

四苯氧基酞菁镁、锰、铝和锌的合成和性质

吴星* 姚荣 潘兰
张国林 王葆生 陈忠

(扬州大学师范学院化学系, 扬州 225002)
(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210008)

合成了新的酞菁配合物 4,4',4'',4'''-四苯氧基酞菁镁[TPhOPcMg(II)], 锰[TPhOPcMn(III)Ac], 铝[TPhOPcAl(III)Cl], 锌[TPhOPcZn(II)]测定了它们的 IR、UV-Vis 光谱, 在 DMF 中的氧化还原半波电势($E_{1/2}$)、电子转移速度常数、在乙腈中的荧光性质及锰的配合物在不同电位下的光谱变化情况。

关键词: 酞菁 镁 锰 铝 锌 荧光

铝、镁、锌、镓等酞菁配合物具有较强的光催化、光敏化、氧化还原能力和荧光特性, 作为生物体中癌细胞的检测和抑制癌细胞生长的活性物质的研究受到了人们的高度重视^(1,2)。但大多数酞菁配合物溶解性较差, 通常人们合成烷氧基取代的酞菁配合物和磺化酞菁配合物使其分别在有机溶剂和水中有良好的溶解性, 进而研究它们的性质。我们合成了 4,4',4'',4'''-四苯氧基酞菁镁[TPhOPcMg(II)], 锰[TPhOPcMn(III)Ac], 铝[TPhOPcAl(III)Cl], 锌[TPhOPcZn(II)], 测定了配合物的 UV-Vis、IR 光谱、氧化还原半波电势($E_{1/2}$)、电子转移速度常数(k_e)及配合物的荧光等性质。

实 验 部 分

一.原料和试剂

4-苯氧基邻苯二腈、四丁基高氯酸铵(TBAP), 按文献⁽³⁾制得, 其余试剂为国产分析纯, 且按文献方法提纯。

二.仪器和测试条件

- 1.金属离子含量测定: EDTA 容量分析法。
- 2.C、H、N 含量分析: 美国 Perkin Elmer 公司 240C 型元素分析仪。
- 3.红外吸收光谱测定: 美国 Nicolet 公司 170SX 型红外光谱仪, KBr 压片法。
- 4.紫外可见吸收光谱测定: 日本岛津 UV-240 型紫外可见分光光度计。
- 5.电化学性质测试: HOP-I 型恒电位仪, LZ-3036 型 X-Y 函数记录仪。三电极体系铂丝(栅)为工作, 银丝为参比电极, 二茂铁为内参比物, 溶剂 DMF, 支持电解质 TBAP。
- 6.荧光激发和发射光谱测定: 美国 SLM8000C 型荧光分光光度计。
- 7.荧光寿命测定: 以英国光物理公司的闸通管放电灯(N_2 , 337nm)作为激光光源, 接受系

本文于1993年4月26日收到。

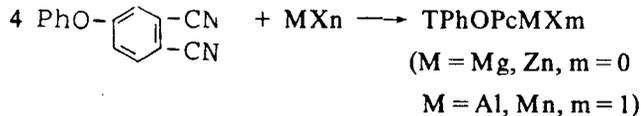
国家自然科学基金和江苏省教委自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

统为 Model 7150, 多通分析器和 Model (SP-70/80) 单电子计数系统通过微机采集和拟合数据。

三. 配合物的合成

取 4-苯氧基邻苯二腈分别与锌、铝、镁、锰的无水醋酸盐或无水氯化物按摩尔比 4: 1 均匀混合, 在氮气气氛中于 180–240℃ 反应 2–4 h, 得紫黑色固体。合成反应可表示成:



将产物分别用乙醇、丙酮、氯仿抽提, 硅胶层析分离提纯, 真空干燥, 分别获得 TPhOPc-Al(III)Cl、TPhOPcMn(III)Ac、TPhOPcMg(II)、TPhOPcZn(II)、(TPhOPc = (C₆H₅O)₄-C₃₂H₁₂N₈; Ac = CH₃COO⁻, 元素分析结果见表 1)。

结 果 讨 论

一. 配合物的 UV-Vis、IR 光谱

配合物的电子吸收光谱及 M-N 振动吸收峰的数值见表 2, Mg(II)、Zn(II)的配合物的 Q 带相近。Mn(III)、Al(III)的配合物的 Q 带较 Zn(II)、Mg(II)的配合物有较大程度的红移(与典型的三价金属酞菁配合物的 Q 带相似), 且 650nm 左右的吸收峰较强, 说明 Mn(III)、Al(III)的配合物在 DMF 溶液中有很程度的聚合^[4]。配合物的 MLCT 带(对应于中央体的 Eg(dxz, dyz)向配体酞菁的 eg(π*)的跃迁)位置为 Zn(II)比 Mn(II)的配合物略有紫移, Al(III)、Mg(II)的配合物没有 MLCT 光谱, 这与理论一致。

与对应的未取代的金属酞菁配合物相比, 四苯氧基酞菁锰、铝、锌、镁的红外光谱无明显差别, 芳醚特征吸收被酞菁环的 γ_{CN}、β_{CN}、γ_{CC} 振动所掩盖。

表 1 配合物的元素分析

Table 1 Elemental Analyses of Complexes

complexes	calc. (found) %			
	C	H	N	M
TPhOPcZn(II)	71.08(71.43)	3.41(3.11)	11.84(11.49)	6.91(7.24)
TPhOPcMn(III)Ac	70.02(70.34)	3.55(3.48)	11.26(11.54)	5.22(5.02)
TPhOPcAl(III)Cl	71.30(71.75)	3.42(3.27)	11.88(12.02)	2.86(3.34)
TPhOPcMg(II)	74.30(74.62)	3.56(3.39)	12.38(12.62)	2.69(2.98)

表 2 配合物的 UV-Vis 和 IR 光谱数据

Table 2 UV-Vis, IR Spectra Data of Complexes

spectra		TPhOPcMg	TPhOPcZn	TPhOPcMnAc	TPhOPcAlCl
UV-Vis (nm)	Q	682.1(5.64)	679.5(5.63)	729.7(5.74)	692.5(5.86)
		618.6(4.98)	612.3(4.90)	657.7(5.31)	625.3(5.24)
	soret	323.7(5.54)	350.9(5.50)	366.0(5.42)	345.9(5.56)
	MLCT		294.1(5.81)	298.4(5.83)	
IR (cm ⁻¹)	M-N	500.01	501.35	509.27	500.72
		939.20	945.09	949.76	939.56

三.配合物的电化学性质

配合物在 DMF 中, 在 -1.8~1.0V 区间内的氧化还原半波电势 $E_{1/2}$ 值列于表 3, TPhOPcAl(III)Cl 的循环伏安曲线及不同扫描速度和不同电位区间(相对于饱和甘汞电极)见图 1.

表 3 配合物的 $E_{1/2}$ 值

Table 3 $E_{1/2}$ of Complexes

complexes	$E_{1/2}$ (V)		
	Pc^{3-}/Pc^{4-}	Pc^{2-}/Pc^{3-}	Pc^{-}/Pc^{2-}
TNPcZn ⁽⁵⁾	-0.90	-0.63	+0.80
TPhOPcZn	-1.18	-0.78	+0.73
TPhOPcAlCl	-1.21	-0.65	+0.66
TPhOPcMnAc [*]	-1.43	-0.56	+0.77
TPhOPcMg	-1.15	-0.70	+0.68

* $E_{1/2}(Mn^{3+}/Mn^{2+})=0.40V$ $E_{1/2}(Mn^{4+}/Mn^{3+})=0.58V$

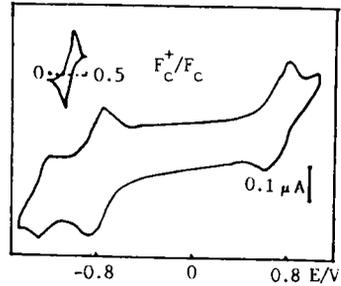
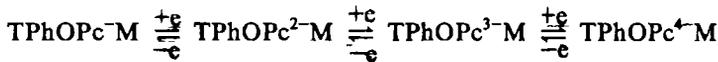


图 1 TPhOPcAl(III)Cl 在 DMF 中的伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms of TPhOPcAl(III)Cl in DMF

与四硝基酞菁锌(TNPcZn)相比较⁽⁵⁾, 可以确定 TPhOPcZn(II), TPhOPcMg(II), TPhOPcAl(III)Cl 在 DMF 中发生了下列反应:



TPhOPcMn(III)Ac 则发生了下列反应:

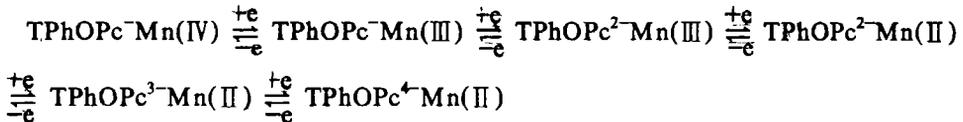


表 4 配合物在 DMF 中的电化学参数^{*}

Table 4 Electrochemical Data of Complexes in DMF

complexes	V(V/s)	Pc^{3-}/Pc^{4-}		Pc^{2-}/Pc^{3-}		Pc^{-}/Pc^{2-}		Mn^{3+}/Mn^{2+}	
		$i_p V^{-1/2}$	ΔE_p	$i_p V^{-1/2}$	ΔE_p	$i_p V^{-1/2}$	ΔE_p	$i_p V^{-1/2}$	ΔE_p
TPhOPcZn	0.1	0.514	80	0.419	70	0.397	65		
	0.2	0.498	80	0.417	75	0.391	65		
	0.3	0.500	80	0.410	70	0.380	70		
TPhOPcAlCl	0.1	0.632	72	0.534	70	0.499	65		
	0.2	0.621	75	0.544	70	0.498	65		
	0.3	0.643	75	0.537	70	0.502	65		
TPhOPcMnAc	0.1	0.707	70	0.474	65			0.478	100
	0.2	0.699	70	0.469	65			0.470	100
	0.3	0.697	70	0.466				0.460	100
TPhOPcMg	0.1	0.572	75	0.498	70	0.418	65		
	0.2	0.564	75	0.487	70	0.416	65		
	0.3	0.560	75	0.495	70	0.412	70		

* $i_p V^{-1/2}$: $\mu A \cdot (V/s)^{-1/2}$; $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| / 2$ (mV)

按文献⁽⁶⁾方法对配合物的电化学行为进行研究, 除 TPhOPcMn(III)Ac 的

Pc^- / Pc^{2-} 、 $Mn(IV) / Mn(III)$ 电对的氧化还原反应可逆性较差外,其余配合物的氧化还原反应均是准可逆的,都是以扩散控制为主的单电子转移氧化还原反应,故可计算电子转移速度常数 k_s 。

比较所合成配合物的 k_s 值,发现 k_s 值的大小基本按 $Mn(III) > Al(III) > Mg(II) > Zn(II)$ 的顺序排列,造成此顺序的原因有待进一步研究。

表5 配合物的电子转移速度常数

Table 5 Electron Transfer Rate Constants of Complexes

complexes	$k_s \times 10^3$ (cm/s)			
	Pc^{3+} / Pc^{4-}	Pc^{2-} / Pc^{3-}	Pc^- / Pc^{2-}	Mn^{3+} / Mn^{2+}
TPhOPcZn	1.20	1.44	2.28	
TPhOPcAlCl	1.76	1.99	2.35	
TPhOPcMnAc	2.26	3.25		0.295
TPhOPcMg	1.54	1.81	2.29	

三. TPhOPcMn(III)Ac 的光谱-电化学性质

取 TPhOPcMn(III)Ac 的 DMF 溶液控制在 $-0.8V$ (相当于饱和甘汞电极) 电解还原, 发现溶液颜色由蓝变黄, (电子吸收光谱见图 2) 还原产物的 Q 带兰移至 $662nm$ 处, 在 $472nm$ 和 $816nm$ 附近出现了新的吸收峰, 在 756 、 688 、 $384nm$ 处出现等吸收点。这与 Engelsma 等观察到的 $PcMn(II)$ 在 Py 中的光谱相类似⁽⁷⁾, $472nm$ 的吸收是 $Mn(II)$ 的 $eg(dxz / dyz)$ 轨道向酞菁环的 π^* 轨道的跃迁所造成, 说明 TPhOPcMn(III)Ac 的第一个还原反应的产物是 TPhOPcMn(II)。

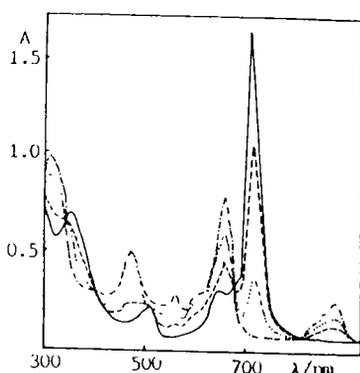


图2 TPhOPcMn(III)Ac在DMF中的电解还原光谱($-0.8V$)

Fig.2 Absorption spectra of TPhOPcMn(III)Ac in DMF, when undergoing electrolyzed reduction($-0.8V$)

——0 min - - - - - 5min
20min - · - · - · 35min

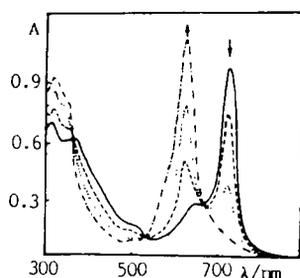
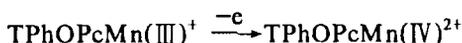


图3 TPhOPcMn(III)Ac在DMF中的电解氧化光谱($0.6V$)

Fig.3 Absorption spectra of TPhOPcMn(III)Ac in DMF, when undergoing electrolyzed oxidation($0.6V$)

当控制 $+0.6V$ 电解氧化 TPhOPcMn(III)Ac 时, 溶液变成绿色, 氧化产物的 Q 带兰移至 $661nm$ 处, 得到与 TPhOPcMn(IV)(CN)₂ 相类似的电子吸收光谱⁽⁸⁾ (图 3), 因而 TPhOPcMn

(III)Ac 的第一个氧化反应可表示成:



控制-1.2V、-1.6V 或+1.0V 电位进一步电解时, 溶液的吸收峰很快减弱甚至消失, 酞菁配合物被迅速分解, 因而没有观察到 Pc^- 、 Pc^{3-} 、 Pc^{4-} 的特征电子吸收光谱。

四. 配合物的荧光特性

除 TPhOPcMn(III)Ac 的荧光很弱, 荧光寿命很短(0.239ns)外, 其余所合成的配合物在 CH_3CN 中均有很强的荧光(见表 6), 其荧光强度和荧光寿命的顺序为:



图 4 给出了配合物的荧光强度随浓度的变化关系, 从图中可以看出, 在配合物浓度为 10^{-5} ~ 10^{-7} 之间, 随着配合物浓度的增加, 荧光强度上升, 当配合物浓度大于 $4 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 荧光强度随着浓度的上升而下降, 这主要是在高浓度时酞菁配合物发生强烈的二聚甚至多聚, 而使体系的荧光减弱⁽⁹⁾。

图 4 配合物浓度与荧光强度的关系

Fig.4 Relationship between the fluorescent strength and concentration of complexes

—•—•— TPhOPcAl(III)Cl
 - - - x - - - TPhOPcMg(II)
 - - - • - - - TPhOPcZn(II)

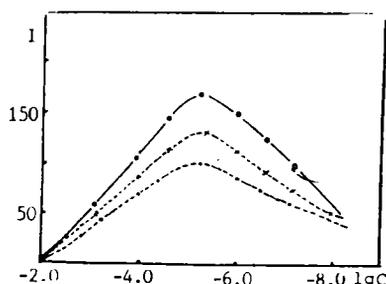


表 6 乙腈溶液中配合物的激发和发射光谱数据

Table 6 EX and EM Spectrum Data of Complexes Solutions (in CH_3CN $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

complexes	EX spectra			EM spectra			lifetime (μs)
	EM (nm)	max (nm)	F	EX (nm)	max (nm)	F	
TPhOPcZn	760	682	101.9	290	752	21.7	0.265
		622	6.425		690	98.4	
TPhOPcMg	760	688	70.95	350	754	16.3	0.295
		622	4.219		687	115.8	
TPhOPcAlCl	770	689		290	768	14.3	0.310
		622			698	140.8	

五. 结论

1. TPhOPcMn(III)Ac 是过渡金属酞菁配合物, 配合物中中心原子的 d 轨道分裂成 $a_1g(dz^2)$ 、 $eg(dxz, dyz)$ 、 $b_2g(dxy)$ 、 $b_1g(dx^2-y^2)$ 轨道, $\text{Mn(III)}(3d^4)$ 的配合物是顺磁性的, 由于其顺磁性效应使分子间窜越效率增加, 故几乎没有荧光; Mn(III) 的 eg 轨道与酞菁环的 π 轨道作用, 使酞菁环的电荷更分散, 酞菁环的 $a_{1u}(\pi)$ 、 $eg(\pi^*)$ 能差减小, 因而 TPhOPcMn(III) 的 Q 带“反常”红移, TPhOPcMn(III)Ac 中 Ac 与 Mn(III) 较强的配位作用, 使配合物更易附着在电极表面, 加快了电子转移的速率, 因此, TPhOPcMn(III)Ac 很有希望成为良好的氧化还原催化剂。

2. 四苯氧基酞菁铝、镁、锌配合物中, 取代基的引入, 使酞菁配合物在有机溶剂(醇、酮、芳烃等)中有良好的溶解性, 并没有引起酞菁配合物的氧化还原可逆性、电变色性、光化活性的改变。因此, 镁、铝、锌配合物是很好的光敏化剂、氧化还原催化剂。特别是 TPhOPcAl(III)Cl 的 Q 带波长较长, 荧光较强, 可用于作荧光探针检验癌细胞, 代替原卟啉以抑制癌细胞的生长。

所合成的酞菁配合物的应用研究正在进行中。

参 考 文 献

- [1] Liu, J.X. et al, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **32**, 69-74(1989).
- [2] Kuninobu, Kasuga et al. *Coor. Chem. Rev.*, **32**, 64-79(1980).
- [3] Perrin, D.D. et al. *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd ed., New York, (1980).
- [4] Wagner, J.R. et al, *Photochem. Photobiol.*, **45**, 587(1988).
- [5] 刘长庆等, 扬州师范学院学报(自然科学版), **3**, 82-85(1988).
- [6] Nichoson, R.S., *Anal. Chem.*, **37**, 1351(1965).
- [7] Engelsma, G. et al, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2517(1962).
- [8] 吴 星等, 扬州师范学院学报(自然科学版), **3**, 24(1989).
- [9] Elcna, R. et al, *Reviews of Chem. Intermediates*, **10**, 260-264(1988).

SYSTHESIS AND PROPERTIES OF TETRAPHENYLOXY PHTHALOCYAMINATO MAGNESIUM, MANGANESE, ALUMINIUM AND ZINC

Wu Xing Yao Rong Pan Lan

Zhang Guolin Wang Baosheng Chen Zhong

(Yangzhou Teachers' College, Yangzhou 225002)

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

4,4',4'',4'''-tetraphenyloxyphthalocyaninoato magnesium [TPhOPcMg(II)], manganese [TPhOPcMn(III)Ac], aluminium [TPhOPcAl(III)Cl] and zinc [TPhOPcZn(II)] were synthesized. Their IR, UV-Vis, half-wave potentials ($E_{1/2}$) and electron transfer rate constants of the redox reactions for the complexes in DMF and fluorescent of complexes in CH₃CN were measured. The change of UV-Vis spectra for TPhOPcMnAc was studied when electrolysed at different voltages.

Keywords: phthalocyanine manganese magnesium aluminium zinc fluorescent