

13)
86-91

4,4',4'',4'''-四酰胺基金属酞菁的热稳定性

肖佳民 潘恩庭 梁福沛
(广西师范大学化学系 桂林 541004)

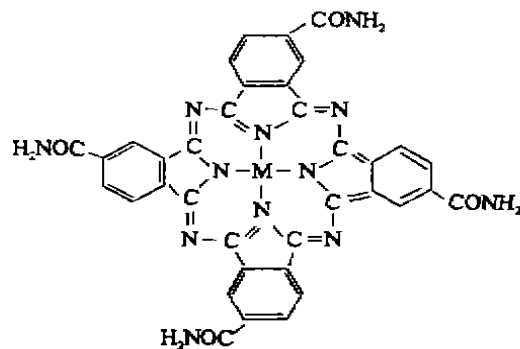
李庆远
(广西师范大学测试中心)

TQ613.5

摘要 用差热分析仪及热重分析仪对七种酰胺金属酞菁进行了系统的分析, 找出了它们在氮气及空气中的热稳定性大小。用热重曲线求出了配合物所含的结晶水数目。

关键词 热分析 金属酞菁, 热稳定性

四酰胺基金属酞菁是由金属酞菁大环上被四个酰胺基(-C-NH₂)取代而形成的配合物, 其结构式见图1。



简写: MPc(CONH₂)₄
M: 金属离子
PC: 酞菁阴离子

图1 4,4',4'',4'''-四酰胺基金属酞菁的结构

近十多年来对金属酞菁的研究日益活跃, 这不但是由于它在催化、半导体、光化学、染料、太阳能电池等方面有着广泛的应用, 而且它与其结构相似的金属卟啉一样用于研究生物体中呼吸系统氧的传送和能量传递, 这就引起人们越来越大的兴趣与注意^[1]。

四酰胺基金属酞菁是合成水溶性四羧基金属酞菁的中间物, 它本身还可参与化学反应转变成其他更有用的物质。探索这类物质的热稳性, 主要是为研究其性能及应用提供前提。资料查阅表明, 迄今为止, 还未有这类物质热分析方面的报道, 本文对这类物质进行了系统的分析, 得出了它们热分解的起始温度及热稳定性大小。

1 实验

1.1 4, 4', 4'', 4'''-四酰胺基金属酞菁[M₂Pc(CONH₂)₄]的合成

金属氯化物: 偏苯三酸酐: 尿素 = 1:2:20(摩尔比), 钼酸铵 1g, 三者混匀, 加热至170℃, 搅拌反应2小时, 得蓝黑色固体。用沸水洗固体4~6次, 然后用二甲亚砜(DMSO)溶解, 过滤, 滤液中加稀盐酸析出沉淀, 用水、乙醇洗涤沉淀数次, 100℃下真空干燥即得产品。

1.2 差热分析 使用日本岛津DTA-40差热仪, 参考物质 α -Al₂O₃; 升温速率5℃/min; 气体流量: 50mL/min。

1.3 热重分析 约8mg样品置于日本岛津TGA-40热重仪中, 以5℃/min的速度升温录谱。

1.4 红外光谱 使用美国SDXB傅立叶变换红外光谱仪测定。

1.5 紫外光谱 使用日本UV-3400紫外可见近红外分光光度计测定。

1.6 元素分析 使用美国PE-2400元素分析仪测定。

2 结果与讨论

2.1 产物的IR, UV/vis及元素分析

以CoPc(CONH₂)₄·4H₂O为例, 其结果列于表1。

表1 CoPc(CONH₂)₄·4H₂O的IR UV/vis及元素分析

IR	1659(S)	1321(S)	1089(m)	772(W)	716(S)	cm ⁻¹
UV/vis: λ_{\max}	DMSO	667nm		335nm		
元素分析:	理论值: C: 53.01%	H: 3.44%	N: 7.85%	Co: 7.24%		
	实测值: C: 52.9%	H: 3.48%	N: 7.48%	Co: 7.02%		

S: 强 m: 中等 W: 弱 DMSO: 二甲亚砜

红外光谱中, 1659cm⁻¹为酰胺羰基吸收, 1321、1089、772、716cm⁻¹为酞菁环特征吸收峰^[1]; UV/vis中的667nm及335nm为酞菁大环 π - π^* 跃迁所产生的特征峰^[2]; 元素分析结果与理论值基本相符, 由此可知产物是我们所希望得到的。

2.2 综合TG、DTA法的分析结果得图2~5的热分析图。

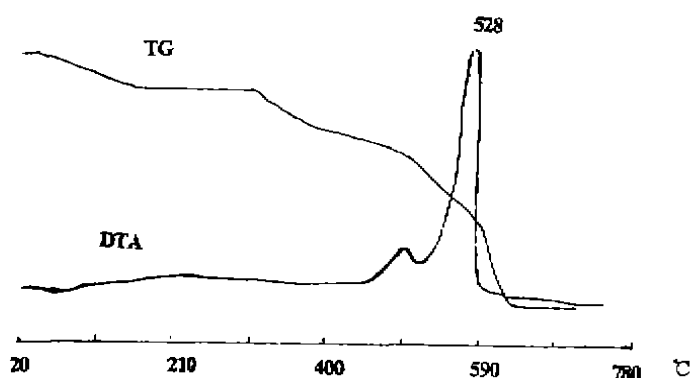


图2 CoPc(CONH₂)₄在空气中的热分析图

Fig.2 Diagram of thermal analysis for CoPc(CONH₂)₄ under air atmosphere

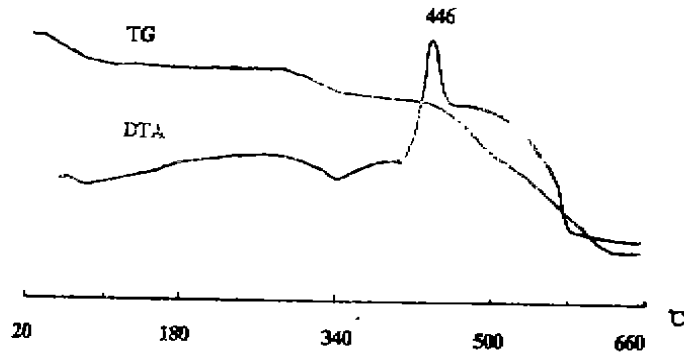


图3 $\text{CuPt}(\text{CONH}_2)_4$ 在氮气中的热分析图

Fig.3 Diagram of thermal analysis for $\text{CuPt}(\text{CONH}_2)_4$ under N_2 atmosphere

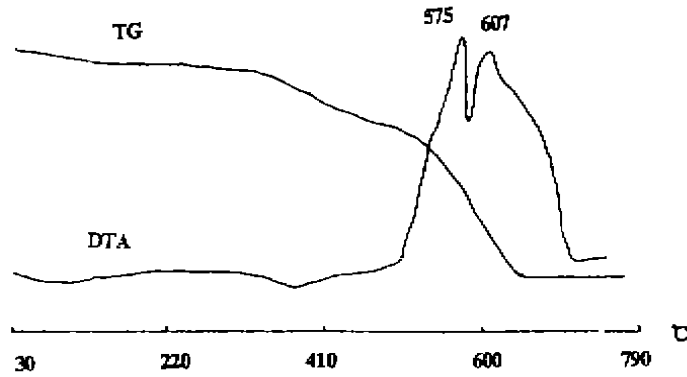


图4 $\text{MgPt}(\text{CONH}_2)_4$ 在空气中的热分析图

Fig.4 Diagram of thermal analysis for $\text{MgPt}(\text{CONH}_2)_4$ under air atmosphere

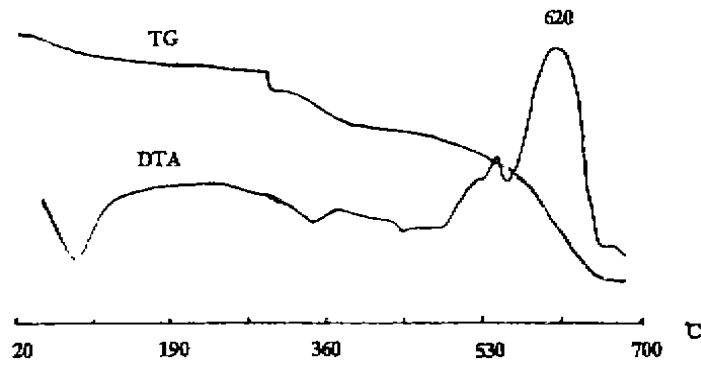


图5 $\text{ZnPt}(\text{CONH}_2)_4$ 在氮气中的热分析图

Fig.5 Diagram of thermal analysis for $\text{ZnPt}(\text{CONH}_2)_4$ under N_2 atmosphere

从全部热分解图中找出热分解时热解效应的开始温度 (Ti) 与结束温度 (Tf), 分别列于表 2 与表 3。

表 2 在氮气氛下金属酞菁热分解温度 (单位: °C)

配合物	颜色	形状	热分解	
			Ti	Tf
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Pc}(\text{CONH}_2)_4$	蓝黑色	粗晶	310	450
$\text{CoPc}(\text{CONH}_2)_4$	紫红色	粗晶	415	555
$\text{NiPc}(\text{CONH}_2)_4$	蓝黑色	粗晶	446	575
$\text{CuPc}(\text{CONH}_2)_4$	紫红色	粗晶	409	446
$\text{ZnPc}(\text{CONH}_2)_4$	蓝黑色	粗晶	340	620
$\text{MgPc}(\text{CONH}_2)_4$	蓝黑色	粗晶	495	590
$\text{MnPc}(\text{CONH}_2)_4$	蓝黑色	粗晶	357	611

表 3 空气氛下金属酞菁热分解温度 (单位: °C)

配合物	热分解	
	Ti	Tf
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Pc}(\text{CONH}_2)_4$	316	539
$\text{CoPc}(\text{CONH}_2)_4$	420	528
$\text{NiPc}(\text{CONH}_2)_4$	406	459
$\text{CuPc}(\text{CONH}_2)_4$	411	478
$\text{ZnPc}(\text{CONH}_2)_4$	377	577
$\text{MgPc}(\text{CONH}_2)_4$	497	607
$\text{MnPc}(\text{CONH}_2)_4$	352	613

2.3 从表 2、表 3 中数据可知, 四酰胺基金属酞菁在 N_2 气中的热稳定性为: $\text{MgPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{NiPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{CoPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{CuPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{MnPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{ZnPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{Fe}^{\text{III}}\text{Pc}(\text{CONH}_2)_4$ 。

在空气中稍有差异, 顺序为: $\text{MgPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{CoPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{CuPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{NiPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{ZnPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{MnPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{Fe}^{\text{III}}\text{Pc}(\text{CONH}_2)_4$ 。

从表 2、表 3 数据中还可看出, 金属酞菁在氮气及空气中的热稳定性相差不大。

一般认为, 螯合物热分解开始温度与配位键强度成反比关系, 因为热分解开始时配位键并不断裂而在螯合环上断链, 配位键越强则螯合环上键越弱并易于断裂³⁾。因此这些螯合物在 N_2 中配位键强度次序为: $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Pc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{ZnPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{MnPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{CuPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{CoPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{NiPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{MgPc}(\text{CONH}_2)_4$ 。在空气中顺序为 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Pc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{MnPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{ZnPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{NiPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{CuPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{CoPc}(\text{CONH}_2)_4 > \text{MgPc}(\text{CONH}_2)_4$ 。

2.4 分析所有热分析图, 还可看出, 这些酰胺基金属酞菁在氮气及空气中的热分解过程有所不同。在空气中, DTA 图上除失水峰外, 只有一个热分解放热峰, 而在氮气中, 除失水峰外, 会出现多个峰, 有些还出现吸热峰。根据酰胺基金属酞菁的结构, 可推测在氮气中的热分解过程为:

$$\text{MPc}(\text{CONH}_2)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[-n\text{H}_2\text{O}]{100 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}} \text{MPc}(\text{CONH}_2)_4 \xrightarrow[\text{失 NH}_3, \text{CO}]{300 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}} \text{B} \xrightarrow[\text{热分解}]{400 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}} \text{金属氧化物、氮化物或碳化物。}$$

根据这个过程, 利用酰胺基金属酞菁热分解 TG 图, 我们算出了它们所带结晶水的数目, 其结果见表 4。

表 4 酰胺酞菁所含结晶水数目

配合物	结晶水数目
CuPc(CONH ₂) ₄	4
ZnPc(CONH ₂) ₄	4
FePc(CONH ₂) ₄	4
CoPc(CONH ₂) ₄	4
NiPc(CONH ₂) ₄	4
MgPc(CONH ₂) ₄	4
MnPc(CONH ₂) ₄	4

从表 4 中的数据可知, 根据 TG 曲线图得出的含水数目与元素分析结果相同。

3 结论

本文对合成出的几种酰胺基金属酞菁进行了系统的热分析, 得到了它们在 N₂ 及空气中的 TG 及 DTA 曲线, 找出了热分解的起始温度及结束温度。热分析的结果表明在氮气中的热稳定性顺序为 MgPc(CONH₂)₄ > NiPc(CONH₂)₄ > CoPc(CONH₂)₄ > CuPc(CONH₂)₄ > MnPc(CONH₂)₄ > ZnPc(CONH₂)₄ > Fe[□]Pc(CONH₂)₄; 空气中的热稳定性顺序为 MgPc(CONH₂)₄ > CoPc(CONH₂)₄ > CuPc(CONH₂)₄ > NiPc(CONH₂)₄ > ZnPc(CONH₂)₄ > MnPc(CONH₂)₄ > Fe[□]Pc(CONH₂)₄。同种酰胺基金属酞菁在氮气及空气中的热稳定性相差不大, 但 NiPc(CONH₂)₄ 在氮中的热稳定性要高于空气中的热稳定性。

4 参考文献

- 1 詹梦雄等, 金属酞菁的热稳定性, 厦门大学学报, 自然科学版, 1986, 25(2):192
- 2 Elsevier Sequoia SA. Autoxidation of mercaptans promoted by a bifunctional catalyst prepared by polymer attachment of cobalt phthalocyanine, Journal of Molecular Catalysis, 1979, 5:109-123.
- 3 陈再鸿等, 稀土金属与 IVA 族的金属酞菁配合物的热分析, 厦门大学学报自然科学版, 1988, 27(6):665
- 4 Makromol. chem. Functional Metal-porphyrane derivatives and their polymers, Hirofusa Shirai, 1980, 181:575-584

The Thermal Stabilities of Metal—4,4',4'',4''' — tetracarboxamidophthalocyanine

Xiao Jiamin Pan Enting Liang Fupei

(Department of Chemistry, Guangxi Normal University)

Li Qingyuan

(Center of Testing, Guangxi Normal University)

Abstract We had systematically done the thermal analyses of Seven Metal-tetracarboxamide-phthalocyanine complexes with DTA and TGA. The order of their thermal stabilities under N_2 atmosphere was found to be: $MgPc(CONH_2)_4 > NiPc(CONH_2)_4 > CoPc(CONH_2)_4 > CuPc(CONH_2)_4 > MnPc(CONH_2)_4 > ZnPc(CONH_2)_4 > Fe^{III}Pc(CONH_2)_4$. The order of their thermal stabilities under air atmosphere is somewhat different. The number of crystal water was obtained with TG curve.

Key Words Thermal Analysis; Metallophthalocyanine

(上接 85 页)

The New Progress of PTC: GL-PTC and its Applications

Su Guifa

(Chemical Department of Guangxi Normal University, Guilin 541004)

Abstract In this paper, we reviewed the principles of GL-PTC and its applications in the Organic Syntheses.

Key Words GL-PTC; Organic Syntheses