

# 微波法制备 $\alpha$ -四(4-羧基苯氧基)酞菁锌及其光催化性能

张 魁<sup>1</sup> 毋 伟<sup>2\*</sup> 王 倩<sup>2</sup> 陈建峰<sup>2</sup> 祁 钦<sup>2</sup>

(1. 神华集团 北京低碳清洁能源研究所, 北京 102211;

2. 北京化工大学 化学工程学院 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

**摘 要:** 采用微波辐照法合成了  $\alpha$ -四(4-羧基苯氧基)酞菁锌(ZnPc), 以 UV-Vis, FT-IR 等手段对其进行了表征, 并以碘量法测定了产物的单线态氧量子产率。结果表明: 以 2 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 0.4 mL 1, 8-二氮杂二环[5, 4, 0]十一碳-7-烯(DBU)为催化剂, 0.1 g 3-(4-羧基苯氧基)邻苯二甲腈及 0.03 g ZnCl<sub>2</sub>, 800 W 微波辐照 180 s 后, 可得到产率为 75.3% 的 ZnPc, 比传统加热合成产率提高了 40.3%。对 1, 3-二苯基苯并呋喃(DPBF)光漂白实验表明, 所合成的 ZnPc 具有较高的单线态氧量子产率、光活性和稳定性。

**关键词:** 微波辐照; 酞菁; 单线态氧; 1, 3-二苯基苯并呋喃

**中图分类号:** TQ203

## 引 言

酞菁化合物是一种优良的功能材料, 而非取代酞菁由于只能溶于某些有机溶剂, 其应用受到限制。因此, 人们将一些特殊基团如羧基<sup>[1]</sup>、磺酸基<sup>[2]</sup>、磷酸基<sup>[3]</sup>等引入酞菁结构, 制备出了溶解性较高、生物相容性好或具有两亲性的新型酞菁结构。

酞菁的传统制备方法通常需要在高温(约 200 °C)下反应 10 ~ 24 h 合成, 其合成时间长, 产率低<sup>[4]</sup>。近年来, 微波辐照法合成酞菁化合物成为有机合成领域的研究热点。目前, 以微波辐照法合成的酞菁包括以 H<sub>2</sub>、Cu、Co、Ni、Zn、Pb、Mn、Pt、Mg、InCl 和 AlCl<sub>3</sub> 等为中心的酞菁结构<sup>[5-7]</sup>。这些研究表明应用微波法合成酞菁能够使需要几十小时的化学反应缩短至数分钟内完成, 而且具有环境污染小、副反应少、产率高、重复性好等特点。但是以微波法制备的酞菁种类还有待扩展。

本文以微波辐照法成功制备了  $\alpha$ -四(4-羧基苯氧基)酞菁锌(ZnPc), 并对其组成进行了研究。通过碘量法测定了 ZnPc 单线态氧量子产率, 通过 ZnPc 对单线态氧捕捉剂 1, 3-二苯基苯并呋喃

(DPBF)的光催化降解测试了其光催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

98-1-C 型数字控温电热套, 天津市泰斯特仪器有限公司; D80D23N1L-A9(S0) 格兰仕微波炉, 佛山格兰仕微波炉电器有限公司; TMP-1 电子天平, 湖南湘仪天平仪器厂。

3-硝基邻苯二甲腈, 分析纯, 山东德州埃法化学有限公司; 对羟基苯甲酸, 美国 Aldrich 公司; 1, 8-二氮杂二环[5, 4, 0]十一碳-7-烯(DBU)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、盐酸、丙酮、碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、甲醇, 北京化工厂; 实验用水为去离子水。

### 1.2 合成方法

#### 1.2.1 3-(4-羧基苯氧基)邻苯二甲腈中间体的合成

在装有磁力搅拌的 100 mL 三颈瓶中, 向 50 mL DMSO 中加入 2.2 g 3-硝基邻苯二甲腈和 3.45 g 对羟基苯甲酸, 再加入 7.9 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作催化剂, 氮气保护在室温下反应 48 h。反应结束后向生成物中加入 150 mL 水, 用浓盐酸调节 pH 值为 1, 静置有絮状沉淀, 抽滤, 洗涤, 并用甲醇多次重结晶, 真空干燥, 得到产品为乳白色固体。产率为 85%。

#### 1.2.2 ZnPc 的合成

以微波辐照法合成 ZnPc, 合成路线如图 1 所示。称取一定量的中间体和氯化锌, 加入试管中, 以

收稿日期: 2012-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(21076021)

第一作者: 男, 1983 年生, 工程师, 博士

\* 通讯联系人

E-mail: wuwei@mail.buct.edu.cn

2 mL DMF 为溶剂,适量 DBU 为催化剂,超声分散均匀后置于微波炉,以 600 W 功率微波辐照一定时间后取出,冷却至室温后加入 1 mol/L 盐酸,溶液中产生大量绿色絮状物质,静置过夜后抽滤,以去离子水洗至中性,干燥后以丙酮为溶剂在索氏提取器中抽提 24 h 得 ZnPc。做为对比,另以加热法<sup>[8]</sup>制备 ZnPc,其产率为 38%。

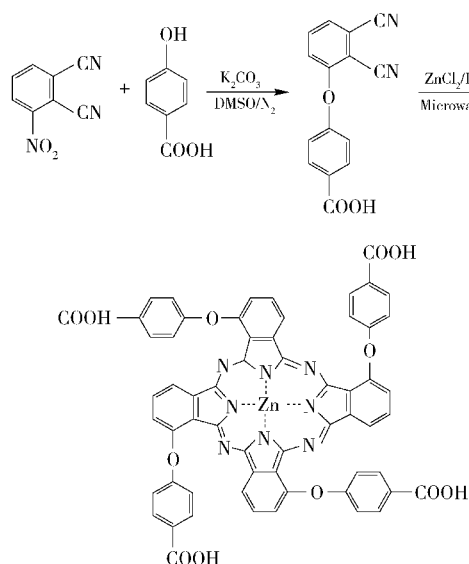


图1 ZnPc 的微波法合成路线

Fig. 1 Microwave synthesis route for ZnPc

### 1.3 产品表征方法

采用德国 Bruker 公司 AV300/AV600 型核磁共振谱仪对产品进行测试。采用德国 Elementar 公司 varioELcube 型元素分析仪测试产品的 C、H、N 含量。采用 VarianCary100 型紫外可见光谱仪测试产品的紫外可见光谱,丙酮为溶剂配制 ZnPc 溶液。采用美国 Nicolet-8700 型傅立叶变换红外光谱仪测试产品的结构,KBr 压片,扫描范围 4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.4 单线态氧相对量子产率的测定

根据碘量法<sup>[9]</sup>原理,测定 ZnPc 在溶液中的单线态氧量子产率。配制 pH = 6.2,浓度为 0.5 mol/L 的 PBS 缓冲液,加入一定量的 KI 和钼酸铵,使 KI 浓度为 0.12 mol/L,钼酸铵浓度为 0.1 mol/L。将一定量 ZnPc 溶于 2 mL DMF 中后再与 8 mL 的上述混合液互溶配制出不同浓度的 KI-Pc 混合溶液。以 50 mW,660 nm 红光为光源照射混合液,每隔 1 min 测其 UV-Vis 吸收变化,计算单线态氧相对量子产率。

### 1.5 光催化活性的测试

以 DMF 为溶剂,配制浓度为  $7 \times 10^{-5}$  mol/L 的 DPBF 溶液,向其中加入浓度为  $4 \times 10^{-5}$  mol/L 的

ZnPc,避光超声振荡 20 min。然后以功率为 50 mW,波长 660 nm 的红光为光源,间隔 20 s 取样,检测 DPBF 特征吸收峰的 UV-Vis 吸收变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备条件对 ZnPc 产率的影响

#### 2.1.1 辐照时间

辐照时间对产率的影响如表 1 所示。向试管中加入 0.1 g 中间体和 0.03 g 氯化锌于 2 mL DMF 中,DBU 的量为 DMF 体积的 20% (0.5 mL) 时,以 800 W 辐照,调节辐照时间得到不同产率的产物。反应体系在反应过程中,溶液颜色由浅绿变为深绿,直至墨绿色。溶剂随着微波时间的增加逐渐蒸发,当溶液变为墨绿色,溶剂蒸发更为迅速,溶液中开始发生碳化,产率反而降低。由溶液颜色的变化可以粗略估计反应程度。反应至 180 s 基本反应完全,继续辐照则产品发生碳化,产物产率降低。

表1 辐照时间对产率的影响

Table 1 Effect of the irradiation time on the yield of ZnPc

时间/s	产率/%	溶液外观
60	0	澄清的黄色
100	5	浅绿色
140	45.2	绿色
180	70.3	墨绿色
220	61.4	墨绿色

#### 2.1.2 辐照功率

辐照功率对产率的影响如表 2 所示。在与 2.1.1 节相同条件下,辐照时间为 180 s,调节辐照功率得到不同产率的产物。当功率偏低时,产率较低,反应时间较长,不能达到反应的最佳产率。而功率太高,则产物容易碳化,实验不易控制,易产生暴沸现象。因此本实验以 800 W 为较适宜实验功率。

表2 微波功率对产率的影响

Table 2 Effect of the irradiation power on the yield of ZnPc

功率/W	产率/%	溶液外观
400	28.1	绿色
600	51.3	墨绿色
800	70.3	墨绿色
1000	40.6	黑色

#### 2.1.3 氯化锌用量

氯化锌用量对产率的影响见表 3。改变氯化锌的用量,其他条件同 2.1.2 节。当氯化锌与中间体

物质的量比为 2.4:1 时产率最大,此时氯化锌用量为 0.03 g。由于微波时间与传统化学法不同,且没有用搅拌使产物充分接触,所以需要过量的氯化锌使两种反应物充分接触。随着氯化锌的加入量的增加,产率逐渐增加,但是当氯化锌过多,产率反而降低。

表 3 氯化锌用量对产率的影响

Table 3 Effect of the amount of  $\text{ZnCl}_2$  on the yield of  $\text{ZnPc}$ 

$n_{\text{氯化锌}}:n_{\text{中间体}}$	产率/%	溶液外观
1:1	5	黄绿色
1.6:1	20.5	绿色
2.4:1	70.2	深绿色
3.2:1	55	墨绿色
4.0:1	34.5	墨绿色

反应开始时,过量的氯化锌与中间体迅速反应,很快就能得到墨绿色溶液,但是过量的氯化锌分散于 DMF 中,使得分散液黏稠,随着反应的进行,产物黏附于过量的氯化锌上阻滞了氯化锌与中间体的良好接触,产率较低。

#### 2.1.4 催化剂用量

催化剂用量对产率的影响列于表 4。向试管中加入 0.1 g 中间体和 0.03 g 氯化锌于 2 mL DMF 中,改变催化剂 DBU 用量,辐照时间 180 s 测其产率。由于微波反应短时高效,适当增加催化剂用量,产率也相应增加,但是当催化剂过多,反应产率反而下降。这是由于反应物不易溶于 DBU,过多的催化剂会阻滞反应物之间的接触,从而使产率降低。经过优化, $\text{ZnPc}$  的产率达到 75.3%,相比于传统法的 38% 得到了很大提高。

表 4 催化剂用量对产率的影响

Table 4 Effect of the amount of catalyst on the yield of  $\text{ZnPc}$ 

$V_{\text{DBU}}/\text{mL}$	产率/%	溶液外观
0.1	0	黄绿色
0.2	10.2	绿色
0.3	46.7	深绿色
0.4	75.3	墨绿色
0.5	64.5	墨绿色

综上,微波法制备酞菁锌的最佳实验条件应为:2 mL DMF 为溶剂,0.4 mL DBU 为催化剂,加入 0.1 g 中间体及 0.03 g  $\text{ZnCl}_2$ ,超声分散后置入微波炉,800 W 功率微波 180 s。

## 2.2 $\text{ZnPc}$ 以及中间体的鉴定

### 2.2.1 中间体的结构鉴定

对中间体进行核磁和红外光谱的检测,其 $^1\text{H}$ -

NMR 在  $\text{DMSO-d}_6$  中的化学位移为  $\delta$ : 8.027 (d, 2H), 7.952 (d, 1H), 7.885 (m, 1H), 7.494 (d, 1H), 7.313 (d, 2H), 红外谱峰分别为 IR  $\nu_{\text{max}}$ : 3108 (m, ArH), 2230 (s, CN), 1675, 1580 (s, C=O), 1255 (s, C—O—C)。 $^1\text{H}$ -NMR 和 FT-IR 分析均证实了所制备的中间体为目标结构。

### 2.2.2 $\text{ZnPc}$ 的元素分析

经元素分析,酞菁锌的 C、H、N 的元素含量(质量分数)见表 5。产物的元素分析测定值与理论值的差别在允许误差范围内。

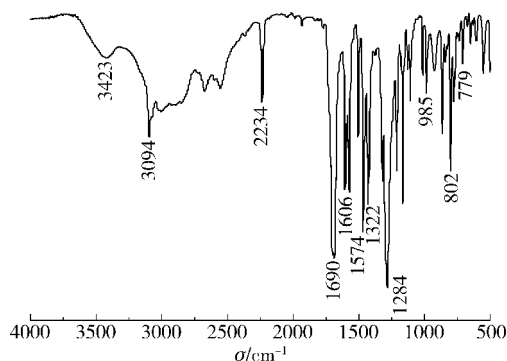
表 5 酞菁锌元素分析数据

Table 5 Elemental analysis results for  $\text{ZnPc}$ 

元素	$w_{\text{元素}}/\%$		误差
	理论值	测定值	
C	64.23	64.68	0.7%
H	2.88	3.01	4.5%
N	9.99	10.13	1.4%

### 2.2.3 $\text{ZnPc}$ 的结构分析

$\alpha$ -四(4-羧基苯氧基)酞菁锌的红外光谱图(如图 2)表明该产物为酞菁结构。其中  $3423\text{ cm}^{-1}$  为 O—H 的伸缩振动吸收,  $3090\text{ cm}^{-1}$  为 Ar—H 伸缩振峰,  $1690\text{ cm}^{-1}$  为羧基中 C=O 伸缩振动吸收,  $1284\text{ cm}^{-1}$  为 C—O 伸缩振动,  $1606\text{ cm}^{-1}$  为 C=N 伸缩振动,  $1574\text{ cm}^{-1}$  为 C=C 伸缩振动,  $1322\text{ cm}^{-1}$  为 C—N 伸缩振动, Zn—N 的伸缩振动出现在  $779\text{ cm}^{-1}$ 。红外谱图的各个峰与  $\text{ZnPc}$  结构相对应。

图 2  $\text{ZnPc}$  红外光谱图Fig. 2 FT-IR spectrum of  $\text{ZnPc}$ 

### 2.2.4 UV-Vis 吸收性能

本实验以丙酮为溶剂,配制了  $1.5 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$  不同浓度的  $\text{ZnPc}$ 。其 UV-Vis 光谱如图 3 所示。由图 3 可以看出,在 400 nm 和 683 nm 左右有两个较强的吸收带,分别对应酞菁的 B 带与 Q

带,是典型的酞菁紫外吸收峰,其最大吸收峰在 683 nm 处。不同浓度酞菁吸收谱图的峰位和峰形没有随着浓度的变化而改变,样品的浓度与其在最大吸收峰处的吸收度成良好的线性关系。这表明 ZnPc 在丙酮中能够以单体形式存在,不存在聚集现象。

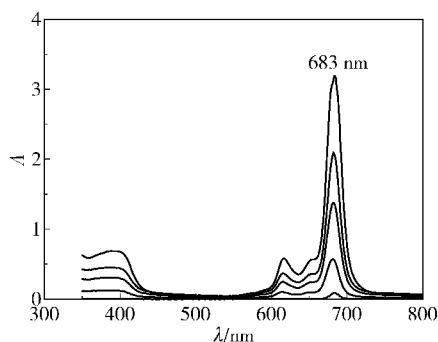


图3 ZnPc 在丙酮中的 UV-Vis 吸收谱图

Fig. 3 UV-Vis spectrum of the ZnPc in acetone

### 2.2.5 单线态氧量子产率

本文根据碘量法原理,通过检测 KI-Pc 溶液在 351 nm 处吸光度与光照时间的变化,得到 5 条斜率不同的直线,其斜率与浓度均呈线性关系,如图 4 所示。利用图 4 所得斜率与  $1 \times 10^{-4}$  相关联,得到斜率  $k = 0.0107$ ,根据碘量法原理计算,可求出 ZnPc 相对于  $H_2TPPS_4$  ( $k = 0.00730$ ,  $\Phi = 0.62$ ) 的相对单线态氧量子产率  $\varphi = 0.909$ 。相比于文献[9-10]数据中大部分酞菁的量子产率在 0.62~0.86 之间,该数据表明 ZnPc 具有较高相对单线态氧量子产率。

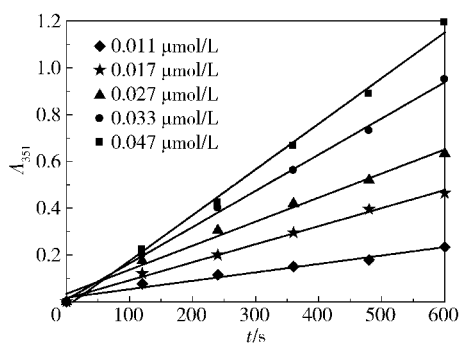


图4 不同酞菁浓度下光照时间对 KI-Pc 在 351 nm 处吸收的影响

Fig. 4 Effect of irradiation time on the absorption of the triiodide band at 351 nm for different concentrations of ZnPc in potassium iodide solution

### 2.3 ZnPc 光催化活性

DPBF 作为一种高效的单线态氧淬灭剂,能够在单线态氧作用下发生环加成反应,导致其在 415 nm 处的特征吸收峰逐渐消失。酞菁配合物(Pc)在

一定波长的光照下将发生一系列光敏反应,经历从基态激发到激发单线态( $^1Pc^*$ ),再通过系间窜越成为激发三线态( $^3Pc^*$ ), $^3Pc^*$ 与基态氧( $^3O_2$ )作用可产生单线态氧( $^1O_2$ )。无 Pc 存在情况下,DPBF 不会衰减(黑暗),或以极慢的速率衰减( $>500$  nm 光照)。但是当 Pc 与 DPBF 共存且存在一定波长光照的情况下,DPBF 能够迅速捕捉光敏剂释放出来的  $O_2$  并变为无色物质,其原理如图 5,DPBF 的衰减情况可利用 UV-Vis 光谱检测,其转化速率与单线态氧的生成速率成正比。

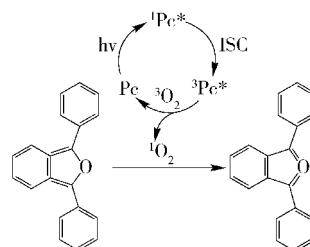


图5 DPBF 捕获单线态氧示意图

Fig. 5 Interaction between DPBF and the singlet oxygen produced by phthalocyanine

本文以低浓度( $4 \times 10^{-5}$  mol/L) ZnPc 与 DPBF 配制成混合液,激光照射仅为 220 s 后,DPBF 的特征吸收峰即可降低 94% 以上,而 683 nm 左右的 Zn-Pc 的吸收峰没有变化,如图 6。由此表明,本文以微波法制备的 ZnPc 不但具有优良的光活性,而且还具有较好的稳定性,有望在光动力治疗学领域得到良好应用。

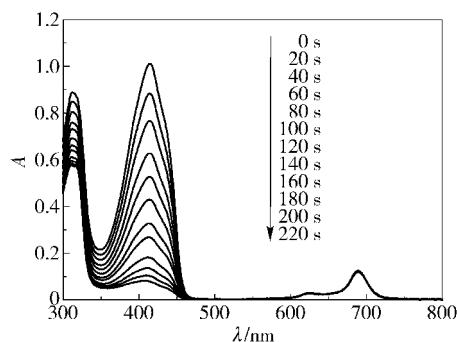


图6 DPBF 在酞菁锌光催化下衰减的 UV-Vis 谱图  
Fig. 6 UV-Vis spectra of the bleaching of DPBF via photocatalysis by ZnPc

## 3 结论

(1)采用微波法成功合成单分子存在的  $\alpha$ -四(4-羧基苯氧基)酞菁锌,以 2 mL DMF 为溶剂,0.4 mL DBU 为催化剂,加入 0.1 g 中间体及 0.03 g

ZnCl<sub>2</sub>, 超声分散后置入微波炉, 800 W 功率微波 180 s, 产物产率为 75.3%, 相比于传统法产率有较大提高。

(2) 所制备的 ZnPc 具有较高的单线态氧量子产率及良好的光活性和稳定性。

#### 参考文献:

- [1] Chen J C, Chen N S, Huang J L, et al. Derivatizable phthalocyanine with single carboxyl group: Synthesis and purification[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2006, 9(3): 313–315.
- [2] Kluson P, Drobek M, Strasak T, et al. Sulphonated phthalocyanines as effective oxidation photocatalysts for visible and UV light regions[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 272: 213–219.
- [3] Sharman W M, Kudrevich S V, van Lier J E. Novel water-soluble phthalocyanines substituted with phosphonate moieties on the benzo rings[J]. Tetrahedron Letters, 1996, 37(33): 5831–5834.
- [4] Sakamoto K, Kato T, Ohno-Okumura E, et al. Synthesis of novel cationic amphiphilic phthalocyanine derivatives for next generation photosensitizer using photodynamic therapy of cancer [J]. Dyes and Pigments, 2005, 64: 63–71.
- [5] Collins R A, Krier A, Abass A K. Optical properties of lead phthalocyanine (PbPc) thin films[J]. Thin Solid Films, 1993, 229: 113–118.
- [6] Calvete M J F, Dini D, Flom S R, et al. Synthesis of a Bisphthalocyanine and its nonlinear optical properties [J]. European Journal of Organic Chemistry, 2005, 16: 3499–3509.
- [7] 郭洪源, 陈伟, 李涛, 等.  $\alpha$ -四(4-羧基苯氧基)酞菁锌的合成与抗肿瘤活性研究[J]. 辽宁师范大学学报: 自然科学版, 2009, 32(1): 94–98.  
Wu H Y, Chen W, Li T, et al. Study on synthesis and antineoplastic activity of  $\alpha$ -tetra-(p-carboxyphenoxy) phthalocyanine zinc[J]. Journal of Liaoning Normal University: Natural Science Edition, 2009, 32(1): 94–98. (in Chinese)
- [8] Acar İ, Kantekin H, Biyikhoğlu Z. The synthesis, using microwave irradiation and characterization of novel, metal-free and metallophthalocyanines[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2010, 695: 151–155.
- [9] Mosinger J, Mička Z. Quantum yields of singlet oxygen of metal complexes of meso-tetrakis (sulphonatophenyl) porphine[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, 107: 77–84.
- [10] Tau P, Nyokong T. Comparative photocatalytic efficiency of oxotitanium (IV) phthalocyanines for the oxidation of 1-hexene[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 273: 149–155.

## Microwave assisted synthesis of $\alpha$ -tetra-(p-carboxyphenoxy) phthalocyanine zinc and its photocatalytic properties

ZHANG Kui<sup>1</sup> WU Wei<sup>2</sup> WANG Qian<sup>2</sup> CHEN JianFeng<sup>2</sup> QI Qin<sup>2</sup>

(1. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Shenhua Group Corporation Limited, Beijing 102211;

2. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** By exposure to microwave irradiation,  $\alpha$ -tetra-(p-carboxyphenoxy) phthalocyanine zinc (ZnPc) was synthesized and the properties of the product were investigated by <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis and FT-IR spectroscopy. The iodide method was used to measure the quantum yields of singlet oxygen formed by the product. ZnPc was prepared in a yield of 75.3% by irradiating a mixture of 2 mL of N, N-dimethylformamide (DMF, as solvent), 0.4 mL of 1, 8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU, as catalyst), 0.1 g of 3-(4-carboxyphenoxy) phthalonitrile and 0.03 g of ZnCl<sub>2</sub> with a microwave power of 800 W for 180 s. The yield was improved by 40.3% compared with that of the conventional method of synthesis. Chemical quenching tests with 1,3-diphenylisobenzofuran (DPBF) indicated that ZnPc gives high singlet oxygen quantum yields and photo-catalytic ability, and good photo-stability.

**Key words:** microwave irradiation; phthalocyanine; singlet oxygen; 1,3-diphenylisobenzofuran

<http://www.journal.buct.edu.cn>