

林展如 编著

金属有机聚合物



成都科技大学出版社

金属有机聚合物

71.225

出版社

金属有机聚合物

林展如 编著

成都科技大学出版社

内 容 简 介

本书除绪论外，共分五章，书中以较多的图表及参考文献，为合成具有特殊功能的高分子材料提供了重要的依据，内容丰富，取材新颖，为国内比较系统介绍金属有机聚合物的一本专著。

本书可供大学化学系、化工系和高分子材料以及催化专业的研究生、高年级学生作为教学参考书，也可供科研单位的科技工作者参考。

金 属 有 机 聚 合 物

林展如 编 著

成都科技大学出版社出版

四川省新华书店发行

四川省郫县印刷厂印刷

开本：787×1092 1/32 印张：11

1987年4月第1版 1987年4月第1次印刷

印数：1—1700 字数：235千字

ISBN7—5616—0000—3 /T·1

统一书号 15475·20

定价：1.82元

前 言

随着现代科学技术如宇航、深潜等新型工业技术的出现，迫切需要具有高强度、高模量和导电性、光电性、透磁性以及耐烧蚀等性能的高分子材料。为了探索这类材料的制备方法、结构和性质等。近年来，在金属有机化学和聚合物化学的基础上，在分子化学中，又形成了一门新的分支——金属有机聚合物化学。

自七十年代以来，虽然金属有机聚合物不断出现，但是国际上仅有少数论文集发表，尚无专著问世。

我国的金属有机聚合物，特别是过渡金属有机聚合物的研究开展较晚，这方面的参考书不多。为此，作者收集了近年来各国在金属有机聚合物化学方面的研究成果和有关文献，结合作者在国外进修期间的一些科研成果编著成书。试图在金属有机化学和聚合物化学的基础上，比较系统地全面地介绍金属有机聚合物的合成和它的特性，以期引起人们的注意。

本书着重介绍了金属有机加聚物，缩聚物、配聚物和耐热金属有机聚合物的制备、性质和用途；耐热性、导电性与结构的关系；书未列出主要参考文献，供读者参考。

在编著本书过程中，得到了成都科技大学徐僖教授的具体指导，四川大学肖森教授对金属有机化合物和聚合物的命

名作了审定,四川轻化工学院薛志序付教授逐章给以校阅,成都科技大学出版社的同志给以支持,四川泸州火柴-泡沫塑料厂的赞助,作者在此表示衷心的感谢。最后,还应当感谢美国马萨诸塞州立大学高分子材料研究中心Lenz, R.W.教授和化学系Rausch, M.D.教授的鼓励和帮助。

由于作者水平有限,缺点和错误在所难免,敬请读者批评指正。

林展如 1986年9月于成都四川师范大学

目 录

绪 论

- § 0—1 金属有机聚合物的发展史及展望…………… (1)
- § 0—2 金属有机聚合物的分类…………… (3)

第一章 金属有机加聚物

一 乙烯基类金属有机聚合物

- § 1—1 聚乙烯基二茂铁的合成及性能…………… (5)
- § 1—2 乙烯基二茂铁的游离基型共聚合反应…………… (30)
- § 1—3 大分子侧链上含二茂铁基的其它
金属有机聚合物…………… (34)
- § 1—4 乙烯基金属有机羰基化合物的聚合反应…………… (42)

二、 异丙烯基金属有机聚合物

- § 1—5 异丙烯基二茂铁的阳离子型聚合反应…………… (64)
- § 1—6 1,1'-二异丙烯基二茂金属 (Fe、Ti、Sn)
的聚合反应…………… (77)

三、 乙炔基金属有机聚合物

- § 1—7 乙炔基二茂铁的聚合反应…………… (87)
- § 1—8 乙炔基有机硅聚合物…………… (92)

四、 含 I V A 族的金属有机聚合物

- § 1—9 锡的金属有机单体及其聚合反应…………… (98)
- § 1—10 锆的金属有机单体及其聚合反应…………… (104)
- § 1—11 铅的金属有机单体及其聚合反应…………… (105)

第二章 金属有机缩聚物

- § 2—1 金属有机缩聚物的重要合成方法
——界面缩聚法……………(108)
- § 2—2 IVB族 (Ti, Zr, Hf) 的金属有机缩聚物 ……(110)
- § 2—3 IVA族 (Si, Ge, Sn, Pb) 的金属
有机缩聚物……………(125)
- § 2—4 VIII族 (Fe, Ru, Ni, Co, Pt, Pd等) 的
金属有机缩聚物……………(133)
- § 2—5 过渡金属卤化物对聚合物的改性……………(155)
- § 2—6 As, Sb, Sn等金属有机缩聚物的
抗菌性能……………(163)

第三章 耐热金属有机聚合物

- § 3—1 含二茂铁的硅烷和硅氧烷聚合物……………(169)
- § 3—2 含碳硼烷的聚合物……………(173)
- § 3—3 含酞花青结构的耐热聚合物……………(185)
- § 3—4 次膦酸盐聚合物……………(190)
- § 3—5 主链上含—P—N—键的耐热聚合物
——聚膦酰脲……………(194)
- § 3—6 主链上含B—N结构的耐热聚合物……………(199)
- § 3—7 聚(有机)磷—膦新型的弹性体和耐热材料…(201)
- § 3—8 含环三磷腈结构的耐热聚合物……………(215)

第四章 金属有机配位聚合物

- § 4—1 螯合物与金属配聚物的合成方法……………(219)
- § 4—2 高分子配位体与金属离子的配位聚合反应…………(223)
- § 4—3 低分子配位体与金属离子的配位聚合反应…………(224)

§ 4—4	双β—二酮的金属配聚物·····	(227)
§ 4—5	单桥联和双桥联的金属配聚物·····	(230)
§ 4—6	酞花青镶嵌型的金属配聚物·····	(235)
§ 4—7	Schiff碱型的金属配聚物·····	(236)
§ 4—8	含吡啶环的金属配聚物·····	(248)
§ 4—9	高疗效抗癌药物——含Pt, Pd等配聚物·····	(253)
§ 4—10	含Eu ⁺³ 和Tb ⁺³ 的配聚物·····	(260)

第五章 金属有机聚合物的耐热性和导电性与结构的关系

一、金属有机聚合物的耐热性与结构的关系

§ 5—1	二茂铁聚合物的耐热性·····	(266)
§ 5—2	二茂铁基对聚硅氧烷和聚硅烷耐热性的影响·····	(278)
§ 5—3	金属元素对聚硅氧烷耐热性的影响·····	(284)
§ 5—4	聚乙烯基二茂金属(Fe、Ru)的多重转变·····	(289)
§ 5—5	金属有机缩聚物的耐热规律性·····	(296)
§ 5—6	金属有机配聚物的耐热规律性·····	(299)

二、金属有机聚合物的导电性与结构的关系

§ 5—7	二茂铁聚合物的导电性与结构的关系·····	(305)
§ 5—8	金属有机配聚物的导电性与结构的关系·····	(316)
§ 5—9	聚金属酞花青的导电性能·····	(325)
§ 5—10	乙烯基类金属有机聚合物与化学修饰电极·····	(335)
参考文献·····		(340)

绪 论

§ 0—1 金属有机聚合物的发展史及展望

随着科技的蓬勃发展,金属有机聚合物已成为近年来十分活跃的研究领域之一,科学家们已研制出许多在主链上或侧链上含金属的聚合物。与一般的聚合物比较,金属有机聚合物可由44种以上的金属元素参与组成,过渡金属元素尚能以变价形式存在,种类繁多,物理和化学性能独特,而一般的聚合物仅能由有限元素(C、H、S、P、Cl、Br、O、和F)所组成,因此,金属有机聚合物的潜在研究领域十分宽广。

金属有机聚合物具有较高的介电常数,良好的耐热性、独特的流变性、抗氧化性以及大部分化学试剂的稳定性,使其可用作催化剂、阻燃剂、光敏剂、高、低温稳定的弹性体、耐热材料、导体和半导体、抗辐射材料、特种涂料(例如,抗菌和抗辐射油漆)和抗癌药物等。特别是某些特殊性能已引起人们极大的兴趣。锡的聚酯具有抗真菌和抗细菌的性能;金属酞花青的聚合物是著名的半导体材料;聚合物担载的金属有机络合物可作为均相和非均相催化剂和有机试剂,这一切近年来发展很快,广泛用于加氢、醛化、羰基化、手性化合物的合成、固氮反应以及生物酶的研究中。

第一次世界大战前后,科学家们都集中精力研制含B—B、B—N、B—P、P—N、Si—O和Si—B等所谓“元素无机聚

合物”对金属有机聚合物的研究不多。1951年Kealy和Pauson发现了 η^5 -双环戊二烯基(络)铁(即二茂铁)——一种夹心结构的化合物,合成了一类以过渡金属与一个或更多个 π -环戊二烯基为配位基(或广义上说以含 π -键芳香环体系作为配位基)的金属有机化合物,称为二茂金属(Metallocene)。二茂铁在通常的条件下,不发生催化加氢反应和Diels—Alder反应,甚至在470℃仍不发生热解。Nesmeyanov等证实二茂铁在Raney镍催化下的加氢反应需在300℃和30兆帕的情况下才能进行。用现代分子轨道法和配位场理论,都说明这种分子能够稳定的存在,其原因是上下两个环中的 π 轨道和中央过渡金属原子的五个d轨道相互作用生成配位键的稳定络合物的分子。1952年Woodward、Rosenblum和Whiting等报导了二茂铁能发生Friedel—Crafts型酰基化反应。1955年Arimoto和Haven报导了乙烯基二茂铁能发生游离基型聚合反应及与苯乙烯、氯丁二烯、甲基丙烯酸甲酯的共聚合反应,开创了结合金属有机化学和聚合物化学特点的一门科学新分支——金属有机聚合物化学。并在六十年代掀起了一股以研究二茂铁聚合物为主的“二茂铁热”。如果说,五十年代科学家们热衷于研究元素无机聚合物;六十年代以极大兴趣研究金属有机缩聚物;那么,七十年代便进一步深入到研究含Mn、Cr、Mo、W、Co、Ir和Fe等金属有机聚合物,这些研究成果极大地推动了金属有机聚合物化学的发展。八十年代,科学家们着重研究用作耐热材料和导电材料的金属有机聚合物。应当指出,在金属有机聚合物化学的发展中,苏联的Korshak、Nesmeyanov,美国的Pittman、Rausch和

Carraher等都作出了杰出的贡献。

1970年, Neuse和Rosenberg发表了第一本金属有机聚合物的著作《Metalocene Polymers》, 全面总结了六十年代以来茂金属聚合物的进展, 直至今天, 这本书仍有参考价值。1978年, Carraher、Sheats和Pittman共同编辑出版了一本有关金属有机聚合物的论文集《Organometallic Polymers》, 此后, 他们又根据1980年在美国S·Lewis和1983年在Washington D.C.的学术会议, 编辑出版了另外两本论文集, 《Advances Organometallic and Inorganic Polymer Science》和《Organometallic Polymers》, 把金属有机聚合物化学推向了一个崭新的阶段。

然而, 由于对许多金属有机单体的物理和化学性质的研究不够: 金属有机单体的溶解性差和对空气敏感, 给合成工作带来很大的困难。大多数金属(特别是过渡金属)有机聚合物的原料价格十分昂贵, 在推广应用上受到极大的限制。因此, 大多数金属有机聚合物, 目前还只能作为“精细高分子”用于某些特殊的场合, 因此, 这一研究领域目前还处于早期的萌芽阶段。然而, 随着宇航、深潜等科技的迅速发展, 迫切需要轻质、高强、耐热等性能的材料, 这将使具有特殊性能的金属有机聚合物具有巨大的生命潜力, 将促使高分子化学的这一分支迅猛发展。

§ 0—2 金属有机聚合物的分类

随着金属有机聚合物的日益增多, 为便于进一步研究, 有必要将它分类。由于它是一门年轻的学科, 目前还没有比较统一的分类法。比较合理的分类是Carraher按含金属

有机基团结合到聚合物主链上的反应方式，分成金属有机加聚物，金属有机缩聚物、金属有机配位聚合物以及聚合物担载金属有机催化剂等几类。

值得指出的是六十年代，人们习惯上把含F、Si、Al、Ti、B、P等聚合物，一般称为“元素有机聚合物”，把含N、S等称为“无机聚合物”。但是，随着金属有机聚合物日益增多，它与无机和元素聚合物的界限正在消失。这些所谓无机或元素有机聚合物，由于它们的耐热性和导电性，可以纳入金属有机聚合物的研究范畴。正如Pittman等主编的论文集《*Organometallic Polymers*》一书的序言中指出：“虽然，某些材料，例如，磷腈聚合物和硫腈聚合物，本应属于无机聚合物而不是金属有机聚合物，但是，由于它们与所讨论的金属有机聚合物类型关系十分密切，故将它们也列入本书所讨论的范围”。Sheats在“*History of Organometallic Polymers*”一文中也把聚磷腈、次磷酸盐聚合物，甚至把氮化硫聚合物等一类典型的无机聚合物当成金属有机聚合物予以详细讨论。Carragher在“*Organometallic Polymers*”一文中也有类似的论述。Cassidy在其《*Thermally Stable Polymers Syntheses and Properties*》一书中也把含P、B、N等聚合物归并到金属有机聚合物的范畴。为了便于研究和发展这类新型材料，我们将一些表现出金属有机聚合物特性的无机或元素有机聚合物也纳入一起讨论。因此，可分金属有机加聚物，金属有机缩聚物，耐热金属有机聚合物，金属有机配位聚合物等。

第一章 金属有机加聚物

自二十世纪五十年代 Pauson 等发现二茂铁及 Arimoto 和 Haven 开创了金属有机聚合物化学以来,许多学者都竞相研究金属有机聚合物,当时,对金属有机加聚物的研究并不多,而是以二茂铁的缩聚物为主。直到七十年代, Pittman 和 Rausch 开始系统地研究了含 Mn、Cr、Co、Mo、W 和 Fe 等乙烯基类环戊二烯基单体的聚合反应和共聚合反应,并测定了这些单体的 Q 、 e 值。Pittman、Rausch、Neuse 和 Sheats 等先后发表了许多有关金属有机加聚物的著作和评论。本章讨论的是乙烯基、异丙烯基、乙炔基等金属有机单体以及乙烯基金属有机羰基化合物的游离基型和离子型聚合反应。

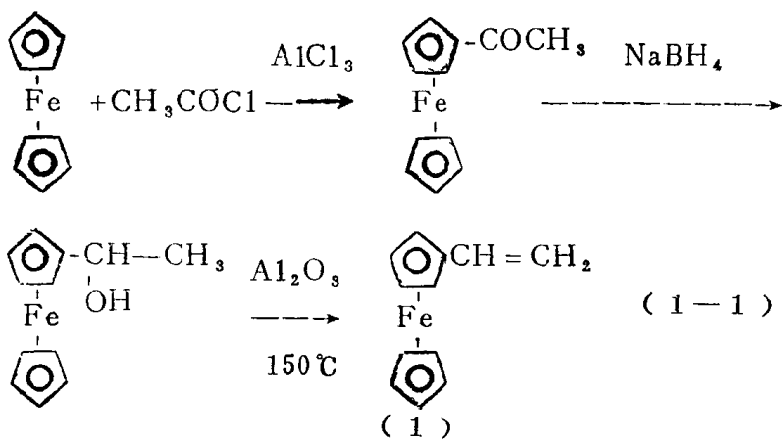
一、乙烯基类金属有机聚合物

§1—1 聚乙烯基二茂铁的合成及性能

(一) 乙烯基二茂铁的聚合反应

乙烯基二茂铁,是人们研究得最早的金属有机单体之一,是由二茂铁经 Friedel—Crafts 乙酰化后,再还原和脱水等反应来制备(见式 1—1)。

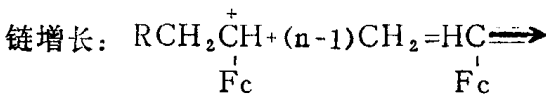
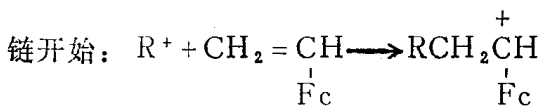
乙烯基二茂铁是一种橙黄色、对空气略为敏感的晶体 ($m \cdot p \cdot 55^\circ C$),易溶于芳烃溶剂。二茂铁和大多数过渡金属 π -络合物一样,具有供电子基团,因此,乙烯基二茂铁的

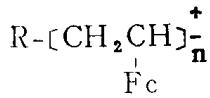


一个显著特点,是乙烯基上有较高的电子云密度。所以,乙烯基二茂铁及类似的单体,一般都能进行游离基型和阳离子型聚合反应而不能进行阴离子型聚合反应。乙烯基二茂铁的聚合反应,常用的引发剂是过硫酸盐和重氮化物,前者用于乳液聚合反应,得到的是低分子量的油状物;后者用于本体聚合和溶液聚合,得到的产物分子量亦不高。但不能用过氧化物作引发剂(由于乙烯基二茂铁易被氧化)。

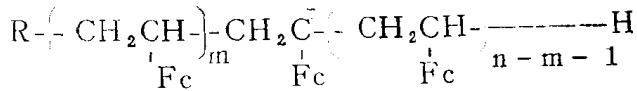
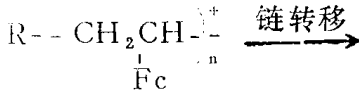
乙烯基二茂铁的阳离子型和游离基型聚合反应机理分别介绍如下:

阳离子型聚合反应机理



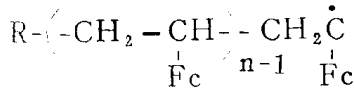
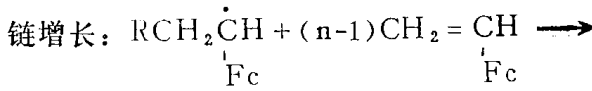
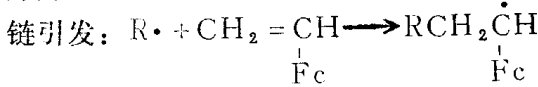


链终止和链转移:

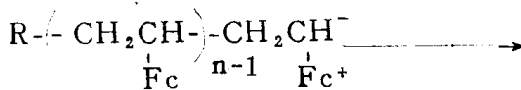
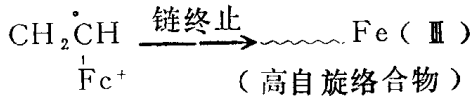
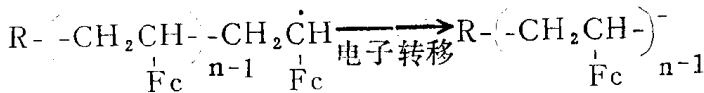


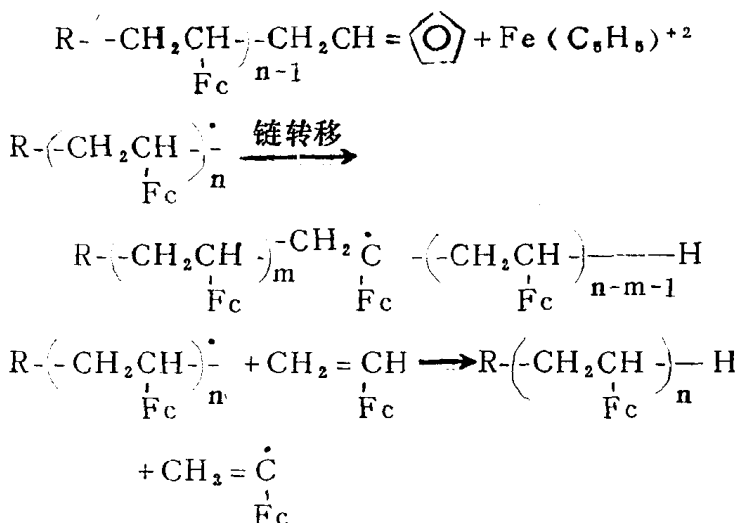
→ 带支链的聚合物

游离基型聚合反应机理



链转移和链终止





从以上反应可以看出，乙烯基类金属有机单体的游离基聚合反应机理，不同于一般的乙烯基类单体，尤其是它的链转移和链终止反应。

(二) 乙烯基二茂铁游离基型聚合反应中的链终止机理

从上述的聚合反应机理可以看出，增长中的大分子链能发生分子内的电子转移反应，电子从二茂铁基中的铁转移到增长中的游离基链端基，结果生成含高自旋 $\text{Fe}(\text{II})$ 的高分子络合物，并导致链的终止。对于分析聚合物盐类中铁的氧化态十分理想的 Mössbauer 光谱证实了这一机理。图 1—1 为乙烯基二茂铁及其聚合物的 Mössbauer 谱图。

显然，单体乙烯基二茂铁的 Mössbauer 谱图（图 1—1）基本上与二茂铁（图 1—2）所示相似，而聚乙烯基二茂铁的谱图，却明显地出现一个肩峰，这是由于 $\text{Fe}(\text{II})$ 的存在

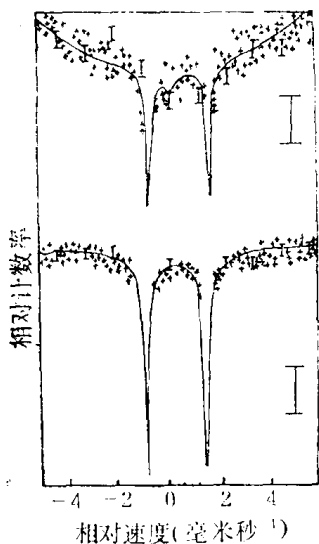


图1—1 聚乙烯基二茂铁(上)
及单体(下)的Mössbauer谱图
(在苯中溶液聚合, $\bar{M}_n=5600$)

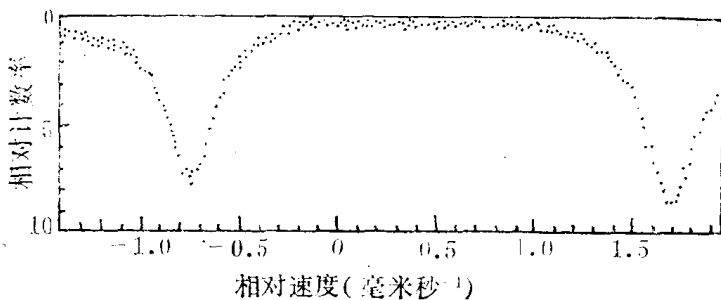


图1—2 二茂铁的Mössbauer谱图(77K)

所致。表征二茂铁两个边峰(Outer Peaks)的同质异能移(Isomer Shift), $I, S = 2.37 \pm 0.02$ 毫米/秒, 四极矩分裂(Quadrupole Slitting) $Q, S. = 2.37 \pm 0.02$ 毫米/秒,