



萘二酰亚胺同分异构体化合物的设计合成及其单分子导电性能研究

彭培珍^{1†}, 白杰^{2†}, 李建高¹, 黄金涛¹, 吴文婷¹, 洪文晶^{2*}, 高希珂^{1*}

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

2. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: gaoxk@mail.sioc.ac.cn; whong@xmu.edu.cn

收稿日期: 2021-08-26; 接受日期: 2021-10-13; 网络版发表日期: 2021-11-18

国家自然科学基金(21674126, 21790362)、中科院战略性先导B项目(XDB12010100)和上海市科委项目(18JC1410600, 19XD1424700)资助

摘要 本文设计合成了两个4-甲硫基苯乙炔基取代的1,4,5,8-萘二酰亚胺(1,4,5,8-NDI)和1,2,5,6-萘二酰亚胺(1,2,5,6-NDI)同分异构体化合物**1**和**2**, 并用紫外-可见吸收光谱、电化学等手段研究了其物理化学性质. 化合物**1**和**2**结构上的差异导致其物理化学性质以及单分子器件性能表现出差异. 密度泛函理论(DFT)计算表明, 基于1,4,5,8-NDI的化合物**1**具有更低最高已占轨道(HOMO)/最低未占轨道(LUMO)能级, 更有利于电子的传输. 利用扫描隧道显微镜裂结技术(STM-BJ)技术制备了化合物**1**和**2**的单分子结, 并研究了其导电行为. 在离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIPF₆)中施加0.1 V电位, 化合物**1**和**2**的电导值分别为 $10^{-3.70}G_0$ (15.5 nS, $1G_0=77.5 \mu\text{S}$)和 $10^{-3.90}G_0$ (9.8 nS), 表明化合物**1**具有更好的导电能力.

关键词 萘二酰亚胺, 结构异构, 单分子器件

1 引言

随着电子器件的日益小型化, 传统的以硅、锗等半导体构建的电子器件的发展受到了成本、物理及工艺等限制^[1,2]. 而分子电子器件由于尺寸小、材料多样易得、成本低等优势^[3-6]受到广泛关注. 分子电子器件主要包括分子导线^[7-9]、分子开关^[10-12]、分子整流器^[13-16]及分子晶体管^[17,18]等. 目前, 分子电子器件得到了部分应用. 例如, McCreery等^[18,19]将基于碳电极的分子电子器件用于电吉他的限幅元件中, 利用分子器件

的伏安特性改变声音输出的奇偶谐波分布, 从而调节电吉他的音色. 该结果展现了分子电子领域的无限潜力和可能性. 在单分子电子器件中, 基于氧化还原反应的单分子开关由于快速的开关速率而受到广泛关注, 诸多具有氧化还原特性的功能作为导电沟道应用于单分子开关中, 如具有量子干涉效应的蒽醌分子^[20]、可实现芳香性与反方向性转化的噻吩并苯类分子^[21]与具有库仑阻塞效应的团簇分子^[22]. 这些材料为单分子开关性能的提升提供保障, 因此, 开发具有优异电学特性的分子功能材料对发展高性能单分子开关

引用格式: Peng P, Bai J, Li J, Huang J, Wu W, Hong W, Gao X. Design, synthesis and single-molecular conductivity of isomeric naphthalene diimides. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 339–346, doi: 10.1360/SSC-2021-0191

具有重要的意义。

芳香酞亚胺因其最低未占轨道(LUMO)能级较低、稳定性好、骨架易修饰等优点被广泛用于n-型有机半导体的研究中。常见的酞亚胺类化合物有茱二酞亚胺(PDI)和萘二酞亚胺(NDI)。其中, NDI因优异的性能和化学稳定性被广泛应用于超分子化学^[23]、有机场效应晶体管^[24-27]、电荷转移体系^[28,29]及DNA传感器^[30]等领域。2015年, Hong等^[31]利用电化学扫描隧道显微镜裂结技术(STM-BJ)技术研究了基于1,4,5,8-萘二酞亚胺(1,4,5,8-NDI)分子结的电荷输运行为, 通过调节施加电位实现了对分子电荷态的可逆调控, 并研究了三种电荷态的导电特性, 其中NDI-R(自由基阴离子态)的电导值最高。

1,2,5,6-萘二酞亚胺(1,2,5,6-NDI)与1,4,5,8-萘二酞亚胺(1,4,5,8-NDI)互为同分异构体。两个分子均具有平面刚性的共轭骨架和相似的电子云分布, 其最高已占轨道(HOMO)能级主要分布在中间的萘核上, LUMO能级则沿分子的长轴方向分布。其DFT计算结果表明, 1,2,5,6-NDI的HOMO/LUMO能级都高于1,4,5,8-NDI的HOMO/LUMO能级, 表明五元环酞亚胺基团的拉电子能力低于六元环酞亚胺的拉电子能力^[32,33]。

基于此, 我们预期基于1,4,5,8-NDI和1,2,5,6-NDI分别构筑的有机功能分子在物理化学性质和器件性能方面表现出差异。本文将*N,N'*-二(2-癸基十四烷基)-2,6-二溴-1,4,5,8-萘二酞亚胺(1,4,5,8-DBNDI)和*N,N'*-二(2-癸基十四烷基)-3,7-二溴-1,2,5,6-萘二酞亚胺(1,2,5,6-DBNDI)分别与4-甲硫基苯乙炔反应, 合成了两个同分异构体化合物**1**和**2**, 并对其物理化学性质和单分子器件进行了研究。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

核磁共振谱图(¹H NMR, ¹³C NMR)采用CDCl₃或C₂D₂Cl₄作为溶剂, 三甲基硅烷(TMS)为内标, 由JEOL 400核磁共振波谱仪(日本)测定。化合物的分子优化构型和前线轨道能级采用Gaussian 09在B3LYP/6-311G+(d,p)平台上计算获得。基质辅助激光解析串联飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)由Bruker Biflex III MALDI-TOF质谱仪(德国)测定。元素分析由Elementar Vario EL III型元素分析仪(美国)测得。热重分析(TGA)由

TGA Q500型热重分析仪(N₂氛围, 升温速度为10℃/min; TA公司, 美国)测定。紫外-可见光谱(UV-vis)由U-3900紫外可见光谱仪(日立公司, 日本)测得。循环伏安曲线(CV)由计算机控制的CHI810D电化学分析仪上测定(采用传统的三电极测试体系, 使用铂电极为工作电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 铂丝作为对电极, 样品溶于新蒸的二氯甲烷(浓度为1×10⁻³ mol/L), Bu₄N⁺PF₆⁻ (0.1 mol/L)作为支持电解质, 扫描速度为100 mV/s)。

单分子电导测试由洪文晶课题组自主搭建的扫描隧道显微镜裂结装置测定。其中, 灼烧得到的金球与镀金硅片作为测试的针尖与基底, 分子溶解于均三甲苯溶剂中, 浓度为0.1 mmol/L。测试过程中施加恒定的100 mV偏压, 测试流过分子结的电流随电极拉伸距离的变化曲线, 统计大于1000条曲线绘制一维与二维电导统计图。

单分子电化学调控测试在洪文晶课题组自主搭建的电化学门控-扫描隧道显微镜裂结装置上进行。其中, 电化学刻蚀的金针尖通过绝缘的Apiezon蜡包封来减小电解液中的漏电流, 包封金针尖与组装分子的镀金硅片基底作为工作电极, 铂丝作为对电极, 外层包覆氯化银的银丝作为准参比电极, 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐作为电解液。测试过程中, 通过双恒电位仪调节针尖与基底相对于参比电极的电位, 同时控制二者电位差为恒定100 mV。

2.2 实验方法

2.2.1 4-甲硫基-1-[2-(三甲硅基)乙炔基]苯(S2)的合成

在100 mL反应管中依次加入化合物**S1** (2.0 g, 8 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (562 mg, 10 mol%), CuI (305 mg, 20 mol%), 抽换氮气三次, 在氮气保护下加入20 mL重蒸四氢呋喃(THF)、20 mL重蒸Et₃N和三甲硅基乙炔(1.57 g, 16 mmol), 室温下搅拌4 h。反应结束后, 将反应体系倒入10% NH₄Cl溶液中, 用二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析[石油醚]分离得到浅棕色液体1.73 g, 产率98%^[34,35]。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.37 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.15 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 2.47 (s, 3H), 0.25 (s, 9H)。

2.2.2 4-甲硫基-1-苯乙炔(S3)的合成

将四丁基氟化铵(TABF, 9.4 g, 46.8 mmol)溶于

20 mL THF, 加入化合物**S2** (1.73 g, 7.8 mmol), 室温下搅拌4 h. 反应结束后, 将反应体系倒入水中, 用二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析[石油醚]分离得到浅棕色液体1.06 g, 产率92%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 3.07 (s, 1H), 2.48 (s, 3H).

2.2.3 N,N' -二(2-癸基十四烷基)-2,6-二(4-甲硫基-苯乙炔基)-1,4,5,8-萘四羧酸二酰亚胺(**1**)的合成

在25 mL反应管中依次加入化合物1,4,5,8-DBNDI (330 mg, 0.3 mmol)、**S3** (178 mg, 1.2 mmol)、Pd(PPh_3) $_2\text{Cl}_2$ (21 mg, 10 mol%)、CuI (11 mg, 20 mol%), 抽换氮气三次, 在氮气保护下加入5 mL重蒸THF, 5 mL重蒸 Et_3N , 室温下搅拌4 h. 反应结束后, 将反应体系倒入10% NH_4Cl 溶液中, 用二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析[石油醚]分离得到红色固体284 mg, 产率80%^[34,35]. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.74 (m, 2H), 7.60 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.23 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 4.14 (d, $J=7.0$ Hz, 4H), 2.53 (s, 6H), 2.11~1.93 (m, 2H), 1.53~1.12 (m, 80H), 0.90~0.81 (m, 12H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.44, 161.80, 142.05, 137.18, 132.97, 127.03, 126.46, 125.55, 124.98, 118.56, 103.15, 90.31, 44.89, 42.58, 36.49, 32.02, 31.67, 30.18, 29.81, 29.77, 29.47, 26.46, 22.79, 15.11, 14.23. Anal. calcd. for $\text{C}_{80}\text{H}_{114}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ C 78.00, H 9.33, N 2.27; found C 77.96, H 9.37, N 1.82.

2.2.4 N,N' -二(2-癸基十四烷基)-3,7-二(4-甲硫基-苯乙炔基)-1,2,5,6-萘四羧酸二酰亚胺(**2**)的合成

在25 mL反应管中依次加入化合物1,2,5,6-DBNDI (330 mg, 0.3 mmol)、**S3** (178 mg, 1.2 mmol)、Pd(PPh_3) $_2\text{Cl}_2$ (21 mg, 10 mol%)、CuI (11 mg, 20 mol%), 抽换氮气三次, 在氮气保护下加入5 mL重蒸THF, 5 mL重蒸 Et_3N , 室温下搅拌4 h. 反应结束后, 将反应体系倒入10% NH_4Cl 溶液中, 用二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 浓缩后柱层析[石油醚]分离得到橙黄色固体348 mg, 产率98%. ^1H NMR (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ : 9.39 (s, 2H), 7.66 (d, $J=8.2$ Hz, 4H), 7.28 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 3.64 (d, $J=7.4$ Hz, 4H), 2.54 (s, 6H), 1.95 (s, 2H), 1.55~1.03 (m, 80H), 0.88 (m, 12H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 169.56, 167.42, 141.88, 135.82, 132.89, 132.10, 129.75,

127.99, 126.45, 120.04, 118.83, 98.87, 85.52, 43.28, 37.94, 32.75, 30.67, 26.88, 23.72, 16.19, 14.52. Anal. calcd. for $\text{C}_{80}\text{H}_{114}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ C 78.00, H 9.33, N 2.27; found C 77.92, H 9.62, N 1.86.

3 结果与讨论

3.1 合成与表征

化合物**1**和**2**的合成路线如图1所示. 根据参考文献^[31~35]的合成方法, 起始原料4-碘茴香硫醚**S1**与三甲基硅乙炔反应以98%的收率得到化合物**S2**, **S2**在四叔丁基氟化铵(TABF)作用下脱去三甲基硅基得到中间体**S3**, 收率为92%. **S3**分别与1,4,5,8-DBNDI和1,2,5,6-DBNDI经Sonogashira偶联反应, 以80%和98%的收率得到目标化合物**1**和**2**. 采用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、高分辨质谱及元素分析等手段对目标化合物**1**和**2**的化学结构进行了表征. 然后用TGA研究了化合物**1**和**2**的热力学性质. TGA曲线显示化合物**1**和**2**失重5%时的温度分别为380和428 $^\circ\text{C}$ (图S1, 网络版附加材料), 表明化合物**1**和**2**具有良好的热稳定性, 其中化合物**2**的热稳定性更优.

3.2 理论计算

为了探究化合物**1**和**2**的分子构型、前线分子轨道能级以及电子云分布情况, 我们以辛基代替长分支烷基链, 用Gaussian 09在B3LYP/6-31G(d, p)计算平台上对化合物**1**和**2**的分子构型进行优化, 并对其前线分子轨道能级进行了密度泛函理论(DFT)计算. 图2为DFT计算得到的化合物**1**和**2**的前线分子轨道能级以及电子云分布情况, 从图中可以看出, 二者均具有良好的平面性. 化合物**1**和**2**具有相似的电子云分布, 其LUMO电子云主要分布在NDI核上, 而HOMO电子云则离域在除酰亚胺基团外的共轭骨架上. DFT计算得到化合物**1**和**2**的HOMO能级分别为-5.48 eV/-5.38 eV, LUMO能级分别为-3.20 eV/-2.94 eV, 化合物**2**的HOMO/LUMO能级要高于化合物**1**的相应能级, 这可能与**2**中五元环酰亚胺较弱的拉电子能力有关.

3.3 电化学和光谱性质

图3a为化合物**1**和**2**在二氯甲烷溶液及薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱, 表1列出了化合物**1**和**2**的光

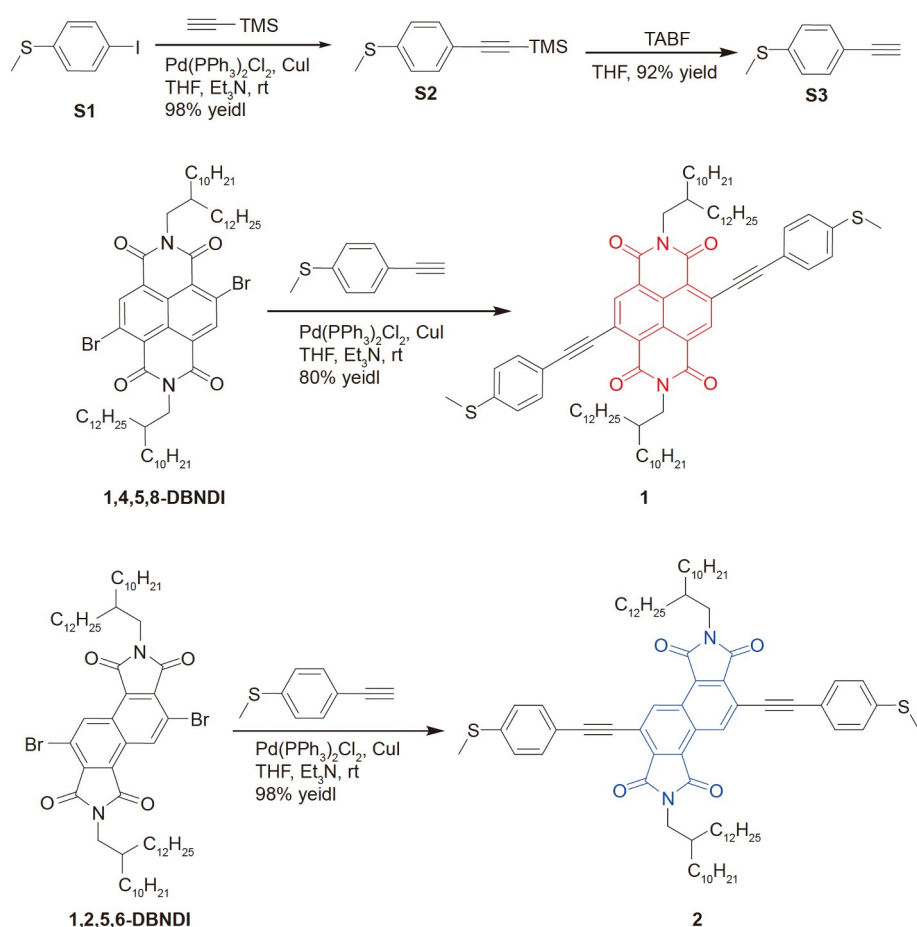


图1 化合物1和2的化学结构式和合成路线(网络版彩图)

Figure 1 The chemical structures and synthetic routes of compounds 1 and 2 (color online).

谱、电化学及理论计算数据. 从图3可以看出, 化合物1在二氯甲烷溶液中的末端吸收在400~600 nm之间, 最大吸收峰为528 nm, 其在薄膜状态下的吸收峰变宽, 最大吸收峰红移至573 nm. 与化合物1相比, 化合物2溶液和薄膜中的末端吸收都相对较弱, 化合物2在二氯甲烷溶液中的吸收位于400~550 nm之间, 最大吸收峰为458 nm, 其薄膜状态下的吸收峰红移至525 nm. 由溶液的末端吸收计算出化合物1和2的光学带隙 E_g 分别为2.13和2.37 eV.

图3b为化合物1和2在二氯甲烷溶液中测得的循环伏安曲线. 化合物1和2均在负向出现准可逆的氧化还原峰, 其第一起始还原电位($E_{\text{red1}}^{\text{onset}}$)分别为-0.57和-0.88 V. 根据其第一起始还原电位, 通过计算公式: $E_{\text{LUMO}} = -4.44 - E_{\text{red1}}^{\text{onset}}$ (二茂铁的真空中能级为-4.80 eV, 该条件下测的半波电位为0.36 V)计算得到化合物1和

2的LUMO能级分别为-3.87和-3.56 eV; 结合其光学带隙 E_g 得到两个化合物的HOMO能级分别为-6.00和-5.93 eV. 可以看出, 化合物2的HOMO/LUMO能级均高于化合物1的HOMO/LUMO能级, 这与理论计算结果相一致.

3.4 单分子器件性能

我们利用STM-BJ在均三甲苯(TMB)溶剂中研究了化合物1和2的单分子电输运性能. 进一步采用电化学门控-扫描隧道显微镜裂结技术(EC-STMBJ)构筑了两种化合物的单分子电化学开关器件, 以1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIPF₆)作为电解液, 通过改变电位来调节分子的氧化还原态, 测试相应的电导变化.

图4a~d为化合物1和2在TMB中(分子浓度: 0.1 mmol/L)测试得到的一维和二维电导统计图. 化合

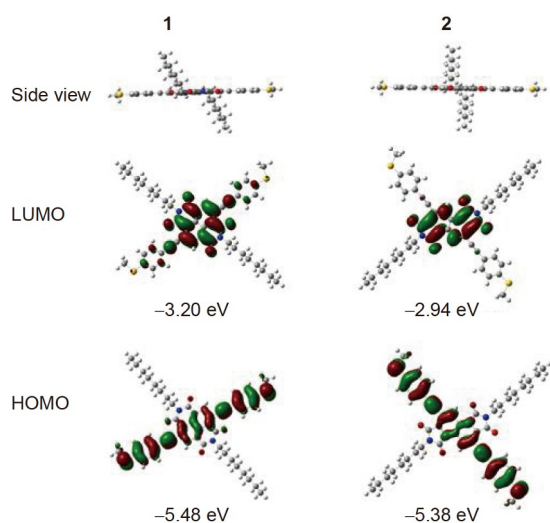


图 2 DFT计算的化合物1和2模型分子的前线分子轨道能级及电子云分布(网络版彩图)

Figure 2 Energy levels and electron cloud distribution of molecular frontier orbital of model molecules of 1 and 2 (color online).

物1和2的二维电导统计图均存在显著的分子电导云平台, 相应的一维电导图中呈现明显的电导峰. 从一维电

导统计图的峰值得出, 化合物1的单分子电导为 $10^{-4.28}G_0$ (4.1 nS, $1G_0=77.5 \mu\text{S}$), 化合物2的单分子电导为 $10^{-4.37}G_0$ (3.3 nS). 化合物1的电输运能力优于化合物2, 这可能是由于化合物1具有更小的HOMO-LUMO能隙, 导致电子隧穿过程的能垒较小.

进一步, 我们通过EC-STMBJ技术对两种化合物单分子结电输运进行电化学调控, 来研究相应的单分子电化学开关器件性能. 首先确定两种分子在BMIPF₆中的还原电位. 分别将金片置于0.25 mmol/L化合物1和2的TMB溶液中浸泡24 h, 以外层包覆氯化银的银丝作为准参比电极(Ag/AgCl), 在BMIPF₆中测得化合物1和2的循环伏安曲线, 如图4e, f所示. 由其循环伏安曲线可知, 化合物1和2的还原峰分别位于-0.9和-1.05 V.

接下来我们对两个化合物在BMIPF₆中的电输运行为进行了电化学调控. 图5a~e为化合物1在不同电位下测试的一维及二维电导统计图, 当施加0.1 V电位时, 化合物1处于中性态, 其电导值为 $10^{-3.70}G_0$ (15.5 nS), 与在TMB中测得的结果相比, 电导提高了6.3倍; 且高于文献中报道的萘酰亚胺类分子电导(7.75 nS)^[31]; 施加

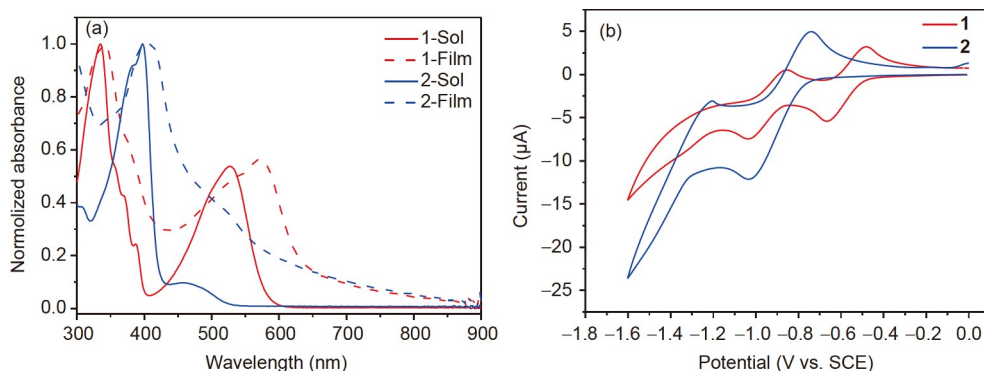


图 3 (a) 化合物1和2在二氯甲烷溶液和薄膜中的紫外-可见吸收光谱; (b) 化合物1和2在二氯甲烷(0.1 mol/L Bu₄⁺NPF₆⁻作为支持电解质, 甘汞电极作为参比, 扫描速率100 mV/s)中测得的循环伏安曲线(网络版彩图)

Figure 3 (a) UV-vis absorption spectra of the compounds 1 and 2 in dichloromethane and in thin film; (b) cyclic voltammogram of compounds 1 and 2 in dichloromethane (0.1 mol/L Bu₄⁺NPF₆⁻ as supporting electrolyte, SCE as reference, scanning rate 100 mV/s) (color online).

表 1 化合物1和2的光谱、电化学和理论计算数据

Table 1 Optical, electrochemical and theoretical calculation data of compounds 1 and 2

Compound	λ_{max} (nm)		LUMO (eV) ^{a)}	HOMO (eV) ^{b)}	E_g (eV) ^{c)}	LUMO (eV) ^{d)}	HOMO (eV) ^{d)}
	Sol.	Film					
1	528	573	-3.87	-6.00	2.13	-3.20	-5.48
2	458	525	-3.56	-5.93	2.37	-2.94	-5.38

a) 经二茂铁校正, 由公式 $\text{LUMO}=-4.44-E_{\text{red1}}^{\text{onset}}$ 计算得到; b) 由公式 $\text{HOMO}=\text{LUMO}-E_g$ 计算得到; c) 由起始吸收计算得到; d) 理论计算得到.

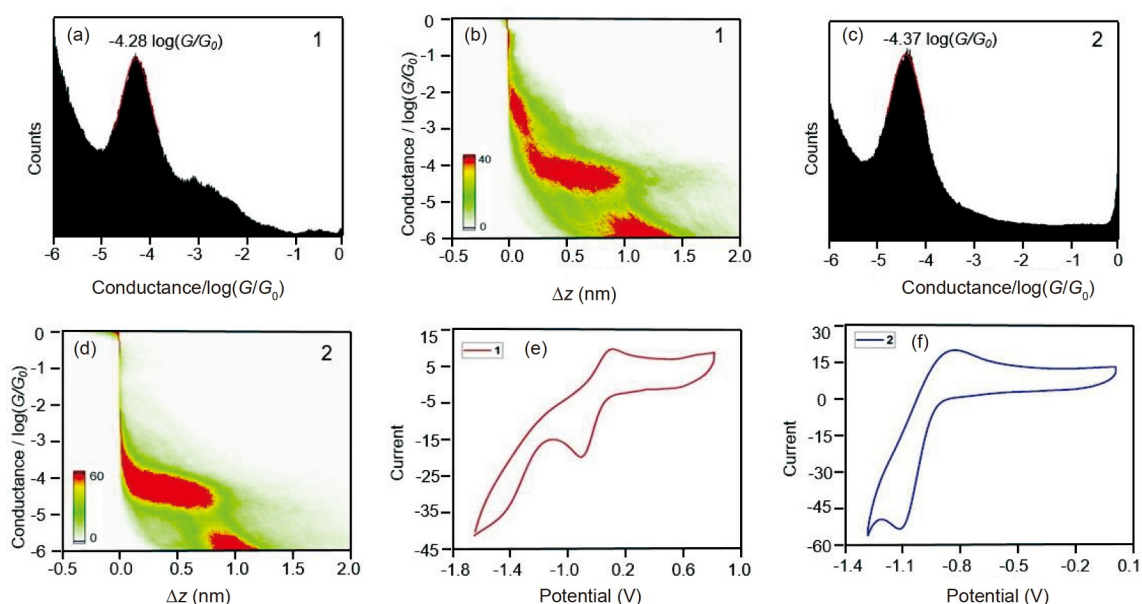


图 4 (a~d) 化合物1和2在TMB中测试的一维及二维电导统计图; (e, f) 化合物1和2在BMIPF₆中测试的循环伏安曲线(网络版彩图)

Figure 4 (a~d) 1D and 2D conductance diagrams of 1 and 2 in TMB; (e, f) cyclic voltammogram of compounds 1 (e) and 2 (f) measured in BMIPF₆ (color online).

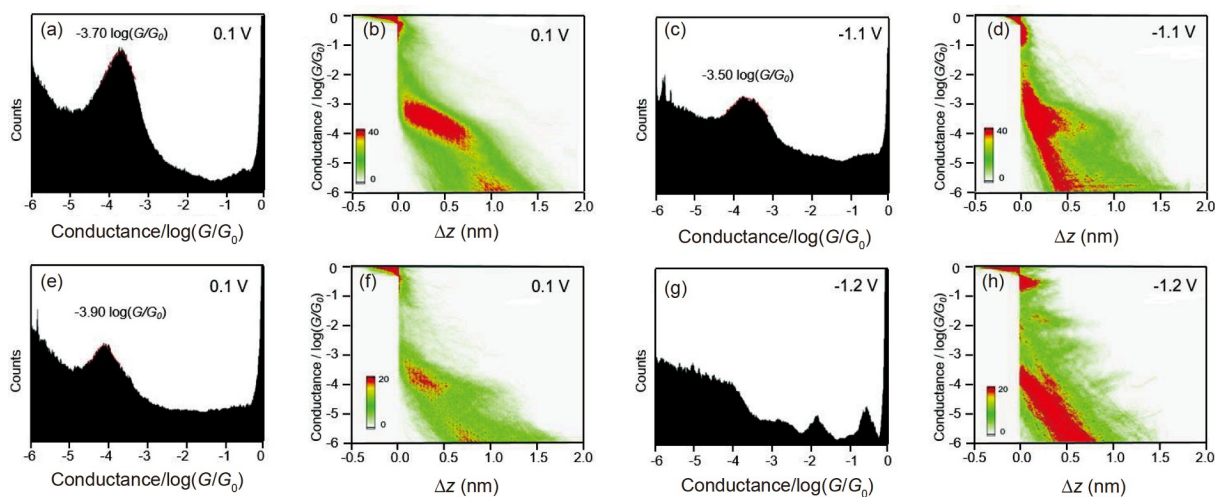


图 5 (a~d) 化合物1在0.1和-1.1 V电位下, 在BMIPF₆中测得的一维和二维电导图; (e~h) 化合物2在0.1和-1.2 V电位下, 在BMIPF₆中测得的一维和二维电导图(网络版彩图)

Figure 5 1D and 2D conductance diagrams of compound 1 measured in BMIPF₆ at 0.1 V (a, b) and -1.1 V (c, d), respectively; 1D and 2D conductance diagrams of compound 2 measured in BMIPF₆ at 0.1 V (e, f) and -1.2 V (g, h), respectively (color online).

-1.1 V电位(确保分子处于还原态), 分子发生还原反应, 其还原态的电导值为 $10^{-3.50}G_0$ (24.5 nS), 相比于施加0.1 V电位测得的电导值提高了1.6倍。图5e~h为化合物2在不同电位下测试的一维及二维电导统计图, 从图中可

以看出, 施加0.1 V电位时, 化合物2中性态的电导值为 $10^{-3.90}G_0$ (9.8 nS), 与在TMB中测试结果相比电导值提高了3倍以上; 而施加-1.2 V电位时, 并未测到明显的还原态电导信号, 可能是由于测试电位过负导致分子

脱附^[36]. 相同条件下, 化合物**1**的电导值高于化合物**2**, 表明化合物**1**具有更好的导电能力.

4 结论

我们设计合成了两个分别基于1,4,5,8-NDI和1,2,5,6-NDI的同分异构体化合物**1**和**2**, 并用TGA、UV-vis光谱、电化学和DFT理论计算等手段对其进行

了物理化学性质研究. 制备了化合物**1**和**2**的单分子结, 并在离子液体BMIPF₆中测试了其不同电位下的导电行为. 在离子液体中施加0.1 V电位时, 化合物**1**和**2**的电导值分别为 $10^{-3.70}G_0$ (15.5 nS)和 $10^{-3.90}G_0$ (9.8 nS), 二者的分子结电导比在TMB中高3倍以上, 且化合物**1**的电导值高于**2**的电导值, 这表明化合物**1**具有更好的导电能力. 该研究结果为羰二酰亚胺类化合物在单分子器件领域的研究提供了思路.

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

- Frank DJ, Dennard RH, Nowak E, Solomon PM, Taur Y, Hon-Sum Philip Wong Y. *Proc IEEE*, 2001, 89: 259–288
- Maruccio G, Cingolani R, Rinaldi R. *J Mater Chem*, 2004, 14: 542–554
- Tour JM, Reinerth WA, Jones L, Burgin TP, Zhou CW, Muller CJ, Deshpande MR, Reed MA. *Ann NY Acad Sci*, 1998, 852: 197–204
- Bryce MR, Petty MC. *Nature*, 1995, 374: 771–776
- Ratner M. *Nat Nanotech*, 2013, 8: 378–381
- Xiang D, Wang X, Jia C, Lee T, Guo X. *Chem Rev*, 2016, 116: 4318–4440
- Weller MD, Kariuki BM, Cox LR. *Tetrahedron Lett*, 2008, 49: 4596–4600
- Zhou N, Zhao Y. *J Org Chem*, 2010, 75: 1498–1516
- Schrettl S, Contal E, Hoheisel TN, Fritzsche M, Balog S, Szilluweit R, Frauenrath H. *Chem Sci*, 2015, 6: 564–574
- Elbing M, Ochs R, Koentopp M, Fischer M, von Hänisch C, Weigend F, Evers F, Weber HB, Mayor M. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 8815–8820
- Díez-Pérez I, Hihath J, Lee Y, Yu L, Adamska L, Kozhushner MA, Oleynik II, Tao N. *Nat Chem*, 2009, 1: 635–641
- Hu GC, Zhang GP, Li Y, Ren JF, Wang CK. *Chem Phys Lett*, 2014, 614: 207–213
- Park J, Pasupathy AN, Goldsmith JI, Chang C, Yaish Y, Petta JR, Rinkoski M, Sethna JP, Abruña HD, McEuen PL, Ralph DC. *Nature*, 2002, 417: 722–725
- Xiang D, Jeong H, Kim D, Lee T, Cheng Y, Wang Q, Mayer D. *Nano Lett*, 2013, 13: 2809–2813
- Song H, Kim Y, Jang YH, Jeong H, Reed MA, Lee T. *Nature*, 2009, 462: 1039–1043
- Jia C, Wang J, Yao C, Cao Y, Zhong Y, Liu Z, Liu Z, Guo X. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 8666–8670
- Kim Y, Hellmuth TJ, Sysoiev D, Pauly F, Pietsch T, Wolf J, Erbe A, Huhn T, Groth U, Steiner UE, Scheer E. *Nano Lett*, 2012, 12: 3736–3742
- McCreery R, Bergren A, Morteza-Najarian A, Sayed SY, Yan H. *Faraday Discuss*, 2014, 172: 9–25
- Bergren AJ, Zeer-Wanklyn L, Semple M, Pekas N, Szeto B, McCreery RL. *J Phys-Condens Matter*, 2016, 28: 094011
- Baghernejad M, Zhao X, Baruel Ørnsø K, Füeg M, Moreno-García P, Rudnev AV, Kaliginedi V, Vesztergom S, Huang C, Hong W, Broekmann P, Wandlowski T, Thygesen KS, Bryce MR. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 17922–17925
- Yin XD, Zang YP, Zhu LL, Low JZ, Liu ZF, Cui J, Beaton JB, Venkataraman L, Compos LM. *Sci Adv*, 2017, 3: eaao2615
- Lovat G, Choi B, Paley DW, Steigerwald ML, Venkataraman L, Roy X. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 1050–1054
- Pantoş GD, Pengo P, Sanders JKM. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 194–197
- Jones BA, Facchetti A, Wasielewski MR, Marks TJ. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 15259–15278
- Hu Y, Gao X, Di C, Yang X, Zhang F, Liu Y, Li H, Zhu D. *Chem Mater*, 2011, 23: 1204–1215
- Gao X, Di C, Hu Y, Yang X, Fan H, Zhang F, Liu Y, Li H, Zhu D. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 3697–3699
- Han W, Wang Z, Hu Y, Yang X, Ge C, Gao X. *Sci China Chem*, 2020, 63: 1182–1190

- 28 Reczek JJ, Villazor KR, Lynch V, Swager TM, Iverson BL. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 7995–8002
- 29 Kelley RF, Tauber MJ, Wasielewski MR. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4779–4791
- 30 Yao J, Cai Z, Liu Z, Yu C, Luo H, Yang Y, Yang S, Zhang G, Zhang D. *Macromolecules*, 2015, 48: 2039–2047
- 31 Li Y, Baghernejad M, Qusiy AG, Zsolt Manrique D, Zhang G, Hamill J, Fu Y, Broekmann P, Hong W, Wandlowski T, Zhang D, Lambert C. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 13586–13589
- 32 Zhao Z, Wang Z, Ge C, Zhang X, Yang X, Gao X. *Polym Chem*, 2016, 7: 573–579
- 33 Liu BY, Yang XC, Ge CW, Dou JM, Li DC, Gao XK. *Chin J Poly Sci*, 2017, 35: 1342–1351
- 34 Arakawa Y, Kang S, Tsuji H, Watanabe J, Konishi G. *RSC Adv*, 2016, 6: 92845–92851
- 35 Yamaguchi Y, Ochi T, Wakamiya T, Matsubara Y, Yoshida ZI. *Org Lett*, 2006, 8: 717–720
- 36 Wang H, Wang Z, Wang Y, Hihath J, Chen HY, Li Y, Tao N. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 18074–18081

Design, synthesis and single-molecular conductivity of isomeric naphthalene diimides

Peizhen Peng^{1†}, Jie Bai^{2†}, Jiangao Li¹, Jintao Huang¹, Wenting Wu¹, Wenjing Hong^{2*}, Xike Gao^{1*}

¹ Key Laboratory of Synthetic and Self-Assembly Chemistry for Organic Functional Molecules, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China

² College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

†These authors contributed equally to this work.

*Corresponding authors (email: gaoxk@mail.sioc.ac.cn; whong@xmu.edu.cn)

Abstract: Two isomeric 4-methylthiophenylethynyl-substituted 1,4,5,8-naphthalene diimide (1,4,5,8-NDI) and 1,2,5,6-naphthalene diimide (1,2,5,6-NDI) derivatives **1** and **2** were designed and synthesized. The physicochemical properties of **1** and **2** were studied by means of ultraviolet-visible (UV-vis) spectra, electrochemical measurements and density functional theory (DFT) calculations. The structural differences between **1** and **2** led to their different physicochemical properties and single-molecule device performance. Compound **1** based on 1,4,5,8-NDI that has lower highest occupied molecular orbital (HOMO)/lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels and narrower band gap is more conducive to electron transport relative to compound **2** with 1,2,5,6-NDI core. The single-molecular junctions of **1** and **2** were prepared by scanning tunneling microscope-break junctions (STM-BJ) technique, and their conductive behaviors were studied. When the potential of 0.1 V was applied in the ionic liquid BMIPF₆, the conductance of single-molecular junctions of **1** and **2** was $10^{-3.70} G_0$ (15.5 nS, $1G_0=77.5 \mu\text{S}$) and $10^{-3.90} G_0$ (9.8 nS), respectively, and the single-molecule device based on **1** has a better conductivity.

Keywords: naphthalene diimides, structural isomerism, single-molecule device

doi: [10.1360/SSC-2021-0191](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0191)