

不同偶氮基取代酞菁化合物的合成及性质研究

尹彦冰, 姜海燕, 毛雪, 马洁, 袁广雪

(齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 通过较为简便的方法, 以邻苯二甲酸酐和尿素为起始原料五步法合成了三种偶氮基取代酞菁. 包括 2, 9, 16, 23-四-(4-N, N-二甲氨基苯偶氮基)酞菁钴(II)、2, 9, 16, 23-四-(2, 5-二羟基苯偶氮基)酞菁钴(II)和 2, 9, 16, 23-四-(4-羟基苯偶氮基)酞菁钴(II), 对产物进行 R、UV-vis 光谱测定和表征以及热重分析, 对比了四种化合物谱学性质和热稳定性, 结果表明: 偶氮基取代酞菁与无取代酞菁相比, Q 带最大吸收波长发生不同程度的红移, 偶氮基取代酞菁钴比无取代的酞菁钴热稳定性要好.

关键词: 偶氮基; 酞菁; 合成; 表征

中图分类号: O623 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2010)02-0094-04

Studies on Synthesis and Properties of Different Phthalocyanine Compounds with Azo-group Substituents

YN Yan-bing JIANG Hai-yan MAO Xue MA Jie YUAN Guang-xue

(Department of Chemistry and Chemical Engineering Qiqihar University, Qiqihar Heilongjiang 161006, China)

Abstract The three phthalocyanine compounds including 4-(4-N, N-dimethylamino-phenylazo)-phthalocyanine cobalt (II), 4-(2, 5-dihydroxy-phenylazo)-phthalocyanine cobalt (II) and 4-(4-hydroxy-phenylazo)-phthalocyanine cobalt (II) (all the azo groups in 2, 9, 16, 23 position) are prepared by five steps from the phthalic anhydride and urea as the initial raw materials. The structure and properties are characterized by R spectra, UV-Vis electronic absorption spectra and thermal analysis. The result shows that compared with the phthalocyanine cobalt with non-substitution, different degrees of red shift on the Q band with maximum absorption of the substitute phthalocyanine occur. It is therefore proved that the azo-group substituted phthalocyanine cobalt has more thermal stability.

Key words azo-group phthalocyanine synthesis characterization

0 引言

偶氮苯基团的材料在非线性光学材料、智能高分子、可控药物释放、分子自组装以及光信息存储等光电领域受到了广泛关注^[1-4]. 对于酞菁类化合物的研究, 目前主要工作是围绕着大取代基新型酞菁的合成, 以及功能型酞菁广泛应用进行的. Reddy 等^[5]报道了偶氮苯修饰的磷卟啉的分子开关行为; Muraoka 等^[6]利用偶氮苯-二茂铁-锌卟啉的复合分子体系中偶氮苯构型改变所导致的分子与客体作用方式的改变, 实现了光控的“分子踏板”的设想.

酞菁化合物作为功能材料因为具有良好的光化学性质、催化活性、选择性、热稳定性和光稳定性等诸多性质而被广泛应用于材料领域^[7-11]. 所以以酞菁配体作为平台, 构建具有特殊光、电性能的功能化合

收稿日期: 2009-06-09 基金项目: 黑龙江省普通高等学校青年学术骨干支持计划项目 (项目编号: 1153G052).

第一作者简介: 尹彦冰 (1970-) 男, 博士, 副教授. 主要研究方向: 有机合成及有机智能材料.

E-mail: yinyanbing70@163.com

物, 对于开发新型光电材料具有重要意义。

但由于酞菁的溶解性差, 使其在应用中受到许多限制, 因此, 合成在有机溶剂中具有优异溶解性能和良好成膜性能的取代酞菁衍生物是发展新型酞菁的基础。到目前为止, 对酞菁类化合物的研究, 相当一部分工作是通过扩大其 π 共轭体系的共轭区域, 实现这一目的途径很多, 其中常用的是: 将苯环连到酞菁环上, 或者在酞菁环上引入电子给体。另外, 直接在酞菁环上通过 π 共轭方式将生色或助色基团连接到酞菁环上也可以改变其分子的电子结构。偶氮基取代酞菁在一定程度上克服了酞菁的难溶性^[12-13], 使其溶解度达 1 mmol/L 以上, 不但扩大了酞菁类化合物的应用范围, 而且更有利于偶氮基酞菁进行衍生化。本文通过合成 2,9,16,23-四-(4-N,N-二甲胺基苯偶氮基)酞菁钴(II) (简称 TMPcCo(II))、2,9,16,23-四-(2,5-二羟基苯偶氮基)酞菁钴(II) (简称 TDPcCo(II))、2,9,16,23-四-(4-羟基苯偶氮基)酞菁钴(II) (简称 THPcCo(II)) 和无取代酞菁钴(II) (简称 PcCo(II)), 通过对比它们的电子光谱和热稳定性, 讨论苯偶氮基上取代基对于酞菁性质的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

日立 U-2000 型紫外可见光谱仪, 红外光谱仪为 Spectrum One FT-R Spectrometer 邻苯二甲酰亚胺和 4-硝基邻苯二甲酰亚胺是按文献[14,15]方法合成, 在合成步骤中不予体现, 其它试剂均为 A.R. 级。

1.2 合成路线

偶氮基取代酞菁合成路线如图 1 所示。

1.3 化合物合成

1.3.1 4-氨基邻苯二甲酰亚胺 3 的合成

将 4-硝基邻苯二甲酰亚胺 (3.11 g)、甲醇 (30 mL) 和浓盐酸 (16 mL) 混合放入到配有冷凝水回流和温度计的 100 mL 三口瓶中, 磁力搅拌并水浴加热至 50°C, 在 50 min 内加入铁粉 (3.52 g), 随着铁粉的不断加入, 溶液中 4-硝基邻苯二甲酰亚胺逐渐溶解, 反应过程中温度不超过 60°C, 最终变为黄色溶液, 然后将反应液倒入到 80 mL 冷水中, 迅速产生大量黄色沉淀, 减压抽滤, 真空干燥, 用苯重结晶, 得亮黄色晶体, 产率 89.9%。

1.3.2 偶氮基取代邻苯二甲酰亚胺 4 的合成

将 4-氨基邻苯二甲酰亚胺 (0.53 g) 放入配有温度计的三口瓶中, 加入 10 mL 水和 1.1 mL 浓盐酸, 水浴加热至 80°C, 固体全部溶解, 然后将装置置于冰盐浴冷却, 有黄色晶体析出, 迅速加入 2.9 g 10% 的亚硝酸钠溶液, 晶体溶解, 变为黄色透明液体, 控温 0~5°C, 搅拌 0.5 h 分别加入等摩尔的 N,N-二甲基苯胺或者对苯二酚或者苯酚, 边加边用碳酸氢钠 (约 1 g) 调节 pH 值在 5~7 之间, 磁力搅拌, 控温 10°C, 反应 2 h 使其充分耦合, 偶和结束后, 向其中加入 5 mL 浓盐酸和 50 mL 水, 减压抽滤, 再分别用水和甲醇洗涤数次, 并烘干。分别得到 4-(4-N,N-二甲胺基苯偶氮基)邻苯二甲酰亚胺, 红棕色粉末, 产率 75.6%; 4-(2,5-二羟基苯偶氮基)邻苯二甲酰亚胺, 墨绿色粉末状固体, 产率 78.2%; 4-(4-羟基苯偶氮基)邻苯二甲酰亚胺, 棕黄色粉末状固体, 产率 71.3%。

1.3.3 TMPcCo(II) (5a)、TDPcCo(II) (5b)、THPcCo(II) (5c) 和 PcCo(II) 的合成

采用固相熔融法^[16], 偶氮基邻苯二甲酰亚胺与邻苯二甲酸酐分别和氯化钴、尿素以摩尔比 4:1:20 混合, 加入少量的钼酸铵, 放入到烧杯搅拌均匀, 加热至固体全部熔化并开始膨胀, 保持温度在 180°C, 在不断搅拌下生成固体, 缓慢加热使固体变干将固体取出, 先用 50 mL 1 mol/L 的盐酸溶液和 50 mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液清洗, 如此反复操作两次, 再用少量水清洗, 最后分别用乙醇、丙酮在索氏提取器中洗涤并提纯产品, 所得

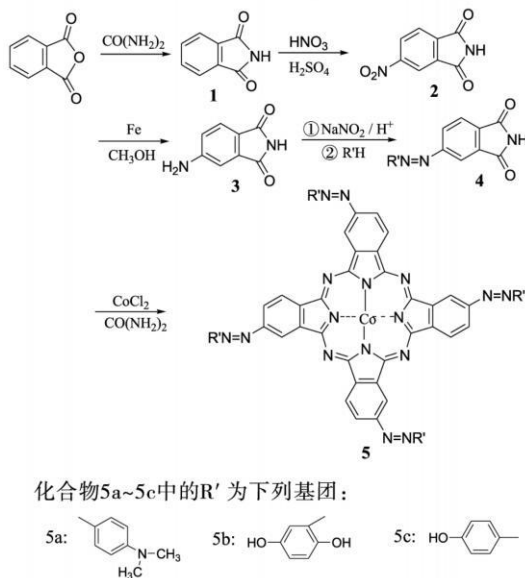


图 1 偶氮基取代酞菁的合成路线
Fig. 1 Synthesis of three phthalocyanines with azo group substituent

固体在 80℃进行干燥. 分别得到 2,9,16,24-四-(4-N,N-二甲氨基苯偶氮基)酞菁钴(II), 红水清洗, 最后分别用乙醇、丙酮在索氏提取器中洗涤并提纯产品. 所得固体在 80℃进行干燥. 分别得到 2,9,16,23-四-(4-N,N-二甲氨基苯偶氮基)酞菁钴(II), 红棕色粉末状固体, 产率 71.1%; 2,9,16,23-四-(2,5-二羟基苯偶氮基)酞菁钴(II), 墨绿色粉末状固体, 产率 76.1%; 2,9,16,23-四-(4-羟基苯偶氮基)酞菁钴(II), 深棕色粉末状固体, 产率 75.2%; 酞菁钴(II), 深蓝色粉末状固体, 产率 73.2%.

2 结果与讨论

2.1 紫外光谱

在 N,N-二甲基甲酰胺中分别测定了 TMPcCo(II)、TDPcCo(II)、THPcCo(II)和 PcCo(II)的紫外光谱, 如图 2 所示. 偶氮基取代金属酞菁配合物在紫外可见光区有二个特征吸收带: 一个是 600~700 nm 的可见光区(Q-Band), 一个是在 300~500 nm 左右的近紫外区的(B-Band), 由于 -N=N-的影响使得 B-Band 发生红移以肩峰形式出现.

对比四种酞菁的紫外光谱图, 可以看出, 钴酞菁、2,9,16,23-四-(4-N,N-二甲氨基苯偶氮基)酞菁钴(II)、2,9,16,23-四-(2,5-二羟基苯偶氮基)酞菁钴(II)和 2,9,16,23-四-(4-羟基苯偶氮基)酞菁钴(II) Q 带最大吸收波长分别为 662 nm、664 nm、663 nm 和 692 nm, 偶氮基的引入使钴酞菁的 Q 带产生不同程度的红移, 主要原因是由于偶氮基作为电子的供体使其改变了原酞菁环上的电子结构, 使分子的整个共轭体系增大. 通过偶氮基团的引入, 有效地增强了酞菁分子在可见光区的吸收强度与范围.

2.2 红外谱图

酞菁及其配合物的红外光谱大致可分为酞菁环的骨架振动吸收, 取代基的振动吸收以及取代基与骨架连接键的特征吸收.

2.2.1 TMPcCo(II)

IR (KBr 压片, cm^{-1}): 在 1599.61 cm^{-1} 和 1523.87 cm^{-1} 的吸收峰可被指认为酞菁环上的 C=C 和 C=N 的伸缩振动, 又因 N=N 也在 1600 cm^{-1} 附近有吸收, 故 1599.61 cm^{-1} 处有较强吸收峰; 1357.58 cm^{-1} 和 1309.87 cm^{-1} 左右的强吸收峰显示为 C-N 伸缩振动吸收.

2.2.2 TDPcCo(II)

IR (KBr 压片, cm^{-1}): 在 1617.01 cm^{-1} 被指认为酞菁环上的 C=C 和 C=N 的伸缩振动; N=N 应在 1600 cm^{-1} 附近有吸收, 但因为羟基的影响伸缩振动吸收峰移到 1718.70 cm^{-1} ; 3455.42 cm^{-1} 为 -OH 的振动吸收.

2.2.3 THPcCo(II)

IR (KBr 压片, cm^{-1}): 在 1586.90 cm^{-1} 和 1503.06 cm^{-1} 的吸收峰可被指认为酞菁环上的 C=C 和 C=N 的伸缩振动; 又因 N=N 也在 1600 cm^{-1} 附近有吸收, 故 1586.90 cm^{-1} 处有较强吸收峰; 3446.73 cm^{-1} 为 -OH 的振动吸收.

2.3 热重分析

酞菁类化合物 TMPcCo(II)、TDPcCo(II)、THPcCo(II)和 PcCo(II)的热重分析采用 Pyris Diamond TG/DTA 分析仪, N_2 氛围中测试, 升温速度 $30^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围为 $20\sim 750^\circ\text{C}$. 其热失重曲线分别对应图 3 中的 a、b、c 和 d.

从图 3 中 a 曲线所示, TMPcCo(II)的分解分成两个阶段, 第一阶段热重损失发生在 $265\sim 350^\circ\text{C}$, 这是由于酞菁环

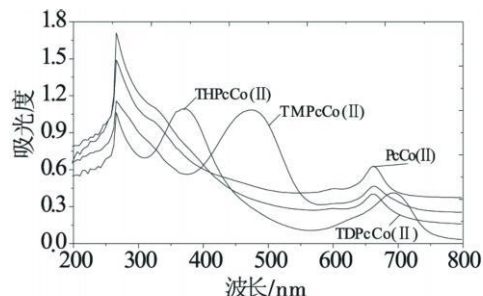
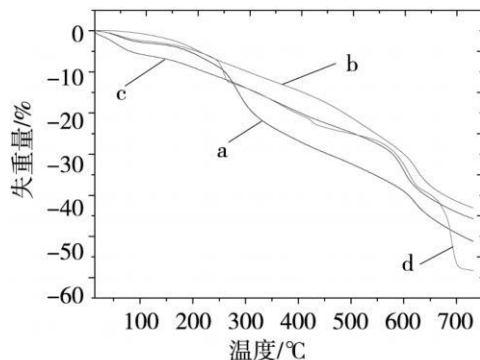


图2 PcCo(II)、TMPcCo(II)、TDPcCo(II)和 THPcCo(II)在DMF中的吸收光谱

Fig. 2 UV-visible absorption spectra of PcCo, TMPcCo, TDPcCo, THPcCo in DMF



a: TMPcCo(II); b: TDPcCo(II); c: THPcCo(II); d: PcCo(II)

图3 酞菁化合物的热失重曲线图

Fig. 3 TG curves of phthalocyanines in N_2

上取代的 4-N, N-二甲胺基苯偶氮基热裂解造成的^[17], 第二阶段热重损失开始于 610°C, 此时酞菁环已经开始分解^[16].

从图 3 中 b 曲线可知, TDPcCo(II) 初始分解温度在 615°C 左右, 到 740°C 酞菁环已经分解 50%, 由于羟基基团与酞菁环之间的相互作用, 使得 TDPcCo(II) 的分解温度高, 热稳定性好.

从图 3 中 c 曲线可知, THPcCo(II) 初始分解温度在 580°C 左右, 到 740°C 酞菁环已经分解 50%, 由于羟基基团与酞菁环之间的相互作用, 使得 TDPcCo(II) 的分解温度高, 热稳定性好.

从图 3 中 d 曲线可知, PcCo(II) 的主要分解温度开始于 545°C, 此时酞菁环已经开始分解, 在 720°C 时酞菁环已分解接近 60%.

总的说来, 偶氮基取代酞菁钴比无取代的酞菁钴热稳定性要好.

3 结 论

本文利用五步(亚胺化、硝化、还原、重氮化偶合、固相熔融)合成偶氮基取代酞菁, 与传统的合成偶氮基酞菁的步骤(亚胺化、硝化、氮解、脱水、还原、重氮化偶合和固相熔融)相比节省了反应原料和反应所需的时间.

用红外光谱和紫外光谱对标题化合物进行了表征, 红外光谱分析与标题化合物结构相符, 紫外光谱中的 Q 带、B 带以及偶氮双键的特征吸收带反映了配合物的酞菁骨架结构, 偶氮基取代酞菁与无取代酞菁相比均发生不同程度的红移.

对四种酞菁化合物进行热失重曲线分析, 最终得出偶氮基取代的钴酞菁的热稳定性比无取代的酞菁钴要好.

参考文献:

- [1] Gu D, Chen Q, Shu J et al. Optical recording performance of thin films of phthalocyanine compounds [J]. Thin Solid Films, 1995, 257(1): 88-93.
- [2] Chen Q, Gu D, Gan F, et al. Scanning tunneling microscopy observations of recorded organic thin films [J]. Appl. Surf. Sci., 1996, 93(2): 151-155.
- [3] 殷焕顺, 汪建民, 刘黎. 酞菁类化合物在太阳能电池中的应用 [J]. 电源技术, 2006, 30(11): 940-942.
- [4] 李薇, 王海水, 丁明, 等. 光谱法研究入-4-(十六烷氧基)双酞菁镧的 LB 膜 [J]. 光谱学与光谱分析, 1997, 17(2): 54-57.
- [5] Reddy D R, G M a i y a B. A molecular photoswitch based on an axial-bonding type phosphorus(V) porphyrin [J]. Chem. Commun., 2001, 1: 117-118.
- [6] TMuraoka K, Inaba K, Aida T. Mechanical twisting of a guest by a photoresponsive host [J]. Nature, 2006, 440: 512-515.
- [7] 黄德音, 晏意隆. 酞菁类化合物在光导材料方面的应用 [J]. 感光材料, 1997, 1: 9-12.
- [8] 殷焕顺, 刘黎, 武国强. 酞菁作为功能材料在电池中的应用研究 [J]. 电池工业, 2006, 11(6): 425-428.
- [9] 戴霞, 刘福生, 李康, 等. 酞菁类光电导材料研究发展 [J]. 化工时刊, 2004, 18(8): 5-8.
- [10] 陈仕艳, 刘云圻, 黄学斌, 等. 酞菁在分子材料器件方面的研究发展 [J]. 自然科学进展, 2004, 14(2): 125-131.
- [11] 王芳, 潘海波, 黄金陵, 等. 酞菁钴/SiO₂ 纳米复合材料的原位合成及可见光光催化 [J]. 应用化学, 2006, 23(3): 246-250.
- [12] 向能军, 邓建成. 一种新型的可溶性铜酞菁衍生物的合成及其性能研究 [J]. 精细化工中间体, 2001, 31(5): 120-22.
- [13] 姜兆波, 劳振花. 偶氮基取代的新型酞菁化合物的合成、表征及其吸收光谱性质的研究 [J]. 聊城大学学报, 2006, 19(2): 46-49.
- [14] 尹彦冰, 郝向荣, 李银艳, 等. 2, 9, 16, 24-四硝基酞菁钴(II)的合成及光谱性质 [J]. 东北师大学报: 自然科学版, 2004, 36(1): 67-70.
- [15] Rajic N Z, I Stojakovic D R. Synthesis and characterization of some nitro-substituted phthalocyanines of nickel(II), cobalt(II) and copper(II) [J]. J. Coord. Chem., 1989, 19(4): 295-301.
- [16] 邓建成, 邓晓琴. 固相法合成铜酞菁的研究 [J]. 湘潭大学学报: 自然科学版, 1999, 21(4): 58-61.
- [17] 徐敏虹, 吕汪洋, 刘凡, 等. 新型水溶性金属酞菁衍生物的制备和表征 [J]. 浙江理工大学学报, 2008, 25(3): 237-241.
- [18] 冯桂华, 申晓媛, 李楠, 等. 新型钴酞菁接枝温敏聚合物的制备及性能 [J]. 高分子学报, 2008, 6: 567-573.