

• 研究论文 •

基于荧蒽酰亚胺的立构规整共轲高分子的合成与 场效应晶体管性能

余新宇^{1†}, 孙祥浪^{1†}, 贺紫晗², 狄重安², 李忠安^{1*}

(1. 华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074; 2. 中国科学院化学研究所有机固体院重点实验室, 北京 100190)

摘要: 荧蒽是一种典型的具有高度平面结构的稠环芳烃, 中心独特的五元环赋予了它缺电子特性, 因此非常适合用于构筑稠环酰亚胺类受体砌块。然而, 由于功能化位置受限, 荧蒽酰亚胺砌块还未能成功用于共轲高分子的构建。本工作基于一种具有不对称结构的 2,3-酰亚胺荧蒽砌块, 成功构建了两个新型给受体 (D-A) 型共轲高分子, 即无规结构的 **PF1** 以及立构规整结构的 **PF2**, 并详细表征了它们的光物理性质以及场效应晶体管器件性能。研究发现, **PF2** 由于立构规整结构形成了相对有序的分子聚集以及更加优异的薄膜形貌, 所制备的场效应晶体管器件表现出 $1.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率, 而基于无规 **PF1** 制备的场效应晶体管则未能测出器件性能。本工作不仅表明 2,3-酰亚胺荧蒽作为受体砌块在构建新型 D-A 型高分子半导体上具有一定的发展潜力, 且进一步证实了分子规整性对分子堆积行为和光电性能的关键影响。

关键词: 共轲高分子; 立构规整性; 稠环酰亚胺; 荧蒽; 有机场效应晶体管

Synthesis and Field-effect Transistor Performance of Fluoranthene Imide Based Regioregular Conjugated Polymers

YU Xin-yu^{1†}, SUN Xiang-lang^{1†}, HE Zi-han², DI Chong-an², LI Zhong-an^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. CAS Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Fluoranthene is a typical polycyclic aromatic hydrocarbon with highly planar structure. Its unique five-membered ring core can endow fluoranthene with the electron-withdrawing character, making it quite suitable for constructing fused-ring imide type acceptor units. However, due to the limited functionalized sites, the fluoranthene-fused imides have not been successfully explored to construct the conjugated polymers. Herein, by taking advantage of an asymmetric 2,3-fluoranthene imide building block, two new donor-acceptor (D-A) type conjugated polymers have been successfully developed, *i. e.* random **PF1** and regioregular **PF2**, and their photophysical properties and organic field-effect transistor (OFET) performance have been investigated in detail. The results demonstrated that the regioregular structure can afford the more ordered aggregation and better film morphology, which help to deliver a hole mobility of $1.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ in OFET devices based on **PF2** instead of the failure in detecting device performance of random **PF1**. This work not only confirms the potential of 2,3-fluoranthene-fused imide as the acceptor unit in designing new D-A type polymeric semiconductors, but

收稿: 2023-06-30; 修回: 2023-07-26

基金项目: 国家自然科学基金 (21975085)

[†] 共同第一作者

本文附有电子支持信息文件, 与本文一并刊登在本刊网站 www.gfztb.com

* 通讯联系人: 李忠安 (1983-), 男, 教授, 研究方向为有机光电功能材料。E-mail: lizha@hust.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.11.012

also further proves the important roles of regioregularity in the molecular aggregation and the optoelectronic performance.

Keywords: Conjugated polymers; Regioregularity; Fused-ring imide; Fluoranthene; Organic field-effect transistors

自 1986 年首个基于聚噻吩的有机场效应晶体管 (OFETs) 报道以来, 高分子半导体材料凭借着易于调节的结构、优异的成膜性和轻质柔性等优势, 在有机电子器件中得到了迅猛的发展^[1,2]。近年来, 结合给电子单元 (Donor, D) 和吸电子单元 (Acceptor, A) 的 D-A 策略在构建有机高分子半导体材料上表现出了显著的优势, 获得了一大批结构新颖、性能优异的新型光电功能材料^[3,4]。稠环酰亚胺类砌块, 如茋二酰亚胺 (PDI) 和萘二酰亚胺 (NDI) 具有较深的最低未占有轨道 (LUMO) 能级、较高的电子迁移率和优异的光、热稳定性, 是目前最常用的受体砌块。然而, 其平面化的 π 共轭结构在增强分子间 π - π 相互作用, 提高电子迁移率的同时, 往往也会导致其聚集过强, 不利于溶液加工获得高质量的薄膜, 从而影响器件性能^[5,6]。针对这一问题, 开发新的分子结构或者合适的结构优化策略成为了稠环酰亚胺类有机半导体的研究热点^[7]。

与茋和萘一样, 茋也是一种典型的稠环芳烃, 具有刚性的平面结构, 可以形成有效的分子间 π - π 相互作用, 有利于分子间电荷传输。不同的是, 茋中心独特的五元环结构具有一定的缺电子性, 有着良好的电子亲和力, 因此更加适合用来构筑稠环酰亚胺受体砌块^[8]。然而, 由于缺乏合适的合成手段, 此前开发的茋类半导体材料主要是在茋的 3,4-位和 8,9-位引入酰亚胺官能团, 使其进一步功能化受限^[9,10]。近年来, 我们课题组以二苯并富烯衍生物为原料, 利用简单的 Diels-Alder 反应成功实现了 2,3-位修饰的茋功能分子的合成, 相继开发了 2,3-二氰基茋和 2,3-酰亚胺茋作为受体单元的 D-A 型有机半导体, 并将它们应用于钙钛矿太阳能电池和有机场效应晶体管中取得了一定的成果^[11]。此外, 由于结构不对称, 2,3-酰亚胺茋上 4 位和 9 位的反应活性存在明显差异, 可以合成出具有不同酰亚胺朝向的小分子二聚体, 进而证明了酰亚胺结构变化对聚集态形貌和载流子传输性能具有重要影响^[12]。上述结果充分证实了 2,3-酰亚胺茋受体砌块在 D-A 型小分子半导体设计中的可行性, 但

其尚未被用于构筑高分子半导体, 值得我们进一步探索。

当将不对称分子作为重复单元引入到高分子骨架时, 必然会出现立构规整性问题, 而主链立构规整度不仅影响分子层面的物化性质, 还可以影响分子以及链与链之间的聚集行为, 进而影响所得高分子的综合性能^[13,14]。例如, 聚 3-己基噻吩 (P3HT) 的己烷侧基具有三种不同的排列方式, 而具有头-尾排列方式的立构规整 P3HT 表现出明显优异的半导体性能, 用于有机太阳能电池可大幅提升光电转换效率^[15]。近来, 通过 C-H 活化策略, 高希珂等合成了三种具有不同偶极排列的基于 2,6-萘单元的共轭高分子, 其中具有头-头排列的 AzTPD3 表现出更优的结晶性以及更高的电子迁移率^[16]。鉴于此, 在本工作中, 我们以不对称 2,3-酰亚胺茋为受体砌块, 设计合成了无规高分子 **PF1** 和立构规整高分子 **PF2**, 并对它们的光物理性质以及场效应晶体管器件性能进行了表征, 以研究酰亚胺朝向的影响。研究结果显示, 由于形成立构规整结构, **PF2** 与 **PF1** 相比表现出更高的热稳定性、红移的吸收以及更高的最高占据分子轨道 (HOMO) 和 LUMO 能级。另外, **PF2** 具有更好的结构平面性以及更优的结晶性, 因此在有机薄膜场效应晶体管测试中, **PF1** 无法获得器件性能, 但 **PF2** 表现 p-型半导体特征, 最大空穴迁移率为 $1.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验过程中使用的干燥甲苯和四氢呋喃通过金属钠干燥得到。其他试剂均是从上海泰坦科技股份有限公司、萨恩化学技术 (上海) 有限公司、百灵威科技有限公司、Sigma Aldrich 等公司购买。2,7-二溴-9-亚甲基茋与 N-(2-辛基十二烷基) 马来酰亚胺按文献方法合成^[12,17]。核磁共振氢谱和碳谱在 Bruker 400 M 和 600 M 上测试。高分辨质谱 (HRMS) 在 Bruker Daltonics instrument (Solarix 7.0 T) 上测试。循环伏安 (CV) 曲线在辰华 CHI6001 电化学工作站上测试。在氮气保护下,

采用三电极体系测试。饱和的 Ag/AgCl 作为参比电极,铂丝作为对电极,铂盘电极作为工作电极,电解质溶液为 0.1 mol/L (n-Bu)₄NPF₆ 的乙腈溶液,扫描速度为 50 mV/s。热重分析 (TGA) 和差示扫描量热 (DSC) 曲线在 NETZSCH STA449F3 热重/差热综合热分析仪上测试得到。紫外可见吸收光谱 (UV-Vis) 在岛津 UV-3600 UV-VIS-NIR 光谱仪上测试。薄膜形貌经 SPM9700 原子力显微镜 (AFM) 测试得到。

1.2 合成步骤

1.2.1 化合物 1 的合成

由 2,7-二溴-9-亚甲基苄 (6.7 g, 20 mmol) 与 N-(2-辛基十二烷基)马来酰亚胺 (3.8 g, 10 mmol) 依照文献方法^[12]得到黄色固体化合物 **1** (1.67 g, 产率 24.5%)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.25 (s, 1H), 8.05 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 8.00 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.71 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.66 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.56 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 1H), 3.66 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.95 (s, 1H), 1.43 ~ 1.19 (m, 32H), 0.85 (m, 6H)。HRMS (ESI): $M^+ = 710.2035$ (Calcd. for C₃₈H₄₈Br₂NO₂⁺, 710.2026)。

1.2.2 化合物 4 的合成

在氮气条件下,向 Schlenk 瓶中依次加入化合物 **1** (355 mg, 0.5 mmol)、四(三苯基磷)钯 (29 mg, 0.025 mmol) 以及 10 mL 干燥甲苯。反应体系升温至 120 °C 后,缓慢滴加 5 mL 化合物 **3** (102 mg, 0.25 mmol) 的干燥甲苯溶液。滴加完毕后,回流并搅拌。由薄层层析 TLC 监控反应过程,待原料基本反应完全后,冷却至室温。经水洗,二氯甲烷萃取,合并有机相。向有机相加入无水硫酸钠干燥,过滤,旋转蒸发除去溶剂,得到固体混合物。通过硅胶柱分离得到相应产物。柱层析洗脱剂为石油醚:二氯甲烷 = 1:1 (V:V),得到橙红色固体化合物 **4** (150 mg, 产率 44.7%)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.32 (s, 2H), 8.09 (s, 2H), 8.04 ~ 7.96 (m, 4H), 7.76 (dd, *J* = 8.0, 3.0 Hz, 2H), 7.61 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.17 (s, 2H), 3.55 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H), 1.85 (s, 2H), 1.41 ~ 1.07 (m, 64H), 0.80 (m, *J* = 12.6, 6.8 Hz, 12H)。¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 168.57, 166.87, 144.41, 142.33,

139.47, 138.16, 136.31, 136.29, 136.18, 135.02, 133.60, 132.19, 129.07, 127.50, 125.84, 125.24, 122.81, 122.34, 122.27, 113.83, 77.22, 42.28, 37.18, 31.89, 31.63, 31.60, 30.03, 29.66, 29.60, 29.34, 29.31, 26.48, 22.66, 22.64, 14.09, 14.07。HRMS (ESI): $M^+ = 1341.5513$ (Calcd. for C₈₀H₉₇Br₂N₂O₄S⁺, 1341.5510)。

1.2.3 PF1 的合成

在氮气条件下,向 Schlenk 瓶中依次加入化合物 **1** (142 mg, 0.2 mmol)、(4,4'-双十二烷基-[2,2'-联噻吩]-5,5'-二基)双(三甲基锡) (**2**, 166 mg, 0.2 mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯 (9 mg, 0.01 mmol)、三(2-甲基苯基)膦 (12 mg, 0.04 mmol) 以及 10 mL 干燥甲苯。反应体系升温至回流,反应 48 h。氮气下加入 2-三甲基锡噻吩 (5 mg, 0.02 mmol),反应 4 h 后再加入 2-溴噻吩 (6.5 mg, 0.04 mmol),继续反应 4 h。冷却至室温后,加入甲醇淬灭,减压抽滤得到固体,固体由甲醇洗涤后,分别以正己烷和丙酮作溶剂经索氏提取后,50 °C 下烘干过夜,得到红黑色固体 **PF1** (150 mg, 产率 71.2%)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 8.52 ~ 8.27, 8.22 ~ 8.02, 8.00 ~ 7.75, 7.70 ~ 7.54, 7.53 ~ 7.43, 7.25 ~ 7.01, 6.99 ~ 6.90, 6.87 ~ 6.79, 3.76 ~ 3.49, 3.31 ~ 3.13, 2.92 ~ 2.71, 2.66 ~ 2.20, 2.04 ~ 0.97, 0.95 ~ 0.74。M_w = 6.8 kDa, Đ = 1.70。

1.2.4 PF2 的合成

在氮气条件下,向 Schlenk 瓶中依次加入化合物 **4** (134 mg, 0.1 mmol)、化合物 **2** (83 mg, 0.1 mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯 (5 mg, 0.005 mmol)、三(2-甲基苯基)膦 (6 mg, 0.02 mmol) 以及 10 mL 干燥甲苯。反应体系升温至回流,反应 48 h。氮气下加入 2-三甲基锡噻吩 (2.5 mg, 0.01 mmol),反应 4 h 后再加入 2-溴噻吩 (3.3 mg, 0.02 mmol),继续反应 4 h。冷却至室温后,加入甲醇淬灭,减压抽滤得到固体,固体由甲醇洗涤后,分别以正己烷和丙酮作溶剂经索氏提取后,50 °C 下烘干过夜,得到红黑色固体 **PF2** (140 mg, 产率 83.2%)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.58 ~ 8.29, 8.20 ~ 7.73, 7.69 ~ 7.39, 7.25 ~ 6.92, 6.88 ~ 6.80, 3.86 ~ 3.37, 2.99 ~ 2.68, 2.67 ~ 2.47, 2.45 ~ 2.35, 2.16 ~ 0.43。M_w =

27.1 kDa, $D=2.53$ 。

1.3 有机场效应晶体管制备

采用底栅底接触器件结构,其中衬底采用高 N 掺杂硅(100)晶片。**PF1** 和 **PF2** 的溶液在氯苯中(10 mg/mL)中制备,在 90 °C 条件下搅拌加热 4 h 以上使其充分混合均匀。在手套箱中以 5000 r/min 的速度旋涂前体溶液 60 s,热旋涂温度为 100 °C。随后在手套箱中分别于 80、120、160、200 °C 下退火 1 h,完成有机膜的制备。其中器件导电沟道长度(L)和宽度(W)分别为 20 和 1400 μm 。使用 Keithley 4200-SCS 半导体参数分析仪记录场效应晶体管性能参数。

2 结果与讨论

2.1 高分子合成与理论计算

高分子 **PF1** 和 **PF2** 的合成路线如图 1 所示。首先,参照我们前期发展的合成方法^[12],利用 Diels-Alder 反应合成了具有不对称结构的侧链为 2-辛基十二烷的 2,3-酞亚胺茚蒽衍生物(**1**)。化合物 **1** 含有两个芳基溴官能团,可以直接进行聚合反应,这也是目前 3,4-位和 8,9-位引入酞亚胺单元无法实现的。基于此,以(4,4'-双十二烷基-[2,2'-联噻吩]-5,5'-二基)双(三甲基锡)(**2**)作为 **1** 的共聚单元,通过 Still 偶联聚合获得了无规共轭高分子 **PF1**,产率为 71.2%。进一步地,利用 2,3-酞亚胺茚蒽上的 4-位溴原子的反应活性明显强于 9-位的特点,通过精准控制 Still 偶联反应条件,以噻吩作为连接单元成功合成了一个酞亚胺内朝向的二聚体单体 **4**,产率为 44.7%。最终,以化合物 **2** 和 **4** 作为共聚单元合成出具有立构规整结构高分子 **PF2**,从而可以研究立构规整性对高分子

的光物理性质、薄膜形貌以及半导体性能的影响。以四氢呋喃为溶剂,通过 GPC 测试得到了 **PF1** 和 **PF2** 的重均分子量分别为 6.8 和 27.1 kDa,分散系数分别为 1.70 和 2.53。**PF2** 具有更大的分子量可能归因于二聚体单体 **4** 上的溴官能团反应活性相同。图 2(a)所示是二聚体的¹H-¹H NOSEY 二维核磁谱图,从中可以看出茚蒽上 5 位的氢 H_a 和噻吩上的氢 H_b 存在空间相互作用,从而证实了由于结构不对称,2,3-酞亚胺茚蒽上 4 位和 9 位的活性存在明显差异,可以通过控制 Stille 偶联反应过程合成酞亚胺均向内朝向的二聚体单体 **4**。同时,通过比较化合物 **1** 和 **4** 的核磁共振氢谱可以发现,形成二聚体后,茚蒽上的 H 信号的化学位移均向低场移动,说明由于二聚体的共轭程度增加,其茚蒽的电子云密度有所降低。

为了理解高分子主链中重复单元的分子构型差异,我们采用密度泛函理论(DFT)在 B3LYP/6-31G(d,p)基组下对 **PF1** 和 **PF2** 中的一些片段进行了理论计算。如图 2(b)和 2(c)所示,由于 2,3-酞亚胺茚蒽是不对称单元,**PF1** 的主链存在着三种单体排列方式,即联噻吩两侧的酞亚胺茚蒽同时向外朝向、同时向内朝向以及一侧朝内一侧朝外。从图中可以看出,酞亚胺向内朝向时茚蒽砌块与联噻吩间的二面角明显变大,从 38°增加到 60°以上,说明此时两者的空间位阻效应较大,降低了结构平面性。而对于 **PF2** 而言,在每个重复单元中酞亚胺向内朝向和向外朝向交替排列,形成了立构规整结构(图 2c),其中采用噻吩作为共轭桥单元对于构型影响较小,其与两个酞亚胺向内朝向的茚蒽单元的二面角仍为 60°左右。进一步地,计算了不同片段的 HOMO 和 LUMO 能级,

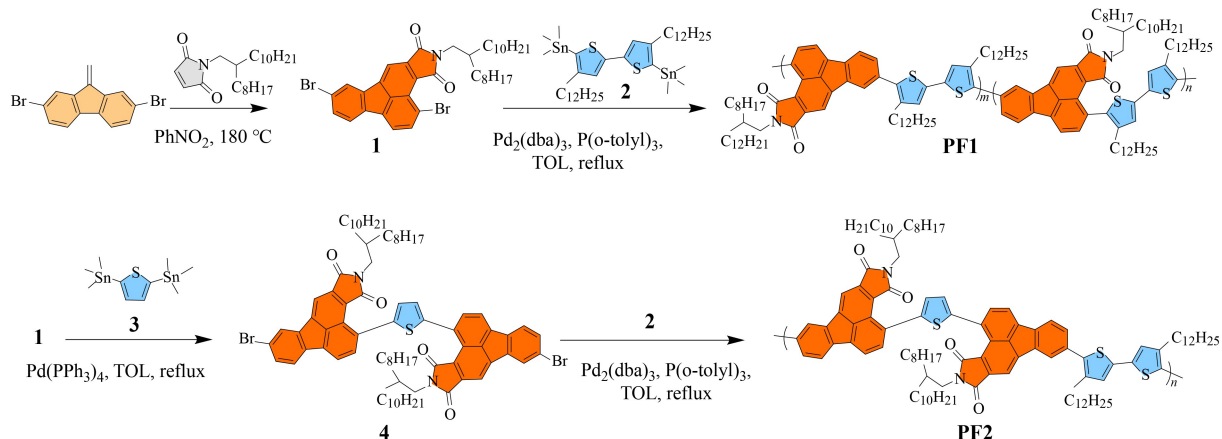


图 1 **PF1** 和 **PF2** 的合成路线示意图

Figure 1 Synthetic route to **PF1** and **PF2**

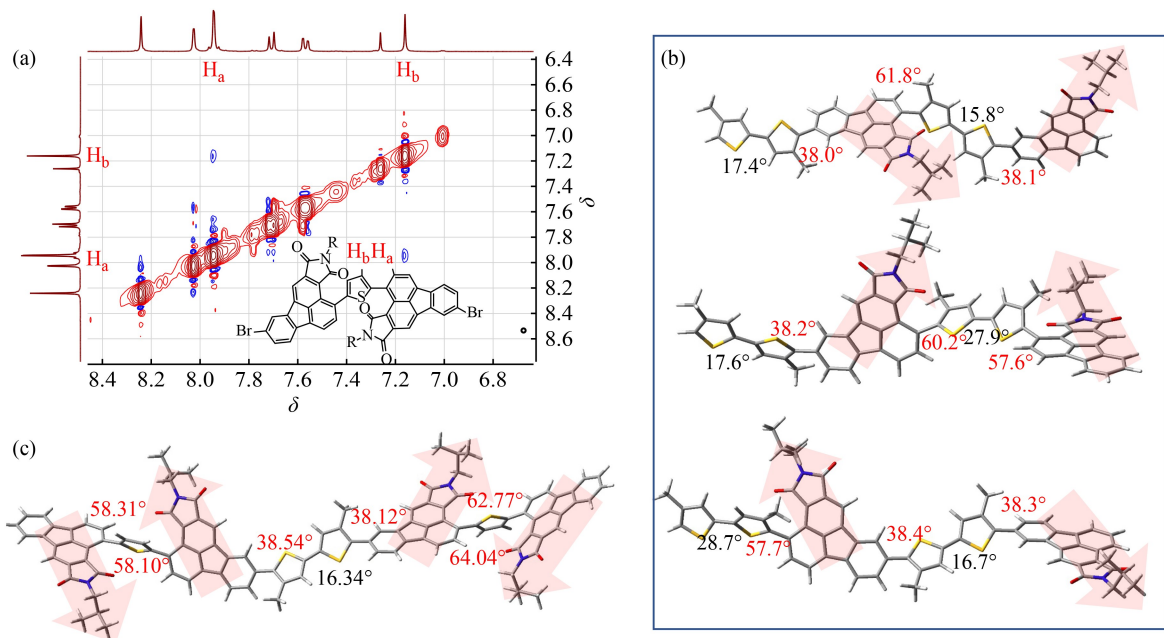


图 2 (a) 化合物 **4** 的 ^1H - ^1H NOESY 二维核磁谱图; (b) **PF1** 和 (c) **PF2** 高分子片段 DFT 优化后的空间结构

Figure 2 (a) ^1H - ^1H NOESY spectra of **4**; The DFT-optimized geometrical structure of fragments in (b) **PF1** and (c) **PF2**

结果如电子支持信息图 S1 所示。由 **PF1** 的计算结果可以看出,酰亚胺的朝向变化对 LUMO 能级没有影响,但对 HOMO 能级影响明显,其中酰亚胺向外朝向可显著降低 HOMO 能级 (-5.12 eV versus -5.01 eV)。另外,由 **PF2** 重复单元计算得到的 HOMO-LUMO 能级与 **PF1** 中酰亚胺向外朝向异构体片段的能级相似,进一步说明 HOMO 能级受酰亚胺向外朝向的影响更大。

2.2 高分子的热学、光学及电化学性质

通过热重分析 (TGA) 和示差扫描量热 (DSC) 表征了所得高分子的热稳定性,结果如图 3(a) 和 3(b) 所示。以材料 5% 的质量损失作为热分解温度,得到 **PF1** 和 **PF2** 的分解温度分别为 410 和 $435\text{ }^\circ\text{C}$,表明这些稠环荧蒽酰亚胺高分子具有高稳定性。相较于 **PF1**,**PF2** 具有更高的热稳定性,归因于其立构规整结构和更高的分子量^[18~20]。此外,**PF1** 在 DSC 测试中于 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 表现出玻璃化转变,而在 **PF2** 中并未观察到该现象,说明其具有更好的结晶性。

PF1 和 **PF2** 在氯苯溶液和薄膜状态下的紫外可见吸收光谱如图 3(c) 和 3(d) 所示,相关数据见表 1。无论是在氯苯溶液还是薄膜,**PF1** 和 **PF2** 中均有两个明显的吸收峰,按照波长由长到短,分别对应分子内电荷转移 (ICT) 峰 ($\sim 500\text{ nm}$) 和

π - π^* 跃迁峰 ($\sim 370\text{ nm}$)。由于立构规整结构增加了共轭程度,促进了 D-A 之间的分子内电荷转移,因此 **PF2** 的 ICT 吸收峰与 **PF1** 相比强度增大。相较于溶液吸收光谱,**PF1** 和 **PF2** 薄膜的 ICT 吸收峰均发生不同幅度的红移,分别为 19 和 32 nm 。与 **PF1** 相比,**PF2** 薄膜表现出更红的吸收,说明立构规整结构有利于增强分子间的相互作用,且更好地抑制了分子链无序聚集^[21]。根据薄膜吸收光谱计算,**PF1** 和 **PF2** 的带隙分别为 1.93 和 1.91 eV 。图 3(e) 显示的是高分子在氯苯溶液中的荧光光谱,可以看出,**PF1** 表现出宽发射,最大发射波长在 700 nm 且在 800 nm 处出现一个较强的肩峰。而 **PF2** 则在 675 nm 表现出荧光强度更高、半峰宽更窄的荧光峰,且在 800 nm 的肩峰相对较弱。另外,如表 1 所示,**PF2** 的溶液荧光量子效率 (Φ_F) 也显著高于 **PF1** (4.25% versus 0.63%)。上述结果则表明,立构规整结构有助于增强电荷转移效率,进而减少非辐射复合中心密度并降低能量转换消耗^[22]。

另一方面,由图 2(b) 和 2(c) 可知,无规 **PF1** 的高分子主链中会形成不同酰亚胺朝向的二聚体单元且相互之间随机组合,而 **PF2** 虽然是立构规整结构,其内部也存在两种酰亚胺朝向的二聚体结构。基于此,我们猜测酰亚胺向外朝向二聚体

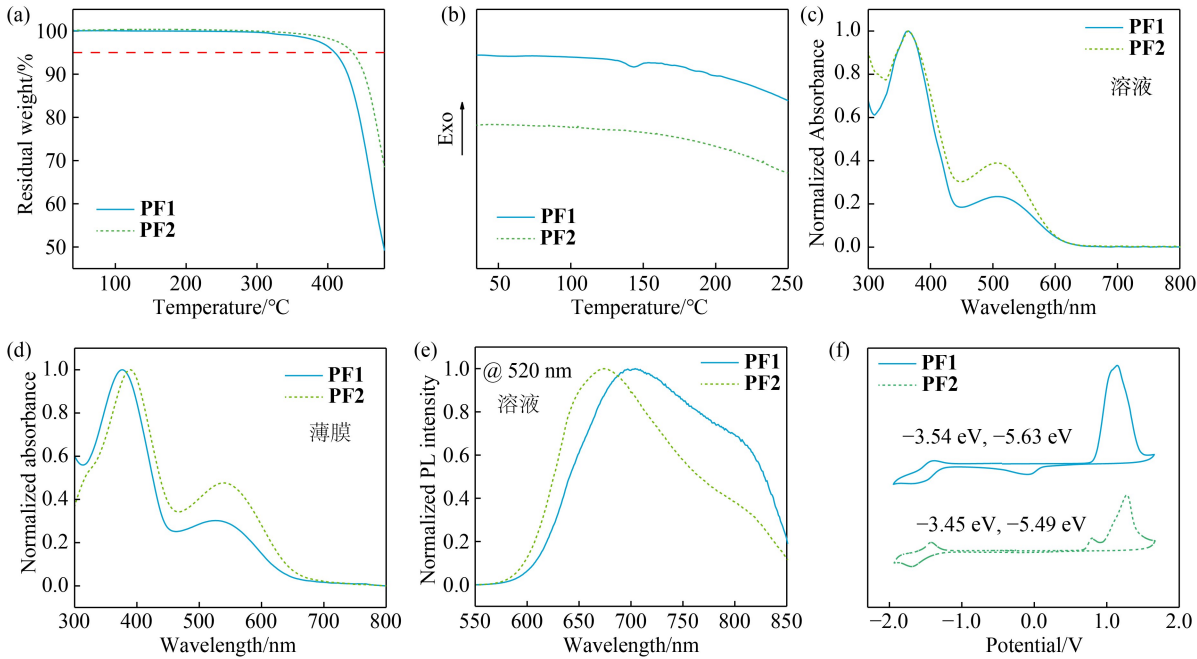


图 3 高分子的 (a) 热重分析曲线和 (b) 示差热扫描量热曲线; (c) 氯苯溶液和 (d) 薄膜状态下的紫外可见吸收光谱; (e) 氯苯溶液的荧光光谱; (f) 循环伏安特性曲线

Figure 3 (a) TGA and (d) DSC curves of polymers; UV-Vis absorption of polymers in (c) chlorobenzene and (d) film states; (e) PL spectra of polymers in chlorobenzene; (f) Cyclic voltammograms

表 1 PF1 和 PF2 热学、光学及电化学性质

Table 1 Optical, electrochemical, and thermal properties of polymers

Polymer	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	λ_{onset}^a (nm)	λ_{PL}^a (nm)	Φ_F^a (%)	$\lambda_{\max}^b$ (nm)	λ_{onset}^b (nm)	λ_{PL}^b (nm)	Φ_F^b (%)	E_g^c (eV)	HOMO ^d (eV)	LUMO ^d (eV)	T_d^e (°C)	T_g^e (°C)
PF1	507	613	700	0.63	526	643	689	1.48	1.93	-5.63	-3.54	410	140
PF2	506	604	675	4.25	538	649	708	2.76	1.91	-5.49	-3.45	435	—

^a由氯苯溶液测试得到; ^b由薄膜测试得到; ^c由薄膜吸收峰长波长边界计算可得; ^d由电化学实验测得; ^e在氮气条件下以 10 °C · min⁻¹升温速度测得。

产生了 700 nm 处的荧光,酰亚胺向内朝向的二聚体产生了 800 nm 处的荧光。通过测试它们在不同溶剂中的荧光光谱(电子支持信息图 S2a 和 S2b)发现,PF1 和 PF2 均表现出随着溶剂极性增大,荧光强度减弱且红移的发光行为,说明它们均具有扭曲分子内电荷转移(TICT)特征^[12]。然而,随着溶剂极性增大,700 nm 处的荧光相比于 800 nm 处发生了更多的衰减,这是因为酰亚胺向内朝向的二聚体的二面角较大,受分子内旋转的影响更小,进而间接证明了上述结论。两个高分子的薄膜荧光光谱如电子支持信息图 S2(c)所示,相关数据列于表 1。与氯苯溶液相比,薄膜测得的荧光性质发生了不同的变化,其中 PF1 薄膜的最大发射波长蓝移了 11 nm、 Φ_F 增加至 1.48%,而 PF2 薄膜则红移了 33 nm、 Φ_F 则减小至 2.76%。结合以

上的分析,这可能是由于立构规整结构形成了相对有序的聚集,增强了分子间的相互作用^[23]。

进一步地,以二茂铁(Fc)为标准样品测试了高分子薄膜在乙腈溶液中的循环伏安(CV)特性曲线(图 3f),两者均表现出明显的氧化还原峰。根据 CV 测得的 Fc 电势 $E_{\text{Fc/Fc}^+}$ 和高分子氧化电势 E_{ox} 或还原电势 E_{red} ,由公式 $E_{\text{HOMO(LUMO)}} = -(E_{\text{ox(red)}} - E_{\text{Fc/Fc}^+} + 4.8)$ eV 计算得到高分子 PF1 和 PF2 的 HOMO 能级分别为 -5.63 和 -5.49 eV,LUMO 能级分别为 -3.54 和 -3.45 eV。此外,由 $E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ 计算得到电化学带隙,分别为 2.09 和 2.04 eV^[24]。由上可知,PF2 与 PF1 相比表现出更高的 HOMO-LUMO 能级,归因于前者具有更有效的共轭以及更好的分子取向,进而增强了 ICT 过程^[25~27]。

2.3 高分子薄膜形貌与晶体管器件性能

有机半导体材料的薄膜形貌对其载流子迁移率等电子特性有着重要影响^[28]。通过原子力显微镜 (AFM) 对 **PF1** 和 **PF2** 的薄膜形貌加以表征。如图 4(a) 和电子支持信息图 S3 所示, 两个高分子均表现出良好的成膜性, 未经退火薄膜的均方根粗糙度 (R_q) 在 1 nm 左右。但令人遗憾的是, 基于未退火薄膜制备的有机场效应晶体管未能测出器件性能。随后, 对薄膜在不同温度下进行了热退火处理, 相关器件结果总结于电子支持信息表 S1 中。如图 4(b) 和电子支持信息图 S2 所示, 经 120 °C 退火后的薄膜 R_q 较退火前均有所增大, 但 **PF1** 薄膜形貌变化更为明显且出现大量孔洞。与之相反, **PF2** 薄膜经 120 °C 退火后则出现了明显的亮块, 说明形成了更明显的聚集。如图 4(c) 所

示, **PF2** 退火薄膜表现出典型的 p-型半导体特性, 测得的空穴迁移率和开关比分别为 $1.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 1.6×10^7 。此外, 该晶体管也表现出较小的栅极电压, 仅为 -5.5 V 。上述结果表明, 立构规整结构设计有利于增强分子间的相互作用, 并通过退火处理诱导形成更紧密的分子堆积, 进而有利于载流子传输性能的提升。然而, 遗憾的是, **PF2** 的场效应晶体管器件并未能测出输出特性曲线, 且器件表现出的空穴迁移率与主流材料相比有较大的差距^[29]。由图 2(c) 可知, 这可能是因为茛菪酰亚胺单元与中间连接桥的二面角过大, 导致分子的平面性较差, 进而造成分子间的堆积行为并不理想。今后, 需进一步优化筛选连接桥单元或制备完全稠环化的茛菪酰亚胺单元, 以进一步提升其载流子传输性能。

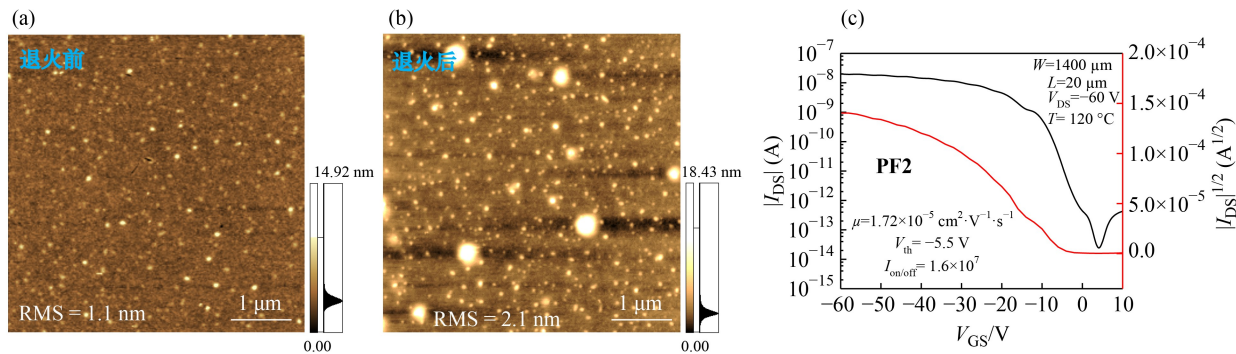


图 4 **PF2** 薄膜退后前 (a) 和 120 °C 退火后 (b) 的 AFM 形貌图像; (c) **PF2** 薄膜在 120 °C 退火下 p 型转移曲线

Figure 4 AFM images of **PF2** film before (a) and after (b) thermal annealing at 120 °C; (c) p-type transfer curves based on **PF2** film annealed at 120 °C

3 结论

基于不对称 2,3-酰亚胺茛菪砌块, 本工作成功合成了两个新型 D-A 型共轭高分子 (无规 **PF1** 和立构规整 **PF2**), 并表征了它们的物化性质与场效应晶体管器件性能。两个高分子均表现出良好的成膜性和优异的热稳定性, 但结构立构规整性调控显著影响了其光学性质和电荷传输性质。无规 **PF1** 分子间相互作用弱, 分子堆积较为无序, 导致其荧光光谱宽、强度弱, 且不能获得其晶体管性能。与之相反, 立构规整 **PF2** 则形成了相对有序的分子堆积, 其荧光性能更佳, 且其 120 °C 下退火薄膜在晶体管器件中呈现出 p-型半导体传输特征, 实现了 $1.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率。综上, 本工作不仅报道了一种新型的茛菪酰亚胺共轭高分子, 还进一步阐明了分子立构规整

性调控对于实现高性能有机半导体的重要性。

参考文献:

- [1] Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. Macro-molecular electronic device: field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 49(18), 1210-1212.
- [2] Zheng, Y.; Zhang, S.; Tok, J. B. H.; Bao, Z. N. Molecular design of stretchable polymer semiconductors: current progress and future directions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(11), 4699-4715.
- [3] Kim, M.; Ryu, S. U.; Park, S. A.; Choi, K.; Kim, T.; Chung, D.; Park, T. Donor-acceptor-conjugated polymer for high-performance organic field-effect transistors: a progress report. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(20), 1904545.
- [4] Guo, X.; Baumgarten, M.; Müllen, K. Designing π -conjugated polymers for organic electronics.

- Prog. Polym. Sci.*, **2013**, 38(12), 1832-1908.
- [5] Guo, X. G.; Facchetti, A.; Marks, T. J. Imide- and amide-functionalized polymer semiconductors. *Chem. Rev.*, **2014**, 114(18), 8943-9021.
- [6] Hwang, Y. J.; Earmme, T.; Courtright, B. A. E.; Eberle, F. N.; Jenekhe, S. A. N-type semiconducting naphthalene diimide-perylene diimide copolymers: controlling crystallinity, blend morphology, and compatibility toward high-performance all-polymer solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(13), 4424-4434.
- [7] 史永强,王英锋,郭旭岗,酰亚胺基 N-型高分子半导体研究进展. *高分子学报*, **2019**, 50(9), 873-889.
- [8] Sun, X. L.; Wu, F.; Zhong, C.; Zhu, L. N.; Li, Z. A. A structure-property study of fluoranthene-cored hole-transporting materials enables 19.3% efficiency in dopant-free perovskite solar cells. *Chem. Sci.*, **2019**, 10(28), 6899-6907.
- [9] Ding, L.; Yang, C. Y.; Zheng, Y. Q.; Wang, J. Y.; Pei, J. A.; Su, Z. M. Acenaphtho[1, 2-*k*]fluoranthene-fused diimide derivatives; an investigation of the relationship between molecular structure and device performance. *Asian J. Org. Chem.*, **2017**, 6(9), 1231-1234.
- [10] Zhou, Y.; Ding, L.; Shi, K.; Dai, Y. Z.; Ai, N.; Wang, J. A.; Pei, J. A. A non-fullerene small molecule as efficient electron acceptor in organic bulk heterojunction solar cells. *Adv. Mater.*, **2012**, 24(7), 957-961.
- [11] Yu, X. Y.; Li, Z.; Sun, X. L.; Zhong, C.; Zhu, Z. L.; Li, Z. A.; Jen, A. K. Y. Dopant-free dicyanofluoranthene-based hole transporting material with low cost enables efficient flexible perovskite solar cells. *Nano Energy*, **2021**, 82, 105701.
- [12] Sun, X. L.; Liao, M. Y.; Yu, X. Y.; Wu, Y. S.; Zhong, C.; Chueh, C. C.; Li, Z.; Li, Z. A. An asymmetric 2, 3-fluoranthene imide building block for regioregular semiconductors with aggregation-induced emission properties. *Chem. Sci.*, **2022**, 13(4), 996-1002.
- [13] Ying, L.; Huang, F.; Bazan, G. C. Regioregular narrow-bandgap-conjugated polymers for plastic electronics. *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 14047.
- [14] Song, J. S.; Bo, Z. S. Asymmetric molecular engineering in recent nonfullerene acceptors for efficient organic solar cells. *Chin. Chem. Lett.*, **2023**, 34(10), 108163.
- [15] Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C. S.; Ree, M. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells. *Nat. Mater.*, **2006**, 5(3), 197-203.
- [16] Wang, Y.; Tan, W. L.; Xiang, J. J.; Ge, C. W.; McNeill, C. R.; Gao, X. K. Tuning dipole orientation of 2, 6-azulene units in conjugated copolymers by C—H activation strategy toward high-performance organic semiconductor. *ACS Macro Lett.*, **2023**, 12(4), 487-493.
- [17] Yao, B.; Zhou, Y. E.; Ye, X. C.; Wang, R.; Zhang, J. E.; Wan, X. H. A star-shaped molecule with low-lying lowest unoccupied molecular orbital level, n-type panchromatic electrochromism, and long-term stability. *Org. Lett.*, **2017**, 19(8), 1990-1993.
- [18] Li, D. Z.; Wang, Q. A.; Huang, J. Y.; Wei, C. Y.; Zhang, W. F.; Wang, L. P.; Yu, G. Influence of backbone regioregularity on high-mobility conjugated polymers based on alkylated dithienylacrylonitrile. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(46), 43416-43424.
- [19] Zhang, F. B.; Ohshita, J.; Miyazaki, M.; Tanaka, D.; Morihara, Y. Effects of substituents and molecular weight on the optical, thermal and photovoltaic properties of alternating dithienogermole-dithienylbenzothiadiazole polymers. *Polym. J.*, **2014**, 46(9), 628-631.
- [20] Yue, W.; Ashraf, R. S.; Nielsen, C. B.; Collado-Fregoso, E.; Niazi, M. R.; Yousaf, S. A.; Kirkus, M.; Chen, H. Y.; Amassian, A.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. A thieno[3, 2-*b*] [1]benzothiophene isoindigo building block for additive- and annealing-free high-performance polymer solar cells. *Adv. Mater.*, **2015**, 27(32), 4702-4707.
- [21] Kim, J. H.; Schembri, T.; Bialas, D.; Stolte, M.; Würthner, F. Slip-stacked J-aggregate materials for organic solar cells and photodetectors. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(22), 2104678.
- [22] Dang, D. F.; Yu, D. H.; Wang, E. G. Conjugated donor-acceptor terpolymers toward high-efficiency polymer solar cells. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(22), 1807019.

- [23] 林进义, 白鲁冰, 安翔, 林宗琼, 翁洁娜, 解令海, 黄维. 光电高分子多级结构. *高分子通报*, **2019**, (10), 64-73.
- [24] 李骁骏, 李永舫. 共轭聚合物和共轭有机分子电子能级的测量. *高分子学报*, **2022**, 53(08), 995-1004.
- [25] Zhao, T. X.; Wang, H. A.; Pu, M. R.; Lai, H. J.; Chen, H.; Zhu, Y. L.; Zheng, N.; He, F. Tuning the molecular weight of chlorine-substituted polymer donors for small energy loss. *Chin. J. Chem.*, **2021**, 39(6), 1651-1658.
- [26] Ma, P. F.; Wen, S. P.; Wang, C.; Guo, W. B.; Shen, L. A.; Dong, W.; Lu, J. B.; Ruan, S. P. Optimization of PDTS-DTffBT-based solar cell performance through control of polymer molecular weight. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120(35), 19513-19520.
- [27] Liang, Y. M.; Lan, S. Q.; Deng, P.; Zhou, D. G.; Guo, Z. Y.; Chen, H. P.; Zhan, H. B. Regioregular and regioirregular poly(selenopheneperylene diimide) acceptors for polymer-polymer solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(38), 32397-32403.
- [28] Liu, X.; Zhang, C. H.; Duan, C. H.; Li, M. M.; Hu, Z. C.; Wang, J.; Liu, F.; Li, N.; Brabec, C. J.; Janssen, R. A. J.; Bazan, G. C.; Huang, F.; Cao, Y. Morphology optimization *via* side chain engineering enables all-polymer solar cells with excellent fill factor and stability. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(28), 8934-8943.
- [29] 任晓蕊, 秦铭聪, 张宇贝, 刘荷花, 姜哲. 共轭聚合物侧链改性及其在场效应晶体管的应用. *高分子通报*, **2020**, (12), 42-50.