

科研与开发

4-(3-吡啶基偶氮)苯酚与钴四苯基卟啉轴向配合物的合成与性能研究

王蓉, 孙呈郭, 江毕涛, 胡浩冉, 胡炳成*
(南京理工大学化学与化工学院, 江苏南京 210094)

摘要:针对有机光致变色材料应用中存在的抗疲劳性差、记录信息在读取后遭到破坏等问题,设计并合成了4-(3-吡啶基偶氮)苯酚与钴四苯基卟啉轴向配合物。光致变色研究表明,该配合物在365 nm的紫外光和515 nm的可见光交替照射下可发生可逆的光致变色反应,且重复光照多次后展示出良好的抗疲劳性。在415 nm激发光波长的作用下,化合物中4-(3-吡啶基偶氮)苯酚转变为顺式结构时比反式结构具有较高的荧光强度,2种状态下明显的荧光对比度可实现数据的无损读取功能。

关键词:光致变色;无损读取;钴卟啉;吡啶偶氮苯;轴向配位

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)08-0109-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.022

Synthesis of 4-(3-pyridylazo) phenol axially coordinating with cobalt tetraphenylporphyrin and study on its properties

WANG Rong, SUN Cheng-guo, JIANG Bi-tao, HU Hao-ran, HU Bing-cheng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Organic photochromic materials have problems in practical application, such as poor fatigue resistance and the destruction of recorded information after read-out. Herein, the axial complex between 4-(3-pyridylazo) phenol and cobalt tetraphenylporphyrin is designed and synthesized. It is indicated from photochromic research that this axial complex possesses good photochromic conversion behavior and fatigue resistance upon alternating irradiation with 365 nm UV light and 515 nm visible light. It has a prominent fluorescence contrast under the light ($\lambda = 415$ nm) during the transformation of cis to trans states, which can realize the nondestructive readout in the field of data writing and reading.

Key words: photochromism; readout without destruction; cobalt tetraphenylporphyrin; pyridyl azobenzene; axial coordination

光致变色是指化合物的结构在受到一定波长的光照射时可转变为其光致异构产物,而继续在另一波长的光照射或热作用下,光致异构产物又能可逆地恢复至原始的状态^[1-4]。化合物本身的这种性质在光信息存储、光开关、光子器件等方面具有较高的应用价值^[5-6]。偶氮苯作为一种经典的光开关分子,关键在于偶氮基团能发生可逆的 trans \leftrightarrow cis 光异构反应,且2个异构体之间具有明显的光学性质差异^[7]。利用其优良的光调控特性,可采用全光子模式读写信息,有望实现海量信息的超高速存储,也可以用于二进制数据存储系统^[8]。在这类物质的结

构研究中,含吡啶的偶氮苯衍生物因其分子中具备了偶氮苯的光致变色性能和吡啶的配位性质,展现出强碱性、亲核性而成为研究热点^[9]。然而,偶氮苯作为分子开关,数据可以在分子水平上通过适当的光写入,使用检测光读取数据时会不可避免地破坏先前的存储数据。所以,读取存储数据时需要采用非破坏性方法,从而实现无损读取^[10]。而卟啉是一种典型的含四吡咯环大分子,在紫外区具有典型的 Soret 带,在可见区具有特殊的 Q 带^[11],激发后能发出荧光^[12-15]。因此,成为了一类用于分子开关领域的发光材料,将偶氮苯和卟啉通过合适的化学键

收稿日期:2022-09-27;修回日期:2023-06-04

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21975128)

作者简介:王蓉(1998-),女,硕士研究生,研究方向为有机光致变色材料,r13063933889@163.com;胡炳成(1969-),男,博士,研究员,博士生导师,研究方向为含能材料和有机光致变色材料,通讯联系人,hubc@njust.edu.cn。

结合起来,在实现分子开关数据无损读取方面具有重要的应用价值。然而到目前为止,关于金属卟啉与吡啶偶氮轴向配位作为分子开关且进行无损读取研究的报道还很少。早在 2012 年, Kuo 等^[16]将偶氮苯与卟啉进行分子内偶联,重点研究了偶联后的光谱和电化学性能变化和影响机制,但并未涉及光电子性能方面的研究;随后 Mansour 等^[17]采用双齿配体 4,4'-联吡啶(4,4'bpy)与钴四苯基卟啉(CoTPP)反应合成了 CoTPP-2(4,4'bpy)二聚体,详细表征了二聚体的空间结构和紫外、红外的光谱特性,表明该类物质在光致变色性能方面具有重要的应用潜能。直到 2017 年, Calbo 等^[18]针对性地合成了几种杂环偶氮作为分子开关,探究了杂环偶氮键的光致性质,证明了偶氮键($-N=N-$)在紫外和可见光照射下能够实现 $-N=N-$ 键的顺反异构的互变,展示了良好的光致变色性能;2020 年, Ludwig 等^[19]合成了偶氮芳基单元与金属卟啉共价相连的化合物,通过分子内配体的异构转换实现与金属卟啉的缔合和解离,这种通过偶氮键和配位模式协调作用呈现类似于唱机中的唱针一样上下移动的转变,显示出较高的“缔合-解离”转换效率,但该化合物在大浓度下会发生分子间的配位,从而降低转换效率。

为了避免化合物分子间的配位和进一步研究杂环偶氮分子开关的光致变色和无损读取性能,笔者设计合成了一种 4-(3-吡啶基偶氮)苯酚与钴四苯基卟啉轴向结合的 CoTPP-2PAP 配合物。该目标分子利用 4-(3-吡啶基偶氮)苯酚结构中偶氮键($-N=N-$)顺反异构互变功能实现可逆的光致异构性质;而借助卟啉良好的热稳定性、光电性能以及共轭芳香性大环平面结构可以有效提高光致变色分子的光量子产率和抗疲劳性。同时,还可以利用卟啉的强荧光效应来很好地实现信息的无损读取,从而使光致变色分子的应用性能大为改善。

1 材料、试剂与仪器

1.1 材料与试剂

浓盐酸,质量分数为 36%,国药集团化学试剂有限公司生产;苯酚,分析纯,上海迈瑞尔生化科技有限公司生产;3-氨基吡啶,99%,南京巨优科学器材有限公司生产;亚硝酸钠,分析纯,上海麦克林生物化学公司生产;四苯基卟啉(TPP),质量分数为 97%,南京晚晴化玻仪器有限公司生产;氢氧化钠、乙醇、石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯(EA)、二甲基亚

砷(DMSO),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 仪器

Bruker AVANCE III 500 型核磁共振仪(NMR),德国 Bruker 公司生产;Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪(MS),美国 Finnigan 公司生产;Thermo Nicolet IS 10 型红外光谱仪(IR),美国 Thermo 公司生产;EVOLUTION 350 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),美国 Thermo 公司生产;CARY ECLIPSE 型荧光分光光度计,美国 Varian 公司生产。

2 实验方法

2.1 4-(3-吡啶基偶氮)苯酚的合成

称取 5.0 g(53 mmol)苯酚溶于 45 mL 10%的氢氧化钠溶液中,加入 20 mL 2.9 mmol/mL 的亚硝酸钠水溶液。将上述溶液降温至 0℃,然后滴加到装有 6.0 g(64 mmol) 3-氨基吡啶水溶液的烧瓶中,保持温度在 0℃左右,加入 41 mL 6.1 mmol/L 的稀盐酸,加毕后,0℃继续反应 10 min,然后逐滴加入饱和碳酸钠水溶液,将 pH 调至 6.0 左右,抽滤,用乙醇和石油醚重结晶得 PAP 10.1 g,产率为 95.7%。¹H-NMR(500 MHz, DMSO), δ : 10.46(s, 1H), 9.03(s, 1H), 8.68(s, 1H), 8.11(d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.85(s, 1H), 7.83(s, 1H), 7.68~7.51(m, 1H), 6.97(s, 1H), 6.95(s, 1H); ESI-MS(m/z), $[M+H]^+$: 200.08。

2.2 钴(II)四苯基卟啉的合成(CoTPP)

钴(II)四苯基卟啉(CoTPP)合成方法参见文献[20]。具体步骤如下:分别称取 2.0 g 四苯基卟啉(3.25 mmol)、4.0 g 过量的六水合氯化钴(II)(16.8 mmol)和 4.0 g 乙酸钠(48.6 mmol)溶于 2 L 乙酸,加热回流 1 h。反应完成后,抽滤,将所得固体依次用碳酸氢钠溶液、水和甲醇洗涤,然后真空干燥,得到红色固体(CoTPP) 1.98 g,产率为 91%。UV-Vis(DMSO), λ_{\max}/nm : 418, 530。ESI-MS(m/z), $[M+H]^+$: 673.35。

2.3 钴四苯基卟啉与 4-(3-吡啶基偶氮)苯酚轴向配合物的合成

称取 59 mg CoTPP(0.07 mmol)溶于 0.75 mL 二甲基亚砷,加入 15 mL 0.01 mmol/mL 的 PAP 甲醇溶液,室温下搅拌 24 h,然后倒入水中,采用二氯甲烷萃取并获取有机相,旋蒸除去溶剂。固体粗产品采用二氯甲烷-正己烷重结晶,得 92.09 mg 红黑

色吡啶偶氮与钴卟啉的轴向配合物 (CoTPP-2PAP), 产率为 98%。ESI-MS (m/z), $[M-H]^-$: 1 069.78。UV-Vis (EA), λ_{\max}/nm : 360, 414, 431, 545。

3 结果与分析

3.1 4-(3-吡啶基偶氮)苯酚优势构象的分析

通过 Gaussian 09 程序^[21], 采用密度泛函理论 (DFT), 在 B3LYP/6-31G* 水平下进行计算, 分别对 4-(3-吡啶基偶氮)苯酚的反式和顺式进行结构优化, 以得到其稳定的几何构型, 如图 1 所示, 计算得到反式结构的 HF (Hartree-Fock) 能量 = -664.032 224 2 a. u. 而顺式结构的 HF 能量 = -664.007 532 3 a. u.。因此, PAP 反式结构相对顺式结构具有较好的稳定性, 该结果与文献[22]中的报道一致。随后, 采用 Gaussian view 绘制了 PAP 顺式结构能级轨道图, 如图 1 所示。标星部分代表跃迁中的电子密度损失, 未标星部分代表跃迁中的电子密度增加。从图 1 中可以看出, PAP 分子形成了离域 π 键, 具有较低的 HOMO 能量, HOMO 轨道给电子能力较弱, LUMO 轨道能量较高, 接受电子能力较强, 电子从 HOMO 到 LUMO 跃迁与分子结构中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁密切相关。通过计算可知, 反式 PAP 的 HOMO-LUMO 能级差 $\Delta E = 0.137\ 322$ a. u., 顺式 PAP 的 $\Delta E = 0.134\ 424$ a. u., 反式轨道能量差大于顺式轨道能量差。一般来说, 轨道能量差越大, 电子越难被化学或光化学过程激发^[23]。这与下文中研究的 PAP 光致变色结论一致, 即 PAP 分子的反式结构须在较短波长紫外光的激发下才能转变为顺式结构, 而顺式结构仅需可见光激发就可转换成反式结构。

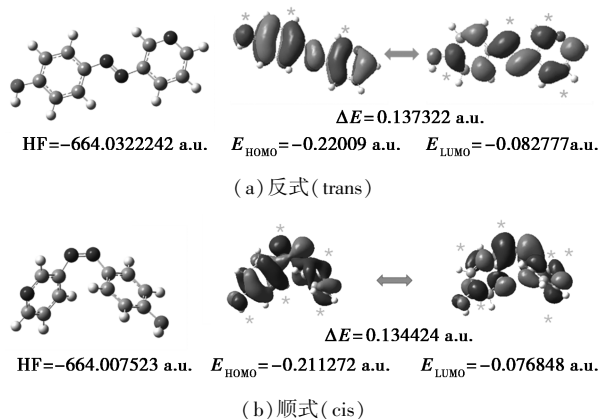
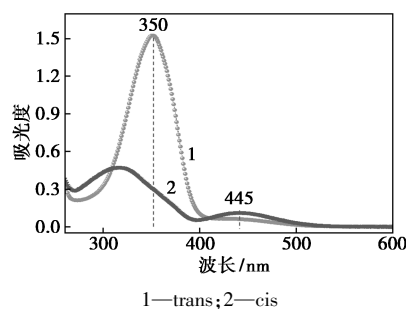


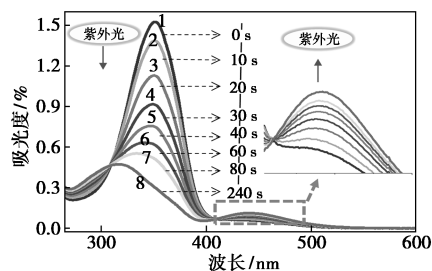
图 1 PAP 的反式与顺式结构优化与轨道图

3.2 4-(3-吡啶基偶氮)苯酚光致变色性能研究

将配制的 PAP 乙酸乙酯溶液用于 UV-Vis 测试, 结果如图 2(a) 所示。从图 2(a) 中可以看出, 未受到额外的紫外光激发的条件下, PAP 表现出 2 个特征的吸收带, 其中在 350 nm 处较强的紫外吸收峰, 属于 PAP 反式结构的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁; 在 445 nm 处有一弱吸收峰, 应属于顺式结构的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。根据实验过程推测出在 445 nm 处的弱吸收峰, 这是由于受到紫外仪器测试过程的干扰导致少量的反式结构的 PAP 向顺式的转换。为了进一步验证该结论, 采用额外的 365 nm 紫外光照射溶液, 并记录了不同照射时间下的光谱的变化趋势, 结果如图 2(b) 所示。从图 2(b) 中可以看出, 0~240 s 的照射过程中, 随着紫外激发时间的增加, PAP 反式结构的吸



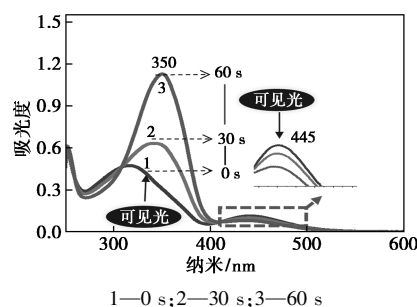
(a) 紫外光照射前后的紫外光谱图



1—0 s; 2—10 s; 3—20 s; 4—30 s; 5—40 s; 6—60 s;

7—180 s; 8—240 s

(b) 用 365 nm 的紫外光照的紫外-可见光谱



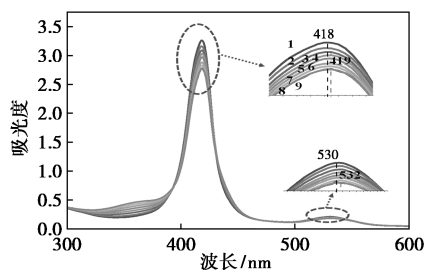
(c) 用 515 nm 的可见光照后的紫外-可见光谱

图 2 PAP 在乙酸乙酯中不同光照的紫外-可见光谱图

收峰强度逐渐降低并消失,而 PAP 顺式结构的吸收峰强度逐渐增强并达到最大强度,说明紫外光可激发 PAP 反式结构向顺式结构的转变。随后再将上述溶液放置在 515 nm 的可见光下,吸收峰强度发生与上述相反的变化,如图 2(c) 所示。从图 2(c) 中可以看出,PAP 具有良好的光致变色性能,并且是可逆的。

3.3 4-(3-吡啶基偶氮)苯酚和钴四苯基卟啉配位滴定研究

CoTPP 结构中钴为二价的金属离子,其 d 轨道具有 2 个空轨道,理论上可以接受 2 个配体,形成八面体的结构^[24]。为了证明 PAP 与 CoTPP 能够发生配位以及确定配体数目。在室温下,分别以二甲基亚砜和乙酸乙酯为溶剂准确配制 3 mL 的 (1.69×10^{-5} mol/L) CoTPP 溶液和 0.5 mL (0.26 mol/L) 的 PAP 溶液。每次准确量取 10 μ L 的 PAP 溶液加入 CoTPP 溶液中,充分震荡混合均匀后测定其紫外-可见光谱,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着 PAP 的不断加入,卟啉在 418 nm 处的紫外吸收峰强度不断降低并发生 1.1 nm 的红移。卟啉的 Q 带在 530 nm 处的吸收峰强度不断降低并发生 2 nm 的红移。表明 PAP 与 CoTPP 发生了轴向配位,与文献[25]中的报道一致。随着加入的 PAP 摩尔量远超过 2 倍 CoTPP 的量时,光谱几乎不再发生变化。说明 PAP 与 CoTPP 为 2:1 的配位。



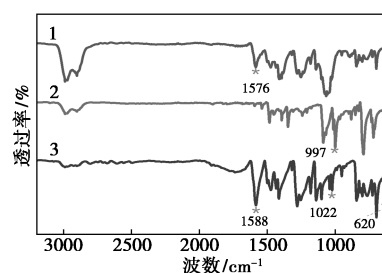
1—0.25 equiv; 2—0.5 equiv; 3—0.75 equiv; 4—1 equiv;
5—1.25 equiv; 6—1.5 equiv; 7—1.75 equiv; 8—2 equiv;
9—2.25 equiv

图 3 CoTPP 的二甲基亚砜溶液中逐渐加入 PAP 的紫外-可见光谱

3.4 配合物红外分析

为了进一步表征配合物的结构特征,采用红外光谱仪表征 PAP 和 CoTPP 配合前后的光谱变化,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,未配位的 CoTPP 在 1 000~900 cm^{-1} 具有高敏感吸收谱带,其中 997 cm^{-1} 处出现较强的钴卟啉环面内变形振动吸

收谱带。随着 PAP 与 CoTPP 发生配位,997 cm^{-1} 明显蓝移到 1 022 cm^{-1} 处,且强度减弱,吡啶分子面内环变形振动吸收峰由 1 576 cm^{-1} 移至 1 588 cm^{-1} ,这种变化主要与轴向配体的立体位阻有关^[26]。当 PAP 与 CoTPP 形成配位,吡啶环上的化学键的力常数发生变化,改变了振动频率,且配体空间立体结构的引入增大了空间位阻,使卟啉分子平面发生扭曲共面性减弱,共轭不完全,相应地,红外特征峰发生蓝移。此外,在 620 cm^{-1} 出现明显的 Co—N 键的红外峰^[27],进一步表明配体与卟啉环中的 Co^{2+} 发生配位。



1—PAP; 2—CoTPP; 3—CoTPP-2PAP

图 4 PAP 和 CoTPP-2PAP 配合物的红外光谱图

3.5 配合物光致变色性能研究

化合物的光致变色性能是决定该物质能否应用于分子开关的关键。因此,室温下配制了 CoTPP-2PAP 的乙酸乙酯溶液,浓度约为 1.7×10^{-5} mol/L,并于 25 $^{\circ}\text{C}$ 在紫外和可见光交替照射下监测该物质的紫外-可见吸收光谱以及在 431 nm 处吸光度强度的变化,结果如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出,CoTPP-2PAP 光谱显示出 4 个明显的吸收峰,其中在 414 nm 处有 1 个高强度吸收峰,在 431 nm 处有 1 个中等强度吸收峰,另外在 360 nm 和 545 nm 处有 2 个低强度吸收峰。经 365 nm 的紫外光照射 0~240 s 的过程中,414 nm 处的吸收峰强度逐渐降低,431 nm 处的吸收峰强度不断增加,545 nm 处的吸收峰强度也略有增加且红移至 549 nm 处。在 415 nm 处出现吸收峰强度下降,表明合成的配合物中的偶氮化合物发生了反-顺异构化;在 431 nm 处出现了反-顺异构化带,这种变化是由于偶氮基团和卟啉之间的跃迁^[28],即卟啉和偶氮基团之间的电荷转移。从图 5(b) 中可以看出,继续用可见光照射配合物 10 min 后,吸收峰强度发生与上述相反的变化并达到稳态。此外,用紫外和可见光交替照射配合物重复此过程 7 次,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,经历 7 次照射循环后,配合物在 431 nm

处的吸光度强度与第1次照射时的变化并不明显,证明其具有良好的抗疲劳性。

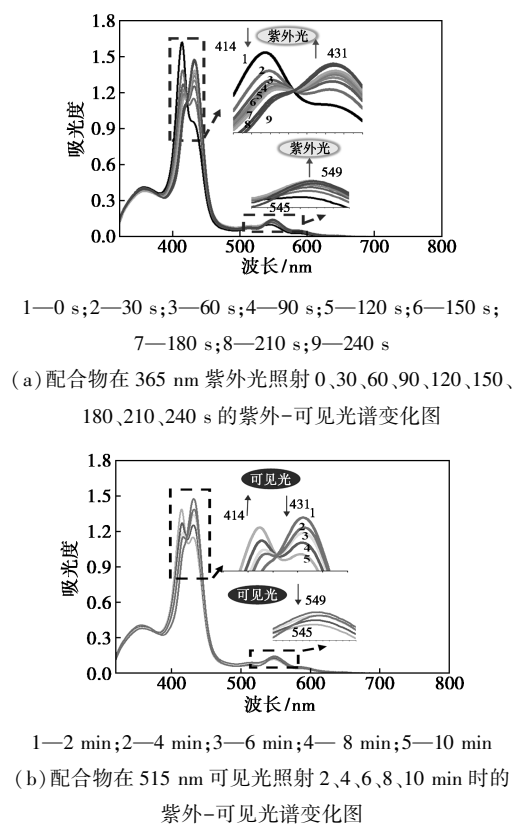


图5 配合物在紫外光和可见光照射下的紫外光谱图

表1 配合物在紫外和可见光循环照射7次下, 431 nm 处的吸光度

循环次数	1	2	3	4	5	6	7
吸光度	1.473	1.379	1.365	1.362	1.347	1.343	1.289

3.6 无损读取研究

将 CoTPP-2PAP 配合物在 365 nm 紫外光下照射,每隔 2 min 在 415 nm 激发光下测试其荧光光谱,再将配合物在 515 nm 的可见光下照至稳态,25℃下,在 415 nm 激发波长下测试其荧光光谱,如图 6 所示。从图 6 中可以看出,配合物在 650 nm 处有强荧光发射峰,并在 713 nm 处有弱荧光发射峰。当用紫外光照射配合物时,配合物荧光强度不断增强,再用可见光照射,荧光强度发生相反的变化,这是因为在可见光下,反式 PAP 可通过配位猝灭 CoTPP 的荧光,则荧光强度降低;而紫外照射后,反式 PAP 受到激发促使转变为顺式结构,顺式 PAP 与 CoTPP 之间存在较大的空间位阻会与 CoTPP 解离,则荧光强度增强。合成的 CoTPP-2PAP 配合物

中偶氮吡啶基团在保留偶氮苯及其衍生物的反式-顺式光异构化特性的同时,通过吡啶基团与含过渡金属化合物之间的配位,使偶氮吡啶基团能够进行自组装。而 PAP 与 CoTPP 发生结合-解离所呈现的 2 种高荧光对比度状态,可显著提高荧光读取模式下信息读取的准确度和灵敏性。

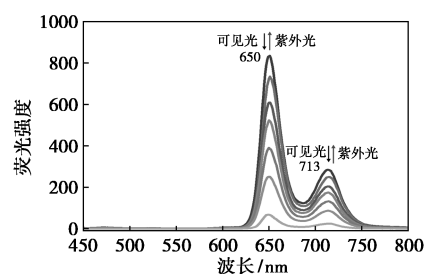


图6 配合物的乙酸乙酯溶液在可见光和紫外光照射下的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}}=415$, $\lambda_{\text{em-max}}=650$)

4 结论

基于偶氮基团和钴四苯基卟啉的光学性能,合成了两者摩尔比为 1:2 的配合物。利用紫外-可见光谱和荧光光谱研究了该配合物光致变色性能与无损读取功能,结果表明,在 365 nm 紫外光和 515 nm 可见光的光照射下,该配合物显示出可逆的光致变色性能和良好的抗疲劳性;当激发光波长为 415 nm 时,可见光照射下的配合物较解离状态下的荧光强度低,2 种异构状态下的荧光对比度明显。由配合物的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱可知,在设定的激发光波长照射下,配合物的顺反异构状态不会发生变化,但荧光强度在不同状态下具有较大差异,则信息的写、读、擦所在区间相互独立,满足无损读取的条件,可实现信息的无损读取。

参考文献

- [1] Masahiro I, *et al.* Photochromism of diarylethene molecules and crystals: Memories, switches, and actuators [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(24): 12174-277.
- [2] Pu S Z, Ding H C, Liu G, *et al.* Multiaddress fluorescence switch based on a new photochromic diarylethene with a triazole linked rhodamine unit [J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(13): 7010-7017.
- [3] Zhang C, Zhou H P, Liao L Y, *et al.* Luminescence modulation of upconversion nanopatterns by a photochromic diarylethene; Rewritable optical storage with nondestructive readout [J]. *Adv Mater*, 2010, 22(5): 633-637.
- [4] 徐海,赵斯祺,任扬,等.类杯芳烃孔穴桥联双苊分子开关化合物[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(12): 2421-2426.
- [5] Han L, *et al.* Rational design of reversible molecular photoswitches based on diarylethene molecules [J]. *The Journal of Physical Chem-*

- istry C, 2019, 123(5):2736–2745.
- [6] Tian H, Wang S. Photochromic bisthiénylene as multi-function switches[J]. Chem Commun, 2007, 38:781–792.
- [7] 张召阳. 新型偶氮光开关分子的设计合成、异构性质与潜在应用[D]. 上海: 上海交通大学, 2020.
- [8] Kmbratt J, Hammarson M, Li S, *et al.* Photochromic supramolecular memory with nondestructive readout [J]. Angew Chem Int Ed, 2010, 122(10):1854–1857.
- [9] Zhu M, Yu L. Trans-cis isomerization energies of azopyridines: A calorimetric and computational study [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 132(1):463–469.
- [10] Yu C M. Synthesis and photochromic properties of dithienylethenes axially coordinating with Mn(II)-porphyrins[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 2018, (356):661–664.
- [11] Seol M L, Choi S J, Choi J M, *et al.* Hybrid porphyrin-siliconnanowire field-effect transistor by opto-electrical excitation [J]. ACS Nano, 2012, (6):7885–7892.
- [12] Yamamura T, *et al.* Porphyrin arrays responsive to additives. Fluorescence tuning[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(33):11719–11726.
- [13] Cantatore V, *et al.* Photoisomerization of self-assembled monolayers of azobiphenyls: Simulations highlight the role of packing and defects[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(19):4027–4031.
- [14] Yu Q, Chen S B, Han C Y, *et al.* High solid fluorescence of novel tetraphenylethene-porphyrin [J]. Journal of Luminescence, 2020, 220(C):117017–117017.
- [15] Viel P, Walter J, Bellon S, *et al.* Versatile and nondestructive photochemical process for biomolecule immobilization [J]. Langmuir, 2013, 29(6):2075–2082.
- [16] Chiu K Y, Tu Y J, *et al.* Unusual spectral and electrochemical properties of azobenzene-substituted porphyrins [J]. Electrochimica Acta, 2011, 62:51–62.
- [17] Mansour A, Belghith Y, Bujacz A, *et al.* Synthesis, crystal structures and spectroscopic characterization of Co(II) bis(4,4'-bipyridine) with mesoporphyrins a, b, a, b-tetrakis(o-pivalamidophenyl) porphyrin (a, b, a, b-TpivPP) and tetraphenylporphyrin (TPP) [J]. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2013, 17(11):1094–1103.
- [18] Joaquín C. Tuning azoheteroarene photoswitch performance through heteroaryl design [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(3):1261–1274.
- [19] Ludwig J, Moje T, Herges R, *et al.* Synthesis of 4-substituted azopyridine-functionalized Ni(II)-porphyrins as molecular spin switches [J]. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2020, 16:2589–2597.
- [20] Sugimoto H, Kuroda K. The cobalt porphyrin-Lewis base system: A highly selective catalyst for alternating copolymerization of CO₂ and epoxide under mild conditions [J]. Macromolecules, 2008, 41(2):312–317.
- [21] Zhang C, Sun C G, Hu B C, *et al.* Investigation on the stability of multisubstituted arylpentazoles and their influence on the generation of pentazolate anion [J]. Journal of Energetic Materials, 2016, (34):103–111.
- [22] Giricheva N I, Fedorov M S, Bubnova K E, *et al.* Structural aspects of trans-cis isomerization of azobenzene, 4, 4'-azopyridine, and azoxybenzene [J]. Journal of Structural Chemistry, 2021, 62(12):1976–1987.
- [23] Zhang J H, Parrish D A, Shreeve J M. Curious cases of 3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole-based energetic cocrystals with high nitrogen content: An alternative to salt formation [J]. Chemical Communications (Cambridge, England), 2015, 51(34):7337–40.
- [24] El-Ghamry H A, Eawzy A, Farghaly T A, *et al.* Evaluation of the efficiency of divalent cobalt and copper chelates based on isatin derivatives and thiosemicarbazide ligands as inhibitors for the corrosion of Sabic iron in acidic medium [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2022, 15(1):103522.
- [25] Kaigorodova E Yu, Mamardashvili G M, Mamardashvili N Z. Axial coordination of pyridine- and imidazole-based drug molecules to Co(III)-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin [J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018, 63(9):1192–1198.
- [26] Naoki A, Hiroki S, Shigehiro Y. Near-infrared fluorescein dyes containing a tricoordinate boron atom [J]. Chemical Science, 2019, 10(33):7816–7821.
- [27] 石秀敏. 几种过渡金属有机配位化合物的光谱研究[D]. 长春: 吉林大学, 2010.
- [28] Yi X Q, He Y F, Cao Y S, *et al.* Porphyrinic probe for fluorescence “turn-on” monitoring of Cu⁺ in aqueous buffer and mitochondria [J]. ACS Sensors, 2019, 4(4):856–864. ■

巴斯夫湛江基地拟向光华股份供应新戊二醇

巴斯夫和浙江光华科技股份有限公司(以下简称“光华股份”)签署意向书,向光华股份供应产自巴斯夫湛江一体化基地的新戊二醇(NPG),此协议标志着双方长期合作关系的重要里程碑。

光华股份是中国粉末涂料行业知名的聚酯树脂制造商,计划在湛江经济技术开发区东海岛建设一套年产10万t的高端粉末涂料用聚酯树脂工厂,而巴斯夫正在此地建造一座世界级规模的NPG装置,年产能为8万t。

湛江一体化基地新建的NPG装置预计于2025年第四季度投产,届时巴斯夫的全球NPG年产能将从25.5万t

提升至33.5万t,加强巴斯夫在全球NPG制造商的领先地位。新装置建成后,将是巴斯夫继德国路德维希港、美国德克萨斯州自由港以及中国南京和吉林之后的第五座NPG装置。

NPG是主要用于生产粉末涂料树脂的中间体,于家用电器和建筑行业的涂层应用上尤其成功。由于粉末涂料的挥发性有机化合物(VOC)含量较低,可帮助用户达到VOC排放标准,与液体涂料相比,VOC的释放量可降低最多50%。NPG还应用于制造润滑剂、增塑剂和药品。

(单嘉依)