

单分子 2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物与 Cr(III)的配合物的合成和气敏性研究

傅铁祥* 曹 军 汤跃群 黄道昌

(长沙电力学院化学系 长沙 410077)

摘 要 合成了 Cr(III)与一分子 2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物 (bipyO₂) 形成的配合物。用元素分析、摩尔电导、红外光谱和紫外光谱表征了配合物的组成并研究了它的气敏特性。实验结果表明,该配合物的化学式为[Cr(bipyO₂)Cl₂]Cl; 对氨气具有良好的敏感性和选择性。用它制作的传感器可用于监控 $2.0 \times 10^{-5} \sim 2.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨气。

关键词 配合物 2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物 合成 三氯化铬

Synthesis and Gas Sensitive Properties of Mono Complex of 2,2'-bipyridine-1,1'-Dioxide with Chromic Chloride

Fu Tiexiang, Cao Jun, Tang Yuequn, Huang Daochang

(Changsha University of Electric Power, Changsha, 410077)

Abstract The mono complex of 2,2'-bipyridine-1,1'-dioxide with chromic chloride was synthesized. The composition of the complex with the formula [Cr(bipyO₂)Cl₂]Cl was investigated by elemental analysis, IR, UV-vis and molar conductivity. The gas sensitive properties of the complex were also studied. The results indicate that the complex has high sensitivity and selectivity to ammonia. The sensor manufactured by the complex could be used to detect and control NH₃ in the concentration range of $2.0 \times 10^{-5} \sim 2.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words Complex, 2,2'-Bipyridine-1,1'-dioxide, Synthesis, Chromic chloride

20 世纪 60 年代, Simpson 等一些化学家对 2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物的过渡金属配合物开展了广泛的研究^[1-3], 他们在无水乙醇或水溶液中合成了 [CrL₃](ClO₄)₃ · H₂O、[CrL₂Cl₂](ClO₄) · H₂O、[CrL₂Cl₂][PtCl₄]及[CrL₃](NO₃)₃ 等一系列配合物。过渡金属与 2,2'-联吡啶形成单一配体的配合物也有研究^[4]。但单分子 2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物作配体与三氯化铬形成的配合物还未见文献报道。笔者以无水三氯化铬和 bipyO₂ 为原料, 合成了一种新配合物 [Cr(bipyO₂)Cl₂]Cl, 并对它的气敏性进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料制备和试剂

bipyO₂ 按文献[1]的方法合成, 经重结晶得白色针状晶体, 熔点 297℃, 与文献值相符。元

傅铁祥 男, 42 岁, 副教授, 主要从事功能材料研究。

湖南省自然科学基金资助项目(01JJY3010)

2001-10-12 收稿, 2002-05-20 修回

素分析($C_{10}H_8N_2O_2$), 实测值(计算值)/%: C 63.84(63.85), H 4.28(4.25), N 14.8(14.89), 由红外光谱进一步确证(见表 1)。无水三氯化铬及 DMF 均为分析纯级。

1.2 配合物的合成

取 1.5835g 无水 $CrCl_3$ (1.0×10^{-2} mol)溶于 25ml DMF 中, 微热, 待固体完全溶解后冷却、过滤, 得溶液 A。另取 1.8818g (1.0×10^{-2} mol)bipyO₂ 溶于 25ml 热 DMF 得溶液 B。在搅拌、加热下将 B 滴入 A 后, 搅拌, 回流 20 min, 析出桃红色沉淀。过滤、洗涤, 真空干燥(120°C) 3h 得标题配合物。产率为 95.3%。

1.3 气敏传感器的制作及测试

在配合物固体中掺入一定比例的粘合剂和低挥发溶剂, 研磨数小时。将研磨料稀释, 用电动喷枪喷涂到做好铂电极的 Al_2O_3 瓷管上, 在 105°C 干燥 1h, 经表面氮气氛处理技术修饰后焊接在管座上。传感器的气敏特性在厚膜电阻旁热式传感器常规测试线路中, 采用静态配气法分别测试了传感器在不同温度、不同浓度和不同工作电压下对 H_2 、 O_2 、 N_2 、 C_2H_5OH 、 CH_3OH 、 C_6H_6 、 C_7H_8 、 $C_4H_{10}O$ 、 C_3H_6O 、THF、 H_2O 、 NH_3 等不同气体(或蒸气)的敏感性。

2 结果讨论

2.1 配合物的表征

配合物中元素分析, 实测值(计算值)/%: C 34.69(34.66), H 2.41(2.32), N 8.06(8.09), Cl 30.65(30.69), Cr 15.04(15.01)。该配合物的分子式为 $Cr(bipyO_2)Cl_3$ 。摩尔电导率数据为 $112 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$, 表明该配合物为 1:1 型电解质。结构简式为 $[Cr(bipyO_2)Cl_2]Cl$ 。表 1 为配合物和配体的红外光谱特征吸收数据。

表 1 $[Cr(bipyO_2)Cl_2]Cl$ 和 bipyO₂ 的红外光谱吸收带
Tab.1 Infrared Absorption Bands of $[Cr(bipyO_2)Cl_2]Cl$ and bipyO₂ (cm^{-1})

Compound	ν_{N-O}/cm^{-1}	ν_{Cr-O}
bipyO ₂	1262, 1246; 852, 838	
$[Cr(bipyO_2)Cl_2]Cl$	1244, 1212; 846	418

由表 1 可见, 配体 bipyO₂ 在自由状态时分子内 N-O 键的各伸缩振动特征吸收峰的频率与文献值^[3]一致。配合物中 bipyO₂ 分子内 N-O 键的各伸缩振动特征峰都有出现, 但频率比自由 bipyO₂ 都有不同程度的降低, 表明 bipyO₂ 通过它的两个氧原子与 Cr(III)配位。在 418nm 处出现中强的新吸收峰, 可将它指定为 ν_{Cr-O} 的吸收, 佐证了 bipyO₂ 通过氧原子与 Cr(III)配位。

配合物及配体的紫外吸收光谱是在波长范围为 400~200nm, 水作溶剂, 样品浓度为 $10^{-5}mol \cdot L^{-1}$ 条件下测定的。自由 bipyO₂ 在 $\lambda_{max}=216$ nm 处和 259 nm 处出现 2 个最大吸收带, 与文献报道值^[2]一致, 配合物 $[Cr(bipyO_2)Cl_2]Cl$ 在 217 nm 与 260nm 附近亦有 2 个最大吸收带(摩尔吸光系数分别为 3.4×10^4 和 2.3×10^4), 他们属 $\pi - \pi^*$ 跃迁吸收。在 325nm 附近也有一吸收带, 该吸收带为 n- π^* 跃迁吸收。所有吸收峰的位置都向长波方向略有移动, 这是配体与 Cr(III)之间发生电荷转移引起的。进一步表明 bipyO₂ 与 Cr(III)发生了配位作用。

2.2 配合物的气敏特性

2.2.1 选择性 气体浓度对用标题配合物制作的厚膜气敏传感器膜电阻的影响示于图 1, 由图 1 可见, 只有氨气浓度的增加才使膜电阻显著降低, 说明传感器对氨具有很高的选择性。即传感器只对氨有着良好的应答, 对其它气体不产生响应。这是由于 NH_3 具有很强的配位能力, 能与 $[\text{Cr}(\text{bipyO}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 中的 $\text{Cr}(\text{III})$ 形成一种配位吸附, 并供给电子使膜中负电荷增加而降低电阻。

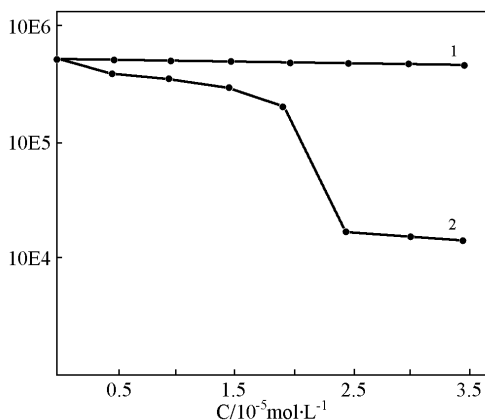


图 1 传感器电阻与气体浓度的关系

Fig.1 The relation between the resistance of sensor and gas concentration

1 H_2 , O_2 , N_2 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_6H_6 , C_7H_8 , $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, THF , H_2O , 2 NH_3

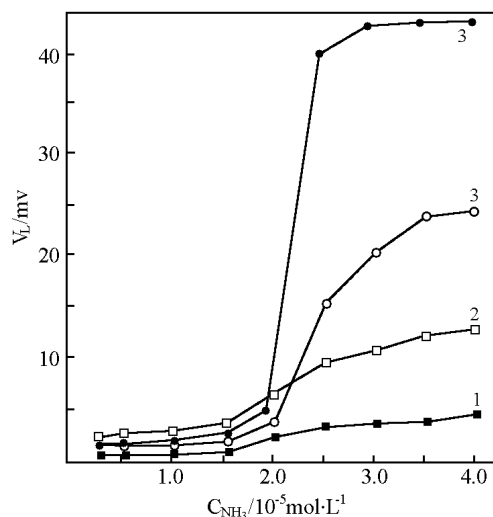


图 2 传感器的响应特性

Fig.2 The responsive characteristics of the sensor

1 $V_H = 0\text{V}$ $V_C = 5\text{V}$, 2 $V_H = 0\text{V}$ $V_C = 10\text{V}$, 3 $V_H = 0\text{V}$ $V_C = 15\text{V}$,
4. $V_H = 0\text{V}$ $V_C = 20\text{V}$

2.2.2 输出响应特性 图 2 为传感器对氨气的响应特性曲线, 从图中可以看出, 在给定温度和工作电压下, 传感器的输出电压总是随氨气浓度的增加而增大。在室温和工作电压为 15V 时, 输出电压在氨气浓度为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 2.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 间产生突跃, 改变值达 40m。这是因为输出电压正比于 NH_3 的吸附量, NH_3 与 $\text{Cr}(\text{III})$ 形成配位吸附时, 受到配合物中原有配体 bipyO_2 和 Cl^- 的阻碍, 只有当 NH_3 分压超过某一临界值(阈值)后, 才能突破位阻有效形成配位吸附。当配位吸附达到饱和时, 输出电压不再随氨浓度的增大而大幅度地增加。响应时间为 25s, 恢复时间约 40s。传感器的这一输出特性可用于涉氨化工生产中氨气浓度的自动控制。

2.2.3 灵敏度与温度的关系 配合物的氨敏性受温度的影响, 传感器的灵敏度随加热电压(V_H)的改变情况如图 3 所示。加热时, 传感器的灵敏度急剧减小, 当 $V_H > 2\text{V}$ 后, 配合物对氨气不再敏感。这是因为温度升高会使 NH_3 分子运动和配键的振动加剧, 从而使 NH_3 与 $\text{Cr}(\text{III})$ 的弱配位受到破坏, 导致灵敏度降低。

在相同温度下, 配合物的氨敏性也受工作电压(V_C)的影响(图 2), 只有在 $V_C > 10\text{V}$ 后, 传感器才对氨气产生明显的响应。这是因为驱动由氨供给的电子需要一定的能量, 一定的工作电压是必需的。但工作电压太高会因膜上积累电荷对 NH_3 产生排斥而降低敏感性。一般地, 所需工作电压的大小与 NH_3 同气敏材料形成的配位吸附强弱相关。也与配位吸附中电荷的转移程度有关。

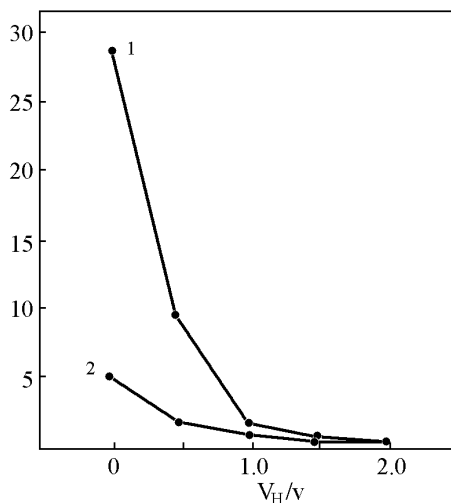


图 3 温度对传感器灵敏度的影响

Fig.3 The relation between sensitivity of sensor and the temperature

1 $C_{\text{NH}_3} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2 $C_{\text{NH}_3} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.2.4 稳定性 取二个元件通电, 加热(105°C)老化一周后, 再分别重复进行上面测量(取五个浓度点), 前后两次测量读数基本吻合, 偏差在 $\pm 4\%$ 以内, 初始值(干燥洁净空气中的输出电压)基本不变。传感器的最佳工作温度为 $0 \sim 45^\circ\text{C}$ 。

参考文献

- [1] Simpson P G, Vinciguerra A, Quagliano J V. Inorg. Chem., 1963, 2: 282~291.
- [2] Karayannis N M, Specia A N, Chasan D E et al. Coord. Chem. Rev., 1976, 20: 37~71.
- [3] Thornton D A, Watkins G M. J. Coord. Chem., 1992, 25: 317~326.
- [4] Wilde R E, Srinivasan T K K, Ghosh S N. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, 35: 1017~1024.
- [5] 邓景发. 催化作用原理导论. 长春: 吉林科学出版社, 1984.