

· 研究论文 ·

基于苯并二吡啶二酮的低聚物共轭长度调节及应用： 共轭聚合物构建及载流子传输性能调控

蔡厚继^{1†} 谭若兮^{1†} 董方亮^{2†} 张杰^{1*} 胡正伟¹ 赵海洋¹ 刘春晨¹ 王明^{2*} 黄飞^{1*} 曹镛¹

(¹华南理工大学材料科学与工程学院 发光材料与器件国家重点实验室 广州 510610)

(²东华大学材料科学与工程学院 先进低维材料中心 上海 201620)

摘要 有机共轭聚合物的载流子传输性能与共轭结构息息相关。然而，在分子水平上理解分子共轭长度与材料及器件性能的关系仍缺乏相关依据，设计和开发新型且共轭长度连续可控的结构单元在合成上面临挑战。基于此，本研究提供了一种新的分子设计和合成思路，通过氧化偶联的方式合成了一系列分子共轭长度可控的苯并二吡啶二酮衍生物的低聚物，并将其构建成相应的聚合物，展示了其可调控的电子传输性能。随着中间构筑单元共轭长度的增加，材料的最低未占分子轨道(LUMO)能级逐渐降低，带隙变窄，传输性质由p型传输转变为双极型传输。含有单个苯并二吡啶二酮构筑单元的聚合物PBIDI-4F-T表现出了 $9.05 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的最大电子迁移率和 $4.21 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的最大空穴迁移率。本工作为探索电子受体低聚物单元共轭长度与聚合物载流子电荷传输性能之间的构效关系提供了新的参考。

关键词 低聚物，共轭聚合物，有机场效应晶体管，氧化偶联，一锅法，共轭延展

引用：蔡厚继, 谭若兮, 董方亮, 张杰, 胡正伟, 赵海洋, 刘春晨, 王明, 黄飞, 曹镛. 基于苯并二吡啶二酮的低聚物共轭长度调节及应用: 共轭聚合物构建及载流子传输性能调控. 高分子学报, 2025, 56(2), 286–298

Citation: Cai, H. J.; Tan, R. X.; Dong, F. L.; Zhang, J.; Hu, Z. W.; Zhao, H. Y.; Liu, C. C.; Wang, M.; Huang, F.; Cao, Y. Conjugation length adjustment and application of oligomers based on benzodiindodione: conjugated polymer construction and carrier transport performance regulation. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(2), 286–298

有机半导体具备可供 π 电子离域的共轭骨架和良好的电荷传输特性，在有机光伏电池(OPV)、有机场效应晶体管(OFET)和有机发光显示器(OLED)中取得了广泛应用^[1–10]。与无机材料相比，有机半导体不仅具有质轻、柔性和可大面积加工等优点。更重要的是，通过分子结构设计可以对有机半导体材料的性能进行调控，以满足不同的应用需求^[11–13]。因此，有机半导体材料的结构设计策略和材料合成方法的研究具有重要意义。

异靛蓝(IID)是工业染料靛蓝的异构体，可通过吡啶-2-酮和吡啶-2,3-二酮(靛红)之间的Adol缩合反应高效合成，具有较强的缺电子特性和平面的分子结构，常用于构筑高迁移率D-A型共轭聚合物^[14]。2011年，Pei等首次将基于IID的聚合物IIDDT用于OFET中，空穴迁移率最高为 $0.79 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，展现了IID单元在高迁移率聚合物中的应用潜力^[15]。此后，通过主链工程和侧链工程等手段，大量性能优异的IID衍生物被开发出来。通过对烷基链长度和支化位点进行调

特约论文；2024-08-27 收稿，2024-09-22 录用，2024-12-25 网络出版；国家自然科学基金(基金号 U21A6002, 52203355)、广东省自然科学基金(基金号 2023A1515012293)和广州市科技计划项目(项目号 2023A04J0970)资助。

[†] 共同第一作者。

* 通信联系人，E-mail: msjzhang@scut.edu.cn; mwang@dhu.edu.cn; msfhuang@scut.edu.cn

本文附有电子支持材料，与正文一并刊登在本刊网站 <http://www.gfzxb.org>

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24225; CSTR: 32057.14.GFZXB.2024.7299

控、以及引入硅烷侧链等方法,可以有效改善聚合物共轭主链的堆积和取向,从而获得更优异的载流子传输性能^[16,17].通过引入取代基团或者用其他芳环取代IID中的苯环也是提高聚合物性能的常用方法.通过在IID的苯环上引入强吸电子基团或者将苯环替换为噻唑、吡啶等,可以降低聚合物的能级,使聚合物的传输特性由p型向双极性甚至n型转变,同时可以增强分子内/分子间相互作用,改善聚合物主链的平面性和线性构型,提高聚合物的迁移率^[18-22].

除了分子结构调控,共轭延展与有机共轭半导体的性能紧密相关.2013年,Li和Pei等^[23,24]分别将苯并二咪唑二酮单元引入到IID核中间,得到了一个新的受体单元,并分别命名为IBDF和BDOPV,首次将基于IID的聚合物的LUMO能级降低至-4.0 eV以下,并实现了聚合物的单极电子传输,迁移率可以达到 $1.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.此后,Pei等系统研究了基于BDOPV的共轭聚合物化学结构与性质之间的关系,极大地推动了n型OFET器件的发展^[25-27].此外,分子低聚策略也是常用的拓展共轭的方法之一,通过精确调节构筑单元的共轭长度,可以系统地探究构筑单元共轭长度与聚合物能级、吸收及载流子传输等性能间关系.Liu及其研究团队^[28]采取受体二聚策略,合成了基于吡咯并吡咯二酮(DPP)的受体单元并将其构建成聚合物,研究发现基于DPP的聚合物的电子迁移率和空穴迁移率分别为0.01和 $1.33 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,而基于2DPP单元的聚合物的电子迁移率和空穴迁移率则分别提升至2.60和 $2.99 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

目前所报道的低聚物分子一般采用2种构筑方式,第一种是使用钯催化偶联反应,一般涉及卤素原子修饰和有机锡试剂的制备.第二种是构筑羰基中间体,采用脱水缩合的方式进行拼接.这2种合成方法都涉及多种前驱体的制备,合成的步骤较长.在本文中,我们以苯并二咪唑二酮作为基础单元,利用氧化自偶联反应,实现一种简单的一锅合成法,成功制备二聚体DBIDI和三聚体TBIDI.并且基于一聚和二聚体,分别制备了4个D-A型共轭聚合物PBIDI-T、PDBIDI-T、PBIDI-4F-T和PDBIDI-4F-T,并对其光物理和电化学性能进行了表征.结果显示共轭延展策略可以有效调节材料的前线轨道能级,使材料由空穴

传输转变为双极型传输.基于PBIDI-4F-T的OFET器件具有最佳的传输性能,最高电子和空穴迁移率分别为 9.05×10^{-2} 和 $4.21 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.本研究为吸电子低聚物结构模块的构建提供了新的设计及合成思路,为新型有机共轭聚合物的载流子传输特性调控提供了新的可能.

1 实验部分

1.1 主要原料

氯仿、去离子水、二氯甲烷、石油醚、乙酸乙酯、甲醇、乙醇、甲苯、四氢呋喃均购于广州化学试剂厂.1,4-环己二酮、氧化银、靛红均购于上海毕得医药科技股份有限公司.对甲苯磺酞酸、正丁胺、氯乙酰氯、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、无水三氯化铝、无水*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)均购于安徽泽升科技股份有限公司.

氯化钠、无水硫酸镁购于上海润捷化学试剂有限公司.1-碘-2-癸基十四烷购于九江德思光电材料有限公司.

1.2 测试方法

对于合成得到的中间体或目标分子进行¹H和¹³C元素核磁共振(NMR)图谱测试,采用Bruker A dvance III 500 (500 MHz)和Bruker A dvance III 400(400 MHz)核磁共振仪,溶剂为氘代氯仿(CDCl₃)和氘代二甲基亚砷(DMSO-d₆),内标为四甲基硅烷(TMS),测试温度为25 °C.

采用Netzsch TG209型热重分析仪(德国耐驰公司)进行热力学性能分析,升温过程的变温速率为20 °C·min⁻¹;采用PL-GPC220型凝胶色谱仪(安捷伦科技有限公司)对聚合物的数均分子量(*M_n*)、重均分子量(*M_w*)和分子量分布(*D*)进行测试;采用SHIMADZU UV-3600型紫外分光光度计(日本岛津公司)对材料的光响应性能进行表征.

采用Bruker公司Digital Instrumental DI Multimode Nanoscope III 扫描探针显微镜对材料薄膜形貌进行原子力显微镜(AFM)表征;采用上海辰华仪器有限公司CHI600A型电化学工作站对分子进行循环伏安曲线测试;电解液是0.1 mol/L的四丁基六氟磷酸铵的乙腈溶液.

1.3 器件制备

1.3.1 硅片处理

铬-金电极硅片经过一系列清洗步骤以保证表面洁净,这对后续实验步骤至关重要.具体操作

如下:硅片按顺序在去离子水、丙酮和异丙醇中进行超声波清洗,每种溶剂清洗5 min.清洗后,在无尘室内用高纯度氮气吹干硅片,并将其存放于洁净的培养皿中备用.接着,硅片在紫外臭氧清洗仪中进行表面活化,设定温度为120 °C,处理15 min,以增强硅片表面的化学活性.最后,硅片在90 °C的真空干燥箱中热处理90 min,彻底除去任何残留水分,确保硅片的干燥和清洁.

1.3.2 辛基三甲氧基硅烷(OTS)修饰

经热处理后的硅片在充满氮气的手套箱中进行OTS处理.向培养皿中滴加OTS溶液后,硅片被转移到120 °C的真空干燥箱中热处理120 min.处理完毕后,硅片先后在正己烷和三氯甲烷中进行进一步的超声波清洗,每种溶剂清洗10 min.清洗后,在无尘环境中用氮气吹干,以去除所有溶剂残留.

1.3.3 OFETs器件制备与表征

OFET器件各层规格如下:栅极(Si)厚度为100 nm;绝缘层(SiO_2)厚度为300 nm;源极和漏极(Cr/Au电极)厚度均为50 nm;有机半导体层厚度设定为40~50 nm.器件导电沟道长度为80 mm,宽度为1000 μm .BIDI系列共轭低聚物以10 mg/mL浓度的氯仿溶液配制,经过60 °C搅拌过夜以确保充分溶解,然后在室温下以3000 r/min速度旋涂50 s.器件经60、100和150 °C退火处理以优化其性能,其中BIDI小分子器件在100 °C退火后发生半导体层挥发,仅测试了60 °C及室温下的器件性能.所有聚合物以5 mg/mL浓度的氯苯溶液配制,旋涂前溶液80 °C加热溶解,然后以3000 r/min速度旋涂50 s.器件经100、150、200和250 °C退火处理.OFET器件的性能表征通过半导体参数仪Keithley 4200和PRCBE SZ6探针台完成.

1.4 合成方法

苯并二咪唑二酮和靛红端基的合成见电子支持信息第一节.核磁及质谱信息见电子支持信息第三节.

1.4.1 BIDI、DBIDI、TBIDI的合成

在惰性气体氛围保护下,将苯并二咪唑二酮(1 mmol, 0.30 g)、氧化银(0.4 mmol, 0.09 g)和冰醋酸(20 mL)加入到100 mL烧瓶中.此混合物在100 °C油浴中反应24 h.反应完成后,待混合物自然冷却至室温,使用旋转蒸发器去除有机溶

剂并以氯仿溶解和过滤.收集到的有机相通过旋转蒸发器旋干溶剂后得到黑色固体状中间产物(0.26 g),此产物为苯并二咪唑二酮自偶联产物的混合物.在惰性气体保护下,将上述中间产物(0.26 g)、对甲苯磺酸一水合物(0.5 mmol, 0.1 g)及靛红封端剂1-(2-癸基十四烷基)咪唑啉-2,3-二酮(2 mmol, 0.97 g)一并溶于超干甲苯(50 mL)中.在110 °C下反应2 h.反应结束后,旋干溶剂,使用石油醚和二氯甲烷(1/1, *V/V*)混合溶液作为洗脱剂,通过柱层析法进一步纯化.将洗脱后的有机相旋干最终得到3种黑色固体产品.

BIDI (0.66 g, 产率43%), $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 9.22 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 8.85 (s, 2H), 7.31 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.02 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 6.73 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 3.86 (t, $J=7.3$ Hz, 4H), 3.65 (d, $J=7.3$ Hz, 4H), 1.89 (m, 2H), 1.77 (m, 4H), 1.01 (m, 6H), 0.86 (t, $J=6.9$ Hz, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 168.22, 167.44, 145.55, 140.19, 134.44, 133.42, 132.75, 130.21, 124.87, 122.17, 121.77, 44.49, 39.99, 36.32, 31.93, 31.69, 29.53~29.31 (m), 26.54, 22.70, 20.31, 14.13, 13.82.

DBIDI (0.19 g, 产率25%), $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 9.21 (s, 2H), 8.85 (s, 2H), 8.75 (s, 2H), 7.12 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 6.96 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 6.60 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 3.86 (m, 8H), 3.61 (d, $J=7.3$ Hz, 4H), 1.81 (m, 10H), 1.48 (m, 8H), 1.39~1.17 (m, 80H), 1.03 (m, 12H), 0.86 (m, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 167.90, 167.25, 167.16, 145.42, 140.36, 139.89, 134.11, 133.49, 132.54, 130.57, 124.96, 124.61, 121.87, 121.81, 109.97, 109.75, 107.98, 44.30, 40.06, 39.69, 36.38, 31.93, 31.64, 30.05, 29.70, 29.67, 29.45, 29.37, 29.35, 29.22, 26.50, 22.69, 20.40, 20.15, 14.12, 13.81, 13.73, 1.04.

TBIDI (0.10 g, 产率19%), $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 9.18 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 8.79 (d, $J=18.1$ Hz, 4H), 8.65 (s, 2H), 6.90 (t, $J=7.5$ Hz, 4H), 6.48 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 3.1~4.5 (s, 16H), 0.5~3.1 (m, 136H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 166.66, 166.08, 165.99, 165.94, 144.31, 139.19, 139.16, 138.66, 132.82, 132.20, 131.73, 131.27, 130.85, 129.77, 123.82, 123.75, 123.41, 120.79, 120.61, 109.27, 109.17, 109.02, 106.85, 43.15, 39.04, 38.74, 38.60, 35.41, 30.89, 30.57, 29.02, 28.68, 28.66, 28.64,

28.62, 28.33, 28.31, 28.19, 28.07, 25.46, 21.66, 19.43, 19.22, 19.11, 13.09, 12.78, 12.68, 12.65.

1.4.2 BIDI-Br、DBIDI-Br、BIDI-4F 和 DBIDI-4F 的合成

与BIDI系列低聚物的合成方法相同. 投入原料苯并咪唑二酮(1 mmol, 0.30 g)得到黑色固体化合物BIDI-Br (0.49 g, 产率42%)、黑色固体化合物DBIDI-Br (0.20 g, 产率27%). 得到黑色固体为化合物BIDI-4F-Br (0.56 g, 产率38%), 得到黑色固体为化合物DBIDI-4F-Br (0.18 g, 产率21%).

BIDI-Br, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 9.13 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 8.83 (s, 2H), 7.15 (m, $J=8.6$, 1.9 Hz, 2H), 6.87 (d, $J=1.9$ Hz, 2H), 3.84 (t, $J=7.3$ Hz, 4H), 3.62 (d, $J=7.4$ Hz, 4H), 1.88 (m, $J=6.4$ Hz, 2H), 1.79~1.73 (m, 4H), 1.41~1.23 (m, 52H), 1.00 (t, $J=7.4$ Hz, 6H), 0.86 (m, $J=6.9$, 2.7 Hz, 12H).

DBIDI-Br, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 9.13 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 8.83 (s, 2H), 8.73 (s, 2H), 7.10 (m, $J=8.6$, 1.8 Hz, 2H), 6.74 (d, $J=1.9$ Hz, 2H), 3.92~3.77 (m, 8H), 3.59 (d, $J=7.3$ Hz, 4H), 1.79 (m, $J=19.8$, 7.3 Hz, 10H), 1.47 (m, $J=22.2$, 7.6 Hz, 12H), 1.34~1.21 (m, 44H), 1.03 (m, $J=14.8$, 7.4 Hz, 13H), 0.86 (m, $J=3.1$ Hz, 13H).

BIDI-4F-Br, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 9.14 (d, $J=10.1$ Hz, 2H), 8.83 (s, 2H), 3.81 (m, $J=11.5$, 7.3 Hz, 8H), 1.88~1.79 (m, 2H), 1.75 (m, $J=7.5$ Hz, 4H), 1.46 (m, $J=7.5$ Hz, 4H), 1.23 (m, $J=8.6$ Hz, 80H), 1.01 (t, $J=7.4$ Hz, 6H), 0.86 (m, $J=6.8$, 2.5 Hz, 12H).

DBIDI-4F-Br, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 9.16 (d, $J=10.2$ Hz, 2H), 8.88 (s, 2H), 8.79 (s, 2H), 3.90~3.74 (m, 12H), 1.77 (m, $J=14.7$, 7.4 Hz, 10H), 1.48 (m, $J=18.6$, 7.2 Hz, 12H), 1.29~1.20 (m, 76H), 1.03 (m, $J=12.4$, 7.3 Hz, 12H), 0.85 (m, $J=6.9$, 2.0 Hz, 12H).

1.4.3 聚合物PBIDI-T、PDBIDI-T、PBIDI-4F-T 和 PDBIDI-4F-T 的合成

以PBIDI-T的聚合反应为例. 在惰性气体保护下, 将化合物10 (150 mg, 0.129 mmol)、2,5-双(三甲基锡)噻吩 (52.7 mg, 0.129 mmol)、三二亚苄基丙酮二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 4.73 mg, 4 mol%)、三(邻甲基苯基)磷($\text{P}(\text{o-tol})_3$, 6.28 mg, 16 mol%)

和4 mL超干氯苯加入到Schlenk管中. 该管通过真空泵抽换气以充入氮气. 将混合物放入在120 °C下搅拌48 h. 待反应完全冷却至室温后, 将其沉淀到甲醇(200 mL)中, 过滤收集固相产物. 用滤纸包好后放入索氏提取装置中进行抽提, 依次以正己烷、丙酮溶剂抽提纯化12 h, 最后用氯仿收集. 然后通过旋转蒸发仪蒸发浓缩氯仿溶液, 并将其沉淀到甲醇(200 mL)中, 过滤得到黑色固体(144 mg, 产率85%).

2 结果与讨论

2.1 材料的合成与基础性质表征

通过氧化偶联-羟醛缩合联投反应, 用一锅法制备了由靛红封端, 中间核为不同苯并二咪唑二酮单元数目的系列分子, 反应路线如图1(a)所示. 氧化偶联反应所用的氧化剂为 Ag_2O , 通过对反应进行薄层色谱(TLC)点板监测可以防止发生过度偶联. 在羟醛缩合反应之后, 通过柱层析色谱法可以对产物进行高效的分离提纯, 最终得到BIDI系列小分子. 我们还合成了含有溴取代端基的分子BIDI-Br、DBIDI-Br、BIDI-4F-Br和DBIDI-4F-Br, 并将它们与2,5-双(三甲基锡)噻吩进行Stille聚合反应, 合成了一系列D-A型共轭聚合物PBIDI-T、PDBIDI-T、PBIDI-4F-T和PDBIDI-4F-T, 反应路线如图1(b)所示. 聚合物的数均分子量及多分散系数($M_n/\bar{D}$)分别为44.5 kDa/2.50, 36.1 kDa/2.60, 41.3 kDa/2.47和13.3 kDa/2.51 (表1).

通过热重分析(TGA)对材料的热稳定性进行测定. 如图2(a)所示, BIDI系列小分子材料均展现出了较高的热稳定性, 随着共轭单元数目的增加, 材料的热分解略有下降. BIDI的热分解温度(即在该温度下质量损失达到5%)为359 °C, DBIDI为357 °C, 而TBIDI为347 °C. 如图2(b)所示, 聚合物PBIDI-T、PDBIDI-T、PBIDI-4F-T和PDBIDI-4F-T也表现出优异的热稳定性, 热分解温度都在360 °C以上. PBIDI-T、PDBIDI-T、PBIDI-4F-T和PDBIDI-4F-T的热分解温度分别为380、374、376和360 °C.

为深入研究苯并二咪唑二酮基单元低聚物的共轭长度对电化学特性的影响, 对BIDI系列低聚物和聚合物进行了循环伏安测试, 结果如图3(a)和3(b)所示. 低聚物BIDI、DBIDI和TBIDI

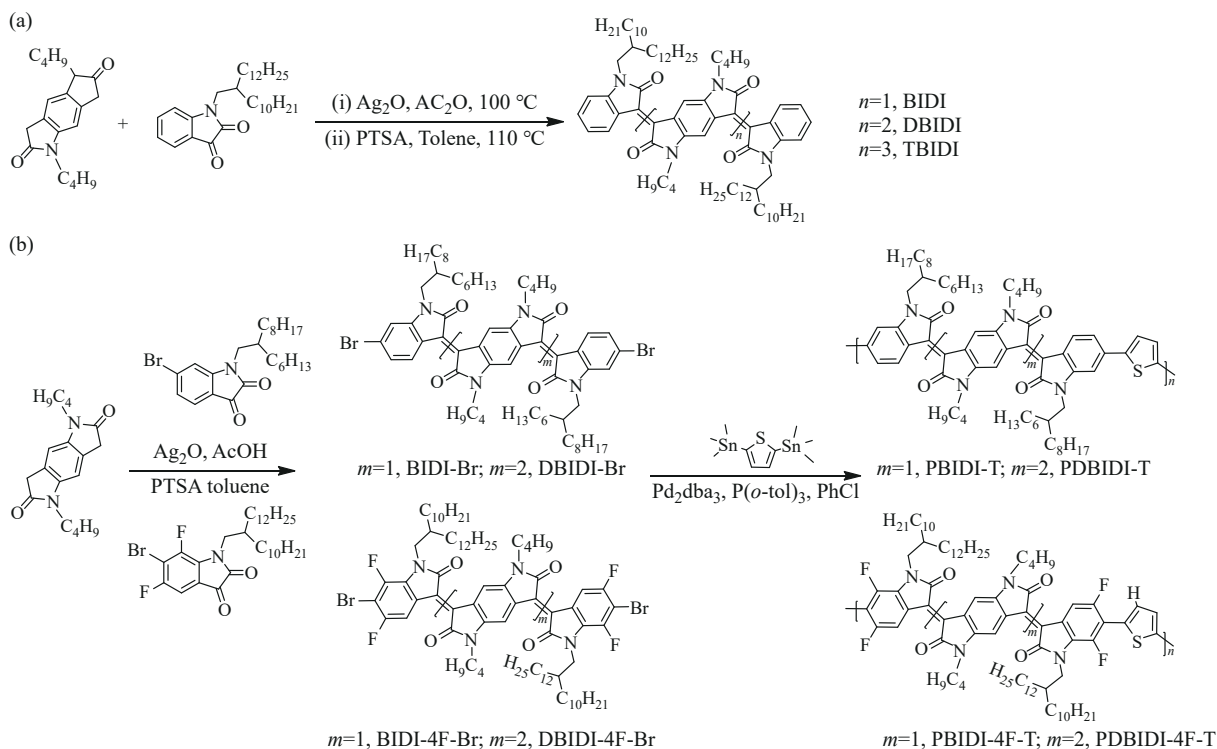


Fig. 1 Molecular synthesis route of (a) oligomers BIDI, DBIDI, TBIDI and (b) conjugated polymers PBIDI-T, PDBIDI-T, PBIDI-4F-T, PDBIDI-4F-T.

Table 1 Molecular weights and thermal, optical, and electrochemical properties of BIDI series conjugated polymers.

Polymer	M_n (kDa)/ $\bar{D}$	T_d^a ($^{\circ}\text{C}$)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{sol}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{film}}$ (nm)	$E_{\text{onset}}^{\text{re}}$ (V)/ E_{LUMO}^b (eV)	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V)/ E_{HOMO} (eV)
PBIDI-T	44.5/2.50	380	670	680	-0.68/-3.74	1.08/-5.50
PDBIDI-T	36.1/2.60	374	674	680	-0.56/-3.86	1.15/-5.57
PBIDI-4F-T	41.3/2.47	376	675	683	-0.53/-3.89	1.48/-5.90
PDBIDI-4F-T	13.3/2.51	360	672	680	-0.48/-3.94	1.53/-5.95

^a 5% weight loss temperature, ^b E_{LUMO} and E_{HOMO} were calculated according to $E_{\text{HOMO}} = -(4.42 + E_{\text{onset}}^{\text{re}})$ and $E_{\text{HOMO}} = -(4.42 + E_{\text{onset}}^{\text{ox}})$, in which $E_{\text{onset}}^{\text{re}}$ and $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ represent reduction and oxidation onset potentials of the polymers versus SCE, respectively.

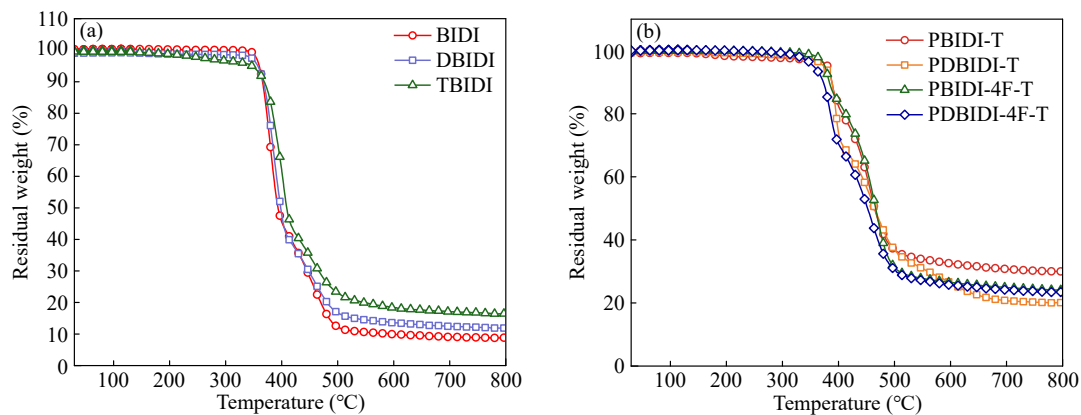


Fig. 2 Thermogravimetric analysis curves of (a) BIDI series conjugated oligomers and (b) BIDI series conjugated polymers.

的最高占用分子轨道/最低未占分子轨道(HOMO/LUMO)分别为-5.72/-3.65 eV、-5.68/-3.79 eV和-5.66/-3.89 eV. 与之前的报道类似, 随着中间

受体单元共轭的延伸, 材料缺电子逐渐增强, LUMO能级逐渐降低, 但是对HOMO能级的影响较小, 因此材料的带隙逐渐变窄^[29]. 如图3(c)

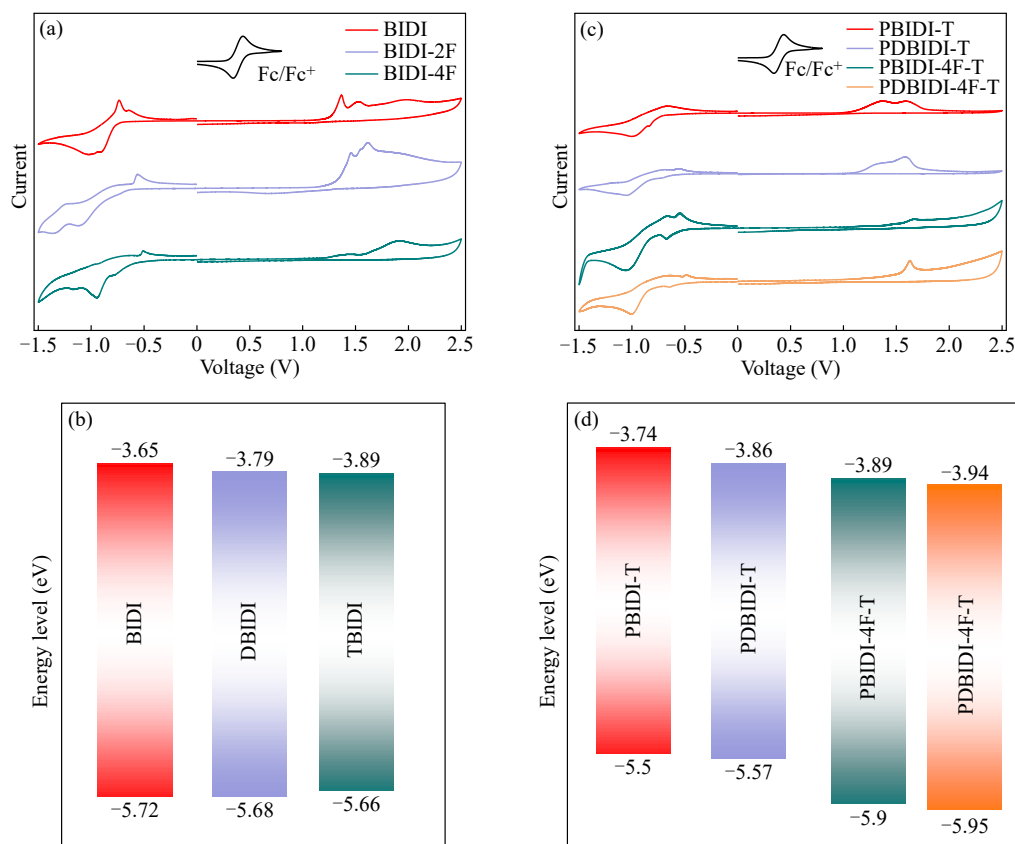


Fig. 3 Cyclic voltammetry curves and energy level of BIDI series conjugated oligomers (a, b), and BIDI series conjugated polymers (c, d). (The online version is colorful.)

和3(d)所示, 聚合物PBIDI-T、PDBIDI-T、PBIDI-4F-T和PDBIDI-4F-T的HOMO/LUMO能级分别为-5.50/-3.74 eV、-5.57/-3.86 eV、-5.90/3.89 eV和-5.95/3.94 eV. PDBIDI-T的LUMO能级相比于PBIDI-T下降了0.12 eV. 结果表明在聚合物中, 受体多聚策略同样可以有效降低聚合物的前线轨道能级. 在端基引入F原子后可以进一步降低聚合物能级, 更有利于材料的电子传输特性.

小分子BIDI、DBIDI、TBIDI及聚合物PBIDI-T、PDBIDI-T、PBIDI-4F-T、PDBIDI-4F-T的溶液和薄膜吸收光谱如图4所示. 图4(a)为BIDI、DBIDI、TBIDI的溶液吸收光谱, 均具有2个明显的吸收峰, 它们的溶液最大吸收波长分别位于456、497和534 nm, 在长波长处的吸收肩峰分别为695、771和814 nm, 分子的吸收峰逐渐红移, 并且吸收肩峰显著增强, 这可能是由于分子有效共轭长度的增加和分子间轨道重叠逐渐增强^[30,31]. 相较于溶液吸收, BIDI、DBIDI、TBIDI的薄膜吸收峰均发生蓝移(图4(b)), 最大吸收波长分别为440、466和496 nm. 这可能是由于分子

在溶液中形成了一定的聚集, 表明分子间存在较强的相互作用^[32,33].

4个聚合物的溶液和薄膜吸收谱图如图4(c)和4(d)所示. PBIDI-T, PDBIDI-T, PBIDI-4F-T, PDBIDI-4F-T的溶液最大吸收波长分别为670、674、675和672 nm, 薄膜最大吸收波长为680、680、683和680 nm. 与上述分子材料相似, 薄膜吸收光谱相较于溶液吸收光谱也发生了轻微的蓝移. 聚合物的薄膜吸收边分别在1038、1165、1089和1171 nm. 而值得注意的是, 与PBIDI-T和PBIDI-4F-T相比, 基于受体二聚策略的PDBIDI-T和PDBIDI-4F-T的吸收边向长波方向发生明显移动, 这说明基于小分子的共轭延长策略对于聚合物体系依然适用, 通过改变聚合单体的共轭结构, 能够调控聚合物的能级结构与光谱特性.

我们还对BIDI、DBIDI、TBIDI低聚物分子进行了密度泛函理论(DFT)计算. 如图5所示, 随着共轭单元的延长, BIDI、DBIDI、TBIDI展现出逐渐降低的LUMO能级水平和轻微上升的HOMO

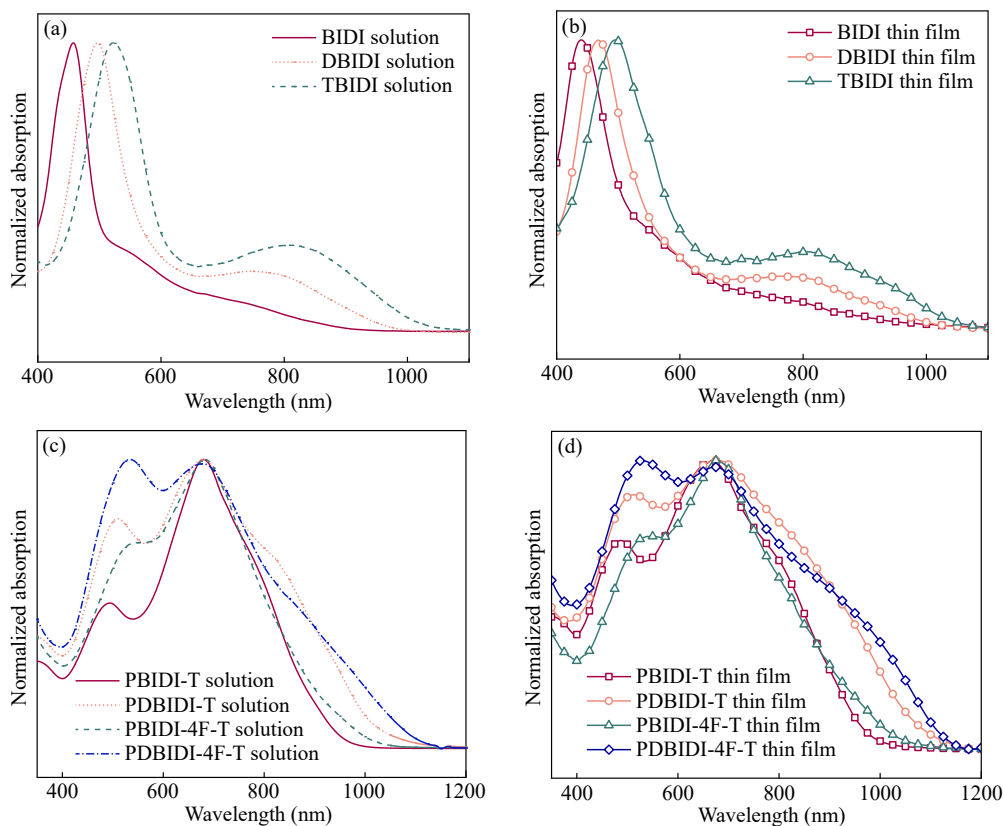


Fig. 4 Solution absorption spectra (a) and film absorption spectra (b) of BIDI series conjugated oligomers. Solution absorption spectra (c) and film absorption spectra (d) of conjugated polymers.

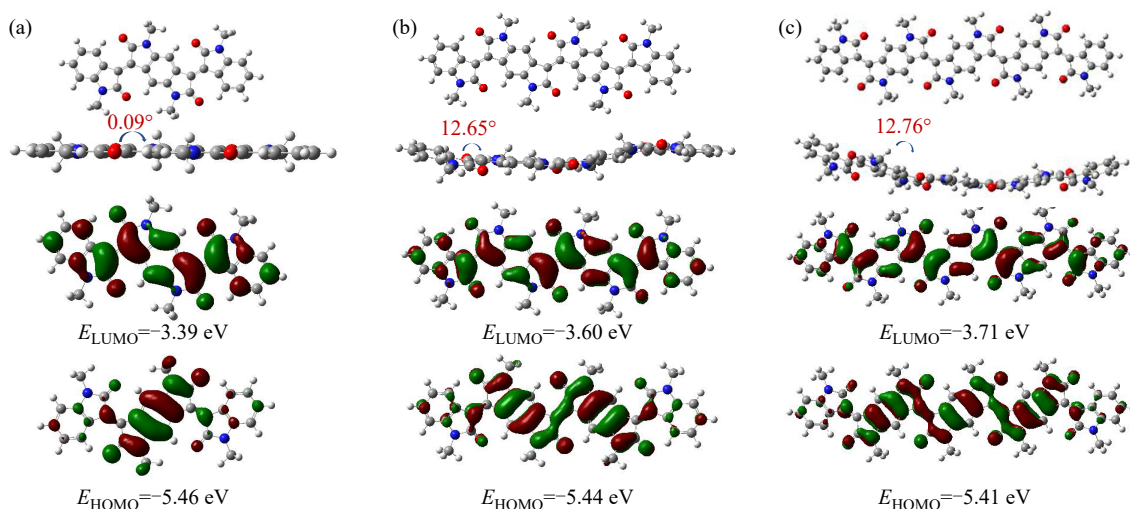


Fig. 5 Optimized molecular geometries and energy levels for (a) BIDI, (b) DBIDI, and (c) TBIDI. Calculations were performed at the B3LYP/6-31G (d,p) level; the alkyl chains were replaced with methyl groups to simplify the calculations.

能级, LUMO/HOMO 分别为 $-3.39/-5.46$ eV, $-3.60/-5.44$ eV, 和 $-3.71/-5.41$ eV, 能级变化趋势与电化学测试一致. BIDI、DBIDI、TBID 的 HOMO 和 LUMO 能级都较为均匀的离域在整个分子骨架上, 有利于电子和空穴的传输.

此外, 我们还观察到了 3 个低聚物分子的骨

架扭曲程度存在显著差异. BIDI 一聚体呈现出几乎完全共平面的结构, 其二面角仅为 0.09° 相比之下, DBIDI 二聚体则呈现出波浪线状构象, 其二面角为 12.65° , 而 TBIDI 三聚体则呈现出碗状的弧形结构, 其二面角为 12.76° . 这些不同的构象可能对分子的堆积形态和传输性能产生重要影

响, 平面的分子结构有利于材料形成有序堆积, 提升载流子的传输性能.

2.2 材料的载流子传输性质

制备了底栅底接触型 OFET 器件来表征 BIDI 系列低聚物的载流子传输性质, 相关性能参数列于表 2 和电子支持信息表 S1 中, 优化后的器件的输出和转移特性曲线如图 6 所示. 其他条件下的性能曲线如电子支持信息中图 S 所示. 基于 BIDI 和 DBIDI 的器件均表现为 p 型传输特性, 薄膜未经退火时的空穴迁移率分别为 2.13×10^{-5} 和 $4.86 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 对薄膜退火温度进行了优化, 结果表明, 随着退火温度的提升, 其空穴迁移率提高了 1 到 2 个数量级. BIDI 经 60°C 退火后, 空穴迁移率为 $9.63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 进一步提高退火温度则会导致器件失效, 可能是由于高

温对材料本身会产生破坏. DBIDI 在 150°C 退火温度下取得最佳性能, 为 $1.28 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 器件性能的提升可能与退火诱发的结晶度提升和残留溶剂效应的减弱有关. 三聚体 TBIDI 具有明显的双极性传输特性. 这可能是由于 TBIDI 分子结构中苯并咪唑二酮单元的增加使材料的 LUMO 能级下降, 降低了活性层与源电极之间的电子注入势垒, 促进了电子的有效注入和传输. 随着分子骨架共轭的拓展, BIDI 系列小分子的开关电流比 $I_{\text{on/off}}$ 也表现出了增长趋势, 这一点对于开发灵敏度更高的电子开关器件具有有利影响.

聚合物 PBIDI-T、PDBIDI-T、PBIDI-4F-T、PDBIDI-4F-T 的转移和输出特性曲线如图 7 所示, 器件的最佳退火温度均为 250°C . 基于 4 个聚合物的转移曲线均呈现出 V 型曲线特征, 表明

Table 2 Summary of OFET performance data for BIDI series oligomers.

Oligomer	$\mu_{\text{h}}^{\text{avg}}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\mu_{\text{h}}^{\text{max}}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_{T} (V)	$I_{\text{on/off}}$	$\mu_{\text{e}}^{\text{avg}}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\mu_{\text{e}}^{\text{max}}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_{T} (V)	$I_{\text{on/off}}$
BIDI	5.84×10^{-5}	9.63×10^{-5}	-2.9	29.80	—	—	—	—
DBIDI	1.15×10^{-3}	1.28×10^{-3}	-6.6	8.70×10^3	—	—	—	—
TBIDI	1.49×10^{-4}	3.75×10^{-4}	-32.8	2.28×10^4	9.10×10^{-5}	1.29×10^{-4}	45.5	97.5

The average and maximum mobility and standard deviation are based on results from 10 devices. BIDI is annealed at 60°C , while DBIDI and TBIDI are annealed at 150°C .

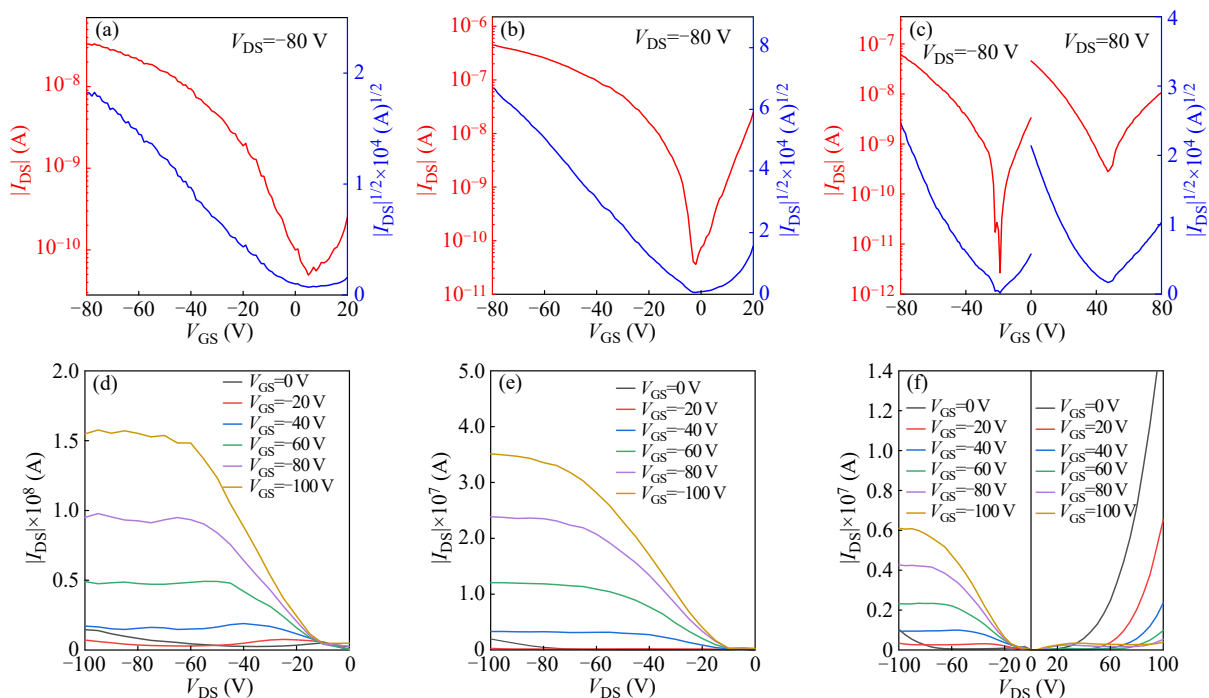


Fig. 6 Output transfer curves (a–c) and transfer curves (d–f) of the OFET devices based on (a, d) BIDI, (b, e) DBIDI, and (c, f) TBIDI. BIDI was annealed at 60°C , DBIDI and TBIDI were annealed at 150°C . (The online version is colorful.)

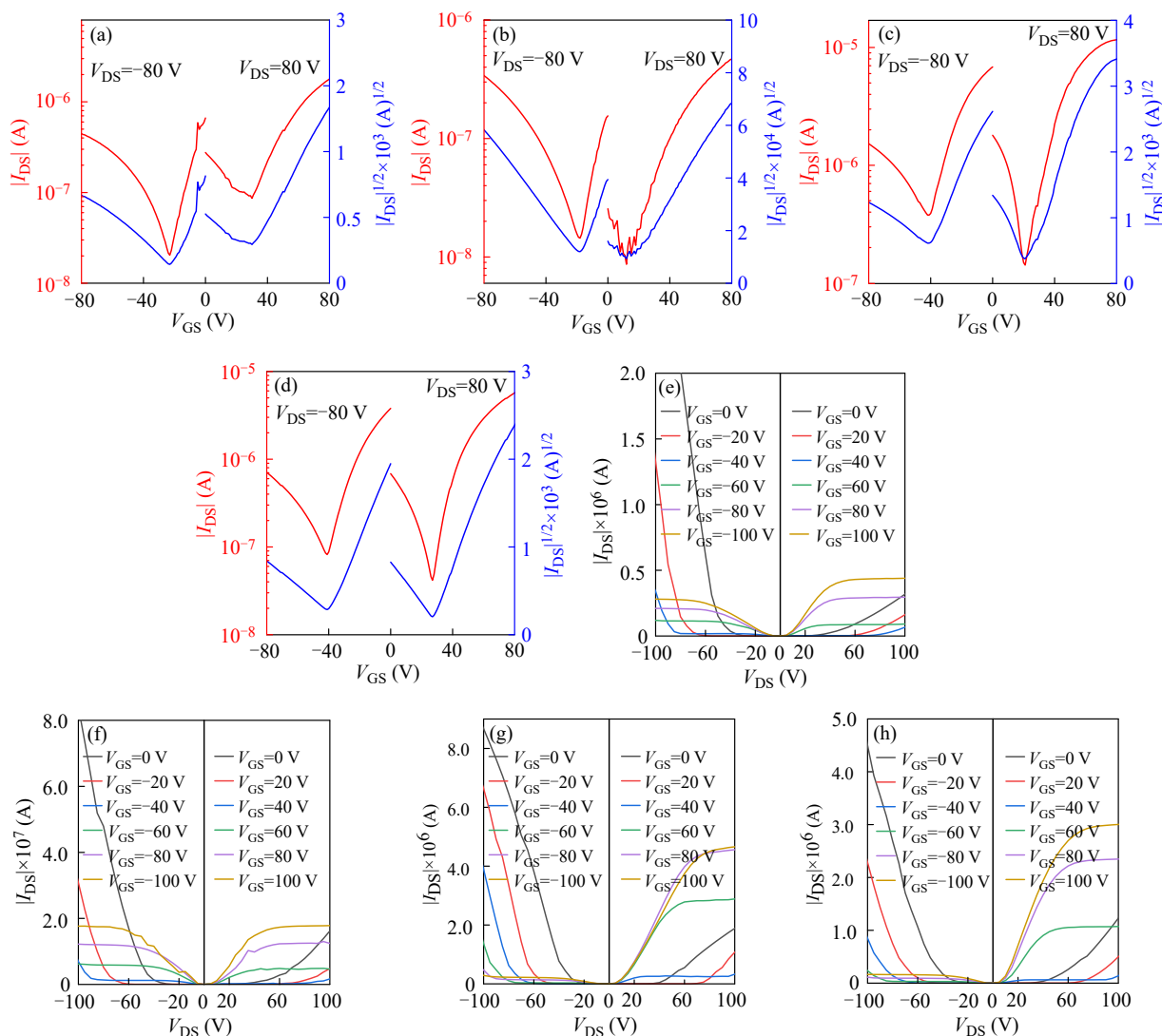


Fig. 7 Output transfer curves (a–d) and transfer curves (e–h) of the OFET devices based on (a, e) PBIDI-T, (b, f) PDBIDI-T, (c, g) PBIDI-4F-T, and (d, h) PDBIDI-4F-T. Thin films of the polymers were annealed at 250 °C. (The online version is colorful.)

PBIDI 系列共轭聚合物具备双极性传输特性. PBIDI-T 和 PDBIDI-T 的最高空穴/电子迁移率分别为 $1.66 \times 10^{-3} / 7.34 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $9.25 \times 10^{-4} / 1.42 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 具有比较平衡的双极性传输特性. 而 PBIDI-4F-T 和 PDBIDI-4F-T 的最高空穴/电子迁移率分别为 $4.21 \times 10^{-3} / 9.05 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $3.05 \times 10^{-4} / 3.63 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 电子迁移率比空穴迁移率高 1~2 个数量级, 展现出以 n 型传输为主导的双极性特性, 这是因为氟原子的引入使聚合物具有更低的 HOMO 和 LUMO 能级, 有利于电子的注入和传输^[34]. 相比于 PBIDI-T 和 PDBIDI-T, 氟取代的 PBIDI-4F-T 和 PDBIDI-4F-T 具有更高的空穴迁移率和电子迁移率, 这可能是由于氟原子形成的非共价相互作用可以稳定

聚合物主链构象, 有利于载流子传输^[35]. 而与 PBIDI-T 和 PBIDI-4F-T 相比, 由二聚单体聚合制备的 PDBIDI-T 和 PDBIDI-4F-T 并没有表现出更高的器件性能, 这可能与骨架结构平面性, 聚合物分子量以及薄膜形貌有关. 首先, PBIDI 的分子骨架比 BIDI 更扭曲, 对载流子传输具有不利影响. 其次, PDBIDI-T 和 PDBIDI-4F-T 也低于 PBIDI-T 和 PBIDI-4F-T, 而聚合度的分子量对材料的半导体性能有显著影响, 而聚合度的高低直接关系到聚合物链的长度和分子量, 这些因素同样会影响到聚合物材料的电子性质, 一般来说, 较高的聚合度有助于形成更长的共轭系统和更有序的分子排列, 从而促进电荷的高效传输^[36,37].

Table 3 Summary of OFET performance data for PBIDI series conjugated polymers.

Polymer	μ_h^{avg} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	μ_h^{max} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_T (V)	$I_{\text{on/off}}$	μ_e^{avg} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	μ_e^{max} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_T (V)	$I_{\text{on/off}}$
PBIDI-T	1.53×10^{-3}	1.66×10^{-3}	-9.6	32.5	6.40×10^{-3}	7.34×10^{-3}	19.8	20.7
PDBIDI-T	4.17×10^{-4}	9.25×10^{-4}	-5.7	23.5	6.31×10^{-4}	1.42×10^{-3}	8.2	54.0
PBIDI-4F-T	3.39×10^{-3}	4.21×10^{-3}	-6.8	18.1	7.49×10^{-2}	9.05×10^{-2}	21.8	81.7
PDBIDI-4F-T	2.61×10^{-3}	3.05×10^{-3}	-22.8	46.4	3.18×10^{-2}	3.63×10^{-2}	25.0	136.0

The average and maximum mobility and standard deviation are based on results from 10 devices.

2.3 薄膜形貌分析

采用AFM对低聚物BIDI、DBIDI、TBIDI和聚合物PBIDI-T、PDBIDI-T、PBIDI-4F-T、PDBIDI-4F-T的薄膜结构进行了表征(图8). 在BIDI和TBIDI薄膜中, 可以察到明显的纤维状结构, 这种纤维状互穿网络结构有利于载流子

的传输^[38]. 而DBIDI的薄膜表现出无定型的结构, 因此DBIDI具有最低的迁移率性能. 四个聚合物均表现出均匀连续的薄膜形貌, 聚合物PDBIDI-T和PDBIDI-4F-T具有更大的表面粗糙度, 意味着薄膜中存在更多的表面不连续性, 可能会阻碍电荷载体的传输, 导致迁移率降低.

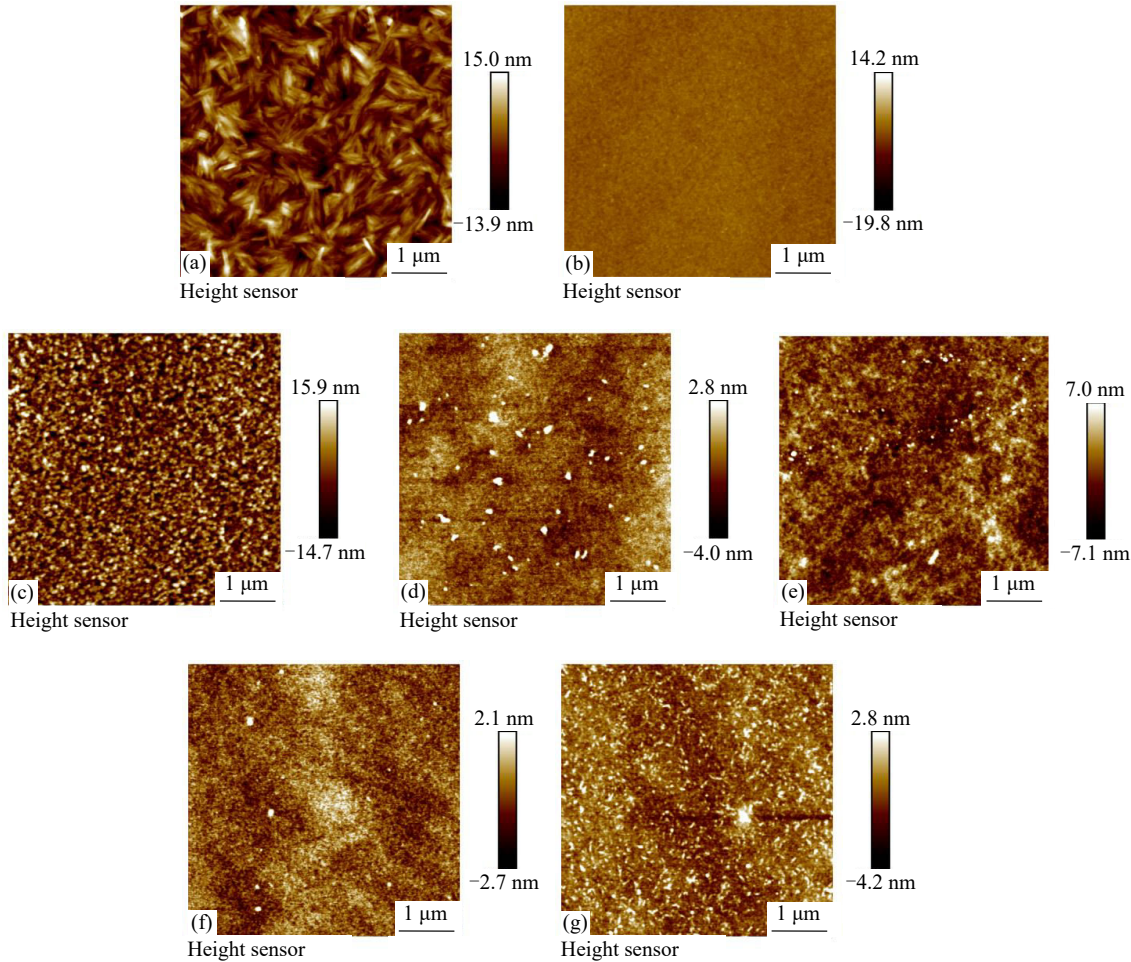


Fig. 8 AFM height images ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) of oligomers (a) BIDI, $R_q=4.03 \text{ nm}$; (b) DBIDI, $R_q=2.58 \text{ nm}$; (c) TBIDI, $R_q=5.51 \text{ nm}$; and conjugated polymers thin films (d) PBIDI-T, $R_q=1.35 \text{ nm}$; (e) PDBIDI-T, $R_q=2.38 \text{ nm}$; (f) PBIDI-4F-T, $R_q=1.09 \text{ nm}$ and (g) PDBIDI-4F-T, $R_q=2.54 \text{ nm}$.

3 结论

综上所述,我们提出了一种一锅法氧化偶联合成重复单元个数从1至3的缺电子性低聚单元的合成方法,并构建了一系列具有不同共轭长度的苯并二吡啶二酮基低聚物和相应聚合物.研究发现,在低聚物体系中,共轭的延长会导致电子能级的降低,有助于电子的注入和传输.基于一聚和二聚低聚物的OFET器件中仅观测到空穴单极性传输的特性,而三聚体的OFET器件展现

出空穴和电子的双极性传输特性.另外,在聚合物体系中,我们观察到PBIDI-4F-T表现出比PDBIDI-4F-T更优秀的双极性传输性能,这可能与更平面的分子结构和更有序的分子堆积有关.这项工作为基于共轭体系的功能材料设计及其载流子传输特性调控提供了宝贵的指导.这些发现对于柔性可拉伸有机发光二极管、有机场效应晶体管和有机太阳能电池等领域中的共轭分子/聚合物开发提供了新的思路.

REFERENCES

- 1 黄飞, 薄志山, 耿延侯, 王献红, 王利祥, 马於光, 侯剑辉, 胡文平, 裴坚, 董焕丽, 王树, 李振, 帅志刚, 李永舫, 曹镛. 光电高分子材料的研究进展. *高分子学报*, **2019**, 50(10), 988–1046.
- 2 王思怡, 钟文楷, 黄飞. 可拉伸高分子光电器件的研究进展. *高分子学报*, **2024**, 55(9), 1091–1110.
- 3 Liu, C. C.; Shao, L.; Chen, S. H.; Hu, Z. W.; Cai, H. J.; Huang, F. Recent progress in π -conjugated polymers for organic photovoltaics: solar cells and photodetectors. *Prog. Polym. Sci.*, **2023**, 143, 101711.
- 4 Song, J. J.; Liu, H.; Zhao, Z. Y.; Lin, P.; Yan, F. Flexible organic transistors for biosensing: devices and applications. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(20), 2300034.
- 5 Shen, Z. Q.; Huang, W.; Li, L.; Li, H. Z.; Huang, J.; Cheng, J. G.; Fu, Y. Y. Research progress of organic field-effect transistor based chemical sensors. *Small*, **2023**, 19(41), 2302406.
- 6 An, C. B.; Dong, W. J.; Yu, R. J.; Xu, C. H.; Pei, D. D.; Wang, X. M.; Chen, H. P.; Chi, C. Y.; Han, Y.; Geng, Y. H. High-performance n-type stretchable semiconductor blends for organic thin-film transistors and artificial synapses. *Chem. Mater.*, **2024**, 36(1), 450–460.
- 7 Zeng, X. Y.; Tang, Y. Q.; Cai, X. Y.; Tang, J. X.; Li, Y. Q. Solution-processed OLEDs for printing displays. *Mater. Chem. Front.*, **2023**, 7(7), 1166–1196.
- 8 Ding, L.; Yu, Z. D.; Wang, X. Y.; Yao, Z. F.; Lu, Y.; Yang, C. Y.; Wang, J. Y.; Pei, J. Polymer semiconductors: synthesis, processing, and applications. *Chem. Rev.*, **2023**, 123(12), 7421–7497.
- 9 Wei, W. K.; Zhou, X.; Pang, S. T.; Zhou, J. D.; Yuan, X. Y.; Li, J. Y.; Chen, Y. T.; Pan, L. H.; Xie, Z. Q.; Wu, H. B.; Huang, F.; Cao, Y.; Duan, C. H. A-D-A'-D—a type nonfused ring electron acceptors for efficient organic solar cells via synergistic molecular packing and orientation control. *Aggregate*, **2024**, 5(2), e488.
- 10 He, Y. L.; Zhang, J. Q.; Ma, C. Y.; Liu, J. K.; Guo, J. J.; Han, T.; Hu, R. R.; Li, B. S.; Tang, B. Z. Multifaceted regulation of chiroptical properties and self-assembly behaviors of chiral fluorescent polymers. *Aggregate*, **2024**, e642.
- 11 Wang, C. L.; Dong, H. L.; Hu, W. P.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B. Semiconducting π -conjugated systems in field-effect transistors: a material odyssey of organic electronics. *Chem. Rev.*, **2012**, 112(4), 2208–2267.
- 12 Holliday, S.; Donaghey, J. E.; McCulloch, I. Advances in charge carrier mobilities of semiconducting polymers used in organic transistors. *Chem. Mater.*, **2014**, 26(1), 647–663.
- 13 Tang, H. R.; Cai, H. J.; Zhao, H. Y.; Liu, Z. Y.; Tan, R. X.; Huang, F. A solution-processed n-type conducting polymer without side chains formed via nonmetal-participated polymerization and *in situ* n-doping. *CCS Chem.*, **2023**, 5(11), 2534–2544.
- 14 Zhu, M. L.; Guo, Y. L.; Liu, Y. Q. A thriving decade: rational design, green synthesis, and cutting-edge applications of isoindigo-based conjugated polymers in organic field-effect transistors. *Sci. China Chem.*, **2022**, 65(7), 1225–1264.
- 15 Lei, T.; Cao, Y.; Fan, Y. L.; Liu, C. J.; Yuan, S. C.; Pei, J. High-performance air-stable organic field-effect transistors: isoindigo-based conjugated polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(16), 6099–6101.
- 16 Lei, T.; Dou, J. H.; Pei, J. Influence of alkyl chain branching positions on the hole mobilities of polymer thin-film transistors. *Adv. Mater.*, **2012**, 24(48), 6457–6461.
- 17 Mei, J. G.; Wu, H. C.; Diao, Y.; Appleton, A.; Wang, H.; Zhou, Y.; Lee, W. Y.; Kurosawa, T.; Chen, W. C.; Bao, Z. N. Effect of spacer length of siloxane-terminated side chains on charge transport in isoindigo-based polymer semiconductor thin films. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25(23), 3455–3462.

- 18 Lei, T.; Dou, J. H.; Ma, Z. J.; Yao, C. H.; Liu, C. J.; Wang, J. Y.; Pei, J. Ambipolar polymer field-effect transistors based on fluorinated isoindigo: high performance and improved ambient stability. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(49), 20025–20028.
- 19 Lei, T.; Dou, J. H.; Ma, Z. J.; Liu, C. J.; Wang, J. Y.; Pei, J. Chlorination as a useful method to modulate conjugated polymers: balanced and ambient-stable ambipolar high-performance field-effect transistors and inverters based on chlorinated isoindigo polymers. *Chem. Sci.*, **2013**, 4(6), 2447–2452.
- 20 Gao, Y.; Deng, Y. F.; Tian, H. K.; Zhang, J. D.; Yan, D. H.; Geng, Y. H.; Wang, F. S. Multifluorination toward high-mobility ambipolar and unipolar n-type donor-acceptor conjugated polymers based on isoindigo. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(13), 1606217.
- 21 Kim, G.; Kang, S. J.; Dutta, G. K.; Han, Y. K.; Shin, T. J.; Noh, Y. Y.; Yang, C. A thienoisindigo-naphthalene polymer with ultrahigh mobility of $14.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ that substantially exceeds benchmark values for amorphous silicon semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(26), 9477–9483.
- 22 Wei, C. Y.; Tang, Z. H.; Zhang, W. F.; Huang, J. Y.; Zhou, Y. K.; Wang, L. P.; Yu, G. Molecular engineering of (*E*)-1,2-bis(3-cyanothiophene-2-yl)ethene-based polymeric semiconductors for unipolar n-channel field-effect transistors. *Polym. Chem.*, **2020**, 11(46), 7340–7348.
- 23 Lei, T.; Dou, J. H.; Cao, X. Y.; Wang, J. Y.; Pei, J. Electron-deficient poly(*p*-phenylene vinylene) provides electron mobility over $1 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ under ambient conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(33), 12168–12171.
- 24 Yan, Z. Q.; Sun, B.; Li, Y. N. Novel stable (3e, 7e)-3,7-bis(2-oxoindolin-3-ylidene)benzo[1,2-b:4,5-b']difuran-2,6(3*H*, 7*H*)-dione based donor-acceptor polymer semiconductors for n-type organic thin film transistors. *Chem. Commun.*, **2013**, 49(36), 3790.
- 25 Yu, Z. D.; Lu, Y.; Wang, Z. Y.; Un, H. I.; Zelewski, S. J.; Cui, Y.; You, H. Y.; Liu, Y.; Xie, K. F.; Yao, Z. F.; He, Y. C.; Wang, J. Y.; Hu, W. B.; Siringhaus, H.; Pei, J. High n-type and p-type conductivities and power factors achieved in a single conjugated polymer. *Sci. Adv.*, **2019**, 5(8), eadf3495.
- 26 Lu, Y.; Yu, Z. D.; Un, H. I.; Yao, Z. F.; You, H. Y.; Jin, W. L.; Li, L.; Wang, Z. Y.; Dong, B. W.; Barlow, S.; Longhi, E.; Di, C. A.; Zhu, D. B.; Wang, J. Y.; Silva, C.; Marder, S. R.; Pei, J. Persistent conjugated backbone and disordered lamellar packing impart polymers with efficient n-doping and high conductivities. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(2), 2005946.
- 27 Yao, Z. F.; Wang, J. Y.; Pei, J. High-performance polymer field-effect transistors: from the perspective of multi-level microstructures. *Chem. Sci.*, **2020**, 12(4), 1193–1205.
- 28 Yang, J.; Wang, H. L.; Chen, J. Y.; Huang, J. Y.; Jiang, Y. Y.; Zhang, J. Q.; Shi, L. X.; Sun, Y. L.; Wei, Z. X.; Yu, G.; Guo, Y. L.; Wang, S.; Liu, Y. Q. Bis-diketopyrrolopyrrole moiety as a promising building block to enable balanced ambipolar polymers for flexible transistors. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(22), 1606162.
- 29 Wang, Y. F.; Guo, H.; Ling, S. H.; Arrechea-Marcos, I.; Wang, Y. X.; López Navarrete, J. T.; Ortiz, R. P.; Guo, X. G. Ladder-type heteroarenes: up to 15 rings with five imide groups. *Angew. Chem.*, **2017**, 129(33), 10056–10061.
- 30 Yu, Y. P.; Xue, N.; Xiao, C. Y.; Ravva, M. K.; Guo, Y. J.; Wu, L. Y.; Zhang, L.; Li, Z. K.; Yue, W.; Wang, Z. H. Effect of conjugation length on the properties of fused perylene diimides with variable isoindigos. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7(39), 12263–12269.
- 31 Jiang, Y.; Zheng, X. H.; Deng, D. Y.; Tian, D. H.; Ding, P. J.; Xie, P. Z.; Geng, P. Y.; Wang, P. F. Fused isoindigo ribbons with absorption bands reaching near-infrared. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(32), 10283–10287.
- 32 Cao, Y.; Yuan, J. S.; Zhou, X.; Wang, X. Y.; Zhuang, F. D.; Wang, J. Y.; Pei, J. N-Fused BDOPV: a tetralactam derivative as a building block for polymer field-effect transistors. *Chem. Commun.*, **2015**, 51(52), 10514–10516.
- 33 Yue, W.; Larsen-Olsen, T. T.; Hu, X. L.; Shi, M. M.; Chen, H. Z.; Hinge, M.; Fojan, P.; Krebs, F. C.; Yu, D. H. Synthesis and photovoltaic properties from inverted geometry cells and roll-to-roll coated large area cells from dithienopyrrole-based donor-acceptor polymers. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(5), 1785–1793.
- 34 Zhang, T.; Chen, Z.; Zhang, W.; Wang, L.; Yu, G. Recent progress of fluorinated conjugated polymers. *Adv. Mater.*, **2024**, n/a(n/a), 2403961.
- 35 Liu, M. H.; Han, X.; Chen, H.; Peng, Q.; Huang, H. A molecular descriptor of intramolecular noncovalent interaction for regulating optoelectronic properties of organic semiconductors. *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 2500.
- 36 Noriega, R.; Rivnay, J.; Vandewal, K.; Koch, F. P. V.; Stingelin, N.; Smith, P.; Toney, M. F.; Salleo, A. A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers. *Nat. Mater.*, **2013**, 12(11), 1038–1044.
- 37 邱红, 钟知鸣, 李美静, 应磊, 俞钢, 黄飞, 曹镛. 基于膜厚与分子量优化策略实现高效近红外有机光探测器. *高分子学报*, **2022**, 53(4), 433–440.
- 38 Tsao, H. N.; Müllen, K. Improving polymer transistor performance via morphology control. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39(7), 2372–2386.

Research Article

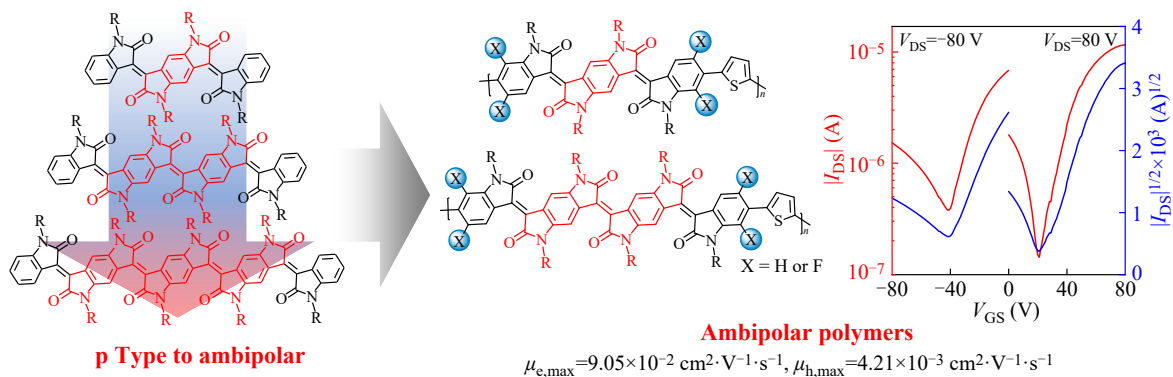
Conjugation Length Adjustment and Application of Oligomers Based on Benzodiindodione: Conjugated Polymer Construction and Carrier Transport Performance Regulation

Hou-ji Cai¹, Ruo-xi Tan¹, Fang-liang Dong², Jie Zhang^{1*}, Zheng-wei Hu¹, Hai-yang Zhao¹, Chun-chen Liu¹,
Ming Wang^{2*}, Fei Huang^{1*}, Yong Cao¹

(¹State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering,
South China University of Technology, Guangzhou 510610)

(²School of Materials Science and Engineering, Center for Advanced Low-dimension Materials,
Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract The carrier transport performance of organic conjugated polymers is closely related to the conjugated structure. However, there is still a lack of relevant principle for understanding the relationship between molecular conjugate length and the properties of materials and devices at the molecular level, and the design and development of units with continuous and controllable conjugate length faces challenges in synthesis. Based on this, this paper provides a new molecular design strategy and synthesis method, and synthesized a series of oligomers and corresponding polymers with controllable molecular conjugate lengths of benzodiindodione derivatives by oxidative coupling, and demonstrates their tunable charge transport performance. With the increase of the conjugate length of the intermediate building block, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy level of the materials decreases gradually, the band gap narrows, and the charger carrier transport property changes from p-type to ambipolar transport characteristics. The polymer PBIDI-4F-T containing a single benzodiindodione building block exhibits the highest electron mobility of $9.05 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and a hole mobility of $4.21 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. This work provides a new reference for exploring the structure- property relationship between the conjugate length of the acceptor oligomer units and the charge carrier transport performance of polymers.



Keywords Oligomer, Conjugated polymers, Organic field-effect transistor, Oxidative coupling, One-pot synthesis, Conjugation extension

* Corresponding authors: Jie Zhang, E-mail: msjzhang@scut.edu.cn

Ming Wang, E-mail: mwang@dhu.edu.cn

Fei Huang, E-mail: msfhuang@scut.edu.cn