

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520131151658

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于心环烯有机半导体材料的设计、合成
及性能研究

The Design, Synthesis and Properties of
Corannulene-Based Organic Semiconducting Materials

陈 蕤

指导教师姓名: 曹 晓 宇 副教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2016 年 4 月

论文答辩日期: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 5 月



**The Design, Synthesis and Properties of
Corannulene-Based Organic Semiconducting Materials**

**A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment
of the Requirements for the Degree of Master**

By

Rui Chen

Supervised by

Associate Professor Xiao-yu Cao

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2016

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
- () 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

目录.....	I
CONTENTS.....	III
摘要.....	1
Abstract.....	3
第一章 绪论	5
第一节 n-型有机半导体材料的发展概述.....	5
1.1.1 引言.....	5
1.1.2 n-型有机半导体材料	6
第二节 心环烯概述	16
1.2.1 心环烯的合成概览.....	17
1.2.2 心环烯的衍生化.....	18
1.2.3 心环烯的应用.....	28
1.2.4 基于心环烯的中性自由基结构.....	30
第三节 本论文的研究思路	32
第四节 参考文献	33
第二章 氰基取代心环烯衍生物的合成、表征及在有机场效应晶体管	
中的应用	49
第一节 前言	49
第二节 结果与讨论	50
2.2.1 化合物 3a 和 3b 的合成.....	50
2.2.2 化合物 3a 和 3b 的热稳定性表征	51
2.2.3 化合物 3a 和 3b 的晶体结构及解析	51
2.2.4 化合物 3a 和 3b 的光物理性质和电化学的研究	53
2.2.5 化合物 3a 和 3b 自组装现象的研究	54
2.2.6 化合物 3a 和 3b 微结构的表征	54
2.2.7 单晶 OFET 器件的加工和测试.....	56
第三节 小结	57
第四节 化合物的合成和数据表征	57
第五节 参考文献	59
第三章 心环烯衍生物的合成、表征及作为非富勒烯受体在有机太阳	
能电池中的应用	64
第一节 前言	64

第二节 结果与讨论	68
3.2.1 化合物 ICor-2NI 和 ICor-2PI 的合成.....	68
3.2.2 化合物 ICor-2NI 和 ICor-2PI 的光物理性质的研究.....	70
3.2.3 化合物 ICor-2NI 和 ICor-2PI 电化学性质的研究.....	71
3.2.4 化合物 ICor-2NI 和 ICor-2PI 理论计算的研究.....	72
3.2.5 化合物 ICor-2NI 和 ICor-2PI 的热稳定性表征.....	73
3.2.6 化合物 ICor-2NI 和 ICor-2PI 的器件制备及表征.....	73
3.2.7 化合物 ICor-2NI 和 ICor-2PI 与 P3HT 共混薄膜形貌研究	75
第三节 小结	76
第四节 化合物的合成和数据表征	77
第五节 参考文献	79
第四章 基于心环烯的双自由基结构的合成及表征	85
第一节 前言	85
第二节 结果与讨论	88
4.2.1 化合物的合成.....	88
4.2.2 相关化合物性质的研究.....	89
4.2.3 理论计算的研究.....	92
第三节 小结	95
第四节 化合物的合成和数据表征	96
第五节 参考文献	96
第五章 总结与展望	101
附录	103
1. 论文中所用缩写的中英文全称.....	103
2. 实验中所用的试剂与仪器.....	104
3. 化合物 3a 和 3b 的单晶数据.....	104
4. 本论文中所有新化合物的核磁共振谱图.....	118
硕士期间发表论文	126
致谢	127

CONTENTS

Contents in Chinese	I
Contents in English.....	III
Abstract in Chinese.....	1
Abstract in English	3
Chapter 1 Introduction	5
Section 1 Overview of the Development of N-type Organic Semiconducting Materials	5
1.1.1 Introduction.....	5
1.1.2 N-type organic semiconducting materials	6
Section 2 Overview of Corannulene	16
1.2.1 Synthesis of corannulene	17
1.2.2 Derivatization of corannulene.....	18
1.2.3 Application of corannulene	28
1.2.4 Neutral diradicals based on corannulene	30
Section 3 Research Strategy of the Dissertation	32
Section 4 References.....	33
Chapter 2 Synthesis, Characterization of Cyano-Substituted Corannulenes and Their Applications in OFETs	49
Section 1 Introduction.....	49
Section 2 Results and Discussion	50
2.2.1 Synthesis of 3a and 3b	50
2.2.2 TGA characterization of 3a and 3b	51
2.2.3 Crystal structures of 3a and 3b	51
2.2.4 Photophysical properties and electrochemical characterization of 3a and 3b	53
2.2.5 Research of self-assembly of 3a and 3b	54

2.2.6 Characterization of micro-structure of 3a and 3b	54
2.2.7 Device performance of 3a and 3b	56
Section 3 Summary.....	57
Section 4 Synthesis and characterization.....	57
Section 5 References.....	59
Chapter 3 Synthesis, Characterization of Corannulene Derivatives and Their Applications as the Non-Fullerene Acceptors in OSCs.....	64
Section 1 Introduction.....	64
Section 2 Results and Discussion.....	68
3.2.1 Synthesis of ICor-2NI and ICor-2PI	68
3.2.2 Photophysical properties of ICor-2NI and ICor-2PI	70
3.2.3 Electrochemical characterization of ICor-2NI and ICor-2PI	71
3.2.4 Theoretical calculations of ICor-2NI and ICor-2PI	72
3.2.5 TGA characterization of ICor-2NI and ICor-2PI	73
3.2.6 Device performance of ICor-2NI and ICor-2PI	73
3.2.7 Morphological characterization of ICor-2NI and ICor-2PI	75
Section 3 Summary.....	76
Section 4 Synthesis and Characterization.....	77
Section 5 References.....	79
Chapter 4 Synthesis and Characterization of Corannulene-based Neutral Diradicals.....	85
Section 1 Introduction.....	85
Section 2 Results and Discussion.....	88
4.2.1 Synthesis of compounds.....	88
4.2.2 Properties of compounds.....	89
4.2.3 Theoretical calculations of compounds.....	92
Section 3 Summary.....	95
Section 4 Synthesis and Characterization.....	96
Section 5 References.....	96
Chapter 5 Summary and Work Plan.....
Appendix.....	103

CONTENTS

1. Chinese and English Full Name of Abbreviations	103
2. Solvents and Instruments	104
3. Crystal Data of 3a and 3b	104
4. NMR Spectrum of New Compounds	118
Publications	126
Acknowledgement	127

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

本论文的研究工作主要集中在基于心环烯衍生物—4,9-二溴-1,2-心环烯邻二甲酸酐的衍生化、表征,及其半导体性质研究。通过理性设计和高效合成方法,开发了三类基于心环烯的有机稠环结构,实现了对其有机半导体材料性能的有效调控及在其有机电子学领域的应用。

第一部分工作中,将带不同烷基链的酰亚胺及氰基引入心环烯,设计合成了**3a**和**3b**两个化合物。通过降低分子的LUMO能级及调控分子在单晶中的堆积,成功实现了首例基于心环烯的n-型有机场效应晶体管。强吸电子氰基的引入不仅降低了分子的LUMO能级,还通过柱间电子耦合增加了电子传输通道。两个分子都显示了n-型传输能力,**3a**和**3b**的电子迁移率分别达到了 $0.07\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 和 $0.04\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

第二部分工作中,基于4,9-二溴-1,2-心环烯邻二甲酸酐设计合成了具有三维结构的化合物**ICor-2NI**和**ICor-2PI**。由于缺电子的酰亚胺片段引入,两个分子都存在较低的LUMO能级值(**ICor-2NI**: -3.49 eV , **ICor-2PI**: -3.47 eV)。将**P3HT**作为给体材料,**ICor-2NI**和**ICor-2PI**作为非富勒烯小分子受体材料构筑本体异质结有机太阳能电池,能量转化效率分别达到了0.49%和0.47%。这表明,具有三维结构的心环烯衍生物经过适当的调控有望成为良好性能的非富勒烯受体。

第三部分工作中,合成了基于心环烯并酰亚胺的中性双自由基结构。并研究了该结构的光谱、核磁共振、电子自旋共振及理论计算。结果表明,**ICor-2PhenoxyI $\cdot\cdot$** 有较小的单线态-三线态能量差($\Delta E_{S-T}=0.345\text{ kcal/mol}$, 0.015 eV),使其很容易被热激发从而在室温下以三线态开壳结构存在。**ICor-2PhenoxyI $\cdot\cdot$** 自旋密度自苯氧基到具有吸电子基团心环烯并酰亚胺的大面积离域,使得**ICor-2PhenoxyI $\cdot\cdot$** 具有显著的稳定性。实验结果表明**ICor-2PhenoxyI $\cdot\cdot$** 可能成为一种新型的基于曲面开壳结构的功能材料。

总之,本论文从4,9-二溴-1,2-心环烯邻二甲酸酐结构出发,通过一系列化学反应,开发了多种新型的基于心环烯的有机半导体材料。论文的研究工作不但丰富了心环烯化学,还拓展了心环烯在有机电子学领域的应用。

关键词：有机半导体材料、心环烯、n-型有机场效应晶体管、非富勒烯小分子受体、中性双自由基

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

The research work in this dissertation mainly focused on synthesis, characterization and applications in semiconductors of novel organic π -conjugated systems which are derived from corannulene-based derivative—4,9-dibromo-1,2-corphthalic anhydride. Three kinds of new corannulene-based polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were developed through rational design and efficient synthetic strategies. And then, their semiconducting properties were adjusted and these compounds realized their applications in organic electronics.

In the first part, we introduced imide group with different alkyl chains and electron-deficient cyano groups into corannulene to give compounds **3a** and **3b**. We succeeded in achieving the first n-channel OFET based on corannulenes through lowering their LUMO levels and packing the molecules densely in single crystals. In addition to lowering the LUMO levels, the strong electron-deficient cyano groups also increase carrier transport pathways through intercolumnar electron coupling. Both molecules showed n-type transport properties with an electron mobility of $0.07 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for **3a** and an electron mobility of $0.04 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for **3b**.

In the second part, we designed and synthesized two three-dimensional molecules **ICor-2NI** and **ICor-2PI** deriving from 4,9-dibromo-1,2-corphthalic anhydride. These two compounds showed low LUMO levels of -3.49 eV for **ICor-2NI** and -3.47 eV for **ICor-2PI** due to the introduction of electron-deficient imide groups. Bulk-heterojunction solar cells were fabricated using P3HT as donors and **ICor-2NI** or **ICor-2PI** as the non-fullerene small-molecule acceptors. The devices achieved power conversion efficiency (PCE) values of 0.49% and 0.47%, respectively, which indicated that corannulene derivatives with three-dimensional structures through rational design have the potential to be good performance non-fullerene acceptors.

In the third part, corannulene-based stable neutral diradicals **ICor-2PhenoxyI^{••}** bearing two phenoxy radical moieties was synthesized and characterized.

Through a comprehensive study including optical spectroscopic techniques, NMR, EPR and DFT calculations, we have demonstrated that **ICor-2PhenoxyI^{••}** exists with a relatively small singlet–triplet energy gap ($\Delta E_{S-T}=0.345$ kcal/mol, 0.015 eV). With small ΔE_{S-T} , it is easy for **ICor-2PhenoxyI^{••}** to be excited from singlet state to triplet state at room temperature. Large area delocalization of spin density from phenoxy radicals into electron-withdrawing π -scaffolds contributes to the stability of **ICor-2PhenoxyI^{••}** and might offer an entry into a new class of functional materials based on open-shell organic curve structures.

In summary, the thesis focused on the derivatization of 4,9-dibromo-1,2-corporphthalic anhydride, and a series of novel organic semiconducting materials have been developed. Our research work rich the corannulene chemistry system and pushed forward the application of corannulene in organic electronics.

Keywords: organic semiconducting materials, corannulene, n-type organic field-effect transistor, non-fullerene small molecule acceptor, neutral biradicals

第一章 绪论

第一节 n-型有机半导体材料的发展概述

1.1.1 引言

材料、能源和信息被誉为现代文明的三大支柱。材料作为人们在制造业、运输业、建筑业以及其它领域的物质基础，是人类生存和发展的前提和保证。而以新材料、信息技术和生物技术为标志的新技术革命，更是凸显了材料及其相关领域在人类社会的发展和进步中所起到的举足轻重的作用。

伴随着电子学的巨大发展，各种凝聚科学家们精巧构思与不断探索的电子器件与计算机结合，对社会快速发展产生了巨大影响。从 20 世纪初第一个电子管的产生，到 20 世纪中期晶体管以及场效应晶体管的提出，随之大规模集成电路的发明，智能电路不断被研究，功能也不断强大，应用范围也愈发广泛^[1, 2]。电子学与材料学结合而成的无机半导体材料经历了半个多世纪的发展，俨然已经形成了成熟的产业化结构。无论是在科学研究领域，还是在工业生产中都占据了足够的分量，人们日常生活中所用到的计算机、手机、电视以及太阳能电池都离不开半导体材料。随着时代的进步以及科技的发展，人们对商品性能有了更高的期待，譬如：更轻薄、可弯曲的显示设备，成本更低廉、更容易加工的电池等。

20 世纪 70 年代科学家们发现聚乙炔在一定的条件下通过掺杂，其导电率可达到导电级别(电导率最高达 $\sigma(298\text{ K}) = 38\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$)^[3]，这打破了有机化合物不能导电的观念，开拓了有机电子学领域^[4, 5]。1987 年，邓青云(C.W.Tang)等实现了以八羟基喹啉为发光材料的有机薄膜发光二极管的应用，为有机半导体材料的应用开辟了实用阶段的先河^[6]。2000 年的诺贝尔化学奖授予了在导电聚合物方面具有伟大发现的 Alan J. Heeger、Alan MacDiarmid 和 Hideki Shirakawa 三位科学家^[3]。此后，该领域更是蓬勃发展，诸多有机半导体器件被开发出来，包括：有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diodes, OLEDs)，有机场效应晶体管(Organic Field-Effect Transistors, OFETs)和有机太阳能电池(Organic Solar Cells, OSCs)等(图 1-1)。以上三种有机电子学器件也正是被科学家广泛研究的代表性器件。

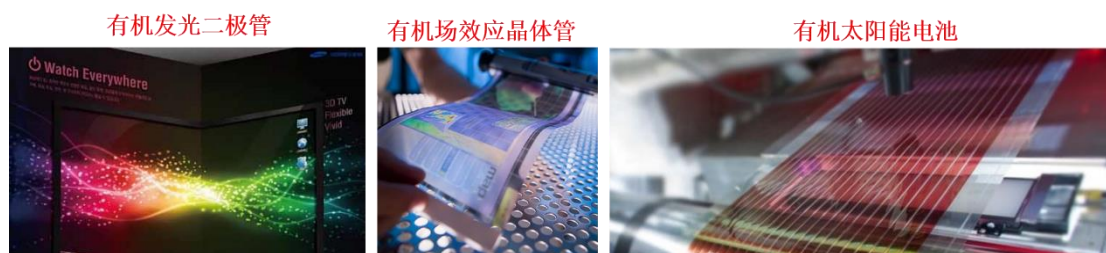


图 1-1. 有机半导体材料的主要应用领域

相比于传统的无机半导体材料，有机半导体材料存在一些独特的优势：(1) 有机半导体材料种类繁多，结构纷繁复杂，从分子设计角度可以通过化学修饰的手段来调控材料的物理以及化学性能，从而实现对有机半导体器件性能的调控；(2) 有机半导体材料具有良好的柔韧性^[7]，能实现在可弯曲的基底上制备各种有机集成电路，进而应用到电子纸等产品；(3) 有机材料一般可溶于常见的有机溶剂，可采用溶液法或卷轴打印技术批量制备有机半导体器件^[8-11]；(4) 有机半导体材料能通过修饰具备好的生物相容性，能制备未来能应用于生物体的电子学器件。

有机半导体材料的研究领域也存在着一些挑战。无论是对于有机场效应晶体管还是有机太阳能电池而言，提高器件性能、降低生产成本、提升半导体材料的稳定性以及拓宽其应用领域都是人们所关注的焦点。近年来，科学家们为了应对有机半导体领域内的挑战，从设计新颖的有机半导体分子到改变器件的构筑结构再到改善器件加工的方法都做出了很多有意义的工作。研发低成本、高性能及高稳定性的半导体材料是一项对于人类进步，社会发展有重大意义的工作。本论文围绕新型有机半导体分子展开，研究其在有机场效应晶体管和有机太阳能电池领域的应用。

1.1.2 n-型有机半导体材料

随着人们对有机化合物半导体性能认识的逐渐加深，人类制备了众多的有机半导体材料。通常认为，分子中的 π -共轭体系使有机材料具有半导体性质。根据能带理论，在有机半导体分子中的最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)与最低未被占据分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)分别相当于无机半导体分子中的价带(Valence Band, VB)与导带(Conducting Band, CB)。

按照传输电荷种类的不同, 有机半导体材料可以被分类为 **p-型(p-type)**和 **n-型(n-type)**材料。p-型有机半导体材料一般是富电子的有机分子, 电离能较大, 容易注入空穴; n-型有机半导体材料一般是缺电子的有机分子, 电子亲和势较高, 容易注入电子。p-型有机半导体材料由于容易合成及性质稳定等优点, 从而受到了广泛的研究。常见的 p-型有机半导体分子包括: 稠环芳香化合物(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)、噻吩类聚合物和酞菁类化合物等(图 1-2)。p-型有机半导体分子由于通常有较高的 HOMO 能级, 这利于空穴的注入, 所以是良好的电子给体材料。已经有众多性能优异的 p-型有机半导体材料被制备并用于有机发光二极管、有机场效应晶体管及有机太阳能电池等领域。

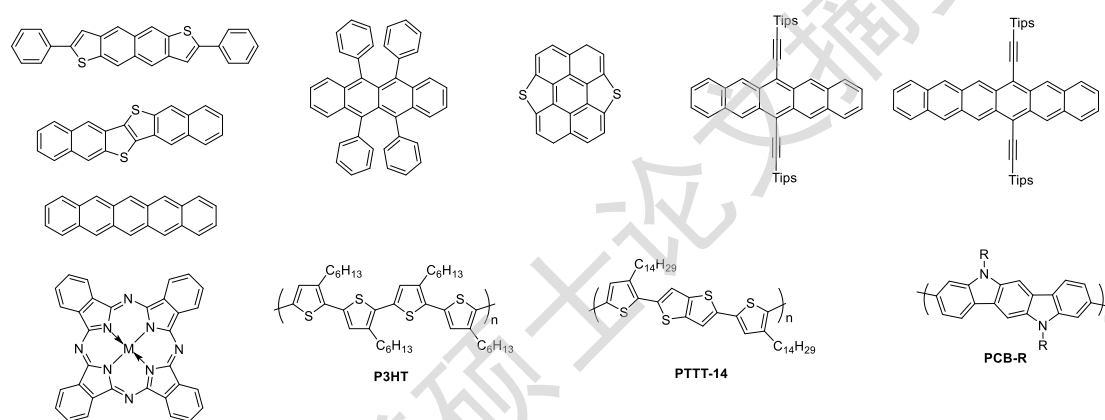
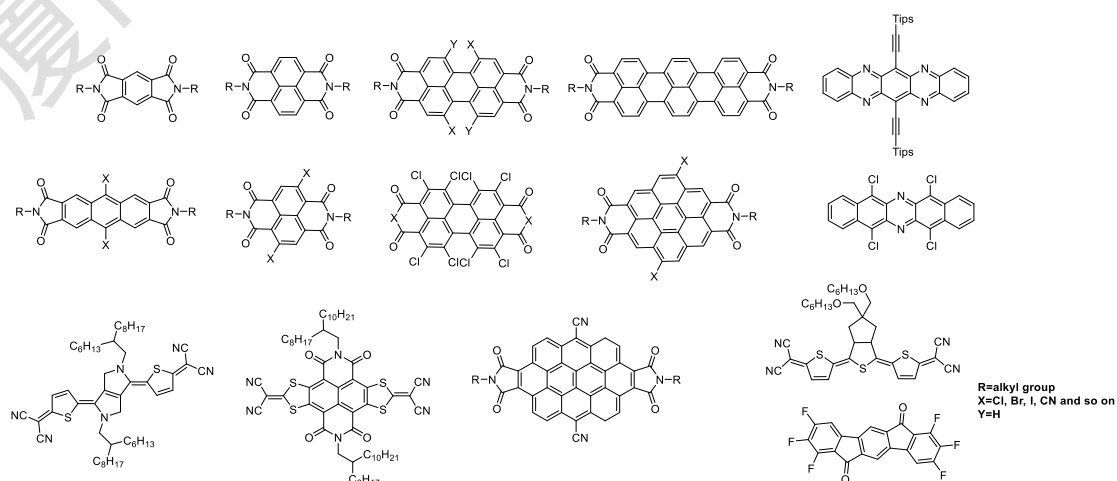


图 1-2. 部分 p-型半导体结构

近年来 n-型材料的研究也受到了很大的关注。大多数 n-型有机半导体材料只有在真空条件下才能工作。开发出能在空气中稳定工作的高性能 n-有机半导体材料仍然是一个巨大的挑战。常见的 n-型有机半导体小分子材料包括: 酰亚胺类化合物、富勒烯化合物、含卤素类化合物、含氰基或氟或羰基取代类化合物、氮杂并五苯类化合物等(图 1-3)。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库