序也发生变化: $\lambda(p\text{-F}) < \lambda(p\text{-CN}) < \lambda(p\text{-CF}_3)$ 。 $\lambda(p\text{-CN})$ 为 0. 477 kcal 比 $\lambda(p\text{-CF}_3)$ 的 1. 386kcal 明显小了很多, 除了吸电子诱导效应相对弱的原因, p 位的吸电子共轭效应对分子重组能的影响不占主导重要作用。可得到结论, 电子诱导效应在 p 位取代时占主导作用。

表 3 中给出了给电子基团 -OH 、 -NH_2 、 -OMe 对 NTD 取代后, 计算得到的各 NTD 分子重组能的变化情况。

表 3 供电子基取代的 NTD 的重组能 (kcal) 差

Tab. 3 Reorganization energy (kcal) difference of NTD with electron-donating substitution

	OMe	OH	NH ₂
p	-0. 24022	-0. 22207	0. 66176
mp	0. 19409	0. 19402	-0. 64583
m	0. 19710	0. 06344	-0. 98072
op	1. 00281	1. 30496	0. 11044
o	1. 15398	1. 43089	-0. 86219
om	2. 34692	1. 51147	-0. 98581
omp	1. 73410	1. 76636	5. 35072

双取代与单取代重组能变化大小的顺序一致, 由于 o 位和 m 位的吸电子和正共轭效应都使重组能升高。 om 取代在三种双取代方式中, 重组能增大最多, 变化最为剧烈。 op 双取代增大的值次之, mp 双取代后重组能变化最小, 且 $\lambda(mp\text{-F})$ 甚至出现减小趋势, 为 $-0. 031\text{kcal}$ 。 重组能减小的原因, 应该是由于 m 位与 p 位的共轭产生相互作用, 且这种相互作用可对 p 位的正共轭起到加强效应, 从而引起重组能的剧烈降低, 将吸电子效应造成的重组能升高的部分完全抵消掉。

相对于单取代和双取代, $omp\text{-CF}_3$, $omp\text{-F}$, $omp\text{-OMe}$ 和 $omp\text{-OH}$ 的重组能变化幅度不大, 基本遵循分析单双取代重组能变化规律。 只有 $omp\text{-CN}$, $omp\text{-NH}_2$ 的重组能异常增大, 尤其是 $\lambda(omp\text{-NH}_2)$ 高达 5. 35072kcal。 这种异常情况的发生首先可排除空阻效应, 因为 -OMe 、 -CF_3 取代基团的体积更大, 由此产生的空阻效应会相对更加显著。 分析其主要原因, 推测可能是 -CN 、 -NH_2 与其他取代基团不同, 在取代时可以与苯

环形成共轭, 这种共轭在单取代或者双取代时由于共轭 π 键的范围较小, 还可以保持苯环与分子整体的原始电子分布, 表现在单双取代的重组能变化符合上述分析的普遍变化规律。 而在三取代后, 共轭 π 键的范围增大引起所取代的苯环电子分布发生根本性变化, 导致分子构型随之发生剧烈变化, 从而重组能急剧升高。

从表 1、2、3 的数据可以清楚地看到, 和单纯的强吸电子基团 -CF_3 取代的一系列衍生物相比, 其他取代基 p 位、 mp 位、 m 位、 op 位取代的 NTDs 的重组能升高少得多, 甚至有些经取代后得到的衍生物的重组能降低。 根据数据, -OMe 和 -OH 的 $p\text{-NTDs}$ 重组能有所降低, 对于 -NH_2 , mp 、 m 、 o 和 om 四个位置取代的 NTDs 重组能降低尤为明显, 分别是 $-0. 646$ 、 $-0. 981$ 、 $-0. 862$ 和 $-0. 986$ kcal。 根据 2. 1 原理中的式 (1) 可知, 重组能越低, 空穴传输速率越大, 这种分子作为空穴传输材料其性能越好。 因此, 根据分析结果, $mp\text{-NH}_2$ 、 $m\text{-NH}_2$ 、 $o\text{-NH}_2$ 和 $om\text{-NH}_2$ 修饰后的分子更适用于设计高效率的空穴传输材料。

3 结论

本文以重组能作为分子的性质参数, 通过比较 NTD 分子及其衍生物的重组能, 得出不同取代基、不同取代个数及不同取代位对分子重组能的影响:

(1) 吸电子诱导效应会引起 NTD 分子重组能的升高; 给电子诱导效应会引起 NTD 分子重组能的降低。 多重取代位的吸电子效应对分子重组能影响具有相互抵消的作用, 不具有简单加和性。

(2) o 位、 m 位的正共轭效应使体系重组能剧烈升高, 共轭作用在 o 位、 m 位取代时占主导作用。 p 位的正共轭效应使体系重组能降低。

(3) 大范围的共轭 π 键可能引起被取代的苯环电子分布发生根本性变化, 导致分子构型随之发生剧烈变化, 从而重组能急剧升高。

重组能与分子的几何和电子结构密切相关, 并且直接影响着材料的传输性能。 通过分析研究取代基对有机小分子空穴传输性能的影响, 探索影响空穴 (电子) 传输速率的因素, 并且探讨其随着这些因素变化的规律, 为更好地、有效便捷地研究设计有机小分子空穴传输材料奠定了理论基础。

参 考 文 献

[1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. J. Am. Chem. Soc. , 2009, 131(17) : 6050~6051.

[2] Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. Nanoscale, 2011, 3(10) : 4088~4093.

[3] Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. Sci. Rep. , 2012, 2(8) : 591~597.

[4] Zhu L, Shan Y, Wang R, et al. Chem. Eur. J. , 2017, 23(18) : 4373~4379.

[5] 李二鹏, 吴永真. 化学通报, 2022, 85(2) :146~154.

[6] Wang Y K, Yuan Z C, Shi G Z, et al. Adv. Funct. Mater. , 2016, 26(9) :1375~1381.

[7] Xu B, Bi D, Hua Y, et al. Energy Environ. Sci. , 2016, 9(3) :873~877.

[8] Liu K, Yao Y, Wang J, et al. Mater. Chem. Front. , 2017, 1(1) : 100~110.

[9] Zhang F , Liu X C, Yi C Y, et al. ChemSusChem, 2016, 9: 2578~2585.

[10] Zhao X M, Zhang F, Yi C Y, et al. J. Mater. Chem. A, 2016, 42, 16330~16334.

[11] Zhang J B, Xu B, Johansson M B. Adv. Energy Mater. , 2016, 6(13) :1502536.

[12] Su P Y, Chen Y F, Liu J M. Electrochim. Acta, 2016, 209: 529~540.

[13] Mi S, Chen D, Lu N. Int. J. Quantum Chem. , 2011, 111(9) :2039~2044.

[6] (a) Saito H, Ishida H, Akama T, et al. J. Med. Chem. , 1998,41(12) : 2056~2067; (b) Boumendjel A, Bois F, Beney C, et al. Bioorg. Med. Chem. Lett. , 2001,11(1) : 75~77; (c) Larget R, Lockhart B, Renard P, et al. Bioorg. Med. Chem. Lett. , 2000,10(8) : 835~838; (d) 汤立军,张淑芬,杨锦宗,等. 有机化学, 2004, 24(8) : 882~889.

[7] Rajudin E, Ahmad F, Sirat H M, et al. Nat. Prod. Res. , 2010, 24(4) : 387~390.

[8] Tang Q, Huang G. Mini-Rev Med. Chem. , 2016, 16(15) : 1244~1257.

[9] Sookkongwaree K, Geitmann M, Roengsumran S, et al. Pharmazie, 2006, 61(8) : 717~721.

[10] Sutthanut K, Sripanidkulchai B, Yenjai C, et al. J. Chromatogr. A, 2007, 1143(1-2) : 227~233.

[11] Sipos Z, Kónya K. Synthesis, 2018, 50(08) : 1610~1620.

[12] Al-Maharik N, Botting N P. Tetrahedron, 2003, 59(23) : 4177~4181.

[13] Zheng Z, Han Z, Cai L, et al. Tetrahed. Lett. , 2018, 59(50) : 4442~4447.

[14] Xiang H L, Geng Y J, Wu Z J, et al. J. Hunan Normal Univ. (Medical Sciences), 2009, 6(3) : 26~29.

[15] 沈佳妍, 徐婧淇, 刘森, 等. 中南药学, 2022, 20: 371~381.

[16] 邢志华. 中国药学杂志, 2018, 53(15) : 1241~1247.

[17] 黄鑫, 梁剑平, 郝宝成. 安徽农业科学, 2015, 43(11) : 57~61.

[18] 田杰, 张传博, 孙云子. 食品与发酵工业, 2021, 47(3) : 252~258.

[19] Nicola S, Andrea M, Virginia E, et al. Pharm. Res. , 2017, 124: 9~17.

[20] Jiang W, Kou J, Zhang Z, et al. Thromb. Res. , 2009, 124(6) : 714~720.

[21] Cárdenas M, Marder M, Blank V C, et al. Bioorg. Med. Chem. , 2006, 14(9) : 2966~2971.