

含二茂铁和双噻唑的聚合席夫碱的合成与性能研究

Study on Properties and Synthesis of Polymer Schiff

Base with Ferrocene and Bithiazole

熊国宣^{1,2}, 曾东海^{1,2}, 周瑜芬¹, 陆春华²

(1 核资源与环境教育部重点实验室(东华理工大学), 南昌 330013;

2 江苏省无机及其复合新材料重点实验室(南京工业大学), 南京 210009)

XIONG Guoxuan^{1,2}, ZENG Donghai^{1,2}, ZHOU Yufen¹, LU Chunhua²

(1 Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment (East China Institute of

Technology), Ministry of Education, Nanchang 330013, China; 2 Key Laboratory of New Mat-

erials of Inorganic and Its Composites(Nanjing University of Technology), Nanjing 210009, China)

摘要: 以丁二酮、液溴和硫脲为原料经过有机合成反应制得 2,2'-二氨基-4,4'-联噻唑(DABT);利用合成的 DABT 和二茂铁甲醛通过缩合反应得到小分子二茂铁席夫碱,利用傅列德尔-克拉夫茨反应原理制备了聚合二茂铁席夫碱;再将金属铁、镍和铜的硫酸盐掺杂聚合物得到其金属配合物,利用红外、¹H 核磁表征了产物的结构,用四探针测试仪和古埃磁天平测试了产物的电导率和磁性能。实验结果表明:合成产物是聚合二茂铁基席夫碱,其电导率为 $1.61 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,处于半导体范围;掺杂有 Fe^{2+} , Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的硫酸盐配合物的磁增重均比未掺杂的聚合物有明显的提高,其中掺杂 Cu^{2+} 金属离子的配合物性能最好,这暗示它可作为一类新型的有机功能电磁材料。

关键词: 二茂铁;双噻唑;席夫碱;合成;性能

中图分类号: TM 243; TQ328.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)11-0001-04

Abstract: The DABT was synthesized with 2,3-butanedione, liquid dibromine, and thiourea and the ferrocenyl schiff base was synthesized by DABT and ferrocenecarboxaldehyde. Then polymer of ferrocenyl schiff base was prepared by the Friedel-Crafts method, their metal complexes were made by doping Fe^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} sulfates. Their structures were characterized by infrared spectra and ¹H-NMR spectra, conductivity and magnetism properties were measured with a Four-point probe Instrument and gouy magnetic balance. The experiment results showed that the synthetical product was polymer of ferrocenyl schiff base, its conductivity was $1.61 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ belonging to semiconductor. Magnetism properties of metal complexes by doping Fe^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} sulfates were obviously higher than polymer of undoping, and properties of complexes by doping Cu^{2+} sulfate was best. These properties indicated they can be applied as a new organic functional electromagnetism material.

Key words: ferrocene; bithiazole; schiff base; synthesis; property

二茂铁由于具有芳香性、高稳定性及良好的溶解性,使得它更易与其他有机官能团进行化学组合,制备出具有电、光、磁等特性的功能材料,如二茂铁TCNQ^[1,2]、二茂铁-硅烷^[3,4]、二茂铁-烯烃^[5,6]、二茂铁-偶氮^[7,8]和二茂铁-噻吩^[9,10]等导电材料;而含有C, N, S原子的五元杂环联噻唑类聚合物在理论上能呈现磁有序性^[11],且该聚合物具有良好的金属配位能力,将联噻唑基团引入到高分子当中,利用联噻唑良好的金属配位能力,将过渡金属铁、镍和铜的硫酸盐引入到聚合物链当中,可能制备出具有较好电磁性能的化合物^[12,13]。本工作有机合成反应把二茂铁与联噻唑两

种功能团引入到同一分子体系中,有望得到具有一定电、磁性能的化合物。

1 实验

1.1 试剂与仪器

丁二酮、氯仿、液溴、硫脲、二茂铁甲醛、氨水、无水乙醇、对苯二甲酰氯、三氯化铝、硝基苯、硫酸亚铁、硫酸镍、硫酸铜、DMF 溶剂、DMSO 溶剂等均为上海试剂一厂的分析纯试剂。

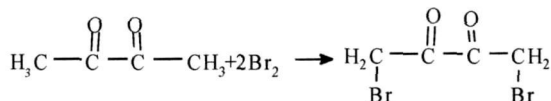
电动搅拌器、IMPACT 410 型红外光谱仪、Bruker AV-400 型核磁共振仪、ZS82 四探针测试仪、古埃磁天

平等。

1.2 实验过程

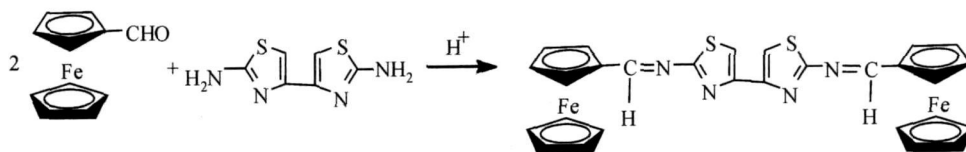
1.2.1 1,4-二溴丁二酮的合成

丁二酮与氯仿混合后置于三口瓶中, 搅拌加热至 90℃ 左右, 缓慢滴入液溴与氯仿的混合液, 控制溴的滴加速度(滴加溴后反应液褪色及时); 滴加完后继续反应 30~45min, 溶液从棕红色变为棕黑色, 迅速在冰浴中冷至 0℃, 即有黄色晶体状沉淀, 抽滤, 用氯仿重结晶, 真空烘箱中干燥, 得黄色晶体。



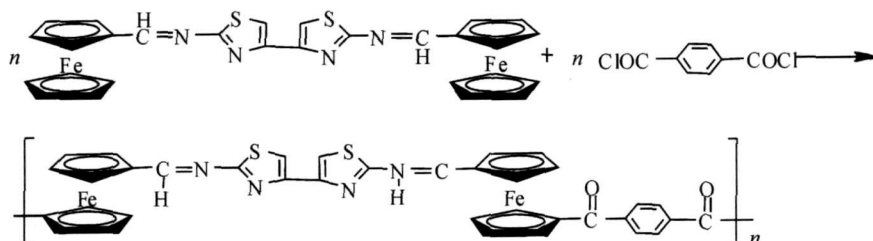
1.2.2 2,2'-二氨基-4,4'-联噻唑(DABT)的合成

1,4-二溴丁二酮和硫脲置于三口瓶中, 加入无水



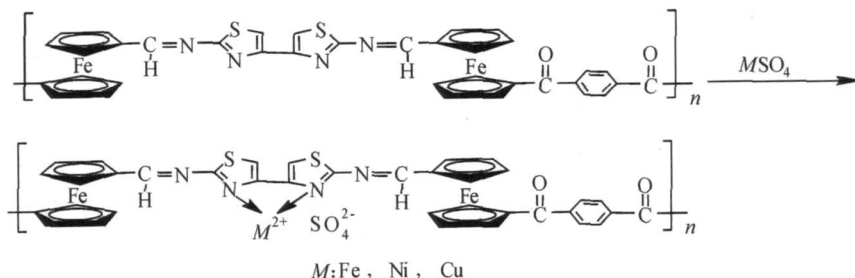
1.2.4 聚合席夫碱的合成

小分子二茂铁席夫碱和对苯二甲酰氯加入到含有氯仿的单口烧瓶中, 溶解后往其中加入含有 3~5 倍等



1.2.5 聚合席夫碱配合物的合成

聚合二茂铁席夫碱和金属硫酸盐倒入含有 DM-SO 溶剂的三口瓶中, N₂ 保护下搅拌加热至 80℃, 反



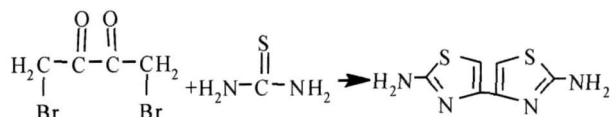
2 结果与讨论

2.1 合成产物的结构表征与分析

2.1.1 合成产物的红外光谱

从图 1 可以看出: 在 597 cm⁻¹ 处存在明显的 C-Br 吸收峰, 基本上可以确定是 1,4-二溴-2,3-丁二酮产品; 在图 2 中, ν-NH₂ 在 3100~3200 cm⁻¹ 和 3300~

乙醇, 搅拌下回流反应 1h; 反应后的溶液导入热水中, 加入浓氨水进行洗涤直至碱性, 有棕色沉淀产生。将沉淀过滤, 并在水-乙醇(体积比 1:1)中重结晶, 经真空干燥后得到产物。



1.2.3 小分子二茂铁席夫碱的合成

二茂铁甲醛和 DABT 倒入含有 DMF 溶剂的三口瓶中, N₂ 保护下搅拌加热至 80℃, 反应 4h 后, 将深红色溶液倒入热水中, 再冷却 24h, 过滤得红色的针状固体, 用无水乙醇洗涤数次, 于 80℃ 下真空干燥 24h 得红色的针状固体。

摩尔 AlCl₃ 的硝基苯溶液为催化剂, 在 30℃ 下反应 24h, 反应完毕后得黑色液体, 过滤得黑色固体粉末, 用水、氯仿不断洗涤, 在 80℃ 下干燥 24h 得黑色粉末。

应 6h, 静置冷却后过滤, 用水、无水乙醇洗涤数次, 80℃ 下真空干燥 24h 得黑色的块状固体。

3500 cm⁻¹ 处存在双吸收峰, 在 1500~1600 cm⁻¹ 处存在 C=N 和 C=C 双键振动双峰, 因而可以确定是 DABT。

由图 3 可看出: 对比 DABT 的图谱, 二茂铁席夫碱在 3100~3500 cm⁻¹ 之间的伯胺基的强伸缩振动峰消失, 而在 1660 cm⁻¹ 处存在新生成的 C=N(席夫碱的特征基团) 强吸收峰, 在 832 cm⁻¹ 处归属为噻唑环和茂

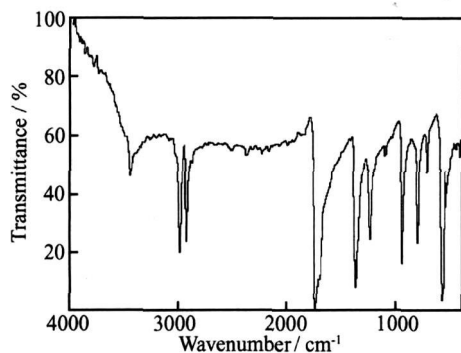


图1 1,4-二溴丁-2,3-二酮的红外光谱

Fig. 1 IR of 1,4-dibromo-2,3-butanedione

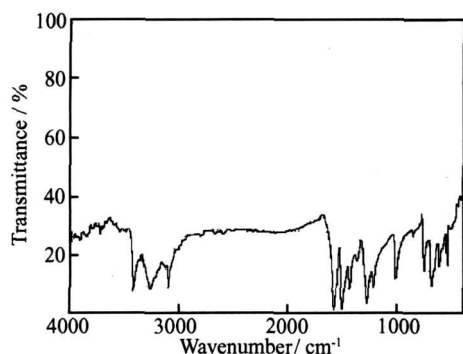


图2 DABT 的红外光谱

Fig. 2 IR of DABT

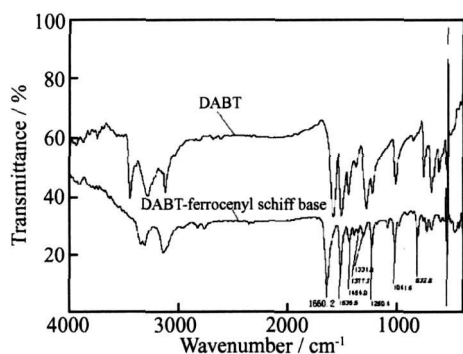


图3 小分子二茂铁席夫碱的红外光谱

Fig. 3 IR of DABT-ferrocenyl schiff base

环上的 C—H 面外振动峰, 在 1535, 1454, 1377, 1331, 1250, 1041 cm⁻¹ 处均存在噻唑环本身的伸缩振动峰, 只是其强度和位置发生了偏移。

在图 4 中的 1693 cm⁻¹ 处主要是 C=O 双键的伸缩振动峰, 1627 cm⁻¹ 处主要是 C=C 的伸缩振动峰, 而噻唑环骨架的特征吸收峰值处在 1525, 1423, 1352, 1296 cm⁻¹, 只是其强度和位置发生了偏移。

图 5 为聚合二茂铁基席夫碱及配合物的红外光谱图, 由图可以看出: 配合后的配合物的整体结构并未发生很大的变化, 但噻唑环的特征吸收峰都发生了不同

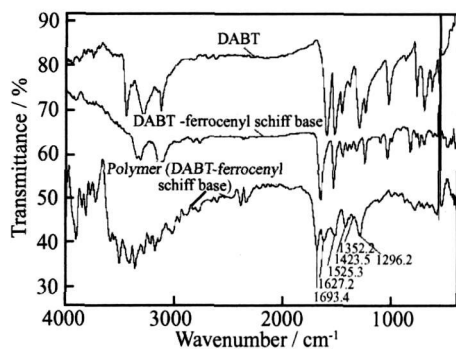


图4 聚合二茂铁席夫碱的红外光谱

Fig. 4 IR of polymer (DABT-ferrocenyl schiff base)

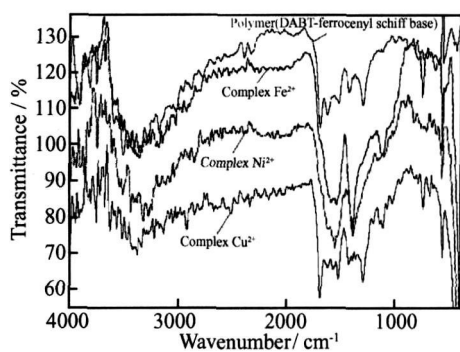


图5 金属配合物的红外光谱

Fig. 5 IR of metal complexes

程度的偏移, 其中 Fe²⁺ 配合物的噻唑环由 1525, 1423, 1352 cm⁻¹ 偏移至 1535, 1387, 1296 cm⁻¹, Ni²⁺ 配合物则偏移至 1550, 1459, 1382 cm⁻¹, Cu²⁺ 配合物则变化为 1520, 1428, 1387 cm⁻¹, 表明金属离子已经配位到噻唑环上。

2.1.2 合成产物的核磁表征

通过二茂铁席夫碱的 ¹H 核磁共振谱可以看出, 4.67 和 4.80 对应于茂环的质子位移、6.62 对应于噻唑环的质子位移、9.87 对应于 CH=N 的质子位移; 结合图 3 中的红外表征结果, 可以确定合成产物是小分子二茂铁席夫碱。

通过聚合二茂铁席夫碱的 ¹H 核磁共振谱可发看出, 4.19~4.80 对应于茂环的质子位移、6.86 和 6.91 对应于噻唑环的质子位移; 7.35~8.23 对应于苯环的质子位移, 结合图 4 中的红外表征结果, 确认合成产物是聚合二茂铁席夫碱。

2.2 产物的电性能

从表 1 可以发现, 所有化合物的电导率都处于半导体范围内, 其中聚合二茂铁席夫碱的电导率为 1.61 × 10⁻⁶ S · cm⁻¹, 而配合后的配合物电导率低于未配合的聚合二茂铁席夫碱电导率, 这可能是因为金属离子的引入使整个分子体系中的电子被“束缚”, 从而导

致电导率下降。若是用 I_2 掺杂聚合二茂铁席夫碱,其电导率有可能提高,从而达到更好的导电性能。

表 1 聚合二茂铁席夫碱及其金属配合物的电导率

Table 1 The conductivity of polymer (DABT-ferrocenyl schiff base) and metal complexes

Synthetical products	Conductivity/($S \cdot cm^{-1}$)
Polymer (DABT-ferrocenyl Schiff base)	1.61×10^{-6}
Polymer of complex Fe^{2+}	4.32×10^{-8}
Polymer of complex Ni^{2+}	3.47×10^{-8}
Polymer of complex Cu^{2+}	3.24×10^{-8}

2.3 产物的磁性能

图 6 为聚合二茂铁席夫碱和配合了 Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 的配合物的单位质量磁增重大小情况。可以看出:经 Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 金属离子配合后,它们的磁性能均明显提高,其中配合有 Cu^{2+} 的聚合二茂铁席夫碱的磁增重最大,为 $0.18787g/g$,其次 Ni^{2+} 的配合物为 $0.06137g/g$ 和 Fe^{2+} 的配合物为 $0.02321g/g$,表明了它们都可以用作有机软磁材料。

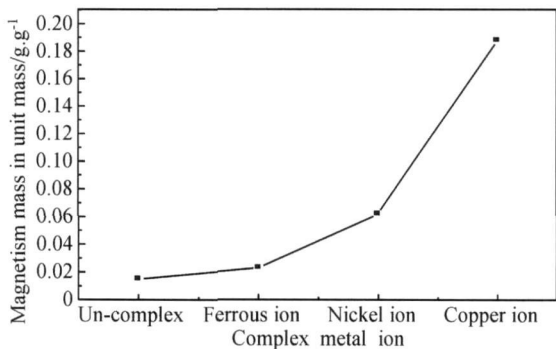


图 6 金属配合物的磁性能

Fig. 6 Magnetism properties of metal complexes

3 结论

(1) 以丁二酮、液溴、硫脲和二茂铁甲醛等为原料经过一系列的有机合成反应能够制得含二茂铁和双噻唑的聚合席夫碱,其电导率达 $1.61 \times 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$,处于半导体范围。

(2) 掺杂有 Fe^{2+} , Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的聚合席夫碱配合物的磁增重均比未掺杂的聚合物有明显的提高,其中掺杂 Cu^{2+} 金属离子的配合物性能最好。

参考文献

[1] BUURMA A J C, JURCHESCU O D, SHOKARYEV I, et al. Crystal growth, structure, and electronic band structure of tetracene-TCNQ[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(8): 3486–3489.

[2] NAFADY A, BOND A M, BILYK A, et al. Tuning the electrocrystallization parameters of semiconducting $Co[TCNQ]_x$ based materials to yield either [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(8): 2369–2382.

[3] BAKUEVA L, SARGENT E H, MANNERS I, et al. Electronic properties of semiconducting poly(ferrocenylsilane) thin films with vapor phase iodine diffusion doping[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2001, 12(1): 21–25.

[4] RULKENS R, RESENDES R, MANNERS I, et al. Ring-opening copolymerization of cyclotetrasilanes and silicon bridged ferrocenophanes: synthesis and properties of polysilane poly(ferrocenylsilane) random copolymers[J]. Macromolecules, 1997, 30(26): 8165–8171.

[5] HEO R W, PARK J S, GOODSON J T, et al. ROMP of t -butyl substituted ferrocenophanes affords soluble conjugated polymers that contain ferrocene moieties in the backbone[J]. Tetrahedron, 2004, 60(34): 7225–7235.

[6] LOGANATHAN K, PICKUP P G. Poly(4,4'-dicyclopenta[2,1-b:3,4'-b'] dithiophene or 3,4'-ethylenedioxythiophene): Electrochemically generated low band gap conducting copolymers[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(1): 41–46.

[7] DELGADO-PENA F, TALHAM D R, COWAN D O. Near IR spectroscopic studies of mixed valence di-, tri-, and tetraferrocene derivatives[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1983, 253(3): C43–C46.

[8] KURIHARA M, KUROSAWA M, MATSUDA T, et al. Synthesis and physical properties of azo ferrocene oligomers and polymers[J]. Synthetic Metals, 1999, 102(1–3): 1517–1518.

[9] ZOTTI G, SCHIAVON G, BERLIN A, et al. Novel, highly conducting, and soluble polymers from anodic coupling of alkyl substituted cyclopentadithiophene monomers[J]. Macromolecules, 1994, 27(7): 1938–1942.

[10] ZOTTI G, SCHIAVON G, ZECCHIN S, et al. Mixed valence conduction in redox-substituted poly-thiophenes, enhancement of redox electron exchange rate by poly conjugated chains[J]. Synthetic Metals, 1996, 76(1–3): 255–258.

[11] GENIN H, HOFFMANN R. Theoretical tinkering: the search for magnetically ordered organic polymers built from sulfur, carbon, nitrogen containing five membered rings[J]. Macromolecules, 1998, 31: 444–449.

[12] SUN W L, JIANG L M, SHEN Z Q, et al. Bithiazole based polymer and its ferro complex containing hexacyano-ferrate(III) group: synthesis and ferromagnetic property[J]. Materials Chemistry Physics, 2003, 78: 676–683.

[13] JIANG L M, SUN W L, SHEN Z Q, et al. A novel bithiazole oligomer containing C_{60} and its ferro complexes: syntheses and magnetic properties[J]. Polymer, 2002, 43: 1563–1566.

基金项目:核资源与环境教育部重点实验室开放基金项目(070708);江苏省无机及其复合新材料重点实验室开放研究课题(Wjjqfhxc200502)

收稿日期:2007-08-28;修订日期:2008-01-10

作者简介:熊国宣(1964—),男,博士,教授,主要从事功能材料的研究,联系地址:江西省抚州市学府路56号东华理工大学化学工程与工艺系(344000)。E-mail: