

α -和 β -四烷氧取代酞菁的合成及性能研究

谢文委^a, 徐海涛^b, 甘昌胜^a, 潘忠孝^a, 闫天堂^a, 彭必先^{b*}

(a. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026; b. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100101)

摘要: 利用 3-烷氧取代邻苯二腈和 4-烷氧取代邻苯二腈与相应的金属盐反应制备了两大系列(α -和 β -)四烷氧取代酞菁. 讨论了温度对中间体烷氧取代邻苯二腈合成的影响, 探讨了酞菁的两种环合方法, 并对 β -烷氧酞菁的环合历程进行了初步的考察. 研究了不同取代位置和酞菁的最大吸收波长之间的关系, 结果表明, α -取代烷氧取代酞菁导致 λ_{\max} 红移值较大, 而相应 β 位取代情况下红移值较小, 说明给电子基团在 α 位对酞菁骨架的 π 共轭结构微扰作用比 β 位大. 同时研究了溶解度及热失重与酞菁结构的关系.

关键词: 酞菁; 反应历程; 热失重; 最大吸收

中图分类号: O621 文献标识码: A

The Study on the Synthesis and Properties of α - and β -tetra-substituted Phthalocyanines

Xie Wenwei^a, Xu Haitao^b, Gan Changsheng^a, Pan Zhongxiao^b, Yan Tiantang^a, Peng Bixian^{b*}

(a. Department of Chemistry, University of Science & Technology of China, Hefei 230026;

b. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract In order to comparatively study the properties of the α and β alkoxy-substituted phthalocyanines, these two series of tetra-substituted phthalocyanines were synthesized from corresponding 3-alkoxyphthalonitrile and 4-alkoxyphthalonitrile with metal salts. The effect of temperature on the synthesis of phthalonitrile was studied, the results indicated that the α -substituted derivatives were formed more easily than corresponding β derivatives. Two condensation methods of phthalonitriles were investigated comparatively. An attempt was made to correlate the different substituted positions with the spectral performance of Pc. The results shown that the different substituted has little effect on the maximum absorption wavelength. In the contrary, the solubility can be improved largely by the introduction of the bulk high brached substituents. The spectra data also demonstrated that the maximum absorbance of phthalocyanine with the substituted group located in the α position had large red-shift than that in the β position. The results showed that the alkoxy-substituents in the α position had larger perturbation on the π conjugated system of phthalocyanine than in β position. The relationship between their structure and other properties including solubility and thermal gravity losses were also presented and discussed.

Key words Phthalocyanines, Condensation process, Thermal gravity losses, Maximum absorbance wavelength

1 引言

酞菁由于具有特别奇特的光电性能, 多年来一

直受到广泛研究^[1]. 近年来, 由于光电技术的发展, 在材料科学上人们又逐渐发现了它的许多潜在的应用价值, 比如在非线性光学、液晶、LB 膜、光学存储

介质、半导体及光疗等许多方面都取得了较大的发展^[2]. 由于酞菁周边具有16个活化位置, 以及中心原子及其轴向配体的可调性, 因此, 近年来通过改变取代基的位置、数量和类型以及中心原子及其配体合成了大量该类新型化合物^[3-5].

四取代酞菁具有比较特殊的性质(溶解性好, 制备相对简单等), 近年来一直受到人们的青睐. 除了烷基取代外^[6], 研究最多的就是烷氧和芳氧取代酞菁了. 自从 Leznoff 等报道 β -四烷氧取代酞菁以来^[7], 经过近20年的发展, 人们对四取代酞菁的性能已经做了比较充分的研究. 但主要研究工作还集中在 β -四烷氧取代酞菁上, 而对 α -四烷氧取代酞菁的合成及性能研究的相对较少, 对于它们的合成及性能对比研究则更少了. 为此, 本工作合成了系列 α 、 β 不同烷氧取代的酞菁, 以考察不同位置在合成过程的差别, 以及取代基及取代位置对酞菁基本性质的影响.

2 实验

2.1 试剂

3-硝基邻苯二腈和4-硝基邻苯二腈自制, DBU (1,8-二氮二环(5,4,0)-十一-7-烯 Aldrich chemical company Inc. 英国), 硅胶0.15~0.28 mm, 青岛海洋化工厂. 其余试剂均为北化试剂公司产品, 分析纯.

2.2 仪器

日本 Hitachi 2001 型 UV-Vis 吸收光谱仪. Carlo Erba 1106 和 Flash EA1112 元素分析仪. PERKIN-

ELEMER TGA-1 型热分析仪. VGTrico2000 型质谱仪(EI). VARIAN-CHMINI-300 核磁仪. 涂膜用 KV-4A 型台式匀胶机.

2.3 四烷氧取代酞菁的合成

2.3.1 α -四烷氧取代酞菁的合成: 按文献[7]方法合成, 这里稍作修改. 其具体合成路线见图1.

以酞菁 2h 的合成为例, 其它酞菁和其类似.

中间体 1h 的合成: 氮气保护下, 向含有 100 mL DMSO 的 250 mL 三口圆底烧瓶中加入 3-硝基邻苯二腈 5.0 g (29 mmol), *i*-C₅H₁₁OH 15 mL, 在搅拌下分三批加入 K₂CO₃ 10 g (每次间隔 1 h). 在 60°C 下反应 5 h (过程用 TLC 板监测反应). 反应结束后, 将其倒入 500 mL 水中, 搅拌 0.5 h. 抽滤, 所得滤饼用甲醇重结晶 2 次, 得产品 1h 4.8 g, 产率 65.2%.

酞菁 2h 的合成: 氮气保护下取中间体 1h 1.0 g (4.67 mmol), 加入到含有 10 mL 正戊醇和 0.21 g PdCl₂ (1.12 mmol) 的 100 mL 三口烧瓶中, 加入催化剂量的 DBU. 回流反应 4 h (用 TLC 板监测反应进度). 待反应完全后, 降到室温, 在快速搅拌下倒入 50 mL 甲醇: 水 = 5:1 (体积比) 混合液中, 搅拌 0.5 h, 抽滤. 滤饼用甲醇洗至滤液淡绿色为止. 干燥后, 过硅胶柱纯化 (CHCl₃: CH₃OH = 10:1, 体积比). 得产品 2h 0.24 g, 产率 21.2%.

2.3.2 β -四烷氧取代酞菁的合成: 按文献[7]方法合成, 这里稍作修改, 见图2.

以酞菁 6h 的合成为例, 其它酞菁的合成类似.

中间体 5h 的合成: 氮气保护下, 向含有 100 mL

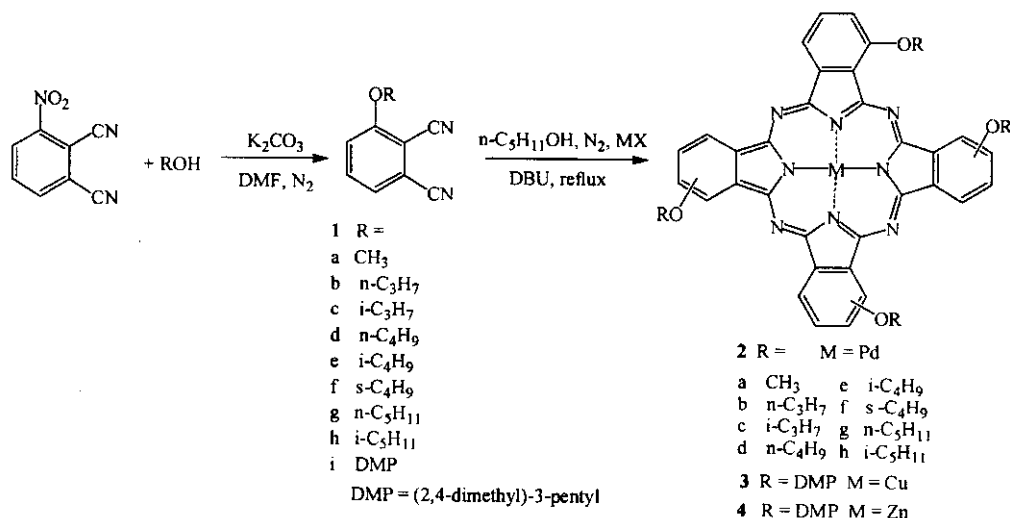
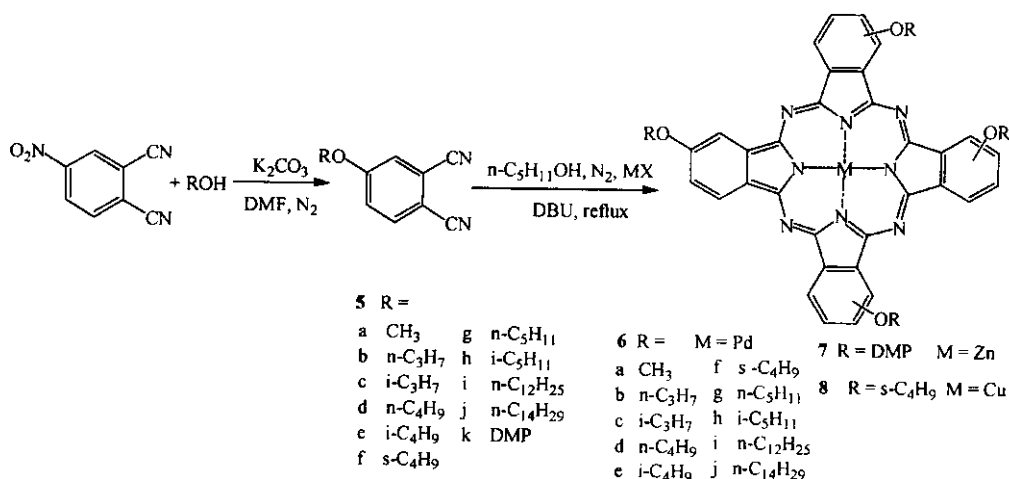


图1 α -四取代烷氧酞菁的合成

Fig. 1 The synthesis of α -tetra-alkoxy substituted Pcs

图 2 β -四取代烷氧酞菁的合成Fig. 2 The synthesis of β -tetra-alkoxy substituted Pcs

DMF 的 250 mL 三口圆底烧瓶中依次加入 4-硝基邻苯二腈 5.0 g (28.9 mol)、 i -C₅H₁₁OH 15 mL, 在搅拌下分三批加入 K₂CO₃ 10 g (每次间隔 4 h)。室温反应 70 h (TLC 板监测反应)。反应结束后, 将其倒入 400 mL 水中, 搅拌 0.5 h, 用 CHCl₃ 萃取 (150 mL \times 3), 合并有机相, 无水 CaCl₂ 干燥, 旋干, 残留物过硅

胶柱纯化 (CHCl₃) 得 5h 3.51 g, 产率 56.7%。

酞菁 6h 的合成: 操作过程和 α -取代酞菁相似。5h 1.0 g (4.67 mmol), 10 mL 正戊醇, 0.21 g PdCl₂ (1.12 mmol) 及催化剂量 DBU 反应 5 h。纯化得酞菁 6h 0.29 g, 产率 25.8%。

其它中间体的合成见表 1, 取代酞菁见表 2。

表 1 α -和 β -烷氧取代邻苯二腈的制备Table 1 The preparation of α -and β -substituted phthalonitrile

Intermediate No.	OR	Temperature/°C	Time/h	Yield/%	M. P./°C	Elemental analysis (% , calculated)		
						C	H	N
1a	CH ₃ O	75	4	71.3	177 ~ 178	68.01(68.35)	3.79(3.82)	16.47(17.71)
1b	n -C ₃ H ₇ O	70	6	46.3	135 ~ 138	70.56(70.95)	5.38(5.41)	15.05(15.04)
1c	i -C ₃ H ₇ O	80	5	38.0	108 ~ 110	70.68(70.95)	5.56(5.41)	14.98(15.04)
1d	n -C ₄ H ₉ O	80	5	54.1	124 ~ 126	72.64(71.98)	6.51(6.04)	13.90(13.99)
1e	i -C ₄ H ₉ O	80	7	69.2	86.5 ~ 88	72.16(71.98)	6.13(6.04)	13.90(13.99)
1f	s -C ₄ H ₉ O	80	6	49.7	178 ~ 180	71.94(71.98)	6.25(6.04)	13.77(13.99)
1g	n - ₅ H ₁₁ O	80	5	48.5	112 ~ 114	72.56(72.90)	6.23(6.54)	13.65(13.08)
1h	i -C ₅ H ₁₁ O	60	5	65.2	98 ~ 100	72.08(72.90)	6.39(6.54)	13.18(13.08)
1i	DMP	55	8	51.2	82 ~ 84	74.25(74.35)	7.34(7.49)	11.14(11.56)
5a	CH ₃ O	55	60	73.2	134 ~ 135	68.74(68.35)	4.72(3.82)	16.78(17.71)
5b	n -C ₃ H ₇ O	30	70	60.7	69 ~ 70	70.78(70.97)	6.07(5.38)	14.72(15.05)
5c	i -C ₃ H ₇ O	30	72	55.3	54 ~ 55	71.21(70.97)	4.85(5.38)	15.68(15.05)
5d	n -C ₄ H ₉ O	30	72	50.7	45 ~ 46.5	72.59(71.95)	6.06(6.04)	13.90(13.98)
5e	i -C ₄ H ₉ O	30	72	58.9	60 ~ 61	71.82(71.95)	5.74(6.04)	14.30(13.98)
5f	s -C ₄ H ₉ O	33	72	52.4	44 ~ 45	71.50(71.9)	5.46(6.04)	14.23(13.98)

续表 1.

No.	Intermediate OR	Temperature/°C	Time/h	Yield/%	M. P./°C	Elemental analysis (% , calculated)		
						C	H	N
5g	<i>n</i> - ₅ H ₁₁ O	30	72	413	33 ~ 34	73.43(72.87)	6.69(6.59)	13.14(13.07)
5h	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁ O	30	72	56.7	64 ~ 65	72.26(72.87)	6.29(6.59)	13.84(13.07)
5i	<i>n</i> - ₁₂ H ₂₅ O	30	72	68.7	49 ~ 50	76.63(76.88)	10.85(9.03)	6.27(8.97)
5j	<i>n</i> - ₁₄ H ₂₉ O	30	70	71.8	55 ~ 56	77.54(77.60)	9.12(9.47)	7.15(8.23)
5k	DMP	35	120	53.6	41 ~ 43	74.24(74.35)	7.32(7.49)	1.43(11.56)

表 2 α-和 β-四烷氧取代酞菁的制备

Table 2 The preparation of α-and β-tetra-alkoxy substituted phthalocyanines

No.	Pcs OR	Time/h	Yield/%	M. P./°C	Formula	Elemental analysis (% , calculated)		
						C	H	N
2a	CH ₃ O	5	21.4	248 ~ 250	C ₃₆ H ₂₄ N ₈ O ₄ Pd	54.27(58.51)*	12.60(5.16)	2.83(3.27)
2b	<i>n</i> -C ₃ H ₇ O	6	11.2	195 ~ 197	C ₄₄ H ₄₀ N ₈ O ₄ Pd	56.45(56.77)	4.56(4.30)	11.85(12.04)
2c	<i>i</i> -C ₃ H ₇ O	4	39.2	128 ~ 132	C ₄₄ H ₄₀ N ₈ O ₄ Pd	56.38(56.77)	4.12(4.30)	12.43(12.04)
2d	<i>n</i> -C ₄ H ₉ O	5	28.3	156 ~ 160	C ₄₈ H ₄₈ N ₈ O ₄ Pd	62.88(63.56)	5.01(5.32)	12.78(12.36)
2e	<i>i</i> -C ₄ H ₉ O	6	24.5		C ₄₈ H ₄₈ N ₈ O ₄ Pd	62.45(63.56)	4.86(5.32)	13.35(12.36)
2f	<i>s</i> -C ₄ H ₉ O	7	19.5	135 ~ 133	C ₄₈ H ₄₈ N ₈ O ₄ Pd	62.53(63.55)	5.64(5.29)	11.87(12.35)
2g	<i>n</i> - ₅ H ₁₁ O	4.5	21.5	142 ~ 144	C ₅₂ H ₅₆ N ₈ O ₄ Pd	65.05(64.84)	5.78(5.86)	11.35(11.64)
2h	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁ O	4	21.2	168 ~ 165	C ₅₂ H ₅₆ N ₈ O ₄ Pd	64.52(64.84)	5.12(5.86)	12.06(11.64)
3	DMP	6	32.4	192 ~ 194	C ₆₀ H ₇₂ N ₈ O ₄ Cu	69.65(69.78)	7.12(7.03)	10.70(10.85)
4	DMP	6	31.2	187 ~ 190	C ₆₀ H ₇₂ N ₈ O ₄ Zn	70.70(69.65)	7.66(7.01)	9.84(10.83)
6a	CH ₃ O	3.5	30.7	235 ~ 237	C ₃₆ H ₂₄ N ₈ O ₄ Pd	52.59(58.51)	11.57(15.16)	2.95(3.27)
6b	<i>n</i> -C ₃ H ₇ O	5	25.3	198 ~ 201	C ₄₄ H ₄₀ N ₈ O ₄ Pd	64.42(62.08)	6.05(4.74)	11.33(13.16)
6c	<i>i</i> -C ₃ H ₇ O	5	36.2	188 ~ 190	C ₄₄ H ₄₀ N ₈ O ₄ Pd	62.13(62.08)	5.04(4.74)	12.42(13.16)
6d	<i>n</i> -C ₄ H ₉ O	5	34.1	160 ~ 163	C ₄₈ H ₄₈ N ₈ O ₄ Pd	64.61(63.54)	5.63(5.33)	11.43(12.35)
6e	<i>i</i> -C ₄ H ₉ O	5	27.4	132 ~ 135	C ₄₈ H ₄₈ N ₈ O ₄ Pd	62.80(63.55)	5.15(5.29)	11.50(12.35)
6f	<i>s</i> -C ₄ H ₉ O	4.5	30.6	128 ~ 130	C ₄₈ H ₄₈ N ₈ O ₄ Pd	63.89(63.56)	5.21(5.34)	12.23(12.36)
6g	<i>n</i> - ₅ H ₁₁ O	4	25.3	174 ~ 176	C ₅₂ H ₅₆ N ₈ O ₄ Pd	65.00(64.82)	6.10(5.86)	10.93(11.63)
6h	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁ O	5	25.8		C ₅₂ H ₅₆ N ₈ O ₄ Pd	64.60(64.82)	6.00(5.86)	11.08(11.63)
6i	<i>n</i> - ₁₂ H ₂₅ O	3	24.8		C ₈₀ H ₁₁₂ N ₈ O ₄ Pd	67.98(70.64)	8.06(8.24)	8.11(8.60)
6j	<i>n</i> - ₁₄ H ₂₉ O	4	27.1	95 ~ 98	C ₈₈ H ₁₂₈ N ₈ O ₄ Pd	70.42(71.98)	8.92(8.79)	7.18(7.63)
7	DMP	6	50.6	> 250	C ₆₀ H ₇₂ N ₈ O ₄ Zn	69.70(69.65)	7.66(7.01)	10.74(10.83)
8	<i>s</i> -C ₄ H ₉ O	5	30.9		C ₄₈ H ₄₈ N ₈ O ₄ Cu	62.95(63.56)	5.12(5.34)	12.79(12.36)

3 结果与讨论

3.1 中间体的合成

实验中发现,分批加入 K₂CO₃,能够节减少用量的同时,还能够保持 K₂CO₃ 颗粒表面活性,使其不会在较短的时间内被反应体系中的有机溶剂完全包

围,从而有利于催化反应的进行.在反应温度上,α-和 β-烷氧取代二腈有着比较大的差别.对于前者的取代反应,一般可以在相对比较高一些的温度下较短的时间内完成,并且副产物少,分离简单.而对于 β 取代反应,反应温度一般不能超过 50°C,最好在室温下(小于 30°C)反应.因此,该反应时间较长.如

果温度较高时,在较长的时间下,会生成大量微溶于 CHCl_3 的绿色副产物,导致产率下降,分离困难。说

明不同位置,其取代反应的速率存在较大的差异。所合成的中间体 1i 和 5k 的质谱见图 3。

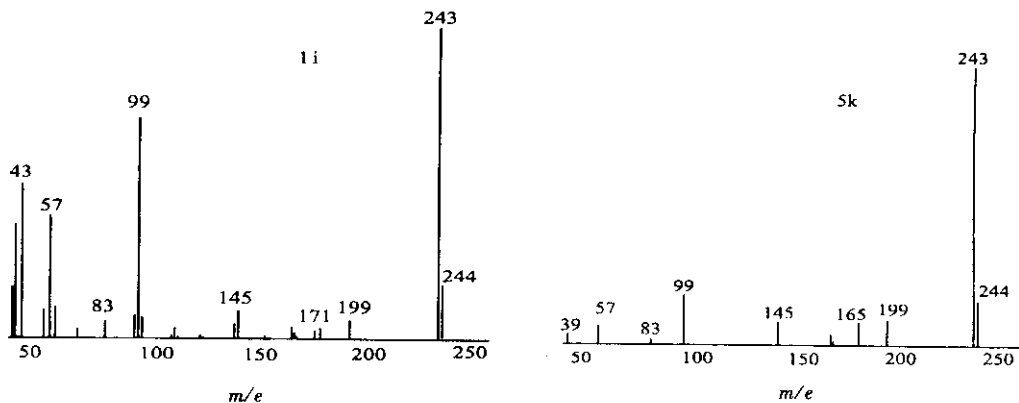


图 3 中间体 EI MS 谱图

Fig. 3 EI MS spectra of intermediate

由图 3 可见,对于相同烷氧取代(取代基为 2, 4-二甲基-3-戊氧基),两者的质谱图中最大 m/e 值相同(243, M^+),都有 m/e 为 243、199、185、145、99 和 57 的碎片,表明了两者的结构上的类似性。同时也说明了对于中间体,位置的稍微差异,对分子中的键的强度影响较小。

通过元素分析结果和部分产品的质谱可见,中间体的合成是成功的。其中中间体 1d、1i、5f 和 5k 为新化合物。

3.2 酞菁的合成

对于酞菁的合成,这里尝试了两种不同的方法。首先利用两步法合成,即先合成 β 取代空核酞菁,然后再和 PdCl_2 在 DMF 溶液中回流反应,来制备相应的金属酞菁化合物。所得部分产品的元素分析结果见表 3。从 3 表可以看出,所得产品的元素含量介于空核酞菁和钯酞菁中间,说明所得产品应当是两者的混合物,并且钯酞菁所占的比例稍大。对于 α -四烷氧取代酞菁的合成也有类似结果。

表 3 利用两步法合成的部分 β -烷氧取代酞菁元素分析结果

Table 3 The data of elemental analysis for selected β -alkoxy substituted Pcs prepared by the two-step method

Intimide	PcH ₂ (calculated %)			PePd(calculated %)			Experiment (%)		
	C	H	N	C	H	N	C	H	N
<i>i</i> -C ₃ H ₇ O	70.95	5.41	15.04	56.77	4.30	12.04	59.32	4.26	13.45
<i>i</i> -C ₄ H ₉ O	71.98	6.04	13.99	63.55	5.29	12.35	61.31	5.43	12.35
<i>i</i> -C ₅ H ₁₁ O	72.87	6.59	13.07	64.82	5.86	11.63	62.51	6.32	12.06
<i>n</i> -C ₄ H ₉ O	71.98	6.04	13.99	63.54	5.33	12.35	60.89	5.50	12.50
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ O	72.87	6.59	13.07	64.82	5.86	11.63	62.36	6.20	11.59

空核酞菁和有核酞菁 Q 带的特征吸收峰形存在明显的差别,因此,可以利用 UV-Vis 吸收光谱来研究这类反应进程。图 4 为 2,9,16,23-四异丙氧基空核酞菁 2 g 加入氯化钯 0.96 g 后,在不同时间段取样,在 CHCl_3 中的可见吸收光谱。从图 4 可见,在加入 PdCl_2 初期,空核酞菁的两个特征分裂峰开始明显改变,说明有部分空核酞菁已转化为金属酞菁;但随反应时间的延长,吸收峰形几乎不再改变,即使

反应 53 h,仍然没有太大的变化,说明反应已经达到平衡状态,利用延长不可能使反应完全。这和 Leznoff 的两步法合成^[7]稍有不同,和八取代金属酞菁的合成^[8]也不同。

由于合成不能分为两步进行,因此,只能利用在 DBU 催化下的正戊醇中一步回流环合反应。为了考查反应速度和反应过程中金属离子的影响,以 2,9,16,23-四正戊氧酞菁钯的环合反应为例,对其

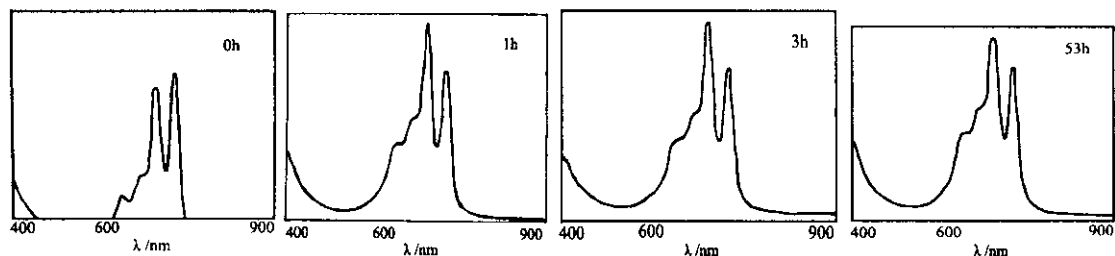


图4 2,9,16,23-(*i*-C₃H₇O)₄PcH₂与PdCl₂反应过程中UV-Vis图

Fig. 4 The absorbance spectra of during the reaction of 2,9,16,23-(*i*-C₃H₇O)₄PcH₂ with PdCl₂

环合历程进行了初步探讨. 先向反应体系中加入4-正戊氧基邻苯二腈 1.5 g 和不足量的 PdCl₂ 0.1 g, 在正戊醇中回流反应 3 h 后, 再补加 PdCl₂ 0.25 g, 反应不同时间段用 UV-Vis 监测, 结果见图 5. 在反应 30 min 后, 还未见酞菁的特征分裂峰, 说明还没有形成酞菁, 但在可见区也有较强的吸收, 说明已经形成了一定的共轭结构, 此时反应液为深黄色, 这应当是酞菁形成进程中的中间体. 从图 5 可见, 随着反应时间延长, 有空核酞菁的特征分裂峰出现, 并且右边峰的强度越来越大, 说明空核酞菁越来越多. 这应当是金属消耗完全后, 开始生成无核酞. 这说明在环合过程中, 当有金属存在的情况下, 优先形成有核酞菁, 当金属反应完全后, 才开始生成无核酞菁. 但当补加过量 PdCl₂ 之后, 随着反应的进行, 第二个峰又逐渐减弱, 直至消失. 说明无核酞菁又完全转化为金属酞菁.

有意思的是这一点和前面用的两步法合成酞菁

表面看来是矛盾的, 但实质上后者因为有金属盐的存在, 它们共处在一个环境中, 开始生成的金属酞菁可能对后面酞菁的生成具有一定的催化作用. 而前者已经完全形成了空核酞菁, 再和金属盐反应, 仅能够达到一个化学平衡状态, 反应不会完全. 用这种方法合成的部分酞菁的 ¹H-NMR 谱的数据见表 4.

从元素分析结果与核磁数据可见, 除了溶解度太差的甲烷氧取代酞菁外, 其余都是成功的.

3.3 溶解度

除了甲氧基外, 四烷氧取代酞菁的溶解度一般说来都比较好, 这是因为四取代酞菁具有 4 种异构体^[9], 在固态下分子的无序程度较大, 在溶液中也相对较易溶解. 同时, 支链取代酞菁由于具有较大的空间位阻, 阻碍了酞菁二聚体甚至多聚体的形成^[10], 比相对应的直链酞菁表现出更好的溶解性能. 随着支链程度的增加, 酞菁 3、4 和 7 在甲醇中就有少量的溶解.

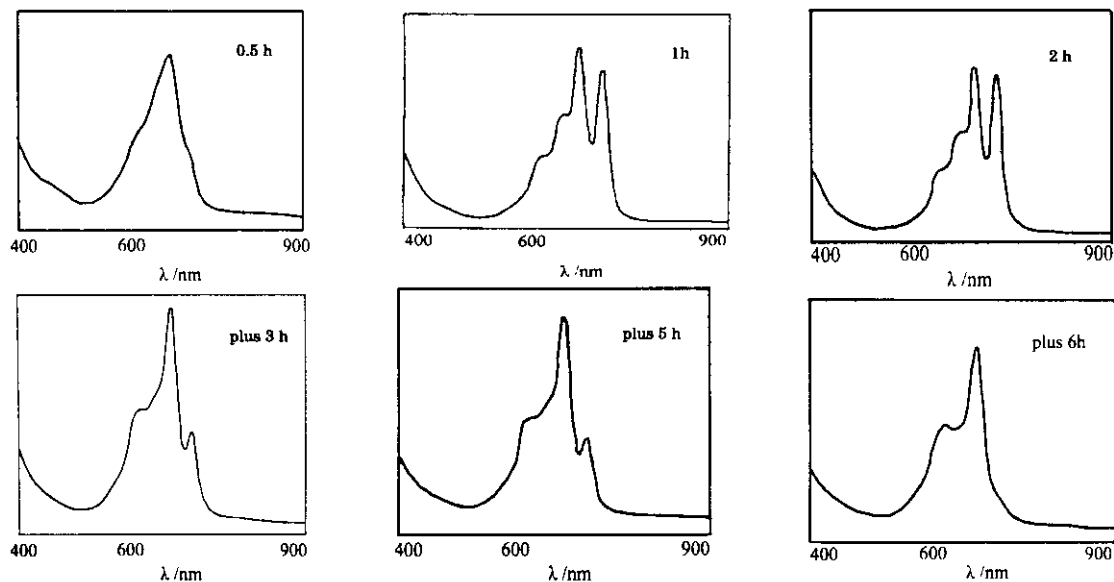


图5 2,9,16,23-(*n*-pentoxy)₄PcPd 环合过程中 UV-Vis 谱图

Fig. 5 The UV-Vis spectra of 2,9,16,23-(*n*-pentoxy)₄PcPd during condensation process

表 4 部分酞菁产品的¹H-NMR δ 值

Table 4 The δ values of ¹H-NMR for some selected Pcs

Phthalocyanine	¹ H-NMR data
4	1.21 ~ 1.41(48H), 2.56(d, 8H), 4.64(t, 4H), 7.64(m, 4H), 8.03(m, 4H), 9.07(d, 4H)
8	23 ~ 1.37(48H), 2.40(m, 8H), 4.53(t, 4H), 8.52(m, 12H)
2e	25(d, 24H), 1.57(m, 8H), 2.20(t, 8H), 4.58(t, 8H), 7.52(m, 12H)

3. 4 紫外可见光谱

酞菁的吸收可分为在可见区的强的吸收带(Q 带)和在紫外区的较弱的吸收带(Soret 带),这都是由于其大 π 共轭电子跃迁引起的. 表 5 给出了金属酞菁在溶液中和薄膜最大吸收.

表 5 α -和 β -四烷氧取代酞菁的 λ_{max}

Table 5 The λ_{max} of α - and β -alkoxy substituted Pcs

No.	In the solution (CHCl ₃)		In the film	
	λ_{max}/nm	ϵ	λ_{max}/nm	ϵ
2a	689	0.340	618, 671	0.406, 0.408
2b	690	1.241		
2c	690	1.543		
2d	690	1.452	633	2.000
2e	690	1.856		
2f	690	2.008		
2g	691	1.328		
2h	691	1.876		
3	708	1.865		
4	706	1.759		
6a	664	0.355	691	0.538
6b	667	0.631	697	0.564
6c	668	1.986	613	1.467
6d	666	1.200	613, 676	0.976, 1.007
6e	668	1.541	613	1.179
6f	669	1.293	623	1.092
6g	667	0.699	612, 670	1.011, 0.967
6h	667	1.101	614, 668	1.114, 1.124
6i	667	1.247	612, 671	0.820, 0.949
6j	668	0.591	612, 672	1.249, 1.449
7	684	2.058	629	1.523
8	686	2.346		

$\epsilon : (10^{-5} dm^3/mol cm)$

由表 5 可见,对于酞菁在溶液中的最大吸收,不同的取代位置(α 和 β),取代基和中心金属对酞菁的 λ_{max} 都有一定程度的影响. 取代基的位置对 λ_{max} 的影响较大,取代基在 α 位比在 β 位的最大吸收波长一般红移 20 nm 左右. 根据有机化合物的当代电子光谱理论,一个给电子基团,如 -OR 在 α 位置时,由于共轭效应,可以使它的 $n(\pi)$ 轨道与未取代的母体化合物酞菁的 π 轨道相互作用较强,导致了酞菁最大吸收波长红移较大. 而在 β 位 -OR 取代酞菁情况下,这种共轭效应较小,因此, -OR 取代对吸收峰的影响是很小的.

而对于同一取代位置,不同取代基对 λ_{max} 的影响很小. 图 6 给出了直链取代钯酞菁最大吸收波长与碳原子数目的关系. 从图 6 可以看出,碳链的长度对 λ_{max} 几乎没有影响,但 α 取代酞菁比相应 β 取代酞菁大 20 nm 左右. 这是因为烷氧取代基对酞菁分子 LUMO 和 HOMO 影响几乎一致. 但是取代基能够影响酞菁分子在溶液中的聚集状态,直链取代酞菁易形成二聚体,表现为在比 Q 带 λ_{max} 短 60 ~ 70 nm 的卫星峰强度逐渐增强,这归结为酞菁二聚体的吸收^[10].

不同的金属离子对 λ_{max} 也产生较大的影响. 由于不同的金属离子和酞菁共轭电子作用的强弱不同,因而可以在很大程度上影响其电子的跃迁行为. 表 5 中铜和锌酞菁比相应钯酞菁最大吸收要红移.

对于薄膜吸收由于影响的因素比较复杂,他们光吸收行为远不像在溶液中那样有规律. 本工作按文献 [11] 方法利用旋转涂膜法制备了部分酞菁的薄膜. Hassa 等认为^[12],根据酞菁结构不同,利用这

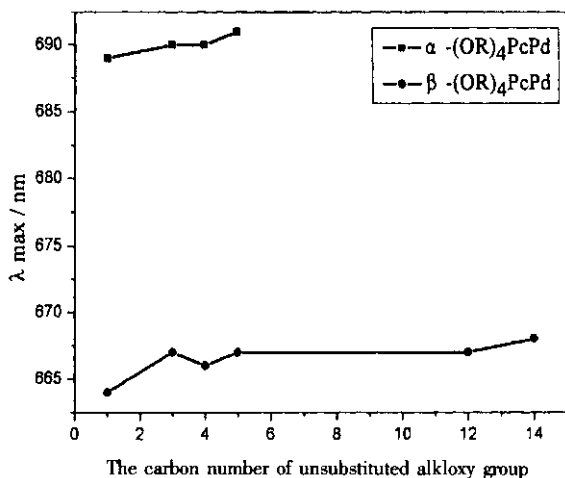


图 6 链长与其最大吸收波长的关系

Fig. 6 The relationship between the chain and λ_{max}

种方法可以得到四种不同形态的膜,即共面式(co-facial)、边对边式(edge-to-edge)、箭尾式(herring-bone)和孤立式(isolated),每种排列方式其对应膜吸收有不同的移动趋势.这和取代基的位置、种类及空间位阻等因素有关.由于本工作中烷氧基所致空间位阻相对较小,可以采取共面式排列,因此,两种取代酞菁都有较大的蓝移.刘恺等研究一种烷氧基的结果为红移^[13].可能是烷氧基的结构和本工作差别较大所致.

3.5 热分析

为了考查不同取代位置对酞菁热稳定性的影响,本工作以酞菁4和7为例,测定了它们的失重性质.从图7可见,两者的分解方式有着明显的差别:(1) α 位取代酞菁4的分解温度较低,而且分解速度较快.而 β 位取代酞菁虽然有两个明显的热分解过程,开始分解较慢,但达到300 $^{\circ}\text{C}$ 后速度明显加快,相对酞菁4其分解温度有所提高.(2)当达到428.25 $^{\circ}\text{C}$ 时,酞菁4共失重46.32%,和失去4个取代基($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O} \times 4$)失重44.58%较接近.当到496.21 $^{\circ}\text{C}$ 时,酞菁7达共失重44.98%,和失去4个取代基

($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O} \times 4$)失重44.58%很吻合.(3)随着温度的升高,两者的分解都不再明显,到达一个相对比较稳定的状态.Tourillon利用EXAFS研究结果表明酞菁分子中的M-N₄结构在600 $^{\circ}\text{C}$ 能够稳定存在^[14],在更高的温度下才逐渐完全分解,说明了酞菁骨架结构的稳定性.导致两者差别的原因一方面可能是酞菁4分子有较大的位阻,另一方面是取代基在苯环的 α 位相对比较活泼.

参 考 文 献

- [1] Leznoff C C, Lever A B P. Phthalocyanines: Properties and Applications. CVH: New York, 1989, 1992, 1993, 1996, Vols. 1~4
- [2] (a) Mckeown N B, Phthalocyanines Materials: Synthesis, Structure and Function. Cambridge University Press, Cambridge, 1998
(b) Gao Detao (高德涛), Peng Bixian (彭必先), Yan Tiantang (闫天堂). *J. Graduate School, Academia Sinica* (中国科学院研究生院学报), 2000, **17**: 43
- [3] Gao D T, Xu T H, Peng B X, et al. *J. Chin. Chem. Soc.*, 2001, **48**: 1189
- [4] Brewis M, Clarkson G J, Humberstone P, Makhseed S, Mckeown N B. *Chem. Eur. J.*, 1998, **4**: 1633
- [5] Gan Changsheng (甘昌胜), Yan Tiantang (闫天堂), Peng Bixian (彭必先). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 293
- [6] Hanack M, Heckmann H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, **3**: 367
- [7] Leznoff C C, Marcuccio S M, Greenberg S L, Lever B P. *Can. J. Chem.*, 1985, **63**: 623
- [8] Hancak M, Gul A, Hirsch A, et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1990, **187**: 365
- [9] Sommerauer M, Rager C, Hanack M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 10085;
- [10] Snow A W, Jarvis N L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**: 4076
- [11] Xie Wenwei (谢文委), Yan Tiantang (闫天堂), Peng Bixian (彭必先), et al. *Chin. Sci. Bull.* (科学通报), 2003, **48**: 8
- [12] Hassan B M, Li H, Mckeown N B. *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**: 39
- [13] Liu Kai (刘恺), Shen Shuyin (沈淑引), Zhou Qingfu (周庆复), et al. *Photographic Science and Photochemistry* (感光科学与光化学), 1996, **14**: 121
- [14] Dodsworth E S, Lever A B P, Leznoff C C, et al. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**: 5698

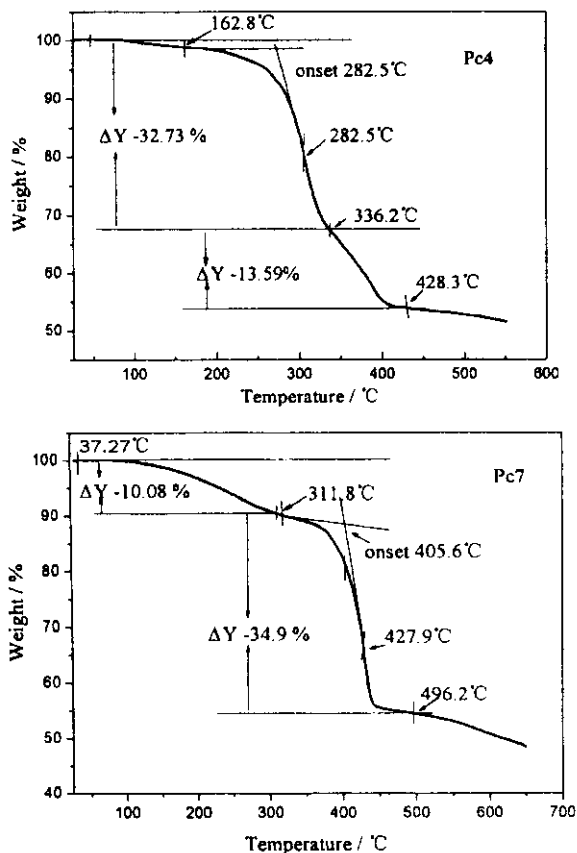


图7 酞菁4和7的热失重图

Fig. 7 The TG spectra of phthalocyanine 4 and 7