

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP POLYME DẪN ĐIỆN TỬ FEROCEN VÀ BENZALDEHYT

Đến Tòa soạn 15-5-2008

NGÔ THỊ THUẬN¹, NGUYỄN VIỆT BẮC², HOÀNG ANH TUẤN³

¹Khoa Hoá học, Trường Đại học KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Viện Hoá học vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự, Bộ Quốc phòng

³Viện Kỹ thuật quân sự Phòng không □ Không quân

ABSTRACT

The semiconducting polymer based on ferrocene has been synthesized by the polycondensational reaction of ferrocene with benzaldehyde. The conditions of the reaction include the molar ratio of ferrocene:benzaldehyde as 1:1.3 and the catalytic p-toluene sulfonic acid make linear- soluble polymer. The external conditional reaction as duration of reaction: 60 minutes, temperature: $106 \pm 2^\circ\text{C}$ make polymer has M_w : $900 \square 1000$ dvC and electric conductivity of polymer is σ : 10^7 S/m

I - MỞ ĐẦU

Vật liệu polyme có khả năng dẫn điện đã được phát hiện và nghiên cứu từ năm 1970. Các kết quả nghiên cứu công bố cho thấy để vật liệu có khả năng dẫn điện là trong mạch phân tử có cấu trúc π -liên hợp. Các vật liệu polyme dẫn điện thời gian gần đây được nghiên cứu và ứng dụng rộng trong lĩnh vực điện và điện tử như chế tạo pin, màn hình LED [1] v.v., vật liệu điện tử, chống ăn mòn và bảo vệ kim loại.

Các polyme dẫn điện có cấu trúc π - liên hợp thường rất khó tổng hợp ra dưới dạng polyme mạch thẳng. Hầu hết các polyme bán dẫn như polyanilin được tổng hợp ra dưới dạng hạt có mạng không gian nên chúng không tan trong hầu hết các dung môi hữu cơ gây khó khăn cho các ứng dụng tiếp theo

Dicyclopentadienyl sắt (ferocen) là một hợp chất cơ kim có cấu trúc π - của ion cyclopentadienyl và ion Fe(II). Do ion cyclopentadienyl có 6 electron π và cấu tạo mạch vòng nên nó có các tính chất tương tự như

hợp chất thơm benzen. Ferocen có khả năng phản ứng thế theo cơ chế ái điện tử với một số chất thích hợp tạo polyme mạch thẳng có cấu trúc π liên hợp trong mạch phân tử [1, 2].

Trong bài báo này chúng tôi đã đưa ra phương pháp chế tạo polyme bán dẫn trên cơ sở dẫn xuất của ferocen, nghiên cứu xác định cấu trúc, khả năng dẫn điện của polyme được điều chế và khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến cấu trúc của polyme.

II - TỔNG HỢP POLYME BẰNG PHẢN ỨNG TRÙNG NGUNG

1. Phương pháp tổng hợp polybenzylen-ferocen

a) Tiến hành phản ứng tổng hợp

Cho vào bình cầu 3 cổ có lắp nhiệt kế, máy khuấy 50 g ferocen và 25 ml benzaldehyt (tỷ lệ mol giữa ferocen và benzaldehyt là 1:1.3). Đun nóng, khi nhiệt độ lên đến 90°C , khuấy cho ferocen phân tán vào benzaldehyt.

Thêm 5 g axit p-toluensunfonic, tiến hành phản ứng trùng hợp ngưng tụ tại nhiệt độ $106 \pm 2^\circ\text{C}$ trong khoảng thời gian 45 — 60 phút.

Lắp hệ thống hồi lưu, thêm 100 ml toluen, tiếp tục phản ứng tại điều kiện nhiệt độ hồi lưu trong khoảng thời gian 100 — 120 phút.

b) Tinh chế sản phẩm

Sản phẩm phản ứng sau khi để nguội đến nhiệt độ môi trường thêm tiếp 100 ml toluen và khuấy đều cho đến khi polyme hoà tan hoàn toàn trong dung môi.

Lọc hút chân không thu lấy dung dịch. Thêm tiếp 100 ml axeton vào, khuấy trộn đều.

Lọc để tách loại ferocen dư.

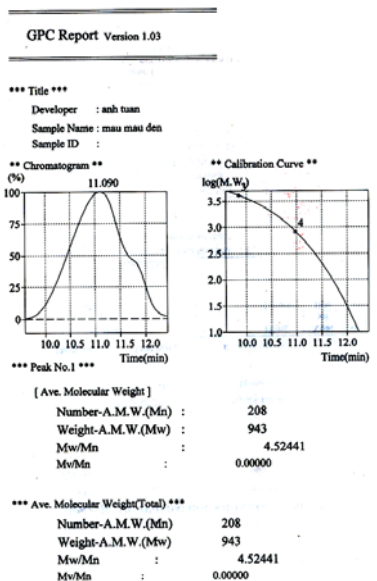
Cất tách loại axeton ra khỏi sản phẩm tại nhiệt độ 60°C , sau đó cất tại áp suất 40 -50 mmHg, nhiệt độ trong bình $t < 110^\circ\text{C}$ để loại hết dung môi.

Hiệu suất phản ứng khoảng 60%.

2. Phân tích cấu trúc của sản phẩm polyme

a) Xác định phân tử khối polyme bằng phương pháp GPC

Chúng tôi đã sử dụng phương pháp GPC xác định phân tử khối của polyme được tổng hợp theo điều kiện trên. Kết quả cho thấy polyme có phân tử khối trung bình M_w : 943, M_n : 208. Hệ số trùng hợp M_w/M_n : 4,5 (hình 1).

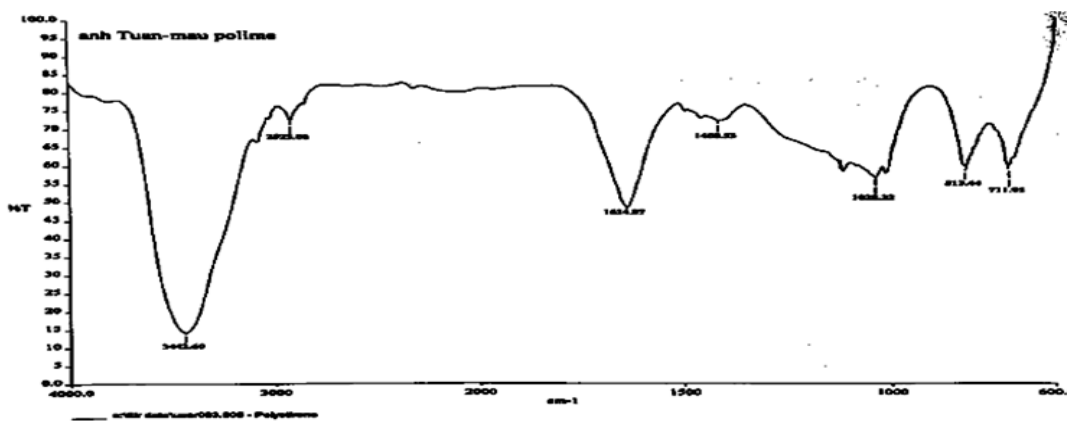


Hình 1: Kết quả phân tích GPC của polybenzylferocen

Giải đồ sắc ký GPC có một đỉnh pic duy nhất cho thấy polyme được tổng hợp ra có phân tử khối đồng nhất. Hàm lượng monome trong sản phẩm polyme không đáng kể.

Chúng tôi đã tiến hành phân tích nhiệt của polyme trên thiết bị SETARAM và đã xác định polyme có nhiệt độ thủy tinh hoá tại $T_g = -20^\circ\text{C}$, nhiệt độ phân huỷ tại 429°C .

b) Phổ hồng ngoại của polyme



Hình 2: Phổ hồng ngoại của polybenzylferocen

Phổ hồng ngoại của polyme đã được chụp bằng phương pháp ép viên KBr, thiết bị AVATAR của Mỹ. Trên phổ hồng ngoại của polyme (hình 2) xuất hiện những dao động đặc trưng mà các chất ban đầu không có:

Pic dao động đặc trưng của nhóm OH tại ν : 3425 cm^{-1} có dải rộng xác định polyme có nhóm OH tại đầu mạch.

Pic dao động của nhóm CH tại ν : 2928 cm^{-1} .

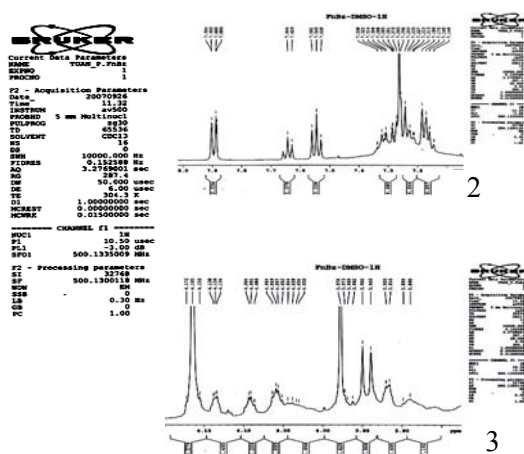
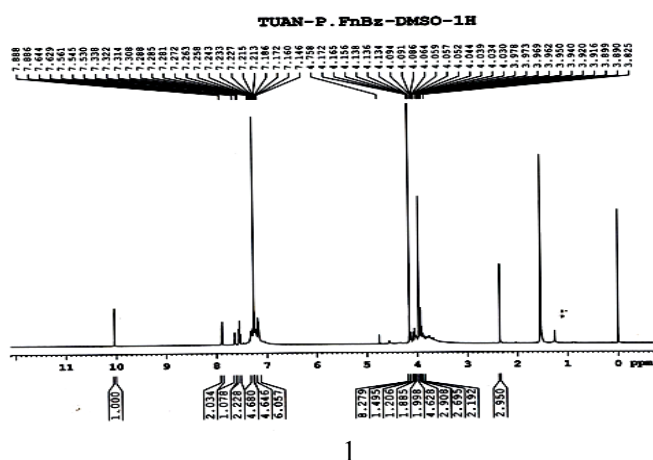
Trên phổ hồng ngoại không thấy xuất hiện

dao động của nhóm CHO của benzaldehyt tại vùng $2900 - 2700\text{ cm}^{-1}$ và $1715 - 1695\text{ cm}^{-1}$ cho thấy hàm lượng benzaldehyt trong sản phẩm polyme còn dưới dạng vết.

c) Phổ NMR của polyme

Phổ H-NMR

Polyme được chụp phổ H-NMR trong dung môi DMSO trên thiết bị BRUKER. Trên phổ H-NMR (hình 3) có thấy xuất hiện các đỉnh pic đặc trưng:



Hình 3: Phổ $^1\text{H-NMR}$ của polybenzylferrocen

Pic dao động của benzaldehyt (dạng vết) δ : 10 ppm (CHO), $7,19 - 7,4\text{ ppm}$ (=CH).

Pic dao động của gốc benzylen δ : $2,34\text{ ppm}$ (CH), $7,00 - 7,38\text{ ppm}$ (=CH).

Pic dao động của nhóm CH-OH tại δ $1,63\text{ ppm}$ và $4,75\text{ ppm}$.

Pic dao động của cyclopentadienyl tại δ : $4,156\text{ ppm}$.

Pic dao động của H trong nhân cyclopentadienyl thế mono và tại vị trí 1, 2- và 1, 3- δ : $3,89 - 4,172$.

Kết quả phân tích phổ này được khẳng định rõ hơn khi phân tích phổ C-NMR của polyme

Phổ C —NMR (hình 4).

Trên phổ C-NMR xuất hiện các đỉnh pic đặc trưng.

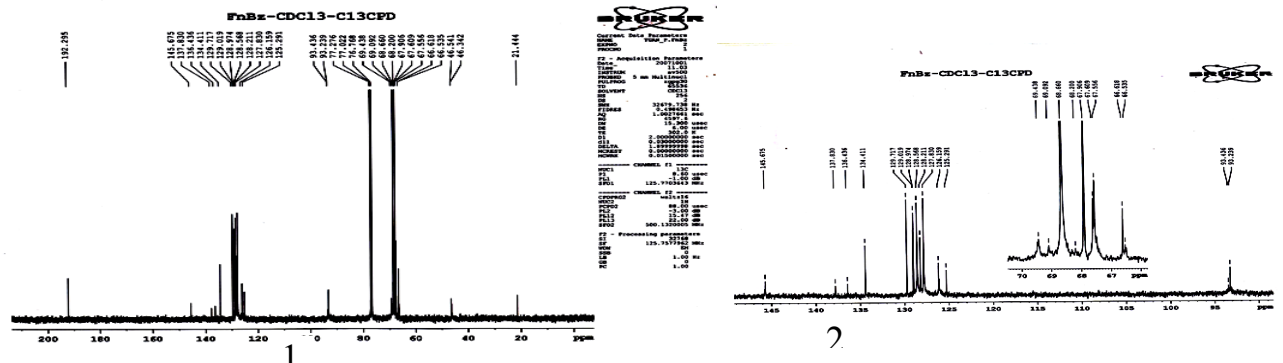
Pic dao động C của benzaldehyt (lượng vết) tại δ : $192,3$ (CHO); $136,4^{(1)}$, $129,72^{(2)}$, $128,97^{(3)}$, $134,41^{(4)}$.

Pic dao động C của nhóm benzylen tại δ : $21,44\text{ ppm}$ (CH); $125,38^{(4)}$, $128,28^{(3)}$, $129,09^{(2)}$, $137,83^{(1)}$ ppm (=CH).

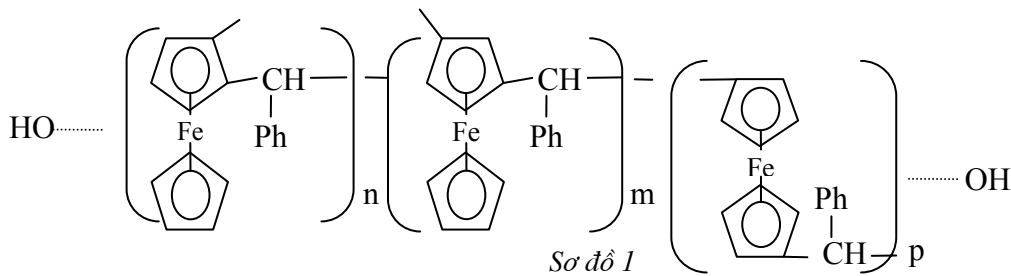
Pic dao động của C — OH tại δ : $66,5\text{ ppm}$.

Pic dao động của cyclopentadienyl, thế mono, thế 1,2- và 1,3- trong dải $67,55$, $67,61$, $67,91$, $68,2$, $68,66$, $69,1$, $69,44$, $93,2$ và $93,4\text{ ppm}$.

Từ kết quả phân tích phổ của polyme cho thấy cấu trúc mạch polyme có dạng sơ đồ 1.



Hình 4: Phổ C-NMR của polyferocenylbenzyl



Do có cấu trúc như trên polybenzylferocen có khả năng dẫn điện [2].

Xác định khả năng dẫn điện của polyme bằng phương pháp tổng trở impedance

Chúng tôi đã tiến hành xác định điện trở khối và độ dẫn của polyme trên bằng phương pháp đo tổng trở.

+ Chuẩn bị mẫu

Polyme được phủ thành màng mỏng trên mẫu đồng. Mẫu đồng có kích thước 20×50 mm được đánh sạch lớp oxit và làm nhẵn bề mặt bằng giấy giáp mịn. Lau sạch bề mặt mẫu Cu bằng axeton, nhúng phủ bề mặt mẫu bằng dung dịch polyme từ 2 - 4 lượt. Khi bề mặt polyme khô không dính tay, sấy mẫu tại nhiệt độ 90°C trong 4 giờ. Độ dày của lớp màng phủ trong khoảng 0,1 - 0,3 mm và được đo chính xác.

Xác định điện trở khối và độ dẫn của polyme bằng phương pháp tổng trở

Tổng trở của màng polyme Z được xác định theo công thức:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (1)$$

Trong đó:

Z là tổng trở của mẫu (Ω/cm^2)

Z' (hoặc R) là phần thực của Z;

$$Z' = |Z| \cos \theta \quad (2)$$

Z'' (hoặc X): Phần ảo của Z;

$$Z'' = |Z| \sin \theta \quad (3)$$

θ : Góc tần số.

Từ kết quả đo tổng trở của màng, ta xác định được giá trị R_p , giá trị tổng trở của vật liệu tại điểm phân cực.

Điện trở khối (ρ) của vật liệu được xác định theo công thức:

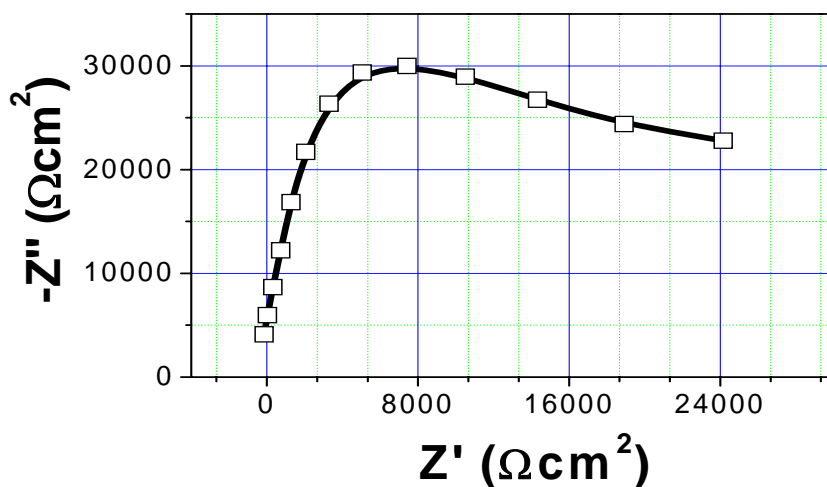
$$\rho = R_p/d \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (6)$$

Trong đó d :độ dày của màng (cm)

Độ dẫn của màng (σ) được xác định:

$$\sigma = 1/\rho \quad (\text{S/cm}) \quad (7)$$

Mẫu được đo trên thiết bị impedance của Agilent. Kết quả đo (hình 5), điện trở khối và độ dẫn của mẫu được ghi trong bảng 1.



Hình 5: Tổng trở của mẫu polyme

Bảng 1: Độ dẫn và điện trở khối của polyme

| Độ dày của màng, cm | R_p | ρ , Ωm | σ , S/m |
|---------------------|--------------------|---------------------------|-----------------------|
| 0,0105 | $8,57 \times 10^5$ | $8,16 \times 10^7$ | $7,96 \times 10^{-7}$ |

Độ dẫn điện polyme nằm trong khoảng giá trị độ dẫn điện của các vật liệu bán dẫn (10^0 — 10^{-12} S/cm).

Ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu suất, cấu trúc và tính chất của polyme

Ảnh hưởng của xúc tác đến cấu trúc của polyme

Tiến hành phản ứng tổng hợp ngưng tụ ferocen và benzaldehyt sử dụng các chất xúc tác khác là các axit HCl, H_2SO_4 và axit Lewis ZnCl_2 . Điều kiện tiến hành phản ứng như sau: tỷ lệ mol ferocen/benzaldehyt là 1:1,3, hàm lượng chất xúc tác 5%, phản ứng tiến hành tại nhiệt độ: $106 \pm 2^\circ\text{C}$, riêng đối với H_2SO_4 tiến hành tại nhiệt độ phòng. Các chất xúc tác sử dụng trong phản ứng là các axit HCl, H_2SO_4 , axit *p*-toluensunfonic và ZnCl_2 . Sản phẩm của phản ứng được hoà tan trong dung môi là toluen và phân tích phổ IR, các đặc tính của sản phẩm được ghi trong bảng 2.

Từ kết quả trên cho thấy nếu sử dụng xúc tác là các axit mạnh sẽ tạo ra polyme có cấu trúc không gian không tan trong các loại dung môi.

Riêng đối với axit sunfuric quá trình tổng hợp polyme diễn ra ngay tại nhiệt độ môi trường. Đối với các axit Liuyt, trong quá trình phản ứng sẽ tạo ra H_2O gây ngộ độc xúc tác, phản ứng polyme ngưng tụ sẽ không xảy ra.

Bảng 2: Điều kiện phản ứng ngưng tụ polyme

| Xúc tác sử dụng | Tính chất sản phẩm |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| HCl | Tạo polyme không tan trong toluen |
| H_2SO_4 | Tạo polyme không tan trong toluen |
| Axit <i>p</i> -toluensunfonic | Tạo polyme tan trong toluen |
| ZnCl_2 | Không tạo polyme |

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol

Chúng tôi đã tiến hành khảo sát tổng hợp polyme với tỷ lệ các monome ferocen và benzaldehyt theo các tỷ lệ mol ghi trong bảng 3, còn điều kiện phản ứng được tiến hành như phản ứng tổng hợp polyme phần II.1.

Bảng 3: Điều kiện phản ứng và tính chất sản phẩm polyme ngưng tụ

| TT | Tỷ lệ mol ferocen/benzaldehyt | Sản phẩm polyme |
|----|-------------------------------|--|
| 1 | 1 : 0,9 | Hàm lượng polyme không tan trong toluen chiếm 90%. Polyme có cấu trúc không gian. |
| 2 | 1 : 1,0 | Hàm lượng sản phẩm không tan trong dung môi 90%. Nếu chỉ tiến hành phản ứng ở giai đoạn (2) là 30 phút thì sản phẩm sẽ tan trong dung môi nhưng tỷ lệ chuyển hoá chiếm 40% (tính theo hàm lượng ferocen dư). |
| 3 | 1 : 1,1 | hàm lượng chất không tan trong dung môi là 10%. |
| 4 | 1 : 1,3 | Sản phẩm tan hoàn toàn trong dung môi. |

Chúng tôi đã tiến hành phản ứng trùng ngưng theo điều kiện tổng hợp với tỷ lệ monome là 1/1.3, xúc tác sử dụng là axit *p*-toluensunfonic nhưng nhiệt độ ở giai đoạn ngưng tụ là $140\pm 2^\circ\text{C}$, kết quả vẫn ra sản phẩm polyme tan trong toluen và polyme có khối lượng phân tử 3300 đvC.

Từ kết quả trên cho thấy điều kiện nhiệt độ chỉ ảnh hưởng đến phân tử khối của polyme còn các yếu tố khác mới quyết định đến việc tạo thành cấu trúc của polyme.

IV - KẾT LUẬN

Polybenzylferocen được tổng hợp bằng phương pháp trùng ngưng theo cơ chế electrophin. Phân tử khối của polyme được trùng ngưng khi tiến hành trùng ngưng với tỷ lệ mol ferocen: benzaldehyt là 1:1.3, nhiệt độ:

$106\pm 2^\circ\text{C}$, thời gian: 50 - 60 phút và sử dụng xúc tác là axit *p*-toluensunfonic, thì phân tử khối của sản phẩm khoảng 900 - 1000 đvC.

Các yếu tố như tỷ lệ mol, xúc tác sử dụng trong phản ứng quyết định đến tính chất và cấu trúc của polyme còn yếu tố nhiệt độ phản ứng chỉ ảnh hưởng đến phân tử khối của polyme.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Paula J. MacLeod, Richard P. N. Veregin, Charles H. Honey man. Carrier with ferrocene containing polymer. US patent 6037091, 14/3/2000.
2. Я. М. Паушкин, Т. П. Винякова, А. Ф. Лунин, С. А. Низова. Органические полимерные полупроводники. Р 7 -20. Москва 1971.