

研究简报

一种合成平面双核金属酞菁的新方法

唐代华* 王小兵 甄珍 王凤奇 刘新厚

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

关键词:

平面双核金属酞菁

酞菁路线

合成

分类号:

O614

酞菁

配合物

自从十年前首次合成平面双核酞菁与平面双核卟啉^[1,2]至今,许多具有类似结构的平面双核酞菁与卟啉配合物被合成出来^[3~10]。这些平面双核配合物,由于具有刚性的平面结构,常常表现出与单核配合物显著不同的光谱性质与电化学性质,作为分子级光电材料在激光光盘、分子导线、液晶显示、光开关与光动力治疗癌症等领域里显示出越来越重要的应用前景^[5,8,10]。

对于平面双核金属酞菁,文献报道的不多^[1,3,9]。它的合成通常以异吲哚或邻苯二腈为反应物,按一步法^[9]或两步法^[1,8]进行。平面双核金属酞菁的分离与提纯是整个合成过程中最为繁琐和精细的工作。一步法的产率很低,两步法的产率也不超过12%,并且会引入更多的副产物,如各种单核空心酞菁与双核空心酞菁。

本文报道一种用酞菁与金属盐反应合成平面双核金属酞菁的新方法。事实上,合成反应物酞菁与均苯四甲酸酐比合成反应物邻苯二腈、异吲哚、1,2,4,5-四氰基苯与苯并双异吲哚更为简便。为什么不采用酞菁方法来合成平面双核金属酞菁? 主要的原因可能是:通过酞菁来合成酞菁所用的催化剂(钼酸铵)会生成少量的副产品酞菁——双核钼酞菁及其它单核钼酞菁,这些副产物钼酞菁会影响目标产物酞菁的分离与纯化。对于单核钼酞菁,通过酞菁方法来合成,不用钼酸铵作催化剂可以获得较高的产率^[11]。所以,类似的方法可以用于合成平面双核钼酞菁。其合路线如图1。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

PE 2400 元素分析仪。HP 8451A 紫外(可见)吸收光谱仪。NMR 300 核磁共振仪。KYKY-ZHP-5 质谱仪。

CoCl₂ · 6H₂O、均苯四甲酸酐与尿素均为化学纯。4-叔丁基邻苯二甲酸酐为本实验室按文献方法^[12]合成并经核磁共振与质谱进一步确证。

收稿日期:1999-02-05。 收修改稿日期:1999-05-04。

国家自然科学基金资助项目(No. 29584003)。

* 通讯联系人。

第一作者:唐代华,男,33岁,博士;研究方向:有机光电功能材料。

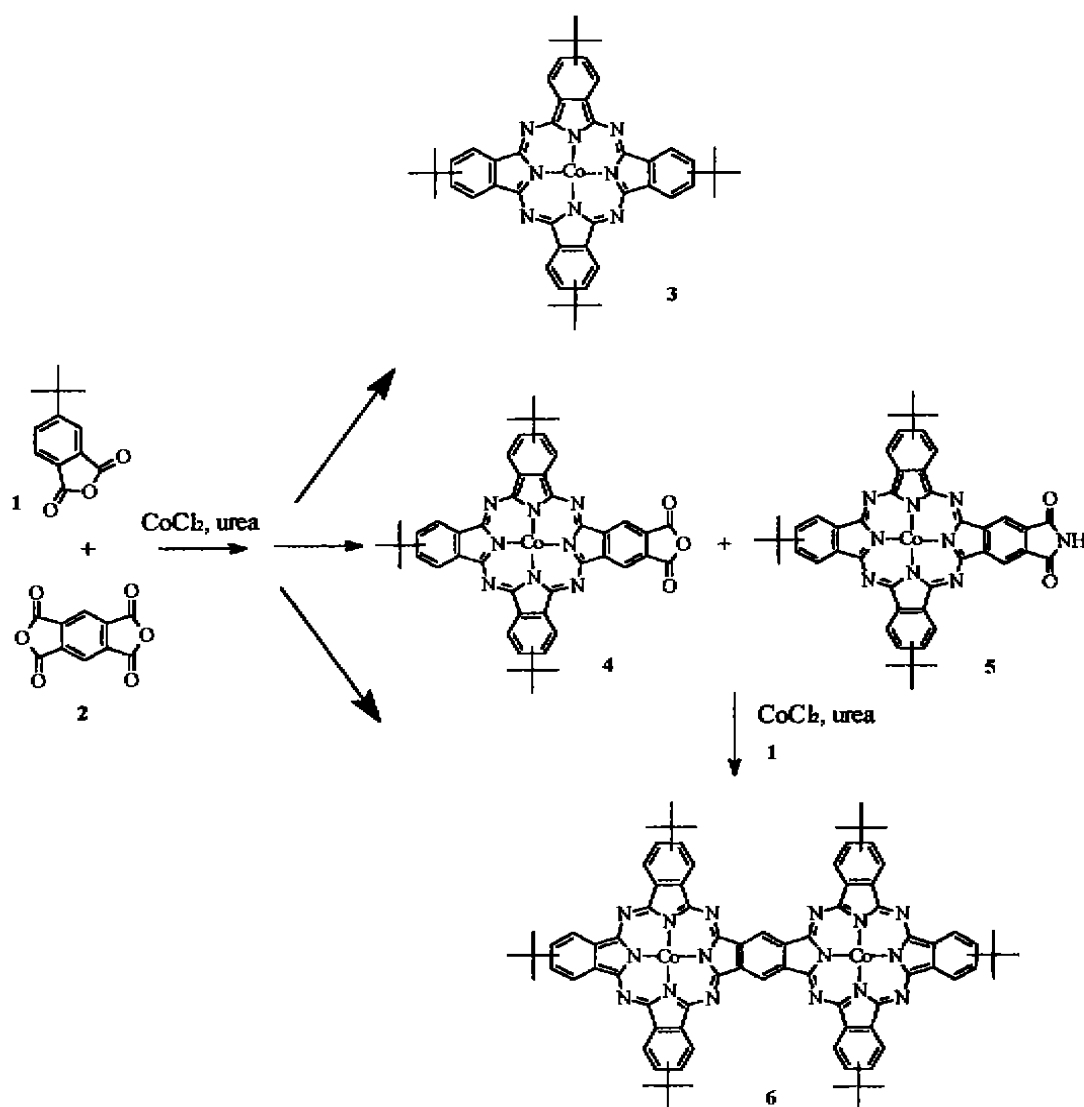


图 1 六(叔丁基)双核钴酞菁的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of hexa-tert-butylbisphthalocyaninato dicobalt(II)

1.2 实验操作

将 0.612 g (3 mmol) 4-叔丁基邻苯二甲酸酐、0.11 g (0.5 mmol) 均苯四甲酸酐、1.5 g (25 mmol) 尿素与 0.26 g (1.1 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合研匀, 氮气保护, 在 140℃ 下加热 0.5 h, 在 180~200℃ 下加热 4~5 h。降至室温, 加入 50 mL, 6 mol·L⁻¹ 盐酸, 静置过夜。过滤, 用蒸馏水洗至中性。烘干滤渣, 过硅胶层析柱(氯仿为洗液)。被氯仿洗下来的组分主要是酞菁(3, 4, 5, 6)。将混合产物(3, 4, 5, 6)与 0.25 g (1.2 mmol) 4-叔丁基邻苯二甲酸酐、0.75 g (12.5 mmol) 尿素及 0.1 g (0.4 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合研匀, 氮气保护, 重复前面反应与后处理步骤。滤渣被

干燥后过硅胶柱层析,首先用氯仿/二氯甲烷($v/v=1/1$)淋洗,然后用氯仿淋洗。将氯仿淋洗下来的组分再过一次硅胶柱层析。进一步的纯化可在薄层色谱完成(固定相:中性氧化铝,展层剂:氯仿/乙酸乙酯, $v/v=8/2$)。最后得到103 mg(0.074 mmol)的目标产物(6),为蓝绿色固体,两步总产率15%。UV-VIS(二氯甲烷作溶剂与参比):330 nm、670 nm、710 nm、840 nm。元素分析:计算值,C:70.28,H:5.32,N:15.99;实测值,C:69.50,H:5.73,N:15.73。MS:FAB,加 H^+ ,1402。

2 结果与讨论

2.1 反应物摩尔比的选择

要想使反应能较大程度地向中间产物与目标产物方向进行,控制第一步反应的反应物(4-叔丁基邻苯二甲酸酐、均苯四甲酸酐与氯化钴)之间的摩尔比是很重要的。氯化钴应适当过量,不宜过量太多,因为过量太多,会使反应停留在单核钴酞菁上,特别容易使带有一定供电子性能的叔丁基的4-叔丁基邻苯二甲酸酐优先与大量钴核生成四(叔丁基)钴酞菁(3)。在第二步反应,4-叔丁基邻苯二甲酸酐比中间酞菁产物(4,5)大量过量是有利的,但氯化钴也不宜过量太多。

2.2 反应的相态

酞菁的合成有固相法与液相法两种。我们用两种方法做过对比实验,结果发现,两种合成方法的结果相差甚远。如果反应在液相中进行(1,2,4-三氯苯作溶剂),反应产物几乎都是四(叔丁基)钴酞菁及极少量其它单核钴酞菁,目标产物微乎其微。相反,如果以固相形态(不用溶剂)进行反应,目标产物的产率显著增加。原因可能是:在溶液状态,4-叔丁基邻苯二甲酸酐的溶解度增大,反应活性增加,由4-叔丁基邻苯二甲酸酐生成四(叔丁基)钴酞菁(3)的几率远大于由4-叔丁基邻苯二甲酸酐与均苯四甲酸酐之间生成中间产物(4,5)与目标产物(6)的几率。而在固相,4-叔丁基邻苯二甲酸酐的溶解度减小,反应性降低,由4-叔丁基邻苯二甲酸酐与均苯四甲酸酐之间生成中间产物(4,5)与目标产物(6)的几率将显著增加。

2.3 合成反应的催化剂

一般来说,通过酸酐方法来合成酞菁,钼酸铵是一种很有效的催化剂。实验结果发现,本文的合成反应不用钼酸铵作催化剂同样可以得到较好的产率。如果用钼酸铵作催化剂,质谱分析发现产物中确实存在极少量的六(叔丁基)双核钼酞菁与四(叔丁基)单核钼酞菁(FAB,加 H^+ ,1540与865),想把六(叔丁基)双核钼酞菁从目标产物——六(叔丁基)双核钴酞菁中分离出去是很困难的。根据质谱分析,我们可以推测四(叔丁基)单核钼酞菁与六(叔丁基)双核钼酞菁可能具有如下的结构(图3):

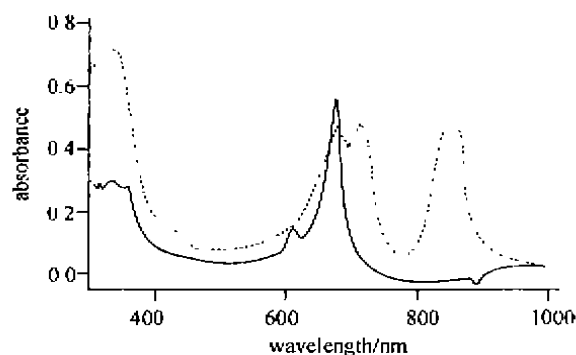


图2 四(叔丁基)单核钴酞菁与六(叔丁基)双核钴酞菁的电子吸收光谱

Fig. 2 Electronic absorption spectra of mononuclear tetra-tert-butylphthalocyaninato cobalt (3, solid line) and binuclear hexa-tert-butylbisphthalocyaninato dicobalt (6, dot line) at room temperature (dichloromethane as solvent and reference)

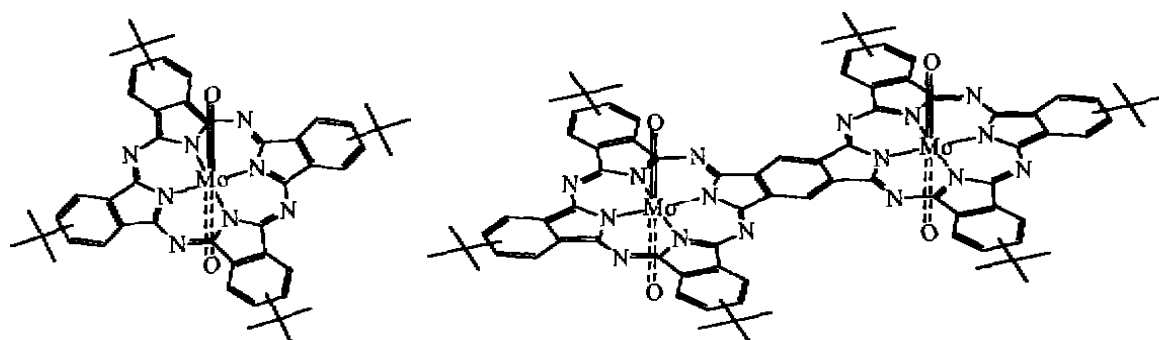


图3 单核钼酞菁与双核钼酞菁的结构

Fig. 3 Structures of mononuclear phthalocyaninato molybdenum and binuclear bisphthalocyaninato dimolybdenum

通过酸酐路线来合成双核金属酞菁的方法并不仅仅适用于合成双核钴酞菁,对合成其它双核金属酞菁也同样适用,只是在合成其它双核金属酞菁时可能需要钼酸铵作催化剂。但由于钼酸铵的用量是控制在催化剂量范围内,且钼酸铵的分子量大,所产生的副产物双核钼酞菁的份量是很小的,不会对目标产物的纯度有大的影响。

参 考 文 献

- [1] Clifford C. L., Herman L., Sebastian M. M., Nevin W. A., Pavel J., Nagao K., Lever A. B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, 699.
- [2] Maxwell J. C., Paul L. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 39.
- [3] Jiang Y., Michael R. V. D. M. *Tetrahedron Letters*, 1993, 34(33), 5233.
- [4] Nagao K., Yasuhiro H., Tetsuo O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1785.
- [5] Maxwell J. C., Paul L. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1569.
- [6] Dominique L., Olivier D., Jacques S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 939.
- [7] Bernd H., Dettlef R., Michael H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2449.
- [8] Nagao K., Herman L., Nevin W. A., Pavel J., Clifford C. L., Toshiki K., Atsushi M., Hirofusa S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 879.
- [9] Dominique L., Louis B., Jacques S., Andre J. J., Farid B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 4475.
- [10] Nagao K., Yasuhiro H., Tetsuo O. *Chemistry Letters*, 1994, 1813.
- [11] Agrawal B. B., Fish S. F. *Res. Ind.*, 1986, 31(4), 319.
- [12] Bian W. L., Arnold T. P. *J. Chem. Soc.*, 1952, 680.

A NEW SYNTHESIS METHOD OF PLANAR BINUCLEAR BISPHTHALOCYANINATO-METAL

TANG Dai-Hua* WANG Xiao-Bing ZHEN Zhen WANG Feng-Qi LIU Xin-Hou

(*Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*)

A new planar binuclear bisphthalocyaninato-metal — planar hexa-tert-butylbisphthalocyaninato dicobalt (II) was synthesized by the reaction of 4-tert-butylphthalic anhydride with pyromellitic dianhydride, urea and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. This is a new synthesis method (phthalic route). The total yield reaches up to 15%. The synthetic reaction conditions are as follows: appropriate molar ratio of the reactant, reaction in solid phase and without ammonium molybdate as catalyst.

Keywords: planar binuclear bisphthalocyaninato-metal phthalic anhydride route synthesis