

α -含氧取代酞菁的聚集性质研究

黄新¹, 赵福群¹, 李忠玉^{1,2}, 赵澎¹, 唐应武¹, 张复实¹

(1. 清华大学化学系, 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084;

2. 吉林化工学院化学工程系, 吉林 132022)

摘要 以3-硝基邻苯二腈为原料分别与苯酚和甲醇反应合成3-苯氧基邻苯二腈和3-甲氧基邻苯二腈, 这些 α -取代的邻苯二腈以二甲氨基乙醇为溶剂, 在有醋酸锌条件下环合, 分别形成 α -四苯氧基锌酞菁、 α -四苯氧基无金属酞菁、 α -四甲氧基锌酞菁、 α -四甲氧基无金属酞菁, 对产物结构进行了表征. 光谱分析结果表明, 此类锌酞菁在氯仿等非配位溶剂中能自发形成J型聚集体, 其Q带出现一个红移吸收带, 经UV-Vis光谱、荧光光谱及MALDI-TOF质谱分析表明, 该聚集体的形成机理为基于酞菁分子间的锌-氧自配位相互作用.

关键词 α -含氧取代酞菁; J型聚集体; 锌-氧自配位

中图分类号 O641.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)03-0487-05

酞菁(Pc)类化合物是一类具有大环共轭结构的染料分子, 具有独特的化学稳定性和优异的光电性能, 在光存储^[1]、光催化^[2]、光疗^[3]等领域中具有广泛应用. 染料分子的聚集性能极大地影响了其光物理、电化学和非线性光学性质^[4]. 酞菁类化合物由于其18电子大 π 共轭结构, 在溶液中很容易发生聚集^[5]. 聚集的形式通常有H聚集和J聚集. H聚集是指分子与分子之间通过面对面的方式(Face to face arrangement)排列形成聚集体, 其电子吸收光谱表现为在Q带除单体吸收峰外出现一个蓝移的峰. J聚集是指分子之间通过肩并肩(Side by side arrangement)的形式排列, 与H聚集体相反, 其电子吸收光谱的Q带吸收出现一个红移的吸收峰. 在光学性质上, 酞菁J聚集体有荧光^[6], 而H聚集体没有荧光^[7]. 同时, J聚集体在非线性光学性质、光敏剂的光成像过程中均有优异的性能^[8]. 但是, 由于酞菁的平面结构和强 π - π 堆积作用, 这类化合物很容易形成H聚集体^[9], 有关J聚集体的报道很少, Farren等^[10]在低温下观察到了四丙酮缩甘油取代酞菁的J-聚集体; Kaneko等^[11]报道了在含水介质中形成的J聚集体; 在特殊条件下如在固体中还观察到一些酞菁J聚集体^[12].

本文设计合成了侧链为苯氧基、甲氧基取代的酞菁类化合物, 系统研究了其光谱性质, 结果表明, 此类酞菁化合物在氯仿等非配位溶剂中能自发形成J聚集体, 结合质谱研究结果, 对其形成机理进行了探讨.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

紫外-可见光谱用Agilent 8453分光光度计测定, 荧光光谱用F-4500分光光度计测定, 核磁共振谱(¹H NMR)用JOEL FX-90G核磁共振谱仪测定(300 MHz), MALDI-TOF质谱用BIFLEX III(Bruker Inc)质谱仪测定, 元素组成用Flash EA 1112元素分析仪测定.

所用化学试剂均为分析纯.

1.2 化合物的合成

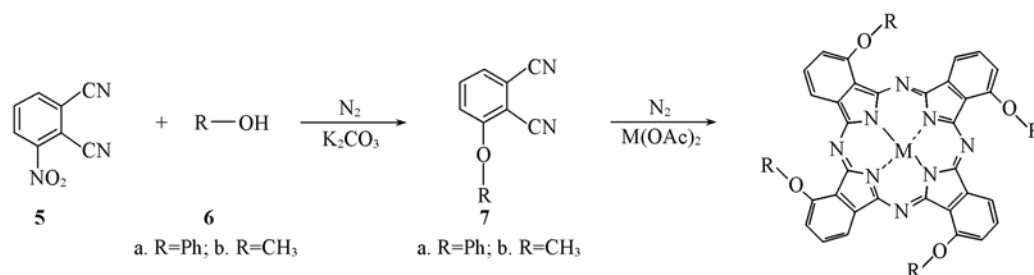
1.2.1 合成路线 α -四苯氧基锌酞菁(1)、 α -四苯氧基无金属酞菁(2)、 α -四甲氧基锌酞菁(3)和 α -四甲氧基无金属酞菁(4)的合成路线如Scheme 1所示.

收稿日期: 2006-10-08.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20333080, 20572059, 20502013)和国家基础研究项目(批准号: 2007CB805000)资助.

联系人简介: 张复实(1946年出生), 男, 硕士, 教授, 主要从事光化学与激光化学反应新材料研究.

E-mail: zhangfs@mail.tsinghua.edu.cn



Scheme 1 Synthesis route of aryl/alkoxy substituted phthalocyanine derivatives

1: M = Zn, R = Ph; 2: M = 2H, R = Ph; 3: M = Zn, R = CH₃; 4: M = 2H, R = CH₃.

1.2.2 3-苯氧基邻苯二腈(7a)的合成 参照文献[13]方法合成,产率为80%.元素分析结果(计算值,%):C 76.73(76.35);H 3.98(3.66);N 12.36(12.72).IR(KBr), $\tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$:2235(CN),1245(C—O—C);¹H NMR(DMSO), δ :7.81~7.84(m,2H,Ar—H),7.48~7.53(t,2H,Ar—H,Ar'—H),7.21~7.34(m,4H,Ar'—H);MS(ESI,CH₃OH), m/z :221.2[M+H]⁺.

1.2.3 3-甲氧基邻苯二腈(7b)的合成 参照文献[13]方法合成,产率65%.元素分析结果(计算值,%):C 68.72(68.35),H 4.15(3.82),N 17.38(17.71);¹H NMR(CDCl₃), δ :7.65(t,1H),7.35(d,1H),7.25(d,1H),4.04(s,3H);MS(ESI,CH₃OH), m/z :159.1[M+H]⁺.

1.2.4 酞菁配合物(1~4)的合成 参照文献[14]方法合成. α -四苯氧基锌酞菁(1)产率为28%.元素分析结果(计算值,%):C 71.46(71.08),H 3.75(3.41),N 11.46(11.84).UV-Vis(CHCl₃), $\lambda_{\max}/\text{nm}(\lg\epsilon)$:328(4.44),413(4.40),645(4.48),668(4.56),710(4.97),741(5.18).¹H NMR(300 MHz,CD₂Cl₂), δ :6.87~7.78(m,28H,ArH).MS(MALDI-TOF,CHCl₃), m/z :944.9[monomer,(M+H)⁺],1889.5[dimer,(M+H)⁺].

α -四苯氧基无金属酞菁(2)产率为25%.元素分析结果(计算值,%):C 76.56(76.18),H 4.26(3.88),N 12.35(12.69).UV-Vis(CHCl₃), $\lambda_{\max}/\text{nm}(\lg\epsilon)$:329(4.75),623(3.64),656(4.57),687(5.06),720(5.12).MS(MALDI-TOF,CHCl₃), m/z :883.2[M+H]⁺.

α -四甲氧基锌酞菁(3)产率为26%.元素分析结果(计算值,%):C 62.36(61.94),H 3.85(3.47),N 15.71(16.05).UV-Vis(CHCl₃), $\lambda_{\max}/\text{nm}(\lg\epsilon)$:318(4.65),636(4.48),675(4.54),705(5.15),746(4.80).¹H NMR(300 MHz,CDCl₃), δ :4.03(s,12H),7.13~7.21(m,4H),8.01~8.12(m,4H),9.08~9.16(m,4H).MS(ESI,CH₃OH), m/z :697.5[M+H]⁺.

α -四甲氧基无金属酞菁(4)产率为23%.元素分析结果(计算值,%):C 68.46(68.13),H 4.48(4.13),N 17.25(17.66).UV-Vis(CHCl₃), $\lambda_{\max}/\text{nm}(\lg\epsilon)$:313(4.55),352(4.32),627(4.18),661(4.34),692(4.84),727(4.89).MS(ESI,CH₃OH), m/z :635.2[M+H]⁺.

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成与表征

本文采用DMAE法合成酞菁配合物,该法与常用的正戊醇加催化剂DBU法相比更为简单,而且易于分离提纯,后续处理步骤少.

酞菁类化合物在氯仿溶液中的电子吸收光谱有很大的差别.通常,无金属酞菁的Q带吸收由于其对称性而表现为双峰,当酞菁存在中心金属原子时,酞菁的Q带吸收表现为单峰^[15].本文合成的酞菁化合物2和4分别为无金属酞菁,其Q带最大吸收双峰分别为687和720 nm及692和727 nm,与通常情况相符.然而,两个锌酞菁化合物1和3,其Q带吸收除了正常的Q带电子吸收(710和706 nm)外,还在其右侧长波方向出现一个吸收带(741和746 nm,图1),表明该类酞菁在氯仿溶液中能形成J聚集体.

2.2 电子吸收光谱

α -取代锌酞菁在氯仿溶液中的吸收光谱如图1所示.

α -四苯氧基锌酞菁 (**1**) 的溶解度实验结果表明, 在室温 (25 $^{\circ}\text{C}$) 下, 其在氯仿溶液中的溶解度大于 5%, 溶解度相对较大。

溶剂本身性质的差别对化合物酞菁 **1** 在溶液中的聚集行为有很大的影响. 研究化合物 **1** 在不同溶剂中的电子吸收光谱, 结果表明, 该红移的 J 聚集体吸收带与溶剂的配位能力有关, 在氯仿、甲苯、1-氯萘、苯、甲苯、正己烷等非配位溶剂中均观察到了红移的吸收峰, 而在 DMF、吡啶、甲醇、DMSO 等配位溶剂中, 只在 690 nm 附近观察到正常的 Q 带吸收峰。

由于聚集体的形成与溶度密切相关, 为此进一步考察了其浓度效应. 图 2 为酞菁浓度范围在 $4.9 \times 10^{-7} \sim 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (溶剂为氯仿) 范围的电子吸收光谱. 由图 2 可知, 最大吸收峰 710 和 741 nm 的吸收强度随着浓度的增加而增加, 同时, 对 710 nm 处的吸收峰而言, 即酞菁单体的吸收, 其吸收值与浓度成很好的线性相关, 而对于 741 nm 处的吸收, 其相关曲线明显偏离朗伯-比尔定律, 表明其为一聚集体的吸收峰 (见图 2 插图). 有趣的是, 该吸收峰在很低的浓度下 ($1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 均能看到明显的聚集, 因此, 该聚集不是来自通常酞菁的 π - π 相互作用。

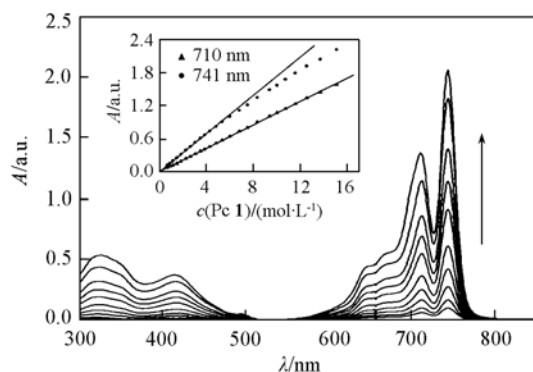


Fig. 2 Absorption spectra of Pc **1** in CHCl_3 with increasing concentration ($4.9 \times 10^{-7} \sim 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

Inset: Relationship between the absorbance and the concentration of Pc **1**.

在含有该酞菁的氯仿溶液中加入甲醇以考察 J 聚集体的解聚过程和甲醇与酞菁环的相互作用 (图 3). 随着甲醇的加入, 741 nm 处的吸收逐渐降低, 最后消失, 同时 697 nm 处的吸收逐渐升高, 而且在光谱图上观察到了 4 个明显的等消光点 (710, 666, 639 和 396 nm), 进一步证明了酞菁分子聚集体的存在. 图 3 插图为 741 nm 处吸收的变化值与甲醇浓度的相互关系, 可见其呈现出典型的配位行为. Smith 等^[16]报道了锌卟啉衍生物的晶体结构, 该晶体结构中, 中心金属锌上配有 3 个甲醇分子. 在我们的实验中, 甲醇的加入能解开酞菁分子的聚集体, 因此, 很可能是甲醇分子上的氧与酞菁分子侧链上的氧竞争与酞菁中心金属锌配位. 在非配位溶剂纯氯仿中, 酞菁分子侧链上的氧与酞菁分子中心的金属锌发生分子间的配位作用, 使分子之间肩并肩排列成台阶式的 J 聚集体, 当加入甲醇或其它强的配位溶剂时, 溶剂分子与酞菁中心的金属原子配位, 而使原酞菁的聚集体解聚。

当中心金属不存在时, 即本文中的无金属酞菁 **2** 和 **4**, 并没有出现红移的聚集吸收峰 (图 1), 因此, 锌离子是该酞菁 J 聚集体形成的因素之一. 另外, 该含氧取代侧链对该类酞菁聚集体的形成也有重要作用, 侧链苯基取代的酞菁在非配位溶剂甲苯中没有观察到红移的吸收峰^[17], 而且烷基取代的酞菁在非配位溶剂 1-氯萘中也没有观察到 J 聚集体的吸收峰^[18], 因此, 侧链中的氧是该酞菁 J 聚

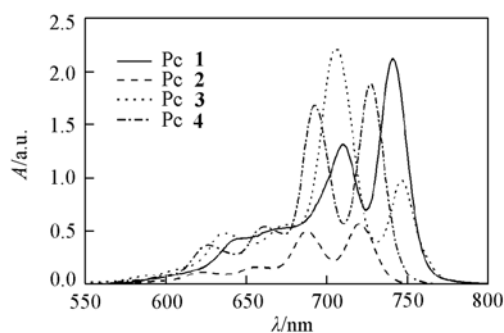


Fig. 1 Absorption spectra in CHCl_3 of Pcs **1** ($1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$), **2** ($3.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$), **3** ($1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) and **4** ($2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

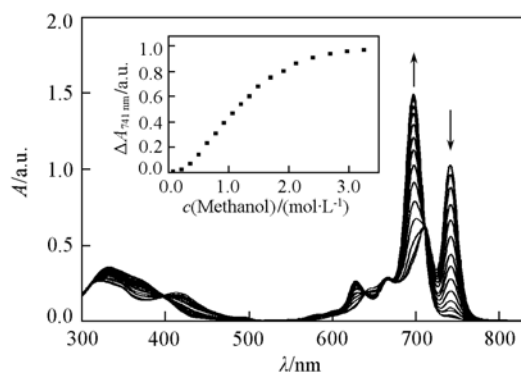
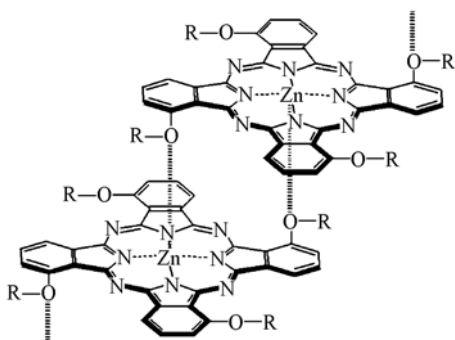


Fig. 3 Changes of absorption spectra of ZnPc **1** upon addition of methanol to CHCl_3

Inset: A plot illustrating the change in ZnPc **1** absorption at 741 nm versus increasing the concentration of methanol in CHCl_3 .

集体形成的另一因素.

综上所述,我们认为聚集体的形成原因来源于酞菁分子间侧链氧与中心金属锌的配位相互作用,其可能的分子聚集模式如 Scheme 2 所示.



Scheme 2 The proposed mode of self-aggregation

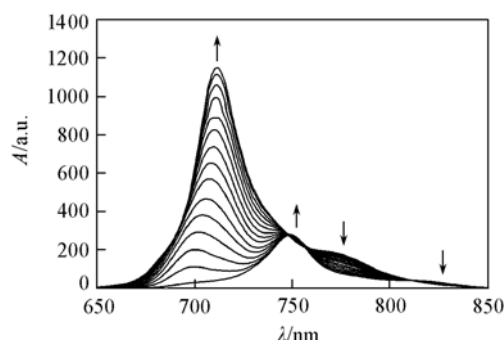


Fig. 4 Changes of fluorescence emission spectra of ZnPc 1 in CHCl_3 , excited at 630 nm upon addition of methanol

2.3 荧光光谱

酞菁染料的 H 聚集体是没有荧光的,而 J 聚集体是有荧光的,以 630nm 为激发波长,测定锌酞菁化合物 1 在氯仿溶液中的荧光光谱(图 4),结果表明,在 749 nm 处出现一强的荧光发射峰.随着甲醇的加入,749 和 825 nm 处的发射峰逐渐降低,同时,在 711 和 777 nm 处的发射峰逐渐升高,在 747, 756 和 810 nm 处观察到了 3 个明显的等消光点,这与电子吸收光谱的结果一致.因此,在 711 和 777 nm 处的荧光发射峰为锌酞菁 1 的单体发射峰,而在 749 和 825 nm 处的发射峰归属于该酞菁的 J 聚集体的荧光峰.

2.4 MALDI-TOF 质谱

质谱分析能给分子聚集提供直接的证据,是研究分子聚集的常用手段^[19].本文采用软电离的 MALDI-TOF 研究了酞菁分子的聚集行为,图 5 为锌酞菁 1 在氯仿溶液中的质谱图,由图 5 可见,分子离子峰为 944.9,其二聚体的离子峰为 1889.5,因此,该酞菁分子在氯仿中很容易聚集,而对于该类无金属酞菁 2,在氯仿溶液中只观察到单体的分子离子峰为 883.2,并没有观察到任何二聚体的离子峰(图 6).

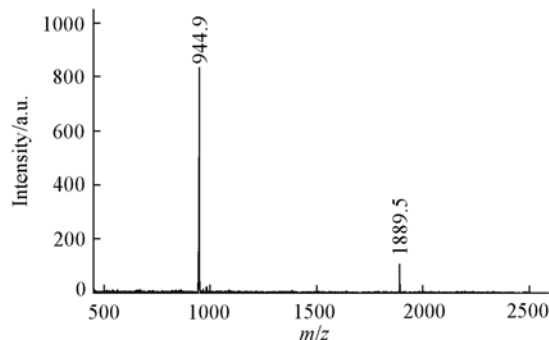


Fig. 5 MALDI-TOF mass spectrum of ZnPc 1 in CHCl_3

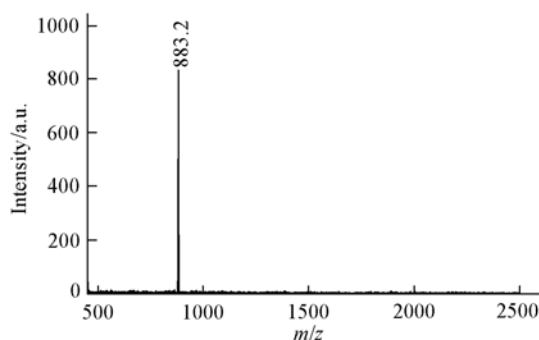


Fig. 6 MALDI-TOF mass spectrum of Pc 2 in CHCl_3

进一步研究锌离子参与聚集体的形成,其结果与电子吸收光谱一致.将锌酞菁 1 在吡啶溶液中制样,其质谱也只观察到其单体的分子离子峰,同样没有观察到任何二聚体的离子峰存在.因此,质谱结果也证明锌酞菁 1 聚集体的形成来源于分子间的 Zn—O 配位相互作用,同时,配位溶剂通过与侧链氧竞争,与中心金属锌配位,而使得聚集体解聚.

综上所述,本文以 3-硝基邻苯二腈为原料,合成了 α -含氧取代的酞菁类衍生物,光谱分析结果表明,该类锌酞菁化合物在氯仿等非配位溶液中能自发形成 J 聚集体.这种 J 聚集体来源于酞菁分子间侧链氧原子与中心金属原子锌之间的 Zn—O 配位相互作用,这种在溶液中由 Zn—O 自配位引起的超

分子自聚集行为对于进一步研究其超分子自组装及制备具有光合活性的纳米酞菁材料具有重要的意义.

参 考 文 献

- [1] Fabian J. , Nakazumi H. , Matsuoka M. . Chem. Rev. [J] , 1992 , **92** : 1197—1226
[2] Parton R. F. , van Kelecom I. F. J. , Bezoukhanova M. J. A. , *et al.* . Nature[J] , 1994 , **370** : 541—544
[3] Bonnett R. . Chem. Soc. Rev. [J] , 1995 , **24** : 19—33
[4] Howe L. , Zhang J. Z. . J. Phys. Chem. A[J] , 1997 , **101** : 3207—3213
[5] Schutte W. J. , Sluyters Rehbach M. , Sluyters J. H. . J. Phys. Chem. [J] , 1993 , **97** : 6069—6073
[6] Jelley E. E. . Nature[J] , 1936 , **138** : 1009—1010
[7] Kobayashi N. , Lever A. B. P. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 1987 , **109** : 7433—7441
[8] Kobayashi T. . J-aggregates[M] , Singapore: World Scientific, 1996
[9] Norland K. , Ames A. , Taylor T. . Photogr. Sci. Eng. [J] , 1970 , **14** : 295—307
[10] Farren C. , Gerald S. F. , Beeby A. , *et al.* . Chem. Commun. [J] , 2002 , (6) : 572—573
[11] Kaneko Y. , Arai T. , Tokumaru K. , *et al.* . Chem. Lett. [J] , 1996 , **5** : 345—346
[12] Mizuguchi J. Rihs , Karfunkel G. H. R. . J. Phys. Chem. [J] , 1995 , **99** : 16217—16227
[13] Seotsanyana-Mokhosi I. , Nyokong T. . J. Porphyr. Phthalocya. [J] , 2004 , **8**(10) : 1214—1221
[14] Guldi D. M. , Gouloumis A. , Vázquez P. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2005 , **127** : 5811—5813
[15] Kadish K. M. , Smith K. M. , Guiland R. . The Porphyrin Handbook[M] , Amsterdam: Academic Press, 2003 , **16** : 43—116
[16] Smith M. J. , Clegg W. , Nguye K. A. . Chem. Commun. [J] , 2005 , (19) : 2433—2435
[17] Fukuda T. , Ono K. , Homma S. , *et al.* . Chem. Lett. [J] , 2003 , **32**(8) : 736—737
[18] Dick S. , Peisert H. , Dini D. , *et al.* . J. Appl. Phys. [J] , 2005 , **97** : 073715-1—073715-8
[19] Li X. Y. , Sinks L. E. , Rybtchinski B. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2004 , **126** : 10810—10811

Studies on Aggregation Behavior of α -Oxygen-bearing Substituted Phthalocyanines

HUANG Xin¹ , ZHAO Fu-Qun¹ , LI Zhong-Yu^{1,2} , ZHAO Peng¹ , TANG Ying-Wu¹ , ZHANG Fu-Shi^{1*}

(1. Key Laboratory of Organic Photoelectronic and Molecular Engineering of Ministry of Education ,
Department of Chemistry , Tsinghua University , Beijing 100084 , China ;

2. Department of Chemical Engineering , Jilin Institute of Chemical Technology , Jilin 132022 , China)

Abstract 3-Phen/methoxyphthalonitrile was obtained *via* the reaction of 3-nitrophthalonitrile with phenol/methanol under the catalysis of anhydrous potassium carbonate. α -Aryl/alkoxy substituted phthalocyanines were synthesized by treating the corresponding substituted phthalonitriles in refluxing dimethylaminoethanol with or without metal acetate and were fully characterized by UV-Vis , ¹H NMR , MS spectra and elemental analysis. It was found that α -oxygen-bearing substituted zinc phthalocyanines **1** and **3** can form J-type aggregates easily in non-coordinating solvents. The MALDI-TOF MS for the samples of **1** prepared from chloroform solutions gives the monomer and aggregate signals. The aggregates are broken up when a coordinating solvent is added to the solution. A possible mechanism on the formation of this self-assembly was proposed , which it was driven by the complementary coordination of the ether oxygen in the aryl/alk-oxy groups of one molecule to the core Zn of another molecule of phthalocyanine.

Keywords α -Oxygen-bearing substituted phthalocyanine ; J-aggregate ; Zn—O self-coordination

(Ed. : W , Z)