

四氮杂卟啉化合物

彭正合 温丽丽 蔡苹 王成刚 张丙广 秦子斌

(武汉大学化学系 武汉 430072)

摘 要 结合笔者的工作,总结了近几年四氮杂卟啉及其金属配合物、聚合物和超分子体系研究的主要新进展和新成果。给出了对某些中文术语的科学界定,以及当前关于四氮杂卟啉化合物研究的主要特点和发展趋势。

关键词 四氮杂卟啉 金属配合物 聚合物 超分子

Progress on Porphyrazine Compounds

Peng Zhenghe, Wen Lili, Cai Ping, Wang Chenggang,
Zhang Bingguang, Qin Zibin
(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract Combined with the series of works made by the authors, the recent progresses in the research of porphyrazines and their complexes were reviewed. The latest advances about monomers, polymers and supramolecules of porphyrazines were specially discussed. Promising applications and new orientations in the future research were also presented.

Key words Porphyrazine, Metal complex, Polymer, Supramolecule

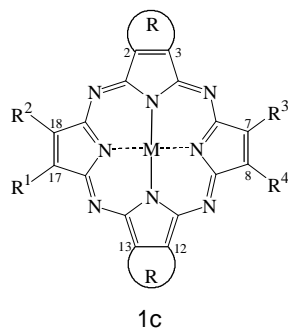
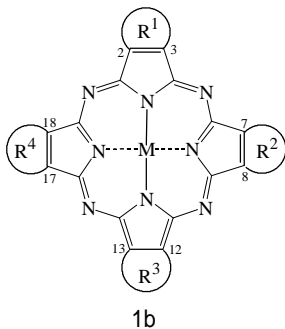
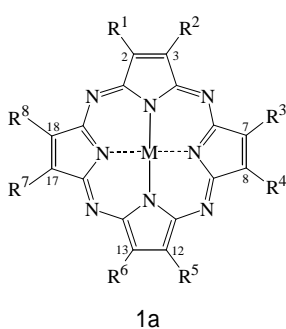
作为酞菁母体大环的四氮杂卟啉(Tetraazaporphyrin, 即 Porphyrazine, H_2Pz)及其金属配合物(Metal-Porphyrazine, MPz),一直是科学家们感兴趣的研究对象。这一大类化合物的显著特征是具有紧稠的大环结构和可离域化的共轭 π 电子体系,以及高的耐热、耐光、耐酸、耐碱稳定性和优异的电子功能。这种特殊的结构和性能,使它们不仅在颜料、染料和色素等技术领域已经广泛应用,而且在分子材料与分子器件、光存储与显示、太阳能利用、催化、光催化与电催化、模拟生物活性、光动力学治疗等诸多高新技术领域日益显示出极其诱人的应用前景^[1-5]。因此,有关四氮杂卟啉及其金属配合物的课题,已成为众多研究领域的热点。

结构多样性类似于卟啉而性质类似于酞菁化合物的 H_2Pz 和 MPz ,可分为单体和聚合物两大类型,二者均可作为受体识别一种或多种特定底物而组装成超分子体系。单体可按取代基与吡咯环的连接方式分为单接取代(1a)、并接取代(1b)、单接与并接混合取代(如反式 1c, $R^i = R^j$, $R' = R$)三种类型;聚合物可按聚合度 n 的数值(四氮杂卟啉大环 Pz 的个数)分为二聚体、三聚体和多聚体,还可按 Pz 大环的空间伸展方向分为一维、二维和三维聚合物。对于 H_2Pz 和 MPz 单体,当 Pz 四个吡咯环上的取代基及其连接方式完全相同(Pz 被均匀取代,即 1a 和 1b 中的 R^i 分别相

彭正合 男, 56 岁, 教授, 现从事固体配合物与功能材料、物理无机化学研究。E-mail: davypeng@wuhan.cnbg.com
国家自然科学基金资助项目(29771025)。

2001-11-30 收稿, 2002-01-22 修回

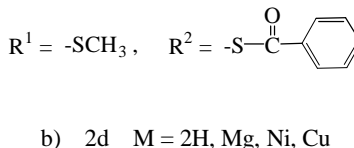
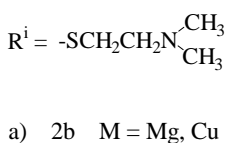
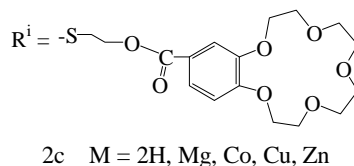
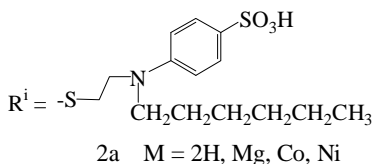
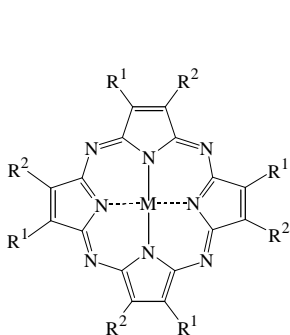
同)时, 其对称性较高—— H_2Pz 近似于 D_{2h} 、 MPz 近似于 D_{4h} , 可称为匀称的四氮杂卟啉; 当 Pz 四个吡咯环上的取代基及其连接方式不完全相同(Pz 被非均匀取代)时, 其对称性较低, 常有“不对称”之说。术语“Unsymmetrical phthalocyanine”和“Unsymmetrical porphyrazine”, 只能分别译为不(非)匀称酞菁和不(非)匀称四氮杂卟啉, 中文译名“不对称酞菁”、“不对称四氮杂卟啉”, 显然不符合对称性原理和群论常识。鉴此, 本文采用非匀称酞菁和非匀称四氮杂卟啉的译名。



从对称性原理可知, 降低功能分子和晶体的对称性可在给定方向凸现其特定的物理、化学性能, 因此对称性低于 D_{4h} 的 MPz 有利于功能优化。这或许正是非匀称酞菁和非匀称四氮杂卟啉新近受到极大重视的主要原因。笔者的兴趣不仅在于非匀称酞菁、非匀称四氮杂卟啉类化合物, 而且更偏爱含硫取代基四氮杂卟啉及其金属配合物和聚合物的研究, 本文仅就除酞菁化合物以外的四氮杂卟啉及其金属配合物近年来的研究进展, 作一简要介绍。

1 单取代四氮杂卟啉

相对于并取代的衍生物, 单取代的四氮杂卟啉更具有结构多样性。常见的是同种取代基(尤其是经由 N、O、S 等杂原子)单接于共轭大环 Pz 的匀称四氮杂卟啉, 例如八(乙基)四氮杂卟啉 $H_2Pz(Et)_8$ 、八(二甲氨基)四氮杂卟啉 $MPz(NMe_2)_8$ 、八(甲硫基)四氮杂卟啉 $MPz(SCH_3)_8$ 。

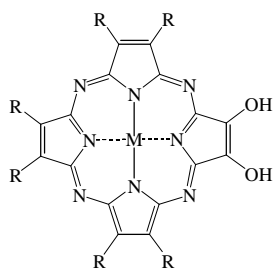


新近, Gül 等合成、表征了八(对苯磺酸基正己氨基乙硫基)四氮杂卟啉 2a, 以及金属八(二甲氨基乙硫基)四氮杂卟啉 2b^[6,7]。Salđlam 等合成出了含苯并 15-冠-5 取代基的四氮杂卟啉 2c^[8],

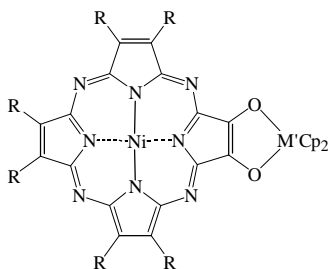
发现 Na^+ , K^+ 与冠醚基的相互作用可增强 Q -带吸收, 这表明冠醚与碱金属配位所形成的“三明治”加合物削弱了分子内的聚集作用。笔者曾以 1-甲硫基-2-苯甲酰硫基马来腈为原料, 合成了四(甲硫基)四(苯甲酰硫基)四氮杂卟啉 2d^[9]。这类 Pz 环周边的韧性大体积基团有助于弱化四氮杂卟啉化合物的聚集倾向、改善其溶解性能, 因而拓展了其应用空间。

Goldberg 等报道了两种带轴向配体的 Mn^{III} 四氮杂卟啉 $\text{XMnPz}(\text{NMe}_2)_8$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Et}_2\text{NCSS}^-$) 的合成, 其中 Mn^{III} 偏离 Pz 平面约 0.3 Å 并靠近轴向配体^[10]。由于大环配体 $\text{Pz}(\text{NMe}_2)_8$ 的富电子特性, 因而 $\text{H}_2\text{Pz}(\text{NMe}_2)_8$ 和 $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pz}(\text{NMe}_2)_8$ 容易被氧化。该特征为它们作为新型导电性的电荷转移盐、授受型分子磁性材料的潜在应用, 提供了可能性。 $\text{MPz}(\text{NMe}_2)_8$ 中吡咯环上的两个 NMe_2 具有双齿配体的配位功能, 例如由 $\text{NiPz}(\text{NMe}_2)_8$ 与过量的 PdCl_2 反应, 合成了带 Pd^{II} 配合物取代基的新型四氮杂卟啉 $\text{NiPz}[(\text{NMe}_2)_2\text{PdCl}_2]_4$ 。Lange 等已制备出仅一个吡咯环接有两个二甲氨基的非匀称四氮杂卟啉 $\text{MPz}(\text{NMe}_2)_2(n\text{-Pr})_6$ ($\text{M} = 2\text{H}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}^{\text{III}}$)^[11]。Nie 等合成了有一个吡咯环未被取代的四氮杂卟啉 $\text{MPzH}_2(\text{NMe}_2)_6$ ($\text{M} = 2\text{H}, \text{Mg}$)^[12]。这些非匀称四氮杂卟啉不仅表现出良好的溶解性, 而且大环周边易于功能化。例如, $\text{MPzH}_2(\text{NMe}_2)_6$ 可发生硝化、卤化、甲酰化、Diels-Alder 反应以及羟基化后的氧化等反应。

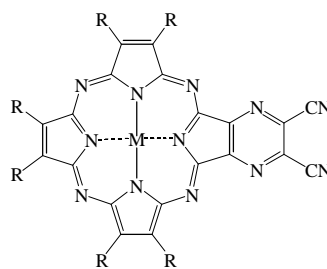
Montalban 等发现二羟基六(4-*t*-BuC₆H₄)四氮杂卟啉 3 的稳定性, 在很大程度上取决于中心金属离子的本性^[13]。此处, 由于二羟基取代的吡咯环的螯合作用, 致使 3 作为配体具有独特的氧化还原活性。例如, 3 与双(五甲基环戊二烯)的金属配合物 $\text{Cp}_2\text{M}'\text{Cl}_2$ 反应, 即得到 4。当 3 经 DDQ 氧化后与二氨基马来腈反应, 可得到四氮杂卟啉 5, 化合物 5 可作为合成新颖四氮杂卟啉杂二聚体的先驱物。



3 $\text{M} = 2\text{H}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}$

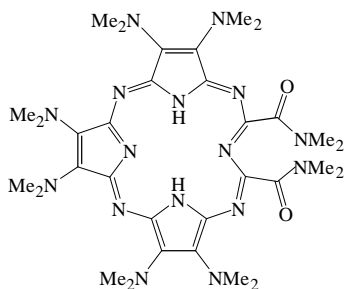


4 $\text{M}' = \text{Ti}^{\text{IV}}, \text{Zr}^{\text{IV}}, \text{Hf}^{\text{IV}}$

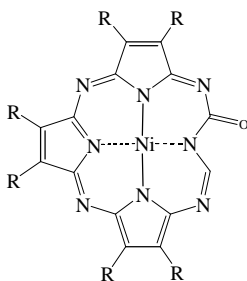
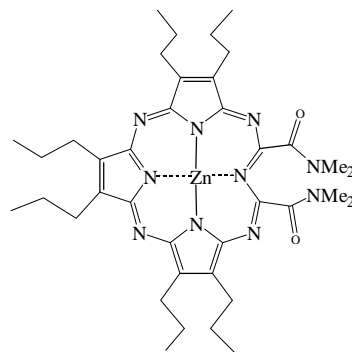


5 $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$

四个吡咯环中一个或二个残缺者, 可称为残缺四氮杂卟啉(Seco-porphyrine), 是一类新型的大环化合物。双(二甲氨基)马来腈的模板反应可生成少量的副产物——残缺四氮杂卟啉 6, $\text{MgPz}(\text{NMe}_2)_8$ 去金属化后与三氟乙酸(TFA)作用也可以生成 6^[14]。最近, Hoffman 等合成、表征了残缺四氮杂卟啉 7。化合物 7 由镍二羟基六(4-三甲基甲苯)四氮杂卟啉经 TFA 去金属化后, 在 100°C 与 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 反应得到^[15]。Montalban 等研究了 $\text{ZnPz}(\text{NMe}_2)_2(n\text{-Pr})_6$ 溶液在空气中生成锌残缺四氮杂卟啉 8 的氧化机理, 氧化作用的效率在 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 溶剂中很高, 但在具有配体性质的溶剂如吡啶、DMF 中不高, 该反应是自催化反应。晶体锌残缺四氮杂卟啉 8 是以面对面形式存在的二聚物, 二聚物由一个分子中的 Zn 核与另一个分子酰胺中的氧配位形成^[16,17]。



6

7 R = *p*-C₆H₄CMe₃

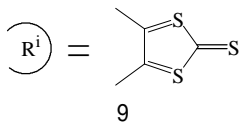
8

Anderson 等合成了阳离子型八(甲基吡啶)四氮杂卟啉[MPz(PyMe)₈]⁸⁺ (M = Cu, Zn), 经电子吸收光谱和发射光谱的研究证明, [MPz(PyMe)₈]⁸⁺可与带负电荷的牛胸腺双螺旋 DNA 聚合物产生强烈的相互作用, 当浓度足够高时会形成一种深绿色的沉淀物。发现[CuPz(PyMe)₈]⁸⁺与 DNA 的键合模式为 π 堆积相互作用, 而[ZnPz(PyMe)₈]⁸⁺与 DNA 的键合模式为简单静电作用^[18, 19]。

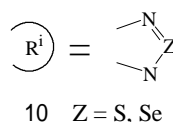
2 并取代四氮杂卟啉

相对于单取代四氮杂卟啉, 并取代四氮杂卟啉的性质更接近于酞菁衍生物。除酞菁外, 酞菁的四个苯环含有 N、S、O 等杂原子的情况, 如四(吡啶)并四氮杂卟啉、四(吡嗪)并四氮杂卟啉、四(二噻英)并四氮杂卟啉, 即是并取代四氮杂卟啉的典型例子。

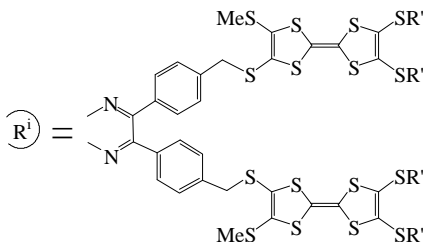
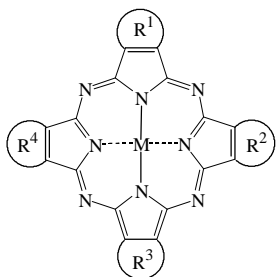
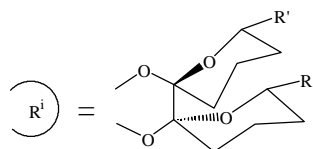
Gül 等以 4,5-二氰基-1,3-二硫-2-硫酮为原料, 制备出镁四(2-硫酮-1,3-二硫)并四氮杂卟啉 9, 其中 Pz 环外大体积的授电子基团有助于改善分子的化学稳定性和光学性质^[20]。Bauer 小组报道了四(噻二唑)并四氮杂卟啉 MPz(Tdz)₄ (M = 2H, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)、四(硒二唑)并四氮杂卟啉 MPz(Sedz)₄ (M = 2H, Mg, Cu) (10)的合成^[21-23]。由于 10 中噻二唑、硒二唑环与酞菁中苯环的 δ 电子数相等, 因而它们与酞菁类化合物在热稳定性、可升华性、溶解性及某些磁学性质方面上有很多相似之处。此外, 大环外的杂原子尤其是软原子(S 或 Se)均会影响 Pz 环内电荷密度分布和在固态下亚单元间的相互作用, 这是该类化合物与酞菁衍生物的性质差别所在。



9



10 Z = S, Se

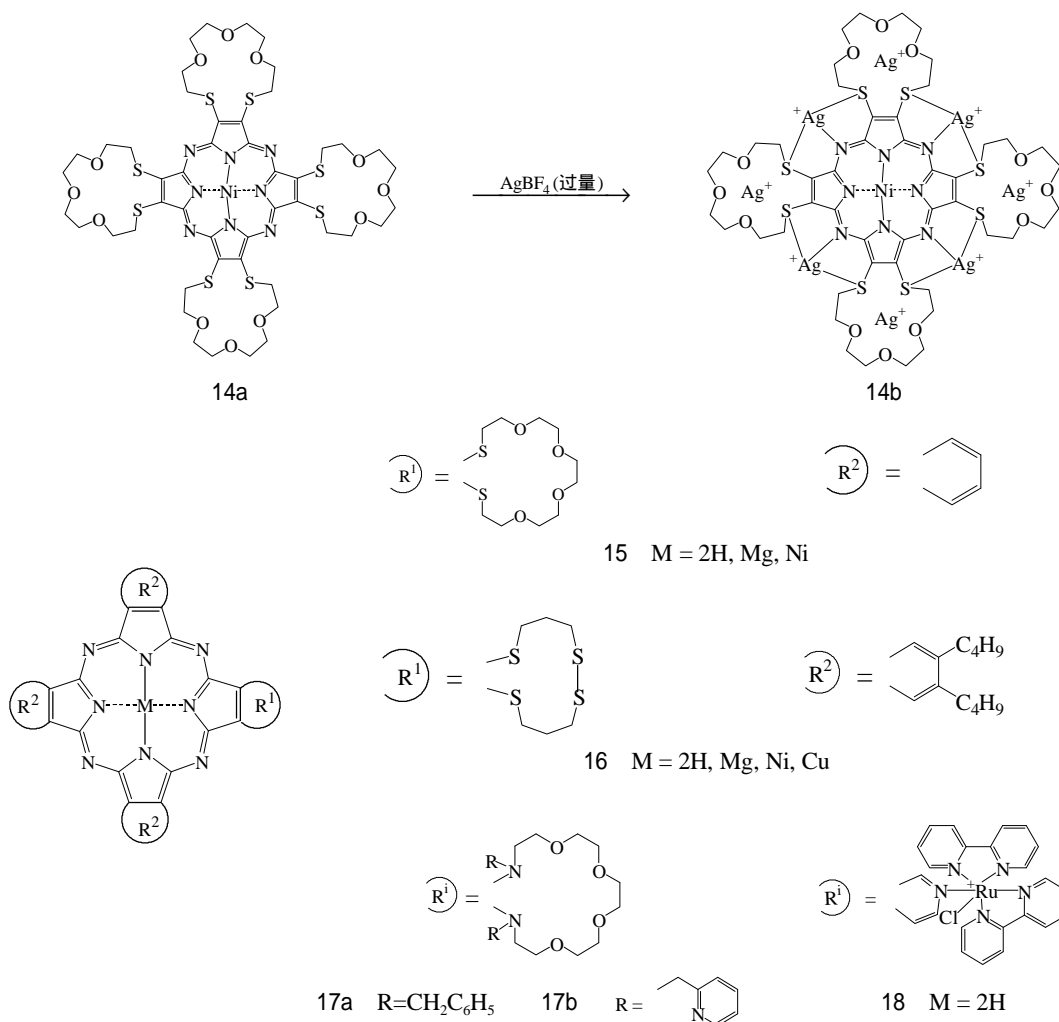
11 M = 2H, Cu, Zn; R' = *n* hexyl

12 M = 2H, Mg; R' = H

13 M = 2H, Mg, Mn^{III}Cl;
R' = Ph

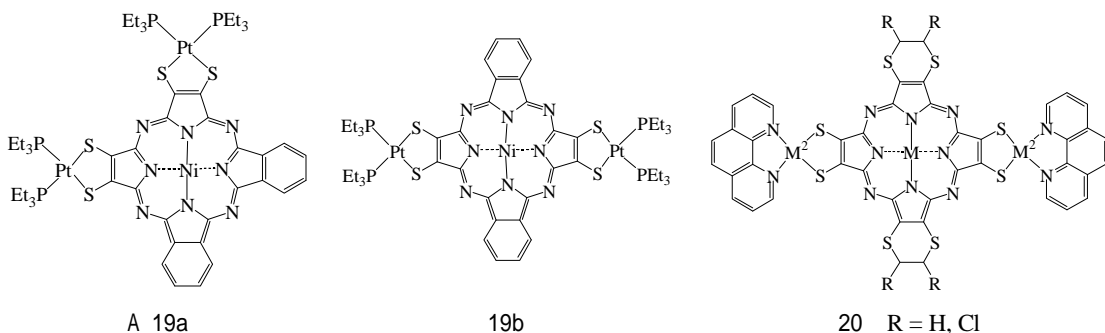
Bryce 等通过颇具创意的设计, 将 TTF 基团经由苯基单接于吡嗪, 从而合成了可溶性的金属吡嗪四氮杂卟啉 11, 其结构特征表明该类化合物是具有多重主体识别功能的超分子接受体。经证实, 在 Q -带光谱区没有观察到 11 甲苯溶液的荧光, 在不同的溶剂中 11 的电化学行为差别很大, 可能是由于 TTF 与激发态 MPz 实芯间的电荷转移所致^[24]。Cook 等通过一种简单、可靠的方法, 合成了第一个手性四(取代的二氧己环)并四氮杂卟啉 12, 从而开辟了合成手性四氮杂卟啉的新途径。单晶 X 射线衍射分析表明, 化合物 12(M = 2H)属于分子对称性群 D_2 , 中心氢原子使 Pz 平面发生了扭曲。随后, Cook 及其同事又合成了含苯基的四氮杂卟啉 13^[25, 26]。

冠醚并接四氮杂卟啉是一类引人注目的化合物, 因为不仅其稳定性和对金属离子的选择性可以通过改变冠环的原子数目或种类得到改善, 而且它们对于研究光敏器件有着重要的意义。四个二硫-7-冠-2、二硫-15-冠-5、二硫-18-冠-6 取代的无金属四氮杂卟啉及其镁配合物已见报道, 新近 Pullen 等报道了镍、铜四(二硫-7-冠-2)四氮杂卟啉的合成和表征^[27, 28]。光谱学和 X 射线结构分析证实, 这些冠醚四氮杂卟啉中的两个 S 原子可以键合过渡金属离子, 因此它们作为杂质可优化电子导体材料的性能。



Sibert 等由镍四(二硫-15-冠-5)四氮杂卟啉 14a 与过量的 AgBF_4 在氯仿/甲醇介质中反应, 得到了配合物 14b。14b 是第一个“罐帽”型金属四氮杂卟啉, 其中硫原子与 Pz 环上的氮原子形成了配位金属离子的三齿键合“袋”。新近, 他们又报道了酞菁中有一个苯环被硫杂冠醚、硫醚所替代的四氮杂卟啉 15 和 16^[29,30]。化合物 15 可与 Ag^+ 离子迅速配位, 而与 Hg^{2+} 、 Na^+ 的配位通过质谱才能观察到。16 与 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^+ 均能配位, 且溶解性和稳定性优于 15。Beall 等考察了 N-冠四氮杂卟啉对常见无机阳离子的选择性作用^[31], 发现 17 的 Pz 内腔、周边的冠醚均能与金属离子配位。17a 的冠醚环与 Ag^+ 、 Hg^{2+} 仅微弱地键合, 而 17b 中冠醚环是 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 的优良多齿配体。Toyama 等新近报道了一种新颖的大分子四氮杂卟啉 $\{\text{H}_2\text{Pz}[\text{PyRu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]_4\}^{4+}$ (18) 的合成^[32]。无金属的四(3-吡啶)四氮杂卟啉 $\text{H}_2\text{Pz}(\text{Py})_4$ 经由吡啶氮与 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ 中的 Ru 配位而形成 18。该化合物的光谱和电化学性质表明, H_2Pz 实芯与大环周边的取代基存在强烈的电子耦合作用。

Hoffman 等合成了一种新型非匀称三核金属四硫代四氮杂卟啉 19 的顺、反式异构体, 其中 19b 是第一个有晶体结构的反式取代四氮杂卟啉^[33]。19b 中, 与苯相连的吡咯环的 C—N—C 键角为 106.8(5)°, 而与硫相连的吡咯环的 C—N—C 键角为 104.8(5)°。作者通过分子轨道理论计算, 设计了类似的反式金属四氮杂卟啉 20 合成反应路线^[34, 35]。以等摩尔的二氰基二硫纶·二亚胺金属配合物、2, 3-二氰基-1, 4-二噻英与适量的金属盐反应, 获得了 20, 从而验证了生成顺式产物的反应很难发生、其主产物应为 20 的理论推测。后者例如, 当 $M = M^2$, $R = H$ 时用 PM3 方法几何优化得出: 反式 20 分子基态的总能量和结合能分别为 -1169498.21 和 -43792.10 kJ/mol, 而顺式 20 分子则分别为 2760220.37 和 3855826.48 kJ/mol^[34]。



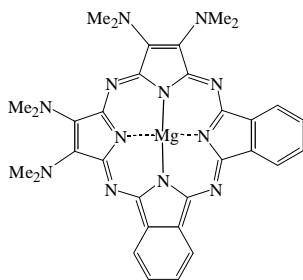
3 单接和并接混合取代四氮杂卟啉

单接和并接混合取代四氮杂卟啉具有非匀称结构, 其性质一般介于前两类之间, 例如前述化合物 4 和 5。Montalban 等最近报道了非匀称四氮杂卟啉 $\text{MgPz}(\text{NMe}_2)_{2n}(\text{Bz})_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$) 的合成与分离, 其中 21 是第一个具有顺式结构的二甲氨基四氮杂卟啉^[36]。Lange 等合成了含铂(钼)配合物取代基 $(\text{NMe}_2)_2\text{MS}_2$ 的金属六(丙基)四氮杂卟啉; 随后 Sakellariou 等又用 $(\text{NMe}_2)_2\text{MCl}_2$ 替代 $(\text{NMe}_2)_2\text{MS}_2$ 获得了相应的四氮杂卟啉, 并发现其显示出荧光及单重态-三重态的系间交叉特点, 指出它们可望用来设计分子光子学器件^[11, 37]。

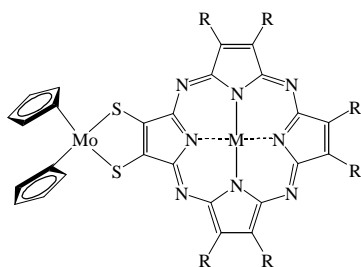
四氮杂卟啉 $H_2PzA_nB_{4-n}$ ($n = 2, 3$) 已见报道, 其中单接取代基 A 为 $S(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2OH$ 、

并接取代基 B 为 1, 4-二(异丙氧基)苯, 当 $n = 2$ 时为反式结构。大环 Pz 外的醚氧原子可与某些金属离子微弱地配位, 并可改善化合物在质子溶剂(如水和低元醇类)中的溶解性^[38]。新近, Lee 及其同事用 $S(CH_2)_3COOR$ ($R = H, n\text{-pr}$) 替代 $S(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2OH$, 制备出了相应的四氮杂卟啉^[39]。当 A 为 $S(CH_2)_3COOPr$ 时显示出强的近红外吸收和 UV-vis/近红外发射, 因而它们在生物医用(如癌症的诊断、治疗)领域有着潜在的应用。变换该类化合物的酯基, 可改善其溶解性, 例如当 A 为 $S(CH_2)_3COOH$ 时在水和生物介质中可溶性好。

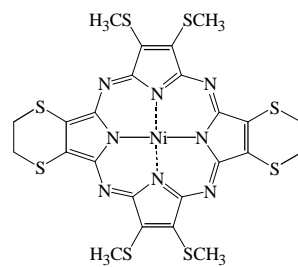
在含金属烯烃的四氮杂卟啉 $MPzR_6S_2Mo^{IV}Cp_2$ (22) 中, Mo-S 为共价键, 钼配合物和 Pz 均具有大的共轭 δ 电子体系及芳香性^[40]。22 将钼配合物和 Pz 的优良性质集于一身, 在分子电子器件、催化等领域具有显著的应用前景。Forsyth 等建立了选择性合成反式四氮杂卟啉 $MPzA_4B_2$ 的一种新方法^[41], 其实质是在模板反应中, 含有大体积基团的单体原料起着“反式定向剂”的作用。以含杂原子取代基的马来腈和含大体积基团的化合物, 如 4,7-二(异丙氧基)-1,3-二亚氨基异吲哚为原料, 模板反应的产物是选择性的反式 $MPzA_4B_2$, 其中 A 为 $SCH_2C_6H_5$ 、 NMe_2 、 $n\text{-Pr}$ 、OR, B 为 1,4-二(异丙氧基)苯。笔者通过分子轨道理论计算, 设计了二(1,4-二噻英)四(甲硫基)四氮杂卟啉镍(II)的两步合成反应路线, 发现总反应有利于反式产物 23 的生成, 该反式结构的分子比顺式异构体稳定 366.5695 kJ/mol^[35]。



21



22 $R = t$ butylphenyl $M = 2H, Cu$
 $R = n$ propyl $M = 2H$

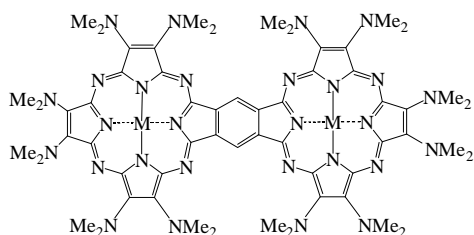


23

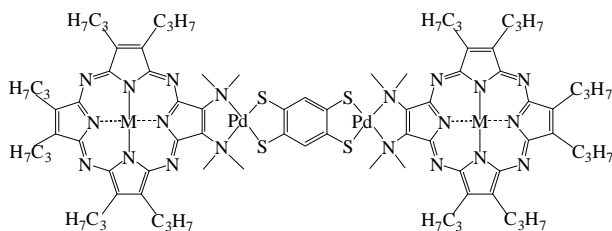
4 聚合四氮杂卟啉

迄今为止, 对各种聚酞菁化合物已有较多报道, 关于四氮杂卟啉聚合物的研究工作显得滞后。由于增大 π 电子共轭体系有利于电子功能的优化, 因而倍受科学家瞩目的是四氮杂卟啉的共轭聚合物。

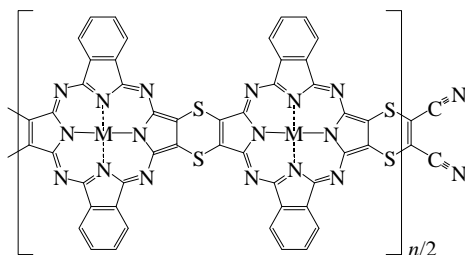
四氮杂卟啉简单的共轭聚合物, 当属苯并桥联(即二碳桥联)的四氮杂卟啉二聚体 24^[36]、金属配合物桥联的四氮杂卟啉二聚体 25^[10]。二聚体 24 的分子具有严格的平面结构和较大的离域化 δ 共轭体系, 显示出特有的电学、光学性质, 以及在生理学体系的电子转移特性。笔者曾合成、表征了经由 S_2 和 C_2 桥联的金属四氮杂卟啉平面型一维共轭聚合物 26^[42]和 27^[43]。这两类聚合物为黑色可升华的微细晶体, 聚合度 $n > 4$, 并具有光敏、气敏、催化和半导体等特性。例如, 26a 在温度 $T < 253 K$ 和 $T > 278 K$ 范围内显示出本征半导体特性, 在 $253 K < T < 278 K$ 范围内显示出金属导电特征^[42]。van Nostrum 等以功能超分子为题, 报道了经由配体桥联中心金属的冠醚四氮杂卟啉的二聚体乃至一维柱状聚合物, 这些化合物有望成为分子电子导线和离子导线^[44]。



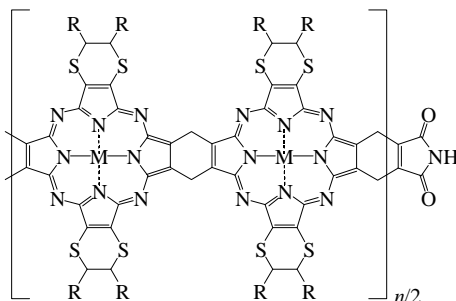
24 M = 2H



25 M = Ni, Cu



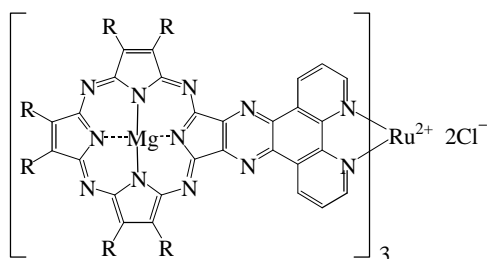
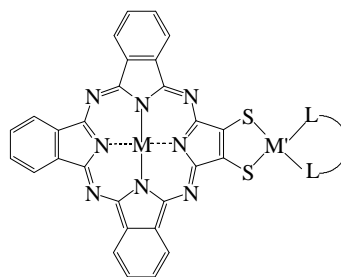
26a M = Ni, 26b M = Cu



27 M = Cu, R = H

早在六七十年代, Manecke 等以双(二氰基二硫纶)过渡金属配合物阴离子为原料、Kossmehl 等以四氰基四硫富瓦烯为原料, 分别合成了多种相应的四氮杂卟啉二维共轭聚合物, 证实其中大多属于本征半导体。笔者以 2, 3, 5, 6-四氰基-1, 4-二噻英为原料, 合成了一系列过渡金属四氮杂卟啉二维共轭聚合物, 发现当压力为 10.63 MPa 时, 导电率 σ_{298K} 在 $10^{-9} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围之内, 并按中心金属 $\text{Mn} < \text{Co} < \text{Fe} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Ni}$ 的顺序依次增大^[45]。

金属四氮杂卟啉的三维聚合物很少报道, 新近 Montalban 等合成了首例经由 Ru^{2+} 桥联的镁四氮杂卟啉三聚体 28^[46], 发现 28 在 459 nm 处显示出 MLCT。由于 1,10-菲咯啉是过渡金属离子的优良双齿配体, 因此合成其它过渡金属离子桥联的四氮杂卟啉三聚物是可行的。

28 R = *t* butylphenyl

29a M = 2H, Pd;

LL = (1,1'-diphenylphosphino) ferrocene

29b M = Ni, Pt;

LL = N, N, N', N' (tetraethyl)ethylene diamine

5 四氮杂卟啉超分子

四氮杂卟啉本身及其与外来底物在给定条件下的自组装, 是四氮杂卟啉超分子研究的重要

课题。中心金属和大环外围取代基的多样性,使得四氮杂卟啉具有特定的分子识别功能,可满足超分子多重主题识别的接受体分子设计。例如,四氮杂卟啉 14~17 可通过冠醚、氮原子、硫原子识别特定的阳离子(如 14b)和小分子。

Lelj 等合成和表征了金属八(乙硫基)四氮杂卟啉氯化物 $\text{ClMPz}(\text{SEt})_8$ ($M = \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}$)^[47], 其晶体结构表明,它们是以面对面二聚体形式存在的超分子建筑模块。二聚体中的单体可以滑动,单体间分子识别源于 $\text{Cl}\cdots\text{S}$ 的微弱相互作用,二聚体间的相互作用源于 $\text{M}\cdots\text{S}$ 和 $\text{N}\cdots\text{S}$ 的接触。磁化率测量表明 $\text{ClMnPz}(\text{SEt})_8$ 是高自旋($S = 2$)的配合物, Mn 与 Mn 之间有微弱的抗磁性耦合。另一个面对面二聚体超分子建筑模块的例子是晶体中四氮杂卟啉 29^[48], 其中 29a 仅一种晶型而 29b 有两种不同晶型,均显示出不同程度的重叠。类似的情况,还出现在锌残缺四氮杂卟啉 8 的晶体中。

利用化合物 18 的实芯与环外取代基之间的电子耦合作用,通过缓慢地蒸发溶剂(如甲醇),可在玻碳电极的表面形成均匀分子膜,用以修饰电极。四价阳离子 $\{\text{H}_2\text{Pz}[\text{PyRu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]_4\}^{4+}$ 与适当的四价阴离子,如四磺酸基酞菁铜 $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{PcTs}\}^{4-}$, 通过控制的静电/堆积作用而组装成 $\{\text{H}_2\text{Pz}[\text{PyRu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]_4\}^{4+} / \{\text{Cu}^{\text{II}}\text{PcTs}\}^{4-}$ 双层膜,这种膜也是修饰电极的优良材料。显然,这两种膜的形成都满足超分子化学的分子识别原理。

Feng 等将亲水、亲油的钴四(十六烷基吡啶)四氮杂卟啉阳离子 $[\text{CoPz}(\text{PyTA}_{16})_4]^{4+}$ 展开在空气/甲基橙(MO)水溶液的界面上,得到复合 $\text{CoPz}(\text{PyTA}_{16})_4/\text{MO}$ 的 LB 膜^[49]。偏振 UV-vis 和偏振 IR 吸收光谱的研究表明, $[\text{CoPz}(\text{PyTA}_{16})_4]^{4+}$ 的碳氢链、Pz 环、甲基橙相对于标准基质的取向角分别为 49.5° 、 56.9° 和 46.2° 。此膜可能的结构模型为,膜中 MO 单元在 Pz 环的下面,长链烷基穿插在邻近的 $[\text{CoPz}(\text{PyTA}_{16})_4]^{4+}$ 层中。 $[\text{CoPz}(\text{PyTA}_{16})_4]^{4+}$ 中的 Pz 环相当于隔膜,使 MO 分子隔开,并为 MO 分子的异构化提供了足够的空间。

Hoffman 等报道了八(二甲氨基)四氮杂卟啉及其铜、镍配合物与 C_{60} 形成的夹心超分子化合物。这类超分子化合物表现出良好的磁学性质和光学性质,化合物间的分子识别主要源于四氮杂卟啉平面与 C_{60} 曲面间的范德华力^[50]。

6 展望

综上所述,四氮杂卟啉类化合物不仅已成为众多研究领域的热点,而且呈现出三大特点:一是所涉及的学科领域愈来愈宽广,二是所合成的化合物结构类型愈来愈新颖和复杂,三是理论研究和分子设计工作仍未受到足够重视。相对而言,我国对卟啉、酞菁的研究较多而对四氮杂卟啉的研究较少,国际上有关新型四氮杂卟啉化合物合成的工作较多而对新反应路线及合成方法的研究较少。关于该类化合物,如下研究趋势值得注意:

以新结构、新功能四氮杂卟啉化合物的合成、表征为主导的研究,日益注重结构与功能、功能与应用关系的深入探讨。以单纯四氮杂卟啉及其金属配合物、聚合物为主导的工作,日益扩展到超分子、杂超分子和主-客体化合物的组装、性质与结构的研究。以四氮杂卟啉基功能材料为主导的工作,开始注重材料-元件-器件一体化研究。鉴此,作者应用超分子化学和杂超分子化学原理^[51],开展了金属四氮杂卟啉-超细过渡金属氧化物的识别、组装及其集合物(Assemblage)结构和功能的基础研究,并在合成方法和锂电池电极材料等应用方面获得了有益信息。

参考文献

- [1] Eichhorn H J. Porph. Phthalocyanine, 2000, 4: 88~102.
- [2] Tran-Thi T-H. Coord. Chem. Rev., 1997, 160: 53~91.
- [3] Toupance T, Ahsen V, Simon J J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 5352~5361.
- [4] Dailey K K, Yap G P A, Rheingold A L. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1996, 35: 1833~1835.
- [5] Weitemeyer A, Kliesch H, Michelsen U et al. Photodyn. Turner. Ther., 1998: 87~99.
- [6] Polat M, Gül A. Dyes and Pigments, 2000, 45:195~199.
- [7] Uslu R Z, Gül A. Molecular Inorg. Chem., 2000 (3): 643~648.
- [8] Salđlam Ö Gül A. Polyhedron, 2001, 20: 269~275.
- [9] 汤跃群, 彭正合, 秦子斌. 高等学校化学学报, 1992, 13: 22~23.
- [10] Goldberg D P, Montalban A G, White A J P et al. Inorg. Chem., 1998, 37: 2873~2879.
- [11] Lange S J, Nie H L, Stern C L et al. Inorg. Chem., 1998, 37: 6435~6443.
- [12] Nie H L, Barrett A G M, Hoffman B M J. Org. Chem., 1999, 64: 6791~6796.
- [13] Bellec N, Montalban A G, Williams D B G et al. J. Org. Chem., 2000, 65: 1774~1779.
- [14] Mani N S, Beall L S, White A J P et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 1943~1944.
- [15] Nie Han-Lin, Stern C L, Hoffman B M et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1999, 8: 703~704.
- [16] Montalban A G, Lange S J, Beall L S et al. J. Org. Chem., 1997, 62: 9284~9289.
- [17] Montalban A G, Meunier H G, Osler R B et al. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 4352~4358.
- [18] Anderson M E, Barret A G M, Hoffman B M. Inorg. Chem., 1999, 38: 6143~6151.
- [19] Anderson M E, Barret A G M, Hoffman B M. J. Inorg. Biochem., 2000, 80: 257~260.
- [20] Polat M, Gül A. J. Chem. Res(s), 1999, 130~131.
- [21] Stuzhin P A, Bauer E M, Ercolani C. Inorg. Chem., 1998, 37: 1533~1539.
- [22] Bauer E M, Cardarilli D, Ercolani C. Inorg. Chem., 1999, 38: 6114~6120.
- [23] Bauer E M, Ercolani C, Galli P. J. Porph. Phthalocyanine, 1999, 3: 371~379.
- [24] Wang, Bryce M R, Batsanov A S et al. Chem. Eur. J., 1997, 3: 1679~1690.
- [25] Cook A S, Williams D B G, White A J P. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, 36: 760~761.
- [26] Hachiya S-I, Cook A S, Williams D B G et al. Tetrahedron, 2000, 56: 6565~6569.
- [27] van Nostrum C F, Bennecker F B G, Brussaard H et al. Inorg. Chem., 1996, 35: 959~969.
- [28] Pullen A E, Faulmann C, Cassoux P. Eur. J. Inorg. Chem., 1999, 38: 269~276.
- [29] Sibert J W, Lange S J, Stern C L et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34: 2020~2021.
- [30] Lange S J, Sibert J W, Barret A G M et al. Tetrahedron, 2000, 56: 7371~7377.
- [31] Beall L S, Mani N S, White A J P et al. J. Org. Chem., 1998, 63: 5806~5817.
- [32] Toyama M M, Demets G J F, Araki K et al. Electrochem. Commun., 2000, 2: 749~753.
- [33] Sibert J W, Baumann T F, William D J et al. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118: 10487~10493.
- [34] 彭正合, 杨丽芬, 蔡 苹 等. 武汉大学学报(化学专刊), 2000, 46: 69~70.
- [35] 彭正合, 刘涌洲等. 武汉大学学报(化学专刊), 2000, 46: 227~228.
- [36] Montalban A G, Jarrell W, Riguete E et al. J. Org. Chem., 2000, 65: 2472~2478.
- [37] Sakellariou E G, Montalban A G, Meunier H G et al. J. Photochem. Photobiol. A, 2000, 136: 185~187.
- [38] Ehrlich L A, Skrdla P J, Jarrell W K et al. Inorg. Chem., 2000, 39: 3963~3969.
- [39] Lee S, White A J P, Williams D J et al. J. Org. Chem., 2001, 66: 461~465.
- [40] Goldberg D P, Michel S L J, White A J P et al. Inorg. Chem., 1998, 37: 2100~2101.
- [41] Forsyth T P, Williams D G B, Montalban A G. J. Org. Chem., 1998, 63: 331~336.
- [42] Peng Z H, Wang S X et al. Chin. J. Chem., 2000, 18: 715~721.
- [43] Peng Z H, Peng T Y, Qin Z B., Chin. J. Chem., 1998, 16(4): 346~355.
- [44] van Nostrum C F, Nolte R J M. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1996, 21: 2385~2392.
- [45] Peng Z H, Chen X G et al. WuHan Univ. J. Natural Sciences., 1998, 3: 348~352.
- [46] Montalban A G, Sakellariou E G, Riguete E et al. Inorg. Chim. Acta., 2001, 317: 143~148.
- [47] Ricciardi G, Bavoso A, Bencini A et al. J. Chem. Soc., Dalton. Trans, 1996, 2799~2807.
- [48] Baumann T F, Nasir M S, Sibert J W et al. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118:10479~10486.
- [49] Feng X S, Yu M X, Liu H G et al. Langmuir, 2000, 16:9385~9389.
- [50] Hochmuth D H, Michel S L J, Andrew J P W et al. Eur.J.Inorg.Chem., 2000,593~596.
- [51] Connolly S, Rao S N, Rizza R et al. Coord. Chem. Rev., 1999, 185-186:277~295.