



基于萘二酰亚胺衍生物的给受体共晶的分子自组装和荧光变化

穆子枫, 杨波, 陈金秋, 鞠正坤, 黄婉宁, 罗李星, 杨藏磊, 张敬*

南京邮电大学先进材料研究院, 有机电子与信息显示国家重点实验室, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: iamjingzhang@njupt.edu.cn

收稿日期: 2021-08-28; 接受日期: 2021-09-26; 网络版发表日期: 2021-11-18

国家自然科学基金(编号: 21602113, 61774087)、南京邮电大学引进人才启动基金(编号: NY216003)和江苏省特聘教授基金资助项目

摘要 由两种或两种以上不同组分通过 π - π 相互作用、电荷转移和氢/卤键等非共价相互作用形成的有机共晶体, 因其在有机光电子领域中的应用而受到广泛关注. 本文通过溶液共结晶的方法制备了三种电荷转移共晶体, 以晕苯和茈作为给体, 萘二酰亚胺衍生物 N,N' -二甲基-1,4,5,8-萘四甲酸二酰亚胺(N,N' -dimethyl-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide, NDI-1)和 N,N' -双(乙基)-1,4,5,8-萘四甲酸二酰亚胺(N,N' -bis(ethyl)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide, NDI-2)作为受体. 详细的结构表征阐明了三种电荷转移共晶体中的混合堆积模式, 堆积柱间的 π - π 相互作用、相邻分子柱间的C-H $\cdots$ O氢键形成的扩展网络支撑了整个晶体构型. 有趣的是, 与给体化合物相比, 三种共晶体显示出不同的荧光发射现象, 这与给受体之间形成受激电荷转移态相关. 这种共结晶方法为新型有机发光双组分电荷转移复合物的设计提供了新的机遇.

关键词 萘二酰亚胺衍生物, 共晶, 荧光发射, 光物理性质

1 引言

共晶工程, 是一项在分子水平上通过氢键、卤素键、 π - π 堆积和电荷转移相互作用等非共价相互作用研究并设计具有特定性质的给受体共晶材料的工程, 在学术界引起了极大的研究兴趣^[1-6]. 在各种非共价相互作用中, 电荷转移相互作用在新型功能材料的设计中引起了越来越多的关注, 在许多领域也存在优良的应用, 如半导体电荷输运^[7-9]、非线性光学^[10-13]、光波导^[14-17]、光发射^[18-21]、铁电性^[22-25]、刺激响应^[26-29]和制药^[30,31]等. 了解电荷转移相互作用在调节

和控制有机材料的发光颜色方面的作用对于实现多色显示和满足下一代发光材料的需求十分重要.

以前单组分材料的研究通过传统的结构修饰在许多方面取得了成功^[32], 并且已经实现了多种获得可调谐发光材料的方法. 在这方面, 双组分体系的自组装提供了一种独特的替代方法. 电荷转移相互作用已被用于设计各种具有可调荧光的分子有机共晶体, 这在光电子学中有着广泛的应用. 2019年, Khan等^[33]使用1,2,4,5-四氰基苯(1,2,4,5-tetracyanobenzene, TCNB)作为受体, 平面 π 共轭分子甲酰菲(formyl phenanthrene, FP)和乙酰菲(acetyl phenanthrene, AP)作为给体, 制备

引用格式: Mu Z, Yang B, Chen J, Ju Z, Huang W, Luo L, Yang C, Zhang J. Molecular self-assembly and fluorescence change of donor-acceptor cocrystal based on naphthalimide derivatives. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 347-354, doi: 10.1360/SSC-2021-0192

了两种具有电荷转移相互作用的发光共晶体, 并且表现出可调的发光特性. 此外, 江伟等^[34]通过选择咔唑衍生物9-(4-溴苯基)咔唑(9-(4-bromophenyl)carbazole, BrCz)、*N*-甲基咔唑(*N*-methylcabazole, MeCz)、1,4-二(咔唑-9-基)苯(1,4-di(carbazole-9-yl)benzene, DCB)和5,7-二氢-7,7-二甲基茚并[2,1-*b*]咔唑(5,7-dihydro-7,7-dimethylindeno[2,1-*b*]carbazole, InCz)作为给体, TCNB作为受体, 制备了四种电荷转移共晶体, 实现了具有给体依赖性特征的可调荧光发射, 共晶体发射波长的覆盖范围为582~642 nm. 可以看出, 共晶不仅为新型功能材料的合成, 更为探索新的物理和化学现象打开了大门.

本研究选择晕苯和茈分子作为给体, *N,N'*-二甲基-1,4,5,8-萘四甲酸二酰亚胺(*N,N'*-dimethyl-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide, NDI-1)和*N,N'*-双(乙基)-1,4,5,8-萘四甲酸二酰亚胺(*N,N'*-bis(ethyl)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide, NDI-2)作为受体, 制备了晕苯/NDI-1 (CN1)、晕苯/NDI-2 (CN2)以及茈/NDI-2 (PN2)三种共晶体, 实现了从单体茈和晕苯的蓝色和绿色发射, 到CN1、CN2和PN2共晶的橙色和红色发射的可调谐变化, 并从红外光谱、固体紫外吸收光谱等表征中, 证明了给受体之间存在电荷转移相互作用. 因此, 通过共晶工程, 我们改变了分子的堆积模式, 实现了可调的发射特性, 这项研究有助于开发新的功能性电荷转移复合物.

2 实验部分

NDI-1 (95%)购自上海凯乐生物科技有限公司. NDI-2 (95%)购自南京宏建医药贸易有限公司. 晕苯(98%)以及茈(98%)购自百灵威科技有限公司, 氯苯、氯仿和甲苯溶剂购自Sigma-Aldrich公司. 实验用到的材料都是直接使用的, 没有进一步提纯.

采用缓慢挥发法制备了CN1、CN2共晶和PN2共晶. 首先, 将晕苯分别与NDI-1、NDI-2以1:1的摩尔比溶于氯仿中, 茈与NDI-2也以1:1的摩尔比溶于氯仿中, 总浓度约为0.3 mg/mL; 然后, 将上述溶液超声处理30 min, 并加热至60℃约2 h, 以确保完全溶解. 溶剂完全蒸发后(缓慢挥发1~2周), 玻璃瓶底部出现针状或带状晶体, 用乙醇冲洗过滤并收集.

采用溶液滴铸法制备了五种微纳晶. 首先, 将带有

二氧化硅氧化层的硅片依次用去离子水、双氧水和硫酸混合溶液(硫酸:双氧水=2:1)、去离子水和异丙醇清洗, 然后用氮气吹干. 之后将晕苯单体(溶剂为甲苯, 浓度为0.3 mg/mL)、茈单体(溶剂为甲苯, 浓度为0.3 mg/mL)的溶液及晕苯和NDI-1 (摩尔比为1:1, 溶剂为氯苯, 总浓度为0.2 mg/mL)、晕苯和NDI-2 (摩尔比为1:1, 溶剂为甲苯, 总浓度为0.2 mg/mL)、茈和NDI-2 (摩尔比为1:1, 溶剂为甲苯, 总浓度为0.2 mg/mL)的混合溶液分别滴到二氧化硅/硅基底上, 并且在溶剂挥发完全后获得超分子微纳晶体.

利用光学显微镜(BX53, Olympus, 中国)以及荧光显微镜(DM2700M, Leica, 德国)对CN1、CN2及PN2共晶的表面形貌及发光情况进行了观测, 并用X射线衍射(XRD, Rigaku D/Max2500/PC, 日本)技术得到粉末X射线衍射图案. CN1、CN2和PN2单晶的晶体结构用Bruker Smart-1000-CCD衍射仪(X射线辐射, Mo K radiation, $\lambda=0.71073$ Å)测量. 所有晶体的曝光时间为15 s. 三个共晶的X射线晶体学数据均是在室温下采集的. 共晶的紫外可见吸收光谱由紫外-可见分光光度计(PE, Lambda1050, PerkinElmer, 美国)获得. 荧光光谱、量子产率、荧光寿命由时间相关单光子计数技术(FLS1000, Edinburgh Instruments, 英国)测定获得. 热重分析以10℃/min的加热速率由NETZSCH STA 2500 Regulus热分析仪(德国)测得.

密度泛函理论(DFT)计算: 共晶体CN1、CN2和PN2的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)是利用高斯16软件在B3LYP/6-31g*水平进行计算的, 通过Gaussview观察分子轨道图.

3 结果与讨论

用缓慢挥发法制得了CN1、CN2和PN2的针状共晶体, 如图1所示, CN1在365 nm紫外光照射下显示出橙色发射, 而CN2和PN2则显示出红色发射. 通过溶液滴注法得到CN1、CN2以及PN2的微纳晶形貌, 如图S1 (网络版附加材料)所示, 用荧光显微镜观察可以看到三个共晶的微观形貌与发光情况与单体晕苯和茈相比显示出较大变化(图S2), CN1共晶在紫外光激发下发较暗的红光, 但是在蓝光激发下显示红光较亮. CN2和PN2共晶在紫外和蓝光激发下均显示出明亮的红光发射.

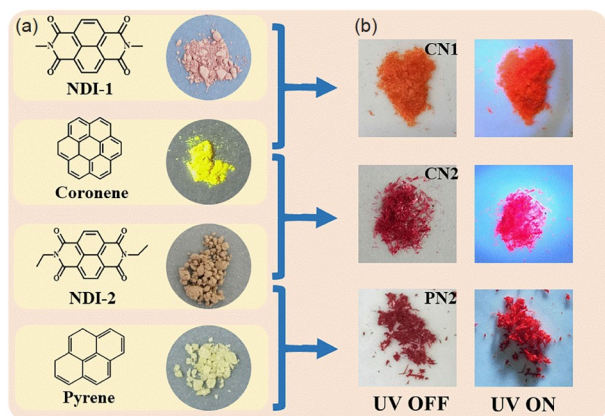


图 1 (a) 给体(晕苯、芘)、受体(NDI-1、NDI-2)的粉末图像和分子结构; (b) CN1、CN2和PN2共晶在日光以及365 nm紫外光照射下的图像(网络版彩图)

Figure 1 (a) Powder images and molecular structures of donors (coronene, pyrene) and acceptors (NDI-1, NDI-2); (b) optical images of cocrystal (CN1, CN2, and PN2) taken under daylight and 365 nm ultraviolet irradiation (color online).

三种电荷转移共晶及给受体的粉末X射线衍射分析结果如图2所示。可以看到, 三个共晶的衍射峰并不是给受体衍射峰的叠加, 而是有新的衍射峰的出现, 这一现象说明三个电荷转移共晶并不是相应给受体的简单混合, 而是单体与单体之间产生了特定的相互作用。并且, 由图S3所示, 三个共晶的衍射峰与给受体复合物单晶的模拟结果一致。如图2a所示, 原本属于晕苯单体的 9.23° 特征峰以及NDI-1单体 8.1° 、 10.32° 、 15.07° 等处的特征峰, 在CN1共晶的粉末X射线衍射图谱中都消失不见, 另外在共晶的衍射图谱中 7.8° 处形成了新的特征峰。基于布拉格方程, 我们计算了晶面间距。

7.8° 处的特征峰对应的晶面间距为 $11.34 \text{ \AA}$, 大约等于(010)晶面的晶面间距($11.01 \text{ \AA}$, $n=1$), 因此位于 7.8° 处的特征峰可以索引为(010)。同样地, 图2b所示的CN2共晶体在 8.2° 以及 16.6° 处出现了新的衍射峰, 通过布拉格方程计算得到晶面间距分别为 10.78 和 $5.34 \text{ \AA}$, 大约等于(001)晶面的晶面间距($10.43 \text{ \AA}$, $n=1$)和($\bar{1}\bar{1}1$)晶面的晶面间距($5.33 \text{ \AA}$, $n=1$), 所以这两个新的衍射峰可以分别索引为(001)和($\bar{1}\bar{1}1$)。最后, 图2c中的PN2共晶体, 在 8.5° 以及 13.4° 处出现的新的衍射峰, 可以用同样的方法分别索引为(001)和(0 $\bar{1}$ 1)。综上所述, 可以通过简单的自组装方法, 获得纯相的CN1、CN2以及PN2共晶体。

此外, 还对三个共晶体的热性质进行了研究, 热重曲线如图S4所示。共晶CN1、CN2和PN2的热分解温度分别约为 295 、 254 和 232°C , 相较于CN2和PN2, CN1的热稳定性最好。

文中三个共晶的晶体数据都被列于表S1中, 由晶体数据可知, 三种共晶体都属于三斜晶系, 空间群为 $p\bar{1}$ 。CN1共晶体中, 晕苯与NDI-1的摩尔比为 $1:1$, 晶胞参数为 $a=7.114(3) \text{ \AA}$, $b=10.050(4) \text{ \AA}$, $c=11.078(4) \text{ \AA}$, $\alpha=95.036(9)^\circ$, $\beta=91.887(9)^\circ$, $\gamma=102.352(11)^\circ$, NDI-1分子中的芘环与晕苯分子 π - π 相互作用下形成混合堆积模式, 晕苯分子与NDI-1分子沿着 a 轴形成 $\cdots\text{DA-DAD}\cdots$ 长链, 给受体分子的面间距($d_{\pi-\pi}$)约为 $3.44 \text{ \AA}$ (图3a), 在同一堆积柱中, 给受体分子通过C-C短接触连接。如图3d所示, 在不同堆积柱之间, 给受体分子通过C-H $\cdots$ O氢键相连, 键长为 $2.355 \text{ \AA}$ 。同时, NDI-1分子之间也存在C-H $\cdots$ O氢键相互作用, 其键长为 $2.443 \text{ \AA}$ 。

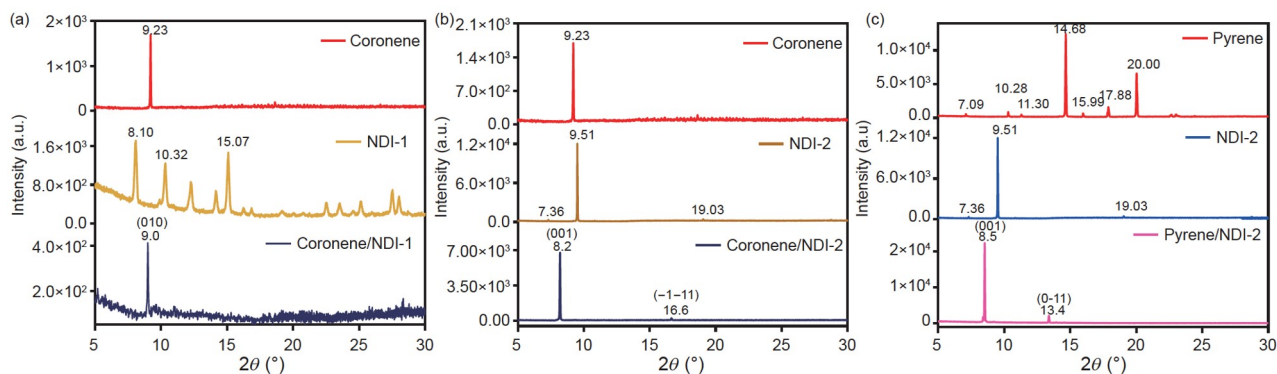


图 2 CN1 (a)、CN2 (b)和PN2 (c)共晶及给受体的粉末X射线衍射图(网络版彩图)

Figure 2 PXRD patterns of CN1 (a), CN2 (b), and PN2 (c) cocrystal and their donors and acceptors (color online).

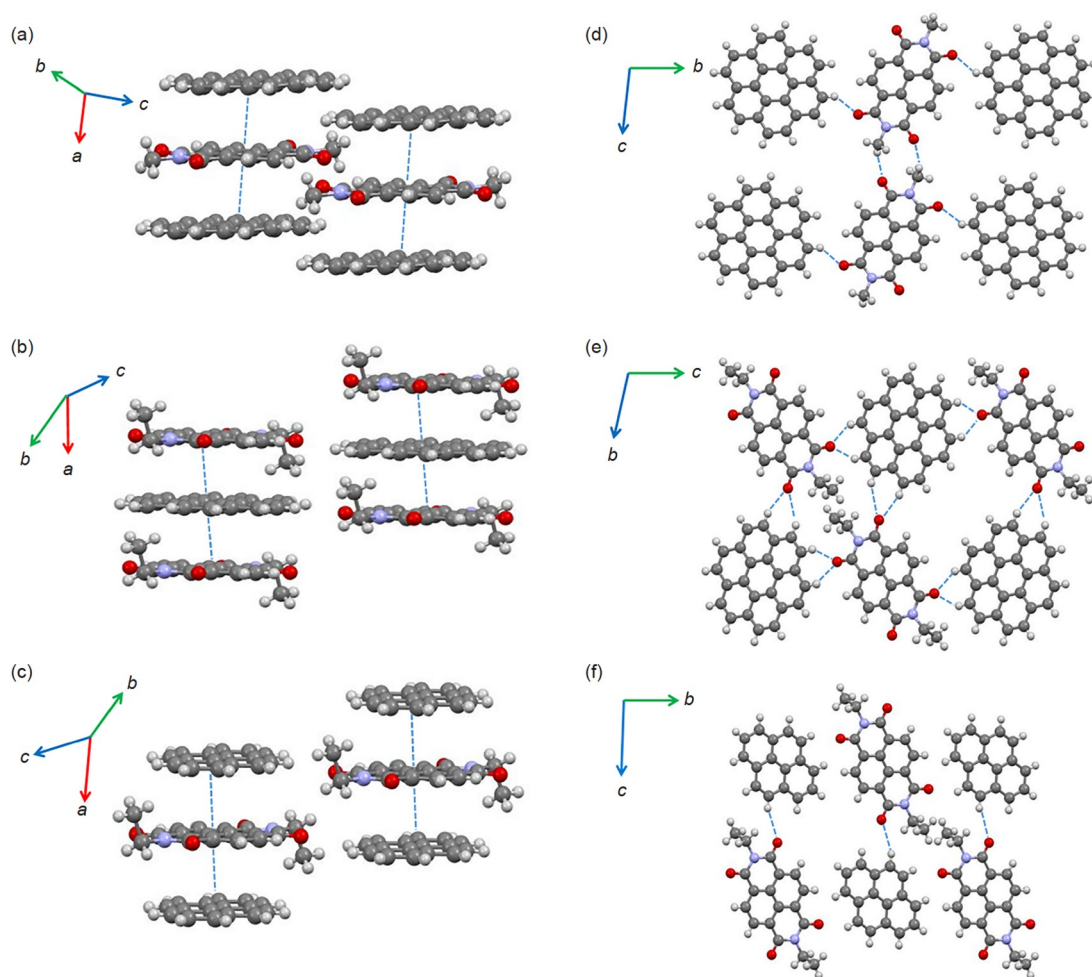


图 3 CN1 (a)、CN2 (b)和PN2 (c)共晶的晶体堆积模式; CN1 (d)、CN2 (e)和PN2 (f)共晶体中的短接触相互作用(网络版彩图)
Figure 3 Crystal stacking modes of CN1 (a), CN2 (b), and PN2 (c) cocrystals; short-contact interactions in CN1 (d), CN2 (e), and PN2 (f) cocrystals (color online).

CN2共晶与CN1共晶的给体相同, 萘苯与NDI-2的摩尔比也为1:1, 其晶胞参数为 $a=7.542(6)$ Å, $b=9.312(7)$ Å, $c=11.146(9)$ Å, $\alpha=94.899(19)^\circ$, $\beta=108.97(2)^\circ$, $\gamma=98.57(2)^\circ$, 萘苯分子与NDI-2分子沿着 a 轴形成混合堆积柱, 同一堆积柱中, 给受体分子之间通过C—C短接触和 π - π 相互作用连接, π - π 相互作用距离为3.41 Å (图3b). 在 bc 平面上, 一个萘苯分子与相邻堆积柱中的四个NDI-2分子通过C—H $\cdots$ O氢键(2.493~2.716 Å)相互连接(图3e), 在氢键的作用下有助于堆积相邻的NDI-2分子, 以沿着 bc 面进一步扩展超分子网络.

PN2共晶的晶体结构与CN1、CN2相似, 给体萘与受体NDI-2的摩尔比为1:1, 晶胞参数为 $a=7.572(16)$ Å, $b=8.222(18)$ Å, $c=10.72(2)$ Å, $\alpha=89.77(9)^\circ$, $\beta=69.38(6)^\circ$,

$\gamma=84.68(6)^\circ$, 在PN2共晶体中, 萘分子与NDI-2分子沿着 a 轴方向交替堆叠, 给受体分子间距离($d_{\pi-\pi}$)为3.44 Å (图3c). 在不同的堆积柱之间, 萘分子与NDI-2分子通过C—H $\cdots$ O氢键(2.65 Å)相连(图3f). 在氢键及 π - π 相互作用的共同作用下有助于增强整个二元框架的稳定性.

对三个共晶体进行了光谱学表征, 三种电荷转移共晶及给受体的红外光谱如图4所示, 在电荷转移共晶体中, 给受体之间是通过氢键、 π - π 相互作用力连接并形成稳定的框架结构, 因此在氢键以及 π - π 相互作用力的作用下, 给受体的伸缩振动峰会发生红移现象, 作用力越强, 红移越明显.

首先, 如图4a所示, 可以明显地观察到, 在CN1共

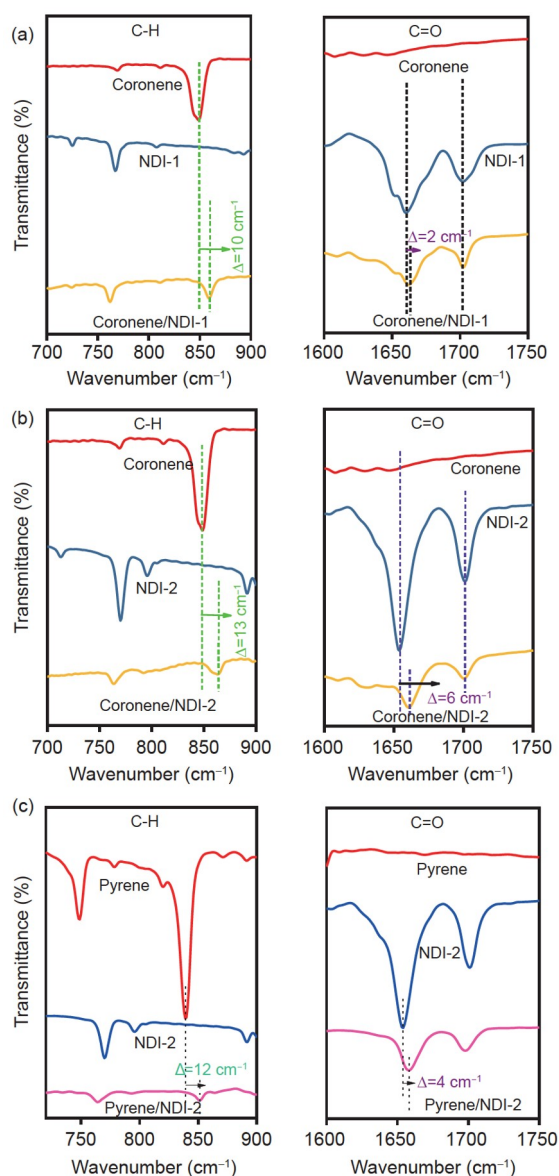


图 4 CN1 (a)、CN2 (b)和PN2 (c)共晶及其给受体分别在波数700~900及1600~1750 cm^{-1} 的红外光谱图(网络版彩图)

Figure 4 Infrared spectra of CN1 (a), CN2 (b), and PN2 (c) cocrystals and their donors and acceptors at wavenumbers 700–900 and 1600–1750 cm^{-1} , respectively (color online).

晶中, 既出现了给体Coronene的C-H伸缩振动峰也包含了受体NDI-1的C=O伸缩振动峰, 因此可以进一步证明CN1是由给体Coronene和受体NDI-1通过一系列相互作用形成的共晶。另外, 在选取的波数为700~900和1600~1750 cm^{-1} 片段中, 可以发现Coronene的C-H伸缩振动峰位于849 cm^{-1} 处, 在CN1共晶中位于859 cm^{-1} 处, 发生了10 cm^{-1} 的红移。而C=O伸缩振动

峰在NDI-1中位于1661 cm^{-1} 处, 而在CN1共晶中位于1663 cm^{-1} 处, 发生了2 cm^{-1} 的红移。在图4b, c中同样可以观察到, C-H和C=O伸缩振动峰在CN2共晶中相较于单体分别发生了13和6 cm^{-1} 的红移, 在PN2共晶中发生了12和4 cm^{-1} 的红移。由此可以发现, 在三种共晶中, C-H和C=O伸缩振动峰分别发生了轻微红移, 这说明给受体之间在自组装过程中, 发生了明显的电荷转移现象。

固体紫外吸收光谱也经常被用来分析样品的电荷转移特性, 三个共晶体的固体紫外吸收光谱如图5a~c所示, 相较于给体晕苯、受体NDI-1和NDI-2, 共晶CN1和CN2分别在532和553 nm处出现了新的吸收峰, 这说明以NDI-1和NDI-2为受体、晕苯为给体形成的共晶中产生了电荷转移相互作用。同时, 芘单体的最大吸收波长在408 nm处, 而PN2共晶与单体相比在524 nm处有一个新的吸收峰, 说明在PN2共晶中也有新的电荷转移作用形成。

D-A堆积在共晶荧光性质的调节中起着关键作用, 固态荧光光谱是对于有荧光性能的一类电荷转移共晶的表征方法, 在固态荧光光谱中能够确定样品的最大荧光发射峰, 也正是该峰决定了样品的荧光性能。三个共晶体的固态荧光光谱如图5d~f所示, 共晶CN1、CN2和PN2的最大荧光发射峰分别在625、655和645 nm处, 与各自组成单体相比均发生了红移, 荧光颜色对应于红光发射, 这与荧光显微镜的观察结果相一致, 相较于单体, 荧光颜色的改变说明了在给受体形成的电荷转移复合物中, 分子框架的构建是给受体相互作用等多种分子间相互作用共同作用的结果。同时, 也说明了可以通过共结晶的方法, 对荧光发射进行调控。

此外, 我们进一步对光物理性质进行探究, 得到了三个共晶及其各自组成原料的量子产率(η)和荧光寿命(τ), 并通过公式 $k_f = \eta/\tau$ 计算了辐射衰减率(k_f), 最后结果统计在表S2中。共晶CN1、CN2和PN2的荧光衰减曲线如图S5所示, 荧光寿命分别为0.64、0.39和7.4 ns, 量子产率分别为3.5%、3.2%和2%, 具有较小量子产率的原因可能是三个共晶都显示出红光发射, 带隙较小, 导致非辐射跃迁过程增加。

最后, 通过DFT计算, 得到了CN1、CN2以及PN2三个共晶的HOMO和LUMO, 结果如图S6所示。共晶CN1的HOMO与LUMO能级分别为-5.490和-3.459 eV,

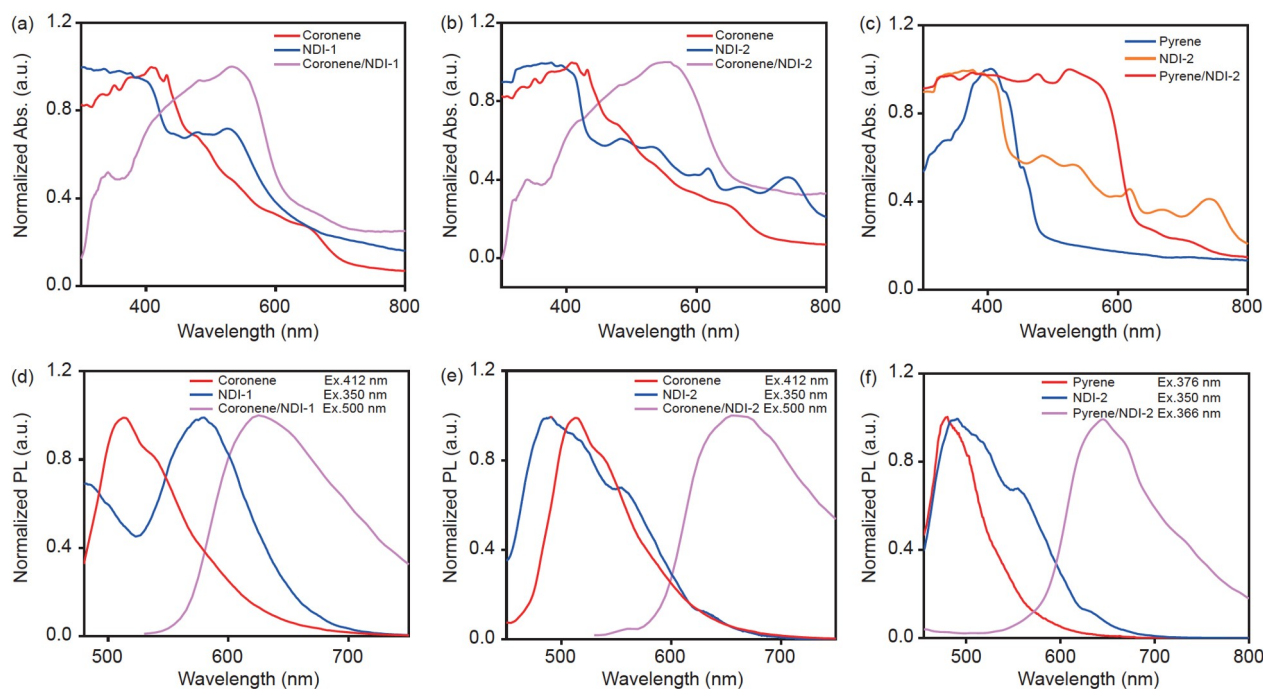


图5 CN1 (a)、CN2 (b)和PN2 (c)共晶及其组成成分的吸收光谱; CN1 (d)、CN2 (e)和PN2 (f)共晶及其组成成分的荧光光谱(网络版彩图)

Figure 5 Absorption spectra of CN1 (a), CN2 (b), and PN2 (c) cocrystals and their parent components; the fluorescence spectra of CN1 (d), CN2 (e), and PN2 (f) cocrystal and their parent components (color online).

共晶CN2的HOMO与LUMO能级分别为 -5.553 和 -2.955 eV, 共晶PN2的HOMO与LUMO能级与CN1共晶接近, 分别为 -5.432 和 -3.035 eV, CN2和PN2共晶的能隙分别为 2.598 和 2.379 eV, CN1共晶的能隙与CN2、PN2相比相差较大, 为 2.031 eV. 三个共晶体相对较小的能隙, 也是导致量子产率较小的原因. 从这三个共晶体的前沿轨道分布上可以看到, 最高占据分子轨道分布在给体分子晕苯和芘的整个 π 共轭单元上, 而最低未占据分子轨道主要分布在受体NDI-1和NDI-2分子上, 计算结果证实了共晶形成时电荷转移态的形成.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Zhang H, Lei Y, Wang H, Wong WY. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 2669–2675
- 2 Shi YL, Zhuo MP, Wang XD, Liao LS. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3: 1080–1097
- 3 Zhou B, Yan D. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1807599

4 结论

使用晕苯和芘作为给体, NDI-1和NDI-2作为受体, 得到了三种具有混合堆积模式的共晶体. 值得注意的是, 我们通过红外光谱和紫外光谱等表征证明了给受体之间存在电荷转移相互作用, 并且最后的DFT理论计算也证实了电荷转移态的形成, 通过给受体之间电荷转移相互作用和氢键的共同作用, 这三种共晶体显示出可调的发射特性, 在紫外光照射下显示出橙色和红色发射. 因此, 我们的共晶体方法在发光材料的发展道路上对电荷转移复合物的设计具有重要意义.

- 4 Huang Y, Xing J, Gong Q, Chen LC, Liu G, Yao C, Wang Z, Zhang HL, Chen Z, Zhang Q. *Nat Commun*, 2019, 10: 169
- 5 Yu Y, Tao YC, Zou SN, Li ZZ, Yan CC, Zhuo MP, Wang XD, Liao LS. *Sci China Chem*, 2020, 63: 1477–1482
- 6 Zhuo MP, He GP, Yuan Y, Tao YC, Wei GQ, Wang XD, Lee ST, Liao LS. *CCS Chem*, 2021, 3: 413–424
- 7 Mandal A, Swain P, Nath B, Sau S, Mal P. *CrystEngComm*, 2019, 21: 981–989
- 8 Hu P, Wang S, Chaturvedi A, Wei F, Zhu X, Zhang X, Li R, Li Y, Jiang H, Long Y, Kloc C. *Cryst Growth Des*, 2018, 18: 1776–1785
- 9 Qin Y, Zhang J, Zheng X, Geng H, Zhao G, Xu W, Hu W, Shuai Z, Zhu D. *Adv Mater*, 2014, 26: 4093–4099
- 10 Zhu W, Zhu L, Sun L, Zhen Y, Dong H, Wei Z, Hu W. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 14023–14027
- 11 Li S, Lin Y, Yan D. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 2527–2534
- 12 Dai C, Wei Z, Chen Z, Liu X, Fan J, Zhao J, Zhang C, Pang Z, Han S. *Adv Opt Mater*, 2019, 7: 1900838
- 13 Wojnarska J, Gryl M, Seidler T, Rydz A, Osajca M, Stadnicka KM, Marzec M, Matulková I, Němec I, Němec P. *Cryst Growth Des*, 2019, 19: 6831–6836
- 14 Zhuo MP, Wu JJ, Wang XD, Tao YC, Yuan Y, Liao LS. *Nat Commun*, 2019, 10: 3839
- 15 Yu Y, Li ZZ, Wu JJ, Wei GQ, Tao YC, Pan ML, Wang XD, Liao LS. *ACS Photonics*, 2019, 6: 1798–1803
- 16 Ye X, Liu Y, Guo Q, Han Q, Ge C, Cui S, Zhang L, Tao X. *Nat Commun*, 2019, 10: 761
- 17 Liu Y, Hu H, Xu L, Qiu B, Liang J, Ding F, Wang K, Chu M, Zhang W, Ma M, Chen B, Yang X, Zhao YS. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 4456–4463
- 18 Wu JJ, Li ZZ, Zhuo MP, Wu Y, Wang XD, Liao LS, Jiang L. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1701300
- 19 Wang Y, Liu J, Yuan W, Wang Y, Zhou H, Liu X, Cao J, Zhang C. *Dyes Pigments*, 2019, 167: 135–142
- 20 Sun YQ, Lei YL, Sun XH, Lee ST, Liao LS. *Chem Mater*, 2015, 27: 1157–1163
- 21 Lei YL, Liao LS, Lee ST. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 3744–3747
- 22 Chen S, Zeng XC. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6428–6436
- 23 Tayi AS, Shveyd AK, Sue ACH, Szarko JM, Rolczynski BS, Cao D, Kennedy TJ, Sarjeant AA, Stern CL, Paxton WF, Wu W, Dey SK, Fahrenbach AC, Guest JR, Mohseni H, Chen LX, Wang KL, Stoddart JF, Stupp SI. *Nature*, 2012, 488: 485–489
- 24 Yang Y, Liu G, Liu J, Wei M, Wang Z, Hao X, Maheswar Repaka DV, Ramanujan RV, Tao X, Qin W, Zhang Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 44654–44659
- 25 Wang B, Ma D, Zhao H, Long L, Zheng L. *Inorg Chem*, 2019, 58: 13953–13959
- 26 Li S, Yan D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 22703–22710
- 27 Wang Y, Zhu W, Du W, Liu X, Zhang X, Dong H, Hu W. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 3963–3967
- 28 Guan J, Zhang C, Gao D, Tang X, Dong X, Lin X, Wang Y, Wang X, Wang L, Lee HH, Xu J, Zheng H, Li K, Mao H. *Mater Chem Front*, 2019, 3: 1510–1517
- 29 Wang Z, Yu F, Chen W, Wang J, Liu J, Yao C, Zhao J, Dong H, Hu W, Zhang Q. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 17580–17586
- 30 Cherukuvada S, Kaur R, Guru Row TN. *CrystEngComm*, 2016, 18: 8528–8555
- 31 Braga D, Grepioni F, Maini L, Capucci D, Nanna S, Wouters J, Aerts L, Quéré L. *Chem Commun*, 2012, 48: 8219–8221
- 32 Blackburn AK, Sue ACH, Shveyd AK, Cao D, Tayi A, Narayanan A, Rolczynski BS, Szarko JM, Bozdemir OA, Wakabayashi R, Lehrman JA, Kahr B, Chen LX, Nassar MS, Stupp SI, Stoddart JF. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 17224–17235
- 33 Khan A, Liu M, Usman R, He N, Li R, Sayed SM, Li S, Sun W, Chen H, Zhang L, Qiu L, Tang T. *J Solid State Chem*, 2019, 272: 96–101
- 34 Jiang W, Ma X, Liu D, Zhao G, Tian W, Sun Y. *Dyes Pigments*, 2021, 193: 109519

Molecular self-assembly and fluorescence change of donor-acceptor cocrystal based on naphthalimide derivatives

Zifeng Mu, Bo Yang, Jinqiu Chen, Zhengkun Ju, Wanning Huang, Lixing Luo, Canglei Yang, Jing Zhang*

State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays, Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China

*Corresponding author (email: iamjingzhang@njupt.edu.cn)

Abstract: Organic cocrystals formed by two or more components through π - π interactions, charge transfer, and hydrogen/halogen bondings have attracted extensive attention because of their applications in the field of organic optoelectronics. Here, we prepared three charge-transfer cocrystals by solution-process self-assembly method which used Coronene and pyrene as donors, *N,N'*-dimethyl-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide (NDI-1) and *N,N'*-bis(ethyl)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide (NDI-2) as acceptors. Detailed structural characterizations clarified the mixed stacking mode in the charge-transfer cocrystals, and the supramolecular network was stabilized by C-H $\cdots$ O hydrogen bonds and π - π interactions. Interestingly, compared with the original donors, three cocrystals show different fluorescence emissions, which is related to the formation of charge-transfer states between donors and acceptors. This cocrystal strategy provides a new opportunity for the design of new organic light-emitting charge-transfer complexes.

Keywords: naphthalene diimide derivatives, cocrystal, fluorescence emission, photophysical properties

doi: [10.1360/SSC-2021-0192](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0192)