

不对称酞菁光电功能材料研究的进展

浦鸿汀, 周 侃, 杨正龙

(同济大学材料科学与工程学院功能高分子研究所, 上海 200092)

摘要: 简要介绍了不对称酞菁化合物的合成方法、独特的光电性能以及表征手段, 并对不对称酞菁在非线性光学、分子整流器、气敏传感器等方面的最新研究进展做了综述, 最后提出了不对称酞菁合成方面的一些建议。

关键词: 不对称酞菁; 合成; 非线性光学; 分子整流器; 气敏传感器

引言

自 20 世纪 80 年代以来, 酞菁化合物作为一类新型有机半导体材料, 因其优异的光电性质、对光和热的稳定性以及分子结构的可调节性, 受到国内外研究人员的极大关注, 已经广泛应用于激光打印、液晶显示、光存储、红外探测器、场效应晶体管和光伏打电池等研究领域^[1]。但是传统的酞菁在水和有机溶剂中溶解性差, 这给产物的纯化, 性能表征以及成膜方面都带来了一定的困难。传统的酞菁三阶非线性光学活性较强, 而二阶非线性光学活性弱, 也难以形成高度有序的 LB 膜。这些缺陷都限制了其在许多领域的进一步研究应用^[2,3]。为了进一步开拓酞菁材料新的功能, 目前已有不少研究工作者投入到具有独特性能的不对称酞菁的研究^[2~6]。

在酞菁分子外围取代上不同的电子基团形成了不对称取代酞菁。根据取代基的不同, 不对称酞菁呈现出比传统酞菁更优越的物理化学性能。与一般酞菁相比, 不对称酞菁具有良好的溶解性、二阶非线性光学活性和 LB 膜成膜性能等。它在非线性光学材料、分子整流器、气敏传感器、LB 膜、光动力学治疗癌症、光致电荷转移等方面都有很重要的应用价值^[7]。本文着重介绍了不对称酞菁的合成和器件应用方面的一些最新研究进展, 文末还提出了设计和制备不对称酞菁的一些建议。

1 不对称酞菁的类型和合成方法

不对称酞菁由于取代基种类和数量不同存在多种类型。目前为止, 它的研究主要基于两种不同取代基取代的酞菁化合物。例如, A、B 两种不同取代基可形成 AAAB, ABAB, AABB, BBBA 等四种不对称酞菁, 而其中又以 AAAB 或 BBBA 研究报道得最多, ABAB, AABB 型合成难度加大, 相对报道得很少^[8]。对于三种或三种以上不同取代基同时取代的酞菁由于合成难度很大, 未曾见有详细的报道。

相对于对称酞菁多种多样的合成方法, 不对称酞菁的合成方法就显得非常之少。综合不对称酞菁的合成方法, 一般分为统计法、高分子化法、亚酞菁法等几种。

1.1 统计法

目前, 不对称酞菁化合物的合成中最常见的一种方法是统计法^[5], 即将两种分别含 A 或 B 取代基的酞菁前体以 3:1 的比例概率性随机缩合反应, 以期望获得 AAAB 型不对称酞菁。前体通常有邻苯二氰、1,3-二亚胺基异吲哚等几种。研究发现, 不对称酞菁的产率, 同时还受到电子结构和取代基位置的影响, 因此两前体的比率还应根据取代基的不同做出相应的调整。

这种合成方法存在的主要问题是合成产物的分离和纯化困难。由于反应生成的产物物理和化学性

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50103009);

作者简介: 浦鸿汀 (1966-), 男, 江苏昆山人, 同济大学材料学院教授, 博士, 博士生导师, 主要从事功能高分子材料的研究。

Tel: 021-65982461, E-mail: puhongting@mail.tongji.edu.cn.

质相似且还相互间缔合为二聚体和三聚体,这使得分离很困难,常需借助高效液相色谱技术进行分离^[9]。目前已经有多种改进合成方法,例如,袁吉志等^[10]曾设计合成了一个位阻基团($-\text{C}(\text{Ph})_3$)取代的不对称酞菁化合物,并利用其较大的位阻来减少产物间的缔合行为和提高产物的溶解性能,从而使其分离变得简便。图 1 所示的是这种改进方法的合成路线图^[10]。它首先通过引入大位阻的三苯基-甲氧基制得 3,6-二[(三苯基-甲氧基)-乙氧基]邻苯二氰前体,然后再与 3,6-二丁氧基邻苯二氰反应最终得到一种 BBBA 型 1,4,8,11,15,18-六丁氧基-22,25-二(三苯基-甲氧基)-乙氧基-29,31-不对称酞菁产物。反应产物可以通过相对较简单的色谱法即可分离,且产率可达 37.1%。

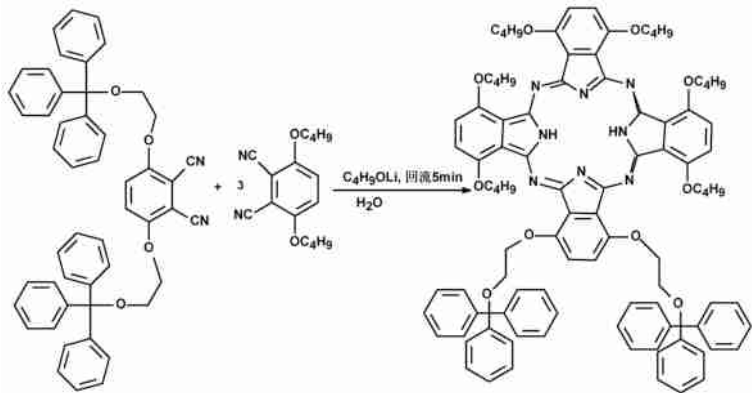


图 1 1,4,8,11,15,18-六丁氧基-22,25-二(三苯基-甲氧基)-乙氧基—不对称酞菁的合成路线

Figure 1 Synthesis route of 1,4,8,11,15,18-hexadutoxy-22,25-di(triphenyl-methoxy)-ethoxy-unsymmetrical phthalocyanine

最近 Tian 等^[11]报道了一种合成四种新型不对称金属酞菁化合物的简便方法。他们将 5-硝基-1,3-二亚氨基吡咯和 5-叔丁基-1,3-二亚氨基吡咯或 5-异戊氧基-1,3-二亚氨基吡咯在三氯化钨、无水 2-(*N,N*-二甲氨基)乙醇中回流 16~21 h,结果得到 2-氨基-9,16,23-三叔丁基酞菁氧钨和 2-氨基-9,16,23-三异戊氧基酞菁氧钨。在 170℃~180℃下,4-叔丁基邻苯二氰和 4-硝基邻苯二氰在三氯化钨、尿素作用下则能够生成 2-硝基-9,16,23-三叔丁基酞菁氧钨。另外,将 5-硝基-1,3-二亚氨基吡咯和 5-异戊氧基-1,3-二亚氨基吡咯在醋酸锌、无水 2-(*N,N*-二甲氨基)乙醇中回流 16 h,又得到了 2-硝基-9,16,23-三异戊氧基酞菁锌。合成产物只需通过普通的色谱柱分离就可分别得到这四种不对称酞菁的最终产物,最终产率分别为:16.5%、10.5%、9.2%、27.4%。

1.2 高分子化法

第二种方法为 Leznoff 和 Hall 发展的“高分子化法”^[12],这是一种使产物分离相对较简便有效的方法。例如,取代的二亚氨基异吡咯或邻苯二氰预先连接到不溶的高分子侧链上形成一种固相的聚合物前体,然后与过量的另一种二亚胺基异吡咯或邻苯二氰反应,得到的混合产物中的对称酞菁成分可以用不溶解高分子链的溶剂洗去,余下的产物再经过反应把不对称酞菁从高分子链上脱下来。如图 2 所示^[13],聚合物大分子连接在二亚胺基异吡咯上,与另一二亚胺基异吡咯反应得到含一种高聚物的不对称酞菁,而后脱下不对称酞菁的最终产率为 20%~25%。此方法关键点在于要事先合成一种与高分子相连的邻苯二氰功能单元,工作难度较大,限制了该方法的进一步广泛应用。

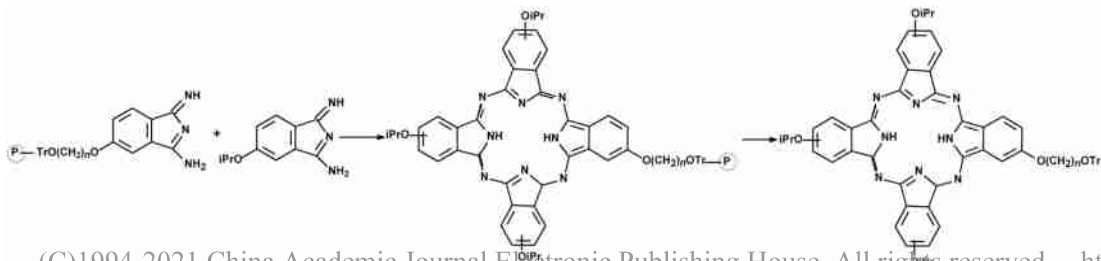


图 2 高分子化法合成不对称酞菁示意图

Figure 2 Synthesis route of unsymmetrical phthalocyanine by polymeric support method

1.3 亚酞菁法

第三种方法为 Kobayashi 描述的“亚酞菁法”^[14]。先用含 A 取代基的邻苯二氰单体合成三个 A 基取代的亚酞菁,然后此亚酞菁与 B 取代的琥珀酰亚胺或二亚胺基异吲哚开环扩展为 AAAB 型不对称酞菁。图 3 是使用亚酞菁方法合成的一种不对称酞菁示意图^[13]。此方法具有高效性、选择性和产物非常容易分离等优点。然而缺点也很突出,就是亚酞菁的扩环反应仍然存在着不确定性,随机反应能产生六种酞菁化合物,使得总的产率仍然较小,低于 15%,这需要对扩环机制的进一步深入研究,从而使亚酞菁法得到更广泛的应用^[15]。

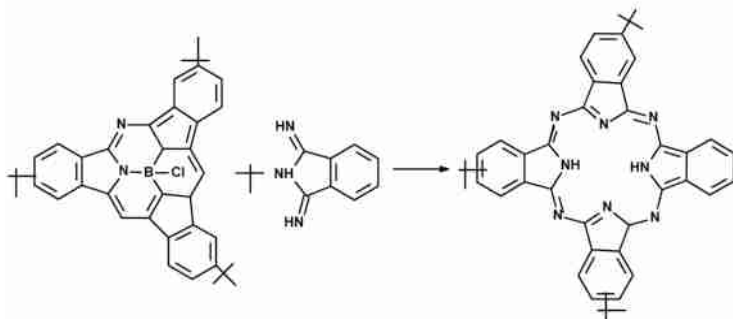


图 3 亚酞菁法合成不对称酞菁示意图

Figure 3 Synthesis route of unsymmetrical phthalocyanine by subphthalocyanine method

2.4 其它方法

以上报道的三种常用方法都是以获得 AAAB 型不对称酞菁为主,而难以得到 BABA 型或 BBAA 型产物。“交叉浓缩法”^[13]通过 1,3-二亚胺基异吲哚和 1,3,3-三氯异吲哚反应,可制得 BABA 型不对称酞菁产物。此方法的产率较高,可达到 50% 左右。

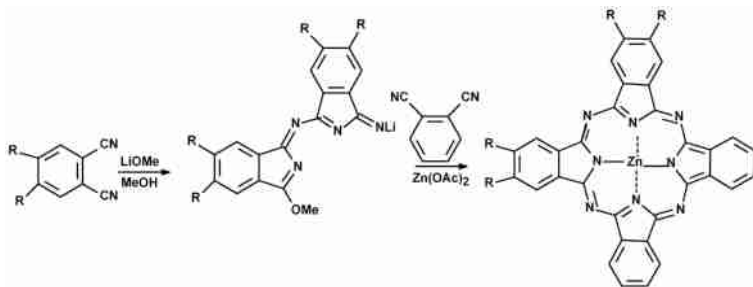


图 4 半酞菁法合成不对称酞菁示意图

Figure 4 Synthesis route of unsymmetrical phthalocyanine by half-phthalocyanine method

Leznoff 等^[16]描述了一种新的“半酞菁法”可以合成 BBAA 型不对称产物。此方法先通过含取代基的邻苯二氰反应生成一种中间产物半酞菁,然后将这种半酞菁与另一邻苯二氰在十分温和的环境下反应,得到 BBAA 型产物。此方法是合成 BBAA 型不对称酞菁比较有效的方法之一。图 4 是一种半酞菁法的合成路线^[13],第一步反应中 4,5-二(3,3-二甲基-1-硫丁基)邻苯二氰和锂醇盐在甲醇中回流得到相应的半酞菁,随后进行第二步反应得到 BBAA 型不对称酞菁,其产率可达 20%。

2 不对称酞菁的结构与性能表征

与一般的对称酞菁的表征方法相似,不对称酞菁的表征要对其元素组成、结构、取代基团进行表征,通常采用一些光谱方法:元素分析、红外光谱、紫外可见光谱、核磁共振等光谱技术进行表征^[10,17]。

取代基是影响不对称酞菁光电性能的主要因素,常需借助于紫外可见光谱对其进行分析^[18]。紫外可见光谱的 Q 带吸收谱与不对称酞菁的取代基的类型、数量、中心金属原子有关。当中心取代金属原子的不对称酞菁与相应的无中心原子取代酞菁相比较,Q 带吸收有轻微的蓝移。而使 Q 带吸收发生明显改

变的是外围取代基的类型和数量。以叔丁基取代和相应的八烷氧基取代不对称酞菁作比较,后者较前者的 Q 带吸收有明显的红移^[18]。

二阶非线性光学活性是表征不对称酞菁光电性能的重要参数。实验一般采用 SHG (second-harmonic generation)或 EFISH (electric field induced second harmonic generation)测定^[6]。在测定二阶非线性光学活性的 SHG 实验中,二阶磁化系数 χ 和二阶分子超极化率 β 是两个比较重要的参数。两个系数可以用以下两个方程^[19]得到: $\chi \propto (\chi_0 I_w)^2 / (n_w^2 n_{2w})$; $\beta = (\chi) / [f^{2w} (f^w)^2 \sigma]$, 其中 σ 为单层膜表面的密度, l 为膜的厚度, I_w 为发生强度。 n_w 、 n_{2w} 分别为实验条件下分别在 1064 nm 和 532 nm 的折射率。 $f^{w,2w} = [(n^{w,2w})^2 + 2] / 3$, 所以 f^w 、 f^{2w} 是一个相对的系数。

3 不对称酞菁在光电器件中的应用

作为一种新型的光电功能材料,不对称酞菁有稳定的 π 电子共轭体系,桥键两端可以连有推拉电子基团,产生类似于 p-n 结效应,此外不对称酞菁对气体、对光电的有着很强的敏感性。这些优良的性质使得不对称酞菁在非线性光学,分子整流器,气敏传感器,光致电荷转移等方面都有很好的应用。

3.1 在非线性光学方面的应用

相对于对称酞菁偏重于在三阶非线性光学方面的研究,不对称酞菁在非线性光学方面主要是其二阶非线性光学性能的研究。不对称酞菁分子具有二维的大 π 电子离域体系,外围有推拉电子取代基,电子通过桥键在分子内传输。正好满足了有机分子二阶超极化率必备的条件^[20]:分子具有不对称中心和一个高度极化的 π 电子共轭体系,且在 π 桥键两侧连有一个推电子取代基和一个拉电子取代基。因此不对称酞菁是研究二阶非线性光学性质极好的目标化合物。

二阶非线性光学性质产生于高度极化的 π 共轭体系。当给电子取代基和拉电子取代基共存于共轭体系分子内时,分子内电荷转移性能增强,共轭体系的极化度增高,从而使二阶非线性光学活性增强。研究表明,不对称的酞菁带上合适的推拉电子基团后表现出有效的分子内电荷转移,能显著提高二阶非线性光学响应^[21]。

不对称酞菁的取代基、中心金属、以及成膜条件对二阶非线性光学性能均有不同程度的影响。目前文献报道中也常利用 AM1 量子化学方法,可以比较系统地研究不对称酞菁的取代基的数量和位置与非线性光学关系^[22,23]。用 AM1 方法优化计算出酞菁分子的键角键长,分析酞菁的结构。然后通过计算偶极矩值、能级差值和电荷转移值,考察与二阶非线性系数值的关系。已有实验表明上述值与二阶非线性系数有着良好的规律性,且偶极矩和能级差值的规律性比电荷转移更为明显,有更好的评价价值。张天莉等^[23]用 AM1 方法研究酞菁及各种不同的叔丁基及硝基不对称取代酞菁,分析它们的电子结构和非线性光学性质,从表 1 中数据可见^[23],叔丁基硝基取代的不对称酞菁的二阶非线性光学系数 β 值大于拉电子取代基硝基取代酞菁,也大于推电子取代基叔丁基取代酞菁,而这三者的 β 值都比无取代酞菁高几个数量级。

表 1 酞菁及取代酞菁的偶极矩和非线性光学系数 β 值				
Table 1 Dipole moments and NLO coefficient β value of phthalocyanine and substitutes phthalocyanines				
酞菁种类	无取代酞菁	叔丁基取代酞菁	硝基取代酞菁	叔丁基硝基取代酞菁
μ (D)	0	0.837	9.370	10.228
β ($\times 10^{30}$ esu)	-0.017	-130.096	-789.232	-889.208

取代基的结构和长度对二阶非线性光学活性也有影响。引入一个 π 离域的吸电子取代基来增加给体-受体的共轭长度可增加二阶 NLO 响应。如图 5 所示,Tian 等曾报道过两种带有不同推拉电子基团的不对称酞菁产物。用 SHG 实验测得结果产物 b 的 SHG 的信号比产物 a 大,这主要是因为产物 b 的 π 电子离域范围和共轭程度比产物 a 大从而响应较大^[22,23]。

LB 膜技术能有效改善不对称酞菁的非线性光学性能。LB 膜技术在有序的有机分子薄膜中发挥着重要的作用。特别是在二阶非线性光学中,运用 X 型或 Z 型 LB 膜沉积模式制备出含推拉电子取代基的

不对称酞菁分子高度有序的薄膜。理论预测，在理想状态下二次谐波强度可与膜的层数的平方成正比，但是实际运用中并不是总能观测到^[16]。Liu 等^[7, 19]用 SHG 方法检测硝基三叔丁基不对称酞菁 LB 膜，此 LB 膜有很高的 χ 值，达 2×10^{-8} esu，络合铜离子后， χ 可增加到 2×10^{-5} esu。同时观察到当膜达到 9 层时，二次谐波强度与膜层数几乎成平方关系。

为了综合地研究不对称酞菁的取代基结构位置和中心金属原子对二阶非线性光学性质的影响，Torres 等^[24]研究了一系列如图 6 所示的不对称酞菁化合物。**1**~**4** 为不同的金属原子取代；**3**, **5**, **6** 为不同的外围取代基取代。实验数据如表 2 所示^[18, 24]，可以看出化合物 **1**~**6** 的偶极矩是依次增加，从 4.6D 增加到 22.7D。经估算得出这些分子的二阶分子超极化率从 14×10^{-30} esu 到 45×10^{-30} esu。比较 **1**~**4** 发现，铜络合不对称酞菁比相应的镍、钴络合的值大，且大于非金属取代酞菁。这主要是因为金属的络合增加了酞菁分子的偶极矩，而铜的偶极矩又较后两者大。比较化合物 **1**, **5** 和 **6**，分子偶极矩值：**6** > **5** > **1**。表明随着取代基长度的增加，不对称酞菁的分子偶极矩增加，二阶非线性光学性能增强。

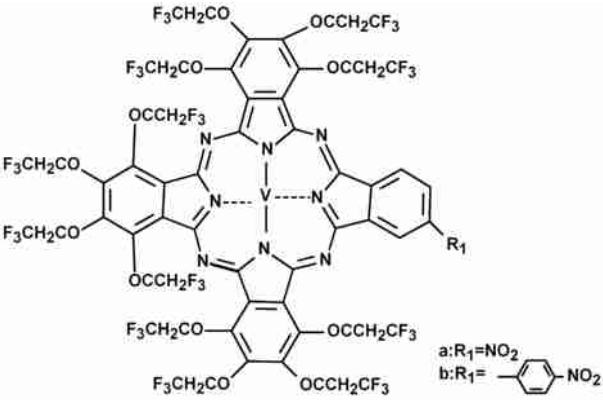


图 5 两种不同取代基的不对称酞菁
Figure 5 Unsymmetrical phthalocyanines containing two different substitutes

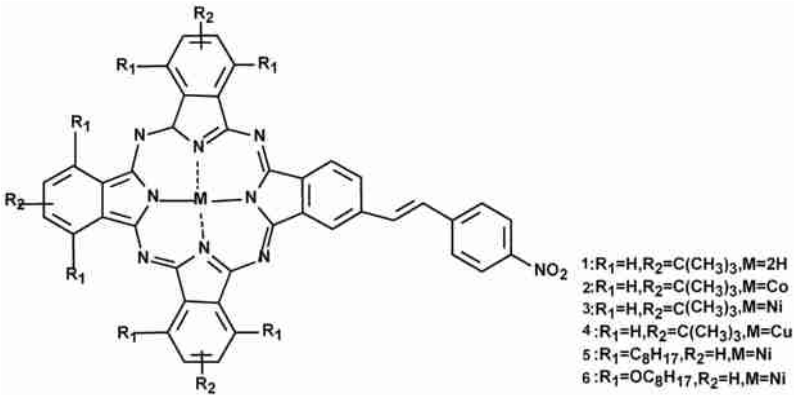


图 6 6 种不同取代基的不对称酞菁
Figure 6 6 kinds of unsymmetrical phthalocyanines containing different substitutes

表 2 6 种不对称酞菁的偶极矩及 THG 和 EFISH 实验测得的二阶极化率
Table 2 Dipole moments and second-order hyperpolarizability of γ THG and γ EFISH of 6 kinds of unsymmetry phthalocyanines

酞菁化合物	μ (D)	$\gamma_{\text{THG}}(1.34\mu\text{m})(\times 10^{-33}\text{esu})$	$\gamma_{\text{EFISH}}(1.9\mu\text{m})(\times 10^{-33}\text{esu})$
1	4.6	−11.5	1.2
2	6.0	−16.0	1.0
3	6.9	−9.0	1.9
4	7.1	−9.7	1.8
5	12.6	−7.0	6.1
6	22.7	−9.5	3.5

3.2 在分子整流器方面的应用
普通的固体整流器件是一个单向导电 p-n 结的使用。如果在一个有机分子上，使其一端带给体基团，而另一端带受体基团，这样在一个分子上就可实现 p-n 结的性质，具备整流性能^[25]。

1974 年, Aviram 等^[26]描述了这样的构象:一种具有 D- σ -A 结构的有机分子,一端 D 为电子给体,另一端 A 为电子受体,中间 σ 为桥键化合物,当这种分子耦合在两个金属电极之间时,流过这个分子的电流具有整流器的基本特征,形成一种单分子整流器。随后人们研究发现不对称酞菁的 D- π -A 型结构分子具有良好的分子整流性能^[27~30]。

如图 7 所示, Zhou 等^[27]曾设计一种以氰基三叔丁基酞菁 $[(CN)_2BuPc]$ 为主体的分子整流器模型。将 $(CN)_2BuPc$ 运用 LB 膜技术沉积在云母和石墨基片上,组装成一个石墨/ $(CN)_2BuPc$ LB 膜/钨形式的结构,这里的钨为 STM 隧道扫描显微镜钨针尖用来检测 $(CN)_2BuPc$ LB 膜。实验观察到有不对称的整流曲线,说明阴阳两电极间有整流行为存在, $(CN)_2BuPc$ 分子具有整流功能。且实验测得当电压为 1V 时电流为 4nA, 电压为 -1V 时电流为 1nA。整流率等于电压为 1V 时的电流值与电压为 -1V 时电流值的比值。实验模型呈现出分子间和分子内部都有电子转移。这不仅说明电子给体通过桥键将电子传递到电子受体,同时也说明有分子间隧道效应存在。此实验证明了理论上预测的不对称酞菁分子具有 p-n 结效应,但实际的电子传输并不是完全和传统的 p-n 结的整流器件相同^[28,29]。

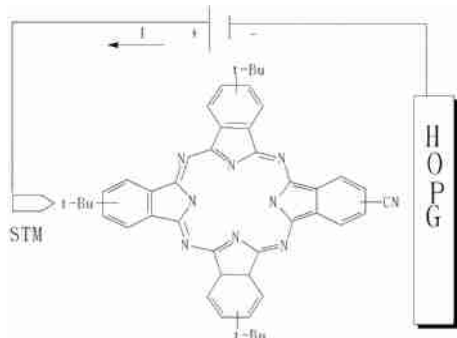


图 7 分子整流器模型示意图

Figure 7 Molecular rectifiers model

在此试验中两电极分别为石墨和钨,由于两端电极材料和几何形状不同而导致整流效果的不稳定性。相信如果有更适合的分子材料作电极,不对称酞菁的整流能力将会有进一步的提高。Ashwell 等^[30]最近报道了金/LB 膜/金结构形式的整流器,其整流率为 70。

3.3 在气敏传感器方面的应用

气敏传感器是指用来检测如一氧化碳、二氧化碳、氧气、甲烷等气态物质的化学传感器。作为气敏传感器的材料必须是对某一类或某一种特定性质的气体有敏感响应的材料。由于酞菁对电子受主气体 NO_2 有很强响应能力,能探测很低浓度的 NO_2 气体,当酞菁表面吸附 NO_2 时,其电导的变化高达 108 倍^[31]。近年来用酞菁制备 NO_2 传感器引起了人们的足够兴趣,越来越成为热点。 NO_2 酞菁传感器的敏感原理是给电子性的酞菁分子和电子接受性的 NO_2 气体分子发生配位反应而产生响应,电子云由酞菁分子向 NO_2 分子转移,从而导致传感器的阻值发生明显的突变。

不对称酞菁拥有电子给体和受体取代基,当与 NO_2 等电子接受性气体接触时,分子内电子通过 π 共轭体系传递给 NO_2 等气体将变得更容易。图 8 是 Hu 等研究的一个以 $AmBuPc$ LB 膜为主体的气敏传感器模型^[32],先用真空沉积将图中的交叉指型电极沉积于玻璃基片上,然后将 $AmBuPc$ 的 LB 膜覆盖在电极上。将模型置于密闭的测试室中,在实验测试前要先对测试室抽真空,特别是清除 LB 膜表面吸附的气体,在通入 NO_2 气体时也应保持其高的纯度和稳定的流向。

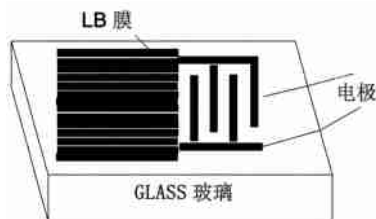


图 8 气敏传感器模型示意图

Figure 8 Gas sensitivity sensor model

1995 年, Notle 等研究发现在酞菁分子中引入冠醚会大大改善酞菁化合物的气敏性,不仅提高响应速度和重复性,而且响应温度也可降到室温。但是这种对称的冠醚酞菁只能将其浇铸成膜,这种膜的无序性影响了分子的气敏性。然而通过制备有序的 LB 膜,以消除分子的无序性对气敏性的影响,也存在着一定的困难^[33]。

李希有等^[34]设计合成了一类分子中既有冠醚又有长脂肪链的不对称酞菁,这种不对称酞菁具有优良的成膜性能,可以用 LB 膜技术进行组装形成有序分子薄膜。对这种分子的 LB 膜进行了气敏性的测试,实验发现分子的气敏性与膜的厚度有关。表 3 是在 NO_2 为 10ppm 条件下,不对称酞菁不同层数的 LB 膜的吸附时间(t_a)、响应时间(t_h)、解吸附时间(t_d)、阻抗值($\Delta\delta$)^[34]。可以看出随着 LB 膜层数的增加,器

件的响应时间、吸附与解吸附时间都随之明显增加,说明膜厚度的增加会降低吸附和解吸附过程的速度,从而降低了器件的敏感度。

表 3 在 NO₂ 10ppm 条件下不对称酞菁不同层 LB 膜的气敏参数

Table 3 The response characteristics of unsymmetry phthalocyanine LB film with different layer numbers to 10 ppm NO ₂ gas				
膜层数	t_a/s	t_h^2/s	t_d/s	$\Delta\delta/(10^{-9}\Omega^{-1})$
1	162	34	192	0.50
3	256	42	320	0.77
7	640	182	1040	1.16

Hu 等^[35,36]将氨基三叔丁基酞菁(AmBuPc)制成真空蒸镀膜,4.1×10⁻⁵ kg/m³ 的 NO₂ 环境下,研究其气敏性。实验观察到该不对称酞菁气敏传感器对于 NO₂ 具有很好的气敏性,并且电阻和 NO₂ 浓度的对数值呈现出良好的线性关系。实验还发现随着温度的升高,响应和回复速度加快。NO₂ 气体分子在酞菁 LB 膜表面的吸收主要是化学吸附的作用。当温度高于或低于 60℃ 时,测得活化能分别为 0.14eV 和 0.43eV^[31]。NO₂ 所需活化能越低,使其在 LB 膜上的吸附越快,从而使气敏性提高。

3.4 在其它方面的研究

由于绝大多数酞菁染料在水中溶解性很差,Hammer 等^[37]将含有水溶性的羧基基团和易反应的胺基引入酞菁分子,合成的这种不对称酞菁染料具有良好的水溶性,而且在近红外中表现出很强的荧光效应。基于这样的优良性质,这种染料将被应用于需要超灵敏荧光分析的遗传化验中。

不对称酞菁也是一种良好的光敏剂,在光动力学治疗癌症方面有很好的应用。不对称酞菁取代上不同性质的取代基团,能实现对癌细胞很好的选择性,克服了对称酞菁在这方面的缺陷。Matlaba 等^[38]通过研究一系列不对称锌酞菁的光降解作用,证明了这些不对称锌酞菁在光动力治疗过程中具有良好的稳定性。

以不对称的稀土金属酞菁、卟啉配合物组成二到三层的三明治结构,依然在新型光电热磁功能配合物材料中有着重要的应用^[39]。在所有这些三明治稀土卟啉或酞菁体系里,两个或三个被拉到很近距离的共轭 π 体系(卟啉或酞菁)之间的电子相互作用构成了其光电磁性质的电子结构基础,可应用于分子导体、光电转换和光学材料等方面。

此外,不对称酞菁在催化剂方面也有应用。Leznoff 等^[40]合成了一种不对称的双核酞菁,研究发现如果适当选择两个酞菁间的饱和桥连基团,使两层叠的酞菁环间的距离在 0.35~0.50nm 之间,可能会起到催化作用使氧分子发生四电子还原反应。

4 结语与展望

与传统的对称酞菁相比,不对称酞菁具有较明显的优势和独特的光电性能,不对称酞菁在普通有机溶剂中有良好的溶解性,具有形成良好的 LB 膜的能力,其 LB 膜有强的二阶非线性光学性能,对 NO₂ 有很强的敏感性,表现出快的响应和回复速率。相信随着人们研究的不断深入,在合成和器件应用方面的突破,不对称酞菁必将有更加广阔的前景。虽然不对称酞菁有着优良的性质,有很高的研究应用价值,但阻碍研究工作的主要问题是不对称酞菁的合成和分离难度很大,产率很低,从而限制了其更广泛的应用。不对称酞菁的分子设计和合成研究的进一步发展,必将使酞菁这种传统的功能材料迈向更多的应用领域。

为了合成预期结构和高产率的不对称酞菁化合物,在合成过程中需注意以下几个方面,首先要考虑不对称酞菁合成产物的分离纯化问题,不对称酞菁的产物中,可能含有多种类型的不对称产物,且由于化学性质相似,相互存在着缔合作用。可通过引入大空间位阻取代基团,或者采用连接上高分子链,可在一定程度上降低分离难度,提高其产率。其次在合成含有 A 或 B 两前体混合时,需根据 A、B 取代基的反应活性,调整两前体的混合比率,A 的反应活性高,需相应地降低 A 的比例,增加 B 的含量,反之亦然。这样

以获得较高的产率。另外,在亚酞菁扩环法生成不对称酞菁过程中考虑引入中心金属原子,可以提高不对称酞菁类产物的产率。

参考文献:

- [1] 殷焕顺,邓建成,周燕,等.精细化工中间体,2003,33(5);12.
- [2] Cheng W D, Wu D S, Chen J T, et al. Physical Review B, 2001, 64; 12510.
- [3] Sooksimuang T. Synthesis optical and electrochemical properties of novel phthalocyanine derivatives containing helicene moieties. Chicago Illinois; College of the Illinois institute of technology, 2001, 5.
- [4] 邱文丰,刘云圻,朱道本.功能材料,2000,31(增刊);9.
- [5] TORRES T. J Porphyr Phthalocya, 2000, 4; 325.
- [6] Liu Y Q, Hu W P, Xu Y, et al. J Phys Chem. B, 2004, 104; 11859.
- [7] Liu S G, Liu Y Q, Xu Y, Zhu D B, et al. Langmuir, 1998, 14; 690.
- [8] Maya E M, Garc a-Frutos E M, Vazquez P, et al. J Phys Chem A, 2003, 107; 2110.
- [9] McKeown N B, Chambrier I, Cook M J. J Chem Soc, Perkin Trans, 1990, 1169.
- [10] 袁吉志,程功臻,季振平,等.武汉大学学报,1999,45(6);817.
- [11] Tian M Q, Wada T, Sasabe H. Dyes and Pigments, 2002, 52; 1.
- [12] Leznoff C C, Snirskaya P, Khouw B, Cerny R L, et al. J Org Chem, 1991, 56; 82.
- [13] Torre G, Claessens C G, Torres T. Eur J Org Chem, 2000; 2821.
- [14] Kobayashi N, Kondo R, Nakajima S, et al. J Am Chem Soc, 1990, 112; 9640.
- [15] Young J G, Onyebuagu W. J Org Chem, 1990, 55; 2155.
- [16] Nolan K J M, Hu M, Leznoff C C. Syn Lett, 1997, 593; 2594.
- [17] Torre G, Torres T. J Porphyr Phthalocya, 1997, 1; 221.
- [18] Rojo G, Torre G, Garcca-Ruiz J, et al. Chem Phys, 1999, 245; 27.
- [19] Liu Y Q, Xu Y, Zhu D B, et al. J Phys Chem. 1995, 99; 6957.
- [20] 郭卓,罗艳,高丽欣,等.东北师大学报自然科学版,2002,34(2);59.
- [21] Tian M Q, Wada T, Kimura-Suda H. J Mater Chem, 1997, 7(6); 861.
- [22] 张天莉,严继民.化学学报,2000,58(8); 981.
- [23] 张天莉,严继民,刘云圻,等.科学通报,1998,43(21); 2282.
- [24] Torres T, Torre G, Garcca-Ruiz J. Eur J Org Chem, 1999; 2323.
- [25] 周淑琴,刘云圻,朱道本.化学通报,1998,10; 1.
- [26] Aviram A, Ratner M. Chem Phys Lett, 1974, 29; 277.
- [27] Zhou S Q, Liu Y Q, Qiu W F, et al. Adv Founc Mater, 2002, 12(1); 65.
- [28] Zhou S Q, Liu Y Q, Zhu D B, et al. Syn Met, 2003, 135-136; 857.
- [29] Zhou S Q, Liu Y Q, Xu Y, et al. Chem Phys Lett. 1998, 297; 77.
- [30] Ashwell G J, Gandolfo D S. J Mater Chem, 2001, 11; 246.
- [31] 陈仕艳,刘云圻,黄学斌,等.自然科学通报,2004,14(2); 125.
- [32] Hu W P, Liu Y Q, Liu S G, et al. Sensors and Actuators B, 1999, 56; 228.
- [33] 李希友,许慧君.高等学校化学学报,1998,19(6); 967.
- [34] Li X Y, Xu H J, Zhou Q F, et al. Thin Solid Films, 1998, 324; 277.
- [35] Hu W P, Liu Y Q, Liu S G, et al. Thin Solid Films, 1998, 324; 2851.
- [36] Hu W P, Liu Y Q, Liu S G, et al. Supramol Sci, 1998, 5; 507.
- [37] Hammer R P, Owens C. Bioconjugate Chem, 2002, 13; 1244.
- [38] Matlaba P, Nyokong T. Polyhedron, 2002, 21; 2463.
- [39] 姜建壮,刘伟,林吉茂,等.化学通报,1997,7; 14.
- [40] Leznoff C C, Svirskaya P I, Khouw B, et al. J Org Chem, 1991, 56; 82.

(下转第 46 页)

- [15] Benton M G, Brazel C S. Polym Prep, 2002, 43(2); 881~882.
- [16] Benton M G, Brazel C S. Polym int, 2004, 53(8); 1113~1117.
- [17] Strehmel V, Kraudelt H, Wetzel H. Polym Prepr, 2004, 45(1); 323~324.
- [18] O'Driscoll K F, Monteiro M J, Klumpeman B. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35; 515.
- [19] Aki S N V K, Brennecke J F, Samanta A. Chem Commun, 2001, 413~414.
- [20] Alan B M, Helen L N, Karen L C. J Electrochem Soc, 1999, 146(5); 1687~1695.
- [21] Cheng L, Zhang Y M, Zhao T T. Macromol Symp, 2004, 216; 9~16.
- [22] Mark P, Brazel C S, Benton M G, Rogers R D. Chem Commun, 2002; 1370~1371.
- [23] Mark P, Brazel C S, Benton M G, Rogers R D. Eur Polymer J, 2003, 39(10); 1947~1953.
- [24] Swatoski R P, Visser A E, Reichert W M, Broker G A, Rogers R D. Chem Commun, 2001, 20; 2070~2071.
- [25] Sarbu T, Matyjaszewski K. Macromol Chem Phys, 2001, 202; 3379~3391.
- [26] Ma H Y, Wan X H, Chen X F, Zhou Q F. Polymer, 2003, 44; 5311~5316.
- [27] Ma H Y, Wan X H, Chen X F, Zhou Q F. Chin J Polym Sci, 2003, 21; 265~270.
- [28] Biedron T, Kubisa P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40, 2799~2809.
- [29] Zhao Y L, Chen C F, Xi F. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41; 2156~2165.

Application of Ionic Liquids as Solvents for Radical Polymerization

LI Da, ZHANG Yu-mei, ZHU Fang-liang, WANG Hua ping, WANG Biao

(State Key Laboratory for Modification of Fiber Materials, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: Ionic liquids are organic salts that are liquid at ambient temperature. They have attracted much attention in both academia and industry as nonvolatile, recyclable media for a wide range of chemical processes including extraction, electro-chemistry and organic reaction. As a reaction media, their ion structure, high polar and viscosity properties have led to significant improvements in rate and yield in many polymerizations. These also have an influence on molecular weight and polymer structure. In this work, the free radical polymerization and the atom transfer radical polymerization (ATRP) in which ionic liquids were used as solvents are discussed mainly on the basis of the kinetics, mechanism and the polymer structure as well as the recycle of the ionic liquids according to the results published in recent years.

Key words: Ionic liquid; Radical polymerization; ATRP

(上接第 24 页)

The Research Progress of Photo-electronic Functional Material of Unsymmetrical Phthalocyanines

PU Hong-ting, ZHOU Kan, YANG Zheng-long

(Institute of Functional Polymer, School of Materials Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In this paper, the synthesis methods, particular photo-electronic properties, and characterization of unsymmetrical phthalocyanines were briefly introduced. Their recent studies in organic non-linear optics, molecular rectifiers, and gas-sensitive sensor were reviewed. Several effective suggestions to synthesis of unsymmetrical phthalocyanines were presented as well.

Key words: Unsymmetrical phthalocyanines; Synthesis; Non-linear optics; Molecular rectifiers; Gas sensitivity sensor