不对称三苯胺-锌酞菁的合成及性能研究

毛利军 谭青龙 辛冠琼 韩明亮 张学俊*

(中北大学理学院 太原 030051)

摘要 以对氨基酚、对硝基氯苯、8-羟基喹啉、4-硝基邻苯二甲腈以及醋酸锌为主要原料, 合成了不对称 2(3)-[二(对硝基苯基)氨基苯氧基]-9(10),16(17),23(24)-三(8-喹啉氧)锌酞菁(TQPc)。用核磁、红外、元素分析等表征 TQPc 以及前驱化合物结构, TQPc 的电子吸收光谱表现出了强烈的 $\pi-\pi^*$ 跃迁现象。利用紫外光谱研究了其 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和 CH_2Cl_2 溶液的吸收光谱性质, 结果表明在 DMF 中主要以单体的形式存在, 浓度在 $0.223 \times 10^{-5} \sim 2.587 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, TQPc 在 CH_2Cl_2 溶液中有二聚体的存在, 经计算得到平衡常数为 $0.24 \times 10^5 \text{ L/mol}$ 。用循环伏安法研究了 TQPc 的氧化还原行为, 结合差分伏安数据计算了能级结构, LUMO (-1.04 V vs SCE) 和 HOMO (0.78 V vs SCE) 与纳米 TiO_2 导带能级匹配, 可作为性能较好的电荷传输材料用于染料敏化太阳能电池。

关键词 酞菁; 8-羟基喹啉; 三苯胺; 光敏染料; 二聚体

Synthesis and Study of Properties for Asymmetric Triphenylamine-Zinc Phthalocyanine

Mao, Lijun Tan, Qinglong Xin, Guanqiong Han, Mingliang Zhang, Xuejun*

(Department of Chemistry, College of Science, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract Triphenylamine-zinc phthalocyanine (TQPc) that contains a bulky triphenylamine group and three 8-oxy-quinoline groups has been found to exhibit preferable performance. The first example of TQPc has been synthesized. Its zinc complexes of the well-known electron transport material displays enhanced electron-accepting ability relative to free- metallophthalocyanines, and can also be used as chemical sensors, liquid crystals, photodynamic therapy, data storage and non-linear optics. The triphenylamine-zinc phthalocyanine is synthesized by statistical condensation. The main chemicals are aminophenol, *p*-chloronitrobenzene, 8-hydroxyquinoline, 4-nitrophthalonitrile and zinc acetate. The fragment 4,4'-dinitro-4"-hydroxy-triphenylamine is synthesized by the reacting from aminophenol with *p*-chloronitrobenzene at the catalysis of anhydrous potassium carbonate. The gross yield is 27.5%, and its purity is 96.6%. In comparison with other methods, there are some advantages in this method: the materials are cheap and easily available, and the product can be used as a substituent for phthalocyanine. All compounds are characterized by ^1H NMR, IR spectra and elemental analysis. The electronic spectra of TQPc exhibits an intense $\pi-\pi^*$ transition of triphenylamine unit identity together with characteristic B bands of the phthalocyanine core. Energy transfer through oxy bridges has been confirmed by ultraviolet irradiation of triphenylamine. The aggregative behavior is studied in DMF and CH_2Cl_2 . The results indicate that it is not aggregative in DMF, whereas forms dimer in CH_2Cl_2 at $0.223 \times 10^{-5} \sim 2.587 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. The equilibrium constant for the dimer is calculated at the same time, indicating that the less polar solvent is unfavorable for the presence of the monomer. The redox behavior is studied by cyclic voltammetry. Its level structure of energy band is calculated by cyclic voltammetry combined with differential voltammograms, this molecule has been found to have a low LUMO (-1.04 V vs SCE) and a deep HOMO (0.78 V vs SCE) energy level. The results indicate that it matches with the energy level of the nanocrystalline of TiO_2 , and is thus very promising as an electron transport material for dye-sensitized solar cells.

Keywords phthalocyanine; 8-hydroxyquinoline; triphenylamine; photosensitive dyes; dimer

染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)主要由纳米多孔薄膜、光敏染料、电解质和对电

* E-mail: zhangxuejun@nuc.edu.cn

Received June 19, 2012; revised August 1, 2012; published online August 10, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20871108) and the Natural Science Foundation of Shanxi Province (No. 2011011022-4).

国家自然科学基金(No. 20871108)、山西省自然科学基金(No. 2011011022-4)资助项目。

极组成^[1~3]. 用于 DSSCs 的染料主要有金属有机和纯有机染料两大类, 纯有机染料成本低, 吸光系数高, 便于进行分子结构设计, 如二氢吡啶^[4]、蒽醌^[5]、三苯胺类^[6]、酞菁、卟啉^[7,8]等, 但其长期稳定性较低, 且组装的 DSSCs 的光电转换效率有待提高. 金属有机染料以联吡啶钌为代表, 具有非常高的化学稳定性和良好的可见光谱响应特性, 组装的 DSSCs 保持着目前最高的光电转换效率, 但是钌在自然界含量及其稀少, 价格昂贵^[9]. 在纯有机染料领域里卟啉^[10~13]和酞菁受到了较大的关注, 其中金属酞菁是一类性能优异且应用广泛的功能材料, 由于金属酞菁有 18 个共轭 π 电子, 使其具有许多独特的物理化学性质, 近年来引起人们越来越浓厚的研究兴趣.

对金属酞菁的合成和应用研究大多以对称结构的酞菁为主, 而有关不对称金属酞菁的报道和研究很少. 不对称的金属酞菁由于结构上的特殊性, 表现出许多独特的性能, 如当在酞菁的苯环上同时引入供电子基团和吸电子基团后, 其三阶非线性光学效应更为优越, 产生二阶非线性光学效应等^[14]; 以酞菁为功能性基团与其他功能材料如三苯胺相连接, 也涉及到先合成一些本身

带反应性官能团(比如硝基、羟基、氨基等)的不对称酞菁, 而后再以酞菁为构筑单元与其他的功能性分子相连接^[15]. 当两种邻苯二腈(**A** 和 **B**)缩合成酞菁时会得到 6 种酞菁配合物(**A₄**, **A₃B₁**, **AABB**, **ABAB**, **AB₃**, **B₄**); 如 **A** 和 **B** 的物质的量之比为 3 : 1 时, 理论上缩合得到的产物统计为 **A₄** (33%), **A₃B** (44%), 其他产物各自的含量较少, 本文采用统计缩合法设计合成了含三苯胺、喹啉氧基团的不对称锌酞菁.

Campbell 等^[16]研究了不同取代基的锌酞菁和铝酞菁在 DSSCs 中的应用, 但针对含有两种发色基团如三苯胺、喹啉的不对称二元染料的取代基对 Q 带和 B 带最大吸收峰位置的影响, 以及相应的氧化还原电势、聚集性等方面的研究未见报道. 本实验以对氨基酚、对硝基氯苯、8-羟基喹啉、4-硝基邻苯二甲腈以及醋酸锌为主要原料, 采用统计缩合法合成了中心离子为锌的金属酞菁(TQPc) (Scheme 1), 结构新颖, 性能优良. 研究了其光物理与电化学性质, 利用循环伏安法研究了氧化还原行为, 并结合差分伏安法计算了其能级结构, 表明 TQPc 是一种性能较好的光敏染料.

Scheme 1

1 结果与讨论

1.1 合成

四取代酞菁一般是由多种同分异构体组成的混合物, 研究表明其同分异构体在理论上存在一定的比例, 受中心金属离子、反应条件等因素的影响会发生变化^[17-19]. 本文用柱层析法分离提纯产物, 得到的是 TQPc 的多种同分异构体. 首先合成三苯胺类化合物二(对硝基苯基)氨基苯酚(**1**), 再与 4-硝基邻苯二甲腈反应得到前驱分子碎片(**2**), 从而将三苯胺基团接到酞菁大环上. 研究表明三苯胺基团及其衍生物具有很强的给电子能力, 而且其中的 3 个苯环具有非共平面结构, 可以防止分子之间的 π - π 堆积, 减少染料的聚集^[20], 因此, 将二(对硝基苯基)氨基苯酚(**1**)作为取代基接到酞菁大环上不但可以增加其电子云密度而且可减少聚集性, 促进其在一般溶剂中的溶解性. 三苯胺类化合物也是一种性能较好的光敏染料, 具有较高的空穴迁移率和良好的传输性能, 广泛应用于光电材料和空穴传输材料, 在紫外区对太阳光谱有较强的吸收^[20], 可与酞菁的 B 吸收带相叠加而使其吸收强度增大. 研究表明不对称酞菁化合物有许多独特的性质, 如较好的溶解性、光物理性能和电化学性质等, 基于此, 实验同时在酞菁环上引入喹啉基团, 得到不对称结构的二元光敏染料 TQPc, 经测试具有较好的光谱吸收等特性, 为进一步设计性能更好的酞菁染料的分子结构提供了思路, 也为制备光电转化率更高的染料敏化太阳能电池奠定了基础.

1.2 TQPc 的溶液性质

由于 TQPc 外围苯环上有 3 个 8-喹啉氧基和 1 个三苯胺基, 有效地提高了其在有机溶剂中的溶解性, 在 DMF、二氯甲烷、四氢呋喃和二甲亚砜(DMSO)等常见溶剂中都有良好的溶解性, 这可能与取代基在这些有机溶剂中有较好的溶解性有关. 此外, 空间位阻效应降低了其 π - π 相互作用^[18], 阻碍了二聚体甚至多聚体的形成, 因而在一些有机溶剂中不但表现出更好的溶解性, 而且在一定浓度范围内主要以单体的形式存在. 本文主要研究了其 DMF 和 CH_2Cl_2 溶液的吸收光谱性质.

多数金属酞菁在溶液中容易发生聚集, 研究表明聚集平衡常数 K 、聚集度 n 以及摩尔吸光系数 ε 的关系式可表示为^[14]:

$$\varepsilon_c = \varepsilon - \frac{nK}{\varepsilon^{n-1}} \varepsilon_c^n \cdot c_0^{n-1} \quad (1)$$

ε_c 为有效摩尔吸光系数, c_0 为酞菁单体初始时的浓度.

在一定浓度范围内以 ε_c 对 $\varepsilon_c^n \cdot c_0^{n-1}$ 作图, 取不同的 n ($n=2, 3, 4$ 等)值代入 Eq. 1, 当函数轨迹为直线时所选取的 n 值就为聚集度.

分别配制了 8 种不同浓度的 DMF, CH_2Cl_2 溶液, 浓度范围为 $0.1 \times 10^{-5} \sim 2.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 测定了各自的吸收光谱, 见图 1 和图 2(图中箭头方向表示溶液浓度逐渐减小), 研究了 TQPc 在每种溶液中的聚集状态, 具体数据见表 1 和表 2.

图 1 TQPc 在 DMF 中不同浓度的吸收光谱

Figure 1 Absorption spectra of TQPc in DMF

图 2 TQPc 在 CH_2Cl_2 中不同浓度的吸收光谱

Figure 2 Absorption spectra of TQPc in CH_2Cl_2

表 1 TQPc 在 DMF 中不同浓度的光谱性质

Table 1 Spectral property of TQPc in DMF ($\lambda_{\text{max}} = 679 \text{ nm}$)

Entry	$c_0/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	A	$\varepsilon_c/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
1	1.160×10^{-5}	1.578	1.36×10^5
2	1.014×10^{-5}	1.359	1.34×10^5
3	0.861×10^{-5}	1.180	1.37×10^5
4	0.706×10^{-5}	0.960	1.36×10^5
5	0.492×10^{-5}	0.669	1.36×10^5
6	0.370×10^{-5}	0.499	1.35×10^5
7	0.232×10^{-5}	0.316	1.36×10^5
8	0.132×10^{-5}	0.178	1.35×10^5

由表 1 可知 TQPc 在 DMF 中的有效摩尔吸光系数 ε_c 不随浓度 c_0 的变化而变化, 基本为一恒定值, 说明在此浓度范围内 TQPc 在 DMF 中不发生聚集现象, 完全以单体的形式存在, 但从表 2 的数据可以看出, 在 CH_2Cl_2 中有效摩尔吸光系数 ε_c 却随浓度的变化而变化, 说明其中

表2 TQPC 在 CH_2Cl_2 中不同浓度的光谱性质
Table 2 Spectral property of TQPC in CH_2Cl_2 ($\lambda_{\text{max}} = 683 \text{ nm}$)

Entry	$c_0/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	A	$\varepsilon_c/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\varepsilon_c^2 c_0/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2})$
1	2.587×10^{-5}	2.509	0.970×10^5	2.434×10^5
2	1.644×10^{-5}	1.784	1.085×10^5	1.935×10^5
3	1.470×10^{-5}	1.634	1.112×10^5	1.818×10^5
4	1.331×10^{-5}	1.511	1.135×10^5	1.715×10^5
5	1.110×10^{-5}	1.307	1.177×10^5	1.538×10^5
6	0.743×10^{-5}	0.936	1.260×10^5	1.180×10^5
7	0.470×10^{-5}	0.630	1.342×10^5	0.846×10^5
8	0.223×10^{-5}	0.319	1.430×10^5	0.456×10^5

存在聚集平衡, 根据 Eq. 1 作它们的状态图, 发现当 $n=2$ 时函数为线性关系(图 3), 由此可见 TQPC 在 CH_2Cl_2 中的聚集为二聚体. 从图 3 的直线截距和斜率可求出单体的摩尔吸光系数 $\varepsilon = 1.48 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和二聚体的平衡常数 $K = 0.24 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

图3 在 CH_2Cl_2 中不同浓度金属酞菁的聚合平衡图
Figure 3 Aggregative equilibrium digram in CH_2Cl_2

通过以上实验发现 TQPC 在极性较大的溶剂 DMF 中以单体形式存在, 而在极性较小的溶剂 CH_2Cl_2 中有二聚体存在, 说明溶剂的极性大有利于其单体的存在. 从 TQPC 的 DMF 和 CH_2Cl_2 溶液的 UV-Vis 光谱图可知, 它们的特征 Q 带分别位于 679 和 683 nm, 相对与无取代金属酞菁 670 nm 明显红移^[21], 表明 TQPC 将会是一种很有潜力的光敏剂. B 带都位于 355 nm 左右. CH_2Cl_2 溶液的吸收谱带相对 DMF 有 4 nm 的红移, 可能是 CH_2Cl_2 的介电常数和极性都小于 DMF^[22]而导致 TQPC 的吸收谱带发生红移现象; 染料的聚集性是由分子间的强偶合作用造成的, 会引起吸收光谱的红移或蓝移现象, 研究表明, 染料有 J-型和 H-型两种聚集行为^[19], J-型聚集行为会引起红移现象, 蓝移现象一般是由 H-型聚集现象引起的, 由此说明 TQPC 在 CH_2Cl_2 中产生了 J-型聚集现象. 由 TQPC 的吸收光谱图可知, 其在 355 nm 左右有强

而明显的吸收峰, 这是由三苯胺基团与酞菁的 B 吸收带相叠加而造成的. 从 UV-Vis 光谱图可知, 三苯胺和喹啉取代基与平面结构的酞菁大环通过氧桥相结合, 由于 π - π , p - π 共轭效应, 它们的 π 电子可以进入到酞菁大环形成了更大的可流动的 π 电子体系^[23], 从而使 π - π^* 能级差减小, 产生红移现象^[19,23,24], 并且 TQPC 结构上不对称使电子云分布不均从而表现出优越的光学特性, 使其更能被很好的用于 DSSCs.

1.3 TQPC 的电化学性质

图 4 为 TQPC 在 DMF 中的循环伏安曲线, 溶液浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 所用电解质为高氯酸四丁基铵 (TBAP, 0.1 mol/L), 采用三电极体系, 其中工作电极和对电极为铂电极, 甘汞电极为参比电极, 扫描速度 100 mA/s, 扫描范围为 $-2 \sim 2 \text{ V}$. 从循环伏安图中可测得阴极峰电流 $i_{p,c}$ 和峰电位 $\varphi_{p,c}$ 以及阳极峰电流 $i_{p,a}$ 和峰电位 $\varphi_{p,a}$. 对于绝对的可逆反应, 曲线上、下对称, 此时上下峰电流的比值和峰电位的差值分别为^[25]:

$$|i_{p,a}/i_{p,c}| \approx 1 \quad (2)$$

$$\Delta\varphi = \varphi_{p,a} - \varphi_{p,c} = \frac{2.2RT}{zF} = \frac{56}{z} \text{ mV} (25^\circ\text{C}) \quad (3)$$

图4 TQPC 在 DMF 中的循环伏安曲线
Figure 4 Cyclic voltammogram of TQPC in DMF

从图 4 可以看出, 在 -0.787 和 -0.244 V 处有一对明显的氧化还原峰, 半波电位为 $E_{1/2} = -0.516 \text{ V}$, 此时 $|i_{p,a}/i_{p,c}| = 0.85$, 表明其氧化还原反应是一个准可逆过程, 有许多学者都曾经深入研究过金属酞菁的氧化还原特性, 研究表明, 镍、铜、锌酞菁的氧化还原过程仅仅发生在酞菁大环上^[26], 因此, TQPC 的氧化还原峰源于酞菁大环. 由此可以看出所合成的酞菁具有特定的电化学活性. 这为进一步研究其光电性质提供了基础.

1.4 TQPc 的能级结构的研究

酞菁作为一种有机半导体材料,其能级结构可用吸收光谱法表征^[17,27].带隙 E_{0-0} 通常是由UV-Vis光谱的低能带吸收边来确定,也可采用吸收光谱低能带吸收峰值波长来计算.但是,采用紫外吸收光谱法只能得到带隙值而无法确定其HOMO和LUMO的绝对值.电化学方法可用于表征有机半导体材料的能带结构,在同时进行氧化和还原反应的前提下可以计算出有机半导体材料的全部能带结构参数.

根据酞菁 DMF 溶液的 UV-Vis 光谱可得到酞菁的能带隙 E_{0-0} ,由Eq. (4)所得TQPc的 E_{0-0} 为1.82 eV,能带隙比无取代酞菁^[21]降低0.03 eV,比之前所合成的PPC和QPC^[27]也降低了0.01 eV,表明TQPc体系电子相比无取代酞菁以及PPC和QPC更易进行 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[24],从而表现出了更好的性能.

$$E_{0-0} = \frac{1240}{\lambda_{\max}} \quad (4)$$

式中 $\lambda_{\max}$ 为该酞菁的最大吸收波长.

酞菁的基态氧化电位($E_{1/2(\text{ox})}$)可以通过循环伏安法的半波电位[($E_{1/2}$)($E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$)/2]或者差分脉冲伏安法的顶点电位得到^[28-31], $E_{1/2(\text{ox})}$ 对应的是酞菁的HOMO能级,因此从图5中可以读出其HOMO能级,由酞菁的 $E_{1/2(\text{ox})}$ 和 E_{0-0} ,结合Eq. (5)^[27]可计算出激发态氧化电位 E^* (对应LUMO能级).

$$E^* = E_{1/2(\text{ox})} - E_{0-0} \quad (5)$$

图5 TQPc 循环伏安图(—)和差分脉冲(---)

Figure 5 Cyclic (—) and differential pulse voltammograms (---) of TQPc.

由图5可知TQPc在0.78 V (HOMO能级)处呈现出明显的准可逆氧化峰,结合其能带隙便可计算出其激发态(LUMO能级)的能级为-1.04 V.而纳米 TiO_2 导带的电势为-0.74 V vs SCE^[27],由此可知TQPc的LUMO电势低于 TiO_2 导带,可保证电子从激发态到 TiO_2 导带的

有效注入^[18].此外,TQPc的HOMO电势高于氧化还原电对 I^-/I_3^- (0.2 V vs SCE),这样可以满足失电子的 TQPc^+ 从 I^- 得到电子而再生.图10是TQPc的能级分布图.从图6中可以看出其与 TiO_2 导带能级匹配,可作为染料敏化剂用于DSSCs中.

图6 能级分布图

Figure 6 Energy level diagram for TQPc

2 结论

采用概率统计的方法合成了三苯胺、喹啉基团取代的1:3型不对称酞菁TQPc,这种新型不对称二元光敏染料以酞菁为主体,在酞菁环上引入了其他的发色基团,使取代基的 π 电子也可进入酞菁大环而形成一个完整的体系,在一定程度上改变了其光物理与电化性质,比无取代酞菁以及之前合成的不对称酞菁PPC和QPC的带隙更低,使电子进行 $\pi-\pi^*$ 跃迁所需的能量进一步减少而产生红移现象.由于较大取代基三苯胺、喹啉基团所产生的空间位阻而表现出较好的溶解性,使TQPc溶于一般酞菁较难溶解的 CH_2Cl_2 .其能级结构与 TiO_2 导带能级匹配,有望用于开发性能优良的染料敏化太阳能电池.

3 实验部分

3.1 原料

所用主要原料,对氨基酚、对硝基氯苯、8-羟基喹啉均从阿拉丁试剂网订购,纯度都为分析纯;4-硝基邻苯二甲腈购买于石家庄埃法化学科技有限公司;醋酸锌(天津市光复精细化工研究所),高氯酸四丁基铵, N,N -二甲基甲酰胺(N,N -dimethylformamide, DMF, 国药集团化学试剂有限公司)也均为分析纯,使用前未进一步提纯.

3.2 主要分析仪器

核磁共振仪: Unity-400, 美国 Varian Inova 公司; 元素分析仪: Perkin-Elmer 2400, 美国 PE 公司; 紫外-可见分光光度计: UV-2300, 上海天美仪器有限公司; CHI

电化学分析仪: LK2005A, 天津市兰力科化学电子技术有限公司; 红外光谱仪: FI-TR4800S, 日本岛津研究所; 真空干燥箱: DZF-6020, 河南巩义市予华仪器有限责任公司; 旋转蒸发器: RE-52C, 河南巩义市予华仪器有限责任公司; 数字显示显微熔点测定仪: X-4, 北京泰克仪器有限公司。

3.3 实验步骤

3.3.1 “前驱分子碎片”的合成

二(对硝基苯基)氨基苯酚(**1**)的合成与表征: 在三口烧瓶中加入对硝基氯苯(3 g, 0.019 mol), 对氨基苯酚(1 g, 0.0095 g), 碳酸钾(3.5 g)。用量筒量取 12 mL 二甲基亚砜, 8 mL 二甲苯, 加入到三口烧瓶中, 安好冷凝管, 搅拌回流 14 h, 反应温度 176 °C, 得到颗粒物后反复水洗、酸洗、抽滤、干燥、重结晶, 得棕黄色化合物 **1**。产量 1.1 g, 产率 27.5%。m.p. 216 °C; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 8.190 (d, $J=9.0$ Hz, 4H, ArH), 7.493~7.532 (m, 2H, ArH), 7.355~7.393 (m, 1H, ArH), 7.275 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.204 (d, $J=9.0$ Hz, 4H, ArH); IR (KBr) ν : 3651 (O—H); 1513, 1348 (NO_2), 1599, 1466, 1396 ($\text{C}=\text{C}$), 1184 ($\text{C}=\text{N}$) cm^{-1} 。Anal. calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$: C 61.48, H 3.69, N 12.09; found C 61.50, H 3.70, N 12.06。

4-[二(对硝基苯基)氨基苯氧基]邻苯二甲腈(**2**)的合成与表征: 将化合物 **1** (0.8 g)和 4-硝基邻苯二甲腈(0.4 g)溶解在 20 mL 二甲基亚砜(DMSO)中, 边搅拌边加入 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.8 g), 在 40 °C 下搅拌 48 h。将反应混合物倒入 200 mL 冰水中析出沉淀, 抽滤, 滤饼用水洗涤, 再用无水乙醇重结晶、干燥。产量 0.75 g, 产率 62.5%。m.p. >200 °C; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 9.0 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 8.65~8.18 (m, 5H, ArH), 7.0~6.62 (m, 8H, ArH); IR (KBr) ν : 2238 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 2361, 1240, 1082 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1599, 1466, 1396 ($\text{C}=\text{C}$)。Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_5$: C 65.38, H 3.18, N 14.79; found C 65.40, H 3.20, N 14.80。

4-(8-氧基喹啉)邻苯二甲腈(**3**)的合成与表征: 将 4-硝基邻苯二甲腈(0.866 g, 5 mmol)和 8-羟基喹啉(0.80 g, 5 mmol)溶解在 10 mL DMF 中, 待完全溶解后, 加入无水 K_2CO_3 (1.0 g, 7 mmol)。剧烈搅拌, 2 h 后补加 0.5 g K_2CO_3 。反应在氮气保护下剧烈搅拌 32 h, 温度为 60 °C。反应结束后将反应的混合物倒入冰水中, 并搅拌 15 min, 过滤沉淀物, 并用蒸馏水洗。用无水甲醇重结晶, 并干燥。产量 1.43 g, 产率 85.8%。浅灰色固体, m.p. 212 °C; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 7.19~8.35 (m, 7H, ArH); IR (KBr) ν : 3101, 3074, 3038 (H—Ar), 2259 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1587, (Ar— $\text{C}=\text{C}$); 1254 (Ar—O—Ar) cm^{-1} 。Anal. calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$: C 75.26, H 3.35, N 15.48; found C 75.28, H 3.32, N 15.50。

3.3.2 2-(二(对硝基苯基)氨基苯氧基)-9,16,23-三(8-喹啉氧)锌酞菁(TQPc)的合成与表征

将 **2** 与 **3** 按 1 : 3 的物质的量比混合(分别为 0.30 g, 0.51 g), 加入乙酸锌(或其它金属的盐), 在研钵中充分研细使每种化合物均匀混合, 将混合物加入到三口烧瓶中, 加入 30 mL 左右的正戊醇, 边搅拌边加入 6~10 滴 DBU, 在氮气保护下油浴加热, 使温度缓慢升至 145 °C, 继续搅拌 8~12 h, 然后冷却至室温, 冷却后缓慢加入一定量的甲醇搅拌 15 min, 过滤沉淀, 再用甲醇充分洗涤, 得到墨绿色固体, 真空干燥。进行柱层析分离提纯, 用 80~100 目硅胶, $V(\text{氯仿}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 10 : 1$ 洗下第一带为四喹啉氧基锌酞菁。之后用 $V(\text{氯仿}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 1 : 1$ 洗下第二带, 真空干燥后再进行一次柱层析分离提纯, 用 80~100 目硅胶, 用 $V(\text{氯仿}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 1 : 2$ 洗脱, 收集两个色带, 真空干燥后得到两种颜色相近的墨绿色固体, 经表征得出, 第二带为目标产物。产量 0.19 g, 产率 23.46%。绿色固体, m.p. >200 °C; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 8.85~8.62 (m, 4H, ArH), 8.58~8.46 (m, 3H, ArH), 7.9~7.45 (m, 35H, ArH); IR (KBr) ν : 1482, 1666 ($\text{C}=\text{N}$), 2361, 1240, 1082 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1599, 1466, 1396 ($\text{C}=\text{C}$), 1110 ($\text{C}-\text{N}$) cm^{-1} 。Anal. calcd for $\text{C}_{77}\text{H}_{42}\text{N}_{14}\text{O}_8\text{Zn}$: C 68.20, H 3.10, N 14.47; found C 67.93, H 3.27, N 14.43。

3.3.3 溶液的配制

准确称取一定量的 2-(二(对硝基苯基)氨基苯氧基)-9,16,23-三(8-喹啉氧)锌酞菁(TQPc) 2 份, 分别溶于 DMF, CH_2Cl_2 中, 确定各自的浓度, 然后再将每种溶液稀释成不同的浓度, 分别测定它们的吸收光谱, 之后计算 ϵ , $\epsilon_e^n \cdot c_0^{n-1}$, ϵ , K 等。

References

- [1] O'regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
 - [2] Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
 - [3] Dai, S., Y.; Wang, K., J.; Weng, J.; Sui, Y., F.; Huang, Y.; Xiao, S., F. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2005**, 85, 447.
 - [4] Horiuchi, T.; Miura, H.; Uchida, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, 164, 29.
 - [5] Li, C., Y.; Yang, X., C.; Chen, R., K.; Pan, J., X.; Tian, H., N.; Zhu, H., J.; Wang, X., N.; Hagfeldt, A.; Sun, L., C. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2007**, 91, 1863.
 - [6] Qin, H.; Wenger, S.; Xu, M.; Gao, F.-F.; Jing, X.-Y.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9202.
 - [7] Dastoor, P. C.; McNeill, C. R.; Frohne, H.; Foster, C. J.; Dean, B.; Fell, C. J.; Belcher, W. J.; Campbell, W. M.; Officer, D. L.; Blake, L. M.; Thordarson, P.; Crossley, M. J.; Hush, N. S.; Reimers, J. R. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 15415.
 - [8] Deng, H.-H.; Mao, H.-F.; Shen, Y.-C.; Lu, Z.-H.; Xu, H.-J. *Acta Chim. Sinica* **1999**, 57, 1199 (in Chinese).
- (邓慧华, 毛海舫, 沈耀春, 陆祖宏, 许慧君, 化学学报, **1999**,

- 57, 1199.)
- [9] Hou, Y. J.; Xie, P. H.; Zhang, B. W.; Cao, Y.; Xiao, X. R.; Wang, W. B. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6320.
- [10] Clifford, J. N.; Palomares, E.; Nazeeruddin, M. D. K.; Thampi, R.; Grätzel, M.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5670.
- [11] Kong, F.-T.; Dai, S.-Y.; Wang, K.-J. *Chemistry* **2005**, (5), 338 (in Chinese).
(孔凡太, 戴松元, 王孔嘉, 化学通报, **2005**, (5), 338.)
- [12] Wu, D.; Shen, Z.; Xue, Z.-L.; You, X., *Z. Chin. J. Inorg. Chem.* **2007**, 23, 1 (in Chinese).
(吴迪, 沈珍, 薛兆历, 游效曾, 无机化学学报, **2007**, 23, 1.)
- [13] Wang, Q.; Campbell, W. M.; Bonfantani, E. E.; Jolley, K. W.; Officer, D.; Walsh, P. J.; Gordon, K.; Baker, R. H.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15397.
- [14] Chen, W.; Duan, W.-B.; He, C.-Y.; Zuo, X.; Wu, Y.-Q. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2005**, 21, 1880 (in Chinese).
(陈伟, 段武彪, 贺春英, 左霞, 吴谊群, 无机化学学报, **2005**, 21, 1880.)
- [15] Hammer, R. P.; Owens, C. V.; Hwang, S. H.; Sayes, C. M.; Soper, S. A. *Bioconjugate Chem.* **2002**, 13, 1244.
- [16] Campbell, W. M.; Jolley, K. W.; Wagner, P.; Wagner, K.; Walsh, P. J.; Gordon, K. C.; Mende, L. S.; Nazeeruddin, M. K.; Wang, Q.; Grätzel, M.; Officer, D. L. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 11760.
- [17] Bai, Q.-L.; Zhang, C.-H.; Cheng, C.-H.; Li, W.-C.; Du, G.-T. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 949 (in Chinese).
(白青龙, 张春花, 程传辉, 李万程, 杜国同, 化学学报, **2011**, 69, 949.)
- [18] Yu, X.-W.; Zhan, C.-L.; Huang, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 770 (in Chinese).
(俞孝伟, 詹传郎, 黄彦, 有机化学, **2012**, 32, 770.)
- [19] Zhang, D.; Zhang, X.-J.; Zhang, L.; Mao, L.-J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, 33, 1
- [20] Pei, J. *Ph.D. Dissertation*, Nankai University, Tianjin, **2009** (in Chinese).
(裴娟, 博士论文, 南开大学, 天津, **2009**.)
- [21] Peng, Y.-R.; Huang, F.-H. *Strait Pharm. J.* **2003**, 15, 53 (in Chinese).
(彭亦如, 黄风华, 海峡药学, **2003**, 15, 53.)
- [22] Liu, Q.-H.; Fu, Q.; Yang, J.; Ma, J.-C.; Li, W.-L.; Wang, X. *J. Mol. Struct.* **2010**, 963, 41
- [23] Yenilmez, H.-Y.; Özcesmeci, İ.; Okur, A. İ.; Gül, A. *Polyhedron* **2004**, 23, 787.
- [24] Liu, L.-W. *M.S. Thesis*, Zhejiang University, Hangzhou, **2008** (in Chinese).
(刘立维, 硕士论文, 浙江大学, 杭州, **2008**.)
- [25] Li, W.-L. *M.S. Thesis*, Northeast Normal University, Changchun, **2010** (in Chinese).
(李伟利, 硕士论文, 东北师范大学, 长春, **2010**.)
- [26] Sastre, A.; Torres, T.; Hanack, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8501.
- [27] Zhang, X.-J.; Mao, L.-J.; Zhang, D.; Zhang, L. *J. Mol. Struct.* **2012**, 1022, 153.
- [28] Giribabu, L.; Vijay, K. C.; Gopal, R. V.; Yella, R. P. *Solar Energ. Mater. Solar Cells* **2007**, 91, 1611.
- [29] Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- [30] Liu, L.-W.; Shi, M.-M.; Deng, D.; Wang, M.; Chen, H.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2008**, 66, 2163 (in Chinese).
(刘立维, 施敏敏, 邓丹, 汪茫, 陈红征, 化学学报, **2008**, 66, 2163.)
- [31] Zhang, T.-L.; Yan, J.-M. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58, 981 (in Chinese).
(张天莉, 严继民, 化学学报, **2000**, 58, 981.)

(Qin, X.)