

苯丙炔酸和苯丙烯酸酯苯并菲盘状液晶电荷传输的理论研究

黄杵睿, 陈俊蓉, 徐布一, 李权*, 赵可清

四川师范大学化学与材料科学学院, 先进功能材料四川省高校重点实验室, 成都 610066

* 通讯作者, E-mail: liquan6688@163.com

收稿日期: 2008-11-11; 接受日期: 2009-03-01

摘要 电荷传输是有机材料的重要性质之一. 根据电子转移的半经典模型对含苯丙炔酸和苯丙烯酸酯支链的苯并菲盘状液晶化合物分子的电荷传输性质进行理论研究. 研究表明, 所计算的三个苯并菲衍生物分子均具有高的电荷传输性能. 标题化合物分子的负电荷传输速率均比苯并菲大, 含苯丙烯酸酯链的苯并菲分子比含苯丙炔酸酯链的苯并菲分子具有较大的空穴传输速率及较小的负电荷传输速率. 对于含苯丙烯酸酯链的苯并菲分子, 链烷氧基越长, 正电荷传输速率越大, 负电荷传输速率越小.

关键词

苯并菲
电荷传输
盘状液晶
苯并炔酸酯
苯并烯酸酯

1 引言

有机材料在场效应晶体管(FET), 发光二极管(LED)以及光生电压电池(PVC)方面有巨大的应用价值, 电荷转移作为描述电子器件性能的最重要参数, 多年来备受关注. 近几年来, 电荷传输性质和有机电子器件材料及其与分子结构的关系越来越引人注目^[1-4].

盘状液晶材料在光存储, 有机半导体, 光电导体, 光电池电荷传输材料, 发光二极管活性材料, 液晶显示材料等方面显示出巨大的应用前景. 近几年来, 苯并菲盘状液晶材料由于在电子器件方面的广泛应用而引起人们的关注. 苯并菲盘状液晶分子含有一个平面或近似平面的圆盘状苯并菲刚性核, 以及围绕刚性核的六条或更多的柔链^[5-13].

通过对柔链的修饰可以得到许多不同性质的液晶材料. 据报道, 同时含烷氧基柔链与酯基柔链的苯并菲盘状液晶具有较低的熔点和较宽的介晶温度范

围. Rego^[12]等人直接在苯并菲刚性核上引入不饱和炔基链, 从而合成了更好的液晶材料. 基于以上结论, 我们课题组成员将不饱和的炔基和烯基通过酯键引入到苯并菲刚性核上, 合成了一系列含炔基、烯基酯链的液晶化合物^[14]. 本文采用密度泛函理论方法(DFT), 在B3LYP/6-31G**水平上对这些苯并菲衍生物的电荷传输性质进行理论研究, 希望对盘状液晶分子的结构与性质关系的更深入研究提供有价值的结果.

2 电荷传输反应的基本公式

对电荷转移机理的描述主要有两个模型: 连续能带模型和热激活跳跃模型^[2]. 在较低温度下, 非常有序的有机材料内的转移机理通常用能带相似模型^[15,16]描述. 常温下, 由于热引起的无序和散射, 转移机理一般是由跳跃模型来描述的. 在这种情况下, 电荷载体通常集中在一个分子上, 从一个分子跃迁到相邻的分子^[17-21], 电荷跃迁的频率可由Marcus半

经典模型的第一近似值估算, 该模型给出自交换反应电荷转移速率常数表达式^[22-25]:

$$k_{\text{et}} = (4\pi^2/h)t^2(4\pi\lambda k_B T)^{-0.5} \exp[-\lambda/(4k_B T)], \quad (1)$$

式中 h 为 Planck 常数, k_B 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, λ 为反应重组能, t 为电荷传输矩阵元. 由方程(1)可知, 电荷转移速率主要由两个参数决定: 重组能 λ 和电荷传输矩阵元 t .

重组能 λ 是由分子内重组能(λ_i)和溶剂重组能(λ_s)组成的. 溶剂重组能 λ_s 是溶剂分子定向极化的变化导致的能量改变. 内重组能是受体内部结构变化需要的能量, 可进一步分为: $\lambda_i^{(1)}$ 和 $\lambda_i^{(2)}$; $\lambda_i^{(1)}$ 是分子转变为离子的几何弛豫能, $\lambda_i^{(2)}$ 是离子转变为分子的几何弛豫能, 见图 1^[26,27].

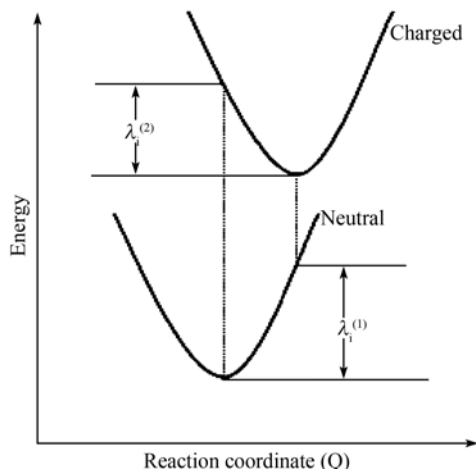


图 1 分子和离子势能面(包括 $\lambda_i^{(1)}$ 和 $\lambda_i^{(2)}$)

本文忽略溶剂重组能对电荷转移反应的影响, 因此由相关计算能得到重组能 λ , 以苯并菲为例, 正负电荷传输反应为:



反应 A 和反应 B 的反应重组能为:

$$\lambda_A = E(\text{TH}^+)/\text{TH} - E(\text{TH}^+)/\text{TH}^+ + E(\text{TH})/\text{TH}^+ - E(\text{TH})/\text{TH} \quad (2)$$

$$\lambda_B = E(\text{TH}^-)/\text{TH} - E(\text{TH}^-)/\text{TH}^- + E(\text{TH})/\text{TH}^- - E(\text{TH})/\text{TH} \quad (3)$$

在这个反应中, TH 代表苯并菲分子, $E(\text{TH}^+)/\text{TH}$ 表示 TH^+ 苯并菲正离子在苯并菲分子优化构型时的能量, 其余类似.

电荷转移矩阵元 t 表示分子间的电子耦合强度, 可用过渡态处的闭壳层体系的最高占据轨道能量 $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ 与次高占据轨道能量 $\varepsilon_{\text{HOMO}-1}$ 之差(对正电荷传输)或次低空占据轨道能量 $\varepsilon_{\text{LUMO}+1}$ 与最低空占据轨道能量 $\varepsilon_{\text{LUMO}}$ 之差(对负电荷传输)的一半来表示.

因为寻找电荷转移反应的过渡态相当困难, 所以几乎所有研究工作都采用线性坐标来描述反应过程, 反应中的第 i 个内坐标 Q_i 与反应坐标的关系为^[28,29]:

$$Q_i = R Q_{ip} + (1-R) Q_{ir}, \quad (4)$$

Q_{ip} 和 Q_{ir} 分别表示产物和反应物在平衡构型时第 i 个内坐标. R 的取值范围在 0~1. $R=0$ 时, 体系处于反应物平衡构型, $R=1$ 时, 体系处于产物平衡构型, 本文研究的反应是自交换反应, 过渡态出现在 $R=0.5$ 处.

3 结果与讨论

3.1 重组能的计算与讨论

模型分子列于图 2. 本文所有计算均在 Gaussian03 程序包上完成^[30], 在 B3LYP/6-31G** 水平上对所有分子和离子进行结构优化, 在此基础上进行重组能及相关计算, 重组能结果列于表 1.

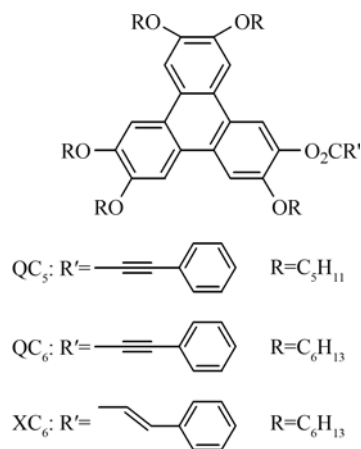


图 2 苯并菲衍生物分子的结构

表 1 标题化合物分子的弛豫能 $\lambda_i^{(1)}$ 和 $\lambda_i^{(2)}$ 与重组能(单位为 kJ/mol)

| 分子 | 空穴传输 | | | 电子传输 | | |
|-----------------|-------------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------------|-------------|
| | $\lambda_i^{(1)}$ | $\lambda_i^{(2)}$ | λ_A | $\lambda_i^{(1)}$ | $\lambda_i^{(2)}$ | λ_B |
| QC ₅ | 18.36 | 18.21 | 36.57 | 23.06 | 27.16 | 50.22 |
| QC ₆ | 18.37 | 18.93 | 37.30 | 23.13 | 27.08 | 50.21 |
| XC ₆ | 17.41 | 18.43 | 35.84 | 25.79 | 30.50 | 56.29 |

结果显示苯并菲衍生物的正电荷传输的弛豫能 $\lambda_i^{(1)}$ 和 $\lambda_i^{(2)}$ 几乎相等. 对于负电荷传输, $\lambda_i^{(2)}$ 比 $\lambda_i^{(1)}$ 大. QC₅, QC₆ 和 XC₆ 分子的正电荷传输重组能几乎相等. QC₅ 和 QC₆ 的负电荷传输重组能几乎相等, 而比 XC₆ 分子小.

3.2 电荷转移矩阵元与电荷传输速率

我们以质量中心为轴将分子和离子重叠, 重叠

距离定为 3.5 Å, 两个分子的相对扭转角范围在 0°~360°, 计算其过渡态的 HOMO 与 HOMO-1 能级(正电荷传输)或 LUMO 与 LUMO+1 能级(负电荷传输), 得到能级分裂值. 列于表 2 和 3.

根据 Boltzmann 分布, 我们计算室温 300 K 下的不同旋转角(表 2 和 3 所示)的构型 i 的热力学概率 n_i ^[31]

$$n_i = \exp(-E_i/kT) / \sum_i \exp(-E_i/kT), \quad (5)$$

由下面的方程求得 t^2 的热力学平均^[30].

$$\langle t^2 \rangle = \sum_i n_i t_i^2 = \sum_i t_i^2 \exp(-E_i/kT) / \sum_i \exp(-E_i/kT), \quad (6)$$

$\langle t^2 \rangle$ 的方根就是电荷矩阵元, 列于表 4.

分子轨道在电荷转移中扮演了十分重要的角色, 我们计算了所有目标分子的前线轨道, 分别列于图 3~5. HOMO 轨道的电子云主要集中在苯并菲上, 而 LUMO 轨道上的电子云主要分布在含不饱和基的柔链上.

表 2 标题化合物分子 HOMO 能级分裂和总能量 E 与旋转角的关系(单位为 a.u.)

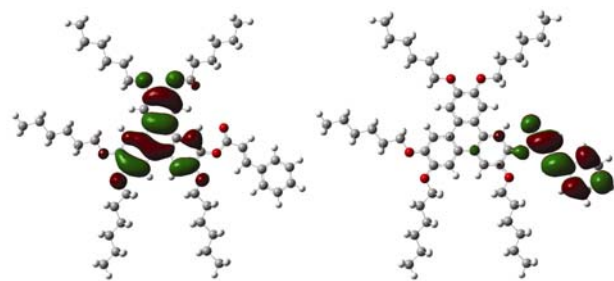
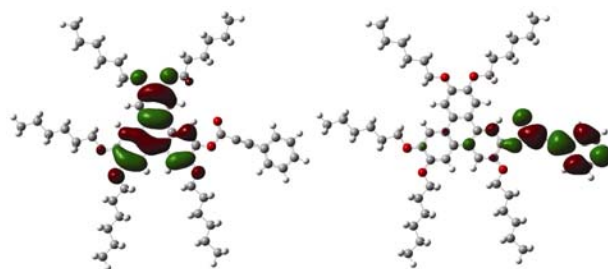
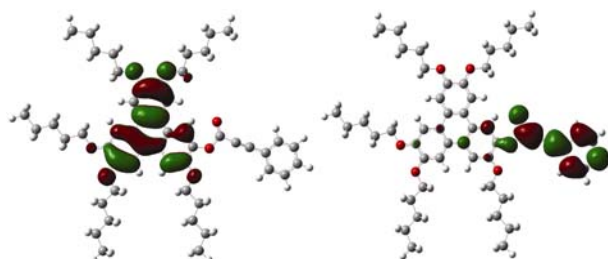
| $\theta(^{\circ})$ | QC ₅ | | QC ₆ | | XC ₆ | |
|--------------------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| | Δ HOMO | $E+5095$ | Δ HOMO | $E+5488$ | Δ HOMO | $E+5491$ |
| 0 | 0.01099 | -0.565178 | 0.01103 | -0.700430 | 0.00464 | -0.224277 |
| 20 | 0.01075 | -0.646698 | 0.01040 | -0.820592 | 0.01065 | -0.346173 |
| 40 | 0.01023 | -0.659801 | 0.00815 | -0.817045 | 0.01140 | -0.343480 |
| 60 | 0.01120 | -0.616064 | 0.00771 | -0.772189 | 0.01259 | -0.301920 |
| 80 | 0.01031 | -0.647984 | 0.00570 | -0.817113 | 0.01192 | -0.343487 |
| 100 | 0.00896 | -0.665523 | 0.00548 | -0.820867 | 0.01338 | -0.349355 |
| 120 | 0.00820 | -0.596809 | 0.00777 | -0.746681 | 0.00806 | -0.285155 |
| 140 | 0.00792 | -0.649379 | 0.01095 | -0.821599 | 0.00722 | -0.341524 |
| 160 | 0.00858 | -0.663158 | 0.01185 | -0.822764 | 0.00896 | -0.347856 |
| 180 | 0.01006 | -0.614576 | 0.01107 | -0.770561 | 0.00979 | -0.297496 |
| 200 | 0.00972 | -0.649992 | 0.01067 | -0.821771 | 0.01048 | -0.346356 |
| 220 | 0.01041 | -0.665928 | 0.00877 | -0.820171 | 0.01030 | -0.345703 |
| 240 | 0.00893 | -0.601457 | 0.00877 | -0.746270 | 0.00775 | -0.286631 |
| 260 | 0.00717 | -0.650087 | 0.01031 | -0.823872 | 0.00572 | -0.342782 |
| 280 | 0.00667 | -0.659562 | 0.01191 | -0.819373 | 0.00524 | -0.342696 |
| 300 | 0.00812 | -0.615714 | 0.01260 | -0.773116 | 0.00727 | -0.299271 |
| 320 | 0.00847 | -0.645843 | 0.01152 | -0.818477 | 0.00756 | -0.339765 |
| 340 | 0.00995 | -0.664626 | 0.01107 | -0.820560 | 0.00992 | -0.349139 |
| 360 | 0.01099 | -0.565178 | 0.01103 | -0.700430 | 0.00464 | -0.224277 |

表 3 标题化合物分子 LUMO 能级分裂和总能量 E 与旋转角的关系(单位为 a.u.)

| $\theta(^{\circ})$ | QC ₅ | | QC ₆ | | XC ₆ | |
|--------------------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| | Δ LUMO | $E+5095$ | Δ LUMO | $E+5489$ | Δ LUMO | $E+5491$ |
| 0 | 0.02882 | -0.773998 | 0.02880 | +0.078964 | 0.02918 | -0.456424 |
| 10 | 0.02148 | -0.841805 | 0.01734 | -0.005615 | 0.02516 | -0.522106 |
| 30 | 0.02338 | -0.897740 | 0.01625 | -0.061340 | 0.02755 | -0.589951 |
| 50 | 0.02674 | -0.863777 | 0.01547 | -0.022206 | 0.03013 | -0.557291 |
| 70 | 0.02652 | -0.863799 | 0.01497 | -0.024075 | 0.03000 | -0.548602 |
| 90 | 0.02935 | -0.903431 | 0.01285 | -0.067361 | 0.03185 | -0.591860 |
| 110 | 0.02581 | -0.858627 | 0.01694 | +0.010415 | 0.03038 | -0.558434 |
| 130 | 0.02024 | -0.805984 | 0.02334 | -0.019800 | 0.02247 | -0.501595 |
| 150 | 0.01608 | -0.902378 | 0.02588 | -0.068808 | 0.01878 | -0.523716 |
| 170 | 0.01932 | -0.802701 | 0.02207 | -0.026699 | 0.02291 | -0.562800 |
| 190 | 0.02238 | -0.864448 | 0.01952 | -0.028459 | 0.02419 | -0.473347 |
| 210 | 0.02627 | -0.905665 | 0.01634 | -0.066845 | 0.02784 | -0.593856 |
| 230 | 0.02189 | -0.858718 | 0.01846 | -0.018591 | 0.02675 | -0.555815 |
| 250 | 0.01638 | -0.855739 | 0.02510 | -0.025486 | 0.01897 | -0.479455 |
| 270 | 0.01273 | -0.894272 | 0.02924 | -0.006812 | 0.01491 | -0.589066 |
| 290 | 0.01480 | -0.863260 | 0.02606 | -0.024140 | 0.01680 | -0.516248 |
| 310 | 0.01624 | -0.860967 | 0.02503 | -0.025491 | 0.01553 | -0.544270 |
| 330 | 0.01633 | -0.895950 | 0.02343 | -0.061845 | 0.01558 | -0.585769 |
| 350 | 0.01748 | -0.841922 | 0.02119 | -0.005797 | 0.01805 | -0.537098 |

表 4 标题化合物分子热平均后的电荷转移矩阵元 t 和电荷传输速率 k

| | t_A | k_A | t_B | k_B |
|-----|-------|-----------------------|-------|-----------------------|
| QC5 | 12.92 | 1.25×10^{13} | 34.54 | 1.94×10^{13} |
| QC6 | 15.57 | 1.67×10^{13} | 30.78 | 1.54×10^{13} |
| XC6 | 17.45 | 2.48×10^{13} | 37.07 | 1.15×10^{13} |
| TH | 3.86 | 1.20×10^{13} | 0.84 | 2.32×10^{11} |

图 3 XC₆ 分子的 HOMO(左)和 LUMO(右)图图 4 QC₆ 分子的 HOMO(左)和 LUMO(右)图图 5 QC₅ 分子的 HOMO(左)和 LUMO(右)图

电荷转移矩阵元越大, 越有利于电荷传输. 由计算可知 QC_5 , QC_6 和 XC_6 分子的电荷转移矩阵元 t_A 和 t_B 远远比苯并菲大. 由此可知, 加入柔链可以大大改善电荷传输性质, 这是由于柔链可以改变电荷密度和电荷转移取向.

由表 4 可知, QC_5 , QC_6 和 XC_6 分子的正电荷传输速率和苯并菲几乎相等, 而负电荷传输速率却远远大于苯并菲的负电荷传输速率. 结果显示, 对柔链的修饰可大大增大负电荷传输速率, 因为负电荷传输与电子密度密切相关, 这与我们前面的结论一致^[32].

酯基和苯丙烯基或苯丙炔基相连不仅加强了共轭效应, 而且也增加了苯并菲中心核与共轭链之间的电子流动. 因此, 苯并菲刚性核上的电子云密度降低, 使得 HOMO 的能隙降低, 从而苯并菲中心核吸引电子的能力大大加强, 增强了电子流动性, 有利于电荷传输. 此外, 烷氧基对苯并菲盘有较弱的供电子诱导效应, 且 C 原子数目越多, 供电子效应越强, 因此, QC_5 分子中苯并菲上的电荷密度比 QC_6 分子中苯并菲上的电荷密度大. 由于存在强的吸电子共轭效应, 标题化合物分子的负电荷传输速率远远比苯并菲负电荷传输速率大. 炔基是缺电子基团, 因此吸电子能力比烯基强. 所以 QC_5 和 QC_6 分子的负电荷传输速率比 XC_6 分子大.

正电荷传输机理与负电荷传输机理有本质不同, 正电荷传输与柱状结构有密切关系, 影响柱状结构的因素很多, 最主要的因素是刚性实和分子相互作用(氢键作用). 由于缺乏电子, 炔基对 C=O 有吸电子效应, 使羰基上 O 原子上电子云密度非常弱(QC_5 , QC_6 和 XC_6 分子中羰基上 O 原子的 Mulliken 电荷分别为: -0.461951 , -0.462060 和 -0.487979). 因此 QC_5 , QC_6 分子中分子内的相互作用比 XC_6 分子内的相互作用弱, 从而 XC_6 分子堆积的柱状相比 QC_5 和 QC_6 分子的柱状相要稳定. XC_6 分子的正电荷传输速率比 QC_5 和 QC_6 分子大.

4 结论

在相同的刚性核条件下, 分子间作用, 尤其是氢键的相互作用对正电荷传输有重要影响. XC_6 分子中羰基 O 原子的电荷密度明显大于 QC_5 和 QC_6 分子中羰基 O 原子的电荷密度, 致使 XC_6 分子中分子内相互作用比 QC_5 和 QC_6 分子大, 因此, XC_6 分子比 QC_5 和 QC_6 分子更有利于正电荷传输.

苯并炔酸酯链和苯并烯酸酯链对苯并菲有强的吸电子共轭效应, 它们的引入有利于提高负电荷传输速率. 因此, 在苯并菲盘上引入含吸电子基团或者有吸电子共轭效应结构的柔链能大大提高负电荷传输速率.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(批准号: 50673069, 50811140156)、四川省教育厅自然科学基金(批准号: 07ZA093)和四川师范大学科研创新团队基金(批准号: 025156)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Shi W Y, Yan F L. Modeling hole and electron mobilities in pentacene ab-plane. *Org Electr*, 2008, 9: 852—858[DOI]
- 2 Wang C L, Wang F H, Yang X D, Li Q K, Shuai Z G. Theoretical comparative studies of charge mobilities for molecular materials: Pet versus bnpery. *Org Electr*, 2008, 9: 635—640[DOI]
- 3 Lin B C, Cheng C P, You Z-Q, Hsu C-P. Charge transport properties of tri(8-hydroxyquinolino) aluminum(III): Why it is an electron transporter. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 66—67[DOI]
- 4 Tse S C, So S K, Yeung M Y, Lo C F, Wen S W, Chen C H. The role of charge-transfer integral in determining and engineering the carrier mobilities of 9, 10-di (2-naphthyl) anthracene compounds. *Chem Phys Lett*, 2006, 422: 354—357[DOI]
- 5 Sandrine Heines K. Preliminary communication Optical storage effect in a discotic columnar liquid crystal. *Liq Cryst*, 1997, 23: 919—922[DOI]
- 6 Kumar S. Recent developments in the chemistry of triphenylene-based discotic liquid crystals. *Liq Cryst*, 2004, 31: 1037—1059[DOI]

- 7 Zhao K Q, Wang B Q, Hu P, Li Q, Zhang L F. Synthesis of new triphenylene-containing discotic liquid crystals and the influence of fluorophilic effect and molecular symmetry on mesomorphism. *Chin J Chem*, 2005, 23: 767—774[DOI]
- 8 Zhao K Q, Wang B Q, Hu P, Gao C Y, Yuan F J, Li H R. New triphenylene based discotic liquid crystals with mixed tails: Molecular symmetry and wide columnar mesophase range. *Chin J Chem*, 2006, 24: 210—214[DOI]
- 9 Zhao K Q, Hu P, Wang B Q, Yu W H, Chen H M, Wang X L, Yo S M Z. Synthesis of mixed tails triphenylene discotic liquid crystals: Molecular symmetry and oxygen-atom effect on the stabilization of columnar mesophases. *Chin J Chem*, 2007, 25: 375—381[DOI]
- 10 Ukon M, Sugino T, Watanabe T, Monobe H, Shimizu Y. Photopolymerization and molecular orientational order of the discotic nematic phase in 2,3,6,7,10,11-hexakis(4-(8-acryloyloxy-octyloxy)benzoyloxy) triphenylene. *Macrl Mater Eng*, 2002, 287: 698—705
- 11 Bonden N, Bushby R J, Cammidge A N. Triphenylene-based discotic-liquid-crystalline polymers: A universal rational synthesis. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 924—927[DOI]
- 12 Rego J A, Kumar S, Ringsdorf H. Synthesis and characterization of fluorescent low-symmetry triphenylene dicotic liquid crystals: Tailoring of mesomorphic and optical properties. *Chem Mater*, 1996, 8: 1402—1409[DOI]
- 13 Terasawa N, Tanigaki N, Monobe H, Kiyohara K. Alignment behavior for novel triphenylene compounds possessing fluoroalkylated side chains on modified substrates. *J Fluorine Chem*, 2006, 127: 1096—1104[DOI]
- 14 汪必琴, 雷柏林, 杨高帆, 赵可清, 余文浩, 胡平, 丁涪江. 苯丙炔酸和苯丙烯酸酯苯并菲盘状液晶的合成及介晶性. *有机化学*, 2007, 27: 1552—1557
- 15 Iqbal Z, Webb A P, Veprek S. Polycrystalline silicon films deposited in a glow discharge at temperatures below 250°C. *Phys Lett*, 1980, 36: 163—165
- 16 Cheng Y C, Silbey R J, da Silva Filho D A, Calbert J P, Cormil J, Bredas J-L. Three-dimensional band structure and bandlike mobility in oligoacene crystals: A theoretical investigation. *J Chem Phys*, 2003, 118: 3764—3774[DOI]
- 17 Marcus R A. Electron transfer reaction in chemistry. Theory and experiment. *Rev Mod Phys*, 1993, 65: 599—610[DOI]
- 18 Barbara P F, Meyer T J, Ratner M A. Contemporary issues in electron transfer research. *J Phys Chem* 1996, 100: 13148—13168[DOI]
- 19 Balzani V, Juris A, Venturi M, Campagna S, Serroni S. Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes. *Chem Rev*, 1996, 96: 759—833[DOI]
- 20 Malagoli M, Brédas J-L. Density function theory study of the geometric structure and energetics of triphenylamine-based hole-transporting molecules. *Chem Phys Lett*, 2000, 327: 13—17[DOI]
- 21 Sakanoue K, Motoda M, Sugimoto M, Sakaki S. A molecular orbital study on the hole transport property of organic amine compounds. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 5551—5556[DOI]
- 22 Lemaure V, Filho D A, Coropceanu V, Lehmann M, Geerts Y, Piris J, Debije M G, Craats A M, Senthikumar K, Siebbeles L D A, Warman J M, Bredas J-L, Cormil J. Charge transport properties in discotic liquid crystals: A quantum-chemical insight into structure-property relationships. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3271—3279[DOI]
- 23 Cornil J, Lemaure V, Calbert J-P, Bredas J-L. Charge transport in discotic liquid crystals: a molecular scale description. *Adv Mater*, 2002, 14: 726—729[DOI]
- 24 Balzani V, Juris A, Venturi M, Campagna S, Serroni S. Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes. *Chem Rev*, 1996, 96: 759—833[DOI]
- 25 Siddarth P, Marcus R A. Electron-transfer reaction in Proteins: Electronic coupling in myoglobin. *J Phys Chem*, 1993, 97: 6111—6114[DOI]
- 26 Gruhn N E, da Silva Filho DA, Bill T G, Malagoli M, Coropceanu V, Kahn A, Bredas J-L. The vibrational reorganization energy in pentacene: Molecular influences on charge transport. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 7918—7919[DOI]
- 27 Reimers J R. A practical method for the use of curvilinear coordinates in calculations of normal-mode-projected displacements and Duschinsky rotation matrices for large molecules. *J Chem Phys*, 2001, 115: 9103—9109[DOI]
- 28 Farazdel A, Dupuis M, Clementi E, Aviram A. Electronic field induced intramolecular electron transfer in spiro Λ -electron systems and their suitability as molecular electronic devices. A theoretical study. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 4206—4214[DOI]
- 29 Skourlis S S, Beratan D N. Electron transfer contact maps. *J Phys Chem B*, 1997, 101, 1215—1234[DOI]
- 30 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Zakrzewski V G, Montgomery J A, Stratmann Jr R E, Burant J C, Dapprich S, Millam J M, Daniels A D, Kudin K N, Strain M C, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R,

Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson G A, Ayala P Y, Cui Q, Morokuma K, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Cioslowski J, Ortiz J V, Baboul A G, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Andres J L, Gonzalez C, Head-Gordon M, Replogle E S, Pople G A. Gaussian 03, Revision B. 05. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc, 2003

- 31 孙定光, 丁涪江, 赵可清. 含酯基和酰胺基支链的苯并菲液晶电荷传输性质的量子化学研究. 化学学报, 2008, 66(7), 738—744
- 32 Chen J R, Cai J, Xu B Y, Li Q, Zhao K Q. DFT study on the effect of different peripheral chains on charge transport properties of triphenylene derivatives. Chin J Chem, 2008, 26, 2292—2296 [\[DOI\]](#)

Theory study on the charge transport properties of triphenylene discogens with a phenylpropionyloxy or 3-phenylpropenyloxy side Chain

HUANG ChuRui, CHEN JunRong, XU BuYi, LI Quan* & ZHAO KeQing

College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Sichuan Province Higher Education System, Chengdu 610066, China

Abstract: Charge transport is one of the most important properties in organic materials. Charge transport properties of triphenylene discogens with a phenylpropionyloxy or 3-phenylpropenyloxy side chain have been investigated computationally on the basis of semi-classical Marcus theory. The results showed that three triphenylene derivatives have high charge mobilities. These compounds have much better electronic mobilities than that of the triphenylene. The triphenylenes containing 3-phenylpropenyloxy have better hole mobilities, but smaller electronic mobilities than those of triphenylenes with phenylpropionyloxy. For the triphenylene discogens with a phenylpropionyloxy, the longer the alkoxyl chains, the better the positive charge transfer rate, but the smaller the negative charge transfer rate. Due to the strong attractive conjugation, introduction of phenylpropionyloxy or 3-phenylpropenyloxy side chains to triphenylene is beneficial to increase electronic transfer rate. We have got a conclusion that introduction of peripheral chains containing attractive atom, group and conjugation structure to triphenylene can largely increase negative charge transfer rate.

Keywords: triphenylene, charge transport, discotic liquid crystals, phenylpropionate, phenylpropenoate