

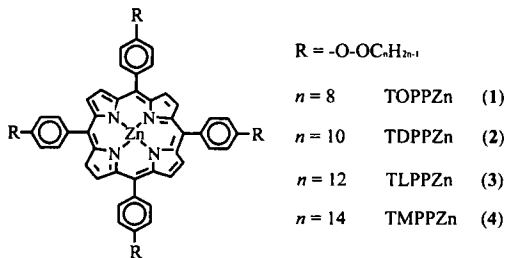
低相变温度卟啉液晶的合成与表征

柳巍 师同顺*

(吉林大学化学系, 长春 130023)

关键词: 对酰氧基苯基卟啉锌 卟啉液晶 合成 低相变温度
分类号: O614 O627.23

卟啉液晶作为一种功能型盘状液晶, 已经受到了科学家们的高度重视^[1]。自 1980 年 Goodby^[2]首次合成出简单的卟啉液晶以来; 各国学者对卟啉液晶的合成做了相应的研究工作, 但其液晶相变温度偏高^[3,4], 相区宽度偏窄^[3]。本文首次合成出相变温度较低, 相区宽, 含有 8, 10, 12 和 14 碳的酰氧基的四种卟啉液晶 5、10、15、20- 四(对-酰氧基)苯基卟啉锌(II)配合物[分别简称为 TOPPZn, TDPPZn, TLPPZn, TMPPZn]。研究了 4 种配合物的液晶行为, 其液晶相相变温度最低始于 -36.4℃, 相区宽达 175℃, 是一种具有应用前景的卟啉液晶。结构如图:



1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PE-240C 元素分析仪(美国), UV-240 型紫外可见分光光度计(日本), FTIR-5PC 型红外光谱仪(美国), VarianUnity-400 核磁共振仪(美国), VG-7070E 型质谱仪(英国), DDS-11A 型电导仪(上海), Perkin-Elmer DSC-2C, Perkin-Elmer 7 Series Thermal Analysis System(英国), 显微镜熔点仪(北京), XPT-7 偏光显微镜(国营江南光学仪器厂), XSH-1 型显微摄影装置。所用试剂均为分析纯。

1.2 四(对-辛酰氧基)苯基卟啉锌配合物的合成

在三口瓶中加入 1:1 CH_2Cl_2 和 DMF 混合液 40mL, 将 0.200g(1.70×10^{-4} mol) TOPPH₂(参考文献^[5]合成), 通入除氧的氮气 20min, 加入 1.200g(8.57×10^{-4} mol) $ZnCl_2$, 在 N_2 保护下加热回流, 用紫外可见光谱监测反应进程。待反应完全后撤去氮气, 减压蒸去大部分 DMF。以硅胶为固定相、氯仿为淋洗剂进行柱层析, 收集第二带, 蒸去大部分溶剂后进行二次柱层析。将溶液蒸发近干, 真空干燥 24h 得 0.160g 紫黑色固体 1。另外三种卟啉的锌配合物的合成方法与之相近。产率列于表 1。

收稿日期: 2000-09-25。收修改稿日期: 2001-03-26。

国家自然科学基金资助课题(No. 59783001)。

* 通讯联系人。

第一作者: 柳巍, 女, 35 岁, 副教授, 现在第四军医大学工作; 研究方向: 配合物化学及功能材料。

1.3 液晶性质的测定

利用 DSC-2C, Perkin-Elmer 和 Perkin-Elmer 7 Series 热分析系统(接有液氮装置,可作低温)测定了 4 种锌配合物在 $-70 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 范围内的相转移。

液晶的光学织构是通过带有摄像装置的偏光显微镜得到的。具体测试方法:把用氯仿溶好的待测样品滴到载玻片上(均匀涂片),挥发掉溶剂后进行测试。先升温加热到各向同性液体(即清亮点)后,再慢慢冷却拍摄和纪录 C-D 变化情况。

2 结果与讨论

2.1 元素分析、质谱及摩尔电导

4 种化合物的元素分析结果列于表 1, 分析结果表明:所合成的化合物的实验值与括号内的计算值相吻合。各化合物的分子离子峰 ($M+1$) 为(实测/计算 m/z): (1): 1247/1246, (2): 1359/1358, (3): 1466/1465, (4): 1584/1583。以 DMF 为溶剂,测定了 4 种化合物的 $1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液的电导,由表 1 可见锌配合物的摩尔电导数值均小于 65, 为非电解质型化合物^[6]。

表 1 配合物的元素分析、紫外光谱及摩尔电导数据

Table 1 Elementary Analysis Data, Molar Conductance and UV-Vis Spectral Values of Compounds

porphyrins	elementary analysis/%			$\lambda / (\text{max} / \text{nm})$			yield/%	λ $/ (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
	C	H	N	soret	Q			
$\text{C}_{76}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$ (1)	73.35(73.21)	6.87(6.79)	4.61(4.49)	429.2	561.0	601.4	82.4	4.72
$\text{C}_{84}\text{H}_{100}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$ (2)	74.12(74.23)	7.37(7.42)	4.07(4.12)	428.4	557.0	601.0	83.6	15.74
$\text{C}_{92}\text{H}_{116}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$ (3)	74.98(75.10)	7.90(7.95)	3.78(3.81)	429.0	561.2	602.2	82.8	12.55
$\text{C}_{100}\text{H}_{132}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$ (4)	76.03(75.84)	8.36(8.40)	3.51(3.54)	428.6	560.8	602.0	83.4	16.19

2.2 紫外可见光谱

从表 1 紫外可见光谱数据可见,配体^[5]的 Q 带由 4 个吸收峰组成,当锌离子进入卟啉环内形成相应的配合物后,其分子对称性由 C_{2v} 增加为 D_{4h} ,所以, Q 带吸收峰的个数减少, soret 带发生移动。

2.3 红外光声光谱

4 种锌配合物的红外光声光谱数据列于表 2。在配体^[5]的 FTIR-PAS 中,吡咯环的 N-H 伸缩振动和面内弯曲振动分别在 3318 和 968cm^{-1} 左右处,这二条谱带在相应的锌配合物中消失,表明卟啉配体环内的两个质子已被金属锌离子取代生成了相应的卟啉配合物。

表 2 配合物的红外光声光谱数据

Table 2 Observed Infrared Frequencies of Complexes

compound	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$ $\nu_{\text{Ca-N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$ $\nu_{\text{Ca-C}\beta}$	$\nu_{\text{C-C}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	δ_{CCN}	π_{p}	$\nu_{\text{C-H}}$	π_{p}	δ_{CH_3}	$\nu_{\text{M-N}} + \text{ring deformation}$
1	2928	2858	1755	1604	1493	1462	1204	1068	1005	823	199	722	243
2	2932	2855	1761	1604	1508	1462	1203	1069	1003	823	794	722	250
3	2928	2855	1763	1604	1508	1462	1203	1076	1009	826	794	722	243
4	2928	2855	1763	1604	1508	1463	1199	1068	1008	823	794	722	251

2.4 核磁共振氢谱

锌配合物的核磁共振氢谱数据列于表 3。与配体相比较可知: -2.8ppm 左右为吡咯环 N-H 键上的氢(2H)所致,生成金属锌卟啉配合物后,由于金属锌离子取代了卟啉孔穴上的氢

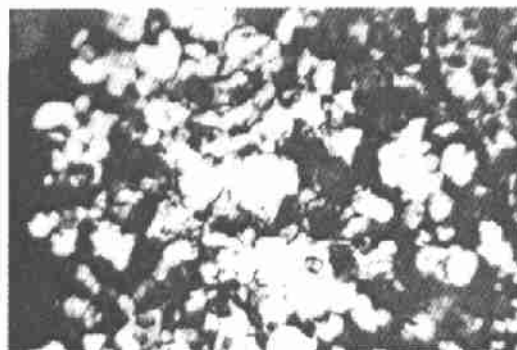
表3 配合物的核磁共振氢谱数据
Table 3 ^1H NMR Date of Complexes

compound	β -pyrrole	Ar-H	-OOCH ₂ -	-(CH ₂) _n -	-CH ₃
1	8.91(s, 8H)	7.46 ~ 8.22(m, 16H)	2.71 ~ 2.74(m, 8H)	1.25 ~ 1.92(m, 40H)	0.93 ~ 0.95(s, 12H)
2	8.97(s, 8H)	7.47 ~ 8.22(m, 16H)	2.76 ~ 2.77(m, 8H)	1.25 ~ 1.93(m, 56H)	0.92(s, 12H)
3	8.97(s, 8H)	7.48 ~ 8.22(m, 16H)	2.73 ~ 3.02(m, 8H)	1.25 ~ 1.91(m, 72H)	0.88 ~ 0.99(s, 12H)
4	8.95(s, 8H)	7.46 ~ 8.21(m, 16H)	2.64 ~ 2.974(m, 8H)	1.25 ~ 1.92(m, 88H)	0.88(s, 12H)

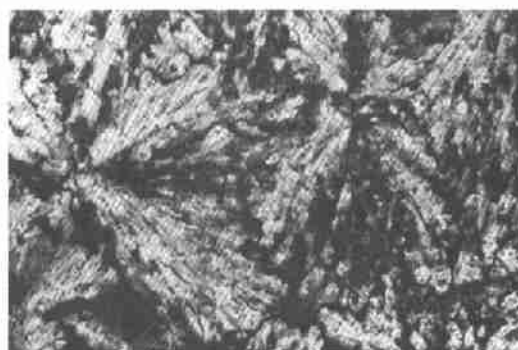
表4 配合物的热焓及相变温度
Table 4 Calorimetric Data for Porphyrins

porphyrin	$T/^{\circ}\text{C}$			
	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
1	C	$\frac{100.76}{(13.05)}$	D	$\frac{190.08}{(8.29)}$ I
2	C	$\frac{-8.987}{(0.541)}$	D ₁	$\frac{35.53}{(1.38)}$ D ₂ $\frac{166.0}{(5.129)}$ I
3	C	$\frac{-36.40}{(4.96)}$	D ₁	$\frac{10.88}{(2.76)}$ D ₂ $\frac{39.78}{(1.31)}$ I
4	C	$\frac{0.618}{(46.59)}$	C	$\frac{77.42}{(5.10)}$ I

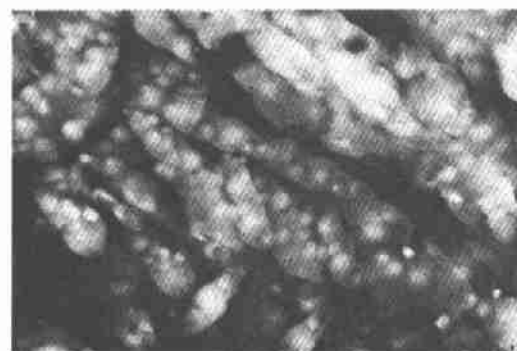
Heating rate: $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; C: Crystal; D: Liquid crystal; I: Isotropic liquid.



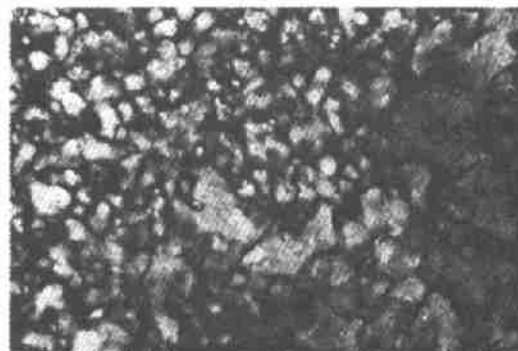
A: TOOPH at 117 °C



B: TDPPH at 32 °C



C: TLPPZn at 13.5 °C



D: TMPPZn at 38 °C

图1 配合物的光学织构
Fig. 1 Optical texture of complexes

原子, -2.8ppm 左右的峰消失。

2.5 液晶性质的测定

利用 DSC-2C, Perkin-Elmer 和 Perkin-Elmer 7 热分析系统测定锌配合物的相转移。液晶相的相变温度列于表 4 中, 相变温度最低始于 -36.4°C , 相区宽达 175°C 。

利用备有显微摄影装置的偏光显微镜观察到 4 种锌卟啉从各向同性液体冷却到液晶相的光学织构, 见图 1。

由上述化合物的相变温度可以看出, 四(对十二酰氧基)苯基卟啉锌相变温度低, 为 -36.4°C , 相变温度与酰氧基烷基链的长度之间的关系规律性不强。由各向同性液体冷却到晶体期间, TDPPZn 和 TLPPZn 有两个双折射的中间相。相转变焓从晶体过渡到液晶相大于从液晶相过渡到各向同性液体。卟啉类化合物是一类新型的盘状液晶, 分子可以紧密堆积在一起形成柱状堆积排列, 体系内相邻的 π 体系间重叠较少, 电荷载流体具有较低的流动性。

参 考 文 献

- [1] Humberstone P., Cllarkson J. G., Mckeown B. N., Treacher E. K. *J. Mater. Chem.*, **1996**, **6**, 315.
- [2] Goodby J. W., Robison P. S., Teo B. K., Clavds P. E. *Mol. Crystal. Liq. Cryst. Lett.*, **1980**, **56**, 303.
- [3] Gregg B. A., Bard A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**, 3024.
- [4] Bruce D. W., Wang Q. M. *J. C. S. Chem. Commun.*, **1994**, **18**, 2089.
- [5] SHI Tong-Shun(师同顺), LIU Wei(柳 巍) *Yingyong Huaxue(Chin. J. Applied. Chem.)*, **1998**, **15**(3), 73.
- [6] Geary W. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1974**, **7**, 81.

Synthesis and Characterization of Liquid Crystal Porphyrin Zn^{2+} with Lower Phase Change Temperature

LIU Wei SHI Tong-Shun*

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

* Four series of *meso*-tetra (4-*n*-noyloxyphenyl) porphyrins Zn^{2+} (4 kinds) have been synthesized. The structures of compounds were characterized by elemental analysis, UV-Vis, FTIR photoacoustic spectrum, ^1H NMR and MS. The domains of stability and the structure of the liquid crystalline phases were determined by optical microscopy, differential scanning calorimetry (DSC). According to the DSC thermogram of compounds, compound(3) exhibits lower phase transition temperature at -36°C and a wide mesophase range in 175°C .

Keywords: tetra (4-*n*-noyloxyphenyl)porphyrin Zn^{2+} porphyrin liquid crystal
synthesis lower phase change temperature