

不同合成方法对酞菁配合物组成分布的影响

许秀枝 王俊东 林梅金 陈耐生* 黄金陵

(福州大学化学化工学院功能材料研究所, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

摘要: 以 2,2,4-三甲基-3-戊氧基邻苯二甲腈为分子碎片, 用不同的方法合成了大体积烷氧基 α 位四取代酞菁及其钯配合物, 通过 HPLC、UV-Vis 和 ^1H NMR 等手段分析了合成产物的组成与异构体分布情况, 并探讨了它们与合成方法的相关性。

关键词: 四(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)取代酞菁; 合成; 异构体

中图分类号: O614.823

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)07-1009-06

Effect of Different Synthetic Methods on Constitutes and Distribution of Phthalocyanines

XU Xiu-Zhi WANG Jun-Dong LIN Mei-Jin CHEN Nai-Sheng* HUANG Jin-Ling

(Institute of Research on Functional Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Fuzhou University, State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fuzhou 350002)

Abstract: Tetraalkyloxysubstituted metal-free phthalocyanine and phthalocyaninatopalladium(II) were synthesized from the bulky precursor (2, 2, 4-trimethyl-3-pentoxy)phthalonitrile with different methods. Constitutes and isomer distribution of these complex were analyzed by HPLC, UV-Vis, ^1H NMR. The effect of the synthetic method on constitutes and product distribution was discussed.

Key words: tetra(2, 2, 4-trimethyl-3-pentoxy)phthalocyanine; synthesis; isomer

酞菁类化合物由于其特有的光谱特征和较高的稳定性, 已在优质颜料(染料)、感光材料、光记录材料、除味剂等领域得到了应用。在太阳能电池、染料电池、充电电池、电致变色显示、液晶、传感器、分子元件等领域的应用潜力也受到了重视^[1,2]。

酞菁类化合物的光、电、磁、催化和生化性质可

以通过结构修饰加以调整^[3,4]。如在酞菁的周环上引入一定数目功能性取代基(常见的有 4、8、16 个), 当引入 4 个相同取代基时, 因取代基位置不同而可能产生异构体, 而且异构体的分布与合成方法有关。图 1 给出了 α 位四取代酞菁可能的 4 种异构体, 按其点群归属, 分别为 C_{4h} 、 C_{2v} 、 C_s 、 D_{2h} 。

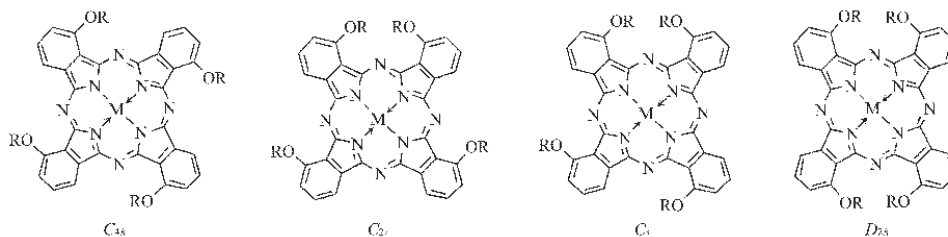


图 1 四取代酞菁的 4 种结构异构体

Fig.1 Four structural isomers of tetrasubstituted phthalocyanines

收稿日期: 2005-02-22。收修改稿日期: 2005-04-25。

福建省自然科学基金(No.E0310007)和福建省高校测试基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: nschen@fzu.edu.cn

第一作者: 许秀枝, 女, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 配位化学。

自 1985 年 Leznoff 等^[5]采用核磁共振氢谱表征首次确证了酞菁的结构异构体后,紧接着陆续报道了一些单一结构异构体的制备^[6-10]。1996 年 Kasuga 等^[10]利用较大体积取代基间的位阻效应通过直接环合得到了具有 C_{4h} 构型的单一异构体四- α -(3-戊氧基)酞菁镍。Hanack 等对 β 位叔丁基取代酞菁镍^[11]、 α 位 2-乙基己氧基取代酞菁镍^[12]、 β 位 9 种大取代基取代酞菁及其镍配合物^[13]存在 4 种结构异构体的酞菁配合物进行了高效液相色谱的分离与表征,并系统研究了取代基、反应条件和中心金属对异构体组成分布的影响^[14]。Dennis 等^[15]合成四- α -(2,4-二甲基-3-戊氧基)金属酞菁配合物并分离得到 C_{4h} 和 C_{2v} 结构异构体。

本文以 α 位 2,2,4-三甲基-3-戊氧基邻苯二甲腈为分子碎片,采用不同合成方法,并利用 HPLC、UV-Vis 和 ^1H NMR 等手段研究了其相应产物的组成及异构体分布情况。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

^1H NMR 谱在 Varian Unity-500 核磁共振谱仪上测试;C、H、N 含量使用德国 Element 公司 Vario EL III 型元素分析仪测定;高效液相色谱用美国 waters 公司的色谱仪分析(1525 二元泵,2996 二极管阵列紫外可见检测器(PAD))。3-(2',2',4'-三甲基-3'-戊氧基)邻苯二甲腈为本实验室自制,所用试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 合成方法

1.2.1 四- α -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)无金属酞菁的合成

(1) 醇锂法合成(I)

参照文献^[10]的方法,将金属 Li(0.138 4 g, 19.94 mmol)和 3-(2',2',4'-三甲基-3'-戊氧基)邻苯二甲腈(4.014 2 g, 15.66 mmol)在正戊醇(15 mL)中回流 4 h,冷却到室温,加入用浓 HCl(17 mL)和甲醇(400 mL),析出固体粗产物。粗产物经甲醇洗涤和在硅胶柱上用 CHCl_3 洗脱纯化,最后得到亮绿色固体产物。

(2) DBU 催化法合成(II)

3-(2',2',4'-三甲基-3'-戊氧基)邻苯二甲腈(2.155 6 g, 8.49 mmol), DBU(1.2 mL)在正戊醇(20 mL)中,150 $^\circ\text{C}$ 下回流 10 h,冷却后加入浓 HCl(10 mL)和甲醇(200 mL),加水 100 mL 析出固体粗产物。粗产物用与合成(I)同样的方法纯化后得固体。

1.2.2 四- α -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)酞菁钯的合成

(1) 置换法合成(III)

参照文献^[10]的方法,将 PdCl_2 (75.7 mg, 0.43 mmol)和(I)(196 mg, 0.19 mmol)在 DMF(3 mL)中回流 4 h,冷却后加水,析出固体,抽滤得到固体粗产物。粗产物用与合成(I)同样的方法纯化后得固体。

(2) DBU 催化合成(IV)

3-(2',2',4'-三甲基-3'-戊氧基)邻苯二甲腈(2.150 6 g, 8.39 mmol), PdCl_2 (0.440 1 g, 2.48 mmol), DBU(1.1 mL)在正戊醇(17 mL)中,150 $^\circ\text{C}$ 下回流 10 h,冷却后加入甲醇(85 mL),抽滤得到固体粗产物。粗产物用与合成(I)同样的方法纯化后得固体。

(3) 硝基苯溶剂中钼酸铵催化法合成(V)

3-(2',2',4'-三甲基-3'-戊氧基)邻苯二甲腈(1.095 8 g, 4.27 mmol), PdCl_2 (0.189 g, 1.06 mmol), 脲(0.512 g, 8.53 mmol), 钼酸铵(0.1 g, 0.08 mmol)在硝基苯(4.2 mL)中 160 $^\circ\text{C}$ 下回流 4 h,减压蒸出溶剂后,用甲苯溶解过滤,减压蒸除甲苯得到粗产物,粗产物用与合成(I)同样的方法纯化后得固体。

(4) 熔融钼酸铵催化法合成(VI)

3-(2',2',4'-三甲基-3'-戊氧基)邻苯二甲腈(3.856 5 g, 15.04 mmol), 尿素(5.500 6 g, 91.68 mmol), NH_4Cl (0.445 2 g, 8.33 mmol), 钼酸铵(0.065 5 g, 0.05 mmol), PdCl_2 (0.151 2 g, 0.85 mmol)在 180 $^\circ\text{C}$ 下加热 0.5 h 熔融,升温至 200 $^\circ\text{C}$ 保温 5 h,冷却至室温先后用 NaCl 饱和的 3% HCl 溶液(200 mL)和 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液(200 mL)煮沸,过滤,再用热水洗涤、干燥得粗产物。粗产物用与合成(I)同样的方法纯化后得固体。

1.3 高效液相色谱分析

用 THF 溶剂分别配制一定浓度的上述酞菁化合物,各取 20 μL 进样,用 Kromasil C18(4.6 $\times$ 250 mm)色谱柱进行分析,洗脱液为甲醇和四氢呋喃混合溶液(体积比为 79:21),流速 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, PAD 在 200~800 nm 检测,对不同保留时间的各组分给出相应的紫外-可见电子吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 合成产物的组成及异构体分布

图 2 是上述实验部分中论及的各种不同合成方法的产物 HPLC 结果,从中可看出:(1) 方法 I、II 产物为单一组分的无金属酞菁(保留时间 34 min),其

单晶结构测定结果表明此组分为各取代基均互不相邻的一种异构体,即属于 C_{4h} 构型^[16]。(2) 方法Ⅲ的产物,主要为单一结构异构体 C_{4h} ,用同样方法得到的钴和锌配合物的晶体结构均证实为 C_{4h} 构型^[16,17]。但Ⅲ的产物中含有少量无金属酞菁,说明置换是不完

全的,这与文献报道用无金属酞菁通过置换生成金属酞菁仅能达到一个化学平衡状态而无法反应完全的结果相符^[18]。(3) DBU 催化法(Ⅳ)合成的产物中,主要由 3 种异构体组成,另外,同样存在少量无金属酞菁。(4) 硝基苯溶剂法和固相熔融钼酸铵催化法(即方法Ⅴ和Ⅵ)的产物,均由 3 种异构体的组成,且其相对含量相似,而与 DBU 法不同。

如果按照简单的缩合法概率计算,4 种异构体的相对量应为 $C_{4h}:C_{2v}:C_s:D_{2h}=12.5:25:50:12.5$ ^[14],而本文对各方法所合成的产物进行 HPLC 分析时,只观察到 3 个组分,这显然是由于体积大的取代基产生的位阻妨碍了 D_{2h} 异构体的生成,因此只观察到 C_{4h} 、 C_{2v} 、 C_s 3 种异构体。以Ⅲ产物的异构体构型为 C_{4h} 为比照,同时参考与该产物结构相似性质相近的四- α -(2,4-二甲基-3-戊氧基)酞菁钯配合物的洗脱次序^[15],可以推测方法Ⅳ中产物的异构体含量顺序为 $C_{4h}>C_s>C_{2v}$,方法Ⅴ和Ⅵ产物异构体含量顺序为 $C_s>C_{2v}>C_{4h}$ 。

2.2 合成方法比较

表 1 列出了不同合成方法的产率、产物的元素

表 1 产物的产率,元素分析数据

Table 1 Yields and elemental analysis data of compounds synthesized

Method	Yield	Elemental analysis (calculated) / %		
		C	H	N
I	0.366 0 g (9.1%)	74.82(74.82)	8.07(8.04)	10.78(10.91)
II	0.032 9 g (1.5%)	—	—	—
III	0.175 0 g (81.4%)	69.76(67.91)	7.42(7.12)	9.59(9.90)
IV	0.224 0 g (10.3%)	70.07(67.91)	7.86(7.12)	9.16(9.90)
V	0.560 1 g (46.3%)	67.67(67.91)	7.59(7.12)	9.43(9.90)
VI	0.784 1 g (18.4%)	68.95(67.91)	7.63(7.12)	9.00(9.90)

分析结果。从表中可见,采用不同合成方法时,产物的产率差别很大,醇锂法合成无金属酞菁的产率高于 DBU 法,对于其相应钯配合物的合成中,硝基苯惰性溶剂法产率较高。

2.3 合成产物中各异构体组分的 UV-Vis 光谱

图 3 给出了对应于图 2 中不同保留时间的异构体组分的紫外可见电子吸收光谱图。从图中可见,无金属酞菁(保留时间 34 min),Q 带 $\lambda_{\max}$ 为 669.6 nm, 731.5 nm;钯酞菁 3 种结构异构体中,2 种结构异构体 C_s 、 C_{2v} (保留时间 57 min 和 66 min, $\lambda_{\max}$ 均为 698.4 nm) 比具有高对称性 C_{4h} 的组分(保留时间 61 min, $\lambda_{\max}$ 为 694.7 nm),Q 带吸收波长略微红移,这同四- α -(2-乙基己氧基)酞菁镍配合物^[12]异构体间的 Q 带

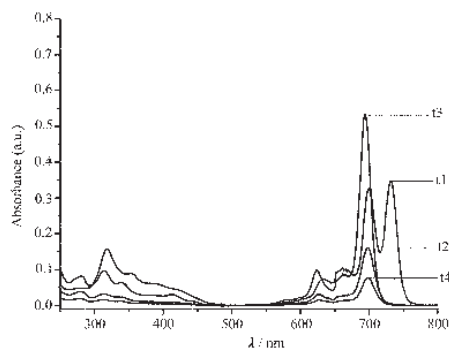


图 3 HPLC 色谱图中不同组分的电子吸收光谱图

Fig.3 Electronic absorption spectra of different components in HPLC chromatograms

t1 (34 min; 669.6 nm, 731.5 nm); t2 (57 min; 698.4 nm); t3 (61 min; 694.7 nm); t4 (66 min; 698.4 nm)

$\lambda_{\max}$ 差别趋势相同。

2.4 各异构体的 ^1H NMR

在四取代酞菁配合物的 4 种可能的异构体 C_{4h} 、 C_{2v} 、 C_s 和 D_{2h} 中, 存在 8 种磁不等价的异吡咯基团。 C_{4h} 和 D_{2h} 的 4 个异吡咯基分别是完全等同的, C_{2v} 和 C_s 分别有 2 种和 4 种磁不等价基团。4 种异构体的周环质子信号峰的个数比为 $3(C_{4h}):6(C_{2v}):12(C_s):3(D_{2h})$ [12]。

表 2 产物的 ^1H NMR 数据

Table 2 ^1H NMR data of compounds synthesized

No.	Ha	Hb	Hc	H1	H2	H(inner)
I	9.70 (d, $^3J=7.0$ Hz)	8.16 (t, $^3J=7.5$ Hz)	7.64 (d, $^3J=8.0$ Hz)	4.76(s)	2.59(s)	-0.34(s)
II	9.68 (d, $^3J=7.0$ Hz)	8.15 (t, $^3J=7.5$ Hz)	7.63 (d, $^3J=8.0$ Hz)	4.75(s)	2.58(s)	-0.34(s)
III	9.70~9.66(dd)	8.18~8.12(dt)	7.65~7.61(t)	4.78(s)	2.59(s)	-0.34(s)
IV	9.76~9.60(m), 9.52~9.42(br)	8.24~8.06(m), 8.04~7.93(br)	7.78~7.57(m)	4.78(s, split) 4.22~4.07(br)	2.59(s, split), 2.68~2.52(br)	-0.34(s)
V	9.72~9.62(br) 9.52~9.42(br)	8.20~8.07(br), 8.06~7.93(br)	7.78~7.67(br) 7.66~7.58(br)	4.80~4.70(br) 4.22~4.10(br)	2.92~2.82(br) 2.67~2.40(br)	
VI	9.72~9.60(br), 9.52~9.43(br)	8.18~8.06(br), 8.05~7.93(br)	7.73~7.67(br) 7.66~7.58(br)	4.82~4.70(br), 4.22~4.10(br)	2.90~2.82(br), 2.68~2.40(br)	

500 MHz, $[\text{D}_6]$ benzene $c=3.4\sim 3.8$ mg·mL $^{-1}$.

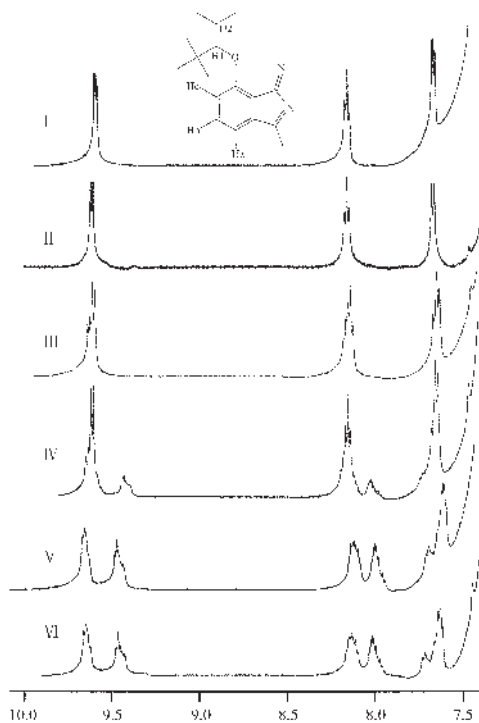


图 4 方法 I~VI 产物的芳环部分 ^1H NMR 图

Fig.4 ^1H NMR spectra of compounds (I~VI) (resonance range of the aromatic protons)

通常酞菁配合物因存在聚集态会使 ^1H NMR 谱的信号变宽, 分辨率降低, 化学位移移向高场 [11,19]。本文用苯作溶剂, 同时因产物带有大体积的取代基, 减少了聚集体的存在, 因此得到较清晰的核磁信号。

表 2 列出了 Ha、Hb、Hc、H1 和 H2 (图 4) 及内环 H 的化学位移的具体数值或范围, 其中 5 个 $-\text{CH}_3$ 上的质子由于异构体的存在而变得复杂, 未进行归属, Hc 的部分信号被溶剂信号所覆盖。

由于酞菁配合物的环电流效应, 芳环上的质子 Ha、Hb 和 Hc 的信号出现在低场, 显示出三组峰, 其中环质子 Ha 最靠近环中心, 位于最低场, Hb 和 Hc 可以依据其分裂情况加以区分。与 β 位四取代酞菁的周环质子信号位置呈 1 个高场 2 个低场的分布相反 [20], α 位取代酞菁的周环质子信号位置中, 位于相对高场的 Hb 和 Hc 相距较近而与位于相对低场的 Ha 相距较远。

无金属酞菁 (I, II) 内环的质子信号出现在 -0.34 ppm。芳香质子 Ha、Hb 和 Hc 由于相邻偶合作用, 分别分裂为双重峰 (double-d 型)、三重峰 (triplet-t 型) 和双重峰 (double-d 型)。

置换法合成 III 的产物的 ^1H NMR 谱与无金属酞菁十分相似, 在 -0.34 ppm 处也出现了无金属酞菁内环上的 H 质子信号, 这与 HPLC 分析结果是一致的, 即为无金属酞菁和酞菁钯的混合物。

由其他 3 种合成方法得到的产物都是 3 种结构异构体的混合物, 周环芳香质子在低场均出现 6 个分裂的信号峰。若以置换法得到的异构体 (C_{4h}) 为参照, 其他 3 种方法的芳香质子 Ha、Hb 和 Hc 信号可分成两个大组, 其中一组与 C_{4h} 相对应。除 C_{4h} 外, 两

种可能的异构体 C_{2v} 和 C_s 都有一对取代基是相邻的。当取代基处于相邻位置时,芳香质子 Hc 及 H2 周围的电子密度升高,去屏蔽效应增强, δ 值增大,化学位移向低场方向移动;Ha、Hb 及 H1 则相对 C_{4h} 往高场方向移动。

2.5 产物组分分布与反应机理的相关性

采用不同方法所合成大体积烷氧基四取代酞菁及其钯配合物的组成与异构体分布明显不同,这似乎可从酞菁配合物形成反应过程的可能机理加以理解。

如上所述,用醇锂法和 DBU 催化法时,均得到单一 C_{4h} 结构异构体,这两种方法的共同之处是都存在烷氧基负离子,所以它们可能采取如图 5 所示的合成机理,即首先是 Li 和醇形成烷氧基阴离子(OR')或 DBU 作为质子接受体使醇形成烷氧基阴离子^[21],然后烷氧基阴离子亲核进攻取代邻苯二甲腈上的氰基生成 1-烷氧基-3-异吡唑中间体(2)^[14],中间体(2)再与(1)反应生成(3)中间体,(3)中间体可能通过如图 5 所示不同途径,最后反应生成酞菁化合物^[22]。

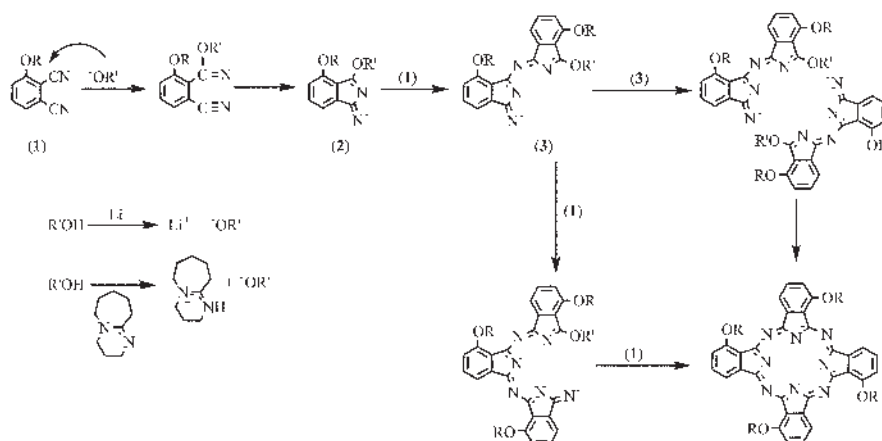


图 5 酞菁化合物在有机碱存在下的形成

Fig.5 Formation of phthalocyanine in organic bases

当有金属离子存在时,在高温下缩合(如方法 V 和 VI),其可能机理如图 6 所示,由于金属离子的模板作用,其产物中异构体分布基本按概率分布,但由

于大取代基的位阻效应生成的酞菁产物中 D_{2h} 异构体的含量减少甚至趋于零^[14],硝基苯惰性溶剂法和固相熔融法形成产物的过程可归属于这种机理。

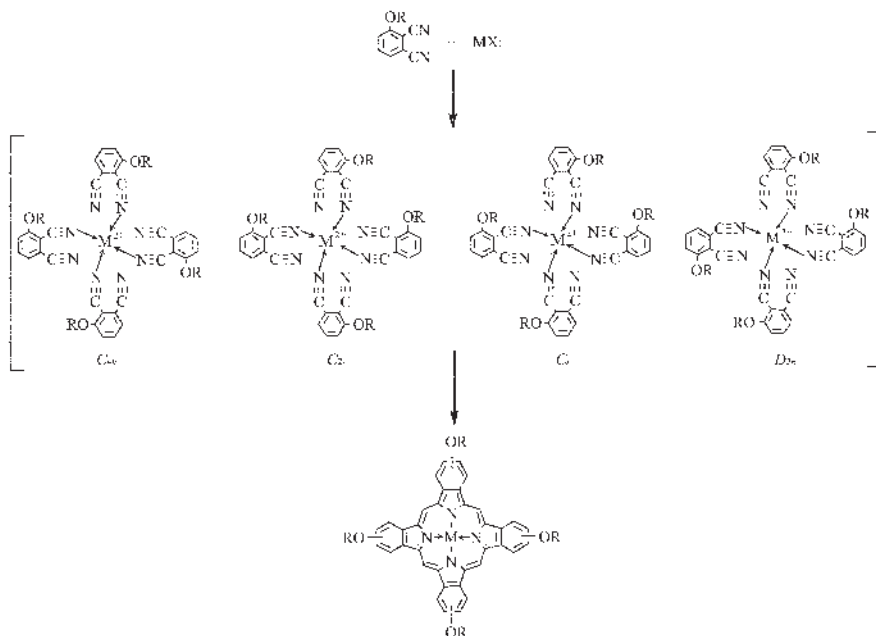


图 6 金属酞菁配合物通过模板反应的形成过程

Fig.6 Formation of metal phthalocyanine by template reaction

至于若同时存在金属离子和 DBU(方法Ⅳ)时,产物的异构体分布情况可能是由于这两种合成机理的综合作用结果。

3 结 论

用不同方法合成四- α -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)酞菁及其钇(Ⅲ)配合物时,其产物的组分及异构体组成不同,这可能与各自的反应机理相关。用醇锂法和 DBU 催化法合成无金属酞菁得到单一结构异构体(C_{4h})。用置换法和用 DBU 催化法得到的金属酞菁产物中都含有无金属酞菁。在合成金属酞菁配合物中,置换法可得到单一的结构异构体(C_{4h}),DBU 催化法合成的产物中 3 种结构异构体的含量顺序为 $C_{4h} > C_s > C_{2v}$,硝基苯惰性溶剂法和熔融固相法合成的产物中 3 种异构体含量顺序为 $C_s > C_{2v} > C_{4h}$ 。

参考文献:

- [1] Leznoff C C, Lever A B P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, New York: VCH Publications, **1989**. Vol. I ; **1992**. Vol. II ; **1993**. Vol. III ; **1996**. Vol. IV
- [2] Shirai H(白井汪芳), Kobayashi N(小林长夫), ed. *Phthalocyanines-Chemistry and Functions*(酞菁-化学与功能(日)), Tokyo: IPC Ltd., **1998**.
- [3] SHEN Yong-Jia(沈永嘉). *The Syntheses and Applications of Phthalocyanines*(酞菁的合成与应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2000**.
- [4] HUANG Jin-Ling(黄金陵), CHEN Nai-Sheng(陈耐生), HUANG Jian-Dong(黄剑东), et al. *Zhongguo Kexue(Science in China(Series B))*, **2000**,**30**(6):481~488
- [5] Marcuccio S M, Svirskaya P I, Greenberg S, et al. *Can. J. Chem.*, **1985**,**63**:3057~3069
- [6] Gaspard S, Maillard Ph. *Tetrahedron*, **1987**,**43**:1083~1090
- [7] Greenberg S, Lever A B P, Leznoff C C. *Can. J. Chem.*, **1988**, **66**:1059~1064
- [8] Leznoff C C, Hu M, McArthur C R, et al. *Can. J. Chem.*, **1994**, **72**:1990~1998
- [9] Leznoff C C, Hu M, Nolan K J M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**:1245~1246
- [10] Kasuga K, Kawashima M, Asano K, et al. *Chem. Lett.*, **1996**: 867~868; Kasuga K, Asano K, Lin L, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**,**70**:1859~1865
- [11] Hanack M, Meng D, Beck A, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**:58~60
- [12] Hanack M, Schmid G, Sommerauer M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**,**32**(10):1422~1424. UV-Vis(λ_{max} ; Q bands; $CHCl_3$): 699 nm (C_{4h}), 700 nm (C_{2v}), 700 nm (C_s), 702.5 nm (D_{2h}).
- [13] Sommerauer M, Rager C, Hanack M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,**118**:10085~10093
- [14] Rager C, Schmid G, Hanack M. *Chem. Eur. J.*, **1999**,**5**(1): 280~288
- [15] Liu W, Lee C H, Chan H S, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**: 286~292
- [16] WANG Jun-Dong(王俊东). *Thesis for the Doctorate of Fuzhou University*(福州大学博士论文). **2002**.
- [17] WANG Jun-Dong(王俊东), HUANG Jin-Ling(黄金陵), XU Xiu-Zhi(许秀枝), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2004**,**23**(5):516~519
- [18] XIE Wen-Wei(谢文委), XU Hai-Tao(徐海涛), GAN Chang-Sheng(甘昌胜), et al. *Huaxue Wuli Xuebao(Chinese J. Chem. Phys.)*, **2003**,**16**(6):491~498
- [19] Terekhov D S, Nolan K J M, McArthur C R, et al. *J. Org. Chem.*, **1996**,**61**:3034~3040
- [20] HUANG Jin-Ling(黄金陵), PENG Yi-Ru(彭亦如), CHEN Nai-Sheng(陈耐生). *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2001**,**20**(2):144~148
- [21] Tomoda H, Saito S, Ogawa S, et al. *Chem. Lett.*, **1980**:1277~1280
- [22] Oliver S W, Smith T D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**:1579~1582