

聚(甲基)(对甲氧基苯基)硅烷及其 共聚物的合成与荧光性质

袁良正^{1,3}, 张茂根^{1,3}, 顾晓天², 王炳祥^{1,3}

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

(2. 南京师范大学分析测试中心, 210097, 南京)

(3. 江苏省生物医药功能材料工程研究中心, 210097, 南京)

[摘要] 用钠缩合法合成了(甲基)(对甲氧基苯基)二氯硅烷均聚及分别与二甲基二氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷共聚的四种聚硅烷. 用 IR、¹H NMR、GPC 作了结构表征. 从组成、链长和分子链对称性等方面讨论了其荧光性质有较大差异的原因. 结果表明, 苯基对位甲氧基的给电子效应使最大荧光发射波长 λ_{\max} 略有红移, 但影响并不显著. 聚硅烷链长和分子链对称性对荧光强度的影响比较显著. Si—Si 链较长或分子链对称性较好的聚硅烷荧光强度较大.

[关键词] 聚硅烷, 聚(甲基)(对甲氧基苯基)硅烷, 合成, 荧光性质

[中图分类号] O621.3, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2004)01-0058-05

聚硅烷是主链全部由硅原子组成的一类聚合物. 由于硅原子具有 3d 空轨道, σ 电子可以沿着 Si—Si 键主链离域, 形成一个大的共轭体系. 聚硅烷主链还可以与硅原子上所连的 π 共轭基团组成 σ - π 共轭体系. 这种特殊结构, 使聚硅烷具有独特的光电性能. 在发光、光导、光敏、热致变色材料、半导体材料、亚微米光刻及非线性光学材料等领域具有广阔的应用前景^[1,2]. 研究影响聚硅烷光电性质的因素及机理, 对于研制具有一定性能的聚硅烷具有重要意义. 研究发现聚硅烷具有明显的荧光现象. 然而, 关于影响聚硅烷荧光性质的因素及机理, 报道尚少. 本文在聚硅烷侧链苯基上引入具有较强给电子能力的极性基——对甲氧基, 合成了聚(甲基)(对甲氧基苯基)硅烷及一些共聚物. 着重考察苯环对位甲氧基, 以及聚硅烷组成、链长和对称性等对荧光性质的影响.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二甲基二氯硅烷, 星火化工厂, 精馏取 70 ~ 70.5℃ 馏分. 甲基三氯硅烷, 星火化工厂, 精馏取 66 ~ 66.5℃ 馏分. 二苯基二氯硅烷, 蚌埠有机硅材料厂, 精馏取 160 ~ 162℃/0.67 kPa 馏分. MePhSiCl₂, 自制^[3], 收集 80 ~ 82℃/1.3 kPa 馏分. 溴苯, 分析纯, 上海试剂厂, 经脱水处理. THF、甲苯, 均为分析纯, 上海试剂厂, 经无水无氧处理.

FTIR 用 Brucker IFS-48 型红外光谱仪测定(溴化钾压片或涂膜). ¹H NMR 用 AVANCE DMX500 型核磁共振仪测定(CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标). GPC 用 Waters 410 型凝胶色谱仪测定, 2 × AM GEL 5 μ m LIN 柱, 系统 T60 + Exter NALRL, 溶剂 THF, 浓度 3.100 mg/mL, 流速 0.990 mL/min, 注入体积 10 μ L. 荧光光谱用 Perkin-Elmer LS50B 型荧光分光光度计测定, 所有样品用甲苯配成 0.020 0 g/L 的溶液, 激发波长为 310 nm, 激发和发射狭缝为 2.5 nm.

1.2 (CH₃)(p-MeOC₆H₄)SiCl₂ 的合成

1.2.1 p-MeOC₆H₄MgBr 的合成

在装有电磁搅拌、回流冷凝管、恒压滴液漏斗、温度计和氮气保护装置的 1000 mL 四口瓶中, 在经无水

收稿日期 2003-07-01.

基金项目: 本课题得到江苏省教育厅高校科研项目(111090B101)、浙江大学聚合反应工程国家重点实验室基金(112101G60016)、南京师范大学环境友好化学实验室开放研究基金(181090H601)、南京师范大学材料实验室资助项目资助.

作者简介: 袁良正, 1974-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事功能高分子材料及精细化学品研究, E-mail: yuanliangzheng@hotmail.com

通讯联系人: 张茂根, 1963-, 博士, 南京师范大学化学与环境科学学院副教授, 主要从事功能高分子材料及精细化学品的教学与研究, E-mail: zhangmaogen@hotmail.com

— 58 — 万方数据

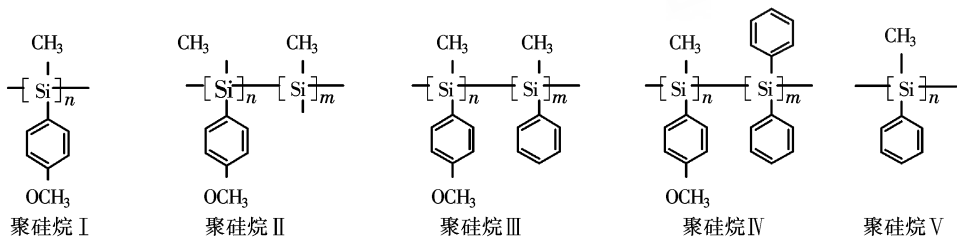
无氧处理的氮气保护下, 加入 12.1 g (0.505 mol) 镁粉和 50 mL THF. 恒压滴液漏斗中装入 110.5 g (0.5 mol) 对甲氧基溴苯和 150 mL THF, 先滴加少量该溶液并用热水浴引发反应, 引发后(有大量泡沫产生) 撤去热水浴, 继续滴加, 通过控制其滴加速度使反应温度保持在约 65℃. 滴完后再加热回流 2 h, 冷却, 得对甲氧基苯基溴化镁溶液, 氮气保护下转移至另一干净恒压滴液漏斗中.

1.2.2 (CH₃)(*p* - MeOC₆H₄)SiCl₂ 的合成

在装有电磁搅拌、回流冷凝管、恒压滴液漏斗、温度计和氮气导管的 1 000 mL 四口瓶中, 在无水无氧氮气保护下, 加入 266 mL (1.5 mol) 甲基三氯硅烷和 200 mL 无水无氧甲苯. 室温下将对甲氧基苯基溴化镁溶液缓慢滴加到四口瓶中, 滴完再反应过夜. 抽滤, 滤液在常压下蒸出四氢呋喃和过量的甲基三氯硅烷. 再次抽滤, 常压下蒸出甲苯. 减压蒸馏, 取 72 ~ 73℃ / 0.11 kPa 馏分, $n_D^{23} = 1.5271$, 与文献^[4]值相符.

1.2.3 聚(甲基)(对甲氧基苯基)硅烷及其共聚物的合成

(甲基)(对甲氧基苯基)二氯硅烷用钠缩合法进行均聚, 并分别与二甲基二氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷共聚, 合成了以下四种聚硅烷. 为了便于比较, 聚甲基苯基硅烷也列在下面, 作为聚硅烷 V.



以上共聚物投料比均为 1 : 1 (mol), 共聚比通过 ¹H NMR 求得.

聚硅烷的合成, 以聚硅烷 IV 为例. 在装有高速电动搅拌、回流冷凝管和氮气保护装置的 500 mL 三颈烧瓶中, 加入 150 mL 无水无氧甲苯和 4.8 g (0.21 mol) 钠粒, 加热至回流, 用高速搅拌将钠粒打成微细钠砂. 换为电磁搅拌, 在避光条件下用恒压滴液漏斗缓慢滴入 11.1 g (0.05 mol)(CH₃)(*p* - MeOC₆H₄)SiCl₂、12.7 g (0.05 mol)(C₆H₅)₂SiCl₂ 和 150 mL 甲苯的混合液, 反应溶液渐呈蓝紫色. 滴完后再回流 12 h. 冷却, 抽滤, 滤渣用甲苯洗 3 次, 滤液合并. 蒸掉部分溶剂, 用甲醇沉淀. 抽滤所得粗产物用四氢呋喃溶解, 在正己烷中反复沉淀 3 次, 以萃去低聚物及环体. 抽滤, 干燥, 得 4.0 g 淡黄色粉末, 得率 24.0%.

2 结果与讨论

2.1 聚硅烷的红外光谱

四种聚硅烷的红外光谱及其归属见表 1.

四种聚硅烷在 470 ~ 525 cm⁻¹ 均出现中强吸收峰, 表明 Si—Si 键的生成.

表 1 聚硅烷的红外光谱及其归属

归属	聚硅烷 I / cm ⁻¹	聚硅烷 II / cm ⁻¹	聚硅烷 III / cm ⁻¹	聚硅烷 IV / cm ⁻¹
ν_{C-H} (C ₆ H ₅)	3 060, 3 080	3 060, 3 080	3 045, 3 066	3 045, 3 070
ν_{C-H} (CH ₃)	2 999, 2 953, 2 895, 2 834	2 997, 2 948, 2 893, 2 833	2 952, 2 895, 2 833	2 954, 2 901, 2 833
苯环骨架振动	1 592, 1 563, 1 500	1 592, 1 562, 1 499	1 592, 1 563, 1 500	1 592, 1 563, 1 500, 1 483
$\nu_{Si-C_6H_4-}$	1 097, 1 030	1 096, 1 032	1 097, 1 032	1 095, 1 031, 999
δ_{C-H} (CH ₃)	1 463, 1 441	1 462, 1 440	1 463	1 463
ν_{Si-CH_3}	1 277, 752	1 276, 752	1 276, 752	1 277, 752
ν_{C-O-C} (-C ₆ H ₄ -O-CH ₃)	1 247, 1 122	1 246	1 246	1 247, 1 121
τ_{C-H} (C ₆ H ₄)	797, 777	808, 796	796, 779	798, 779
ν_{Si-Si}	521, 490	521, 490	524, 465	510, 473

* 表中 ν 、 δ 、 ρ 分别表示伸缩、变形和摇摆振动.

2.2 聚硅烷的 ¹H NMR

四种聚硅烷的 ¹H NMR 及其归属见表 2.

均聚物和共聚物都有较宽的 ¹H NMR 共振吸收峰, 与文献^[5]报道是一致的. 这是聚硅烷中苯基对与其相邻质子的屏蔽效应造成的^[5].

表 2 聚硅烷的 ^1H NMR 归属/ $\times 10^6$

归属	聚硅烷 I	聚硅烷 II	聚硅烷 III	聚硅烷 IV
SiCH_3	- 1.45 ~ 1.08	- 1.30 ~ 0.70	- 1.25 ~ 0.93	- 1.40 ~ 0.80
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	3.50 ~ 4.03	3.83 ~ 4.08	3.55 ~ 3.93	3.58 ~ 3.93
C_6H_4 (and C_6H_5)	5.88 ~ 7.75	5.75 ~ 7.23	5.83 ~ 7.23	5.38 ~ 7.28

2.3 聚硅烷的相对分子质量和平均链长

四种聚硅烷的 GPC 测试结果见表 3.

表 3 中有两种共聚物的共聚比与投料比有较大的差异. 这有两个可能的原因.

其一, 共聚比与两种组分的单体活性、位阻有关. 据文献[6]报道, 芳基取代基单体要比烷基取代基单体反应活化能低, 芳基取代基的共轭作用使得阴离子自由基稳定. Ar_2SiCl_2 单体反应活性要比 R_2SiCl_2 单体高.

单体活性、位阻的综合作用决定了单体在共聚中的竞聚率. 聚硅烷 II 中 Me_2SiCl_2 虽然位阻小, 但是反应活性较低, 所以共聚时竞聚率较小, 对链节贡献小. 聚硅烷 III 中两种单体类似, 接近等比共聚. 聚硅烷 IV Ph_2SiCl_2 单体虽然位阻较大, 但两个苯基使单体活性较高, 所以对链节贡献较大. 同时, 位阻效应也使得聚硅烷 IV 难于生成大相对分子质量的聚合物.

其二, 钠缩合法反应剧烈, 机理复杂, 所得聚硅烷往往有不可溶部分、可溶性部分及低聚物和环体, 它们的组成及链节分布不同是完全可能的. 不可溶部分一般难以利用, 低聚物和环体的利用价值也很小; 具有一定相对分子质量的直链可溶性聚硅烷是具有应用价值的部分. 这里用于测共聚比的是后一种.

未经沉淀处理所得的粗聚硅烷, 往往外观颜色较深, 产品多呈半固态粘稠状, 相对分子质量分布往往很宽. 经本文方法处理后所得的聚硅烷, 一般外观颜色较白, 产品多为粉状固体, 相对分子质量分布(用 M_w/M_n 表示)较窄. 所得聚硅烷相对分子质量不是很高, 也许一部分相对分子质量较高的聚硅烷在处理过程中损失掉了, 因为相对分子质量很高的聚硅烷是很难溶的. 虽然有一些文献报道获得了较高相对分子质量的聚硅烷, 但是, 要获得大量的可溶性的有较高相对分子质量聚硅烷, 仍然较难. 另外, 尽管合成方法几乎一样, 不同组成的聚硅烷相对分子质量也有较大差异, 这可能与钠缩合法的特点有关, 剧烈的反应, 复杂的机理, 使得相对分子质量控制非常困难.

2.4 聚硅烷的荧光光谱

几乎所有的聚硅烷在近紫外区都有强烈吸收^[2], 通常解释为硅链聚合物主链上由于硅原子半径较大而使键容易极化, 硅原子又具有空 3d 轨道, 所以电子能在主链广泛离域, 形成一个大的共轭体系, 易于发生 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 跃迁. 与聚硅烷在近紫外的强烈吸收相适应, 电子在 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 跃迁后, 会自发降落到较低能级, 而在近紫外区或可见光区产生荧光. 聚硅烷的共轭主链就相当于一个大的发色团.

当硅原子连有共轭基团及其它发色团或助色团时, 其电子效应会影响聚硅烷的荧光性质.

聚硅烷 I、II、III、IV、V 受 310 nm 紫外光激发都可产生明显荧光, 其甲苯溶液(0.020 0 g/L)室温荧光光谱如图 1 所示, 最大荧光发射波长 λ_{max} 和强度见表 4.

表 4 聚硅烷的荧光性质

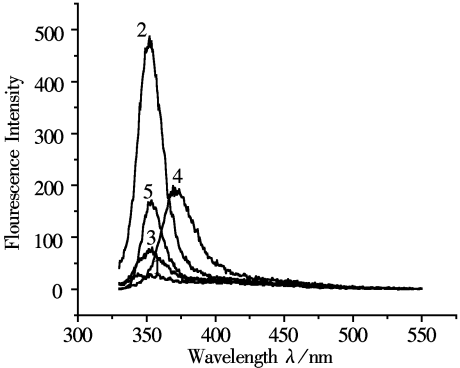
聚硅烷	I	II	III	IV	V
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	358	354	35	370	353
强度	32	487	80	202	168

可见, 它们的荧光性质有较大差异. 这与它们的电子轨道结构有关. 作者认为聚硅烷的取代基、链长可能对链中硅轨道的离域性有直接的影响, 因而影响其 HOMO、激发态轨道状态, 以及电子受激几率, 从而影响荧光峰的强度与位置.

人们早就发现^[7], 芳环取代的聚硅烷, $\text{Si}\text{--}\text{Si}$ 链和芳香环

表 3 聚硅烷的相对分子质量、平均链长和共聚比(n/m)

聚硅烷	M_n	M_w/M_n	共聚比(n/m)	产率/%	平均链长
I	2 666	1.81	—	19.9	18
II	27 309	2.97	1.84	12.4	232
II	7 280	2.39	0.98	11.0	54
IV	3 682	1.53	0.73	24.0	22
V	13 010	4.04	—	36.1	108



1. 聚硅烷 I 2. 聚硅烷 II 3. 聚硅烷 III, 4. 聚硅烷 IV 5. 聚硅烷 V

图 1 聚硅烷溶液荧光光谱图(室温)

之间有明显的共轭现象.芳基取代聚硅烷的电子光谱中,其 HOMO 轨道可能是离域的硅 σ 轨道与芳基 π 轨道的结合, LUMO 可能是 Si—Si 链离域的硅 3d 空轨道与芳环的 π^* 轨道相互作用形成的空轨道^[8,9]. Si—Si 链的离域程度对荧光光谱有影响,较强的离域状态可能对应于较强的荧光,并趋于长波^[10].

聚硅烷的链长与其离域程度也有一定的关系^[11].随着链长的增加, σ 电子在 Si—Si 主链上的离域程度加大,从而降低体系发生跃迁所需能量.硅原子链的 δ 电子至少离域在 25~30 个硅链节单位^[12].所以,当聚硅烷链增长时,离域程度会相对较大,对应于较强的荧光强度与 λ_{\max} 的红移.

聚硅烷 I, II, III, IV 的组成和相对分子质量有较大差异,但是其 λ_{\max} 较接近,而荧光强度则有很大差异.

尤其是聚硅烷 I, II, III, 尽管组成不同,但 λ_{\max} 很近似;而平均链长最长的聚硅烷 II, 荧光强度也最大;平均链长最短的聚硅烷 I, 荧光强度也最小.由此看来,聚硅烷的链长对荧光强度的影响是相当显著的.这可能是因为聚硅烷的链长与其离域程度有关^[11].当聚硅烷链增长时,离域程度增大,对应于较强的荧光强度.此外,聚硅烷的链长对 λ_{\max} 的影响看来并不显著.

然而,聚硅烷 IV 的平均链长并不大,却有较大的荧光强度和 λ_{\max} .看来对聚硅烷的荧光强度和 λ_{\max} 有较大影响的还有其它因素.聚硅烷 IV 中共聚比 (n/m) 较小,即大分子中 Ph_2Si 单元所占的比例较大,两个苯环的共轭作用对聚硅烷主链离域的贡献较大.且 Ph_2Si 为对称单元,聚硅烷 IV 整个高分子的对称性也相对较好,即使在溶液中也可能较有利于生成“直棒”型大分子,从而增大离域程度.可能由于这两个因素导致聚硅烷 IV 的平均链长虽然较小,但其荧光强度却较大,且其 λ_{\max} 更趋于长波.因此,聚硅烷侧基的共轭作用和高分子的对称性可能是对其荧光强度和 λ_{\max} 有较大影响的因素.

与聚硅烷 V 比较,组成类似的较简单聚硅烷 I, 是在苯基对位引入了甲氧基取代基.甲氧基是强给电子助色基,往往使有机化合物的许多性质发生显著变化.根据文献,苯基对位取代基的电子效应也会通过苯环影响主链的电子特性^[12],使 λ_{\max} 和强度发生变化.给电子取代基可以降低聚硅烷跃迁时所需能量,给电子性越强的取代基所产生的 λ_{\max} 越向红移动^[13].然而,这里我们发现,聚硅烷 I 链长较短,荧光强度很小;聚硅烷 V 链长较长,荧光强度很大;聚硅烷 I 的 λ_{\max} 略有红移.如果以上结论成立,即聚硅烷的链长对荧光强度的影响较显著,而对 λ_{\max} 的影响不显著,那么聚硅烷 I 的 λ_{\max} 红移可以认为主要是由甲氧基引起的.然而尽管甲氧基是强给电子助色基,产生的 λ_{\max} 红移却不显著.

要使聚硅烷的荧光性质得到应用,我们需要能够产生足够强的荧光强度和可以控制的不同波长(不同颜色)的 λ_{\max} .根据以上初步结论,如何提高和控制相对分子质量,增大侧基的共轭作用和高分子的对称性可能是比较重要的因素.

不过,这些结论还有待更多的例子进一步证实.有关工作还在继续之中.

致谢:岳邦毅、周欣、刘群、王琛、姚忠华、高永兵、葛晓敏、田益民、吕宁琳等本科生参加了部分工作,在此致谢!

[参考文献]

- [1] Robert West. The Polysilane High Polyme[J]. J Organmet Chem, 1986, 300: 327—346.
- [2] Robert D. Miller, Polysilane High Polyme[J]. Chem Rev, 1989, 89(6): 1359—1410.
- [3] 廖学巍,史保川,张茂根,等.聚甲基苯基硅烷及其共聚物的合成与表征[J].有机硅材料, 2000, 14(5): 1—3.
- [4] Vladimi Bažant, Václav Chvalovský, Jiří Rathouský. Organosilicon Compound[M]. New York and London: Academic Press, 1965. 260.
- [5] 张兴华, West Robert, 几种硅—硅链高聚物的合成和性质[J]. 高分子通讯, 1985(4): 274—281.
- [6] Biran C, Bordean M, Pons P, et al. Dunoguès, L. l'electro synthèse, une voie simple d'accès aux di- et polysilanes[J]. J Organomet Chem, 1990, 382(C): 17—20.
- [7] Gilman H, Atwell W H, Schwebke G L. Ultraviolet properties of some polysilanes[J]. Chem Ind(London), 1964, 25: 1063.
- [8] Pitt C G, Bursey M M, Rogerson P F. Catenates of the Group IV Elements. Correlation of σ Electron Energies[J]. J Am Chem Soc, 1970, 92(3): 519—522.
- [9] Pitt C G, Carey R N, Toren E C Jr. Nature of the Electron Interactions in Aryl-substituted polysilanes[J]. J Am Chem Soc, 1972, 94: 1511—1515.

94(11) 3806—3811.

- [10] Harrah L A, Zeigler J M. Electronic Spectra of Polysilanes[J]. *Macromolecules*, 1987, 20: 801.
- [11] Reiji Hattori, Takeshi Sugano, Junji Shirafuji, Photo luminescence from silicon-chain cluster in poly(dimethylsilane) evaporated film[J]. *Applied Surface Science*, 1997, (113/114): 472—475.
- [12] Sang Ho Yi, Nobuhiro MAEDA, Tajagaji SUZUKI, Hisaya SATO, Preparation and Characterization of Polysilanes With Electron Donating Substituen[J]. *Polymer Journal*, 1992, 24(9) 865—870.
- [13] Thomas J Cleij, Jenifer K. King, Leonardus W Jenneskens. Jenneskens, Band Gap Modifications in Functionalized Poly(methyl-phenylsilanes) [J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 89—96.

Synthesis and Fluorescence of Poly(*p*-Methoxyphenylmethylsilane) and its coPolysilanes

Yuan Liangzheng^{1, 3}, Zhang Maogen^{1, 3}, Gu Xiaotian², Wang Bingxiang^{1, 3}

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

(2. Analysis and Test Center, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

(3. Engineering research center of biomedical functional materials, 210097, Nanjing, PRC)

Abstract Poly(*p*-methoxyphenylmethylsilane), poly(dimethylsilane-co-*p*-methoxyphenylmethylsilane), poly(methylphenylsilane-co-*p*-methoxyphenylmethylsilane) and poly(diphenylsilane-co-*p*-methoxyphenylmethylsilane) were synthesized by the condensation reaction of their corresponding dichlorosilanes with sodium. The structures of the Polysilanes were characterized by means of IR, ¹H NMR, and GPC. The obvious difference of their fluorescence properties was discussed in the view of their composition, chain length and symmetry of the Polysilanes. The results showed that the donating para-methoxy group on phenyl caused λ_{\max} , the maximum emitting wave length, of a Polysilane a little Einstein shift, but not notable. The chain length and symmetry of a Polysilane have a remarkable effect on their fluorescence strength, a Polysilane with a longer Si—Si chain or better symmetry has a stronger fluorescence.

Key words Polysilanes, Poly(methyl χ *p*-methoxyphenyl)silane, Synthesis, Fluorescence

[责任编辑 孙德泉]