

聚 $f^{\wedge}(2\text{-}\pi\text{-}\text{噻唑})$ 丙基甲基硅氧烷金属配合物的 制备及磁学性能研究*

吴连斌^{1,2} 陈 道² 林维红¹ 边高峰² 孙维林^{1**} 沈之荃¹

(¹浙江大学高分子系高分子科学研究所 杭州 310027)

(²杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部重点实验室 杭州 310012)

摘 要 合成了一种新的 $f^{\wedge}(2\text{-}\pi\text{-}\text{噻唑})$ 丙基甲基二乙氧基硅烷单体及聚硅氧烷聚合物,采用溶胶-凝胶法制备了聚硅氧烷的铜、镍金属离子的配合物,利用红外光谱、核磁共振氢谱及质谱等手段表征了其结构,并分析和讨论了它们的磁学性能. 此类金属配合物在低温区,磁化率倒数与温度的关系不服从居里-外斯定律,存在着铁磁耦合,是一类有机铁磁体. 另外,发现在含噻唑基团的硅氧烷链中引入5倍当量的二甲基硅氧烷链节,其居里-外斯温度增大了近2倍.

关键词 噻唑, 聚硅氧烷, 磁性能, 金属配合物

自1985年Miller等合成了第一个有机磁体以来,有机高分子磁性材料一直倍受科研工作者的关注^[1-5]. 近年来,关于含噻唑基团聚合物的金属配合物的磁性能研究报道越来越多^[6-10],如将含联噻唑的聚酰胺接枝到碳纳米管上,得到铁磁性的配合物^[7]. 全共轭的聚席夫碱联噻唑稀土配合物PDDBTz-M和PDABTz-M都是有机软铁磁体^[8],聚席夫碱联噻唑过渡金属配合物PNOBTz-M和PPOBTz-M中,镍配合物是有机软铁磁体,而铜配合物则表现出非常规的磁现象^[9]. 将含联噻唑新型的偶氮化合物(BTDP)在聚乙烯(PE)膜上进行层层自组装,研究了分子排列结构对其过渡金属配合物磁性能的影响^[10]. 在这些物质中,配体的主链与侧链,共轭与非共轭,配位金属离子的种类都对配合物的磁性有很大的影响.

随着现代材料技术的发展,溶胶-凝胶法制备无机-有机杂化材料,因其温和的反应条件,灵活多样的合成手段,而逐渐成为研究热点. 有机聚硅氧烷材料是其中最重要的一类. 用烷氧基硅烷,采用溶胶-凝胶法可制备耐磨涂层、光电材料、分离膜材料、催化剂载体和陶瓷前驱体等材料^[11-15]. 这些材料和制备技术有着良好的应用前景. 为了进一步探索噻唑聚合物结构与其金属配合物磁性能的关系,本文报道了一种新的侧链含噻唑基团的聚硅氧烷的合成,并通过溶胶-凝胶

过程与铜、镍金属离子形成了配合物,分析和讨论了它们的磁学性能.

1 实验部分

1.1 主要试剂

2-氨基噻唑(97%, Alfa Aesar), 二甲基二乙氧基硅烷(化学纯, 上海建橙工贸有限公司), $f^{\wedge}$ (异氰酸基)丙基甲基二乙氧基硅烷(自制)^[16], 四水乙酸镍(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 一水乙酸铜(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 四氢呋喃(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 使用前无水处理), 无水乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司).

1.2 仪器及测试方法

Nicolet 5700 红外光谱仪(KBr压片), Bruker Av 400 MHz 核磁共振仪(CDCl_3 TMS), Hitachi (S-3000N) 扫描电镜, Oxford Instruments (Model 7021) 能量色散谱仪, Thermo Electron 气质联用仪(Trace 2000 GC/DSQ MS). 磁性能由PPMS-9T (Quantum Design) 测试, 温度范围5~300 K, 磁场强度范围 -4.0×10^6 A/m ~ 4.0×10^6 A/m.

1.3 合成

1.3.1 $f^{\wedge}(2\text{-}\pi\text{-}\text{噻唑})$ 丙基甲基二乙氧基硅烷(TUPMDES)的合成 1.00 g (10 mmol) 2-氨基噻唑溶于15 mL 无水THF中, 氮气保护下缓慢

* 2010-09-15 收稿, 2010-01-03 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20674071)、有机硅化学及材料技术实验室开放研究基金(基金号 yjg200603)和浙江省科技计划项目(基金号 2008C31005)资助; ** 通讯联系人, E-mail: opl_sunwl@emb.zju.edu.cn; lbingo@163.com

滴加 2.17 g (10 mmol) f - γ (异氰酸基)丙基甲基二乙氧基硅烷, 50℃ 条件下搅拌 4 h. 反应完毕后, 粗产物用丙酮/石油醚 ($V/V = 1:1$) 过柱, 真空干燥, 得黄色黏稠物. 产率 82%. IR (KBr, cm^{-1}): 3384 (N—H), 2974, 2926, 2886 (CH_3 , CH_2), 1641 ($\text{C}=\text{O}$), 1566 (N—H), 1443 (噻唑环), 1080 (SiO), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 7.31 (1H, 噻

唑环-H), 6.80 (1H, 噻唑环-H), 3.77 (4H, OCH_2R), 3.34 (2H, NHCH_2R), 1.67 (2H, CH_2R), 1.23 (6H, CH_3), 0.62 (2H, SiCH_2), 0.13 (3H, SiCH_3). m/z : 317 (M^+). 反应方程式如图 1.

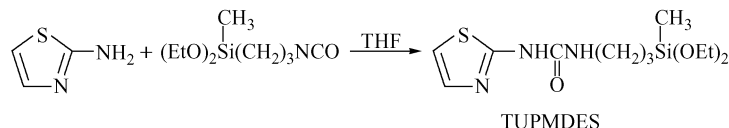


Fig. 1 Synthetic scheme of the monomer

1.3.2 聚 f - γ (2-脲基噻唑)丙基甲基硅氧烷及其金属配合物的制备 聚 f - γ (2-脲基噻唑)丙基甲基硅氧烷 (PTUPMDES) 的制备是将 3.17 g (10 mmol) f - γ (2-脲基噻唑)丙基甲基二乙氧基硅烷溶于 30 mL 乙醇中, 加入 4 mL 蒸馏水和 2 滴 0.04 mol/L 盐酸, 60℃ 条件下搅拌 8 h, 减压蒸除溶剂, 得黄色黏稠物. IR (KBr, cm^{-1}): 3353 (N—H), 2933 (CH_3 , CH_2), 1683 ($\text{C}=\text{O}$), 1556 (N—H), 1444 (噻唑环), 1037 (SiOSi).

聚 f - γ (2-脲基噻唑)丙基甲基硅氧烷铜配合物 (PTUPMDES-Cu) 和镍配合物 (PTUPMDES-Ni)

的制备, 0.951 g (3 mmol) f - γ (2-脲基噻唑)丙基甲基二乙氧基硅烷溶于 10 mL 乙醇中, 加入 1 mL 蒸馏水和 1 滴 0.04 mol/L 盐酸, 60℃ 条件下搅拌 8 h, 之后, 搅拌下再加入 0.658 g (3.3 mmol) 一水乙酸铜 (或 0.821 g (3.3 mmol) 四水乙酸镍), 继续搅拌 8 h. 其中加入乙酸铜的体系中反应后有沉淀析出. 反应物倾入水中, 用水和丙酮洗涤析出的固体, 至溶液中无铜离子或镍离子检出. 真空干燥. 铜的配合物 PTUPMDES-Cu 为绿色粉末, 镍的配合物 PTUPMDES-Ni 为黄绿色粉末, 均可溶于 DMF. 反应方程式如图 2.

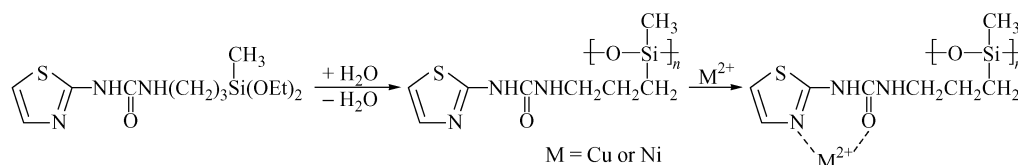


Fig. 2 Synthetic scheme of PTUPMDES-Cu and PTUPMDES-Ni complexes

聚 f - γ (2-脲基噻唑)丙基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷-镍配合物 (PTUPMDES-DMS-Ni) 的制备 0.951 g (3 mmol) f - γ (2-脲基噻唑)丙基甲基二乙氧基硅烷和 2.22 g (15 mmol) 二甲基二乙氧基硅烷溶于 10 mL THF 中, 加入 1 mL 蒸馏水和 1 滴 0.04 mol/L 盐酸, 60℃ 条件下搅拌 8 h, 减压蒸除

溶剂, 得聚 f - γ (2-脲基噻唑)丙基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷 (黄色黏稠物). 以上聚合物溶于 10 mL 乙醇, 搅拌下加入 0.821 g (3.3 mmol) 四水乙酸镍, 60℃ 条件下搅拌 8 h, 反应物倾入水中, 得灰绿色沉淀, 用水和丙酮反复洗涤, 至溶液中无镍离子检出, 真空干燥. 反应方程式如图 3.

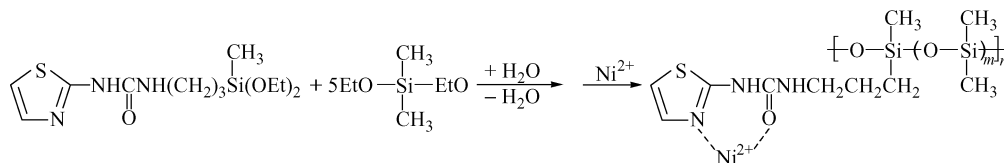


Fig. 3 Synthetic scheme of PTUPMDES-DMS-Ni complexes

2 结果与讨论

2.1 结构表征

元素分析结果表明,在铜的配合物 PTUPMDES-Cu 中,硫原子与铜原子个数之比约为 2:1;而在镍的配合物 PTUPMDES-Ni 中,硫原子与镍原子个数之比约为 3:1.由此推断铜在聚硅氧烷中的配位数是 2,镍的配位数可能为 3.可能的结构见图 4.

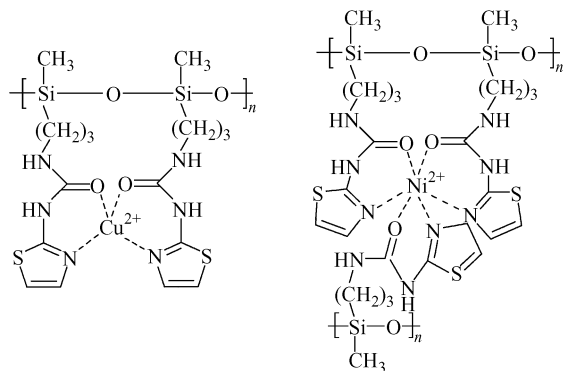


Fig. 4 The structure of PTUPMDES-Cu and PTUPMDES-Ni complexes

图 5 为聚 $f\wedge(2\text{-}\text{噻唑脲基})$ 丙基甲基硅氧烷配合物及前驱体的红外谱图.对照水解缩合前单体(TUPMDES)和其无金属配合物的聚 $f\wedge(2\text{-}\text{脲基噻唑})$ 丙基甲基硅氧烷的红外谱图(PTUPMDES),在聚硅氧烷谱图中,1683 cm^{-1} 羰基吸收峰显著增强,说明水解缩合后,分子中羰基成分增大. 3353 cm^{-1} 的强峰,表明聚 $f\wedge(2\text{-}\text{脲基噻唑})$ 丙基甲基硅氧烷中存在着硅羟基. 1037 cm^{-1} 处的强峰是 Si—O—Si 的特征峰.

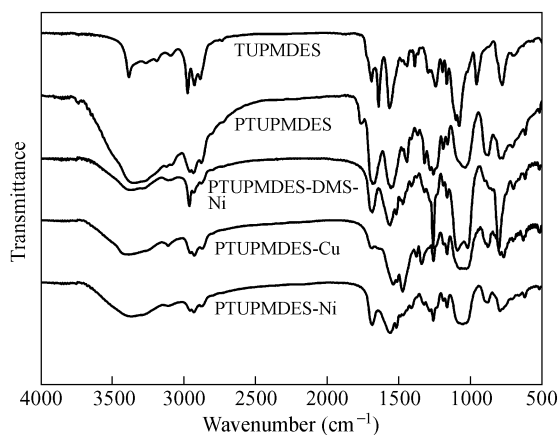


Fig. 5 IR spectra of TUPMDES, PTUPMDES, PTUPMDES-DMS-Ni, PTUPMDES-Cu, PTUPMDES-Ni

铜配合物 PTUPMDES-Cu 的羰基峰极小,而噻唑的骨架振动峰蓝移至 1474 cm^{-1} ,说明铜离子和羰基及噻唑环上的氮原子形成配位键.同样,镍的配位聚合物 PTUPMDES-Ni 羰基峰也明显减弱,并蓝移至 1686 cm^{-1} ,而噻唑的骨架振动峰增强,也发生蓝移,说明镍离子与羰基以及噻唑环上的氮原子发生配位作用.

在聚 $f\wedge(2\text{-}\text{脲基噻唑})$ 丙基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷-镍配合物(PTUPMDES-DMS-Ni)的红外谱图中,2962 cm^{-1} 的甲基和亚甲基振动峰明显增强,羰基峰蓝移至 1685, 1091 和 1020 cm^{-1} 处 Si—O—Si 和 Si—OH 的振动吸收也显著增强.

从配合物扫描电镜照片(图 6 ~ 图 8)可见,铜和镍的配合物均呈不规则的团聚状.

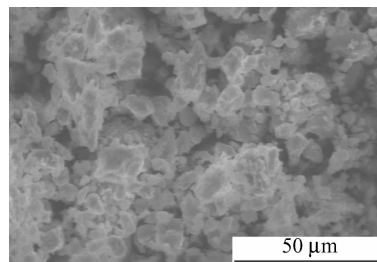


Fig. 6 The SEM of PTUPMDES-Cu

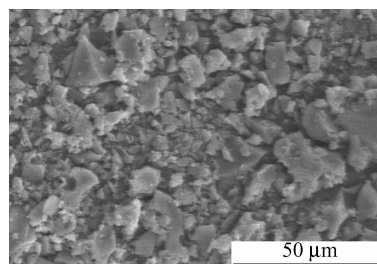


Fig. 7 The SEM of PTUPMDES-Ni

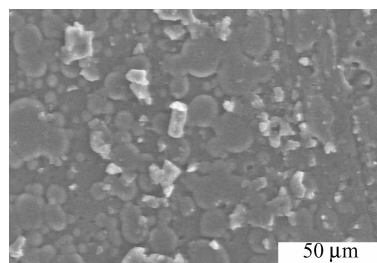


Fig. 8 The SEM of PTUPMDES-DMS-Ni

2.2 磁性能研究

图 9 是当外加磁场为 $2.39 \times 10^6 \text{ A/m}$ 时,配合物 PTUPMDES-Cu 的磁化率倒数(f^{-1})和磁化率与温度乘积(fT)随温度(T)的变化曲线.在温度大于 13 K 的区域内, fT 值随温度的降低而增

加. 当温度处于 13 K 附近时, 磁化强度趋于饱和状态; 进一步降低温度, fT 值下降, 表明磁化强度已经达到饱和状态. PTUPMDES-Cu 的磁化率在 270 ~ 300 K 的温度范围内服从居里-外斯定律, 其居里-外斯温度为 168 K, 这说明 PTUPMDES-Cu 是一个铁磁体. 而在低温区 270 K 以下的磁化率倒数与温度的关系偏离居里-外斯定律, 说明在低温区存在铁磁耦合相互作用.

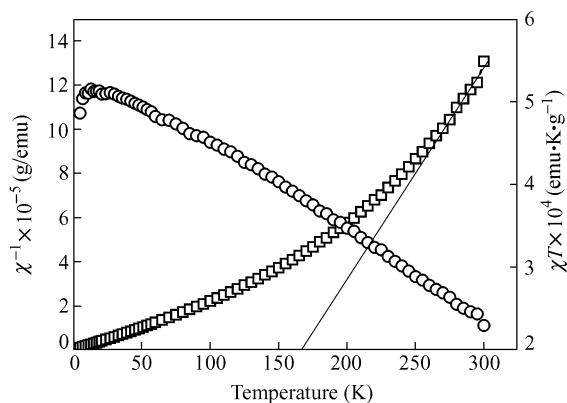


Fig. 9 Temperature dependence of fT and reciprocal magnetic susceptibility (χ^{-1}) as a function of temperature (T) for PTUPMDES-Cu at an applied magnetic field of 2.39×10^6 A/m

图 10 是 PTUPMDES-Cu 在温度为 5 K 时的磁滞回线. S 型曲线和很小面积的回线说明该聚硅氧烷铜配合物在低温时是有机软磁体.

图 11 是当外加磁场为 2.39×10^6 A/m 时, 配合物 PTUPMDES-Ni 的磁化率倒数 (χ^{-1}) 和磁化率与温度乘积 (fT) 随温度的变化曲线. PTUPMDES-Ni 在温度大于 27 K 的区域内, fT 值随温度的降低而增加, 磁化强度在 27 K 附近时趋于饱和状态. PTUPMDES-Ni 的磁化率在 269 ~ 300 K 的温度范围内服从居里-外斯定律, 其居里-外斯温度为 163 K, 这说明 PTUPMDES-Ni 是一个铁

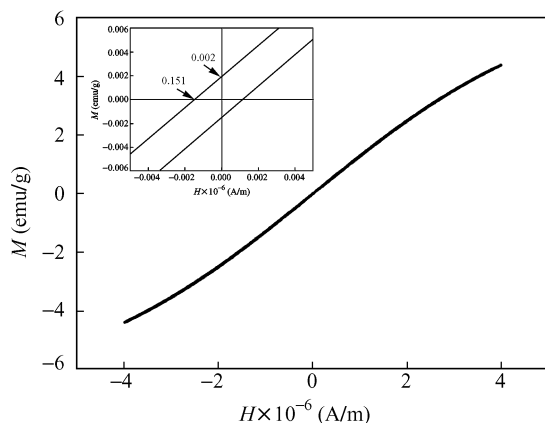


Fig. 10 Hysteresis loop (M versus H) at 5 K for PTUPMDES-Cu complex

磁体. 而在低温区, 磁化率倒数与温度的关系, 不服从居里-外斯定律, 说明在低温区存在铁磁耦合相互作用.

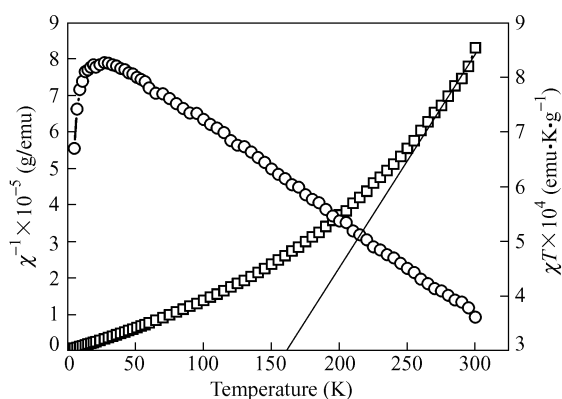


Fig. 11 Temperature dependence of fT and reciprocal magnetic susceptibility (χ^{-1}) as a function of temperature (T) for PTUPMDES-Ni at an applied magnetic field of 2.39×10^6 A/m

图 12 是 PTUPMDES-Ni 在温度为 5 K 时的磁滞回线. S 型曲线和很小面积的回线, 说明该配合物在低温时是有机软磁体.

为了考察硅氧烷链的不同对配合物磁性的影响, 制备了 PTUPMDES-DMS-Ni. 图 13 是当外加磁场为 2.39×10^6 A/m 时, 该聚合物的磁化率倒数 (χ^{-1}) 和磁化率与温度乘积 (fT) 随温度的变化曲线.

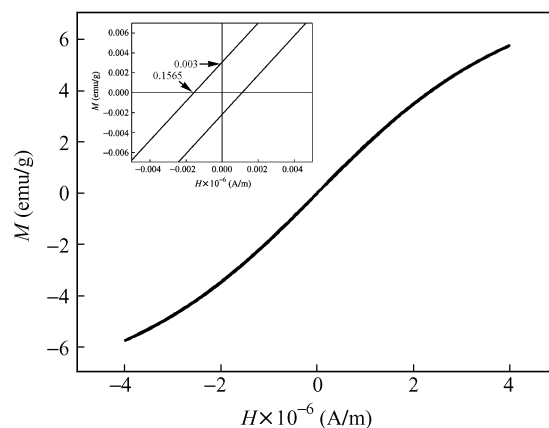


Fig. 12 Hysteresis loop (M versus H) at 5 K for PTUPMDES-Ni complex

在温度大于 19 K 时, fT 值随温度的降低而增加; 当温度处于 19 K 附近时, 磁化强度趋于饱和状态, 进一步降低温度, fT 值下降, 表明磁化强度达到饱和状态. PTUPMDES-DMS-Ni 的磁化率在 285 ~ 300 K 的温度范围内服从居里-外斯定律, 其居里-外斯温度为 263 K, 接近于常温, 这说

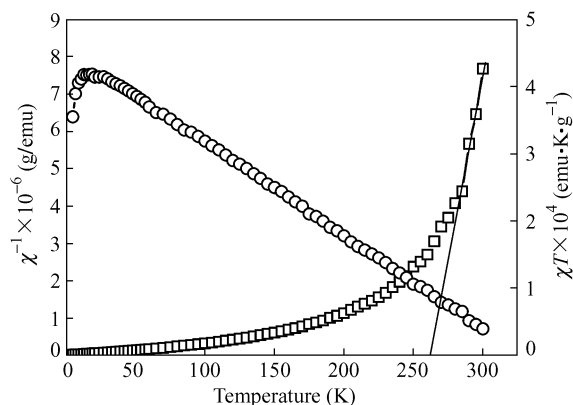


Fig. 13 Temperature dependence of fT and reciprocal magnetic susceptibility (χ^{-1}) as a function of temperature (T) for PTUPMDES-DMS-Ni at an applied magnetic field of 2.39×10^6 A/m

明 PTUPMDES-DMS-Ni 是一个铁磁体. 而在低温区,磁化率倒数与温度的关系,不服从居里-外斯定律,存在铁磁耦合相互作用.

图 14 是 PTUPMDES-DMS-Ni 在温度为 5 K 时的磁滞回线. S 型曲线和很小面积的回线,说明该配合物在低温时是有机软磁体.

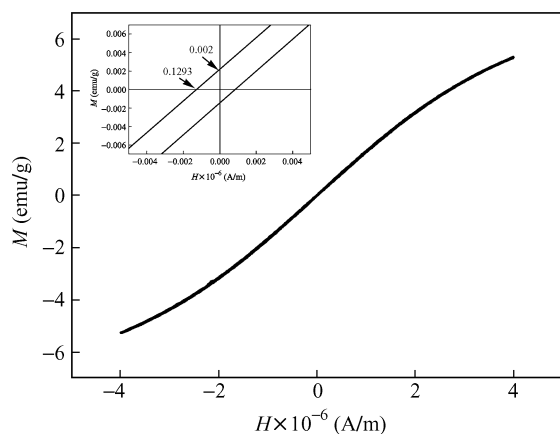


Fig. 14 Hysteresis loop (M versus H) at 5 K for PTUPMDES-DMS-Ni complex

表 1 综合了 3 种配合物 (PTUPMDES-Cu, PTUPMDES-Ni 和 PTUPMDES-DMS-Ni) 的磁性能, 图 10, 图 12, 图 14 中插图分别为他们在 -5000 A/m $\sim$ 5000 A/m 区间的放大图. 三者的剩余磁

化强度 (M_r) 分别为 0.002 emu/g、 0.003 emu/g、 0.002 emu/g, 矫顽力 (H_c) 分别为 1510 A/m、 1565 A/m、 1293 A/m. 说明三者都具有较小的磁损耗, 是一种软磁性物质^[17].

Table 1 The magnetic properties of the complexes

Sample name	Relative saturation magnetization at 5 K (emu/g)	Remanence magnetization at 5 K (emu/g)	Coercivity at 5 K (A/m)	Curie temperature (K)
PTUPMDES-Cu	4.39	0.002	1510	168
PTUPMDES-Ni	5.75	0.003	1565	163
PTUPMDES-DMS-Ni	5.27	0.002	1293	263

另外, 配合物 PTUPMDES-Ni 的饱和磁化强度大于配合物 PTUPMDES-Cu, 这与镍的顺磁性有关. 但对照配合物 PTUPMDES-Ni 和 PTUPMDES-DMS-Ni 的磁性能, 我们发现在含噻唑基团的硅氧烷链中引入 5 倍当量的二甲基硅氧烷的基团, 其居里-外斯温度增大了近 2 倍为 263 K, 接近于常温. 这可能在聚 $f^{\wedge}(2\text{-}\pi\text{-}\text{噻唑})$ 丙基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷中, 主链较长, 噻唑环与噻唑环之间的排列没有象聚 $f^{\wedge}(2\text{-}\pi\text{-}\text{噻唑})$ 丙基甲基硅氧烷中的那样拥挤, 这有利于镍的三配位结构, 所以, 虽然金属含量降低, 但对磁性却没有大的影响.

3 结论

合成了一种新型 $f^{\wedge}(2\text{-}\pi\text{-}\text{噻唑})$ 丙基甲基二乙氧基硅烷聚硅氧烷聚合物, 并采用溶胶-凝胶法制备了聚硅氧烷的铜、镍金属离子的配合物. 通过对两种聚 $f^{\wedge}(2\text{-}\pi\text{-}\text{噻唑})$ 丙基甲基硅氧烷配合物磁性能的分析, 我们发现形成的配合物在低温下都是有机软铁磁体, 其居里-外斯温度分别为 168 K 和 163 K. 在含噻唑基团的硅氧烷链中引入五倍当量的二甲基硅氧烷链节, 其居里-外斯温度增大到了 263 K. 说明配合物的链段结构对配合物的磁性能有较大的影响, 对其它类型有机硅链段结构配合物的磁性能在进一步的研究之中.

REFERENCES

- Epstein A J, Chittipeddi, Chakraborty A, Miller J S. J Appl Phys, 1988, 63(8): 2952 ~ 2956
- Miller J S, Calabrese J C, Rommelmann H, Chittipeddi S R, Zhang J H, Reiff W M, Epstein A J. J Am Chem Soc, 1987, 109(3): 769 ~ 781
- Rajca A, Wongsriratanakul J, Rajca S. Science, 2001, 294: 1503 ~ 1505

- 4 Jain R, Kabir K, Gilroy J B, Mitchell K A R, Wong K C, Hicks R G. *Nature*, 2007, 445 (18): 291 ~ 294
- 5 Miller J S. *Adv Mater*, 2002, 14 (16): 1105 ~ 1110
- 6 Sun Weilin (孙维林), Shen Zhiquan (沈之荃). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2005, (5): 641 ~ 648
- 7 He B J, Sun W L, Wang M, Liu S, Shen Z Q. *Mater Chem Phys*, 2004, 84: 140 ~ 145
- 8 Zhou Z X, Sun W L, Yang J, Tang J B, Shen Z Q. *Polymer*, 2005, 46 (22): 9495 ~ 9500
- 9 Zhou Z X, Sun W L, Tang J B, Shen Z Q. *Polymer*, 2006, 47: 6280 ~ 6284
- 10 Xu Leijie (徐磊杰), Lin Weihong (林维红), Sun Weilin (孙维林), Shen Zhiquan (沈之荃). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2008, (1): 62 ~ 67
- 11 Corriu R J P, Ember F, Guari Y, Reye C, Guillard R. *Chem Eur J*, 2002, 8 (24): 5732 ~ 5741
- 12 Smaïhi M, Jermoumi T, Marigann J. *J Membrane Sci*, 1996, 116 (2): 211 ~ 220
- 13 Lindner E, Schneller T, Auer F, Mayer H A. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 2155 ~ 2174
- 14 Shea K J, Loy D A. *Acc Chem Res*, 2001, 34 (9): 707 ~ 716
- 15 Boury B, Corriu R J P. *Chem Commun*, 2002, 8: 795 ~ 802
- 16 Zhang Qunchao (张群潮), Wang Decai (王德才), Liu Sheng (刘胜), Wang Xinjian (王新建). CN patent, C07F, CN 1887888 A. 2007-01-03
- 17 Sun W L, Gao X S, Lu F C. *Chinese J Polym Sci*, 1997, 15: 325 ~ 331

SYNTHESIS OF POLY[$f\sim(2\text{-THIAZOLE-UREIDO})\text{PROPYL}$]- METHYLDIETHOXYSILANE METAL COMPLEXES AND THEIR MAGNETIC PROPERTIES

WU Lianbin^{1,2}, CHEN Qiu², LIN Weihong¹, BIAN Gaofeng², SUN Weilin¹, SHEN Zhiquan¹

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology of Education Ministry,
Hangzhou Normal University, Hangzhou 310012)

Abstract The design and preparation of organic soft ferromagnets by sol-gel processing is reported in this paper. [$f\sim(2\text{-Thiazole-ureido})\text{propyl}$]methyldiethoxysilane (TUPMDES) was firstly synthesized. Polysiloxane (PTUPMDES) and complexes (PTUPMDES-Cu, PTUPMDES-Ni) were prepared *via* sol-gel process, respectively. They were characterized by IR, ¹H-NMR, SEM and MS. The structure of the complexes was characterized by FTIR, which suggested that chelation had taken place and was demonstrated by the shift of the characteristic absorption bands. The magnetic properties of these complexes were measured using a physical property measurement system (PPMS 29), which included magnetization versus temperature, magnetization versus applied field, magnetic susceptibility versus temperature and magnetic hysteresis. The temperature was ranged from 5 K to 300 K, and the intensity of magnetic field was in the range of $-4 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6$ A/m. It was found that these complexes were organic soft magnets and had typical “S” shaped magnetic hysteresis loops. The saturation magnetization of PTUPMDES-Cu, PTUPMDES-Ni and PTUPMDES-DMS-Ni was 4.39 emu/g, 5.75 emu/g, 5.27 emu/g, and their remanence magnetization and coercivity were 0.002 emu/g, 0.003 emu/g, 0.002 emu/g and 1510 A/m, 1565 A/m, 1293 A/m, respectively. While the paramagnetic Curie temperature was 168 K, 163 K, 263 K. It was discovered that the Curie-Weiss temperature almost increased twice, when the dimethylsiloxane segments were introduced into the polysiloxane chains containing thiazole groups.

Keywords Thiazole, Polysiloxane, Magnetic property, Metal complexes