

# 星形和树枝状二茂铁基聚合物

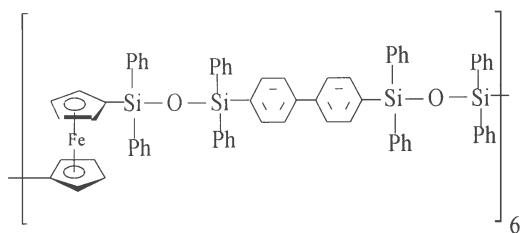
王 立<sup>1\*</sup>, 程建国<sup>2</sup>, 潘 杰<sup>1</sup>, 封麟先<sup>1</sup>  
(1. 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027;  
2. 杭州职业技术学院, 杭州 310015)

**摘要:** 介绍近年来星形和树枝状聚茂金属主要是含二茂铁基的星形和树枝状材料的研究进展。

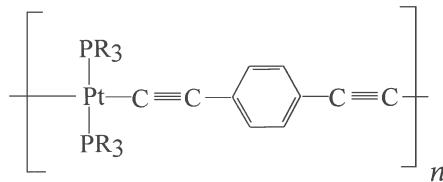
**关键词:** 星形; 树枝状; 二茂铁基; 聚茂金属

近年来, 含过渡金属元素的金属有机化合物的合成化学得到了快速的发展。人们对此的研究已经不限于分子结构以及催化活性的研究, 而是延伸到了材料科学的领域<sup>[1]</sup>。具有光、电、磁及液晶特性的金属有机聚合物材料已经引起了研究人员的广泛注意<sup>[2]</sup>。而聚合物的性能和聚合物的结构密切相关, 只要对聚合物的分子结构作少许的变动, 就能使聚合物材料的性能发生显著的变化, 从而可得到所需性能的材料。早在 50 年代, 人们就试图将金属有机基团插入聚合物的链中, 然而却在合成上遇到了一定的困难<sup>[3]</sup>。由于缺少既含有双键、又含有过渡金属元素的合适单体, 无法采用加成聚合反应。大部分采用的是逐步聚合的方法, 采用双官能团的单体进行缩合聚合, 但这很难得到高分子量的产物。

1974 年, Pittman 及其合作者得到了第一个可溶且具有一定分子量的过渡金属基聚合物(1)。1977 年, Hagihara 得到了第一个硬棒状、有较高分子量的聚炔烃材料(2)。他们采用的是缩聚的方法。以后又发现了采用缩聚制备线性及树枝状的材料以及热开环聚合的方法<sup>[4]</sup>。这为过渡金属基的聚合物科学开辟了美好的前景。



1 聚合物



2 聚炔烃材料

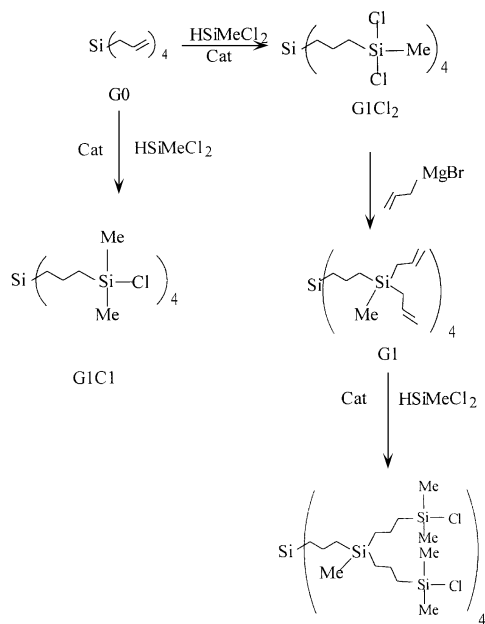
1994 年, Cuadrado 等合成了新型的含二茂铁的树枝状的聚合物<sup>[5]</sup>。以四烷基硅烷作为引发物, 制得了新型具有反应活性 SiCl 基硅烷树枝状物(3)。然后再与二茂铁锂盐或与 β-乙胺基二茂铁反应生成相应的四二茂铁基的树枝状物(4), 这是此类大分子中第一个被清楚表征过的聚合物。因为

**作者简介:** 王 立, 男, 43 岁, 博士后(加拿大滑铁卢大学), 教授, 博士生导师, 发表论文 80 余篇。

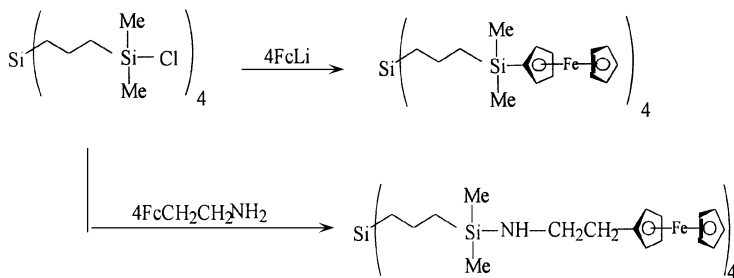
\* 联系人。

其官能团具有电化学活性且数量可以被准确地控制,所以这类树枝状物引起了人们的广泛兴趣。将这类树枝状物修饰电极表面,可以对其电化学性能与电化学活性种的关系进行了解。这可以帮助人们了解这些高度支化的有氧化还原活性的物种的氧化还原机理。另外,具有电化学活性树枝状聚合物可以用于催化剂、电荷转移介质、离子传感器及电子器件等。

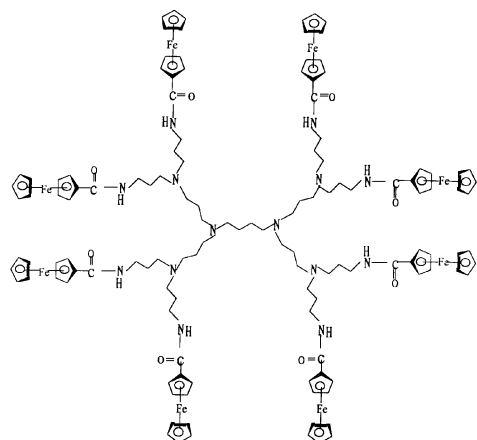
近来,Cuadrado 等又合成了一系列新型的二茂铁基树枝状大分子,如外围有 8、32、64 个二茂铁基的聚二茂铁酰丙二胺(5a-c)。对这类化合物的循环伏安测试表明,只有一个可逆的氧化峰,说明氧化还原中心是独立的,没有相互作用<sup>[6]</sup>。此类树枝状物可作为客体与环糊精组成包合配合物<sup>[7]</sup>。



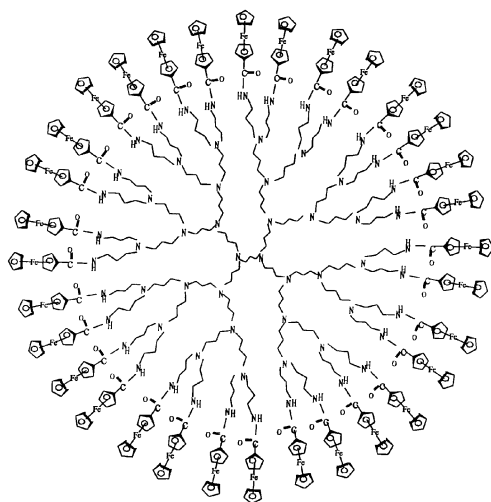
3



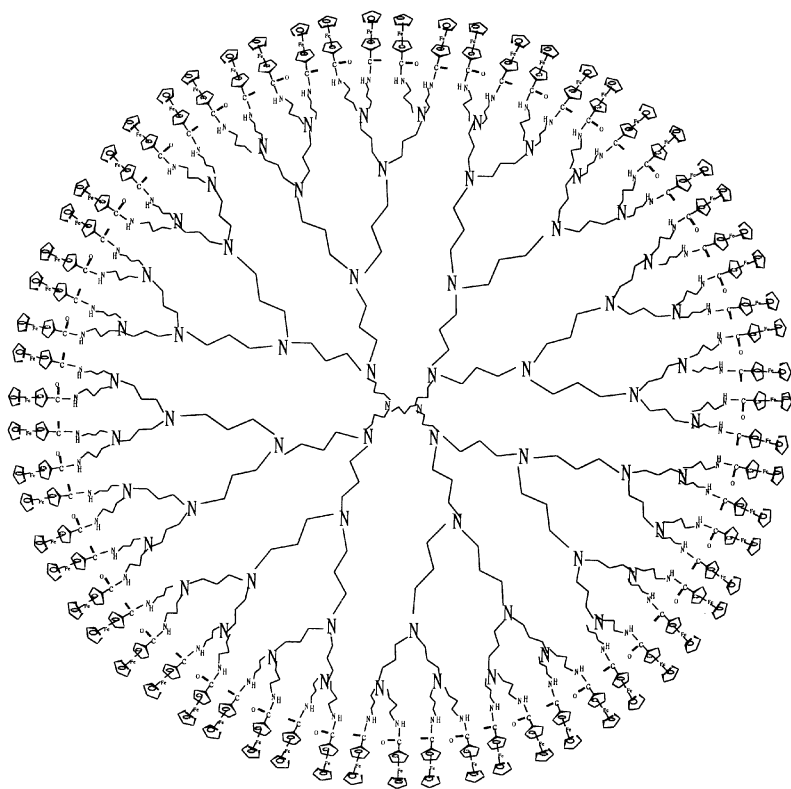
4



5a

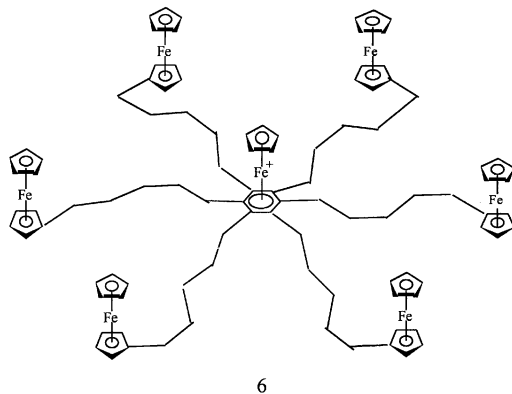


5b

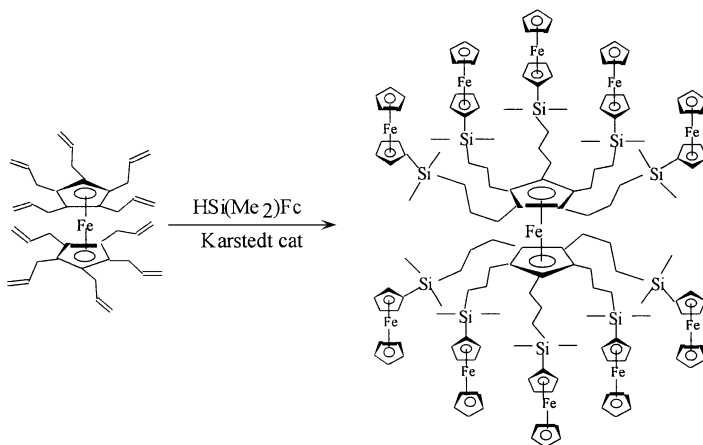


5c

Astruc 等报道了以  $[\text{FeCp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]^+$  为起始核合成了新型的大分子(6)<sup>[8]</sup>。在这个 7 个核的络合物中,每个二茂铁基团在电化学方面是等同的,并在氧化过程中对中心阳离子没有影响。这也就形成了一个六电子氧化还原体系。

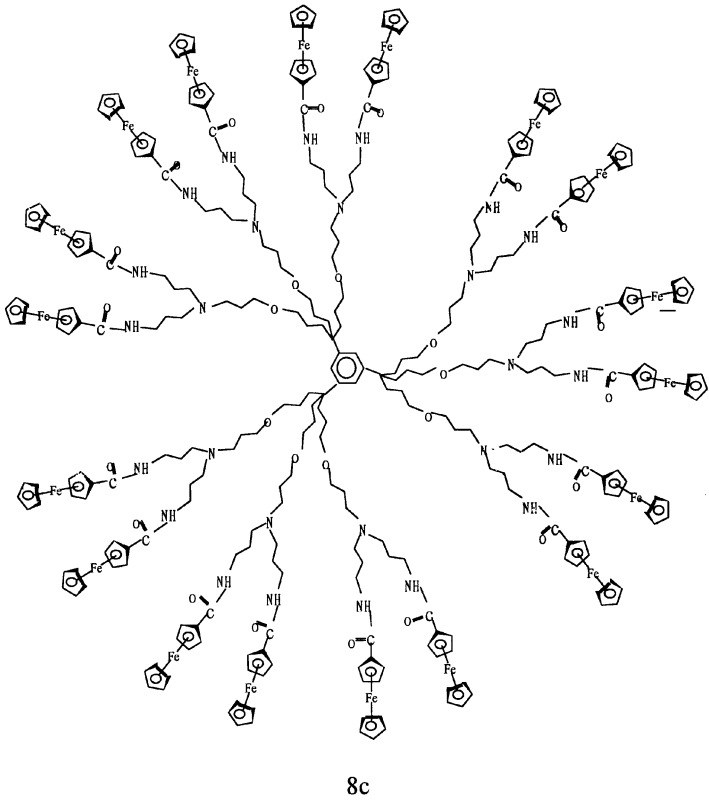
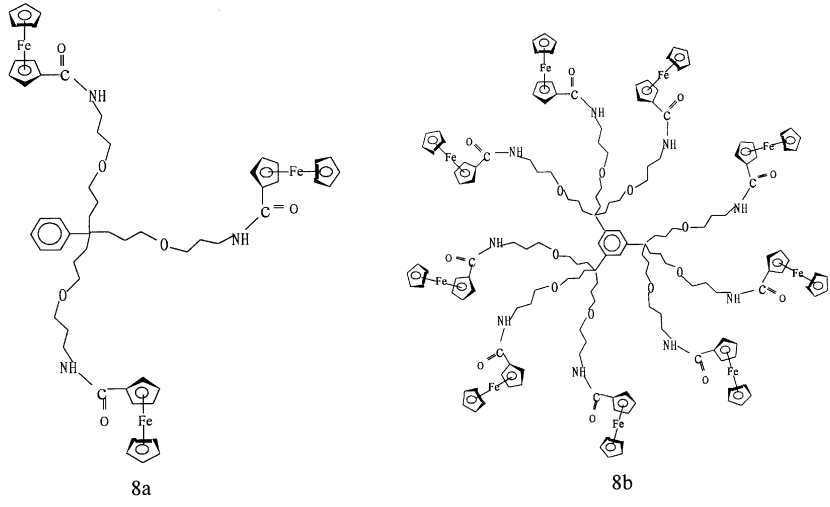


与此相类似,Julzi 等合成了十(二茂铁基)二茂铁衍生物(7)<sup>[9]</sup>。在这些材料中,外围的二茂铁基团之间也没有相互作用。

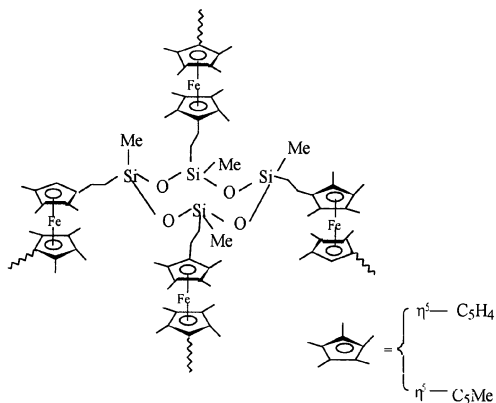


最近,Astruc 等报道合成了含有 3、9、和 18 二茂铁基团酰胺基二茂铁树枝状物(8a-c)<sup>[10]</sup>。它是由二茂铁酰氯与相应的多胺基树枝状物反应生成(见下式)。这些材料在由循环伏特测试时发现能与无机阴离子( $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ )键合。这些材料可以作为超分子氧化还原传感器来识别无机阴离子。且其识别与传感的能力随着树枝状的个数增加而增加。

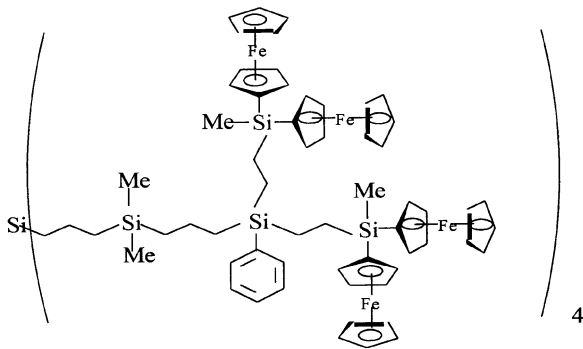




Cuadrado 等也报道了二茂铁基及完全甲基化二茂铁基的星形聚合物的合成<sup>[11]</sup>。这些聚合物是以环四硅杂氧烷为核。他们是通过乙烯基二茂铁单体与四甲基环四硅杂氧烷发生氢化硅烷化反应生成的(9)。所得的聚合物分子量在  $1.9 \times 10^4 \sim 2.3 \times 10^4$  左右。用循环伏安法测试后发现,这些材料只有一个氧化峰。而对铂电极进行修饰后,只有非甲基化的二茂铁基聚合物显现出表明限制的氧化还原对,而完全甲基化的二茂铁基聚合物具有扩散性质限制电荷通过膜来传输。

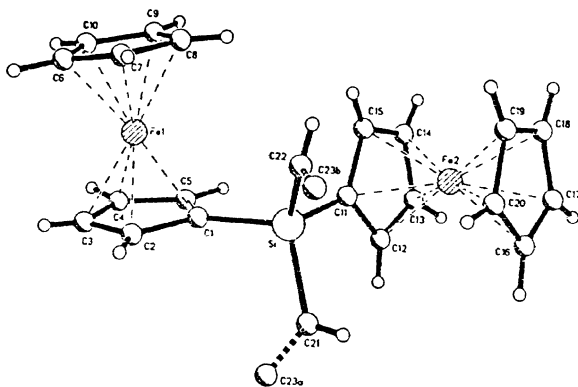


9



10

Cuadrado 及其合作者最近又报道了通过氢化硅烷化反应合成新型树枝状物的研究成果<sup>[12]</sup>。他们使用甲基乙烯基二氯硅烷与二茂铁的锂盐在  $-20^\circ\text{C}$  的 THF 中反应,生成硅桥联双二茂铁树枝状物(10)。对其分子结构进行研究后发现,两个二茂铁基团的空间位置呈  $90^\circ$  (11)。电化学研究表明,这些树枝状物有两个明显的氧化峰,分别在 190 和 160mV 左右。这一实验结果表明,两个同时连在硅桥原子的二茂铁基团有相互作用。这一研究也为得到具有光、电、磁等特性的多金属中心树枝状物开辟了一条新的途径。



11

树枝状物(10)的晶体结构图

总之,随着对这些物质研究的深入,其特殊的性能将得到更广泛的重视和应用。

**致谢** 本工作得到了浙江省自然科学基金的资助,特此表示感谢。

## 参考文献:

- [ 1 ] Wilkinson G, Stone F G A, Abel E Eds. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Pergamon Press: Oxford, England, 1995, Vol. 1~9.
- [ 2 ] (a) Bruce D W. John Wiley & Sons. *Inorganic Materials*, Chichester, U. K. 1992;  
(b) Barlow S, O'Hare D. *Chem Rev*, 1997, 97, 637;  
(c) Miller J S. *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum, New York, 1982, Vol. 1~3;  
(d) Long N J, et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34, 21;  
(e) Oriol L, Serrano J L. *Adv Mater*, 1995, 7, 348;  
(f) Connelly N G, Geiger W E. *Adv Organomet Chem*, 1984, 23, 1;  
(g) Connelly N G, Geiger W E. *Adv Organomet Chem*, 1985, 24, 87.
- [ 3 ] Manners I. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35, 1602.
- [ 4 ] Manners I. *Chem Br*, 1996, 32, 46.
- [ 5 ] (a) Alonso B, Cuadrado I, Moran M, et al. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, 2575.  
(b) Cuadrado I, Moran M, Losada J. *Organometallics*, 1995, 15, 5278.
- [ 6 ] Takada K, Diaz D J, Abruña H D, et al. *J Am Chem Soc*, 1997, 119, 10763.
- [ 7 ] Castro R, Cuadrado I, Alonso B. *J Am Chem Soc*, 1997, 119, 5760.
- [ 8 ] Fillaut J L, Linares J, Astruc D. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1994, 33, 2460.
- [ 9 ] Jutzi P, Batz C, Neumann B. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35, 2118.
- [ 10 ] Valero C, Fillaut J L, Ruiz J, et al. *J Am Chem Soc*, 1997, 119, 2588.
- [ 11 ] Casado C M, Cuadrado I, Moran M, et al. *J Organometallics*, 1995, 14, 2618.
- [ 12 ] Cuadrado L, Casado C M, Allonso B, et al. *J Am Chem Soc*, 1997, 119, 7613.

## Star and Dendritic Ferrocenyl Poly (metallocenes)

WANG Li<sup>1</sup>, CHENG Jian-guo<sup>2</sup>, PAN Jie<sup>1</sup>, FENG Lin-xian<sup>1</sup>

(1. *Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;*

2. *Hangzhou Professional Technical College, Hangzhou 310015, China)*

**Abstract:** This article reviews the recent development of ferrocenyl star and dendritic poly(metallocenes)

**Key words:** Star; Dendritic; Ferrocenyl; Poly(metallocenes)