

(16) 83-88

八烷氧基 2,3-萘酞菁锌(Ⅱ)的合成及荧光光谱研究

杨素苓* 刘尔生 陈耐生 黄金陵

(福州大学化学系, 福州 350002)

卜平** 段武彪 吴谊群 左霞 毛桂杰

(黑龙江大学化学系, 哈尔滨 150080)

0614.241

0657.33

采用在强有机碱 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7 烯(简称 DBU)存在下的醇溶剂中,由“分子碎片”与锌盐通过模板反应的新方法合成了一组八烷氧基 2,3-萘酞菁锌配合物($\text{Zn}(\text{RO})_8\text{NPc}$, 其中 $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ 、 C_8H_{17} 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{NPc} = \text{C}_{48}\text{H}_{16}\text{N}_8$)。产物进行了元素分析和红外光谱分析,并研究了它们在不同溶剂中的荧光光谱。

锌配合物

关键词: 八烷氧基 萘酞菁锌 DBU 荧光光谱 合成

金属萘酞菁配合物具有特异的光学性质、电学性质、生物活性及良好的加工成型性和结构的多样性、功能的可调性,已成为正在崛起的新一代多功能材料,具有广泛的应用前景^[1]。

2,3-萘酞菁金属配合物是在相应酞菁配合物的分子上,分别在四个苯环的 2,3 位置上各再苯并一个苯环而得到的酞菁衍生物(如图 1a. 金属酞菁, b. 金属萘酞菁)。由于萘酞菁环比相应的酞菁环具有更大的芳烃 π -共轭体系,因而其电子吸收最大波长比相应酞菁配合物红移 100 nm 左右,达到 750-900 nm 的范围,与半导体二极管激光波长相匹配^[2]。因此,比酞菁具有更广泛的应用前景。但是无取代基的萘酞菁配合物难溶于水和有机溶剂,限制了对其性质和应用的研究。1971 年, Luk' Yanets 等^[3]采用钼酸铵催化法首次合成了周边有取代基的四(6-叔丁基)2,3-萘酞菁;1984 年, Kenney 和他的合作者^[4]首次制备了在中心离子的轴向上配位的萘酞菁硅($\text{Si}(\text{OSiR}_3)_2\text{NPc}$, $\text{R} = n-\text{C}_6\text{H}_{13}$)。他们的研究表明,在萘酞菁环的周边或轴上位置引入取代基,可大大提高此类配合物在水中或有机溶剂中的溶解度。

目前萘酞菁配合物的合成大多采用钼酸铵催化法,但该方法存在反应温度高、时间较长、产品纯化步骤繁杂等缺点。本文参照友田晴彦^[5]合成酞菁的方法,采用在强有机碱 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7 烯(简称 DBU)存在下的醇溶剂中,用锌离子作为“模板剂”与“分子碎片”1,4-二烷氧基 2,3-二氰基萘环合的新方法合成了一组尚未见报道的 5,9, 14, 18, 23, 27, 32, 36-八烷氧基 2,3-萘酞菁锌配合物($\text{Zn}(\text{RO})_8\text{NPc}$, 其中 $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ 、 C_8H_{17} 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{NPc} = \text{C}_{48}\text{H}_{16}\text{N}_8$)。产物经元素分析及红外光谱分析进行了表征,并研究了它们在不同溶剂中的荧光特性。

* 收稿日期:1996-05-07。 收修改稿日期:1996-11-04。

黑龙江省自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

** 化学系 93 级硕士生。

第一作者:杨素苓,女,51 岁,副教授。研究方向:配位化学与材料化学。

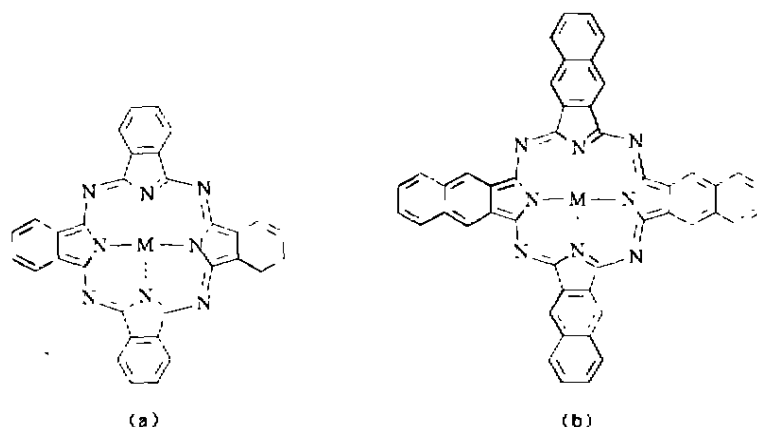


图 1 a. 金属酞菁的分子结构 b. 金属萘酞菁分子结构

Fig. 1 a. Structure of metal phthalocyanine b. Structure of metal naphthalocyanine

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

日本柳木 MT-3 型 C、H、N 元素分析仪;日本岛津 IR-408 红外分光光度计;日本岛津 RF-540 荧光光谱仪;美国 LEEMAN 公司 PLASMA-SPECI 电感耦合等离子发射光谱仪。

DBU、1,4-二烷氧基 2,3-二氰基萘和 2,3-二氰基萘均为本实验室合成,并经元素分析和红外光谱测定加以验证。其他试剂均为 A. R. 级,溶剂按文献^[6]方法提纯。

1.2 配合物的合成

在装有醇溶剂的三颈瓶中,按一定摩尔比依次加入 1,4-二烷氧基 2,3-二氰基萘(或 2,3-二氰基萘)、无水 ZnCl_2 、DBU,然后在 N_2 气氛下加热回流 6 小时,反应结束后,蒸去二分之一溶剂,冷却后加入适量甲醇,搅拌、过滤,产物依次用甲醇、3% 盐酸和水洗涤后,再用甲醇洗涤,并用二氯甲烷重结晶。

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成及各组分含量

表 1 列出了所合成配合物的元素分析结果,其中 C、H、N 用元素分析仪、Zn 含量用电感

表 1 配合物的元素分析结果(%)

Table 1 Elementary Analysis Results of the Compounds(%)^a

Compound	C	H	N	Zn
ZnPc	74.33(74.08)	3.04(3.11)	14.15(14.40)	8.51(8.40)
$\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{NPc}$	70.58(70.91)	6.38(6.54)	7.87(8.27)	4.90(4.82)
$\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_4\text{NPc}$	74.08(74.57)	8.25(8.49)	6.54(6.21)	3.89(3.63)
$\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_4\text{NPc}$	77.05(76.77)	9.71(9.66)	5.35(4.98)	3.02(2.90)

^a Data in brackets are calculated values.

耦合等离子发射光谱仪测定。分析结果与相应化学式计算值一致。实验表明该合成方法简便、反应条件温和、产物易纯化,产率均达到 50% 以上,高于 Cook 等^[7]采用无金属萘酞菁与金属盐反应合成八戊氧基萘酞菁铜的产率(仅为 23%)。

2.2 配合物的红外光谱

用 KBr 压片在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内测定了配合物的红外光谱,从所测得谱图看出,八烷氧基 2,3-萘酞菁锌配合物具有基本相似的红外谱图,图 2 为 ZnNPc 和 $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_8\text{NPc}$ 的红外光谱图。从图中可见:(1)有取代基的配合物与无取代基的配合物相比,前者在 $2960 \text{ cm}^{-1}(\text{vs})$ 和 $2825 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 处可见有表明烷氧基的 $\nu_s(-\text{CH}_3)$ 、 $\nu_s(-\text{CH}_2)$ 和 $\nu_s(-\text{CH}_2)_n$ 、 $\nu_s(-\text{CH}_2)_n$ 的强吸收峰,同时在 720 cm^{-1} 左右有弱的吸收峰,可归属为 $-(\text{CH}_2)_n-$ 的面内摇摆。并且在 $1150 \sim 1175 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,前者可观测到中等强度吸收峰($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$)。(2)由于供电子基团烷氧基的引入,使萘酞菁环中骨架的 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ($1575 \text{ cm}^{-1}(\text{vs})$ 、 $1625 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 及 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (1675 cm^{-1}) 的吸收有明显增强。另外,从不同烷氧基取代的 $\text{Zn}(\text{RO})_8\text{NPc}$ 的红外谱图还可看出随着 RO- 中碳链的增长, $-(\text{CH}_2)_n$ 的面内摇摆在 $720 \sim 730 \text{ cm}^{-1}$ 范围略变小。

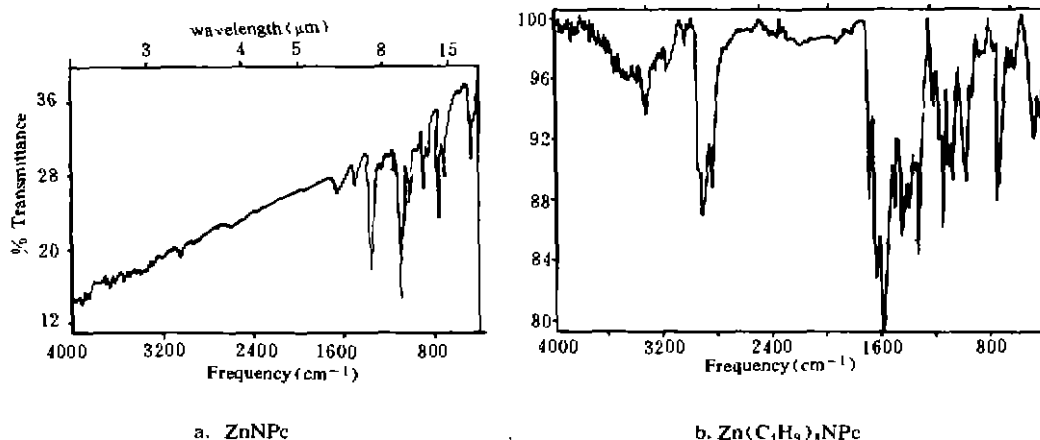


图2 配合物的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of the compounds

2.3 配合物的荧光光谱

分别在吡啶(py)、二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)和环己烷(C_6H_{12})等有机溶剂中测定了配合物的荧光光谱(激发光波长 $\lambda_{\text{ex}}=700 \text{ nm}$, 12°C , 配合物浓度均为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),测定结果见表2和图3。从测定结果看出:(1)在相同溶剂中 $\text{Zn}(\text{RO})_8\text{NPc}$ 的最大波长荧光峰位置均比 ZnNPc 向长波方向红移 $60 \sim 80 \text{ nm}$,并且当它们浓度相同时,前者的荧光强度一般也比后者有所增强。表明 RO- 基团的引入对荧光特性有较大影响。这是由于 RO- 基团是供电子的取代基,当 $\text{Zn}(\text{RO})_8\text{NPc}$ 分子受激发时,RO- 基上的非键电子被激发转移到环上,并且由于非键电子的电子云几乎与芳环上的 π 轨道平行,因而它们可共享共轭的 π 电子并形成更大的共轭体系,降低了 $\pi^*-\pi$ 间能级差,使荧光光谱发生红移。

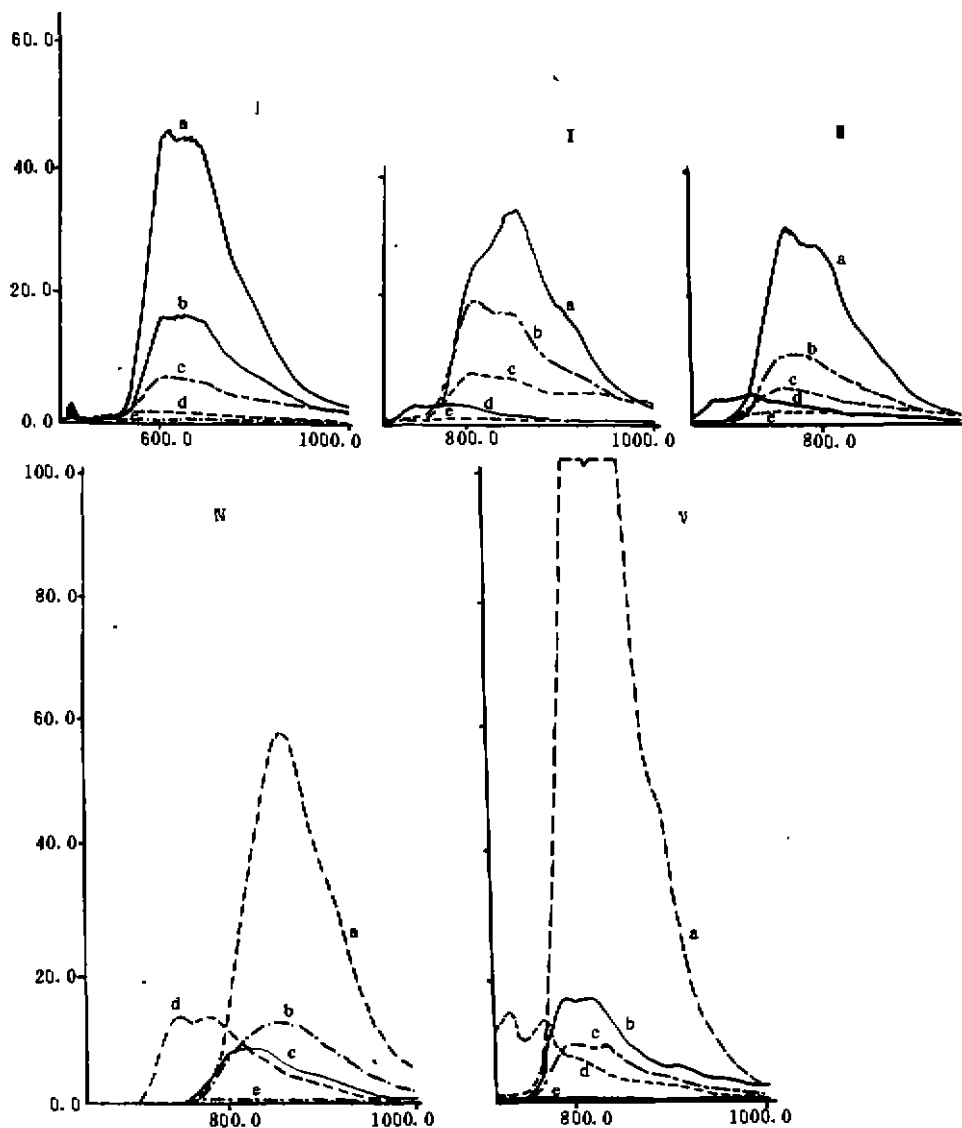


图3 配合物的荧光光谱图

Fig. 3 Fluorescence spectrum of the compounds in solvents (excited at 700 nm, 12 C, $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

I. in DMF	II. in DMSO	III. in py	IV. in CH_2Cl_2	V. in C_6H_{12}
a. $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_8\text{NPc}$	a. $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_8\text{NPc}$	a. $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{NPc}$	a. $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{NPc}$	a. $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{NPc}$
b. $\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_4\text{NPc}$	b. $\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_4\text{NPc}$	b. $\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_8\text{NPc}$	c. $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_4\text{NPc}$	b. $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_4\text{NPc}$
c. $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_8\text{NPc}$	c. $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_8\text{NPc}$	c. $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_4\text{NPc}$	b. $\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_8\text{NPc}$	c. $\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_8\text{NPc}$
d. ZnNPc	d. ZnNPc	d. ZnNPc	d. ZnNPc	d. $\text{C}_8\text{H}_{12}(\text{solvent})$
e. $\text{DMF}(\text{solvent})$	e. $\text{DMSO}(\text{solvent})$	e. $\text{py}(\text{solvent})$	e. $\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{solvent})$	e. ZnNPc

(2) 由于萘酞菁配合物比相应的酞菁配合物具有更大的芳烃 π 共轭体系, 且为平面型分子, 因此, 其荧光光谱比酞菁配合物向长波方向红移约 100 nm, 荧光强度一般也有所增加。另外 Zn^{2+} 的外电子层结构为闭壳层的惰性气体型, 属抗磁性离子, 当它与含芳烃基的萘酞菁形成配合物后, 能产生较强荧光, 且属于 L^*-L 型发光^[8], 其荧光属萘酞菁的 $\pi^*-\pi$ 跃迁。(3) 在本系列的 RO- 中, 碳链的长短对最大波长荧光峰位置影响不大, 但它们的荧光强度随溶剂的改变却有很大的差异。在 DMSO、DMF、py 等极性溶剂中配合物的荧光强度顺序为: $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O})_8\text{NPc} > \text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_8\text{NPc} > \text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_8\text{NPc}$; 而在非极性的 C_6H_{12} 和极性较弱的 CH_2Cl_2 中, 荧光强度则随 R 的碳链增长呈递降趋势, 即 $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O})_8\text{NPc} > \text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_8\text{NPc} > \text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_8\text{NPc}$, 同一配合物在不同溶剂中的荧光强度也差异较大, 其顺序如下:

$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O})_8\text{NPc}$: $\text{C}_6\text{H}_{12} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{DMF} > \text{DMSO} > \text{py}$;

$\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_8\text{NPc}$: $\text{C}_6\text{H}_{12} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{DMSO} > \text{DMF} > \text{py}$;

$\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_8\text{NPc}$: $\text{DMSO} > \text{DMF} > \text{py} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{C}_6\text{H}_{12}$ 。

这些结果说明溶剂对荧光光谱的影响较复杂, 即不仅存在由于溶剂的性质引起的溶剂效应, 而且可能存在溶剂的配位引起的配位溶剂效应。

表2 配合物的荧光光谱数据

Table 2 Fluorescence Spectrum Data of the Compounds*

solvent	λ_{em} (intensity)			
	ZnNPc	$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O})_8\text{NPc}$	$\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_8\text{NPc}$	$\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_8\text{NPc}$
DMSO	748(2.94)	812(26.47)	812(11.76)	812(20.00)
	788(2.35)	848(33.82)	848(10.58)	848(18.23)
DMF	740(2.35)	810(47.94)	810(7.65)	810(17.06)
	780(2.35)	832(47.05)	832(7.06)	832(17.06)
py	736(4.71)	812(31.18)	812(5.88)	812(11.76)
	772(4.71)	840(28.24)	840(5.29)	840(10.59)
CH_2Cl_2	748(13.53)			
	780(13.53)	852(68.23)	852(13.52)	820(9.41)
C_6H_{12}	728(14.71)	792(>100)	792(18.23)	792(7.06)
	768(12.35)	832(>100)	832(18.23)	816(7.06)

* excited at 700 nm, 12°C, $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

参 考 文 献

- [1] Nikeles, D. E.; Chiang, K.; Goldberg, H. A. et al *Proc. SPIE*, **1990**, **95**, 1248.
- [2] Gouterman, M. *J. Mol. Spectroscopy*, **1991**, **9**, 138-163.
- [3] Kovshev, E. I.; Puchnova, V. A.; Luk'yanets, E. A. *Zh. Org. Khim.*, **1971**, **7**, 369.
- [4] Wheeler, B. L.; Nagasubramanian, G.; Bard, A. J.; Bchechtman, L. A.; Dininny, D. R.; Kenney, M. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**, 7404.
- [5] Tomoda, H.; Saito, S.; Ogawa, S. *Chem. Lett.*, **1980**, 1277-1280.
- [6] Perrin, D. D.; Aroveg, W. L. F.; Perrin, D. R. 著, 时雨译, 实验室化学药品的提纯方法, 第二版, 北京: 化学工业出版社, **1987**, 53页.
- [7] Cook, M. J.; Dunn, A. J.; Howe, S. D.; Thomson, A. J. *Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1988**, **1**, 2453.
- [8] 陈国珍、黄贤智、许金钧、郑未梓、王尊本编著, 荧光分析法, 第二版, 科学出版社, **1990**, 66页.

STUDIES ON SYNTHESIS AND FLUORESCENCE SPECTRA OF THE OCTAALKOXY 2,3-NAPHTHALOCYANINES ZINC(I)

Yang Suling Liu Ersheng Chen Naisheng Huang Jinling

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Pu Ping Duan Wubiao Wu Yiqun Zuo Xia Mao Guijie

(Department of Chemistry, Heilongjiang University, Harbin 150080)

5, 9, 14, 18, 23, 27, 32, 36-octaalkoxy 2,3-naphthalocyanines($\text{Zn}(\text{RO})_8\text{NPc}$, $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, C_8H_{17} , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{NPc}=\text{C}_{48}\text{H}_{16}\text{N}_4$) and ZnNPc have been synthesized by a new method—the template reaction of “molecular fragments”—1, 4-dialkoxy-2, 3-dicyanonaphthalene or 2, 3-dicyanonaphthalene with anhydrous zinc chloride in *n*-amyl alcohol in the presence of 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-ene(DBU). These coordination compounds have been characterized by elemental analysis and IR. The fluorescence properties of the coordination compounds at 12 °C (excited at 700 nm, $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) have been studied in different organic solvent.

Keywords: octaalkoxy 2,3-naphthalocyanine zinc DBU
fluorescence spectrum synthesis