

二烷氧基取代酞菁的合成及其吸收光谱的研究

吴少锋, 许秀枝, 林梅金, 王俊东*, 陈耐生, 黄金陵

福州大学化学化工学院功能材料研究所, 福建 福州 350002

摘要 以1,3,3-三氯异二氢氮杂茛和3-(2',2',4'-三甲基-3'-戊氧基)-1,3-二亚胺基异吡啶啉为原料,合成了二烷氧基取代无金属酞菁,产物经IR, UV-Vis, ¹H NMR及MS表征。在与相应的四烷氧基取代无金属酞菁相比较的基础上,探讨了产物的UV-Vis光谱中的Q带波长及其分裂程度与取代基的数目以及溶剂极性的关系。

主题词 二取代酞菁; 合成; 光谱

中图分类号: O621 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)03-0513-04

不对称酞菁配合物在非线性光学材料、LB膜以及光动力治疗肿瘤等领域的潜在应用受到了研究者的广泛关注^[1-7]。为了细致研究取代基的数目和溶剂对酞菁的光谱的影响,我们参照1987年George等报告的用1,3,3-三氯异二氢氮杂茛

和1,3-二亚胺基异吡啶啉合成ABAB型取代酞菁的方法^[8-10],合成了一种带有两个烷氧基的无金属酞菁化合物,合成路线如图1所示,并把他与具有相同取代基的四取代无金属酞菁对比,研究其在几种有机溶剂中的电子吸收光谱。

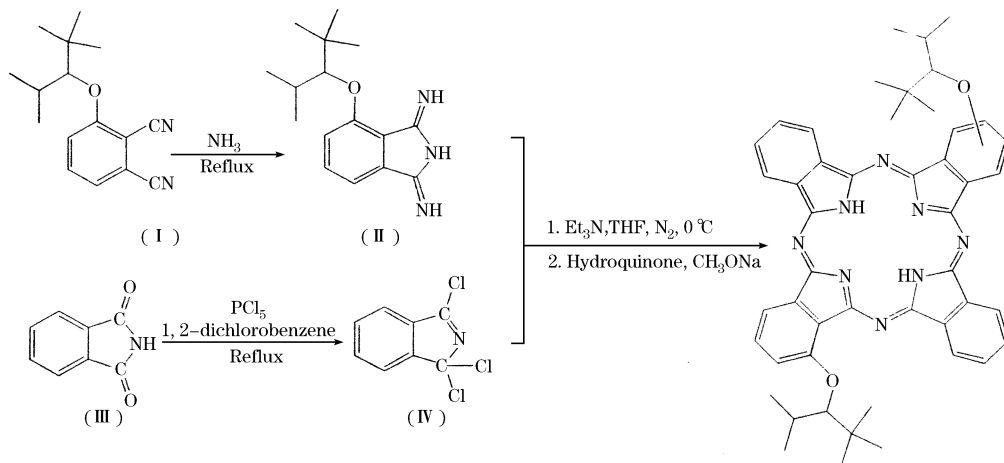


Fig. 1 The synthesis of the title compounds

1 实验部分

1.1 仪器与实验条件

WRS-1A型数字熔点仪(上海物理光学仪器厂); PE-983G傅里叶变换红外光谱仪(英国Perkin-Elmer公司); Lambda-9型UV/VIS/NIR光谱仪(英国Perkin-Elmer公司); Rigaku RAXIS-RAPID X射线单晶衍射仪; Varian Uni-

ty-500 NMR测试仪; Decapx MAX液质电喷雾离子阱质谱仪(德国FINNIGAN公司)。

3-硝基邻苯二甲腈按文献方法^[11]合成,四- α -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)酞菁(VI)为本实验室合成^[12],其他试剂均为市售分析纯,除特别说明外均未经处理直接使用。

1.2 3-(2',2',4'-三甲基-3'-戊氧基)邻苯二甲腈(I)的合成

化合物(I)参考文献方法^[13]合成,在装有搅拌装置的

收稿日期: 2004-12-26, 修订日期: 2005-06-12

基金项目: 福建省自然科学基金(E0310007)和福州大学科技发展基金(2004-XQ-10)资助项目

作者简介: 吴少锋, 1977年生, 福州大学化学化工学院硕士研究生 * 通讯联系人

1 000 mL 干燥三口瓶中加入 322 mL DMF, 用冰水浴冷却、搅拌和在 N_2 气流保护下, 加入 11.36 g (473 mmol) NaH, 搅拌约 30 min 后, 滴加 39 g (30 mmol) 2,2,4-三甲基-3-戊醇, 滴加完毕后继续搅拌 1 h, 然后将溶有 49 g (231 mmol) 3-硝基邻苯二甲腈的 208 mL DMF 溶液缓慢滴入上述反应液中, 滴加完毕后继续反应 20 h, 将反应混合物倾入 2 000 mL 1:10 的盐酸溶液中, 用甲苯萃取, 蒸出有机相后得到粘稠状物, 在室温下放置过夜, 析出固体, 过滤, 得黑色固体粗产物。粗产物经色谱分离(硅胶柱, 甲醇洗脱)、甲醇重结晶得产物 18 g。收率 30%, mp 81.6~82.1°C; IR(KBr): 2 231.6 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$), 1 289.6, 1 022.9 cm^{-1} (ν_{Ar-O-C}), 3 090.9 cm^{-1} (ν_{Ar-H}), 1 581.9 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$), 2 968.5, 2 871.9 cm^{-1} (ν_{CH_3}); MS: m/z (M⁻) 256.2; ¹H-NMR (C_6D_6), δ : 6.656~6.491 (3H, H-Ar (CN)₂), 3.645 (m, 1H, -CH-O), 1.898 (m, 1H, -CH-), 0.799~0.787 (d, 6H, -C(CH₃)₂), 0.916 (m, 9H, -C(CH₃)₃)。取 0.3 g 产物溶于甲醇并于称量瓶中培养单晶, 经一周左右得到无色片状晶体, 在 Rigaku RAXIS-RAPID (单晶 X 射线衍射影象板系统) 上收集衍射数据; X 射线: Mo K ($\lambda=0.071\ 069$ nm), 石墨单色器; $h=0\sim 11$, $k=0\sim 14$, $l=-20\sim 19$, $\theta_{max}=27.48^\circ$, 总衍射点数: 14 147, 独立衍射点数: 3 543; 数据经 LP 因子校正, 未做吸收校正; 结构用直接法求解 (SHELXS-97, Sheldrick, 1990), 用全矩阵最小二乘法在 F^2 上精修 (SHELXL-97/2, Sheldrick, 1997); 结构图形用 ORTEX (P. McArdle, 1995) 程序绘制, 结构参数用 SHELXL-97/2 (Sheldrick, 1997) 程序输出。测得分子结构如图 2, 分子式 $C_{16}H_{20}N_2O$, $M=256.34$, 单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, $a=0.923\ 46$ nm, $b=1.119\ 93$ nm, $c=1.543\ 75$ nm, $\beta=104.130$, $Z=4$, 对于 2 377 个 $I \geq 2\sigma$ 的衍射点, $R_1=0.078\ 4$ 。

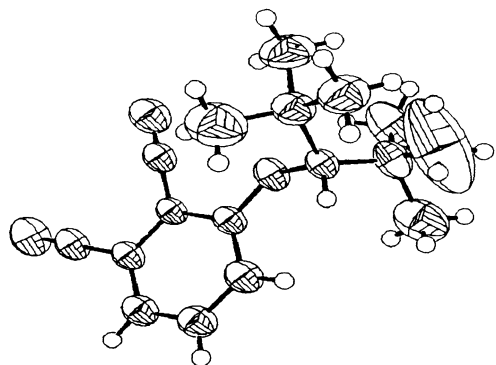


Fig. 2 The molecule structure of I

1.3 5-(2',2',4'-三甲基-3'-戊氧基)-1,3-二亚胺基异吲啉 (II) 的合成

在 100 mL 三颈瓶中依次加入化合物 (I) (3 g, 11.7 mmol) 和甲醇 (30 mL), 搅拌溶解后加入 Na (0.2 g, 8.7 mmol), 室温下通氨气 1 h 后, 升温到 60 °C 继续通氨气 5 h, 停止反应, 减压蒸除溶剂后所得固体用甲苯溶解, 水洗, 蒸除溶剂后用乙酸乙酯/正己烷 (1:1) 重结晶, 得到白色固体

2.0 g, 收率 62.96%, mp 186~187.8 °C; IR(KBr), 1 651, 1 614.7 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$), 3 303.3, 3 321.3 cm^{-1} (ν_{N-H}), 1 272.7, 1 095.5 cm^{-1} (ν_{Ar-O-C}), 3 488.6 cm^{-1} (ν_{Ar-H}), 1 614.7, 1 651 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$), 2 966.1, 2 873.0 cm^{-1} (ν_{CH_3})。

1.4 1,3,3-三氯异二氢氮杂茛 (IV) 的合成

在 250 mL 三颈瓶加入混合均匀的邻苯二甲酰亚胺 (III) (30 g, 0.204 mmol) 和 PCl_5 (130 g, 0.624 mmol), 加热至 100 °C 时加入邻二氯苯 (75 mL, 经 0.4 nm 分子筛干燥), 回流 4 h 后减压蒸馏 (1 000 Pa), 收集 200~250 °C 的淡黄色馏分, 产率 24.0 g, 收率: 53.4%。

1.5 二- α -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基) 酞菁 (V)

在氮气保护下, 在 100 mL 三颈瓶中加入 THF (60 mL, 新蒸并用 0.4 nm 分子筛干燥) 和化合物 (II) (0.621 4 g, 2.27 mmol), 搅拌溶解后, 滴加三乙胺 (0.64 mL), 然后在冰盐浴冷却下 (温度低于 0 °C), 滴加溶有化合物 (IV) 的 THF 溶液 (0.5 g, 2.27 mmol IV 溶于 50 mL THF), 约用 15 min 滴加完毕后, 先在冰盐浴冷却下搅拌 1 h, 然后升至室温搅拌 5 h 后, 抽滤除去固体, 向滤液中加入对苯二酚 (0.25 g, 2.27 mmol) 及新制甲醇钠 (0.2 g Na 溶于 5 mL 甲醇), 控温在 85 °C 下回流 6 h。停止反应后蒸除溶剂, 所得固体用沸水洗涤后, 在索氏提取器上用甲醇和丙酮各洗涤一天, 固体用氯仿重结晶。产量: 0.194 9 g (0.253 mmol), 收率 22.3%; IR(KBr): 1 583.1, 1 490.9 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$), 3 274.9 cm^{-1} (ν_{N-H}), 1 266.5, 1 108.3 cm^{-1} (ν_{Ar-O-C}), 1 583.1 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$), 2 955.6, 2 866.4 cm^{-1} (ν_{CH_3}); ¹H-NMR ($CDCl_3$), δ : 9.213; 7.993; 7.676 (m, m, m, 14H, H-Pc), 4.759 (m, 2H, -CH-O), 2.608 (m, 2H, -CH-), 1.346~1.318 (t, 12H, -C(CH₃)₂), 1.507~1.496 (s, 18H, -C(CH₃)₃), -1.423 (m, 2H, H-N); MS: m/z (M⁺) 771.8, 1 541.8。

1.6 UV/Vis 吸收光谱

测定了标题化合物和四- α -(2',2',4'-三甲基-3'-戊氧基) 无金属酞菁 (VI) 在甲苯 (Toluene)、四氢呋喃 (THF)、二氯甲烷 (DCME)、吡啶 (Py) 和 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 等溶剂中, 在不同浓度下 [(1.3, 2.6, 3.9, 5.2, 6.5) $\times 10^{-6}$ mol \cdot L⁻¹] 的 UV/Vis 吸收光谱, 测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 合成

标题化合物 (V) 参考文献 [8] 合成, 产物中可能存在两种异构体 (见图 3)。虽然用溶剂挥发法得到了有亮紫色光泽

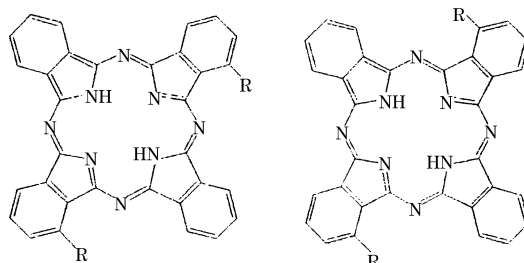


Fig. 3 Two possible isomers of title compound

的墨绿色片状晶体, 可惜由于此晶体的衍射太弱而未能收集到衍射数据。

2.2 电子吸收光谱

两种化合物的 UV/Vis 光谱的代表如图 4 所示, 数据列于表 1。在所用的溶剂和浓度下, 浓度变化对光谱带位置的影响很小。两种化合物的光谱中 Q 带的形状相似, 都有 4 个吸收峰($Q_1 \sim Q_4$)。由于取代基个数的影响, 吸收峰的波长不同^[14, 15]。比较两种化合物的 Q 带最大吸收波长, 可以看到每个烷氧基产生的红移约为 8~11 nm, 其中 Q_2 的红移比 Q_1 的稍大, 但具体原因尚不明确。

图 5 和图 6 是根据表 1 中的数据画出的两种化合物的 Q_1 和 Q_2 吸收峰的波长及其分裂程度随溶剂(介电常数)变

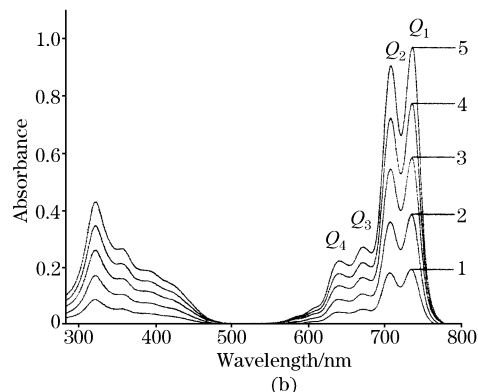
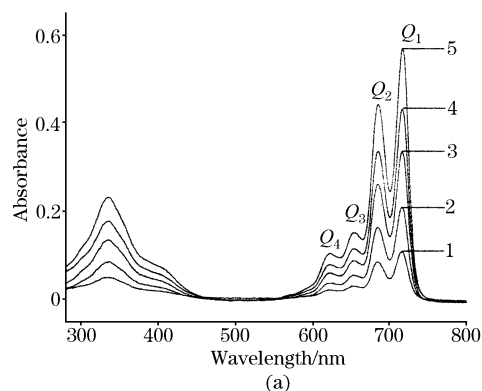


Fig. 4 UV/Vis spectra of V and VI in DMF with different concentrations

1, $1.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 2, $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
3, $3.9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 4, $5.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
5, $6.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

(a), Compound V; (b), Compound VI

化的趋势图。从图 5 可以看出, 在总体趋势上 Q_1 和 Q_2 吸收峰的波长随着溶剂的极性的增大而增大, 这与 Nyokong 等^[16]的报道相一致。在吡啶中, 两种酞菁的 λ_{max} 值都是最大, 显然应该与吡啶的配位能力强有关^[17]。

另外, 从图 5 还可看出, 随着溶剂极性增大, Q_1 , Q_2 吸收峰的波长增大值不相等, 即 Q 带的分裂程度也随着溶剂的极性变化而改变, 这种 Q 带的分裂与溶剂的相关性示于图 6。从图 6 可以看到, 随着溶剂极性的增强, Q 带的分裂变小。这可能是和溶剂与酞菁内环氮上的氢的相互作用相关。

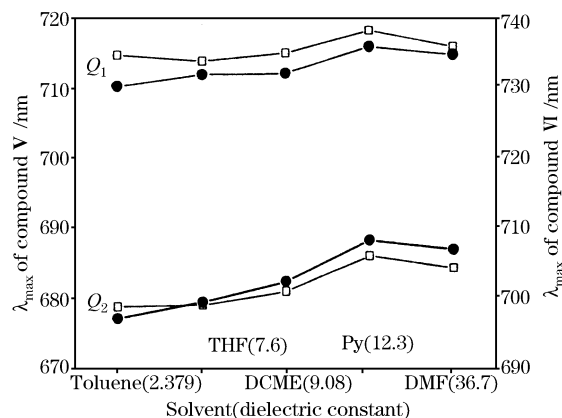


Fig. 5 The λ_{max} of Q_1 and Q_2 of the two compounds in different solvents with different dielectric constants

1, Compound V; 2, Compound VI

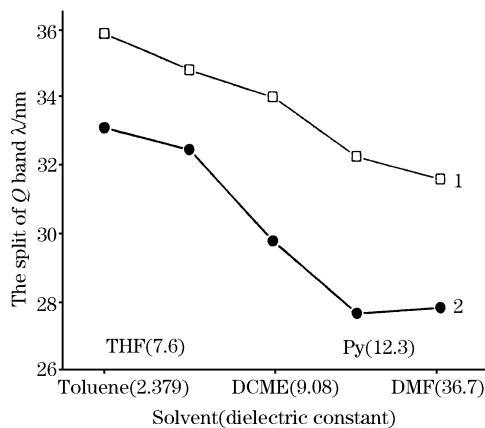


Fig. 6 The split of Q bands in different solvents with different dielectric constants

1, Compound V; 2, Compound VI

Table 1 The λ_{max} of Q_1 and Q_2 of the two compounds in different solvents with different dielectric constants, $1.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

溶剂	化合物 V			化合物 VI			两种化合物 Q 带波长的差		溶剂的介电常数
	λ_{Q_1}	λ_{Q_2}	$\Delta^V Q$	λ_{Q_1}	λ_{Q_2}	$\Delta^{VI} Q$	$\Delta^{VI-V} Q_1$	$\Delta^{VI-V} Q_2$	
Toluene	714.6	678.7	35.9	730.2	697.1	33.1	15.6	18.4	2.379
THF	713.8	679.0	34.8	731.8	699.4	32.4	18.0	20.4	7.6
DCME	714.9	680.9	34.0	732.0	702.3	29.7	17.1	21.4	9.08
Py	718.1	685.9	32.2	735.8	708.1	27.7	17.7	22.2	12.3
DMF	715.7	684.1	31.6	734.6	706.8	27.8	18.9	22.7	36.7

参 考 文 献

- [1] McKeown N B. Phthalocyanine Materials, Oxford: Cambridge University Press, 1998.
- [2] Gema de la Torre, Nicolau M, Torres T. Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials(Eds Nalwa H S). San Diego: Academic Press, 2001, 1.
- [3] QIU Wen-feng, LIU Yun-qi, ZHU Dao-ben(邱文丰, 刘云圻, 朱道本). Functional Materials(功能材料), 2000, 31: 9.
- [4] Garcia-Frutos E M, Fernandez-Lazaro F, Maya E M, et al. J. Org. Chem., 2000, 65(21): 6841.
- [5] Leznoff C C, Hall T W. Tetrahedron Lett., 1982, 23: 3023.
- [6] Kobayashi N, Kondo R, Nakajima S, et al. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112: 9640.
- [7] LI Bu-hong, XIE Shu-sen, LU Zu-kang(李步洪, 谢树森, 陆祖康). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 902.
- [8] Young J G. The Synthesis of Di-Disubstituted Phthalocyanines, Ph. D Clemson University, 1987.
- [9] Young J G, Onyebuagu W. J. Org. Chem., 1990, 55: 2155.
- [10] Farbenfabriken Bayer. US Patent 2 701 255, Feb 1, 1955.
- [11] CHEN Zhi-min, ZUO Xia, WU Yi-qun, et al(陈志敏, 左霞, 吴谊群, 等). Chinese Journal of Synthetic Chemistry(合成化学), 2004, 12: 167.
- [12] XU Xiu-zhi, WANG Jun-dong, CHEN Nai-sheng, et al(许秀枝, 王俊东, 陈耐生, 等). The Second Conference on Chemistry and Applications of Phthalocyanines and Porphyrins, Chinese Chemical Society(中国化学会第二届酞菁与卟啉化学及其应用学术会议论文集), 2002, 10, Jinan(济南), 2002.
- [13] LIN Mei-jin, WANG Jun-dong, CHEN Nai-sheng, et al(林梅金, 王俊东, 陈耐生, 等). The Seventh Conference on Chemistry, Chinese Chemical Society(中国化学会第七界应用化学学术会议论文集), 2003, 10, Xi'an(西安), 2003.
- [14] HUANG Jin-ling, PENG Yi-ru, CHEN Nai-sheng(黄金陵, 彭亦如, 陈耐生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(1): 1.
- [15] HUANG Jian-dong, LIU Er-sheng, YANG Su-ling, et al(黄剑东, 刘尔生, 杨素苓, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(1): 95.
- [16] Ogunsipe A, Maree D, Nyokong T. J. Mol. Struct., 2003, 650: 131.
- [17] Wing-Fong Law, Roger C W Liu, Jianzhuang Jiang, et al. Inorg. Chim. Acta, 1997, 256: 147.

Synthesis and UV/Vis Spectra of a Dialkyloxy Substituted Phthalocyanine

WU Shao-feng, XU Xiu-zhi, LIN Mei-jin, WANG Jun-dong*, CHEN Nai-sheng, HUANG Jin-ling
Institute of Functional Materials, Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

Abstract A dialkyloxy substituted metal-free phthalocyanine was synthesized by using 3-(2',2',4'-trimethyl-3'-pentoxy)-1,3-diiminoisindoles and 1,3,3-trichloroisindolenine as starting materials, and characterized by element analysis, ^1H NMR, IR and UV/Vis spectra. The dependences of wavelength of UV/Vis spectra and its split of Q band absorption on the number of substituents and, dielectric constant of solvents are discussed based on the comparison with tetraalkyloxy substituted metal-free phthalocyanine

Keywords Di-substituted phthalocyanine; Synthesis; Spectrum

(Received Dec. 26, 2004; accepted Jun. 12, 2005)

* Corresponding author