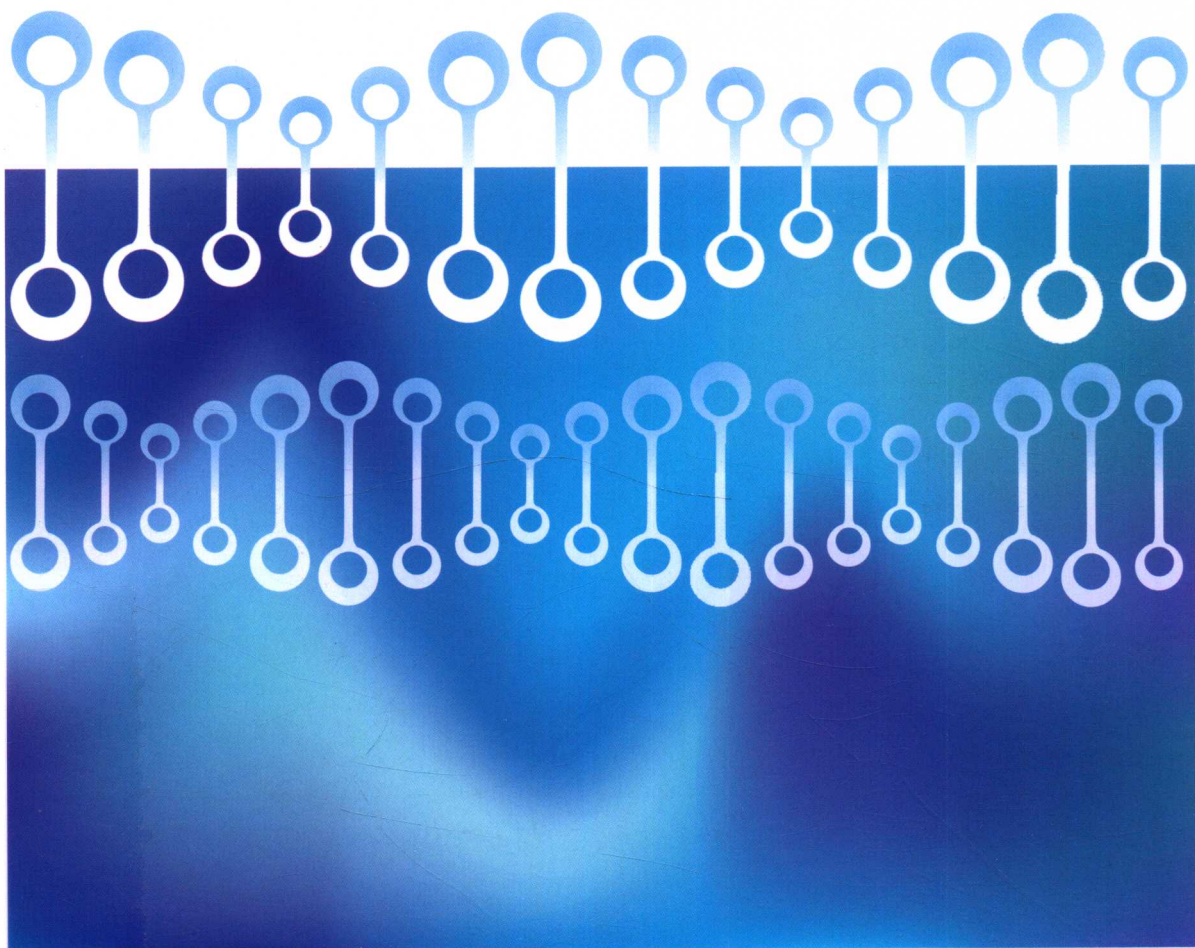




“十三五”江苏省高等学校重点教材（编号：2018-2-082）

有机化学与光电材料 实验教程

陈润锋 郑超 李欢欢 · 编著
黄维 · 审定





“十三五”江苏省高等学校重点教材(编号:2018-2-082)

有机化学与光电材料实验教程

陈润锋 郑 超 李欢欢 编著
黄 维 审 定

贵州师范学院内部使用



东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

• 南京 •

内 容 提 要

本书主要介绍了有机化学合成和有机光电材料制备,共分为8个章节:第1章是有机光电材料与有机电子学的基本概念;第2、3、4章详细介绍了有机化学实验的一般知识、有机化学实验的基本操作和有机化合物的性质及其物理常数测定;第5章重点介绍各种有机化学反应及光电材料制备;第6章和第7章简要介绍了有机化合物特殊制备技术和有机电子学相关无机材料的制备;第8章为材料分析技术与方法概述。

全书综合考虑了安全性、环保、专业方向、培养目标等多方面因素,实用性较强,涉及的操作技术比较全面,注重实验的安全和规范操作,制定了系统的、典型的和代表性的实验体系,注重有机电子学的相关知识、实验操作要点和技能训练,包括有机分子及其光电功能性质介绍、有机化合物特殊制备技术、有机半导体器件应用、材料分析技术与方法等内容。

本书可作为高等院校化学、化工、材料学、材料工程、高分子等专业本科生有机化学实验课程的教材或教学参考书,又可作为高年级学生和研究生进行开放性实验和科研活动的实验参考用书,也可供相关技术领域的科学家、科研人员、工程师参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学与光电材料实验教程/陈润锋等编著.—南京:东南大学出版社,2019.10
ISBN 978-7-5641-8423-0

I. ①有… II. ①陈… III. ①有机化学—化学实验—高等学校—教材②光电材料—实验—高等学校—教材
IV. ①O62-33②TN206-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 095190 号

有机化学与光电材料实验教程
Youji Huaxue Yu Guangdiancailiao Shiyan Jiaocheng

编 著 陈润锋 郑 超 李欢欢

出版发行 东南大学出版社
社 址 南京市四牌楼2号 邮编:210096
出 版 人 江建中
责任编辑 姜晓乐(邮箱:Joy_supe@126.com)
经 销 全国各地新华书店
印 刷 江苏凤凰数码印务有限公司
版 次 2019年10月第1版
印 次 2019年10月第1次印刷
开 本 787 mm×1092 mm 1/16
印 张 18
字 数 435 千
书 号 ISBN 978-7-5641-8423-0
定 价 59.00 元

本社图书若有印装质量问题,请直接与营销部联系。电话(传真):025-83791830



前 言

有机光电功能材料具有种类和结构多样、结构和性能高度可调节、便于大批量制备及可用于大面积柔性电子器件等特点,又因其独特的光、电、磁、热、化学、生物等响应特性能够实现传统无机半导体材料不具备的新型应用,因此获得了广泛的关注。近年来,有机合成化学、材料科学、电子技术、生物应用以及信息科学等多学科之间高度交叉又互相促进发展,由此诞生了一门新兴学科——有机电子学,成为目前最受瞩目的一个新兴研究领域。有机化学实验是与化学相关的各类专业必修的一门专业基础核心课程,是有机化学教学不可或缺的重要组成部分,学好这门课程对于培养有机化学、材料化学等专业人才起着非常重要的作用。有机化学实验教学的目的是训练学生的实验操作技能,学会正确选择有机化合物的合成路线、分离提纯与分析鉴定的方法,同时也是培养学生良好的实验习惯、理论联系实际的工作作风和实事求是的科学态度的一个重要环节。通过该实验课程的学习,可加深对有机化学基础理论、基本知识的理解,正确和熟练掌握有机化学实验技能和基本操作,提高观察、分析和解决实际问题的能力,培养实事求是的科学态度和良好的实验习惯,强化量化概念,为学习后续课程及科研工作,特别是进行有机光电材料设计和开发工作打下良好基础。

本书按照教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的要求,在借鉴了兰州大学有机化学教研室、复旦大学出版社、北京大学出版社、高等教育出版社等高校和机构编辑出版的各类有机化学实验教材,参考国内外同类教材及相关文献的基础上编写而成。本书的早期版本《有机化学实验》以自编教材的形式,从 2010 年开始作为南京邮电大学材料科学与工程学院材料化学、高分子材料与工程专业本科生的实验教学课程用书,经过近十年的实践取得了良好的教学效果。本书先后经过多次修订,完善了有机化学反应基本操作知识点,注重安全和规范操作在实验中的重要性,着重培养学生严谨、科学、认真和规范的工作态度和化学实验技能。在反应类型的选择上,综合考虑了安全性、环保、专业方向、培养目标等多方面因素,围绕有机光电材料合成和制备制定了系统的、典型的和代表性的实验体系。本次出版修订,与原教材相比,内容上保留了有机化学实验基本技能的相关操作和典型反应,侧重增加了有机电子学的相关知识、实验操作要点和技能训练,包括有机分子及其光电功能性质介绍、有机化合物特殊制备技术、有机半导体器件应用、材料分析技术与方法等方面的内容,使得其亦可用作相关学科研究生的实验参考用书。

本书内容由八个部分组成:有机光电材料与有机电子学、有机化学实验的一般知识、有机化学实验的基本操作、有机化合物的性质及其物理常数测定、有机化学反应及光电材料制备、有机化合物特殊制备技术、有机电子学相关的无机材料制备、材料分析技术与方法。本书附录部分提供了常用元素相对原子质量表、常用有机溶剂沸点和相对密度表、常用有机溶剂的纯化、常用有机溶剂在水中的溶解度、常用洗涤剂的配制、常见二元和三元共沸混合物、常见化学物质的毒性、核磁共振谱中质子的化学位移、核磁共振氢谱和碳谱的化学位移、有



机化学文献和手册中常见的英文缩写等信息,方便读者参考和使用。

本书的正式出版,是团队对本科实验教学的经验总结,也是对相关研究成果的一次整理以及对有机电子学最新研究进展的系统思考,更是解放思想、教学科研协调发展教学改革实践的有益尝试。限于笔者的学术水平,定有不足和偏见之处以及未涉及的技术细节,恳望广大读者批评指正,帮助我们在以后的修订版本中不断完善和提高。

最后要感谢所有阅读和使用过《有机化学实验》自编教材和关心本书出版的老师、同学和朋友们,是他们对我们工作的肯定、鼓励和帮助才使我们有完成此教材正式出版的决心和动力。

感谢团队成员陈润锋教授、郑超博士、李欢欢博士等为本书的编写和整理工作付出的艰苦努力!

感谢团队博士研究生和硕士研究生为本书提供的创新性实验和实际操作经验!

感谢南京邮电大学对我们团队十余年来一贯的支持!

感谢东南大学出版社和姜晓乐编辑的热情支持和配合!

黄 维
于南京邮电大学
2018年7月



目 录

| | |
|------------------------------------|----|
| 第 1 章 有机光电材料与有机电子学 | 1 |
| 1.1 有机电子学及有机光电功能原理 | 2 |
| 1.1.1 分子轨道 | 2 |
| 1.1.2 电子激发态 | 2 |
| 1.1.3 激发态的产生 | 3 |
| 1.1.4 激发态的衰减 | 3 |
| 1.2 有机光电子材料的基本研究思路与过程 | 5 |
| 1.3 有机光电分子的主要合成方法 | 6 |
| 1.3.1 卤化方法 | 6 |
| 1.3.2 硼酸化与锡化 | 7 |
| 1.3.3 C—C 偶联方法 | 7 |
| 1.3.4 C—X 制备方法 | 8 |
| 1.3.5 聚合方法 | 8 |
| 1.4 有机光电器件 | 9 |
| 1.4.1 有机电致发光 | 9 |
| 1.4.2 有机太阳能电池 | 10 |
| 1.4.3 有机场效应晶体管 | 11 |
| 1.4.4 有机传感器和存储器 | 11 |
| 第 2 章 有机化学实验的一般知识 | 13 |
| 2.1 有机化学实验室规则 | 13 |
| 2.2 实验室的一般注意事项、安全、事故的预防与处理常识 | 13 |
| 2.2.1 一般注意事项 | 13 |
| 2.2.2 火灾、爆炸、中毒及触电事故的预防 | 14 |
| 2.2.3 事故的处理和急救 | 17 |
| 2.3 有机化学实验药品、仪器和使用 | 18 |
| 2.3.1 化学药品 | 19 |
| 2.3.2 玻璃仪器 | 19 |
| 2.3.3 金属用具 | 20 |
| 2.3.4 电学仪器及小型机电设备 | 20 |
| 2.3.5 其他仪器设备 | 22 |
| 2.4 玻璃仪器及其使用方法 | 23 |
| 2.4.1 玻璃仪器使用注意事项 | 24 |



| | | |
|------------|-----------------------|-----------|
| 2.4.2 | 磨口玻璃仪器使用注意事项 | 24 |
| 2.4.3 | 玻璃仪器装配注意事项 | 24 |
| 2.4.4 | 玻璃仪器装置方法 | 25 |
| 2.4.5 | 玻璃仪器的清洗、干燥和保养 | 25 |
| 2.4.6 | 温度计的校正 | 26 |
| 2.4.7 | 玻璃管的加工 | 27 |
| 2.4.8 | 塞子的配置和钻孔 | 28 |
| 2.5 | 有机实验常用装置 | 29 |
| 2.5.1 | 加热装置 | 29 |
| 2.5.2 | 冷却装置 | 30 |
| 2.5.3 | 回流装置 | 31 |
| 2.5.4 | 蒸馏装置 | 32 |
| 2.5.5 | 气体吸收装置 | 33 |
| 2.5.6 | 搅拌装置 | 33 |
| 2.5.7 | 过滤装置 | 34 |
| 2.5.8 | 升华装置 | 34 |
| 2.6 | 实验注意事项 | 35 |
| 2.6.1 | 实验前的准备工作 | 35 |
| 2.6.2 | 实验中的注意事项 | 35 |
| 2.6.3 | 实验后的问题 | 36 |
| 2.7 | 实验预习、实验记录和实验报告 | 37 |
| 2.7.1 | 实验预习 | 37 |
| 2.7.2 | 实验记录 | 37 |
| 2.7.3 | 实验记录格式及实验报告格式 | 38 |
| 2.7.4 | 产率的计算 | 43 |
| 2.8 | 手册的查阅及有机化学文献 | 44 |
| 2.8.1 | 工具书和专业参考书 | 44 |
| 2.8.2 | 期刊(与有机化学有关的主要中文和外文杂志) | 45 |
| 2.8.3 | 化学文摘 | 47 |
| 2.8.4 | Web of Science | 47 |
| 2.8.5 | RSS 订阅 | 49 |
| 2.9 | 有机化学相关软件简介 | 49 |
| 2.9.1 | ChemOffice | 49 |
| 2.9.2 | NoteExpress | 50 |
| 2.9.3 | Gaussian | 50 |
| 2.9.4 | Adobe illustrator | 51 |
| 2.9.5 | Origin | 51 |
| 第3章 | 有机化学实验的基本操作 | 52 |
| 3.1 | 过滤 | 52 |



| | | |
|-------|-----------------------|----|
| 3.1.1 | 常压过滤 | 52 |
| 3.1.2 | 减压过滤 | 52 |
| 3.1.3 | 加热过滤 | 53 |
| 3.2 | 结晶与重结晶 | 53 |
| 3.2.1 | 重结晶原理及一般过程 | 54 |
| 3.2.2 | 溶剂选择 | 54 |
| 3.2.3 | 结晶和重结晶的仪器装置 | 55 |
| 3.2.4 | 结晶和重结晶实验操作 | 55 |
| 3.2.5 | 在实施结晶和重结晶的操作时要注意的几个问题 | 56 |
| 3.2.6 | 长单晶 | 58 |
| 3.3 | 蒸馏 | 59 |
| 3.3.1 | 蒸馏的相关概念 | 59 |
| 3.3.2 | 蒸馏与分馏 | 59 |
| 3.3.3 | 蒸馏装置及操作 | 60 |
| 3.4 | 升华 | 66 |
| 3.4.1 | 基本原理 | 66 |
| 3.4.2 | 升华操作 | 67 |
| 3.4.3 | 注意事项 | 68 |
| 3.5 | 萃取 | 68 |
| 3.5.1 | 萃取的原理 | 68 |
| 3.5.2 | 液-液萃取 | 69 |
| 3.5.3 | 液-固萃取 | 72 |
| 3.6 | 干燥及干燥剂 | 73 |
| 3.6.1 | 基本方法及原理 | 73 |
| 3.6.2 | 液体有机化合物的干燥 | 74 |
| 3.6.3 | 固体有机化合物的干燥 | 75 |
| 3.6.4 | 气体干燥 | 76 |
| 3.7 | 色谱法 | 76 |
| 3.7.1 | 柱色谱 | 77 |
| 3.7.2 | 纸色谱 | 80 |
| 3.7.3 | 薄层色谱 | 81 |
| 3.7.4 | 气相色谱 | 84 |
| 3.7.5 | 显色剂的选择与配制 | 85 |
| 第4章 | 有机化合物的性质及其物理常数测定 | 93 |
| 4.1 | 有机化合物的性质 | 93 |
| 4.1.1 | 烷烃的性质 | 93 |
| 4.1.2 | 卤代烃的性质 | 95 |
| 4.1.3 | 醇的性质 | 96 |
| 4.1.4 | 酚的性质 | 97 |



| | | |
|------------|----------------------|------------|
| 4.1.5 | 醛和酮的性质 | 98 |
| 4.1.6 | 羧酸的性质 | 99 |
| 4.1.7 | 胺的性质 | 102 |
| 4.2 | 密度的测定 | 103 |
| 4.2.1 | 基本原理 | 103 |
| 4.2.2 | 测定方法 | 103 |
| 4.3 | 熔点的测定 | 103 |
| 4.3.1 | 基本原理 | 103 |
| 4.3.2 | 显微熔点测定仪测定熔点 | 104 |
| 4.3.3 | 检测不同样品的的方法 | 105 |
| 4.3.4 | 熔点测试实验 | 105 |
| 4.4 | 沸点的测定 | 106 |
| 4.4.1 | 基本原理 | 107 |
| 4.4.2 | 沸点的测定 | 107 |
| 4.4.3 | 影响沸点测定的几点因素 | 108 |
| 4.5 | 折射率的测定 | 108 |
| 4.5.1 | 基本原理 | 108 |
| 4.5.2 | 阿贝折射仪使用方法 | 109 |
| 4.5.3 | 注意事项 | 110 |
| 4.5.4 | 校正和保养 | 110 |
| 4.5.5 | 折射率测定实验 | 110 |
| 4.6 | 旋光度的测定 | 111 |
| 4.6.1 | 基本原理 | 112 |
| 4.6.2 | 旋光度的测定 | 112 |
| 第5章 | 有机化学反应及光电材料制备 | 115 |
| 5.1 | 烃类的制备 | 115 |
| 5.1.1 | 烷烃的性质 | 115 |
| 5.1.2 | 烯烃的性质 | 115 |
| 5.1.3 | 炔烃的性质 | 116 |
| 5.1.4 | 芳香烃的性质 | 116 |
| 实验一 | 9,9'-二辛基芴的制备 | 116 |
| 实验二 | 3-辛基噻吩的制备 | 118 |
| 实验三 | 3,6-二辛基吡啶的制备 | 118 |
| 实验四 | 环己烯的制备 | 119 |
| 5.2 | 卤代烃的制备 | 121 |
| 实验一 | 溴乙烷的制备 | 122 |
| 实验二 | 2,7-二溴-9,9-二辛基芴的制备 | 123 |
| 实验三 | 2,5-二溴-3-己基噻吩的制备 | 124 |
| 实验四 | 对甲基苯胺的溴化 | 125 |



| | | |
|--------|--------------------------------------|-----|
| 实验五 | 对碘苯胺的制备 | 126 |
| 实验六 | 4,4'-二溴-6,6'-二碘-3,3'-二甲氧基联苯的制备 | 127 |
| 实验七 | 2,5-二溴-1,4-二辛氧基苯的制备 | 127 |
| 5.3 | 醇的制备 | 128 |
| 实验一 | 2-甲基-2-己醇的制备 | 129 |
| 实验二 | 三苯甲醇的制备 | 131 |
| 实验三 | 苯乙醇的制备 | 132 |
| 5.4 | 醚的制备 | 134 |
| 实验一 | 正丁醚的制备 | 135 |
| 实验二 | 1,4-二辛氧基苯的制备 | 136 |
| 实验三 | 6,6'-二溴-1,1'-二辛氧基联苯酚的制备 | 137 |
| 5.5 | 羧酸的制备 | 138 |
| 实验一 | 己二酸的制备 | 139 |
| 实验二 | 对硝基苯甲酸的制备 | 140 |
| 实验三 | 苯甲酸的制备 | 141 |
| 实验四 | 茚四甲酸的合成 | 142 |
| 5.6 | 羧酸衍生物的制备 | 143 |
| 实验一 | 乙酸乙酯的制备 | 144 |
| 实验二 | 乙酰水杨酸的制备 | 146 |
| 实验三 | 乙酸苯胺的制备 | 148 |
| 实验四 | N,N'-二正辛基-1,7-二溴-3,4:9,10-萘酰亚胺 | 149 |
| 5.7 | 醛和酮的制备 | 150 |
| 实验一 | 正丁醛的制备 | 150 |
| 实验二 | 环己酮的制备 | 151 |
| 实验三 | 二苯甲酰甲烷的制备 | 152 |
| 5.8 | 芳香族硝基化合物 | 153 |
| 实验一 | 间二硝基苯的制备 | 153 |
| 实验二 | 2-硝基茚的制备 | 155 |
| 5.9 | 胺的制备 | 155 |
| 实验一 | 对硝基苯胺的制备 | 156 |
| 实验二 | 2-氨基茚的制备 | 158 |
| 实验三 | 乙烯基苯胺的制备 | 158 |
| 5.10 | 重氮盐及其反应 | 159 |
| 5.10.1 | 重氮化反应机理 | 160 |
| 5.10.2 | 重氮化方法 | 161 |
| 实验一 | 对氯甲苯的制备 | 161 |
| 实验二 | 甲基橙的制备 | 162 |
| 实验三 | 4,4'-二溴-3,3'-二甲氧基联苯的制备 | 163 |
| 5.11 | 格氏反应 | 164 |
| 5.11.1 | 无水乙醚的制备 | 165 |



| | | |
|--------|----------------------------------|-----|
| 5.11.2 | 格氏试剂的制备 | 165 |
| 实验一 | 三苯甲醇的制备 | 166 |
| 实验二 | 2,4-二氯-6-苯-1,3,5-均三嗪的制备 | 167 |
| 实验三 | 3-己基噻吩的合成 | 168 |
| 实验四 | 苯硼酸的制备 | 169 |
| 5.12 | 重排反应 | 169 |
| 5.12.1 | 分子内重排 | 169 |
| 5.12.2 | 分子间重排 | 170 |
| 实验 | 邻氨基苯甲酸 | 170 |
| 5.13 | 乌尔曼(Ullmann)反应 | 171 |
| 实验一 | 9-苯-9H-咔唑的制备 | 172 |
| 实验二 | 9,9'-(1,3-苯基)二-9H-咔唑的制备 | 173 |
| 实验三 | 9'H-9,3':6',9''-三联咔唑的制备 | 173 |
| 5.14 | Suzuki 反应 | 174 |
| 实验一 | 三联苯的制备 | 175 |
| 实验二 | 2,2'-(2,5-二溴-1,4-亚苯基)二噻吩的制备 | 176 |
| 实验三 | 2-溴-1,1'-联苯的制备 | 177 |
| 5.15 | Wittig 反应 | 178 |
| 5.15.1 | Wittig 试剂的制备 | 178 |
| 5.15.2 | Wittig 反应的机理 | 179 |
| 5.15.3 | Wittig 反应的改进 | 179 |
| 实验一 | 1,2-二苯乙烯 | 180 |
| 实验二 | 对乙烯基硝基苯 | 181 |
| 5.16 | Sonogashira 反应 | 181 |
| 实验一 | 3-苯基丙-2-炔-1-醇的制备 | 182 |
| 实验二 | 1-(4-甲氧基苯基)-3-(对甲苯基)丙-2-炔-1-酮的制备 | 183 |
| 5.17 | 傅里德-克拉夫茨反应 | 184 |
| 5.17.1 | 傅-克烷基化反应 | 184 |
| 5.17.2 | 傅-克去烷基化反应 | 185 |
| 实验一 | 乙酰二茂铁 | 185 |
| 实验二 | 苯乙酮的制备 | 186 |
| 实验三 | 螺旋芴的制备 | 188 |
| 5.18 | 有机锂反应 | 189 |
| 实验一 | 9-(4,6-二氯-1,3,5-三嗪-2位)-基-咔唑的制备 | 190 |
| 实验二 | 苯硼酸频哪醇酯的制备 | 191 |
| 实验三 | 3-己基噻吩的制备 | 192 |
| 实验四 | 2,2'-二溴联苯的制备 | 192 |
| 5.19 | C—H、Si—H 活化偶联反应 | 193 |
| 5.19.1 | 过渡金属催化 C—H 键与有机卤化物的偶联 | 194 |
| 5.19.2 | 过渡金属催化 C—H 键与金属有机试剂的偶联 | 194 |



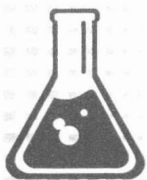
| | | |
|--------------|---------------------------------------|------------|
| 5.19.3 | 过渡金属催化 C—H 键脱氢偶联 | 194 |
| 实验一 | 1,2-二苯基乙炔的制备 | 196 |
| 实验二 | 5,5-二苯基-硅芴的制备 | 196 |
| 实验三 | 吡唑的制备 | 197 |
| 实验四 | 10,10-二甲基-5-苯基-5,10-二氢硅氮杂蒽的制备 | 198 |
| 5.20 | 天然产物的提取 | 199 |
| 实验一 | 从烟叶中提取烟碱 | 199 |
| 实验二 | 从茶叶中提取咖啡因 | 200 |
| 5.21 | 配合物的制备 | 201 |
| 实验一 | 8-羟基喹啉铝的制备 | 202 |
| 实验二 | Eu(CCHPD) ₃ Phen 的合成 | 203 |
| 实验三 | [(BuPhNPPy)Pt(DBM)] 的合成 | 204 |
| 实验四 | 蓝光材料 FIrpic 的合成 | 205 |
| 实验五 | 蓝光铜配合物材料的合成 | 206 |
| 5.22 | 聚合反应 | 207 |
| 实验一 | 乙烯基吡唑的自由基聚合 | 209 |
| 实验二 | 乙烯基硅芴的阴离子聚合 | 210 |
| 实验三 | 芴的 Suzuki 聚合 | 211 |
| 实验四 | 噻吩的氧化聚合 | 212 |
| 实验五 | 聚对苯乙烯撑(PPV)的制备 | 213 |
| 实验六 | 聚 1,3,5-三溴苯的制备 | 214 |
| 第 6 章 | 有机化合物特殊制备技术 | 215 |
| 6.1 | 微波合成法 | 215 |
| 6.1.1 | 微波加热机理 | 215 |
| 6.1.2 | 微波合成法的优点 | 215 |
| 6.1.3 | 微波聚合 | 216 |
| 6.2 | 光化学合成法 | 216 |
| 6.2.1 | 光化学反应过程 | 217 |
| 6.2.2 | 光化学反应基本定律 | 218 |
| 6.3 | 电化学合成制备 | 218 |
| 6.3.1 | 电化学制备方法 | 218 |
| 6.3.2 | 电化学反应常用的方法 | 219 |
| 6.3.3 | 应用举例 | 219 |
| 6.4 | 超声合成法 | 220 |
| 6.5 | 绿色化学与化学实验绿色化 | 222 |
| 6.5.1 | 绿色化学的核心 | 223 |
| 6.5.2 | 绿色化学的原则 | 223 |
| 6.5.3 | 绿色化学的途径 | 223 |
| 6.5.4 | 化学实验的绿色化 | 223 |



| | | |
|------------|----------------------------|------------|
| 6.6 | 超临界流体萃取技术 | 224 |
| 6.6.1 | 研究基础 | 224 |
| 6.6.2 | 工艺原理 | 224 |
| 6.6.3 | 工艺特点 | 224 |
| 6.6.4 | 理想的萃取剂——CO ₂ | 225 |
| 6.6.5 | 局限性 | 225 |
| 第7章 | 有机电子学相关的无机材料制备 | 226 |
| 7.1 | 球形纳米颗粒 | 226 |
| 7.2 | 纳米线和纳米管(一维) | 226 |
| 7.3 | 纳米带(二维) | 227 |
| 7.4 | 纳米薄膜(二维) | 227 |
| 7.5 | 多孔材料 | 227 |
| 实验一 | 溶胶凝胶法制备 ZnO 薄膜 | 228 |
| 实验二 | 碳量子点的合成 | 229 |
| 实验三 | II~VI族半导体量子点的制备 | 230 |
| 实验四 | 离子交换法制备钙钛矿量子点 | 230 |
| 实验五 | 热注入法合成钙钛矿量子点 | 232 |
| 实验六 | 银纳米线的制备 | 233 |
| 实验七 | 石墨烯的制备 | 233 |
| 实验八 | 二维二硫化钼的制备 | 234 |
| 实验九 | 液相剥离法制备黑磷材料 | 235 |
| 实验十 | 制备金属有机框架材料 MOF-5 | 236 |
| 实验十一 | 共价有机框架材料 COF-LZU1 的合成 | 236 |
| 实验十二 | 钙钛矿薄膜的制备 | 236 |
| 实验十三 | CaTiO ₃ 纳米粒子的制备 | 238 |
| 第8章 | 材料分析技术与方法 | 239 |
| 8.1 | 未知物鉴定的一般步骤和初步观察 | 239 |
| 8.1.1 | 未知物鉴定的一般步骤 | 239 |
| 8.1.2 | 未知物的初步观察 | 240 |
| 8.2 | 元素分析 | 240 |
| 8.2.1 | 钠熔法 | 241 |
| 8.2.2 | 元素的鉴定 | 241 |
| 8.2.3 | 元素分析仪 | 243 |
| 8.3 | 核磁共振波谱 | 243 |
| 8.3.1 | 核磁共振基本原理 | 244 |
| 8.3.2 | 核磁共振波谱仪 | 244 |
| 8.3.3 | 核磁共振波谱 | 245 |
| 8.3.4 | 核磁共振波谱分析 | 245 |



| | | |
|-------|-------------------|-----|
| 8.4 | 红外光谱 | 246 |
| 8.4.1 | 基本原理 | 247 |
| 8.4.2 | 红外光谱分析 | 248 |
| 8.4.3 | 红外光谱仪 | 248 |
| 8.5 | 紫外可见光谱 | 248 |
| 8.5.1 | 紫外分光光度计基本工作原理 | 249 |
| 8.5.2 | 紫外可见吸收光谱仪 | 249 |
| 8.5.3 | 瞬态吸收光谱 | 250 |
| 8.6 | 荧光和磷光发射光谱 | 251 |
| 8.6.1 | 发射光谱仪基本工作原理 | 251 |
| 8.6.2 | 荧光发射光谱仪 | 252 |
| 8.6.3 | 磷光发射光谱仪 | 253 |
| 8.6.4 | 时间分辨发射光谱仪 | 253 |
| 8.7 | 质谱 | 254 |
| 8.7.1 | 质谱分析基本原理 | 254 |
| 8.7.2 | 质谱仪 | 255 |
| 8.7.3 | 质谱解析 | 255 |
| 8.7.4 | 质谱分析的应用 | 255 |
| 8.8 | 电化学 | 256 |
| 8.9 | X射线衍射 | 256 |
| 8.9.1 | 单晶 X 射线衍射方法 | 258 |
| 8.9.2 | 粉末 X 射线衍射方法 | 258 |
| 附录 | | 260 |
| 表 1 | 常用元素相对原子质量表 | 260 |
| 表 2 | 常用有机溶剂沸点、相对密度表 | 260 |
| 表 3 | 常用有机溶剂的纯化 | 261 |
| 表 4 | 常用有机溶剂在水中的溶解度 | 262 |
| 表 5 | 常用洗涤剂的配制 | 263 |
| 表 6 | 常见二元、三元共沸混合物 | 263 |
| 表 7 | 常见化学物质的毒性 | 264 |
| 表 8 | 核磁共振谱中质子的化学位移 | 264 |
| 表 9 | 核磁共振氢谱和碳谱的化学位移 | 265 |
| 表 10 | 有机化学文献和手册中常见的英文缩写 | 268 |
| 参考文献 | | 269 |



第 1 章 有机光电材料与有机电子学

无机半导体及其器件的研究,历经半个多世纪的发展和完善,已经形成了一个相当完整的科学体系和现代电子产业结构,对工业生产、科学研究、金融管理,乃至人们的日常生活都产生了巨大的影响,创造出了巨大的财富。随着科学的发展,近二十年来,以有机共轭分子材料为代表的有机半导体引发了一场光电子材料领域的革命,出现了有机光电材料及其应用的研究热潮,并由此诞生了一门新兴学科——有机电子学/光电子学。有机光电材料是指用于光电子技术的具有光子和电子的产生、转换和传输特性的有机材料,与无机半导体相比,有机光电材料不仅具备信息获取、存储、转换、显示等功能,而且在超薄、柔性、大面积及低成本湿法加工等方面有其独到之处,新一代有机发光二极管、晶体管、光伏电池、传感、电存储和激光等应运而生,在平板显示、固体照明、绿色能源和国防科技等领域发挥着越来越重要的作用^[1]。

在有机电子学发展的进程中,具有里程碑性质的工作是在 1986 年和 1987 年,美国柯达公司的 C. W. Tang 等相继提出并实现了有机光伏电池和有机发光二极管^[2-3],为有机光电材料的实际应用打下了坚实的基础。人们致力于合成新型共轭和功能性的有机和分子化合物,研究它们所构成的相关器件和工艺问题,对材料和器件的性能和功能特性进行物理和化学方面的测量与表征,研究有机光电材料的分子结构、器件结构、加工工艺与性能之间的关系,制备具有实用价值的高性能器件。经过三十多年的快速发展,有机光电材料在电致发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)、太阳能电池(organic photovoltaic, OPV)、场效应晶体管(organic field-effect transistor, OFET)、存储器件(memory devices)、传感器(sensor)等领域都展现出广阔的应用前景,在光通信、光信息处理以及平板显示、白光照明等众多方面发挥着越来越重要的作用。

有机电子学最初的研究目的主要是集中于传统无机半导体材料不能实现的新型应用以及各种廉价应用。近年来,围绕有机光电材料的研究日新月异,各种高性能、多功能、新概念有机材料和器件应用被陆续报道,基于有机薄膜的器件已能部分挑战传统无机半导体器件的性能,并且通过制备工艺的改善和器件结构的优化,有机半导体器件的性能表现出逐年提高的趋势:在 OLED 方面,磷光器件的外量子效率已经超过 30%^[4],基于热活化延迟荧光(TADF)材料的器件应用迅速崛起,器件性能大有全面超越磷光配合物之势^[5];在 OPV 方面,单层和叠层器件的光电转换效率均超过 13%^[6-7],钙钛矿材料的出现又使得效率可提升到 23.6%^[8];在 OFET 方面,载流子迁移率已超过 $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[9],n 型有机半导体取得了长足发展。

有机电子学是目前最受瞩目的研究及开发领域,同时也在飞速发展。基于活性有机薄膜材料的器件,如最有名的有机发光电子显示屏,已经进入了市场,它具有高效率、高亮度、宽视角、超轻便等特点;有机薄膜晶体管和有机光伏器件的研究也取得了较大进展。目前,



有机电子学正大举进入商业领域,可以预计在不久的将来,随着新一代超低成本、轻便灵活甚至可柔性的电子器件的问世,部分基于硅等传统半导体的非常昂贵的组件将被取代,而基于有机半导体薄膜材料的电子学将会成为人类科技的主流,展现出更为广阔的发展前景。

1.1 有机电子学及有机光电功能原理

有机光电材料由于具有制备成本低、种类和结构多样、性能可通过结构设计来调节、制备合成工艺简单、易于大面积制备及可用于柔性电子器件等特点受到广泛关注。研究发现,有机材料对光、电、热、化学等不同的驱动因子可表现出不同的应用价值新特性,而且这些特性与有机材料的分子结构密切相关。通过对有机分子的设计和裁剪,可得到成千上万的有预期功能的有机材料。有机材料作为活性组分在各类光电器件中的应用,使得有机材料科学、电子科学以及信息科学既高度交叉又互相促进发展,由此形成了一门新兴学科——有机电子学。

有机材料具有光电功能与其光化学行为密切相关,光化学是研究处于电子激发态的原子、分子的结构及其物理化学的科学,有机材料的光电功能正是受激发的有机分子所表现出来的光学和电学现象。现代光化学对激发态的研究所建立的新概念、新理论和新方法拓展了人们对有机材料的认识深度和广度,为开发新型高性能有机光电功能材料提供了重要的理论基础和方法指导^[10]。

1.1.1 分子轨道

分子轨道是由构成分子的原子价壳层的原子轨道线性组合形成的。原子轨道和分子轨道都可以用电子波函数来描述,主要涉及五种类型的分子轨道:未成键电子 n 轨道、成键电子 π 和 σ 轨道、反键电子 π^* 和 σ^* 轨道。

根据前线分子轨道理论,分子周围分布的电子云根据能量细分为不同能级的分子轨道。有电子排布的、能量最高的分子轨道(即最高占据轨道 HOMO)和没有被电子占据的、能量最低的分子轨道(即最低未占轨道 LUMO)是决定分子的光物理性能及其发生化学反应的关键,其他能量的分子轨道虽然有影响但是影响很小,可以暂时忽略。这是因为在分子中,HOMO 上的电子能量最高,所受束缚最小,所以最活泼,容易变动,而 LUMO 在所有的未占轨道中能量最低,最容易接受电子,因此这两个轨道决定着分子的电子得失和转移能力,决定着分子间反应的空间取向等重要化学和物理性质。

1.1.2 电子激发态

将电子填充到分子轨道上可得到分子的电子组态,电子激发态是指将一个电子由低能轨道转移到高能轨道所形成的状态。

分子的内能包括整个分子的转动能、原子核间的振动能和电子的运动能,分子内能处于最低时的分子状态叫做基态;当分子吸收能量后,例如电子被激发后处于高能状态,称为激发态。在分子激发态中,根据分子多重性的不同,又分为单线态(singlet, S)和三线态(triplet, T)。态的多重性由 $2s+1$ 定义,式中 s 是态的总自旋。总自旋量子数为 0 时, $2s+1=1$, 是单重态;总自旋量子数为 1 时,是三重态。单线态激子是自旋非对称的态,只有一个表示函数,而三线态激子是自旋对称的态,存在三种表示函数。在统计上,单线态的多重性是 1,三线态的多重性是 3,



因此三线态的轨道是相应的单线态轨道数量的三倍。根据泡利原理,当占不同轨道的电子自旋相同时,体系的能量最低,由此,三线态的能量要比相应单线态的能量低。

1.1.3 激发态的产生

有多种方法可以将基态的分子激发到激发态,如放电、电离辐射、化学激活等,但最常用的是分子吸收光产生激发态。本节主要是针对光激发。

(1) Lambert-Beer 定律

在正常情况下,化合物的吸收特性可以用下述方程表示:

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon cl}$$

式中: I_0 为入射单色光的强度; I 为透射光强度; c 为样品浓度; l 为样品的光程长度;摩尔消光系数 ϵ 为与化合物性质和入射光波长有关的常数。

Lambert-Beer 经验定律一般是适用的,但当用强光照样品时,光照区域内的分子有一部分不是处于基态而处于激发态,此时 Lambert-Beer 定律不适用。

(2) Stark-Einstein 定律

Stark 和 Einstein 用量子理论提出“一个分子在吸收一个光子之后即生成电子激发态”。在一般情况下,光化学反应都是符合这个规律的,但在有些情况下却不然,比如多光子吸收。

(3) 选择定则

一种电子跃迁是允许还是禁阻取决于跃迁过程中分子的几何形状和动量是否改变、电子的自旋是否改变、描述分子轨道的波函数是否对称以及轨道空间的重叠程度。

① Frank-Condon 原理:电子跃迁很快(10^{-15} s),在这个时间间隔内,原子核可以看做是不动的,即“电子跃迁过程中,分子的几何和动量不变”。

② 自旋选择定则:在电子跃迁过程中电子的自旋不能改变,符合这一规则的跃迁是允许的,违背这一规则的是禁阻的。

③ 宇称禁阻:分子轨道的对称性取决于描述分子轨道的波函数在通过一个对称中心反演时符号是否改变,波函数分为对称的(g)和反对称的(u)两类, $u \rightarrow g$ 和 $g \rightarrow u$ 的跃迁是允许的,而 $g \rightarrow g$ 和 $u \rightarrow u$ 的跃迁是禁阻的。

④ 轨道重叠:如果电子跃迁涉及的两个轨道在空间的同一区域,即相互重叠,这种跃迁是允许的,否则是禁阻的。

1.1.4 激发态的衰减

在适当光的辐射下,分子中的电子可以吸收光能,由较低能级跃迁到较高能级,产生激发态分子。激发态分子是高能量的非稳定状态,它会在分子内和分子间产生各种电子跃迁,并伴随能量的转移和衰减。

(1) 辐射跃迁

分子由激发态回到基态或由高级激发态到达低级激发态,同时发射一个光子的过程称为辐射跃迁。

① 荧光:荧光是多重度相同的状态间发生辐射跃迁产生的光,这个过程速度很快,荧光寿命一般在 ns 级别。