

# 茈二酰亚胺类液晶材料研究进展

张海峰<sup>1</sup>, 王桂霞<sup>1\*</sup>, 孔翔飞<sup>1</sup>, 苏剑<sup>1</sup>, 谭玉东<sup>2</sup>

(1. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004;

2. 江苏和成显示科技股份有限公司, 江苏 南京 210000)

**摘要:**从茈二酰亚胺位功能化、港湾位修饰 2 个方面对茈二酰亚胺液晶类化合物的合成进行了综述, 并结合其光学、热稳定性性质, 对其在太阳能电池领域的发展前景进行了展望。

**关键词:**茈二酰亚胺; 盘状液晶; 功能化; 修饰; 应用

中图分类号: 062

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)05-0052-04

## Research progress of perylene diimide liquid crystalline materials

ZHANG Hai-feng<sup>1</sup>, WANG Gui-xia<sup>1\*</sup>, KONG Xiang-fei<sup>1</sup>, SU Jian<sup>1</sup>, TAN Yu-dong<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

2. Jiangsu Hecheng Display Technology Co., Ltd., Nanjing 210000, China)

**Abstract:** In this paper, the functionalization of amide site and the modification of bay position of perylene diimide are reviewed. Its application in solar cells is also prospected based on its optical and thermal stability.

**Key words:** perylene diimide; discotic liquid crystal; functionalization; modification; application

由盘状分子呈现的液晶相称之为盘状液晶<sup>[1]</sup>, 其典型结构特点是盘状分子排列成柱状堆积。分子在液晶态具有流动性, 能够呈现超分子结构缺陷的自我修复能力。具有芳香共轭结构的盘状液晶分子可呈现较高的电导特性及各向异性<sup>[2]</sup>, 是理想的载流子传输材料, 可应用于化学传感器、纳米技术<sup>[3-6]</sup>、液晶显示<sup>[7]</sup>、气敏元件<sup>[8]</sup>及光电器件<sup>[9-10]</sup>的制备。

Chandrasekhar 等<sup>[11]</sup>于 1977 年首次报道了六苯酚酯可以呈现液晶相, 此后, 出现大量研究工作基于六苯酚酯类化合物的合成及表征。随着研究的深入, 人们对盘状液晶的相结构和特性有了更加深入的了解, 将盘状液晶的概念扩展到聚合物<sup>[12]</sup>和生物体系<sup>[13]</sup>。

目前, 对盘状液晶的分类还没有公认的标准, Bestrade 曾根据液晶相态对盘状液晶进行分类, 而 Chandrasekhar 等<sup>[11]</sup>则认为应该以介晶相的分子结构作为分类的标准。虽然赞成前者的人数较多, 但大多数学者都觉得盘状液晶的研究仍处于发展之中, 目前很难确定一种标准来加以区分。从分子结构来看, 典型的盘状液晶分子中心核结构主要为苯环、苯并菲、六苯并蒽、茈以及肽菁等的各类衍生物。本文中主要对茈二酰亚胺类盘状液晶材料的合成及应用进行综述。

## 1 茈二酰亚胺简介

茈四羧酸二酰亚胺( perylene tetracarboxylic acid diimide, PDI) 又称茈二酰亚胺(图 1)。早在 1913 年, Kardos<sup>[14]</sup>就已经通过多步反应成功合成了茈二酰亚胺。其方法是首先将稠环化合物萘氧化为 1,8-萘二酸酐, 然后与伯胺反应得到 1,8-萘酰亚胺, 再通过 C—C 偶联反应将 2 分子的 1,8-萘酰亚胺偶联在一起, 合成了首个茈二酰亚胺衍生物。从此人们对茈系衍生物的合成进行了不懈的探究。

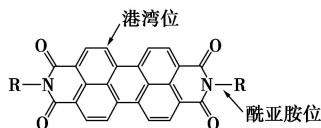


图 1 茈二酰亚胺结构

PDI 具有特殊的稠环结构, 主要是利用 3,4,9,10-茈四羧酸酐及其衍生物与脂肪胺或芳香胺通过缩合反应合成制备。其衍生物具有很好的稳定性(化学、热、光), 最初应用于红色染料领域<sup>[15]</sup>。从 20 世纪 50 年代开始, PDI 衍生物的种类快速增加, 染料色彩也从红色发展到黑色, 现在是一种应用于汽车装饰领域的高级染料。除此之外, 由于其缺电子特性, 可作为一种典型的 n 型有机半导体材料<sup>[16-19]</sup>。

收稿日期: 2014-11-16; 修回日期: 2015-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(11364013); 桂林理工大学博士启动基金

作者简介: 张海峰(1986-), 男, 硕士生; 王桂霞(1976-), 博士, 副教授, 研究方向为有机合成, 通讯联系人, 0773-5896453, 2010033@glut.edu.cn。

花二酰亚胺类化合物具有稠环共扼体系和分子平面性,使分子之间大  $\pi$  键相互作用增强,晶格能增大,这导致大多数花二酰亚胺类化合物在常见有机溶剂中的溶解度较差。为改善此类化合物的溶解性,可以通过引入不同功能基团来克服<sup>[20-21]</sup>。

## 2 酰亚胺位功能化

酰亚胺位是 PBI 中最常用也是最方便功能化的位点,通常可以在该位点连接长链烷基、烷氧基等基团,通过改变伯胺而得到不同衍生物。由于酰亚胺位的氮原子处在整个分子轨道的节点处,减弱了酰亚胺与花核的耦合作用,导致这类化合物在紫外-可见吸收和发射光谱上的差别不大,但是此方法却能使溶解性显著提高。

### 2.1 R-长链烷基

对称的 PBI 衍生物一般通过 3,4,9,10-花四甲酸酐与伯胺在溶剂中直接缩合(图 2),反应常用溶剂为乙醇、DMF 等极性溶剂,反应温度因伯胺的活性不同而有所不同<sup>[22-23]</sup>。

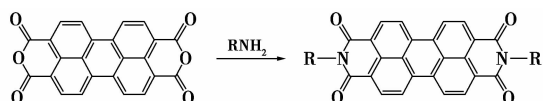


图 2 对称 PBI 的合成

非对称 PBI 衍生物的常用合成方法通常是先合成 3,4-酸酐-9,10-花酰亚胺,然后再与另一种伯胺反应,得到目标化合物(图 3)。不难看出,3,4-酸酐-9,10-花酰亚胺的合成是此方法的关键步骤。该类化合物的合成常用方法有 2 种,一种是先制备花酐单钾盐然后与相应伯胺反应;另一种则是通过对称的 PBI 衍生物单水解。

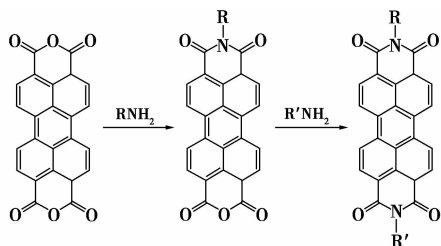


图 3 非对称 PBI 的合成

2000 年 Corien 等<sup>[24]</sup>以 3,4,9,10-花四羧酸酐与脂肪族伯胺合成了 3 个 N-烷基长链花二酰亚胺衍生物(图 4),并系统地研究比较了烷基长链长短对液晶性质的影响。结果表明,烷基链越短,各向同性温度越高,化合物 3 的相变温度比化合物 1、2 低,

并通过  $\pi - \pi$  堆积形成盘状液晶。

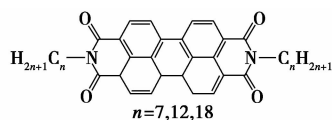


图 4 N-烷基长链花二酰亚胺衍生物

### 2.2 R-烷氧基链

Liu 等<sup>[25]</sup>成功合成了 3 种带烷氧基长链的花二酰亚胺衍生物(图 5),并深入研究了此类化合物的液晶聚集性质。其研究表明,这 3 种化合物所形成薄膜的成膜方式与液晶性质没有特定关系。由于该类分子的成膜方式为错位的  $\pi - \pi$  堆积( $\pi - \pi$  轴向沿着平行于基底的方向堆积),使得  $\pi$  电子云之间的相互作用增大,而用这种堆积方式形成的液晶材料在光电转换方面具有很好的前景,可以被广泛应用于有机太阳能电池领域。

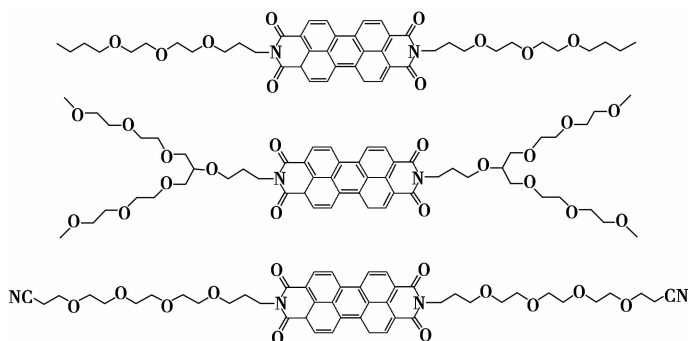


图 5 烷氧基长链花二酰亚胺衍生物

## 3 港湾位修饰

港湾位是 PBI 的另一个重要功能化位点,修饰难度较酰亚胺位高。通过对该位点的修饰,一方面可以调节化合物的 HOMO 和 LUMO 轨道能级,从而改变其光电性质,另一方面在该位点连接上不同取代基后会破坏 PBI 中芳环的平面性,使其发生扭曲而改变其  $\pi - \pi$  堆积能力,进而改变其溶解性能。港湾位修饰的 PBI 衍生物一般是先通过卤代、硝化、氧化等方法制备相应的中间体后通过进一步反应而得到的。

Wicklein 等<sup>[26]</sup>合成了一系列由三缩乙二醇独甲醚和烷氧基长链取代的花二酰亚胺衍生物(图 6),系统地研究比较了对称和非对称取代的该类化合物的液晶性质。结果表明,三缩乙二醇独甲醚取代的花二酰亚胺衍生物更容易形成六方柱状相,且其液晶范围很宽。港湾位引入非对称的取代基能够有效地调控液晶相转变温度和清亮点。

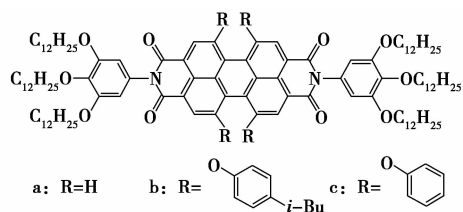


图 6 三缩乙二醇独甲醚和烷氧基长链取代的  
卟二酰亚胺衍生物

2013 年, Yang 等<sup>[27]</sup>报道了一种合成二苯并六苯并苯骨架的新方法(图 7)。该文献以 1,7-二溴卟二萘酰亚胺为原料, 通过 Suzuki 偶联反应, 与 3,4-烷氧基取代苯硼酸合成 1,7 位为芳基取代的卟二萘酰亚胺衍生物, 最后以二氯二氧苯醌(DDQ)为氧化剂, 脱氢芳构化, 形成最终产物。由于在圆盘状六苯并苯卟二萘酰亚胺做成的液晶材料中普遍存在高结晶度的问题, 为降低结晶度, Yang 等将 *N*-取代部分设计成燕尾状, 并引入烷氧基链, 合成了 16 个目标化合物, 并对其进行光物理性质研究及向温性研究。

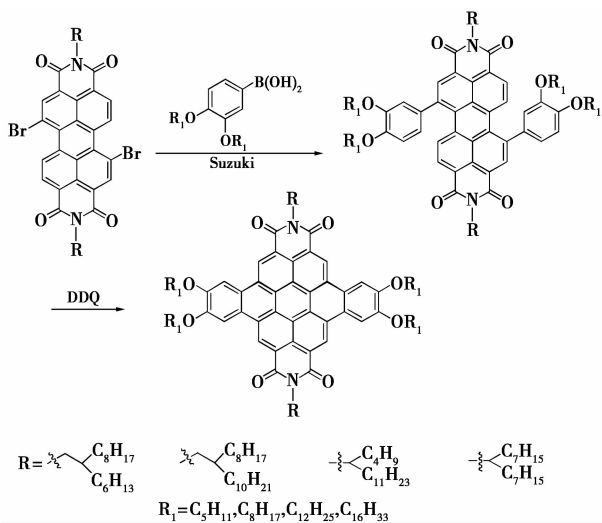


图 7 二苯并六苯并苯骨架的合成新方法

结果表明, 当 *N*-烷基相同时, 不同长度的烷氧取代基对化合物光学性质基本上没有影响, 当烷氧基相同而 *N*-烷基不同, 分支点位于  $\beta$  位时, 化合物荧光发射光谱会发生明显红移。相对于光学性质而言, *R*, *R*<sub>1</sub> 基团的改变对其热性能影响较大, 且没有规律可循。

卟二萘酰亚胺类衍生物除了作为液晶材料外, 还可作为荧光探针。卟二萘酰亚胺类衍生物具有很高的荧光量子产率, 近年来以其为黄光基团设计合成的荧光探针时有报道。

2006 年 He 等<sup>[28]</sup>报道了一种卟二萘酰亚胺衍生

物(图 8)与纳米金粒子的配合物并将其应用于监测氧化型谷胱甘肽的还原反应。由于此种配合物荧光基团与金粒子间的相互作用, 使得测试体系荧光被碎灭。测试体系中, 加入谷胱甘肽还原酶, 体系中的氧化型谷胱甘肽被还原为谷胱甘肽。由于谷胱甘肽与金粒子的络合能力比卟二萘酰亚胺衍生物与金粒子间的 *N*-Au 作用力强, 卟二萘酰亚胺衍生物从配合物中解离出来, 使得测试体系荧光增强, 从而可以通过体系荧光强度的改变对氧化型谷胱甘肽的还原反应程度进行监测。

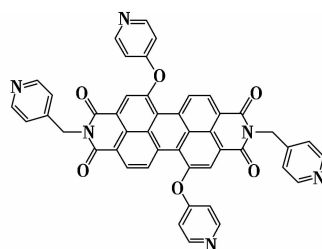


图 8 卟二萘酰亚胺络合物

#### 4 展望

卟二萘酰亚胺具有平面的分子结构、很强的  $\pi - \pi$  相互作用、很好的热稳定性和几近 100% 的荧光量子效率。随着人们对这类化合物重视程度的增加, 近年来, 越来越多新颖的卟二萘酰亚胺类衍生物被合成出来, 这些化合物不仅保持了卟二萘酰亚胺的优点, 同时因为结构上不同修饰基团的引入, 此类化合物又具有一些异于卟二萘酰亚胺的性质, 使其在更加广泛的领域得到应用。如柱状卟类衍生物已经成功应用于有机电致发光器件(OLED)。Bock 等<sup>[29-30]</sup>制备的以 3,4,9,10-四酯基卟柱状液晶为电子传输层, 六己氧基取代的苯并菲液晶为空穴传输层的双层有机电致发光器件, 能够减少退火过程中造成的缺陷, 提高器件使用寿命和性能。

虽然基于卟二萘酰亚胺衍生物的有机发光二极管研究取得了很大进展, 但是, 其盘状液晶的应用还处于刚刚起步阶段。如太阳能电池液晶材料既需要 *p*-型材料也需要 *n*-型材料, 然而目前所研究的绝大部分都是 *p*-型材料, 相对而言, 对 *n*-型材料研究较少, 因而具有高迁移率的新型 *n*-型液晶分子有待于开发。卟二萘酰亚胺是典型的 *n*-型有机半导体材料, 且在空气中能够稳定存在, 具有潜在的应用价值。

总之, 卟二萘酰亚胺盘状液晶研究是一个充满活力的前沿研究领域, 这方面的研究工作具有重要的理论价值和潜在的应用前景。

## 参考文献

- [1] 黄丽. 高分子材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 273.
- [2] Lee J H, Han M J. Self-assembled discotic liquid crystals formed by hydrogen bonding of alkoxy stilbazoles[J]. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46: 7143 - 7146.
- [3] Supreet P R, Kumar S, Raina K K. Effect of dispersion of gold nanoparticles on the optical and electrical properties of discotic liquid crystal[J]. *Liq Cryst*, 2014, Ahead of Print.
- [4] Kothandam, Arulkashmir A, Jain B P. Nanostructured organic materials and a process for the preparation thereof[J]. *PCT Int Appl*, 2014, 41(7): 933 - 939.
- [5] Scheinhardt B, Trzaskowski J, Baier M C, *et al.* Anisotropic polyethylene nanocrystals labeled with a single fluorescent dye molecule: Toward monitoring of nanoparticle orientation[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(19): 7902 - 7910.
- [6] Xue C, Gutierrez C K, Gao M, *et al.* Photomodulated self-assembly of hydrophobic thiol monolayer-protected gold nanorods and their alignment in thermotropic liquid crystal[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(41): 21603 - 21608.
- [7] Shin S, Chang E, Lee S J, *et al.* Color-tunable anisotropic optical films fabricated using perylene diimide mixed with naphthalene benzimidazole[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(1): 486 - 490.
- [8] Ide J, Mereau R, Ducasse L, *et al.* Charge dissociation at interfaces between discotic liquid crystals: The surprising role of column mismatch[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(7): 2911 - 2920.
- [9] Echer J, Faria G C, Bock H, *et al.* Order induced charge carrier mobility enhancement in columnar liquid crystal diodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(22): 11935 - 11943.
- [10] Chiu T L, Chuang K H, Lin C F, *et al.* Low reflection and photo-sensitive organic light-emitting device with perylene diimide and double-metal structure[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(13): 3712 - 3716.
- [11] Chandrasekhar S, Sadashiva B K, Suresh K A. Liquid crystals of disc-like molecules[J]. *Pramana*, 1977, 9(5): 471 - 480.
- [12] Haverkate L A, Zbiri M, Johnson M R, *et al.* Electronic and vibronic properties of a discotic liquid-crystal and its charge transfer complex[J]. *J Chem Phys*, 2014, 140: 1 - 8.
- [13] Rieth S, Li Z, Hinkle C E, *et al.* Braunschweig Adam B. Superstructures of diketopyrrolopyrrole donors and perylene diimide acceptors formed by hydrogen-bonding and  $\pi - \pi$  stacking[J]. *J Phys Chem*, 2013, 117(21): 11347 - 11356.
- [14] Kardos M. Verfahren zur Darstellung eines Kupferfarbstoffes der Naphtalinreihe; DE, 276357[P]. 1913 - 06 - 14.
- [15] Herbst W, Hunger K. Industrial organic pigments[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
- [16] Kim J, Yamasaki N, Hayashi T, *et al.* Effect of column disorder on carrier transport in columnar discotic liquid crystal evaluated by applying precisely controlled shear stress[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2013, 52: 1 - 6.
- [17] Shi M M, Tung V C, Nie J J, *et al.* Bulky rigid substitutions: A route to high electron mobility and high solid-state luminescence efficiency of perylene diimide[J]. *Org Elec*, 2014, 15(1): 281 - 285.
- [18] Basuray A N, Jacquot H P, Hartlieb K J, *et al.* Beyond perylene diimides-diazaperopyrenium dications as chameleonic nanoscale building blocks[J]. *Chem Asia J*, 2013, 8(3): 524 - 532.
- [19] Boobalan G, Imran P K M, Manoharan C, *et al.* Fabrication of highly fluorescent perylene bisimide nanofibers through interfacial self-assembly[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 393: 377 - 383.
- [20] Pal S K, Setia S, Avinash B S, *et al.* Triphenylene-based discotic liquid crystals: Recent advances[J]. *Liq Cryst*, 2013, 40(12): 1769 - 1816.
- [21] Kayal H, Ahmida M M, Dufour S, *et al.* Cross-linking of discotic tetraazaporphyrin dyes in 2 and 3 dimensions by "click" chemistry[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1(42): 7064 - 7072.
- [22] Franceschin M, Lombardo C M, Pascucci E, *et al.* The number and distances of positive charges of polyamine side chains in a series of perylene diimides significantly influence their ability to induce G-quadruplex structures and inhibit human telomerase[J]. *Bioorg Med Chem*, 2008, 16: 2292 - 2304.
- [23] Chun H, Stephen B, Seth R M. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides: Synthesis, Physical properties, and use in organic electronics[J]. *J Org Chem*, 2011, 76: 2386 - 2407.
- [24] Corien W S, Alexander B S, Jarmo E D, *et al.* Liquid crystalline perylene diimides: Architecture and charge carrier mobilities[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 11057 - 11066.
- [25] Liu S G, Sui G, Cormier R A, *et al.* Self-organizing liquid crystal perylene diimide thin film: Spectroscopy, crystallinity, and molecular orientation[J]. *J P Chem B*, 2002, 106: 1307 - 1315.
- [26] Wicklein A, Lang A, Muth M, *et al.* Swallow-tail substituted liquid crystalline perylene bis-imides: Synthesis and thermotropic properties[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(40): 14442 - 14445.
- [27] Yang T Z, Pu J L, Zhang J, *et al.* Swallow-tailed alkyl and linear alkoxy-substituted dibenzocoronene tetracarboxdiimide derivatives: Synthesis photophysical properties, and thermotropic behaviors[J]. *J Org Chem*, 2013, 78: 4857 - 4866.
- [28] He X R, Zhong Z F, Guo Y B, *et al.* Gold nanoparticle-based monitoring of the reduction of oxidized to reduced glutathione[J]. *Langmuir*, 2007, 23: 8815 - 8819.
- [29] Seguy I, Destruel P, Bock H. An all-columnar bilayer light-emitting diode[J]. *Synth Met*, 2000, 111: 15 - 18.
- [30] Benning S, Kitzerow H S, Bock H, *et al.* Fluorescent columnar liquid crystalline 3,4,9,10-tetra(*n*-alkoxycarbonyl) perylenes[J]. *Liq Cryst*, 2000, 27(8): 901 - 906. ■