卤代二苯乙烯体系中卤-卤相互作用的调控及其对分子聚集态和发光特性的影响

魏启兵^{1,2}, 吴洪卓², 乔小兰², 赵宝国^{1*}, 李洪祥^{2*}

1. 上海师范大学资源科学教育部重点实验室, 上海稀土功能材料重点实验室, 上海 200234

2. 中国科学院有机功能分子合成与组装化学重点实验室, 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032

*通讯作者, E-mail: zhaobg2006@hotmail.com; lhx@sioc.ac.cn

收稿日期: 2018-08-04; 接受日期: 2018-08-27; 网络版发表日期: 2018-10-31

国家自然科学基金(编号: 21672252、21472116)、上海启明星计划(编号: 18QA1405000)和中国科学院青年创新促进会(编号: 2018290)资助项目

摘要 卤素-卤素($X\cdots X$)相互作用是一类强的分子间相互作用, 这种非共价键分子间的相互作用对有机 π 分子的聚集态结构和光电特性具有重要的影响. 本文通过在反式二苯乙烯类化合物骨架上引入给电子基团甲硫基和调节卤素取代基的位置, 实现了分子间卤素-卤素相互作用的可控构筑, 并进一步研究了卤素-卤素相互作用对卤代反式二苯乙烯类分子聚集态和发光特性的影响. 该实验结果为调控有机 π 分子聚集态结构, 获得高性能有机光电材料提供了新思路.

关键词 卤素-卤素($X\cdots X$)相互作用, 有机 π 分子, 反式二苯乙烯, 聚集态结构, 发光特性

1 引言

有机 π 分子由于其离域的 π 电子, 呈现独特的物理化学性质, 是一类重要的有机功能材料^[1~11]. 有机 π 分子聚集态结构对材料的性能具有重要影响, 根据有机 π 分子的用途调控其聚集态结构对于获得高性能材料至关重要^[12~17]. 与无机化合物相比, 有机分子由于分子间作用力弱、自组装难以控制, 其聚集态结构的调控仍然具有很大的挑战性. 目前人们通常通过 π - π 相互作用、CH- π 相互作用、烷基-烷基相互作用和氢键等来调控有机 π 分子的聚集态结构^[18~23]. 卤素-卤素相互作用是另一种强的相互作用, 然而当前对于卤素-卤素相

互作用的研究却很少^[24]. 如何构筑有机 π 分子间的卤素-卤素相互作用以及卤素-卤素相互作用对有机 π 分子物理化学性质的影响目前尚不清楚. 因此如何通过合理的分子设计来调控有机 π 分子间卤素-卤素相互作用的形成, 进而研究卤素-卤素相互作用对分子聚集态物理化学性质的影响具有非常重要的意义.

反式二苯乙烯类化合物是一类重要的有机 π 共轭结构单元, 其在有机光电材料等领域具有非常广泛的应用^[25~27]. 反式二苯乙烯类化合物具有良好的平面性, 易于结晶, 这为通过单晶结构研究有机 π 分子间卤素-卤素相互作用提供了良好的基础. 本文设计合成了一系列卤代反式二苯乙烯类化合物(结构式见图1), 通过

引用格式: Wei Q, Wu H, Qiao X, Zhao B, Li H. Regulation of Halogen-Halogen interaction in Halogen substituted *trans*-stilbenes and its effect on aggregation structures and luminescence properties. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 338–345, doi: 10.1360/N032018-00175

图 1 Br-DPE和Br/Cl/I/Br*-BMTPE的结构式及合成路线

Figure 1 The chemical structures and synthetic routes of Br-DPE and Br/Cl/I/Br*-BMTPE.

引入给电子的甲硫基和调节卤素取代基的位置, 实现了分子间卤素-卤素相互作用的可控构筑, 进而研究了卤素-卤素相互作用对分子堆积方式和发光特性的影响. 实验结果表明, 给电子的甲硫基基团和卤素的取代位置对于卤素-卤素相互作用的形成至关重要. 这为如何有效构筑有机 π 分子间的卤素-卤素相互作用并利用该作用进一步实现对分子堆积方式以及发光特性的调控提供了基础.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所用的化学试剂及溶剂均为分析纯. 四氢呋喃(THF)经金属钠除水干燥后使用, 其他试剂未经进一步纯化处理直接使用.

紫外-可见光谱: 由U-3900紫外可见光谱仪测定; 荧光光谱: 由HITACHI F-2700光谱仪测定(日本); 质谱(MS): 由Agilent HP5973或HP5989A型质谱仪(美国)测定; 核磁共振(^1H -NMR): 由Bruker DRX 400 (德国)或Varian Mercury 300 (美国)核磁共振波谱仪测定, 采用氘代氯仿为溶剂, TMS为内标; 晶体结构: 由D8 VENTURE X射线单晶衍射仪测定(美国), 化合物Br-DPE单晶由正己烷重结晶获得, 化合物Br/Cl/I-BMTPE和化合物Br*-BMTPE单晶由二氯甲烷重结晶获得.

2.2 合成路线及表征

2.2.1 反式1,2-双(3-溴苯基)乙烯(Br-DPE)的合成

取100 mL三口瓶, 加入锌粉(3.2 g, 48.6 mmol), 抽真空换氮气3次, 然后加入四氢呋喃(35 mL). 将反应体系降至 0°C , 加入四氯化钛(5.3 mL, 48.6 mmol), 随后加热回流1 h. 将反应液冷却到室温, 加入3-溴苯甲醛(3.0 g, 16.2 mmol)的THF溶液(15 mL). 将上述反应液加热回流8 h, 然后停止加热, 冷却至室温. 将反应液缓慢倒入150 mL饱和碳酸氢钠水溶液中搅拌3 h. 用二氯甲烷萃取, 分离出的有机相用无水硫酸镁干燥, 抽滤后将溶剂旋干. 最后用正己烷进行重结晶, 得到白色片状晶体(1.42 g, 52%). ^1H -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 7.66 (s, 2H), 7.41 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.23 (t, $J=7.9$ Hz, 4H), 7.01 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 139.6, 135.0, 128.98, 128.6, 127.8, 127.2, 122.3. MS (EI): m/z 335 $[\text{M}]^+$, HRMS (EI, m/z) Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2$: 335.9146 $[\text{M}]^+$, Found: 335.9149.

2.2.2 5-溴-2-(甲硫基)苯甲醛(2a)的合成

取100 mL三口瓶, 加入5-溴-2-氟苯甲醛(5.0 g, 24.65 mmol), 在氮气保护条件下加入 N,N -二甲基甲酰胺(30 mL), 随后加入甲硫醇钠(2.0 g, 27.11 mmol). 反应溶液在室温条件下搅拌反应1.5 h, 随后加入碎冰, 即

有大量类白色固体析出。布氏漏斗抽滤即得产物 (4.6 g, 82%)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 10.22 (s, 1H), 7.91 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), 7.64 (dd, $J=8.5, 2.3$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 2.49 (s, 3H). MS (EI): m/z 231 $[\text{M}]^+$.

2.2.3 反式1,2-双(5-溴-2-(甲硫基)苯基)乙烯(Br-B-MTPE)的合成

该化合物的合成过程与化合物Br-DPE类似, 由5-溴-2-(甲硫基)苯甲醛(2a)通过锌粉催化的麦克默里反应得到, 产率为95%。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 (d, $J=2.1$ Hz, 2H), 7.42~7.32 (m, 4H), 7.16 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 2.46 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 138.2, 136.7, 134.5, 131.3, 129.1, 128.8, 127.8, 16.8. MS (EI): m/z 428 $[\text{M}]^+$, HRMS (EI, m/z) Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{S}_2$: 428.8975 $[\text{M}]^+$, Found: 428.8976.

2.2.4 5-氯-2-(甲硫基)苯甲醛(2b)的合成

该化合物的合成过程与化合物5-溴-2-(甲硫基)苯甲醛类似, 起始原料为5-氯-2-氟苯甲醛, 产率为85%。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 10.24 (s, 1H), 7.78 (d, $J=2.1$ Hz, 1H), 7.49 (dd, $J=8.5$ Hz, 2.1 Hz, 1H), 7.37~7.20 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 2.50 (s, 3H). MS (EI): m/z 188 $[\text{M}]^+$.

2.2.5 反式1,2-双(5-氯-2-(甲硫基)苯基)乙烯(Cl-B-MTPE)的合成

该化合物的合成过程与化合物Br-DPE类似, 由5-氯-2-(甲硫基)苯甲醛(2b)经过麦克默里反应得到, 产率为72%。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.58 (s, 2H), 7.40 (s, 2H), 7.24 (s, 4H), 2.47 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 138.0, 136.0, 131.9, 128.9, 128.4, 127.8, 126.2, 16.7. MS (EI): m/z 340 $[\text{M}]^+$, HRMS (EI, m/z) Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{S}_2$: 340.9986 $[\text{M}]^+$, Found: 340.9987.

2.2.6 5-碘-2-(甲硫基)苯甲醛(2c)的合成

该化合物的合成过程与化合物5-溴-2-(甲硫基)苯甲醛类似, 起始原料为5-碘-2-氟苯甲醛, 产率为83%。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 10.17 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 7.80 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.08 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 2.48

(s, 3H). MS (EI): m/z 278 $[\text{M}]^+$.

2.2.7 反式1,2-双(5-碘-2-(甲硫基)苯基)乙烯(I-BM-TPE)的合成

该化合物的合成过程与化合物Br-DPE类似, 由5-碘-2-(甲硫基)苯甲醛(2c)经麦克默里反应得到, 为浅黄色固体(产率为64%)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.87 (d, $J=1.8$ Hz, 2H), 7.56 (dd, $J=8.3$ Hz, 1.9 Hz, 2H), 7.27 (s, 2H), 7.01 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 2.46 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 138.4, 137.7, 137.1, 136.8, 135.0, 128.6, 127.6, 16.3. MS (EI): m/z 524 $[\text{M}]^+$, HRMS (EI, m/z) Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{I}_2\text{S}_2$: 524.8696 $[\text{M}]^+$, Found: 524.8699.

2.2.8 4-溴-2-(甲硫基)苯甲醛(2d)的合成

取50 mL三口瓶, 加入4-溴-2-氟苯甲醛(1.2 g, 5.9 mmol)和甲硫醇钠(483 mg, 6.5 mmol), 然后 0°C 下加入 N,N -二甲基甲酰胺(DMF), 在该温度下反应1 h, 然后升至室温搅拌12 h. 加入碎冰, 有类白色固体析出, 布氏漏斗抽滤即得产物(1.02 g, 75%)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 10.18 (s, 1H), 7.65 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.46~7.40 (m, 2H), 2.50 (s, 3H). MS (EI): m/z 231 $[\text{M}]^+$.

2.2.9 反式1,2-双(4-溴-2-(甲硫基)苯基)乙烯(Br*-BMTPE)的合成

该化合物的合成过程与化合物Br-DPE类似, 由4-溴-2-(甲硫基)苯甲醛(2d)经麦克默里反应得到, 产率为83%。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.45 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 7.36 (s, 2H), 7.33 (dd, $J=8.5$ Hz, 6.4 Hz, 2H), 7.30 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 2.48 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 139.6, 135.0, 128.9, 128.6, 127.8, 127.2, 122.3, 16.3. MS (EI): m/z 428 $[\text{M}]^+$, HRMS (EI, m/z) Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{S}_2$: 428.8976 $[\text{M}]^+$, Found: 428.8976.

2.3 晶体结构的测定

我们通过重结晶的方法分别得到了目标化合物Br-DPE、Br/Cl/I/Br*-BMTPE的单晶, 经D8 VENTURE型X射线单晶衍射仪进行结构测试, 得到的化合物晶体学参数详见表1.

表 1 化合物Br-DPE、Br^{*}Br/CI/I-BMTPE的晶体学参数Table 1 Crystallographic parameters of compounds Br-DPE and Br^{*}Br/CI/I-BMTPE

化合物	Br-DPE	Br-BMTPE	CI-BMTPE	I-BMTPE	Br [*] -BMTPE
分子式	C ₁₄ H ₁₀ Br ₂	C ₁₆ H ₁₄ Br ₂ S ₂	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ S ₂	C ₁₆ H ₁₄ I ₂ S ₂	C ₁₆ H ₁₄ Br ₂ S ₂
相对分子质量	338.02	430.21	341.29	524.19	430.21
温度	173(2) K	173(2) K	296(2) K	173(2) K	296(2) K
键长	1.54178 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	1.54178 Å	0.71073 Å
晶系	单斜	单斜	单斜	单斜	单斜
空间群	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	9.7735(8)	18.3392(7)	18.1548(5)	12.7128(11)	5.369(4)
<i>b</i> (Å)	3.9672(3)	4.7624(2)	4.80930(10)	4.5450(5)	20.271(12)
<i>c</i> (Å)	15.5248(12)	18.5594(8)	18.5751(6)	14.7654(14)	7.596(5)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	93.005(2)	96.425(2)	97.7360(10)	92.745(6)	91.48(2)
γ (°)	90	90	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	601.12(8)	1614.24(12)	1607.07(8)	852.16(14)	826.5(9)
<i>D</i> (g/cm ³)	1.867	1.770	1.411	2.043	1.729
<i>Z</i>	2	4	4	2	2
<i>F</i> (000)	328.0	848	704	496.0	424

3 结果与讨论

本文所设计的卤代反式二苯乙烯化合物的合成路线详见图1。化合物Br-DPE为3-位溴代的反式二苯乙烯; Br/CI/I-BMTPE为含有给电子甲硫基和不同卤素取代基的反式苯乙烯类化合物; 化合物Br^{*}-BMTPE是化合物Br-BMTPE的同分异构体, 但溴原子的取代位置不同。它们的结构经由¹H-NMR、质谱(MS)和单晶结构确定。

3.1 晶体结构

3.1.1 化合物Br-DPE的晶体结构

化合物Br-DPE的单晶为片状白色晶体。X射线晶体学结构分析表明, 晶体中化合物Br-DPE呈边对面型的鱼骨状堆积, 分子间存在强的Br- π 相互作用(图2(a))。此外, 化合物Br-DPE晶体中观测到 π - π 相互作用, 但 π - π 堆积的重叠面积很小(图2(b))。从单晶结构可以看出分子间不存在Br $\cdots$ Br相互作用。

3.1.2 化合物Br-BMTPE的晶体结构

化合物Br-BMTPE的单晶为细长针状浅黄色晶体。X射线晶体学结构分析表明, 化合物Br-BMTPE在

晶体中呈头对头的鱼骨状堆积。与化合物Br-DPE类似, 化合物Br-BMTPE分子间存在 π - π 相互作用, 但 π - π 重叠的面积远大于化合物Br-DPE(图3(a~c))。另外, 从单晶结构可以看出化合物Br-BMTPE分子间存在强的Br $\cdots$ Br相互作用, 溴原子之间的距离为3.342 Å, 小于溴原子间的范德华半径。通过与化合物Br-DPE的对比发现给电子基团甲硫基的引入不仅改变了化合物的堆积方式, 增强了 π - π 堆积重叠, 同时有效地构筑了Br $\cdots$ Br相互作用, 这为如何有效地构筑卤素-卤素相互作用提供了重要的指导作用。

3.1.3 化合物CI-BMTPE和I-BMTPE的晶体结构

与化合物Br-BMTPE类似, 化合物CI-BMTPE和I-BMTPE的单晶均为细长针状浅黄色晶体。X射线晶体学结构分析表明, 晶体中化合物CI-BMTPE和I-BMTPE也呈现典型的头对头鱼骨状堆积, 并且存在 π - π 堆积。它们的 π - π 重叠面积与化合物Br-BMTPE类似。它们的 π - π 相互作用的距离分别为3.322和3.294 Å(图3(d~i))。从单晶结构可以看出CI-BMTPE和I-BMTPE分子间存在强的Cl $\cdots$ Cl和I $\cdots$ I相互作用, Cl $\cdots$ Cl和I $\cdots$ I间的距离分别为3.341和3.837 Å, 远小于

图 2 (a, b) 化合物Br-DPE的单晶结构; (c, d) 化合物Br*-BMTPE的单晶结构(网络版彩图)

Figure 2 (a, b) Single crystal structure of compound Br-DPE. (c, d) Single crystal structure of compound Br*-BMTPE (color online).

图 3 (a~c) 化合物Br-BMTPE的单晶结构; (d~f) 化合物Cl-BMTPE的单晶结构; (g~i) 化合物I-BMTPE的单晶结构(网络版彩图)

Figure 3 The crystal structures of compounds of Br-BMTPE (a~c), Cl-BMTPE (d~f) and I-BMTPE (g~i) (color online).

氯原子间和碘原子间的范德华半径。Cl-BMTPE和I-BMTPE分子间存在的卤素-卤素相互作用进一步表明给电子基团甲硫基的引入对于卤素-卤素相互作用的形成至关重要。

3.1.4 化合物Br*-BMTPE的晶体结构

化合物Br*-BMTPE的单晶为短小针状白色晶体。X射线晶体学结构分析表明, 与Br-BMTPE类似, 化合物Br*-BMTPE在晶体中呈现典型的头对头鱼骨状堆积。但Br*-BMTPE在晶体中不存在 π - π 堆积。另外从单晶结构可以看出其分子间不存在Br $\cdots$ Br相互作用, 溴原子与邻近的分子形成Br- π 相互作用(图2(c, d))。Br*-BMTPE的单晶结构表明分子中卤素原子取代的位置决定着卤素-卤素相互作用的形成。

3.2 化合物Br-DPE、Br*/Br/Cl/I-BMTPE的紫外可见光谱

我们通过紫外-可见光谱对目标化合物的吸收特性进行了研究, 它们的溶液和薄膜吸收光谱见图4。溶液吸收光谱选用氯仿作为溶剂, 浓度为 2×10^{-5} mol/L; 薄膜选用滴膜的制备方法。薄膜XRD结果显示, 上述化合物的薄膜与其单晶为同一晶相。从溶液吸收光谱可以看出, Br-DPE的末端吸收出现在350 nm; Br-BMTPE、Cl-BMTPE、I-BMTPE和Br*-BMTPE具有类似的吸收光谱, 它们的末端吸收在400 nm, 这说明甲硫基的引入增大了分子体系的共轭程度(π 体系)。与溶液吸收相比, 上述化合物的吸收发生了明显的红移, 表明分子间存在强的相互作用。另外上述化合物在紫

外区(<400 nm)具有强的吸收, 特别是含有给电子基团甲硫基的化合物 **Br-BMTPE**、**Cl-BMTPE**、**I-BMTPE** 和 **Br⁺-BMTPE** 在整个紫外区几乎是全谱吸收, 这一独特特性表明该类分子在抗紫外线材料等领域具有潜在的应用。

3.3 分子 **Br⁺/Br/Cl/I-BMTPE** 的荧光发射光谱

我们通过荧光光谱对目标化合物的荧光特性进行了研究。化合物 **Br-DPE** 无论是溶液还是固态均无荧

光。但含有给电子基团甲硫基的化合物 **Br-BMTPE**、**Cl-BMTPE**、**I-BMTPE** 和 **Br⁺-BMTPE** 在溶液和薄膜都有荧光发射, 其发射光谱如图 5(a, b) 所示。与溶液荧光光谱相比, **Br-BMTPE**、**Cl-BMTPE**、**I-BMTPE** 和 **Br⁺-BMTPE** 的薄膜荧光光谱发生了红移, 表明分子间存在强的相互作用。通常分子间的 π - π 堆积会淬灭固态荧光, 尽管 **Br-BMTPE**、**Cl-BMTPE** 和 **I-BMTPE** 化合物分子间存在强的 π - π 重叠, 但其固态仍具有荧光发射 (图 5(b, d), 表 2), 特别是 **Cl-BMTPE** 晶体在固态具有强

图 4 化合物 **Br-DPE**、**Br/Cl/I/Br⁺-BMTPE** 的溶液(a)和薄膜(b)的紫外可见光吸收图(网络版彩图)

Figure 4 UV-vis absorption spectra of **Br-DPE** and **Br/Cl/I/Br⁺-BMTPE**. (a) Solution absorptions; (b) film absorptions (color online).

图 5 化合物 **Br-DPE**、**Br/Cl/I/Br⁺-BMTPE** 的溶液(a)和薄膜(b)的荧光发射, 溶液(c)和晶体(d)的荧光显色现象。(其中(c): 从左向右依次为 **Br-DPE**、**Br/Cl/I/Br⁺-BMTPE** 溶于氯仿中, 并在 365 nm 紫外灯下显色的荧光现象; (d): 从 i 到 v 依次为 **Br-DPE**、**Br/Cl/I/Br⁺-BMTPE** 晶体, 在 365 nm 紫外灯下的荧光显色现象) (网络版彩图)

Figure 5 Solution (a) and film (b) fluorescence spectra of compounds **Br-DPE** and **Br/Cl/I/Br⁺-BMTPE**; their solution (c) and crystal (d) fluorescence color phenomenon (color online).

表 2 化合物Br/Cl/I/Br^{*}-BMTPE晶体的绝对荧光量子效率Table 2 Absolute fluorescence quantum efficiency of compounds Br/Cl/I/Br^{*}-BMTPE

化合物	Br-BMTPE	Cl-BMTPE	I-BMTPE	Br [*] -BMTPE
绝对荧光量子效率	13.31%	61.60%	9.02%	80.69%

的荧光, 其绝对荧光量子效率达61.6%, 表明上述化合物在发光材料方面具有潜在的应用. 化合物Cl-BMTPE、Br-BMTPE和I-BMTPE的绝对荧光量子效率呈下降趋势, 这与卤素重原子效应会淬灭荧光的结论相一致. Br-BMTPE和Br^{*}-BMTPE荧光量子效率的差异表明卤素取代位置对有机 π 分子发光性能具有重要影响.

4 结论

本文设计合成了5个卤素取代的反式二苯乙烯类化合物, 系统研究了给电子基团、卤素取代类型和位置对聚集态中卤素-卤素相互作用的影响. 单晶结构解析表明Br-BMTPE、Cl-BMTPE和I-BMTPE分子间

存在强的卤素-卤素相互作用, 而Br-DPE和Br^{*}-BMTPE分子间不存在卤素-卤素相互作用, 表明给电子基团和卤素取代基的位置对于卤素-卤素相互作用的形成至关重要, 即通过引入给电子取代基和改变卤素取代位置可以实现有机 π 分子间卤素-卤素相互作用的调控构筑. 上述化合物在紫外光区间具有强的吸收, 显示它们在紫外吸收材料方面具有潜在的应用. 化合物Br-BMTPE、Cl-BMTPE和I-BMTPE和Br^{*}-BMTPE在溶液和固态均具有荧光发射, 尤其是具有卤素-卤素相互作用的Br-BMTPE和Cl-BMTPE, 尽管分子间存在强的 π - π 相互作用, 但其固态(晶体)仍具有强的荧光, 这为同时具有导电和发光特性的功能材料如发光晶体管材料的设计合成提供了参考.

参考文献

- Li J, Wang M, Ren S, Gao X, Hong W, Li H, Zhu D. *J Mater Chem*, 2012, 22: 10496–10500
- Wang M, Li J, Zhao G, Wu Q, Huang Y, Hu W, Gao X, Li H, Zhu D. *Adv Mater*, 2013, 25: 2229–2233
- Yuan Y, Giri G, Ayzner AL, Zoombelt AP, Mannsfeld SCB, Chen J, Nordlund D, Toney MF, Huang J, Bao Z. *Nat Commun*, 2014, 5: 3005
- Zhang F, Hu Y, Schuettfort T, Di C, Gao X, McNeill CR, Thomsen L, Mannsfeld SCB, Yuan W, Sirringhaus H, Zhu D. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 2338–2349
- Li L, Tang Q, Li H, Yang X, Hu W, Song Y, Shuai Z, Xu W, Liu Y, Zhu D. *Adv Mater*, 2007, 19: 2613–2617
- Dai S, Zhao F, Zhang Q, Lau TK, Li T, Liu K, Ling Q, Wang C, Lu X, You W, Zhan X. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1336–1343
- Sun D, Meng D, Cai Y, Fan B, Li Y, Jiang W, Huo L, Sun Y, Wang Z. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11156–11162
- Bin H, Yang Y, Zhang ZG, Ye L, Ghasemi M, Chen S, Zhang Y, Zhang C, Sun C, Xue L, Yang C, Ade H, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 5085–5094
- Yuan WZ, Gong Y, Chen S, Shen XY, Lam JWY, Lu P, Lu Y, Wang Z, Hu R, Xie N, Kwok HS, Zhang Y, Sun JZ, Tang BZ. *Chem Mater*, 2012, 24: 1518–1528
- Liu S, Zhang X, Ou C, Wang S, Yang X, Zhou X, Mi B, Cao D, Gao Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 26242–26251
- Sonar P, Soh MS, Cheng YH, Henssler JT, Sellinger A. *Org Lett*, 2010, 12: 3292–3295
- Park SK, Jackson TN, Anthony JE, Mourey DA. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 063514
- Giri G, Verploegen E, Mannsfeld SCB, Atahan-Evrenk S, Kim DH, Lee SY, Becerril HA, Aspuru-Guzik A, Toney MF, Bao Z. *Nature*, 2011, 480: 504–508
- Chen P, Shi S, Wang H, Qiu F, Wang Y, Tang Y, Feng JR, Guo H, Cheng X, Guo X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 21481–21491
- Gross YM, Trefz D, Tkachov R, Untilova V, Brinkmann M, Schulz GL, Ludwigs S. *Macromolecules*, 2017, 50: 5353–5366
- McDearmon B, Lim E, Lee IH, Kozycz LM, O'Hara K, Robledo PI, Venkatesan NR, Chabinye ML, Hawker CJ. *Macromolecules*, 2018, 51: 2580–2590
- Dou JH, Zheng YQ, Yao ZF, Yu ZA, Lei T, Shen X, Luo XY, Sun J, Zhang SD, Ding YF, Han G, Yi Y, Wang JY, Pei J. *J Am Chem Soc*, 2015,

137: 15947–15956

- 18 Takahashi Y, Hasegawa T, Horiuchi S, Kumai R, Tokura Y, Saito G. *Chem Mater*, 2007, 19: 6382–6384
- 19 Kim R, Amegadze PSK, Kang I, Yun HJ, Noh YY, Kwon SK, Kim YH. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 5719–5727
- 20 Lv A, Puniredd SR, Zhang J, Li Z, Zhu H, Jiang W, Dong H, He Y, Jiang L, Li Y, Pisula W, Meng Q, Hu W, Wang Z. *Adv Mater*, 2012, 24: 2626–2630
- 21 Li J, Qiao X, Xiong Y, Li H, Zhu D. *Chem Mater*, 2014, 26: 5782–5788
- 22 Lei T, Dou JH, Cao XY, Wang JY, Pei J. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 12168–12171
- 23 Gsänger M, Oh JH, Könnemann M, Höffken HW, Krause AM, Bao Z, Würthner F. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 740–743
- 24 Cavallo G, Metrangolo P, Milani R, Pilati T, Priimagi A, Resnati G, Terraneo G. *Chem Rev*, 2016, 116: 2478–2601
- 25 Huang W, Zhang H, Ma J, Chen M, Zhu H, Wang W. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 6200–6208
- 26 Zhang X, Ma Z, Yang Y, Zhang X, Jia X, Wei Y. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 8932–8938
- 27 Dong X, Yang Y, Sun J, Liu Z, Liu BF. *Chem Commun*, 2009, 19: 3883

Regulation of Halogen-Halogen interaction in Halogen substituted *trans*-stilbenes and its effect on aggregation structures and luminescence properties

Qibing Wei^{1,2}, Hongzhuo Wu², Xiaolan Qiao², Baoguo Zhao^{1*}, Hongxiang Li^{2*}

¹ Key Laboratory of Resource Science, Ministry of Education, Shanghai Normal University, Shanghai Key Laboratory of Rare Earth Functional Materials, Shanghai 200234, China

² Key Laboratory of Organic Functional Molecular Synthesis and Assembly Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China

*Corresponding authors (email: zhaobg2006@hotmail.com; lhx@sioc.ac.cn)

Abstract: Halogen-halogen (X···X) interaction is a kind of strong intermolecular interaction. This interaction has great impact on the aggregation structures and optoelectronic properties of organic π -conjugated molecules. However, it is still a great challenge to tune the X···X interactions among organic π -conjugated molecules. In this article, with *trans*-stilbene as an example, the regulation of halogen-halogen interactions between organic π -conjugated molecules is achieved through chemical structure modification, that is introducing electron-donating methylthio group and changing the position of halogen substituents on *trans*-stilbene skeleton. The influence of halogen-halogen interactions on the aggregation structure and luminescence properties of *trans*-stilbenes was investigated.

Keywords: halogen-halogen (X···X) interaction, organic π -conjugated molecule, *trans*-stilbene, aggregated structure, luminescence properties

doi: [10.1360/N032018-00175](https://doi.org/10.1360/N032018-00175)