

四-4-(烷氧基-羰基)酞菁铜(II)的合成、 结构及其成膜性

金尚德 关景文 沈琪* 陈文启

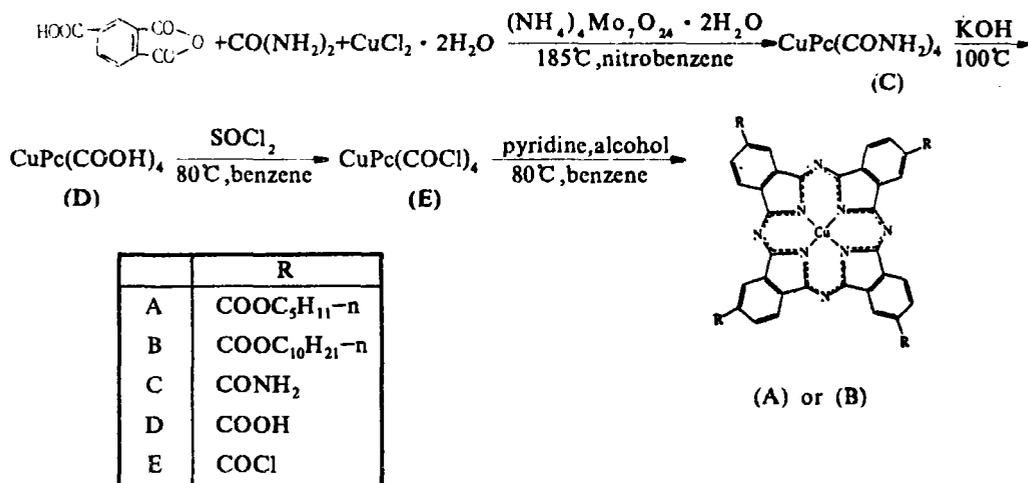
(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

本文合成了两种新型取代酞菁铜(II)配合物: 四-4-(戊氧基-羰基)酞菁铜(II)(A)和四-4-(癸氧基-羰基)酞菁铜(II)(B), 并通过元素分析、ESR、¹H-NMR 和 FT-IR 进行了表征。用可见光谱研究了它们在氯仿溶液中的聚集形式; 用 X-ray 粉末衍射方法研究了配合物的固相堆积排列结构。两种配合物的氯仿溶液在亚相(水)上的 π -A 曲线表明, 它们均有明显的“气”“液”“固”变化过程; 并能在不同的表面压力区间形成较好的单分子层和多分子层膜。

关键词: 酞菁铜(II)配合物 合成 结构 分子膜

前言

众所周知, 酞菁铜(II)配合物具有离域的大 π 键共轭体系; 而且有独特的物理化学性能, 如导电性、光电性、催化和灵敏性等, 以及良好的热稳定性和对衬底很强的附着力。所以, 如果它有较好的溶解性, 就可以制成功能性良好的膜材料。1983年 Baker 等^[1]首次成功地利用 LB 技术制备了可溶性酞菁分子膜, 并将其应用到光电池电子元件中, 展现了酞菁衍生物的性能和应用研究的广阔前景。本文通过以下反应合成了两种新型取代酞菁铜(II)配合物(A)和(B), 并对其结构和成膜性能进行了表征。



本文于1991年7月31日收到。
国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

实验部分

一. 试剂及分析方法

所用的试剂均为分析纯。DMF 和吡啶经 KOH 干燥脱水后蒸馏，苯经金属钠回流蒸出， CH_2Cl_2 经无水 CaCl_2 干燥后蒸馏，醇经 CaO 回流蒸出。

碳、氢、氮用意大利产 1106 型元素分析仪测定；铜含量用 SP 1900 型原子吸收分光光度计测定；IR 分析用 KBr 压片，经 FTS-20 型 Fourier 变换红外光谱仪测定； $^1\text{H-NMR}$ 以氘代氯仿为溶剂，在 JEOL 公司产 FX-100 核磁共振谱仪上测得；ESR 以甲苯为溶剂在 JES-FE3AX 型顺磁共振谱仪上测得；可见光谱以氯仿为溶剂，在德国产 SPCORD 紫外可见光谱仪上测得；X-ray 粉末衍射用荷兰产 PW-1700 衍射仪上测定；表面压力 (π) - 单分子所占面积 (A) 曲线用吉林大学产 JC-1 型 LB 膜机测定。

二. 酞菁铜 (II) 配合物的合成

1. 配合物 (C) 的合成⁽²⁾：偏苯酸酐 (10g, 0.05mol)、尿素 (30g, 0.5mol)、氯化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5.1g, 0.03mol) 以及钼酸铵 (1.0g, 0.001mol) 用研钵研细混匀后，以硝基苯为溶剂，185℃ 搅拌反应 4h。深兰色固体用甲醇洗至无硝基苯，真空干燥 24h (70℃) 得 8.23g 配合物 (C)，收率为 88%。

2. 配合物 (D) 的合成⁽³⁾：研细的配合物 (C) (8.23g)、氢氧化钾 (250g) 和水 (200ml) 混合回流 48h 后，用 400ml 水稀释过滤，兰色滤液用浓盐酸酸化至 $\text{pH} \approx 2$ ，产生大量兰色絮状沉淀。沉淀依次用 0.1mol/l 盐酸、水、丙酮和乙醚洗。干燥的粗产物与 500ml 水混合后，用 0.1mol/l 氢氧化钾溶液调 $\text{pH} \approx 10$ ，搅匀过滤，滤液再用 6mol/l 盐酸调 $\text{pH} \approx 2$ ，分离出沉淀。如此反复三次。最后水洗至中性，再分别用乙醇和乙醚洗，真空干燥 24h (P_2O_5) 得 6.45g 配合物 (D)，收率为 78%。

3. 配合物 (E) 的合成：配合物 (D) (3.0g)、氯化亚砷 (10ml)、DMF (2ml) 和苯混合回流反应 24h。蒸出未反应物，兰色粉末粗产物经 CH_2Cl_2 抽提得 2.8g 配合物 (E)，收率为 85%。

4. 配合物 (A) 和 (B) 的合成：配合物 (E) (1.0g)、吡啶 (1.0g) 和正戊醇 (1.7g) 或正癸醇 (3.0g) 在苯中回流反应 40h。离心分离后，固体沉淀用少量苯洗两次，苯溶液合并浓缩，以丙酮为沉淀剂，分离出粗产物再用苯溶解，用丙酮沉淀，如此反复三次。最后真空干燥 24h (100℃) 得兰色粉末配合物 (A) 0.56g 和 (B) 0.70g，收率分别为 45% 和 44%。

三. π - A 曲线

将 100 μl 配合物的氯仿溶液 (10^{-4}mol/l) 滴在亚相水 ($\text{pH} \approx 5.4$) 面上，待氯仿完全挥发 (约 30min)，沿横向加压，控制压缩速度 1cm/min，随挡板推进，压力不断增加，直到膜完全崩溃，记录整个过程，绘成 μ - A 曲线。

结果与讨论

一. 合成和表征

为了得到纯度很好和收率较高的配合物，必须控制每一步反应产物的纯度，尤其是酞氮的制备和称量加料过程中，一定要严格除水，防止其水解。配合物 (A) 和 (B) 的元素分析、FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 ESR (表 1) 均证明它们的组成和结构是正确的。其中，红外光谱 750 (m)、730 (vs)、670 (w) cm^{-1} 是酞菁铜 (II) 环上氮的变形振动吸收值⁽⁴⁾；非常强的

1720cm^{-1} 是取代基上的羰基特征吸收, 它比四-4-羧酸酞菁铜(II)的羰基吸收 $1696\sim 1699\text{cm}^{-1}$ (5) 向高波数移动很多, 原因是由于羧酸中存在分子间氢键 ($-\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-$), 削弱了羰基的振动频率, 使之红移。

表1 配合物(A)和(B)的元素分析、FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 ESRTable 1 Elemental Analyses, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ and ESR of Complex Compounds (A) and (B)

complexes	wt. mol.	elemental analyses	FT-IR(cm^{-1})				$^1\text{H-NMR}$	ESR
(A) $\text{CuC}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_8$	1032.65	C 64.85 (65.13) H 5.41 (5.46) N 10.88 (10.85) Cu 6.14 (6.15)	670(w) 840(m) 1050(w) 1245(vs) 1455(m) 1720(vs)	730(vs) 910(w) 1085(vs) 1280(s) 1505(m) 2850(w)	750(m) 930(w) 1125(w) 1340(s) 1585(w) 2920(m)	775(w) 965(m) 1180(s) 1385(m) 1610(m) 2950(w)	7.35-7.14(12H) 3.75(8H) 1.41-1.25(24H) 0.91(12H)	$g=2.0675$ $\Delta H=100\text{Gs}$
(B) $\text{CuC}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_8$	1313.19	C 69.14 (69.51) H 7.33 (7.37) N 8.46 (8.53) Cu 5.0 (4.84)	670(w) 840(m) 1085(vs) 1240(vs) 1455(m) 1720(vs)	730(vs) 930(w) 1125(w) 1280(s) 1505(m) 2850(w)	750(m) 965(w) 1145(w) 1340(s) 1585(w) 2920(m)	775(w) 1050(w) 1180(s) 1385(m) 1610(m) 2950(w)	7.36-7.14(12H) 3.75(8H) 1.85-1.31(64H) 0.92(12H)	$g=2.0677$ $\Delta H=100\text{Gs}$

配合物(A)和(B)均能溶解于THF、苯、甲苯、 CH_2Cl_2 和 CH_3Cl 等有机溶剂中, 这正是酞菁类膜材料的必要条件之一。

二. 配合物在氯仿中的缔合

酞菁铜(II)有一个共轭大 π 键, 因此它在可见光区域有明显的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁吸收。由配合物(A)和(B)氯仿溶液的可见光谱(图1)可以看出, 两种配合物都在610nm和680nm附近有分别表征双分子缔合和单分子的吸收峰⁽⁶⁾, 并且双分子缔合和单分子的吸收峰的相对强度明显依赖于溶液浓度, 即610nm附近的峰强随溶液浓度的减小相对减小, 相反680nm附近的峰强则相对增大(图1A)。这表明溶液中存在着单分子态(680nm)和双分子态(610nm)之间的动态平衡: $2\text{CuPcR}_4 \rightleftharpoons (\text{CuPcR}_4)_2$, 且随浓度的降低平衡向左移动。

三. 固体配合物的结构

X-ray粉末衍射方法是研究固体配合物分子大小和堆积排列方式的有效方法。为此, 我们对配合物(A)和(B)进行了X-ray粉末衍射分析(图2)。在 2θ 为 $3\sim 80^\circ$ 范围内, A有五个衍射峰, 其网面间距 d 分别为: 2.02 (4.36°), 1.42 (6.22°), 1.00 (8.82°), 0.89 (9.90°) 和 0.34 (26.28°) nm; 而B有三个衍射峰, 其网面间距 d 分别为: 2.33 (3.78°), 1.65 (5.36°) 和 0.34 (26.33°) nm, $\sim 18^\circ$ 附近的馒头峰可能是由于部分配合物结晶不好所致。

图 1 配合物(A)和(B)在氯仿溶液中的可见光谱图
Fig.1 Visible spectra of complex compounds (A) and (B) in chloroform solution at room-temperature

a = 8.6×10^{-6} mol/l, b = 4.3×10^{-6} mol/l,
c = 2.7×10^{-6} mol/l, d = 1.5×10^{-6} mol/l,
e = 0.9×10^{-6} mol/l, f = 6.5×10^{-6} mol/l,

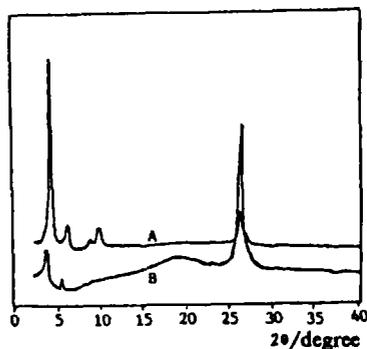
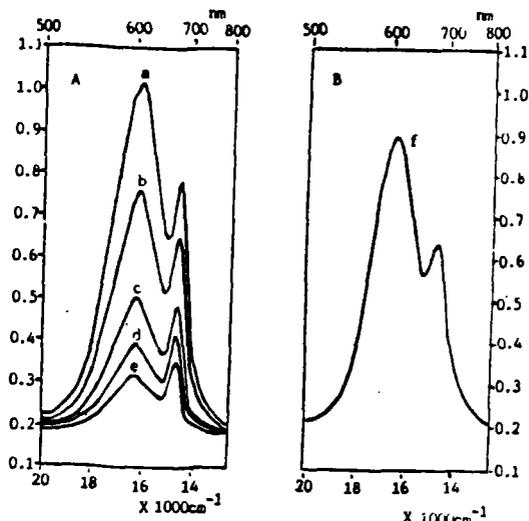


图 2 配合物(A)和(B)的 X-射线粉末衍射图
Fig.2 X-ray diffraction spectra of complex compounds (A) and (B)



图 3 配合物(A)和(B)的粉末分子堆积排列图形
Fig.3 Some simple stacking arrangements of complex compounds (A) and (B)

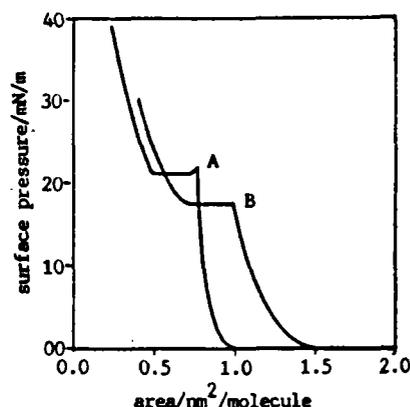
从上述结果可以认为, 整个酞菁铜 (II) 配合物分子均处在一个平面上, 并且相互平行地倾斜堆积排列 (图 3)。0.34nm (A 和 B) 为邻近分子间的垂直距离, 这与某些酞菁铜 (II) 配合物的文献值非常接近^(4,7); 2.02nm (A) 和 2.33nm (B) 可解释为取代酞菁铜 (II) 平面分子的边长, 由于 B 比 A 的取代基长, 其边长也长, 这是合理的; 反映中间衍射角的 d 值: 1.42、1.00、0.89nm(A) 和 1.65nm(B) 可以认为是邻近分子沿着堆积排列方向(axis)的分子间距离, A 有三个轴方向分子间距离, 可能是由于 A 有三种排列方式所致。由此可以计算平面分子的平展分子面积: $S_{max}^A = 2.02^2 = 4.08\text{nm}^2$, $S_{max}^B = 2.33^2 = 5.43\text{nm}^2$, 最小截面积: $S_{min}^A = 2.02 \times 0.34 = 0.69\text{nm}^2$, $S_{min}^B = 2.33 \times 0.34 = 0.79\text{nm}^2$, 倾斜角 θ : $\theta_1^A = 76.1^\circ$, $\theta_2^A = 70.1^\circ$, $\theta_3^A = 67.5^\circ$ 和 $\theta^B = 78.1^\circ$, 以及相邻分子间相互交错的距离 n : $n_1^A = 1.38$, $n_2^A = 0.94$, $n_3^A = 0.82\text{nm}$ 和 $n^B = 1.61\text{nm}$ 。

四.配合物的成膜性

由配合物 (A) 和 (B) 的 π -A 曲线 (图 4) 可以看出, 当单分子截面积 $S_1^A \approx 1.00\text{nm}^2$ 和 $S_1^B \approx 1.49\text{nm}^2$ 时, A 和 B 分子开始由“气相”排列转入“液相”排列; 当表面压力约为 2.5mN/m (A) 和 3.0mN/m (B) 时, 分子进入“固相”排列阶段, 并且随表面压力的增加, π -A 曲线近乎成直线, 分子形成较好的固态凝聚膜, 一直到表面压力为 21.8mN/m ($S_2^A \approx 0.76\text{nm}^2$) (A) 和 16.8mN/m ($S_2^B \approx 0.97\text{nm}^2$) (B) 时, 固态膜发生相变, 第一成膜过程完全结束, 表面压力突然下降一点 ($\sim 0.8\text{mN/m}$) 然后趋于恒定 (A) 或者表面压力直接转入恒定 (B)。此时新的薄膜逐渐形成, 其单分子截面积急骤减小。当 $S_3^A \approx 0.49\text{nm}^2$ 和 $S_3^B \approx 0.70\text{nm}^2$ 时, 开始第二次成膜。当表面压力达到 38.8mN/m (A) 和 30.5mN/m (B) 时, 膜完全崩溃, 此时单分子截面积 $S_4^A \approx 0.22\text{nm}^2$ 和 $S_4^B \approx 0.40\text{nm}^2$ 。

图 4 配合物(A)和(B)的等温 π -A 曲线

Fig.4 Surface pressure(π)-area(A) isotherms for the complex compounds (A) and (B)



由以上分析可知, A 和 B 在第一成膜区间整个“气”“液”“固”变化过程中, 其单分子截面积小于分子本身平展面积, 大于分子本身最小截面积, 即 $S_{\max}^A > S^A(S_1^A \sim S_2^A) > S_{\min}^A$, $S_{\max}^B > S^B(S_1^B \sim S_2^B) > S_{\min}^B$, 说明在此成膜过程中, A 和 B 分子均是以倾斜的方式相互平行排列的, 并且形成较好的单分子层膜。在第二次成膜过程中, $\frac{1}{3}S_{\max}^A > S^A(S_3^A \sim S_4^A) \approx \frac{1}{3}S_{\min}^A$, $\frac{1}{2}S_{\max}^B > S^B(S_3^B \sim S_4^B) \approx \frac{1}{2}S_{\min}^B$, 说明 A 和 B 分子以近乎垂直的方式平行排列, 分别形成三分子层和双分子层复合膜的。A 比 B 多一层, 可能是由于 A 分子比 B 分子的取代基短, 比较易重叠。

小 结

本文报道了配合物(A)和(B)的合成和固体粉末的分子结构及其成膜性。结构相似的配合物 (A) 和 (B) 均能在不同表面压力区间形成较好的单分子层膜或多分子层膜。这个结果与一般的膜材料只能形成单分子层膜有所区别。因此, 进一步详细研究这两种配合物成膜过程中和成膜后的物理化学性能, 对发展酞菁类 LB 膜及其分子电子器件具有深远意义。

参 考 文 献

- [1] Baker, S., Petty, M.C., Robbets, G.G., Twigg, M.V., *Thin Solid Films*, **99**, 53(1983).
[2] Shirai, H., Maruyama, A., Kobayashi, K., Hojo, N., *Makromol. Chem.*, **181**, 575(1980).
[3] Shirai, H., Yagi, S., Suzuki, A., Hojo, N., *Makromol. Chem.*, **178**, 1889(1977).
[4] Sharp, J.H., Lardon, M., *J. Phys. Chem.*, **72**, 3230(1968).
[5] Achar, B.N., Fohlen, G.M., Parker, J.A., Keshavayya, J., *Indian J. Chem.*, **27(A)**, 411(1988).
[6] (a) Monahan, A.R., Brado, J.A., Deluca, A.F., *J. Phys. Chem.*, **76(3)**, 446(1972).
(b) Kane, A.R., Sullivan, J.F., Kenny, D.H., Kenney, M.E., *Inorg. Chem.*, **9(6)**, 1445(1970).
[7] Snow, A.W., Jarvis, N.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4706(1984).

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COPPER(II)-
TETRA-4-(ALKOXY-CARBONYL) PHTHALOCYANINES
AND THEIR FORMATION OF FILMS**

Jin Shangde Guan Jingwen Shen Qi Chen Wenqi

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

In this paper, copper(II)-tetra-4-(pentoxy-carbonyl)phthalocyanine (A) and copper(II)-tetra-4-(decoxy-carbonyl) phthalocyanine (B) were synthesized and characterized by elemental analysis, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ and ESR. The compounds association in CHCl_3 solution and the stacking arrangements of the powder compounds were studied by means of Visible spectra and X-ray diffraction respectively. Surface pressure(π)-area(A) isotherms for both compounds in CHCl_3 solution onto subphase(water) at room-temperature showed that the two compounds obviously existed the transformation processes of "gas" "liquid" "solid", and could form the better monolayer and multilayer molecular films.

Keywords: copper(II)-phthalocyanine synthesis structure molecular film