

含多苯(基)苯基的硅-硅键化合物的研究*

杜作栋 陈剑华 冯圣玉
(山东大学化学系, 济南)

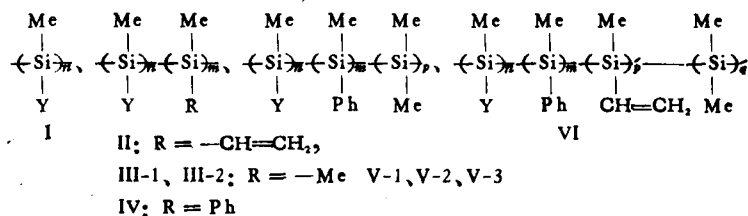
摘 要

以 YMeSiCl_2 ($\text{Y} = \text{—}\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle\text{—}$) 为原料, 在金属 Na 存在下, 制备了 $\langle \text{YMeSi} \rangle_n$ 均聚物和 $\langle \text{YMeSi} \rangle_n \langle \text{RMeSi} \rangle_m$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{Ph}$)、 $\langle \text{YMeSi} \rangle_n \langle \text{PhMeSi} \rangle_m$ 、 $\langle \text{Me}_2\text{Si} \rangle_p$ 、 $\langle \text{YMeSi} \rangle_n \langle \text{PhMeSi} \rangle_m \langle \text{CH}_2=\text{CHMeSi} \rangle_p \langle \text{Me}_2\text{Si} \rangle_q$ 等一些线型聚硅烷。某些线型聚硅烷与几种电子受体形成电荷转移复合物。对其中化合物作了光谱分析, 测定了它们的分子量和导电性。

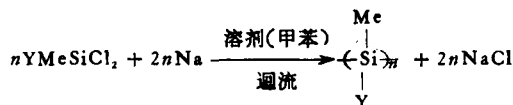
关键词 多苯(基)苯基二氯硅烷、聚硅烷、Diels-Alder 反应、导电性

早年曾有一些聚硅烷的合成^[1-3], 但多为不溶的聚合物粉末。而且熔化时分解, 无法加工。1975年, Seishi Yajima 等^[4,5]制成聚碳硅烷, 然后形成 $\beta\text{-Si-C}$ 纤维, 从而找到聚硅烷的一些用途。Wesson^[6,7]、West^[8-11] 等人采用在聚二甲基硅烷分子链中引进较大侧链的方法, 合成了易于加工的高分子量聚硅烷, 并发现具有许多特殊性能, 如光敏性、导电性^[9]。由于 Si—Si 之间可以形成 $d\pi-d\pi$ 键, 在聚硅烷中存在一个大的共轭体系, 有利电子流动, 因而有可能成为一种新型的半导体材料。

考虑到用甲基[四苯(基)苯基]二氯硅烷 (YMeSiCl_2) 作单体, 引入聚硅烷中可以影响聚硅烷的电性能和其他性能。为此合成下列一些线型聚硅烷:



参考文献 [2, 3, 6-9, 12-17] 其反应示例如下



合成的聚硅烷大部分是可溶可溶的, 易于加工, 可溶解制膜, 熔融浇铸、有的可以熔融抽丝, 具有一定强度。聚硅烷的电性能也较好, 紫外吸收波长接近可见光区。聚硅烷与电子受体可以形成电荷转移络合物^[17], 我们用一些聚硅烷与电子受体 (TCNQ、TCNE、 I_2 、 SbCl_5 等) 形成的电荷转移 (CT) 复合物, 紫外吸收均位移至较高波长区段, 导电率大大升高。

* 中国科学院自然科学基金资助课题, 1985年7月18日收到。

实 验 部 分

1. 原料

甲基乙基二氯硅烷, 济南石化四厂产品, 经精制后使用, b.p. 91—91.5℃. 二甲基二氯硅烷, 同上, b.p. 70.5℃. 甲基苯基二氯硅烷, 吉林化工研究院产品, 经精馏后使用, b. p. 205—206℃. 甲基[四苯(基)苯基]二氯硅烷, 参照文献^[18-20], 以甲基乙基二氯硅烷与四苯基环戊二烯酮为原料, 通过 Diels-Alder 反应合成. 甲苯为分析纯试剂, 使用前经氢化钙和金属钠回流脱水处理, 再精馏后使用.

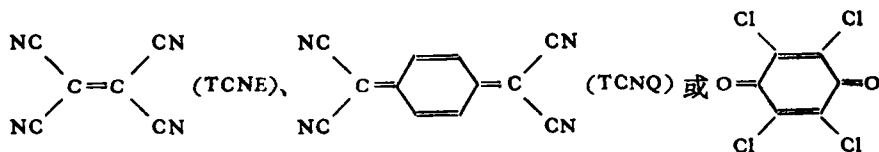
2. 聚硅烷的合成

在装有密封搅拌器、氮气导管、回流冷凝器、恒压滴液漏斗且充分干燥的 100ml 四口烧瓶中加入 1.3g Na 和 10ml 甲苯, 加热回流, 高速搅拌将金属钠搅打成钠砂, 再在避光条件下, 于 28 分钟内滴入 12.72g 甲基[四苯(基)苯基]二氯硅烷的 40ml 甲苯溶液. 回流 10 小时, 反应结束. 最后加少量乙醇溶解未反应的钠, 静置, 沉淀析出. 过滤, 滤液水洗, 干燥, 蒸出溶剂, 用 15ml THF 溶解, 加甲醇、异丙醇各 150ml 离析, 得黄色固体 17.0g; 滤渣分别用乙醇、水各洗数次, 得到黄色固体 13.3g, 总收率 94.5%.

用同样方法制备了 II、III-1、IV、V-1、V-2、V-3、VI 等. 此法得到的聚硅烷 III-1 不能溶解制膜, 我们先将甲基[四苯(基)苯基]二氯硅烷均聚一段时间后, 再加入 Me_2SiCl_2 共聚合, 得到了成膜性好的共聚硅烷 III-2.

3. 聚硅烷电荷转移 (CT) 复合物的形成

1. 聚硅烷/TCNE (或 TCNQ、四氯苯醌): 聚硅烷分别与一定量的



(四氯苯醌)(用量为一个分子电子受体/Si—Si 单元)同溶于二氯甲烷中, 待其挥发后, 即得复合物.

2. 聚硅烷/ SbCl_5 (或 I_2): 将 I_2 或 SbCl_5 和聚硅烷(用量为 1mole I_2 或 SbCl_5 /Si—Si 单元)分别放在同一玻璃容器中, 抽空, 然后加热, 在 45—50℃ (SbCl_5 、 I_2 已气化或升华)放置 5 小时, 即得复合物.

4. 聚硅烷测试方法

1. 使用 KNAUER VPO 分子量测定仪测定了聚硅烷的分子量, 溶剂为苯, 浓度为 15—45g 聚硅烷/kg 苯.

2. 聚硅烷的 $^1\text{H-NMR}$ 是以 DCCl_3 为溶剂在 FX-90Q 90 兆赫核磁共振仪上测定的.

3. 聚硅烷的 UV 谱图采用 Beckman DU-8B Spectrophotometer 测定, 溶剂为 THF 或 H_2CCl_2 .

4. 聚硅烷的红外光谱(IR)采用 Specord 71 型和 FT5DX 型光谱仪, 溴化钾压片测定.

5. 聚硅烷样品的电阻值是用 ZC-39 型直流微电流高阻仪, 压片镀膜电极或向镀有铂电极的石英片上涂膜测定. 压片压力 $11\text{kg}/\text{cm}^2$.

结 果 与 讨 论

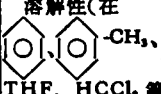
1. 有关四苯(基)苯基聚硅烷合成的问题

表 1 中给出了各种聚硅烷的平均分子量 ($\bar{M}_n$)、熔程、颜色、产率及溶解性等物理性质,部分共聚硅烷由其 $^1\text{H-NMR}$ 数据确定出组成比,有些聚硅烷不溶或微溶于有机溶剂中,故未测分子量。在本实验条件(甲苯作溶剂、Na 作脱氯剂)下,由于多苯(基)苯基位阻大,均聚物链节数不大,可溶部分平均只是 4.6 左右。如何改变实验条件,提高分子量尚须进一步讨论,如催化剂及其用量,反应时间、温度、溶剂等。聚硅烷的产率均比较高。

2. 聚硅烷的特征

(1) IR 表 2 给出了聚硅烷的红外光谱峰值,其各峰的位置均与其相应的结构一致,谱图上出现 Si—H 峰, Si—H 可能在端基。

表 1 聚硅烷的 $\bar{M}_n$ 、熔程、颜色、产率及溶解性*

聚 硅 烷				颜色	熔程(°C)	分子量($\bar{M}_n$)	产率(%)	溶解性(在  THF、 HCCl_3 等有机溶剂中)
编 号	投料比(mol)	产物组成比(mol)	分级					
I			a	黄	120—140	1978	94.5	溶
			b	黄	155—167	—		差
II	1:1.08 (n:m)	2.6:1	a	黄	140—160	1167	95.0	溶
			b	浅黄	>360	—		不溶
III-1	1:1.25 (n:m)	1:1.09	a	黄	145—170	3331	98.0	溶
		1:1.50	b	黄	125—130	1880		溶
III-2	1:2 (n:m)	1:3.3	a	黄	108—125	4978	89.1	溶
			b	黄	>305	2635		差
IV	1:9 (n:m)	1:3.72	a	黄	110—120	4988	89.5	溶
		1:4.70	b	黄	115—122	4110		溶
V-1	1:4:4 (n:m:p)		a	黄	95—101	4110	85.0	溶
			b	黄	>310	—		微溶
V-2	1:10:10 (n:m:p)		a	橙	20—25	4260	88.0	溶
			b	黄	>320	—		差
V-3	2:10:10 (n:m:p)		a	黄	85—95	5916	90.1	溶
			b	黄	160—170	4670		溶
VI	3:30:20:10 (n:m:p:q)		a	黄	85—95	3246	87.5	溶
			b	黄	>320	—		差

* a——溶在甲苯中; b——甲苯中沉出。

(2) $^1\text{H-NMR}$ 聚硅烷的 $^1\text{H-NMR}$ 化学位移值列在表 3 中。由于聚硅烷中质子的复杂性, $^1\text{H-NMR}$ 谱带大多数是不可分离的宽峰。

(3) UV 聚硅烷的紫外光谱(UV)数据列在表 4 中。从表中数据可以看出, 多苯(基)苯基的存在, 使 Si—Si 吸收波长向增高的方向移动(一般不含多苯(基)苯基的聚硅烷, 其 $\lambda_{\max}$ 小于 $300\text{nm}^{[21]}$), 多苯(基)苯基上的 π 电子增加了 Si—Si 键 $d\pi-d\pi$ 共轭效应。

4. 聚硅烷的导电性

聚硅烷的电阻率列在表 5 中。熔点较低, 溶解性较好的聚硅烷采用涂膜法测定, 其余则采用压片测出电阻值。从测定结果看, 多苯(基)苯基的存在, 大大影响其导电性。尽管均聚物 I 的 n 值不大, 但它的导电性能比其它聚硅烷好。导电性也与分子量有关, 分子量大大增加导电性。三探针法测定聚硅烷样品, 在示波器上显示了 n 型特征, 这与多苯(基)苯

表 2 聚硅烷的红外光谱

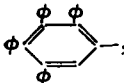
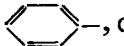
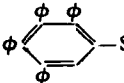
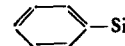
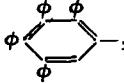
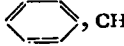
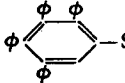
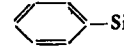
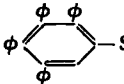
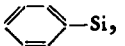
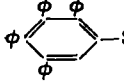
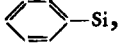
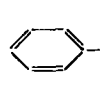
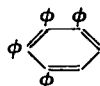
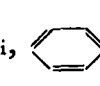
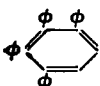
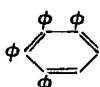
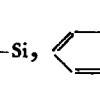
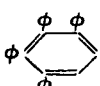
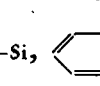
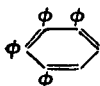
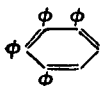
基团 \ 吸收带 (cm^{-1})	I		II		III-1		III-2		IV	
 ,  , $\text{CH}_2=\text{CH}-$	3010	3070	3010	3070	3015	3050	3010	3050	3010	3050
CH_3- Si—H	2960	2945	2960	2950	2980	2960	2980	2960	2960	
	2100		2100		2100		2100		2100	
 , Si—,  , Si—	1950	1900	1950	1880	1960	1890			1960	1890
									1820	
 ,  , $\text{CH}_2=\text{CH}-$	1600		1600		1600		1600		1600	
 , Si—,  , Si—	1490	1430	1490	1430	1500	1430	1500	1430	1500	1430
$\text{CH}_2=\text{CH}-$			1400							
CH_3-	1380		1380		1360		1380		1380	
CH_3-Si	1260		1260		1260		1260		1260	
 , Si—,  , Si—,	1070	1020	1070	1020	1070	1020	1100	1080	1100	1016
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}$										
 , Si—,  , Si—, CH_3-Si	760	700	760	700	840	760	840	760	870	840
					690		700		760	730
									700	
Si—C	670		670		670		670		670	
Si—Si	525		525		415		520	425	464	

表 2 续

基团 吸收带 (cm ⁻¹) 聚硅烷	V-1	V-2	V-3	VI
 ,  , CH ₂ =CH— CH ₃ — Si—H  , 	3010 3050 2980 2960 2100 1900 1860 1800	3010 3050 2980 2960 2100 1900 1890 1820	3010 3050 2980 2960 2100 1900 1800	3010 3050 2980 2960 2100 1920 1820
 ,  , CH ₂ =CH—  , 	1600 1500 1420	1600 1500 1420	1600 1630 1500 1420	1600 1630 1500 1430
CH ₂ =CH— CH ₃ — CH ₃ —Si  , 	 1380 1260 1100 1010	 1360 1260 1100 1020	 1360 1260 1100 1030	 1400 1390 1260 1100 1010
 ,  , CH ₂ =CH—Si  ,  , CH ₃ —Si Si—C Si—Si	870 830 760 730 700 670 460	870 830 780 700 670 460	870 830 780 700 670 464	870 840 760 730 700 670 464

基富电子性是相符的。由于条件所限,没有做热敏性和光敏性测试,可以设想,这种聚硅烷有可能成为一种具有光敏性及热敏性的新型的有机硅半导体材料。

5. 聚硅烷的光活性^[22]

用波长为 253.7nm 的紫外线对聚硅烷 V-2 和 VI 的混合物进行辐射 5 小时,得到了有一定强度、柔性的膜,基本上不溶于 THF 及普通有机溶剂中,说明交联是发生了。测膜的电阻率为 $1.2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$,与未交联产物相比,基本上没有变化。

6. 聚硅烷与电子受体形成的 CT 复合物

依据半导体材料通过掺杂可以提高导电性的原理^[23-25],我们用电子受体 TCNE、TCNQ、四氯苯醌、I₂、SbCl₅与几个聚硅烷形成 CT 复合物,探索了其导电性,测定了紫外吸收,结果列在表 6 中。由表 6 看出,复合物的紫外吸收出现了与聚硅烷和电子受体本身吸收不同的峰,且 λ_{max} 位移到比较高的波长,从而也证实复合物确实形成了。由于复合物的形成,使聚硅烷电阻率降低了四、五个数量级,特别用碘作成复合物时,其电阻率比原聚硅烷

表 3 聚硅烷的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

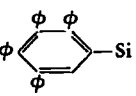
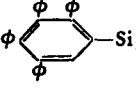
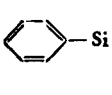
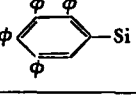
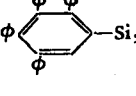
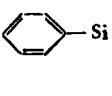
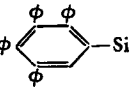
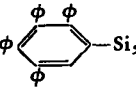
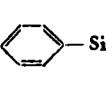
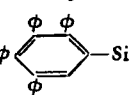
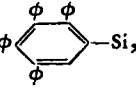
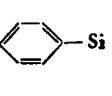
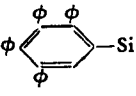
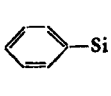
聚硅烷	$^1\text{H } \delta(\text{ppm})$	基 团	聚硅烷	$^1\text{H } \delta(\text{ppm})$	基 团
I	0.07 (宽)	CH_3-Si	V-2	0.08 0.15 0.25 0.33	CH_3-Si
	6.89 7.12 7.25 7.50			0.42 0.50	
II	0.08 0.14	CH_3-Si	V-1	6.90 7.15 7.25 7.50	 
	3.87 4.20	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}$		0.09 (宽)	CH_3-Si
III-1	6.89 7.13 7.25 7.50		V-3	6.89 7.13 7.25 7.50	 
	0.21 (宽)	CH_3-Si		0.06 (宽)	CH_3-Si
III-2	6.92 7.13 7.25 7.50		VI	6.89 7.13 7.25 7.51	 
	0.07 (宽)	CH_3-Si		0.06 0.13 0.21	CH_3-Si
IV	6.89 7.14 7.25 7.50			3.76 4.20	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}$
	0.076 0.059	CH_3-Si		6.89 7.13 7.25 7.50	 
IV	6.90 7.14 7.25 7.50	 			
	0.076 0.059	CH_3-Si			

表 4 聚硅烷的 UV(Si-Si) 谱

聚硅烷	$\lambda(\text{nm})$	$\epsilon^*(1 \cdot \text{cm}/\text{mol})$	聚硅烷	$\lambda(\text{nm})$	ϵ	聚硅烷	$\lambda(\text{nm})$	ϵ
I	354	11700	III-2	390	17900	V-2	382	4260
	382.5	9940		375	18700		360.8	21500
II	407.5	4140		318.3	20800	V-3	390.8	13900
	360.8	4760	IV	400	2860		360.8	24600
				340	23800	VI	375	3690
III-1	324	19100		294	24100		333.3	14800
	287.5	1960	V-1	370	11300			
				341.6	14800			

* mole 的概念指聚硅烷分子而言。

的电阻率降低了六个数量级, λ_{max} 达到 725.8nm。这可认为形成复合物后, 电子易于移动, Si—Si 链成为载流子的通路, 因而电阻率降低, 紫外吸收波长产生了红移。所有形成的复合物的颜色均比原来聚硅烷的颜色深。

致谢: 山东大学测试中心郝树萱老师、南京大学化学系王源身、陈庆民老师代测聚硅烷的 $^1\text{H-NMR}$; 山东大学测试中心薛广志、隋华老师分别代测 IR、UV; 山东大学物理系半导体教研室马洪磊、周玉芳老师帮助测定电阻值; 华东石油学院重质油研究室、山东大学王果庭、叶传耀老师代测分子量, 谨向他们表示最诚挚的感谢。

表 5 聚硅烷的导电性

聚硅烷	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	备注	聚硅烷	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	备注
I	1.8×10^8	涂膜	V-1	8.0×10^{11}	压片
II	1.0×10^{10}	压片	V-2	2.0×10^{10}	涂膜
III-1	4.5×10^{12}	压片	V-3	2.5×10^8	涂膜
III-2	1.8×10^{12}	压片	VI	2.0×10^9	涂膜
IV	8.0×10^{10}	压片			

表6 聚硅烷 CT 复合物的紫外吸收带 (λ) 和电阻率 ρ

复合物	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	$\lambda(\text{nm})$	电阻测定方法	复合物	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	$\lambda(\text{nm})$	电阻测定方法
V-2/TCNE	4.67×10^6		涂膜	IV/SbCl ₃	1.2×10^8	710 330.8 565 267.5	压片
V-3/TCNE	8.5×10^4	710.8 325.8 562.8 270.8 424(sh) 375(sh)	涂膜	II/I ₂ (碘)	1.5×10^6	710.8 353.3 500 267.5	压片
I/TCNE	6.0×10^3	710.8 345.8 698.3 270.8 415(sh) 375(sh)	涂膜	IV/碘	4.0×10^7	710 338.3 495 267.5	压片
V-3/TCNQ	4.8×10^8	710.8 270.8 555.8 420.8 361.7	涂膜	V-1/碘	5.0×10^7	725.8 361.7 558 495 267.5	压片
I/TCNQ	8.0×10^7	720 361.8 560 267.5 425.8	涂膜	I/碘	8.0×10^3		涂膜
III-2/四氯苯醌	1.0×10^8	720 361.7 430 267.5	压片	V-3/碘	7.0×10^9	710 349 505 266.7	涂膜
V-1/四氯苯醌	1.0×10^9	720 344.2 570 267.5	压片	VI/碘	1.3×10^9	710 309 498 241.7 358	涂膜
I/SbCl ₃	2.0×10^9	655 360.8 565 267.5	压片				

注：电子受体的紫外吸收，TCNQ $\lambda(\text{nm})$ 399, 379.2；TCNE 385.5, 362, 315；碘 500 (文献), 测定 608(sh), 361.7；四氯苯醌 370, 271.7；SbCl₃ 440, 341.7。

参 考 文 献

- [1] Kipping, F. S., *J. Chem. Soc.*, 1924, 125, 2291.
- [2] Kipping, F. S., Sands, J. E., *J. Chem. Soc.*, 1921, 119, 830; 848.
- [3] Burkhard, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 963.
- [4] Yajima, S., Hayashi, J., Omori, M., *Chem. Lett.* 1975, (7-12), 931; 1209.
- [5] Yajima, S., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1976, 15(3), 219.
- [6] Wesson, J. P., Williams, T. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1980, 18, 959.
- [7] Wesson, J. P., Williams, T. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981, 19, 65.
- [8] West, R., David, L. D., Djurovich, P. I., Stearley, K. L., Srinivasan, K. S. V., Yu, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 7352.
- [9] Zhang, X-H., West, R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22(1), 159; 225.
- [10] West, R., David, L. D., Djurovich, P. I., Yu, H., Stinclair, R., *Ceram. Bull.*, 1983, 62(8), 899.
- [11] Mazdyasni, K. S., West, R., David, L. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1978, 61, 504.
- [12] Smith, C. L., Gooden, R., *J. Organomet. Chem.*, 1974, 81, 33.
- [13] Carberry, E., West, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 5440.
- [14] Jarvie, A. W. P., Winkler, H. J. S., Peterson, D. J., Gilman, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 1921.
- [15] Gilman, H., Schwebke, G. L., *J. Organomet. Chem.*, 1965, 3, 382.
- [16] Trujillo, R. E., *J. Organomet. Chem.*, 1980, C-27, 198.
- [17] Watanabe, H., Muraoka, T., Kageyama, M., Yoshizumi, K., Nagai, Y., *Organometallics*, 1984, 3(1), 141.
- [18] Freeburger, M. E., Spialter, L., *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 652.
- [19] 杜作栋, 陈剑华, 史保川, 高分子通讯, 1983, (2), 110.
- [20] 杜作栋, 陈剑华, 史保川, 王浩, 李亚胜, 官淑玲, 李永明, 高分子通讯, 1981, (3), 174.
- [21] Mackay, K. M., Watt, R. W., *Organomet. Chem. Rev.*, 1969, 4, 149.
- [22] Ishikawa, M., Imamura, N., Miyoshi, N., Kumada, M., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1983, 21, 657.
- [23] Chiang, C. K., Park, Y. W., Heeger, A. J., *J. Chem. Phys.*, 1978, 69(11-12), 5098.
- [24] Ivory, D. M., Miller, G. G., Sowa, J. M., Shacklette, L. W., Chance, R. K., Bauglman, R. H., *J. Chem. Phys.*, 1979, 71(3-4), 1506.
- [25] Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Jr. Y. W., Heeger, A. J., *Phys. Rev. Lett.*, 1977, 39, 1098.

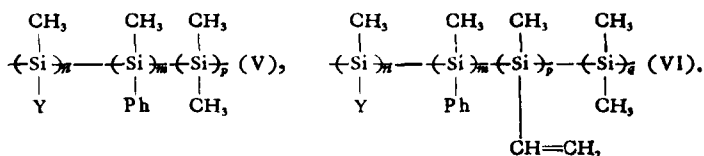
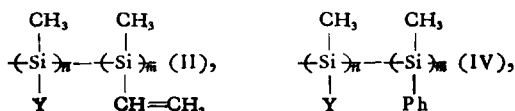
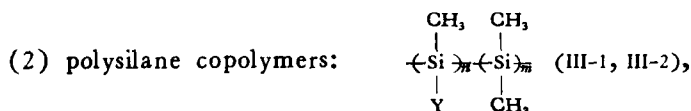
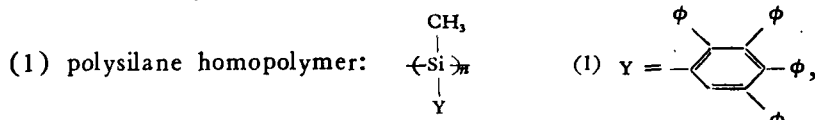
ORGANOSILANE POLYMERS CONTAINING POLYPHENYLPHENYLSILOYLENE UNITS

DU Zuodong, CHEN Jianhua and FENG Shengyu

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan)

ABSTRACT

Polysilane homopolymer, polysilane copolymers that contain polyphenylphenylsilylene units were synthesized and characterized, such as



some linear polysilanes complexed with either electron donors or acceptors to give charge-transfer complexes.

Key words Polyphenylphenyldichlorosilane, Polysilane, Diels-Alder Reaction, Electrical Conductivity