



卟啉/酞菁基COFs电子结构解析

王子涵, 魏伟强, 徐雅, 王城竣, 李慧芳*, 何燕*, 张立胜*

青岛科技大学机电工程学院, 山东省高性能碳材料制备及应用工程实验室, 青岛 266061

* 联系人, E-mail: huifang0801@gmail.com; heyang@qust.edu.cn; lisheng.zhang@qust.edu.cn

2025-02-02 收稿, 2025-04-30 修回, 2025-06-09 接受, 2025-06-16 网络版发表

国家自然科学基金重点项目(52336003)、国家自然科学基金(22373054, 52176076)、山东省自然科学基金(ZR2024MB013)、山东省重点研发计划(重大科技创新项目)(2023CXGC010315)和山东省泰山学者项目(ts20190937)资助

摘要 卟啉(Por)和酞菁(Pc)是具有优异光电活性和配位能力的大平面 π -电子共轭环状有机分子, 常被用作二维共价有机框架(COFs)结构设计中的构筑单元. 为了明确Por基和Pc基COFs的电子性质及其差异, 本文利用密度泛函理论(DFT)计算的方法, 深入探究了Por-COF和Pc-PBBA COFs的电子结构. 计算结果表明, Por/Pc基COFs由小分子构建单元向周期性框架的结构演变, 能够增强整个体系的电子共轭效应, 进而提升体系的稳定性. 与此同时, 体系的电子性质也会发生一定的变化. 然而, 相较于从单体到周期性框架结构的演化过程(即电子重排), 结构单元本身的电子性质对周期性框架电子结构的影响更为显著. 因此, 相较于能隙较大且共轭效应更弱的Por基COFs, Pc基COFs体系内电子从价带到导带的跃迁相对更容易, 并且在特定方向上具有更高的电子迁移率, 导电性更强. 根据Por-COF和Pc-PBBA之间的相对前线轨道能级, 我们推测Por基COFs较Pc基COFs更易失电子; 而Pc基COFs较Por基COFs更易得电子. 此外, Por中心环4N原子的 p - π 共轭作用较Pc弱, 向整个环提供的电子较少, 展现出更高的电负性. 因此, 与Pc基COFs相比, Por基COFs展现出更强的配位能力, 使其成为锚定活性原子更好的宿主材料.

关键词 二维共价有机骨架, 卟啉, 酞菁, 电子结构, 密度泛函理论

二维共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)是一类由有机小分子通过强共价键(如C-C、C-N、C-O和B-O)构建的周期性多孔聚合物, 其独特的晶体结构和拓扑设计使其在材料科学领域成为研究热点^[1]. 作为一种新兴的结晶性先进功能材料, COFs不仅具备较高的结构稳定性和可设计性, 还具有较大的比表面积和规则的孔道分布^[2]. 这些特性使其在气体储存^[2]、分离^[3]、催化^[4]、光电^[5]和能量存储^[6]等领域展现了重要的应用前景. 通过选择不同的有机单元和连接方式, 可以实现对COFs孔径大小、拓扑结构以及电子性能的精确调控^[7]. COFs的设计具有无限可能性, 其结构预测性和多样性为功能材料的开发提供了理想平台^[8]. 相比于传统的金属有机框架(MOFs)材料, 这些

通过共价键连接的COFs材料具有更高的化学和热稳定性, 成为探索新型二维功能材料的重要方向^[9]. 因此, 自2005年Yaghi等人提出并合成了首例COFs材料(COF-1和COF-5)以来, 研究者们围绕COFs的合成、性能以及应用展开了深入的探究^[10].

卟啉^[11](porphyrin, Por)和酞菁^[12](phthalocyanine, Pc)具有 18π 电子大环共轭结构, 表现出优异的配位能力, 可在内核嵌入不同的金属离子, 同时具备出色的光物理和电子特性, 成为锚定活性原子的常用宿主材料, 是COFs结构设计中两种常用的构筑单元^[13]. 特别地, 酞菁和卟啉也是典型的具有光电活性的大平面 π -电子共轭环状有机分子, 也被证实可以用作构建具有发光或者高载流子电荷迁移率性质的新型COFs光电功能

引用格式: 王子涵, 魏伟强, 徐雅, 等. 卟啉/酞菁基COFs电子结构解析. 科学通报

Wang Z, Wei W, Xu Y, et al. Electronic structure of porphyrin/phthalocyanine-based COFs (in Chinese). Chin Sci Bull, doi: [10.1360/TB-2025-0126](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0126)

材料^[14,15]. 如Yaghi等人利用有机小分子的缩合反应合成了具有高载流子电荷迁移率的卟啉基COF66和COF-366材料^[16]. Por-/Pc-COFs的周期性多孔结构能够有效调控分子间相互作用, 使其在光电转换和电子传输方面表现出独特优势^[17]. 在电子结构方面, 这类材料具有显著的能带调控能力^[18]. 通过将卟啉和酞菁单元整合到二维晶格中, 不仅可以增强其电子局域化, 还能够改善能量转换效率和电荷传输性能^[19]. 此外, 卟啉和酞菁的 π -共轭结构使其在光学和电子器件中的应用潜力进一步得到拓展^[20].

当卟啉或酞菁分子引入到二维COF框架结构中, 可以利用其刚性骨架和强配位特性来实现对COFs结构及性能的调控^[17]. 因此, 活性过渡金属(TM)离子可以锚定在Por/Pc的中心, 并与COF层中的邻近四个最接近的氮原子配位, 避免了传统有机单原子催化剂(SAC)中可能发生的TM原子迁移和聚集^[21,22]. 基于TM-Por和TM-Pc的COF框架作为具有精确M-N₄催化中心和大 π 共轭二维结构的M-N-C类材料, 在替代传统电催化剂方面展现出巨大潜力, 并在电催化领域受到广泛关注^[23]. 第一个硼酸酯键连接的Por-COF由Jiang等人于2011年开发, 其前体为1,2,4,5-四羟基苯(THB)和锌(II) 5,10,15,20-四(4-(二羟基硼基)苯基)卟啉(TDHB-ZnP)^[11]. 类似地, 第一个Pc-COF, 即Pc-PBBA COF, 是由1,4-苯二硼酸和酞菁四(缩醛)合成的^[12]. 这些基于硼酸的二维COF由于其包含硼酸键的缩合反应的可逆性, 展现出高度有序的结构和优异的热稳定性. 基于卟啉和酞菁的COFs具有规则的二维平面结构, 其电子特性可通过调整骨架内的构筑单元和金属中心实现优化^[19].

COFs作为一种功能可调控的新型二维材料, 其光电特性、催化活性都是由其电子性质决定的. 因此, COFs电子结构及其调控机制的深入探究对其初始的分子结构设计以及器件中的实际应用具有十分重要的指导意义. 然而, 作为常见的两类含大 π 共轭构建单元的二维结构, 卟啉和酞菁基COFs的电子性质及其差异仍有待深入探究. 基于此, 本文将利用密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算, 以Por-COF、Pc-PBBA和Por-Pc-COF(图1), 为例, 从理论的角度解析其电子结构特性, 探讨其在电子性能调控中的潜力和差异, 为卟啉和酞菁基COFs材料的分子结构设计提供有意义的理论依据.

1 计算细节

Por、Pc小分子, Por-Pc二聚体, 以及周期性Por-COF、Pc-PBBA和Por-Pc-COF框架结构的几何优化和电子自洽场(SCF)计算是利用密度泛函理论(DFT)在Vienna *ab initio*模拟包(VASP)^[24]中计算的. 体系中电子-离子相互作用以及平面波基矢运用的是平面波基影子叠加法, 交换关联泛函采用的是广义梯度近似下的Perbuew-Burke-Ernzerhof形式(GGA-PBE)^[25], 并且在计算过程中考虑了色散校正(Grimme DFT-D3)^[26]. 为了避免周期性影像之间的相互干扰, 在 z 方向上为单位盒子引入了20 Å的真空区域. 平面波能量截断设置为400 eV. 在几何优化过程中, 仅使用 Γ 点进行 k 点采样; 在随后的电子自洽场计算中, 采用了Monkhorst-Pack方法^[27]生成 $6 \times 6 \times 1$ 的 k 点网格. 能量收敛标准为 10^{-6} eV, 并且当每个原子的最大受力小于0.01 eV/Å时, 原子位置被认为已达到优化要求. 此外, 在PBE优化结果的基

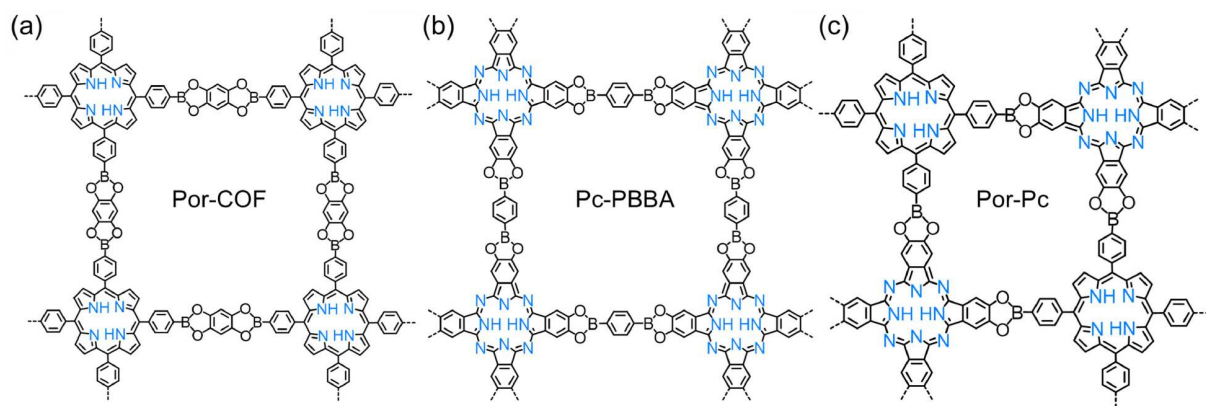


图1 (网络版彩色)Por-COF(a)、Pc-PBBA(b)和Por-Pc-COF(c)的化学结构示意图

Figure 1 (Color online) Illustration of the chemical structures for Por-COF (a), Pc-PBBA (b) and Por-Pc-COF (c)

基础上,采用更精确的Heyd-Scuseria-Ernzerhof(HSE)混合泛函^[28-32]分析了体系的电子结构. 计算结果表明,相较于HSE泛函, PBE泛函会低估体系的带隙值^[33]. 但相同的计算方法下, 相对能级的变化趋势一致^[34]. COFs的电荷分布情况是利用 Tkatchenko-Scheffler(TS)方法, 通过迭代的 Hirshfeld(Hirshfeld-I)电荷密度分析方法获取的^[35,36].

此外, 为了描述体系之间的相对能级, 利用电子的真空能级作为参考值(设置为0 eV). 功函数(WF)是决定表面电子能量的最重要因素之一:

$$WF = E_{VAC} - E_F \quad (1)$$

其中, E_F 是费米能级, E_{VAC} 是真空能级, 在此处设为零.

电离势(IP)是体系失去一个电子所需要的最低能量, 而电子亲和势(EA)是体系得到一个电子释放的能量. Por和Pc小分子的IP和EA的计算方式如下:

$$IP = E_{Ox} - E_{S_0} \quad (2)$$

$$EA = E_{Re} - E_{S_0} \quad (3)$$

其中, E_{S_0} 为Por和Pc小分子的基态总能量, E_{Ox} 为Por和Pc小分子失去一个电子后(氧化态)的总能量, E_{Re} 为Por和Pc小分子得到一个电子后(还原态)的总能量.

由 π 电子离域产生的电流密度与环共轭效应以及芳香性密切相关^[37]. 为了评估Por和Pc大环结构由小分子向周期性体系结构演变中所伴随的共轭程度的改变, 我们利用Schleyer课题组提出的nucleus-independent chemical shift(NICS)指数, 评估了Por和Pc小分子, 以及周期性Por-COF和Pc-PBBA 框架结构的共轭程度^[38]. NICS对应分子周围特定空间位置处磁屏蔽计算值的负值, 可用于表征分子的局部芳香性, 这些位置包括分子的几何中心、环平面上方或键合位点等^[38]. 负的NICS值(即磁性屏蔽)表示存在诱导的外向环电流或“芳香性”, 而正的NICS值(即去屏蔽)则表示内向环电流和“反芳香性”. NICS是目前被广泛认可的评估体系芳香性/反芳香性的可靠指标^[39], 计算过程中, 各向同性化学位移(ICSSs, δ)数值是采用gauge-induced atomic orbital (GIAO)方法^[40,41], 利用 ω B97XD泛函^[42]在6-31++G(d,p)基组^[43,44]水平上, 借助Gaussian 16软件包^[45]获取的. 其中, 周期性Por-COF和Pc-PBBA框架结构芳香性的评估是利用COFs片段分子来考察的, 即: 仅保留周期性框架结构的大环中心片段分子结构(不饱和键做加氢处理).

2 结果与讨论

2.1 卟啉、酞菁分子以及卟啉/酞菁基COFs的几何结构

首先, 我们通过DFT-D3方法优化得到了小分子卟啉和酞菁以及Por-COF和Pc-PBBA单层的最稳定的几何结构. 构型优化得到的Por-COF和Pc-PBBA的晶格参数分别为 $25.28 \text{ \AA} \times 25.28 \text{ \AA}$ 和 $23.17 \text{ \AA} \times 23.17 \text{ \AA}$, 与已报道的实验晶格参数数据吻合得很好(Por-COF为 $25.47 \text{ \AA} \times 25.47 \text{ \AA}$ ^[40], Pc-PBBA为 $22.85 \text{ \AA} \times 22.85 \text{ \AA}$ ^[12]), 这也验证了该计算方法的可靠性.

图2可以清晰地看到卟啉和酞菁分子与连接分子缩合后形成Por-COF和Pc-PBBA周期性框架的结构转变. 当卟啉分子与含羧基的苯环连接分子缩合反应形成周期性的Por-COF框架结构之后, 中心卟啉环和相邻苯环之间的扭转角从 $65.5^\circ \sim 66.8^\circ$ 变成 $57.3^\circ \sim 59.0^\circ$, 减小了大约 $6^\circ \sim 9^\circ$. 这意味着, 伴随着周期性框架结构的形成, 构建单元的共轭性, 即原子共平面特性, 将会增加. 由于酞菁分子构建单元的共平面特性要明显地优于卟啉基构建单元, 酞菁分子与含硼酸基的苯环连接分子缩合反应形成周期性的Pc-PBBA框架结构之后, 中心酞菁环内扭转角从 $0.4^\circ \sim 1.4^\circ$ 减小到 $0.2^\circ \sim 0.3^\circ$. 因此, 我们推测伴随着周期性框架结构的形成, 酞菁构建单元的共轭性也会相应地增加. 为了进一步评估Por和Pc大环结构伴随着周期性框架结构的形成, 其共轭程度发生的变化, 利用NICS指数评估了Por和Pc小分子, 以及周期性Por-COF和Pc-PBBA框架结构的共轭程度(图2). 计算结果表明, 随着框架结构的形成, 卟啉环内五元环中心上方的NICS减小了0.01 ppm, 而酞菁环内五元环中心上方的NICS减小了0.10 ppm. 因此, 伴随着周期性框架结构的形成, Por和Pc大环结构的芳香性增大, 共轭特性提升^[32], 这与我们几何结构的变化一致. 这也证实, 卟啉/酞菁基COFs由小分子构建单元向周期性框架的结构演变会提升整个体系的电子共轭效应, 从而增加体系的稳定性, 但相应地, 体系的电子性质也会对发生一定的变化.

2.2 卟啉、酞菁分子以及卟啉/酞菁基共价有机框架的电子性质

为了深入了解Por-COF和Pc-PBBA框架结构的电子性质, 计算了这两个体系的分态密度(PDOS)图. 如图3所示, PDOS结果表明Por-COF和Pc-PBBA在价带顶

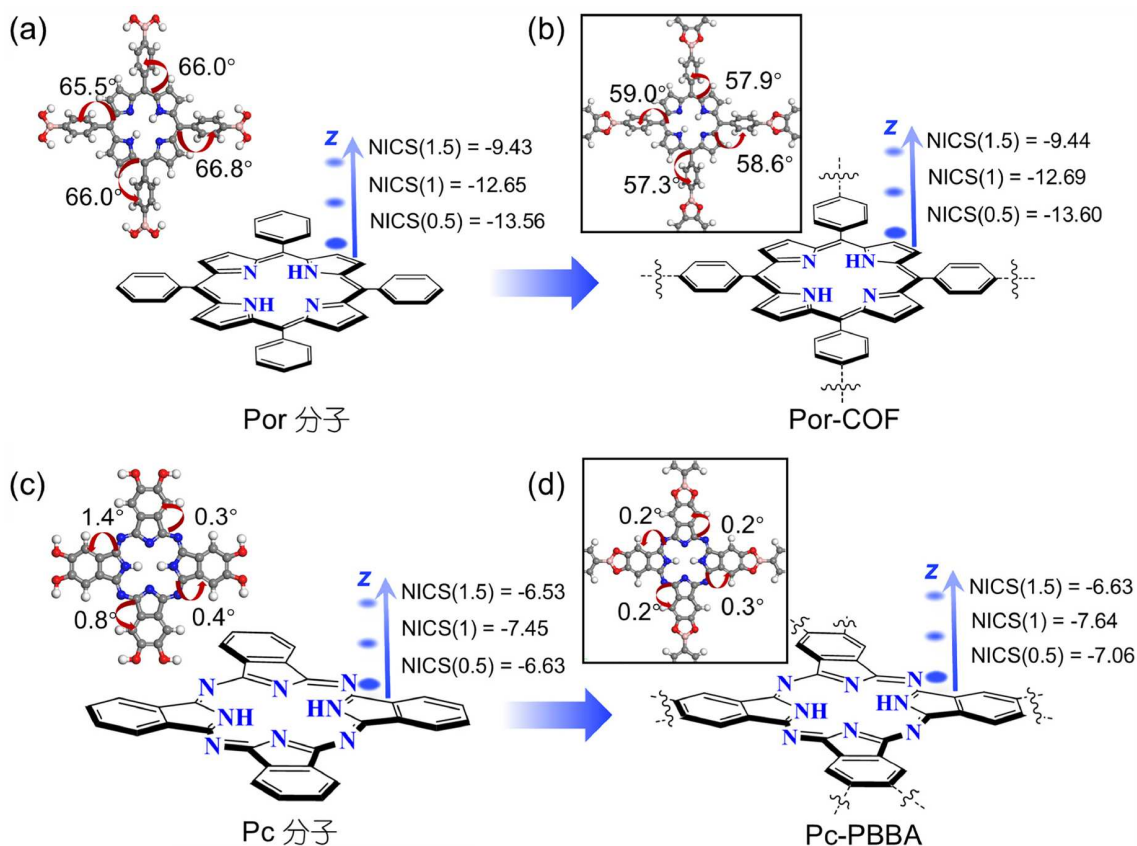


图2 (网络版彩色)孤立的Por和Pc小分子(a, c), 以及周期性Por-COF和Pc-PBBA框架(b, d)(白色、灰色、蓝色和红色小球分别代表H、C、N和O原子). 环表面NICS信息(单位为ppm)处理方案: NICS(X)数值是通过无质量虚原子的坐标, 在考虑了平面外分子轨道贡献的环中心上方 X Å处计算得出

Figure 2 (Color online) Optimized configurations of isolated Por and Pc molecules (a, c), as well as periodic Por-COF and Pc-PBBA frameworks (b, d) (white, gray, blue and red color spheres represent H, C, N and O, respectively). NICS (X) values (in ppm) are calculated at a point X Å above the molecular plane using coordinates of a nonweighted ghost atom, taking into account the contribution of out-of-plane molecular orbitals

(VBM)和导带底(CBM)上的电荷密度主要集中分布在框架结构的核心部分, 而分子结构类似的连接分子部分几乎没有分布电荷. 从能带图可以看出, Por-COF和Pc-PBBA的带隙(E_g)分别为1.74和1.33 eV, 具有显著的半导体性质. 半导体材料能隙的大小会直接影响其电子传导能力和电子跃迁的难易程度. 因此, 我们预测, 相较于能隙较大且共轭作用能力更弱的Por基COFs, Pc基COFs体系内电子从价带到导带的跃迁相对更容易, 并且在特定方向上具有更高的电子迁移率, 导电性更强.

考虑到体系得失电子的能力是受其前线轨道能级的高低决定的. 因此, 我们通过周期性框架结构的能带图获取了体系相对体系真空能级的价带顶(VBM)和导带底(CBM)的能级(见表1及图4). 计算结果表明, Por-

COF结构VBM和CBM的能级分别为-5.01和-3.27 eV. Pc-PBBA结构的VBM和CBM为-5.04和-3.73 eV, 较Por-COF的前线轨道能级分别稳定了0.03和0.46 eV. 体系的VBM能级越高, 失电子能力(即还原能力)越强; CBM能级越低, 得电子能力(即氧化能力)越强. 因此, 根据Por-COF和Pc-PBBA之间相对前线轨道能级, 我们推测Por基COFs较Pc基COFs更易失电子; 而Pc基COFs较Por基COFs更易得电子.

周期性框架结构的电子性质受其构建单元电子性质影响, 为了更深入地了解Por基COFs和Pc基COFs的电子性质及其差异, 进一步分析了卟啉和酞菁构筑单元孤立小分子的电子结构, 获取了小分子前线轨道的能级分布. 计算得到的前线轨道, 最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO), 能级计算结果表明Por

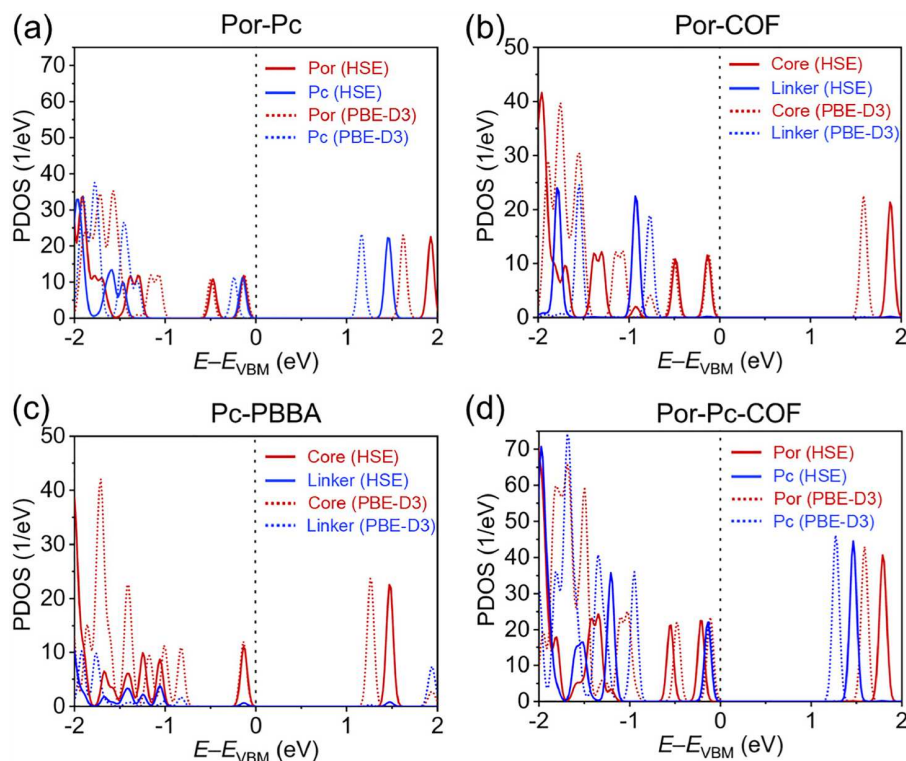


图 3 (网络版彩色) Por-Pc二聚体(a)、Por-COF(b)、Pc-PBBA(c)和Por-Pc-COF(d)框架结构的分态密度图

Figure 3 (Color online) The projected density of states (PDOS) of Por-Pc fragment (a), Por-COF (b), Pc-PBBA (c), and Por-Pc-COF (d) networks

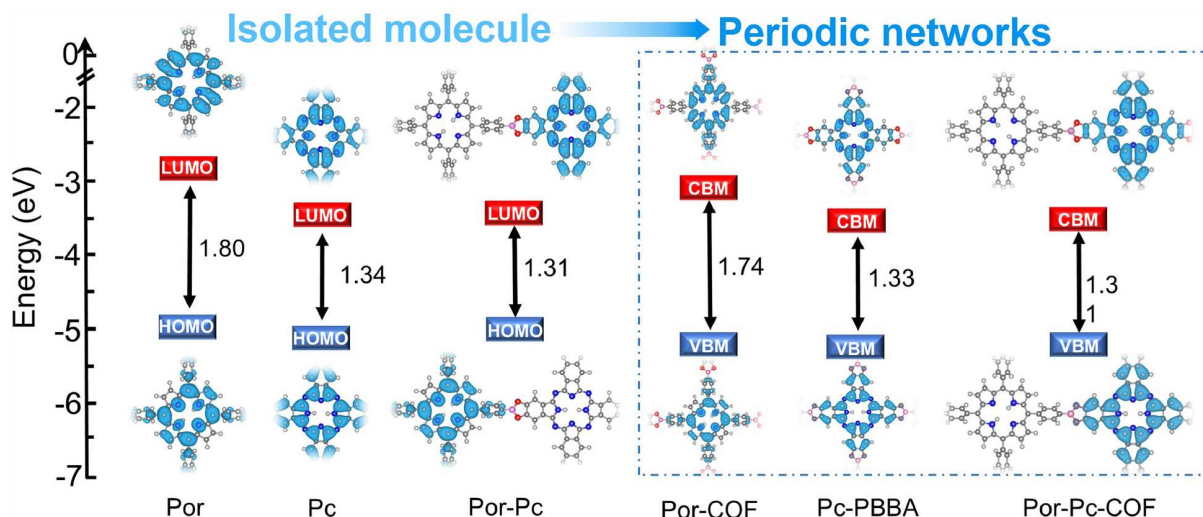


图 4 (网络版彩色)在DFT-D3水平上得到的卟啉分子、酞菁分子和卟啉-酞菁分子及其周期框架的前线轨道能级以及分布.等值面为0.00002 e/Å³

Figure 4 (Color online) The frontier orbital energy levels and their distributions of the Por, Pc and Por-Pc molecules, as well as their periodic frameworks, obtained at the DFT-D3 level. The isosurface is 0.00002 e/Å³

的HOMO和LUMO的能级分别为-4.83和-3.03 eV, 而Pc的HOMO和LUMO能级分别为-4.95和-3.61 eV, 较Por的前线轨道能级分别稳定了0.12和0.58 eV. 因此,

可以推测, Por较Pc分子更易失电子; 而Pc较Por分子更易得电子. 另外, 我们也计算了Por和Pc孤立小分子的IP和EA, 以验证二者得失电子的能力. 如表1所示, Por分

表 1 HSE方法计算得到的小分子前线轨道能级、带隙、电离势和电子亲和能, 以及框架结构相对于真空能级(0 eV)的前线轨道能级、带隙和功函数^{a)}

Table 1 The frontier orbital energy levels, energy gap, IP and EA of the isolated Por, Pc and Por-Pc molecules, as well as the frontier orbital energy levels relative to the vacuum level at 0 eV, energy gap and WF of their periodic frameworks

	$E_{\text{HOMO/VBM}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO/CBM}}(\text{eV})$	$E_g(\text{eV})$	IP(eV)	EA(eV)	WF(eV)
Por	-4.83(-4.52)	-3.03(-3.19)	1.80(1.33)	5.99	-1.40	4.73(4.44)
Pc	-4.95(-4.69)	-3.61(-3.75)	1.34(0.94)	6.10	-1.99	4.85(4.67)
Por-Pc	-4.87(-4.68)	-3.56(-3.71)	1.31(0.97)	5.79	-2.13	4.79(4.41)
Por-COF	-5.01(-4.83)	-3.27(-3.40)	1.74(1.43)			4.91(4.73)
Pc-PBBA	-5.04(-4.95)	-3.73(-3.83)	1.33(1.12)			4.94(4.85)
Por-Pc-COF	-5.02(-4.92)	-3.71(-3.83)	1.31(1.09)			4.92(4.78)

a) 括号内的数值为PBE方法计算得到的结果

子的IP值为5.99 eV, 比Pc分子(6.10 eV)低了0.11 eV; 而Pc分子的EA值为-1.99 eV, 较Pc分子(-1.40 eV)低了0.59 eV. 计算结果表明Por较Pc分子更易失电子, 而Pc较Por分子更易得电子, 与前线轨道能级推测的结论一致. 我们也进一步优化并计算了Por和Pc二聚体(命名为Por-Pc)的稳定结构和前线轨道能级. 计算得到的二聚体HOMO和LUMO能级分别为-4.87和-3.56 eV, 且HOMO的电荷分布位于电子占据轨道能级更高的Por中心环上, LUMO的电荷分布位于空轨道能级更低的Pc中心环上(图3). 这与Por和Pc孤立小分子之间的相对能级结论一致. 同时也对我们上边提到的Por基COFs较Pc基COFs更易失电子; 而Pc基COFs较Por基COFs更易得电子.

为了探究周期性框架结构的形成对Pc基和Por基COFs电子结构的影响, 我们设计了同时包含Por和Pc两个大 π 共轭中心的周期性框架结构, 命名为Por-Pc-COF, 化学结构示意图见图1(c). Por-Pc-COF体系的PDOS见图3. HSE方法的计算结果表明, Por-Pc-COF结构CBM的电子密度依旧位于更容易得电子的Pc环位置. 与Por-Pc二聚体不同, Por-Pc-COF结构VBM定域到了Pc环位置. 计算得到的Por-Pc-COF带隙为1.31 eV, 也具有显著的半导体性质. 因此, 相较于真空能级, Por-Pc-COF结构的VBM和CBM能级分别为-5.02和-3.71 eV, 它的VBM能级和Pc基COFs、Pc-PBBA近似, 仅相差0.02 eV; 而其CBM能级与Pc基COFs的CBM能级也仅相差了0.02 eV(表1).

为了更好地了解Por-Pc二聚体和Por-Pc-COF结构VBM分布位置不同的原因, 我们分析了二聚体和框架结构的Hirshfeld电荷密度在Por和Pc中心环上的分布情况(图5(a)). 计算结果表明, 二聚体中, Por环上的电子分

布增加了约0.237 |e|, 而Pc环上的电子分布减少了约0.240 |e|. Por-Pc-COF框架结构中, Por环上的电子分布也增加了约1.02 |e|, 而Pc环上的电子分布同样减少了约0.95 |e|. 因此, 伴随着周期性框架结构的形成, 体系内电子重排会引起Por环的能级升高^[45]. 我们推测, 与Por-Pc二聚体相似, Por-Pc-COF结构的VBM依旧容易定域在具有较高VBM能级的Por环位置. 然而, 这与我们PDOS计算得到的结论不一致. 为了更好地了解Por-Pc-COF的电子结构, 进一步分析了连接Por和Pc中心环的B-O键的偶极子强度:

$$p = \frac{q_B - q_O}{2}d, \quad (4)$$

其中, q_B 和 q_O 为B-O键中B和O的带电量, 分别为0.846 |e|和-0.432 |e|, d 是B和O带电中心的距离. 周期性COFs框架中, 相邻B-O键偶极诱导的大 π 共轭环中心能级偏移为

$$\Delta E_A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{|e|p}{r^2 - d^2}, \quad (5)$$

式中, p 是B-O偶极子的强度, d 是偶极子的长度, r 是偶极子中心到大 π 共轭环中心的距离. 图5(b)的静电模型显示, 定向B-O键的偶极子场的存在会同时诱导Pc环能级上移和Por环能级下移^[46]. Por-Pc二聚体分子中只包含一个B-O键的偶极子场, 而周期性Por-Pc-COF每个Por和Pc中心环都连接四个B-O键. 因此, 伴随着周期性框架结构的形成, 体系内Pc中心环周围的偶极子场强度会使得Pc环的电子能级升高得较二聚体的更多. 因此, 与Por-Pc二聚体不同, Por-Pc-COF结构VBM定域到了Pc环位置.

此外, 考虑到大 π 共轭中心4N的配位能力是决定含过渡金属体系稳定性以及过渡金属中心催化活性的重

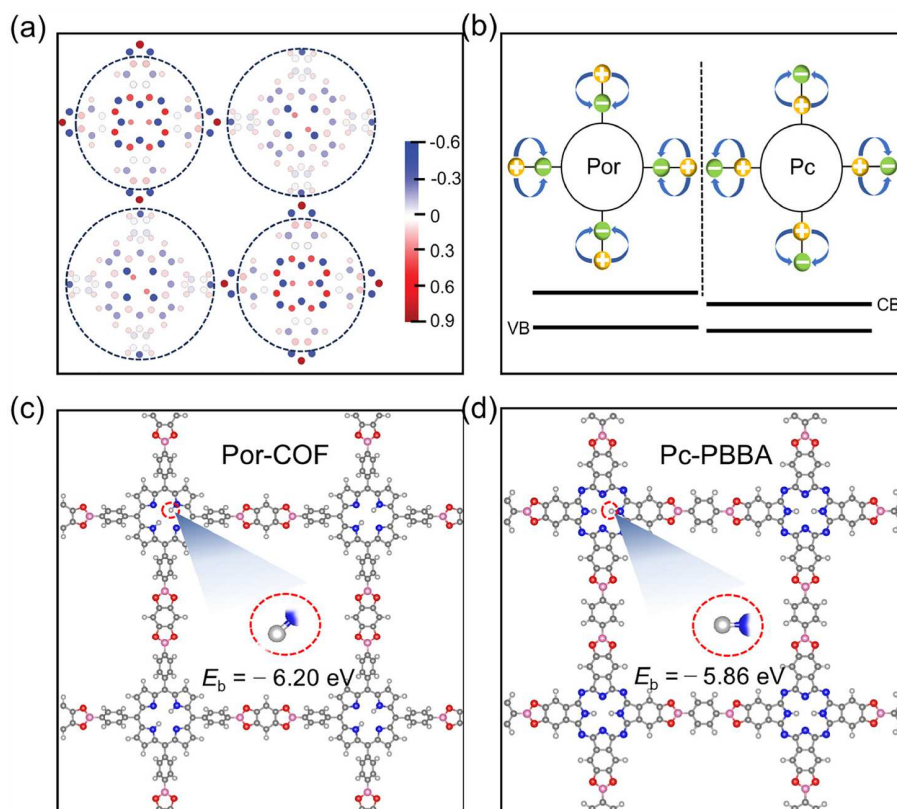


图5 (网络版彩色)COFs电荷分布及配位能力分析图。(a) Por-Pc-COF的Hirshfeld电荷分布图;(b) 静电模型示意图,显示定向B—O键产生的偶极子场如何导致Pc环和Por之间的能量偏移;(c) Por-COF的原子结构示意图;(d) Pc-PBBA的原子结构示意图

Figure 5 (Color online) Diagram of COFs charge distribution and coordination ability analysis. (a) Hirshfeld population plots for Por-Pc-COF. (b) Sketch of a simple electrostatic model showing how the dipole field arising from the oriented B—O bonds leads to an energy offset between Pc and Por cores. The crystal structures of (c) Por-COF and (d) Pc-PBBA

要指标,为了进一步了解卟啉环和酞菁环中心N的配位能力,计算了卟啉和酞菁中心环上N原子和H原子的结合能(图5(c)和(d))。结果显示在卟啉环上的N—H的结合能为 -6.20 eV,而酞菁环上的结合能为 -5.86 eV,较前者减弱了 0.34 eV。因此,我们推测Por基COFs中心4N的配位能力较Pc基COFs中心4N的配位能力强。这是由于卟啉中心环4N的 $p-\pi$ 共轭作用较共轭性更好的酞菁中心环4N的 $p-\pi$ 共轭作用要弱,导致卟啉中心N原子的孤对电子向其环内提供的电子云密度相对酞菁中心环的4N提供的更少,因此前者的电负性较后者大,配位能力也相应更强。

3 结论

卟啉(Por)和酞菁(Pc)基二维共价有机框架(COFs)是两种常见的具有优异光电活性和配位能力的大平面 π -电子共轭有机晶体材料,其结构预测性和多样性为先

进功能材料的开发提供了理想平台。为了解析卟啉基和酞菁基COFs、Por-COF和Pc-PBBA,电子结构特性及其差异,为卟啉和酞菁基COFs材料的分子结构设计提供有意义的理论依据,本文通过DFT计算,详细探究了其能带结构、电子轨道能级/分布情况、电荷分布及其配位能力。

计算结果表明,从小分子构建单元到周期性框架结构的演变过程中Por-COF中心环的扭转角减小了 $6^\circ\sim 9^\circ$,Pc-PBBA中心环的扭转角减小了 $0.1^\circ\sim 1.2^\circ$ 。但由于Pc小分子本身的共轭性优于Por,所以在形成周期性框架后,Pc-PBBA的共平面特性依然比Por-COF要更好。伴随着体系共轭效应的增加,框架结构的稳定性也会更好,相应地,电子性质也会发生一定的变化。但是周期性框架结构的电子结构受构建单元单体的电子性质所决定,单体到周期性框架结构的结构演变(即电荷的重新排布)带来的体系电子结构的变化相

对较小. 计算结果表明, Pc-PBBA结构的VBM和CBM为 -5.04 和 -3.73 eV, 较Por-COF的前线轨道能级分别稳定了 0.03 和 0.46 eV. 因此, 我们推测Por基COFs较Pc基COFs更易失电子; 而Pc基COFs较Por基COFs更易得电子.

此外, 考虑到大 π 共轭中心4N的配位能力是决定含过渡金属体系稳定性以及过渡金属中心催化活性的重

要指标, 通过卟啉和酞菁中心环上N原子的成键情况, 能进一步分析其配位能力. 由于卟啉中心环4N的 $p-\pi$ 共轭作用较共轭性更好的酞菁中心环4N的 $p-\pi$ 共轭作用要弱, 导致卟啉中心N原子的孤对电子向其环内提供的电子云密度相对酞菁中心环的N原子提供的更少, 因此, 前者的电负性更大, 配位能力也相应更强, 与H成键的键能较后者增强了 0.34 eV.

参考文献

- 1 Ahmadijokani F, Ghaffarkhah A, Molavi H, et al. COF and MOF hybrids: advanced materials for wastewater treatment. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2305527
- 2 Wang R, Lyu H, Poon Ho G S H, et al. Highly conductive covalent-organic framework films. *Small*, 2024, 20: 2306634
- 3 Kandambeth S, Kale V S, Shekhah O, et al. 2D covalent-organic framework electrodes for supercapacitors and rechargeable metal-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2100177
- 4 Deng M, Sun J, Laemont A, et al. Extending the π -conjugation system of covalent organic frameworks for more efficient photocatalytic H_2O_2 production. *Green Chem*, 2023, 25: 3069–3076
- 5 Gong Y N, Guan X, Jiang H L. Covalent organic frameworks for photocatalysis: synthesis, structural features, fundamentals and performance. *Coord Chem Rev*, 2023, 475: 214889
- 6 Li H, Chen W, Liang X, et al. Effective fermi-level modulation of two-dimensional conjugated covalent organic frameworks achieved by introducing p -type organic dopants. *Macromolecules*, 2023, 56: 4513–4525
- 7 Babu H V, Bai M G M, Rajeswara Rao M. Functional π -conjugated two-dimensional covalent organic frameworks. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 11029–11060
- 8 Zhang W, Chen L, Dai S, et al. Reconstructed covalent organic frameworks. *Nature*, 2022, 604: 72–79
- 9 Ji W, Wang T X, Ding X, et al. Porphyrin- and phthalocyanine-based porous organic polymers: from synthesis to application. *Coord Chem Rev*, 2021, 439: 213875
- 10 Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science*, 2005, 310: 1166–1170
- 11 Feng X, Chen L, Dong Y, et al. Porphyrin-based two-dimensional covalent organic frameworks: synchronized synthetic control of macroscopic structures and pore parameters. *Chem Commun*, 2011, 47: 1979–1981
- 12 Spitler E L, Dichtel W R. Lewis acid-catalysed formation of two-dimensional phthalocyanine covalent organic frameworks. *Nat Chem*, 2010, 2: 672–677
- 13 Wang H, Wu Q, Cheng L, et al. Porphyrin- and phthalocyanine-based systems for rechargeable batteries. *Energy Storage Mater*, 2022, 52: 495–513
- 14 Wang M, Ballabio M, Wang M, et al. Unveiling electronic properties in metal-phthalocyanine-based pyrazine-linked conjugated two-dimensional covalent organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 16810–16816
- 15 Fu Q, Wang T, Sun Y, et al. A solution-processed nanoscale COF-like material towards optoelectronic applications. *Sci China Chem*, 2021, 64: 82–91
- 16 Wan S, Gándara F, Asano A, et al. Covalent organic frameworks with high charge carrier mobility. *Chem Mater*, 2011, 23: 4094–4097
- 17 Wang H, Ding H, Meng X, et al. Two-dimensional porphyrin- and phthalocyanine-based covalent organic frameworks. *Chin Chem Lett*, 2016, 27: 1376–1382
- 18 Neti V S P K, Wu X, Deng S, et al. Synthesis of a phthalocyanine and porphyrin 2D covalent organic framework. *CrystEngComm*, 2013, 15: 6892–6895
- 19 Huang S, Chen K, Li T T. Porphyrin and phthalocyanine based covalent organic frameworks for electrocatalysis. *Coord Chem Rev*, 2022, 464: 214563
- 20 Lv N, Li Q, Zhu H, et al. Electrocatalytic porphyrin/phthalocyanine-based organic frameworks: building blocks, coordination microenvironments, structure-performance relationships. *Adv Sci*, 2023, 10: 2206239
- 21 Wang J, Zhang Z, Li Y, et al. Screening of transition-metal single-atom catalysts anchored on covalent-organic frameworks for efficient nitrogen fixation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 14: 1024–1033
- 22 Yang Z, Chen Y, Zhang S, et al. Identification and understanding of active sites of non-noble iron-nitrogen-carbon catalysts for oxygen reduction electrocatalysis. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2215185

- 23 Bhunia S, Bhunia K, Patra B C, et al. Efficacious electrochemical oxygen evolution from a novel Co(II) porphyrin/pyrene-based conjugated microporous polymer. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 11: 1520–1528
- 24 Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput Mater Sci*, 1996, 6: 15–50
- 25 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 26 Allouche A. Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares. *J Comput Chem*, 2011, 32: 174–182
- 27 Chadi D J. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*, 1977, 16: 1746–1747
- 28 Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J Chem Phys*, 2003, 118: 8207–8215
- 29 Heyd J, Scuseria G E. Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional. *J Chem Phys*, 2004, 120: 7274–7280
- 30 Heyd J, Scuseria G E. Efficient hybrid density functional calculations in solids: assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. *J Chem Phys*, 2004, 121: 1187–1192
- 31 Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E, et al. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened hybrid functional. *J Chem Phys*, 2005, 123: 174101
- 32 Krukau A V, Vydrov O A, Izmaylov A F, et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *J Chem Phys*, 2006, 125: 224106
- 33 Morales-García Á, Valero R, Illas F. An empirical, yet practical way to predict the band gap in solids by using density functional band structure calculations. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 18862–18866
- 34 Li H, Li H, Xun S, et al. Doping modulation of the charge injection barrier between a covalent organic framework monolayer and graphene. *Chem Mater*, 2020, 32: 9228–9237
- 35 Biegler-könig F W, Bader R F W, Tang T. Calculation of the average properties of atoms in molecules. II. *J Comput Chem*, 1982, 3: 317–328
- 36 Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comput Mater Sci*, 2006, 36: 354–360
- 37 Paenurk E, Gershoni-Poranne R. Simple and efficient visualization of aromaticity: bond currents calculated from NICS values. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24: 8631–8644
- 38 Stanger A. Nucleus-independent chemical shifts (NICS): distance dependence and revised criteria for aromaticity and antiaromaticity. *J Org Chem*, 2006, 71: 883–893
- 39 Schleyer P R, Maerker C, Dransfeld A, et al. Nucleus-independent chemical shifts: a simple and efficient aromaticity probe. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 6317–6318
- 40 Ditchfield R. Self-consistent perturbation theory of diamagnetism. *Mol Phys*, 1974, 27: 789–807
- 41 Wolinski K, Hinton J F, Pulay P. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 8251–8260
- 42 Ejuh G W, Tchangnwa Nya F, Ottou Abe M T, et al. Electronic structure, physico-chemical, linear and non linear optical properties analysis of coronene, 6B-, 6N-, 3B3N- substituted C₂₄H₁₂ using RHF, B3LYP and wB97XD methods. *Opt Quant Electron*, 2017, 49: 1–4
- 43 Padrick T D, Pimentel G C. Hydrogen fluoride elimination chemical laser from *N,N*-difluoromethylamine. *J Chem Phys*, 1971, 54: 720–723
- 44 Hehre W J, Ditchfield R, Pople J A. Self—Consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian—Type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *J Chem Phys*, 1972, 56: 2257–2261
- 45 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 16, Revision C.01. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2019
- 46 Joshi T, Chen C, Li H, et al. Local electronic structure of molecular heterojunctions in a single-layer 2D covalent organic framework. *Adv Mater*, 2019, 31: 1805941

Summary for “卟啉/酞菁基COFs电子结构解析”

Electronic structure of porphyrin/phthalocyanine-based COFs

Zihan Wang, Weiqiang Wei, Ya Xu, Chengjun Wang, Huifang Li*, Yan He* & Lisheng Zhang*

Shandong Engineering Laboratory for Preparation and Application of High-performance Carbon-Materials, College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266061, China

* Corresponding authors, E-mail: huifang0801@gmail.com; heyang@qust.edu.cn; lisheng.zhang@qust.edu.cn

Two-dimensional (2D) covalent organic frameworks (COFs) represent a rapidly advancing class of porous materials. These meticulously engineered structures feature a periodically ordered arrangement of organic building units-cores and linkers-interconnected by robust covalent bonds (e.g., C–C, C–N, C–O, B–O). Their precisely designed architectures, tunable functional properties, and inherent thermal stability position them as highly promising candidates for diverse applications, including photovoltaics and catalysis.

Among the widely utilized organic building blocks for COF construction are porphyrin (Por) and phthalocyanine (Pc) macrocycles. These π -conjugated tetrapyrrole systems boast exceptional electronic and photophysical properties, making them ideal host materials for anchoring reactive metal ions. Significant strides have been made in the synthesis and practical applications of Por- and Pc-based COFs since their initial reports in 2011 and 2010, respectively. These advancements often involve strategically placing these macrocycle rings at the central nodes of the tetragonal mesoporous skeleton.

To comprehensively understand the electronic properties of Por- and Pc-based COFs and elucidate their distinctions, we conducted an in-depth investigation of their electronic structures utilizing density-functional theory (DFT) calculations. Our findings reveal that the structural evolution from isolated building units to extended periodic frameworks dramatically enhances the electronic conjugation across the entire network. This effect is particularly pronounced in Pc-based COFs, leading to increased system stability and a corresponding alteration in electronic properties.

Compared to Por-based COFs, which exhibit weaker conjugation, Pc-based COFs possess a lower energy gap. This facilitates easier electron transitions from the valence band to the conduction band, resulting in higher electron mobility in specific directions. Nevertheless, the electronic properties of these periodic framework structures remain predominantly governed by their constituent building blocks. Our calculations indicate that the energy levels of both the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) for an isolated Por molecule are higher than those for an isolated Pc molecule. This implies that Por molecules are more prone to losing electrons, while Pc molecules are more likely to gain them. This observation is further corroborated by our calculated ionization potential (IP) and electron affinity (EA) values, which show that Por exhibits a lower IP and higher EA compared to Pc. Consequently, the energy levels of both the valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) for Por-COFs are higher than those for Pc-PBBA COFs.

Based on these insights, we predict that Por-based COFs will exhibit superior electron-donating characteristics, whereas Pc-based COFs will demonstrate significantly enhanced electron-withdrawing capabilities.

Furthermore, we examined the coordination ability of Por and Pc macrocycle rings for anchoring reactive metal ions, a critical factor influencing the stability and catalytic activity of metal centers. Due to its smaller p - π conjugation, the four nitrogen atoms within the central Por ring exhibit greater electronegativity compared to those in the conjugated central Pc ring. Our computational results thus demonstrate that Por-based COFs possess a considerably stronger coordination ability than Pc-based COFs, positioning them as superior host materials for anchoring reactive atoms.

two-dimensional covalent organic frameworks, porphyrin, phthalocyanine, electronic structure, density functional theory

doi: [10.1360/TB-2025-0126](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0126)