

# 酞菁锶及其磺化衍生物的合成与性质研究\*

郭忠平 吴明光 詹梦熊

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

**摘要** 合成了酞菁锶及其磺化衍生物, 经元素分析、电子光谱与红外光谱等方法确定酞菁锶和磺化酞菁锶的组成分别为  $\text{SrPc}$  和  $\text{SrPcS}_x$  ( $x=2-3$ ), 测定了它们的溶解性及光电性质。

**关键词** 酞菁锶, 磺化酞菁锶, 合成, 溶解度, 光电性质

**分类号** O 611.662

金属酞菁是由含众多  $\pi$  电子的有机配体和金属组成高度共轭的配合物。目前已在染料、氧化还原催化剂、光记录与光电材料、抗癌药物等方面获得十分广泛的应用<sup>[1,2]</sup>, 但由于金属酞菁的溶解度较小, 其应用范围受到限制。为克服这个缺陷, 本文制备了锶的酞菁配合物, 同时将其磺化, 得到在有机溶剂或水中溶解度较大的配合物, 并研究了该物质的光电性能。

## 1 实验部分

### 1.1 酞菁锶 ( $\text{SrPc}$ ) 的合成

称取氯化锶 ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , A. R. 级) 13.3 g、邻苯二甲酸酐 (A. R. 级) 30 g、尿素 4.8 g、适量钼酸铵 (A. R. 级) 和 1,2,4-三氯苯 50 g, 混合均匀后在 205~210  $^\circ\text{C}$  下加热回流 5 h 左右, 在配体形成酞菁环而使溶液从黄色变为暗绿色时停止加热。冷却至 70  $^\circ\text{C}$ , 加入适量无水乙醇稀释, 趁热过滤。依次用石油醚 (b.p. 60~90  $^\circ\text{C}$ )、氯仿及 2% 盐酸充分洗涤, 干燥后即得粗产品。产物提纯过程如下: 将粗产物倾入 10 倍质量数的浓硫酸中, 在 50~55  $^\circ\text{C}$  下搅拌 1 h, 冷却至室温, 倾入多量的二次蒸馏水中, 搅匀静置, 倾出上层水清液并过滤, 用二次蒸馏水充分洗涤至中性, 滤物倾入 10 倍质量数的丙酮中, 在 45~50  $^\circ\text{C}$  下充分搅拌, 冷却后过滤, 以丙酮洗涤, 真空干燥后得墨绿色晶体 8.5 g。产物的元素分析结果 (%): C 64.73, N 17.61, H 2.97, Sr 14.65。  $\text{SrPc}$  的计算值: C 64.05, N 18.66, H 2.68, Sr 14.61。

### 1.2 磺化酞菁锶 ( $\text{SrPcS}_x$ ) 的合成

称取 4 g 酞菁锶, 加入 50 mL 含 35%  $\text{SO}_3$  的发烟硫酸, 在 85~90  $^\circ\text{C}$  搅拌 6 h, 冷却至室温, 在不断搅拌下缓慢倾入冷水中, 加碳酸氢钠调节 pH 值至 7, 加氯化钠至饱和, 静置后析出深绿色固体, 滤饼分别用无水乙醇和丙酮洗涤, 真空干燥后得磺化酞菁锶 3.4 g。产物元素分析结果 (%): C 49.31, N 13.23, H 3.15。即在磺化酞菁锶中以  $\text{S}_x$  所表示  $\text{SO}_3$  数目有 2 至 3 个。

### 1.3 光谱表征

将  $\text{SrPc}$  和  $\text{SrPcS}_x$  分别溶于浓硫酸中, 在岛津 UV-240 自动记录分光光度计上分别测定其电子吸收光谱, 所得谱图如图 1(A) 所示。以 KBr 压片法, 在美国 FT/IR-306 型傅里叶变换

收稿日期: 1998-04-24 联系人及第一作者: 郭忠平, 男, 58 岁, 副教授。

\* 国家自然科学基金 (批准号: 29471024) 资助课题。

©1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.

红外光谱仪上分别测定 SrPc 和 SrPcS<sub>x</sub> 的红外吸收光谱, 所得谱图如图 1(B)所示.

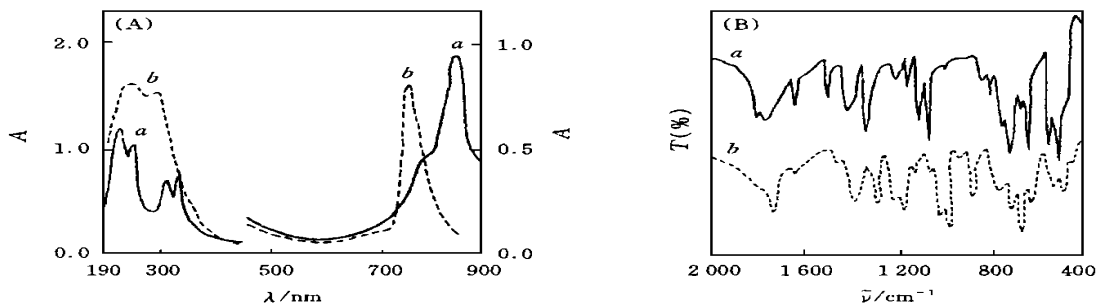


Fig 1 UV-Vis spectra(A) and IR spectra(B) of SrPc (a) and SrPcS<sub>x</sub> (b)

## 1.4 产物的溶解性和光电性质测定

1.4.1 溶解性 称取适量的酞菁锶或磺化酞菁锶, 分别溶于 10 mL 有机溶剂或蒸馏水中, 在不断搅拌下使溶质的溶解量达到饱和后, 过滤溶液, 将滤饼真空干燥后称量, 其溶解度等于原加入量减去滤饼量, 所得溶解度示于表 1

Table 1 Solubility of strontium phthalocyanine and sulfonated strontium phthalocyanine in various solvents (g/L)

Solvent	Py	en	DMF	Water
SrPc	1.4	1.4	0.3	0
SrPcS <sub>x</sub>	5.6	3.4	0.8	1.9

1.4.2 光电性能测试 以 A. R 级试剂与二次蒸馏水分别配制 0.1 mol/L KCl 与 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液.

GaAs 单晶片背面以金属铂作欧

姆接触, 正面以溶剂挥发法在 GaAs 表面沉积一层均匀的 3 μm 厚的 SrPc 薄膜, 以此 SrPc-GaAs (电极面积 0.8 cm<sup>2</sup>) 为研究电极, Pt 片 (4 cm<sup>2</sup>) 为辅助电极, 甘汞电极为参比电极组成光电化学电池. 测定系统参见文献 [3] 用卤钨灯光源, 经凸透镜将光线聚焦到电极表面, 表面感光强度在 0.050 W/cm<sup>2</sup> 左右. 在光照与暗态下分别测定研究电极与参比电极之间的开路光电压  $V_{oc}$  和暗电压  $V_d$ , 求出光生电压  $\Delta V = V_{oc} - V_d$ , 并分别测定研究电极和辅助电极之间的短路光电流  $I_{sc}$  和暗电流  $I_d$ , 求出光生电流  $\Delta I = I_{sc} - I_d$ , 结果见表 2

Table 2 Photovoltaic effect data of SrPc-GaAs in various redox couples

Electrode	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O (0.1 mol/L KCl)		0.1 mol/L I <sub>2</sub> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	$\Delta V$ / mV	$\Delta I$ / $\mu$ A	$\Delta V$ / mV	$\Delta I$ / $\mu$ A
SrPc-GaAs	112	52	128	56
GaAs	62	43	41	28

## 2 结果与讨论

### 2.1 酞菁锶和磺化酞菁锶的组成

与结构特征

酞菁环是平面型的有机配体, 与环相连的四个吡啶环上的氮同金属锶以四配位形式键合, 锶处于酞菁环的中央位置. 磺化酞菁锶与酞菁锶有相类似的空间构型, 不同的是酞菁环的 4 个苯基已部分连接上磺酸基 (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>). 从磺化酞菁锶的元素分析结果推算, 酞菁环上有 2~3 个苯基接连上磺酸基. 上述推测可从红外光谱 [图 1(B)] 与电子光谱 [图 1(A)] 谱图得到证实. 从图 1(B) 可见, SrPc 与 SrPcS<sub>x</sub> 均出现酞菁环的特征吸收带, 如位置在 745 与 1089 cm<sup>-1</sup> 的 Pc 环振动带与 C-H 伸缩振动带; 1150 与 1466 cm<sup>-1</sup> 处的吡咯环的 C-C 伸缩振动带; 1307 与 1387 cm<sup>-1</sup> 处的异吡咯 C-C 伸缩振动带; 1604 cm<sup>-1</sup> 处的 C=N 伸缩振动带<sup>[4]</sup>. 同时在 794 cm<sup>-1</sup> 处出现 Sr-N 键吸收带. 从图 1(A) 可见, 酞菁锶与磺化酞菁锶具有一

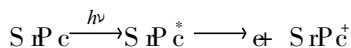
般金属酞菁固有的 Q 带和 B 带的特征带.  $\text{SrPc}$  的 Q 带和 B 带分别在 832 770(肩峰)和 330 315 253 228 nm 处.  $\text{SrPcS}_x$  的 Q 带和 B 带分别在 782 680(肩峰)和 320 260 nm 处. 显然  $\text{SrPc}$  被部分磺化后不仅 Q 带的  $\lambda_{\text{max}}$  吸收位置有明显蓝移, 而且 B 带的个数减少, 这可能是由于  $\text{SrPcS}_x$  有比  $\text{SrPc}$  更大的 C 键, 使能级间距改变, 致使  $\text{SrPcS}_x$  的电子光谱产生上述变化.

## 2.2 磺化作用对酞菁铈溶解度的影响

虽然由于  $\text{Sr}^{2+}$  离子的半径较大, 其配合物  $\text{SrPc}$  比其它金属酞菁在有机溶剂中的溶解度稍大一些, 但仍不溶于水. 经磺化作用后, 由于  $\text{SrPcS}_x$  分子含有 2~3 个磺酸基 ( $\text{SO}_3$ ) 为亲水基团, 它不仅在有机溶剂尤其是在含氨基的有机溶剂中有较大的溶解度, 而且在水中也有一定溶解度 (见表 1), 能形成深绿色的水溶液.

## 2.3 n+ n 型异质结复合电极对光伏效应的影响

由于  $\text{SrPc}$  和  $\text{GaAs}$  均为 n 型半导体, 为此  $\text{SrPc-GaAs}$  的异质结组成 n+ n 型复合电极, 这种复合电极在光电转换过程中有利于充分利用太阳能的光谱带. 首先, 表面层的  $\text{SrPc}$  将吸收太阳光中较短波长的光, 产生光生载流子, 其光化学机制为:



而  $\text{GaAs}$  本体则吸收较长波长的光, 同样激发出电子-空穴对. 这些电子-空穴对在空间电荷区电场作用下各自向相反方向迁移, 形成电流, 显然由复合光电极产生光电流要比非复合电极的光电流大. 表 2 的数值表明,  $\text{SrPc}$  具有较好的光电转换性能. 此外, 由于  $\text{SrPc}$  具有良好的抗腐蚀能力, 它沉积在  $\text{GaAs}$  表面还能保护  $\text{GaAs}$  本体不被腐蚀.

## 参 考 文 献

- 1 Kunibu K., Minou T., Coord. Chem. Rev., 1980, 32: 67
- 2 Enokida Toshiq, Hinohashi RyO, Chem. Letters, 1991, 2: 155
- 3 LIN Yong-Sheng (林永生), ZHUANG Yan (庄焱), WU Zhen-Yi (吴振奕) *et al.*, Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报), 1997, 18(4): 509
- 4 Gobernado Mitre I., Keassen B., Aroca R., J. Raman Spectroscopy, 1993, 24: 903

# Syntheses and Properties for Strontiumphthalocyanine and Its Sulfonated Derivative

GUO Zhong-Ping\*, WU Ming-Guang, ZHAN Meng-Xiong  
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

**Abstract** Strontiumphthalocyanine and its sulfonated derivative were synthesized. The structures of products were characterized by means of IR, UV-Vis spectra and elementary analysis. The constituents of strontiumphthalocyanine and sulfonated strontiumphthalocyanine were identified as  $\text{SrPc}$  and  $\text{SrPcS}_x$  ( $\text{P} \in \text{C}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}$ ,  $\text{S} = \text{SO}_3$ ,  $x = 2 \sim 3$ ), respectively. Besides, the solubility and photoelectric properties of the products were determined.

**Keywords** Strontiumphthalocyanine; Sulfonated strontiumphthalocyanine; Synthesis; Solubility; Photoelectric property

(Ed: M, G)