

2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪聚席夫碱 Fe^{2+} 配合物的合成及性能研究*

刘志超 孙维林** 刘 爽 沈之荃

(浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027)

摘 要 以 2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪, 2,2'-二氨基-4,4'-联噻唑(DABT), 苯二甲醛及乙二醛等为原料, 合成了 6 个新型结构的含芳杂环聚席夫碱(DAPIPA, DAPTPA, DAPA, DAPG PBTGZ, PBTPZ), 并制备了 2 个 Fe^{2+} 配合物(PBTGZ- Fe^{2+} , PBTPZ- Fe^{2+}). 利用 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 对聚合物的结构进行了表征, 通过对其中 3 个聚席夫碱的热失重分析, 表明聚合物具有良好的耐热性能, 借助多功能材料物理特性测试系统(PPMS: physical property measurement system)测定配合物的磁性能, 测定结果表明这些配合物具有相对较高的磁饱和强度和(σ_s), 且有典型的 S 型磁滞回线, 表明配合物是有机软铁磁体.

关键词 2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪, 聚席夫碱, 有机磁体

聚席夫碱作为耐热性高分子研究已有许多报道^[1,2,6]. 近年来, 通过调整聚席夫碱的分子结构及其配合物的金属离子, 获得了具有各种磁性能的有机磁性体^[3~5]. 这些有机磁体具有相对较高的磁饱和强度, 磁性能范围广. 与传统的无机磁性材料相比, 它具有密度低, 加工性能好, 绝缘性好等优点. 在电子通信、微波通讯、航空航天等领域有望获得应用.

含芳杂环聚席夫碱具有良好的耐热性能^[6], 与 Fe^{2+} 有良好的配位能力, 经研究探索^[7~9]表明, 这一类型的配合物具有良好的铁磁性能. 为了进一步地探寻高性能, 更优异的新型有机材料, 研究分子结构与磁性能的关系, 本工作设计并合成了 6 个新型结构的聚席夫碱, 并制备了 2 个 Fe^{2+} 配合物, 分别研究了其中 3 个聚席夫碱的热性能, 测定了 2 个配合物的磁性能. 结果表明这些聚席夫碱的耐热性能良好, 其中的 Fe^{2+} 配合物具有软铁磁性能.

1 实验部分

1.1 试剂

2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪, AR, 美国 ACROS ORGANICS 公司产品; 2,2'-二氨基-4,4'-联噻唑按参考文献[10]的方法制备, 并重结晶提纯; 乙二醛溶液(40%), CP, 中国医药(集团)上海化学试剂公司产品, 对苯二甲醛、邻苯二甲醛、间苯二甲醛, AR, 江苏金丰化工公司产品; *N,N*-二甲

基甲酰胺(DMF), AR, 中国医药集团上海化学试剂公司产品; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, AR, 巨化集团公司试剂厂产品.

1.2 聚席夫碱的合成

1.2.1 DAPA, DAPIPA, DAPTPA 和 DAPG 的合成

在装有磁力搅拌器, 回流冷凝管的 100 mL 圆底烧瓶中加入 1.34 g (0.01 mol) 邻苯二甲醛和 1.34 g (0.01 mol) 2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪和 50 mL DMF, 用醋酸做催化剂, 控制体系的 pH 值, 在 N_2 保护下搅拌并逐渐升温至 120℃, 随着反应的进行, 溶液颜色变红, 粘度增大, 反应 6 h 后得红色透明粘稠液体, 冷却后倒入水中, 形成红色沉淀, 过滤, 分别用大量的水, 乙醇洗涤, 在 50℃ 真空下干燥, 得 2.97 g 红色粉末, 产率 92.6%. DAPIPA, DAPTPA 与 DAPG 的合成除了产物的颜色不同以外, 合成操作与之相似. 图 1 是聚合物的合成路线. 用毛细管的管径为 0.55 mm 的乌氏粘度计, 以 *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂, 在 30℃ 下测定聚合物 DAPTPA, DAPIPA, DAPA 和 DAPG 的特性粘数 $[\eta]$ (dL/g) 分别为 0.136, 0.084, 0.212 和 0.326.

1.2.2 PBTPZ 和 PBTGZ 的合成 在装有磁力搅拌器, 回流冷凝管的 100 mL 圆底烧瓶中加入 0.94 g (0.005 mol) 2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪, 1.34 g (0.01 mol) 对苯二甲醛, 0.99 g (0.005 mol) 2,2'-二氨基-4,4'-联噻唑, 用醋酸做催化剂,

* 2003-12-15 收稿, 2004-01-05 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 90101006); ** 通讯联系人

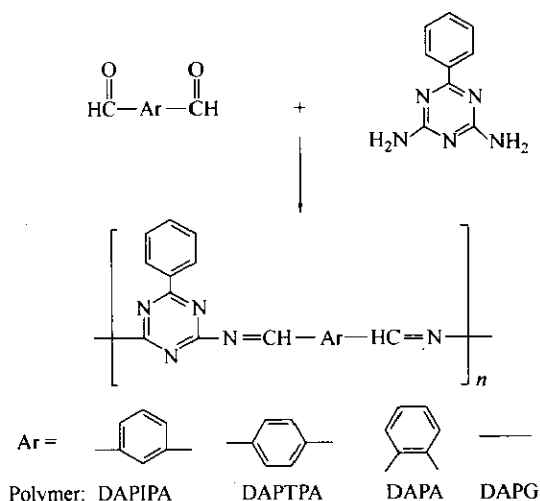
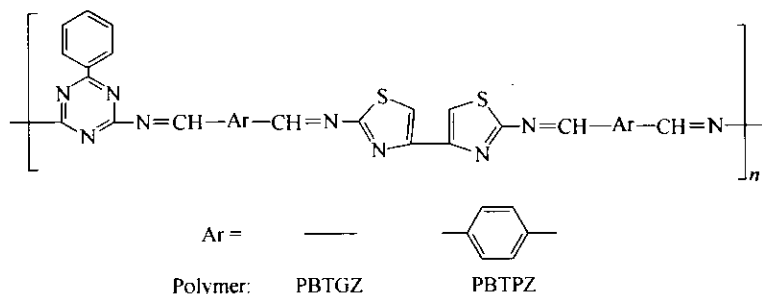


Fig. 1 The synthetic route of DAPIPA, DAPTPA, DAPA, DAPG

控制体系的 pH 值. 在氮气保护下, 80℃ 反应 2 h, 再升温至 120℃ 反应 2 h, 得棕色透明粘稠液体,



1.4 聚合物与配合物的表征

聚合物与配合物的红外光谱均采用 KBr 压片法, 由 BRUKER VECTOR 22 红外光谱仪测得; ^1H -NMR 用 BRUKER AVANCE AMX-400 核磁共振仪测定; 热分析由 PCT-1 型热分析仪在氮气中测定, 加热速度为 10 K/min; 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 -4.78×10^6 A/m ~ 4.78×10^6 A/m.

2 结果与讨论

图 2 是聚合物 (DAPIPA, DAPTPA, DAPA, DAPG) 的红外谱图. 从图中可以看出, 最明显的变化是 2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪的氨基双峰在聚合物的红外图中变得较弱, 三个苯二甲醛在 1700 cm^{-1} 附近的羰基峰几乎消失, 同时在 1630 cm^{-1} 附近生成一个新峰, 这是由于生成 $\text{C}=\text{N}$ 键所致. 表明在反应中 2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪与苯二甲醛产生了缩聚反应, 得到预期的聚席

冷却后倒入水中, 形成棕色沉淀, 过滤, 分别用大量的水, 乙醇洗涤, 在 50℃ 真空下干燥. 得产物 PBTGPZ 3.47 g, 产率 91.3%. PBTGPZ 由 2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪, 乙二醛和 2,2'-二氨基-4,4'-联噻唑为原料合成, 合成条件及操作与 PBTGPZ 相似. 用毛细管的管径为 0.55 mm 的乌氏粘度计, 以 N,N -二甲基甲酰胺为溶剂, 在 30℃ 下测定了聚合物 PBTGPZ 和 PBTGPZ 的特性粘数 $[\eta]$ (dL/g) 各为: 0.223 和 0.256.

1.3 聚合物 PBTGPZ 和 PBTGPZ 的 Fe^{2+} 配合物的合成

将聚合物的 DMF 溶液加入圆底烧瓶中, 再加入相当于重复单元 2 倍摩尔数的 FeSO_4 , 在氮气保护下, 于 80℃ 搅拌 8 h, 有大量棕黑色沉淀生成, 冷却, 倒入水中沉淀, 过滤, 用大量的水, 甲醇洗涤, 以除去吸附的铁离子, 产物在 50℃ 真空下干燥.

夫碱产物.

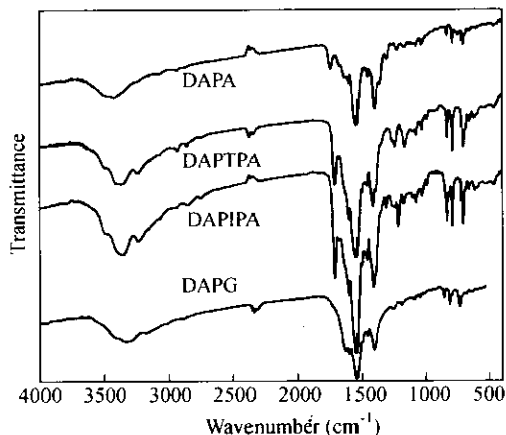


Fig. 2 Infrared spectra of DAPA, DAPTPA, DAPIPA and DAPG

图 3 是聚合物 (PBTGPZ, PBTGPZ) 及其配合物 (PBTGPZ-Fe^{2+} , PBTGPZ-Fe^{2+}) 的红外谱图. 在聚合物 (PBTGPZ, PBTGPZ) 谱图中, 氨基峰与羰基峰变弱, 明显有 $\text{C}=\text{N}$ 键的峰出现. 与图 2 相比, 能在 $1527, 1312, 1298, 1080\text{ cm}^{-1}$ 处观察到双噻唑环的

骨架振动峰.而聚合物与其 Fe²⁺ 配合物的红外谱图,分别与其对应的聚合物比较,明显变化是 1298 cm⁻¹ 附近的峰分别移到 1312 cm⁻¹ 和 1349 cm⁻¹,1298 cm⁻¹ 是 2-氨基嘧啶的两个氮的异构化交换引起的骨架振动峰,由于金属离子的配位,这种氮异构化不再存在,双嘧啶的骨架振动就出现在 1312 cm⁻¹ 和 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.

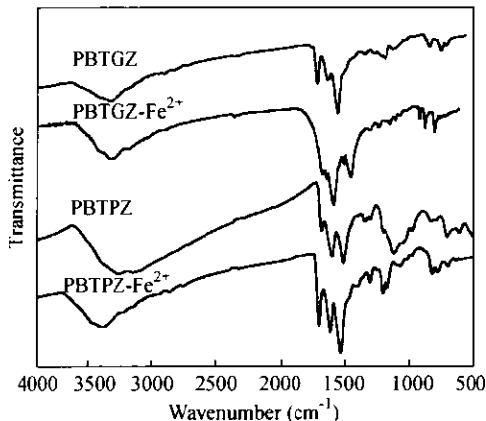


Fig. 3 Infrared spectra of PBTGZ, PBTGZ-Fe²⁺, PBTPZ, PBTPZ-Fe²⁺

图 4 是对苯二甲醛与 2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪缩聚生成的聚席夫碱的 ¹H-NMR 谱图,图中 $\delta = 6.8 \sim 7.5$ 处出现了三嗪环上取代苯基的 5 个 H 的多重吸收峰, $\delta = 2.8 \sim 3.0$ 处出现了聚席夫碱链上亚甲叉(—CH=N—)中 2 个 H 的吸收峰,由于这二个氢可以处在高分子链上二个不同方向的环境,故产生了化学位移的小量差异.在 $\delta = 10.0 \sim 10.2$ 处出现了一个小的吸收峰,表明聚合物中有部分醛基端基氢存在.这些结果也表明我们得到的聚合物与预期结构相符.间位与邻位苯二甲醛制成的聚席夫碱的 ¹H-NMR 谱图与上述

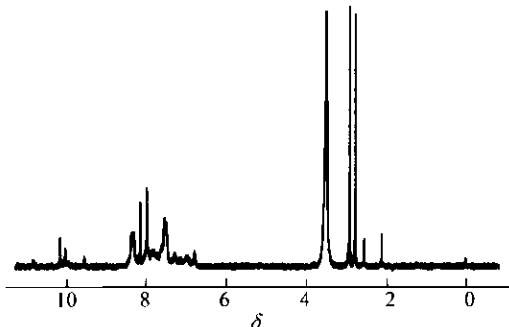


Fig. 4 ¹H-NMR spectrum of DAPTPA

谱图几乎相似.

图 5 是聚合物的热失重分析图谱,从图中可以看出,DAPIPA 与 DAPA 在 300℃ 时热失重仅为 7.5% 和 8.2%,DAPTPA 在 300℃ 时热失重为 14.2%,表明这一类聚合物具有良好的耐热性能.

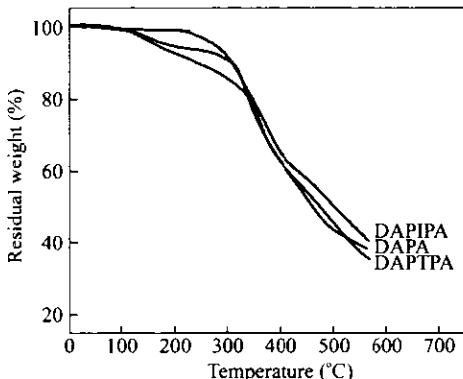


Fig. 5 TGA curves of DAPIPA, DAPA and DAPTPA

在外加磁场为 2.39×10^6 A/m 时, PBTPZ-Fe²⁺, PBTGZ-Fe²⁺ 的磁化强度与温度的关系见图 6.由图可知,随着温度的降低,二者的磁化强度先是基本保持不变,随着温度的继续降低,磁饱和强度增加的趋势越来越明显,当温度低于 50 K 时,二者磁饱和强度急剧增加,特别是 PBTGZ-Fe²⁺ 几乎是垂直地增大,这表明未成对电子在此温度时,都趋向于整齐排列.

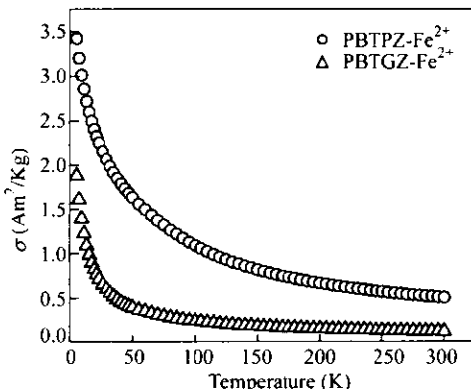


Fig. 6 Magnetization versus temperature at $H = 2.39 \times 10^6$ A/m for PBTPZ-Fe²⁺ and PBTGZ-Fe²⁺

PBTGZ-Fe²⁺ 配合物的磁化率和温度的乘积 (χT) 与温度的关系如图 7,由图可知,在整个温度范围内,配合物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性.当温度低于 50 K 后,磁化率和温度急剧地减少.另外对照图 8 配合物 PBTGZ-Fe²⁺ 磁化率和磁化率倒数

与温度曲线看,用居里-外斯定律拟合时,得到直线的延长线与温度的交点是负值,说明体系中存在反铁磁性相互作用.

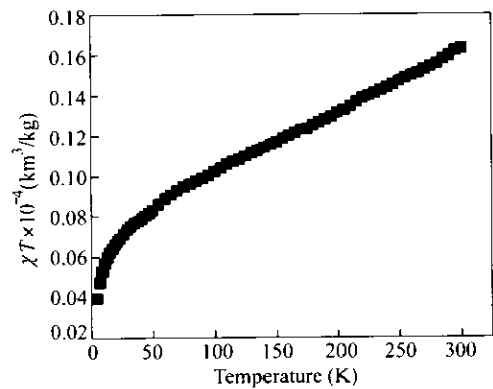


Fig. 7 Temperature dependence of χT of PBTGZ-Fe²⁺ at 2.39×10^6 A/m

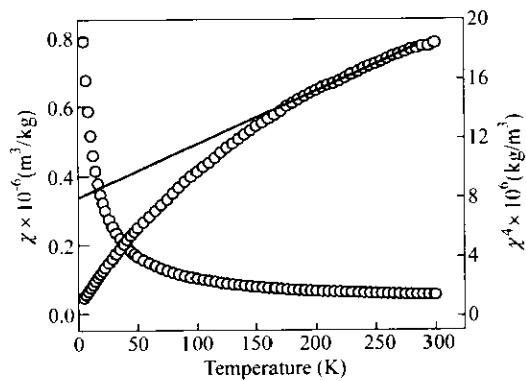


Fig. 8 Magnetic susceptibility(χ) and reciprocal magnetic susceptibility(χ^{-1}) as a function of temperature for PBTGZ-Fe²⁺ at an applied field of 2.39×10^6 A/m
The straight line is a fit to the Curie-Weiss law.

图 9 是配合物 PBTGZ-Fe²⁺ 的磁化率和温度的乘积(χT)与温度的关系,可以看出,随着温度的降低,配合物磁化率和温度的乘积不断降低,在高温区降低得比较缓慢,当温度低于 70 K 时,降低的趋势越来越明显.对照图 10 配合物 PBTGZ-Fe²⁺ 磁化率和磁化率倒数与温度曲线看,用居里-外斯定律拟合时,在高温区几乎是一条直线,这意味着在高温区主要以顺磁为主,其延长线与温度轴的交点是负值,有反铁磁性的特征,表明随着温度的降低,未成对电子之间有相互交换作用,这种作用使未成对电子趋向反方向排列,故宏观上表现为反铁磁性.

图 11 和图 12 是配合物 PBTGZ-Fe²⁺ 与

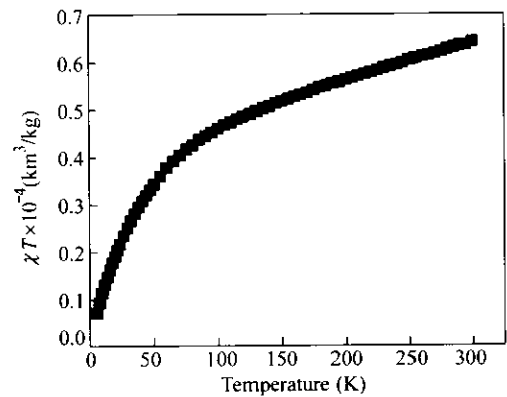


Fig. 9 Temperature dependence of χT of PBTPZ-Fe²⁺ at 2.39×10^6 A/m

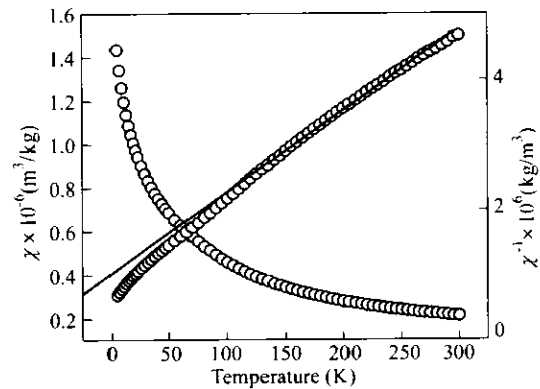
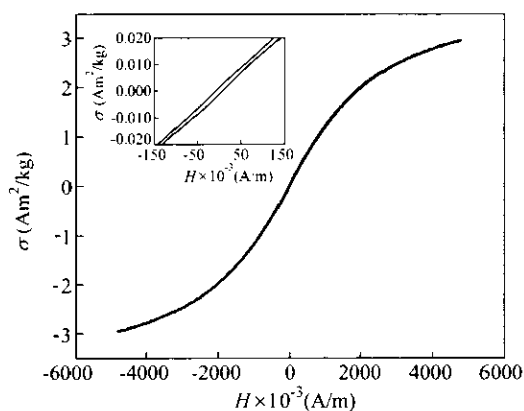


Fig. 10 Magnetic susceptibility(χ) and reciprocal magnetic susceptibility(χ^{-1}) as a function of temperature for PBTPZ-Fe²⁺ at an applied field of 2.39×10^6 A/m
The straight line is a fit to the Curie-Weiss law.

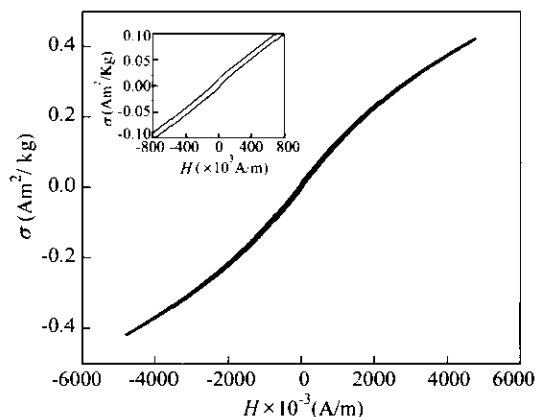
PBTPZ-Fe²⁺ 在 5 K 时,外加磁场从 -4.78×10^6 A/m至 4.78×10^6 A/m的磁滞回线,可以清楚地看到都是一条标准的 S 回线,这体现了磁性物质的特征.且从图上可以看出配合物 PBTGZ-Fe²⁺ 与 PBTPZ-Fe²⁺ 的剩余磁场分别为 0.011 Am²/kg 和 0.165 Am²/kg,矫顽力分别为 7564 A/m 和 75876 A/m,二者的剩余磁场和矫顽力都相对较少,均属于软铁磁性物质.

表 1 综合了二者的磁性能,由表可知,二者虽然都是软铁磁体,但磁性有较大差异,PBTPZ-Fe²⁺

Table 1 Magnetic properties of Fe ²⁺ complex			
Complex	Relative saturation magnetization (Am ² /kg)	Remanece magnetization (Am ² /kg)	Coercivity (A/m)
PBTGZ-Fe ²⁺	2.6	0.011	7564
PBTPZ-Fe ²⁺	5.4	0.165	75876

Fig. 11 Magnetic hysteresis loop of PBTGZ- Fe^{2+} at 5 K

Insert: Expanded view of the region from -150×10^3 A/m to 150×10^3 A/mK

Fig. 12 Magnetic hysteresis loop of PBTPZ- Fe^{2+} at 5 K

Insert: Expanded view of the region from -800×10^3 A/m to 800×10^3 A/m

具有较高的磁饱和强度($\sigma_s = 5.4 \text{ Am}^2/\text{kg}$),剩余磁场及矫顽力相对较大,在温度较高时表现出顺磁性,这有可能是由于 PBTPZ- Fe^{2+} 分子链中添加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,导致具有顺磁特征.进一步的研究工作还在进行之中.

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 Goodwin A. J Am Chem Sci, 1961, 83: 2467 ~ 2472
- 2 Sugano T, Nomura M, Agawa K, Kieng P L, Ohta T, Kinoshita M. Bull Chem Soc Jan, 1986, 59: 2615 ~ 2621
- 3 Weng Jian, Sun Weilin, Jiang Liming, Shen Zhiquan. Macromol Rapid Commun, 2000, 21: 1099 ~ 1102
- 4 Miller J S. Inorg Chem, 2000, 39: 4392 ~ 4408
- 5 Rajea A, Wongsriratanakul J, Rajea S. Science, 2001, 294: 1503 ~ 1505
- 6 Sun Weilin, Gao Xuesong, Lu Fengcai. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 2309 ~ 2315
- 7 Karshak Y, Medvedeva T, Ovehinnikov A, Spector V. Nature, 1987, 326: 370 ~ 372
- 8 Weng Jian, Sun Weilin, Shen Zhiquan. Polymer, 2001, 42: 5491 ~ 5494
- 9 Lin Caiping(林彩萍), Sun Weilin(孙维林), Jiang Liming(江黎明), Shen Zhiqun(沈之茎). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (6): 803 ~ 807
- 10 Sun Weilin, Gao Xuesong, Lu Fengcai. Chinese J Polymer Sci, 1997, 15: 325 ~ 331

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(SCHIFF-BASE)-Fe²⁺ COMPLEXES CONTAINING 2,4-DIAMINO-6-PHENYL-*s*-TRIAZINE

LIU Zhichao, SUN Weilin, LIU Shuang, SHEN Zhiquan

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

Abstract The synthesis of six novel poly(schiff-base)s, such as PBTGZ, which is obtained by polycondensation of 2,4-diamino-6-phenyl-*s*-triazine and 2,2'-diamino-4,4'-bithiazole (DABT) with glyoxal. The polycondensation was processed under acidic condition with the effect of acetic acid. The preparation of two complexes of Fe²⁺ are described. Their structures were determined by FTIR and ¹H-NMR, The values of $[\eta]$ were obtained at 30°C by using an Ubbelodhe viscomter with capillary diameter of 0.55 mm. The decomposition temperatures of DAPTPA, DAPIPA and DAPA obtained by thermogravimetric analysis were all above 300°C, indicating good thermal stability. The temperature dependence of magnetization at an applied field 2.39×10^6 A/m and the applied field dependence of magnetization at 5 K for the Fe²⁺ complexes were measured by PPMS (physical property measurement system). The saturation values of magnetization of PBTPZ-Fe²⁺ and PBTGZ-Fe²⁺ were 5.4 Am²/kg and 2.6 Am²/kg, and the coercive force of the complexes were 7564 A/m and 75876 A/m, respectively. The "S" shape of magnetic hysteresis loop for PBTPZ-Fe²⁺ and PBTGZ-Fe²⁺ and their values of residual magnetization 0.165 Am²/kg and 0.011 Am²/kg indicated they were soft magnets. The existence of benzenes ring enlarges the distance of two adjacent Fe²⁺ ions, which causes the difference of the magnetic properties of the two complexes.

Key words 2,4-Diamino-6-phenyl-*s*-triazine, Poly(schiff-base), Organic magnet