

铁磁性高分子——聚丁二炔衍生物的合成与磁性研究*

王振国 余丛煊 王 凡

(北京理工大学化工系, 北京, 邮政编码: 100081)

赵 见 高

(中国科学院物理研究所磁学开放实验室, 邮政编码: 100080)

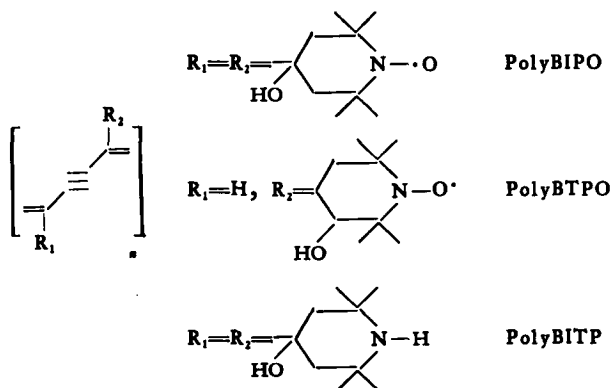
摘 要

本文报道了三种类型丁二炔的合成: $R_1-C\equiv C-C\equiv C-R_2$, a: $R_1=R_2$ 为自由基; b: $R_1 \neq R_2$, R_1 或 R_2 为自由基; c: R_1-R_2 为自由基。利用热聚合方法制得三种类型的聚丁二炔, 并对它们的磁行为进行了研究, 对聚丁二炔衍生物的磁性来源进行了讨论, 证明了聚丁二炔衍生物中单独全共轭链自旋体系和单独的自由基侧链自旋体系均不产生铁磁性, 其磁性来源于聚丁二炔衍生物中氮氧自由基和共轭主链的共同作用。

关键词 聚丁二炔、氮氧自由基、铁磁性、ESR

PBIPO (Poly(1,4-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-oxg-piperidyl-1-oxyl) butadiin)) 作为第一个有机铁磁性聚合物的出现引起了全世界有机化学工作者和理论物理学者的重视^[1-3], 但由于合成 PolyBIPO 的反应重复性差, 铁磁信号弱, 人们对 PolyBIPO 是否具有本征铁磁性很有争议; Alexandrova 等人^[4] 发现带有氮氧自由基的柔性链聚合物中具有 3—5% 的铁磁组分, 远远超过 Poly BIPO 中铁磁组分的含量, 铁磁性的颗粒可用磁性方法分离出来, 用酸或热分解的方法破坏掉氮氧自由基后, 磁性依然存在; 此外, 还有人报道, 一些聚合物的降解产物和碳化产物^[5] 以及聚合物本身受到强的剪切变形后都有铁磁信号出现^[6]。因此, 有关铁磁性有机聚合物的是否存在以及其磁性亲源一直是近两年困扰人们的课题。唐森等人证实^[7], 聚丁二炔本身为烯-炔全共轭体系, 其 ESR 谱线具有共轭聚合物自由基的特征, 因此, PolyBIPO 中存在两个自旋体系: 一是聚丁二炔全共轭主链; 二是氮氧自由基侧基。为了对这两个自旋体系间的相互作用以及它们各自在聚合物的铁磁特性的作用有个了解, 从而对聚丁二炔衍生物的磁性来源有一个初步的认识, 我们在合成和证实 PolyBIPO 具有铁磁性的基础上, 合成了两个 PolyBIPO 的类似物: PolyBIPO (Poly (1-(2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-oxy-piperidyl-1-oxyl) butadiin)) 和 PolyBITP (Poly(1,4-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-oxy-piperidyl) butadiin)), 并对其铁磁特征进行了研究, 证明 PolyBIPO 中的铁磁性是聚丁二炔全共轭链自旋体系与氮氧自由基自旋体系共同作用的结果。

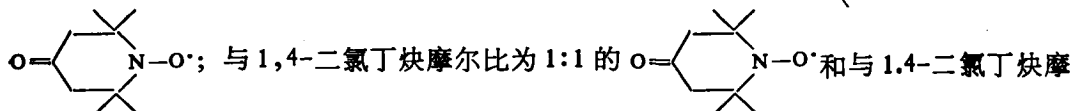
* 1990年9月18日收到; 国家自然科学基金和中国科学院物理磁学开放实验室、中关村联合分析测试中心资助课题

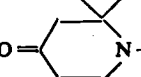


实 验 部 分

1. 材料的制备

BIPO、BTPO 和 BITP 的制备：在由 4.6 克金属钠碎片制成的 NaNH_2 液氨悬浮液中，加入 6.1 克 1,4-二氯丁炔，反应 10 分钟后加入第二种组分（摩尔比为 2:1 的



尔比为 2:1 的 
)。在 $-35 \sim -45^\circ\text{C}$ 之间反应 10 小时后；加入 12 克固体

NH_4Cl ，混合均匀。在通风柜中静置，待 NH_3 光全挥发后，进行相应的后处理。对于 BIPO 和 BTPO，用乙醇:乙醚(1:1)混合溶剂萃取后，蒸除溶剂，残留物水洗后用甲醇:水(1:1)重结晶，得到桔红色晶体。对于 BITP 的处理，是在挥发掉大部分氨气的体系中，加入 300ml 稀氨水、搅拌均匀后过滤，固体用水充分洗涤后溶解在醋酸:水(4:1)混合溶剂中，用活性炭脱色，液用氨水碱化至强碱性，得到淡黄色产物。BIPO、BTPO 和 BITP 的熔点分别为 $138-140^\circ\text{C}$ 、 $101-103^\circ\text{C}$ 、 $244-247^\circ\text{C}$ 。

红外光谱 (cm^{-1}):

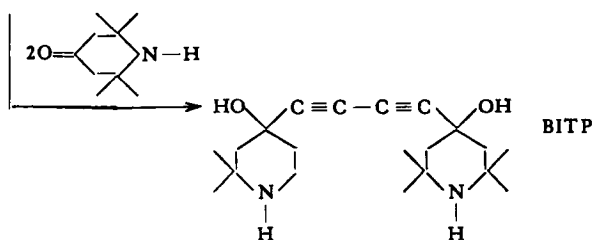
BIPO: 3380、2980、1357; BTPO: 3350、3200、2980、2940、2070、1370; BITP: 3500 2960。

质谱数据证明: BIPO、BTPO 和 BITP 的分子量分别为 390、220、360。

元素分析数据见表 1。

BIPO、BTPO 和 BITP 的聚合: 利用避光恒温蒸发的方式，得到三种晶体单晶，用相应的溶剂淋洗单晶表面两次，干燥后置于其空聚合管中，用 N_2 置换掉聚合管中的空气，最后在相应其熔点 20°C 以下加热聚合。反应在避光真空条件下进行。一般反应 48 小时即可，延长反应时间对提高聚合度有利。反应过程中无爆炸现象。晶体培养和聚合反应条件见表 2。

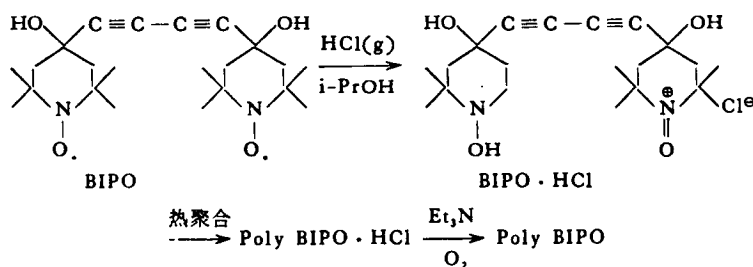
2. 性能测试



反应只需一步完成,而且后处理简单,反应中未反应完全的原料和反应副产物都是易溶于水的组分,而产品均难溶于水,给分离提纯带来了很大的方便。

BIPO、BTPO 和 BITP 均采用在熔点以下 20℃ 左右真空加热的方法得到相应的聚合物,但经紫外和溶解性分析,BIPO、BTPO 和 BITP 均未得到实质上的聚合物,其共轭链的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收峰都在 340nm 左右,根据 Baughman 等人的推算方法^[10],得到三种聚合物的聚合度估计在 $n = 3-4$ 之间。BTPO 的聚合度稍大一些,能得到一小部分有金属光泽的不溶性黑色粉末,由于这些不溶部分完全不溶于有机极性和非极性溶剂,用现有实验手段,很难确定其分子量。

丁二炔衍生物的聚合反应是双自由基反应机理,而吡啶氮氧自由基在乙烯类单体的自由基聚合反应中又是十分有效的阻聚剂。为了消除 BIPO 中氮氧自由基对其聚合反应的影响,我们利用无机酸将 BIPO 中的氮氧自由基保护起来后再聚合,然后利用氧化反应使氮氧自由基复原。反应过程如下:



但获得的聚合物仍溶于有机溶剂。经紫外光谱分析,共轭链的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收在 360 左右。说明 BIPO 中的氮氧自由基对聚合度的影响不大。

丁二炔衍生物的固相聚合活性是与单体的结构和单体晶体的排列方式密切相关的^[11]。在如图 1 所示的聚合过程中,分子的重心没有原来的晶格点移动,而是稍做转动使分子的活性基团(叁键)能够充分接触而发生反应。在 BIPO 中,庞大的叔碳原子与叁键相连,使邻近分子间的距离较大($>0.4\text{nm}$)。因此,BIPO 类丁二炔衍生物的晶体排列不适于其固相聚合是影响聚合度的主要因素。不带有氮氧自由基的 BITP 也不易聚合而空间位阻较小的 BTPO 聚合度稍大一些,这个事实也说明由分子结构造成的晶体排列方式是影响丁二炔衍生物聚合反应活性的关键因素。

图 2 是 BIPO、BTPO 及其相应聚合物的红外光谱图。PolyBTPO 中 3300cm^{-1} 的 $\nu_{\text{C-H}}$ 峰和 2100cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 峰的消失,说明了聚合反应的存在。PolyBIPO 和 PolyBTPO 的红外光谱十分相似。说明聚合物中有共轭链存在(无不对称 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的红外吸收,说明形成了烯-炔全共轭主键)。从红外光谱分析 PolyBIPO 和 PolyBTPO 的结构

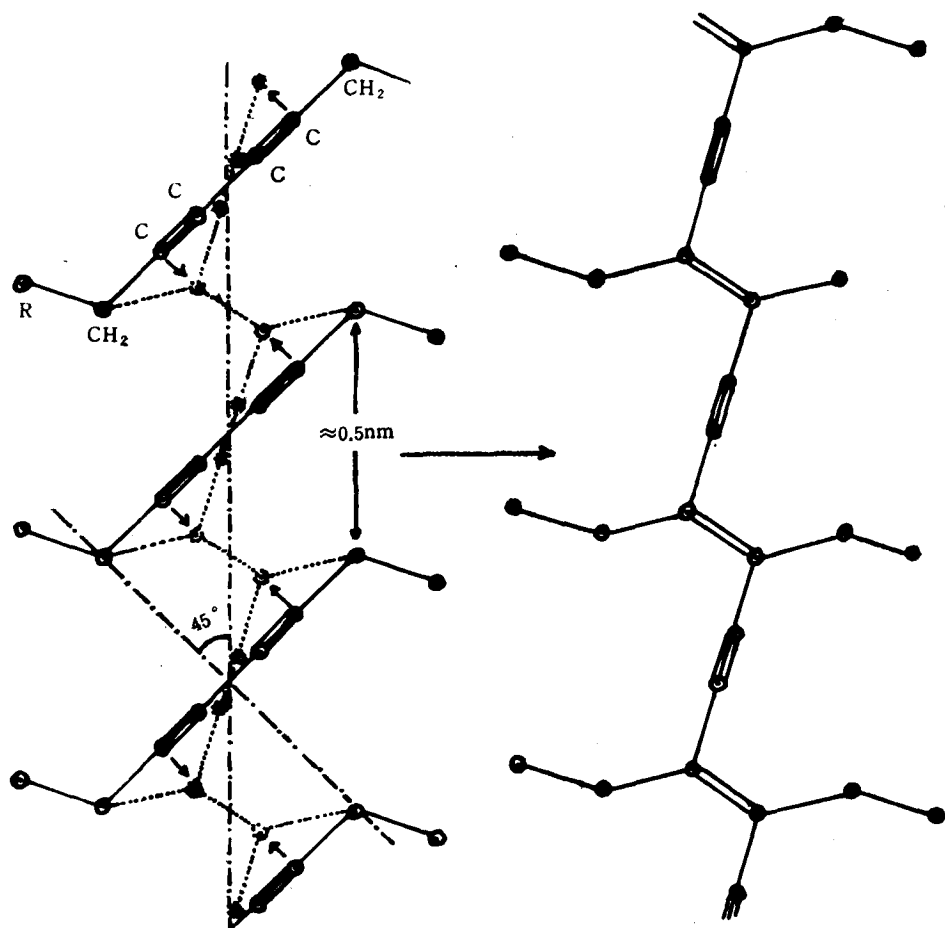


图1 共轭叁键单体的局部拓扑化学聚合示意图

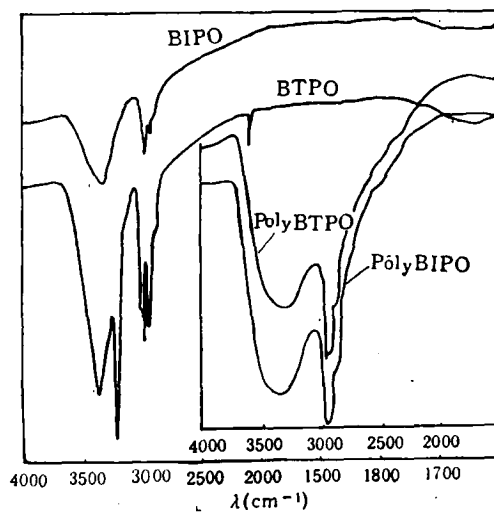


图2 BIPO、BTPO 及其聚合物的红外光谱(仅显示官能团区的吸收峰)

是非常相近的。

2. ESR 研究

图 3 是 BIPO、BTPO、和 BITP 及其相应聚合物的固态 ESR 谱图示意图。从图中可以看出, BITP 单体本身没有顺磁共振信号, 只有形成了共轭聚合物 PolyBITP 后方有顺磁共振吸收, 这与文献报道的结果是一致的^[7]。BIPO 和 BTPO、PolyBIPO 和 PolyBTPO 的顺磁共振信号很相似, 说明它们两两之间的氮氧自由基周围环境基本相同, BIPO 和 BTPO 的顺磁共振吸收峰表现了通常的氮氧自由基的共振特征, 它们之间吸收谱图的相似性说明了在 BIPO 分子中两个氮氧自由基之间不存在分子内的自换交换相互作用。BIPO 和 BTPO 聚合后由于 g 因子的各向异性, 其顺磁共振谱呈三峰状态, 它们的 ESR 参数见表 3。

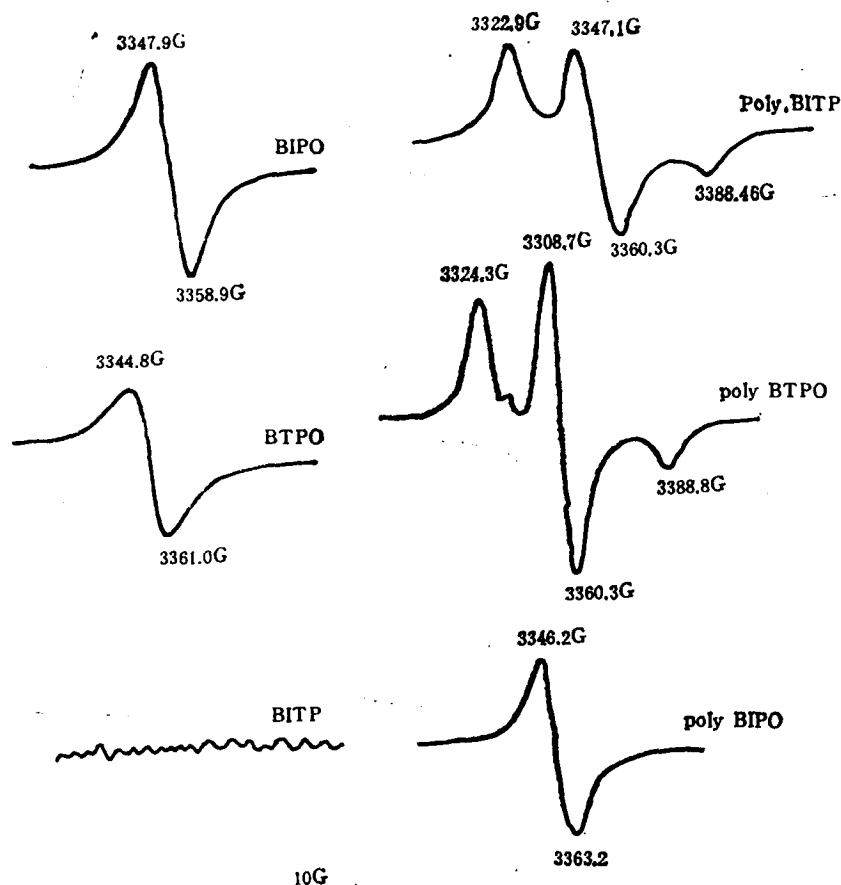


图 3 BIPO、BTPO、BIPO 及其聚合物的 ESR 谱图 (7K, 固态)

由图 3 和表 1 的数据可以知道, PolyBITP 具有共轭高聚物自由基的性质, 说明了 PolyBITP 中存在一个自旋系统。

通过对温度与 ESR 信号强度和 g 值的关系的考查, 发现在 5.4—300K 范围内, g 因子变化很小, 而信号强度随着温度的升高逐渐变小。图 4 是 BTPO 及其聚合物的 ESR 信

表 3 化合物的顺磁共振参数

化合物	g_1	g_2	g_3	$\Delta H_{pp}(G_s)$
BIPO	—	2.0069	—	11.00
BTPO	—	2.0068	—	16.20
BITP	—	—	—	—
Poly BIPO	1.9982	2.0063	2.0147	—
Poly BTPO	1.9902	2.0057	2.0179	—
Poly BITP	—	2.0057	—	17.00

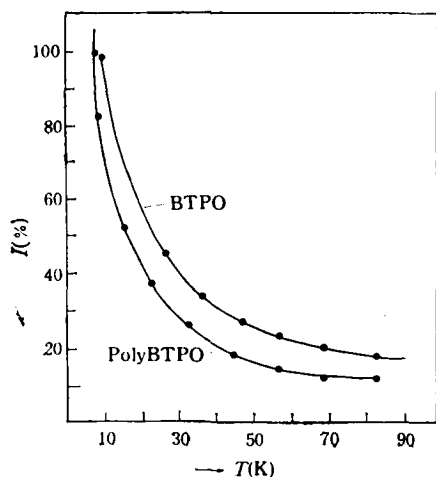
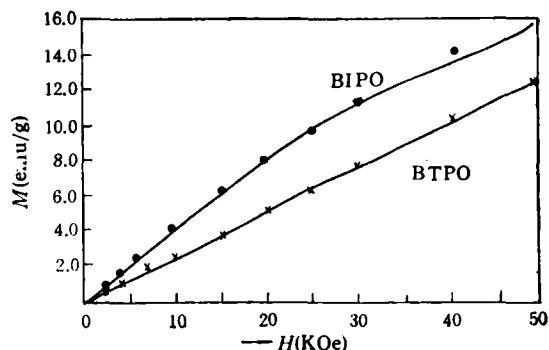
图 4 BTPO 和 PolyBTPO 的 ESR 信号强度 (I) 与温度 (T) 的关系图

图 5 1.5K 时 BIPO、BTPO 的磁化曲线

号强度 (I) 与温度 (T) 的关系曲线。从中可知, I 与 T 的关系服从居里定律 $I \cdot T = C$, 说明图 3 表现的 ESR 谱是化合物基态的电子顺磁共振谱。从图 3 中 PolyBIPO 和 PolyBTPO 的谱图可知, 聚合物中存在弱的链间自旋交换作用, 这或许是它们产生铁磁性的原因所在。

文献[1]中报道说 BIPO 在聚合前后自由基浓度几乎没有变化, 但从我们的 ESR 实验过程中发现, 聚合后的 PolyBIPO、PolyBTPO 的自由基信号比相应的单体的信号明显减弱。

3. 铁磁性测量

BIPO 和 BTPO 的磁化曲线如图 5 所示, 曲线表明它们只是顺磁性物质而无铁磁信号存在。BIPO 中的自由基浓度较高、故其磁化率 χ_f 比 BTPO 大一些。人们早已共知, 不带有未成对电子的有机化合物一般表现为抗磁性, 因此 BIPO 和 BTPO 的顺磁性是由其中的氮氧自由基产生的。

图 6 是 PolyBIPO、PolyBTPO 和 PolyBITP 的磁化曲线, 从图中可以看出, PolyBITP 有抗磁性, PolyBIPO 和 PolyBTPO 表现为顺磁性和铁磁性的混合性质, 在 20K 时, PolyBIPO 和 PolyBTPO 有明显的磁饱和现象。比较图 5 和图 6, 可以认为单独的共轭链(如 PolyBITP)和单独的自由基(如 BIPO 和 BTPO)都不足以产生铁磁性, Poly

BIPO 和 PolyBTPO 中的铁磁性是由氮氧自由基的自旋体系和共轭链的自旋体系相互作用的结果。两种自旋体系间的相互作用类型见文献中的报道^[12]。

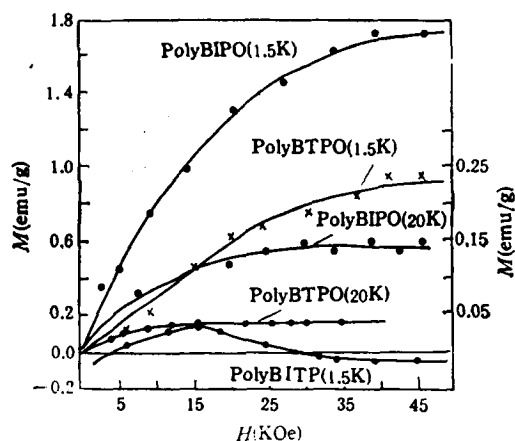


图6 Poly BIPO、Poly BTPO、Poly BITP 的磁化曲线

从实验数据中知道, PolyBIPO 的铁磁性远比 PolyBTPO 的要强,说明氮氧自由基的存在在产生铁磁性方面是一个关键的因素. Poly BIPO 的饱和磁化强度在 20K 时为 0.14emu/g, 比 Ovchinnikov 的结果高出一个数量级左右^[1], 与曹镛的实验结果比较接近^[2]. 作为一种新的铁磁性聚合物 PolyBTPO 的磁性比 PolyBIPO 弱, 也可以证明铁磁性有机聚合物是确实存在的, 而且自由基确是磁性的载体。

另外, 对 BIPO 和 PolyBIPO 的磁性对比研究, 可以证明 PolyBIPO 以及 PolyBTPO 的铁磁性是本征的, 绝不会是铁污染引起的。通过对 BIPO 和 Poly BIPO 中的过渡金属含量的分析(分析结果: BIPO 和 PolyBIPO 分别含 Fe17.5ppm 和 18.3ppm, 两种物质含有的 Co、Ni 量均不超过 0.10ppm), 我们知道, 假如铁杂质在 BIPO 和 PolyBIPO 的磁行为中起主要作用的话, 那么二者的铁磁性应该是相近的。事实上即使从磁学上考虑, 假定铁杂质以其最高铁磁性的 Fe_3O_4 形式存在于样品中, 20ppm 的铁杂质也远远不足以形成 0.01emu/g 以上的贡献, 何况由蒸馏水、试剂而引入的微量 Fe 杂质只能分散存在, 难以相信会形成大原子团。而分散的, 或小原子团形式存在的铁本身并不具有铁磁性。此外, 由试剂引入的铁杂质不仅存在于 PolyBIPO 和 PolyBTPO 中, 同样也存在于 PolyBITP 中, PolyBIPO、PolyBTPO 和 PolyBITP 磁性能的根本不同也可以排除无机杂质引起铁磁性的说法。有关聚丁二炔衍生物的磁性研究, 还有待于进一步深入。

致谢 北京大学物理系的吴恩和刘尊孝老师在顺磁和铁磁性的测量中, 给予了很大的帮助, 特表谢意。

参 考 文 献

- [1] Korshak Yu. V., Medvedeva T. V., Ovchinnikov A. A., Spector V. N., *Nature*, 1987, 326, 370
- [2] Cao Y., Wang P., Hu Z., Li S., Zhang L., Zhao J., *Synthetic Metals*, 1988, 27, B625
- [3] Zhang J. H., Epstein A. J., Miller J. S., O'Connor C. J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1989, 176, 271
- [4] Alexandrova T., Wasserman A., Dyakonov A., Shaporo A., Buchachenko A. L., *Dokl. Nauk. SSSR*, 1988, 302, 1399
- [5] Ovchinnikov A. A., Spector V. N., *Synthetic Metals*, 1988, 27, B615
- [6] Buchachenko A. L., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1989, 176, 307
- [7] Rozantsev E. G., *Theor. Eksp. Khim.*, 1966, 2, 415
- [8] Wilson B. L., Lazarus S., Meltzer R. I., *J. Org. Chem.*, 1962, 27, 1695
- [9] Baughman R. H., Chance R. R., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1976, 14, 2037
- [10] Baughman R. H., Chance R. R., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1974, 12, 1511
- [11] 王振国, 余从熹, 王凡, “有机固体电子过程”学术讨论会论文集, 1991, 7

FERROMAGNETIC POLYMER

—THE SYNTHESIS AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF POLYDIACETYLENES

WANG Zhenguo, YU Congxuan, WANG Fan

(Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology,
Beijing, Post code: 100081)

ZHAO Jiangao

(Magnetism Laboratory, Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100081)

ABSTRACT

Three kinds of diacetylenes of general structure: $R_1-C\equiv C-C\equiv C-R_2$ (a. $R_1 = R_2 =$ radical; b. $R_1 \neq R_2$, R_1 or R_2 being radical; c. $R_1 = R_2 \neq$ radical) polymerized in the solid state by thermal irradiation method. The magnetic properties and origin of ferromagnetism of these polymers were discussed. The two spin systems—one belonging to the fully conjugated chain and the other to the nitroxyl fragment do not cause ferromagnetism as they are independent. The ferromagnetism of polydiacetylenes originate from the interaction of the two spin systems.

Key words: Polydiacetylenes, Nitroxyl radical, Ferromagnetism, ESR