

研究简报

八—4—(四氢糠氧基)双酞菁衍生物 钼(III)、铈(III)的合成和LB膜的气敏性

张引* 辛春梅 王丹

(吉林省教育学院化学系, 长春 130022)

梁冰洁** 陈文启 席时权

(中科院长春应用化学研究所, 长春 130022)

关键词: 希土双酞菁衍生物 LB膜 气敏性 荧光性
紫外可见光谱 合成

随着LB膜研究的进展,成膜化合物的种类也逐渐增多。其中金属酞菁类LB膜的研究取得了很大进展^[1],近些年来希土双酞菁化合物的研究有所报道。Kirin在1965年首先发表了希土双酞菁化合物的成膜性^[2],有关这类衍生物未见有良好气敏性的报道。我们合成了新型的希土双酞菁衍生物并首次成功地测定了化合物对氨气的气敏特性,为希土双酞菁衍生物的研究开拓了广阔前景。

实 验 部 分

1 试剂和分析方法

所有试剂及溶剂为分析纯。碳、氢、氮含量在意大利1106型元素分析仪上测定;红外光谱是将产物用KBr在Perkin-Elmer 580B型红外光谱仪上测得;希土元素含量用EDTA配位滴定法测定;¹H核磁共振谱是以氘代氯仿为溶剂,在Varian Unity 400核磁共振谱仪上测得;紫外光谱是以氯仿为溶剂,在德国产的3PCORD可见光谱仪上测得; π A曲线和膜材料的制得是在芬兰KSV-5000双层拉膜机上得到。铈配合物的荧光测定是在美国产SPEX FL 2T2荧光光谱仪上得到。

2 希土双酞菁衍生物的合成

2.1 4-(四-氢氧糠基)邻苯二腈(1)的合成 按文献^[3],将2.5 g(14.45 mmol) 4-硝基邻苯二腈,2.0 g(19.60 mmol)的四氢糠醇和25 ml的DM SO加入瓶中,在3 h内分次加入3.0 g无水K₂CO₃,混合物在氨气保护下在45~50℃搅拌24 h,放冷至室温,搅拌下把反应混

收稿日期: 1995-12-18。

* 通讯联系人。

** 东南大学94级博士生。

第一作者: 张引,女,38岁,副教授。研究金属酞菁的合成、气敏性、荧光性等。

合物缓慢倒入 500 ml 冰水中过滤。将沉淀用蒸馏水洗至中性, 自然干燥后用甲醇重结晶。得产物 1.9 g, 收率 43.8% mp 90~ 91。

2.2 八-4-(四氢糠氧基)酞菁钕(III) (A) ($\text{NdC}_{104}\text{H}_{97}\text{O}_{16}$ 简称为 NdHPc_2R_8 , R = 四氢糠氧基)的合成 氮气保护下将 1.5 g (6.57 mmol) 的(1)与 0.25 g (0.823 mmol) 的无水 $\text{Nd}(\text{Ac})_3$ 在 260 反应 24 h, 得蓝色产物, 溶于氯仿中, 过滤。通过 10% 的甲醇的氯仿色谱柱, 收集绿色溶液, 蒸出溶剂后得到绿色粉末, 产物 2.1 g, 产率 67.2%。八-4-(四氢糠氧基)酞菁铕(III) (B) 的合成与此过程相似, 得产物 1.9 g, 产率 61.2%。

3 希土双酞菁衍生物 π -A 曲线的测定及 LB 膜的制备

将希土双酞菁衍生物配成浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯仿溶液, 在芬兰 KSV-5000 双层拉膜机用微量进样器, 将溶液小心滴加到清洁的水面上, 待氯仿完全挥发后, 进行 π -A 曲线的测定。以表面压力为 20 mN/m, 提拉速度为 5 mm/min, 用垂直拉膜法, Z、Y 型沉积方式, 分别转移到石英基片和金制梳状电极上, 制成不同层数的 LB 膜。

结果与讨论

1 希土双酞菁的表征

元素分析: 化合物的元素分析数据(括号中是计算值)%, (A)Nd(III) 7.21 (7.31); C 62.48 (63.38); H 4.51 (4.92); N 10.61 (11.38); (B)Eu(III) 7.25 (7.68); C 64.18 (63.11); H 4.62 (4.95); N 10.80 (11.32); IR (KBr): 2860(m), 2218(sh), 1600(s), 1582(s), 1490(m), 1480(s), 1472(s), 1251(s), 1080(s), 818(sh) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (ppm): 1.48~ 2.15 (32H), 3.85~ 4.46(40H)。

2 π -A 曲线和成膜性

π -A 曲线(图 1)均有明显的“气—液”、“液—固”转变阶段, 说明这二种希土酞菁衍生物都有很好的成膜性。随着表面压力的增加, 膜面积不断减小直至崩溃, 此时的表面压力从图中可以看出 A、B 分别为 35、65 mN/m; 由此得出每个分子占有面积 1.2 和 1.8 (nm^2)。在膜崩溃时单分子在亚相上所占的面积 A 小于酞菁分子的平展面积[约 1.6 (nm^2)]^[4]。表明该衍生物以倾斜方式排列形成的单分子膜。B 大于酞菁分子的平展面积, 表明该衍生物以平展方式排列形成的单分子膜。

3 紫外可见光谱

配合物 A、B 在氯仿稀溶液 UV-VIS 吸收光谱和 12 层 LB 膜的 UV-VIS 吸收光谱(图 2), 均在 620~ 665、635~ 700 nm 之间出现两对吸收峰。由于双酞菁钕分子中, 钕离子处于两个平行但交错 45 角的中心位置, 其中一个酞菁环相对钕原子是浅碟形的, 而另一个是平面

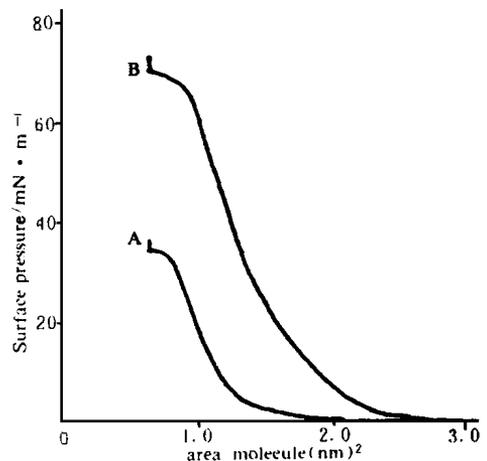


图 1 配合物 A、B 的 π -A 曲线(25 °C)

Fig. 1 Surface pressure isotherm for A, B in water subphase at 25 °C

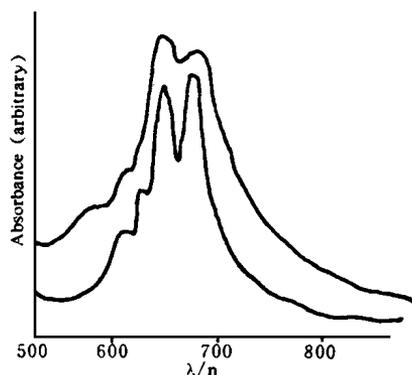


图2 配合物A的UV-Vis谱

Fig. 2 UV-Vis absorbance of NdPc₂H
[O(CH₂)₃CHCH₂O]₈ in chloroform solution
(bottom) and LB film (top)

加, 电流也增大。表明A材料对氨气有敏感作用, 20 ppm NH₃的实验条件, 响应时间为37秒, 恢复时间为1分钟(表)。此结果可与铜酞菁衍生物优异的气敏性相比^[6], 如四-4-(2, 4-二特戊基苯氧基)酞菁铜在20 ppm氨气下响应时间为47秒, 恢复时间为2.4分。

表 配合物的LB膜材料对氨气的气敏性比较

Table 12 Films Compared with Responding and Recovering Time at Different NH₃ Concentrations

LB films	sensitivity	NH ₃ concentration (ppm)				
		20	40	60	80	100
A	response (s)	37	30	15	10	9.0
	recovery (min)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
asyCuPc	response (s)	33	20	15	-	10
	recovery (min)	1.5	1.4	1.0	-	1.0
tapCuPc	response (s)	47	31	21	18	16
	recovery (min)	2.4	1.8	1.7	-	1.0

参 考 文 献

- [1] 席时权, 金尚德, 陈文启, 应用化学, **10**(3), 1~7(1993).
- [2] Kirin, I. S., Moskalar, P. N., Yu, A., *Russ J. Inorg. Chem.*, **10**, 1065(1965).
- [3] 张引, 陈文启, 高等学校化学学报, **14**(11), 1483~1486(1993).
- [4] Liu Y. Q., Kiyootaka et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 440~443(1991).
- [5] Gerd N. L. M., Kevin M. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4835~4836(1980).
- [6] 吕安德, 蒋大鹏, 李亚君等, 应用化学, **9**(1), 69(1992).

的^[5]。两个酞菁环稍有不同, 处于平面酞菁环的π键共轭较完全, π-π*跃迁在625, 665 nm处发生, 移向短波方向。

4 LB膜的荧光性

以激发光为374 nm, 辐射光为617 nm, 分别测定配合物B在氯仿溶剂中10、40层Y型沉积LB膜的荧光性, 发现配合物的相对荧光强度随着LB膜层数增加而增加。配合物在不同溶剂中的荧光性质以及其他物质掺杂对荧光性的影响, 有关研究正在进行中。

5 LB膜的气敏性

配合物A对氨气有专一的气敏性, 对氮氧化物无响应。而配合物B对两者都无响应。固定电压为10伏, 测定12层(Z型)配合物在不同氨浓度中的电流, 发现随着氨气浓度的增

**PREPARATION OF Nd(III), Eu(III)-OCTA-4(TETRAHYDROFURFUROXY)
PHTHALOCYANINE AND SENSIBILITY
ELECTROCHEMISTRY OF THEIR LB FILMS**

Zhang Yin Xin Chunmei Wang Dan

(Jilin Educational College, Changchun 130022)

Liang Bingjie Chen Wenqi Xi Shiquan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

In this paper, Nd(III), Eu(III)-octa-4(tetrahydrofurfuroxy) phthalocyanine was synthesized and characterized by elemental analysis, IR, ¹H NMR. The compounds have good film-forming ability. The LB films deposited on gold comb electrode by the LB technique according to the z-type. The gas-sensitivity of LB films was determined. The results show that the films have good sensibility and selectivity for the vapor of NH₃. And it comparable with copper(II) phthalocyanine.

Keywords: rare-earth bisphthalocyanine derivatives LB-film gas-sensitivity
fluorescence UV-Vis synthesis