

含氮异靛蓝衍生物的合成及其在光电材料中的应用

罗力钺^{a,b} 李 亮^a 穆有炳^b 李博文^b 万晓波^{*,b}^(a) 武汉工程大学材料与工程学院 武汉 430074)^(b) 江汉大学光电材料与工程学院 光电化学材料与器件教育部重点实验室 武汉 430056)

摘要 异靛蓝因其良好的平面性以及较强的拉电子能力,一直作为优秀的受体材料在有机光电材料中扮演着重要的角色,对异靛蓝的结构改造也成为了学术界关注的重点. 其中,含氮异靛蓝衍生物的合成及其在光电材料中的应用取得了较大的进展,氮原子的引入可进一步调节异靛蓝衍生物推拉电子的能力以及平面性,从而调节其光电性能. 本综述总结了近年来含氮的芳杂环异靛蓝衍生物的发展过程以及在光电材料中的应用,以期对功能化共轭分子的设计提供有益的借鉴和指导.

关键词 含氮异靛蓝; 有机光电材料; 聚合物场效应晶体管

Synthesis of Nitrogen-Containing Isoindigo Derivatives and Their Applications in Optoelectronic Materials

Luo, Licheng^{a,b} Li, Liang^a Mu, Youbing^b Li, Bowen^b Wan, Xiaobo^{*,b}^(a) School of Materials and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074)^(b) Key Laboratory of Photoelectrochemical Materials and Devices, Ministry of Education, School of Optoelectronic Materials and Technology, Jiangnan University, Wuhan 430056)

Abstract Isoindigo has played an important role in organic optoelectronic materials as an excellent acceptor building block due to its planarity and electron-withdrawing capability. The modification, of isoindigo has also become the focus of academia. Recently, great achievements have been made in the synthesis of nitrogen-containing isoindigo derivatives and their applications as optoelectronic materials. The incorporation of nitrogen atom can further adjust the electron push/pull ability and the planarity of isoindigo derivatives, thereby tune their optoelectronic properties. The development of nitrogen-containing isoindigo derivatives, as well as their applications in optoelectronic materials, which we hope would provide useful information for the design of conjugated optoelectronic materials, is summarized.

Keywords nitrogen-containing isoindigo; organic optoelectronic materials; polymer field effect transistors

21 世纪初, 异靛蓝结构作为有机光电材料的受体单元首次映入人们眼帘, Reynolds 等^[1]以溴代靛红(3)和吡啶-2-酮(4)为原料在酸催化下成功地合成异靛蓝(Scheme 1), 并进一步以联噻吩为供体, 合成了两种供-受体(D-A)型的低聚物结构 IID-TT-IID (1)和 TT-IID-TT (2), 将其用于太阳能电池的制备. 其中, 与 PC₆₀BM 制备的基于异靛蓝共轭聚合物的本体异质结(BHJ)太阳能电池^[2], 光电转换效率(PCE)可以达到 1.76%.

随后, 王二刚等^[3]基于异靛蓝的 D-A 型聚合物 PTI-1, 与 PC₇₁BM 构筑了 BHJ 型太阳能电池, 其 PCE 提高

到了 3.0%.

同一时期, 裴坚等^[4]首次实现了异靛蓝聚合物 IID-DT-C3 (7)在场效应晶体管领域(FET)的应用, 空穴迁移率高达 3.62 cm²•V⁻¹•s⁻¹. 这一系列基于异靛蓝的有机光电材料性能上的突破, 引起了学术界对异靛蓝结构的极大兴趣.

异靛蓝具有良好的对称性, 该结构中所含有的两个内酰胺可形成较强的分子间氢键^[5], 可作为构象锁来提升异靛蓝结构的平面性^[6], 使得异靛蓝保持一个相对平面的结构. 目前, 基于异靛蓝作为受体的第三代聚合物

* Corresponding author. wanxb@jhu.edu.cn

Received February 25, 2022; revised April 7, 2022; published online April 22, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22075105, 22102086) and the Start-up Funding from Jiangnan University. 国家自然科学基金(Nos. 22075105, 22102086)和江汉大学启动基金资助项目.

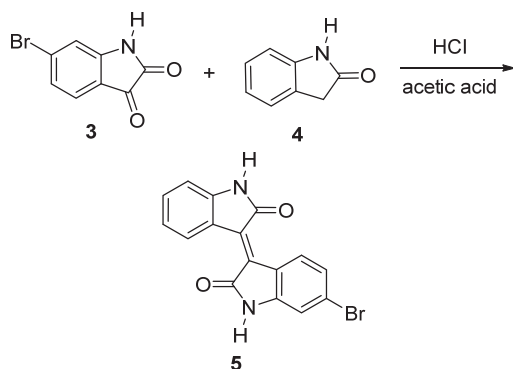
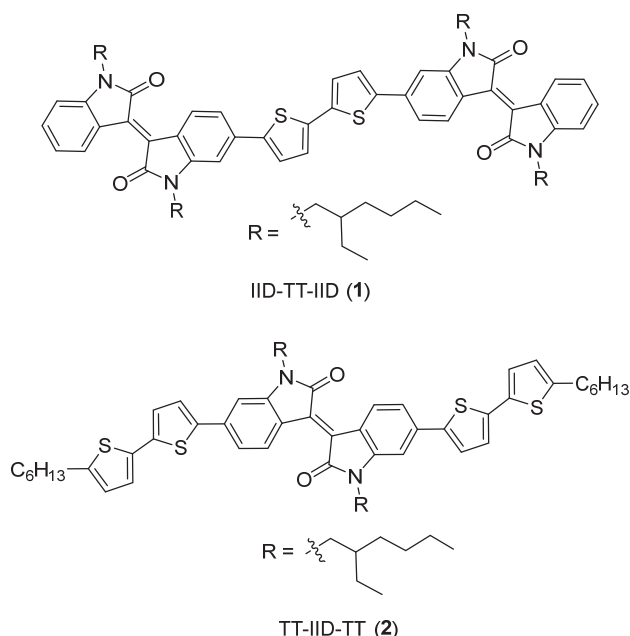


图1 异靛蓝的合成
Figure 1 Synthesis of isoindigo



(D-A 型聚合物)^[7-8]已广泛应用于有机场效应晶体管 (OFET)^[9]、有机电致发光二极管 (OLED)^[10]、有机太阳能电池 (OPV)^[11-13]等领域, 但异靛蓝本身的拉电子能力还不够强, 不利于构筑双极性或 n 型的有机半导体材料^[12]。除了在异靛蓝的苯环结构上引入拉电子基团(如 F、Cl、氰基等)外, 用更加缺电子的芳杂环代替苯环也是改造异靛蓝的重要策略^[14], 该类结构的引入可使异靛蓝的 LUMO 能级降低、平面性增加, 进一步提升相应的聚合物的光电性能。其中, 氮原子的引入(特别是碳氮双键的引入)对异靛蓝衍生物的能级调整有着重要的价值, 本综述旨在全面介绍学术界在该领域的研究进展。

1 吡啶异靛蓝(Diazaisoindig, DAII)

1.1 DAII 及其衍生物的合成

DAII 的最早的合成是在生物医药领域, 2009 年

Kritsanida 等^[15]在改造天然靛玉红的过程中, 合成了 DAII (11) 结构 (Scheme 2a)。将 7-氮杂吲哚(8)在二甲基亚砜(DMSO)溶液中用 N-溴代丁二酰亚胺(NBS)处理, 可得到 7-氮杂靛红(9)、二溴代 7-氮杂吲哚(10)以及 DAII (11)等四种衍生物。但 DAII (11)的产率很低(4.5%)。

de Miguel 等^[16]参考异靛蓝的合成方法^[17-18] (Scheme 2b), 以 7-氮杂吲哚作为原料, 分别制备得到 7-氮杂吲哚-2-酮(13)和 7-氮杂靛红(14), 并以对甲苯磺酸 (PTSA)为催化剂通过羟醛缩合反应以最高 93%的产率获得了 DAII (15)。

于贵等^[19]在合成路线上进一步简化, 以 6-溴-7-氮杂吲哚(16)为底物, 通过引入烷基链确保溶解度, 再采用氯铬酸吡啶盐(PCC)一步氧化得到了溴代 DAII(化合物 18)以及 6-溴-7-氮杂靛红(17) (Scheme 2c)。但一步法获得的 DAII (18)产率只有 15%, 需将另一产物 6-溴-7-氮杂靛红(17)通过 $P(NMe_2)_3$ 还原二聚得到 DAII, 而这一过程并不能通过劳森试剂完成。

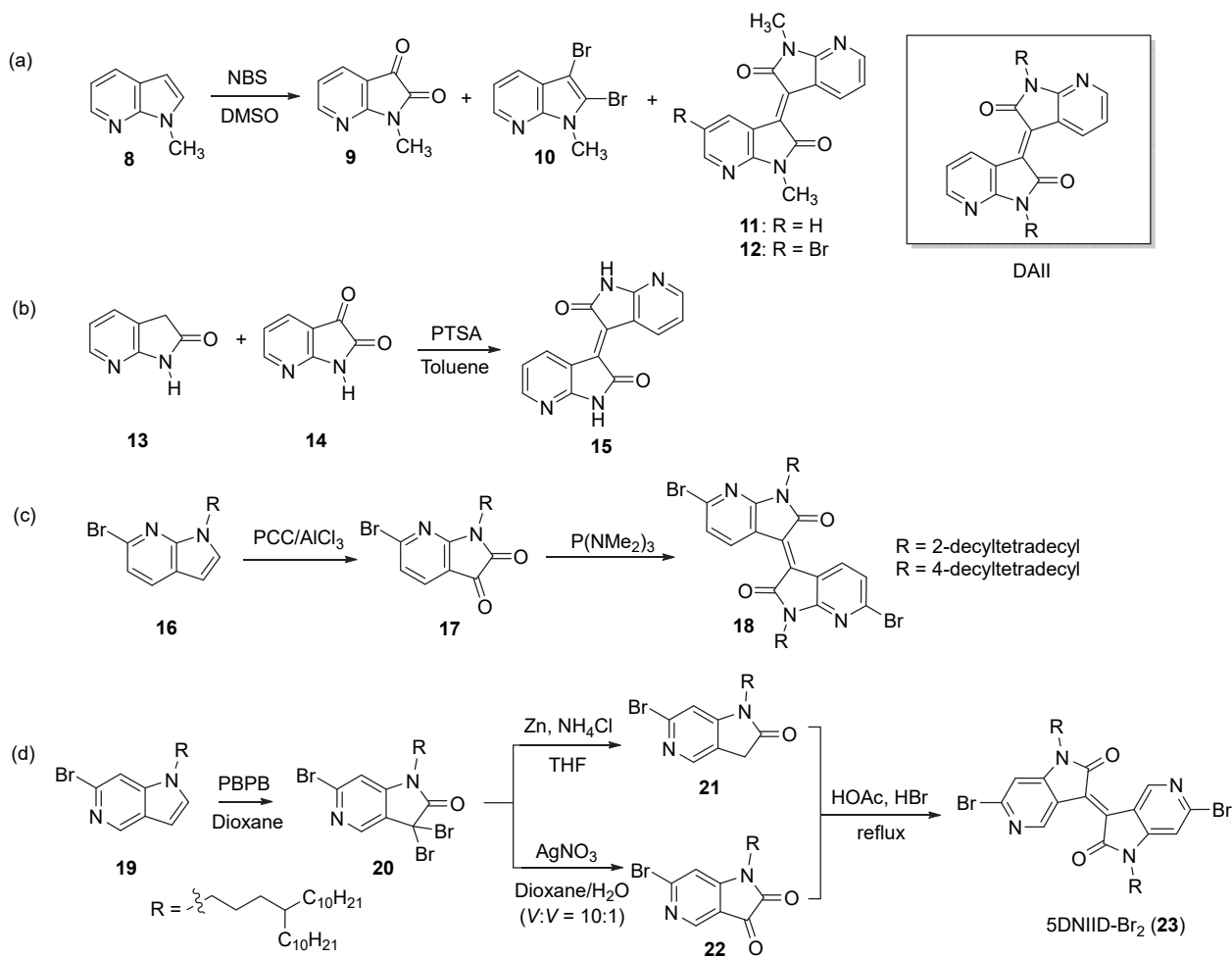
裴坚等^[20]则合成了氮原子在 5 位上的 5DNIID-Br₂ (23) (Scheme 2d)。由于吡啶环上氮的位置不同, 体系更加缺电子, 无法由相应的吲哚(19)通过 PCC 氧化得到 5DNIID-Br₂ (23)。因此裴坚等用溴化吡啶鎓(PBPB)将 6-溴-5-氮杂吲哚(19)氧化成 3,3-二溴-5-氮杂吲哚-2-酮(20), 再用硝酸银处理 3,3-二溴-5-氮杂吲哚-2-酮(20)得到 6-溴-5-氮杂靛红(22)、6-溴-5-氮杂靛红(22)与 6-溴-5-氮杂吲哚-2-酮(21)经过羟醛缩合反应以 65%的产率获得了 5DNIID-Br₂ (23)。

1.2 DAII 及其衍生物在光电材料领域的应用

尽管早在 2009 年就报道了 DAII 结构的合成, 但它最初并未被用于构建有机共轭材料, 直到 2014 年 Randell 等^[21]才首次将其衍生物用于太阳能电池材料的构筑中。

Randell 等^[21]分析了在异靛蓝中引入氮原子后发生的能级变化以及对太阳能电池材料性能的影响。他们以 7-氮杂-6-溴异靛蓝为受体单元, 以 2,2-联噻吩和 3,3-双(十二烷基氧基)-2,2-联噻吩为供体单元, 分别合成了两种不同的低聚物给体材料, 构筑了太阳能电池器件, 并与相应的普通的异靛蓝低聚物作对比。

根据计算结果, 相较于异靛蓝, 氮原子的引入会降低低聚物的 LUMO 能级, 而在联噻吩上引入的烷氧基会提高 HOMO 能级, 整体上带隙降低。但循环伏安法 (CV) 计算的结果表明, 含氮异靛蓝低聚物的 LUMO 能级为 -3.92 eV, 与异靛蓝低聚物基本相同, 而 HOMO 能级也没有明显变化。虽然整体带隙变化不大, 但与相应的异靛蓝结构相比, 氮杂异靛蓝的光电转化效率降低了一个数量级(表 1)。



图式 2 DAI 及其衍生物的合成
Scheme 2 Synthesis of DAI and its derivatives

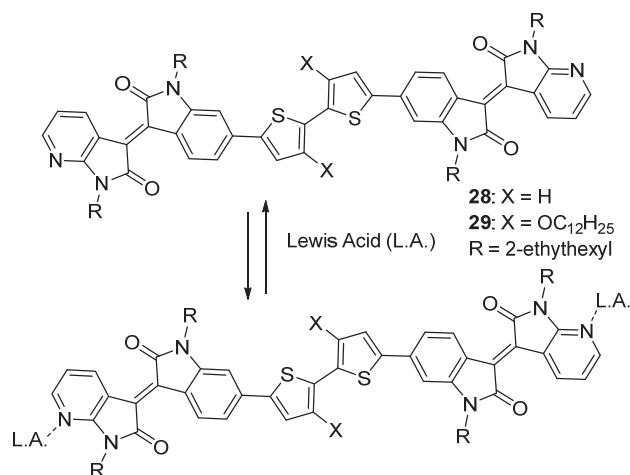
表 1 基于异靛蓝低聚物太阳能电池的性能

Table 1 Performance of solar cells based on iso-indigo oligomer

Compd.	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
24	0.66 ± 0.05	2.7 ± 0.3	31 ± 3	0.74
25	0.28 ± 0.09	0.22 ± 0.04	28 ± 2	0.03
26	0.67 ± 0.01	2.5 ± 0.9	40 ± 3	0.93
27	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.2	22 ± 2	0.07

为了进一步探究光电转化效率不同的原因, Randell 等^[21]通过原子力显微镜(AFM)对四种器件活性层表面形貌进行了表征. 结果表明, 四种低聚物的表面形貌并没有明显区别, 形貌并不是器件性能下降的主要原因. 一种可能的原因是, 氮原子的引入导致电子供体的空穴迁移率降低, 而 BHJ 器件对电荷载流子迁移率具有较高的需求, 但作者并未就这一观点进行进一步的验证.

由于吡啶环上的氮原子具有一定配位能力, Randell 等^[22]研究了端基氮杂的异靛蓝上的吡啶氮与 Lewis 酸配位的情况(Scheme 3)。他们将三氯化硼乙醚滴加至端基氮杂的异靛蓝-联二噻吩二聚体溶液中, 在紫外光谱上

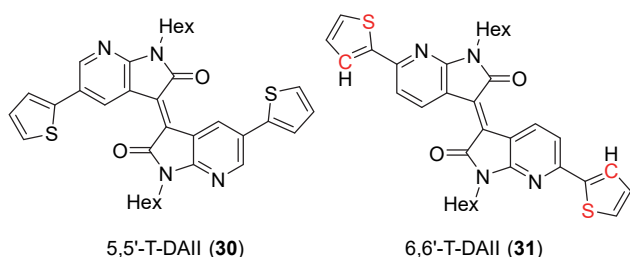


图式 3 路易斯酸与氮杂异靛蓝的配位
Scheme 3 Coordination of Lewis acids with azaisoindigo

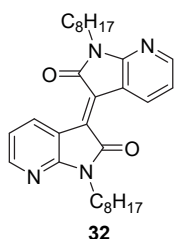
观察到了明显的红移现象,且红移的程度随三氟化硼乙醚的用量增加而增加. 这表明形成的配位结构降低了氮杂异靛蓝的 π 体系中的电子云密度,从而降低了整体的

LUMO 能级, 导致带隙减小. 这一现象表明了使用路易斯酸来调控含氮有机半导体的带隙是一种十分有效的策略, 对有机半导体掺杂的研究具有借鉴意义.

2016 年, Matsumoto 等^[23]在 DAI 侧翼引入噻吩, 并比较了噻吩取代位置的不同对 DAI 的影响, 分别合成了 5,5'-T-DAI (30) 和 6,6'-T-DAI (31). 通过解析单晶发现, 两种聚合物的 π 骨架结构都具有很好的平面性, 受到 DAI 中氮原子的影响, 6,6'-T-DAI (31) 中噻吩旋转困难, 导致在一维柱状结构中, 5,5'-T-DAI (30) 的面间距 (0.332 nm) 低于 6,6'-T-DAI (31) (0.351 nm), 分子堆积更加紧密. 5,5'-T-DAI (30) 的 LUMO 能级更低, 约为 -3.64 eV, 带隙更宽, 约为 1.89 eV. 在底栅-顶接触 (BGTC) 的方式构筑的场效应晶体管中, 两种器件都表现出双极型传输, 其中 5,5'-T-DAI (30) 展现出更高的空穴/电子迁移率分别 $2.1 \times 10^{-4} / 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



2016 年, de Miguel 等^[16]在合成 DAI 时, 发现基于 DAI 的有机水凝胶(32)具备一定的荧光发射能力. 时间分辨皮秒荧光技术表明, 随着溶剂极性的增加, 荧光寿命缩短; 在粘度较高的溶剂中则相反, 这可能与芪类 (stilbene) 化合物中发生的通过圆锥交叉 (CI) 点的非辐射失活过程相似. 氮原子引入对轨道能量的微调, 使得 DAI 中发生非辐射失活的过程较慢, 与无荧光的异靛蓝相比, DAI 的荧光寿命相对较长.



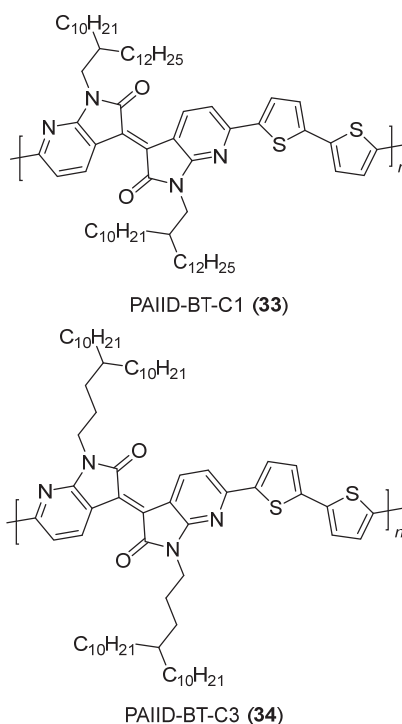
通过加热冷却的方法发现, DAI (32) 可以在两种不同的溶剂 (环己烷和己烷) 中形成凝胶. 这种有机凝胶能够通过分子间的氢键和 DAI 结构中分子间的 π - π 相互作用进行自组装, 并且在有机分子凝胶形成过程中表现出聚集诱导发光 (AIE) 效应^[24].

1.3 基于 DAI 的聚合物在光电材料领域的应用

鉴于 DAI 表现出比异靛蓝更低的 LUMO 能级, 学

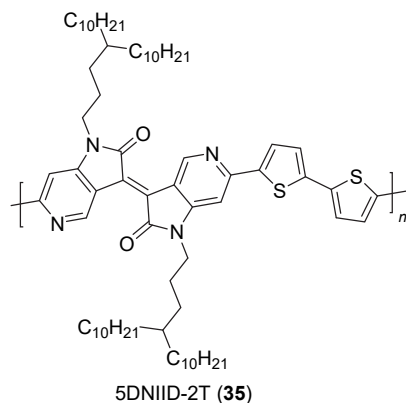
术界针对 DAI 作为受体的有机共轭聚合物材料在光电材料领域的应用进行了大量研究.

2016 年, 于贵课题组^[19]首先开始对具有 DAI 核心结构的聚合物在有机场效应晶体管领域中的应用进行了系统地研究. 他们以 DAI 为受体, 联噻吩为供体, 两种不同的支化点的烷基作为侧链, 合成了 D-A 型聚合物 PAIID-BT-C1 (33) 和 PAIID-BT-C3 (34), 得到两种聚合物的 HOMO 能级 (-5.66 和 -5.67 eV) 和 LUMO 能级 (-3.62 和 -3.64 eV). 在底栅-底接触 (BGBC) 构筑的 OFET 器件中, 两种聚合物都表现出 P 型传输特性, 空穴迁移率分别为 3.63 和 $7.28 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 而在顶栅-底接触 (TGBC) 构筑的 OFET 器件中, 则表现出双极型传输特性, 最高空穴/电子迁移率分别为 $0.45/0.47$, $2.33/0.78 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 两种不同烷基链展现出较大的迁移率差异, 支化位点在第 3 碳原子上的 PAIID-BT-C3 (34) π - π 堆积距离为 0.356 nm , 比 PAIID-BT-C1 (33) 的 π - π 堆积距离少了 0.024 nm . 更加紧密的堆积结构可能是迁移率更高的原因.



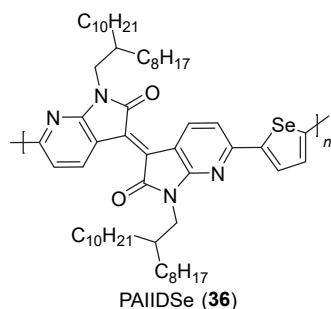
为了得到更加缺电子的异靛蓝核心结构, 2017 年裴坚等^[20]对 DAI 结构中吡啶氮的位置进行改造, 以吡啶氮在 5 位上的 5DNIID 为受体, 联噻吩为供体, 合成了聚合物 5DNIID-2T (35), 但在底栅-顶接触 (BGTC) 的方式构筑的场效应晶体管中, 5DNIID-2T (35) 表现出 p 型传输特性, 空穴迁移率仅达到 $1.27 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 远低于吡啶氮在 7 位上的 PAIID-BT-C3 (34). 2D-掠入射 X 射线衍射 (2D-GIXRD) 显示 5DNIID-2T (35) 以较弱的

edge-on 形式排列, 薄膜表面形态光滑, 但没有明显的结晶区, 相比于 PAIID-BT-C3 (34), 在薄膜中更偏向于无定形的结构. 结晶性的差异可能是迁移率下降的主要原因.



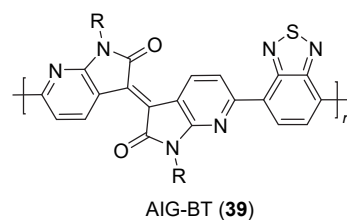
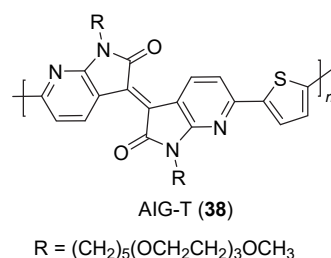
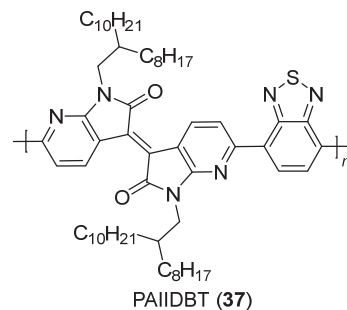
1.4 共聚结构对 DAI 聚合物性能的影响

岳晚等^[25]将 DAI 与苯并噻二唑(BT)和硒吩共聚, 分别得到了 A-A 型共聚物 PAIIDBT (37)和 D-A 型共聚物 PAIIDSe (36), 并以顶栅-底接触(TGBC)构筑了有机场效应晶体管. PAIIDBT (37)表现出 n 型传输, 最高电子迁移率为 $1.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 而 PAIIDSe (36)则表现出双极型传输, 最高的空穴/电子迁移率分别是 $0.5/0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 两种聚合物均表现出很高的电子亲和力(EA) (4.0 eV). 2D-GIXRD 显示两种聚合物采用了完全不同的堆积方式, PAIIDBT (37)以 edge-on 的排列方式堆积, 而 PAIIDSe (36)则以 face-on 的排列方式堆积, 堆积方式的不同可能会影响器件的传输类型.



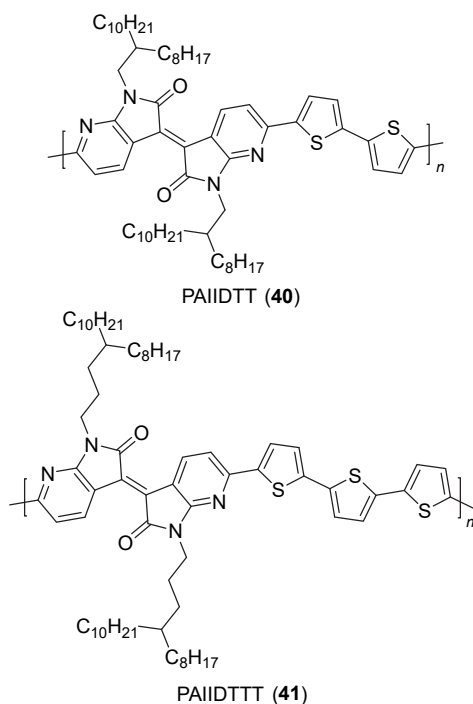
Nielsen 等^[26]以五亚甲基间隔, 末端为三乙二醇的两亲性链段作为 DAI 侧链, 分别与噻吩和苯并噻二唑共聚合成了 AIG-T (38)、AIG-BT (39), 并构筑了有机电化学晶体管(OECT). 两种聚合物表现出完全共面的构象, 电子亲和力很高, 2D-GIXRD 显示两种聚合物 π - π 堆叠(0.345 nm)相似, 远低于侧链为支链烷基的 PAIIDSe (36)和 PAIIDBT (37) (0.367 nm). 线性的两亲性侧链有利于离子在水界面的传输, 同时有效促进了分子间相互作用力. 其中, AIG-BT(39)构筑的 OECT 器件表现出了 n

型特性, 阈值电压为 0.55 V , 归一化的跨导为 $29 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, μC^* 为 $0.12 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这表明 DAI 在 OECT 器件中表现出的优异性能对合成 n 型有机混合离子-电子导体(OMIECs)^[27]具有借鉴意义.

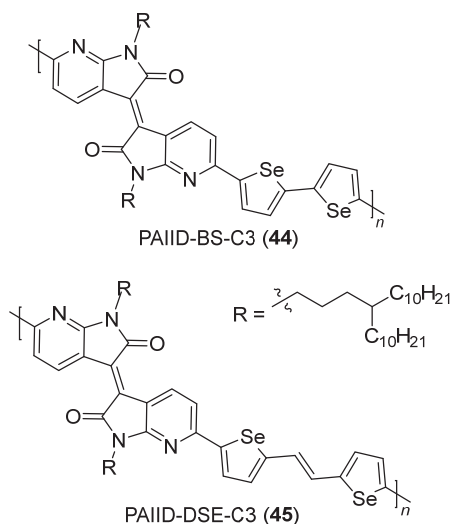
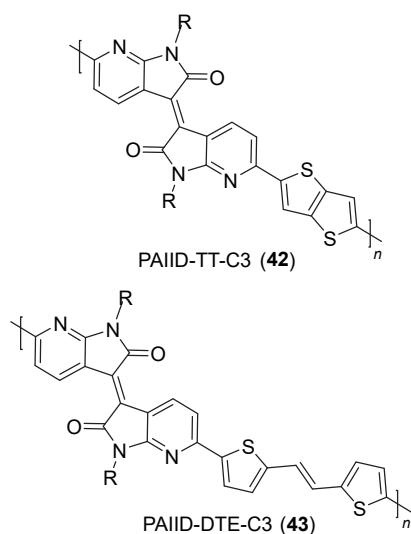


岳晚等^[28]随后采用联三噻吩为供体, 合成了 PAIIDTTT (41), 并以底栅-底接触(BGBC)的方式构筑了有机场效应晶体管. PAIIDTTT (41)仅表现出 p 型传输特性, 但相比于 PAIIDTT (40)空穴迁移率更高, 250°C 退火后达到 $0.62 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 两种聚合物分别与 PC₇₁BM 和 PC₆₁BM 构筑了太阳能电池, 其中 PAIIDTT (40)/PC₇₁BM 的 PCE 为 2.57%, 而计算得到的能量损失 ($E_{\text{loss}} = E_g - qV_{\text{oc}}$) 为 0.55 eV , 这是当时太阳能电池器件中最小的能量损失; 噻吩含量更高的 PAIIDTTT (41)/PC₆₁BM 表现出更高的 PCE, 为 6.16%, 但能量损失相对更高, 为 0.74 eV . 两种聚合物的太阳能电池性能差异较大. 由于主链中噻吩含量的增加, 导致电子亲和力和电离电位有所降低, 电荷传输类型从双极型传输向空穴传输转变. 空穴迁移率的提高可能是 PAIIDTTT (41)光电转化效率提升的主要原因.

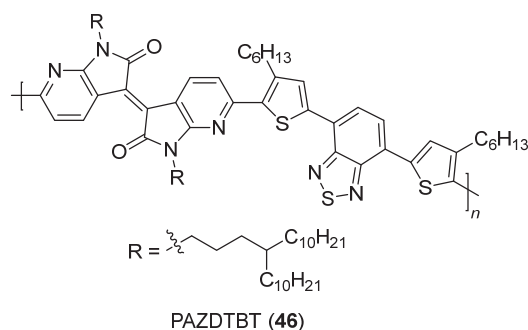
于贵等^[29]系统的探究了基于 DAI 核心结构的聚合物供体部分的共轭长度的变化对性能的影响. 他们分别以噻吩联噻吩(TT)、二硫代苯基乙烯(DTE)、双硒苯(BS)和二硒苯乙烯(DSE)等供体, 合成了一系列 D-A 型聚合



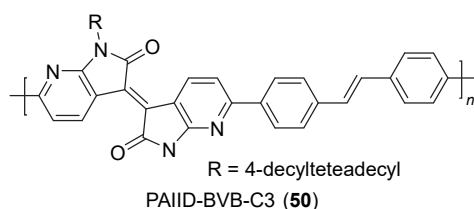
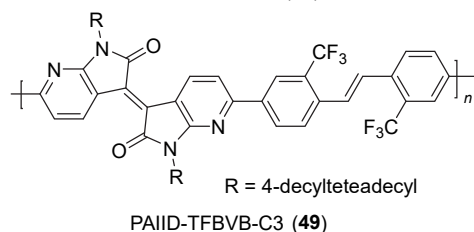
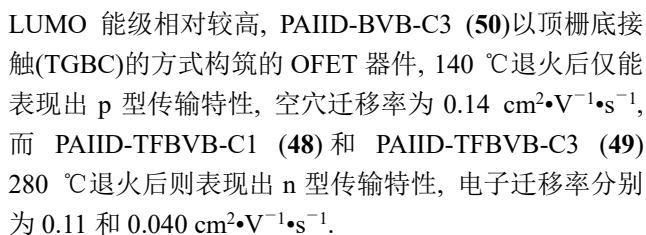
物. 随着噻吩基(BT 到 DTE)和硒吩基(BS 到 DSE)的供体的共轭长度的增加, 导致聚合物溶液和薄膜的吸收光谱发生了蓝移. 含硒吩的 PAIID-DSE-C3 (45)表现出较大的 π - π 堆积距离 0.390 nm, 这可能归因于硒原子较大的原子半径. 他们以 TGBC 和 BGBC 的方式构筑了 OFET 器件, 所有聚合物均显示出双极型的传输特性, 含噻吩的 PAIID-TT-C3 (42)和 PAIID-DTE-C3 (43)的最高的空穴/电子迁移率分别是 1.12/1.54 和 1.91/0.04 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 而含硒吩的 PAIID-BS-C3 (44)和 PAIID-DSE-C3 (45)的最高的空穴/电子迁移率分别是 2.56/0.44 和 0.8/0.18 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 噻吩和硒吩的共轭长度增加后, 都表现出对 n 型传输的抑制, 但空穴迁移率也显著降低, 这可能是 π - π 堆积距离过大导致的.



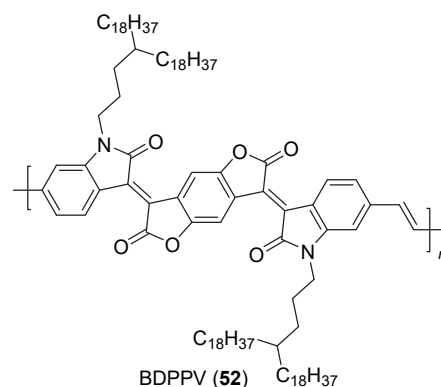
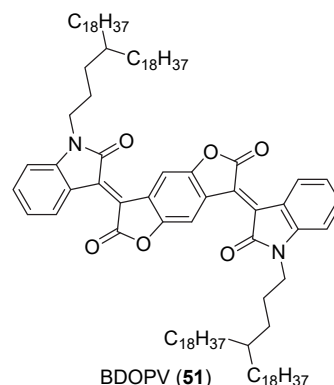
DAII 与其它受体单元的共聚可得到迁移率更为平衡的双极性传输材料. 于贵等^[30]将 DAII 与二噻吩苯并噻二唑(DTBT)以及二噻吩氟代苯并噻二唑(DTBTf)共聚, 得到了 PAZDTBT (46)和 PAZDTBTf (47). DTBT 中苯并噻二唑结构具有较强的拉电子能力, 能有效降低聚合物主链中的电子密度, 以降低 LUMO 能级. 同时噻吩环上的硫原子可以与相邻的氮原子之间形成 $\text{N} \cdots \text{S}$ 相互作用, 稳定构象, 提升平面性. 氟原子引入后 LUMO 能级更低, 约为 -3.56 eV . 在通过 TGBC 的方式构筑的 OFET 器件中, 两种聚合物均表现出双极性传输特性. PAZDTBT (46)在 180 $^{\circ}\text{C}$ 退火后, 最高的空穴/电子迁移率为 0.496 和 0.137 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, PAZDTBTf (47)在 240 $^{\circ}\text{C}$ 退火后, 最高的空穴/电子迁移率为 0.417 和 0.43 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 由于 LUMO 能级较高, 整体迁移率相对较低. PAZDTBTf (47)展现出更好的结晶性. 氟原子的引入导致了电子迁移率增加, 薄膜结晶性提升.



为了进一步探究供体单元中氟原子的引入对聚合物的影响, 于贵等^[31]合成了含有三氟甲基的 PAIID-TFBVB-C1 (48)、PAIID-TFBVB-C3 (49)和不含三氟甲基的 PAIID-BVB-C3 (50)三种聚合物. 含有三氟甲基的两种聚合物紫外吸收光谱表现出了明显的蓝移, 带隙约为 2.5 eV, 比 PAIID-BVB-C3 (50)增加了约 0.3 eV. 由于

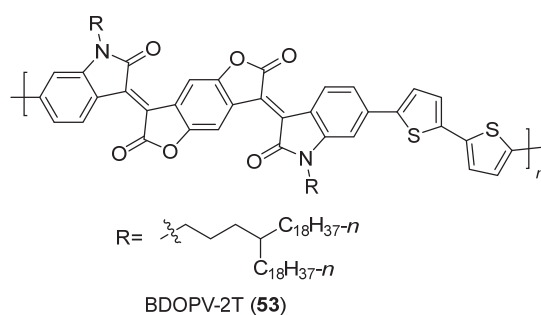


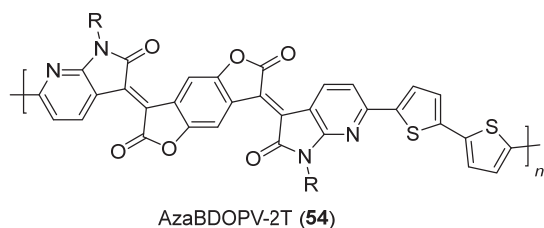
2013 年, 裴坚及其同事^[32]基于第二代聚合物中最经典的 PPVs 结构进行改造, 用苯并二呋喃二酮改造异靛蓝, 合成了 BDOPV (**51**)受体单元, 增加了异靛蓝衍生物受体单元的共轭长度, 并通过分子内羰基与苯环之间的氢键锁定构象, 提升了共轭整体的平面性, 同时引入 4-十八烷基二十二烷作为侧链, 进一步增强聚合物链间的 π - π 堆积, 并与乙烯双锡试剂聚合得到了一种新型的对苯撑乙烯(PPV)聚合物, 命名为 BDPPV (**52**)^[33], 空气中表现出良好的 n 型传输, 电子迁移率为 $1.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 远远高于传统的 PPV 类聚合物。



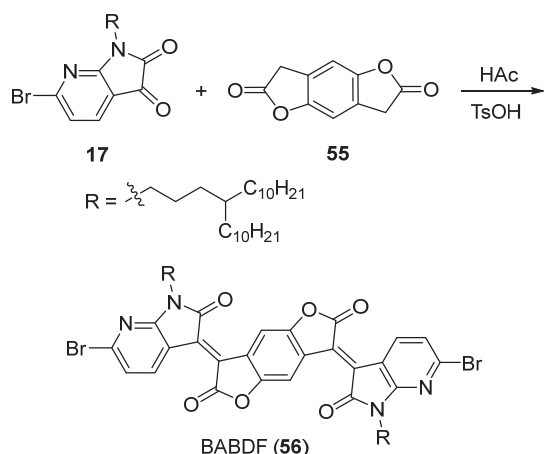
裴坚等^[34]将 BDOPV (**51**)受体单元与联噻吩共聚, 合成了聚合物 BDOPV-2T (**53**), 以 TGBC 构筑的有机场效应晶体管在空气中表现出 n 型传输, LUMO 能级为 -4.15 eV, 电子迁移率为 $1.74 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 而氧气环境下则表现出双极性传输特性, 空穴/电子迁移率为 $1.45/0.47 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

为了进一步降低 LUMO 能级, 促进电子的注入, 裴坚等^[35]继续对 BDOPV 单元进行改造, 基于 DAII 合成了 AzaBDOPV 受体单元, 并与联噻吩共聚合成了 AzaBDOPV-2T (**54**), 密度泛函理论(DFT)计算结果显示, 吡啶环中的氮原子与硫原子间在同侧, 并通过相互作用进一步锁定了聚合物的构象, 使得聚合物中 Aza-BDOPV 受体单元与噻吩环之间扭转角降低至 0.5° , 平面性进一步提升. AzaBDOPV-2T (**54**)的 LUMO 能级降低至 -4.37 eV , 空气中表现出 n 型传输, 电子迁移率高达 $3.22\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.





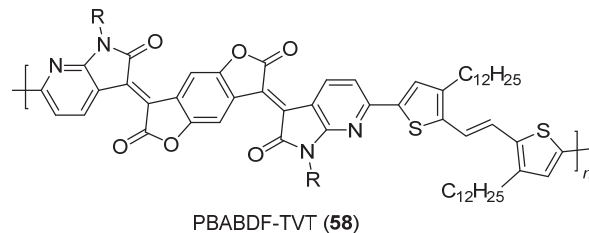
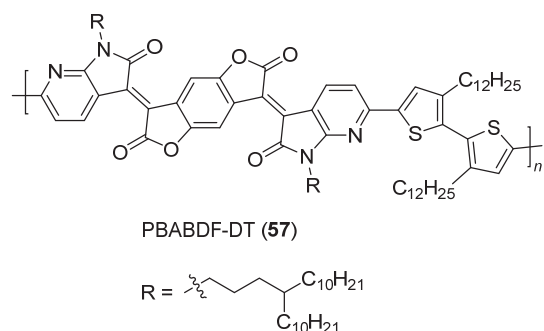
邱龙臻等^[36]基于这种策略改造了 DAII 受体单元, 合成上通过溴代吡啶红(**17**)在乙酸和对甲苯磺酸的催化下与苯并二呋喃-2-酮(**47**)一步反应合成了 BABDF (**48**) (Scheme 4).



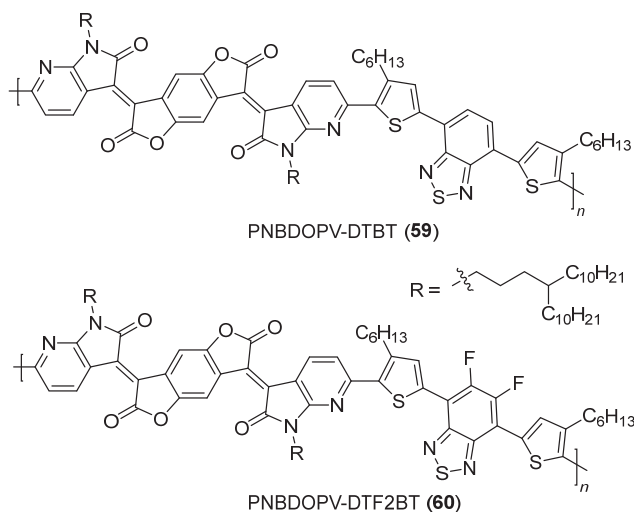
图式 4 BABDF (**56**)受体单元的合成

Scheme 4 Synthesis of the acceptor unit: BABDF (**56**)

由于氮原子的引入, BABDF (**56**)的 LUMO/HOMO 能级($-3.64/-6.02$ eV)比 BDOPV (**51**)($-3.42/-5.75$ eV)更低, 基于这种新的受体单元与联二噻吩(DT)和 (*E*)-2-(2-(噻吩-2-基)乙烯基)噻吩(TVT)的两种聚合物 PBABDF-DT (**57**)、PBABDF-TVT (**58**)的 LUMO 能级均接近 -4.0 eV, 更有利于电子传输. 以底栅/顶接触(BGTC)的方式构筑 OFET 器件, 两种聚合物均表现出了 n 型传输的特性, PBABDF-DT (**57**)和 PBABDF-TVT (**58**) 260 °C 下退火下, 最高的电子迁移率为 1.86 和 1.56 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 两种聚合物主要以 edge-on 的形式排列, 具有高度有序的层状晶体结构, π - π 堆积距离相似, 分别为 0.352 和 0.350 nm.

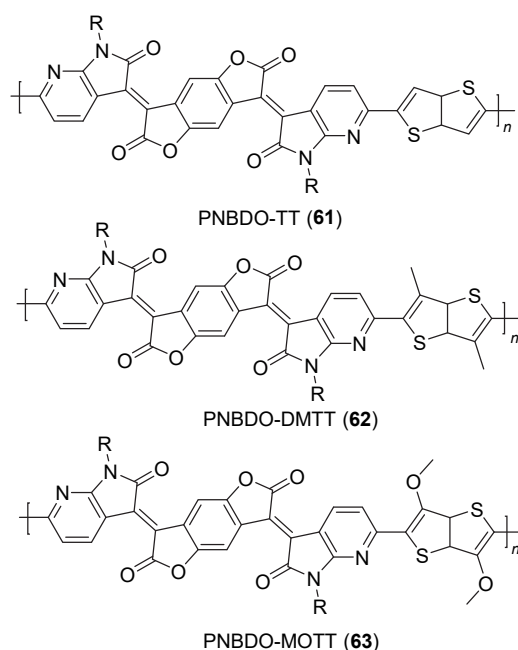


于贵等^[37]将 BABDF (**56**)与 DTBT 以及 DTB2FBT 共聚, 合成了 PNBDO-PV-DTBT (**59**)和 PNBDO-PV-DTF2BT (**60**)两种聚合物. 二者的 LUMO 能级分别为 -4.38 和 -4.48 eV, 远远低于 PAZDTBT (**46**)和 PAZDTBTf (**47**). 有意思的是, 基于两种聚合的 TGBC OFET 器件在空气中均表现出双极型传输特性. 140 °C 退火后, 最高的空穴/电子迁移率分别为 $5.97/7.07$ (**59**)和 $0.83/3.77$ (**60**) $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 远远高于 PAZDTBT (**46**)和 PAZDTBTf (**47**), 这可能是 LUMO 能级之间的差距导致的. 两种聚合物薄膜中的 π - π 堆积距离接近, 未氟化的 PNBDO-PV-DTBT (**59**)具有更有序的层状堆积和链间相互作用. 值得注意的是 140 °C 的最佳退火温度非常接近 PNBDO-PV-DTBT (**59**)的玻璃化转变温度 T_g (163 °C), 在接近 T_g 的温度下进行热退火可能会有利于分子的自组装, 这也许可以解释 F 原子的引入后迁移率的下降.

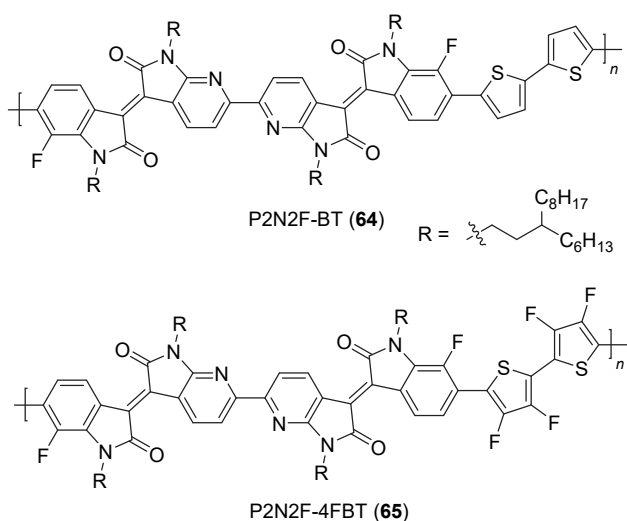


于贵等^[38]以噻吩并噻吩(TT)、二甲基噻吩并噻吩(DMTT)、二甲氧基噻吩并噻吩(MOTT)三种供体单元与 BABDF 受体单元共聚. 三种供体单元与 BABDF 均具有线性的连接位点, LUMO 能级均为 -4.0 eV. PNBDO-TT (**61**)表现出 n 型传输, 最高电子迁移率为 2.08 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 而引入供电子取代基的 PNBDO-DMTT (**62**)和 PNBDO-MOTT (**63**)表现出双极性传输. 供电子基团的引入破坏了供体部分的前沿轨道, 使其空穴可以被注

入, 传输类型从 n 型转变为双极型传输。

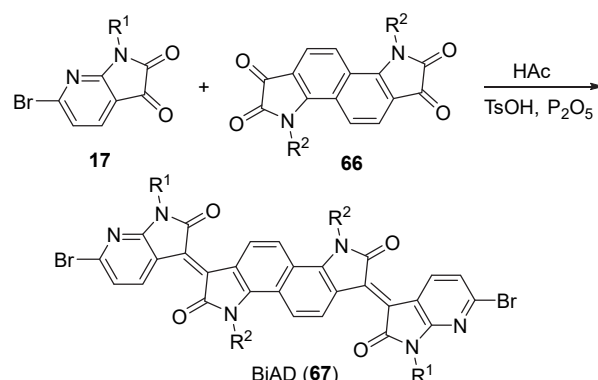


耿延候等^[39]合成了双异靛蓝(bis-IID)受体单元, 并基于 DAII 合成了一系列聚合物主链中含氟和氮原子的聚合。P2N2F-BT (64)和 P2N2F-4FBT (65)的 HOMO/LUMO 能级分别为 $-3.88/-5.67$ eV 和 $-4.01/-6.06$ eV^[40], F 原子的引入极大地降低了 HOMO/LUMO 能级。以顶栅底接触(TGBC)的方式构筑了 OFET 器件, P2N2F-BT (64)表现为双极型传输特性, 最高的空穴/电子迁移率为 $0.30/1.51$ $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 而 P2N2F-4FBT (65)表现出 n 型传输的特性, 最高的电子迁移率为 1.24 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。联噻吩上引入的氟原子, 使得电荷传输类型从双极型传输向 n 型传输转变。



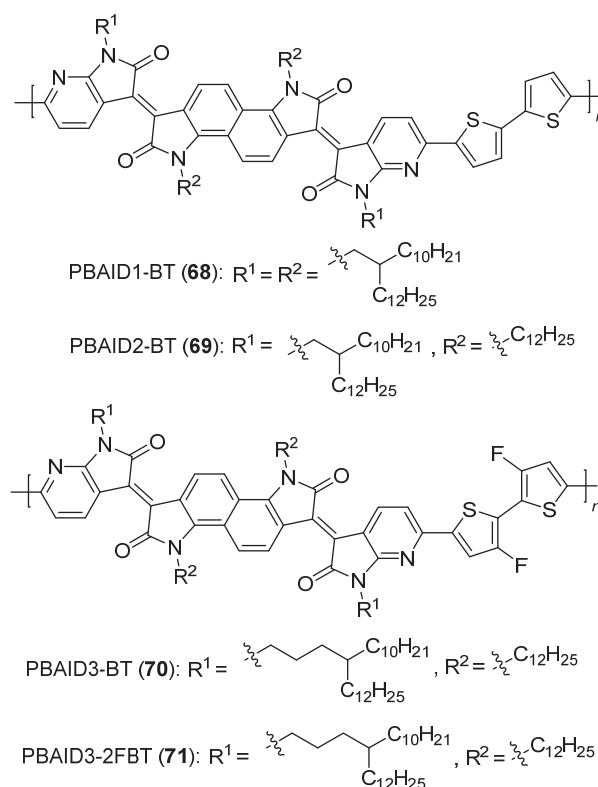
邱龙臻等^[41]基于蔡双靛红改造了 DAII 受体单元, 通过溴代吡啶靛红(17)在乙酸、对甲苯磺酸、五氧化二磷的条件下与蔡双靛红(66)一步反应合成了 BIAD 受体

单元(67) (Scheme 5)。



图式 5 BIAD(67)受体单元的合成
Scheme 5 Synthesis of the acceptor unit: BIAD (67)

以不同烷基链的 BIAD 受体单元分别与联二噻吩和含氟的联二噻吩共聚, 合成了 PBAID-BT (68~70)和 PBAID-2FBT (71)。PBAID3-BT (70)的烷基链 R^1 取代位点在第 3 碳原子上相比于其他位点的烷基链, 具有最小的 π - π 堆积距离(0.360 nm), 噻吩单元上氟原子的引入进一步提升构象的平面性, 降低了 π - π 堆积距离(0.356 nm)。以 BGTC 构筑的场效应晶体管中仅 PBAID1-BT (68)表现出 p 型传输, 最高空穴迁移率为 1.8×10^{-2} $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 其他聚合物均表现出双极性传输型传输, PBAID-2FBT (71)表现出最高的空穴/电子迁移率 $1.68/1.37$ $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。



耿延候等^[39]则用“受体二聚化”的策略^[42]改造异靛蓝,合成了含氮的双异靛蓝受体单元,但是通过 C—C 单键连接的两个含氮异靛蓝之间的二面角太大,破坏了分子的共面性,降低了有效共轭长度.随后邱龙臻等进一步将 C—C 单键相连的吡啶环替换为平面性更好的萘环,增强了整体结构的刚性^[41].

由于 DAII 受体单元的 LUMO 能级相对较低,对于其受体单元的改造主要集中在构筑 *n* 传输材料上,通过对 DAII 受体单元有效共轭长度的增加,以及强吸电子基团,如氟原子的引入,进一步将 DAII 受体单元的 LUMO 能级降低到了 -4.0 eV 以下,提升电子迁移率,对于构筑 *n* 型传输材料均具有重要意义.供电子基团的引入略微提升了 DAII 受体单元的 LUMO 能级,将原本表现出 *n* 型传输的材料转变为了双极性传输^[38].

因此,共轭延长和不同基团的引入两种不同策略的结合与调整,对于构建不同传输类型的高迁移率有机半导体材料具有十分重要的意义.

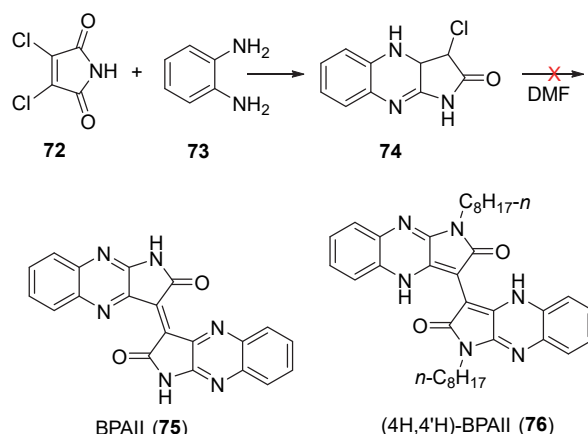
2 苯并吡嗪异靛蓝 (Benzopyrazinoisoidindigo, BPAII)

20 世纪 70 年代曾有报道宣称合成了苯并吡嗪异靛蓝(BPAII)^[43].以 3,4-二氯吡咯-2,5-二酮(**72**)与苯-1,2-二胺(**73**)反应生成了 3-氯-1,4-二氢-2*H*-吡咯并[2,3-*b*]噻恶啉-2-酮(**74**),在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中可以获得 BPAII (**75**) (Scheme 6),但由于 BPAII (**75**)溶解性较差,结构的表征存在困难,作者仅提供了元素分析和质谱用以确定结构.若化合物 **75** 为正确结构,将有可能是优秀的 *n*-型半导体材料.为此,万晓波等^[44]将化合物 **75** 烷基化后通过类似的合成路线试图合成相应的可溶解型苯并吡嗪异靛蓝,但发现之前报道的合成产物结构并不正确.核磁共振氢谱证实产物中存在两个活性氢的信号,其结构被最终证实为相应的氢化产物(4*H*,4'*H*)-苯并吡嗪异靛蓝(**76**),其 LUMO 和 HOMO 能级分别为 $-2.89/-4.94$ eV,带隙约为 2.05 eV,是一种 *p* 型材料,并展现出良好的电化学氧化稳定性.以 TGBC 制备的器件空穴迁移率为 $0.025\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

3 噻唑异靛蓝(Thiazoloisoidindigo, TzII)

3.1 TzII 及其衍生物的合成

由于异靛蓝中氮取代的 DAII 结构在光电材料上表现良好,致使杂原子取代的异靛蓝结构开始逐渐受到更多关注.然而,另一种氮取代的结构噻唑在很长一段时间内并未受到关注.噻唑是一类既含有氮又含有硫杂原子的五元杂环,由于其相对于噻吩更缺电子,且容易形成氢键以及偶极-偶极相互作用^[45],基于该结构的噻唑



图式 6 BPAII (**75**)的最初的合成、结构确定(**76**)及其 CV 曲线
Scheme 6 The initial synthesis of BPAII (**75**), determination of structure (**76**) and its CV curve

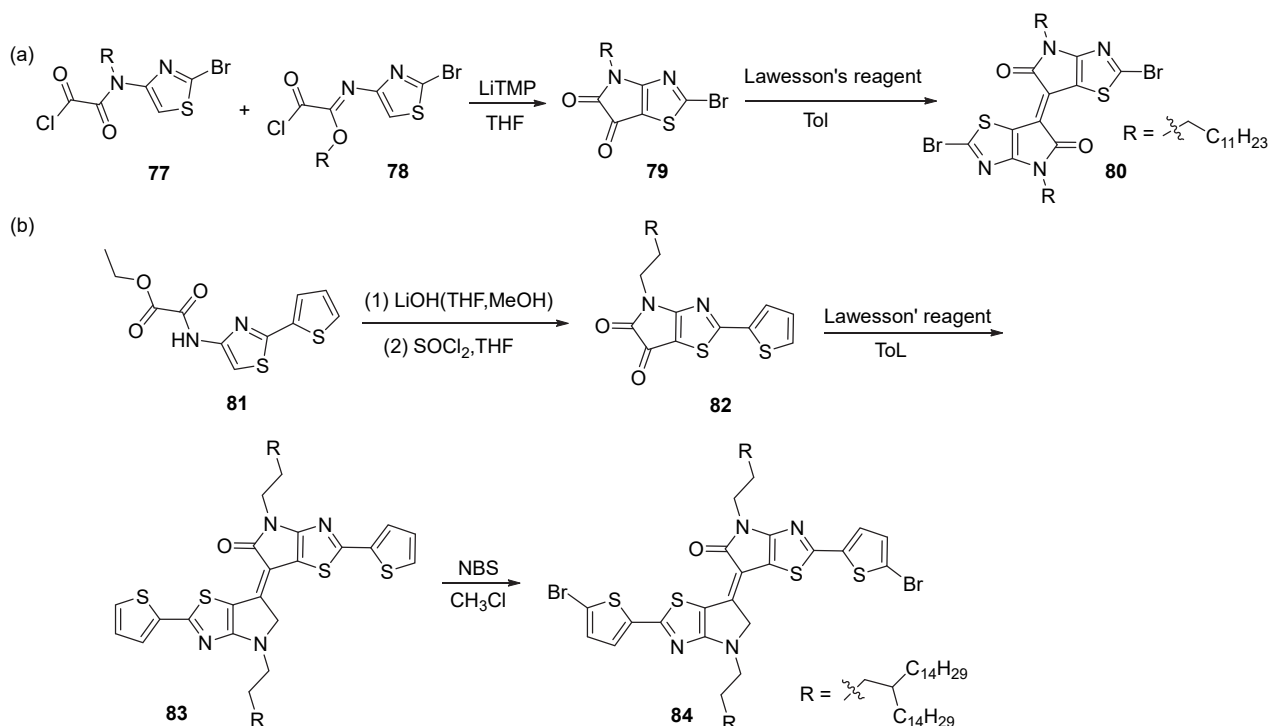
异靛蓝(TzII)可望作为优良电子受体,但由于噻唑的缺电子结构,难以通过传统的分子内傅克反应制备靛红,从而进一步制备 TzII.

2018 年,万晓波等^[46]首次报道了噻唑异靛蓝(TzII)的合成研究,他们绕过了传统的酸性合环方案^[47-48],而采用了大位阻碱促进的亲核关环反应,以 37.5%的产率成功地合成了噻唑异靛蓝的前驱体噻唑靛红(**79**),并进一步通过劳森试剂还原二聚,以 57%的产率获得合成了 diBrTzII (**80**) (Scheme 7a).虽然成功合成了 diBrTzII 结构,但噻唑环中 C2 位置不稳定,易受到亲核攻击.对钨催化的偶联聚合也没有活性.针对 C2 位置的不稳定性,万晓波等^[49]在其上连接噻吩环对 C2 位置进行保护.有意思的是,噻吩环的引入有效地增加了噻唑环上的电子云密度,使得相应的噻唑靛红(**82**)可以通过传统的傅克反应合成,从而为噻吩封端的噻唑异靛蓝(**83**)的合成铺平了道路(Scheme 7b).随后通过 *N*-溴代琥珀酰亚胺(NBS)溴代后的单体(**84**)进行钨试剂催化的偶联聚合.

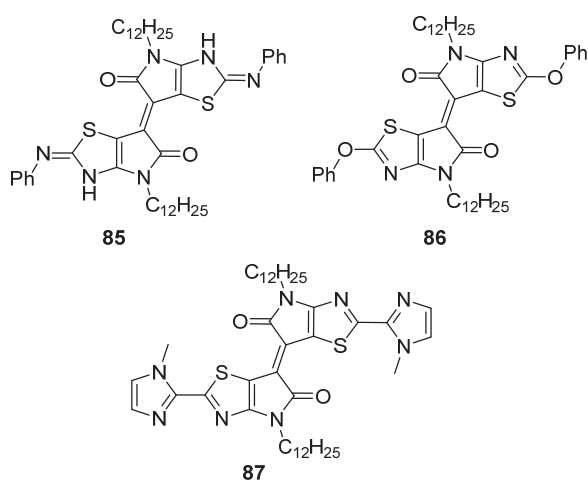
万晓波等^[46]通过溴代噻唑异靛蓝分别与苯胺、苯酚、咪唑等合成了三种衍生物 **85**~**87**,其中咪唑类衍生物 **87** 表现出最低的 LUMO 能级,约为 -3.8 eV,是一种潜在的受体结构.

3.2 基于 TzII 的聚合物在有机场效应晶体管领域的应用

成功合成了 diBr-T-TzII (**84**)后,万晓波等^[49]以联噻吩(TT)为供体,合成了 P(TzII-T-T) (**88**),并以顶栅底接触(TGBC)的方式构筑的 OFET 器件.该材料与基于吡啶异靛蓝的聚合物材料类似,表现出双极型传输特性,最高空穴/电子迁移率为 3.93 和 $1.07\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.此外,由于噻唑比吡啶更容易形成醌式结构,该聚合物的光谱吸收边带红移至 1050 nm,与基于噻吩异靛蓝的



图式 7 TzII 的合成
Scheme 7 Synthesis of TzII

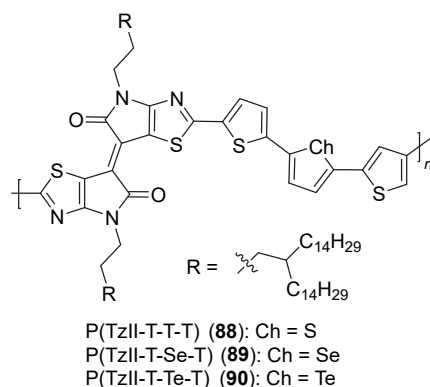


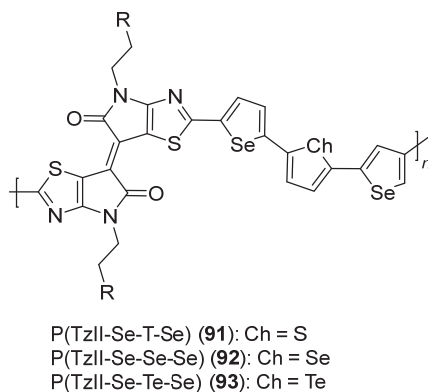
聚合物类似。因此，噻唑异靛蓝兼具吡啶异靛蓝和噻吩异靛蓝的特点。

万晓波等^[50]随后合成了一系列基于噻唑异靛蓝核心的聚合物，以及 TzII 与含硫族元素(S, Se, Te)的芳香杂环的三聚体的共聚物，并对其光物理性能和场效应晶体管性能进行了系统研究。硒吩和碲吩的引入调节了材料的 HOMO/LUMO 能级，各分子结构近乎完全平面；并且随着重原子数目增多、半径的增大，聚合物的紫外光谱表现出明显的红移，带隙变窄。随着更重的硫族原子的掺入，聚合物表现出更好的结晶度和更大的 edge-on 排列倾向。

这些聚合物均表现出双极型传输特性，聚合物的空

穴/电子传输倾向不仅受到所引入重原子的种类，也受到重原子数目的影响。当与 TzII 共聚的硫族芳香杂环三聚体中只含一个重原子时，随着重原子半径的增大，电子传输性能逐渐占主导： μ_e/μ_h 比值从 P(TzII-T-T-T) (88) 的 0.23 升至 P(TzII-T-Te-T) (90) 的 9.75；当三聚体中含有多个重原子时，随着重原子半径的增大，空穴传输性能逐渐占主导： μ_e/μ_h 比值从 P(TzII-Se-T-Se) (91) 的 8.2 降至 P(TzII-Se-Te-Se) (93) 的 0.06(图 1)。这可能是因为三聚体中只含有一个重原子时，重原子主要影响了聚合物中电子的离域程度：硒吩比噻吩更易形成醌式结构，从而更有利于电子在整个体系中的离域；而重原子含量较多时，重原子本身的电负性起到了更重要的影响：多个电负性更低的硒吩和碲吩的引入使得材料整体的拉电子能力削弱，从而更有利于空穴传输。





4 总结与展望

异靛蓝作为优秀的电子受体, 对其结构改造涌现了以 DAII、TzII 为代表的新型受体单元. 本文总结了近年来国内外含氮异靛蓝及其衍生物在有机场效应晶体管领域(表 2)和有机太阳能电池材料领域的应用, 并深入探讨了其合成路线、器件制备及结构与性能之间的关系. 大多数含氮异靛蓝及其衍生物由于氮原子的引入导致

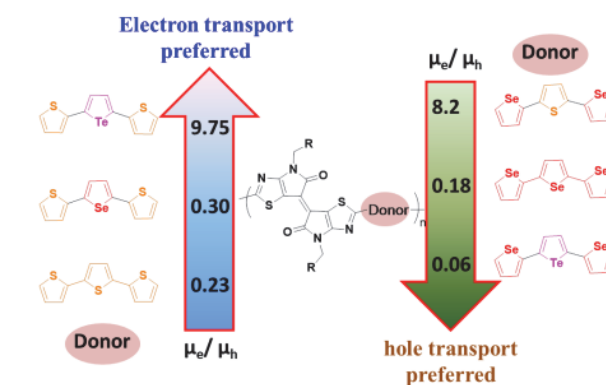


图 1 硒吩碲吩对基于 TzII 聚合物器件空穴/电子传输倾向影响示意图

Figure 1 Schematic diagram of the influence of selenophene and tellurophene on hole/electron transport tendency of TzII-based polymer devices

异靛蓝结构更加缺电子, LUMO 能级更低, 平面性更好, 在构筑 n 型和双极性传输材料方面更具优势. 对其小分子及共聚物的结构改造, 仍然是非常值得探索的工作.

表 2 含氮异靛蓝衍生物的聚合物场效应材料的电子学性质以及器件性能

Table 2 Electronic properties and device performance of polymer field-effect materials containing nitrogen-based iso-indigo derivatives

Polymer	M_n (kDa)/PDI	HOMO/eV	LUMO/eV	$\mu_h/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\mu_e/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	Device structure
IIDDT-C3	20.4/2.0	-5.70	-3.70	3.62 (2.98)	N/A	10^6	BG/TC
PAIID-BT-C1	61.1/3.0	-5.66	-3.62	3.63 (2.86)	N/A	N/A	BG/BC
PAIID-BT-C3	50.6/3.87	-5.67	-3.64	7.28 (6.43)	N/A	N/A	BG/BC
PAIID-BT-C1	61.1/3.0	-5.66	-3.62	0.45 (0.27)	0.47 (0.30)	N/A	TG/BC
PAIID-BT-C3	50.6/3.87	-5.67	-3.64	2.33 (1.89)	0.78 (0.48)	N/A	TG/BC
SDNIID-2T	33.46/2.68	-5.92	-3.82	1.27×10^{-3}	N/A	N/A	BG/TC
PAIIDBT	14/1.6	-5.5	-3.4	N/A	1.0	10^6	TG/BC
PAIIDSe	96/2.0	-5.3	-3.3	0.2	0.5	$10^2 \sim 10^3$	TG/BC
PAIID-TT-C3	19.8/2.63	-5.68	-3.70	1.14 (0.78)	1.54 (1.12)	$10 \sim 10^2$	TG/BC
PAIID-DTE-C3	116.4/2.49	-5.56	-3.60	1.91 (1.59)	0.04 (0.02)	$10^3 \sim 10^4$	TG/BC
PAIID-BS-C3	37.7/3.92	-5.58	-3.66	2.56 (2.38)	0.44 (0.32)	$10^3 \sim 10^4$	TG/BC
PAIID-DSE-C3	42.4/4.24	-5.54	-3.65	0.80 (0.73)	0.18 (0.14)	$10^3 \sim 10^4$	TG/BC
BDPPV	41.8/2.39	-6.20	-4.01	N/A	0.5	10^4	TG/BC
BDOPV-2T	77.2/3.00	-5.72	-4.15	N/A	1.74(1.42)	N/A	TG/BC
AzaBDOPV-2T	135/2.62	-5.77	-4.45	N/A	3.22 (1.63)	N/A	TG/BC
PBABDF-DT	32.6/5.0	-5.70	-4.04	1.86 (1.34)	N/A	10^6	BG/TC
PBABDF-TVT	30.8/5.83	-5.60	-3.99	1.56 (1.17)	N/A	1.0×10^6	BG/TC
PNBDOPV-DTBT	29.9/2.68	-5.87	-3.92	5.97(4.70)	7.07 (4.75)	N/A	TG/BC
PNBDOPV-DTF2BT	31.31/2.71	-6.05	-3.92	0.83 (0.80)	3.77 (3.14)	N/A	TG/BC
PAIID-TFBVB-C1	26.06/1.48	-6.23	-3.69	N/A	5.9×10^{-4} (3.6×10^{-4})	10^4	TG/BC
PAIID-TFBVB-C3	32.16/1.95	-6.18	-3.61	N/A	8.8×10^{-4} (5.9×10^{-4})	10^5	TG/BC
PAIID-BVB-C3	55.3/2.32	-5.73	-3.47	0.047 (0.036)	N/A	10^5	TG/BC
PAZDTBT	19.3/1.94	-5.63	-3.53	0.377 (0.496)	0.092 (0.137)	$10^3 \sim 10^4$	TG/BC
PBABDF-TVT	30.8/5.83	-5.60	-3.99	1.56 (1.17)	N/A	1.0×10^6	BG/TC
PNBDOPV-DTBT	29.9/2.68	-5.87	-3.92	5.97 (4.70)	7.07 (4.75)	N/A	TG/BC
PAZDTBTf	13.5/1.71	-5.78	-3.56	0.358 (0.417)	0.126 (0.143)	$10^3 \sim 10^4$	TG/BC
PBAID1-BT	39.5/2.5	-5.15	-3.87	1.8×10^{-2}	N/A	N/A	BG/TC

续表

Polymer	M_n (kDa)/PDI	HOMO/eV	LUMO/eV	$\mu_h/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\mu_e/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	Device structure
PBAID2-BT	46.8/2.3	-5.16	-3.87	1.33	0.94	$10^2 \sim 10^3$	BG/TC
PBAID3-BT	42.3/2.7	-5.15	-3.86	1.66	0.88	$10^2 \sim 10^3$	BG/TC
PBAID3-2FBT	40.6/2.6	-5.17	-3.90	1.68	1.37	$10^3 \sim 10^4$	BG/TC
PNBDO-TT	54.3/2.36	-5.99	-4.07	N/A	2.08	$10^3 \sim 10^4$	N/A
PNBDO-DMTT	43.7/1.72	-5.94	-4.00	0.0255	0.739	$10^3 \sim 10^4$	N/A
PNBDO-MOTT	34.5/1.93	-5.75	-4.00	0.0711	0.103	$10^3 \sim 10^4$	N/A
P2N2F-BT	35.3/2.88	-5.67	-3.88	0.30 (0.19)	1.51 (1.28)	10^3	TG/BC
P2N2F-4FBT	20.3/2.20	-6.04	-4.01	N/A	1.24 (1.08)	10^5	TG/BC
P(TzII-TTT)	71.1/N/A	-5.13	-3.58	3.93 (3.31)	1.07 (0.76)	10^2	TG/BC
P(TzII-TTT)	71.1/N/A	-5.13	-3.58	4.34 (3.20)	N/A	10^2	BG/TC
P(TzII-T-Se-T)	103.7/N/A	-5.12	-3.53	3.77 (2.73)	1.59 (0.83)	10^2	TG/BC
P(TzII-T-Te-T)	19.4/N/A	-5.11	-3.55	0.04 (0.04)	0.64 (0.39)	10	TG/BC
P(TzII-Se-T-Se)	28.8/N/A	-5.17	-3.60	0.12 (0.05)	0.58 (0.41)	10	TG/BC
P(TzII-Se-Se-Se)	28.1/N/A	-5.20	-3.59	1.26 (0.72)	0.15 (0.13)	10^2	TG/BC
P(TzII-Se-Te-Se)	8.3/N/A	-5.21	-3.61	0.90 (0.66)	0.08 (0.04)	10^2	TG/BC

References

- [1] Mei, J.; Graham, K. R.; Stalder, R.; Reynolds, J. R. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 660.
- [2] Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*, 1474.
- [3] Wang, E.; Ma, Z.; Zhang, Z.; Henriksson, P.; Inganäs, O.; Zhang, F.; Andersson, M. R. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4908.
- [4] Lei, T.; Dou, J. H.; Pei, J. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6457.
- [5] Wang, E.; Mammo, W.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1801.
- [6] Lei, T.; Cao, Y.; Fan, Y.; Liu, C. J.; Yuan, S. C.; Pei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6099.
- [7] Heeger, A. J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2354.
- [8] Yuen, J. D.; Wudl, F. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 392.
- [9] Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. J. A. P. L. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210.
- [10] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [11] Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [12] Wei, X.; Zhang, W.; Yu, G. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2010979.
- [13] Lu, Y.; Ding, Y.; Wang, J.; Pei, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 2272 (in Chinese).
(卢阳, 丁一凡, 王婕妤, 裴坚, 有机化学, **2016**, *36*, 2272.)
- [14] Ashraf, R. S.; Kronemeijer, A. J.; James, D. I.; Sirringhaus, H.; McCulloch, I. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3939.
- [15] Kritsanida, M.; Magiatis, P.; Skaltsounis, A. L.; Peng, Y.; Li, P.; Wennogle, L. P. *J. Nat. Prod.* **2009**, *72*, 2199.
- [16] de Miguel, G.; Camacho, L.; García-Frutos, E. M. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 1208.
- [17] Marfat, A.; Carta, M. P. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4027.
- [18] Sriram, R.; Sesha Sai Pavan Kumar, C. N.; Raghunandan, N.; Ramesh, V.; Sarangapani, M.; Rao, V. J. *Synth. Commun.* **2012**, *42*, 3419.
- [19] Huang, J.; Mao, Z.; Chen, Z.; Gao, D.; Wei, C.; Zhang, W.; Yu, G. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2209.
- [20] Lu, Y.; Liu, Y.; Dai, Y. Z.; Yang, C. Y.; Un, H. I.; Liu, S. W.; Pei, J. *Chem.-Asian J.* **2017**, *12*, 302.
- [21] Randell, N. M.; Douglas, A. F.; Kelly, T. L. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1085.
- [22] Randell, N. M.; Fransishyn, K. M.; Kelly, T. L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 24788.
- [23] Ashizawa, M.; Hasegawa, T.; Kawauchi, S.; Masunaga, H.; Hikima, T.; Sato, H.; Matsumoto, H. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 109434.
- [24] Garzón, A.; Navarro, A.; López, D.; Perles, J.; García-Frutos, E. M. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 27071.
- [25] Yue, W.; Nikolka, M.; Xiao, M.; Sadhanala, A.; Nielsen, C. B.; White, A. J.; McCulloch, I. *J. Mater. Chem.* **2016**, *4*, 9704.
- [26] Parr, Z. S.; Borges-González, J.; Rashid, R. B.; Thorley, K. J.; Meli, D.; Paulsen, B. D.; Nielsen, C. B. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1707829.
- [27] Paulsen, B. D.; Tybrandt, K.; Stavrinidou, E.; Rivnay, J. *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 13.
- [28] Yue, W.; Li, C.; Tian, X.; Li, W.; Neophytou, M.; Chen, H.; McCulloch, I. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 2691.
- [29] Huang, J.; Chen, Z.; Mao, Z.; Gao, D.; Wei, C.; Lin, Z.; Yu, G. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3*, 1700078.
- [30] Zhou, Y.; Wang, Q.; Zhang, W.; Li, Y.; Huang, J.; Wei, C.; Yu, G. *Dyes Pigm.* **2020**, *180*, 108438.
- [31] Wei, C.; Zhang, W.; Huang, J.; Li, H.; Zhou, Y.; Yu, G. *Macromolecules* **2019**, *52*, 2911.
- [32] Lei, T.; Dou, J. H.; Cao, X. Y.; Wang, J. Y.; Pei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12168.
- [33] Shi, K.; Zhang, F.; Di, C. A.; Yan, T. W.; Zou, Y.; Zhou, X.; Pei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6979.
- [34] Lei, T.; Dou, J. H.; Cao, X. Y.; Wang, J. Y.; Pei, J. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6589.
- [35] Dai, Y. Z.; Ai, N.; Lu, Y.; Zheng, Y. Q.; Dou, J. H.; Shi, K.; Pei, J. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5753.
- [36] Zhang, G.; Dai, Y.; Song, K.; Lee, H.; Ge, F.; Qiu, L.; Cho, K. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 2381.
- [37] Shi, K.; Zhang, W.; Gao, D.; Zhang, S.; Lin, Z.; Zou, Y.; Yu, G. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705286.
- [38] Chen, Z.; Huang, J.; Zhang, W.; Zhou, Y.; Wei, X.; Wei, J.; Yu, G. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 2671.
- [39] Chen, F.; Jiang, Y.; Sui, Y.; Zhang, J.; Tian, H.; Han, Y.; Geng, Y. *Macromolecules* **2018**, *51*, 8652.
- [40] Liu, H.; Zhang, X.; Cheng, J.; Ye, D.; Chen, L.; Wen, H.; Liu, S.

- Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 831 (in Chinese).
(刘慧, 张小凤, 程敬招, 叶东鼎, 陈龙, 温和瑞, 刘诗咏, 有机化学, **2020**, *40*, 831.)
- [41] Huang, K.; Zhao, X.; Du, Y.; Kim, S.; Wang, X.; Lu, H.; Qiu, L. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 7618.
- [42] Randell, N. M.; Radford, C. L.; Yang, J.; Quinn, J.; Hou, D.; Li, Y.; Kelly, T. L. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 4864.
- [43] Nishi, H.; Kitahara, K.; Tokita, S. *Nippon Kagaku Kaishi* **1977**, 146.
- [44] Wang, X.; Zhao, Z.; Ai, N.; Pei, J.; Liu, Y.; Wan, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *15*, 2603.
- [45] Lin, Y.; Fan, H.; Li, Y.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3087.
- [46] Li, C.; Zhang, H.; Mirie, S.; Peng, J.; Cai, M.; Wang, X.; Wan, X. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 442.
- [47] Ashraf, R. S.; Kronemeijer, A. J.; James, D. I.; Sirringhaus, H.; McCulloch, I. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3939.
- [48] Cao, Y.; Yuan, J.-S.; Zhou, X.; Wang, X.-Y.; Zhuang, F.-D.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10514.
- [49] Li, C.; Un, H. I.; Peng, J.; Cai, M.; Wang, X.; Wang, J.; Wan, X. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 9698.
- [50] Li, C. C.; Xiong, M.; Peng, J. W.; Wang, J. Y.; Zhang, H. R.; Mu, Y. B.; Wan, X. B. *Chin. J. Polym. Sci.* **2021**, *39*, 838.

(Cheng, F.)