# 四-(三氟乙烷氧基)空核酞菁的合成与光谱性质研究

吴丽荣,黄丽英\*(福建医科大学药学院,福州 350004)

摘要:目的 合成了一种新的化合物即四-(三氟乙烷氧基)空核酞菁(H<sub>2</sub>PcF),并研究其光谱性质。方法 以4-硝基邻苯二 腈和三氟乙醇为起始原料,通过亲核取代反应合成4-三氟乙烷氧基邻苯二腈;再利用醇锂法合成H<sub>2</sub>PcF,并通过熔点、 红外、质谱、元素分析等进行表征;同时研究其光谱性质(包括紫外吸收光谱、荧光光谱)。结果 H<sub>2</sub>PcF 的合成产率是 34.7%,在可见光尤其是光动力治疗窗(600~800 nm)有较强的吸收,且具有很强的荧光性质和较高的荧光量子产率 (φ<sub>F</sub>=0.29)。结论 H<sub>2</sub>PcF 具有良好的溶解性和光谱特性,在光电材料或光学治疗方面具有潜在的应用价值。 关键词:三氟乙烷氧基;空核酞菁;合成;荧光量子产率 中国公業品 P016 605

中图分类号: R916.695 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2011)13-1327-04

#### Study on Synthesis and Spectral Properties of Tetra-trifluoroethoxy Substituted Metal-free Pathalocyanine

WU Lirong, HUANG Liying<sup>\*</sup> (Pharmacy College of Fujian Medical University, Fuzhou 350004, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To synthesis a new compound of tetra-trifluoroethoxy substituted metal-free phthalocyaninate(H<sub>2</sub>PcF) and study its spectral properties. **METHODS** Firstly, 4-(trifluoroethoxy) phthalonitrile was synthesized by using 4-nitrophthalonitrile and 2, 2, 2-trifluoroethanol as starting materials by nucleophilic substitution. Then, H<sub>2</sub>PcF was synthesized based on the precursor of 4-(trifluoroethoxy) phthalonitrile and characterized by melting point, IR, MS and elemental analysis. Its UV spectrum and fluorescence spectrum were also studied. **RESULTS** The yield of H<sub>2</sub>PcF was 34.7%, it exhibited intense absorption in the visible region spectrum, mainly in the phototherapeutic window (600-800 nm) and strong fluorescence wih high fluorescence quantum yield( $\phi_F$ =0.29). **CONCLUSION** H<sub>2</sub>PcF has shown potential application in photoelectric material or phototherapy filed due to its good solubility and spectral properties.

KEY WORDS: trifluoroethoxy; metal-free phthalocyanine; synthesis; fluorescence quantum yield

酞菁是一种具有四氮杂四苯并卟啉结构的化 合物,由4个异吲哚环组成。自酞菁问世以来, 便以独特的颜色和优良的特性广泛应用于染料、 光电材料、催化剂、光动力疗法等领域<sup>[1]</sup>。无取代 的空核酞菁(metal-free phthalocyanine, H<sub>2</sub>Pc)在水 或有机溶剂中的溶解性均很差,其结构见图1,这 大大限制了对其研究及应用。提高酞菁的溶解性 有两种方法<sup>[2]</sup>:一种是在酞菁的周环引入溶解性良 好的取代基;另一种是在酞菁的肉环引入溶解性良 好的取代基;另一种是在酞菁的中心位置引入金 属离子并在轴向上配位溶解性优良的配体。比如, 在酞菁结构的周环引入多氟烷氧基可以改善其在 有机溶剂中的溶解性,也可以抑制酞菁分子间聚 集<sup>[3-5]</sup>。

目前国内报道的大多是金属酞菁,对无金属酞 菁的报道相对较少。本试验利用在空核酞菁周环 引入三氟乙烷氧基,合成了四-(三氟乙烷氧基)空 核酞菁(tetra-trifluoroethoxy substituted metal-free phthalocyanine, H<sub>2</sub>PcF, 1),并对其进行结构表征 及光谱性质研究,为进一步研究其在功能材料和 光学治疗方面的应用提供理论依据。



图 1 无取代空核酞菁的结构 Fig 1 The structure of H<sub>2</sub>Pc

E-mail: wuli83cn@yahoo.com.cnm <sup>\*</sup>通信作者: 黄丽英, 女, 博士, 教授 Tel:

**基金项目:**福建省自然基金项目(2007J0095)

作者简介: 吴丽荣, 女, 硕士生 Tel: 15880445868 13860635139 E-mail: hlyhly64@163.com

中国现代应用药学 2011 年 5 月第 28 卷第 13 期

## 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器和试剂

BS-124S 电子天平(德国赛多利斯); WRS-1B 数字熔点测定仪(上海华岩仪器设备有限公司); 330 FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力仪 器公司); UV-2450 紫外可见分光光度计(日本岛津 仪器有限公司); 970CRT 荧光分光光度计(上海精 密科学仪器有限公司); DECAX-30000 LCQ Deca XP 离子阱质谱仪(美国 Thermo Finnigan 公司); Vario MICRO 元素分析仪(德国 Elementar 公司)。

4-硝基邻苯二腈(石家庄埃法试剂有限公司); 氢氧化锂(天津市化学试剂三厂); 三氟乙醇(美国 Alfa Aesar 公司); 酞菁锌(ZnPc, 美国 Alfa Aesar 公司, 95%, 批号: B09S016); 其他所用试剂均为 国药试剂,分析纯,并经常规处理。

1.2 合成方法

1.2.1 4-三氟乙烷氧基邻苯二腈(2)的合成<sup>[6-7]</sup> 4-硝基邻苯二腈(17.30 g, 0.10 mol)和干燥的二甲基 砜(300 mL)以及三氟乙醇(7.24 mL, 0.10 mol)加入 带无水氯化钙干燥管的 500 mL 三颈烧瓶中,保持 25 ℃下持续搅拌。氢氧化锂(4.2 g)分 4 批在 2 h 内 加完,总共反应约 72 h。反应完毕后,将烧瓶内 的反应液缓慢滴入400 mL 的双蒸水中呈棕黄色混 浊液,冷冻过夜后取出过滤得淡黄色晶体,用甲 醇-水(3:1)重结晶两次,真空干燥得自色晶体, 称重得 16.27 g。产率约 72%,见图 2。



Fig 2 Synthesis of 2

1.2.2 1 的合成<sup>[8]</sup> 取 20 mL 正戊醇于三颈烧瓶 中,加入约 0.14 g 的金属锂,慢慢加热并搅拌直 至锂全部熔融。再加入上述合成的 4-三氟乙烷氧 基邻苯二腈 2.057 6 g,通入氦气,在 100 ℃下搅 拌反应 4 h。反应结束后,冷却,加入 50 mL 浓盐 酸于反应液中室温搅拌 1 h,再加入一定比例的甲 醇-水溶液 200 mL,析出绿色沉淀,抽滤。滤饼用 适量浓硫酸提纯,并用蒸馏水处理至中性,抽滤, 冷冻干燥得蓝绿色固体,称重得 0.715 5 g,产率 约 34.7%,见图 3。



图 3 1 的合成 Fig 3 Synthesis of 1

1.3 结构表征方法

**1.3.1** 熔点的测定 将样品干燥至恒重,用 WRS 数字熔点测定仪测定熔点。

 1.3.2 红外光谱(KBr法)测定 分别测定原料(4-硝基邻苯二腈)和中间产物 2 和最终产物 1 的红外 光谱。操作方法是分别将适量的样品与 KBr 研勾 后用压片机压成薄片,将室温控制在 20~25 ℃的 环境下(用空调机控制室温),启动红外色谱仪,将 薄片置于样品池中,以空白 KBr 为背景扫描图谱。
1.3.3 质谱和元素分析 委托中科院福建物质结 构研究所测定。

1.4 H<sub>2</sub>PcF 的光谱性质研究方法

**1.4.1** 紫外吸收光谱与摩尔消光系数(ε)的测定 用 *N*,*N*-二甲基甲酰胺(*N*,*N*-dimethylformaide, DMF) 为溶剂,配制不同浓度的 H<sub>2</sub>PcF 溶液。以 DMF 为 空白,采用紫外可见分光光度计扫描其在 300~800 nm 波长范围的 UV 光谱。根据朗伯-比尔定律,将 样品不同浓度下测得的吸光度 *A* 对其浓度 *C* 作图 求得线性关系的斜率,即为 H<sub>2</sub>PcF 的摩尔消光系 数(ε)<sup>[9]</sup>。

**1.4.2** 荧光光谱及其荧光量子产率(φ<sub>F</sub>)的测定 用 DMF 为溶剂, 配制浓度为 5.0 μmol·L<sup>-1</sup>的 H<sub>2</sub>PcF 溶液。采用荧光分光光度计扫描其激发光谱和荧光 光谱。

荧光量子产率用相对法<sup>[10]</sup>测定,以ZnPc为对 照品(其在 DMF 溶剂中的荧光量子产率  $\varphi_{F,ZnPc}$ = 0.32<sup>[11]</sup>)。DMF 为溶剂,配制样品溶液(H<sub>2</sub>PcF: 10.0 µmol·L<sup>-1</sup>)和对照品溶液(ZnPc: 10.0 µmol·L<sup>-1</sup>)。在 相同条件下分别测得样品和对照品在激发波长 610 nm 下的荧光发射光谱和在 610 nm 处的吸光度, 根据下式<sup>[10]</sup>即可求得 H<sub>2</sub>PcF 的荧光量子产率  $\varphi_{F}$ :

$$\phi_{\rm F}=0.32 \frac{A_{\rm ZnPc}}{S_{\rm ZnPc}} \frac{S}{A}$$

式中, $\varphi_{F}$ : 样品 H<sub>2</sub>PcF 的荧光量子产率;  $A_{ZnPc}$ : 对照品 ZnPc 在 610 nm 处的吸光度;  $S_{ZnPc}$ : 对照 品 ZnPc 发射光谱( $\lambda_{ex}$ =610 nm)的峰积分面积; A: 样品 H<sub>2</sub>PcF 在 610 nm 处的吸光度; S: 样品 H<sub>2</sub>PcF 发射光谱( $\lambda_{ex}$ =610 nm)的峰积分面积。

### 2 结果与讨论

2.1 2的结构表征

**2.1.1** 熔点 **2** 熔点为 79.1~80.2 ℃,熔程很窄, 说明产物 **2** 纯度较高。

2.1.2 红外光谱表征 4-硝基邻苯二腈的红外图 谱中 2 241 cm<sup>-1</sup> 是氰基的特征峰; 1 355, 1 539 cm<sup>-1</sup> 是硝基的特征峰。2 的红外光谱图中氰基的特征峰 出现在 2 235 cm<sup>-1</sup>,而 1 355 cm<sup>-1</sup>和 1 539 cm<sup>-1</sup>附 近的硝基特征峰消失了,另外又出现了 1 259, 1 067 cm<sup>-1</sup>的 Ar-O-C 醚键特征峰以及 1 170, 974, 828 cm<sup>-1</sup>的 C-F 键特征峰。可见,4-硝基邻苯二腈 已转化为 4-三氟乙烷氧基邻苯二腈。

2.1.3 质谱表征 4-三氟乙烷氧基邻苯二腈的质 谱图见图 4。APCI-MS: *m/z* 453.4[2M+H]<sup>+</sup>, 理论 值 226.154 7。元素分析: 计算值 C(%): 53.11, H(%): 2.23, N(%): 12.39; 实测值 C(%): 53.25, H(%): 2.39, N(%): 12.24。质谱和元素分析进一 步证明 2 为 4-三氟乙烷氧基邻苯二腈。



图4 2的质谱图

Fig 4 The mass spectrogram of 2

2.2 1的结构表征

2.2.1 熔点 样品1的熔点>300℃。

**2.2.2** 红外光谱表征 **1** 的红外图谱中 2 241 cm<sup>-1</sup> 氰基的特征峰消失; 1 616, 1 483 cm<sup>-1</sup>等归属于酞 菁环的吸收; 1 237, 1 099 cm<sup>-1</sup> 归属于 Ar-O-C 的 特征吸收; 1 162, 972, 827 cm<sup>-1</sup> 归属于多氟烷氧 基中 C-F 键的伸缩振动吸收; 1 001 cm<sup>-1</sup> 归属于 Pc 环的 N-H 振动吸收,是无金属酞菁的特征吸收。

中国现代应用药学 2011 年 5 月第 28 卷第 13 期

2.2.3 质谱表征 1 的质谱图见图 5。ESI-MS: *m/z* 905.6[M-H]<sup>-</sup>; 理论分子量为 906.6。元素分析 结果: 计算值 C(%): 52.99, H(%): 2.44, N(%): 12.36; 实测值 C(%): 53.08, H(%): 2.51, N(%): 12.23。质谱和元素分析进一步证明了合成产物 1 即为 H<sub>2</sub>PcF。



Fig 5 The mass spectrogram of 1

图5 1的质谱图

**2.3** H<sub>2</sub>PcF 的紫外吸收光谱与摩尔消光系数(ε)的 测定结果

良好的光电导材料需要满足最大吸收波长与激光器的输出波长一致,作为光动力疗法的光敏 剂也要求在透过人体组织的可见光区(600~800 nm) 有最大吸收<sup>[1]</sup>。因此对酞菁的紫外吸收光谱研究对 开发其应用价值具有关键意义。

H<sub>2</sub>PcF 的紫外吸收光谱符合一般酞菁配合物 的吸收特征,即在紫外可见光区有两个特征吸收 带Q带和B带(也称为 Soret 带)。Q带在可见光区 600~800 nm,B带在近紫外区(300~400 nm)<sup>[12]</sup>。Q、 B带分别由酞菁分子能级结构的不同跃迁方式引 起的,Q带是由π电子  $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 低能跃迁形成 的,B带是由  $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 高能跃迁形成的。H<sub>2</sub>PcF 的Q带出现在 696 nm(ε = 7.44×10<sup>4</sup> L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)、 663 nm(ε = 8.57×10<sup>4</sup> L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)两重分裂峰,这 是空核酞菁的典型特征吸收峰<sup>[7]</sup>,见图 6。





2.4 H<sub>2</sub>PcF 的荧光光谱及荧光量子产率(φ<sub>F</sub>)的测 定结果

酞菁化合物的荧光特性使其在肿瘤的光动力 学诊断方面的应用日益广泛<sup>[13]</sup>。当酞菁在人体内 受到光激发后发射的可见光有助于肿瘤的临床诊 断。因此,研究酞菁的荧光特性具有重要意义。

酞菁化合物由 4 个异吲哚环组成,具有大的 共轭体系、较强的刚性和共平面性,因此一般有 很强的荧光性质。H<sub>2</sub>PcF 在 DMF 中的激发光谱 ( $\lambda_{em}$ =700 nm)和荧光光谱( $\lambda_{ex}$ =610 nm)见图 7。其激 发光谱与紫外吸收光谱极为类似。荧光光谱的最 大发射波长位于 700 nm,与最大吸收波长 696 nm 相比,其 Stockes 位移为 4 nm,且荧光光谱与紫外 吸收光谱呈大致的镜像关系,符合文献[14]报道。 以 ZnPc 为对照品测定荧光量子产率( $\varphi_F$ ),同时扫 描 H<sub>2</sub>PcF 和 ZnPc 的吸收光谱和荧光光谱。测得数 据见表 1,根据公式计算得到 H<sub>2</sub>PcF 的荧光量子产 率  $\varphi_F$ =0.29。



**图 7** H<sub>2</sub>PcF 在 DMF 的激发光谱(λ<sub>em</sub>=700 nm)和荧光光谱 (λ<sub>ev</sub>=610 nm)

**Fig 7** The excitation spectrum( $\lambda_{em}$ =700 nm) and emission spectrum ( $\lambda_{ex}$ =610 nm) of H<sub>2</sub>PcF in DMF

表1 ZnPc 和 H<sub>2</sub>PcF 的荧光量子产率比较

<b>Tab 1</b> The fluorescence quantum yields of ZnPc and $H_2PcF$			
名称	积分面积 S	吸光度 A ●	$\phi_{\rm F}$
ZnPc	22 630.205	0.166 0	0.32
$H_2PcF$	26 548.255	0.212 9	0.29

#### 3 结论

本试验合成了"分子碎片": 4-三氟乙烷氧基 邻苯二腈,并以它为原料,通过"醇锂法"合成 了 H<sub>2</sub>PcF。H<sub>2</sub>PcF 在可见光区尤其是在能透过人体 组织的波长范围(600~800 nm)有较强的吸收和较 高的摩尔消光系数,且具有很强的荧光性质和较高的荧光量子产率。而且,三氟乙烷氧基的引入 大大改善了空核酞菁的溶解性,在光电材料方面 或光学治疗方面有潜在的应用价值。

#### 参考文献

- SHEN Y J. Synthesis and Application of Phthalocyanine(酞菁 的合成与应用) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 139-151.
- [2] MA C Y. Synthesis and photoelectric property study of new phthalocyanines [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006.
- [3] GAO L D, QIAN X H, ZHANG Y X, et al. Soluble fluoroalkoxyl metal phthalocyanate: novel photosensitizer for photodynamic for tumor therapy [J]. Photogr Sci Photochem (感光科学与光化学), 2001, 19(4): 244-249.
- [4] SI Y G, GONG Y F, ZHANG Z B. Synthesis and spectroscopic characterizations of polyfluroalkoxy chlorophthalocyanines [J]. Chem J Chin Univ(高等学校化学学报), 1999, 20(3): 403-406.
- [5] QIU T, XU X Y, LIU J W, et al. Novel perfluoroalkyl phthalocyanine metal derivatives: Synthesis and photodynamic activities [J]. Dyes and Pigments, 2009, 83(1): 127-133.
- [6] SNOW W, JARVIS N L. Molecular association and monolayer fomation of soluble phthalocyanine compounds [J]. J Am Chem Soc, 1984, 106(17): 4706-4711.
- [7] WEI S H. Study of synthesis, properties and photodynamic-effects of soluble phthalocyanine [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2006: 23-24.
- [8] KASUGA K, ASANO K, LIN L, et al. Preparation and some properties of one structural isomer of tetra-substituted phthalocyanine; 1,8,15,22-tetrakis(pentan-3'-yloxy) phthalocyanine and its metal(II) complexes [J]. ChemInform, 1997, 28(47): 1859-1865.
- [9] HUANG Z Y, HUANG J D, CHEN J C, et al. Metal phthalocyanines piperazine containing: Synthesis and photoinhibition on cancer cell [J]. J Inorg Chem(无机化学学报), 2008, 24(1): 55-60.
- [10] LIN L F. Synthesis and photosensitivity of metallophthalocyanine substituted coumarinoxy group [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2006: 17.
- [11] TURRO N J. Singlet Oxygen and Chemilluminescent Organic Reacions. Modern Molecular Photochemistry [M]. California: University Science Books, 1991: 583-593.
- [12] HUANG J L, PENG Y R, CHEN N S. Some spectrum methods on the structures of metal phthalocyanine [J]. Spectrosc Spectral Anal(光谱学与光谱分析), 2001, 21(1): 1-6.
- [13] ALLEN C M, SHARMAN W M, VAN LIER J E. Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer [J]. J Porphyr Phthal, 2001, 5(2): 161-169.
- [14] FIREY P A, FORD W E, SOUNIK J R, et al. Silicon naphthalocyanine triplet state and oxygen. A reversible energy-transfer reaction [J]. J Am Chem Soc, 1988, 110(23): 7626-7630.

收稿日期: 2011-01-21

• 1330 • Chin JMAP, 2011 May, Vol.28 No.13