

# 卟啉类化合物分子光电器件研究进展

杨建东<sup>a,b</sup> 王都留<sup>a</sup> 薛中华<sup>b</sup> 卢小泉<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup>陇南师范高等专科学校生物化学系 成县 742500;

<sup>b</sup>西北师范大学, 甘肃省生物电化学与环境分析重点实验室 兰州 730070)

**摘 要** 分子电子器件是未来分子电路的微电子元件,已成为有机功能纳米材料研究的热点。卟啉类化合物的  $\pi$  共轭体系表现出的独特光电性能和良好的热稳定性,使其作为光电器件、模拟生物酶、分子识别和传感材料在材料化学、医学、生物化学和分析化学等领域展现出良好的应用前景,由于卟啉分子平面结构的易修饰性,常用卟啉化合物组装单元来构建功能化的卟啉光电器件。本文综述了卟啉类化合物的特点及其在光电器件中的应用进展。

**关键词** 分子电子器件,卟啉类化合物,光电材料

中图分类号:O626

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)09-0977-08

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.20079

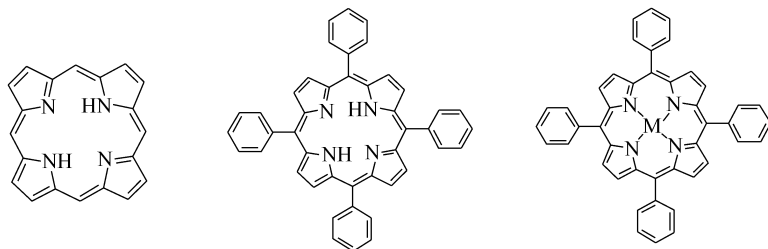
电子学在经历了真空电子学和固体电子学之后,正处在以特大规模集成电路为特征的微电子学时期。微电子学中的电子器件尺寸越来越小,但信息处理能力却越来越强。传统的硅基材料器件受基本物理规律及制造工艺的局限,器件尺寸不可能极大地减小,一般认为,20 ~ 30 nm 是硅电子器件几何尺寸的物理极限。1959年,诺贝尔物理奖获得者美国物理学家 Feynman<sup>[1]</sup>提出了“从单个分子甚至原子进行组装”的伟大设想,开创了分子电子学时代。1981年,“分子器件之父”Carter教授<sup>[2]</sup>组织召开了一系列分子电子器件的国际专题研讨会并出版了专著,从此分子器件从设想进入实际应用的研究阶段。1988年,诺贝尔化学奖获得者 Lehn教授<sup>[3]</sup>在获奖感言中再次阐述了分子器件的概念、原理和应用前景。此后,随着相关理论的日趋成熟和实验技术的不断完善,分子器件的研究正逐步发展为一门新兴学科——分子电子学。

分子器件是指在分子水平上具有特定功能的超微型器件。它具备以下几个特点:(a)元件分子应含有光、电或离子活性功能基;(b)元件分子必须能按特定要求组装成组件,大量组件的有序排列能形成信息处理的超分子体系,即微型分子器件;(c)分子器件的输出信号必须易被检测等<sup>[4]</sup>。卟啉分子由于独特的共轭平面结构,组装时可通过改变周边官能团的结构和位置来实现,也可通过对中心金属的轴向配位作用实现,亦可由卟啉分子共轭平面结构之间强烈的  $\pi$ - $\pi$  相互作用来完成。作为功能化纳米材料组装单元的卟啉分子近年来已引起了科学家的极大兴趣,正通过化学合成和“自下而上”组装技术来构筑系列功能化的卟啉纳米材料,并在仿生、催化、医学和材料科学等领域得到广泛应用。本文将概要评述近年来卟啉类化合物在分子光电器件中的应用研究进展。

## 1 卟啉化合物的结构和性质

卟啉(porphyrin)是卟吩(porphine)环上拥有取代基的一类大环化合物的总称<sup>[5]</sup>。卟吩是由4个吡咯环和4个次甲基桥相互连接形成的共轭体系。卟吩分子中N原子上的2个H被金属离子取代形成相应的金属卟啉配合物(Scheme 1)。卟吩环是由20个C原子和4个N原子形成的平面共轭结构,C、N原子均采用  $sp^2$  杂化成键,剩余的一个  $p$  轨道被单电子或孤对电子占用,形成24中心26电子的离域大  $\pi$

键,构成  $4n+2$  电子的稳定共轭体系。由于存在共轭  $\pi$  体系使卟啉分子的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能级差降低,使其既能吸收可见光又能发射可见光,且发光量子产率较高;卟啉分子的平面大环结构易被化学修饰,可与多种金属离子形成稳定的金属配合物,所以卟啉类化合物是微纳电子器件中理想的光电元件。



Scheme 1 The structures of the porphine and porphyrin derivatives

## 2 卟啉在分子光电器件中的应用

### 2.1 分子导线

分子导线是分子器件和外界连接的桥梁,是实现分子电路的关键单元。作为分子导线的分子应具备:a)能够导电;b)足以跨越诸如类脂单层膜或双层膜,且有确定长度;c)含有能够连接到系统功能单元的连接端点;d)允许在连接端点进行化学反应;e)导线必须与周围绝缘以阻止电子的任意传输。

**2.1.1 卟啉分子电子导线** 通常分子电子导线是具有一定长度的共轭分子,它高度离域的  $\pi$  轨道提供电子传输的路径,因此,研究分子体系电荷传输机理对分子导线的开发有重要意义。卟啉分子作为分子电子导线有以下特点:1)当形成共轭低聚体时,其 HOMO 和 LUMO 的能级差减小,电子可以在这些低聚体的离域  $\pi$  体系中自由传输;2)卟啉单体尺寸约为 1.6 nm,形成线性四聚体约为 5.6 nm,八聚体约为 12 nm,所以很容易利用化学合成法将它们有顺序地延长,得到所要求刚性的分子导线。

近年来,关于卟啉低聚体的合成已取得显著进步<sup>[6-10]</sup>,尤其是通过中位(meso-)原子直接相连形成的“棒”状卟啉低聚体,包括卟啉分子单元可达 128 个<sup>[11]</sup>,相邻卟啉分子的二面角呈  $90^\circ$ 。这种卟啉低聚体中相邻单体卟啉分子间的距离很小(约 0.835 nm)<sup>[12]</sup>,但分子排列方式呈“直角”会阻碍  $\pi$  电子在卟啉分子中的流动。为了形成较长的分子导线,必须考虑  $\pi$  电子有效偶合长度(ECL)及相邻分子的方向等因素<sup>[13]</sup>。为此,已合成了具有平面共轭结构的卟啉低聚体,形成这种卟啉低聚体可有 2 种方法:一种是通过 1 个 meso-meso 键和 2 个  $\beta$ - $\beta$  位三重键相连<sup>[14]</sup>,如图 1 所示。这样形成的二聚体和三聚体有更大的共轭面、离域轨道  $\pi$  键的重叠度更高,HOMO-LUMO 的能级差更小(1.14 ~ 1.33 eV),因而更有利于电子流动;另一种是利用芳环或炔键将卟啉分子桥连成更大的离域共轭结构。如由双卟啉四酮合成的准一维、全共轭的四卟啉衍生物(图 2),其长度约为 6.5 nm,且主链的周围有叔丁基作为保护套,保证共轭核心与周围绝缘,并使其在大多数有机溶剂中有较好的溶解度,因而更有利组装成绝缘的导线。尽管通过分子中烷基侧链可增加低聚体分子的溶解性,更好提高低聚卟啉分子的溶解性仍是尚待解决的问题。这类分子导线往往需要苛刻的合成条件,其应用受到很大限制。

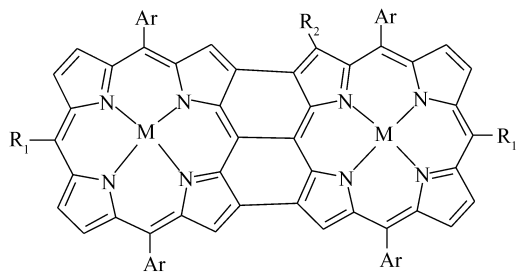
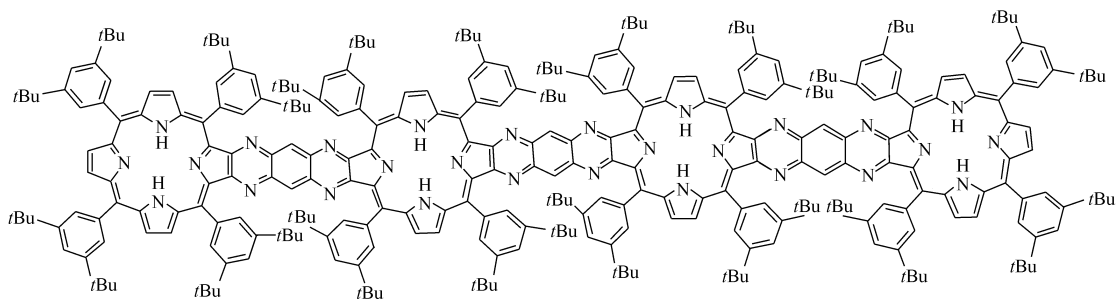


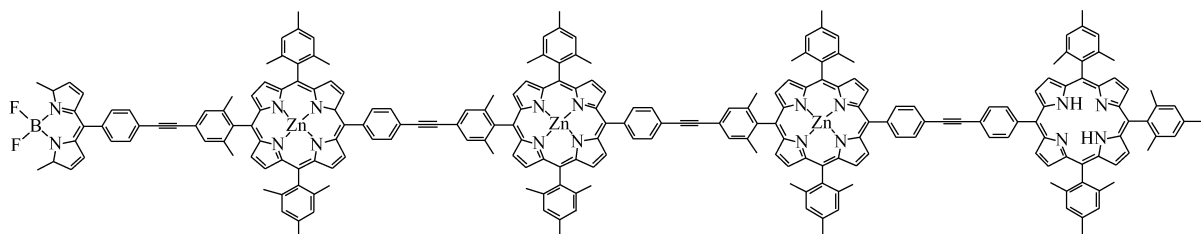
图 1 meso-和  $\beta$ - $\beta$  位连接形成的卟啉二聚体<sup>[14]</sup>

Fig. 1 Porphyrin dimer formed by meso- and  $\beta$ - $\beta$  connection<sup>[14]</sup>

**2.1.2 卟啉分子光子导线** 分子光子导线是用光产生激发态来完成一个信号的传输的导线。分子光子导线的传输过程类似于光合作用,Lindsey 等<sup>[15]</sup>利用金属卟啉和原卟啉合成了一系列分子光子导线。图 3 为以硼-二吡咯亚甲基染料为一端提供光输入,金属锌卟啉的线性排列作为信号的传输单元,而原

图2 双卟啉四酮合成的准一维、全共轭的四卟啉衍生物<sup>[4]</sup>Fig. 2 Quasi-one-dimensional, fully conjugated porphyrin derivatives<sup>[4]</sup>

卟啉在另一端提供光输出的光子导线。用波长为 485 nm 的光照射化合物所产生的发射,荧光量子产率 (500 ~ 800 nm) 可达到 0.107。在发射光中有 3% 来自输入染料, 5% 出自锌卟啉, 另外 92% 来自原卟啉。与相同取代的硼-二吡咯亚甲基模型化合物相比, 输入染料的荧光猝灭提高了 26 倍, 输运到相邻的锌卟啉的能量达到 96%。用波长 649 nm 的光照射该聚合物, 只有原卟啉吸收该波长光。在该体系中原卟啉的荧光量子产率比单分子原卟啉的量子产率稍大, 说明能量能从输入染料端和运输单元高效地传递到另一端的原卟啉上。

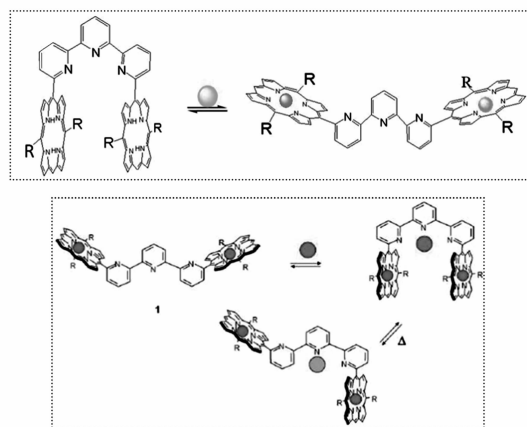
图3 分子光子导线<sup>[15]</sup>Fig. 3 Molecular photonic wires<sup>[15]</sup>

## 2.2 分子开关

分子开关是指具有双稳态的量子化体系。外界光、电、热、磁和酸碱度等条件变化, 卟啉分子的构型、化学键的生成或断裂、振动以及旋转等性质会随之变化, 达到对上述能量保持或信号传递的开关作用<sup>[16-25]</sup>。光控分子开关的响应速度可达皮秒, 是最具有应用前景的一类分子开关。目前, 大部分卟啉类分子开关基于卟啉分子发生能量或电子转移引起的构象变化<sup>[17-19, 22-23]</sup>或荧光变化<sup>[20, 24-25]</sup>来设计的。

Wasielowski 等<sup>[21]</sup>最先利用卟啉的光敏性设计了电子给体-受体-给体型的分子光开关。Maiya 等<sup>[22]</sup>利用非单质磷使偶氮苯与卟啉分子配位, 偶氮苯吸光后发生构象变化, 由卟啉与偶氮苯分子发生电子转移, 引起卟啉分子荧光强度的变化, 构成稳定、高效的“轴向配位”型光致分子开关。

Russel 等<sup>[23]</sup>将带有功能基的偶氮苯自组装到金表面, 利用其末端的 N 原子与金属卟啉配位, 当偶氮苯分子通过光致构象变化时, 配位的金属卟啉会选择离开或重新配位, 引起其荧光强度变化, 从而起到开关的作用。Lehn 等<sup>[24]</sup>将不同的金属卟啉环与含杂原子的分子共价键合形成“W”形化合物, 其中金属卟啉如同蝴蝶的 2 个“翅膀”。当 N 原子与金属配位后, 分子的构型发生变化, 呈“U”状

图4 基于“W、U”构型变化的分子开关<sup>[24]</sup>Fig. 4 Molecular switches based on “W, U” configuration change<sup>[24]</sup>

(图4),从而使卟啉分子发生能量或电子转移,引起其荧光变化,形成了具有“双调制”作用的光开关。Yoshizawa 等<sup>[25]</sup>利用量子化学密度泛函理论(DFT)计算了3种不同结构的卟啉分子后,发现卟啉分子的电子转移能力与其去质子化水平有关,因此,可以设计一种由pH来控制的电子传递的分子开关。

### 2.3 分子整流器

自1974年Aviram和Ratner<sup>[26]</sup>提出分子整流器概念以来,分子整流器研究成为分子器件研究最热门领域。芳烃分子具有共轭的 $\pi$ 电子,电子易流动。通过改变芳香烃取代基,可增加或降低 $\pi$ 电子云的密度,可构成受(p型)-给(n型)体型的分子整流器。卟啉分子虽然具有形成p-n结整流器结构的特点,用卟啉分子组装体构成整流器的研究报道尚少,日本学者在这方面研究较为突出。Isoda等<sup>[27]</sup>将细胞色素c和1,3-蒽二酚通过LB膜技术组装成p-n结分子整流器,分子自由能的不同使形成的电子由1,3-蒽二酚向细胞色素c转移,进而模拟生物体内的电子转移。Okuno等<sup>[28]</sup>设计合成了给-受体型的卟啉二聚体,通过量化计算得出电子更容易从给体到受体方向上流动。Mizuseki等<sup>[29]</sup>也通过对3种金属卟啉分子轨道能级的量化计算,从理论上证明了3种金属卟啉分子是具有p-n结特点的整流性能。

### 2.4 场效应晶体管

场效应晶体管是计算机中最关键的器件,它同时具备开关和增益功能,可维持电路中电信号正常的电平。近10年来,由于有机场效应晶体管易加工和成本低,其研究和应用获得迅速发展。研究最多的有并五苯<sup>[30]</sup>、低聚噻吩<sup>[31]</sup>和酞菁<sup>[32]</sup>等分子。中国科学院化学研究所刘云圻和胡文平课题组做了开拓性工作<sup>[33]</sup>。卟啉分子虽然有类似酞菁分子的平面结构,具备制做场效应晶体管的条件,但迄今尚无关于卟啉分子场效应晶体管的报道,报道的迁移率也远低于其它分子,对此,目前尚无合理解释。

Noh等<sup>[34]</sup>用湿法生长晶体外延技术制成了铂卟啉的场效应晶体管,研究了其性能与分子空间取向的关系,场效应晶体管的迁移率为 $1.3 \times 10^{-4} \sim 2.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ,开关比为 $10^5 \sim 10^6$ 。这种低迁移率可能是由铂卟啉分子之间有较大的空隙(约为0.43 nm)引起的。Checcoli等<sup>[35]</sup>报道了四苯基卟啉的p型有机薄膜晶体管,迁移率仅为 $0.007 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。刘云圻等<sup>[36]</sup>曾合成了类卟啉化合物-Cyclo[6]pyrrol,研究了它的有机场效应晶体管性能,测得迁移率为 $0.014 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。说明增大分子的 $\pi$ 电子体系有利于提高其场效应晶体管的性能。最近,Shea等<sup>[37]</sup>采用spun-cast法生成了镍卟啉(NiTBPP)有机晶体管,其迁移率可达 $0.2 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ,是已报道迁移率最大的solution-processed卟啉晶体管。卟啉分子也常常作为光控分子应用在有机-无机复合场效应晶体管中,Choi等<sup>[38]</sup>将卟啉作为光控分子设计了“纳米结(Nanogap)”金属氧化物晶体管,利用卟啉分子的光致充、放电机理来设计非挥发性存储(nonvolatile memory)器件。

卟啉分子还可用于构成单电子器件。Wakayama等<sup>[39]</sup>将卟啉衍生物( $\text{H}_2\text{TBPP}$ )作为库仑岛,构筑了硅/二氧化硅/ $\text{H}_2\text{TBPP}$ /二氧化硅/金多层体系,其 $I$ - $V$ 曲线表现明显的库仑阶梯特征(图5)。研究发现这种阶梯变化不是由有机分子本身引起,而是由金属电极与二氧化硅层间的电荷引起的,并利用分子能级给予了解释。通过量化计算,Yao等<sup>[40]</sup>研究了单个卟啉分子的电子传输行为,表明卟啉分子与金电极的连接方式(平行/对角)决定其导电能力的强弱。

## 3 卟啉作为模拟光合反应器

利用光合作用原理,构筑有机太阳能电池代替煤和石油等不可再生资源发电是人类的美好愿望<sup>[41]</sup>。光合作用实际是由光引起的反应中心色素分子与原初电子受体和次级电子供体之间的氧化还

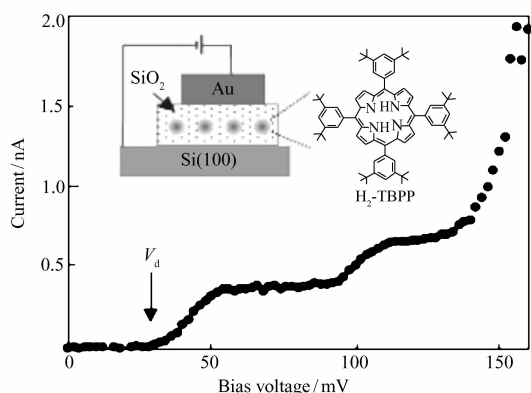


图5 Si(100)/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-TBPP/SiO<sub>2</sub>/Au 多层膜的  $I$ - $V$  特征曲线<sup>[39]</sup>

Fig. 5  $I$ - $V$  characteristic curve of Si(100)/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-TBPP/SiO<sub>2</sub>/Au multilayers<sup>[39]</sup>

原反应。因此,实现人工光合成作用的关键是模拟出光吸收“天线”与反应中心电子给-受体之间的光能转换。

### 3.1 卟啉超分子光吸收天线

在光合作用中,光吸收体是由大量叶绿素分子<sup>[42]</sup>形成的高度对称的“轮”状超分子积聚体,这种“轮”状超分子结构具有最高的光吸收效率<sup>[43]</sup>。由于卟啉分子是植物体内叶绿素的基本骨架,所以用卟啉分子来模拟叶绿素光合作用的“分子天线”成为研究光收集体系的研究方向。模拟“光收集天线”的主要卟啉超分子组装体主要有“环型”<sup>[44]</sup>、“星型”<sup>[45]</sup>、“风车型”<sup>[46]</sup>和“树状型”<sup>[47-48]</sup>等。“树状型”卟啉超分子是目前发现最接近于植物叶绿素的“轮型”排列结构。文献<sup>[49]</sup>已详细综述了卟啉超分子光收集天线的结构特点。

### 3.2 卟啉在光能转换器件中的应用

模拟光合作用能量转换器就是构筑1个电子给-受体系,使其在光照条件下,实现电子给-受体间的能量和电荷转移。已报道的电子给-受体光能转换模拟体系主要有以下几种。

3.2.1 卟啉-富勒烯体系 Imahori等<sup>[50]</sup>最早发现富勒烯(C<sub>60</sub>)的低重组能,将其用来构筑卟啉-富勒烯光电转换体系。通过自组装法将该体系固定在电极表面作为模拟光合成电荷分离的分子光电器件。考察了影响该体系光电流大小的主要因素<sup>[51-52]</sup>,通过改变卟啉-富勒烯自组装膜类型提高了器件的光能转换效率<sup>[53-54]</sup>。他们在金纳米簇界面组装上该体系<sup>[55-56]</sup>,将卟啉-富勒烯自组装膜由二维面拓展到三维空间。激发态卟啉荧光被电极淬灭的几率大大降低,增强了光电流,从而有效提高了荧光量子产率(可达到1%)。利用卟啉-富勒烯作为电子的给-受体,组装成单向、有序的卟啉-富勒烯分子光电器件,显示类似光合作用中光致电荷分离(CS)和滞后的电子再结合(CR)过程,但光电流比溶液中卟啉-富勒烯高的荧光量子产率电流小,Lin等<sup>[57]</sup>通过计算该体系的热力学参数和范德华力,解释了卟啉取代基对组装体系性能的影响。在纳米界面上构筑的卟啉-富勒烯自组装体系,是有潜力的人工模拟光合作用材料。

3.2.2 卟啉-碳纳米管体系 随着碳纳米管的发现<sup>[58]</sup>和对其性能研究的不断深入,已经将其广泛作为光电器件用于光能转换的模拟研究<sup>[59]</sup>。卟啉-碳纳米管的复合材料是近年来模拟光电转换体系研究较为成熟的体系,已有综述性的文章发表<sup>[60]</sup>。卟啉分子主要通过共价或非共价作用修饰碳纳米管,从而形成碳纳米管-卟啉复合体系。如Sun等<sup>[61]</sup>将不同烷基链长的卟啉分子修饰到单壁碳纳米管(SWNTs)上。当卟啉分子与碳纳米管的距离(烷基链长)足够小时,激发态卟啉荧光不会被碳纳米管淬灭,可能与短链限制了卟啉环位置的变化有关,不能与SWNTs形成有效 $\pi$ - $\pi$ 相互作用。Garcia等<sup>[62]</sup>构建了锌卟啉和吡啶修饰C<sub>60</sub>与SWNTs的轴向配位体系,发现前者发生电荷转移,而后者仅发生能量转移,说明给体分子与碳纳米管的连接方式是影响其电荷分离的关键因素。当功能化的卟啉分子有序排列在纳米管上时,荧光量子产率(IPCE)比无序排列时大大提高,达到13%<sup>[63]</sup>。Gruner等<sup>[64]</sup>通过非共价键将卟啉分子引入到SWNTs场效应晶体管中,精确测出了经每个卟啉分子转移的电子数(0.37),提供了对人工模拟光合作用的光能转化效率的估算。

## 4 展 望

基于卟啉独特的结构和在生物体内的重要作用,近年来关于卟啉类化合物在仿生、医学、材料和化学等领域中的应用研究受到了广泛关注。由卟啉构成催化功能的卟啉多孔纳米材料,化学/生物传感器,人工模拟光合成体系,数据存储器件以及有机太阳能电池等研究已取得很大进展,利用自组装形成给-受体型的卟啉超分子聚集体系可以良好的吸收光能。但由于功能卟啉分子的合成比较困难,分子器件的研究阶段仅是开始起步,对卟啉分子器件的研究处于基础研究阶段,要实现人工合成的卟啉分子器件实际应用,还有很长的路要走。

## 参 考 文 献

- [1] Feynman R P. There's Plenty of Room at the Bottom[J]. *Eng Sci, Caltech Alumni Mag*, 1960, **23**(1):22-25.
- [2] Carter F L. Molecular Electronic Devices II[M]. New York:Marcel Dekker Press, 1982:1-825.

- [3] Lehn J M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supramolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture) [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1988, **27**(1):89-112.
- [4] ZHU Daoben, WANG Fosong. The Organic Solids [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1999: 1-331 (in Chinese).  
朱道本, 王佛松. 有机固体 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 1-331.
- [5] Crossley M J, Burn P L. Tetrakisporphyrin System [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1991, **21**: 1569-1571.
- [6] Osuka A, Maruyama K, Yamazaki I, *et al.* Singlet Excitation Energy Transfer in Conformationally Restricted Zinc-free-base Hybrid Diporphyrins [J]. *Chem Phys Lett*, 1990, **165**(4): 392-396.
- [7] Osuka A, Yamazaki T, Tamai N, *et al.* Geometry Dependence of Intramolecular Photoinduced Electron Transfer in Synthetic Zinc-Ferric Hybrid Diporphyrins [J]. *J Am Chem Soc*, 1990, **112**(12): 4958-4969.
- [8] Vicente M G H, Smith K M. Vilsmeier Reactions of Porphyrins and Chlorins with 3-(Dimethylamino) acrolein to Give Meso-(2-formylvinyl) porphyrins: New Syntheses of Benzochlorins, Benzoisobacteriochlorins, and Benzobacteriochlorins and Reductive Coupling of Porphyrins and Chlorins Using Low-valent Titanium Complexes [J]. *J Org Chem*, 1991, **56**(14): 4407-4418.
- [9] Anderson H L. Conjugated Porphyrin Ladders [J]. *Inorg Chem*, 1994, **33**(5): 972-981.
- [10] Burrell A, Officer D, Reid D. Aldehyde-Appended Tetraphenylporphyrin: A New Building Block for Porphyrin Arrays [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 1995, **34**(8): 900-902.
- [11] Osuka A, Shimidzu H. *meso*, *meso*-Linked Porphyrin Arrays [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1997, **36**(1/2): 135-137.
- [12] Cho H S, Jeong D H, Shimori H A, *et al.* Excited-State Energy Transfer Processes in Phenylene- and Biphenylene-Linked and Directly-Linked Zinc(II) and Free-Base Hybrid Diporphyrins [J]. *J Phys Chem A*, 2001, **105**(17): 4200-4210.
- [13] Martin R, Diederich E F. Linear Monodisperse  $\pi$ -Conjugated Oligomers: Model Compounds for Polymers and More [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1999, **38**(10): 1350-1377.
- [14] Tsuda A, Furuta H, Osuka A, *et al.* Syntheses, Structural Characterizations, and Optical and Electrochemical Properties of Directly Fused Diporphyrins [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**(42): 10304-10321.
- [15] Ambrose A, Wagner R W, Lindsey J S, *et al.* Design and Synthesis of Porphyrin-Based Optoelectronic Gates [J]. *Chem Mater*, 2001, **13**(3): 1023-1034.
- [16] Jurow M, Schuckman A E, Drain C M, *et al.* Porphyrins as Molecular Electronic Components of Functional Devices [J]. *Coord Chem Rev*, 2010, **254**(19/20): 2297-2310.
- [17] Wan Z Q, Jia C Y, Shi Y, *et al.* Highly Conjugated Donor Acceptor Dyad Based on Tetrathiafulvalene Covalently Attached to Porphyrin Unit [J]. *Dyes Pigm*, 2012, **93**(1/3): 1456-1462.
- [18] Auwärter W, Seufert K, Bischoff F, *et al.* A Surface-anchored Molecular Four-level Conductance Switch Based on Single Proton Transfer [J]. *Nat Nanotechnol*, 2012, **7**: 41-46.
- [19] An Y P, Yang Z Q, Ratner M A. High-efficiency Switching Effect in Porphyrin-ethyne-benzene Conjugates [J]. *J Chem Phys*, 2011, **135**: 044706-044709.
- [20] Wallin S, Monnereau C, Odobel F, *et al.* State-Selective Electron Transfer in an Unsymmetric Acceptor-Zn(II) Porphyrin-Acceptor Triad: Toward a Controlled Directionality of Electron Transfer from the Porphyrin  $S_2$  and  $S_1$  States as a Basis for a Molecular Switch [J]. *J Phys Chem A*, 2010, **114**(4): 1709-1721.
- [21] Debreczeny M P, Wasielewski M R, Svec W A, *et al.* Optical Control of Photogenerated Ion Pair Lifetimes: An Approach to a Molecular Switch [J]. *Science*, 1996, **274**: 584-586.
- [22] Reddy D R, Maiya B G. A Molecular Photoswitch Based on an Axial-bonding' Type Phosphorus(V) Porphyrin [J]. *Chem Commun*, 2001, (1): 117-118.
- [23] Wang Z X, Nygård A M, Russell D A, *et al.* An Evanescent-Field-Driven Self-Assembled Molecular Photoswitch for Macrocyclic Coordination and Release [J]. *Langmuir*, 2004, **20**(14): 5850-5857.
- [24] Schaezel M L, Anson C E, Lehn J M, *et al.* Dynamic Chemical Devices: Photoinduced Electron Transfer and Its Ion-Triggered Switching in Nanomechanical Butterfly-Type Bis(porphyrin) terpyridines [J]. *Chem Eur J*, 2006, **12**(7): 1931-1940.
- [25] Girard Y, Kondo M, Yoshizawa K. Theoretical Study of a Neutral, Doubly Protonated, and Doubly Deprotonated Porphyrin Dithiolate Used as a Molecular Switch [J]. *Chem Phys*, 2006, **327**(1): 77-84.
- [26] Aviram A, Ratner M A. Molecular Rectifiers [J]. *Chem Phys Lett*, 1974, **29**(2): 277-283.
- [27] Isoda S, Miyamoto M, Inatomi K I, *et al.* A Self-assembled Molecular Rectifier: Two-dimensional Crystals of Cytochrome c Formed on a Flavolipid Monolayer [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **468**(1/2): 255-261.
- [28] Okuno Y, Yokoyama S. Theoretical Study of Molecular Rectification in Porphyrin Dimer [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(9): 2630-2634.
- [29] Mizuseki H, Belosludov R V, Farajian A A, *et al.* Theoretical Study on Junctions in Porphyrin Oligomers for Nanoscale Devices [J]. *Mater Sci Eng C*, 2005, **25**(25): 718-721.

- [30] Meng H, Bendikov M, Chen C H, *et al.* Tetramethylpentacene; Remarkable Absence of Steric Effect on Field Effect Mobility [J]. *Adv Mater*, 2003, **15**(13):1090-1093.
- [31] Facchetti A, Nushrush M, Katz H E, *et al.* *n*-Type Building Blocks for Organic Electronics: A Homologous Family of Fluorocarbon-Substituted Thiophene Oligomers with High Carrier Mobility [J]. *Adv Mater*, 2003, **15**(1):33-38.
- [32] Zhang J, Wang H, Yan D, *et al.* Phthalocyanine Composites as High-Mobility Semiconductors for Organic Thin-Film [J]. *Adv Mater*, 2005, **17**(9):1191-1193.
- [33] Wen Y G, Liu Y Q, Hu W P, *et al.* Experimental Techniques for the Fabrication and Characterization of Organic Thin Films for Field-Effect Transistors [J]. *Chem Rev*, 2011, **111**(5):3358-3406.
- [34] Noh Y Y, Kim J J, Yoshida Y, *et al.* Effect of Molecular Orientation of Epitaxially Grown Platinum ( II ) Octaethyl Porphyrin Films on the Performance of Field-Effect Transistors [J]. *Adv Mater*, 2003, **15**(9):699-703.
- [35] Checconi P, Conte G, Salvatori S, *et al.* Tetra-phenyl Porphyrin Based Thin Film Transistors [J]. *Synth Met*, 2003, **138**(1/2):261-266.
- [36] Xu H, Wang Y, Liu Y Q, *et al.* Organic Field-effect Transistors Based on Langmuir-Blodgett Films of an Extended Porphyrin Analogue-Cyclo[6]pyrrole [J]. *Chem Phys Lett*, 2005, **414**(4/6):369-373.
- [37] Shea P B, Chen C, Ono N, *et al.* Polycrystalline Tetrabenzoporphyrin Organic Field-effect Transistors with Nanostructured Channels [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**:233107-233109.
- [38] Seol M L, Choi S J, Choi Y K, *et al.* Porphyrin-Silicon Hybrid Field-Effect Transistor with Individually Addressable Top-gate Structure [J]. *ACS Nano*, 2012, **6**(1):183-189.
- [39] Wakayama Y, Kubota T, Suzuki H, *et al.* Optical Controllability of Single-electron Tunnelling Through a Molecular Coulomb Island in a MOS Structure [J]. *Nanotechnology*, 2004, **15**:1446-1449.
- [40] Li Y W, Yao J H, Zou Z G, *et al.* Theoretical Investigations on the Orientational Dependence of Electron Transport through Porphyrin Molecular Wire [J]. *Curr Appl Phys*, 2011, **11**(6):1349-1353.
- [41] Kuhlbrandt W. Many Wheels Make Light Work [J]. *Nature*, 1994, **374**:497-498.
- [42] McDermott G, Prince S M, Freer A A, *et al.* Crystal Structure of an Integral Membrane Light-harvesting Complex from Photosynthetic Bacteria [J]. *Nature*, 1994, **374**:517-521.
- [43] Oijen A M, Ketelaars M, Ko J H, *et al.* Unraveling the Electronic Structure of Individual Photosynthetic Pigment-Protein Complexes [J]. *Science*, 1999, **285**:400-402.
- [44] Li J, Ambroise A, Lindsey J S, *et al.* Template-Directed Synthesis, Excited-State Photodynamics, and Electronic Communication in a Hexameric Wheel of Porphyrins [J]. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**(38):8927-8932.
- [45] Solladié N, Gross M, Sooambar C, *et al.* Pentaporphyrin with Flexible, Chiral Nucleosidic Linkers: Unexpected Duality of the Physico-chemical Properties of Its Core [J]. *Chem Commun*, 2001, (21):2206-2208.
- [46] Nakano A, Osuka A, Yamazaki I, *et al.* Modified Windmill Porphyrin Arrays: Coupled Light-Harvesting and Charge Separation, Conformational Relaxation in the S<sub>1</sub> State, and S<sub>2</sub>-S<sub>2</sub> Energy Transfer [J]. *Chem Eur J*, 2001, **7**(14):3134-3151.
- [47] Kho Y S, Kim Y J, Choi M S, *et al.* Photophysical Properties of Composite Film of Dendron-appended Porphyrin and Fullerene [60] [J]. *J Porphyrins Phthalocyanines*, 2009, **13**(5):769-773.
- [48] Kuroda Y, Sugou K, Sasaki K, *et al.* Nonameric Porphyrin Assembly: Antenna Effect on Energy Transfer [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**(32):7833-7839.
- [49] Choi M S, Yamazaki T, Yamazaki I, *et al.* Bioinspired Molecular Design of Light-Harvesting Multiporphyrin Arrays [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, **43**(2):150-158.
- [50] Imahori H, Norieda H, Ozawa S, *et al.* Chain Length Effect on Photocurrent from Polymethylene-Linked Porphyrins in Self-Assembled Monolayers [J]. *Langmuir*, 1998, **14**(19):5335-5338.
- [51] Chukharev V, Vuorinen T, Efimov A, *et al.* Photoinduced Electron Transfer in Self-Assembled Monolayers of Porphyrin-Fullerene Dyads on ITO [J]. *Langmuir*, 2005, **21**(14):6385-6391.
- [52] Imahori H, Yamada H, Nishimura Y, *et al.* A Photoelectrochemical Device with a Nanostructured SnO<sub>2</sub> Electrode Modified with Composite Clusters of Porphyrin-Modified Silica Nanoparticle and Fullerene [J]. *J Phys Chem B*, 2000, **104**(9):2099-2108.
- [53] Imahori H, Norieda H, Yamada H, *et al.* Light-Harvesting and Photocurrent Generation by Gold Electrodes Modified with Mixed Self-Assembled Monolayers of Boron-Dipyrin and Ferrocene-Porphyrin-Fullerene Triad [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**(1):100-110.
- [54] Imahori H, Fujimoto A, Kang S, *et al.* Molecular Photoelectrochemical Devices: Supramolecular Incorporation of C60 Molecules into Tailored Holes on Porphyrin-Modified Gold Nanoclusters [J]. *Adv Mater*, 2005, **17**(14):1727-1730.
- [55] Imahori H, Fukuzumi S. Porphyrin Monolayer-Modified Gold Clusters as Photoactive Materials [J]. *Adv Mater*, 2001, **13**(15):1197-1199.
- [56] Imahori H. Electrophoretic Deposition of Donor-acceptor Nanostructures on Electrodes for Molecular Photovoltaics [J]. *J*

*Mater Chem*,2007,**17**(1):31-41.

- [57] Kang C M, Lin Z Y. Structures and Energetics of Porphyrin-fullerene Supramolecular Complexes[J]. *J Theor Comput Chem*,2006,**5**:665-684.
- [58] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. *Nature*,1991,**354**:56-58.
- [59] Avouris P, Freitag M, Perebeinos V. Carbon-nanotube Photonics and Optoelectronics[J]. *Nat Photonics*,2008,**2**:341-350.
- [60] Langa F, José Gómez-Escalonilla M, Cruz P. Carbon Nanotubes and Porphyrins: an Exciting Combination for Optoelectronic Devices[J]. *J Porphyrins Phthalocyanines*,2007,**11**:348-358.
- [61] Li H P, Martin P B, Sun Y P, *et al.* Single-Walled Carbon Nanotubes Tethered with Porphyrins: Synthesis and Photophysical Properties[J]. *Adv Mater*,2004,**16**(11):896-900.
- [62] Alvaro M, Atienzar P, Garcia H, *et al.* Synthesis, Photochemistry, and Electrochemistry of Single-Wall Carbon Nanotubes with Pendent Pyridyl Groups and of Their Metal Complexes with Zinc Porphyrin. Comparison with Pyridyl-Bearing Fullerenes[J]. *J Am Chem Soc*,2006,**128**(20):6626-6635.
- [63] Hasobe T, Fukuzumi S, Kamat P V, *et al.* Ordered Assembly of Protonated Porphyrin Driven by Single-Wall Carbon Nanotubes. J- and H-Aggregates to Nanorods[J]. *J Am Chem Soc*,2005,**127**(34):11884-11885.
- [64] Hecht D S, Briman M, Gruner G, *et al.* Bioinspired Detection of Light Using a Porphyrin-Sensitized Single-Wall Nanotube Field Effect Transistor[J]. *Nano Lett*,2006,**6**(9):2031-2036.

## Progress of Porphyrin-based Molecular Optoelectronic Devices

YANG Jiandong<sup>a,b</sup>, WANG Dulu<sup>a</sup>, XUE Zhonghua<sup>b</sup>, LU Xiaoquan<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup>Department of Biology & Chemistry, Longnan Normal College, Chengxian 742500, China;

<sup>b</sup>Key Laboratory of Bioelectrochemistry & Environmental Analysis of Gansu Province,  
Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract** Functional organic nanomaterials have attracted extensive attention as molecular electronic devices. Porphyrin compounds have demonstrated novel optoelectronic property and thermal stability due to their special  $\pi$ -electronic system and conjugated delocalized structure, and they have good prospect as optoelectronic devices, mimic enzyme, molecular recognition and sensors. Moreover, porphyrin compounds are often used as building block to build functional optoelectronic materials, based on readily modified planar molecular structures. In this paper, the characteristics and application progress of porphyrin compounds in optoelectronic devices are reviewed.

**Keywords** molecular electronic devices, porphyrin compounds, optoelectronic materials