新型不对称酞菁锌的合成和表征

俞孝伟^{a,b} 詹传郎^b 黄彦^{*,a}^(a) 南京工业大学化学化工学院 材料化学工程国家重点实验室 南京 210009^(b) 中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 中国科学院光化学重点实验室 北京 100190

摘要 以 4-硝基邻苯二甲腈为主要原料, 合成了 2(3),9(10),16(17),23(24)-四-(正庚酰胺基)-酞菁锌、2(3),9(10),16(17),23(24)-四-(甲氧基)-酞菁锌、2(3),9(10),16(17),23(24)-四-(对叔丁基苯氧基)-酞菁锌和 2(3),9(10),16(17),23(24)-四-(苯氧基)-酞菁锌等 4 种对称型酞菁. 在此基础上, 选取 4-对叔丁基苯氧基邻苯二甲腈为前驱体, 采用概率法合成了含有氨基、羧基的 2 种不对称酞菁锌(A₃B).

关键词 酞菁锌; 不对称酞菁; 合成; 前驱体; 概率法

Synthesis and Characterization of New Asymmetrical Phthalocyanine Zinc

Yu, Xiaowei^{a,b} Zhan, Chuanlang^b Huang, Yan^{*,a}^(a) State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009^(b) Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), Laboratory of Photochemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190

Abstract Four kinds of symmetrical phthalocyanine zincs (PCZn) 2(3),9(10),16(17),23(24)-(tetraheptanilcarbonyl amino)-phthalocyanine zinc, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetramethoxy-phthalocyanine zinc, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-(4-*tert*-butylphenoxy)-phthalocyanine zinc, and 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetraphenoxy-phthalocyanine zinc were synthesized from 4-nitro-phthalonitrile. Moreover, the 4-(4-*tert*-butylphenoxy)phthalonitrile was employed as a precursor in the synthesis of two kinds of asymmetrical PCZn (A₃B) containing either amino- or carboxyl-group by probability method.

Keywords phthalocyanine zinc; asymmetrical phthalocyanine; synthesis; precursor; probability method

从最初的染料、颜料到如今的医学、光化学等领域, 酞菁以其独特的化学稳定性和优异的光学特征, 自发现以来一直受到人们的关注. 但是, 酞菁系列化合物有着较差的溶解性和成膜性, 在应用中受到很大限制. 为此, 人们研发了多种酞菁衍生物^[1,2], 其中以对称性酞菁(A₄)和 1:3 不对称酞菁(A₃B)为主. 由于不对称酞菁在合成和分离提纯方面存在诸多问题, 因而成为酞菁衍生物合成中的难点. 本工作以 4-硝基邻苯二甲腈为主要原料, 合成了 2(3),9(10),16(17),23(24)-四-(正庚酰胺基)-酞菁锌、2(3),9(10),16(17),23(24)-四-(甲氧基)-酞菁锌、2(3),9(10),16(17),23(24)-四-(对叔丁基苯氧基)-酞菁锌和 2(3),9(10),16(17),23(24)-四-(苯氧基)-酞菁锌等 4 种对

称型酞菁. 在此基础上, 选取 4-对叔丁基苯氧基邻苯二甲腈为前驱体, 通过概率法合成了含有氨基、羧基的 2 种不对称酞菁锌(A₃B), 并采用柱层析分离对它们进行了提纯.

1 实验部分

1.1 实验仪器及药品

Bruker 300, 400 或 600 Hz 核磁共振仪(内标为 TMS, 溶剂为 CDCl₃ 或 DMSO-*d*₆); Bruker Biflex III 飞行时间质谱仪(MALTI-TOF)或(ESI-MS); Millipore-Q 纯水机; AP 250D 分析天平. 所用化学试剂均为分析纯. 柱层析硅胶产自青岛海洋化工厂(200~300 目).

* E-mail: huangy@njut.edu.cn

Received September 29, 2011; revised November 25, 2011; published online December 23, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20973182).

国家自然科学基金(No. 20973182)资助项目.

1.2 合成

1.2.1 前躯体的合成

合成路线如 Scheme 1 所示. 具体合成方法与表征结果如下:

4-氨基邻苯二甲腈(**2**)^[3]: 取 4-硝基邻苯二甲腈(**1**) 3.0 g 溶于 50 mL 甲醇, 加入浓盐酸 15 mL, 加热回流, 将铁粉 4 g 每隔 15 min 分四次加入, 反应 5 h, 过滤; 滤液用旋转蒸发仪旋干, 以二氯甲烷和乙酸乙酯($V:V=1:1$)为流动相进行柱层析提纯, 取第二个点, 得到白色固体 **2** 1.55 g, 产率 62.5%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.53 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.86 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 4.43 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 151.5, 135.1, 128.2, 118.3, 117.8, 120.1, 106.0; EI-MS m/z (%): 143 (100), 116 (30).

4-正庚酰胺基邻苯二甲腈(**3**)^[4]: 取 4-氨基邻苯二甲腈(**2**) 1.0 g 溶于二氯甲烷, 冰浴, 慢慢加入庚酰氯 2 mL, DIEPA 2 mL, 温度升至室温后继续反应 12 h, 用水/二氯甲烷萃取; 取有机相并进行旋干, 再用二氯甲烷、石油醚重结晶 3 次, 得到白色固体产物 **3** 1.4 g, 产率 74.4%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.15 (s, 1H), 7.86 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.45 (s, 1H), 2.45 (t, $J=4.0, 8.0$ Hz, 2H), 1.76 (t, $J=8.0, 8.0$ Hz, 2H), 1.35 (s, 2H), 1.30 (s, 6H), 0.89 (d, $J=8.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 173.0, 143.3, 134.5, 123.6, 123.1, 116.7, 116.0, 115.7, 109.2, 37.7, 31.7, 29.2, 29.1, 25.3, 22.6, 14.1; EI-MS m/z (%): 269 (30), 203 (100), 160 (50), 133 (25), 127 (35).

4-甲氧基邻苯二甲腈(**4**)^[5,6]: 将 4-硝基邻苯二甲腈(**1**) 3.0 g 溶解在 50 mL 的 DMSO 中, 加入甲醇 6 mL, $\text{LiOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1.5 g, 在氮气保护下于 50 °C 反应 12 h, 冷却至室温; 将反应液倒入饱和 NaCl 水溶液中, 抽滤析出的沉淀, 并用饱和 NaCl 水溶液洗涤; 真空干燥后, 用二氯甲烷和甲醇($V:V=10:1\sim 2:1$ 梯度)柱层析分离, 取第二个点, 得到褐色固体产物 **4** 1.2 g, 产率 43.8%. ^1H

NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 7.68 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.25 (s, 1H), 6.84 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 3.36 (s, 3H); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz) δ : 166.8, 135.2, 128.5, 128.0, 121.3, 117.9, 113.9, 113.6, 50.8; ESI-MS m/z (%): 158 ($\text{M}-\text{H}^+$, 100).

4-对叔丁基苯氧基邻苯二甲腈(**5**)^[7]: 将 5.0 g 对叔丁基苯酚和 4-硝基邻苯二甲腈(**1**) 3.0 g 溶解在 100 mL DMSO 中, 加入 2.0 g $\text{LiOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 在氮气保护下于 50 °C 反应 12 h, 冷却至室温; 将反应液倒入饱和 NaCl 水溶液中, 析出黄色沉淀, 抽滤并用饱和 NaCl 水溶液洗涤; 真空干燥后, 用二氯甲烷为流动相进行柱层析提纯, 取第一个点. 得到淡绿色固体产物(**5**) 2.1 g, 产率 43.9%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.73 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.24 (s, 2H), 7.01 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 1.36 (s, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 161.2, 154.9, 143.2, 136.2, 127.2, 125.8, 122.3, 121.6, 116.6, 115.8, 107.9, 40.1, 39.3, 39.1, 38.9; EI-MS m/z (%): 276 ($\text{M}-\text{H}^+$, 100%).

4-苯氧基邻苯二甲腈(**6**)^[8]: 将 4.0 g 苯酚和 3.0 g 4-硝基邻苯二甲腈(**1**)溶解在 100 mL DMSO 中, 加 2.0 g $\text{LiOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 在氮气保护下于 50 °C 反应 12 h, 冷却至室温; 将反应液倒入饱和 NaCl 水溶液中, 析出黄色沉淀, 抽滤并用饱和 NaCl 水溶液洗涤; 真空干燥后, 用二氯甲烷/石油醚($V:V=3:1$)为流动相进行柱层析提纯, 取第一个点, 得到黄色固体产物 **6** 1.9 g, 产率 49.8%. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 8.11 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.51 (t, $J=8.0, 8.0$ Hz, 2H), 7.32-7.38 (m, 2H), 7.20 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 161.3, 161.0, 148.8, 136.3, 135.7, 130.66, 125.8, 125.4, 122.7, 121.9, 120.3, 117.0, 116.7, 108.1; EI-MS m/z (%): 276 (15), 261 (100), 233 (10); EI-MS m/z (%): 220 (100), 192 (25), 77 (20).

1.2.2 对称型酞菁的合成

合成路线如 Scheme 2 所示. 具体合成方法与表征结果如下:

Scheme 1

Scheme 2

2(3),9(10),16(17),23(24)-四-(正庚酰胺基)-酞菁锌(7)^[9,10]: 称取 1.0 g 3, 0.2 g 醋酸锌, 1.0 g 尿素, 0.013 g 钼酸铵溶于 30 mL 硝基苯中, 在 180 °C 下反应 5 h, 冷却; 将甲醇加入到反应液中则有沉淀析出; 经抽滤、水洗、抽干后, 用 THF/H₂O 进行重结晶, 得到蓝绿固体产物 7 0.9 g, 产率 85.0%. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 10.66 (s, 4H), 9.65~9.89 (m, 4H), 8.98~9.20 (m, 4H), 8.16~8.51 (m, 4H), 2.58 (s, 8H), 1.80 (s, 24H), 1.35 (s, 8H), 0.91 (d, $J=8.0$ Hz, 12H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 167.4, 158.7, 158.5, 155.3, 155.2, 155.0, 154.9, 152.2, 116.7, 116.0, 115.7, 109.2, 37.7, 31.7, 29.2, 29.1, 25.3, 22.6, 14.1; TOF-MS m/z (%): 1139.5 (100). Anal. calcd for C₆₄H₇₆N₁₂O₄Zn•H₂O: C 66.20, H 8.33, N 14.48; found C 66.10, H 6.91, N 14.21.

2(3),9(10),16(17),23(24)-四-(甲氧基)-酞菁锌(8)^[11,12]: 取 1.0 g 4, 0.2 g 醋酸锌, 0.5 mL DBU 溶于 30 mL 正戊醇中, 在 135 °C 下反应 5 h, 冷却; 将甲醇加入到反应液中, 沉淀析出, 经抽滤、水洗、抽干后备用。用 THF/H₂O 进行重结晶得到墨绿色固体产物 8 0.7 g, 产率 63.6%. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 8.25~9.30 (m, 8H), 7.72~7.70 (m, 4H), 3.36 (s, 9H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 167.4, 158.7, 158.5, 155.3, 155.2, 155.0, 154.9, 152.2, 151.3, 150.2, 50.8; TOF-MS m/z (%): 696.1 (100). Anal. calcd for C₃₆H₂₄N₈O₄Zn: C 61.94, H 3.47, N 16.05; found C 61.81, H 3.51, N 15.65.

2(3),9(10),16(17),23(24)-四-(对叔丁基苯氧基)-酞菁锌(9)^[13~15]: 取 1.0 g 5, 0.2 g 醋酸锌, 0.5 mL DBU 溶于 30 mL 正戊醇中, 在 135 °C 下反应 5 h, 冷却; 将甲醇加入到反应液中则有沉淀析出, 经抽滤、水洗、抽干后备用。用二氯甲烷/乙酸乙酯($V:V=1:1$)进行柱层析, 得到蓝色固体产物 9 0.8 g, 产率 66.2%. ¹H NMR

(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 8.25~9.30 (m, 8H), 7.72~7.81 (m, 4H), 7.57~7.70 (m, 8H), 7.30~7.40 (m, 8H), 1.38 (d, $J=12$ Hz, 36H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 167.4, 158.7, 158.5, 155.3, 155.2, 155.0, 154.9, 152.2, 151.3, 150.2, 146.9, 141.4, 139.7, 133.1, 132.2, 132.0, 129.1, 127.5, 127.0, 125.4, 124.0, 119.5, 116.4, 110.6, 106.9, 32.6, 31.9, 30.9, 30.5, 29.5; TOF-MS m/z (%): 1168.4 (100). Anal. calcd for C₇₂H₆₄N₈O₄Zn•2H₂O: C 71.77, H 5.69, N 9.30; found C 71.87, H 5.70, N 8.99.

2(3),9(10),16(17),23(24)-四-(苯氧基)-酞菁锌(10)^[16,17]: 称取 1.0 g 6, 0.2 g 醋酸锌, 1.0 g 尿素, 0.013 g 钼酸铵溶于 30 mL 硝基苯中, 在 180 °C 下反应 5 h, 冷却; 将甲醇加入到反应液中则有沉淀析出; 经抽滤、水洗、抽干后, 用二氯甲烷/乙酸乙酯($V:V=3:1$)进行柱层析提纯得到蓝色固体产物 10 0.9 g, 产率 65.2%. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 8.25~9.30 (m, 8H), 7.72~7.81 (m, 4H), 7.57~7.70 (m, 8H), 7.30~7.40 (m, 12H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 158.4, 158.3, 156.8, 151.4, 151.2, 151.0, 139.1, 139.0, 132.4, 130.5, 130.4, 124.3, 123.4, 119.8, 110.2; TOF-MS m/z (%): 944.1 (100). Anal. calcd for C₅₆H₃₂N₈O₄Zn•2H₂O: C 68.6, H 3.7, N 11.43; found C 69.01, H 3.62, N 11.63.

1.2.3 不对称酞菁的合成

合成路线如 Scheme 3 所示。具体合成方法与表征结果如下:

2(3),9(10),16(17)-三-(对叔丁基苯氧基)-23(24)-(氨基)-酞菁锌(12)^[18]: 称取 1.0 g (9), 0.1 g 1 (前两者物质的量比 5:1), 0.3 g 醋酸锌, 1.0 g 尿素, 0.013 g 钼酸铵溶于 30 mL 硝基苯中, 在 180 °C 下反应 5 h, 冷却; 将甲醇加入到反应液中则有沉淀析出, 经抽滤、水洗、抽干得到含化合物 11 的混合物, 将该混合物重新溶于 DMF

Scheme 3

并加入过量硫化钠, 在 50 °C 下反应 5 h 后冷却; 将甲醇加入到反应液中则有沉淀析出, 经抽滤、水洗、抽干后, 用石油醚/乙酸乙酯($V:V=3:1$)、乙酸乙酯进行柱层析提纯, 第一个点为对称型酞菁产物 **9**, 第二个点则为不对称酞菁氨基取代物, 旋干即可得到草绿固体产物 **12** 0.2 g, 产率 33.4%. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 8.25~9.30 (m, 8H), 7.72~7.81 (m, 4H), 7.57~7.70 (m, 6H), 7.30~7.40 (m, 6H), 6.37 (s, 2H), 1.38 (d, $J=12$ Hz, 27H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 167.4, 158.7, 158.5, 155.3, 155.2, 155.0, 154.9, 152.2, 151.3, 150.2, 146.9, 141.4, 139.7, 133.1, 132.2, 132.0, 129.1, 127.5, 127.0, 125.4, 124.0, 119.5, 116.4, 110.6, 106.9, 34.9, 34.7, 32.6, 31.9, 30.9, 30.5, 29.5; TOF-MS m/z (%): 1035.3 (100). Anal. calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{53}\text{N}_9\text{O}_3\text{Zn}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$: C 66.04, H 5.63, N 11.18; found C 61.21, H 5.01, N 10.41.

2(3),9(10),16(17)-三-(对叔丁基苯氧基)-23(24)-(丁二酸单乙酯酰胺基)-酞菁锌(**13**)^[19,20]: 称取 0.2 g **12** 溶于 10 mL THF, 冰浴, 慢慢加入 0.3 mL 丁二酸单酯酰氯和 0.3 mL DIEPA, 温度升至室温后反应 5 h, 用乙酸乙酯/

二氯甲烷($V:V=3:1$)为流动相, 进行柱分析提纯, 取第二个点, 得到蓝绿固体产物 **13** 0.18 g, 产率 81.0%. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 8.25~9.30 (m, 8H), 7.72~7.81 (m, 4H), 7.57~7.70 (m, 6H), 7.30~7.40 (m, 6H), 6.8 (s, 1H), 3.76 (d, $J=8$ Hz, 3H), 3.02 (s, 2H), 2.91 (s, 2H), 1.38 (d, $J=12$ Hz, 27H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 173.1, 170.2, 158.3, 154.8, 154.3, 152.2, 146.5, 139.1, 138.4, 132.5, 131.5, 128.7, 123.4, 119.3, 118.9, 111.9, 65.0, 51.5, 34.3, 31.4, 30.0, 28.8, 18.7; TOF-MS m/z (%): 1135.3 (100). Anal. calcd for $\text{C}_{67}\text{H}_{61}\text{N}_9\text{O}_6\text{Zn}\cdot \text{H}_2\text{O}$: C 68.80, H 5.26, N 10.72; found C 65.84, H 5.61, N 10.62.

2(3),9(10),16(17)-三-(对叔丁基苯氧基)-23(24)-(丁二酸单酯酰胺基)-酞菁锌(**14**)^[21]: 称取 0.1 g **13** 溶于 5 mL THF, 加入 1 mol/L 的 NaOH 溶液调 pH 值至 11, 常温反应 5 h, 加入 1 mol/L 的盐酸调 pH 值至 6; 加入水和二氯甲烷进行萃取, 取下层溶液旋干, 用乙酸乙酯/甲醇($V:V=3:1$)为流动相, 进行柱层析提纯, 取第二个点, 旋干得到蓝绿固体产物 **14** 0.09 g, 产率 91.2%. ^1H

NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 10.8 (s, 1H), 8.25~9.30 (m, 8H), 7.72~7.81 (m, 4H), 7.57~7.70 (m, 6H), 7.30~7.40 (m, 6H), 6.8 (s, 1H), 2.76 (s, 2H), 2.89 (s, 2H), 1.38 (d, $J=12$ Hz, 27H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 174.0, 170.6, 158.6, 154.3, 146.6, 145.7, 139.2, 127.1, 124.8, 123.7, 119.2, 34.3, 31.4, 30.4, 29.2, 29.0, 28.8; TOF-MS m/z (%): 1135.3 (100). Anal. calcd for $\text{C}_{66}\text{H}_{59}\text{N}_9\text{O}_6\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C:67.54, H 5.24, N 10.74; found C 65.09, H 5.61, N 10.61.

2 结果与讨论

2.1 不对称酞菁前驱体的选择

在对称型酞菁的合成过程中,我们发现正庚酰胺基、甲氧基取代的对称型酞菁在二氯甲烷、乙酸乙酯等常用溶剂中只能微溶,而对苯氧基和叔丁基苯氧基取代的对称型酞菁在二氯甲烷和乙酸乙酯溶剂中却能很好地溶解.这是由于苯氧基和对叔丁基苯氧基所具有的空间位阻效应降低了酞菁的 π - π 相互作用,阻碍了酞菁二聚体甚至多聚体的形成,因而比相应的正庚酰胺基和甲氧基取代的直链酞菁表现出更好的溶解性.在不对称酞菁的合成中,溶解性的好坏直接影响着其后续分离和提纯的难度.对叔丁基苯氧基比苯氧基的空间位阻更大,溶解度也更好,因此我们在不对称酞菁的合成中选取了4-对叔丁基苯氧基邻苯二甲腈作为前驱体.

2.2 合成路线及方法的选择

2.2.1 4-硝基邻苯二甲腈代替4-氨基邻苯二甲腈

若采用4-氨基邻苯二甲腈作为前驱体,其在酞菁的合成过程中容易被取代,因而需要Boc保护,在合成酞菁后必须再脱除Boc.这使反应步骤中多出引入Boc的引入和脱除.因此,我们在本工作中选用4-硝基邻苯二甲腈作为合成酞菁的前驱体,合成后再将硝基还原.

2.2.2 合成方法的选择

本工作中以邻苯二甲腈衍生物为原料、金属盐为“模板剂”来合成酞菁配合物,并分别采用DBU催化法、硝基苯惰性溶剂法合成对称型酞菁,这两种方法较其它方法条件温和,其中DBU催化法是目前合成酞菁的主流方法,有着反应温度低、毒性小、产率高等特点.但在合成含硝基的不对称酞菁时,我们采用了硝基苯惰性溶剂法,这是为了防止苯环上的硝基在DUB强碱条件下被反应溶剂正戊醇所取代.

2.3 分离

不对称酞菁的分离提纯,一直是其合成过程中的难点.在本工作中,我们绕开含硝基不对称酞菁的分离,而是将硝基还原后再进行分离.这是由于含硝基不对称

酞菁混合物之间的极性相近,而将硝基还原成氨基后,虽然柱层析分离时会有些拖尾,但它们的极性相差比较大,从而大大降低分离的难度.

2.4 含对叔丁基苯氧基的对称及不对称型酞菁的紫外可见光谱分析

以二氯甲烷为溶剂,分别测定了对称型酞菁**9**和不对称酞菁**12**, **13**, **14**等4种配合物的紫外可见光谱,如图1所示.这些配合物在紫外可见光区都有两个特征吸收带,即在680 nm附近可见光区的Q带以及在340 nm附近的近紫外区的B带^[22],而且它们的吸收峰位基本没有发生变化,这是因为这些配合物的主要取代基和中心金属原子是相同的.但是,不对称酞菁**12**, **13**, **14**的Q带吸收峰形状和光谱宽度均不同于对称型酞菁**9**,且光谱吸收范围更宽.因此,不对称酞菁可能有着更好的光学性能.

图1 化合物**9**, **12**, **13**, **14**的紫外可见吸收光谱(10^{-4} mol/L)
Figure 1 UV-vis absorption spectra of compounds **9**, **12**, **13** and **14** (10^{-4} mol/L)

3 小结

通过对一系列对称型酞菁(A_4)的合成及溶解性研究,发现取代基的空间位阻越大,酞菁的聚集就越难形成,因而酞菁的溶解性越好.因此,我们采用4-对叔丁基苯氧基邻苯二甲腈为前驱体,合成了含有氨基和羧基的不对称酞菁(A_3B),并对合成路线进行了优化.另外,不对称酞菁**12**和**14**分别带有一个氨基和羧基,还可以进一步修饰(例如与核酸、多肽以及其它功能单元进行共价偶联),可能成为重要的中间体分子.

References

- [1] Mack, J.; Kobayashi, N. *Chem. Rev.* **2011**, 2, 281.
- [2] Claessens, C. G.; Blau, W. J.; Cook, M.; Hanack, M.; Nolte, R. J. M.; Torres, T.; Wohrle, D. *Monatsh. Chem.* **2001**, 132(1), 3.
- [3] Zhao, H.-L.; Yao, K.-S. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2008**, 27, 1887 (in Chinese).

- (赵海丽, 姚开胜, 化工进展, **2008**, 27, 1887.)
- [4] Wang, B.-R. *Organic Syntheses and Reactions*, Science Press, Beijing, **1985**, pp. 810~817 (in Chinese).
(王葆仁, 有机合成反应, 科学出版社, 北京, **1985**, pp. 810~817.)
- [5] Xie, W.-W.; Xu, H.-T.; Gan, C.-S.; Pan, Z.-X.; Yan, T.-T.; Peng, B.-X. *Chin. J. Chem. Phys.* **2003**, 16, 491.
- [6] Gao, J. S.; Cheng, C. W.; Zhou, X. C.; Li, Y. Y.; Xu, X. Q.; Du, X. G.; Zhang, H. Q. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 342, 225.
- [7] Baugh, S. D. P.; Yang, Z. W.; Leung, D. K.; Wilson, D. M.; Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12488.
- [8] Brewis, M.; Clarkson, G. J.; Humberstone, P.; Makhseed, S.; McKeown, N. B. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1633.
- [9] Tararykina, T. V.; Maizlish, V. E.; Galanin, N. E.; Shaposhnikov, G. P.; Bykova, V. V.; Usol'tseva, N. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, 43, 1719.
- [10] Zhang, X.-F.; Xu, H.-J. *Chem. J. Chin. Univ.* **1994**, 15, 917 (in Chinese).
(张先付, 许慧君, 高等学校化学学报, **1994**, 15, 917.)
- [11] Leznoff, C. C.; Hu, M.; Nolan, J. M. *Chem. Commun.* **1996**, 1245.
- [12] Tomoda, H.; Saito, S.; Ogawa, S.; Shiraishi, S. *Chem. Lett.* **1980**, 1277.
- [13] Kliesch, H.; Weitemeyer, A.; Muller, S.; Wohrle, D. *Liebigs Ann.* **1995**, 1269.
- [14] Qiu, L.; Shen, Y.-J.; Xu, H.-J.; Yuan, P.; Xia, Z.-J.; Zou, Y.-H. *Acta Chim. Sinica* **1997**, 55, 37 (in Chinese).
(邱玲, 沈玉全, 许慧君, 袁平, 夏宗矩, 邹英华, 化学学报, **1997**, 55, 37.)
- [15] Nie, J.-T.; Duan, W.-B.; Yang, S.-L.; Chen, N.-S. *Chin. J. Inorg. Chem.* **1996**, 9, 246 (in Chinese).
(聂静涛, 段武彪, 杨素冬, 陈耐生, 无机化学学报, **1996**, 9, 246.)
- [16] Hu, M. G.; Brasseur, N.; Yildiz, S. Z.; Lier, J. E.; Leznoff, C. C. *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 1789.
- [17] Tomoda, H.; Saito, S.; Shinsaku, S. *Chem. Lett.* **1983**, 313.
- [18] Sibrian-Vazquez, M.; Ortiz, J.; Nesterova, I. V.; Fernandez-Lazaro, F.; Sastre-Santos, A.; Soper, S. A.; Vicente, M. G. H. *Bioconjugate Chem.* **2007**, 18, 410.
- [19] Alzeer, J.; Vummidi, B. R.; Roth, P. J. C.; Luedtke, N. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 9362.
- [20] Kudrevich, S. V.; Ali, H.; Vanlitter, J. E. *J. Chem. Soc.* **1994**, 2767.
- [21] Mori, S.; Nagata, M.; Nakahata, Y.; Yasuta, K.; Goto, R.; Kimura, M.; Taya, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4054.
- [22] Walter, M. G.; Rudine, A. B.; Wamser, C. C. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, 14, 759.

(Zhao, X.)