

· 研究简报 ·

热开环聚合制备高分子量二茂铁基聚二甲基硅烷及其与四氰基乙烯生成电荷转移络合物的研究*

王立 潘杰 计兵 封麟先

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

关键词 热开环聚合, 二茂铁基聚二甲基硅烷, 四氰基乙烯, 电荷转移络合物

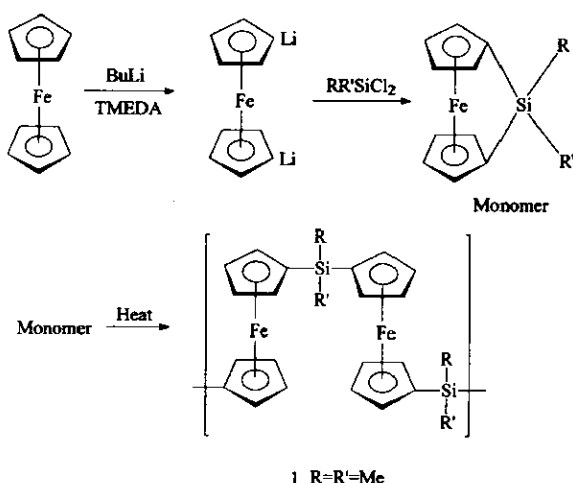
主链含有过渡金属元素的聚合物由于其具有独特的结构和性能, 长期以来一直受到学术界和工业界的高度关注^[1~3]. 通常这类聚合物的合成是采用不同单体间的缩聚方法来制备的^[4], 所得到的聚合物往往分子量较低如数千, 因而这类聚合物的实用性较差. 近来, Manners 等人采用开环聚合法合成了结构单元中含有二茂铁夹心结构的高分子量二茂铁基聚硅烷^[5], 使得这类化合物向实用性方面前进了一大步.

高分子磁性材料由于其质轻、易于加工、保磁性强和易于回收利用等特点, 以及在电子仪器、传感器、仪表、通讯和自动控制等领域的广泛应用前景, 正成为当今功能材料研究领域的一个特点. 结构型的高分子磁性材料正在研究和开发中. 制备

电荷转移络合物是制备结构型高分子磁性材料的一条可能的途径.

主链含有过渡金属元素的二茂铁基聚硅烷类聚合物具有可形成电荷转移络合物独特的结构. 但聚合时间和分子量的关系, 尤其是对高分子量的二茂铁基聚二甲基硅烷能否形成电荷转移络合物仍有争议. 本工作以热开环聚合合成了高分子量的二茂铁基聚二甲基硅烷, 考察了热聚时间对聚合物分子量的影响, 并通过 ESR 探讨了高分子量二茂铁基聚二甲基硅烷/四氰基乙烯(TCNE)电荷转移络合物生成的可能性.

二茂铁基聚硅烷类聚合物可按下列的路线合成:



本实验中 1,1'-二茂铁基二甲基硅烷、二茂铁基聚二甲基硅烷和二茂铁基聚二甲基硅烷/TCNE 电荷转移络合物按如下方法制备. 取 3g (0.016mol) 二茂铁, 加入 20mL 正己烷, 成悬浊

液, 再加入丁基锂 18.5mL (0.037mol), 随后加入 3mL (0.02mol) *N,N,N',N'*-四甲基乙二胺 (TMEDA), 搅拌反应过夜, 约 16h, 产物过滤分离, 用 3mL 正己烷洗三次, 得橙红色粉末 (锂盐),

再加入 30 mL 正己烷成悬浊液.另取 50mL 正己烷,加入 2mL(0.016mol)二甲基二氯硅烷,然后慢慢滴加至上述锂盐悬浊液(约 1h),反应混合物搅拌过夜.真空除去正己烷.固体用 20mL 正己烷溶解,过滤,真空除去溶剂,所得固体经真空升华得 1,1'-二茂铁基二甲基硅烷单体(橙红色固体).所得 1,1'-二茂铁基二甲基硅烷单体经真空封管,在 130℃ 热聚合一定的时间后,产物用四氢呋喃溶解,然后加至大量的正己烷中,析出固体.离心分离,弃去清液,固体真空抽干,反复数次得黄色二茂铁基聚二甲基硅烷.取 59mg(0.24mmol 单体单位)的二茂铁基聚二甲基硅烷,溶于 20mL 二氯甲烷,滴加 20mL 含 34mg(0.27mmol) TCNE 的二氯甲烷溶液,反应 18h,真空除去溶剂得二茂铁基聚二甲基硅烷/TCNE 固体.

以 C₆D₆ 为溶剂,在 500MHz 核磁共振仪上测试二茂铁基聚二甲基硅烷¹H-NMR 谱;以四氢呋喃溶剂,在 Waters 208-GPC 仪上测试二茂铁基聚二甲基硅烷的分子量;以 M_n 为标准,在 JEOL JES-FEIXG ESR 仪上测试二茂铁基聚二甲基硅烷/TCNE 的 ESR 谱.

二茂铁基聚二甲基硅烷聚合物的¹H-NMR 谱如图 1 所示,与文献值相符^[5].

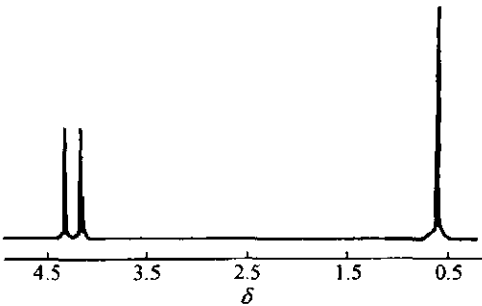


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of poly(ferrocenyl dimethylsilane)

二茂铁基聚二甲基硅烷的分子量对二茂铁基聚二甲基硅烷/TCNE 电荷转移络合物的形成有很大的影响.而热聚合的时间是影响聚合物分子量的重要因素.聚合时间对分子量的影响如图 2 所示.热聚合时间分别为 5min、10min、30min、60min.从图中可以发现,随着热聚合时间的延长,二茂铁基聚二甲基硅烷的分子量增大.在处理样品时也发现,热聚合时间较短的样品如热聚合

5min,样品大部能溶于正己烷,溶液颜色呈橙红色,表明此时样品中含有较多的未聚合的单体或低聚物,高聚物较少.

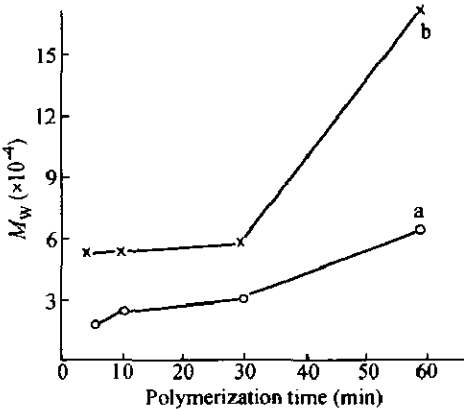


Fig. 2 The effect of polymerization time on molecular weight of poly(ferrocenyl dimethylsilane)

a) M_n; b) M_w.

为了考察二茂铁基聚二甲基硅烷/TCNE 电荷转移络合物的形成,我们先比较了二茂铁/TCNE 体系的 ESR 谱.很明显空管、TCNE、二茂铁均没有 ESR 信号.而二茂铁和 TCNE 反应后立即出现一个 g ≈ 2 的信号,它来自于二茂铁/TCNE 电荷转移络合物.

将二茂铁基聚二甲基硅烷溶于二氯甲烷,然后滴加 TCNE 的二氯甲烷溶液,反应 18h 后,真空除去溶剂,将所得固体进行 ESR 测试.一个 g ≈ 2 的信号被发现(见表 1),这表明二茂铁基聚二甲基硅烷/TCNE 电荷转移络合物已经形成.从表 1 可知分子量 M_n = 1.7 × 10⁴ 到 M_n = 1.7 × 10⁵ 二茂铁基聚二甲基硅烷和 TCNE 反应后均能生成二茂铁基聚二甲基硅烷/TCNE 电荷转移络合物.

Table 1 g Value of poly(ferrocenyl dimethylsilane)/TCNE				
Number of sample	1	2	3	5
Polymerization time(min)	5	10	30	60
M _n	1.7 × 10 ⁴	2.3 × 10 ⁴	3.0 × 10 ⁴	6.0 × 10 ⁴
g Value of poly (ferrocenyl dimethylsilane)/TCNE	g _a =2.003 g _b =2.003 g _c =2.002 g _d =2.003			

二茂铁基聚二甲基硅烷/TCNE 电荷转移络合物的形成机理、影响因素及磁性能方面仍有许多值得探讨的问题,进一步的研究仍在进行之中.

REFERENCES

- 1 Manners I. *Chem Commun*, 1999, 10: 857~865
- 2 Manners I. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35: 1602~1621
- 3 Manners I. *Polyhedron*, 1996, 15: 4311~4329
- 4 Nguyen P, Gomez-Elipé P, Manners I. *Chem Rev*, 1999, 99: 1515~1548
- 5 Foucher D A, Tang B Z, Manners I. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 6246~6248

**STUDY ON THE PREPARATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT
POLY(FERROCENYL DIMETHYLSILANE) THROUGH THERMAL RING OPENING
POLYMERIZATION AND POLY(FERROCENYLDIMETHYLSILANE)/TCNE CHARGE
TRANSFER COMPLEX**

WANG Li, PAN Jie, JI Bing, FENG Linxian

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

Abstract 1,1'-Ferrocenediyl dimethylsilane monomer has been synthesized. A series of poly(ferrocenyl dimethylsilanes) with different molecular weights have been prepared by thermal ring-opening polymerization of 1,1'-Ferrocenediyl dimethylsilane at different polymerization time. It was found that with increasing polymerization time from 5min to 60min the molecular weights of resultant poly(ferrocenyl dimethylsilanes) increase from $M_n = 1.7 \times 10^4$ to $M_n = 1.7 \times 10^5$. The reactions of ferrocene with tetracyanoethylene (TCNE) and the reactions of poly(ferrocenyl dimethylsilanes) with tetracyanoethylene (TCNE) were investigated by ESR. A signal with $g \approx 2$ was detected from resultant poly(ferrocenyl dimethylsilane)/TCNE system, which indicates the formation of poly(ferrocenyl dimethylsilane)/TCNE charge transfer complex.

Key words Thermal ring opening polymerization, Charge transfer complex, Poly(ferrocenyl dimethylsilane), Tetracyanoethylene