

碘掺杂的聚二茂铁基席夫碱的合成与性能研究

熊国宣^{1,2}, 刘卫军³, 曾东海^{1,2}, 周瑜芬¹, 陆春华²

- (1. 东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室, 江西 南昌 330013;
2. 南京工业大学江苏省无机及其复合新材料重点实验室, 江苏 南京 210009;
3. 江西科技师范学院有机功能实验室, 江西 南昌 330013)

摘要:利用二茂铁甲醛与对、间、邻苯二胺在中性条件下缩合,得到了 3 种小分子二茂铁基席夫碱,利用 Friedel-Crafts 反应合成了一类新型的导电聚二茂铁基席夫碱,然后用碘对其进行掺杂,得到了系列电荷转移配合物。聚合物的电导率经碘掺杂后可提高几个数量级,同时均有紫外吸收功能;其中碘掺杂聚对二茂铁基席夫碱配合物的电导率最高,达 3.17×10^{-4} S/cm,而碘掺杂聚邻二茂铁基席夫碱配合物的磁增重另外 2 种配合物的 2~3 倍。

关键词:二茂铁;席夫碱;碘掺杂;性能

中图分类号:TM243;TQ328.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)10-0029-03

Research on performance and synthesis of poly (ferrocene-Schiff base) with doping iodine

XIONG Guo-xuan^{1,2}, LIU Wei-jun³, ZENG Dong-hai^{1,2}, ZHOU Yu-fen¹, LU Chun-hua²

- (1. Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment of the Ministry of Education, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China; 2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of New Materials of Inorganic and its Composites, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 3. Laboratory of Functional Organic Molecules, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Three ferrocenyl Schiff base monomers are synthesized from ferrocenecarboxaldehyde and phenylenediamine (*p*-, *m*- or *o*-) as precursors under the neutral condition, and then used to produce copolymer conducting materials with terephthaloyl chloride monomer by Friedel-Crafts reaction, and a series of charge transfer complexes yielded with iodine. Their conductivity can be increased by several orders of magnitude after doping with iodine, and they have property of absorbing UV. The conductivity of poly-*p*-bis(ferrocene-Schiff base) with doping iodine is 3.17×10^{-4} S/cm, which is maximum among three polymers. The magnetism property of poly-*o*-bis(ferrocene-Schiff base) with doping iodine is the best among them, which is 2~3 times as much compared to the other two.

Key words: ferrocene; Schiff base; iodine doping; properties

二茂铁是由 2 个环戊二烯基阴离子和 1 个二价铁阳离子组成的夹心结构的 π 型配合物,对二茂铁及其衍生物的合成、性质与结构的研究工作一直十分活跃。二茂铁衍生物的新物种层出不穷,扩大了有机化学的范围,开辟了金属有机化学的新领域,特别是在电化学、光电材料、液晶材料和磁性材料以及生化和医药方面更有着独特而广泛的应用^[1-4],有关这方面的研究主要集中在某些含主族元素的二茂铁衍生物及其他过渡金属配合物方面^[5-8]。笔者合成了碘掺杂的新型导电聚二茂铁基席夫碱,并研究

了其性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

二茂铁甲醛,对-苯二胺、邻-苯二胺、间-苯二胺,对硝基苯甲酰氯,对苯二甲酰氯,单质碘,无水乙醇等,均为分析纯。Bruker AV-400 型核磁共振仪,XT4A 显微熔点仪,IMPACT-410 型红外光谱仪,TU-1810 紫外可见分光光度计,ZS82 四探针测试仪,古埃磁天平等。

收稿日期:2007-07-08

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(Wjjqfxc200502)

作者简介:熊国宣(1964-),男,博士,教授,主要从事功能材料的研究,gxiong@ecit.edu.cn。

1.2 合成方法与步骤

1.2.1 对、间、邻苯二茂铁基席夫碱的合成

无水乙醇溶解的苯二胺移至三口烧瓶中,在 N_2 保护下搅拌加热,缓缓滴加无水乙醇溶解的二茂铁甲醛溶液(2 倍苯二胺的物质的量),0.5 h 滴完后,继续反应一段时间,冷却,抽滤,乙醇重结晶 3 次,真空干燥,得金黄色针状晶体,对、间、邻苯二茂铁基席夫碱的熔点分别为 238 ~ 240、208 ~ 212、183 ~ 190 $^{\circ}C$ 。反应式如图 1。

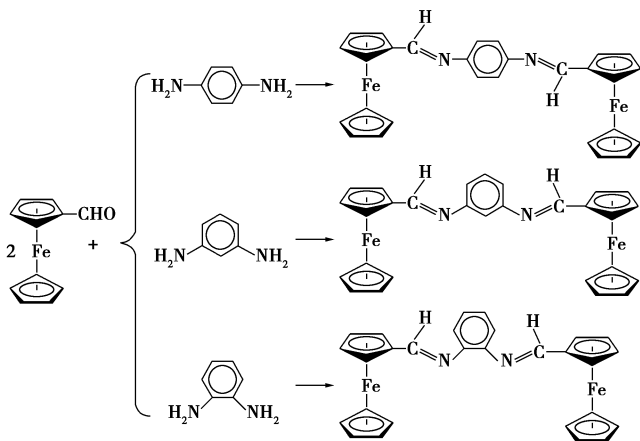


图 1 3 种小分子二茂铁基席夫碱的合成

1.2.2 模板化合物的合成

磁力搅拌下,向圆底三口烧瓶中倒入 40 mL 氯仿溶解的 0.5 g 对苯二茂铁基席夫碱和 0.37 g 对硝基苯甲酰氯,然后再慢慢滴加 20 mL 硝基苯溶解的 1.34 g 的无水氯化铝。反应液在室温下搅拌 12 h,所得的固体产品用水和乙醇洗涤多次,再用乙醇重结晶,60 $^{\circ}C$ 下真空干燥,得红褐色粉末,产率 72%。反应式如图 2。

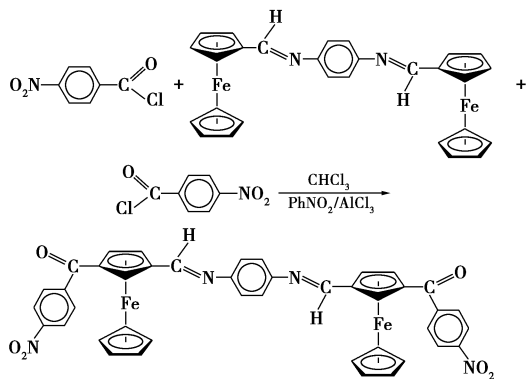


图 2 模板小分子化合物的合成

1.2.3 聚二茂铁基席夫碱的合成

磁力搅拌下,等摩尔(5 mmol)的对苯二茂铁基席夫碱和对苯二甲酰氯溶解在 60 mL 氯仿中,移入

圆底烧瓶,然后缓缓滴加 20 mL 硝基苯溶解的 15 mmol 的无水氯化铝溶液,滴毕,混合液在室温下继续反应 12 h,得到的固体产品用水和乙醇洗涤多次,再用乙醇重结晶,60 $^{\circ}C$ 下真空干燥,得聚对二茂铁基席夫碱红褐色固体粉末,产率 87%。同样的实验方法亦可制得聚邻二茂铁基席夫碱和聚间二茂铁基席夫碱。反应式如图 3。

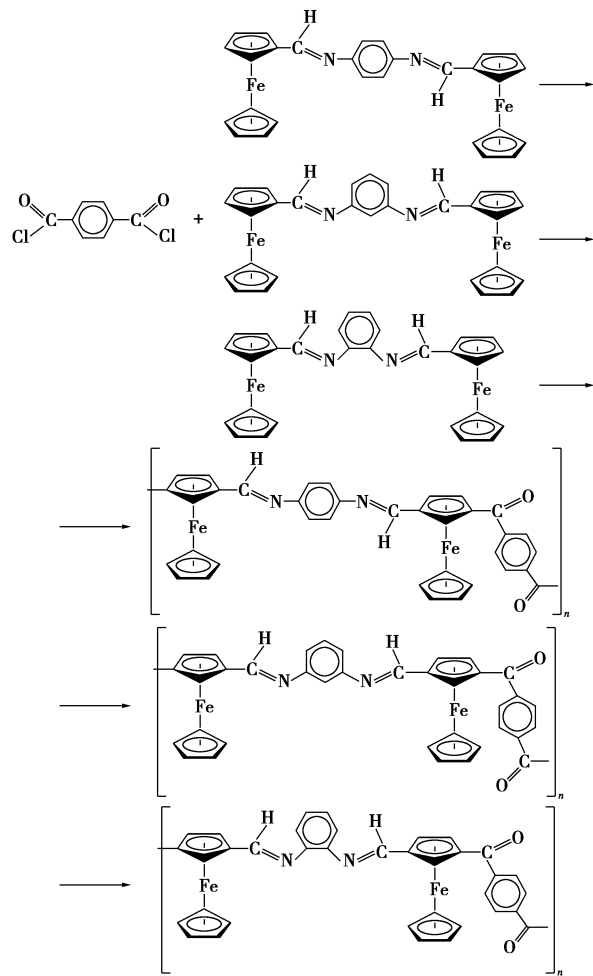


图 3 3 种聚二茂铁基席夫碱的合成

1.2.4 聚二茂铁基席夫碱碘配合物的制备

表 1 3 种聚二茂铁基席夫碱的碘掺杂程度 g/g

每克聚二茂铁席夫碱中 加入碘量/g	0.5	1.0	1.5	2.0
对-苯二胺	0.269	0.344	0.403	0.417
间-苯二胺	0.138	0.257	0.329	0.360
邻-苯二胺	0.144	0.290	0.292	0.325

室温下用磁力搅拌器搅拌 50 mL 丙酮溶解的 0.2 g 聚二茂铁基席夫碱和 0.1 g 单质碘溶液 4 h,然后倒入小烧杯中,移入通风柜让丙酮自然挥发,再用

水和乙醇洗涤多次,所得黑色粉末于 60℃ 下真空干燥。采用同样的制备方法,仅改变碘掺杂的质量,分别为 0.2、0.3、0.4 g。表 1 给出了 3 种聚合物用碘掺杂后的掺杂程度。

2 结果与讨论

2.1 聚二茂铁基席夫碱的表征

用红外光谱、核磁共振氢谱表征产物的结构,用 ZS82 四探针测试仪和古埃磁天平测试了产物的电导率和磁性。

聚对二茂铁基席夫碱的核磁共振氢谱, δ : 4.28 为二茂铁基团上 C_5H_5 质子位移, 4.67 和 4.79 对应于二茂铁基团 C_5H_5 茂环的质子化学位移, 6.62 ~ 7.90 对应于苯环上的质子位移, 9.86 为席夫碱 C=N 上的质子位移。

聚对二茂铁基席夫碱的红外光谱, ν/cm^{-1} : 1 655 cm^{-1} 为 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1 612 cm^{-1} 为 C=N 的伸缩振动吸收峰, 1 520 cm^{-1} 为苯环上 C=C 的伸缩振动吸收峰, 1 413 cm^{-1} 为 -OH 的变形振动吸收峰, 852 cm^{-1} 为茂环上 C-H 的垂直变形振动吸收峰。

2.2 碘掺杂聚席夫碱配合物的红外与紫外光谱

当聚对二茂铁基席夫碱经不同质量的碘掺杂后, 它们的红外吸收峰位置和强度具有不同程度的细微变化。经碘掺杂后, 大部分吸收峰变宽并伴随着一些具有精细结构的吸收峰消失现象, 尤其席夫碱 C=N 双键在 1 612 cm^{-1} 左右的伸缩振动吸收峰表现得更为突出。这些迹象表明了电荷转移可能发生在席夫碱 C=N 双键上非键合电子与掺杂的碘之间, 以及聚对二茂铁基席夫碱分子链上的共轭 π 电子与碘之间。相似的掺杂影响和现象同样表现在聚间二茂铁基席夫碱和聚邻二茂铁基席夫碱上。

聚对二茂铁基席夫碱及其碘配合物的二甲基甲酰胺溶液的紫外吸收光谱在 400 ~ 450 nm 范围内存在本征态聚对二茂铁席夫碱的可见光谱吸收带, 但经碘掺杂形成电荷转移型配合物后, 它们的可见光谱带发生了不同程度的红移, 且吸收光带增宽程度随掺杂碘的程度保持一致。这些紫外光谱的改变迹象进一步表明了聚对二茂铁基席夫碱经碘掺杂形成电荷转移型配合物后, 在席夫碱 C=N 双键的 N 原子上的非键合电子或聚合链上的共轭 π 电子与碘之间发生了电荷转移。同样的电荷转移现象也发生在聚间二茂铁基席夫碱和聚邻二茂铁基席夫碱上。

2.3 电导率测定

未掺杂的 3 种聚二茂铁基席夫碱的室温电导率在 $10^{-8} \sim 10^{-9} S/cm$, 且聚对二茂铁基席夫碱 (Pp) 的电导率高于聚间二茂铁基席夫碱 (Pm) 和聚邻二茂铁基席夫碱 (Po) 的电导率。如图 4 所示, 它们的电导率经碘掺杂后随碘的掺杂程度增大均呈现不同程度的升高, 同时聚对二茂铁基席夫碱碘配合物的电导率比后两者上升要快, 最大室温电导率 Pp-I₂ 为 $3.17 \times 10^{-4} S/cm$, Pm-I₂ 为 $5.48 \times 10^{-5} S/cm$, Po-I₂ 为 $1.07 \times 10^{-5} S/cm$ 。产生这种现象的原因可能有 2 个: 一方面, 由于间位和邻位结构的存在, 缩短了 Pm-I₂ 和 Po-I₂ 分子主链中共轭 π 键的链长, 相比之下 Pp-I₂ 的分子结构中具有较长的共轭 π 键存在, 有利于电子的传输; 另一方面, Pp 碘的掺杂程度高于后两者, 高掺杂程度的碘配合物中的碘能够与未成键 N 原子形成更多的电子给体或电子受体。

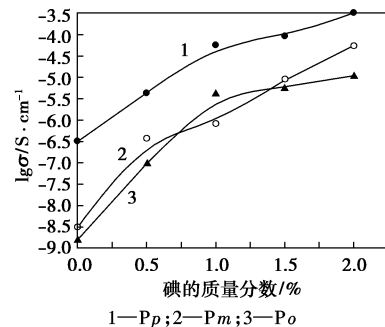


图 4 碘的掺杂程度对聚二茂铁基席夫碱室温电导率的影响

2.4 磁性能测试

3 种聚二茂铁基席夫碱及其碘掺杂后古埃磁天平测试的磁增重结果如图 5 所示, 其未经碘掺杂时磁增重均明显低于掺杂后试样的磁增重, 聚对二茂铁基席夫碱 (P) 及碘掺杂后 (P₁, P₂, P₃, P₄) 的磁增重均低于后两者, 且聚间二茂铁基席夫碱 (M) 及碘

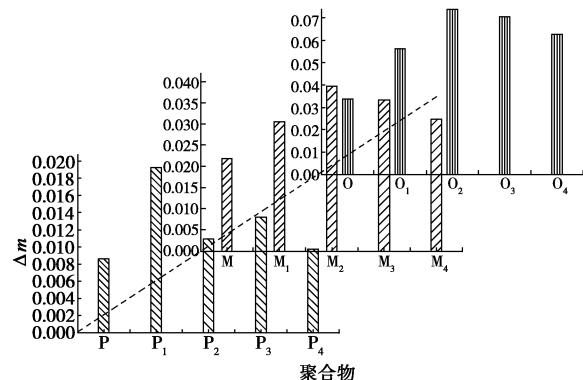


图 5 聚合物的磁增重

(下转第 33 页)

(XRD)中具有典型的纳米碳管特征峰,没有观察到其他杂峰。在 2θ 为 26.2° 和 43.2° 处有明显的衍射峰,其中以 26.2° 的衍射峰的强度最大,为多壁碳纳米管(002)晶面特征峰,表明 MWNT 具有较高的石墨化程度和较高的纯度。

扫描电镜观察到 MWNT 气体电极表面存在许多团块和较大的缝隙。这些缝隙为气体孔道,均匀地分散在团块周围,这种结构有利于气体扩散,使氧在电极上被迅速电化学还原为 H_2O_2 。电极中的团块由多壁碳纳米管无序缠绕而成,其内部有大量微小尺度的堆积孔,从而使 MWNT 气体电极具有更高的孔隙率和真实表面积,为催化氧气还原为 H_2O_2 提供了更多的反应场所。

2.2 气体电极组成对 H_2O_2 产生量的影响

气体电极的成分为多壁碳纳米管(或活性炭)、乙炔黑和 PTFE,通过多次实验确定其最佳比例为质量比 79.2:8.8:12.0,按此比例制备 MWNT 气体电极和活性炭气体电极。当电流密度为 10 mA/cm^2 时, MWNT 气体电极的 H_2O_2 产生量远远高于活性炭电极,其 60 min 时 H_2O_2 的产生量为 707.2 mg/L ,是活性炭电极 H_2O_2 产生量 316.2 mg/L 的 2.2 倍。

2.3 影响 H_2O_2 产生量的综合因素分析

采用星点设计-效应曲面优化法进行影响 H_2O_2 产生量的综合因素分析。星点设计为三因素五水平。

2.3.1 星点设计实验

设定实验主要影响因素为 pH(X_1)、电流密度(X_2)、曝气量(X_3)。在单因素实验的基础上确定影

响因素及其水平情况,见表 1。实验采用反应 30 min 时 H_2O_2 产生量进行比较分析,实验设计及实验数据情况见表 2。

表 1 影响因素及其水平情况

因素	-1.732	-1	0	+1	+1.732
X_1	2	4.11	7	9.89	12
$X_2/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	10	14.23	20	25.77	30
$X_3/\text{L}\cdot\text{min}^{-2}$	0.5	0.84	1.3	1.76	2.1

表 2 星点设计及实验数据情况

序号	影响因素			产生量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
	X_1	X_2	X_3	
1	-1	-1	-1	522.38
2	+1	-1	-1	389.63
3	-1	+1	-1	597.40
4	+1	+1	-1	574.02
5	-1	-1	+1	544.43
6	+1	-1	+1	508.86
7	-1	+1	+1	588.65
8	+1	+1	+1	697.69
9	-1.732	0	0	667.99
10	+1.732	0	0	429.96
11	0	-1.732	0	352.84
12	0	+1.732	0	629.87
13	0	0	-1.732	482.93
14	0	0	+1.732	558.73
15~20	0	0	0	556.40(平均值)

(上接第 31 页)

掺杂后(M_1, M_2, M_3, M_4)的磁增重又低于聚邻二茂铁基席夫碱(O)及碘掺杂后(O_1, O_2, O_3, O_4)的磁增重;3种聚二茂铁基席夫碱及碘掺杂后的磁增重变化趋势基本保持一致,都是先增加后又逐渐减小。磁增重最大的为聚邻二茂铁基席夫碱碘掺杂态(O_2),其磁增重为 0.0737 g/g ,比 P_1 的磁增重 0.0192 g/g 和 M_2 的磁增重 0.0389 g/g 要高出几倍。此结果表明了这些新型有机导电分子还可以用作有机软磁材料。

参考文献

- [1] 林云,朱世富,赵北君,等.二茂铁有机磁体的磁性能与应用研究[J].四川师范大学学报:自然科学版,2004,27(1):74-77.
- [2] Phang S W, Daik R, Abdullah M H. Poly(4,4'-diphenylene diphenylvinylene) as a non-magnetic microwave absorbing conjugated

polymer[J].Thin Solid Films,2005,477(1/2):125-130.

- [3] 安全长,彭华乔,林云,等.丙烯酸改性二茂铁型高分子磁体的电磁性能研究[J].四川师范大学学报:自然科学版,2002,25(5):500-502.
- [4] 林云,干久志,魏克珠,等.二茂铁有机磁体/陶瓷磁性复合材料的缩波功能及应用[J].功能材料,2006,37(11):1728-1731.
- [5] Kulbaba K, Manners I. Polyferrocenylsilanes: Metal-containing polymers for materials science, self-assembly and nanostructure applications[J]. Macromolecular Rapid Communications,2001,22(10):711-724.
- [6] Basak D, Mallik B. Detailed studies on the photo switching property of ferrocene-doped poly(methyl methacrylate) thin films containing chloroform molecules[J]. Synthetic Metals,2006,156(2/3/4):176-184.
- [7] Green M L, et al. Synthesis and structure of (cis)-[1-ferrocenyl-2-(4-nitrophenyl) ethylene], an organotransition metal compound with a large second-order-optical nonlinearity[J]. Nature,1987,330:360.
- [8] 钱鹰,吴建跃.具有电子给-受体结构的二茂铁衍生物的分子二阶非线性极化率[J].化学学报,1998,56(4):340-346. ■