

脂肪醇甲酸酯类酞菁铜配合物的合成、表征及荧光性能

张 良¹, 徐庆锋¹, 路建美^{1, 2*}, 姚社春¹

1. 苏州大学化学化工学院, 江苏省有机化学重点实验室, 江苏 苏州 215006
2. 江苏工业学院, 江苏 常州 213016

摘 要 报道了四甲酰氯酞菁铜的合成及其与反应得到正丁醇、正戊醇、正己醇、正辛醇、正十二醇 5 个含脂肪链取代基的酞菁铜衍生物。分别用红外光谱、紫外-可见光谱、元素分析、核磁共振氢谱等方法对这些衍生物进行了结构和取代度的表征, 并研究了该系列酞菁铜衍生物在有机溶剂中的溶解性及荧光性能与浓度、取代基的关系。研究结果表明在一般有机溶剂中这些酞菁铜衍生物的溶解性显著提高, 荧光强度不随浓度的变化而线性变化、长链要高于短链取代酞菁铜衍生物的荧光强度。

关键词 酞菁铜配合物; 溶解性; 荧光

中图分类号: O627.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)04-0773-04

引 言

酞菁铜是 Diesbach 于 1927 年偶然发现的^[1, 2], 由于具有独特的光、电、热及催化性质, 使得酞菁铜已经或将在很多领域中得到广泛应用^[3]。酞菁铜化合物是一类独特的二维 $p-\pi$ 共轭大环体系物质, 具有很好的热稳定性和化学稳定性。还在荧光性能^[4] 和非线性光学^[5] 方面有着突出的性能。但由于酞菁分子较大的共轭体系, 以及分子间较强的缔合作用, 使其在有机溶剂中的溶解性降低, 因而如何通过分子设计提高酞菁配合物的溶解性, 是目前研究的一个热点。

在酞菁的苯环上可引入烷氧基^[6, 7]、磺酸基^[8]、苯氧基^[9]、烷酰胺基^[10]等基团以增大酞菁铜化合物在常见有机溶剂中的溶解性, 从而通过对外围取代基的化学裁剪, 可得到不同性能的化合物以改善其溶解性差的缺点^[11], 并影响其荧光性能。本文合成了几种脂肪醇甲酸酯酞菁铜, 改善了溶解性, 并对其荧光性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

红外谱图使用美国 Nicolet MagNa-IR550 型傅里叶红外光谱仪(采用 KBr 压片法)测定。紫外-可见吸收光谱用日本岛津 UV-240 型分光光度仪测定。C, H, N 元素含量分析使用 Italian 1106 型元素分析仪测定。核磁共振谱使用 INOVA

400 MHz NMR 仪, TMS 为内标物。荧光性能的测试使用 HITACHI F-2500 型荧光仪, 激发狭缝和发射狭缝均为 10 mm。

氯化亚铜、正丁醇、正戊醇、正己醇、正辛醇、正十二醇(上海医药化学试剂有限公司, 分析纯), 尿素、硝基苯、无水硫酸钠、氯化胺、乙醇、氢氧化钠、丙酮、氯仿、盐酸、氯化亚砷、二氯甲烷、石油醚、四氢呋喃、甲醇等主要辅助试剂均为分析纯。偏苯三酸酐(含量 98%)为 EMK 公司产品, 钼酸铵为自制。

1.2 甲酰胺基酞菁铜的制备

将 4.1 g 偏苯三酸酐, 7.8 g 尿素研细混匀, 放入 30 mL 硝基苯中, 在搅拌中加热到 130~140 °C 保温 1 h, 再在 0.5 h 内缓慢的加热到 160~170 °C, 并加入事先研好的氯化亚铜 1.29 g, 无水硫酸钠 2.7 g, 氯化铵 0.7 g, 钼酸铵 0.15 g 混合固体, 在 160~170 °C 的温度下保温 0.5~1 h, 再在 0.5 h 内缓慢加热到 190~200 °C 并补加 5 g 尿素, 保持此温度反应 3~4 h, 冷却后抽滤, 加入 30~50 mL 的乙醇洗涤 3 次, 直至无刺激气味为至, 得到粗产物。放入 200 mL 的 1 mol · L⁻¹ 的氢氧化钠溶液中室温搅拌 0.5 h 后, 抽滤, 烘干得到产物。

将产物回流萃取, 先用水回流萃取 2 d 至萃取液无颜色, 再用乙醇、丙酮及氯仿各回流萃取 2 d 左右至萃取液无颜色, 烘干后得到比较纯的甲酰胺酞菁铜。

1.3 四羧甲基酞菁铜的制备

将制得的甲酰胺酞菁铜加入 4 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液

收稿日期: 2005-10-06, 修订日期: 2006-01-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(20476066, 20571054)和江苏省自然科学基金项目(BK2005031)资助

作者简介: 张 良, 1977 年生, 苏州大学化学化工学院在读研究生

* 通讯联系人 e-mail: lujm@suda.edu.cn

中, 在 90 °C 加热 14 h, 得墨绿色溶液, 用水大量稀释后用 1 mol · L⁻¹ 的盐酸中和至 pH < 2, 室温放置 1 d, 抽滤, 滤饼用水悬浮洗涤 5~6 次, 洗至 pH 7 左右, 然后将产物分别用乙醇、丙酮及氯仿各回流萃取 2 d 左右至萃取液无颜色, 60 °C 真空烘干, 得到比较纯的产品。总产率 91%。

1.4 四甲酰氯酞菁铜的合成

将四羧基酞菁铜和氯化亚砷在回流状态下反应 48 h, 冷却、抽滤, 用二氯甲烷洗涤数遍后烘干, 产率 100%。

1.5 脂肪醇甲酸酯酞菁铜的合成

以正丁醇甲酸酯酞菁铜为例: 将 0.3 g 四甲酰氯酞菁铜和 30 mL 正丁醇混合, 加热至沸反应 48 h, 趁热加入 50 mL 石油醚, 冷却、抽滤, 滤饼用 THF 回流萃取至滤液无色, 将滤液蒸馏除去大部分 THF 后, 加入甲醇析出沉淀, 抽滤, 烘干, 得产品, 产率 47%。

正戊醇、正己醇、正辛醇、正十二醇等脂肪醇甲酸酯酞菁铜合成方法同上。其中正戊醇产率 65%, 正己醇产率 31%, 正辛醇产率 86%, 正十二醇产率 57%。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

四甲酰氯酞菁铜与脂肪醇反应后的一系列产物的红外图谱非常相似, 这里以正己基甲酸酯酞菁铜举例说明。甲基和亚甲基的振动吸收峰出现在 2 850, 2 920 和 2 950 cm⁻¹ 处, 羰基峰出现在 1 720 cm⁻¹ 处附近, 酯基的 C—O—C 吸收峰出现在 1 250 cm⁻¹ 处。红外光谱表明了脂肪醇已连接到了酞菁环(见图 1)上。

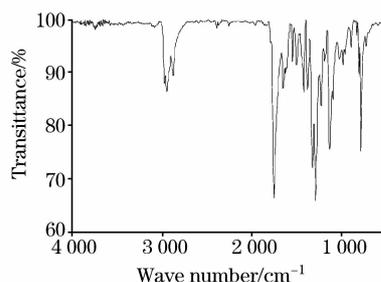


Fig. 1 IR of spectra hexyl phthalocyanine copper

Table 1 UV-Vis of phthalocyanine copper derivatives substituted by aliphatic chain

化合物 ^a	溶剂	B 带位置 ^b /nm	Q 带位置 ^c /nm
丁醇	THF	241+260, 335	610+668
戊醇	THF	290+322	610+675
己醇	THF	240+260+335	615+675
辛醇	CHCl ₃	230+260+335	610+673
十二醇	THF	242+260+330	615+675

a: 正丁醇代表正丁醇与甲酰氯酞菁铜反应后的产物, 余同; b: B 带主要由从深能级和填满的轨道到同样的 LUMO 轨道跃迁产生; c: Q 带主要由从酞菁的 HOMO 轨道到 LUMO 轨道的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生

表 1 是不同的脂肪醇与四甲酰氯酞菁铜反应后所得衍生物的紫外-可见吸收光谱。可以看出在酞菁环上引入不同脂肪醇的甲酰基团对酞菁的 B 带和 Q 带基本没有什么影响, 其中 335 和 610 nm 处的吸收峰为集聚体的吸收峰, 随着溶液浓度降低至 10⁻⁶ mol · L⁻¹ 左右会消失, 这可能是引入的脂肪链对酞菁环的大 π 共扼体系产生的电子效应不太明显所致^[12]。

这些酞菁配合物与脂肪醇反应有较大难度, 且反应不完全, 因此, 产物可能是一系列不同取代度的混合物。对照元素分析(见表 2)可以算出平均取代度, 从而了解不同长度的脂肪链化合物参于取代反应的难易程度。在相同的反应条件下, 脂肪醇与甲酰氯酞菁铜的反应程度取决于位阻效应, 链短的脂肪醇要比链长的更容易发生反应, 直链取代基比相应的支链取代基的取代度也要高一点。

Table 2 Elemental analysis of phthalocyanine copper derivatives substituted by aliphatic chain

	N 含量 /%	C 含量 /%	H 含量 /%	n	
丁基甲酸酯酞菁铜	实际值	12.50	62.07	4.92	2
	理论值	11.48	63.97	4.37	3
戊基甲酸酯酞菁铜	实际值	12.27	63.87	5.52	2
	理论值	10.86	65.15	5.43	7
己基甲酸酯酞菁铜	实际值	11.16	64.57	5.81	3
	理论值	10.30	66.21	5.89	0
辛基甲酸酯酞菁铜	实际值	12.37	60.06	4.75	1
	理论值	9.33	68.08	6.67	7
十二醇甲酸酯酞菁铜	实际值	12.08	60.58	4.89	1
	理论值	7.86	70.71	8.00	1

正丁基甲酸酯酞菁铜和正己基甲酸酯酞菁铜在 CDCl₃ 中有较大的溶解度, 可做核磁共振。如图 2 和图 3 所示, δ 7~8 间的 H 来自酞菁环, δ 0~2 间的 H 来自脂肪链, δ 3~4 间的氢为与酯基相邻的亚甲基上的 H, 由于合成所得的酞菁铜化合物为一组混合物, 所以氢谱峰为一宽峰。从核磁谱还可以看出脂肪醇已经和酞菁环上的酰氯发生了反应。

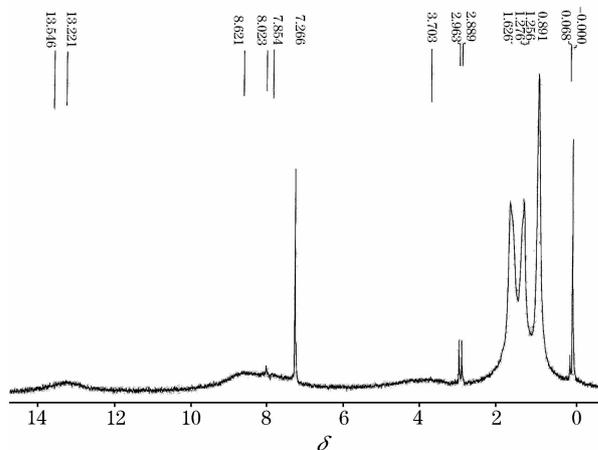


Fig. 2 ¹H NMR of butyl phthalocyanine copper

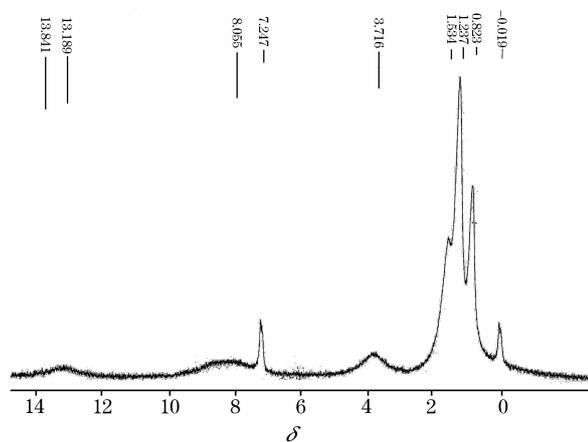


Fig. 3 ^1H NMR of hexyl phthalocyanine copper

2.2 溶解性

通常, 酞菁化合物由于分子大 π 键的作用, 相互间存在着较强的缔合行为, 使其在有机溶剂中的溶解度很小, 这就在一定程度上限制了对酞菁化合物性质的深入研究, 也极大地限制了它们在许多领域的应用。人们尝试着在酞菁的苯环或轴向位置上引入适当的取代基(如丁氧基)^[6], 增加酞菁在有机溶剂中的溶解度。在酞菁环上引入脂肪醇甲酰基后, 由于引入了脂肪链, 酞菁铜化合物在有机溶剂中的溶解性能明显提高。甲醇、戊醇、己醇、十二醇对应的甲酸酞菁铜化合物易溶于 THF, 微溶于 DMF, 氯仿等, 所以可以用 THF/DMF 来溶解、沉淀提纯上述化合物, 而且溶解性随着取代度的上升而增加。辛酯易溶于氯仿但微溶于 THF 或 DMF, 这在脂肪醇甲酸酞菁铜系列中是特殊的。

2.3 荧光性能

2.3.1 浓度对荧光性能的影响

表 3 列出了脂肪醇甲酸酞菁铜溶液不同浓度在激发波长 $\lambda_{\text{ex}}=299$ nm 时的荧光发射波长 (nm) 及强度。

Table 3 Influence of different concentration on the fluorescence spectra

浓度/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
正丁醇 ^a	0	250	250	475	425	440
正戊醇	29.8	318	349	516	513	440
正己醇	157	386	400	344	669	573
正辛醇	21	61	62	57	585	76
十二醇	174	518	813	559	590	570

a: 表中正丁醇代表正丁醇与甲酰氯酞菁铜反应后的产物, 余同

表 3 是脂肪醇甲酸酞菁铜系列衍生物的不同浓度溶液中的最大荧光发射波长及其强度。从表中酞菁化合物在不同浓度下的荧光强度可看出: 荧光强度不随浓度的变化而线性变化, 一般在 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右有最大值出现。这种现象的出现主要是由于酞菁特殊的化学结构引起的。酞菁化合物在微观上由于具有大 π 共轭的二维平面结构, 在溶液中容易聚合成二聚体或多聚体^[13], 作用导致荧光猝灭作用,

而使其荧光强度迅速下降。所以随着浓度的变小, 聚合体逐渐离散成单分子体, 由聚合而导致猝灭的机会就会减少, 在宏观上则表现为溶液的荧光强度增强, 但随着浓度进一步减少, 单分子体的浓度也会变小, 而使荧光强度减弱。在荧光强度产生最大值的浓度应当是聚合体完全转化成单分子体的界限浓度(见图 4)。

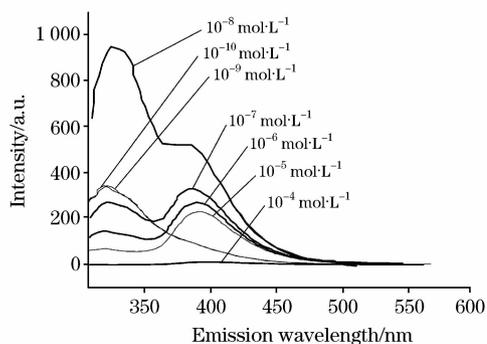


Fig. 4 Fluorescence of N-butyl formamide phthalocyanine copper with different concentration

2.3.2 取代基对荧光性能的影响

图 5 是不同链长的脂肪醇甲酸酞菁铜的荧光光谱, 5 个脂肪链取代基的甲酸酞菁铜化合物在相同浓度的溶液中 ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、相同激发波长下 (299 nm) 的最大发射波长皆为 330 nm, 荧光强度分别为 250, 349, 400, 62, 831。通过比较可发现, 取代酞菁铜的荧光光谱具有相似的形状, 荧光发射波长并不随取代基的链长而变化, 但长链取代酞菁铜的荧光强度要高于短链取代酞菁铜的强度, 这也是较长的取代链可以减少酞菁铜聚合的缘故。

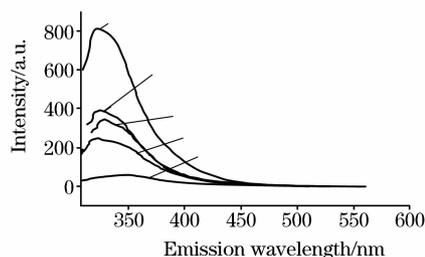


Fig. 5 The fluorescence spectrum of phthalocyanine copper derivatives substituted by aliphatic chain with different length of chain

1: 十二醇; 2: 乙醇; 3: 戊醇; 4: 丁醇; 5: 辛醇

3 结论

合成了以脂肪醇甲酰基为取代基的五种甲酰氯酞菁铜衍生物, 并通过红外光谱、紫外-可见光谱、元素分析和核磁共振等测试手段进行了研究。通过元素分析大致估算出脂肪醇对酞菁环上 4 个甲酰氯活性基团的取代度, 发现位阻小的链比位阻大的链更容易发生反应而使产物具有更高的取代度。通过引入脂肪链后, 酞菁铜在一般有机溶剂氯仿、THF、DMF 中的溶解性显著增强, 引入的脂肪醇甲酰基的长度对酞菁的 B 带和 Q 带基本没有什么影响, 给电子基团的引入

使 B 带红移。酞菁铜衍生物溶液在 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右有最大荧光发射强度, 高于该浓度范围, 酞菁铜衍生物将

自聚而导致荧光猝灭。荧光发射峰型不随脂肪醇基团的变化而改变, 但随着脂肪链的增长其强度有所增强。

参 考 文 献

- [1] de Diesbach H, Schmidt V, Decker E. *Helv. Chim. Acta*, 1923, 6: 548.
- [2] de Diesbach H, von der Weidd E. *Helv. Chim. Acta*, 1927, 10: 886.
- [3] HE Zhi-bing, HUANG Yong-gang, ZHANG Xi-wen, et al(何智兵, 黄永刚, 张溪文, 等). *Materials Review(材料导报)*; 2000, 14(10): 51.
- [4] GU Jian-hua, HUANG Song-yu, YAN Wei, et al(顾建华, 黄颂羽, 严伟, 等). *Journal of East China University of Science and Technology(华东理工大学学报)*, 1994, 20(6): 840.
- [5] GUO Zhuo, LUO Yan, GAO Li-xin, et al(郭卓, 罗艳, 高丽欣, 等). *Journal of Northeast Normal University(东北师范大学学报)*, 2002, 34(2): 59.
- [6] Wen T C, Chen S P, Tsai C Y. *Synthetic Metals*, 1998, 97: 105.
- [7] Slevin Jurgen, Görrler-Walrand Christiane, Binnemans Koen, *Materials Science and Engineering*, 2001, 18: 229.
- [8] Sakamoto Keiichi, Ohno Eiko. *Progress in Organic Coatings*, 1997, 31: 139.
- [9] WU Xing, YAO Rong, PAN Lan(吴星, 姚荣, 潘兰). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*, 1994, 10(2): 178.
- [10] Agulló-López F, Fernández-Lázaro F, De la Torre G, et al. *Synthetic Metals*, 1997, 84: 923.
- [11] WEI Wei, QU Xiao-sheng, ZHAO Xiang-gong(韦玮, 屈晓声, 赵祥功). *Journal of Functional Materials(功能材料)*, 1998, 29(5): 486.
- [12] LIU Cui-hua, LI Run-qing, ZHOU Wei-yi, et al(刘翠华, 李润卿, 周维义, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2000, 20(5): 706.
- [13] WEI Shao-hua, HUANG De-yin(魏少华, 黄德音). *Photographic Science and Photochemistry(感光科学与光化学)*, 2002, 20(6): 411.

Synthesis, Characterization and Fluorescent Properties of Copper Phthalocyanine Derivates Substituted by Aliphatic Alcohol

ZHANG Liang¹, XU Qing-feng¹, LU Jian-mei^{1, 2*}, YAO She-chun¹

1. Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006, China
2. Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China

Abstract A series of copper phthalocyanine derivatives substituted by aliphatic chain were obtained by the reaction of tetra-formyl chloride copper phthalocyanine and aliphatic alcohol such as n-butyl alcohol, n-amyl alcohol, n-hexyl alcohol, n-caprylic alcohol and lauryl alcohol. IR, UV-Vis, elemental analysis and ¹H NMR verified the structures and substituting degree. The solubility and the relationship between fluorescence and concentration and substituting group were studied in organic solution. It was confirmed that the solubility in organic solution was improved greatly, the fluorescence did not change in linear according to the concentration and the fluorescence of copper phthalocyanine derivatives substituted by the long alkyl was stronger than that substituted by the relatively short alkyl.

Keywords Phthalocyanine derivatives; Solubility; Fluorescence

(Received Oct. 6, 2005; accepted Jan. 8, 2006)

* Corresponding author