

油溶非对称取代酞菁铜的合成、表征及 LB 膜

林观阳 李文范 王新平 陈文启* 沈 琪

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

本文以邻苯二甲酰亚胺为原料, 合成了两种新的非对称取代酞菁铜配合物: 4-(对羧基苯氧基)-三-4-(2, 4-二特戊基苯氧基)酞菁铜(IV)和 4-(邻氨基苯氧基)-三-4-(2, 4-二特戊基苯氧基)酞菁铜(V)。并经元素分析、红外光谱、核磁共振谱、质谱、顺磁共振谱及紫外光谱, 对其结构进行了表征。两种配合物都易溶于二氯甲烷、氯仿和甲苯等有机溶剂, 不溶于水。配合物的氯仿溶液能在水面上展开形成单分子膜。 π -A 曲线测定表明, 配合物在亚相液面(水)上, 随着表面压力的增大, 膜面积连续不停地减少, 有明显的“气”“固”变化过程, 表明配合物能形成较好的 LB 膜。分子在膜中主要以倾斜的方式排列。以 Z 型累积方式沉积于金制梳状电极上的 LB 膜能导电, 属于半导体材料, 碘掺杂可改善膜的电导。膜电极的气敏特性研究发现, 配合物对氨气有专一的气敏特性, 氨气浓度为 33ppm 时即有响应, 且灵敏度高。

关键词: LB 膜 酞菁 酞菁铜 非对称酞菁 气敏性 合成

引 言

由于 LB 技术能进行分子组装, 形成有序均匀的超薄膜, 因而在非线性光学材料, 半导体技术及敏感元件等方面, 有广泛的应用前景, 引起了人们极大的兴趣。

酞菁衍生物有离域的 π 电子共轭体系, 具有光学和电学特性以及良好的热稳定性, 优越的成膜性能, 与衬底的附着力强等, 所以在 LB 膜的研究中占有重要的地位。

本文合成了两种新的油溶性非对称取代酞菁铜配合物, 并对它们的成膜性能, 所制得 LB 膜的电学及气敏特性进行了仔细研究。

实 验

一. 试剂及分析

所用试剂都为分析纯。碳、氢和氮的含量用意大利产 1106 型元素分析仪测定; 铜含量用 SP1900 型原子吸收分光光度计测定; 红外光谱用溴化钾压片在 FTS-20 型 Fourier 变换红外光谱仪上测得; 核磁共振谱以氘代氯仿(测定铜酞菁衍生物)或氘代二甲亚砜(测定二腈化合物)为溶剂, 用 JEOL 公司产 FX-100NMR 谱仪测定; 顺磁共振谱是以固体样品在室温或样品的甲苯溶液在 77K 温度下于 JES-FE3AX ESR 谱仪上得到; 紫外光谱以试样的氯仿溶液在东德产 SPCORD UV-VIS 光谱仪上测定。

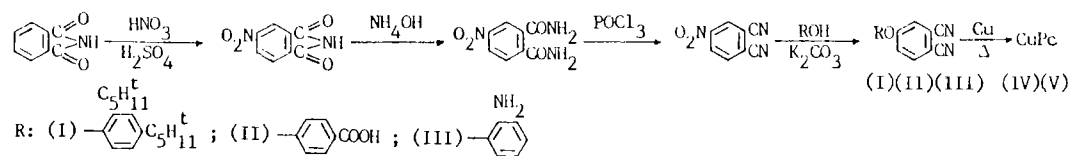
本文于1991年3月19日收到。

* 通讯联系人。

国家自然科学基金资助项目。

二. 配合物的合成

以邻苯二甲酰亚胺为起始原料, 经过如下反应过程, 合成了三种中间体 (I)、(II) 及 (III), 并用这三种化合物合成了两种非对称取代酞菁铜 (IV) 和 (V):



铜酞菁衍生物的结构见图 1。

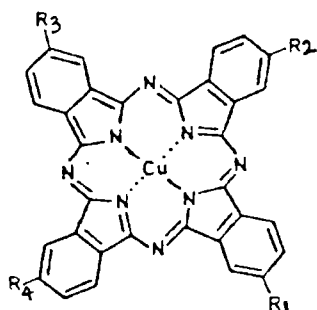
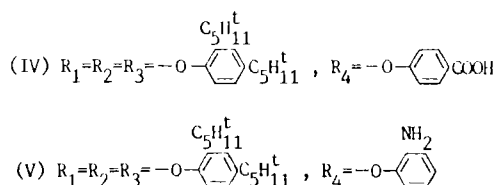


图 1 铜酞菁衍生物 (IV) 及 (V) 的分子结构

Fig.1 Structures of derivatives of phthalocyanine copper(IV) and (V)



4-(2,4-二特戊基苯氧基)邻苯二腈的合成参见文献[1]。

(1) 4-(对羧基苯氧基)邻苯二腈(II)的合成

在氮气保护下, 将 1.39g (10mmol) 对羧基苯酚及 20ml DMSO 溶剂加入一干净充氮的反应瓶中, 边搅拌边缓慢加入 0.87g (5mmol) 4-硝基邻苯二腈及 2.76g (20mmol) 无水碳酸钾混合物。在 30–40℃ 反应 45h。将反应物倒入 50ml 水中, 得透明溶液, 加入稀盐酸, 直至不再析出固体为止, 过滤, 用冷水洗至中性后, 再用热水洗三次, 过滤, 干燥得产物 0.91g, 收率 69%。m.p. 194–196℃; 元素分析 (%) (括号内为计算值): C 67.32(68.18), H 2.76(3.05), N 9.96(10.60); IR(KBr, cm^{-1}): 3080(w), 3030(w), 2660(w), 2540(w), 2230(s), 1680(s), 1610(sh), 1590(s), 1570(sh), 1500(m), 1490(m), 1430(m), 1310(sh), 1295(sh), 1280(s), 1250(s), 1210(s), 1165(s), 1010(m), 950(m), 860(w), 845(m), 770(m), 690(w) 和 520(m); ^1H NMR(ppm): 7.21, 7.30, 7.47, 7.49, 7.55, 7.58, 7.93, 7.98, 8.07, 8.10 和 8.19。

(2) 4-(邻氨基苯氧基)邻苯二腈(III)的合成

操作同前, 其中邻氨基苯酚、DMSO、4-硝基邻苯二腈和无水碳酸钾的用量分别为: 1.09g(10mmol)、10ml、0.87g(5mmol)和 1.38g(10mmol), 反应时间为 40h。待反应完全后,

将反应物倒入 50ml 蒸馏水中, 即能析出固体, 过滤, 每次用 10ml 蒸馏水洗五次, 最后用氯仿萃取, 蒸除氯仿, 得产物 0.87g, 收率 74%, m.p. 126–128℃。元素分析 (%): C 71.47(71.48), H 3.69(3.86), N 17.86(17.67); IR(KBr, cm^{-1}): 3470(s)、3380(s)、3030(m)、2600(w)、2230(s)、1620(s)、1600(s)、1575(m)、1565(s)、1500(s)、1480(s)、1455(m)、1420(m)、1310(s)、1285(s)、1250(s)、1185(s)、1160(w)、1150(w)、1120(m)、1085(m)、950(s)、890(m)、830(m)、780(m)、760(s)、740(s)、520(s)和 480(m); $^1\text{H-NMR}(\text{ppm})$: 5.21、6.58、6.61、6.65、6.67、6.78、6.81、6.84、6.90、7.19、7.22、7.28、7.30、7.59、7.61、7.98 及 8.07。

(3)4-(对羧基苯氧基)-三-4-(2,4-二特戊基苯氧基)酞菁铜(IV)的合成

将 0.27g(0.75mmol)(I)、0.066g(0.25mmol)(II)与 0.064g(1mmol)铜粉用玛瑙研钵充分均匀混合, 倒入一干净充氮的安瓶中, 抽空封管。由 250℃反应 24h, 用氯仿萃取粗产物, 将萃取液中的氯仿蒸除, 即得产物 0.17g, 收率 50%。元素分析 (%): C 74.69(74.15), H 6.43(6.58), N 7.91(7.95), Cu 4.45(4.51); IR(KBr, cm^{-1}): 2950(m)、2910(w)、2860(w)、1720(m)、1600(m)、1470(s)、1400(m)、1230(s)、1085(s)、1050(w)、945(m)、880(w)、820(w)和 740(m); $^1\text{H-NMR}(\text{ppm})$: 0.65、0.71、0.78、1.31、1.61、1.68、5.29、6.74、6.82、7.11、7.25、7.31、7.44、7.72、7.75 和 7.85。

(4)4-(邻氨基苯氧基)-三-4-(2,4-二特戊基苯氧基)酞菁铜(V)的合成

步骤同前, 将 0.23g(0.6mmol)(I)、0.05g(0.2mmol)(III)与 0.11g(1.7mmol)铜粉充分均匀混合, 在 270℃反应 24h, 得产物 0.16g, 收率 54%。元素分析 (%): C 74.19(74.84), H 6.77(6.79), N 9.90(9.13), Cu 3.54(4.60); IR(KBr, cm^{-1}): 2960(m)、2920(sh)、2870(sh)、1600(s)、1470(s)、1390(m)、1260(sh)、1220(s)、1110(sh)、1080(m)、1040(w)、940(m)、870(w)、820(m)和 740(m); $^1\text{H-NMR}(\text{ppm})$: 0.73、1.32、1.62、1.68、1.84、3.67、3.74、3.80、6.84、6.91、7.13、7.25 及 7.32。

三. 铜酞菁衍生物 π -A 曲线的测定及其 LB 膜的制备

将铜酞菁衍生物配成浓度为 0.1mg/ml 的氯仿溶液, 在 Joece-Liebl 等周长 Langmuir 槽中, 用微量进样器, 将溶液小心滴加到清洁平静的水面上。待氯仿挥发完后, 进行 π -A 曲线的测定。以表面压力为 $25\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$, 提拉速度 $2\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 在金制梳状电极上, 用垂直拉膜法, Z 型沉积方式, 制成不同层数的 LB 膜。

结 果 与 讨 论

一. 化合物的合成

取代邻苯二腈化合物是合成铜酞菁衍生物的原料, 因而它的纯度直接影响到铜酞菁衍生物的合成。从各化合物的元素分析结果可以看出, 分析值与计算值吻合得很好。另外, (III) 化合物核磁共振谱在 5.21ppm 处, 出现了氨基质子的吸收峰; (II) 化合物的质谱出现了相对强度为 100 的分子离子峰 (m/e 264)。所有这些结果表明, 合成了预期化合物。

在合成过程中, 由于采用了充分均匀研细和真空中反应(无氧无水), 抑制了付反应的发生, 因而能直接得到较纯的铜酞菁衍生物。其元素分析结果和红外光谱中无 2230cm^{-1} (C=N 键伸缩振动)吸收峰的存在都说明得到了较纯的产物。

二. 配合物的顺磁共振谱

配合物的顺磁共振谱(甲苯溶液)超精细结构表明,铜原子与多个 N 原子配位,说明铜酞菁衍生物已被合成。

三. 紫外光谱分析

对用以拉膜的配合物氯仿溶液进行紫外分析表明,铜酞菁衍生物(IV)及(V)都在 680nm 和 610nm 处出现一强一弱的两个吸收峰,说明配合物(IV)及(V)在此浓度 (0.1mg/ml) 的氯仿溶液中,主要以单分子形式存在^[2],这就保证了用此浓度的氯仿溶液,展开形成的膜是单分子膜。

四. 配合物的 π -A 曲线

对二个铜酞菁衍生物都测定了它们的 π -A 曲线,结果表明,在亚相(水)上展开、压缩、随着表面压力的增大,膜面积一直不停减少,并表现出明显的“气”“固”变化过程,说明能形成较好的 LB 膜。膜崩溃时单个分子在水面上所占面积大约为 $65 \text{ \AA}^2$,这一数值大于酞菁环的横截面积 (约 $40 \text{ \AA}^2$) 小于酞菁环的平展面积 (约 $160 \text{ \AA}^2$)^[3],表明铜酞菁衍生物(IV)及(V)分子是以倾斜方式排列形成单分子膜的。图 2 是配合物(IV)及(V)的 π -A 曲线,由图可见不同的压缩过程,最终得到的单分子在膜中所占面积是相同的,表明配合物(IV)及(V)形成的 LB 膜是可重复的。

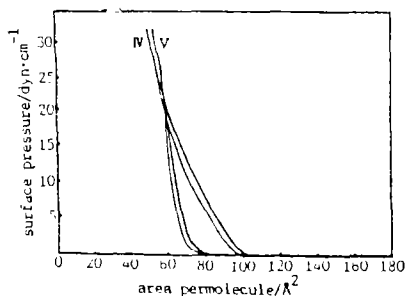


图 2 配合物(IV)及(V)的 π -A 曲线

Fig.2 π -A isotherms of complexes (IV) and (V)

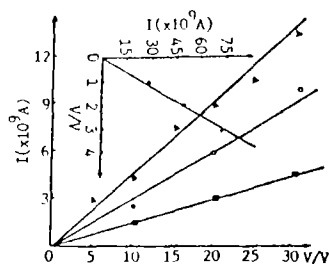


图 3 23 层配合物(V)LB 膜的 I-V 曲线

Fig.3 Electric conductivity of 23 layers LB film of complex(V)

■ in vacuum, ○ in air,

▲ I_2 -doped for 45min. in air,

● I_2 -doped for 24h in air

五. 配合物 LB 膜电学性质

对 29 层(IV)配合物及 23 层(V)配合物的 LB 膜的电学性质进行了研究,发现它们的导电性能与周围环境有关,在真空中的导电能力明显低于在空气中的导电能力(图 3)。若将此 LB 膜放在碘蒸气中掺碘,测定其导电性能发现,(V)配合物随着掺碘时间的增加,其电导也增大,但其电流与电压的线性关系不发生改变(图 3 中小图)。(IV)配合物的 LB 膜掺碘半小时,电导明显增大,但电流与电压的线性关系不改变,但当掺碘 24h 饱和时,LB 膜的电导不仅成数量级增加,而且电流与电压关系也发生了变化,成为指数关系。

六. LB 膜的气敏特性

两种铜酞菁衍生物的LB膜对气体的敏感性不同,其中(IV)配合物对氨气有专一且高灵敏的气敏特性,而(V)配合物对氨气及氮氧化物无响应。固定电压为10伏,测定29层(IV)配合物LB膜在不同氨浓度中的电流,发现随着氨气浓度的增加,电流也相应增大,表明膜对氨气有敏感作用。当氨气浓度为33ppm时,灵敏度($I_{\text{NH}_3+\text{AIR}}/I_{\text{AIR}}$)接近2,说明此材料对氨气敏感性较好,有应用前景。改变酞菁环上的取代基以及相同取代基不同取代方式(对称与非对称取代),对其LB膜的气敏性的影响都是很大的^[1,4,5]。这说明配合物结构与其LB膜气敏性之间有一定内在关系。要探明这一关系还有待于深入地进行研究。

参 考 文 献

- [1] 李亚君、蔡小平、陈文启,应用化学,8(2),6(1991).
- [2] Ogawa, K., Yonehara, H., Shoji, T., Fourth International Conference on LB Films Proc., Cp-17, 272(1989).
- [3] Hua, Y. L., Robberts, G. G., Ahmad, M. M., Petty, M. C., *Phil. Magaz. B*, 53(2), 105(1986).
- [4] Baker, S., Robberts, G. G., Petty, M. C., *IEE Proceedings*, 130(1), 260(1983).
- [5] Wohltjen, H., Barger, W., Snow, A.W., Jarvis, N.L., *IEE Trans. Electron Devices*, ED-32(7), 1170(1985).

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND LB FILMS OF OIL-SOLUBLE ASYMMETRICAL PHTHALOCYANINE COPPER(II) DERIVATIVES

Lin Guanyang Li Wenfan Wang Xinping Chen Wenqi Shen Qi
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

The following two new asymmetric derivatives of phthalocyanine copper, have been synthesized and ascertained through elemental analysis, IR, $^1\text{H-NMR}$, ESR and UV spectra. The complexes are soluble in organic solvents such as dichloromethane, chloroform and toluene very easily, but insoluble in water. The pressure-area isotherms for the complexes show that the complexes have good film-forming ability and the molecules are sloping in the films. The LB films deposited on gold comb electrode by the LB technique according to the Z-type belong to semiconductor, and their conductance can be enhanced by doping iodine. The gas-sensibility of LB films was determined. The results show that the films has good sensibility and selectivity for the vapor of NH_3 .

Keywords: LB film phthalocyanine phthalocyanine copper asymmetrical phthalocyanine
gas sensibility synthesis