基于茛醇基傅克反应制备复杂二芳基茛类半导体

常永正^{1†}, 曹洪涛^{1†}, 冯全友^{1*}, 魏颖^{1*}, 卞临沂¹, 凌海峰¹, 林冬青¹, 解令海^{1*}, 黄维^{1,2}

1. 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 有机电子与信息显示国家重点实验室, 分子系统与有机器件中心, 南京 210023;

2. 西北工业大学柔性电子前沿科学中心, 工信部柔性电子重点实验室, 西安 710072

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: iamqyfeng@njupt.edu.cn; iamywei@njupt.edu.cn; iamlhxie@njupt.edu.cn

2021-02-07 收稿, 2021-04-09 修回, 2021-04-30 接受, 2021-05-12 网络版发表

国家自然科学基金(21774061, 91833306)、江苏省“六大人才高峰”创新人才团队项目(XCL-CXTD-009)、江苏省高校优势学科建设工程(YX03001)和吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室开放课题(SKLLSSM202108)资助

摘要 茛醇的傅克反应制备不同结构的复杂二芳基茛(complex diarylfluorenes, CDAFs)赋予空间位阻功能化半导体新的机遇。本文从茛醇基傅克反应的特征、CDAFs结构及其在有机塑料电子领域的应用3个层面进行了综述。首先, 概述了位阻型半导体在有机塑料电子的重要地位, 追溯傅克反应历史, 梳理茛醇基傅克反应特征与优势及其反应规律。然后, 介绍了纳米位阻、多位阻、聚合物位阻以及封端型半导体等各类CDAFs结构。最后, 总结了CDAFs在有机发光二极管、有机激光、有机太阳能电池、有机光电存储和有机分子与纳米器件中的应用, 并展望了未来的“格茛智能”发展方向。

关键词 二芳基茛, 傅克反应, 空间设计, 有机半导体, 光电器件

有机半导体的空间设计是调控其聚集体行为的重要手段, 其中位阻型半导体由于其卓越的热稳定性和可调的光电特性在有机、塑料电子领域占有重要地位^[1]。有机半导体通常是以 sp^2 碳组成的 π 结构小分子或聚合链, 其中茛基半导体已经在有机、塑料电子领域扮演着重要的角色。在有机化学中, 空间位阻效应是空间设计的基础, 位阻基团一般以立体结构的IVA族元素原子, 如 sp^3 碳或硅原子等为特征^[2]。不同于叔丁基和三苯基等经典位阻, 并环化的茛类和杂茛类作为位阻结构具有功能多样、连接模式灵活及本征热稳定性等优势。追溯历史, 从早期的螺茛分子电子学研究^[3], 到Salbeck研究组^[4-6]将螺二茛应用于有机玻璃无定型电致发光材料与空穴传输材料, 再到二芳基茛衍生化^[7,8], 及其随后引入聚合物半导体抑制蓝光缺陷^[9-11]等不同的有机光电功能材料。纵观有机电子领域方向的发展

历程, 茛功能化的关环或开环茛基^[12-14]位阻半导体被广泛应用于有机电致发光^[14,15]、有机激光^[16,17]、光电传感^[18,19]、有机太阳能电池给受体材料^[20,21]、钙钛矿太阳能电池^[22-25]、光电存储材料^[26,27]以及有机分子与纳米器件^[28](图1)等领域。在这样的背景下, 发展新的空间位阻砌块, 建立快捷、高效和绿色的连接反应具有重要意义。本文聚焦二芳基茛类空间分子结构, 重点综述傅克反应方法学、复杂二芳基茛(complex diarylfluorenes, CDAFs)及其半导体在有机、塑料电子领域的应用进展, 突出位阻效应在光电材料及其器件中的作用。特别需要指出的是, 广义的二芳基茛除了未关环的二芳基茛, 还包括关环的螺茛和杂原子取代的类茛体系。另外, 由于篇幅原因, 该综述主要以作者课题组的研究进展为主线, 部分密切相关的文献没有纳入综述范围, 特此说明。

引用格式: 常永正, 曹洪涛, 冯全友, 等. 基于茛醇基傅克反应制备复杂二芳基茛类半导体. 科学通报, 2021, 66: 4268-4283

Chang Y Z, Cao H T, Feng Q Y, et al. Organic semiconductors based on complex diarylfluorenes via Friedel-Crafts protocols of fluorenols (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 4268-4283, doi: 10.1360/TB-2021-0163

图 1 (网络版彩色)二芳基茱类半导体材料在有机电子、塑料电子以及纳米与分子电子领域的应用

Figure 1 (Color online) Application of diarylfluorene semiconductor materials in organic electronics, plastic electronics and nano/molecular electronics

1 傅克反应方法的探索与建立

建立二芳基茱构筑单元的快捷、高效、绿色合成方法是探索基于CDAFs的空间位阻类半导体的前提。二芳基茱基本结构有两种基本合成方法(图2), 涉及不同底物、关键中间体、反应条件与反应机理等。最近还发展了钯催化的C-H键活化反应合成二芳基茱结构^[29], 其条件仍较为苛刻。傅克反应(Friedel-Crafts reaction, BFR)具有无贵/重金属催化、常温条件、对氧气不敏感以及官能团兼容性等多种优势; 同时, 傅克反应合成二芳基茱的优势之一在于, 与经典的C(sp²)-C(sp²)偶联反应如Suzuki、Yamamoto以及Stille偶联反应等兼容。这为实现有机小分子、聚合物以及纳米CDAFs半

导体的功能化构筑提供了高效平台。尽管二芳基茱可以被不同的方法合成, 但本文主要针对对茱酮格氏反应所得到的茱醇基傅克反应进行总结。

众所周知, 1877年法国化学家查尔斯·傅里德(Charles Friedel)和美国化学家詹姆斯·克拉夫茨(James Mason Crafts)共同发现了一类芳香族亲电取代反应, 即傅里德-克拉夫茨反应, 简称傅克反应^[30]。自查尔斯·傅里德和詹姆斯·克拉夫茨首次以路易斯酸AlCl₃为催化剂制备烷基苯(PhR)和芳酮(ArCOR)以来, 傅克反应逐步发展形成了傅克烷基化^[31]、酰基化^[32]、叔醇傅克^[33,34]等反应体系, 现已成为重要的C-C键偶联反应。该反应的本质涉及正离子过程, 其利用芳香性来定位和消除以形成直接取代, 属于经典C-H功能化范畴, 具

图2 (网络版彩色) 茚醇基傅克反应制备二芳基茚类材料的反应通式

Figure 2 (Color online) General reaction formula for the preparation of diarylfluorene materials by the Friedel-Crafts reaction of fluorenyl alcohol group

有原子经济及反应可逆等特征, 在有机功能小分子和聚合物的合成中发挥着重要作用。

不同于大部分偶联反应的连接方式是构建 $C(sp^2)-C(sp^2)$ 键, 傅克烷基化是 $C(sp^2)-C(sp^3)$ 键连接方面最常用的反应之一。傅克烷基化反应是指在Lewis酸催化剂作用下, 芳环上的氢原子被烷基取代的反应。常用的烷基化试剂有卤代烃、烯烃和醇等。醇作为烷基化试剂^[35], 虽然其活性比卤素低, 但是作为绿色试剂被广泛研究, 早期多应用于分子内的傅克关环(邻卤二芳基合成螺环的关键步骤)^[36], 之后扩展到稠环^[37]、杯芳烃^[38]和卟啉^[39]等大环化合物。正是甲磺酸铈($ScMeSO_3$)等^[40]酸催化剂的拓展, 加速了醇基傅克反应的发展。早在1983年, Ohta等人^[41]就报道了在三氟甲磺酸(CF_3SO_3H)的催化下, 三苯甲醇和苯经由傅克反应合成出9,9-二苯基茚。2001年, Setayesh等人^[11]利用[1,1'-联苯]-2-基二苯甲醇作为底物, 在酸催化下经脱水、傅克环化得到溴代二芳基茚。2002年, Wong等人^[7]制备了一类高效稳定的三聚茚衍生物蓝光材料, 并将其应用于有机电致发光器件。同年, Ego等人^[42]在茚的9-位引入三苯胺, 使聚茚的发光效率及热稳定性得到了极大提高。

2004年, 本课题组^[43]在研究噻吩螺环傅克关环过程中, 偶然发现傅克反应还存在分子内和分子间的竞争关系。同时, 我们还发现在含有噻吩基团的傅克反应体系中, 酸的强弱对反应产率有比较明显的影响。一般情况下, 弱酸的反应产率较高, 强酸的反应产率较低并且反应现象较为复杂。在优化的所有酸中, 三氟化硼乙醚($BF_3 \cdot Et_2O$, BTE)是最有效的酸催化剂。BTE作为傅克反应最典型的Lewis酸催化剂, 还可以导致两分子的亲电取代反应。这激发了我们对BTE催化条件下的傅克反应进行系统研究的兴趣。基于该反应的特有优势, 十

多年来我们一直致力于茚醇基傅克反应的研究, 探索其本征特点、优势论证、单元反应优化以及基团的耐受性, 为材料的分子设计提供了新思路。

1.1 苯基茚醇傅克反应基本规律

借鉴傅克反应早期的研究模式, 我们探索底物分子的电子效应和空间效应等对反应活性的影响。2006年, 本课题组^[33]在利用茚醇基傅克反应制备二芳基茚时发现, BTE可以有效地催化9-苯基茚醇(PFOH)和富电子芳烃衍生物(噻吩、呋喃、茚和三苯胺等)的反应, 并高效制备了一系列二芳基茚类有机光电功能材料。在电子结构效应方面, 在BTE的催化下, 富电子芳烃衍生物可以与含有各种取代基的茚醇以及环戊二噻吩醇等反应, 而不与缺电子的氮杂茚醇等反应; 但是在强酸(如硫酸)的催化下, 富电子的三苯胺等芳烃衍生物与吸电子的氮杂茚醇等的反应则可以进行, 且能获得不同的亲电取代产物TPA(PDAF)_n($n=1, 2, 3$)^[44](图3(a))。在空间位阻效应方面, 室温下BTE催化的三苯胺和PFOH发生反应, 通过改变三苯胺与苯基茚醇的当量比, 可以高产率地获得不同的后修饰产物TPA(PF)_n($n=1, 2, 3$)^[45](图3(b))。除三苯胺外, 还考察了其他大位阻的堆积分子, 如茚以及具有三维结构的螺环分子^[46], 都能得到相对应的产物。实验结果表明茚醇基傅克反应对位阻基团并不敏感。

1.2 苯基茚醇单元的可逆特征

在强酸催化下, 傅克酰基化反应是不可逆的, 也不会发生重排, 而傅克烷基化反应是可逆的, 并且会发生烷基的歧化和转移。因此, 通过调控底物的投料比、投料顺序以及反应时间, 可以获得不同的烷基化产物。

图3 (网络版彩色)氮杂茚醇(a)和苯基茚醇(b)与三苯胺的傅克反应, 及茚醇基傅克反应的动力学与热力学控制反应过程(c)
Figure 3 (Color online) Friedel-Crafts reaction of azafluorenol with triphenylamine (a) and triphenylamine (b), and kinetic and thermodynamic control of the Friedel-Crafts reaction of fluorenol (c)

2006年, 本课题组^[47]利用傅克一锅法合成了螺茚氧杂蒽, 其关键在于傅克烷基化反应的可逆性, 随后导致重排关环, 进而有效提高了反应产率. 2013年, 研究发现PFOH和3-苯基噻吩(PTh)进行傅克反应时, 所得产物与反应时间存在明显联系(图3(c))^[48]. 当反应时间为2 h时, 所得产物为TP-2PF; 随着反应时间延长至12 h, 所得产物为TP-5PF. 该实验结果进一步佐证了茚醇基傅克反应的可逆性. 由于TP-2PF比TP-5PF的位阻更大, 产物倾向于形成更加稳定的TP-PF, 即热力学控制产物. 同样, 在BTE催化PTFOH与SITF的傅克反应中, 也可以通过动力学和热力学控制得到不同位置取代的产物. 在此基础上, 我们进一步研究了茚醇基傅克反应的其他特性, 如空间张力导致的异构化现象. 尽管PFOH的位阻效应并不明显, 但仍会在一定程度上影响反应产物.

1.3 底物拓展的傅克后修饰及傅克聚合物

鉴于有机半导体分子的设计需求及傅克反应的优势特征, 进一步将茚醇基傅克反应拓展到聚合物体系. 根据反应底物的种类(单组分反应、双组分反应、多组分反应), 以及反应位点的个数, 可以将制备CDAFs的化学反应(小分子反应和聚合反应)分为两种反应类型: 即 $Ax + By + Cz + \dots \rightarrow \text{CDAFs}$ 或者 $AxByCz \dots \rightarrow \text{CDAFs}$. 具体可以概括为以下4种反应模式: (1) 傅克后修饰模式. 以聚乙烯吡咯(PVK)为高分子的芳烃(Bn)能够与一系列茚醇衍生物(A)进行傅克反应(图4(a))^[34,49], 反应通式可以写成 $A + Bn \rightarrow \text{CDAFs}$, 称为聚合物后修饰反应. 然而当聚苯乙烯(PS)作为Bn时, 反应产率较低, 但可以通过先进行傅克反应功能化制备单体, 再通过自由基聚合获得结构明确的位阻功能化聚苯乙烯^[50].

图4 (网络版彩色) 茚醇基傅克聚合的反应模式。(a) 傅克后修饰反应模式; (b) 同一单体的傅克自聚合模式; (c) 傅克关环模式; (d) 傅克交联模式
Figure 4 (Color online) Examples of reaction modes of fluorene based Friedel-Crafts polymerization. (a) Friedel-Crafts post modification reaction mode; (b) Friedel-Crafts self-polymerization mode of the same monomer; (c) Friedel-Crafts cyclization mode; (d) Friedel-Crafts crosslinking mode

树枝结构 Bn 的傅克超支化模式, 通过 $A+Bx$ 进行多步傅克反应可以制备不同的树枝状大分子^[28,51]。(2) 同一单体的傅克自聚合模式。A1B1型傅克聚合模式能够获得线性聚合物。本课题组^[52,53]也设计了AB2型和AB4型等一系列茚醇单体, 进而合成了一系列超支化与树枝状的共轭打断型聚合物(图4(b))。(3) 傅克关环模式: 利用AB单体聚合^[54]或 $A2+B2$ ^[55]合成了二元环和多元类环状寡聚物(图4(c))或格子化产物^[56], $A2+B3$ 合成了空间立体的三维网状笼^[57]。(4) 傅克交联模式。当 $AmBn$ 或者 $Am+Bn$ 的 m 和 n 都大于3时, 如果不能精确控制, 大部分情况会进行交联反应, 如PPFOH与PVK反应导致了弹性的交联球结构(图4(d))。总之, 我们进一步发展了BTE催化的傅克后修饰反应和傅克聚合反应, 制备了一系列性能优异的小分子、寡聚物以及聚合物等光电材料, 并对这些半导体材料在有机光电器件中的应用进行了探讨。

1.4 茚醇基傅克反应的兼容性优势

茚醇基傅克反应的关键优势是与酸催化反应和以Suzuki-Miyaura为代表的钯催化偶联反应有共容性和

正交性等特点。论证一个反应是否高效灵活, 有两点需要考虑: (1) 基团的耐受性。傅克反应在酸性条件下, 不仅可以进行C-C键反应, 也可以同步进行C-O键和环化反应等, SFX的一锅法合成就是典型例子之一^[47]。(2) 与其他反应官能团的兼容性。反应条件不破坏其他活性官能团, 可以避免保护/脱保护的繁琐步骤。我们探索了溴基、酚羟基和硼酸基等官能团在傅克反应的条件下是否有影响, 结果表明其表现出较好的官能团兼容性。考虑到茚醇基傅克反应与硼酸基Suzuki反应可以互不影响, 可以利用正交反应设计合成结构复杂的分子。采用逐步交替方法, 傅克与其他经典反应相结合, 携带官能团直接引导下一步反应, 如Suzuki反应的溴基团、硼酸基团等; 同理, Suzuki反应条件也不影响傅克反应的官能团茚醇, 因此可以避免保护/脱保护等步骤。利用该反应的优势成功制备了G2.5代CDAFs树枝状纳米分子^[28]。

总之, 茚醇基傅克反应制备二芳基茚类半导体材料具有诸多优点: (1) 反应条件温和(室温空气环境)、反应体系无贵金属、毒性小、后处理简单; (2) 适应底物广, BTE对富电子的芳烃如噻吩、呋喃、三苯胺等

有较好的催化活性; (3) 良好的官能团兼容性; (4) 可有效发挥苧的空间位阻效应来调控分子间的 π 堆积作用, 提高产物的热稳定性; (5) 利用动力学和热力学的可逆特征来控制芳香取代基的取代位点; (6) 通过傅克功能化及分子裁剪进行分子设计, 构筑多功能有机半导体材料。此外, 苧醇基傅克反应也是合成螺苧的关键步骤, 可利用杂原子取代的类苧醇制备合成不同结构模式的CDAFs。因此, 苧醇基傅克反应可以被誉为有机光电材料合成领域的“Click”反应^[58]。

2 苧醇基傅克反应构筑复杂二芳基苧的结构进展

有机半导体材料的分子设计是突破有机/塑料电子领域技术瓶颈的重要方法, 半导体材料的光电性质与其分子结构是密切关联的。有机半导体的四元设计原理(图5(a))^[2]注重探索基元角色对光电与聚集体行为的影响规律, 其中有机半导体的空间设计是其重要研究方向。本文除了介绍利用傅克反应制备二芳基苧类半导体材料, 还以二芳基苧分子骨架为基础, 聚焦于对CDAFs的结构进行综述, 为解析分子片段角色, 揭示构效关系以及形成相关规律提供跨尺度分子结构平台。一方面, 相比于简单二芳基苧单元, 之前的研究观察了位阻上的超分子弱作用(非共价键), 设计了位阻-非共价键一体化的分子设计, 发现了它们之间的协同关系。据此, 本课题组^[1]提出了分子吸斥协同理论(synergistically molecular attractor-repulsor theory, SMART)(图5

(b))。另一方面, 借助苧醇基傅克反应设计了一系列多位阻取代的集成结构, 获得了一系列CDAFs, 这些结构中形成了各类不同大小、不同维度的分子链接方式, 为研究复杂构效关系提供了模型结构。通过模型化合物PVKDPF^[59], 证明了傅克位阻功能化的活性可以有效提升半导体材料的光热稳定性和电化学稳定性; 还发现了多位阻不能完全抑制有机宽带隙蓝光材料的绿光带缺陷, 多位阻仍会导致共价键和非共价键的共同作用^[52]。总之, 沿着结构决定性质的化学科学基本理念, 设计合成新颖的空间位阻模型, 提出新的位阻概念, 不仅有利于半导体的分子设计, 更有利于完善有机化学材料的基本理论体系。借助苧醇基傅克反应, 目前已经探索了如苯基苧位阻或二苯基苧位阻及其取代基功能化类型, 涉及功能取代位阻、堆积位阻、超分子位阻以及多位阻结构模型; 另外, 位阻结构原则上可以引入各类杂原子甚至金属离子。由于位阻与活性基团有多种连接模式, 根据桥联单元和连接数量以及连接位置的不同, 位阻结构的应用可涵盖小分子、高分子和纳米分子。本文主要按照小分子与寡聚物类、聚合物类以及纳米尺度与树枝状三类结构进行分类, 综述其在CDAFs结构方面取得的进展。

2.1 小分子与寡聚物类CDAFs

(i) 功能位阻结构。在苧基团的9位引入功能基团, 能够形成有效的分子内堆积, 是深入探讨二芳基苧构效关系的重要元型。如P2分子中直接引入苊等具有平

图5 (网络版彩色)有机半导体的四元设计原理(a)和分子吸斥协同理论(b)

Figure 5 (Color online) Design of organic semiconductor. (a) The four-element principle; (b) synergistically molecular attractor-repulsor theory (SMART)

面结构的大体积分子基团(图6)^[60], 富电子的苊基团引起 π - π 堆积聚集; CzPy-PyFM分子中引入空穴传输功能的吡啶基咪唑基团^[61], 构筑高效的有机发光二极管(organic light emitting diode, OLED)功能材料; DF-PTMPF分子是将抗氧化的受阻胺引入到苊基蓝光有机半导体材料中^[62], 以提高材料的光谱稳定性。

(ii) 多位阻结构. 非平面二芳基苊具有良好的空间立体位阻, 具有三维立体可延展、共轭打断、分子内张力和超分子堆积等特征. 二芳基苊的相互连接有多种方式, 如BSBF-SITF分子在苊基团的2、7位共轭连接^[43], P1分子在苊基团的9位共轭打断连接^[33,63,64], MC6Cz-9-NPC分子在苊基团的4位烷氧基连接^[65]和9位构建的十字交叉螺环^[66]等, 形成了各类复杂的多位阻小分子. 通过对比不同的连接方式, 有利于从微观角度理解其构效关系。

(iii) 堆积型位阻结构. π - π 堆积弱静电相互作用是调控超分子有机半导体光电性能的重要方法之一, 通常发生于芳环之间. 在有机电子学中, 电荷的传输、光子的吸收以及释放都与 π 电子有极为密切的联系. 二芳基苊邻位取代策略是一种构筑分子内 π - π 堆积的有效方法^[48], 通过在吸电子芳烃的邻位引入大位阻的苊基

团, 得到TP-2PF、BPTF、DPBPFT分子. 研究表明 π - π 相互作用对二芳基苊的前线分子轨道有较大的影响, 较强的 π - π 相互作用主要集中在位阻取代基的中间区域, 而较弱的范德华力主要集中在外围(图6), 赋予分子丰富的光电性质^[67].

2.2 聚合物类CDAFs

聚合物中含有大位阻单元作为重复单元, 根据连接的方式可以分为三类, 即共轭型位阻聚合物^[68,69]、堆积型位阻聚合物^[34,49]、共轭阻断型聚合物^[52].

(i) 共轭型位阻聚合物. 聚苊是一类优异的蓝光共轭聚合物材料, 聚二芳基苊中的二芳基位阻相比二烷基链能更有效地抑制分子链的聚集和氧化, 环境稳定性更好. 基于分子吸斥协同理论, 本课题组^[68,69]利用苯基叔醇的分子内傅克关环得到功能化二芳基苊, 同时在4位引入烷氧基侧链, 最后进行卤代芳烃的金属催化, 得到聚合物PHDPF-Cz(图7), 实现共轭位阻的高分子化。

(ii) 堆积型位阻聚合物. 由于二芳基苊含有的多个反应活性位点可以沿不同方向向外扩展, 通过模拟设计和精确控制, 逐渐形成了空间位阻堆积的树枝状

图6 (网络版彩色)小分子与寡聚物类CDAFs

Figure 6 (Color online) Small molecules and oligomers CDAFs

图7 聚合物类CDAFs及其分子结构

Figure 7 Polymer CDAFs and their molecular structures

大分子和环状大分子两大类体系。高活性的苄醇基傅克反应是聚合物功能化的有效策略,对传统的苯乙烯类非共轭聚合物进行侧链修饰,可以使位阻效应发挥出更明显的作用。由于BTE催化的PFOH与富电子芳烃傅克时位阻对反应的影响很小,我们尝试用PFOH傅克修饰PVK,所得聚合物PVK-PF表现出优异的光谱稳定性^[34]。在此基础上,我们又成功地将更大的官能团TFOH修饰到PVK上,得到了侧链位阻更大的PVK-TF^[49]。

(iii) 共轭阻断型位阻聚合物。基于苄醇基傅克反应受位阻效应影响较小的优点,发展了单分子的傅克聚合反应,用于制备共轭阻断型位阻聚合物。所谓共轭阻断,即平面苄基团与叔碳交替连接。通过在苄的2、7位引入噻吩或呋喃等吸电子基团,进行苄醇基单体傅克聚合,合成了一类AB、AB₂、AB₄型、具有独特文化结构的共轭阻断型聚合物PDCzPF^[52]和PCzPF-PF^[70]。另外,在CH₃SO₃H的催化下,分别以PFOH和PF8OH进行单体聚合,成功合成了共轭阻断型聚合物PPF和PPF8^[53]。

2.3 纳米尺度与树枝类CDAFs

(i) 多臂纳米类CDAFs。多臂结构是一类共价纳米尺度结构,二芳基苄封端可以实现封端功能化结构。封端基团深刻影响材料的光电性质,富电子基团的噻吩、呋喃、三苯胺等含有多个活性位点,与苄醇基团发生傅克反应,形成芳基苄封端的 π 桥结构,构筑多臂

纳米分子TDFF-TPA、TDFF-FBCz^[71]。由于大位阻的芳基苄基团具有非平面的刚性结构,能够抑制分子间的聚集,减少聚集诱导的荧光淬灭,改善迁移率、提高热稳定性等^[33,51],进而能够调控材料的光电性能。

(ii) 纳米树枝类CDAFs。树枝状大分子是一类更规则的共价纳米结构,二芳基苄引入到树枝结构导致分子更加立体。通过三氟化硼乙醚催化的傅克反应和经典的Suzuki交叉偶联反应交替进行,构筑了以二联噻吩为核、具有单分散拓扑结构的苄类树枝状化合物G2.5^[28]。由于二芳基苄的非平面刚性结构,合成的树枝状大分子具有稳定的立体结构。

(iii) 环状及纳米格类的CDAFs。由于苄醇具有特殊的空间位阻结构,以及呋喃、噻吩、三苯胺等反应位点的空间限制,位阻基团的非直线型连接发生格子化反应,从而能够形成诸如口字形的Grid^[55]、风车型的WG3^[54]、日字型^[72]以及三棱柱型^[57]等纳米格大分子(图8中的20~22),具有立体网状堆积的笼结构,为构筑三维多孔半导体提供了新的方法^[73]。

3 复杂二芳基苄类半导体材料在有机光电器件中的应用

有机光电器件是验证分子规律的重要工具,同时是未来应用研发的基础。目前,有机器件主要包括发光器件、太阳能电池器件、存储器件、逻辑器件、探测与传感器件、执行控制器件等。由于共轭阻断效应,复杂二芳基苄类材料主要表现为宽带隙半导体性质,而

图8 (网络版彩色)纳米尺度与树枝类CDAFs的分子结构
Figure 8 (Color online) Nanoscale and dendrimer CDAFs

且整体表现为低的迁移率,这主要是非平面位阻效应导致的.除了基本的电学特性,材料的稳定、成膜性以及柔性是有机半导体材料应用有机器件的基本要求,面向光电器件的理想有机半导体材料还应具备一些基本性能:启动电压低、效率高、稳定性好、寿命持久和成膜工艺简单等重要特征.利用苄醇基傅克反应可控设计制备各种功能的复杂二芳基苄类半导体材料,由于苄基的非平面刚性结构,具有较高的 T_g 温度,CDAFs通常具有良好的形态稳定性.复杂二芳基苄类材料同时表现出良好的热稳定性,特别是抗氧化行为,包括热与光氧化稳定性.此外,与苄醇位阻基团结合的富电子基团如呋唑、三苯胺等具备良好的空穴传输性能,赋予了空间位阻型CDAFs类半导体材料丰富的光电特性,广泛应用于有机电子、塑料电子以及纳米电子器件,表现出巨大的应用潜力.

3.1 发光二极管

3.1.1 小分子有机发光二极管

OLED具有低电压驱动、主动发光、高亮度、高效率 and 可实现柔性显示等诸多优势,正成为第三代显示技术和新一代固体照明技术.作为关键核心的有机电致发光材料,根据发光机理不同,大致可以分为荧光

材料、磷光材料和热激活延迟荧光材料等.小分子OLED材料具有分子结构明确、易于提纯、修饰,可通过特定官能团和结构单元调控材料的光电性能等优点.CDAFs可作为空穴传输材料、蓝光材料、主体材料等应用于OLED器件中.

蓝光是实现白光照明与全彩显示的重要三基色之一,高效稳定的蓝光材料是OLED器件应用的瓶颈难题.芘是一种具有平面芳香稠环结构的富电子分子,利用傅克反应和Suzuki反应可将其修饰到PFOH上,从而得到9-苯基-9-芘基苄P1和P2^[60].芘的高电子迁移率和9-苯基苄的刚性非平面结构使得芘基苄类衍生物具有高的载流子迁移率和优异的热稳定性.以P2作为发光层的小分子发光器件,获得的蓝光OLED发光亮度高达19885 cd/m²,开启电压、电流效率和功率效率分别为3.5 V、3.08 cd/A和1.17 lm/W.本课题组^[46]率先将非平面的螺双苄单元引入到聚苄蓝光体系中,开发了非掺杂深蓝光电致发光材料DSFXPy(图1).其独特的哑铃状螺环位阻结构有效抑制了分子间的聚集以及缔合物的形成,大幅度地提高了有机电致蓝光材料的热学、电学和光谱稳定性.器件的电流效率达到7.4 cd/A,发光亮度为6500 cd/m²时具有优异的CIE色坐标常数(0.16, 0.15).

本课题组^[45]还通过傅克封端策略合成了具有高热稳定性和形貌稳定性的富电子空穴传输材料TPA(PF)₃ (图3(b)). 基于这类材料, 制备了典型双分子层OLED器件: ITO/TPA(PF)₃/AlQ₃(80 nm)/Mg:Ag(250 nm), 在100 mA/cm²的电流强度下, 发光效率和功率效率分别为2.23 cd/A和0.7 lm/W. 因此, 为了进一步提高发光器件的性能, 设计开发结构丰富的二芳基苄类小分子发光材料是必要的.

由于有机重金属磷光(PhOLED)材料可以同时利用单线态和三线态激子, 理论上可实现100%的内量子效率. 为实现高效率的磷光发光, 磷光主体材料的设计至关重要, 其高于客体的三线态能级可避免能量回传, 而良好的电子和空穴传输能力则保证了载流子的顺利注入. SFX具有 π -共轭打断的螺环结构和十字交叉的几何构象, 可作为优良的功能砌块构筑蓝色磷光主体材料. 我们利用傅克反应将SFX引入9-苯基苄, 制备得到一类空穴-电子传输单元的高热稳定性的磷光主体材料SFX-PF^[74]. 基于磷光主体材料SFX-PF设计的蓝色磷光发光器件, 表现出2.8 V的低开启电压, 最大电流效率、功率效率和外量子效率分别为29.3 cd/A、28.9 lm/W和14.7%.

由于载流子传输性能的不平衡, 单极性主体材料容易在界面层形成窄的电荷复合区域, 会加快三重态-三重态的湮灭过程, 进而导致发光效率下降. 而双极性主体材料能够平衡载流子传输, 拓宽电荷复合区域, 且能够避免混合型主体材料引起的相分离, 吸引了人们的关注和研究. 以吡啶基苄作为电子传输单元, 以富电子的咪唑或三联噻吩作为空穴传输单元, 通过苄醇基傅克反应得到了双极性磷光主体材料CzPy-PyFM、

CzPy-DPyFM和T₃DPyFM(图9)^[61]. 这类双极性磷光主体材料具有较好的电子传输能力、高的三线态能级、良好的形态稳定性和热稳定性等特点, 以CzPy-PyFM为主体材料应用于磷光OLEDs器件, 获得的蓝光、绿光和红光的最大外量子效率分别为10.49%、11.04%和6.50%. 以CzPy-PyFM为主体材料的白光单发射层PhOLEDs, 其最大电流效率为10.4 cd/A, 功率效率为10.2 lm/W, 最大外量子效率为5.58%.

3.1.2 聚合物有机发光二极管

聚合物半导体材料因具有成膜性好、柔韧性好、可采用旋转涂覆或喷墨打印等溶液加工的方法大面积制备等优势, 被认为是实现柔性器件的一类优良材料, 具有广泛的应用前景. 聚合物半导体中的电子传输往往通过分子间 π - π 堆积或 π 共轭体系完成, π 电子的离域性为聚合物具备导电性提供了前提. 通过 π 共轭分子与 π - π 堆积分子结合, 为构建独特光电特性的有机半导体性能提供了重要方法, 而共价杂化可以有效地避免物理共混可能出现的相分离缺陷. 本课题组^[75]借助傅克反应, 将苯基苄基团修饰到PVK上, 开发了位阻功能化的PVPFK, 空间位阻基团苯基苄能够有效地调节聚合物的电子结构和堆积构象. PVPFK作为主体材料制备发光器件, 其启动电压为6.1 V, 电流效率为14.2 cd/A, 最大亮度达13287 cd/m². 与基于PVK作为主体材料的器件相比, PVPFK的发光器件具有更低的工作电压、更高的亮度效率和功率效率.

乙烯基 π 堆积聚合物, 例如PVK, 因其具有独特的堆积构象、好的空穴传输性能以及高的三线态能级等优点, 可作为主体材料或传输材料应用于发光器件. 将含有位阻效应的功能基团引入 π 堆积聚合物, 可有效调

图9 (网络版彩色)双极性磷光主体材料的分子结构(a)和器件的亮度-电压-电流密度曲线(b)

Figure 9 (Color online) Molecular structure of bipolar phosphorescent host materials (a) and luminance-voltage-current density curves of devices (b)

节聚合物的电子结构、堆积构象以及热力学和形态学稳定性等。在 π 堆积聚合物PVK上引入体积更大的三芴基(TF)空间位阻基团, 构筑了一类独特的 π 堆积和 π 共轭杂化的聚合物PVK-TF(图7)^[49]。由于空间位阻效应和PVK与TF基团之间的能量转换, 由 π 堆积产生的电子异构体被克服, 基于PVK-TF制备的单层PLED器件表现出稳定的深蓝色发光。CIE坐标为(0.20, 0.10), 在100 mA/cm²的高电流密度下, 器件光谱的半峰宽仅为60 nm, 显示出良好的光谱稳定性。

3.2 有机激光

由于有机材料性能易调控、与基底兼容性好等优点, 可溶液加工的有机激光在可调谐相关光源上表现出潜在用途。有机激光要实现商业化, 应具备大的受激发射截面、低激发阈值、高功率转换效率、高载流子迁移率和良好的光热稳定性与环境稳定性等。本课题组^[76,77]通过芴醇基的傅克反应, 以辛基取代的咪唑为“桥”, 在其3,6位接上两个“手臂”, 制备了一系列共轭打断的不对称H形低聚芴激光材料。其中H-F分子(图1)的一个臂为具有柔性烷基链的三聚芴, 另一个臂为刚性的二芳基芴, 可获得高的热稳定性和光化学稳定性的激光增益介质。H型构象所造成的空间位阻效应有效阻止了聚芴之间的聚集, 从而阻止了绿光带的形成, 并获得了较高的光致发光效率和良好的热稳定性。在415 nm的波长下, 产生放大大自发辐射(amplified spontaneous emission, ASE)的光泵浦阈值为0.71 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$; 在426 nm波长下, 以H-Ph旋涂的激光器ASE光泵浦阈值为0.49 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。这些寡聚物在各种溶剂中具有良好的溶解性、高的光致发光量子效率、大的受激发射截面和非常低的激光阈值, 并具有较大的空间位阻、较高的热稳定性和抗氧化性。当薄膜样品在高达250°C的环境气氛中退火时, 在极低的泵浦能级下仍能观察到ASE, 而发

射光谱几乎不受影响。结果表明, 基于低聚芴的蓝光材料可作为一类优良材料应用于光泵浦有机激光领域。

3.3 有机或杂化光伏电池

活性层的形貌调控是实现高性能有机太阳能电池的重要途径, 富勒烯(C60)有球状共轭结构产生的特殊能级结构, 具有非常好的光诱导电荷转移特性, 是一种良好的有机光伏电池电子受体材料。其用于有机光伏器件时, 需要匹配合适能级的电子给体材料, 以形成具有电荷分离作用的异质结, 但对C60进行后修饰以调控其电子受体形貌的研究比较少。本课题组^[21]借助苯基芴醇的傅克反应与经典的Prato反应, 设计合成了C60衍生物Th-C60, 在Th-C60中引入苯基芴和含辛氧基链的苯基芴, 合成了PFTTh-C60和OPFTTh-C60(图10)。紫外光谱和电化学测试结果表明, 苯基芴位阻基团的引入并没有明显改变Th-C60的电子能级结构, 基于Th-C60和PFTTh-C60开发的元型器件的功率转换效率分别为1.03%和0.10%。但OPFTTh-C60与P3HT的共混薄膜形貌表现适度的纳米尺度相分离, 其开发的元型器件功率转换效率提高到了2.80%, 烷基位阻协同策略显著地提高了太阳能转换效率。这些研究表明二芳基芴修饰的以C60衍生物为代表受体材料是一类有应用前景的n型有机太阳能电池材料。

3.4 有机电存储

电荷的传输可以通过 π 共轭和 π 堆积两种模式进行。PVK作为一种良好的空穴传输材料应用在有机半导体器件中, 其电荷的传输主要通过 π - π 堆积作用实现, 通过分子结构来调控PVK电荷传输性能具有重要意义。通过芴醇基傅克反应将非平面位阻基团苯基芴引入PVK(图4(a))^[34]。在电场诱导作用下, 苯基芴位阻基团发生构象变化。该变化会阻止PVK上的咪唑单元 π - π 堆积,

图10 (网络版彩色)C60衍生物的分子结构(a)、光伏器件的电流密度-电压曲线(b)和外量子效率曲线(c)

Figure 10 (Color online) Molecular structure of C60 derivatives (a), current density-voltage curves (b) and external quantum efficiency versus wavelength (c)

导致电导率的改变, 实现存储功能, 得到非易失性电存储器件, 开关比高达 10^4 , 且在高导状态表现出良好的稳定性.

通过甲基磺酸催化的茚醇基傅克反应制备的共轭打断型超支化聚合物PPF和PPF8(图7)^[53], 表现出限制性共轭链长、三维拓扑结构和丰富的构象异构体; 同时具备良好的成膜性、溶解性以及高的热稳定性等特点, 作为介电层应用于并五苯的晶体管存储器, 表现出较大的存储窗口和可靠的擦写循环等优良记忆性能. 相较于PPF8, 基于PPF的器件表现出更高的迁移率和开关比. 烷氧基链取代对器件性能的负面影响表明, 电荷捕获和存储对驻极体的分子轨道能级、振动弛豫模式、链聚集体和表面能高度敏感. 此类器件开关比达到 10^3 , 而循环扫描1000次后, 开关比仍保持不变, 说明器件稳定性好.

通过浓硫酸催化的茚醇基傅克反应, 设计合成了基于三苯胺和氮杂茚的给受体型多位阻分子TPA(PDAF)_n($n=1, 2, 3$)(图11)^[44]. TPA(PDAF)₃具有高度的非平面拓扑结构, 在固态时表现出较弱的分子间相互作用, 因此表现出单纳米分子行为. 这对于有机场效应晶体管(organic field-effect transistor, OFET)存储器件中电荷的存储和保持至关重要. 氮杂茚分子完全分离的HOMO和LUMO能级提供了理想的空穴和电子俘获位点. 作为电荷存储元件, 三苯胺基团提供空穴俘获位点, 而氮杂茚单元提供电子俘获位点, 实现了双极性电荷存储, 且其共轭打断的空间位阻提供了分子阻挡层, 可对核心俘获的电荷起到抑制流失的作用. 基于TPA(PDAF)₃制备的OFET存储器具有高电荷俘获密度($4.55 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)、较大的存储窗口(89.5 V)、高的开关比(2.85×10^7)和良好的电荷维持时间($>10^4 \text{ s}$), 优于目前

报道的小分子存储材料.

4 总结与展望

傅克反应将作为经典碳氢键活化反应以及高效碳-碳偶联反应对芳烃化学的发展产生了深远影响, 在有机光电功能材料的合成中发挥重要作用. 过去, 我们洞察到C sp^3 -C sp^2 的茚醇基傅克反应的多维度优势, 论证了其反应的可逆性(特殊的酸性条件)、底物多样性、官能团兼容性且反应条件温和等特质, 同时表现出位点选择性、位阻不敏感、避免重/贵金属、无需保护/脱保护过程等化学反应优势. 这些特征为构建复杂二芳基茚材料及其有机半导体的空间设计提供了新的可能和途径. 茚醇基的傅克反应用于制备小分子、高分子和纳米尺度的共价结构分子, 成为构筑多位阻、纳米位阻以及格芳烃结构的重要方法. 借助于位阻稳定性以及隔离骨架的作用, 已经构筑系列有机发光、有机存储和有机激光材料等, 形成可靠的分子材料构筑平台. 为解决有机电子领域的性能优化、稳定性、工艺以及成本等难题提供了有效方案.

在未来第四代智能半导体及其柔性电子领域探索中, 茚醇基傅克反应仍将扮演关键角色, 关键研究方向如下: (1) 茚醇基、杂茚醇基以及类茚醇基的傅克反应规律, 以及AmBn模式底物、Am+Bn模式反应规律, 如催化剂、溶剂、反应机理、构效关系等对反应路径影响以及产物的影响规律, 期待能够可编程、定向高产率合成目标分子. (2) 格子化学及其跨尺度分子建筑. 茚醇基傅克反应以及CDAFs的结构探索导致了有机纳米格芳烃(organic nanogridarene, ONGA)的发现, 不同于共价有机框架(covalent organic framework, COF)、纳米石墨烯带和三维分子笼等新兴结构, 其正成为构

图 11 (网络版彩色)OFET存储器件结构图(a)和转移特性曲线(b)

Figure 11 (Color online) Schematic structure of OFET memory device (a) and memory device transfer characteristic curve (b)

筑分子建筑与分子窗格的重要基元, 探索其跨尺度合成以及有机智能的纳米分子集成平台将成为重要的研究方向^[73]. (3) 有机半导体材料的跨尺度空间设计. 有机 π -骨架格子化策略的建立, 使得突破分子局限成为可能, 以研究格子化效应和聚格子化效应为基础, 开辟了

有机纳米聚合物研究方向势在必得, 研究类无机特性的纳米聚合物半导体, 融合其他多功能以及协同效应, 发展多媒体与智能半导体, 将有望突破柔性电子的技术瓶颈, 继续向有机智能机器人与人工智能化学家的意识时代前进.

参考文献

- 1 Yu M, Ou C, Liu B, et al. Progress in fluorene-based wide-bandgap steric semiconductors. *Chin J Polym Sci*, 2017, 35: 155–170
- 2 Xie L H, Chang Y Z, Gu J F, et al. Design of organic/polymeric π -semiconductors: The four-element principle (in Chinese). *Acta Physico-Chim Sin*, 2010, 26: 1784–1794 [解令海, 常永正, 顾菊芬, 等. 有机/聚合物 π 半导体的四元设计原理. 物理化学学报, 2010, 26: 1784–1794]
- 3 Wu R, Schumm J S, Pearson D L, et al. Convergent synthetic routes to orthogonally fused conjugated oligomers directed toward molecular scale electronic device applications. *J Org Chem*, 1996, 61: 6906–6921
- 4 Johansson N, dos Santos D A, Guo S, et al. Electronic structure and optical properties of electroluminescent spiro-type molecules. *J Chem Phys*, 1997, 107: 2542–2549
- 5 Johansson N, Salbeck J, Bauer J, et al. Solid-state amplified spontaneous emission in some spiro-type molecules: A new concept for the design of solid-state lasing molecules. *Adv Mater*, 1998, 10: 1136–1141
- 6 Salbeck J, Yu N, Bauer J, et al. Low molecular organic glasses for blue electroluminescence. *Synth Met*, 1997, 91: 209–215
- 7 Wong K T, Chien Y Y, Chen R T, et al. Ter(9,9-diarylfuorene)s: Highly efficient blue emitter with promising electrochemical and thermal stability. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 11576–11577
- 8 Wong K T, Wang Z J, Chien Y Y, et al. Synthesis and properties of 9,9-diarylfuorene-based triaryldiamines. *Org Lett*, 2001, 3: 2285–2288
- 9 Yu W L, Pei J, Huang W, et al. Spiro-functionalized polyfluorene derivatives as blue light-emitting materials. *Adv Mater*, 2000, 12: 828–831
- 10 Uckert F, Tak Y H, Müllen K, et al. 2,7-Poly(9-fluorenone): A trap-free electron-injection material with a high charge carrier mobility for use in light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2000, 12: 905–908
- 11 Setayesh S, Grimsdale A C, Weil T, et al. Polyfluorenes with polyphenylene dendron side chains: Toward non-aggregating, light-emitting polymers. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 946–953
- 12 Huo Y P, Fang X M, Huang B H, et al. New progress of researches in fluorene compounds (in Chinese). *Chin J Org Chem*, 2012, 32: 1169–1185 [霍延平, 方小明, 黄宝华, 等. 茈类化合物的研究新进展. 有机化学, 2012, 32: 1169–1185]
- 13 Xie L H, Yin C R, Lai W Y, et al. Polyfluorene-based semiconductors combined with various periodic table elements for organic electronics. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 1192–1264
- 14 Sun M, Xu R, Xie L, et al. Toward eco-friendly green organic semiconductors: Recent advances in spiro[fluorene-9,9'-xanthene] (SFX)-based optoelectronic materials and devices. *Chin J Chem*, 2015, 33: 815–827
- 15 Lin D Q, Sun M L, Wei Y, et al. Spirofluorenexanthene(SFX)-based organic semiconductors for the application of OLEDs (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 1237–1250 [林冬青, 孙明礼, 魏颖, 等. 螺茈氧杂蒽(SFX)类有机半导体及其OLEDs. 科学通报, 2015, 60: 1237–1250]
- 16 Chang Y Z, Zuo Z Y, Liu Y Y, et al. Tuning stimulated emission properties of oligofluorene-based gain media via non-conjugation strategy. *Dyes Pigment*, 2021, 186: 109037
- 17 Orofino C, Foucher C, Farrell F, et al. Fluorene-containing tetraphenylethylene molecules as lasing materials. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2017, 55: 734–746
- 18 Polo F, Rizzo F, Veiga-Gutierrez M, et al. Efficient greenish blue electrochemiluminescence from fluorene and spirobifluorene derivatives. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15402–15409
- 19 Zhang Q, Yu S, Wang Q, et al. Fluorene-based conjugated microporous polymers: Preparation and chemical sensing application. *Macromol Rapid Commun*, 2017, 38: 1700445
- 20 Mori D, Bente H, Ohkita H, et al. Morphology-limited free carrier generation in donor/acceptor polymer blend solar cells composed of poly(3-hexylthiophene) and fluorene-based copolymer. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500304
- 21 Ren B Y, Ou C J, Zhang C, et al. Diarylfuorene-modified fulleropyrrolidine acceptors to tune aggregate morphology for solution-processable polymer/fullerene bulk-heterojunction solar cells. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 8881–8887
- 22 Reddy S S, Gunasekar K, Heo J H, et al. Highly efficient organic hole transporting materials for perovskite and organic solar cells with long-term stability. *Adv Mater*, 2016, 28: 686–693
- 23 Wang Y K, Yuan Z C, Shi G Z, et al. Dopant-free spiro-triphenylamine/fluorene as hole-transporting material for perovskite solar cells with enhanced efficiency and stability. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 1375–1381
- 24 Chen Y C, Huang S K, Li S S, et al. Facilely synthesized spiro[fluorene-9,9'-phenanthrene-10-one] in donor-acceptor-donor hole-transporting

- materials for perovskite solar cells. *ChemSusChem*, 2018, 11: 3225–3233
- 25 Daškevičiūtė Š, Sakai N, Franckevičius M, et al. Nonspiro, fluorene-based, amorphous hole transporting materials for efficient and stable perovskite solar cells. *Adv Sci*, 2018, 5: 1700811
 - 26 Dong L, Sun H S, Wang J T, et al. Fluorene based donor-acceptor polymer electrets for nonvolatile organic transistor memory device applications. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2015, 53: 602–614
 - 27 Yu Y, Ma Q H, Ling H F, et al. Small-molecule-based organic field-effect transistor for nonvolatile memory and artificial synapse. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 31
 - 28 Chang Y Z, Shao Q, Bai L Y, et al. Bottom-up synthesis of nanoscale conjugation-interrupted frameworks and their electrical properties. *Small*, 2013, 9: 3218–3223
 - 29 Cao X, Yang W, Liu C, et al. Palladium-catalyzed direct arylation of C–H bond to construct quaternary carbon centers: The synthesis of diarylfluorene. *Org Lett*, 2013, 15: 3102–3105
 - 30 Friedel C, Crafts J M. Sur une nouvelle méthode Générale de Synthèse d'hydrocarbures, d'acétone, etc. *Compt Rendus*, 1877, 84: 1450–1454
 - 31 Bandini M, Melloni A, Umani-Ronchi A. New catalytic approaches in the stereoselective Friedel-Crafts alkylation reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 550–556
 - 32 Gmouh S, Yang H, Vaultier M, et al. Activation of bismuth(III) derivatives in ionic liquids: Novel and recyclable catalytic systems for Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds. *Org Lett*, 2003, 5: 2219–2222
 - 33 Xie L H, Hou X Y, Hua Y R, et al. Facile synthesis of complicated 9,9-diarylfluorenes based on $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ -mediated Friedel-Crafts reaction. *Org Lett*, 2006, 8: 3701–3704
 - 34 Xie L H, Ling Q D, Hou X Y, et al. An effective Friedel-Crafts postfunctionalization of poly(*N*-vinylcarbazole) to tune carrier transportation of supramolecular organic semiconductors based on π -stacked polymers for nonvolatile flash memory cell. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 2120–2121
 - 35 Rueping M, Nachtsheim B J. A review of new developments in the Friedel-Crafts alkylation—From green chemistry to asymmetric catalysis. *Beilstein J Org Chem*, 2010, 6: 6
 - 36 Clarkson R G, Gomberg M. Spirans with four aromatic radicals on the spiro carbon atom. *J Am Chem Soc*, 1930, 52: 2881–2891
 - 37 Khalaf A A, Roberts R M. Friedel-Crafts cyclialkylations of certain mono- and diphenyl-substituted alcohols and alkyl chlorides. *J Org Chem*, 1972, 37: 4227–4235
 - 38 Zheng Y S, Huang Z T. Synthesis of *p*-alkylcalixarenes by Friedel-Crafts alkylation. *Synth Commun*, 1997, 27: 1237–1245
 - 39 Jeandon C, Ruppert R, Richeter S, et al. Colorful Friedel-Crafts chemistry of *meso*-tetraarylporphyrins. An unexpected route to porphyrinic spiro dimers. *Org Lett*, 2003, 5: 1487–1489
 - 40 Tsuchimoto T, Tobita K, Hiyama T, et al. Scandium(III) triflate-catalyzed Friedel-Crafts alkylation reactions. *J Org Chem*, 1997, 62: 6997–7005
 - 41 Ohta T, Shudo K, Okamoto T. Reaction of triphenylmethyl cation in trifluoromethanesulfonic acid. Reaction of carbocations. *Tetrahedron Lett*, 1983, 24: 71–74
 - 42 Ego C, Grimsdale A C, Uckert F, et al. Triphenylamine-substituted polyfluorene—A stable blue-emitter with improved charge injection for light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2002, 14: 809–811
 - 43 Xie L H, Fu T, Hou X Y, et al. An efficient synthesis of novel spiro[[8*H*]indeno[2,1-*b*]-thiophene-8,9'-fluorene] building block for blue light-emitting materials. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47: 6421–6424
 - 44 Yu Y, Bian L Y, Chen J G, et al. 4,5-Diazafluorene-based donor-acceptor small molecules as charge trapping elements for tunable nonvolatile organic transistor memory. *Adv Sci*, 2018, 5: 1800747
 - 45 Hou X Y, Li T C, Yin C R, et al. Stable hole-transporting molecular glasses based on complicated 9,9-diarylfluorenes (CDAFs). *Synth Met*, 2009, 159: 1055–1060
 - 46 Gu J F, Xie G H, Zhang L, et al. Dumbbell-shaped spirocyclic aromatic hydrocarbon to control intermolecular π - π stacking interaction for high-performance nondoped deep-blue organic light-emitting devices. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 2849–2853
 - 47 Xie L H, Liu F, Tang C, et al. Unexpected one-pot method to synthesize spiro[fluorene-9,9'-xanthene] building blocks for blue-light-emitting materials. *Org Lett*, 2006, 8: 2787–2790
 - 48 Yang Y, Zhao J F, Liu R R, et al. Diarylfluorenes-based π -stacked molecules: Synthesis, X-ray crystallography, and supramolecular light-emitting devices. *Tetrahedron*, 2013, 69: 6317–6322
 - 49 Xie L H, Deng X Y, Chen L, et al. A π -stacked and conjugated hybrid based on poly(*N*-vinylcarbazole) postfunctionalized with terfluorene for stable deep-blue hole-transporting materials. *J Polym Sci Polym Chem*, 2009, 47: 5221–5229
 - 50 Yin C R, Han Y, Li L, et al. Hindrance-functionalized π -stacked polymer based on polystyrene with pendent cardo groups for organic electronics. *Polym Chem*, 2013, 4: 2540–2545
 - 51 Zhang G W, Wang L, Xie L H, et al. Diarylfluorene-based shape-persistent organic nanomolecular frameworks via iterative Friedel-Crafts protocol toward multicomponent organic semiconductors. *J Nanomater*, 2013, 2013: 368202

- 52 Liu Z D, Chang Y Z, Ou C J, et al. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -mediated Friedel-Crafts C–H bond polymerization to synthesize π -conjugation-interrupted polymer semiconductors. *Polym Chem*, 2011, 2: 2179–2182
- 53 Lin J, Li W, Yu Z, et al. π -Conjugation-interrupted hyperbranched polymer electrets for organic nonvolatile transistor memory devices. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 3738–3743
- 54 Wei Y, Feng Q, Liu H, et al. Organic synthesis of ancient windmill-like window nanogrid at molecular scale. *Eur J Org Chem*, 2018, 2018: 7009–7016
- 55 Zhang G W, Wei Y, Wang J S, et al. A robust molecular unit nanogrid servicing as network nodes via molecular installing technology. *Mater Chem Front* 2017, 1: 455–459
- 56 Roy A, Wang S, Meschede-Krasa B, et al. An early phase of instructive plasticity before the typical onset of sensory experience. *Nat Commun*, 2020, 11: 11
- 57 Wei Y, Luo M, Zhang G, et al. A convenient one-pot nanosynthesis of a $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--}\text{C}(\text{sp}^3)$ -linked 3D grid via an ' $\text{A}_2 + \text{B}_3$ ' approach. *Org Biomol Chem*, 2019, 17: 6574–6579
- 58 Chen L, Shi N E, Qian Y, et al. Click chemistry and functional organic/polymeric materials (in Chinese). *Prog Chem*, 2010, 22: 406–416 [陈琳, 石乃恩, 钱妍, 等. 点击化学与功能有机/聚合物材料. 化学进展, 2010, 22: 406–416]
- 59 Li L, Hu T Q, Yin C R, et al. A photo-stable and electrochemically stable poly(dumbbell-shaped molecules) for blue electrophosphorescent host materials. *Polym Chem*, 2015, 6: 983–988
- 60 Tang C, Liu F, Xia Y J, et al. Fluorene-substituted pyrenes—Novel pyrene derivatives as emitters in nondoped blue OLEDs. *Org Electron*, 2006, 7: 155–162
- 61 Zhao X H, Zhang Z S, Qian Y, et al. A bulky pyridinylfluorene-functionalizing approach to synthesize diarylfluorene-based bipolar host materials for efficient red, green, blue and white electrophosphorescent devices. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 3482–3490
- 62 Hou X Y, Li T C, Liang J, et al. Synthesis and spectrum stability of an oligomeric terfluorene tethered with antioxidant hindered amine (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2008, 66: 2575–2578 [侯晓雅, 李廷成, 梁婧, 等. 含抗氧化受阻胺的三聚芳有机半导体的合成及其光谱稳定性的研究. 化学学报, 2008, 66: 2575–2578]
- 63 Ou C J, Lin J Y, Mao J, et al. Friedel-Crafts arylmethylation: A simple approach to synthesize bipolar host materials for efficient electroluminescence. *Org Electron*, 2016, 38: 370–378
- 64 Lin D, Wei Y, Ou C, et al. Carbon cationic relay via superelectrophiles: Synthesis of spiro-diazafluorenes. *Org Lett*, 2016, 18: 6220–6223
- 65 Han Y M, Bai L B, Yin C R, et al. Solution-processed diarylfluorene derivatives for violet-blue amplified spontaneous emission and electroluminescence. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 9903–9910
- 66 Xie L H, Hou X Y, Tang C, et al. Novel H-shaped persistent architecture based on a dispiro building block system. *Org Lett*, 2006, 8: 1363–1366
- 67 Hu C P, Liu Y Y, Xie L H, et al. Theoretical investigation on the electronic and optical properties of diarylfluorene-based π -stacked molecules as supramolecular semiconductors. *Chem Phys Lett*, 2013, 578: 150–155
- 68 Lin J Y, Zhu W S, Liu F, et al. A rational molecular design of β -phase polydiarylfluorenes: Synthesis, morphology, and organic lasers. *Macromolecules*, 2014, 47: 1001–1007
- 69 Lin J Y, Liu B, Yu M N, et al. Ultrastable supramolecular self-encapsulated wide-bandgap conjugated polymers for large-area and flexible electroluminescent devices. *Adv Mater*, 2019, 31: 1804811
- 70 Liu Z D, Song C, Yin Y H, et al. Flexible metal-free memory electronic made of π -conjugation-interrupted hyperbranched polymer switch and reduced graphene oxide electrodes. *Macromol Mater Eng*, 2020, 305: 7
- 71 Zhao B M, Fu N N, Xie L H, et al. Facile synthesis of novel nonplanar arylamine-centered oligofluorenes based on complicated 9,9-diarylfluorene building blocks by Friedel-Crafts reaction. *Chem Lett*, 2008, 37: 622–623
- 72 Wang L, Zhang G W, Ou C J, et al. Friedel-Crafts bottom-up synthesis of fluorene-based soluble luminescent organic nanogrids. *Org Lett*, 2014, 16: 1748–1751
- 73 Xie X, Wei Y, Lin D, et al. Nanogridarene: A rising nanomolecular integration platform of organic intelligence. *Chin J Chem*, 2020, 38: 103–105
- 74 Qian Y, Xie G, Chen S, et al. A new spiro[fluorene-9,9'-xanthene]-based host material possessing no conventional hole- and electron-transporting units for efficient and low voltage blue PHOLED via simple two-step synthesis. *Org Electron*, 2012, 13: 2741–2746
- 75 Yin C R, Ye S H, Zhao J, et al. Hindrance-functionalized π -stacked polymer host materials of the cardo-type carbazole-fluorene hybrid for solution-processable blue electrophosphorescent devices. *Macromolecules*, 2011, 44: 4589–4595
- 76 Qian Y, Wei Q, Del Pozo G, et al. H-shaped oligofluorenes for highly air-stable and low-threshold non-doped deep blue lasing. *Adv Mater*, 2014, 26: 2937–2942
- 77 Zhang Q, Liu J G, Wei Q, et al. Host exciton confinement for enhanced Forster-transfer-blend gain media yielding highly efficient yellow-green lasers. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705824

Summary for “基于茚醇基傅克反应制备复杂二芳基茚类半导体”

Organic semiconductors based on complex diarylfluorenes via Friedel-Crafts protocols of fluorenols

Yongzheng Chang^{1†}, Hongtao Cao^{1†}, Quanyou Feng^{1*}, Ying Wei^{1*}, Linyi Bian¹, Haifeng Ling¹, Dongqing Lin¹, Linghai Xie^{1*} & Wei Huang^{1,2}

¹ Center for Molecular Systems and Organic Devices, State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays, Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China;

² Key Laboratory of Flexible Electronics (KLoFE) of Ministry of Industry and Information Technology, Frontiers Science Center for Flexible Electronics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding authors, E-mail: iamqyfeng@njupt.edu.cn; iamywei@njupt.edu.cn; iamlhxie@njupt.edu.cn

Steric design of organic semiconductors plays a crucial role in the improvement of device performance and behaviors. Sterically hindered semiconductors of complex diarylfluorenes (CDAFs) have been updated via the development of the Friedel-Crafts (FC) reaction of fluorenols that offer new opportunities for the preparation of their different structures and functionalization. In this review, CDAFs are highlighted at three levels including the features of fluorenol-based FC reaction, the multiscale structures of CDAFs and their various device applications in organic/plastic (opto)electronics. Firstly, simply description of the crucial role of sterically hindered semiconductors in organic/plastics electronics, followed by the history of FC reaction, the nature and advantages of fluorenol's FC reaction that involves the effects of molecular structure substrates, compatibility and synergy with other reactions and so on. Then, we highlighted various macromolecules and organic semiconductors of CDAFs, including small molecules or oligomers, polymers and nano-molecules by the design of the multi-bulk, nano-bulk, and hinder-capping approaches, which also lead to the discovery of organic nanogrids and their organic nanopolymers. Finally, we gave the applications of CDAFs in organic light-emitting diodes, organic lasers, organic solar cells, organic charge-trapping or resistance-switching memory, and molecular nano-devices. At the end, the development of diarylfluorene and heterofluorene based sterically hindered semiconductors is summarized and the perspective on the grid chemistry for organic intelligence is also addressed.

FC reaction based on fluorenol has many advantages in the preparation of diarylfluorenes (CDAFs) semiconductor materials: (1) Mild reaction conditions (room temperature environment), little toxicity owing to reaction system without noble metal, and simple post-treatment; (2) a wide range of substrates; (3) the efficient method is compatible with several functional groups; (4) the steric hindrance effect of fluorenes can be effectively utilized to regulate intermolecular π -stacking interactions and improve the thermal stability of products; (5) the substitution sites of aromatic substituents can be controlled by the reversible dynamic and thermodynamic characteristics; (6) molecular tailoring such as Friedel-Crafts functionalization and heteroatom substitution can be used for molecular design to construct multifunctional organic semiconductor materials. Fluorenol-based Friedel-Crafts reaction offers a new opportunity for the preparation of CDAFs with different structures and their functionalized sterically hindered semiconductors.

diarylfluorenes (DAFs), Friedel-Crafts reaction, steric design, organic semiconductors, optoelectronic devices

doi: [10.1360/TB-2021-0163](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0163)