http://pmse.scu.edu.cn

具有良好溶解性的聚萘四甲酰亚二胺有机半导体

廖才圆，黄 帅，周启鑫，何汉平
（湖北大学 健康科学与工程学院，湖北 武汉 430062）

摘要：萘四甲酰亚二胺(NDI)作为N型半导体常用于有机场效应晶体管(OFET)，但因其平面刚性大，在良性溶剂中的溶解度差，限制了其在半导体器件中的应用。为解决这一问题，文中采用萘四甲酸酐(NDA)为原料，通过与二溴异氰尿酸反应得到2,6-二溴-1,4,5,8-萘四甲酸二酐(DBrNDA)。然后在其上引入烷基侧链(—C10, —C6NHBoc)，合成了2种不同侧链末端的小分子。接着，这些小分子与不同的供体单元(T2，TT，TTT)偶联，得到6种D-A型有机聚合物半导体材料。此外，采用NHBoc聚合物末端合成具有功能化侧链的炔基化末端聚合物，最终得到2种具有不同侧链(—C10, —C6C3C2)的高分子半导体材料。结果表明，侧链的引入有助于调控聚合物的物理性质。2种侧链的聚合物在溶液中均具有良好溶解性，且由于侧链结构不同，(—C10)侧链聚合物在热重分析中表现出更好的热稳定性。2种聚合物表现出明显的双极性传输特性，最大空穴迁移率在0.08~5.08 $cm^2/(V\cdot s)$之间，最大电子迁移率在0.079~1.640 $cm^2/(V\cdot s)$之间。表明侧链对聚合物及器件性能有重要影响。

关键词：萘四甲酰亚二胺衍生物；供/吸电子基团；D-A型聚合；半导体电学性能
中图分类号：TQ317 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2025)08-0127-11

给体(D)-受体(A)合成策略在有机半导体材料中应用广泛，通过合理设计供体和受体的结构和组合，能够调控材料的电子能级、导电性能及载流子迁移率。引入缺电子受体可以降低HOMO能级从而促进分子内的电荷转移[1,2]，这对于提高有机半导体材料在电子器件中的应用性能具有重要意义。此外，给体-受体策略还可以改变材料对光的吸收和发射特性，从而实现对材料发光颜色、发光效率等光电性质的优化。这对于开发高效、稳定的有机光电器件具有重要价值[3~5]。

萘四甲酰亚二胺(Naphthalene diimides，NDI)是强受体，其LUMO能级为－3.41 eV；HOMO能级为－7.04 eV。NDI是较早应用于OTFT的N型有机半导体材料，电子迁移率为3×10^{-3} $cm^2/(V\cdot s)$。作为N型半导体材料中研究最多的一类化合物，其成膜性能要求比较苛刻，很难进行溶液加工，需要通过物理气相层积以形成单晶的方式镀膜[6]。在最近的十年里，有机电化学晶体管具有良好的生物相容性和柔性等优点，对生物医学应用[7,8]及柔性电子产品[9]产生了巨大的冲击力，所以基于NDI类材料的优越性能，研究者开始着重于NDI侧链的修饰研究[10~12]。发现将NDI的酰亚胺进行侧链修饰后可以使原本溶解性较差的NDI在水溶液、氯仿等良性溶剂中溶解，并能提高其电化学性能[13]。炔基作为反应活性强的功能基团，能够改善有机半导体与生物识别元件(如抗体、酶或DNA探针)之间的结合力和界面相容性，提高传感器的响应速度和可靠性。通过对萘四甲酰亚二胺类进行侧链功能化修饰，制备含有炔基的聚合物，能提升半导体界面的生物相容性，促进其在生物传感中的应用。

噻吩及其衍生物具有良好的共轭结构，有利于电子在分子内的传输，可以提高共聚物的电荷载流

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0153
收稿日期：2024-08-06
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52171177）；湖北省技术创新计划重点研发专项(自主创新类，2023BAB031)
通讯联系人：何汉平，主要从事生物传感，化学探针的合成与研究，E-mail: hehanping@hubu.edu.cn

子迁移率[14-17]，因此，在本文中，合成了具有反应性侧链的NDI衍生物，并通过酰亚胺化反应得到不同侧链的NDI衍生物（NDI-C10和NDI-C6NHBoc）。将这些衍生物与不同的噻吩共轭单体（T2，TT和TTT）进行D-A偶联，制备了6种有机高分子聚合物（PNDIC10- T2，PNDIC10- TT，PNDIC10- TTT，PNDIC6NHBoc- T2，PNDIC6NHBoc- TT和PNDIC6NHBoc-TTT）。进一步对PNDIC6NHBoc系列进行反应，得到功能化侧链的聚合物（PNDIC6C3C2- T2，PNDIC6C3C2- TT和PNDIC6C3C2-TTT）。对聚合物光学、热稳定性和半导体电化学性能进行了测试，评估了不同侧链和供体对聚合物物理性质以及基于这些聚合物制备的晶体管器件性能的影响。通过这一系列研究，优化了NDI衍生物的结构，提升了材料的电学、光学特性和器件性能，为有机半导体材料在柔性电子、光电器件及生物传感中的应用提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1, 4, 5, 8-萘四甲酸二酐(NDA)：TCL；5,5'-双（三甲基锡烷基）-2,2'-联噻吩（T2）、2,5-双（三甲基锡烷基）噻吩并（3,2-b）噻吩（TT）、2,6-双（三甲基锡基）二噻吩并[3,2-b;2',3'-d]噻吩（TTT）：朔纶有机光电科技（北京）有限公司。实验所用的其他试剂均为分析纯，购于武汉欣申式化工科技有限公司和泰坦科技探索平台，如果实验中没有特别说明，都可以直接使用。

AVANCE III 400型核磁共振波谱仪(NMR)：瑞士Bruker公司；CHI660E型电化学工作站：中国上海辰华分析仪器有限公司；UV-2700型紫外可见分光光度仪：日本岛津公司；ModuLight型电化学工作站：上海辰华分析仪器有限公司；PL-GPC220型凝胶渗透色谱仪：英国安捷伦公司；Exactive Plus型高分辨质谱：上海赛默飞世尔科技有限公司；Solarix 9.4T型高分辨FT-MS质谱仪：德国Bruker公司；Keithley 2636B数字源表：美国吉时利公司；TGA2型热重分析仪：瑞士梅特勒公司。

1.2 实验过程

基础受体DBrNDA（见Fig.2）的合成通过亲电取代反应制备，小分子单体NDI-C10，NDI-C6NHBoc（见Fig.2）的合成通过酸酐的酰亚胺化反应制备，合成路线见Fig.2。化合物中间体4-戊炔-1-酰氯甲酯是4-戊炔-1-醇与三光气反应得到，合成路径见Fig.2，终产物PNDIC10- T2，PNDIC10- TT和PNDIC10-TTT是通过小分子单体NDI-C10作为受体(A)单元分别与5,5-双(三甲基锡烷基)-2,2-联噻吩(T2),2,5-双(三甲基锡烷基)噻吩并(3,2-b)噻吩(TT)和2,6-双(三甲基锡基)二噻吩并[3,2-b;2`,3`-d]噻吩(TTT)作为供体(D)单元通过四(三苯基膦)钯(Pd(PPh_3)$_4$)催化偶联得到的3种D-A型有机聚合高分子半导体材料，合成路径见Fig.3。终产物

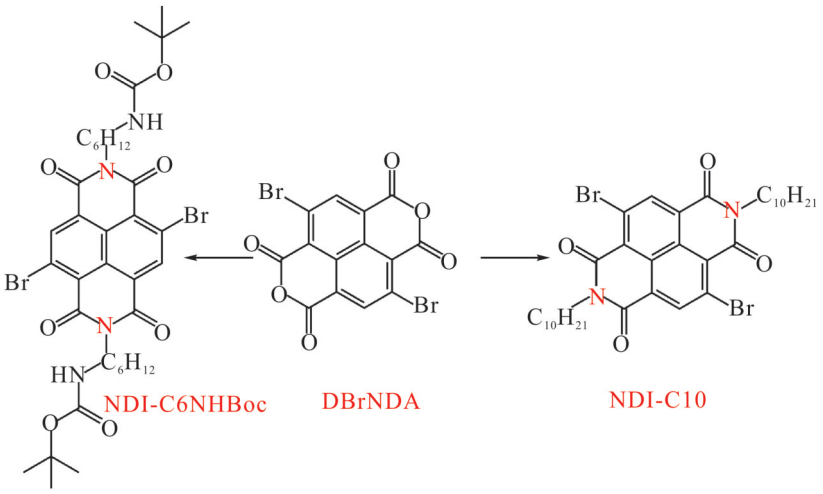


Fig. 1 Structural formulas of the basic receptor DBrNDA and monomeric small molecules NDI-C10 and NDI-C6NHBoc

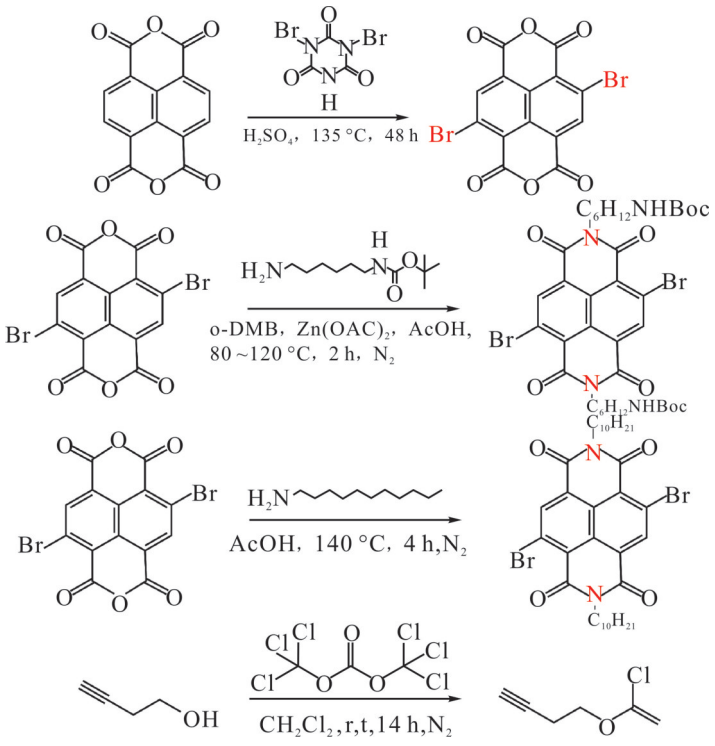


Fig. 2　Synthesis of the basal receptor DBrNDA with the monomeric small molecules NDI-C10, NDI-C6NHBoc, and the intermediate 4-pentynyl-1-chloridic acid methyl ester

PNDIC6C3C2- T2，PNDIC6C3C2- TT 和 PNDIC6C3C2- TTT 是通过将中间体聚合物 PNDIC6NHBoc- T2，PNDIC6NHBoc- TT 和 PNDIC6NHBoc-TTT 分别与化合物中间体4-戊炔-1-酰氯甲酯反应得到，合成路径见Fig.2。

1.2.1　化合物DBrNDA的合成：称取NDA（2.68 g, 10.00 mmol）和二溴异氰尿酸（6.89 g, 24.00 mmol）加入到三颈烧瓶中，向其中加入浓硫酸100 mL，在135 ℃回流反应48 h。反应结束后，冷却沉淀。抽滤得到固体产物，用水、甲醇和乙醇依次冲洗。真空干燥24 h得到浅黄色固体4.02 g，产率为94 %。^{1}H-NMR(400 MHz, DMSO- d6) δ: 8.78(s, 2H)。^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO- d6) δ: 158.5, 157.0, 138.0, 129.9, 127.9, 124.8, 123.9。

1.2.2　化合物NDI-C10的合成：称取DBrNDA（0.20 g, 0.47 mmol）加入三颈烧瓶中，称取1-氨基癸烷（354.49 mg, 2.25 mmol）溶于15 mL冰醋酸并注入三颈烧瓶中，升温至140 ℃回流反应4 h，反应全程在惰性气体氛围下进行。反应结束后，二氯甲烷萃取，减压浓缩后。粗产物经柱层析分离得到粉色固体214.90 mg，产率为65%。^{1}H- NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.68 (s, 2H), 4.10~4.14(t, 4H), 0.78~1.68 (m, 38H)。^{13}C- NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 162.9, 138.5, 130.9, 126.7, 41.0, 31.9, 29.3, 28.1, 27.1, 22.7, 14.1。HRMS(ESI-(H^-)): calcd. For 701.1589, found: 701.2586。

1.2.3　化合物NDI-C6NHBoc的合成：在三颈烧瓶中加入DBrNDA（425.97 mg, 1.00 mmol）、无水乙酸锌（183.50 mg, 2.02 mmol）、7 mL无水邻二甲苯（O-DMB）、3 mL冰醋酸，后加热至80 ℃，取N-Boc-1, 6己二胺（518.91 mg，2.41 mmol）用8 mL邻二甲苯稀释后加入反应瓶内，升温至135 ℃，反应过程均在惰性气体氛围下进行。待反应停止后，用三氯甲烷萃取，用饱和氯化钠溶液洗涤至溶液为中性，无水硫酸钠干燥，减压浓缩后，经柱层析得到433.23 mg浅橘色固体，产率为52.7%。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.99 (s, 2H), 4.52 (s, 2H) , 4.17~4.21 (t, 4H), 3.11 (t, 4H) , 1.73 (t, 4H) , 1.71 (t, 4H) , 1.25~1.62 (m, 30H) 。^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 160.8, 150.6, 139.1, 128.4, 125.4, 124.1, 98.0, 41.4, 35.9, 28.5, 27.8, 26.7, 26.4。HRMS (maldi): calcd. For 822.1662, found: 822.1664。

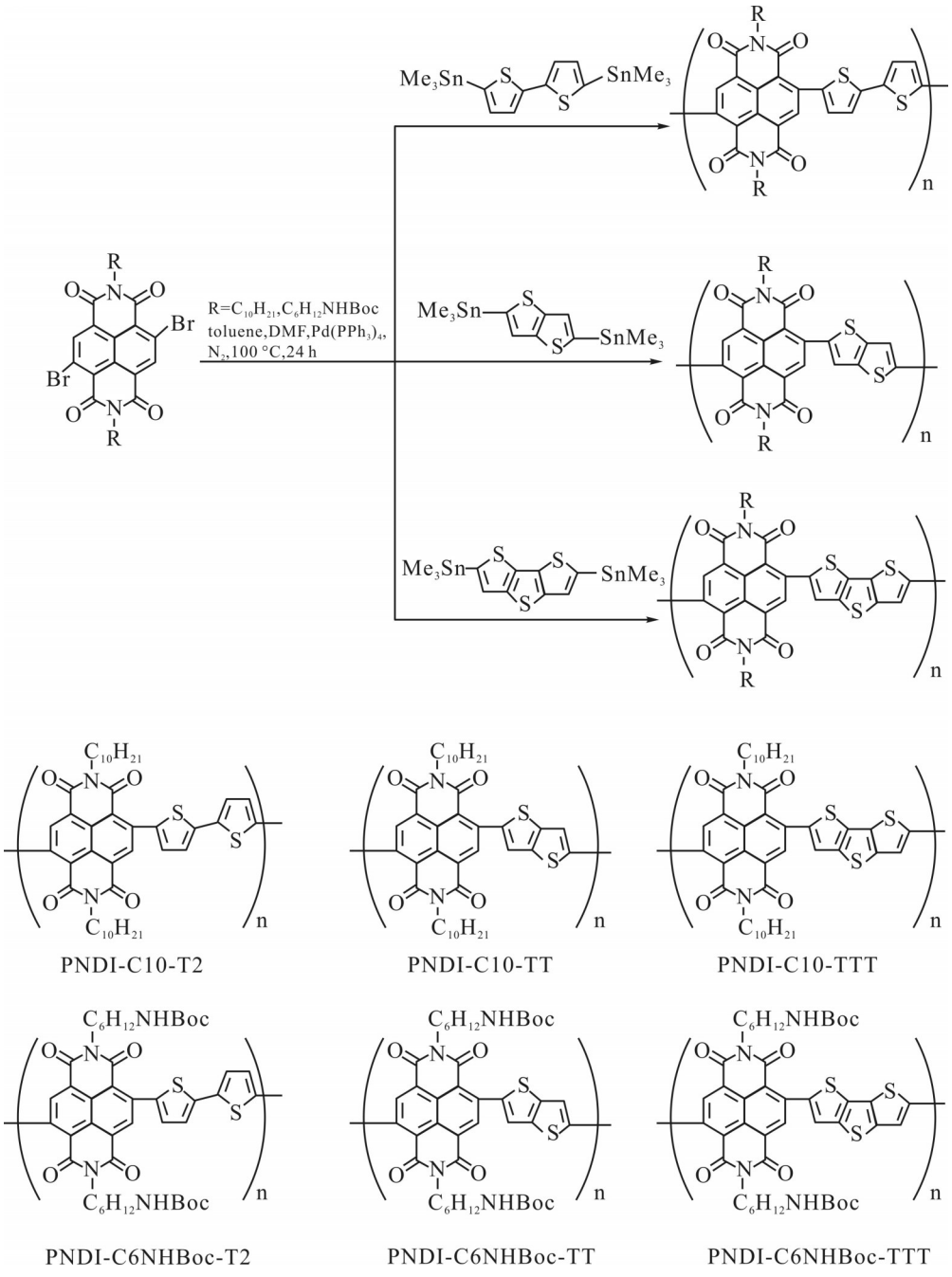


Fig. 3 Synthesis of polymers PNDIC6NHBoc-T2, PNDIC6NHBoc-TT and PNDIC6NHBoc-TTT

1.2.4 化合物中间体4-戊炔-1-酰氯甲酯的合成：称取三光气（300.12 mg, 1.01mmol）于三颈烧瓶，向瓶内加入10 mL无水二氯甲烷并开始搅拌，后将4-戊炔-1-醇（168.21 mg, 2.02 mmol）在室温用注射器缓慢加入至瓶内，过夜后停止反应，反应全程均在惰性气体氛围下进行。

1.2.5 聚合物PNDIC10-T2的合成：称取NDI-C10（70.4 mg, 0.10 mmol）、5,5'-双(三甲基锡烷基)-2,2'-联噻吩（T2）（49.2 mg, 0.10 mmol）、四(三苯基膦)钯(Pd(PPh$_3$)$_4$)（11.60 mg, 0.01 mmol）于三颈烧瓶中，取10 mL甲苯与N', N'-二甲基甲酰胺（DMF）的混合溶液（甲苯和DMF体积比4:1）注入三颈烧瓶内，100 ℃反应24 h后冷却至室温，反应全过程均在惰性气体氛围下进行。将反应后的混合液逐滴加入到100 mL甲醇溶液中沉淀出来，减压抽滤后放入索氏抽提装置中，分别用甲醇、丙酮和正己烷依次提取24 h，将产物真空干燥12 h得到最终产物PNDI-C10-T2墨绿色固体47.10 mg，产率为67%，$\overline{M}_w$=32.8×10^3，PDI=

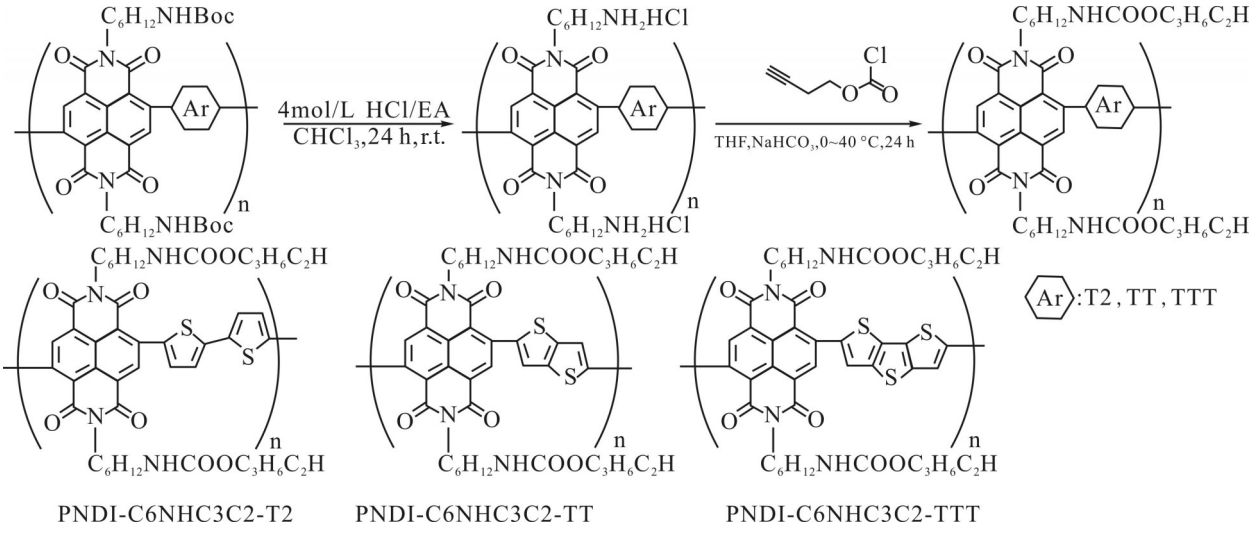


Fig. 4 Synthesis pathway of alkyne-terminated polymers

1.19。使用同样的方法制备聚合物PNDIC10-TT蓝色固体42.5 mg，产率为62%，$\overline{M}_w$=32.80×10³，PDI=1.05。聚合物PNDIC10-TTT暗绿色固体48.30 mg，产率为65%，$\overline{M}_w$=20.70×10³，PDI=1.23。

1.2.6 聚合物PNDIC6NHBoc-T2的合成：称取NDI-C6NHBoc（41.1 mg, 0.050 mmol）、5,5'-双（三甲基锡烷基）-2,2'-联噻吩（T2）（24.6 mg, 0.050 mmol）、四（三苯基膦）钯（Pd（PPh_3）$_4$）（6.00 mg, 0.0050 mmol）于三颈烧瓶中，取10 mL甲苯与DMF的混合溶液（甲苯和DMF体积比4:1）注入三颈烧瓶内。100 ℃反应24 h后冷却至室温，反应全过程均在惰性气体氛围下进行。将反应后的混合液逐滴加入到甲醇溶液中沉淀出来，减压抽滤后，分别用甲醇、丙酮和正己烷依次索氏提取24 h，将产物真空干燥12 h得到最终产物PNDIC6NHBoc-T2墨绿色固体27.20 mg，产率66%，$\overline{M}_w$=25.7 ×10³，PDI=1.06。同样以相同的方法制备聚合物PNDIC6NHBoc-TT蓝色固体25.50 mg，产率为64%，$\overline{M}_w$=24.10×10³，PDI=1.06。聚合物PNDIC6NHBoc-TTT深绿色固体30.20 mg，产率为70%，$\overline{M}_w$=288.90×10³，PDI=1.46。

1.2.7 聚合物PNDIC6C3C2-T2的合成：室温在圆底烧瓶中加入PNDI-C6NHBoc-T2（10.00 mg，0.012 mmol），并向其中加入10 mL氯仿，不断搅拌，直至反应物全部溶解，后缓慢加入5 mL 4 mol/L HCl/EA溶液，反应24 h至有固体析出后停止反应，减压浓缩后得到蓝色固体，转移至史莱克瓶中，冰浴下向其中加入2.50 mL饱和$NaHCO_3$溶液、17.50 mL无水THF，充分搅拌后逐滴加入4-戊炔-1-酰氯甲酯（20 mg/2.50 mL）THF溶液，并在冰浴下使其充分搅拌，后撤去冰浴使其在室温条件下反应24 h，反应全程在惰性气体氛围下进行，减压浓缩除去THF后，将剩余溶液用饱和NaCl溶液洗涤，用氯仿萃取后再次用饱和NaCl洗涤，合并有机相，经过无水硫酸钠干燥减压浓缩后真空干燥12 h得绿色产物5.00 mg，产率为50%。同样使用相同的方法制备聚合物PNDIC6C3C2-TT绿色固体产率为44%。聚合物PNDIC6C3C2-TTT蓝色固体产率为47%。

1.3 有机电化学场效应晶体管的制备

将6种聚合物分别溶于氯仿中，配置成5.00 mg/mL的溶液，在旋涂镀膜仪中以1500 r/min旋涂在清洗干净的氧化铝陶瓷金电极基地上（0.80 cm×0.40 cm，沟道长宽分别为0.02 cm），旋涂时间30 s，在氮气氛围下140 ℃退火1 h，得到晶体管器件，制备过程如Fig.5所示。

1.4 测试与表征

1.4.1 有机物表征：将制备好的有机物使用氘代试剂溶解之后，使用核磁共振氢谱进行表征，确定有机物的结构。将所得PNDIC10-TT, PNDIC10-T2，PNDIC10-TTT，PNDIC6C3-TT，PNDIC6C3-T2和PNDIC6C3-TTT溶解之后，在300~800 nm下进行紫外光谱扫描检测。

1.4.2 电化学表征：采用电化学工作站测定其循环



Fig. 5 Schematic diagram of transistor device preparation

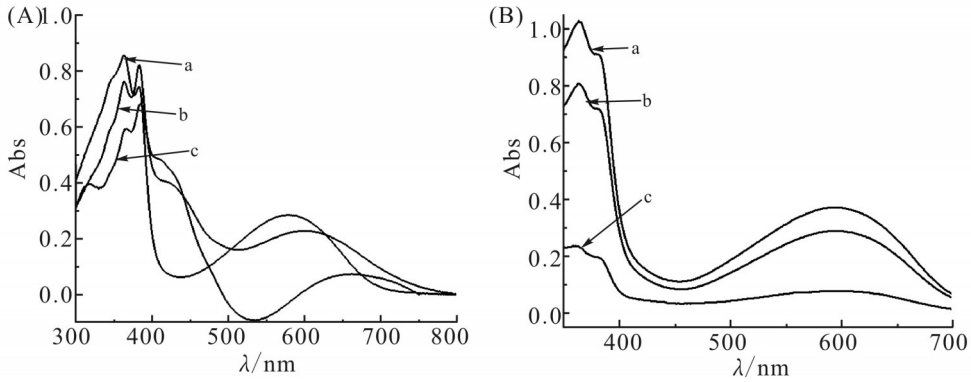


Fig. 6 (A) UV-vis absorption spectra of C10 side chains with three different electron donors: a, b, c represent PNDIC10-TT, PNDIC10-T2 and PNDIC10-TTT respectively. (B) UV-vis absorption spectra of alkynyl side chain D-A copolymers with three different electron donors: a, b, c represent PNDIC6C3C2-TT, PNDIC6C3C2-T2 and PNDIC6C3C2-TTT, respectively

伏安(CV)曲线。工作电极为导电玻璃,参比电极为饱和 Ag /AgCl (KCl) ,铂电极 (Pt) 为对电极,0.10 mol /L 六氟磷酸四丁铵溶液 (氯仿或无水乙腈) 为电解质,首先测试了二茂铁的循环伏安特性曲线,确定了二茂铁的氧化电位为 0.37 V,还原电位为－0.27 V。在循环伏安测试中,能级(E_{HOMO} 和 E_{LUMO})和能带(E_g^{cv}) 的值可分别由公式进行计算。

1.4.3 半导体性能表征:将制备好的PNDIC10-TT,PNDIC10- T2,PNDIC10- TTT,PNDIC6C3- TT,PNDIC6C3-T2 和 PNDIC6C3-TTT 6种聚合物分别溶于氯仿中,配置成 5.00 mg/mL 的溶液,使用旋涂退火的方式制备得到有机聚合物晶体管,使用数字源表进行半导体性能测试。

2 结果与讨论

2.1 光学性质

从 Fig.6 中可以看到,炔基化末端和直链烷烃末端的 NDI 基 D-A 共聚物在溶液紫外显示,炔基化末端和直链烷烃末端的 NDI 出现 2 个明显的紫外吸收带,这是 D-A 结构分子典型的特征峰. 在短波长上出现的吸收峰主要归因于共轭主链上的 π-π* 跃迁,而 500~700 nm 波段上的吸收峰则是由于分子内富电子的 5, 5'-双(三甲基锡烷基)-2, 2'-联噻吩、2, 5-双(三甲基锡烷基)噻吩并(3, 2-b)噻吩、2, 6-双(三甲基锡基)二噻吩并[3, 2-b; 2', 3'-d]噻吩等供体(D)单元与缺电子的NDI基(A)之间的电荷发生转移作用,同时各类噻吩的引入使得π-共轭主链中的π-π*跃迁发生了红移,如PNDIC10-T2的π-π*跃迁吸收峰的最大吸收波长为 382 nm。低能带为分子内电荷转移(ICT),其最大吸收波长约为 608 nm,而 PNDIC10-TT 的π-π*跃迁吸收峰为 363 nm,ICT 最大吸收波长约为 580 nm。并且由于噻吩的引入,共轭骨架的电子云密度增大,联噻吩(T2)的对共轭骨架的影响较并二噻吩(TT)要好,但是随着噻吩的增加,并三噻吩(TTT)能更好地增强骨架的电子云密度,对整体π-共轭骨架的影响大于 T2。2 种不同的侧链也会在一定程度上影响π-共轭骨架的电子云密度,但是影响有限。

2.2 电化学性能

电化学性质通过三电极体系测定了 6 种 D-A 型

聚合物的电化学性能,主要通过测定循环伏安曲线计算起始氧化还原电位,并估算 HOMO-LUMO 能级及其带隙。采用电化学工作站测定循环伏安(CV)曲线,首先测试了二茂铁的循环伏安特性曲线,确定了二茂铁的氧化电位为0.37 V,还原电位为−0.27 V。在循环伏安测试中,能级(E_{HOMO}和E_{LUMO})和能带(E_g^{cv})的值可分别由式(1)~(3)进行计算

$$E_{HOMO} = -\left[4.80 + (E_{ox} - E_{ox}^{Fc/Fc+})\right] \quad (1)$$

$$E_{LUMO} = -\left[4.80 + (E_{red} - E_{red}^{Fc/Fc+})\right] \quad (2)$$

$$E_g^{CV} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (3)$$

如Fig.7所示,所有化合物都具有2对可逆氧化还原峰,在进行5次循环测试后几乎没有变化,表明这6种聚合物皆具有良好的电化学稳定性。能级及带隙计算结果表示,当单体侧链为C10时,其通过D-A耦合形成的聚合物中以TT为供体单元的HOMO及LUMO能级相比较于其他2种供体单元的聚合物最低,而当单体侧链为C6C3C2时,其形成的聚合物中,以T2为供体单元的HOMO及LUMO能级相比较于其他2种供体单元的聚合物最低,计算结果表明,通过供体-受体调制策略能够明显调控材料的HOMO和LUMO能级,其较低的LUMO能级不仅能够提高电子的注入能力,同时还能抑制空气中的氧原子及水分子对材料的掺杂作用,进而增强其空气稳定性。

2.3　热稳定性能

热稳定性是有机半导体材料的一个很重要的物理性质。氮气条件下,从室温30 ℃开始程序升温

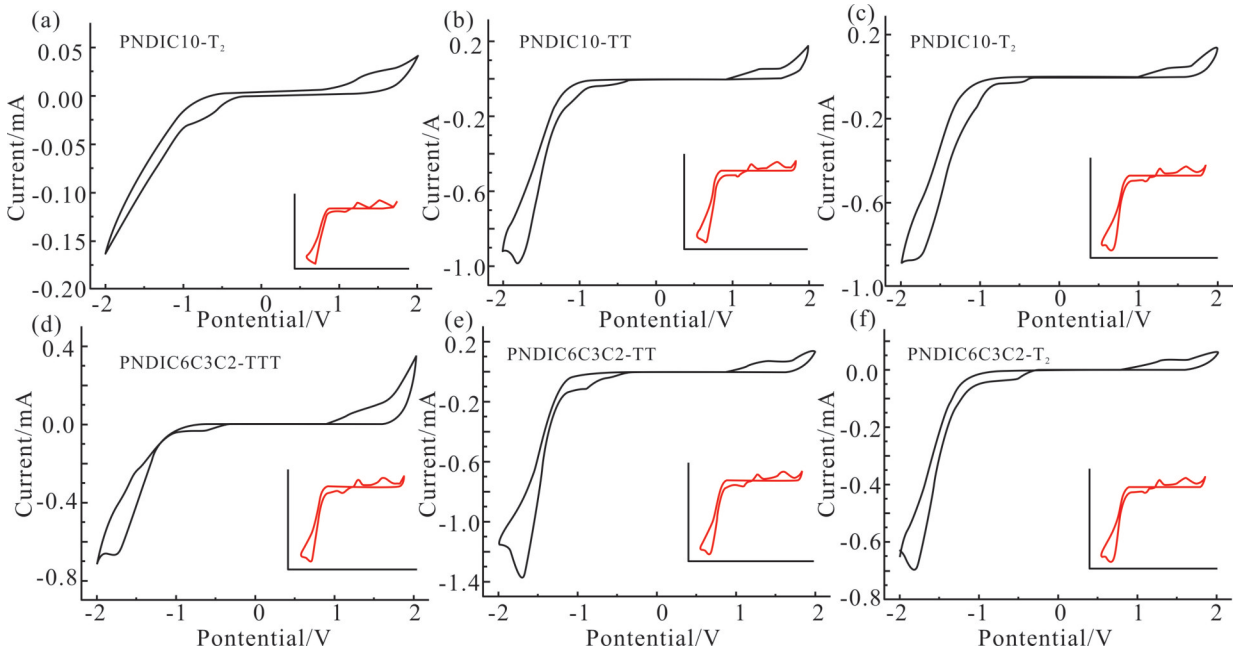


Fig. 7　Cyclic voltammetry curves of six D-A copolymers
small graph on the lower right side shows the CV curves for ferrocene

Tab. 1　Energy levels and energy bands of six D-A copolymers

NDI-based copolymers	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	E_g^{cv}
PNDIC10-T2	−5.40	−3.88	1.52
PNDIC10-TT	−5.50	−3.89	1.68
PNDIC10-TTT	−5.49	−3.88	1.61
PNDIC6C3C2-T2	−5.51	−3.84	1.64
PNDIC6C3C2-TT	−5.44	−3.77	1.67
PNDIC6C3C2-TTT	−5.46	−3.84	1.62

（速率为10 ℃/min）至700 ℃，对炔基化末端和直链烷烃末端的NDI基有机半导体材料进行热重分析。如Fig.9所示，在失重5%的情况下其分解温度分别

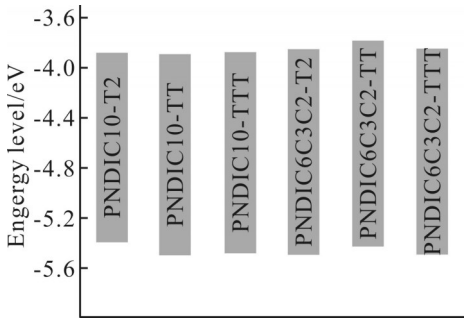


Fig. 8 Schematic energy levels of six NDI-based D-A copolymers

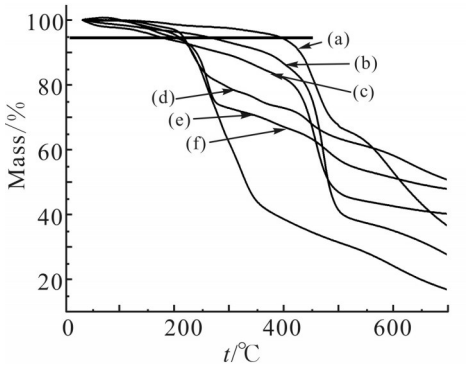


Fig. 9 Thermogravimetric profiles of six D-A copolymers, arranged from top to bottom as (a) PNDIC10-TTT, (b)PNDIC10-T2, (c)PNDIC10-TT, (d)PNDIC6C3-TT, (e) PNDIC6C3-T2, and (f)PNDIC6C3-TTT

为266 ℃ (PNDIC10-T2)，174 ℃ (PNDIC10-TT)，395 ℃ (PNDIC10-TTT)，193 ℃ (PNDIC6C3C2-T2)，207 ℃ (PNDIC6C3C2-TT)和216 ℃ (PNDIC6C3C2-TTT)。从图中不难得出，在整体的热失重环境中，以TT作为电子供体的D-A共聚物的热稳定性能相较于以T2和TTT作为电子供体的D-A共聚物要差，对于不同的烷基侧链来看，直链烷基末端取代的D-A共聚物的热稳定性明显优于炔基末端取代的D-A共聚物。这是因为炔基化末端是通过碳酸酰胺键链接至侧链上，其在高温条件下易分解，这与数据结果是一致的。图中显示，6种聚合物的质量随着温度升高均发生了显著的损失，其中以炔基末端聚合物在200~270 ℃区间的质量损失最为剧烈，远高于直链烷烃C10末端聚合物的损失速率。这是因为炔基末端和连接的酰胺键在高温时的热稳定性远不如直链烷基，容易发生热解，导致质量急剧减少。

2.4 有机电化学场效应晶体管的性能

从Fig.10和Fig.11中转移曲线及输出曲线中可以看出，6种聚合物都表现为P型主导的双极性特性，且具有良好的栅控效果。6种共聚物表现为P型主导的原因可能是由于P型供体的加入导致其整体π-共轭骨架成双极性型传输特征，加上空气和PBS溶液对其薄膜产生了掺杂效应，导致π-共轭骨架中产生了更多的空穴，并以此主导形成了双极性传输特征。通过其转移输出曲线及式(4)式(5)可以计算出6种以共聚物为半导体层的场效应晶体管的相关电化学性能参数，

$$\mu=\frac{2L}{WC_{\mathrm{i}}}\left(\frac{\partial\sqrt{I_{\mathrm{SD}}}}{\partial V_{\mathrm{G}}}\right)^2 \tag{4}$$

$$SS=\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{G}}}{\mathrm{d}(\lg I_{\mathrm{DS}})} \tag{5}$$

式中：μ——饱和区的载流子迁移率，$cm^2/(v\cdot s)$；SS——器件在溶液栅中工作在开态和关态时所需的电压跨度，mV/dec；L和W——分别为沟道的长和宽；C_i——半导体材料的电容，F；I_{SD}——源漏极之间响应产生的电流（取绝对值）；V_G——施加给溶液栅的电压。从Tab.2数据可知，基于6种NDI基D-A型有机共聚物构建的溶液栅场效应晶体管的性能良好，表现出明显的双极性传输特性，最大空穴迁移率在

Tab. 2 Electrical performance parameters of transistor devices with six D-A copolymers

NDI-based conjugated polymers	μ_{hmax} /($cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$)	μ_{emax} /($cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$)	μ_h/μ_e	V_{th}/V	$I_{on}/I_{off}\times10^{-2}$	SS /($mV\cdot dec^{-1}$)
PNDIC10-T2	3.76	1.64	2.29	0.17	0.67	2.8
PNDIC10-TT	0.45	0.08	5.35	0.13	0.69	2.3
PNDIC10-TTT	3.53	0.43	8.21	0.11	0.75	1.2
PNDIC6C3C2-T2	5.08	1.58	3.22	0.15	0.71	2.2
PNDIC6C3C2-TT	2.63	1.23	2.14	0.29	0.60	3.7
PNDIC6C3C2-TTT	0.08	0.079	1.02	0.43	0.39	2.9

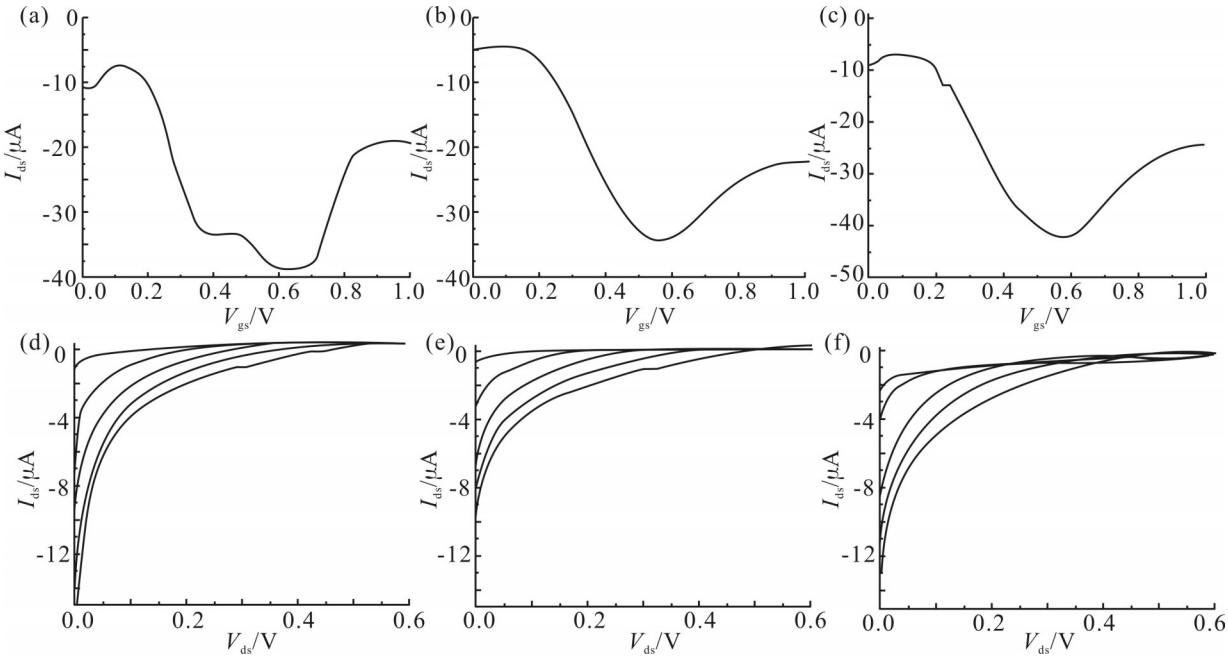


Fig. 10 Transfer and output characteristic curves of the six C10 side-chain D-A copolymer organic semiconductor field-effect transistors: (a), (b) and (c) transfer curves of PNDIC10-T2, PNDIC10-TTT, and PNDIC10-TT, respectively, with V_{ds}=0.7 V; (d), (e) and (f) output curves of PNDIC10-T2, PNDIC10-TTT, and PNDIC10-TT, respectively, with V_{gs} varying from 0.1 V, 0.2 V, 0.3 V, 0.4 V to 0.5 V from top to bottom

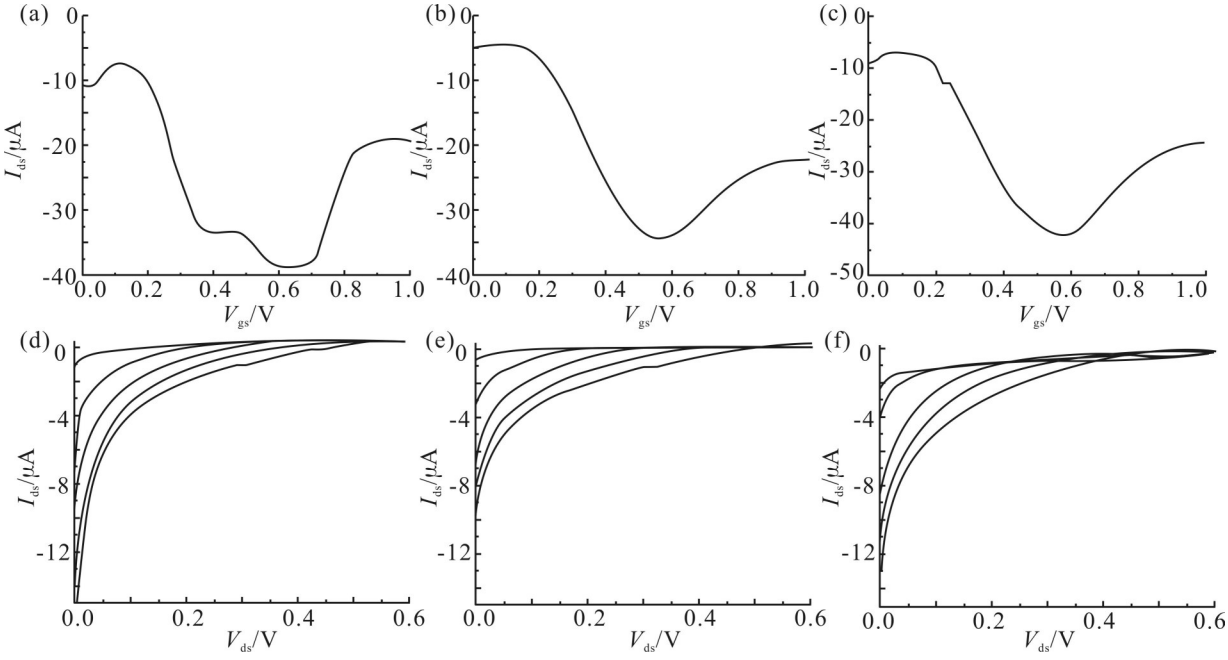


Fig. 11 Transfer and output characteristic curves of the six alkynyl side-chain D-A copolymer organic semiconductor field-effect transistors: (a), (b) and (c) transfer curves of PNDIC6C3-T2, PNDIC6C3-TTT, and PNDIC6C3-TT, respectively, with V_{ds}=0.7 V; (d), (e) and (f) output curves of PNDIC6C3-T2, PNDIC6C3-TTT, and PNDIC6C3-TT, respectively, with V_{gs} varying from 0.1 V, 0.2 V, 0.3 V, 0.4 V to 0.5 V from top to bottom

0.08~5.08 $cm^2/(V\cdot s)$之间，最大电子迁移率在0.079~1.640 $cm^2/(V\cdot s)$之间。其中在以C10为侧链的D-A共聚物中TTT的电学性能最佳，而在以炔基为侧链的共聚物中以T2的电化学性能最佳。

3 结论

本文设计并合成了2种不同侧链的NDI类衍生物（NDI-C10和NDI-C6C3C2），及6种D-A型有机半导体聚合物PNDIC10-T2，PNDIC10-TT，PNDIC10-TTT，PNDIC6C3C2- T2，PNDIC6C3C2- TT和PNDIC6C3C2-TTT。通过测试这些聚合物的光学和热学性质，发现它们都具有良好的热稳定性和溶解性，适合用于溶液凝胶法制备半导体薄膜。进一步制备的溶液栅控场效应晶体管的性能结果显示，侧链为炔基（C6C3C2）的聚合物在电化学性能上优于C10侧链聚合物，而TT和TTT为供体时，C10侧链聚合物的综合性能更好，这可能是由于炔基的π电子与受体NDI的电子体系共轭更强导致的。总体而言，这些D-A共聚物具备优异的电化学、热稳定性和成膜性，有望在半导体器件中应用，特别是侧链为炔基的聚合物在生物检测器件中具有潜力。

参考文献：

[1] Leliege A, Blanchard P, Rousseau T, *et al*. Triphenylamine/tetracyanobutadiene- based DAD π- conjugated systems as molecular donors for organic solar cells[J]. Organic Letters, 2011, 13: 3098-3101.

[2] Velusamy M, Huang J H, Hsu Y C, *et al*. Dibenzo [f, h] thieno [3, 4- b] quinoxaline- based small molecules for efficient bulk-heterojunction solar cells[J]. Organic Letters, 2009, 11: 4898-4901.

[3] Zhang T, Chen Y, Chu Y, *et al*. Flexible perovskite and organic semiconductor heterojunction devices for tunable band- selective photodetection[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2022, 4: 2805-2814.

[4] Vergara M E S, Medel V, Rios C, *et al*. Doping of molecular materials based on ferrocene and the study of their properties as organic semiconductors for their application in optoelectronic devices[J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1193: 365-372.

[5] Li M, Zheng J, Wang X, *et al*. Light- responsive self- strained organic semiconductor for large flexible OFET sensing array[J]. Nature Communications, 2022, 13: 4912.

[6] Zhang C, Wang Z, Li H, *et al*. Recent progress in the usage of tetrabromo- substituted naphthalenetetracarboxylic dianhydride as a building block to construct organic semiconductors and their applications[J]. Organic Chemistry Frontiers, 2020, 7: 3001-3026.

[7] Liu H, Song J, Zhao Z, *et al*. Organic electrochemical transistors for biomarker detections[J]. Advanced Science, 2024, 11: 2305347.

[8] Shi C, Jiang X, Wang Q, *et al*. Metal cation detection based on a stable n- channel accumulation organic electrochemical transistor [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2024, 12: 4484-4492.

[9] Katz H E, Lovinger A J, Johnson J, *et al*. A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility[J]. Nature, 2000, 404: 478-481.

[10] Jung B J, Sun J, Lee T, *et al*. Low- temperature- processible, transparent, and air- operable n- channel fluorinated phenylethylated naphthalenetetracarboxylic diimide semiconductors applied to flexible transistors[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21: 94-101.

[11] See K C, Landis C, Sarjeant A, *et al*. Easily synthesized naphthalene tetracarboxylic diimide semiconductors with high electron mobility in air[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20: 3609-3616.

[12] Do T T, Takeda Y, Manzhos S, *et al*. Naphthalimide end capped anthraquinone based solution- processable n- channel organic semiconductors: effect of alkyl chain engineering on charge transport[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6: 3774-3786.

[13] Hu Y, Li Z, Jiang L, *et al*. Correlation of molecular structure and charge transport properties: a case study in naphthalenediimide–based copolymer semiconductors[J]. Advanced Electronic Materials, 2018, 4: 1800203.

[14] Cassinelli M, Cimò S, Biskup T, *et al*. Enhanced N-type doping of a naphthalene diimide based copolymer by modification of the donor unit[J]. Advanced Electronic Materials, 2021, 7: 2100407.

[15] Chen P, Wang D, Luo L, *et al*. Self-doping naphthalene diimide

conjugated polymers for flexible unipolar n- type OTFTs[J]. Advanced Materials, 2023, 35: 2300240.

[16] Yang J, Xiao B, Tajima K, *et al*. Comparison among perylene diimide (PDI), naphthalene diimide (NDI), and naphthodithiophene diimide (NDTI) based n- type polymers for all-polymer solar cells application[J]. Macromolecules, 2017, 50: 3179-3185.

[17] Zhang L, Wang Z, Duan C, *et al*. Conjugated polymers based on thiazole flanked naphthalene diimide for unipolar n-type organic field- effect transistors[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30: 8343-8351.

Polynaphthalene Tetraformyl Diimine Organic Semiconductors with Good Solubility Properties

Caiyuan Liao, Shuai Huang, Qixin Zhou, Hanping He

(*College of Health Sciences and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

ABSTRACT: Naphthalene tetracarboxylic dianhydride (NDI) is commonly used as n- type semiconductor in organic field-effect transistors (OFETs). However, its planar rigidity and poor solubility in good solvents limit its application in semiconductor devices. To address this issue, naphthalene tetracarboxylic anhydride (NDA) was used as raw material, which reacted with dibromo- isocyanuric acid to get 2,6- dibromo- 1,4,5,8- naphthalene tetracarboxylic dianhydride (DBrNDA). Alkyl side chains (—C10, —C6NHBoc) were then introduced to synthesize two kinds of small molecules with different side chain ends. These small molecules were subsequently coupled with different donor units (T2, TT, TTT) to obtain six kinds of D-A type organic polymer semiconductor materials. Additionally, NHBoc polymer end- functionalized alkynyl- terminated polymers were synthesized, leading to two kinds of polymer semiconductor materials with different side chains (—C10, —C6C3C2). Studies show that the introduction of side chains helps to regulate the physical properties of the polymers. Both polymers with different side chains exhibit good solubility in solution, and due to the different side chain structures, the (—C10) side chain polymer demonstrates better thermal stability below 200 °C. Both polymers exhibit excellent semiconductor electrical performance, indicating that the side chains have a significant impact on both the polymer and device performance.

Keywords: naphthalene- 4,5- dicarboxylic diamide derivatives; electron- donating/accepting groups; D- A type polymerization; semiconductor electrical properties