

§ 研究简报 §  
§ §  
§ §

## 溴化四-(4-N, N, N-二甲基, 正庚烷基氨基苯基)卟啉钴的合成, L-B膜及其气敏、湿敏特性

文珂 刘玉文 曹锡章  
(吉林大学化学系, 长春 130023)

张彤 顾长志 孙良彦  
(吉林大学电子科学系, 长春 130023)

关键词: 卟啉 L-B膜 气敏 湿敏

卟啉和酞菁是一类大环共轭化合物, 由于其结构和性能以及在生命科学中所起的作用, 使得用 L-B 膜技术研究其结构和功能越来越引起人们的重视。自从 Jones<sup>(1)</sup> 等发现原卟啉 L-B 膜具有较好的光导性以来, 卟啉 L-B 膜的电导性<sup>(2)</sup> 和气体敏感特性<sup>(3)</sup> 相继有人进行过研究, 发现卟啉铜 L-B 膜对二氧化氮有很高的敏感性, 而且有良好的选择性。人工合成的卟啉具有较好的对称性, 对其 L-B 膜的功能也有一些研究, Lecomte 等<sup>(4)</sup> 对其研究较为引人注意, 他们利用双亲性卟啉与咪唑的衍生物以混合和交替膜的形式模拟血红蛋白的氧呼吸作用, 发现它可作为氧的载体, 但这一功能与咪唑在膜中的排列和空间位阻有关。

### 实验部分

#### 一. 溴化四-(4-N, N, N-二甲基, 正庚烷基氨基苯基)卟啉( $H_2TDMHAPPBr$ )的合成

由 4-N, N-二甲基苯甲醛与吡咯在丙酸中缩合得到  $H_2TDMAPP$ 。将  $H_2TDMAPP$  和溴代正庚烷溶于 DMF 中,  $N_2$  气保护下回流 2h, 浓缩, 用乙醚沉降。沉淀干燥后, 用氯仿和甲醇为洗脱液, 在碱性氧化铝柱上进行柱层析, 产率为 50%。元素分析结果为: 实验值: C: 63.5%, H: 7.41%, N: 7.34%; 计算值: C: 63.91%, H: 7.32%, N: 7.46%。在 DMF 中其紫外可见吸收为 442.5nm, 522.0nm, 580.1nm 和 667.0nm。红外光谱在  $1024cm^{-1}$  和  $2918cm^{-1}$ ,  $2850cm^{-1}$ ,  $1471cm^{-1}$  处有卟啉和亚甲基的特征吸收。

#### 二. 溴化四-(4-N, N, N-二甲基, 正庚烷基氨基苯基)卟啉钴的合成

将合成的  $H_2TDMAPPBr$  和醋酸钴在 DMF 中回流 2h, 减压蒸干, 以氯仿甲醇为洗脱液, 在碱性氧化铝柱上进行柱层析, 产率 42%。元素分析结果为: 实验值: Co: 3.28%, C: 61.23%, H: 7.01%, N: 7.11%; 计算值: Co: 3.78%, C: 61.51%, H: 6.92%, N: 7.17%。其紫外可见光谱吸收为 447.2nm, 539.1nm, 606nm; 红外光谱在  $998cm^{-1}$  和  $2920cm^{-1}$ ,  $2853cm^{-1}$ ,  $1471cm^{-1}$  处出现金属卟啉环和亚甲基的特征吸收。

## 结果与讨论

在季胺盐的合成过程中, 由于溴代烷大量过量, 反应可以进行完全。在金属化过程中得到正常产率的钴配合物。该配合物分子中具有亲水的季胺盐和疏水的碳链, 使其在水面上能

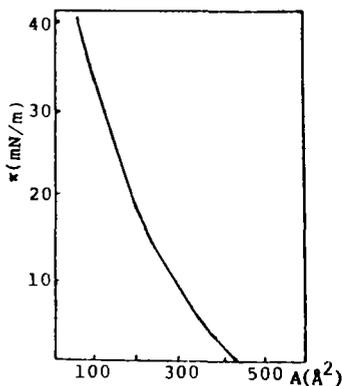


图1 CoTDMHAPPBr的  $\pi$ -A 曲线

Fig. 1 Surface pressure-area isotherm of CoTDMHAPPBr

形成单分子膜。图1为CoTDMHAPPBr的 $\pi$ -A曲线, 崩溃压超过 $35\text{mNm}^{-1}$ , 在 $30\text{mNm}^{-1}$ 时挂得其LB膜, 膜呈I型。对CoTDMHAPPBr LB元件气敏特性研究表明, 该元件对氨气有良好的敏感性, 可监测到 $2.00 \times 10^{-6}\text{mol/l}$ 的氨气, 而对其他气体则无敏感作用, 显示出很高的选择性。图2为不同层数LB膜元件的响应特性曲线, 从图中可以看出, 随着LB膜层数的增加,  $\beta$ (灵敏度)值增大。当氨气的浓度增至 $300 \times 10^{-6}\text{mol/l}$ 时, 吸附达到饱和, 响应时间为25秒, 恢复时间为1分钟。

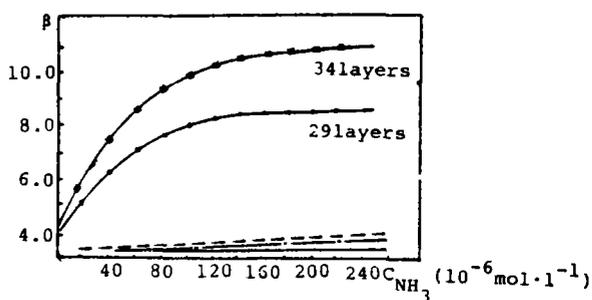


图2 29层、34层CoTDMHAPPBr LB膜响应特性曲线

Fig. 2 Responding characteristic curves of 29 and 34 layers of the CoTDMHAPPBr LB films device  
 — atmosphere of the laboratory  
 - - -  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CO}$   
 - · -  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  ·····

对该元件的湿敏研究表明, 该元件有很好的湿敏特性, 在测试过程中发现, 环境的湿度增大, 元件的电阻值降低很大。图3为该元件的湿敏响应恢复曲线, 从图中可以看出该元件响应和恢复非常迅速, 响应时间为2秒, 恢复时间1.5秒, 这一点正体现了LB膜电阻式敏感元件的优越性。

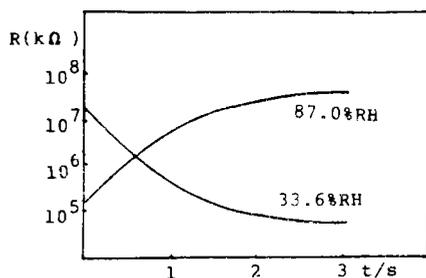


图 3 29 层 CoTDMHAPPBr LB 膜元件湿敏响应恢复曲线

Fig. 3 Responding and recovering processes of 29 layers CoTDMHAPPBr LB films humid sensor

该元件对氨气和湿度都有敏感作用,所以在测试过程中,对某一气体监测时,另一气体的浓度必须低于元件的可监测量。

### 参 考 文 献

- (1) Jones, R., Tredgold, R. H., Hodge, P., *Thin Solid Films*, **113**, 115(1984).
- (2) Jonse, R., Tredgold, R. H., Hoorfar, A., Hodge, P., *Thin Solid Films*, **99**, 25(1983).
- (3) Tredgold, R. H., Young, M. C. J., Hodge, P., Chem, C., Hoorfar, A., *Inst. Electr. Eng., Part I*, **132**, 151(1985).
- (4) Lecomte, C., Baudin, C., Berleur, F., Ruau-del-Teixier, A., Barraud, A., Momecad, M., *Thin Solid Films*, **133**, 103(1985).

## SYNTHESIS, LB FILMS, GAS AND HOMID SENSOR OF COBALT TETRA-(4-N, N, N-DIMETHYLHEPTYLAMINOPHENYL) PORPHYRIN BROMIDE

Wen Ke    Liu Yuwen    Cao Xizhang

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Zhang Tong    Gu Changzhi    Sun Liangyan

(Department of Electronic Science, Jilin University, Changchun 130023)

Amphipathic porphyrin tetra-(4-N, N, N-dimethylheptylamino-phenyl) porphyrin bromide and its cobalt complex were synthesized. The  $\pi$ -A isotherm and film-forming property of the cobalt complex indicate that it can form good LB films. The LB films device of the complex is sensitive to  $\text{NH}_3$  and humid, and has short responding and recovery times.

**Keywords:**    porphyrin    LB film    gas sensor    humid sensor