

携有邻苯二酚基团的新型酞菁锌的合成与表征

安 鹏^{a,b} 左 芳^{*,c} 武元鹏^d 张军华^a 郑朝晖^b
丁小斌^{*,b} 彭宇行^b

(^a 四川大学高分子研究所 成都 610065)

(^b 中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

(^c 西南民族大学化学与环境保护工程学院 成都 610041)

(^d 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室 成都 610500)

摘要 通过 β -四(羧基苯氧基)酞菁锌(*p*CP-ZnPc)和多巴胺(DA)分子中羧基与氨基之间的酰胺缩合反应合成了一种含有邻苯二酚基团的新型酞菁锌配合物, 即酞菁锌-多巴胺衍生物(*p*CP-ZnPc-DA)。采用核磁共振、红外光谱、质谱和元素分析对该配合物进行了结构表征。利用紫外-可见吸收光谱和稳态荧光光谱研究了 *p*CP-ZnPc-DA 的光物理性质, 并考察了胶束对 *p*CP-ZnPc-DA 聚集行为的影响。还采用紫外-可见吸收光谱研究了 *p*CP-ZnPc-DA 与多巴胺之间的反应, 结果表明, *p*CP-ZnPc-DA 能与多巴胺发生共聚反应, 将此反应用于材料改性可赋予材料新的光敏性能。

关键词 酞菁锌; 多巴胺; 光敏性; 共聚

Synthesis and Characterization of a Novel Zinc Phthalocyanine with Catechol Group

An, Peng^{a,b} Zuo, Fang^{*,c} Wu, Yuanpeng^d Zhang, Junhua^a Zheng, Zhaohui^b
Ding, Xiaobin^{*,b} Peng, Yuxing^b

(^a Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065)

(^b Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

(^c College of Chemistry & Environment Protection Engineering, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041)

(^d State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University (SWPU), Chengdu 610500)

Abstract A novel zinc phthalocyanine with catechol group (*p*CP-ZnPc-DA) was synthesized through amidation between a carboxyl in β -tetra(4-carboxylatophenoxy)phthalocyanine zinc (*p*CP-ZnPc) and an amino in dopamine (DA). The structure of these compounds was characterized by ¹H NMR, FT-IR, ESI-MS and elemental analysis. The photophysical properties of *p*CP-ZnPc-DA were studied by UV/Vis absorption spectra and steady state fluorescence spectra. In addition, the effect of micelles on the aggregation of *p*CP-ZnPc-DA was investigated in aqueous solution. Moreover, the reaction between *p*CP-ZnPc-DA and dopamine was analyzed by UV/Vis absorption spectra, those results indicating that *p*CP-ZnPc-DA could copolymerize with dopamine. Therefore, materials could be endowed with a new photosensitive performance by the copolymerization.

Keywords zinc phthalocyanine; dopamine; photosensitive; copolymerization

金属酞菁是一类性能优异且应用广泛的功能材料, 由于金属酞菁具有 18 个 π 电子的共轭体系, 从而表现出独特的光物理化学性质, 因此引起学者浓厚的研究兴趣。除用作染料和颜料以外, 金属酞菁在非线性光学材

料^[1,2]、光限制配合物材料^[3,4]、液晶显示材料^[5,6]、传感器^[7,8]、有机半导体材料^[9]以及光动力治疗癌症药物^[10~12]等领域具有潜在的应用价值。

受蚌类粘合蛋白的启发, 研究人员发现多巴胺及其

* E-mail: polymerzrf@126.com; zhangjh@scu.edu.cn

Received May 28, 2013; revised July 23, 2013; published online August 12, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 50903011, 51273220), the Talents Introduction Foundation of Southwest University for Nationalities (No. 2010RC06).

国家自然科学基金(Nos. 50903011, 51273220)、西南民族大学人才引进(No. 2010RC06)资助项目。

衍生物在弱碱条件下聚合形成具有儿茶酚/醌活性官能团的聚多巴胺层^[13,14]。聚多巴胺层中的儿茶酚基团通过复杂的物理化学作用(氢键、螯合作用、 π - π 相互作用, 甚至共价键)能够紧密地附着在不同材料的表面^[13~16]。此类研究为材料的改性和功能复合材料的制备开辟了一条新颖、简便、易行的途径^[13~18]。

因此, 设计合成一种含邻苯二酚基团的新型酞菁锌配合物(*p*CP-ZnPc-DA), 通过紫外-可见吸收光谱和稳态荧光光谱研究 *p*CP-ZnPc-DA 在溶液中的光物理性能, 并考察了不同种类的表面活性剂对其聚集行为的影响。同时还研究了 *p*CP-ZnPc-DA 的自聚及其与多巴胺的共聚反应。该研究结果将为 *p*CP-ZnPc-DA 在材料改性和功能材料构建方面的应用提供理论依据。

1 结果与讨论

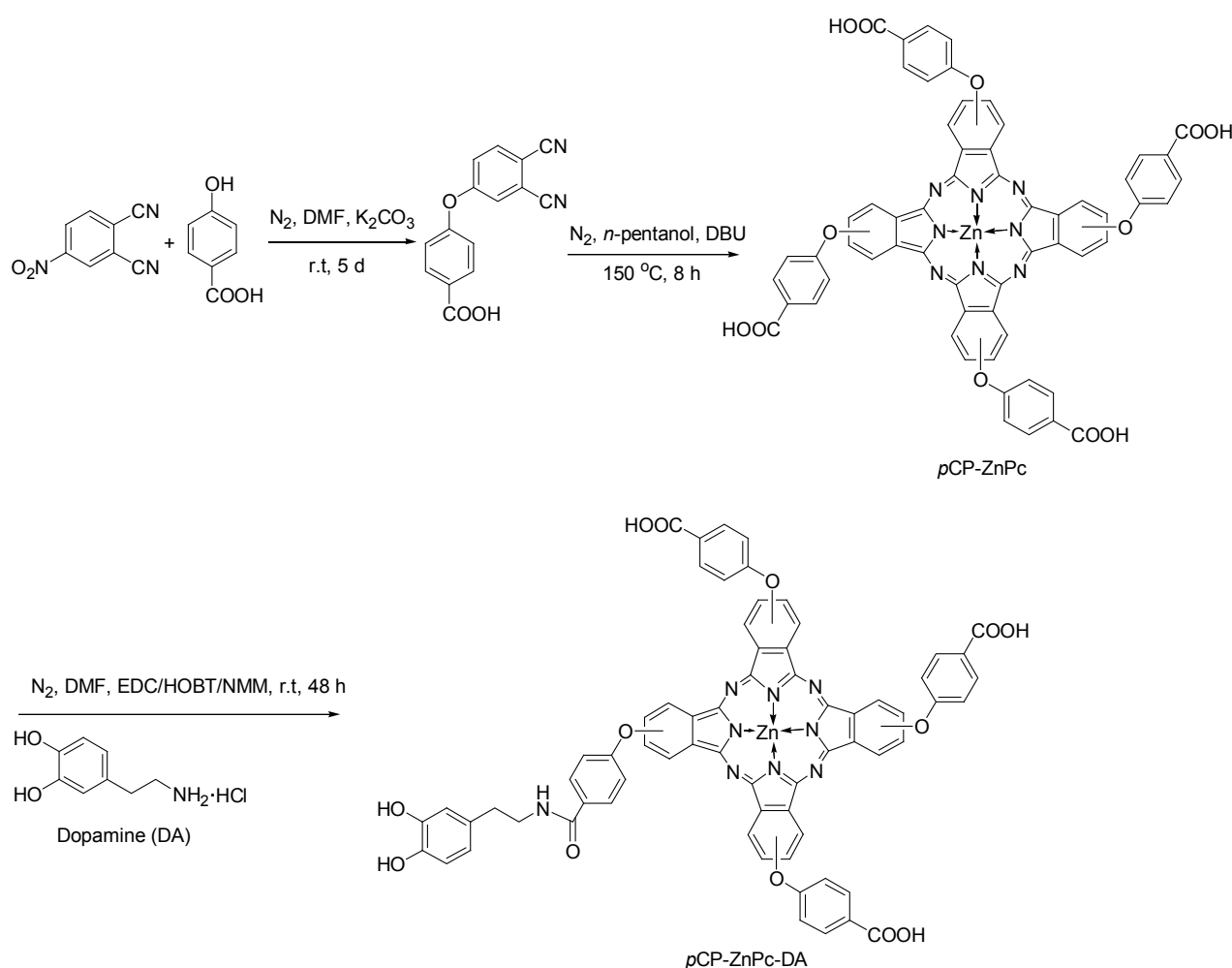
1.1 *p*CP-ZnPc 和 *p*CP-ZnPc-DA 的合成与结构表征

本文采用“两步法”以取代邻苯二甲腈为前驱体合成取代金属酞菁^[19,20]。前驱体取代邻苯二甲腈的合成是利用硝基邻苯二甲腈与含氧(或硫、氮)原子的亲核试剂

之间的碱催化芳香亲核取代反应^[21,22]; 在金属离子的“模板效应”下, 取代邻苯二甲腈分子之间发生环化反应合成对称性取代金属酞菁^[23,24]。合成路线如 Scheme 1 所示。

以 4-硝基邻苯二甲腈和对羟基苯甲酸为原料, *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂, 碳酸钾作催化剂, 在 25 °C 和氮气保护的条件下, 合成前驱体 4-(4-羧基苯氧基)-1,2-苯二甲腈。该反应一般在非质子有机溶剂中进行, 实验证实以二甲基甲酰胺作溶剂比二甲基亚砷更有利于获得高纯度的产物^[25]。

3,10,17,24-四(羧基苯氧基)酞菁锌是以 4-(4-羧基苯氧基)-1,2-苯二甲腈为“分子碎片”, 以非亲核有机强碱 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯为催化剂, 在醋酸锌的“模板效应”下环化反应的产物。该反应在正戊醇中进行, 高沸点溶剂有利于金属锌离子插入到酞菁的空穴中^[26], 同时, 产物酞菁锌不溶解于正戊醇中, 有利于反应产率的提高^[27]。在取代邻苯二甲腈合成取代金属酞菁的环化反应中, 以氯化金属盐作“模板”会导致卤代



Scheme 1

酞菁副产物的形成,因此通常避免使用^[28]。由于“分子碎片”中只有一个羧基苯氧基取代基,因此所合成的四(羧基苯氧基)酞菁锌是四种异构体的混合物^[29,30]。这四种异构体的分子点群分别为 D_{2h} , C_s , C_{2v} , C_{4h} , 其相对含量是 1:4:2:1, 需要利用装有特殊固定相的高相液相色谱才能成功分离这四种异构体^[31~34]。

四(羧基苯氧基)酞菁锌-多巴胺衍生物的合成是通过四(羧基苯氧基)酞菁锌的羧基和多巴胺的伯胺基之间的缩合酰化反应。利用红外光谱、核磁共振氢谱、元素分析和电喷雾质谱对 4-(4-羧基苯氧基)-1,2-苯二甲腈、3,10,17,24-四(羧基苯氧基)酞菁锌和四(羧基苯氧基)酞菁锌-多巴胺衍生物进行了结构表征。

在 4-(4-羧基苯氧基)-1,2-苯二甲腈的红外光谱中, $\nu_{C-H(Ar)}$, $\nu_{C=N}$, $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C(Ar)}$, $\nu_{Ar-O-Ar}$ 分别位于 3084~3039, 2235, 1682, 1610~1489, 1250 和 1012 cm^{-1} 。在 1H NMR 谱中, 羧基上活泼氢的质子吸收峰出现在 δ 13.04, 苯环上的五种氢质子吸收峰分别出现在 δ 8.14, 8.03, 7.92, 7.53, 7.26, 这六种氢质子吸收峰的面积比为 1:1:2:1:1:2。元素分析结果的实际值和理论值之间相差小于 3%。

在 3,10,17,24-四(羧基苯氧基)酞菁锌的红外光谱中, 位于 2235 cm^{-1} 的 $C\equiv N$ 振动吸收峰的消失表明 4-(4-羧基苯氧基)-1,2-苯二甲腈已经完全环化反应成四(羧基苯氧基)酞菁锌。Zn—N 的振动吸收峰出现在 858; 1163~746 cm^{-1} 则是由苯环和吡咯环相互作用所引起的酞菁环的骨架振动吸收峰^[35]。与前驱体的红外光谱相比, $C-H(Ar)$, $C=O$, $C=C(Ar)$, $Ar-O-Ar$ 的振动吸收的峰形变宽、透过率降低, 这是因为四(羧基苯氧基)酞菁锌在 KBr 的压片中形成 H-聚集体^[36]。在四(羧基苯氧基)酞菁锌的 1H NMR 中, 由于中心金属锌离子的“吸电子效应”, 苯环上质子氢的吸收峰向低场移动^[37]。与 4-(4-羧基苯氧基)-1,2-苯二甲腈的 1H NMR 相比, 四(羧基苯氧基)酞菁锌的苯环上质子氢的吸收峰变宽。在 1H NMR 的测试所需要的样品浓度下, 四(羧基苯氧基)酞菁锌在 DMSO- d_6 溶剂中存在聚集-解聚集的平衡, 由此导致的化学交换是质子氢吸收峰变宽的主要原因^[38,39]。此外, 所得到的四(羧基苯氧基)酞菁锌是四种异构体的混合物, 四种异构体苯环上质子氢在 1H NMR 中所表现出的化学位移各不相同但差别不大, 这也使四(羧基苯氧基)酞菁锌苯环上质子氢的信号峰发生宽化^[40,41]。四(羧基苯氧基)酞菁锌元素分析的结果中 C 元素含量的实际值和理论值之间相差大于 3%。金属酞菁在元素分析测试的燃烧过程中容易形成耐火材料, 从而导致元素分析的结果存在偏差^[42~44]。分子结构中的羧酸基团使四(羧基苯氧基)酞菁锌吸附一定量的水分子, 引起 C 元素含量

的实际值小于理论值。实验证实^[45,46]利用醋酸酐对测试样品进行处理后除去吸附的水分子后, 金属酞菁元素分析的实际值与理论值相吻合。

$pCP-ZnPc$ 和 $pCP-ZnPc-DA$ 的 1H NMR 谱如图 1 所示, $pCP-ZnPc-DA$ 的 1H NMR 谱图中在化学位移 δ 6.86 和 6.53 处出现了多巴胺中苯环上的氢质子吸收峰, 初步判断在母体 $pCP-ZnPc$ 上成功引入邻苯二酚基团。 $pCP-ZnPc-DA$ 的分子式是 $C_{68}H_{45}N_9O_{13}Zn$, 理论分子量为 1259.24。 $pCP-ZnPc-DA$ 的质谱中, $m/z=1260.27$ 对应于 $[M+H]^+$ 离子峰(M 代表 $pCP-ZnPc-DA$), $m/z=1241.67$ 和 1220.07 分别对应于 $[M+H-H_2O]^+$ 和 $[M+2H-2H_2O]^+$ 离子峰。 $pCP-ZnPc$ 和 DA 在 EDC/HOBT/NMM 催化下的缩合酰化反应产物的结构可能是 $pCP-ZnPc-(DA)_n$ ($n=1\sim4$), 质谱的结果表明产物的结构以 $pCP-ZnPc-DA$ 为主, 即 1 个 $pCP-ZnPc$ 分子与 1 个 DA 分子共价连接。控制 $pCP-ZnPc$ 和多巴胺二者的摩尔比为 1:1, 利用羧基和氨基的缩合反应合成 $pCP-ZnPc-DA$, 1H NMR, ESI-MS 和 FT-IR 的结果表明产物中以预期的结构为主。

1.2 $pCP-ZnPc-DA$ 在 DMF 中的紫外-可见吸收光谱与稳态荧光光谱

基态电子吸收光谱是表征酞菁最有效的方法之一^[47]。 $pCP-ZnPc$ 和 $pCP-ZnPc-DA$ 在 DMF 中的紫外-可见吸收光谱如图 2A 所示, 二者的紫外-可见吸收光谱均表现出两个典型的强吸收带, Q 带和 B 带^[48]。Q 带位于可见光区, 吸收范围在 600~700 nm, 由酞菁分子的最高占有分子轨道(HOMO)向最低占有分子轨道(LUMO)的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁引起, $pCP-ZnPc$ 和 $pCP-ZnPc-DA$ 最大吸收波长(λ_{max})分别位于 676 和 678 nm。电子能级跃迁时不可避免地会产生振动能级间的跃迁, $\lambda_{max}=610$ nm 是 Q 带的振动吸收峰^[49,50]。B 带位于 300~400 nm 的紫外光区, 主要是由更高轨道能级 π 轨道向 LUMO 跃迁引起的, 但也包含一部分 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁, $pCP-ZnPc$ 和 $pCP-ZnPc-DA$ 的 B 带的 λ_{max} 均位于 356 nm。酞菁在本质上是芳香性的, 18 个 π 电子的共轭体系由—N=相连的四个吡咯环组成。Q 带是由酞菁大环共轭体系 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁所引起, 其位置和形状由中心金属离子、苯环上的取代基、溶剂和浓度等多种因素决定^[51,52]。 $pCP-ZnPc-DA$ 配合物中多巴胺分子片段所处的位置距 π 电子共轭体系较远, 对大 Π 共轭体系的电子状态和 HOMO-LUMO 的能级以及 π 电子跃迁的几率基本不产生影响^[53], 因此, 在 $pCP-ZnPc$ 配合物的一个羧基苯氧基取代基中引入多巴胺分子后, Q 带吸收峰的波长范围和半峰宽以及吸收强度基本保持不变。

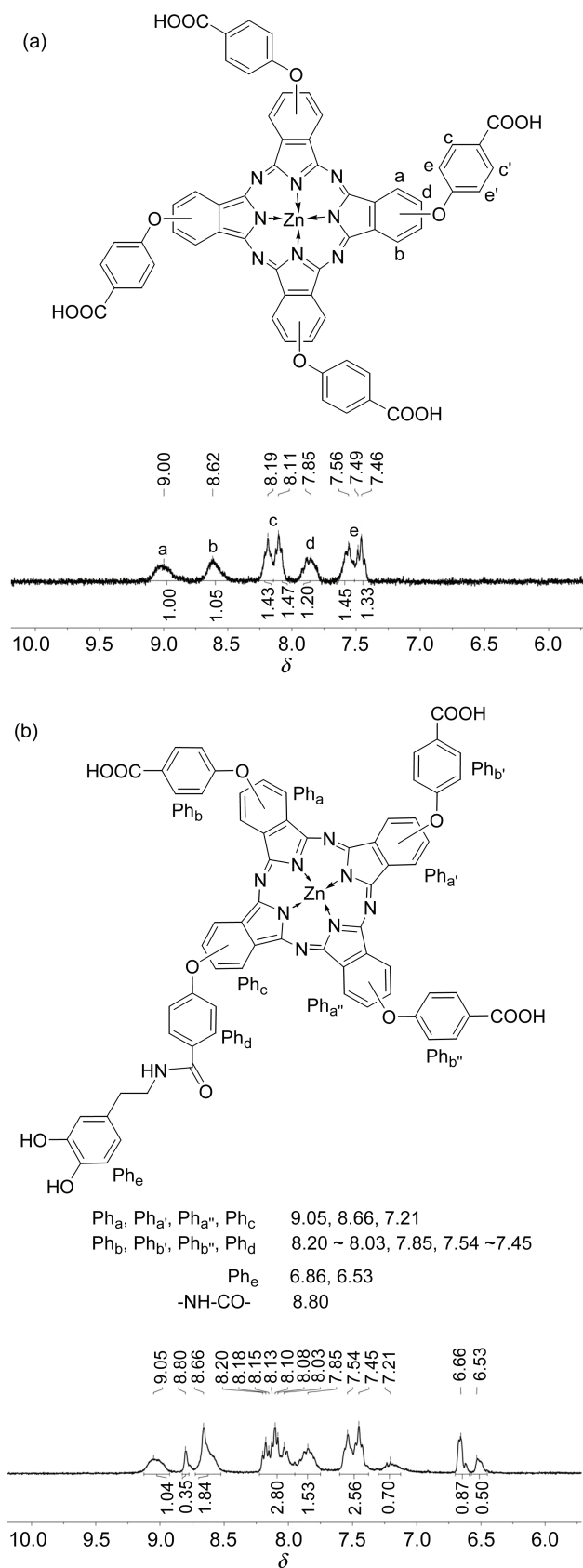


图1 *p*CP-ZnPc (a)和*p*CP-ZnPc-DA (b)的¹H NMR谱图
Figure 1 ¹H NMR spectra of *p*CP-ZnPc (a) and *p*CP-ZnPc-DA (b)

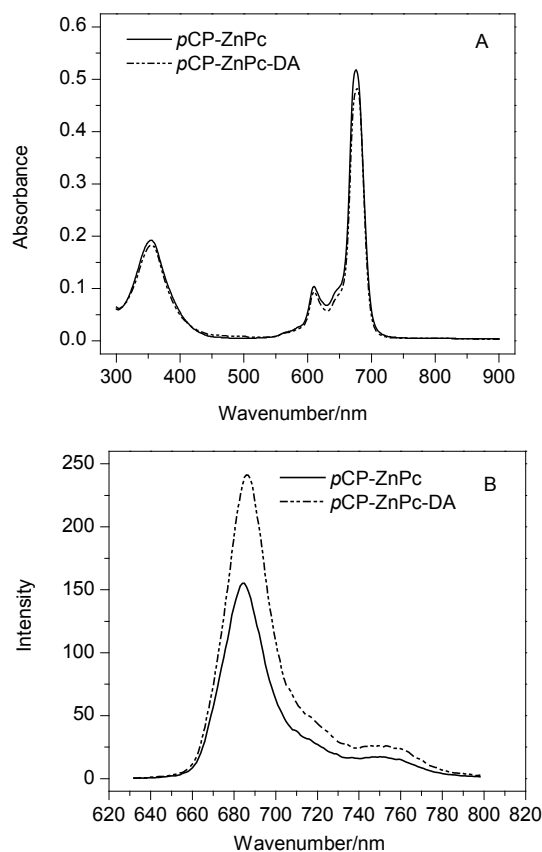


图2 *p*CP-ZnPc和*p*CP-ZnPc-DA在DMF中的紫外-可见吸收光谱(A)和荧光光谱(B)

Figure 2 UV/Vis (A) and fluorescence (B) spectra of *p*CP-ZnPc and *p*CP-ZnPc-DA in DMF ($c = 2.5 \mu\text{mol/L}$)

采用 610 nm 的光激发, *p*CP-ZnPc 和 *p*CP-ZnPc-DA 在 DMF 中的荧光遵守 Stoke 定律和 Levshin 规则, 即发射光谱发生红移和发射光谱与吸收光谱二者镜像对称^[54]. *p*CP-ZnPc 和 *p*CP-ZnPc-DA 的最大发射波长(λ_{em})分别为 685 和 686 nm, Stoke 位移分别为 9 和 8 nm, Stoke 位移小表明酞菁分子在从基态向激发态跃迁的过程中没有发生几何构型的变化^[55]. 采用比较法^[56,57]测得 *p*CP-ZnPc 和 *p*CP-ZnPc-DA 的荧光量子产率(Φ_{F})分别为 0.08 和 0.13. 电子转移和能量转移是荧光猝灭的两种模式^[58]. *p*CP-ZnPc 和多巴胺共价偶联的结果是 *p*CP-ZnPc-DA 配合物分子中羧酸基团相对量的减少, 因此, 羧酸基团参与的激发态酞菁分子的电子转移相应减少. 分子聚集是大 π 共轭体系化合物所特有的内在性质, 取代酞菁的自聚集主要是源于大环之间的 π - π 相互作用, 同时还存在取代基之间的相互作用, 导致形成二聚体或更高形式的聚集体. 酞菁分子间的聚集提供了一条更有效地非辐射能量弛豫的途径, 导致激发态酞菁的无辐射耗散增加, 使荧光量子产率降低^[59,60]. *p*CP-ZnPc-DA 配合物中多巴胺邻位的两个羟基由于位阻效应不易

形成分子间氢键,导致取代基之间氢键相互作用的减弱,因此, *p*CP-ZnPc-DA 的聚集程度略有降低。综上所述,多巴胺的偶联减小导致荧光猝灭的电子转移和能量转移的几率,因此, *p*CP-ZnPc-DA 的荧光量子产率增加。

1.3 *p*CP-ZnPc-DA 在不同表面活性剂溶液中的紫外-可见吸收光谱与稳态荧光光谱

聚集是酞菁配合物的固有性质,由于自身结构中的大 Π 平面共轭体系,酞菁表现出强烈的聚集趋势,酞菁化合物的强聚集源于 18 个 π 电子共轭体系之间的强相互作用。酞菁可以形成 H-和 J-两种形式的聚集体,形成聚集体的类型取决于单体诱导受激偶极子的定向^[61,62]。酞菁单体以“面-面”构型堆积形成 H-聚集体,以“头-尾”构型缔合形成 J-聚集体^[63]。影响聚集的因素有:温度、浓度、溶剂的性质、酞菁自身的性质、中心配位的金属离子和取代基的类型、数目和位置^[64]。聚集影响酞菁环的电子的结构和状态,导致基态和激发态电子结构的改变^[65],从而影响电子吸收和发射的行为。紫外-可见吸收光谱和稳态荧光光谱是研究酞菁在溶液中聚集现象的有效手段。

酞菁疏水性大环之间的强相互作用使酞菁在水中表现出强烈的聚集。 *p*CP-ZnPc-DA 在水溶液中形成 H-聚集体,在紫外-可见吸收光谱(图 3)上表现为 Q 带的最大吸收峰由在 DMF 中的 678 nm 蓝移至 629 nm,同时吸收强度降低,并且吸收范围变宽,此外 678 nm 处单体的吸收峰消失。 *p*CP-ZnPc-DA 聚集体中,除了酞菁环之间的范德华(π - π)作用力以外,还存在相邻 *p*CP-ZnPc-DA 分子上羧基之间的氢键相互作用。酞菁在水中聚集更主

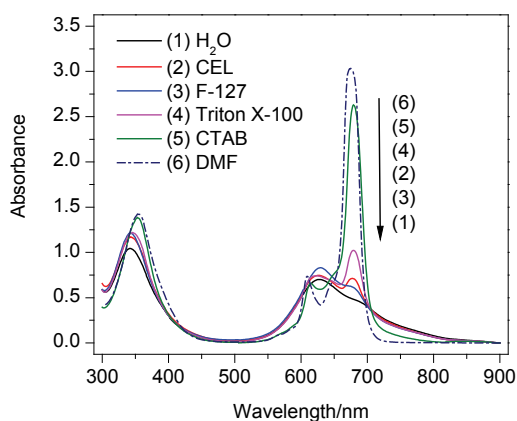


图 3 *p*CP-ZnPc-DA 在水溶液、不同胶束溶液以及 DMF 中的紫外-可见吸收光谱

Figure 3 UV/Vis spectra of *p*CP-ZnPc-DA in water, micelles and DMF solution

$C_{pCP-ZnPc-DA} = 20 \mu\text{mol/L}$; $C_{\text{surfactant}} = 5 \text{ mg/mL}$; *p*CP-ZnPc-DA was added from a DMF stock solution, so that the final DMF concentration ϕ was 0.04.

要的原因是水的高介电常数^[66,67]。聚集的形成强烈影响酞菁的光谱性质和光物理与光化学性能,最重要的是严重削弱酞菁的光敏效率^[68]。从酞菁应用的方面考虑,在溶液中以单体形式存在是最为理想的情况。酞菁大环的周边取代只能在一定程度上抑制酞菁在溶液中的聚集。在水溶液中加入表面活性剂可以更有效地使酞菁聚集体发生解聚。

在 *p*CP-ZnPc-DA 的水溶液中加入非离子表面活性剂 CEL, F-127, Triton X-100 和阳离子表面活性剂 CTAB 后, 678 nm 左右单体吸收峰的强度明显增加, 表面活性剂的加入有效地降低 *p*CP-ZnPc-DA 分子的聚集程度。678 和 629 nm 处的吸光度的比值(A_{678}/A_{629})可以估计单体和聚集体的相对含量。在 CEL、F-127、Triton X-100 和 CTAB 的水溶液中, A_{678}/A_{629} 的值分别为 0.95, 0.75, 1.38, 4.00, 表明 *p*CP-ZnPc-DA 在不同表面活性剂溶液中的聚集程度由小到大依次为 CTAB < Triton X-100 < CEL < F-127。水溶液中酞菁聚集行为的改变与酞菁和表面活性剂之间的相互作用力有关。阳离子表面活性剂 CTAB 对 *p*CP-ZnPc-DA 聚集的抑制作用强, 非离子表面活性剂 Triton X-100, CEL, F-127 也可以减轻聚集, 但是抑制聚集的作用比 CTAB 弱。阳离子表面活性剂比非离子表面活性剂能更有效地阻止 *p*CP-ZnPc-DA 分子的聚集, 实质上主要是静电的相互作用。CTAB 与 *p*CP-ZnPc-DA 之间的静电力破坏了 *p*CP-ZnPc-DA 分子之间的聚集, *p*CP-ZnPc-DA 以单体形式斜向吸附在阳离子 CTAB 胶束的表面^[69]。尽管 CTAB 可以显著地增加 *p*CP-ZnPc-DA 在水溶液中单体的相对含量, 但对于生物应用来说, 具有生物相容性的非离子表面活性剂可以最大程度上降低副作用。在非离子表面活性剂中, Triton X-100 抑制 *p*CP-ZnPc-DA 聚集的效果明显。Triton X-100 分子中的苯环和羟基能够在一定程度上削弱酞菁环之间的相互作用和减弱 *p*CP-ZnPc-DA 分子间的氢键作用, 导致 *p*CP-ZnPc-DA 聚集体发生解聚^[70]。F-127 的解聚效果最弱, 主要是由于 F-127 分子中的疏水性不足以破坏使 *p*CP-ZnPc-DA 聚集的作用力。

*p*CP-ZnPc-DA 在水中的荧光强度几乎为零进一步证实了 *p*CP-ZnPc-DA 以高度聚集的形式存在于水中(图 4)。荧光光谱均在同一浓度下测定, 荧光强度的大小依次为 $\text{H}_2\text{O} < \text{F-127} < \text{CTAB} < \text{CEL} < \text{Triton X-100} < \text{DMF}$ 。荧光强度的减小与聚集程度的增加有关。在 CTAB 的水溶液中, *p*CP-ZnPc-DA 的荧光强度却弱于在 Triton X-100 和 CEL 的水溶液中, 说明 *p*CP-ZnPc-DA 在 CTAB 水溶液中发生荧光猝灭, 最可能的原因是 CTAB 中 Br 原子的重原子效应。重原子诱导轨道-自旋耦合作用增加了从单线态到三线态的自旋-禁阻电子跃迁(系间窜

跃)的几率,使 $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 的荧光量子产率降低^[71]. 具体原因需要进一步深入研究.

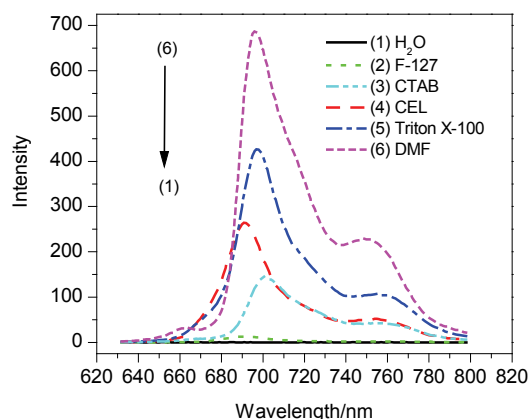


图4 $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 在水溶液、不同胶束溶液以及 DMF 中的荧光光谱

Figure 4 Fluorescence spectra of $p\text{CP-ZnPc-DA}$ in water, micelles and DMF solution

$$c_{p\text{CP-ZnPc-DA}} = 20 \mu\text{mol/L}; c_{\text{surfactant}} = 5 \text{ mg/mL}$$

1.4 $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 与多巴胺的共聚反应

图5是 $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 和 $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 与多巴胺的混合物分别溶解于含有表面活性剂 Triton X-100 的水溶液(A)或 Tris-HCl 缓冲溶液 pH=8.5(B)的紫外-可见吸收光谱图.

在含有 Triton X-100 的水溶液中(A)加入多巴胺对 $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 的紫外-可见吸收基本不产生影响. 不同的是在 Tris-HCl 缓冲溶液中加入多巴胺, $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 在 620 nm 左右的聚集体的吸收峰增强, 单体吸收峰强度减弱, 这表明多巴胺与 $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 在 Tris-HCl 缓冲溶液中发生共聚反应加重 $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 的聚集. 紫外-可见吸收光谱测试是溶液配置完成放置 10 min 后进行的, 将测试样静置 24 h 后发现, $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 与多巴胺混合物的水溶液或 Tris-HCl 缓冲溶液中均出现小的聚集体, 然而水溶液中的聚集体完全沉积在底部而上层液无色. 以上实验结果充分说明 $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 与多巴胺二者之间发生了共聚反应, 我们在后续的研究中基于该共聚反应相继制备了多种光敏性材料.

2 结论

本工作通过羧基-氨基缩合反应合成了一种酞菁锌-多巴胺衍生物, 对其结构进行了表征, 并用 UV/Vis 和稳态荧光光谱研究其光物理性质. 在 CEL, F-127, Triton X-100, CTAB 四种表面活性剂中, CTAB 对 $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 解聚效果最好, 然而 CTAB 能够猝灭 $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 的荧光; 综合考虑, Triton X-100 是

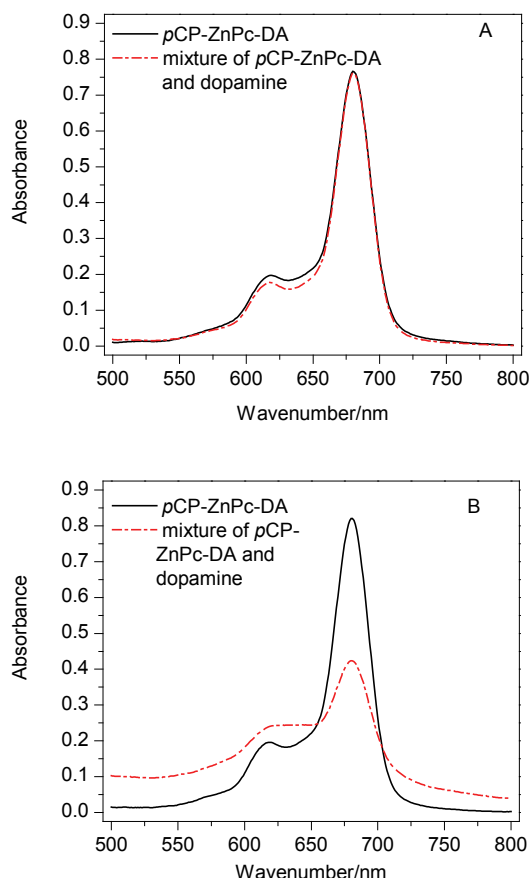


图5 $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 和 $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 与多巴胺的混合物在含有 Triton X-100 的水溶液(A)或 Tris-HCl 缓冲溶液 pH=8.5 (B) 中的紫外-可见吸收光谱图

Figure 5 UV/Vis spectra of $p\text{CP-ZnPc-DA}$ and mixture of $p\text{CP-ZnPc-DA}$ and dopamine in the aqueous solution (A) or Tris-HCl buffer solution (B) of Triton X-100

$p\text{CP-ZnPc-DA}$ 的一种较好的解聚剂. 此外, $p\text{CP-ZnPc-DA}$ 与多巴胺可在 pH=8.5 的 Tris-HCl 缓冲溶液中发生共聚反应, 这为光敏性材料的制备提供了一条新的途径.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker ADVANCE 300 核磁共振波谱仪(内标 TMS, 溶剂为 d_6 -DMSO); Bruker Biflex III 飞行时间质谱仪(MALTI-TOF)或(ESI-MS); 紫外-可见吸收光谱仪(Thermo, Perkin-Elmer); 荧光光谱仪(Cary Eclipse, Agilent); PE-983G 型傅立叶红外光谱仪(Nicolet 200SXV); Vario EL III 型元素分析仪(Element); 台式高速离心机 TG16-WS(湘仪).

合成所用试剂均为市售分析纯, 未做纯化处理. 所用四种表面活性剂为: (1)聚氧乙烯醚蓖麻油 CEL, (2)聚

氧乙烯聚氧丙烯醚嵌段共聚物 F-127, (3)聚氧乙烯-8-辛基苯基醚 Triton X-100, (4)十六烷基三甲基溴化铵 CTAB.

3.2 实验方法

3.2.1 4-(4-羧基苯氧基)-1,2-苯二甲腈的合成

在装有磁力搅拌和氮气保护的 500 mL 三口圆底烧瓶中依次加入 4-硝基邻苯二甲腈(1 equiv., 0.03 mol, 5.1939 g)、对羟基苯甲酸(1.5 equiv., 0.045 mol, 6.2154 g)和 200 mL 无水 DMF, 搅拌溶解后加入无水碳酸钾(2 equiv., 0.06 mol, 8.2926 g, 研磨)用作催化剂. 25 °C 下搅拌反应 3 h 后, 加入研磨的无水碳酸钾 8.2926 g; 继续反应 24 h 后, 再次加入 8.2926 g 无水碳酸钾(研磨). 反应 5 d 后, 将反应液缓慢加入到 800 mL 蒸馏水中, 用 1 mol/L HCl 将 pH 调至 1 左右, 静置待有絮状沉淀析出. 然后抽滤水洗至中性, 在甲醇中重结晶两次, 真空干燥得到白色固体(4.7810 g, 以 4-硝基邻苯二甲腈计产率 60%). ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.04 (s, 1H), 8.14 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), 8.03 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J=2.5$ Hz, 1H), 7.53 (dd, $J=8.7, 2.5$ Hz, 1H), 7.26 (d, $J=8.8$ Hz, 2H); IR (KBr) ν : 2987, 2841, 2671, 2553 ($\nu_{\text{O}-\text{H}(\text{COOH})}$), 3084, 3039 ($\nu_{\text{C}-\text{H}(\text{Ar})}$), 2235 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 1682 ($\nu_{\text{C}=\text{O}(\text{COOH})}$), 1610, 1587, 1504, 1489 ($\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ar})}$), 1250 ($\nu_{\text{as Ar-O-Ar}}$), 1012 ($\nu_{\text{s Ar-O-Ar}}$) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$: C 68.18, H 3.05, N 10.60; found C 67.09, H 2.98, N 10.39.

3.2.2 3,10,17,24-四(羧基苯氧基)酞菁锌(pCP-ZnPc)的合成

在室温、氮气保护下, 将 4-(4-羧基苯氧基)-1,2-苯二甲腈(1 equiv., 23 mmol, 6.0661 g)、无水碳酸钾(1 equiv., 3.1724 g)、醋酸锌($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.55 equiv., 12.6 mmol, 2.3170 g)和 300 mL 干燥的正戊醇加入到 500 mL 三口圆底烧瓶中, 缓慢升温至 150 °C, 加入 DBU (1.3 equiv., 29.8 mmol, 5 mL). 加热回流、避光反应 8 h 后, 缓慢降至室温, 旋转蒸发除去正戊醇. 然后加入少量的 DMF 溶解, 缓慢加入到 1 mol/L HCl 中, 酸化、静置, 直至出现絮状沉淀, 抽滤并用蒸馏水充分洗涤滤饼至中性, 真空干燥得深绿色固体. 以丙酮为淋洗剂, 110 °C 下抽提 36 h, 真空蒸发出丙酮, 并将固体产物真空干燥, 即可得到 2.28 g 深绿色粉末状固体 pCP-ZnPc, 以 4-(4-羧基苯氧基)-1,2-苯二甲腈计, 产率为 35%. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.00 (1H), 8.62 (1H), 8.19~8.11 (2H), 7.85 (1H), 7.48~7.56 (2H); IR (KBr) ν : 3292, 3070 ($\nu_{\text{C}-\text{H}(\text{Ar})}$), 2929, 2856, 2629, 2544 ($\nu_{\text{O}-\text{H}(\text{COOH})}$), 1712 ($\nu_{\text{C}=\text{O}(\text{COOH})}$), 1601, 1533, 1504, 1475 ($\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ar})}$), $\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1396,

1317 ($\nu_{\text{C}-\text{N}}$), 1236 ($\nu_{\text{as Ar-O-Ar}}$), 1012 ($\nu_{\text{s Ar-O-Ar}}$), 1163, 1093, 943, 746 ($\nu_{\text{C}-\text{N}=\text{C}(\text{Pc})}$), 858 ($\nu_{\text{Zn-N}}$) cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 1130.81 ($[\text{M}+6\text{H}]^+$), 1171.04 ($[\text{M}+2\text{Na}]^+$), 1209.25 ($[\text{M}+2\text{Na}+\text{K}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{33}\text{N}_8\text{O}_{12}$: C 64.15, H 2.96, N 9.98; found C 60.08, H 3.74, N 9.05.

3.2.3 四(羧基苯氧基)酞菁锌-多巴胺衍生物的合成

在 0 °C 冰水浴和氮气保护下, 向 500 mL 三口烧瓶中依次加入 pCP-ZnPc (0.1122 g, 10^{-4} mol, 1 equiv.)、多巴胺盐酸盐(0.0190 g, 10^{-4} mol, 1 equiv.)、1-羟基苯并三唑(HOBT, 0.0162 g, 1.2×10^{-4} mol, 1.2 equiv.)、*N*-甲基吗啡啉(NMM, 0.0303 g, 3×10^{-4} mol, 3 equiv.)和 220 mL 无水 DMF, 完全溶解后, 加入 1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺盐酸盐(EDC·HCl, 0.0234 g, 1.2×10^{-4} mol, 1.2 equiv.). 缓慢升温至 25 °C, 避光反应 48 h 后, 旋转蒸发浓缩反应体系至 5 mL. 随后, 缓慢滴加到 1 L HCl (1 mol/L)中, 静置直至沉淀析. 使用高速离心机, 使固-液分离, 并倾出上层液体, 加入与倾出液等体积的蒸馏水, 充分摇匀后离心分离并倾出液体. 继续重复如下过程两次, 加入蒸馏水-摇匀-离心分离-倾出液体, 冷冻干燥后称量产物 0.0967 g, 产率 77%. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.92 (0.75H), 9.05 (1.04H), 8.80 (0.35H), 8.66 (1.84H), 8.20~8.03 (2.80H), 7.85 (1.53H), 7.54~7.45 (2.56H), 7.21 (0.70H), 6.86 (0.87H), 6.53 (0.50H), 3.45 (0.99H), 2.73 (1.08H); IR(KBr) ν : 3400 ($\nu_{\text{O}-\text{H}(\text{Ar})}$), 3066 ($\nu_{\text{C}-\text{H}(\text{Ar})}$), 2929 ($\nu_{\text{as CH}_2}$), 2611 ($\nu_{\text{s CH}_2}$), 1705 ($\nu_{\text{C}=\text{O}(\text{COOH})}$), 1601, 1489, 1469 ($\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ar})}$), $\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1525 ($\delta_{\text{C}-\text{N}-\text{H}(\text{CO}-\text{NH})}$), 1396, 1334 ($\nu_{\text{C}-\text{N}}$), 1236 ($\nu_{\text{as Ar-O-Ar}}$), 1012 ($\nu_{\text{s Ar-O-Ar}}$), 1161, 1093, 1045, 943, 746 ($\nu_{\text{C}-\text{N}=\text{C}(\text{Pc})}$), 866 ($\nu_{\text{Zn-N}}$) cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 1260.27 ($[\text{M}+\text{H}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{68}\text{H}_{42}\text{N}_9\text{O}_{11}$: C 64.90, H 3.36, N 10.02; found C 62.95, H 4.00, N 9.86.

3.2.4 荧光量子产率测定

以无取代 ZnPc 的荧光量子产率($\Phi_{\text{F}}=0.32$)作为基准值^[28], DMF 为溶剂, 试样浓度为 2.5 $\mu\text{mol/L}$, 610 nm 激发, 记录 620~820 nm 范围内的荧光发射光谱, 同时测得激发波长下试样的吸光度, 采用以下公式计算荧光量子产率(Φ_{F}).

$$\Phi_{\text{F}}=0.32 \times (A_{\text{ZnPc}} \div S_{\text{ZnPc}}) \times (S \div A)$$

式中: Φ_{F} 为荧光量子产率; A_{ZnPc} 为基准样 ZnPc 在 610 nm 处的吸光度; S_{ZnPc} 为基准样 ZnPc 荧光发射光谱的积分面积; A 为待测样在 610 nm 处的吸光度; S 为待测样荧光发射光谱的积分面积.

3.2.5 pCP-ZnPc-DA 与多巴胺的共聚反应研究

将 2.5 mg pCP-ZnPc-DA 溶于 5 mL DMF 中得到溶

液(I), 15 mg 多巴胺溶解于 2.5 mL 水中得到溶液 II. 在 4.5 mL 水或 Tris-HCl 缓冲溶液中加入 0.5 mL 溶液 I, 然后加入 0.5 mL 溶液(II)或者 0.5 mL 水. 上述四组溶液静置 10 min 后从中分别取出 0.5 mL 加入到 3 mL 5 mg/mL 的 Triton X-100 水溶液中进行 UV/Vis 光谱测试.

References

- [1] Manaa, H.; Tuhl, A.; Samuel, J.; Al-Mulla, A.; Al-Awadi, N. A.; Makhseed, S. *Opt. Commun.* **2011**, *284*, 450.
- [2] Lim, B.; Margulis, G. Y.; Yum, J.-H.; Unger, E. L.; Hardin, B. E.; Graetzel, M.; McGehee, M. D.; Sellinger, A. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 784.
- [3] Chen, Z.; Zhong, C.; Zhang, Z.; Li, Z.; Niu, L.; Bin, Y.; Zhang, F. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7387.
- [4] Yao, C.-B.; Zhang, Y.-D.; Chen, D.-T.; Yin, H.-T.; Yu, C.-Q.; Li, J.; Yuan, P. *Opt. Laser Technol.* **2013**, *47*, 228.
- [5] Gursel, Y. H.; Senkal, B. F.; Kandaz, M.; Yakuphanoglu, F. *Polyhedron* **2009**, *28*, 1490.
- [6] Makhseed, S.; Bumajdad, A.; Ghanem, B.; Msayib, K.; McKeown, N. B. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4865.
- [7] Deng, J.; Wang, B.; Shi, Y.; Song, Q.; Wang, A.; Hao, L.; Luo, B.; Li, X.; Wang, Z.; Wang, F.; Zhi, L. *J. Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1051.
- [8] Zhu, W.; Zhang, W.; Li, S.; Ma, H.; Chen, W.; Pang, H. *Sens. Actuators, B* **2013**, *181*, 773.
- [9] Bai, Q.; Zhang, C.; Cheng, C.; Li, W.; Du, G. *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.)
- [10] Ranyuk, E.; Cauchon, N.; Klarskov, K.; Guerin, B.; van Lier, J. E. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 1520.
- [11] Brasch, M.; de la Escosura, A.; Ma, Y.; Uetrecht, C.; Heck, A. J. R.; Torres, T.; Cornelissen, J. J. L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6878.
- [12] Que, S.; Peng, Y.; Zhang, H.; Chen, L.; Huang, L.; Liu, J.; Chen, K.; Wu, S. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 731 (in Chinese).
(阙寿林, 彭亦如, 张宏, 陈莉莉, 黄丽珊, 刘建生, 陈奎治, 吴松一, 化学学报, **2011**, *69*, 731.)
- [13] Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. *Science* **2007**, *318*, 426.
- [14] Waiter, J. H. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1999**, *875*, 301.
- [15] Dreyer, D. R.; Miller, D. J.; Freeman, B. D.; Paul, D. R.; Bielawski, C. W. *Langmuir* **2012**, *28*, 6428.
- [16] Sedo, J.; Saiz-Poseu, J.; Busque, F.; Ruiz-Molina, D. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 653.
- [17] Faure, E.; Valentin-Daudre, C.; Jerome, C.; Lyskawa, J.; Fournier, D.; Woisel, P.; Detrembleur, C. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 236.
- [18] Kang, S. M.; Hwang, N. S.; Yeom, J.; Park, S. Y.; Messersmith, P. B.; Choi, I. S.; Langer, R.; Anderson, D. G.; Lee, H. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2949.
- [19] Gorman, S. A.; Brown, S. B.; Griffiths, J. J. *Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.* **2006**, *25*, 79.
- [20] Ma, L.; Zhang, Y.; Yuan, P. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 548 (in Chinese).
(马磊, 掌蕴东, 袁萍, 化学学报, **2011**, *69*, 548.)
- [21] Snow, A. W.; Shirk, J. S.; Pong, R. G. S. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *04*, 518.
- [22] Keller, T. M.; Price, T. R.; Griffith, J. R. *Synthesis* **1980**, 613.
- [23] Chidawanyika, W.; Nyokong, T. *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, *202*, 99.
- [24] Wöhrle, D.; Eskes, M.; Shigehara, K.; Yamada, A. *Synthesis* **1993**, 194.
- [25] Vior, M. C. G.; Dixelio, L. E.; Awruch, J. *Dyes Pigm.* **2009**, *83*, 375.
- [26] Modibane, D. K.; Nyokong, T. *Polyhedron* **2008**, *27*, 1102.
- [27] Lv, F.; Cao, B.; Cui, Y.; Liu, T. *Molecules* **2012**, *17*, 6348.
- [28] Chidawanyika, W.; Antunes, E.; Nyokong, T. *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *195*, 183.
- [29] Lunardi, C. N.; Rotta, J. C. G.; Tedesco, A. C. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *07*, 493.
- [30] Kalkan, A.; Güner, S.; Bayır, Z. A. *Dyes Pigm.* **2007**, *74*, 636.
- [31] Durmus, M.; Yesilot, S.; Ahsen, V. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 675.
- [32] Görlach, B.; Dachtler, M.; Glaser, T.; Albert, K.; Hanack, M. *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 2459.
- [33] Rager, C.; Schmid, G.; Hanack, M. *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 280.
- [34] Sommerauer, M.; Rager, C.; Hanack, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10085.
- [35] El-Nahass, M. M.; Abd-El-Rahman, K. F.; Darwish, A. A. A. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *92*, 185.
- [36] Pişkin, M.; Durmuş, M.; Bulut, M. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *373*, 107.
- [37] Nombona, N.; Antunes, E.; Nyokong, T. *Dyes Pigm.* **2010**, *86*, 68.
- [38] Atilla, D.; Durmuş, M.; Yılmaz, Ö.; Gürek, A. G.; Ahsen, V.; Nyokong, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 3573.
- [39] Guroi, I.; Durmus, M.; Ahsen, V.; Nyokong, T. *Dalton Trans.* **2007**, 3782.
- [40] Karaoglu, H. R. P.; Koca, A.; Koçak, M. B. *Dyes Pigm.* **2012**, *92*, 1005.
- [41] Erdoğan, A.; Durmuş, M.; Uğur, A. L.; Avciata, O.; Avciata, U.; Nyokong, T. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 1868.
- [42] Marcuccio, S. M.; Svirskaya, P. I.; Greenberg, S.; Lever, A. B. P.; Leznoff, C. C.; Tomer, K. B. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 3057.
- [43] Sleven, J.; Görlner-Walrand, C.; Binnemans, K. *Mater. Sci. Eng., C* **2001**, *18*, 229.
- [44] Sleven, J.; Cardinaels, T.; Görlner-Walrand, C.; Binnemans, K. *ARKIVOC* **2003**, *2003*, 68.
- [45] Venkatachalam, S.; Rao, K. V. C.; Manoharan, P. T. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, *32*, 37.
- [46] Saravanan, S.; Joseph Mathai, C.; Anantharaman, M. R.; Venkatachalam, S.; Prabhakaran, P. V. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 2529.
- [47] Goksel, M.; Durmus, M.; Atilla, D. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2012**, *16*, 895.
- [48] Ogunsipe, A.; Chen, J. Y.; Nyokong, T. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 822.
- [49] McKeown, N. B.; Chambrier, I.; Cook, M. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 1169.
- [50] Li, Y. F.; Li, S. L.; Jiang, K. E.; Yang, L. M. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1450.
- [51] Shaposhnikov, G. P.; Maizlish, V. E.; Kulinich, V. P. *Russ. J. Gen. Chem.* **2005**, *75*, 1480.
- [52] Phillips, D.; Dhami, S.; Ostler, R.; Petrusek, Z. *Prog. React. Kinet. Mech.* **2003**, *28*, 299.
- [53] Liu, H.; Zhang, L.; Jia, X.; Liu, J.-Y.; Xue, J.-P. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2013**, *29*, 486 (in Chinese).
(刘宏, 张磊, 贾潇, 刘见永, 薛金萍, 无机化学学报, **2013**, *29*, 486.)
- [54] Brazis, R. In *2010 12th International Conference on Transparent Optical Networks*, Eds.: IEEE, IEEE, New York, **2010**, pp. 1~4.
- [55] Victoria Martinez-Diaz, M.; Ince, M.; Torres, T. *Monatsh. Chem.* **2011**, *142*, 699.

- [56] Maree, M. D.; Nyokong, T.; Suhling, K.; Phillips, D. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2002**, *6*, 373.
- [57] Fery-Forgues, S.; Lavabre, D. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1260.
- [58] Ogunsipe, A.; Nyokong, T. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2005**, *9*, 121.
- [59] Dhami, S.; Demello, A. J.; Rumbles, G.; Bishop, S. M.; Phillips, D.; Beeby, A. *Photochem. Photobiol.* **1995**, *61*, 341.
- [60] Martin, P. C.; Gouterman, M.; Pepich, B. V.; Renzoni, G. E.; Schindele, D. C. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3305.
- [61] Schutte, W. J.; Sluytersrehabach, M.; Sluyters, J. H. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6069.
- [62] Osburn, E. J.; Chau, L. K.; Chen, S. Y.; Collins, N.; O'Brien, D. F.; Armstrong, N. R. *Langmuir* **1996**, *12*, 4784.
- [63] Usuda, J.; Chiu, S. M.; Murphy, E. S.; Lam, M.; Nieminen, A. L.; Oleinick, N. L. *J. Biol. Chem.* **2003**, *278*, 2021.
- [64] Engelkamp, H.; Nolte, R. J. M. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 454.
- [65] Dominguez, D. D.; Snow, A. W.; Shirk, J. S.; Pong, R. G. S. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 582.
- [66] Ball, D. J.; Wood, S. R.; Vernon, D. I.; Griffiths, J.; Dubbelman, T.; Brown, S. B. *J. Photochem. Photobiol., B* **1998**, *45*, 28.
- [67] Yang, Y. C.; Ward, J. R.; Seiders, R. P. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1765.
- [68] Choudhury, S. D.; Bhasikuttan, A. C.; Pal, H.; Mohanty, J. *Langmuir* **2011**, *27*, 12312.
- [69] Li, X. Y.; He, X.; Ng, A. C. H.; Wu, C.; Ng, D. K. P. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2119.
- [70] Zorlu, Y.; Dumoulin, F.; Durmus, M.; Ahsen, V. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 3248.
- [71] Gorman, A.; Killoran, J.; O'Shea, C.; Kenna, T.; Gallagher, W. M.; O'Shea, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10619.

(Zhao, X.)