

研究简报

八丁氧基萘酞菁钴(II)的合成、表征和性质

左霞 吴谊群 段武彪 毛桂杰 邵延文

(黑龙江大学化学系, 哈尔滨 150080)

杨素玲[✓] 刘尔生 陈耐生* 黄金陵

(福州大学化学系, 福州 350002)

0614:812

采用 1,4-二丁氧基 2,3-二氰基萘和无水氯化钴在 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7 烯(DBU)存在下,醇溶剂中加热回流,合成了尚未见报道的 5,9,14,18,23,27,32,36-八丁氧基萘酞菁钴(II)。并研究了溶剂种类、DBU 与 1,4-二丁氧基 2,3-二氰基萘摩尔比、回流时间等因素对配合物产率的影响。对产物进行了元素分析、IR、UV-Vis 光谱及 TG 和 DTG 的测定。

关键词: 八丁氧基 萘酞菁钴(II) 合成 表征 性质

萘酞菁配合物是在相应的酞菁配合物分子上苯并四个苯环而得到的酞菁衍生物。由于具有更大的 π 电子共轭体系,其 Q 带电子吸收最大波长红移约 100 nm^[1],因而萘酞菁配合物具有更优良的光电性能。本文采用 DBU 液相催化法合成了烷氧基取代的可溶于一般有机溶剂的 5,9,14,18,23,27,32,36-八丁氧基萘酞菁钴(II),并研究了溶剂、DBU 与 1,4-二丁氧基 2,3-二氰基萘的摩尔比、回流时间等因素对产物产率的影响及配合物的电子光谱和热稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

日本柳本 MT-3 型 C、H、N 元素分析仪;美国 LEEAMAN 公司 PLASMA-SPECI 电感耦合等离子体发射光谱仪;日立 IR-260-10 型分光光度仪(KBr 压片);日本岛津 UV-120-02 型紫外可见光谱仪(溶剂为甲苯);日本理学电机 D/Max-II B 型 X-射线粉末衍射仪(CuK α 石墨单色器);美国 PERKIN ELMER 公司 TG 测试仪。

1,4-二丁氧基 2,3-二氰基萘、DBU 无为本实验室合成,并经元素分析和红外光谱测定加以验证,其它试剂均为 A. R. 级,溶剂按文献^[2]方法提纯。

1.2 配合物的合成

在正戊醇中,依次加入 1.55 mmol 的 1,4-二丁氧基-2,3-二氰基萘(下文简称 BNDN)、

收稿日期:1997-04-02。 收修改稿日期:1997-10-27。

黑龙江自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者:左霞,女,32岁,讲师,研究方向:配位化学。

0.39 mmol 无水二氯化钴、3.10 mmol DBU, 在 N_2 气氛下回流 6 小时, 然后蒸去一半溶剂, 冷却后加入 80 ml 甲醇, 过滤, 沉淀依次用甲醇、3% 盐酸溶液、水洗涤, 干燥后称重、计算产率。依此方法, 分别研究溶剂、DBU 和 BNDN 摩尔比及回流时间等因素对配合物的产率影响。

2 结果与讨论

2.1 配合物的较佳合成条件

表 1、表 2、表 3 分别列出了不同溶剂、DBU/BNDN 的摩尔比以及反应时间对合成配合物的物种、产率的影响。从表中实验结果得出合成 $(BuO)_8NPcCo$ 的较佳条件为: 以沸点较高的一元醇为溶剂(本文选用正戊醇为溶剂), DBU : BNDN : $CoCl_2 = 8 : 4 : 1$ (摩尔比), 回流时间为 6 小时。产物为褐色粉末状固体。其元素分析结果为(%): C: 71.38; H: 6.74; N: 8.48; Co: 4.11, 分子式为 $C_{90}H_{88}N_8O_8Co$, 计算值为: C: 71.25; H: 6.58; N: 8.31; Co: 4.37。IR 光谱分析结果为: 1695 cm^{-1} (m)、 1598 cm^{-1} (vs)(为配合物稠环骨架振动, 即主要为 C=C 面内振动的特殊吸收); 2956 cm^{-1} (vs)、 2869 cm^{-1} (s)(为丁氧基的 $\nu_{as}(-CH_3)$, $\nu_s(-CH_3)$, $\nu_{as}(-CH_2-)$, $\nu_s(-CH_2-)$); 1464 cm^{-1} (s)(为 =C=N- 的振动吸收); 1376 cm^{-1} (s) 和 1148 cm^{-1} (vs)(为 $-OC_4H_9$ 的振动吸收)。产物可溶于甲苯、二甲苯、三氯甲烷、二氯甲烷、环己烷等有机溶剂中。

表 1 不同溶剂对 $(BuO)_8NPcCo$ 产率的影响

Table 1 Effect of Different Solvents on Yield of $(BuO)_8NPcCo$

solvent (boil)	yield (%)
n-butanol (117.7°C)	24.5
1-pentanol (138.0°C)	43.3
n-octanol (195.0°C)	48.3
ethylene glycol (197.8°C)	38.8
1,2-propanediol (187.3°C)	36.5

condition: DBU : BNDN : $CoCl_2 = 8 : 4 : 1$; reflux time, 6hr

表 2 DBU/BNDN 摩尔比对产率的影响

Table 2 Effect of DBU/BNDN (mol. ratio) on Synthesis of $(BuO)_8NPcCo$

mol. ratio	0.5 : 1	1 : 1	2 : 1	3 : 1	4 : 1
yield (%)	28.5	38.5	43.3	43.9	44.8

condition: BNDN : $CoCl_2 = 4 : 1$; reflux time, 6 hr; solvent: 1-pentanol

表 3 回流时间对 $(BuO)_8NPcCo$ 产率的影响

Table 3 Effect of Reflux Time on Synthesis of $(BuO)_8NPcCo$

reflux time (hr)	2	4	6	8	10
yield (%)	8.9	28.8	43.3	44.0	45.1

condition: DBU : BNDN : $CoCl_2 = 8 : 4 : 1$ (mol. ratio)

2.2 配合物的电子吸收光谱

图 1 为配合物 $(BuO)_8NPcCo$ 在甲苯中的 Q 带电子吸收光谱图, 其最大吸收峰波长为 831 nm, 与表 4 所列的相关配合物的 Q 带最大电子吸收峰位置^{[1][3]}相比可以看出: (1).

(BuO)₈NPcCo 与 NPcCo 相比,丁氧基被引入酞菁环引起 λ_{\max} 红移约 70 nm,这是由于酞菁环上引入供电子基团 -OC₄H₉ 后, -OC₄H₉ 氧原子上的非键 n 电子的电子云几乎与芳环的轨道平行,可与大环上电子形成更大的共轭体系,进一步降低了 $\pi-\pi^*$ 之间的能级差,因而使 Q 带电子吸收光谱的 λ_{\max} 有较大红移。(2)

(BuO)₈NPcCo 与 (BuO)₈NPcH₂ 相比,由于中心钴离子的引入使前者比后者的 λ_{\max} 发生了蓝移

(从 862 nm → 831 nm)。这可从分子轨道理论得到解释。分子轨道理论计算认为^[4],酞菁或酞菁中 Q 带或 B 带相应的电子跃迁都相当于电子云由分子中心向四周迁移。任何可以增加分子内氮原子周围的电子密度的因素都会使 Q 带产生红移,反之,则蓝移。在酞菁环中引入金属离子,在一定程度上中和酞菁配合物中氮原子上的负电荷,相当于降低了氮原子周围电子密度,因而使其最大吸收波长蓝移。

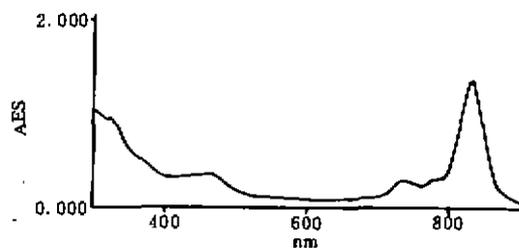


图 1 (BuO)₈NPcCo 的 Q 带电子吸收光谱图

Fig. 1 Q -band absorption spectrum of (BuO)₈NPcCo

表 4 相关化合物的 Q 带吸收最大波长

Table 4 Q -band Absorption spectrum λ_{\max} of the Related Compounds

complex	λ_{\max} (nm)
(BuO) ₈ NPcCo	831
(BuO) ₈ NPcH ₂	862
NPcCo	764

2.3 配合物的热稳定性

(BuO)₈NPcCo 在空气中和 N₂ 中的 DTG 和 TG 分析情况见图 2 和表 5。结果表明所合成的 (BuO)₈NPcCo 在两种气氛中均有二个明显的吸热峰和相应的失重峰,说明热分解过程均分两步进行,第一步为周边取代基团的脱除,第二步为酞菁环的分解,取代基开始脱除的温度在不同气氛中是相近的,但终止温度在 N₂ 中略高一些。酞菁环的分解在不同气氛下有较大差别,且在 N₂ 中是一个逐渐缓慢的环分解过程,而在空气中则为氧化分解过程,并且与第一步趋于连续进行,同时由于中心钴离子对环的氧化有一定的催化作用,因而使环的分解温度明显降低,并在很短时间内完成分解过程。

表 5 (BuO)₈NPcCo 的热分析数据

Table 5 Thermol Analysis of (BuO)₈NPcCo

gas	first step decomp. temp. (°C)	weight losses		second step decomp. temp. (°C)	weight losses	
		cald/found (%)	(%)		cald/found (%)	(%)
air	255.9-398.1	43.3/37.6		425.5-536.1	6.1/7.9	
N ₂	235.9-494.3	43.3/42.9		645.6-	6.1/-	

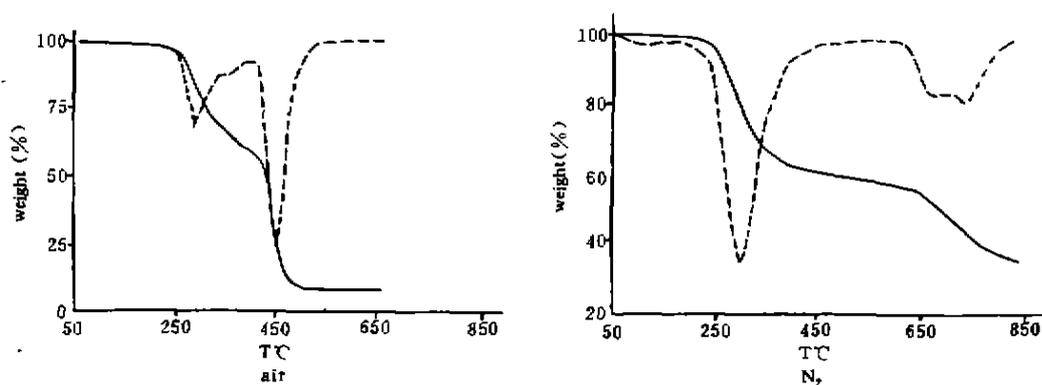


图 2 (BuO)₈NPcCo 的热分析图
Fig. 2 Thermolysis of (BuO)₈NPcCo

参 考 文 献

- [1] Cook, M. J.; Dunn, A. J.; Howe, S. D. et al. *J. Chem. Soc. perkin Trans.*, 1988, 1, 2453.
- [2] 《有机化学实验技术》编写组编, 有机化学实验技术, 北京: 科学出版社, 1978.
- [3] Masaru Matsuoka, *Infrared Absorbing Dyes*, 1991, 45.
- [4] Bredas, O. P. *Chem. Mater*, 1990, 2, 110.
- [5] 格里菲思, J. 著, 侯毓汾等译, 颜色与有机分子结构, 1981, 第 243 页.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF THE OCTABUTOXY 2,3-NAPHTHALOCYANINE COBALT(I)

Zuo Xia Wu Yiqun Duan Wubiao Mao Guijie Shao Yanwen

(Department of Chemistry, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Yang Suling Liu Ersheng Chen Naisheng Huang Jinling

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

5,9,14,18,23,27,32,36-Octabutoxy 2,3-naphthalocyanine cobalt(I) was synthesized by refluxing 1,4-dibutocynaphthalene-2,3-dicarbonitriles with anhydrous cobalt chloride in alcohol solvents in the presence of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene(DBU). The method has the advantage of simple procedure, mild reaction conditions and high yield. In addition, the product was purified easily. The effects of solvents, DBU/BNDN(mol. ratio) and reflux time on the yield of product were investigated. The product was characterized by elemental analysis, IR, UV-Vis. The thermol stability of (BuO)₈NPcCo was studied by TG and DTG.

Keywords: naphthalocyanine cobalt(I) octabutoxy synthesis
characterization property