

芳杂环聚西佛碱 Fe^{2+} 配合物的合成及磁性能*

林彩萍 孙维林** 江黎明 沈之荃

(浙江大学高分子科学研究所 杭州 310027)

摘 要 以2,2'-二氨基-4,4'-联噻唑(DABT), 2,6-二乙酰基吡啶(DAP)及苯二甲醛为原料合成了三个新型结构的芳杂环聚西佛碱(PBTAP, PBTMP, PBTTP),并制备了其相应的 Fe^{2+} 配合物.利用 FTIR 确定了聚合物及其配合物的结构,借助多功能材料物理特性测量系统(PPMS:Physical Property Measurement System)测定配合物的磁性能,测试结果表明这三个聚合物的 Fe^{2+} 配合物都是有机软磁体,具有相对较高的磁饱和强度(M_s),其中 PBTAP- Fe^{2+} 的磁饱和强度为 6.2 emu/g,顺磁居里温度(T_p)达 88 K,且具有 S 型的磁滞回线,此结果表明此配合物在低温下是有机软铁磁体.

关键词 有机磁体,聚西佛碱,金属配合物

新型有机磁性体系是材料科学领域一个热门课题^[1-3].有机铁磁体是一类新型的磁性材料,具有相对较高的磁饱和强度,磁性能范围广.与传统的无机铁磁材料相比,有机磁性材料密度低,加工性能好,且能通过调整其分子结构来获得各种磁性能^[6].

一般来说,有机分子因其闭壳层的电子结构而无净磁矩.有机磁性材料的磁性源于有机自由基或顺磁性过渡金属离子^[7].对于有机自由基型磁性化合物,自由基的相对稳定性是决定其磁性能的关键.而对于含过渡金属离子的配合物,通过未成对电子交换和极化相互作用,形成磁有序状态,合理设计分子结构及金属离子,可得到具有较高居里温度,有潜在的应用前景的有机磁性材料.

含双噻唑的芳杂环聚西佛碱,与 Fe^{2+} 有良好的配位能力,经研究探索^[8-11]表明,这一类型配合物具有良好的铁磁性能.为了进一步的探寻高性能,更优异的新型有机磁性材料,研究分子结构与磁性能的关系,本工作设计并合成了3个新型结构的芳杂环聚西佛碱,并制备其相应的 Fe^{2+} 配合物,分别测定了它们的磁性能,结果表明此含2,2'-二氨基-4,4'-联噻唑芳杂环聚西佛碱 Fe^{2+} 的配合物,具有软磁性能.

1 实验部分

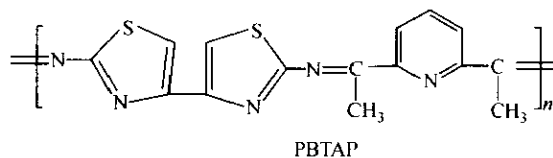
1.1 试剂

二甲基亚砜(DMSO)减压蒸馏后用分子筛干

燥.2,2'-二氨基-4,4'-联噻唑按参考文献[12]上方方法制备,并重结晶提纯.2,6-二乙酰基吡啶,分析纯,东京化成工业株式会社,使用前重结晶提纯.间苯二甲醛及对苯二甲醛,分析纯,上海化学试剂厂. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,分析纯,巨化集团公司试剂厂.

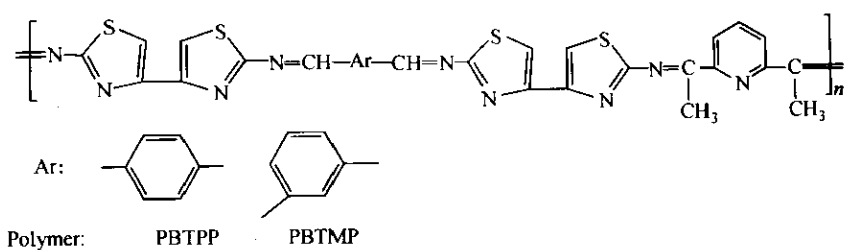
1.2 聚西佛碱 PBTAP, PBTMP, PBTTP 的合成

1.2.1 PBTAP 的合成 在装有磁力搅拌器,回流冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中加入 3.98 g (0.02 mol) 2,2'-二氨基-4,4'-联噻唑,3.26 g (0.02 mol) 2,6-二乙酰基吡啶和 138 mL DMSO,在氮气保护下,搅拌并逐渐升温到 90 ~ 95 °C 反应,随反应的进行,溶液颜色加深,粘度增大,反应持续 24 h 得棕色透明粘稠液体,然后倒入丙酮中,形成棕色沉淀,过滤,分别用大量的水,甲醇,乙醚洗涤,在 50 °C 真空下干燥.



1.2.2 PBTMP(PBTTP)的合成 在上述的圆底烧瓶中加入 3.98 g (0.02 mol) 的 DABT, 1.63 g (0.01 mol) 的 DAP 和 133 mL DMSO,氮气保护下,60 °C 反应 4 h,然后加 1.34 g (0.01 mol) 间苯二甲醛(或对苯二甲醛)于反应液中,混合液在相同的温度下搅拌反应 10 h,得红色透明粘稠液体,后处理

* 2002-12-02 收稿,2003-01-23 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 90101006);** 通讯联系人



方法同 PBTAP.

1.3 聚合物 Fe²⁺ 配合物的合成

将聚合物的 DMSO 溶液加入圆底烧瓶中,再加入相当重复单元(DABT)2 倍摩尔数的 FeSO₄,在氮气保护下,于 80℃ 搅拌 8 h,有大量棕色沉淀生成,冷却,倒入丙酮中沉淀,过滤,用水,甲醇反复洗涤,以除去吸附的铁离子,产物在 60℃ 真空下干燥.

1.4 聚合物和配合物的表征

聚合物,配合物结构的红外谱图均采用 KBr 压片法.由 BRUKER VECTOR22 红外光谱仪测定.磁性能采用 PPMS-9T (QUANTUM DESIGN) 测量仪测定,温度范围为 2 ~ 300 K,磁场强度范围为 - 40 ~ 40 kOe.

2 结果与讨论

图 1 和图 2 为单体,聚合物及其配合物的红外谱图.从图 1 可看出聚合物的红外谱图比单体简单的多,这是因为聚合物的主链较硬,不如小分子灵活,不能观察到精细的结构峰.最明显的变化是,原 DAP 中 1708 cm⁻¹ C=O 的强伸缩振动吸收峰和 DABT 中 3100 ~ 3500 cm⁻¹ NH₂ 的伸缩振动峰在聚合物的谱图中都变的很小,而在 1617 cm⁻¹ 出现 C=N 强伸缩振动吸收峰.两图中聚合物的红

外谱图与其 Fe²⁺ 配合物的图相比,明显变化是 1298 cm⁻¹ 附近的谱峰移到 1349 cm⁻¹,1298 cm⁻¹ 是 2-氨基噻唑的两个氮的异构化交换引起的骨架振动峰,由于金属离子的配合,这种氮交换异构化不再存在,双噻唑的骨架振动就出现在 1349 cm⁻¹ 附近.另外配合物的谱图还出现 1116,1054,990 cm⁻¹ 等 SO₄²⁻ 的特征吸收峰,表明 SO₄²⁻ 通过氧与金属离子形成双配体.

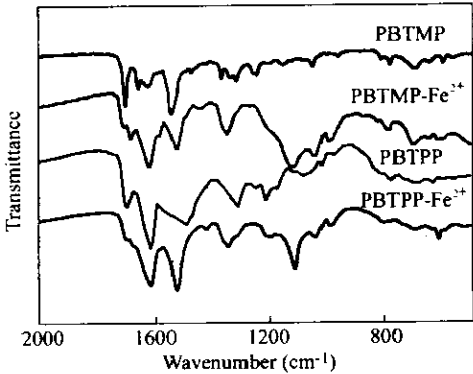


Fig. 2 The FTIR spectra of PBTMP, PBTMP-Fe²⁺, PBTTP, PBTTP-Fe²⁺

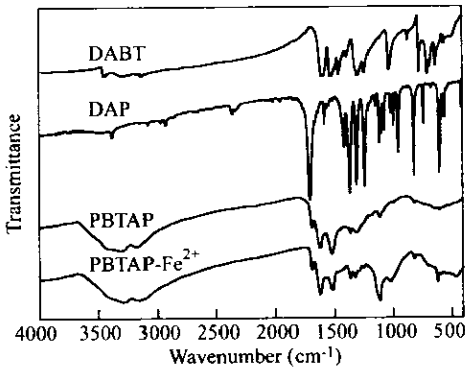


Fig. 1 The FTIR spectra of DABT, DAP, PBTAP, PBTAP-Fe²⁺

图 3 显示了在温度为 2 K 时, PBTAP-Fe²⁺, PBTMP-Fe²⁺, PBTTP-Fe²⁺ 的磁化强度与外加磁场的关系.由图可知配合物的磁化强度随磁场的增大而迅速增加,当 H 达到 40000 Oe 后,配合物的磁化强度基本上趋向饱和,体现铁磁体的特征.且配合物都具有较大的磁饱和强度,其中 PBTAP-Fe²⁺ 配合物的磁饱和强度相对最大, M_s 为 6.2 emu/g.

在外加磁场为 30 kOe 时, PBTAP-Fe²⁺, PBTMP-Fe²⁺, PBTTP-Fe²⁺ 的磁化强度与温度的关系见图 4.由图可知,随着温度的降低,三者的磁化强度都增加,且在高温区磁化强度增加趋势较低温区缓慢.

聚合物 Fe²⁺ 配合物的磁化率和温度的乘积 (xT) 与温度的关系如图 5 所示,对于 PBTAP-Fe²⁺,在高温区的磁化率和温度的乘积随温度降

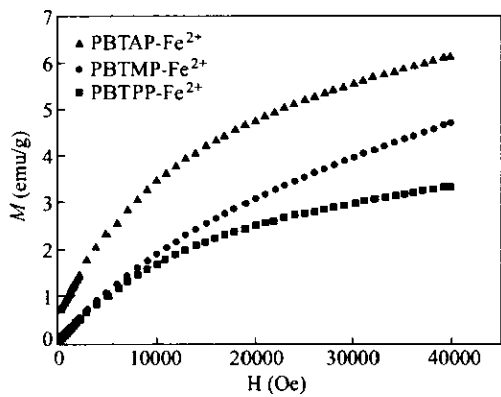


Fig. 3 Magnetization versus field at $T = 2\text{ K}$ for PBTAP- Fe^{2+} , PBTMP- Fe^{2+} , PBTPP- Fe^{2+}

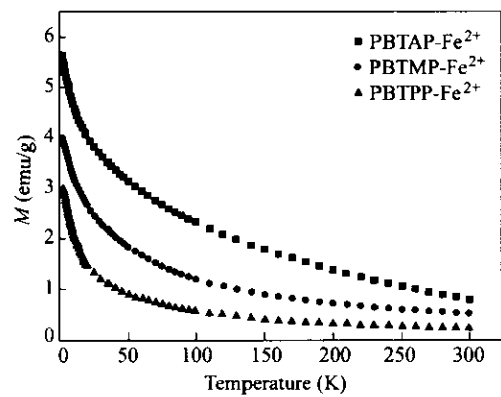


Fig. 4 Magnetization versus temperature at $H = 30\text{ kOe}$ for PBTAP- Fe^{2+} , PBTMP- Fe^{2+} , PBTPP- Fe^{2+}

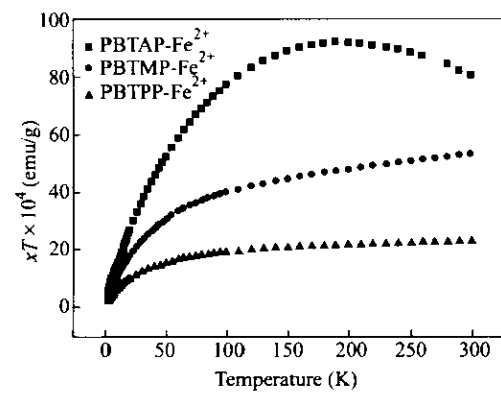


Fig. 5 Temperature dependence of xT of PBTAP- Fe^{2+} , PBTMP- Fe^{2+} , PBTPP- Fe^{2+} at 30 kOe

低而增加,表现为铁磁性.在中间温度区(170 ~ 230 K)其磁化率和温度的乘积基本不变,说明其磁性趋向饱和,当温度进一步降低时,其磁化率和温度的乘积迅速下降,意味着此时配合物已达到

磁饱和状态.图 6 是 PBTAP- Fe^{2+} 的磁化率和磁化率倒数与温度关系曲线.在 230 ~ 300 K 范围内,用居里-外斯定律拟合,与横轴的交点为 88 K.说明在 88 K 时,配合物的磁性发生转变,高于 88 K 时,该聚合物的配合物是一个顺磁体,低于 88 K 时,聚合物配离子由于超交换作用,形成磁有序,从而表现出一定的铁磁性.以上的结果表明 PBTAP- Fe^{2+} 在低温下是一有机铁磁体.图 7 配合物 PBTAP- Fe^{2+} 标准的 S 型磁滞回线也表明了这一点.

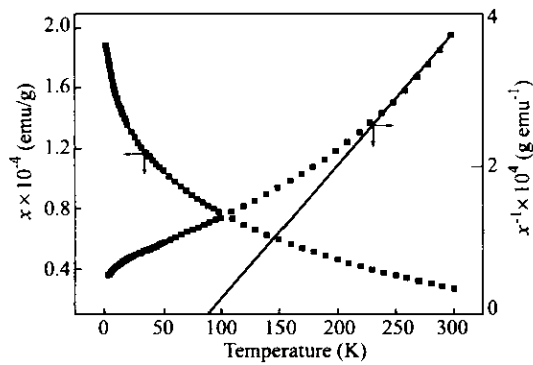


Fig. 6 Magnetic susceptibility (x) and reciprocal magnetic susceptibility (x^{-1}) as a function of temperature for PBTAP- Fe^{2+} at an applied magnetic field of 30 kOe . The straight line is a fit to the Curie-Weiss law.

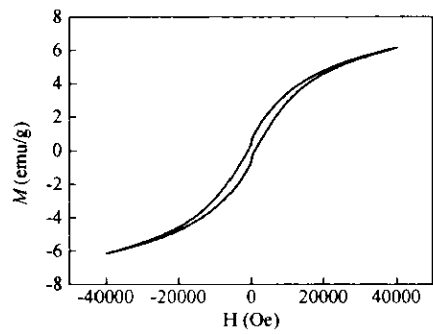


Fig. 7 Magnetic hysteresis loop of PBTAP- Fe^{2+} at 2 K

对于配合物 PBTMP- Fe^{2+} , PBTPP- Fe^{2+} ,从图 5 可看随着温度的降低,两者的磁化率和温度的乘积从 300 K 到 50 K 略减,这是反铁磁性物质的特征.当温度低于 50 K 后,磁化率和温度的乘积急剧的减小.另外从图 8 配合物 PBTPP- Fe^{2+} 磁化率和磁化率倒数与温度关系曲线可看,在外加磁场为 30 kOe 时,高温区 PBTPP- Fe^{2+} 的磁化率倒数与温度成一直线,说明体系以顺磁性为主,但用居里-外斯定律拟合时,得到直线的延长线与温度的

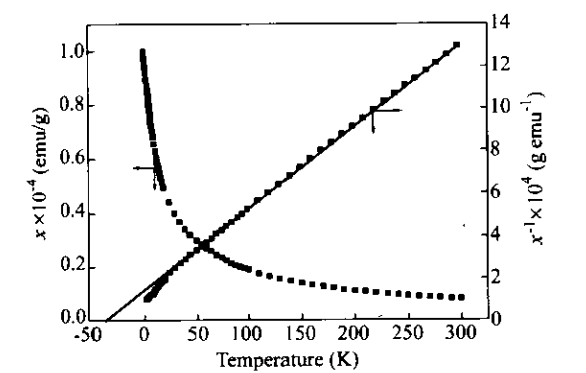


Fig. 8 Magnetic susceptibility (χ) and reciprocal magnetic susceptibility (χ^{-1}) as a function of temperature for PBTPP- Fe^{2+} at an applied magnetic field of 30 kOe. The straight line is a fit to the Curie-Weiss law

交点是负值,说明体系中存在反铁磁相互作用. PBTMP-Fe^{2+} 磁化率倒数与温度关系与 PBTPP-Fe^{2+} 相似.

图 9 是 PBTPP-Fe^{2+} 在 2 K 时,外加磁场从 -40000 Oe 至 40000 Oe 的磁滞回线,从插图可知其剩余磁场为 0.05 emu/g,矫顽力为 130 Oe. PBTMP-Fe^{2+} 的磁滞回线也与 PBTPP-Fe^{2+} 的相似. 从图 7,9 都可以清楚地看到一条标准的 S 回线,这体现了磁性物质的特征.且从图上可看到配合物的剩余磁场和和矫顽力都较少,均属软磁性物质.

表 1 综合了三者的磁性能.由表可知,三者的分子结构虽差别不大,但呈现的磁性却不相同.配合物 PBTMP-Fe^{2+} , PBTPP-Fe^{2+} 磁性能相似,但与 PBTAP-Fe^{2+} 的磁性相比,却有较大差异.配合物

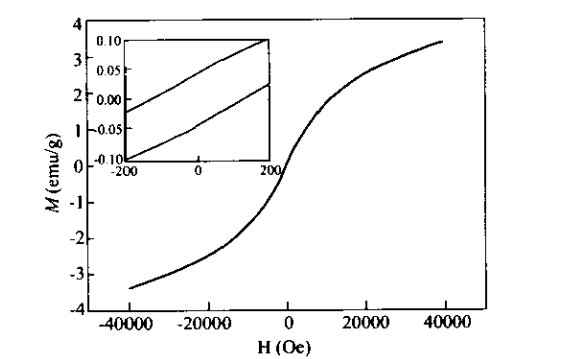


Fig. 9 Magnetic hysteresis loop of PBTPP- Fe^{2+} at 2 K (insert) expanded view of the region from -200 Oe to 200 Oe

Table 1 Magnetic properties of Fe^{2+} complexes				
Complex	Relative saturation magnetization (emu/g)	Remanence magnetization (emu/g)	Curie-weiss temperature T_p (K)	Coercivity (Oe)
PBTAP- Fe^{2+}	6.2	0.076	88	-
PBTMP- Fe^{2+}	4.8	0.08	-	300
PBTPP- Fe^{2+}	3.4	0.05	-	130

" - " means antiferromagnetic

PBTAP-Fe^{2+} 是一个软铁磁体,具有典型 S 型磁滞回线,相对较高的磁饱和强度 ($M_s = 6.2$ emu/g) 和顺磁居里温度 ($T_p = 88$ K). 而 PBTMP-Fe^{2+} , PBTPP-Fe^{2+} 从反铁磁性到铁磁性均有表现.可能是因为后者分子链中增添的苯环使得金属离子的距离增大,从而影响离子间的相互交换作用,导致磁性间的转变.进一步的研究还在进行中.

致谢 本研究工作中磁性能测试得到浙江大学分析测试中心冯春木、李巧玲老师的大力支持,在此表示感谢.

REFERENCES

- 1 Kahn O. Acc Chem Res, 2000, 33: 647 ~ 657
- 2 Crayston J A, Devine J N, Walton J C. Tetrahedron, 2000, 56: 7829 ~ 7857
- 3 Wernsdorfer W, Sessoli R. Science, 1999, 284: 133 ~ 135
- 4 Miller J S, Epstein A J. Coordination Chemistry Reviews, 2000, 206: 651 ~ 660
- 5 Rajca A, Wongsriratanakul J, Rajca S. Science, 2001, 294: 1503 ~ 1505
- 6 Miller J S. Inorg Chem, 2000, 39: 4392 ~ 4408
- 7 Karshak Y, Medvedeva T, Ovchinnikov A, Spector V. Nature, 1987, 326: 370 ~ 372
- 8 Sun W L, Gao X S, Lu F C. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 2309 ~ 2315
- 9 Weng J, Sun W L, Jiang L M, Shen Z Q. Macromol Rapid Commun, 2000, 21: 1099 ~ 1102
- 10 Weng J, Jiang L M, Sun W L, Shen Z Q, Liang S Q. Polymer, 2001, 42: 5491 ~ 5494
- 11 Jiang L M, Sun W L, Weng J, Shen Z Q. Polymer, 2002, 43: 1563 ~ 1566
- 12 Sun W L, Gao X S, Lu F C. Chinese J Polym Sci, 1997, 15: 325 ~ 331

SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF HETEROAROMATIC POLY(SCHIFF BASE)-Fe²⁺ COMPLEXES

LIN Caiping, SUN Weilin, JIANG Liming, SHEN Zhiqun

(*Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Organic or polymeric ferromagnet is a new kind of magnetic material. Compared with inorganic ferromagnet, the organic ferromagnet exhibits the characteristics of structural diversities, low density, and readily processing. The magnetic properties of organic magnets can be tuned by changing their molecule structure. So the synthesis of novel organic magnets is significant in the field of magnetic materials. In this article we report three poly(Schiff base)s (PBTAP, PBTMP, PBTPP) synthesized by condensation from 2, 2'-diamino-4, 4'-bithiazole (DABT) with 2, 6-diacetylpyridine (DAP), *m*-phthaldialdehyde and *p*-phthaldialdehyde, respectively and a new series of complexes prepared from Fe²⁺ with the three polymers. The polymers and their Fe²⁺ complexes were characterized with FTIR instruments. The magnetic properties of complexes were measured by using PPMS-9 (Physical Property Measurement System). It was found that these Fe²⁺ complexes were soft magnets and had relatively high saturation magnetizations. The saturation magnetization of PBTAP-Fe²⁺ is 6.2 emu/g, its paramagnetic Curie temperature is 88 K, and there is a magnetic hysteresis loop at 2 K. The results show that PBTAP-Fe²⁺ is a soft ferromagnet at low temperatures. The magnetic properties of PBTMP-Fe²⁺ is similar with those of PBTPP-Fe²⁺. The saturation magnetization of PBTMP-Fe²⁺ is 4.8 emu/g, and that of PBTPP-Fe²⁺ is 3.4 emu/g. Both of them have a negative Curie-Weiss temperature and an "S" shape magnetic hysteresis loop. These results mean that PBTPP-Fe²⁺ as well as PBTMP-Fe²⁺ exhibits ferromagnetism at low temperatures and antiferromagnetism at relatively high temperatures.

Key words Organic magnet, Poly(Schiff base), Metal complex