沈永嘉 主编

酞菁的合成与应用

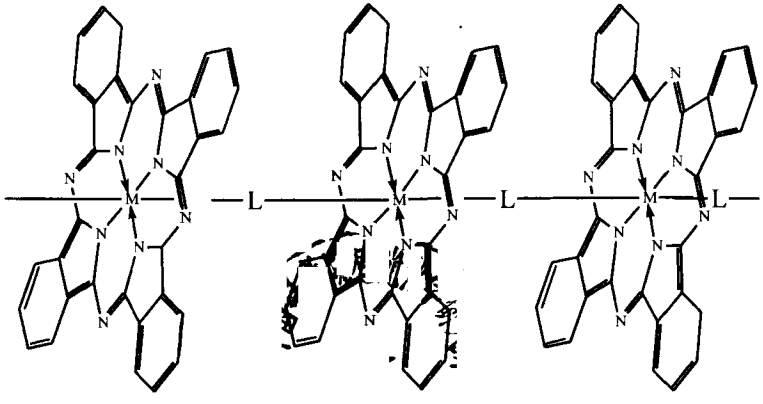
The Syntheses and Applications of Phthalocyanines

化学工业出版社

酞菁的合成与应用

The Syntheses and Applications of Phthalocyanines

沈永嘉　主编



化 学 工 业 出 版 社
·北　京·

（京）新登字 039 号

ISBN 7-5025-2731-1

9 787502 527310 >

图书在版编目（CIP）数据

酞菁的合成与应用/沈永嘉主编．—北京：化学工业出版社，2000.2
ISBN 7-5025-2731-1

Ⅰ．酞… Ⅱ．沈… Ⅲ．①酞菁染料-合成②酞菁染料-应用 Ⅳ．TQ613.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字（1999）第 55664 号

酞菁的合成与应用

The Syntheses and Applications of Phthalocyanines

沈永嘉 主编

责任编辑：夏叶清

责任校对：李 丽 李 林

封面设计：田彦文

*

化学工业出版社出版发行

（北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029）

http://www.cip.com.cn

*

新华书店北京发行所经销

北京市云浩印刷厂印刷

北京市同文印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 7½ 字数 183 千字

2000 年 2 月第 1 版 2000 年 2 月北京第 1 次印刷

印 数：1—3000

ISBN 7-5025-2731-1/TQ·1202

定 价：24.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

京朝工商广字第 0309 号

序

1856年合成了马尾紫以后，人类开创了合成染料的新纪元。经过将近一个半世纪以后，染料工业经历了他的青年期，已趋成熟。现在染料的概念已经扩大，不仅包含经典的含义，即染料能赋予基质有色性能，其应用对象主要是纺织、皮革、塑料、纸张等。而且，随着现代高科技的发展，人们已注意到某些染料在光、热、电场作用下，具有产生化学或物理变化的特性，利用这些特性施加于基质，能赋予基质某些能满足高科技领域应用的特殊性能。这些专用材料，如信息记录和显示材料，能量转化材料，热敏、压敏、光敏材料等，由于具有在紫外到红外区选择吸收的基本性质，被称为功能染料。预期在即将到来的21世纪中，传统染料和功能染料将形成比翼双飞的局面。

酞菁染料虽然在20世纪初期即已发现，但其真正系统的研究开发却是在30年代以后才开始。由于其独特鲜艳的蓝、绿颜色，优异的染色和着色性能，很快发展成为纺织染料和颜料中无可取代的品种，在染料结构分类中今已单独成为一类。时至80年代以后，酞菁的光电转换、红外吸收等一系列特性被开发出来，其衍生物也在光盘信息记录材料、电子照相材料、太阳能材料等方面逐步作为功能染料获得应用。事实证明，酞菁染料是在传统染（颜）料和功能染料两方面兼有优异性能、应用面广而且发展前景看好的一大类染料。

沈永嘉教授和他的合作者，以其多年在染料领域教学和科研的实际经验及大量的资料积累，编写了《酞菁的合成和应用》这本书，内容涉及酞菁的合成与应用，理论与实践，传统染料和功能染料，使该书既具一定广度，又有一定深度。迄今为止，国内外尚无

全面介绍酞菁染料的专著问世。书中，汇集了各种酞菁衍生物的合成方法、各种晶型酞菁的制备和 X 光衍射图，酞菁染料作为功能染料在高科技领域中的应用等部分，资料较全，是颇具特色的。这本专著的出版，必将受到各方面的欢迎。它既可作为在染料领域进行教学、科研和生产的科技工作者的参考书，又对与传统染料或功能染料相关的科技工作者了解酞菁染料的性能也是一本非常有用的资料。

时值世纪之交，在高科技迅速发展的今天，这本专著的出版是很及时的。作为一个在染料界工作多年的老科技人员，对本书的出版表示由衷的欢迎和祝贺。类似本书这样的著作多多益善，因为这是科技发展的需要。

大连理工大学教授

吴祖望

1999 年 8 月 28 日

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

前　言

化学史中的许多重大突破不是有意识的发明，而是偶然的发现，酞菁就是由 Braun 和 Tchemiac 两人于 1907 年在一次实验中偶然发现的，尽管当时他俩并未命名这个新物质为酞菁（酞菁这一名词的第一次出现是在 1933 年，而它的结构是在 1935 年才得到证实的），但这种物质一问世，便以其独特的颜色、低廉的生产成本、优异的稳定性及着色性，受到人们的关注。

酞菁与元素结合可生成络合物，至今人类已合成出 70 多种元素酞菁。在此类络合物中，位于分子中心的两个氢原子被元素取代。酞菁周边的四个苯环上共有 16 个氢原子，它们也可以被各种原子或基团取代。取代的结果是生成了形形色色的酞菁衍生物。迄今为止，已有 5000 多种酞菁化合物被人们在实验室中制备了出来。

在早期的研究中，酞菁或它的衍生物主要被用作颜料或染料，这是因为用酞菁（特别是铜酞菁）制成的蓝、绿色颜料（或染料）颜色十分鲜艳，着色力很高，是任何其他已知的蓝、绿色化合物不能比拟的。为此，直到今天，酞菁颜料（或染料）仍然被广泛地应用于印刷油墨、涂料、塑料、橡胶、皮革、纺织品以及食品中。随着研究的深入，人们对酞菁的认识也逐步深入。今天，我们已经可以说，酞菁不仅仅是一种着色剂，而且是一种多功能的材料。

酞菁及其衍生物的应用领域已涉及到化学传感器中的灵敏器件、电致发光器件、太阳能电池材料、光盘信息记录材料、电子照相材料、液晶显示材料、非线性光学材料、燃料电池中的电催化材料、合成金属和导电的聚合物等等。甚至在癌症的光动力学治疗方面，酞菁也发挥着举足轻重的作用。作为一种光导体，酞菁已经被用在电子照相和激光打印机上；作为一种光动力学疗法敏化剂，它

正在被用于治疗肿瘤；作为一种催化剂，它被石油工业用于脱除石油中气味难闻的硫化物；作为一种光漂白剂，它被用于洗涤剂的添加剂；作为一种近红外吸收剂，它被用于制造标识材料，这种标识材料可用作防伪标记，这对于重要票据和商品的防伪有极其重要的意义。

中国是生产酞菁的主要国家之一，而国内至今尚未有一本较为全面介绍酞菁的著作。鉴于这样一个事实，我们认为很有必要出版一本这样的书。在此之前，提及酞菁及其与元素的络合物，一般称为金属酞菁。然而由于元素磷和砷与酞菁的络合物已经问世，而磷元素和砷元素又不属于金属元素，所以本书将酞菁与其他元素的络合物统称为元素酞菁。

全书由沈永嘉编写第1、2章，朱为宏编写第3章，陈振伟编写第4、5章，吴永忠，李红斌编写第6章，由沈永嘉主编。

大连理工大学德高望重的吴祖望教授为本书作序，上海BASF公司的马引民博士在本书成文过程中给了不少帮助，在此一并对他们表示衷心的感谢。

限于作者的水平，谬误之处，敬请读者批评指正。

00年10月17日

内 容 提 要

本书系统而全面地介绍了酞菁的发展、酞菁的化学和物理性质。重点阐述了酞菁、元素酞菁、聚合酞菁的合成方法；酞菁作为颜料和染料的生产方法及其应用。酞菁类化合物还可作为色素应用在化工、轻工等方面，还介绍了作为一种活性物质酞菁在许多高新技术领域中的应用。

本书可作为高等院校化工类专业师生的教学参考书，也可供从事酞菁研究与生产的专业技术人员参考。

目　　录

第 1 章　绪论 …… 1

第 2 章　酞菁及其元素酞菁的合成 …… 9

2.1　酞菁的合成 …… 9

2.2　元素酞菁的合成 …… 20

2.3　铜酞菁及其衍生物的合成 …… 36

2.4　酞菁和金属酞菁的合成机理 …… 41

2.5　铜酞菁的同质多晶性 …… 52

第 3 章　聚合酞菁 …… 61

3.1　聚合酞菁的分类 …… 61

3.2　聚合酞菁的合成 …… 63

3.3　聚合酞菁的应用 …… 73

第 4 章　酞菁颜料的生产及应用 …… 83

4.1　铜酞菁的生产方法 …… 83

4.2　铜酞菁的颜料化 …… 93

4.3　典型的酞菁蓝颜料品种 …… 99

4.4　卤代铜酞菁 …… 109

第 5 章　酞菁染料的生产与应用 …… 121

5.1　酞菁类直接染料 …… 122

5.2　酞菁类活性染料 …… 125

5.3　酞菁类硫化染料 …… 133

5.4　酞菁素 …… 135

第 6 章　酞菁化合物在高新技术领域中的应用 …… 139

6.1　酞菁作为光记录介质的应用 …… 139

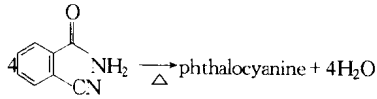
6.2　酞菁在电子照相中的应用 …… 152

6.3 金属酞菁的催化性能及其应用 …… 166
6.4 酞菁的液晶性能 …… 184
6.5 酞菁在光动力学疗法中的应用 …… 203
6.6 金属酞菁作为光漂白剂在织物洗涤剂中的应用 …… 212
附录…… 220
附录1 酞菁类化合物的生理活性和毒性 …… 220
附录2 铜酞菁的含量分析 …… 225
附录3 酞菁颜料应用性能的测试方法 …… 226

第1章 绪 论

酞菁（phthalocyanine）一词是英国著名的学者 Linstead 教授在 1933 年创造的一个新名词，它是由 Naphtha（石脑油）和 Cyanine（深蓝色）两个词派生而成的。那时 Linstead 教授致力于研究一类由无色的邻氰基苯甲酰胺受热后生成的深蓝色物质。在用综合分析法测定了该物质的结构后，Linstead 教授便使用了 phthalocyanine 这个新名词来描述这类新化合物。两年后，Robertson 教授用 X 射线衍射分析的方法对酞菁及几个金属酞菁（包括镍酞菁、铜酞菁和铂酞菁）的单晶体进行结构分析，所得的结果与 Linstead 教授的结果完全一致，从而酞菁的化学结构得到了进一步的证实。

酞菁最初是 Braun 和 Tchemiac 两人于 1907 年在一次实验中偶然得到的[1]，当时他们两人欲研究邻氰基苯甲酰胺的化学性质，他们发现这个无色的物质受热后有微量的蓝色物质生成，见反应式 1-1。显然这个蓝色的物质就是酞菁，然而在那时他们两人并未给出这个蓝色物质的化学结构也没有给它取名字。

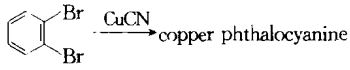


反应式 1-1

1923 年 Diesbach 等人发现可以用邻二苄溴与氰化亚铜制得邻二苄腈[2]，于是他们想用邻二溴苯与氰化亚铜反应来制备邻苯二腈。可是实验结果却出乎他们的意料，他们未得到所期望的邻苯二腈，而是得到了一种深蓝色的物质，并且产率高达 23%[3]，见反应式 1-2。很明显，他们得到了铜酞菁。

1107964

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com



反应式 1-2

1928 年在苏格兰的一家染料工厂，人们在搪玻璃反应釜中用苯酐和氨水生产苯酰亚胺，有一天人们突然发现在无色的产品中夹有蓝色的杂质，这个蓝色的杂质当然就是铁酞菁[4]，它之所以会形成是因为反应用的搪玻璃反应釜有裂缝，使得苯酰亚胺与铁发生反应，从而导致了铁酞菁的生成。

世界上第一个有关酞菁的专利出现在 1929 年，是由苏格兰染料公司申请的[5]。然而直到那时，所有的酞菁发现者中仍无一人对他们发现的新物质进行结构测定。1929 年，在英国 ICI 公司的资助下，当时任伦敦大学教授的 Linstead 和他的学生开始从事这类新物质的结构测定工作。1933 年以后，他们的工作成果开始陆陆续续对外报道。从此，酞菁以及金属酞菁的化学结构才为世人所知，对酞菁类化合物的研究与开发也开始进入了一个崭新的阶段。

酞菁（尤其是铜酞菁）一问世，便以它那独特的颜色、较低的生产成本、非常好的稳定性及着色性，受到人们的关注，并被用作染料和颜料。1935 年，ICI 公司开始大规模地生产铜酞菁，其商品名为 Monastral Fast Blue，这个名称一直沿用至今。1936 年德国 BASF 公司的前身 I.G. 染料公司也开始在路德维希港（Ludwigshafen）生产铜酞菁。我国酞菁颜料（染料）的研究和开发起步很晚，直到新中国成立之后才开始有组织地进行研究。1952 年，铜酞菁颜料在沈阳化工研究院开发成功并投入生产。随后又相继开发成功氯化铜酞菁（酞菁绿颜料）和以铜酞菁为母体的水溶性直接染料（直接耐晒翠蓝）和活性染料（活性翠蓝 KN-G 和 K-GL）等。这些品种的产业化为我国酞菁颜料（染料）的生产打下了良好的基础，带动了一大批与酞菁有关的染（颜）料品种的发展，例如酞菁素 IF3G、还原亮蓝 4G、酞菁素蓝 IBN 以及用于石油工业脱硫的聚钴酞菁等。

酞菁是一个大环化合物，环内有一个空穴，见图 1-1。空穴的直径约为 2.7×10^{-10}m，可以容纳铁、铜、钴、铝、镍、钙、钠、

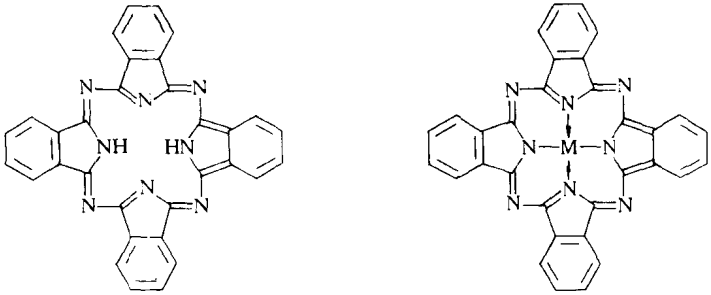


图 1-1　酞菁和金属酞菁的分子结构图

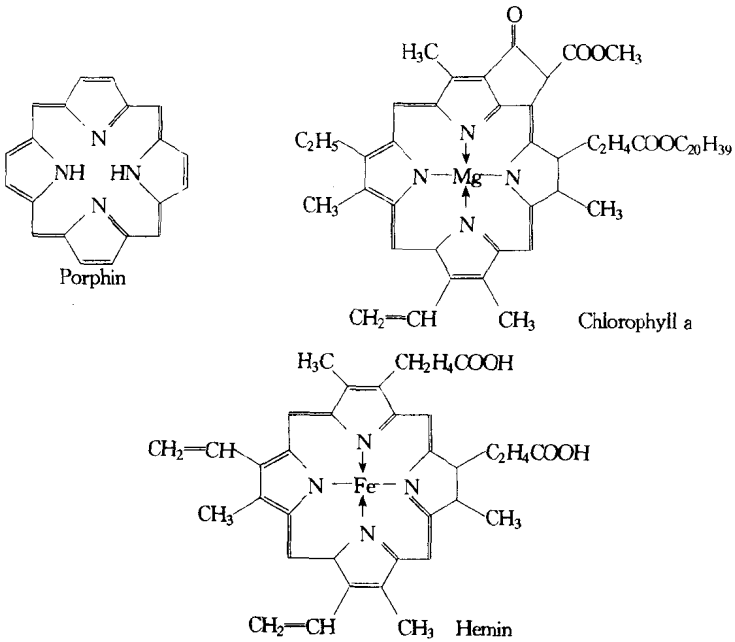


图 1-2　卟啉（Porphin）、叶绿素（Chlorophyll）以及血红素（Hemin）的化学结构

镁、锌等许多过渡金属和金属元素。酞菁环本身是一个具有 18 个 π 电子的大 π 体系，因此其上电子密度的分布相当均匀，以致分子中的四个苯环很少变形，并且各个碳-氮键的长度几乎相等。早在 1935 年，Robertson 教授就已应用单晶 X 射线分析法测定了几种酞菁分子的结构[6]。根据他的研究报道，由酞菁以及镍酞菁、铜酞菁和铂酞菁的分子所组成的晶体属于单斜晶体，空间群为 P2/a。每个晶胞中有两个酞菁分子，每个酞菁分子都呈现高度平面的结构。这种结构与天然的卟啉（Porphin）、叶绿素（Chlorophyll）以及血红素（Hemin）很相似，见图 1-2。

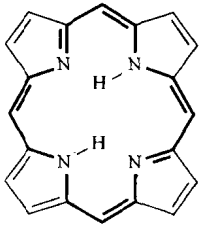


图 1-3 卟啉分子中的十六碳轮烯构造

卟啉及其同系物是自然界广泛存在的有色杂环化合物，它们参与生物的氧化、还原和输氧过程，并在植物的光合过程中起着关键的作用。卟啉分子中既没有吸电子基又没有给电子基，其构造与轮烯相似。X 射线衍射分析的结果表明[7]：在卟啉分子中用粗线描出的十六碳轮烯构造具有最完全的电子离域性（见图 1-3）。这个分析结果很好地说明了为什么卟啉及其同系物具有较高的化学稳定性。酞菁类化合物可以看作是四氮杂卟啉的衍生物，中心的氮原子具有碱性，可以接受两个质子生成二价正离子， N—H 键具有酸性，在强碱作用下会失去两个质子生成二价负离子[8]。

酞菁类化合物有两个吸收带，一个在大约 550nm 处，中等吸收强度，摩尔消光系数约 10^4，称为 Q 带；另一个在大约 370nm 处，吸收强度要比前一个高得多，摩尔消光系数约 10^5，称为 B 带，也称作 Soret 带，长波的 Q 常带有振动精细结构。最早企图预测卟啉及其同系物吸收光谱的是 Simpson[9]，当时他根据自由电子理论把卟啉及其同系物的发色体按十八碳轮烯处理。虽然他取得了某些成功，但结果却不十分满意，预计的数据和实验测得的数据不符[10]。直到知道这些体系的发色体实际上是十六碳轮烯的二价负

离子时，问题才得到圆满解决。Gouterman 等用自洽场-组态相互作用（SCF-C1）程序计算对称的卟啉及其同系物化合物光谱，预计 Q 带的最高吸收为 555nm，B 带为 390nm，此值与金属卟啉类化合物的典型吸收光谱很符合。此外，计算还正确地预料到 Q 带的强度比 B 带低 10 倍[11]。

现代分子轨道理论认为：Q 带和 B 带的电子跃迁，相当于电子云由分子中心向四周迁移。因此，如果分子的四周有吸电子基，那么上述两个带都要向长波方向移动。同理，任何可以增加分子内氮原子电子密度的因素，也会使 Q 带和 B 带长波方向移动。很多例子证明这种理论是正确的。例如四苯基卟啉二价负离子的 Q 带和 B 分别在 635 和 440nm 处。在它的铜络合物中，由于氮原子上的负电荷在很大程度上已经被铜离子中和，所以吸收带移向短波区，波长变为 580nm 和 420nm。不对称的金属卟啉类化合物（例如叶绿素）中，Q 带形状很复杂，谱带多半延伸到 600nm 以上，所以化合物为绿色。

与卟啉相比，四氮杂卟啉中的 Q 带和 B 带的强度有十分显著的变化，它的 Q 带和 B 带，在邻二氯苯中的最高吸收依次为 578nm 和 334nm。在铜酞菁中，四周氮原子所产生的影响很明显，由于共轭链增加，铜酞菁的 Q 带移向了更长的波段，它在 660nm 处有一个高强度的吸收峰（摩尔消光系数约 100000），该吸收带有明显的振动精细结构，但它是单电子跃迁所形成的。铜酞菁和铜卟啉一样，分子有四重对称轴。铜酞菁的 B 带是在可见区之外，最高吸收位于 325nm 处，所以铜酞菁的 B 带并不会影响到该化合物美丽的绿光蓝颜色。在蒸汽相中测得的一些常见酞菁类化合物的吸收光谱数据见表 1-1[12]。

酞菁与金属元素结合可生成金属络合物，金属原子取代了位于该平面分子中心的两个氢原子。由于与金属元素生成配位络合物，所以在金属酞菁分子中只有 16 个 π 电子。又由于分子的共轭作用，与金属原子相连的共价键和配位键在本质上是等同的。酞菁周

边的

表 1-1 一些常见酞菁类化合物的吸收光谱数据

金属	Q带 λ_{max}/nm	B带 λ_{max}/nm	金属	Q带 λ_{max}/nm	B带 λ_{max}/nm
无	686	340	Cr	664	315
Ni	651	328	Mg	666	332
Co	657	312	Fe	676	340
Cu	658	325	Pb	698	333
Zn	661	326			

四个苯环上有 16 个氢原子，它们可以被许多原子或基团取代。取代的结果是派生出了许许多多的酞菁衍生物，迄今为止，已有 5000 多种酞菁化合物被制备了出来。

酞菁分子的这种结构使得它具有非常稳定的特性，它耐酸、耐碱、耐水浸、耐热、耐光以及耐各种有机溶剂。一般酞菁化合物的热分解温度在 450℃以上，在有机溶剂中的溶解度极小，并且几乎不溶于水。相对而言，铜酞菁在冷的浓硫酸中较稳定，它可以溶解在其中，并且当硫酸浓度降低时又可从中析出来。铜酞菁的这种特性常常被用来提高它的纯度。

从 30 年代后期到 1962 年有关酞菁研究的文献（包括专利）报道约有 1200 篇，从 1963 年到 1975 年有关酞菁研究的文献（包括专利）报道约有 3500 篇，从 1975 年到 1987 年这方面的文献报道约有 9000 篇。这么大量的研究集中在酞菁这一类化合物上，是其他任何一类化合物都无法比拟的。

随着研究的深入，人们对酞菁的认识也逐步深刻。以后的研究发现，大多数酞菁化合物具有同质多晶性（polymorphism），即：化学结构相同的酞菁分子在不同的环境中所生成的晶体结构是不相同的。对于铜酞菁，它的同质多晶性较为典型，迄今共发现它有：α、β、γ、δ、π、ρ、R、ε 等八种晶型，其中 ρ-晶型是在 1977 年发现的。对于无金属酞菁，它的 X-晶型是在 1967 年发现的，而它的 η 和 τ-晶型则是在 80 年代早期发现的。这些特殊晶型的酞菁被

作为光导体材料用在电子照相和激光打印机上。

在早期的研究中，酞菁或金属酞菁主要被用作颜料或染料，这是因为用酞菁（特别是铜酞菁）制成的蓝、绿色颜料（或染料）颜色十分鲜艳、着色力很高，是任何其他已知化合物所不能比拟的。为此，直到今天，酞菁颜料（或染料）仍然被广泛地应用于印刷油墨、涂料、塑料、橡胶、皮革、纺织品以及食品中。

近年来，随着纺织等工业行业对染料新品种的需求趋于饱和，染料工业的发展也日益成熟，因此对用于传统印染行业的染（颜）料新品种的开发也趋于缓慢。然而在许多特殊的领域，尤其是一些高新科技领域，对于所谓的“功能性染料”（functional dyes）的需求则一直在增加。对于传统的染料，一般要求它具有鲜艳的色光和好的坚牢度，而对于“功能染料”则相应地要求一些特殊性质，如：近红外吸收、光致变色、光电转换、电致变色、光（电）导性和非线性光学性质等等。功能性染料的出现，拓宽了对传统染料的研究与应用范围。

在已知的功能性染料中，酞菁类化合物是最早被应用于这一领域的材料之一。它们以其独特的物理、化学性能而受到世界各国研究人员的关注。1989年在日本召开的国际功能性染料化学会议上，涉及酞菁化合物的论文占了总论文数的90%，令世人瞩目。目前，酞菁化合物的应用领域已涉及到化学传感器中的灵敏器件、电致发光器件、太阳能电池材料、光盘信息记录材料、电子照相材料、液晶显示材料、非线性光学材料、燃料电池中的电催化材料、合成金属和导电聚合物等等[13]。此外，在癌症的光动力学治疗方面，酞菁也发挥着举足轻重的作用。

参 考 文 献

1 Braun A, Tchemiac J. Chem. Ber. 1907, 40: 2709

2 de Diesbach H, Schmidt V, Decker E. Helv. Chim. Acta. 1923, 6: 548

3 de Diesbach H, von der Weidd E. Helv. Chim. Acta. 1927, 10: 886

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com