

# Bay 区取代茈二酰亚胺分子构型及聚集调控： 邻位甲基位阻效应

张文强<sup>1,2</sup>, 周家东<sup>2</sup>, 马炜涛<sup>2</sup>, 朱 娜<sup>2</sup>, 解增旗<sup>2</sup>, 刘琳琳<sup>2</sup>, 马於光<sup>2</sup>

(1. 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012;

2. 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510640)

**摘要** 设计并合成了 2 种茈二酰亚胺分子 PBI1 和 PBI2, 研究了 bay 区的苯氧基邻位甲基取代对分子构型及分子聚集的影响. 通过对单晶结构的分析, 发现邻位甲基的引入明显影响茈二酰亚胺分子构型, 使得 4 个苯氧基呈中心对称分布. 由于甲基的空间位阻效应, 有效地减弱了分子间  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 从而提高了分子的溶解性与溶液加工成膜性. 研究表明, 在  $\pi$  共轭分子结构中的关键位置引入小的甲基取代基能够显著调控分子的聚集行为, 有效减少光电材料分子中非光电活性(增溶性基团)的含量, 对光电材料分子的设计合成具有重要的指导意义.

**关键词** 茈二酰亚胺; 空间位阻; 聚集; 分子构型; 邻位甲基取代

**中图分类号** O621; O649.5

**文献标志码** A

有机共轭半导体材料被广泛应用于光电子器件领域中, 如有机发光二极管、有机太阳能电池、有机场效应晶体管等<sup>[1,2]</sup>. 在固态下, 共轭半导体分子的聚集态通常表现出与其单分子状态下不同的光学及电学性质, 因而材料的聚集态结构及其性质越来越受到人们的关注<sup>[3,4]</sup>. 分子的聚集行为可以通过改变分子的结构来实现调控<sup>[5]</sup>. 通过研究材料的分子结构与其聚集行为的关系, 可以为实现高性能光电材料的分子设计提供一些策略.

作为一种典型的 n 型半导体材料, 茈二酰亚胺(PBI)衍生物已经被广泛地应用在有机半导体器件领域<sup>[6]</sup>. 非取代茈二酰亚胺分子由于具有较大的共轭平面, 分子间聚集严重, 难以进行提纯分离<sup>[6]</sup>. 在分子结构中引入大量的柔性非共轭增溶性基团是一种有效提高其溶解性的方法, 但是这种非光电活性基团不利于分子间电子迁移, 因而对材料的性能具有负面影响<sup>[7]</sup>. 构筑交叉型立体分子是目前比较成功的抑制茈二酰亚胺强聚集的分子结构设计策略, 但是仍然需要在分子结构中使用大量的柔性烷基链来调控聚集形貌<sup>[8~10]</sup>. 因此, 发展简单有效的分子聚集调控方法, 对提高茈二酰亚胺类共轭材料的光电性能具有重要意义. 苯氧基是一种经典的茈二酰亚胺, 其 1,6; 7,12 位置(即 bay 区)修饰取代基, 可以通过亲核取代反应与 bay 区碳原子发生键连, 分子骨架发生扭曲后可以显著提高分子溶解性能<sup>[11]</sup>.

本文研究了在苯氧基的邻位引入甲基后对分子构型及其堆积行为的影响. 设计合成了 2 种分子 PBI1 和 PBI2, 其分子结构如图 1 所示. 系统研究了 2 种材料的晶体结构、热性质及光谱行为. 结果表明, 苯氧基邻位甲基的引入对分子构型及聚集行为影响很大. 引入甲基后, 分子的溶解性明显改善, 分子错位平行堆积形成 J-聚集, 溶液旋涂成膜均匀. 研究结果对分子的结构设计, 特别是基于茈二酰亚胺体系的非富勒烯受体分子设计, 具有重要的参考价值.

收稿日期: 2017-06-19. 网络出版日期: 2017-09-20.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51373054, 51573055)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2014CB643504)和广州市科技计划项目(批准号: 201707020024)资助.

联系人简介: 解增旗, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事光电功能材料研究. E-mail: msxiez@scut.edu.cn

马於光, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事光电功能材料研究. E-mail: ygma@scut.edu.cn

# 1 实验部分

## 1.1 试剂与仪器

合成过程中所涉及的化学试剂均购于百灵威公司或者奥德里奇公司。

核磁共振测试仪 (Bruker AVANCE 500); 质谱 (Autoflex III smartbean MALDI-TOF/TOF MS); UV-3600 型紫外吸收光谱仪和 RF-5301PC 荧光光谱仪 (日本 Shimadzu 公司); Thermal Analysis system 型差式量热扫描仪 (Perkin-Elmer 公司); NETZSCH 209 型热重分析仪; CHI660C 电化学测试工作站 (上海辰华公司), 循环伏安测试采用三电极体系: 工作电极为玻碳电极, 辅助电极为铂丝电极, 参比电极为  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  电极, 电解质为 0.1 mol/L 六氟磷酸四丁基铵, 溶剂为二氯甲烷, 在室温下手套箱中测试; FLS920 Spectrometer 型荧光量子产率光谱仪; 原子力显微镜 (AFM) (Digital Instrument DI Multimode Nanoscope III a) 轻敲模式下对样品扫描. 广角 X 射线衍射在转靶 Rigaku X-ray 衍射仪上进行, 辐射源为铜靶. 单晶衍射测试采用日本 Rigaku R-AXIS RAPID IP 型衍射仪, 室温下用石墨单色化的  $\text{Mo K}\alpha$  辐射为光源. 全部数据均进行了  $L_p$  因子及经验吸收校正, 晶体结构由 Shelxtl 5.1 程序直接法解出, 对全部非氢原子的坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正.

## 1.2 实验过程

PBI1 和 PBI2 是由正丁基取代的四氯萘二酰亚胺衍生物作为初始原料<sup>[12]</sup>, 通过苯氧基团的亲核取代而合成.

1.2.1  $N,N'$ -二正丁基-1,6; 7,12-四(邻甲基苯氧基)-3,4; 9,10-萘二酰亚胺 (PBI1) 的合成 取 870 mg (1.36 mmol)  $N,N'$ -二正丁基-1,6; 7,12-四氯-3,4; 9,10-萘二酰亚胺和 0.48 g (3.4 mmol) 无水碳酸钾置于 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 1.3 g (12.24 mmol) 的邻甲基苯酚, 再加入精制后的溶剂

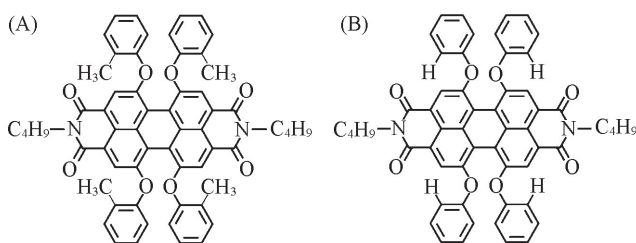


Fig.1 Molecular structures of PBI1(A) and PBI2(B)

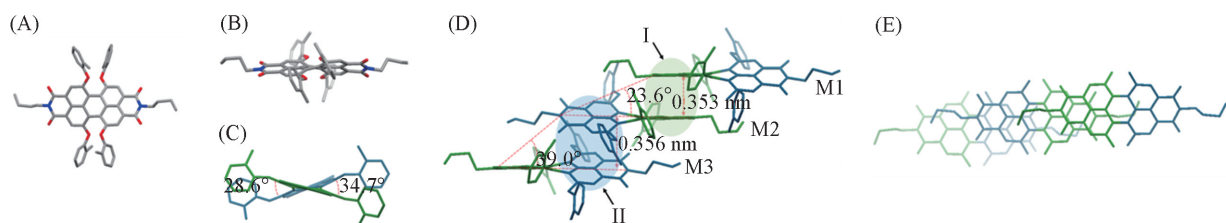
$N$ -甲基吡咯烷酮 (NMP), 在氮气保护下, 加热到 140 °C 反应 12 h. 反应结束后降至室温, 将反应体系加入到 80 mL 的 1 mol/L 的盐酸溶液中, 室温搅拌 1 h, 产生大量沉淀, 过滤得到粗产物, 用水和甲醇 (15 mL) 洗涤 3 次, 柱层析方法分离 [ $V$ (二氯甲烷)/ $V$ (石油醚) = 2 : 1], 得到暗红色固体 1.1 g, 收率 80%. 溶解度 (25 °C): 氯苯中大于 20 mg/mL; 荧光量子产率 (25 °C): 96% (氯仿溶液); 43% (薄膜).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.04 (s, 4H), 7.17~7.19 (d, 4H), 7.01~7.03 (m, 8H), 6.92 (m, 4H), 4.10 (t, 4H), 1.65 (q, 4H) 1.39 (q, 4H) 0.92 (t, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 163.3, 156.2, 153.2, 133.1, 131.4, 129.9, 127.4, 125.0, 122.5, 120.4, 120.1, 120.0, 119.2, 40.4, 30.2, 20.3, 16.1, 13.7. 高分辨质谱 (HRMS) ( $\text{C}_{60}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_8^+$ ): 927.3640 (计算值 927.3645).

1.2.2  $N,N'$ -二正丁基-1,6; 7,12-四苯氧基-3,4; 9,10-萘二酰亚胺 (PBI2) 的合成 取 870 mg (1.36 mmol)  $N,N'$ -二正丁基-1,6; 7,12-四氯-3,4; 9,10-萘二酰亚胺和 0.48 g (3.4 mmol) 无水碳酸钾置于 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 1.15 g (12.24 mmol) 的苯酚, 再加入精制的 NMP 后, 对体系脱气 3 次, 氮气保护, 加热至 140 °C 后反应 12 h. 反应结束后降至室温, 将反应液加入至 80 mL 的 1 mol/L 的盐酸溶液中, 室温搅拌 1 h, 过滤得到粗产物, 用水和甲醇 (15 mL) 洗涤 3 次, 固体用柱层析分离 [ $V$ (二氯甲烷)/ $V$ (石油醚) = 2 : 1], 得到红色固体 0.9 g, 收率 75%. 溶解度 (25 °C): 氯苯中小于 5 mg/mL; 荧光量子产率 (25 °C): 95% (氯仿溶液); 25% (薄膜).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.19 (s, 4H), 7.24~7.28 (d, 8H), 7.09~7.12 (m, 4H), 6.93~6.95 (m, 8H), 4.10 (t, 4H), 1.65 (q, 4H) 1.39 (q, 4H) 0.92 (t, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 163.3, 155.9, 155.4, 132.9, 130.6, 130.0, 127.7, 124.6, 122.1, 120.5, 120.0, 119.2, 40.4, 30.2, 20.3, 13.7. 高分辨质谱 (HRMS) ( $\text{C}_{56}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8^+$ ): 869.2853 (计算值 869.2857).

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体中分子构型及排列方式

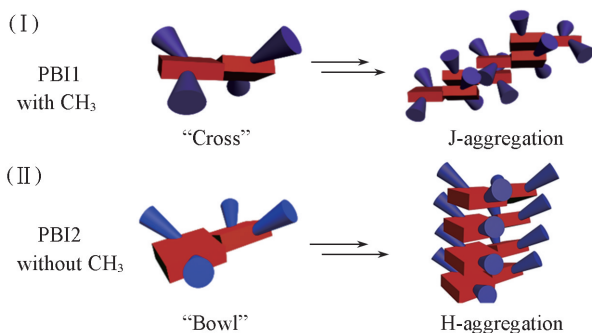
通过溶剂挥发培养晶体的方法得到了 PBI1 的针状单晶. 图 2 给出了 PBI1 分子在单晶结构中的分子构型及堆积方式. 由于 bay 区苯氧基团上邻位甲基的存在, PBI1 在溶液中以单分子存在时, 苯氧基团难以围绕 C—O 单键进行自由旋转, 其分子构型较单一. 从图 2(A) 可以看出, bay 区甲基苯氧基团与茚核骨架平面几乎垂直. 分子的平面发生扭曲. 从图 2(C) 可以看出, 茚核两侧的扭曲程度不同, 其扭曲二面角分别为  $28.6^\circ$  和  $34.7^\circ$ , 说明在引入甲基苯氧基团发生茚核平面扭曲后, 中心连接 2 个萘环单元的六元环的键长发生明显变化. 分子同一侧的 2 个苯氧基团存在较大空间位阻效应, 其分布在茚核平面的两侧, 该结构抑制了分子间的  $\pi$ - $\pi$  堆积. 图 2(D) 和 (E) 给出了晶体中分子间排列方式, 可以看出, 分子沿长轴方向错位堆积排列, 有意思的是, 该晶体结构中沿分子堆积方向, 相邻分子的重叠萘环部分存在 2 种较强的相互作用 I 和 II. 分子 M1 和 M2 的分子平行错位角为  $23.6^\circ$ , 该 2 个分子相邻最近的部分是 2 个面面堆叠的萘环单元 (即绿色萘环部分), 平面间距为  $0.353\text{ nm}$ , 萘环间形成了较强的相互作用 I (绿色椭圆部分). 而分子 M2 和 M3 之间的平行错位角为  $39^\circ$ , 相邻分子间的平面 (蓝色萘环部分) 间距为  $0.356\text{ nm}$ , 萘环间形成相互作用 II (即蓝色椭圆部分). 分子间错位角 (小于  $54.7^\circ$ ) 表明该分子的固态堆积方式为 J-聚集<sup>[13]</sup>. 通过萘环颜色区分, 发现中间分子 M2 是两边的分子 (M1 或 M3) 围绕分子茚核的纵轴旋转  $180^\circ$  后再与相邻分子发生堆积, 这种堆积结构的形成是由苯氧基团上的邻位甲基对相邻分子的苯氧基团产生明显的位阻效应引起, 抑制了分子间的紧密堆积. 除此之外, 两端柔性的 N 取代基正丁基的构型也明显不同, 这种柔性烷基链的构型对分子的有序堆积也有一定的影响.



**Fig.2** Crystal structure of PBI1 from front view(A) and side view(B), side view along N—N direction(C), packing styles between two adjacent PBI molecules from side view(D) and top view(E)

Hydrogen atom omitted in (A, B); butyl-substituents omitted for simplicity in (C); phenoxy substituents omitted here for simplicity(E).

PBI2 的单晶结构没有得到, 但是通过吸收光谱以及文献[14,15]报道可以推测 PBI2 分子在固态下的分子构型及分子间堆积方式(H-聚集). Scheme 1 为 PBI1 和 PBI2 的分子构型及分子堆积方式示意图. 没有邻位甲基取代时, PBI2 分子在单分子状态下的苯氧基团可以围绕 C—O 单键进行大幅度的旋转, 形成一种较为稳定的构象: 即 4 个苯氧基团位于茚核平面的同一侧, 形成“碗状”分子<sup>[14]</sup>, 如 Scheme 1(II) 所示. 该“碗状”构型的分子的 bay 区苯环之间的空间位阻效应较小, 在固态下可以形成面面堆叠的 H-聚集. 而在苯氧基的邻位引入甲基后, PBI1 分子的 4 个苯氧基团分别分布在茚核平面的两侧, 形成了“X”交叉型分子构型, 如 Scheme 1(I) 所示. 分子间由于甲基的空间排斥作用不能形成面对面紧密堆积, 形成了错位平行堆积的 J-聚集. 因此在分子结构上引入 1 个甲基会对 PBI 分子

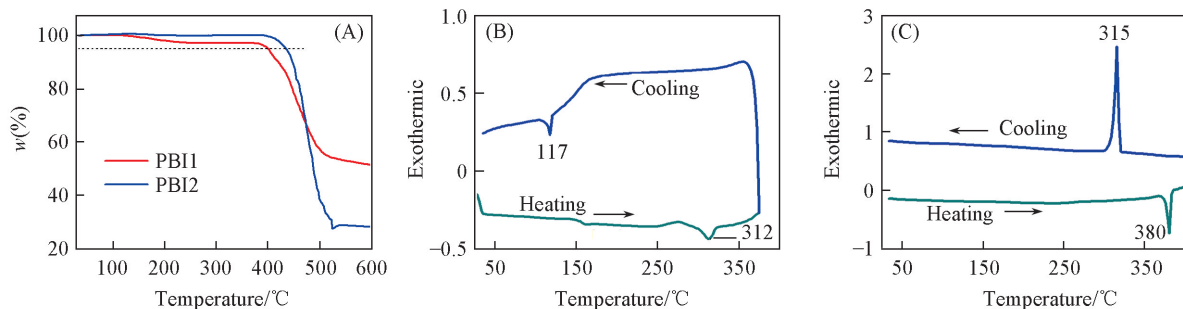


**Scheme 1** Packing styles of PBI1 and PBI2 with different molecular conformations

的构型产生明显影响,进而影响其固态下的堆积方式.

## 2.2 热力学性质

材料的热力学性质也可以反映 bay 区甲基的引入对材料聚集态的影响规律. 热失重分析(TGA)和差式扫描(DSC)分析结果如图 3 所示. 可以看出, 2 种材料都具有很高的热分解温度( $T_d$ ), 表明其具有优异的热稳定性. PBI1 的  $T_d$  为 400 °C, 而 PBI2 的  $T_d$  为 436 °C. PBI1 的热稳定性相对于 PBI2 有所下降可能是由于甲基的引入使得分子苄核六元环键长不均一, 分子键能变小. 而在 DSC 曲线图中, 312 °C 对应的是 PBI1 的熔点温度, PBI2 的熔点温度为 380 °C, 明显高于 PBI1, 这是由于 PBI1 与 PBI2 的分子间堆积排列紧密程度不同, PBI2 相邻分子之间的电子云重叠面积更大, 需要吸收更多的热量来破坏分子间相互作用而达到熔融状态. 在降温过程中, PBI2 在 315 °C 处出现了明显的尖锐的放热峰, 这归因于 PBI2 的结晶放热, 此时分子开始有序堆积. 而 PBI1 在 300 °C 左右并没有观测到结晶放热峰, 但是在 117 °C 出现了 1 个尖锐的吸热峰, 这可能是由于 PBI1 的不同晶相转变引起的<sup>[16]</sup>. 通过热性质对比可知, PBI 分子 bay 区苯氧基上的邻位甲基引入使分子构型发生明显改变, 其热稳定性相对不含甲基的分子有所下降. 同时, 甲基的引入对分子的晶相形成及转变具有一定的影响.



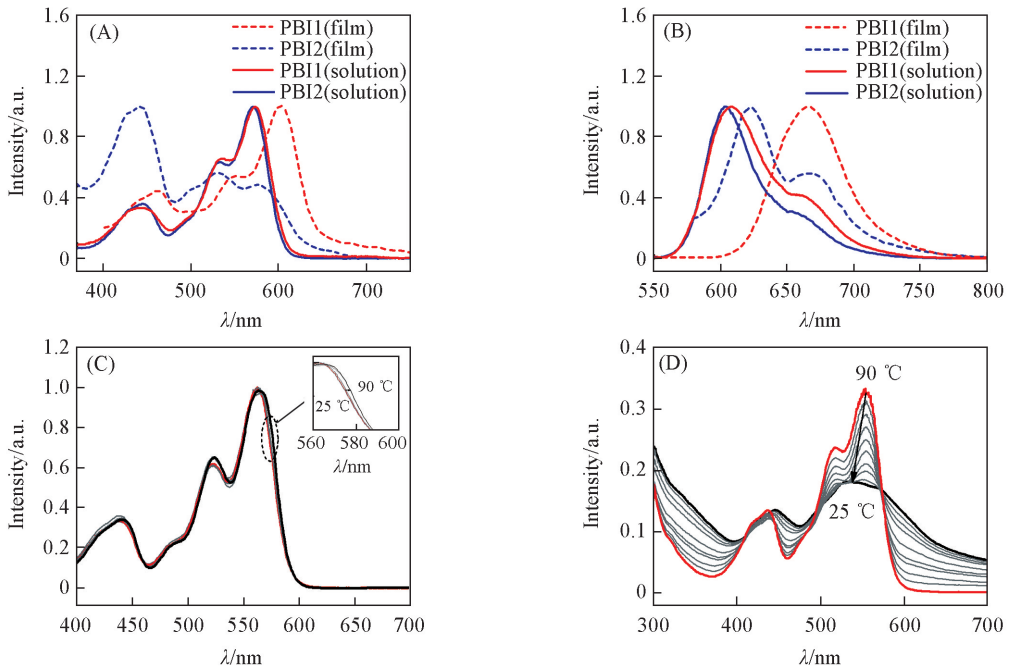
**Fig.3** TGA thermograms of PBI1 and PBI2 measured under nitrogen flow (20 mL/min) at a heating rate of 10 °C/min (A) and DSC curves of PBI1 (B) and PBI2 (C), respectively measured under nitrogen flow at a heating rate of 10 °C/min and a cooling rate of 5 °C/min

## 2.3 光物理性质

图 4(A) 和 (B) 给出了 PBI1 和 PBI2 在溶液薄膜状态下的吸收和发射光谱. 可以看出, PBI1 和 PBI2 的溶液吸收光谱几乎重叠, 最大吸收峰位都在 572 nm 左右, 即甲基的引入对材料在单分子状态下的电子跃迁过程几乎无影响. 将 2 种材料的溶液通过旋涂方法制备成薄膜, 其薄膜吸收光谱表现出明显不同的光谱特征. PBI1 的吸收光谱红移至 601 nm 处, 相对单分子溶液吸收光谱红移了 29 nm, 这是分子间的 J-聚集堆积方式引起的光谱红移<sup>[17,18]</sup>. PBI2 的吸收光谱明显不同于 PBI1, 在长波长范围内的光谱明显变宽, 主峰位相对于单分子吸收光谱发生了蓝移, 这种光谱行为特点与大共轭平面 PBI 衍生物的 H-聚集堆叠一致<sup>[19]</sup>. 薄膜光谱中 446 nm 处的主峰归因于分子的  $S_0-S_2$  的电子跃迁, 在 500~650 nm 范围内的吸收峰变宽且无明显精细结构,  $S_0-S_1$  电子跃迁中的 0-1 振动峰(544 nm)的摩尔吸收系数超过 0-0 峰(588 nm)<sup>[20]</sup>. 除此之外, 2 种材料薄膜的发射光谱特征亦有明显不同, 如图 4(B) 所示. PBI1 分子的发射光谱无精细结构, 具有较大半峰宽, 主峰位于 666 nm 处, 相对于溶液的发射光谱红移了 60 nm. 而 PBI2 分子的发射光谱具有明显的精细结构, 主峰位于 622 nm, 相对于溶液红移了 18 nm, 在 666 nm 处出现了 1 个肩峰. 2 种材料在溶液状态下吸收光谱相似而在薄膜状态下吸收发射光谱明显不同, 主要归因于薄膜状态下分子间堆积方式不同导致聚集态下辐射能量的大小不同. 通过光谱研究可以得出甲基的引入对该类苄二酰亚胺材料的单分子光物理性质几乎无影响, 而对凝聚态下的分子间堆积方式有明显的影响, 即引入甲基后所产生的空间位阻效应使分子间紧密地面面堆叠被抑制, 转而形成错位平行堆积的 J-聚集.

为了进一步研究甲基引入对 PBI 聚集行为的影响, 本文给出 PBI1 和 PBI2 在甲基环己烷(MCH)溶剂中随温度变化的吸收光谱, 分别如图 4(C) 和 (D) 所示. 研究表明, 室温环境下 PBI2 分子在 MCH 中很难完全溶解( $c = 10^{-4}$  mol/L), 须先加热母液至 90 °C, 使材料完全溶解, 其吸收光谱如





**Fig.4** UV-Vis absorption(A) and PL spectra(B) of PBI1 and PBI2 in solution and film state, in  $1.5 \times 10^{-5}$  mol/L chloroform and temperature-dependent UV-Vis absorption spectra of PBI1(C) and PBI2(D) in  $10^{-4}$  mol/L methylcyclohexane

图 4(D) 中红线所示, 此时对应的是 PBI2 在 MCH 中的单分子状态. 随着温度的缓慢降低, 555 nm 处的吸收峰逐渐降低, 600 nm 处的吸收带边逐渐上移, 当温度降至 25 °C 时, 主峰强度下降 1/2 处, 且峰位移动至 530 nm, 该过程伴随着 PBI2 分子随温度降低而发生分子间面面堆叠的 H-聚集. 而引入甲基的 PBI1 分子在 MCH 中的溶解性能明显改善, 且吸收光谱随温度变化的规律完全不同于 PBI2, 即随着温度的缓慢降低, 其光谱特征没有发生明显改变[图 4(C)], 只在 580 nm 处光谱发生较弱的红移.

## 2.4 电化学性质

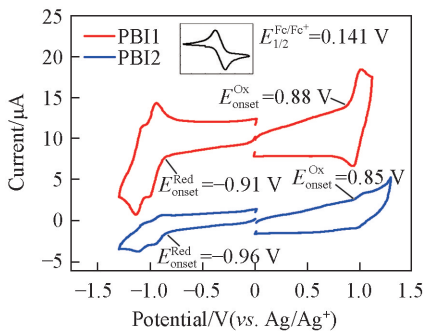
通过循环伏安方法测试了 2 种材料的电化学性质, 如图 5 所示. 2 种材料的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)可以通过以下公式计算得出:

$$E_{\text{HOMO}} = - (4.8 + E_{\text{onset}}^{\text{Ox}} - E_{1/2}^{\text{Fc}/\text{Fc}^+}) \quad (1)$$

$$E_{\text{LUMO}} = - (4.8 + E_{\text{onset}}^{\text{Red}} - E_{1/2}^{\text{Fc}/\text{Fc}^+}) \quad (2)$$

式中:  $E_{\text{onset}}^{\text{Ox}}$  和  $E_{\text{onset}}^{\text{Red}}$  分别为起始氧化电位和起始还原电位;  $E_{1/2}^{\text{Fc}/\text{Fc}^+}$  为二茂铁的半波电位, 在该体系中为 0.141 V.

结果表明 2 种材料分子的电化学性质非常相似, 这也说明苯氧基邻位甲基的引入对 PBI 材料的电子云结构几乎不产生影响. 通过不同方法计算得到的 HOMO 和 LUMO 值列于表 1.



**Fig.5** Cyclic voltammogram (CV) curves of PBI1 and PBI2 in dichloromethane, 0.1 mol/L *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> as electrolyte

Inset: CV curves of Fc/Fc<sup>+</sup>, 298 K, scan rate: 50 mV/s.

**Table 1** Summary of optical properties and energy levels of PBI1 and PBI2

Sample	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$		$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$		$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$		$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	
	Solution	Film	Solution	Film	Cyclic voltammometry method	B3LYP/6-31G(d,p)	Cyclic voltammometry method	B3LYP/6-31G(d,p)
PBI1	572	601	608	666	-5.57	-5.27	-3.78	-2.96
PBI2	572	446	603	622	-5.62	-5.29	-3.81	-2.97

## 2.5 薄膜特点

图 6 给出了 PBI1 和 PBI2 薄膜状态下的原子力显微镜 (AFM) 以及电子扫描显微镜 (SEM) 照片. 图 6(A) 和 (C) 表明引入甲基后 PBI1 薄膜非常均匀平整, 粗糙度为 1.09 nm, 展现了其优异的成膜特

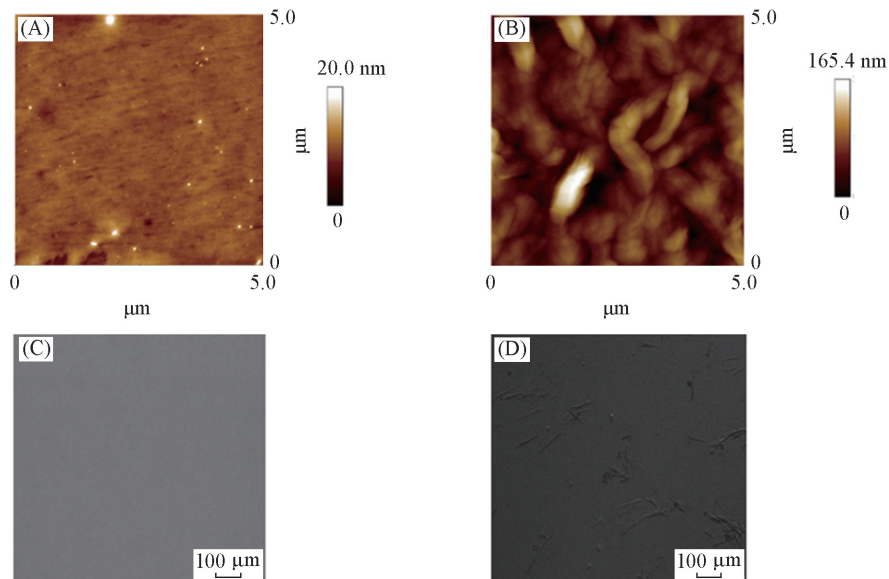


Fig.6 AFM images of PBI1(A) and PBI2(B) films and SEM images of PBI1(C) and PBI2(D) films

性. 而 PBI2 的薄膜非常粗糙, 薄膜中出现较大的棒状聚集体, 如图 6(B) 和 (D) 所示. 通过广角 X 射线衍射 (XRD) 谱 (图 7) 可以看出, PBI2 具有明显的衍射峰 ( $2\theta = 16^\circ$  和  $22.5^\circ$ ), 其中  $2\theta = 22.5^\circ$  所对应的 0.394 nm 可能是 PBI2 分子的相邻萘核骨架平面的面间距. 而带有甲基的 PBI1 的 XRD 谱图则无明显衍射峰, 这说明在氯仿溶剂快速挥发下成膜的过程明显不同于溶剂缓慢挥发培养单晶的过程, 快速挥发成膜使 PBI1 分子间难以有序堆积排列, 聚集明显被抑制, 形成了无定形的薄膜. 薄膜形貌及结晶性能表征表明, 通过甲基的引入可大大改善 PBI 分子的溶液加工性能以及成膜性, 有利于其在光电子器件中的应用.

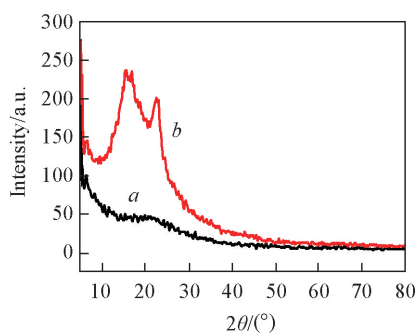


Fig.7 XRD patterns of PBI1(a) and PBI2(b) films on quartz plate spin-coated from 5 mg/mL chloroform at rotating speed of 1500 r/min

## 3 结 论

设计并合成了 2 种结构相似的萘二酰亚胺化合物, 即在 bay 区邻甲基苯氧基取代的 PBI1 与苯氧基团取代的 PBI2. 结果表明, 甲基的引入对材料的分子构型及固态下的聚集行为都产生显著影响, 而对单分子光物理性质几乎没有影响. PBI2 在固态下是面面堆叠的 H-聚集, 而引入甲基后, PBI1 分子由于邻甲基产生较大的空间位阻效应, 其分子间的面面堆叠被抑制, 分子间平行错位堆积, 进而形成了典型的 J-聚集堆积方式. 因此在分子结构中的关键位置引入较小的取代基能够显著调控分子的聚集行为, 有效地减少非光电活性 (增溶性基团) 的含量, 这对光电材料分子的设计合成具有重要的指导意义.

## 参 考 文 献

- [1] Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burns P. L., Holmes A. B., *Nature*, **1990**, 347, 539—541
- [2] Zhan C. L., Yao J. N., *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 1948—1964

- [ 3 ] Neill. M. O., Kelly. S. M., *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 566—584
- [ 4 ] Rodriguez D. G., Schenning A. P. H. J., *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 310—325
- [ 5 ] Würthner F. Kaiser T. E., Saha-Möller C. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3376—3410
- [ 6 ] Würthner F., *Chem. Commun.*, **2004**, 1564—1579
- [ 7 ] Würthner F., Saha-Möller C. R., Fimmel B., Ogi S., Leowanawat P., Schmidt D., *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 962—1052
- [ 8 ] Meng D., Sun D., Zhong C. M., Liu T., Fan B. B., Huo L. J., Li Y., Jiang W., Choi H. S., Kim T., Kim J. Y., Sun Y. M., Wang Z. H., Heeger A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 375—380
- [ 9 ] Jiang W., Ye L., Li X. G., Xiao C. Y., Tan F., Zhao W. C., Hou J. H., Wang Z. H., *Chem. Commun.*, **2014**, 1024—1026
- [ 10 ] Zhang X., Lu Z. H., Ye L., Zhan C. L., Hou J. H., Zhao S. Q., Jiang B., Zhao Y., Huang J. H., Zhang S. L., Liu Y., Shi Q., Liu Y. Q., Yao J. N., *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 5791—5797
- [ 11 ] Schlosser F., Stepanenko V., Würthner F., *Chem. Commun.*, **2010**, 8350—8352
- [ 12 ] Gao J., Xiao C. Y., Jiang W., Wang Z. H., *Org. Lett.*, **2014**, 16, 394—397
- [ 13 ] Kasha M., Rawls H. R., Ashraf El-Bayoumi M., *Pure Appl. Chem.*, **1965**, 11, 371—392
- [ 14 ] Wu H. X., Xue L., Shi Y., Chen Y. L., Li X. Y., *Langmuir*, **2011**, 27, 3074—3082
- [ 15 ] Xie Z. Q., Würthner F., *Org. Lett.*, **2010**, 12, 3204—3207
- [ 16 ] Toda A., Taguchi K., Nozaki K., Konishi M., *Polymer*, **2014**, 55, 3186—3194
- [ 17 ] Kaiser T. E., Stepanenko V., Würthner F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6719—6732
- [ 18 ] Wang H., Kaiser T. E., Uemura S., Würthner F., *Chem. Commun.*, **2008**, 1181—1183
- [ 19 ] Yagai S., Seki T., Karatsu T., Kitamura A., Würthner F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 3367—3371
- [ 20 ] Ding L. W., Yang X. G., Zhong W. B., Liu C., Liu Z. H., Zhang F. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2013**, 34(5), 1277—1283  
(丁立伟, 杨新国, 钟文斌, 刘存, 刘振辉, 张凤菊. 高等学校化学学报, **2013**, 34(5), 1277—1283)

## Molecular Conformation and Aggregation Regulation of Bay-substituted Perylene Bismides: *ortho*-Methyl Steric Hindrance<sup>†</sup>

ZHANG Wenqiang<sup>1,2</sup>, ZHOU Jiadong<sup>2</sup>, MA Weitao<sup>2</sup>, ZHU Na<sup>2</sup>,  
XIE Zengqi<sup>2\*</sup>, LIU Linlin<sup>2</sup>, MA Yuguang<sup>2\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices,  
South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract** The introduction of optoelectronically inactive long chain alkyl substituents commonly used to improve the solubility and film processing can inhibit intermolecular charge transfer in organic semiconductors. Therefore, to decrease the inactive alkyl substituents is important for next generation semiconductors. Herein, we designed and synthesized two perylene bisimide derivatives (PBI1 and PBI2) and investigated the effect of *ortho*-methylphenoxy substituent in bay area on molecular conformation and packing modes in the solid-state. The single crystal analysis confirmed that introduction of CH<sub>3</sub> could significantly affect the molecular conformation of PBI, leading to cross-style four phenoxy groups. The steric hindrance of CH<sub>3</sub> inhibited the intermolecular  $\pi$ - $\pi$  stacking, increased the solubility and enhanced the film-forming characters. The results show that CH<sub>3</sub> at the key positions of  $\pi$ -conjugated skeleton could effectively regulate the molecular aggregation. The strategy provides an excellent method to enhance the film processing and decrease the optoelectronic inactive alkyl substituents, therefore an important step forward for the design of new optoelectronic materials.

**Keywords** Perylene bisimide; Steric hindrance; Aggregation; Molecular conformation; *ortho*-Methyl substituent  
(Ed.: D, Z)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.51373054, 51573055), the National Basic Research Program of China (No.2014CB643504) and the Science and Technology Program of Guangzhou, China (No.201707020024).