

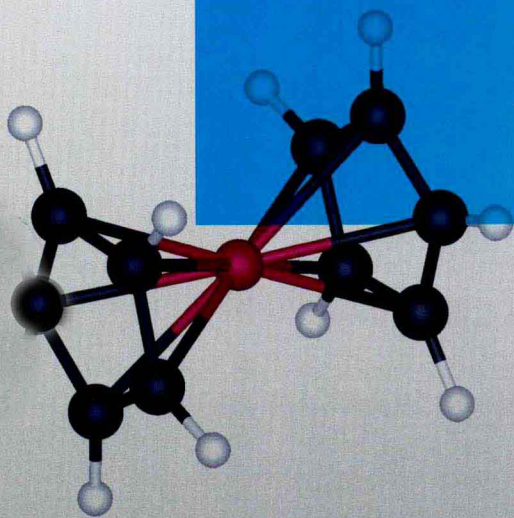
二茂铁基聚合物的 合成、性能及应用

SYNTHESIS,

PROPERTIES AND APPLICATION

OF FERROCENYL POLYMERS

王 立 俞豪杰◎著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

二茂铁基聚合物的 合成、性能及应用

SYNTHESIS,

PROPERTIES AND APPLICATION

OF FERROCENYL POLYMERS

王 立 俞豪杰◎著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

二茂铁基聚合物的合成、性能及应用/王立,俞豪杰著.
—杭州:浙江大学出版社,2013.7

ISBN 978-7-308-11519-3

I. ①二… II. ①王… ②俞… III. ①二茂铁—聚合物
—基本知识 IV. ①0627.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 104027 号

二茂铁基聚合物的合成、性能及应用

王 立 俞豪杰 著

责任编辑 王元新

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州林智广告有限公司

印 刷 浙江印刷集团有限公司

开 本 710mm×1000mm 1/16

印 张 6.5

字 数 106 千

版 印 次 2013 年 7 月第 1 版 2013 年 7 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-11519-3

定 价 32.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部联系方式 (0571) 88925591; <http://zjdxcbbs.tmall.com>

前 言

二茂铁由于其独特的夹心结构和芳香性,引起了化学家们的极大兴趣,学术界对二茂铁基化合物的合成、性能及应用的研究十分活跃。特别是近年来,高分子量的二茂铁基聚合物的成功合成,使二茂铁基聚合物的合成、性能及应用方面的研究有了极大的进步,所得产物在陶瓷、纳米材料、催化、分子器件制备等方面得到了广泛的应用。

为了便于学术交流,我们将近年来国内外有关二茂铁基聚合物的合成、性能及应用等方面的一些研究进展编著成书。由于时间仓促和水平有限,书中肯定有许多不当及错误之处,衷心希望能得到各方面专家和读者的批评与指正。

本书将二茂铁基聚合物的合成、性能与应用分六部分进行介绍,第一部分是绪论;第二部分是主链含二茂铁基的线形聚合物的合成与性能;第三部分是侧链含二茂铁基的线形聚合物的合成与性能;第四部分是二茂铁基体形聚合物的合成与性能;第五部分是二茂铁基聚合物的应用;第六部分是结束语。

感谢国内外同行对我们的研究工作的支持,感谢 Manners 教授给我寄来 he 发表的论文,感谢美国耶鲁大学化学系 Cross 教授在本书的撰写过程中给予的有益讨论,感谢美国加州大学欧文分校 Shea 教授和莫斯科国立大学 Dmitry Lemenovskiy 教授有益的讨论,感谢本课题组已毕业的博士生:陈涛、王剑峰、王学杰、王建军、江国华、周峻峰、杨强、肖安国、刘清泉、霍甲、高敬民、周建华和 Amin Muhammad Abid 等,硕士生:潘杰、王驰亮、陈昌、陈旭、邓立波、谭巧华、丁建华、王建军、马亮、颜光清、范登森、朱峰、李晓晓和吴茜等,以及在读研究生:丁文兵、李超、邵玉蕾、张磊、赵玉来、Amer Wael A.、井光辉、童荣柏、陕洁、吉靖、黄亮、孙玉标等在本书编写及收集资料中给予的帮助;其中部分同学参与了部分研究工作。感谢国家自然科学基金委和浙江自然科学基金委多年来对我们课题组在茂金属研究方面的支持和资助。感谢所有对本书的成功付印给予过帮助的老师、同事、学生和朋友。感谢文中所有被引文献的创作者。没有各位的支持是无法完成本书的撰写工作的。

作 者

2013 年 2 月于浙大求是园

目 录

1 绪论	1
参考文献	3
2 主链含二茂铁基的线形聚合物的合成与性能	5
2.1 聚二茂铁硅烷	5
2.2 聚二茂铁磷烷	11
2.3 共轭型聚二茂铁	14
2.4 聚二茂铁锗烷	17
2.5 含硼聚二茂铁	17
2.6 含硫聚二茂铁	18
2.7 聚二茂铁基乙烯	21
2.8 聚二茂铁	21
2.9 其他聚二茂铁衍生物	22
2.10 嵌段共聚物	29
2.11 接枝共聚物	47
2.12 无规共聚物	48
参考文献	49
3 侧链含二茂铁基的线形聚合物的合成与性能	57
3.1 乙烯基二茂铁聚合物	57
3.2 二茂铁基丙烯酸酯类和丙烯酰胺类聚合物	57
3.3 二茂铁基聚乙炔	60
3.4 二茂铁基聚丁二烯(HTPB)	60
3.5 二茂铁基丙烯酸甲酰氧基乙酯和甲基丙烯酸酰氧 基乙酯聚合物	61

3.6 其他侧链含二茂铁基的聚合物	65
参考文献	68
4 二茂铁基体形聚合物的合成与性能	72
4.1 超支化二茂铁基聚合物	72
4.2 二茂铁基配位聚合物	75
4.3 傅克烷基化合成二茂铁基的多孔聚合物	76
4.4 二茂铁基配位聚合物微球	79
参考文献	86
5 二茂铁基聚合物的应用	88
5.1 磁性陶瓷	88
5.2 自组装纳米胶束	90
5.3 自组装纳米膜	90
5.4 纳米纤维	92
5.5 电荷分散涂层	92
5.6 氧化还原胶	92
5.7 液晶材料	92
5.8 抗蚀刻剂	93
5.9 印刷显色剂材料	93
5.10 催化材料	93
5.11 储氢材料	94
5.12 燃速促进剂	95
参考文献	95
索引	98
结束语	99

1

绪 论

1951年, Kealy 和 Pauson 用三氯化铁氧化环戊二烯格氏试剂 $[(C_5H_5)-Mg-Br]$, 得到了一个橙色、稳定的新配合物, 经分析这种橙黄色针状结晶物是由二分子的环戊二烯基与亚铁组成的金属有机化合物, 即二茂铁(ferrocene)^[1]。1952年, Wilkinson 和 Fischer 同时确定该新型化合物具有“夹心面包结构”^[2]。二茂铁的合成, 开辟了含有 π 键合芳香环的过渡金属化合物新领域。相关的结构的确定, 推动了金属有机化学的发展。

二茂铁是由 Fe^{2+} 与两个 π 键配位体环戊二烯离子($C_5H_5^-$)形成的夹心化合物。图 1-1(A)给出了环戊二烯的结构, 图 1-1(B)给出了环戊二烯离子的 σ 键骨架。

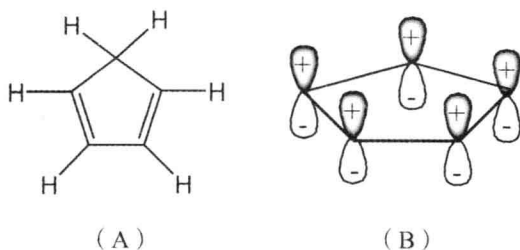
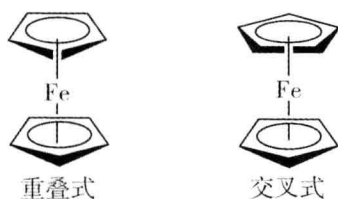


图 1-1 环戊二烯的结构(A)和环戊二烯离子的 σ 键骨架(B)^[1]

二茂铁具有两种特殊的构象, 即重叠式和交叉式, 如图 1-2 所示^[3]。

主链或侧链含二茂铁基的聚合物, 往往既保留有机高分子的柔顺性和易加工性, 又具有 Fe 的性能, 同时也可能出现一些单纯金属或有机高分子所不具备的特性^[4-12]。

图 1-2 二茂铁的两种构象^[3]

二茂铁基聚合物由于体系中均含有二茂铁,因此这样的聚合物具有氧化还原活性。此外,二茂铁基聚合物在电化学氧化或加热过程中会伴随有颜色变化。因此,二茂铁基聚合物可以用作电化学激活剂或电化学开关及电致变色材料^[13-15]。二茂铁基聚合物令人感兴趣的另一个原因是它经氧化后具有一定的磁性^[16],并且二茂铁基聚合物都有很好的热稳定性。在高温下($>500^{\circ}\text{C}$),二茂铁基聚合物可热解为含 C、Si、Fe 的磁性陶瓷。因此,二茂铁基聚合物又可以用作保护涂层、磁记录介质材料和抗静电材料等^[17]。

通常二茂铁基聚合物的水溶性较差,但在侧链上接上带胺基、烷氧(芳氧)基或聚醚的链段,或与亲水性、水溶性聚合物链段生成嵌段共聚物可制得亲水性和水溶性的二茂铁基聚合物。这类二茂铁基聚合物可以用于电极材料和高分子电解质^[18-20],也可用作非均相催化剂的乳化剂和微孔材料合成的模板。这种二茂铁基聚合物还可以用于受氧化还原控制的药物缓释体系^[21],而某些水溶性的 Fe^{2+} 盐具有抗癌活性^[22]。

二茂铁基嵌段共聚物中聚二茂铁嵌段通常能溶于四氢呋喃而不溶于正己烷,因此,在正己烷中这类嵌段共聚物经自组装能形成纳米尺度胶束。这些胶束可以有多种形态,但均以聚二茂铁嵌段为胶束核,另一嵌段为外壳^[23-27]。以层一层自组装方式可制得多层纳米膜,这种膜可以用作微型图案设计以及制备磁性或氧化还原性多层膜^[28]。此外,这种含过渡金属的自组装胶束还可以用作催化剂、氧化还原活性胶囊、密封材料以及磁性纳米结构材料的前驱体^[29]。将聚二茂铁二甲基硅烷用作绝缘体的保护性电荷分散涂层,发现这类涂层对绝缘体具有减少负电荷积累、防止高能放电的效果。这种电荷分散涂层可用于保护通信装置,使其免受来自太阳表面的各种带电粒子的影响^[30]。将聚二茂铁二甲基硅烷、聚二茂铁苯基磷烷、聚二茂铁二甲基锆烷等用作显色剂载体核的涂层,发现所得载体可在较宽的相对湿度范围内保持恒定的导电系数和具有较高的摩擦电荷,由此可以改善成像质量^[31]。

总之,具有独特物理、化学性质的二茂铁基聚合物,具有广泛的应用前景;对二茂铁基聚合物的研究无论是对高分子化学和物理的基础理论的丰富,还是对功能高分子材料的应用开发,均是具有重要意义的。本书就主链含二茂铁基的线形聚合物、侧链含二茂铁基的线形聚合物和二茂铁基体形聚合物近年来在合成、性能及应用方面的进展作一介绍。

参考文献

- [1] T J Kealy, P L Pauson. *Nature*, 1951, 168:1039.
- [2] G Wilkinson, M Rosenblum, M C Whiting, et al. *J Am Chem Soc*, 1952, 74:2126.
- [3] 宋廷耀. 配位化学. 成都:成都科技大学出版社,1989:20.
- [4] Turrin C O, Chiffre J, De Montauzon D, et al. *Macromolecules*, 2000, 33(20):7328.
- [5] Calleja G, Carre F, Cerveau G, et al. *Organometallics*, 2001, 20(20):4211.
- [6] Manners I. *Science*, 2001, 294:1664.
- [7] Sengupta S, Sadhukhan S K. *Organometallics*, 2001, 20(9):1889.
- [8] Manners I. *J Polym Sci Pol Chem*, 2002, 40(2):179.
- [9] Nguyen P, Gomez-Elipe P, Manners I. *Chem Rev*, 1999, 99(6):1515.
- [10] Lammertink R G H, Hempenius M A, Manners I, et al. *Macromolecules*, 1998, 31(3):795.
- [11] Pudelski J K, Rulkens R, Manners I, et al. *Macromolecules*, 1995, 28(22):7301.
- [12] Valerio C, Alonso E, Ruiz J, et al. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(12):1747.
- [13] Wang L, Ye C Y, Zhang P Y, et al. *Z J Appl Polym Sci*, 2001, 82:3258.
- [14] Wang L, Ye C Y, Zhang P Y, et al. *Eur Polym J*, 2002, 38:531.
- [15] Tatsuma T, Takada K, Matsui H, et al. *Macromolecules*, 1994, 27(22):6687.
- [16] Hmyene M, Yasser A, Escorne M, et al. *Adv Mater*, 1994, 6:564.
- [17] MacLachlan M J, Lough A J, Manners I, et al. *Organometallics*,

1998, 17(9):1873.

- [18] Nguyen P, Stojcevic G, Manners I, et al. *Macromolecules*, 1998, 31:5977.
- [19] Power-Billard K N, Manners I. *Macromolecules*, 2000, 33:26.
- [20] Jäkle F, Wang Z, Manners I. *Macromol. Rap. Comm.*, 2000, 21:1291.
- [21] Takeoka Y, Aoki T, Sanui K, et al. *Controlled Release*, 1995, 33 (1):79.
- [22] Kopf-Maier P, Kopf H, Neuse E W., *Angew Chem Int Ed Engl*, 1984, 23:456.
- [23] Massey J, Power K N, Manners I, et al. *J Am Chem Soc*, 1998, 120 (37):9533.
- [24] Cao L, Rharbi Y, Manners I, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(46): 10522.
- [25] Bartole A, Greenberg S, Manners I, et al. *J Am Chem Soc*, 2002, 123(40):11425.
- [26] Racz J, Manners I, Winnik M A, *J Am Chem Soc*, 2002, 124 (35):10381.
- [27] Han B H, Manners I, Winnik M A, *Chem Mater*, 2005, 17 (12):3160.
- [28] Pournaghi-Azar M H, Ojani R., *Electrochim. Acta*, 1994, 39 (7):953.
- [29] Ginzburg M, Galloro J, Manners I, et al. *Langmuir*, 2000, 16:9609.
- [30] Resendes R, Balmain K, Manners I, et al. *Adv Mater*, 2000, 12(5): 327.
- [31] Macleod P J, Veregin R P N., Honeyman C. H., US Pat No 6037091, 2000.

2

主链含二茂铁基的线形聚合物的合成与性能

主链含二茂铁基的线形聚合物的种类繁多,主要有聚二茂铁硅烷、聚二茂铁磷烷、聚二茂铁锗烷等。

2.1 聚二茂铁硅烷

聚二茂铁硅烷最早采用缩聚法合成,但分子量较低,且难以表征。1992年,Manners采用热引发开环聚合法(ROP)合成出结构明确且分子量高的聚二茂铁硅烷。随后又发展了硅桥二茂铁衍生物的阴离子开环聚合、过渡金属开环聚合、 γ 射线引发聚合和阳离子聚合等方法^[1-8]。

2.1.1 缩聚法

Rosenberg利用二茂铁二锂盐和二甲基二氯硅烷在极性溶剂中反应得到了一黑色脆性物质,这种物质能溶解在苯和二氯甲烷中,其结构如图2-1所示的物质(3)。测得其数均分子量为1750^[9,123]。

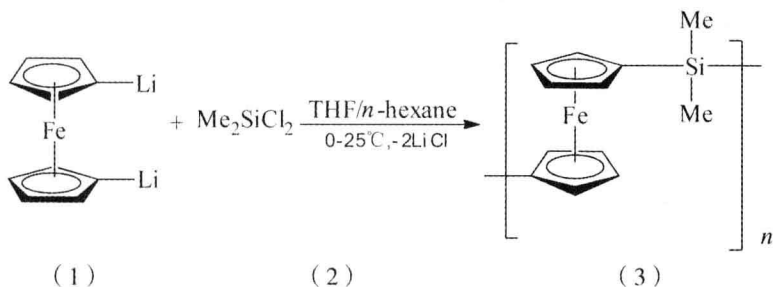


图2-1 二茂铁二锂盐和二甲基二氯硅烷的反应^[9,123]

低分子量的聚二茂铁硅烷也可以通过另外的缩合方式得到^[10,11]。例如,二甲基二环戊二烯硅烷的二锂盐与 FeCl_2 反应可得到数均分子

量大约为 4900 的聚二茂铁硅烷 (见图 2-2)。

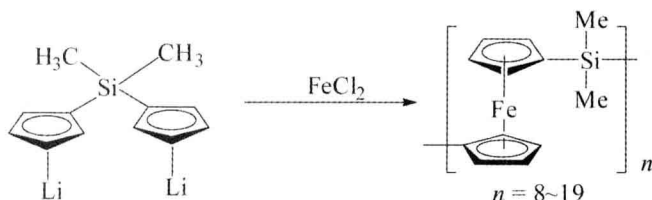


图 2-2 二甲基二环戊二烯硅烷二锂盐与 FeCl_2 的反应^[10,11]

2.1.2 热开环聚合

Manners 发现硅桥^[1]二甲基二茂铁化合物在 $130 \sim 220^\circ\text{C}$ 熔融状态下,在真空中能发生热开环聚合(见图 2-3)^[12]。硅桥^[1]二甲基二茂铁分子的两个环戊二烯环(Cp)平面的夹角为 20.8° ,由于具有较大的环张力,所以易开环,这是热引发 ROP 反应的分子结构基础^[2]。

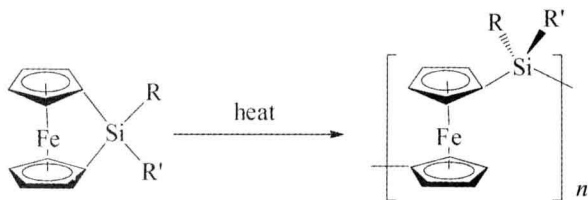


图 2-3 硅桥二茂铁衍生物的热开环聚合^[12]

这种热开环聚合可以扩展到硅被各种不同取代基取代的硅桥^[1]二茂铁衍生物,如烷基、芳基、二茂铁基、羟基、三氟丙基、降冰片烯基、烷(芳)氧基、氢、氯、胺基的对称和不对称取代的衍生物,以及茂环上带有不同取代基的硅桥二茂铁衍生物。这些二茂铁衍生物经热开环聚合均可得到相应的高分子量的聚合物(见表 2-1)^[2,13-16]。

表 2-1 聚二茂铁硅烷衍生物的热转变和分子量数据^[13-16]

R^a	R'^a	$T_g (T_m) ^\circ\text{C}^b$	M_n^c	PDI^d
H	H	16(165)	— ^f	— ^f
Me	Me	33(122–145)	3.4×10^5	1.5
Et	Et	22(108)	4.8×10^5	1.5
<i>n</i> -Pen	<i>n</i> -Pen	−11(80–105)	3.0×10^5	1.6
Me	H	9(87,102)	4.2×10^5	2.0
Me	$\text{CH}=\text{CH}_2$	28	7.7×10^5	2.1

续表

R^a	R'^a	$T_g (T_m) ^\circ C^b$	M_n	PDI^d
Me	$n-C_{18}H_{37}$	1(16)	5.6×10^5	2.5
Me	Fc ^e	99	7.1×10^4	2.3
OMe	OMe	19	1.5×10^5	2.0
OEt	OEt	0	3.8×10^5	2.1
OCH_2CF_3	OCH_2CF_3	16	2.2×10^5	1.2
OBu	OBu	-43	3.9×10^5	2.1
OHex	OHex	-51	0.9×10^5	2.6
$O(CH_2)_{11}(CH_3)$	$O(CH_2)_{11}(CH_3)$	(-30)	1.9×10^5	2.5
OC_6H_5	OC_6H_5	54	2.3×10^5	2.0
$OC_6H_4-p-iBu$	$OC_6H_4-p-iBu$	89	1.9×10^5	2.1
OC_6H_4-p-Ph	OC_6H_4-p-Ph	97	5.4×10^5	2.0
Me ^g	Me ^g	93	2.8×10^5	1.5

^a R and R' show the substitutional groups of bridge atom, ^b DSC data collected at a heating rate of $10^\circ C/min$. ^c Obtained from analysis of THF polymer solutions which contained 0.1% $[Bu_4N][Br]$ and estimated vs polystyrene standards. ^d $PDI = M_w/M_n$. ^e $Fc = (C_5H_4)Fe(C_5H_5)$. ^f Insoluble polymer. ^g One Me group on each Cp ligand.

Manners 小组^[17]发现硅桥上有两个二茂铁基(Fc)取代的硅^[1]二茂铁衍生物在 $200^\circ C$ 固态下能够经热引发聚合制得聚合物,如图 2-4 所示。

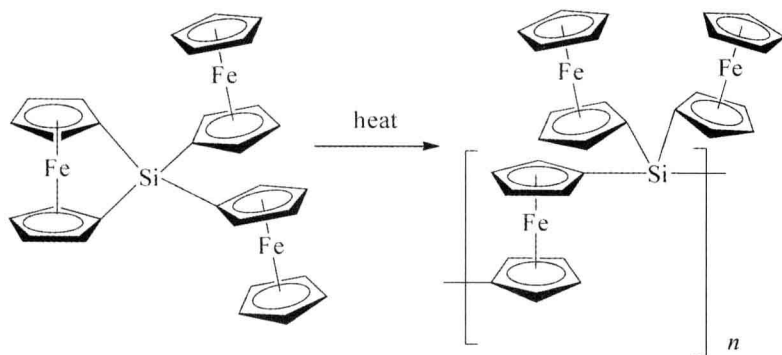


图 2-4 硅桥上有两个二茂铁基(Fc)取代的硅^[1]二茂铁衍生物的热引发 ROP^[18]

2.1.3 阴离子开环聚合

热引发 ROP 有广泛的适用性,可得到高分子量的聚合物,但所得

产物分子量分布较宽,聚合分散指数大约为 $1.5 \sim 2.5$ ^[18]。Manners^[18]在 25°C 的四氢呋喃溶液中使用 $n\text{-BuLi}$ 或 PhLi 用作引发剂,采用高纯单体硅桥[1]二茂铁,得到高分子量 ($M_n > 10^5$) 和非常窄的分子量分布 ($\text{PDI} = 1.05 \sim 1.10$) 的聚合物。经用核磁分析其用三甲基氯硅烷封端的产物的结构(见图 2-5),这一机理的合理性得到证实^[2,19,20]。

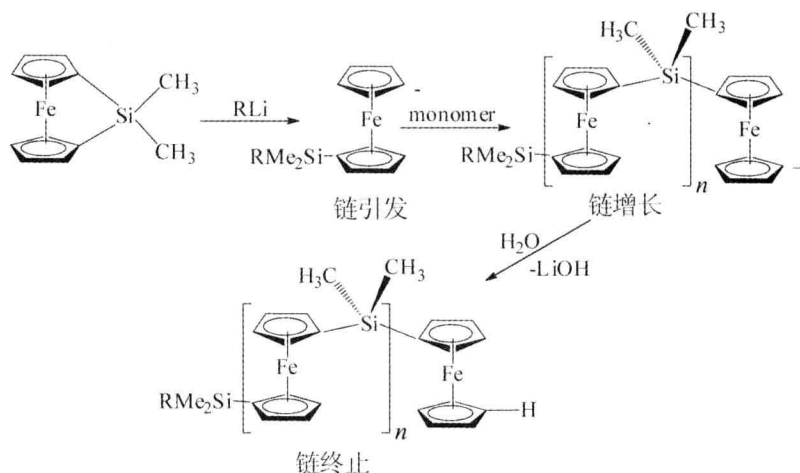


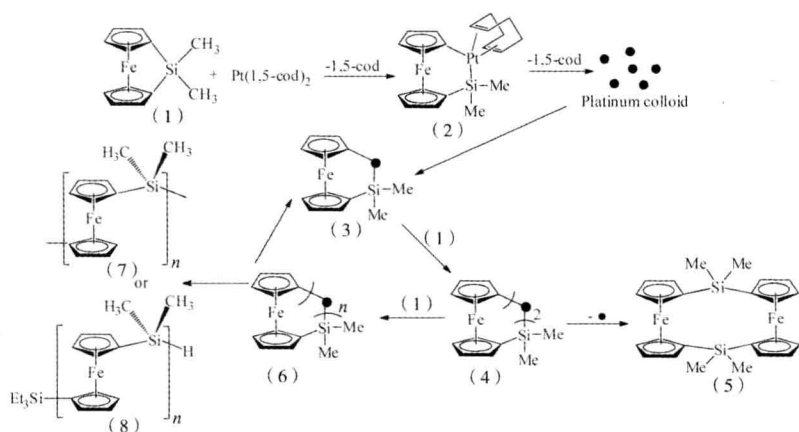
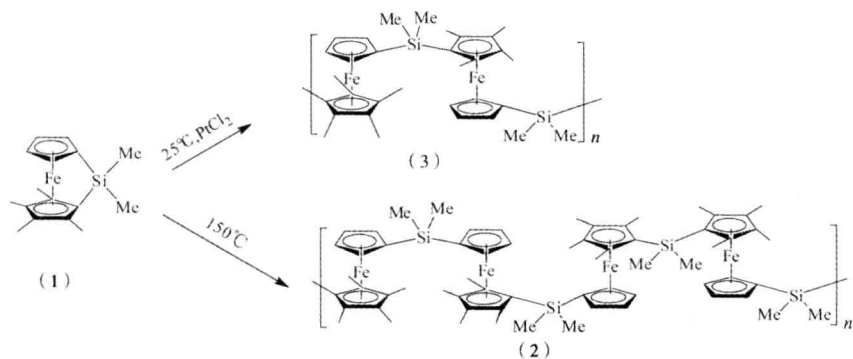
图 2-5 硅桥[1]二茂铁的阴离子开环聚合机理^[18]

2.1.4 过渡金属催化开环聚合

Manners^[21]和 Tanaka^[22]报道了过渡金属催化引发硅桥[1]二茂铁衍生物的 ROP。此反应在室温下进行,条件温和、方便。与阴离子 ROP 不同,它对单体和溶剂的纯度要求不高,加入封端剂 Et_3SiH 可很方便地控制分子量。已报道的催化剂有 $\text{Pt}(\text{II})$ 、 $\text{Pt}(\text{0})$ 、 $\text{Rh}(\text{I})$ 、 $\text{Pd}(\text{II})$ 和 $\text{Pd}(\text{0})$ 的配合物^[2,23,24]。

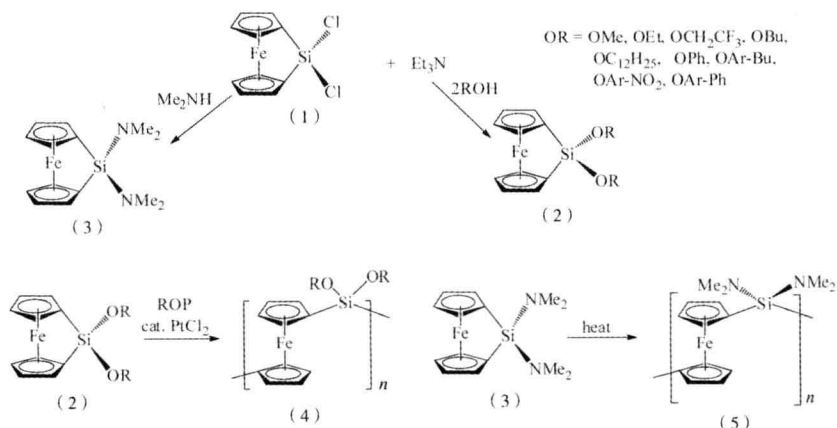
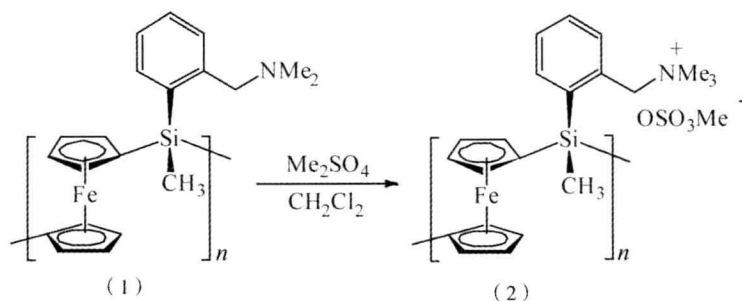
对于过渡金属催化开环的机理,过去认为是均相催化机理^[25]。后来 Manner 提出异相催化机理^[26](见图 2-6)。中间体分解生成的胶态金属才是真正的活性催化剂。

具有不同 Cp 环的硅桥[1]二茂铁 2-7(1),经热引发 ROP 可制得无规结构的无定型聚合物 2-7(2),而过渡金属催化 ROP 可制得规整结构的结晶性聚合物 2-7(3)。这是因为在热引发 ROP 中 Si-CpMe 和 Si-CpH 是非选择性断裂,而在过渡金属催化中是 Si-CpH 键的选择性断裂^[27],如图 2-7 所示^[2]。

图 2-6 过渡金属催化 ROP 的异相机理^[26]图 2-7 硅桥二茂铁衍生物(1)的热引发 ROP 和过渡金属催化 ROP^[27]

2.1.5 聚二茂铁硅烷的功能化

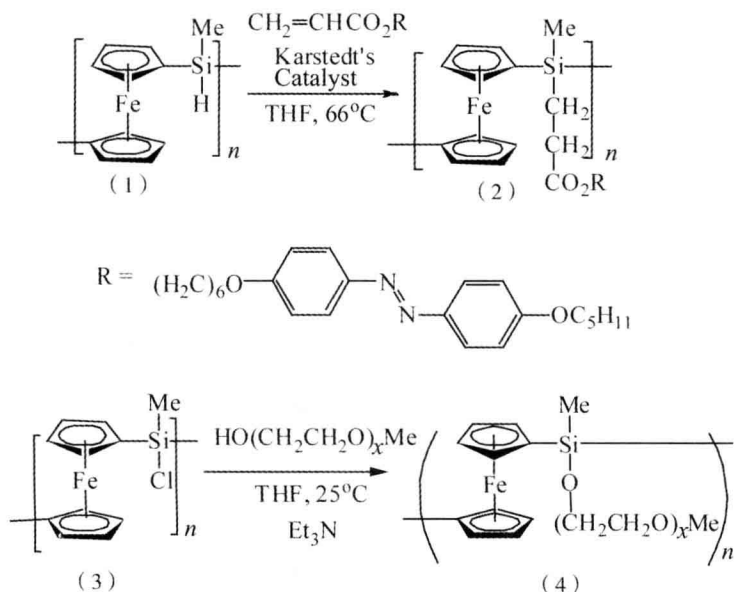
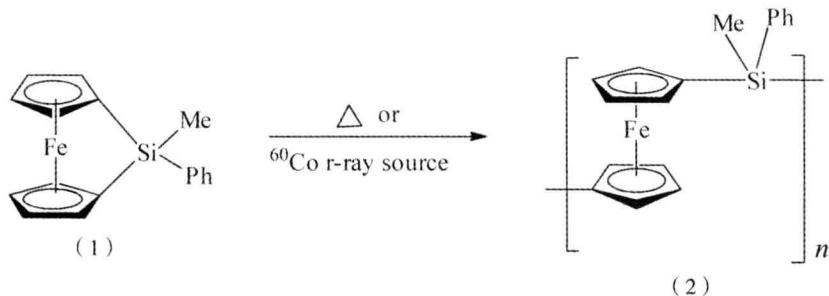
硅桥[1]二茂铁衍生物 2-8(1)硅原子上的氯易被烷氧基、芳氧基和氨(胺)基取代,得到相应的硅桥[1]二茂铁衍生物 2-8(2)和 2-8(3)^[28]。单体 2-8(2)在 PtCl_2 的催化下发生开环反应,可得到聚二茂铁硅烷 2-8(4),当 2-8(4)中的 R 为长链的烷氧基(如 $\text{R} = \text{OC}_{18}\text{H}_{37}$)时,可观察到侧链结晶;R 为聚醚时,则聚二茂铁硅烷 2-8(4)具有亲水性或水溶性^[28,29]。2-8(3)经热开环聚合得到聚二茂铁硅烷 2-8(5),胺基取代基质子化或季铵化后可使聚合物溶于水,如 Manners 等选用硫酸二甲酯为季铵化试剂,在 CH_2Cl_2 中处理胺基取代的聚二茂铁硅烷 2-9(1)得到聚阳离子 2-9(2)^[30,31,123]。如图 2-8 和图 2-9 所示。

图 2-8 烷氧基、芳氧基和氨(胺)基取代的聚二茂铁硅烷^[28,123]图 2-9 二茂铁基聚阳离子的合成^[30,31,123]

含有 Si-H 键的聚二茂铁硅烷 2-10(1) 与 4-戊烷氧基-4'-己烷氧基偶氮苯丙烯酸酯, 发生硅氢加成反应生成热致液晶材料聚二茂铁硅烷 2-10(2)^[1,32]。含有 Si-Cl 键的聚二茂铁硅烷 2-10(3) 与含羟基的聚氧乙烯醚发生亲核取代反应可制得水溶性聚二茂铁硅烷 2-10(4)^[33,123]。

2.1.6 γ 射线引发聚合

γ 射线引发硅桥[1]二茂铁衍生物固态聚合, 产物的聚合度可通过 γ 射线的辐射剂量来控制^[34]。不对称的硅桥[1]二茂铁衍生物(见图 2-11)固态聚合可得到立构规整的聚合物, 如硅桥[1]甲基苯基二茂铁化合物 2-11(1) 采用热开环制备时, 得到无定形的聚合物^[35], 而采用 γ 射线固态聚合时, 得到具有一定结晶度的聚合物^[36]。研究表明聚合物具有立构规整性^[123]。

图 2-10 通过硅氢加成反应和亲核取代反应改性聚二茂铁硅烷^[1,32]图 2-11 不对称的硅桥[1]二茂铁衍生物的热或 γ 射线引发开环聚合^[35,36,123]

2.2 聚二茂铁磷烷

二茂铁与磷氧化物或硫化物反应可制得含磷二茂铁聚合物^[37],如图 2-12 所示。Neuse 也采用相似的方法合成了磷桥聚二茂铁^[38]。

Seyferth 等人用二茂铁双锂盐-四甲基乙二胺的络合物和苯基二氯磷反应制得高分子量的聚二茂铁磷烷衍生物 2-13(3)^[39]。尽管有磷桥二茂铁衍生物 2-13(4)生成^[40],但是由于 2-13(1)和 2-13(2)的缓慢的反应,聚合物的分子量仍然高达 161000。如图 2-13 所示。