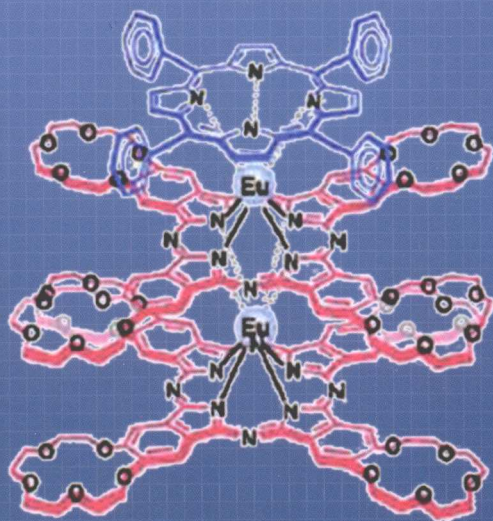


蔡雪 著

STRUCTURES, SPECTRUM PROPERTIES AND
OFET PERFORMANCE OF PHTHALOCYANINE COMPLEXES

酞菁类化合物的结构、 光谱及OFET性质研究



黑龙江人民出版社

酞菁类化合物的结构、 光谱及 OFET 性质研究

**Structures, Spectrum Properties and OFET
Performance of Phthalocyanine Complexes**

蔡 雪 著

黑 龙 江 人 民 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

酞菁类化合物的结构、光谱及 OFET 性质研究/蔡雪著. —哈尔滨:
黑龙江人民出版社, 2009. 9
ISBN 978 - 7 - 207 - 08452 - 1

I. 酞… II. 蔡… III. ①无机化合物—结构分析—研究 ②无机化
合物—光谱分析—研究 ③无机化合物—场效应晶体管—性质—研究
IV. 0611. 6 TN386

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 182211 号

责任编辑: 王裕江
装帧设计: 王 刚

酞菁类化合物的结构、光谱及 OFET 性质研究

Structures, Spectrum Properties and OFET Performance of Phthalocyanine Complexes

蔡 雪 著

出版发行 黑龙江人民出版社
通讯地址 哈尔滨市南岗区宣庆小区 1 号楼
邮 编 150008
网 址 www. longpress. com
电子邮箱 hljrmcbs@ yeah. net
印 刷 黑龙江神龙联合制版印务有限责任公司
开 本 889 × 1194 毫米 1/16
印 张 8. 75
字 数 160 000
版 次 2009 年 9 月第 1 版 2009 年 9 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978 - 7 - 207 - 08452 - 1/O · 27
定 价 21. 00 元

(如发现本书有印刷质量问题, 印刷厂负责调换)

本社常年法律顾问: 北京市大成律师事务所哈尔滨分所律师赵学利、赵景波

前 言

酞菁是一类高度共轭的平面大环配体,由于其特有的结构稳定性和功能多样性而表现出异乎寻常的光、电、磁等特性,一直以来都是化学、物理和材料工作者的研究重点。迄今为止,酞菁类功能材料在分子半导体、电致变色材料、光导材料、光记录材料、光动力治疗药物、非线性光学材料、分子磁性材料等领域得到广泛研究及应用,是目前少数几种已获得广泛实际应用的有机功能材料之一。本书研究了酞菁类化合物的分子结构,紫外-可见电子吸收光谱,红外光谱和拉曼光谱,并模拟了酞菁类化合物作为有机场效应晶体管半导体材料时电荷传导性质。内容共六章,第一章绪论,第二,三,四章研究了酞菁类化合物的分子结构和光谱性质,第五、六章研究了酞菁类化合物作为半导体材料时 OFET 性质。

作者蔡雪系牡丹江师范学院化学系副教授,2009 年 6 月于山东大学获得博士学位。

感谢北京科技大学化学系姜建壮教授在科研工作中给予的悉心指导与帮助。

牡丹江师范学院的付军龙教授、杨春文教授、梁中贤教授、邓晨光教授、张璞教授,韩卫平研究员等同志对本书的编写给予了关注,在此作者表示衷心的感谢。

本书在撰写过程中参考了一些文献资料,所涉及的文献及书目均在参考文献中列出。由于编者学识有限,加之时间紧迫,书中难免存在错误及不足之处,望读者提出批评指正。

本书由牡丹江师范学院学科建设经费、牡丹江师范学院博士科研启动经费(项目编号:MSB200902)和黑龙江省普通高校等学校青年学术骨干支持计划项目资助出版。

作者于牡丹江师范学院

2009 年 7 月

内 容 摘 要

酞菁(Pc)作为一种共面的 18π 电子共轭大环体系被证实与自然界存在的卟啉十分类似。酞菁的一个显著的特性是它的多功能性和可剪裁性,通过在酞菁环上进行一些化学修饰,可以很好地调整其性能。在酞菁分子中苯环上的每一个位置均可以被取代基所取代,调整取代基的位置、数目和种类可以影响酞菁类化合物的物理和化学性质。酞菁类化合物的性能与它们的电子结构是密切相关的,因此从理论上研究它们结构和性质之间的关系(构效关系)对从本质上解释它们具有的性质起着至关重要的作用,这对从结构上设计所需性能的新型化合物分子具有非常重要的意义。

由共轭高分子,低聚物或有机小分子组成的有机场效应晶体管(OFET),因具有一些独特的优点而受到研究人员的广泛重视。酞菁类化合物是常用的并且具有较大潜力的 OFET 材料之一。设计、合成具有较高的电荷迁移率,较好的稳定性和可溶性的有机材料作 OFET 器件一直是一项具有挑战性的工作。近二十年来在研究 OFET 器件方面除了大量的实验研究以外,理论上在研究有机半导体材料 OFET 性质方面也有一定的进展,在密度泛函理论的基础上对酞菁类化合物半导体材料性质的研究为今后设计、合成新型优良的半导体材料提供有利的帮助。

对这种有着优异剪裁性的酞菁类化合物进行了研究来寻找其结构和性能间的关系,并尝试模拟了酞菁类化合物作为有机场效应晶体管时电荷传导性质。

一、 β -位八取代酞菁铅化合物结构和性质的研究

酞菁大环周围的苯环上的每一个位置均可以被取代基所取代,所以在酞菁环上一共有 16 个可取代的位置。其中 1,4,8,11,15,18,22,25 被称为非周边位置(np-site)或 α 位;2,3,9,10,16,17,23,24 称为周边位置(p-site)或 β 位。其中取代基的位置和种类大大影响着酞菁类化合物的物理和化学性质。由于分子间较强的相互作用,绝大多数未取代酞菁及其金属配合物在水或一些有机溶剂中难以溶解,因而限制了它们的应用研究。若在酞菁

分子上引入取代基,尤其是具有较大空间阻碍的取代基,则可以有效地阻碍分子之间的聚集,提高其在有机溶剂中的溶解度。除此之外,引入不同的取代基还可以改变酞菁类化合物的性质,使之更适应作为特定材料的需要。本章在 Density Functional Theory (DFT) 和 Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) 理论上研究了卤素或烷基 β 位八取代的酞菁铅化合物 $\text{Pb}[\text{Pc}(\text{R})_8]$ ($\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7$) 的分子结构,原子电荷,分子轨道能级,紫外-可见吸收光谱,红外和拉曼光谱。通过与未取代酞菁铅化合物的比较研究,我们发现在酞菁环周边位置引入吸电子基团(卤素)或供电子基团(烷基)对酞菁铅化合物的几何结构,电子结构和光谱性质均有着不同程度的影响。研究表明,这一系列取代酞菁铅化合物的几何结构和主要原子电荷的变化规律与 Hammett 常数变化规律基本相同,但其它变化规律与其不完全相同,这是由于酞菁环的大 π 共轭体系比苯环复杂,是分子的电子结构和空间位阻共同作用的结果。

二、1,2,5-噻二唑四氮杂卟啉类化合物结构和性质的研究

自上个世纪以来由于酞菁类化合物独特的物理和化学性质,例如:化学惰性,半导体性质,光电导性,催化活性等性质受到人们的广泛的关注。为了改变酞菁类化合物的化学性质,各种各样的修饰主要集中在苯环上。最近,一系列四氮杂卟啉类化合物 TTDPzH_2 和 TSeDPzH_2 被报道。如果考虑到 π 电子数目,该类化合物 TTDPzH_2 , TSeDPzH_2 和酞菁环是等电子体,所以这一系列四氮杂卟啉化合物 TTDPzH_2 和 TSeDPzH_2 被认为是酞菁类化合物的同类物。除了引入氮原子外,在外围的杂环上还引入硫或锡原子可以改变大环的电子结构和化合物相应的物理、化学性质。所以,这一系列新型酞菁类似物在不同领域中将具有潜在的应用价值。目前有关这一系列化合物理论研究较少,所以我们研究了三种化合物 TTDPzH_2 , TSeDPzH_2 和 TTDPzCu 的分子结构,原子电荷,轨道能量,紫外-可见和红外吸收光谱。模拟化合物 TTDPzH_2 的结构参数,紫外-可见吸收和红外光谱分别与实验得到的晶体数据以及实验所观察到的光谱吻合得很好。我们还分别对这三种化合物在真空体系和不同溶剂中的紫外-可见吸收光谱主要的电子跃迁进行了归属。

三、冠醚取代的一系列酞菁锌化合物的合成,结构和光谱性质研究

设计、合成了一系列带有不同数目冠醚取代酞菁锌化合物 $\text{Zn}[\text{Pc}(15\text{C}5)]$, $\text{Zn}[\text{Pc}(\text{adj}-15\text{C}5)_2]$, $\text{Zn}[\text{Pc}(\text{opp}-15\text{C}5)_2]$, $\text{Zn}[\text{Pc}(15\text{C}5)_3]$ 和 $\text{Zn}[\text{Pc}(15\text{C}5)_4]$, 分别将一个、两个、三个和四个 15-冠-5 连接到同一个酞菁环上,合成了不对称酞菁锌。为了更好地

了解15-冠-5数目和位置对酞菁锌化合物性质的影响,我们对这系列化合物进行了紫外-可见,红外和拉曼光谱的系统研究,并在密度泛函理论的基础上比较研究了它们的分子结构,原子电荷,电子吸收光谱,红外和拉曼光谱。

四、轴向取代金属酞菁的 OFET 性质理论研究

在密度泛函理论的基础上对一系列轴向取代酞菁类化合物(F_2SnPc , Cl_2SnPc , I_2SnPc , $OSnPc$, $OVPC$ 和 Cl_2TiPc)进行了研究以考察它们作为有机场效应晶体管半导体材料的潜力。系统地研究了这一系列化合物的 HOMO 和 LUMO 轨道能量,电子亲和能和离子化能,重组能,电子耦合以及迁移率。考虑到这三种化合物 Cl_2SnPc , I_2SnPc 和 Cl_2TiPc 的电子亲和能均表现出 n 型半导体性质,并计算了这三种化合物本质电子迁移率分别为 0.045, 0.13 和 $0.0056\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 。与未取代酞菁锡($SnPc$)相比较,研究轴向取代吸电子基团对半导体性质的影响。在酞菁锡($SnPc$)轴向位置引入吸电子基团后降低了这一系列化合物 HOMO 和 LUMO 轨道能量,增加了化合物的离子化能和电子亲和能,结果使化合物半导体性质从 p 型转变为 n 型。目前工作代表着首次在理论上研究轴向取代金属酞菁类化合物的半导体性质,对进一步解释酞菁类化合物的半导体性质,为设计、合成新型优良的半导体材料提供帮助。

五、在密度泛函理论上研究对称和不对称 1,2,5-噻二唑,1,4-戊氧苯基取代的四氮杂卟啉化合物有机半导体场效应性质

在密度泛函理论基础上研究了一系列对称和不对称的 1,2,5-噻二唑,1,4-戊氧苯基取代的四氮杂卟啉化合物(S_4) PzH_2 , (A_4) PzH_2 , ($cis-S_2A_2$) PzH_2 和 (SA_3) PzH_2 有机半导体场效应性质。与自由酞菁化合物相比较研究了不同性质的取代基 1,2,5-噻二唑缺电子基团和 1,4-戊氧苯基供电子基团对这一系列氮杂卟啉化合物半导体性质的影响。由于 1,2,5-噻二唑缺电子基团引入到氮杂卟啉化合物的外围,降低了化合物的分子轨道能量,增加了离子化能和电子亲和能,使半导体性质从 p 型向 n 型转换。同时在晶体结构的帮助下研究了这一系列化合物分子间的电子耦合和迁移率。

目 录

第一章 绪论	(1)
一、卟啉、酞菁概述	(1)
(一) 卟啉、酞菁简介	(1)
(二) 卟啉、酞菁化合物的应用	(2)
二、单层酞菁类化合物分子结构和性质关系研究进展	(5)
三、有机场效应晶体管研究和应用进展	(6)
(一) 有机场效应晶体管的概述	(6)
(二) 酞菁类半导体材料 OFET 性质的理论研究	(9)
(三) 分子排列方式对场效应特性的影响	(10)
(四) 薄膜制备技术的研究	(10)
(五) 今后的发展趋势	(12)
四、卟啉、酞菁化合物的合成	(13)
(一) 卟啉的合成	(13)
(二) 酞菁的合成	(15)
参考文献	(18)
第二章 β 位八取代酞菁铅化合物的结构和性质研究	(31)
一、前言	(31)
二、计算细节	(32)
三、结果与讨论	(32)

(一) 分子结构	(32)
(二) 原子电荷	(35)
(三) 分子轨道能量	(35)
(四) 紫外-可见吸收光谱	(36)
(五) 对照 Hammett 常数总结取代基效应的影响	(38)
(六) 红外光谱	(40)
(七) 拉曼光谱	(42)
四、本章小结	(44)
参考文献	(44)
第三章 1,2,5-噻二唑环化的四氮杂卟啉类化合物结构和性质的研究	(48)
一、前言	(48)
二、计算细节	(48)
三、结果与讨论	(49)
(一) 分子结构	(49)
(二) 原子电荷	(51)
(三) 分子轨道	(51)
(四) 紫外-可见吸收光谱	(53)
(五) 红外光谱	(55)
四、本章小结	(58)
参考文献	(59)
第四章 冠醚取代酞菁锌化合物的合成, 结构和光谱性质研究	(63)
一、前言	(63)
二、计算细节	(65)
三、实验部分	(65)
(一) 试剂及仪器	(65)

(二) 实验步骤	(67)
(三) 测试方法	(71)
四、结果与讨论	(71)
(一) 分子结构	(71)
(二) 电子吸收光谱	(74)
(三) 红外吸收光谱	(79)
(四) 拉曼光谱	(84)
五、本章小结	(86)
参考文献	(87)
第五章 轴向取代金属酞菁的 OFET 性质理论研究	(92)
一、前言	(92)
二、计算方法和细节	(94)
三、结果与讨论	(97)
(一) HOMO 和 LUMO 能量水平	(97)
(二) 离子化能和电子亲和能	(97)
(三) 重组能	(101)
(四) 电子交换积分和迁移率	(103)
四、本章小结	(107)
参考文献	(107)
第六章 对称和不对称的 1,2,5-噻二唑,1,4-戊氧苯基取代的四氮杂卟啉化合物	
有机半导体场效应性质研究	(113)
一、前言	(113)
二、计算方法和细节	(114)
三、结果与讨论	(115)
(一) HOMO 和 LUMO 能量水平	(115)

(二)垂直和绝热离子化能和电子亲和能	(116)
(三)重组能($\lambda_{\pm}$)	(117)
(四)电子交换积分(V)和迁移率(μ)	(119)
四、本章小结	(122)
参考文献	(123)

第一章 绪 论

一、卟啉、酞菁概述

(一) 卟啉、酞菁简介

卟啉及其金属配合物是一类广泛存在于自然界中并具有特殊生理活性的化合物。进行生物体内氧气传递的血红素和实现光合作用中能量转移的叶绿素就是它们的典型代表。卟啉在医药方面的应用主要集中在检测和治疗癌细胞。血卟啉衍生物是最早用于光动力疗法的卟啉化合物,它能治愈部分早期肺癌。在人工开发太阳能方面,卟啉化合物被用作光敏剂,在光解水制氢中提高光解速度和产量。分析化学中,某些卟啉化合物作为光度分析中超高灵敏度的显色剂,用于分析铜、铅、锌等元素。在生物化学方面,卟啉可以作为生物体内氧化过程的模型。

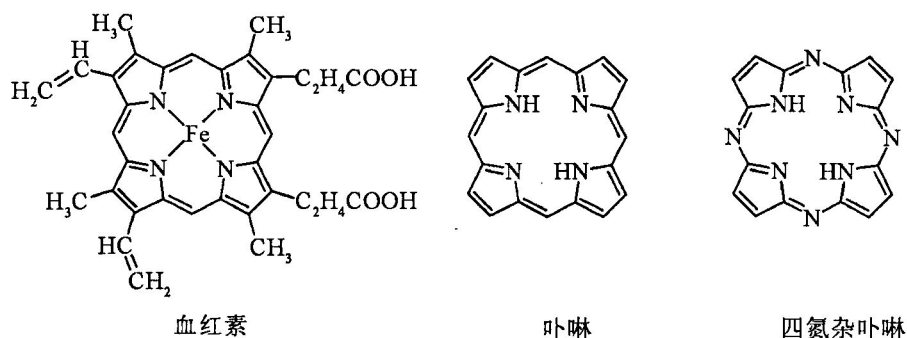


Figure 1 - 1. Schematic Structures of Hemachrome, Por, TAP.

1880 年, Seyler 分别从血红素和叶绿素中制得了含有卟啉单元的化合物^[1]; Zelaski 在 1902 年首次合成了二价金属 (Cu^{2+} 、 Zn^{2+}) 卟啉配合物^[2]。卟啉化合物的共同结构是卟吩核, 卟吩环本身是一个封闭而连续的共轭体系, 具有芳香性 (Figure 1 - 1)。卟啉是在卟吩环 12 个可取代位置上连有各种取代基后生成的衍生物的总称, 是由 4 个取代吡咯环通过

碳原子相互连接而成的环状刚性共面型分子。酞菁与卟啉的结构类似,把卟吩环 4 个中位(即 5,10,15,20)碳原子换成氮原子成为四氮杂卟啉(Figure 1-1),然后再在 4 个吡咯环的外侧并上 4 个苯环,就成为未取代酞菁分子,所以未取代酞菁也可以称为四氮杂四苯并卟啉。由于 4 个苯环参加了共轭,所以酞菁的共轭体系较卟啉大,在其周围有 16 个位置可以被各种基团所取代,形成种类繁多的取代酞菁。萘菁可以看作一类取代酞菁,是在酞菁的苯环上再并上 4 个苯环,这样萘菁环上共有 24 个位置可以连接各种取代基,而其共轭体系比酞菁更大(Figure 1-2)。

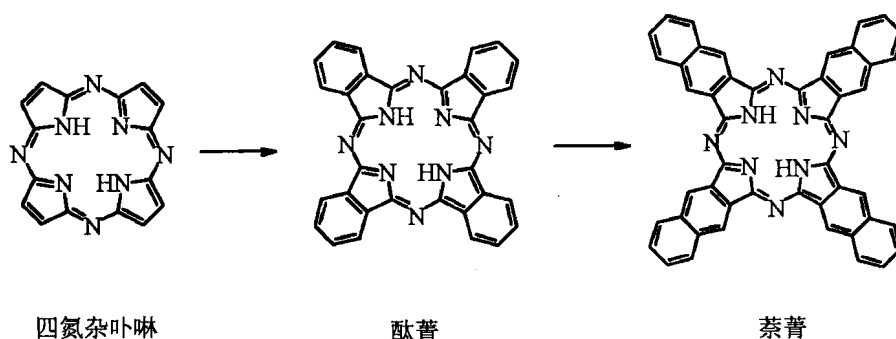


Figure 1-2. Schematic Structures of TAP, Pc, Nc.

一般情况下,卟啉和酞菁都是颜色较深、熔点较高的固体,对光和热相对稳定。它们最显著的化学性质是容易和金属离子反应形成配合物,根据金属离子价态、半径以及配位数的差异,形成的配合物也多种多样。例如和正一价的金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等)配位多生成双核的单层配合物,两个离子不能同时落入配体中心的空穴,而是处在大环中心上下两侧;和正二价的金属离子配位大多生成单核的单层配合物,半径较小的金属离子(Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等)落入空穴形成平面型结构,而半径较大的二价离子如 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 等则不能为空穴所容纳,而是处在大环的一侧,形成“半三明治型”结构;半径较小的正三价金属离子(Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 等)与卟啉或酞菁形成的配合物一般带有轴向配体,而半径较大配位数较高的正三价金属离子(如镧系、铜系等)则倾向于形成二层或三层的“三明治型”结构;正四价的金属离子情况与正三价的相似,而某些正四价的离子(如 Si^{4+})可以与卟啉或酞菁作用形成轴向连接的链状分子。

(二) 卟啉、酞菁化合物的应用

1. 卟啉化合物的应用

卟啉是一种广泛存在于生物界的活性物质,叶绿素和血红素是其中的典型代表,分别为镁卟啉和铁卟啉的衍生物。第一例稀土卟啉配合物是由 Wang 等人于 1974 年合成出来

的^[3,4]。目前人们对卟啉化合物的研究和应用主要集中在以下几个方面:

(1) 仿酶活性研究^[5]

金属卟啉配合物是生物体内多种酶的活性部位,例如血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素C、细胞色素P-450、一氧化氮合成酶以及过氧化氢酶等。由于活性部位的结构以及周围的蛋白环境的不同,这些酶具有不同的生物功能。研究金属卟啉配合物的结构与功能之间的关系,总结其规律性,可以帮助人们了解生物界的奥妙,进而可以指导设计人造血浆、高效的仿酶催化剂及特效药物。为此,各国学者设计合成了多种多样的金属卟啉化合物,对其分子识别、组装以及作用机制等方面进行了广泛而深入的研究。

(2) 模拟光合作用反应中心的研究

光合作用是至关重要的生物过程之一,是生物界自发利用太阳能的首要途径^[6]。绿色植物进行光合作用的关键物质是叶绿素,所以对其结构和功能的模拟一直是卟啉化学研究的重点内容。其中光致电子转移、电荷分离态以及能量转移过程的研究是该方向中的热点问题,涉及到太阳能电池、分子光电器件以及光存储等多个应用领域。

(3) 肿瘤诊断和治疗的研究^[7]

血卟啉类化合物可以在肿瘤组织中选择性的滞留,在特定波长的电磁辐射作用下可以产生特征荧光,从而用于肿瘤的检测,而且该类化合物可以被特定的电磁辐射或超声波激活,在肿瘤组织中诱发一系列氧化反应,从而杀伤癌细胞起到治疗的作用。在此基础上发展起来的光动力学疗法(PDT)和超声动力学疗法(SDT)具有很好的应用前景。

(4) 新型功能材料的研究

由于卟啉类化合物具有独特的电子结构和光电性能,并且具有良好的光和热稳定性以及易于裁剪修饰等特点,所以在高科技材料领域具有很大的应用潜力。例如在非线性光学材料方面,卟啉可以用于光限幅、激光调制、光双稳、相位共轭以及光开关材料等^[8]。在其他方面如液晶材料、磁性材料、发光材料以及存储材料等领域广泛的应用前景也激起了研究者们浓厚的兴趣。

(5) 有机合成和分析化学中的应用

金属卟啉化合物作为催化剂已经引起了许多研究者的重视,特别是在不对称合成和光催化方面有着不可替代的优势。卟啉化合物在光度分析、色谱分析以及电化学分析等方面研究开始于上世纪70年代,后来有研究者发现卟啉化合物也可以作为核磁共振中的位移试剂以及检测某些生物大分子的荧光探针。

2. 酞菁化合物的应用

与卟啉不同的是,酞菁是一种人工合成的化合物。早在1907年,Braun等人在乙醇中

加热邻苯二甲酰亚胺,得到一定数量的蓝色沉淀,后来经证实这就是酞菁;1928年,Scottish染料厂的Grangemouth车间在用大量的邻苯甲酸酐制备邻苯二甲酰亚胺的过程中,由于玻璃管道破裂使反应直接暴露在钢制的管道外壳中,人们惊奇地发现,在白色的邻苯二甲酰亚胺中产生出一些蓝色的杂质。由于这些杂质具有鲜艳的颜色,并且对空气甚至酸碱具有很高的稳定性,所以后来人们将其分离出来作为一种染料。此后不久,Reginald Linstead揭开了这一神奇物质的结构特征。Linstead称其为phthalocyanine(酞菁),phthalo来源于其前驱体phthalic acid,cyanine则是希腊文“蓝”的意思。酞菁的高稳定性奠定了其作为染料和颜料的基础,这也已经被很多分子物理学家所证实。酞菁在高温下不仅不会分解反而会升华,在真空下升华还可以得到尺寸很大的单晶。伦敦皇家学院的J. Monteath Robertson就用该方法得到可供X射线衍射用的单晶,从而使酞菁成为第一个以X射线方法证实了分子结构特征的有机化合物。1970年,Kyoto大学的Natsu Uyeda和Takashi Kobayashi发现酞菁可以承受得住高分辨率电镜所用的强电流,又使酞菁成为第一个得到了分子级和亚分子级分辨图像的有机分子^[9]。20世纪40年代,Bristol大学的Daniel Eley通过对酞菁铜的实验初步证明有机固体可以作为电子半导体^[10]。最近,Northwest大学的Marks和Hoffman证实,由酞菁和碘组成的晶状电荷转移化合物具有类似金属的导电性^[11,12]。由于酞菁在形成电荷转移化合物时其电导率明显提高,所以该化合物可以作为电传感器来检测有毒或氧化性气体^[13]。1948年,AT Vartanyan报导了酞菁在光照下可以提高其电导率,显示了酞菁作为光导材料的巨大潜力^[14]。近些年,酞菁的光导性质已经应用到复印机和激光打印机中^[15],酞菁同样也具有制成伏打电池的应用前景^[16,17]。另外,酞菁作为光盘的有效层要比靛类染料也更加稳定。目前对酞菁的研究主要有以下几个方面:

(1) 有机非线性光学材料

由于酞菁特殊的分子及电子结构,从而具有较大的光学非线性系数和很短的光电响应时间,并且具有良好的化学稳定性和热稳定性,所以是很有发展前景的有机非线性光学材料^[18]。其非线性光学性质被证明可以用于强辐射的防护(光限制)^[19]。1992年,美国学者Shirk^[20]等采用四波混频(DFWM)技术对双层稀土酞菁配合物 $\text{RE}(\text{Pc})_2$ 和其配合物阴离子 $[\text{RE}(\text{Pc})_2]^-$ ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$)的三阶非线性光学性质进行了研究,发现它们呈现出迄今为止研究过的所有酞菁配合物中最高的三阶非线性光学性质,在1064 nm的激发波长时,其超级极化率比其它酞菁衍生物高一个数量级。

(2) 分子材料及分子器件

在分子材料领域,研究者们通过多种制备技术将酞菁化合物应用于有机发光二极管、

场效应晶体管、光存储器以及气体传感器等研究中,发现酞菁作为一种 *p* 型半导体具有提高器件稳定性、延长器件寿命、降低能耗等多种优越性能^[21]。研究表明,由于酞菁分子特殊的电子结构,高度的稳定性等特征,通过特定功能基团的修饰,调控其分子和电子结构,可以设计出具有不同功能的分子器件。

(3) 光敏剂

光敏剂是肿瘤的光动力治疗的关键,大部分光敏剂是卟啉类化合物。最近,研究者发现含有反磁中心的酞菁配合物是一类很有前途的光敏剂候选物。磺酸基取代酞菁的 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 配合物作为光敏剂已经在俄罗斯进入临床试验阶段^[22]。

(4) 催化剂

金属酞菁配合物对许多化学反应过程具有催化作用,其中利用酞菁类催化剂对石油进行脱硫在许多国家已经开始实际应用^[23]。同时,酞菁作为卟啉的类似物也正用于仿酶活性的研究中。

二、单层酞菁类化合物分子结构和性质关系研究进展

由于具有独特的非传统的化学和物理性质,酞菁类化合物在科学研究和工业生产中都引起了人们广泛的兴趣^[24]。早在上个世纪初酞菁类化合物被合成以来,它们就成为重要的燃料和颜料^[22,24,25]。近年来,酞菁及其类似物也被广泛应用于光学复印和激光打印的电荷载体以及光学存储材料^[26-29]。由于具有高的热稳定性和化学稳定性,人们预测酞菁类分子材料在氧化催化^[30]、太阳能电池功能材料^[31,32]、气敏剂^[33,34]、非线性光限制装置^[19,22,35,36]、光动力学治疗载体^[37,38]、抗菌材料^[39]和腐蚀抑制剂^[40]等方面也具有广泛的应用。酞菁类化合物的性质与它们最基本的结构是密切相关,因此从理论上研究它们结构和性质之间的关系(构效关系)对从本质上解释它们具有的性质起着决定性的作用,这对从结构上设计所需性能的新型化合物分子具有至关重要的意义。

随着计算机工业和计算方法的发展,使计算和模拟大分子成为可能。1999 年人们用 PM3 方法对酞菁锌化合物在半经验水平上进行了分子轨道计算并归属其红外光谱^[31]。2002 年贡教授研究了叔丁基取代的酞菁结构和性质^[32]。2004 年 Liao 和同事们研究了周边位取代基和轴向配体对酞菁铁配合物的电子结构和性质的影响^[33]。密度泛函理论计算方法由于包含了电子相关作用已被证明是非常适合计算自由酞菁及其金属类似物结构和性质^[32-34]。Ishikawa 等人研究了酞菁的双核镧系配合物中的 f 电子, Petit 及其合作者用密

度泛函理论的 B3LYP 方法在 LANL2DZ 基组水平上研究了细菌叶绿素的第一过渡金属配合物的电子吸收光谱^[36]。Griveau 等人对酞菁钴进行自然键轨道分析用来研究酞菁钴的原子电荷分布^[37]。理论计算具有传统实验方法无法比拟的优势。例如,在一些极端条件下难以进行的实验,通过理论模拟可以实现。首先要清楚化合物结构、性质和材料性能之间的关系,而后从理论上设计具有某些特殊性质的分子,最后在实验上合成该化合物来实现其在材料领域中的应用,已经成为当今科学研究中普遍和有效的方法之一。

酞菁类化合物具有很强的配位能力,它能够与元素周期表中的几乎所有金属形成配合物。因此,可以通过改变中心金属离子来改变金属酞菁配合物的结构和性质。另外还可以在酞菁环的周边或者非周边位置引入不同种类和数目的取代基。尤其是在非周边位置上引入不同的取代基对酞菁类化合物的分子结构、电子结构、光谱性质和轨道能级有较大的影响。此外,还可以通过在中心金属离子上轴向配位来调节金属酞菁配合物的结构和性质。研究者们已经进行了大量的工作来证明不同中心金属离子和轴向配体对化合物结构和性质的影响规律。例如,Day 及其合作者研究了酞菁铜、酞菁锡和酞菁铅的结构和吸收光谱性质^[41];Pelliccioli 研究了具有 Si - O - Ge 和 Si - O - Sn 骨架的二聚体 $[(n - C_6H_{13})_3SiOSiPcOGepcOSi(n - C_6H_{13})_3]$ 和 $[(n - C_6H_{13})_3SiOSi - PcOSnPCOH]$ 以及有 Si - O - Si 骨架的二聚体 $[(n - C_6H_{13})_3SiOSiPcOSiPcOSi(n - C_6H_{13})_3]$ 的激发态动力学的合成和光谱性质^[42];最近,在密度泛函理论基础上两种非周边四取代酞菁铅和酞菁锡、酞菁锆以及其轴向氯离子取代的类似物的分子结构,分轨道能级,原子电荷,红外和拉曼光谱以及紫外 - 可见光谱被报道^[50-52];酞菁外围苯环上有十六个可以取代位置,以及与酞菁配位的众多金属元素和中心金属轴向配位能力,酞菁类衍生物的结构可谓多种多样。结构决定性质,模拟计算酞菁衍生物的结构和性质,弄清结构和性质的构效关系,为设计所需要特殊性能的酞菁类化合物提供有利的帮助。

三、有机场效应晶体管研究和应用进展

(一) 有机场效应晶体管的概述

近年来,由共轭高分子^[53-57],低聚物或有机小分子^[56,58]组成的有机场效应晶体管(OFET),因具有一些独特的优点而受到研究人员的极大重视。典型的有机场效应管的结构,包括电极(栅极、源极、漏极),绝缘层,半导体层。通过调节栅极电压使电流在源、漏电