

1,2-二乙炔基四苯基乙硅烷与1,2-二乙炔基 四甲基乙硅烷的共聚及其光解*

洪仁芳

(北京化工学院应用化学系, 北京, 邮政编码: 100029)

石川满夫

(日本, 广岛大学工学部, 应用化学系)

摘 要

1,2-二乙炔基四苯基乙硅烷与1,2-二乙炔基四甲基乙硅烷在催化剂铑(I)络合物[氯化三-(三苯基膦)铑]的作用下得到一种新的含硅共聚物. 实验证明此共聚物的主链是有规交替结构. 研究了固体薄膜及其溶液的光解作用, 并测定了 SbF_5 蒸气处理后的共聚物薄膜的导电性.

关键词 共聚物、结构、光解、导电性

含 Si—Si 主链的聚合物可作为一种较好的功能材料, 如感光材料、半导体材料等^[1]. 根据文献报道, 当聚合物主链 Si—Si 与含有 π -电子结构的基团(如 ^[2]、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ ^[3]、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ^[4,5]、^[6]等)有规交替排列时, 它具有较强的光敏性; 聚合物薄膜用 SbF_5 蒸气处理后就有导电性.

本文通过氯化三-(三苯基膦)铑 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ 的催化, 由1,2-二乙炔基四苯基乙硅烷(1a)与1,2-二乙炔基四甲基乙硅烷(1c)共聚, 得到一种新的交替结构的共聚物, 同时也对其光解反应及导电性进行了研究.

实 验 部 分

所有无水操作反应均在氩气保护下进行. 无水溶剂苯、甲苯、四氢呋喃等均经过 LiAlH_4 回流、蒸馏后才能使用.

1,2,2,2-四苯基乙硅烷^[7]、氯化三-(三苯基膦)铑(铑(I)催化剂)^[8]按文献制备, 1,2-二乙炔基四甲基乙硅烷由石川研究室提供.

用 JEOL Model JNM-GX-500, JEOL Model JNM-EX-270, JEOL Model JNM-PMX-60 核磁共振仪测定 ^1H -NMR 谱及 ^{13}C -NMR 谱, 以 CDCl_3 或 CCl_4 溶解, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 作为内标物. IR 谱测定使用 Perkin-Elmer 1600 FT 仪. Shimadzu Model GCMS-QP 1000 色-质谱仪测定质谱.

1,2-二氯四苯基乙硅烷的制备

将18.33克(0.05mol)1,1,2,2-四苯基乙硅烷溶于80ml CCl_4 ,加入催化量的 PdCl_2 ,加热回流20小时.将溶剂蒸发,经己烷重结晶,得到白色晶体1,2-二氯四苯基乙硅烷20.7克(产率95%).熔点99.5—100.5℃.元素分析:理论值 C, 66.19, H, 4.63; 实验值 C, 67.65, H, 4.77. MS: m/e 434(M^+). 60MHz $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: $\delta(\text{ppm})$ 7.25—7.93(m, Ph).

1,2-二乙炔基四苯基乙硅烷(1a)的制备

在1000 ml 三颈瓶中,0.08 mol 乙基溴化镁溶于300 ml 四氢呋喃,通入乙炔制备乙炔基溴化镁.从滴液漏斗滴入8.71克(0.02 mol)1,2-二氯四苯基乙硅烷四氢呋喃液(30分钟),加毕后在室温下放置2小时,然后水解,分出有机层.水层用乙醚萃取三次,合并后用水洗涤,无水硫酸镁干燥.蒸去溶剂,用乙醇重结晶,得浅黄色晶体8.29克1,2-二乙炔基四苯基乙硅烷(产率64%).熔点151.0—151.5℃.元素分析:理论值 C 81.11, H 5.35; 实验值 C 80.37, H 5.26. MS: m/e 414(M^+). IR(KBr 压片): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 3277 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2030 cm^{-1} . 60MHz $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm})$ 2.19(s, 2H, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 6.83—7.75(m, 20H, Ph). 22.5MHz $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm})$ 84.4, 99.7($\text{C}\equiv\text{C}$), 128.0, 129.8, 131.8, 134.5, 135.5(Ph).

1,2-二重氢乙炔基四苯基乙硅烷(1b)的制备

将2.0734克(5.01mmol)的1a 溶于12ml 苯中,在室温下滴加8ml(12.0mmol)1.5 mol/l 丁基锂的己烷溶液,加毕搅拌2小时.在冰浴冷却下滴入0.22ml(11.0mmol) D_2O 后,将反应混合物在室温下放置10小时.分出苯层,浓缩,用乙醇重结晶,得浅黄色晶体1b 1.1847克(产率56%),熔点150.5—151.5℃. MS: m/e 416(M^+). IR(KBr 压片): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2030 cm^{-1} . 60MHz $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm})$ 6.83—7.75(m, 20H, Ph).

共聚物(2a)的制备

将1.0367克(25mmol)的1a 和0.4159克(25mmol)的1,2-二乙炔基四甲基乙硅烷(1c)溶于2ml 甲苯中,加入92.5毫克(2mol%)的铑(I)催化剂,在室温下搅拌60小时.减压蒸出甲苯,树脂状固体用异丙醇-氯仿重沉淀两次,得共聚物0.7984克(产率55%).分子量(GPC): $M_w = 16000$, $M_n = 6200$. 熔化温度84—98℃. IR(KBr 压片): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2146 cm^{-1} . 270MHz $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm})$ 0.19(s, 12H, Me_2Si), 6.00(d, 2H, $J = 19\text{Hz}$, $\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 6.64(d, 2H, $J = 19\text{Hz}$, $\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 7.19—7.62(m, 20H, Ph). 22.5 MHz $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm})$ -4.4(Me_2Si), 89.1, 111.7($\text{C}\equiv\text{C}$), 123.8, 146.3($\text{C}=\text{C}$), 127.9, 129.5, 132.9, 135.6(Ph), UV(薄膜): $\lambda_{\text{max}} = 293\text{nm}$.

共聚物(2b)的制备

将0.6251克(1.5mmol)1b 和0.2496克(1.5mmol)1c 溶于0.8ml 甲苯中,加入55.5毫克(2mol%)铑(I)催化剂,与制备2a 相同的条件下进行共聚,制得共聚物2b 0.4240克(产率49%).熔化温度84—95℃.分子量(GPC): $M_w = 16000$, $M_n = 6400$. IR(KBr 压片): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2146 cm^{-1} . 270MHz $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm})$ 0.19(s, 12H, Me_2Si), 6.00(br, 三重峰, 1H, $\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 7.19—7.62(m, 20H, Ph).

共聚物固体薄膜的光解反应

将共聚物配成10%氯仿溶液,镀在石英板上,减压干燥,得到约0.05—0.1mm 镀层,

在空气中用带-Vicor 罩的低压汞灯照射,每隔一定时间测其紫外光谱及红外光谱。

共聚物溶液的光解反应

将100 mg 共聚物溶于25 ml 苯中,放入带有低压汞灯的反应器中进行照射,每照一定时间通过 GPC 测其分子量(见图4)。

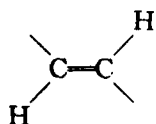
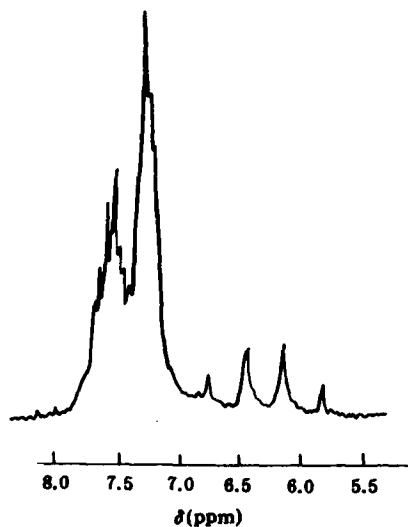
导电性的测试

先将共聚物配成10%二氯甲烷溶液,通过转速为3000 rpm 的镀膜机镀在石英板上,在真空烘箱内70 °C下烘2小时,通过自动探测器(Dekatak 3030)测其薄膜厚度。此膜再用氮气稀释的 SbF_5 蒸气(0.2 ml SbF_5/min)处理2小时,抽真空30分钟,在氮气流下用四探测器测其导电率为 0.038 s cm^{-1} ,薄膜厚度为3.4 nm。

结果与讨论

在室温下1a 和1c 以1:1摩尔比、在铑(1)催化作用下成功地聚合生成共聚物2a。反应过程中随着反应时间的增加,IR 吸收谱带 3277 cm^{-1} ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 2030 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$)逐渐减弱,而吸收谱带 2146 cm^{-1} ($=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$)逐渐增强,反应60小时后,只留下 2146 cm^{-1} 谱带。

共聚物2a 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中得到 $\delta(\text{ppm})$ 6.00(d , 2H, $J = 19\text{Hz}$), 6.64(d , 2H, $J = 19\text{Hz}$),很明显为



上两个氢的位移,且是一反式结构(见图

Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 2a 1)。由 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图中得到的均为单峰(见图2),不发生裂分,这说明共聚物2a 只有一种微结构。

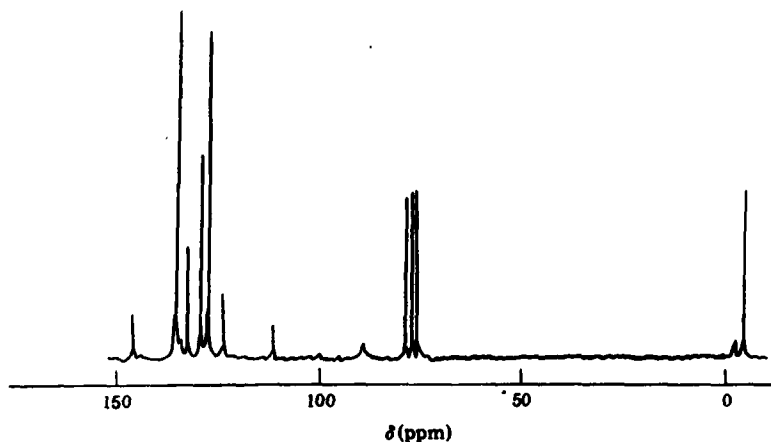
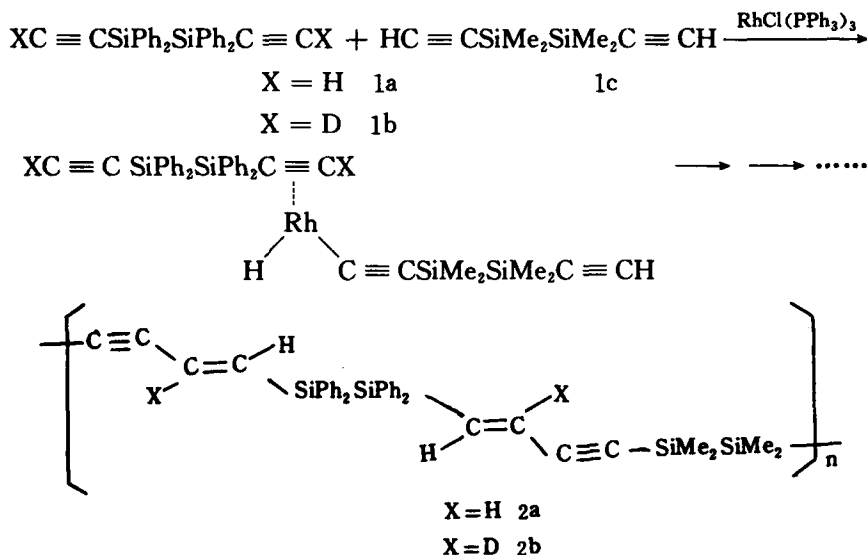


Fig. 2 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of the copolymer 2a

为了证明共聚物2a 的结构,将1a 用 Rh(I) 作催化剂,在合成2a 的相同条件下进行

自聚,结果得不到聚合物,仍是1a。在同样条件下将1c自聚,则得到熔化温度 $>300^{\circ}\text{C}$ 的另一种聚合物。综上所述我们设想共聚反应是通过下列途径进行的:



为证明这设想用重氢取代1a中炔氢得1b,然后在同样条件下与1c共聚,得到的共聚物2b,其 $^1\text{H-NMR}$ 谱中可看到6.64 ppm的峰消失,而在6 ppm处变成一个宽的三重峰(见图3),这充分说明 Rh(I) 催化剂中的 Rh(I) 只能嵌入1c的炔氢中的 C-H 之间,由于1a(或1b)的硅与四个苯基相连,所以1a(或1b)中的 $\text{C} \equiv \text{C}$ 叁键易与 Rh 发生配位,加成后得到2a(或2b),就具有交替结构排列的共聚物。

共聚物2a的紫外吸收光谱 $\lambda_{\text{max}} = 293 \text{ nm}$,这是由于 π -电子在 Si-Si 与 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \equiv \text{C}-$ 之间的离域而引起的。其薄层在空气中用低压汞灯照射后的紫外光谱在接近290 nm处很快降低,其IR谱在 3100cm^{-1} 和 1050cm^{-1} 处相应为 $-\text{OH}$ 和 Si-O 的强吸收峰,这是因为在低压汞灯照射下 Si-Si 均裂,甲硅基自由基与空气中的氧反应所致。

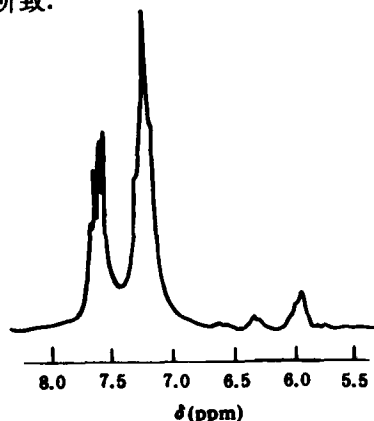


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 2b

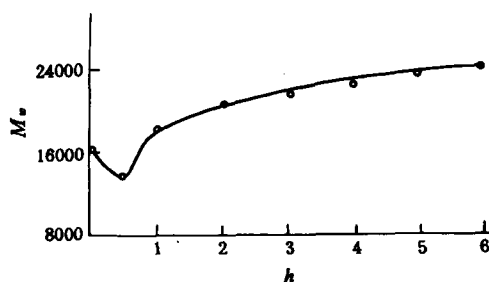
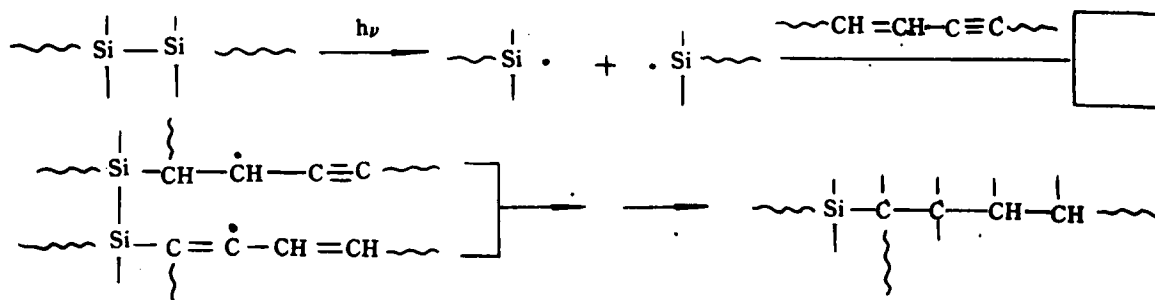


Fig. 4 Plot of molecular weights of products vs irradiation time for the photolysis of 2a in benzene

为进一步说明光解反应,将2a溶于苯中进行光解,通过GPC测其分子量,在光照开始阶段,分子量降低,但随着光照时间增加,分子量逐渐增大(见图4),最后有不溶物产生。

这现象表明在光照期间发生下列反应而使其分子量增加:



致谢 在整个实验过程中,得到石川科研室的大下净治先生的帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Zeldin M., Wynne K. J., Allcock H. R., *Inorganic and Organometallic Polymers*; ACS Symposium Series 360; American Chemical Society, Washington, DC. 1988
- [2] Ishikawa M., Ni H., Watanabe H., Saheki Y., *Organometallics*, 1987, 6, 1673
- [3] Ohshita J., Kanaya D., Ishikawa M., Yamanaka T., *J. Organomet. Chem.*, 1989, C18, 369
- [4] Ishikawa M., Hasegawa Y., Kunai A., Yamanaka T., *Organometallics*, 1989, 8, 2741
- [5] Ishikawa M., Hasegawa Y., Kunai A., Yamanaka T., *J. Organomet. Chem.*, 1990, C57, 381
- [6] Ohshita J., Kanaya D., Ishikawa M., Yamanaka T., *Chem. Express*, 1990, 5, 489
- [7] Steudel W., Gilman H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, 6131
- [8] Osborn J. A., Wilkson T., *Inorg. Synth.* 1967, 10, 67

SYNTHESIS OF COPOLYMER FROM 1,2-DIETHYNYLTETRA-PHENYLDISILANE AND 1,2-DIETHYNYLTETRAMETHYLDISILANE AND ITS PHOTOLYSIS

HONG Renfang

(Department of Applied Chemistry Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing, Post code: 100029)

MITSUO Ishikawa

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University)

ABSTRACT

A new copolymer was synthesized by 1, 2-diethynyltetraphenyldisilane and 1, 2-diethynyltetramethyldisilane with a catalytic amount of a rhodium(I) complex. We have found that this copolymer has regular alternating arrangement in the copolymer backbone. The photochemical behavior has been examined in solid film and in solution of the copolymer. The film was treated with SbF_5 vapour. And its conductivity was measured.

Key words Copolymer, Constructure, Photochemical, Behavior, Conductivity