刚性棒状金属有机聚合物*

龚 磊,何国梅,夏海平,丁马太
(厦门大学 材料科学与工程系,福建 厦门 361005)

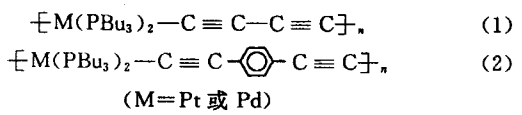
摘 要: 综述了在主链上含有过渡金属和刚性共轭有机桥的聚合物,即所谓的刚性棒状金属有机聚合物的种类、制备、性质及应用。

关键词: 金属有机聚合物;刚性棒状分子;共轭高分子
中图分类号: TQ028.8 **文献标识码**:A
文章编号:1001-9731(2004)04-0410-04

1 引 言

20 世纪 50 年代聚二茂铁的报道[1]开创了金属有机聚合物化学。半个世纪以来,新结构、新性能的金属有机聚合物不断地被合成、开发和应用。主链由刚性共轭有机桥连的金属有机聚合物因其具有独特的光、电、磁性能而成为其主要的研究热点之一。此类聚合物具有线型的共轭结构,分子刚性极大,人们通常形象地称之为刚性棒状金属有机聚合物(rigid rod-like organometallic polymers)[2],其在共轭结构的π电子离域体系中穿插有金属的 d 轨道[3]的特殊电子排布使其自身具备一些优良的物理和化学性能,如三阶非线性光学性能[4]和电磁场中的定向相容性[5]等,这些性能往往是单纯无机或有机高分子材料所不具备或相对逊色的。

1975 年,日本大阪大学的学者 K. Songashira 和 S. Takahashi 等[6]报道了首例主链上含有金属的共轭多炔齐聚物,其结构如下:



(1)

(2)

(M=Pt 或 Pd)

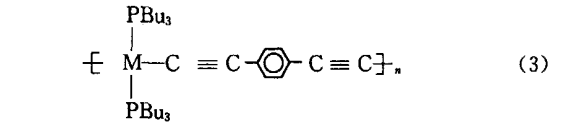
此类金属有机化合物虽然具有线型刚性结构,但分子量较小,都在 10^4 以下,并非真正意义上的聚合物。然而,这种在金属原子上引入象 PBu_3 这样大的有机基团提高化合物溶解性[7]的方法,既为今后可溶性刚性棒状金属有机高分子的合成提供了很好的思路,也为所合成此类高分子的表征及加工奠定了良好的基础。1978 年,他们又通过改进合成方法,特别是对聚合催化剂和一些反应条件作出调整之后,得到了与(1)、(2)结构相同但分子量高得多的聚合物,其中,以铂作为金属中心的产物分子量已接近 10^5 数量级[8]。自此,此类聚合物的合成与表征得到飞速的发展,特别是以 Pt、Pd、Rh、Fe、Co、Ni 等几种过渡金属作为金属中心,以 sp 杂化的 —C≡C— 、π 共轭的苯撑及其衍生物和芳杂环为刚性有机单元的金属有机聚合物屡见报道。

2 种 类

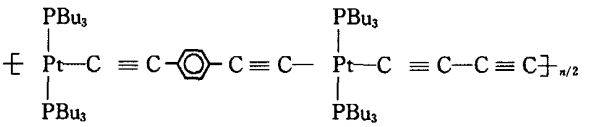
刚性棒状金属有机高分子品种繁多,结构上形式多样,按照其金属中心的情况可将其分类为以下几种。

2.1 同核刚性棒状金属聚合物

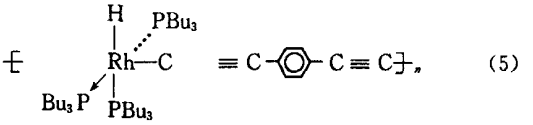
这类聚合物分子主链只含有一种过渡金属,结构相对较为简单。上面述及的(1)和(2)的结构是其最常见的形式,已见报道的此类聚合物有几百种,所涉及的过渡金属有 Pt[3,9,10]、Pd[2,3,7]、Ni[3]、Co[11,12]、Zr[24]、Au[15]、Rh[9]、Fe[15,16]等;其中,铁往往以如二茂铁的形式,存在于此类聚合物中。其有机桥主要是炔和苯撑,此外,也有一些其它的芳环,如吡啶环[17]和噻吩环[18];为了提高聚合物的溶解度还经常在芳环上引入一些烷基[7]。但是,提高此类聚合物溶解度的最常用的方法是使用 PBu_3 作为过渡金属配体[7]。以下列举一些具有代表性结构的聚合物:



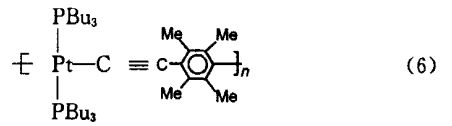
(3)



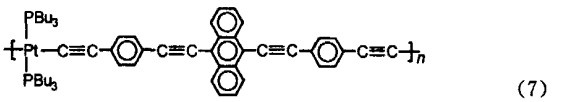
M = Ni、Pt、Pd (4)



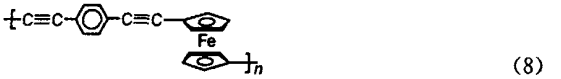
(5)



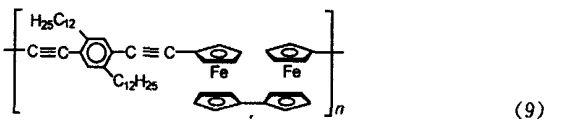
(6)



(7)

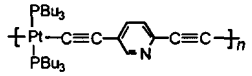


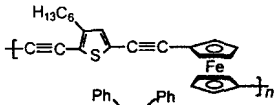
(8)

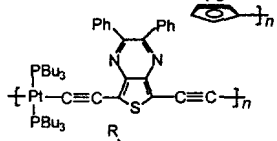


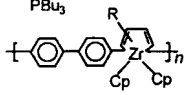
(9)

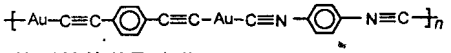
* 收稿日期:2003-07-29 通讯作者:夏海平
作者简介:龚 磊 (1982 -),男,江西南昌人,在读硕士,师承夏海平教授,主要从事金属有机化合物的研究。


(10)


(11)

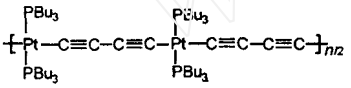

(12)

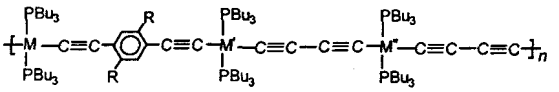

(13)


(14)

2.2 异核刚性棒状聚合物

这类配合物分子主链含有两种或两种以上的过渡金属原子。已报道的此类高分子比同核体系少得多。(15)~(20)是最为典型的几种化合物[5,16,19],其主链有机单元仍然是以 sp 杂化的—C≡C—和 π 共轭芳环作为主要组成。

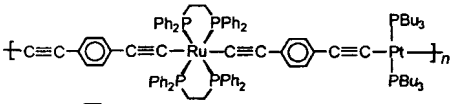

(15)

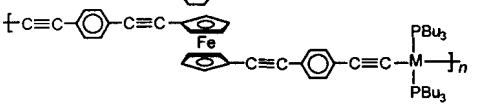


(16) M=Pd M′=Pd M″=Pt R=Me

(17) M=Pd M′=Pd M″=Ni R=Me

(18) M=Pt M′=Pt M″=Ni R=Et


(19)


(20) M=Ni,Pd

3 制备方法

刚性棒状金属有机高分子经历了这些年的发展,品种日益繁多,合成方法在日渐成熟的同时又向着多样化的方向发展。到目前为止,已见报道的合成方法都可以归结为 3 大类。

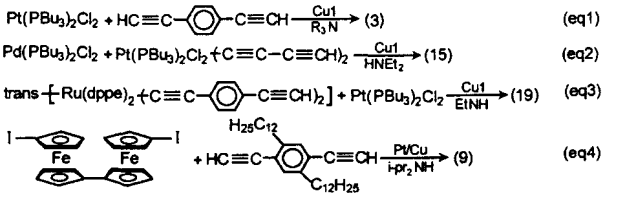
3.1 缩聚反应法

常用于合成普通高分子的缩聚合成是制备金属有机高分子的主要手段,也是最早用于制备刚性棒状金属有机高分子并且研究得最为透彻的方法。其包括:

3.1.1 脱卤化氢缩聚合成

绝大多数的刚性棒状金属有机高分子采用了由双炔与双卤化物脱除卤化氢的缩聚方法,此类反应一般以 CuI 或 Pd/Cu 作为催化剂,以胺类作为脱出卤化氢的吸收剂。在上文所列举的包括同金属核和异金属核的化合物中,只有含镍和含铑的化合物(3)、(4)以及具有特殊结构的(11)、(14)未见用此法合成的报道。

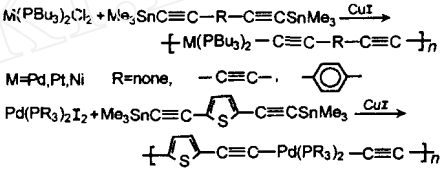
反应式(eq1)~(eq4)是几种常见刚性棒状金属有机高分子的缩聚合成方程式:



(eq1) (eq2) (eq3) (eq4)

3.1.2 脱烷基锡缩聚合成

这是 20 世纪 90 年代出现的一种合成此类化合物很典型的方法[3],它由端基为烷基锡基的单体与含卤素的单体进行缩聚而得。如反应式(eq5)[3,10]和(eq6)[18]:

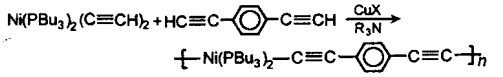


(eq5) (eq6)

众所周知,烷基锡基团具有非常强的反应活性,它既非常容易和含卤单体进行缩合,也容易与含活性氢的水、醇、酸、碱等反应,所以当聚合体系中含有后者时单体极易与之作用转化为其它化合物,但当体系较纯净时,则可得到比脱卤化氢缩合更高产率更高分子量的聚合物。下列是一些采用两种不同合成方法所得化合物的分子量比较:化合物 $+Pd(PBu_3)_2-C\equiv C-C_6H_4-C\equiv C+_n$ 当采用 3.1.1 法合成时所得分子量为 22000[3],而用 3.1.2 法时则为 30000[20];化合物 $+Pt(PBu_3)_2-C\equiv C-C\equiv C+_n$ 采用 3.1.1 法时所得分子量为 96000,而用 3.1.2 法则得到分子量为 130000 的化合物[20];这种差别更为明显在含镍化合物,如 $+Ni(PBu_3)_2-C\equiv C-C_6H_4-C\equiv C+_n$ 的合成:用 3.1.1 法根本不能得到聚合物,而用 3.1.2 法时则可得到分子量为 22000 的聚合物[3]。以上数据比较表明,采用烷基锡端基单体缩合更容易得到高分子量聚合物,但对体系的要求也较高,所以它并不如脱卤化氢缩聚合成法被普遍采用。

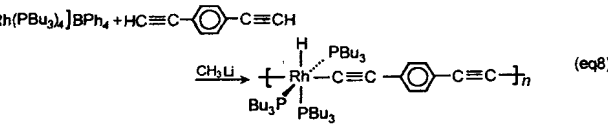
3.1.3 脱炔烃缩聚

该类反应在分子中发生了炔的交换,所以人们又有时把它称作炔交换反应。它实际上是通过单体分子间脱除炔烃得到聚合物,一般用于含镍化合物的合成[21],如式(eq7):


(eq7)

3.1.4 特殊单体缩聚

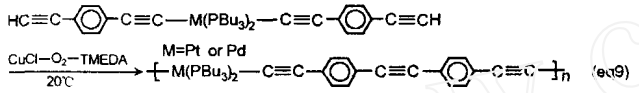
一些刚性棒状高分子由于结构上的特殊性,采用了特殊的单体缩聚合成,如式(eq8)[9],但这样的合成并不多见。


(eq8)

3.2 氧化偶联反应法

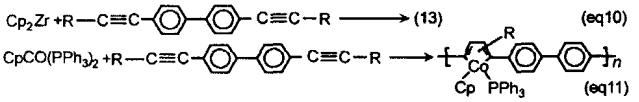
继 1977 年首次报道的脱卤化氢缩聚合成 Pt、Pd 系列共轭多炔烃缩聚物之后 K. Sonogashira 和 S. Takahashi 等[19]于 1980 年报道了合成此类化合物的另一种重要方法——氧化偶联反应合成。

氧化偶联是以对称双炔烃金属有机化合物为聚合单体，在CuI、O_2 以及 TMEDA 组成的氧化剂体系作用下发生交联，得到高产率高分子量的聚合物。如(eq9)，该反应室温下进行 4h，产物的 M_w 就已经达到 92000；反应至 30h，M_w 超过 162000，而其产率都超过 90%。这主要是因为氧化偶联合成法只采用一种单体合成，不象缩聚合成那样受到化学计量的限制，同时氧化偶联聚合程度较高，受别的因素限制少。虽然氧化交联聚合有这么突出的优点，但其适用范围远远不及前面的几种方法。这是因为它不仅要求单体的偶次对称性，而且金属种类也受到限制，因为此法要求单体有高度的抗氧化和溶解性能，如含 Ni、Rh 等的聚合物就不适合用此法合成。



3.3 双炔加成反应法

双炔加成合成是针对另一种结构形式即金属原子处于杂环中的刚性棒状高分子的合成方法[11,22]。如(eq10)和(eq11)就是其中典型的例子。



这种方法中，两个单体上的炔基与金属原子发生加成，形成共轭金属环，并且不断地经历加成—聚合—加成—聚合反应，最终得到高分子量的刚性聚合物。双炔加成合成仅适用于 Zr、Co 系列金属杂环刚性棒状高分子的合成[12,23]。

4 性 质

刚性棒状金属有机高分子具有大共轭结构和分子刚性，分子中又包含有金属的 d 轨道，结构上的这样一些情况使得该类化合物具备了许多特殊的性质。

4.1 溶解性

长期以来，限制金属有机聚合物研究及其材料的开发一个很重要的因素就是它们的溶解性能极差，大部分的金属有机聚合物都很难找到合适的溶剂将其溶解以进行表征或是加工。然而，大多数已见报道的刚性棒状金属有机高分子都能溶于二氯甲烷、苯、四氢呋喃、甲苯等多种有机溶剂中，这主要是因为大多数的此类化合物在金属中心的周围都引入了 PBu_3 这样的长链有机基团[23]，这样一来，化合物在有机溶剂中的溶解性就得到了很大的改善。

4.2 三阶非线性光学性能

1986 年，Martin Marietta 课题组[4]系统地报道对刚性棒状金属有机高分子三阶非线性光学性能的研究结果。具有大 π 电子离域体系的化合物如共轭聚合物一般都具有非线性光学性能(NLO)；而在这样的离域体系中再引入具有 d 电子轨道的低氧化态过渡金属时，其非线性光学性能特别是三阶非线性光学性能将更为优良[4,23]。

4.3 化合物液晶态的各向异性

许多的刚性棒状金属有机高分子都具有液晶态，由于发生定向排列，当它们处于电磁场中时将表现出明显的各向异性[5]。具有相同有机单元的此类高分子在电磁场中的排布方向还会因金属中心种类的不同而有所不同，这是由于过渡金属原子的性质以及金属-碳键的性质的不同而造成的[5]。

4.4 界面性质

近年来，聚合物材料在电子设备上应用的迅速增长，使得人们对金属有机聚合物的界面性质产生了极大的兴趣，特别是对刚性棒状金属有机聚合物膜，人们采用了 XPS[1]，NEXAFS[24]等多种先进技术对其表面进行研究，结果发现这类薄膜具有非常好的粘接性能和机械性能。与 Al、Cr 等金属结合的 Pt-DEBP、即 $-Pt(PEu_3)_2-C\equiv C-\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle-C\equiv C-_n$ 和 Pd-DEBP 刚性膜已被充分研究并在气敏传感器等方面得到了应用[2,7]。

4.5 导电性

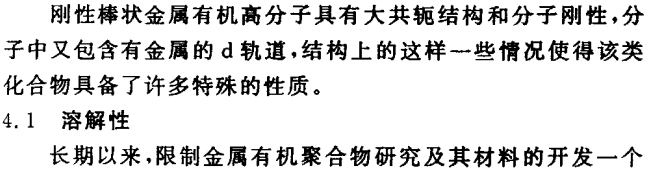
此类高分子具有大的共轭结构，π 电子离域体系，并且在分子中包含有金属中心，整个结构是非常利于电子传递的。因此，刚性棒状金属有机高分子具有很好的导电性[23]。

4.6 稳定性

金属有机单体反应活性高，稳定性很差，大多数的单体在空气中难以稳定存在，这是金属有机化学研究中的一大难点。然而，金属有机聚合物的稳定性就好得多，而刚性棒状金属有机高分子具有共轭结构，不仅有许多在空气中能长时间稳定存在，遇到酸碱或其它活性较高的化合物时也不太容易反应[23]。另外，它们还具有良好的热稳定性，如化合物 $-Pt(PBu_3)_2-C\equiv C-C\equiv C-_n$ 在空气中热分解温度高达 270℃；而在氮气中则更高达到 350℃[25]。

4.7 化学降解

此类聚合物一般不会发生化学降解反应，但当它们遇到配位不饱和的配合物时，会发生化学降解而生成小分子金属有机化合物[17,19]，其降解方程式如(eq12)和(eq13)：



这些降解反应往往伴随在聚合合成过程中发生，成为影响合成产物最终分子量及其分布的一个重要的因素。

5 应用前景

刚性棒状金属有机高分子由于发展历史相对较短，其应用研究甚不成熟。到目前为止，已成功开发成材料的仍非常少，主要有：(1) Pt、Pd 系列刚性棒状聚合物薄膜，用作声波湿度传感器表面的气敏薄膜[2,7]；(2) 用作发光二极管(LED)[8]。

然而，该类高分子具有诸多特殊的性能，所以在应用上将有很广泛的前景。学者们预测，此类高分子在不久的将来可以开发成为多种非线性光学材料、光电子材料、分子器件以及导电聚合物材料等[2,4,5,7]。

6 结 语

综上所述，刚性棒状金属有机高分子是金属有机聚合物的一个重要的分支，虽发展历史不长，但到目前为止已经有几百种

的品种被成功合成;它具有复杂的价键结构,特殊而优良的性质,必将具有广泛的应用前景;但是关于它的开发研究并尚不成熟,有待于进行更深入的工作,这是一个大有可为的领域,相信,随着开发研究的进一步深化,这类化合物将会给未来科学技术注入生机和活力。

参考文献:

[1] Arimoto F S, Haven A C. [J]. J Am Chem Soc, 1955, 77(22): 6295-6297.
[2] Polzonetti G, Russo M V, Infante G, et al. [J]. J Electron-Spectroscopy and Related Phenomena, 1997, 85(1): 73-80.
[3] Khan M S, Davies S J, Kakkar A K, et al. [J]. J Organomet Chem, 1992, 424(1): 87-97.
[4] Frazier C C, Guha S, Chen W P, et al. [J]. Polymer, 1987, 28(4): 553-555.
[5] Takahashi S, Takai Y, Morimoto H, et. al [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1984, (1): 3-5.
[6] Fujikura Y, Sonogashira K, Hagihara N, et al. [J]. Chem Lett, 1975, 1967-1968.
[7] Polzonetti G, Iucci G, Russo M V, et al. [J]. Chem Phys Lett, 1998, 292(4-6): 515-523.
[8] Sonogashira K, Fujikura Y, Yatake T, et al. [J]. J Organomet Chem, 1978, 145(1): 101-108.
[9] Köhler A, Younus M, Mandhary M R A, et al. [J]. Synthetic Metals, 1999, 101(1-3): 246-247.
[10] Takahashi S, Murata E, Sonogashira E, et al. [J]. J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1980, 18(2): 661-669.
[11] Ohkubo A, Aramaki K, Nishihara H, et al. [J]. Chem Lett, 1993, 821.
[12] Mao S H, Tilley T D, [J]. J Am Chem Soc, 1995, 117(19): 5365-5366.
[13] Irwin M J, Jia G, Payne N C, et al. [J]. Organometallics, 1996, 15(1): 51-57.
[14] Fyfe H B, Mlekuz M, Zargarian D, et al. [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1991, (3), 188-190.
[15] Yamamoto T, Morikita T, Maruyama T, et al. [J]. Macromolecules, 1997, 30(18): 5390-5396.
[16] Lavastre O, Even M, Dixneuf P H, et al. [J]. Organometallics, 1996, 15(6): 1530-1531.
[17] Bunten K A, Kakkar A K. [J]. Macromolecules, 1996, 29(8): 2885.
[18] Ricci A, Sterzo C L. [J]. J Organomet Chem, 2002, 653(2): 117-194.
[19] Sonogashira K, Kataoka S, Takahashi S, et al. [J]. J Organomet Chem, 1978, 160(1): 319-327.
[20] Lewis J, Khan M S, Kakkar A K, et al. [J]. J Organomet Chem, 1992, 425(2): 165-176.
[21] Sonogashira K, Ohga K, Takahashi S, et al. [J]. J Organomet Chem, 1980, 188(2): 237-241.
[22] Lucht B L, Mao S S H, Tilley T D. [J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(18): 4354-4365.
[23] Nguyen P, Gomez-Elipe P, Manners I. [J]. Chem Rev, 1999, 99(6): 1515-1548.
[24] Russo M V, Infante G, Polzonetti G, et al. [J]. J Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1997, 85(1): 53-64.
[25] Hagihara N, Sonogashira K, Takahashi N, et al. [J]. Adv Polym Sci, 1981, 41(1): 149-153.

Rigid rod-like organometallic polymers

GONG Lei, HE Guo-mei, XIA Hai-ping, DING Ma-tai

(Department of Material Science and Engineering, Amoy University, Xiamen 361005, China)

Abstract: This paper summarizes the organic bridge polymers that contain transition metals and rigid rod-like organometallic polymers, i. e the categories, preparation, properties and application of the rigid rod-like organometallic polymers.

Key words: **organometallic polymers; rigid rod-like molecular; conjugated polymers**

(上接第 409 页)

[6] Jacobson Joseph M. [P]. US: 6120588, 2000-09-19.
[7] Dallsa A L. [J]. IEEE, 1977, ED-24(7): 827.
[8] Croucher M D, Harbour J, Hopper M, et al. [J]. Photographic Science and Engineering, 1981, 25(2): 80-86.
[9] Toyashima Y, et al. [J]. Photographic Science and Engineering, 1977, 21(1): 29.
[10] 田民波,等. 电子显示[M]. 北京:清华大学出版社,2001.
[11] Osaka I O. [P]. US: 3668106, 1972-07-06.
[12] Comiskey C. [P]. US: 6327072, 2001-12-04.
[13] 井上修,等. [P]. 日本:特开昭 64-86116, 1989.
[14] Barrett, Comiskey, Albert, et al. [J]. Nature, 1998, 394(1): 253.
[15] Sheridon, Nicholas K. [P]. US: RE37085, 2001-03-06.
[16] Jacobson, Joseph M. [P]. US: 5961804, 1999-10-05.
[17] 宋 健,等. 微胶囊化技术及应用 [M]. 北京:精细化工出版中心, 2001.
[18] Enevold, Karl C. [P]. US: 5916790, 1999-06-29.
[19] Matsukava H. [P]. US: 3789015, 1974-07-02.
[20] Chen Jim-ling, Rodson, et al. [P]. US: 6133197, 2000-10-17.
[21] Nagano, Hideo, Niwa, et al. US: 5558820, 1996-09-24.
[22] Halle, Olaf, Podszun. [P]. US: 6020385, 2000-02-01.
[23] Oba, Shota, Shigehiro, et al. [P]. US: 6333754, 2001-12-25.
[24] Morita, Mitsunobu, et al. [P]. US: 6400492, 2002.-06-04
[25] Lin Pinyen, Pan, David H, et al. [P]. US: 6529313, 2003-03-04.
[26] Bevery Fitzhenry-ritz. [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 1981, ED-28(6): 1125.
[27] Jacobson, Joseph M, Drzaic, et al. [P]. US: 6323989, 2001-11-29.
[28] 贺 鹏,赵安赤. [J]. 高分子通报,2001, (1): 74-82.
[29] Victor A, Soloukhina, Posthumusa W. [J]. Polymer, 2002, 43: 6169-6181.
[30] Pearlman, Kenneth N, et al. [P]. US: 5216530, 1993-06-01.
[31] Fergason, James L. [P]. US: 4579423, 1986-06-01.
[32] Hsu, Ying Yen. [P]. US: 6174467, 2001-01-16.
[33] Halle, Olaf, Struver, et al. [P]. US: 6251314, 2001-06-26.
[34] Buirley, William L, Koopman. [P]. US: 4433637, 1984-02-28.
[35] Nakao E S, et al. [P]. US: 6441881, 2002-08-27.
[36] Motoki Y Y, et al. [P]. US: 6399164, 2002-06-04.
[37] Igaue I T, et al. [P]. US: 5972493, 1999-10-26.
[38] Barrett C, et al. [P]. US: 6120839, 2000-09-19.

The microcapsule process & application in electronic paper

LI Lu-hai[1,3], HE Jun-yong[2,3], ZHANG Shu-fen[1], LI Hua-feng[3], CHEN Chang-xue[3], YANG Jin-zong[1], ZOU Jing[1,3]

(1. State Key Lab. of Fine Fhemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;
2. Chemical Institute of Tianjin University, Tianjin 300010, China; 3. Institute of China Lucky Film Corp., Baoding 071054, China)

Abstract: Many display technologies applied in electronic paper are disturbed by the shortage of instability and short life-span. Based on the latest reports and our experiments, the microcapsule process and its improvements are described in this paper. Such as the in-situ polymerization, the agglomeration polymerization, the polish up of microcapsule surface with polymerization inhibitor and the capsule dispersion improved by couple-preventing agents. The encapsulating of electrophoretic particles includes organic, inorganic and nano particles. The properties of electronic paper that based on the elctrophoretic display, LCD, gyricon and magnetic display were improved effectively by the application of microcapsule. The industrialization of electronic paper was promoted by the microcapsule technology greatly.

Key words: **microcapsule; electronic paper; electronic ink; dispersion; display**