

酞菁染料的金属化和溴化与光物理影响的研究

甘昌胜* , 闫天堂

彭必先

(中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026; 中国科学院理化技术研究所, 北京 100101)

摘要: 以 α 位(2,4-二特戊基)苯氧基邻苯二腈作为环合前体, 制备了多种金属酞菁, 产物经元素分析、紫外、红外、核磁氢谱等分析手段进行表征。并选择了部分酞菁进行溴化, 其中着重研究了不同中心金属以及溴化对染料 Q 带吸收的影响。结果表明, 酞菁染料的金属化对于其 Q 带吸收影响很大, 多数染料金属化后会出现蓝移, 而选择合适的条件进行溴化, 可以使得金属酞菁的 Q 带吸收出现一定程度的红移, 其中部分溴化金属酞菁的吸收波长与光信息产业中使用的近红外激光器很接近, 具有潜在的实用价值。

关键词: 酞菁; 金属化; 溴化; 光物理

中图分类号: O64 **文献标识码:** A

A Study of Some Novel Metal-chelated and Bromized Phthalocyanine Dyes in Relation to Their Photo-physical Properties

Gan Changsheng* , Yan Tiantang

(School of Chemistry and Material Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Peng Bixian

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100101)

Abstract Several kinds of novel tetra-substituted metal phthalocyanines have been synthesized, based on the precursor of 3-(2,4-ditert-pentylphenoxy)phthalonitrile. The central metals include lead, zinc, copper, nickel, manganese, cobalt and magnesium. These compounds are characterized by elemental analysis, UV-Vis, IR and $^1\text{H-NMR}$. Some of them are selected to be further subjected to bromization. Through experiments, we draw the conclusion that metalation of these phthalocyanines can influence their absorption wavelengths greatly. Most of the metal phthalocyanines are blue-shifted compared to that of free phthalocyanine. The film photo-absorption behavior is also investigated by spin-coating with n-butyl ether and the results show that there is a slight increase of absorption wavelength and the broadening of absorption bands. Under proper conditions, reacting some of these dyes with bromine can produce to a certain extent, bathochromic effect. The absorption wavelength of some of the bromized compounds is very close to that of laser used in the information technology. An attempt is made to correlate the structures of the metal-centred and bromized α -(2,4-ditert-pentylphenoxy) phthalocyanines with their photo-physical properties. The nature of the effects of the substitution, central metals and bromization on Q-band absorption of these dyes are presented and discussed.

Key words Phthalocyanine, Metalation, Bromization, Photo-physical property

1 引 言

酞菁化合物是一类非常重要的有机染料,在可见区有强吸收,并且具有良好的光稳定性、热稳定性、化学稳定性,越来越受到人们的关注.目前,酞菁已应用于有机光导材料、信息记录材料、非线性光学材料、光伏打电池、光疗、液晶等众多高科技领域^[1-3].作为信息记录材料,要求化合物的吸收范围与激光器匹配,可以通过分子设计改变化合物结构来实现.影响酞菁光吸收的因素很多,如取代基的种类、位置和数目,中心金属、轴向配体等.其中中心金属的影响很大.应用于信息记录介质的有二价金属,单取代三价金属,双取代四价金属,氧合金属等.合成方法多采用高沸点溶剂,如正戊醇、DMF、DMAE、喹啉、 α -氯萘、硝基苯、三氯苯等,所用的催化剂有碱金属的醇盐、DBU、DBN、钼酸铵等,环合前体有邻苯二腈、苯酞、异吲哚啉等.

2 实 验

2.1 试剂和测试仪器

DBU为Aldrich化学品公司提供,硅胶为青岛海洋化工厂产品,3-硝基邻苯二腈和2,4-二特戊基苯酚委托制备,其余均为北京化工厂生产.

紫外-可见吸收光谱由日本岛津2001型紫外-可见分光光度计测定,红外光谱由Bio-Rad FTS165红外光谱仪测定(KBr压片),核磁氢谱由DPX400型核磁共振仪测定,元素分析由Carlo-Erba 1102型元素分析仪测定,熔点采用XT4型显微熔点测定仪测定.涂膜用KW-4A型台式匀胶机.

2.2 酞菁的合成

本实验使用 α 位(2,4-二特戊基)苯氧基邻苯二腈作为环合前体,以制备不同的金属酞菁.这个中间体的制备方法如下:取3-硝基邻苯二腈72 g、2,4-二特戊基苯酚140 g、 K_2CO_3 150 g加入280 mL DMF中,70℃反应2.5 h,然后分别用大量的水洗至中性,再用适量甲醇洗2~3遍,烘干.产物得率93%,熔点133~135℃.

为了有利于比较,我们首先合成了空核酞菁,分别采用DBU催化直接环合中间体,或先制备锂酞菁再酸化,都可得到同样的结果,它的最大吸收波长在731和699 nm.下面以铅酞菁为例,介绍金属酞菁的制备过程^[4].称取 α -(2,4-二特戊基)苯氧基邻苯二腈3 g、 $PbCl_2$ 1 g,量取正戊醇(或DMAE)10 mL,少量DBU,通 N_2 ,混合均匀,在130~140℃下回流4 h.反应过程中用薄板色谱进行监控,待反应结束后,用甲醇洗2~3次,滤饼刮出,烘干后过硅胶柱,用 $CHCl_3$ 洗脱,收集相应组分,即可得到纯品.反应的方程式见图1.其他金属酞菁的制备条件,见表1.

表 1 染料反应条件

Table 1 Reaction conditions of MPc compounds

Phthalocyanines	Metal salts	Reaction time/h	Yield/%
PbPc	$PbCl_2$	4	45
ZnPc	$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	3	52
MnPc	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	10	46
NiPc	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	12	34
CoPc	$Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$	5	38
CuPc	$CuCl$	3.5	66
MgPc	$MgSO_4$	8.5	55

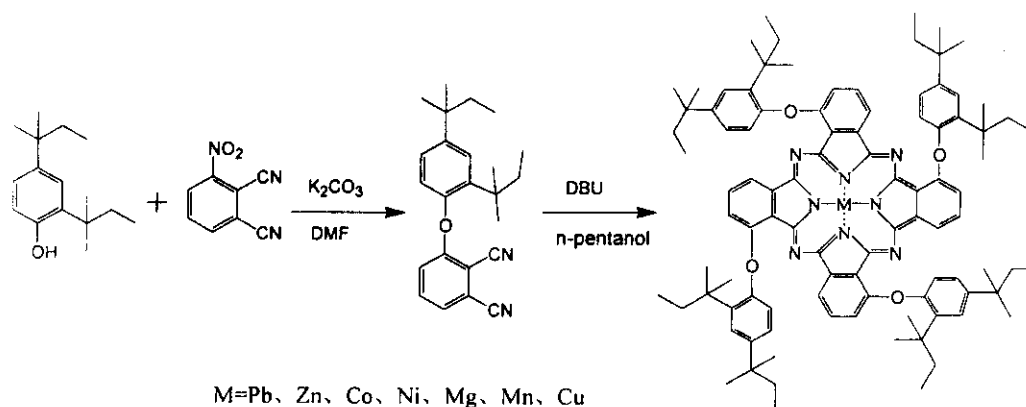


图 1 金属酞菁的合成路线

Fig. 1 General synthesis of metal phthalocyanines

2.3 酞菁的溴化

对酞菁进行溴化可以在一定程度上改变染料的吸收波长^[5]。我们从以上的金属酞菁中选择了镍酞菁、钴酞菁、铜酞菁、锌酞菁来溴化,结果表明,溴化能使它们的吸收波长红移,而红移的多少与溴的加入量以及反应时间有关。其中锌酞菁的稳定性较差,需控制溴的加入量以及反应时间。

下面以镍酞菁的溴化为例说明溴化的过程。称取 0.14 g 纯化的镍酞菁,三氯乙烷 15 mL,加入少量的铁粉和碘,反应温度控制在 55 ~ 60℃。液溴溶于适量的三氯乙烷中滴加入反应体系。我们采用两种方法加溴,一是分批加入溴,每次加入后 1 h 取样测试,观察到随着 Br₂ 的加入,波长逐渐增大,而后基本保持不变。另外是一次性加入数倍量的溴,在反应过程的不同时段取样,观察溴对染料光吸收的影响。反应完成后,用饱和 Na₂SO₃ 溶液洗三次,取有机相水洗,干燥后过柱,以 CHCl₃ 洗脱,收集相应组分。其他几种金属酞菁溴化物的制备条件见表 2。

表 2 几种金属酞菁的溴化条件

Table 2 Bromization conditions of several MPc compounds

Phthalocyanines	Quantity of bromine	Reaction time	Yield/%
NiPc	0.5 g Br ₂ /0.14 g NiPc ^a	1 h	81
CoPc	1.6 g Br ₂ (in batches)/ 0.1 g CoPc ^a	8 h	45
CuPc	9 g Br ₂ /27.5 g CuPc ^b	35 min	70
ZnPc	0.2 g Br ₂ /0.12 g ZnPc	40 min	30

Note : a. Full reaction until the absorption wavelength doesn't change.

b. Control the reaction time to make the absorption wavelength within a certain range.

3 测试与分析

3.1 元素分析

表 3 是不同金属酞菁的元素分析和熔点数据,以及部分酞菁溴化产物的元素分析数据,并由此推测溴化产物中溴的个数(表 4)。

表 3 染料的元素分析、熔点数据

Table 3 Data of elemental analysis and melting points

Phthalocyanines	Molecular formula	Calculated/%			Found/%			Melting point/℃
		C	H	N	C	H	N	
PbPc	(C ₂₄ H ₂₈ ON ₂) ₄ Pb	69.92	6.85	6.79	68.99	6.83	6.38	260 ~ 262
ZnPc	(C ₂₄ H ₂₈ ON ₂) ₄ Zn	76.49	7.49	7.43	76.15	7.91	6.66	189 ~ 192
MnPc	(C ₂₄ H ₂₈ ON ₂) ₄ Mn	77.03	7.54	7.49	73.32	7.46	6.70	132 ~ 134
	(C ₂₄ H ₂₈ ON ₂) ₄ MnCl ₂	73.54	7.20	7.15				
NiPc	(C ₂₄ H ₂₈ ON ₂) ₄ Ni	76.83	7.52	7.47	76.65	7.71	7.30	260 ~ 262
CoPc	(C ₂₄ H ₂₈ ON ₂) ₄ Co	76.82	7.52	7.47	76.33	7.63	7.39	155 ~ 157
CuPc	(C ₂₄ H ₂₈ ON ₂) ₄ Cu	76.59	7.50	7.44	76.90	7.66	7.42	210 ~ 212
MgPc	(C ₂₄ H ₂₈ ON ₂) ₄ Mg	78.64	7.70	7.64	77.85	7.83	7.41	243 ~ 245
H ₂ Pc	(C ₂₄ H ₂₈ ON ₂) ₄ H ₂	79.85	7.96	7.76	78.50	8.00	7.36	230 ~ 232

表 4 溴化产物的元素分析数据和可能的溴个数

Table 4 Data of the elemental analysis of some brominated products and the possible number of bromines

Brominated products	Found/%				The number of bromine from elemental analysis
	C	H	N	Br	
NiPcBr _n	66.65	6.61	6.05	13.89	3
CoPcBr _n	52.62	5.43	4.55	32.36	9
CuPcBr _n	65.96	6.45	6.33	13.52	3
ZnPcBr _n	62.25	6.32	5.93	18.15	4

3.2 红外光谱

从图 2 可以看出,这类金属酞菁出现酞菁环的特征吸收带. 在 3000 cm^{-1} 附近的吸收峰是苯环上的 C-H 和烷基的伸缩振动带, 在 $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 是异吡啉 C=N 和 C=C(较弱)伸缩振动带; 在 1250 cm^{-1} 附近的是 C-H 弯曲振动带; 在 $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 是苯氧基中 C-O 和吡咯环的 C-N 的伸缩振动带, $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 是苯环上的 C-H 弯曲振动带. 而 N 与金属之间的化学键, 我们推测应该与 N-C 键位置差不多或略低, 估计在 $600\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 附近^[6], 这与金属的质量数和键的力常数有关, 文献也证明是这样^[7], 而 N-M 吸收强度与其偶极距大小是一致的, 应该是个中强峰. 从镍酞菁溴化前后的红外光谱图, 可以观察到 $500\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 的吸收带明显变大, 这一区域是 C-Br 键的伸缩振动带.

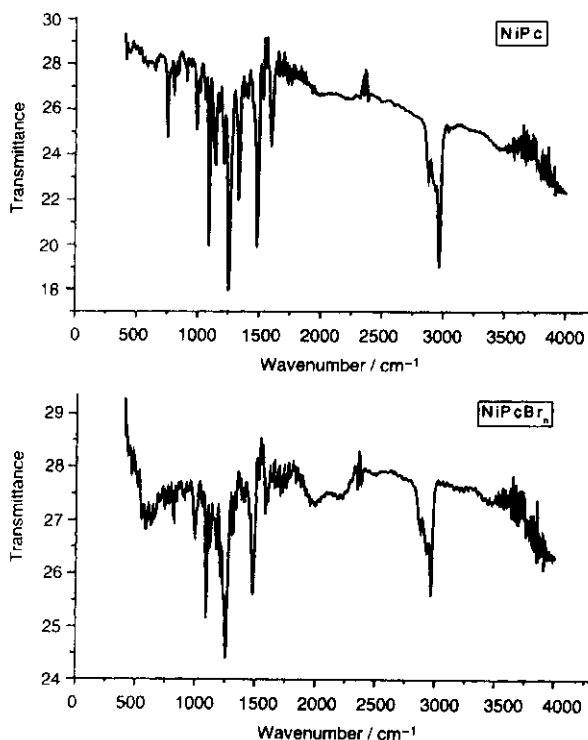


图 2 镍酞菁及溴化产物的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of phthalocyaninato-nickel and its brominated products

3.3 核磁氢谱

我们选择了中间体和镍酞菁作了核磁氢谱 (400 MHz). 中间体的¹H-NMR 可以明显观察到不同环境的氢的化学位移和裂分情况. 溶剂 CDCl_3 , 化学位移 δ 为: $0.64\sim 0.71$ (三重峰, 6H), 1.30 (单重峰, 6H), 1.34 (单重峰, 6H), $1.57\sim 1.67$ (四重峰,

2H), $1.71\sim 1.77$ (四重峰, 2H), $6.76\sim 7.54$ (六组峰, 6H). 镍酞菁中不同氢的化学位移也可以明确地给出, 但峰的裂分情况则难以确认, 可能是由于生成了多种结构的异构体, 造成了峰的重叠(见图 3). 经分析结果如下: 溶剂 CDCl_3 , $0.66\sim 0.95$ (多重峰, 24H), $1.07\sim 1.42$ (多重峰, 36H), 1.55 (单重峰, 12H), $1.60\sim 1.95$ (多重峰, 16H), $6.78\sim 8.75$ (多重峰, 24H).

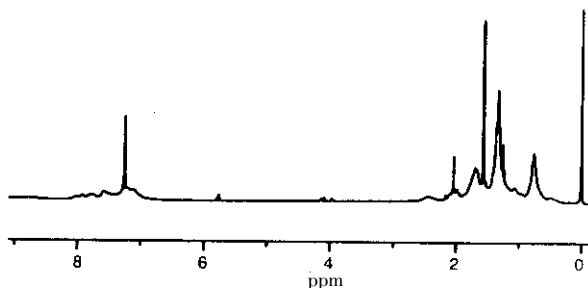


图 3 镍酞菁的核磁氢谱

Fig. 3 ¹H-NMR of phthalocyaninato-nickel

3.4 紫外-可见吸收光谱

对于这些金属酞菁, 我们分别作了在有机溶剂 (CHCl_3) 中和正丁醚涂膜的紫外-可见吸收测试(图 4). 有机溶剂中的吸收光谱测定条件: 称取酞菁 2 mg 溶于 100 mL 的氯仿中, 测光吸收. 涂膜的条件: 称取酞菁 2 mg, 溶于 0.1 mL 正丁醚, 旋转涂膜, 控制转速在 1500 r/min 左右, 然后再 90°C 烘 0.5 h.

具体的各种金属酞菁的最大吸收波长和摩尔吸光系数见表 5, 几种金属酞菁溴化前后的波长变化见表 6. 从紫外-可见吸收数据可以看出, 涂膜后大

表 5 染料的紫外-可见光谱数据

Table 5 UV-Vis data of metal phthalocyanines

MPc	Solutions in CHCl_3			Films	
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	ABS	$\epsilon/\times 10^5$ ($\text{dm}^3/\text{mol cm}$)	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	ABS
PbPc	753	2.311	1.91	755	0.250
ZnPc	707	1.456	1.10	710	0.195
MnPc	770	1.052	0.79	770	0.156
NiPc	701	4.156	3.13	706	0.456
CoPc	698	1.538	1.16	704	0.126
CuPc	709	3.217	2.11	714	0.393
MgPc	706	2.259	1.66	709	0.350

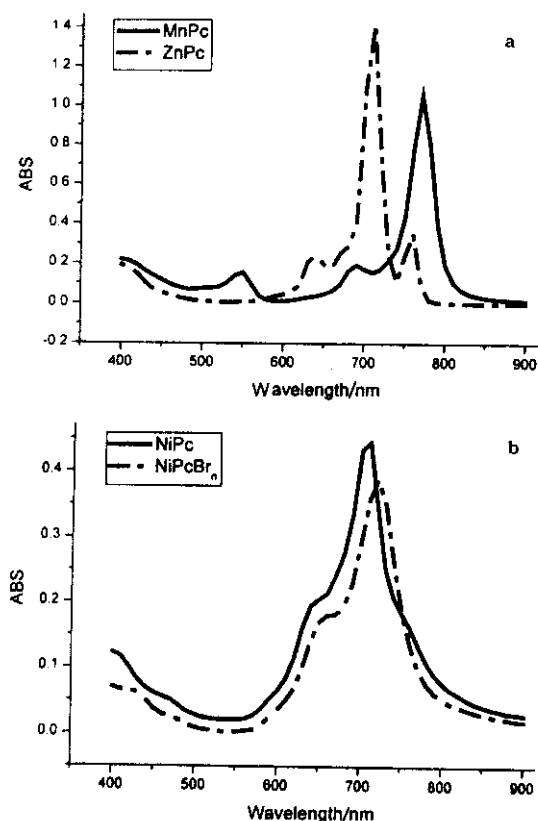


图4 金属酞菁(或溴化产物)在 CHCl_3 溶液(a)和正丁醚涂膜中(b)的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis spectra of some metals or bromized phthalocyanines in CHCl_3 (a) and films coated with n-butyl ether (b)

表6 几种金属酞菁溴化前后最大吸收波长的变化

Table 6 Changes of the maximum absorption wavelength after bromization

	λ_{\max}/nm (before bromization)		λ_{\max}/nm (after bromization)		$\Delta\lambda_{\max}/\text{nm}$ in CHCl_3
	in CHCl_3	in CHCl_3	in CHCl_3	Films	
MnPc	701	712	720	11	
CoPc	698	714	720	16	
CuPc	709	719	724	10	
ZnPc	707	714, 779	722	7	

都出现了轻微的红移,而锰酞菁的吸收波长未发生变化.溴化后,吸收波长出现明显的红移,红移多少与酞菁种类和溴化反应条件有关.

4 结果与讨论

4.1 合成过程

在合成中间体这一步,由于是两相反应,固体催

化剂要充分研磨,而且最好分批加入,反应中用薄板色谱监控,要求3-硝基邻苯二腈须反应完全,否则会使后面的环合引入难以分离的杂质.我们经过试验认为对于生成3位中间体,反应温度控制在70~80℃为宜,反应较快且产率高.

关于环合这一步,为了防止 CN^- 在反应条件下(高温、碱性)水解,须对所用的试剂和溶剂干燥.在高沸点溶剂(如正戊醇、DMF)中用DBU催化是制备金属酞菁的一个简便有效的方法,反应过程中不用 N_2 也可得到相应的酞菁,通 N_2 反应产物中的杂质要少一些.我们也选用碱性强的溶剂如DMAE作反应溶剂,可以不用DBU而使中间体环合,而对于金属硫酸盐用DMAE作溶剂似乎更好些.

上述的元素分析、红外、核磁共振数据表明,这些酞菁染料的合成是成功的.值得指出,迄今为止,还没有 α 位(2,4-二特戊基)苯氧基酞菁的合成和性能的报道.因此,本工作的空心酞菁和它的7个金属化酞菁、4个溴化衍生物都是新化合物.

4.2 吸收光谱

从以上的测试结果,我们可以看出酞菁类染料一般在650~750 nm有很强的吸收,在最大吸收波长的短波一侧一般有一个较弱的吸收峰,被认为是酞菁聚集体的吸收峰.通过改变浓度可以观察到两个峰相对强度的变化.而锌酞菁和镁酞菁还在长波一侧存在一个弱吸收峰,可能是由于存在面面滑移二聚体(face-to-face slipped dimer)^[8].

酞菁的吸收波长与共轭体系上的电子云密度有关.Q带吸收来自 $\pi \rightarrow \pi^*$,主要为 $\text{HOMO}(a_{1u}) \rightarrow \text{LUMO}(e_g)$ 的单激发组态,而紫外吸收(B带区域)则包含多种电子跃迁成分^[9].其中紫外吸收较弱,这里我们主要研究Q带吸收,而对于酞菁应用于信息记录介质,我们感兴趣的主要也是这类染料的Q带吸收.关于取代基的影响,一般是给电子的取代基会使酞菁的吸收波长相对于无取代的红移,如氨基、烷氧基,而吸电子的取代基会使酞菁的吸收波长蓝移,如硝基、磺酸基.而仅仅依靠改变取代基碳链部分的长短或支链度,对 λ_{\max} 影响很小,如 α 位单取代的不同链长的烷氧基或苯氧基酞菁 λ_{\max} 差别小.同时,我们发现取代基的位置和数目对于酞菁的光吸收也有一定的影响^[10],比如烷氧基取代酞菁的吸收波长, α 位双取代要大于 α 位单取代,而 α 位单取代又大于 β 位单取代.扩大环的共轭结构也可有效地增大吸收波长,如萘酞菁的吸收波长要远大于酞

菁^[11]. 而中心金属的影响就比较复杂,从上述结果我们可以看出 CoPc、NiPc、CuPc、ZnPc 相对于空核的都蓝移,而 PbPc、MnPc 相对于空核红移. Zn、Co、Ni 等与酞菁配位后引起 Q 带的蓝移,我们推测是由于金属化引起 a_{1u}/a_{2u} (HOMO/HOMO-1) 下降所致^[12]. 同时中心金属的电负性较小,带正电荷的金属离子进入环中央,导致环的负电性下降,影响到共轭结构的电子云密度,从而使吸收波长蓝移. 而 PbPc、MnPc 相对于空核红移,推测可能是由于配体 π 轨道与金属 d 轨道的相互作用.

另外,我们还比较了涂膜与溶液中光吸收的变化. 涂膜后,吸收峰明显变宽,而且大部分都有轻微的红移. 对于本工作的 NiPc、CoPc 和 CuPc 来说,它们在溶液中的吸光度和固体薄膜涂层的吸光度,都与光信息产业中所使用的近红外激光器的波长比较接近,具有潜在的实用价值.

参 考 文 献

- [1] Dieter Wöhrle , Günter Schnurpfeil , Gerhard Knothe. *Dyes and Pigments* , 1992 , **18** : 91
- [2] Gema de la Torre , Christian G. Claessens , Tomás Torres. *Eur. J. Org. Chem.* , 2000 , **16** : 2821
- [3] Peng Bixian (彭必先) , Gao Detao (高德涛) , Yan Tian-

tang (闫天堂). *J. Grad. Sch. Chin. Acad. Sci.* (中国科学院研究生院学报) , 2000 , **17** : 43

- [4] Hanack M , Gul A , Hirsch A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , 1990 , **187** : 365
- [5] Gao Detao (高德涛) , Xu Haitao (徐海涛) , Xie Wenwei (谢文委) , *et al. Photographic Sci. Photochem.* (感光科学与光化学) , 2001 , **19** : 281
- [6] Hanming Ding , Shuyun Wang , Shiquan Xi. *J. Mol. Structure* , 1999 , **475** : 175
- [7] Guo Zhongping (郭忠平) , Wu Mingguang (吴明光) , Zhan Mengxiong (詹梦熊). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报) , 1999 , **20** : 350
- [8] Kuninobu Kasuga , Kenichiro Asano , Liang Lin , *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.* , 1997 , **70** : 1859
- [9] Nguyen K A , Pachter R. *J. Chem. Phys.* , 2001 , **114** : 10757
- [10] Gao Detao (高德涛). Master's Degree Dissertation of University of Science and Technology of China (中国科学技术大学硕士学位论文) , 2001
- [11] Michael J Cook , Adrian J Dunn , Steven D Howe , Andrew J Thomson. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* , 1988 : 2453
- [12] Dolphin D. Ed. , *The Porphyrins* , Vol III , Academic Press , 1978. 12