

北京大学化学科学译丛-1

高分子金属络合物

F. Ciardelli E. Tsuchida D. Wöhrle 编

张志奇 张举贤 译

李福绵 审订

北京大学出版社
北 京

著作权合同登记 图字:01-1999-1169

图书在版编目(CIP)数据

高分子金属络合物/(日)土田英俊等著;张志奇,张举贤译.
—北京·北京大学出版社,1999 6
(北京大学化学科学译丛-1)
ISBN 7-301-04117-9

I. 高… II ①土… ②张… ③张… III 金属络合物
IV 0641 4

书 名 高分子金属络合物

著作责任者 张志奇

责任编辑 赵学范

标准书号 ISBN 7-301-04117-9/O·435

出版者 北京大学出版社

地 址 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址 [http //cbs pku edu cn/cbs htm](http://cbs.pku.edu.cn/cbs.htm)

电 话 出版部 62752015 发行部 62754140 编辑室 62752038

电子信箱 [zpup@pup pku edu cn](mailto:zpup@pup.pku.edu.cn)

排版者 高新特公司激光照排中心

印刷者 北京大学印刷厂

发行者 北京大学出版社

经 销 者 新华书店

850 毫米×1168 毫米 32 开本 11 75 印张 300 千字

1999 年 6 月第一版 1999 年 6 月第一次印刷

定 价 20 00 元

F. Ciardelli · E. Tsuchida · D. Wöhrle

Macromolecule-Metal Complexes

With 94 Figures and 19 Tables



Springer

本书的中文版由德国 Springer 出版公司授权于北京大学出版社出版

Originally published in English under the title .

“Macromolecule-Metal Complexes” by F. Ciardelli ,

E Tsuchida , and D. Wöhrle

Copyright © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1996

All Rights Reserved

内 容 简 介

本书译自德国 Springer 出版公司 1996 年出版的“Macromolecule-Metal Complexes”(高分子金属络合物,简称 MMC)一书。该书由三位著名学者——意大利的 Ciardelli 教授,日本的 Tsuchida(土田英俊)教授和德国的 Wohrle 教授主编,并组织了国际上在这个研究领域非常活跃的十位专家撰写。

本书从介绍 MMC 的基本状况出发,从化学、物理、生物和材料科学的角度对 MMC 的合成、结构和性能,生物体系中的 MMC 进行了全面、系统的论述,既包括基本理论、新结构的研究方法,又重点介绍了包括气体输运、电荷转移、催化等特殊功能的最新研究成果。该书不仅提供了有关 MMC 的最新信息,还特别倾注作者在研究过程中的大胆构思和研究哲学,并在方法论及拓展研究方面有所启示。另外该书还提供了非常翔实的参考资料,读者可以方便地查阅到具体的实验方法。作为 MMC 研究领域中的一本颇具权威的专著,本书的出版将会促进具有各种专门知识的科学家在这一领域深入耕耘,并有可能开辟新的研究领域,创造出更多的新型功能材料。

本书可供从事功能高分子工作的科研、工程技术人员、高等院校有关专业师生参考。

译 序

高分子金属络合物(MMC)是功能高分子研究领域中的一个重要内容。这是由于生命现象中的能量转化和高选择性催化活性等特殊功能无不涉及 MMC。MMC 的研究涉及多个学科,高分子合成化学的发展使得具有新结构并表现出新功能的高分子层出不穷;随着先进、精密检测方法的出现,MMC 结构和功能的研究日趋深入,现在已每两年召开一次国际性的 MMC 学术会议。

本书是第一本较全面、系统地介绍 MMC 的基本理论、合成、结构与功能的专著。本书由意大利的 Ciardelli 教授,日本的 Tsuchida(土田英俊)教授,德国的 Wöhrle 教授共同主编。三位作者以其渊博的学识对全书进行了精心编排,组织十位在该领域有造诣的专家共同撰写完成。第一章和第六章由三位主编共同撰写,分别介绍了 MMC 的基本情况并对这一研究领域未来的发展做了展望,第二章由意大利的 Pomogailo 和 Ciardelli 教授共同完成,主要论及 MMC 的合成及结构表征;第三章由荷兰的 Reedijk 教授执笔,主要论述有关生物体系中的 MMC;第四章的作者为土田英俊教授、武冈真司教授、西出宏之教授等,内容涉及 MMC 的电子过程;第五章由金子正夫教授和 Wöhrle 教授完成,主要内容为 MMC 的光引发电子转移。本书的另一特点是列举了大量的原始参考文献,便于读者深入研读。承蒙本书作者之一,日本早稻田大学土田英俊教授推荐和鼓励,谨将此书译献给读者。

北京大学化学学院高分子科学与工程系副教授李子臣博士对中文译稿细心校核,北京大学出版社赵学范副编审在该书的出版过程中给予很大支持。本书的出版还得到河南大学的大力支持。谨在此表示深深的谢意。

对于原著中一些化学术语及物理量符号与单位的表述,有些进行了换算,有些加了注释,但涉及到图与表中不便修改处,则基本维持原貌,敬请读者原谅。此外,限于译者的学术水平,翻译中不妥和疏忽之处在所难免,盼望读者多提宝贵意见。

译 者

1998年12月

原 序

高分子金属络合物(MMC)对地球上的生命来说是必不可缺的。不同的 MMC 分别可对光合作用的能量变换、辅助因素和酶的多电子转移和催化作用、血液及其他过程的气体输运等起着重要的调控作用。高分子和被一个配体部分围绕的金属之间的特定结构排列极大地影响 MMC 的活性和选择性。MMC 的一个重要研究领域集中在对生物高分子金属络合物的结构与功能的研究。随着人们对这些体系了解的加深,最近几年人们对合成 MMC 的研究兴趣日益增加,这同时伴随着对小分子金属络合物、有机金属和金属簇研究的加强。

高分子与金属的结合在改善结构高分子材料的功能方面发挥巨大的潜力。“高分子”不单指有机高分子,也包括无机高分子量化合物。金属可以是金属离子、金属络合物、金属螯合物或金属簇。一方面,MMC 无限的结构可能性会产生出具有新的静态和动态特性的产物;另一方面,它也引起电子、质子和小分子的相互作用。该研究领域不论是基本理论还是应用都是高度学科交叉的,因此,关于 MMC 的研究论文和相关国际学术会议的日益增多也就不足为奇了。

本书首次尝试完整地介绍 MMC 的不同科学理论及其应用。本书涉及有关 MMC 结构、合成和形成、以及不同活性和性质等诸多方面。我们相信,MMC 将越来越会引起物理学家、化学家、生物学家、医学家和工程技术人员的研究兴趣。因此,有必要提供有关

MMC 研究的基本状况、应用及发展趋势的全面知识。MMC 提供的科学和技术的挑战可以用莎士比亚戏剧人物哈姆雷特的一句话来描述：

Horatio(哈姆雷特的朋友),天堂里还有很多事情是你想象不到的。(There are more things in heaven, Horatio, than are dreamt of in your philosophy.)

F. Ciardeli, E. Tsuchida, D. Wohrle

目 录

本书使用的缩写词	(VII)
----------------	-------

第一章 绪论和基本状况	(1)
-------------------	-----

1.1 高分子金属络合物(MMC)	(1)
-------------------------	-----

1.2 MMC 的类型,形成和结构特点	(2)
---------------------------	-----

1.3 MMC 的性质和应用	(6)
----------------------	-----

1.4 本书的目的	(9)
-----------------	-----

第二章 高分子金属络合物的合成和结构	(10)
--------------------------	------

2.1 MMC 形成的主要结构原理和特点	(10)
----------------------------	------

2.1.1 可形成 MMC 的高分子配体的分类, 主要条件和原理	(10)
---	------

2.1.2 MMC 形成的一般原理	(26)
-------------------------	------

2.1.3 计算 MMC 速率常数的主要方法	(28)
------------------------------	------

2.1.4 MMC 形成过程中的协同效应	(34)
----------------------------	------

2.1.5 MMC 形成的热力学描述	(36)
--------------------------	------

2.1.6 在络合物形成过程中,高分子配体和过渡金属 化合物的主要变化	(41)
--	------

2.1.7 MMC 组成和结构的表征方法	(47)
----------------------------	------

2.2 I 型 MMC:通过配体或金属离子键合于高分子 载体上的金属络合物	(53)
--	------

2.2.1 以配位键键合于合成有机高分子和无机 高分子化合物上的金属络合物	(53)
--	------

2.2.2 以共价键和离子键键合于合成和无机 高分子化合物上的金属络合物	(63)
---	------

2.2.3	高分子金属螯合物·····	(72)
2.2.4	过渡金属离子的高分子 π -络合物 ·····	(81)
2.2.5	天然高分子形成的高分子络合物·····	(82)
2.2.6	含金属单体的聚合和共聚作力合成 MMC 的一种方法·····	(86)
2.3	I 型 MMC:金属络合物或金属作为聚合物链或 网络的一部分·····	(87)
2.3.1	金属络合物的配体作力聚合物链或网络的 一部分(聚合型金属络合物)·····	(88)
2.3.2	配体和金属作为聚合物链或网络的一部分 (金属配位聚合物)·····	(98)
2.3.3	金属间以共价键键合构成的均链聚合物 (均一金属聚合物) ·····	(101)
2.3.4	金属与另一种元素之间以共价键键合的杂链 聚合物(杂金属聚合物) ·····	(102)
2.3.5	共面叠层高分子金属络合物 ·····	(105)
2.3.6	茂金属作力聚合物链的一部分(聚茂金属) ···	(110)
2.4	II 型 MMC 以物理作用与高分子化合物相连的 金属络合物,零价金属和金属簇·····	(112)
2.4.1	与有机高分子的混合 ·····	(113)
2.4.2	与无机高分子体系的混合 ·····	(122)
第三章 生物体系中的高分子金属络合物·····		(130)
3.1	绪论 ·····	(130)
3.2	有关生物体系中的配体的概述 ·····	(133)
3.2.1	配体的一般配位作用 ·····	(133)
3.2.2	生物体系中与金属键合的配体的概述 ·····	(134)
3.3	存在于生物体系中的金属离子 ·····	(139)

3.3.1	概况	(139)
3.3.2	金属离子的化合价和配位数	(139)
3.4	生物体系中金属络合物的作用	(143)
3.4.1	金属离子的输运和存储	(143)
3.4.2	高分子对小分子的输运和存储	(144)
3.4.3	生物大分子中金属离子的催化作用	(144)
3.4.4	金属离子的药用功能	(146)
3.4.5	生物无机化学原理在聚合物领域里的 非生物学应用	(151)
3.5	结束语	(152)
第四章	高分子金属络合物中的电子过程.....	(153)
4.1	离子传导性高分子材料	(153)
4.1.1	前言	(153)
4.1.2	离子传导性高分子的进展	(154)
4.1.3	高分子中无机盐的离解	(159)
4.1.4	高分子体系中的离子传导机理	(165)
4.1.5	离子传导高分子的性能	(172)
4.1.6	结束语	(177)
4.2	输运现象和小分子的分离	(178)
4.2.1	以金属络合物为载体的促进输运	(178)
4.2.2	固体 MMC 中络合物部分对小分子的 化学选择性可逆键合	(181)
4.2.3	用于促进输运和气体分离的固体 MMC 膜 ...	(186)
4.2.4	氧在多孔 MMC 膜中的表面扩散	(192)
4.3	组合卟啉和氧配位作用	(196)
4.3.1	前言	(196)
4.3.2	固态组合卟啉体系	(197)

4.3.3	两亲卟啉在水中的自组合体	(201)
4.3.4	自组装磷脂卟啉囊泡及其氧配位行为	(209)
4.3.5	作为氧载体的磷脂血红素微球	(215)
4.4	MMC 的催化作用	(220)
4.4.1	基本概念	(220)
4.4.2	以有机高分子为载体,基于单核过渡金属 络合物的催化剂	(223)
4.4.3	涉及过渡金属簇的高分子体系	(232)
4.4.4	无机物载荷的过渡金属络合物	(235)
4.4.5	结束语	(243)
4.5	多电子转移氧化聚合的新进展	(244)
4.5.1	前言	(244)
4.5.2	金属络合物的多电子转移和分子转变	(245)
4.5.3	苯酚的氧化聚合	(252)
4.5.4	二硫化物的氧化聚合	(259)
4.5.5	苯的氧化聚合	(268)
4.5.6	结束语	(270)

第五章 高分子金属络合物的光致电子转移..... (273)

5.1	溶液中的光致电子转移	(274)
5.1.1	速率和机理	(274)
5.1.2	聚合物-侧基 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的光致电子转移 ...	(276)
5.1.3	聚合物-侧基卟啉络合物中的光致 电子转移和能量转移	(283)
5.1.4	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 与胶体微粒之间的光致 电子转移	(287)
5.1.5	分子集合体中的光致电子转移	(289)
5.2	在固/液界面上的光致电子转移.....	(292)

5.2.1	以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 为激发中心的光电化学 电子转移	(292)
5.2.2	大环金属络合物的光致电子转移	(295)
5.2.3	半导体激发中心与起催化剂或电荷介体作用 的金属络合物共存下的光电化学电子转移 ...	(297)
5.3	固体 MMC 的导电和光导行为	(303)
5.3.1	导电性	(304)
5.3.2	光电导性	(310)
5.3.3	光电器件	(313)
5.3.4	非线性光学性质	(315)
5.3.5	烧孔	(316)
第六章	展望	(318)
6.1	MMC 的结构	(318)
6.2	MMC 的性质和应用	(319)
6.3	结束语	(322)
参考文献		(323)

本书使用的缩写词

AA	丙烯酸
AAm	丙烯酰胺
AcAc	乙酰丙酮化物
ADP	腺苷 5'-二磷酸
Asp	天冬氨酸
ATP	腺苷 5'-三磷酸
Bchl- <i>a</i>	细菌叶绿素 <i>a</i>
bpy	联吡啶
BQ	对-苯醌
15C5	15-冠(醚)-5
18C6	18-冠(醚)-6
21C7	21-冠(醚)-7
CMC	羧甲基纤维素
CMCS	氯甲基化(苯乙烯-二乙烯基苯)共聚物
CN	金属离子配位数
Cnd	配位节形成
CoP	钴-卟啉
CpMn	环戊二烯二羰基锰
CoP(py) ₄	5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉合钴(Ⅱ)
CoPPh ₄	5,10,15,20-四苯基卟啉合钴(Ⅱ)
Cys	半胱氨酸
Da	道尔顿,摩尔质量单位,氧原子质量的十分之一,约为 1.65×10^{-24} g

DA	脱羟基氧化铝
DDQ	2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌
dib	对-二异氰基苯
DMF	N,N-二甲基甲酰胺
dmgH	丁二酮肟(合)
DMIIm	1-十二烷基-2-甲基咪唑
dmsO	二甲亚砜
DMSO	二甲亚砜
DPPC	双棕榈酰磷脂酰胆碱
DS	脱羟基二氧化硅
EC	碳酸乙二醇酯
EDTA	乙二胺四乙酸
EPR	顺磁共振
EXAFS	扩展 X 射线吸收精细结构
FAD	黄素腺嘌呤二核苷酸
FeMoco	固氮酶中含铁和钼的辅因子
gr	接枝的
His	组氨酸
HSAB	硬、软酸和碱
H ₂ TPP	四苯基卟啉
H ₄ edta	乙二胺四乙酸
ITO	铟锡氧化物玻璃
L	配体
LADH	肝醇脱氢酶(EC 1. 1. 1. 1)
M	金属
MAA	甲基丙烯酸
MAO	甲基环氧乙烷硫酸铝
MCM	含金属单体

Met	甲硫氨酸,蛋氨酸
MMA	甲基丙烯酸甲酯
MMC	高分子金属络合物
MMCh	高分子金属螯合物
MMO	甲基单氧酶
Moco	在钼酶中(而不是在固氮酶中)发现的含钼的辅因子
MV ²⁺	甲基紫精,1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶噻二氯化物
MX _n	金属化合物,金属盐
NADH	被还原的烟酰胺-腺嘌呤二核苷酸
NASICON	Na-超离子导体
OAc	醋酸根
OOE	低聚氧乙烯
OPS	低聚对-苯基硫酸酯
PAN	聚丙烯腈
P2VP	聚 2-乙烯基吡啶
P4VP	聚 4-乙烯基吡啶
PAAc	聚丙烯酸
PAAI	聚烯丙醇
PB	普鲁士蓝
PC	碳酸丙二醇酯
Pc	酞青
PChE	聚合物螯合效应
PDA	部分脱羟基氧化铝
PDAA	聚二烯丙醇
PDS	部分脱羟基二氧化硅
PE	聚乙烯
PEG	聚乙二醇
PEI	聚乙烯亚胺

P _i	无机磷酸盐
PMA	聚 2-甲基丙烯酰基丙酮
PMEO _n	聚[α -甲基丙烯酰氧基- ω -甲基低聚(氧乙烯)]
PMAAc	聚甲基丙烯酸
PMVK	聚甲基乙烯基(甲)酮, 聚丙烯酮
POE	聚氧乙烯
POP	聚氧丙烯
PP	聚丙烯
PPDPS	聚-对-二苯磷基苯乙烯
PPE	聚 2,6-二甲基亚苯基醚
PPG	聚丙二醇
PPhS	聚甲基- β -苯乙基硅氧烷
PPIX	原卟啉 IX
PPP	聚亚苯
PPS	聚亚苯基二硫醚
PQQ	吡咯并喹啉醌(2,7,9-三羧基-1H-吡咯[2,3-f]-喹啉-4,5-二酮)
PS	聚苯乙烯
PVAc	聚醋酸乙烯
PVAI	聚乙烯醇
PVC	聚氯乙烯
PVCz	聚 N-乙烯吡唑
PVdf	聚偏氟乙烯
PVPd	聚 N-乙烯基吡咯烷酮
pyz	吡嗪
RNR	核(糖核)苷酸还原酶(EC 1.17.4.1)
salen	N,N'-亚乙基双(亚水杨基胺合-)
smdpt	双[(3-亚水杨基胺基)丙基]-甲胺

SME	固体高分子电解质
SOD	超氧化物歧化酶
SRPEs	固体氧化还原聚合电极
Tap	烷基化四吡啶并-四氮杂卟啉
TCNQ	四氰基喹啉并二甲烷
terpy	三吡啶基
THF	四氢呋喃
TPP	5,10,15,20-四苯基卟啉
TpyP	烷基化四吡啶基氧化酞菁
Tyr	酪氨酸,3-对羟苯基丙氨酸
tz	四嗪,四氮杂苯
VA	醋酸乙烯酯
VO(acac) ₂	双(2,4-戊二酮合)氧化钒(Ⅳ)
VO(Bzac) ₂	双(1,3-苯基丁二酮合)氧化钒(Ⅳ)
VO(salen)	(N,N'-亚乙基双(亚水杨基胺合))氧化钒(Ⅳ)
VO(TPP)	5,10,15,20-四苯基卟啉合氧化钒(Ⅳ)
VP	乙烯基吡啶
WLF	William-Landel-Ferry
XOH	2,6-二甲基苯酚

第一章 绪论和基本状况

- 1.1 高分子金属络合物(MMC)
- 1.2 MMC 的类型,形成和结构特点
- 1.3 MMC 的性质和应用
- 1.4 本书的目的

1.1 高分子金属络合物(MMC)

十年以前,经过世界上几个活跃的研究小组的努力,在北京召开了首次“国际高分子络合物讨论会”(MMC I, 1985)。此前,这些研究小组已经认识到,有机和无机高分子化合物与金属盐、金属络合物、金属螯合物、金属簇相结合所得到的材料体系为材料科学的发展提供了巨大的潜力。

高分子在制造各种具有极不相同结构特性和功能性的材料方面是名副其实的多面手,因而能在许多领域得到应用。但有机高分子的热稳定性相对较低,参与重要的电子转移和输运过程的能力也有限,这在某种程度上限制了它的应用。另一方面,无机高分子虽然有较高的热稳定性,却常常有适用面窄和加工性能差的缺点。

显而易见,从广义上来说,高分子与金属的结合,可能大为提高结构高分子材料参与电子转移和输运的能力,拓宽其可能应用的范围,因而可能具有巨大的应用潜力。另一方面,金属及其衍生物包裹在塑性或弹性的聚合物基质中所形成的材料也可能具有独特的机械性能。高分子链或网络不同程度的有序延伸也可能

沿着聚合物骨架为金属离子提供一种新的排列方式。鉴于上述考虑,可以将高分子络合物笼统地定义为由高分子组成的络合物,其典型代表是 MMC(高分子金属络合物),分子聚集体也包括在高分子络合物的范畴内。可以说,高分子与金属相结合提供了无限的结构可能性。若再注意到高分子化合物与金属衍生物之间的相互作用在很多情况下会产生具有新的结构特性以及新的静态和动态特性的产物,则又进一步扩展了这种可能性。此外,此领域无论是应用还是基础研究都具有很强的多学科交叉性质。

本书首次尝试完整地概述关于 MMC 的各种学术见解及其应用。实际上,关于 MMC 已经发表了大量的论文。

过去六年里召开了第二届~第五届高分子络合物讨论会,其论文集^[1~4]广泛地论述了关于 MMC 的主要科研成果。此外,特别是自 20 世纪 80 年代初以来,关于某些课题发表了一些专论^[5~23]和评述性论文^[24~37]。然而,上述出版物中没有一种像本书所尝试的那样包含了对 MMC 全面完整的论述。

1.2 MMC 的类型,形成和结构特点

为了理解 MMC 的结构和功能,有必要先考察一下由生物大分子与金属离子、金属络合物、金属螯合物、金属簇相结合所组成的天然体系(详见第三章):

- 血红蛋白,肌红蛋白 → 气体输运
- 辅因子(cofactors) → 电子相互作用
- 金属酶 → 催化
- 光合作用装置 → 能量转换
- 金属蛋白质及其他 → 各种功能

应当指出,对上述性质而言,高分子与金属及其衍生物的结合是惟一的决定因素。为了详细理解 MMC 的功能,必须考虑不同层次上复杂的分子排列:

- 初级结构(MMC 的组成)
- 二级结构(MMC 单元的空间取向)
- 三级结构(MMC 的整体取向)
- 四级结构(不同 MMC 间的相互作用)

随着对于生物大分子结构和功能认识的更加深入和合成高分子以及小分子金属络合物、螯合物或簇数量的日益增加,近年来 MMC 领域里的研究工作也得到加强。

如图 1.1 所示, MMC 可分成 I 型、II 型和 III 型三种类型。图 1.2~1.4 示意说明了高分子与金属及其衍生物之间可能的结合方式。

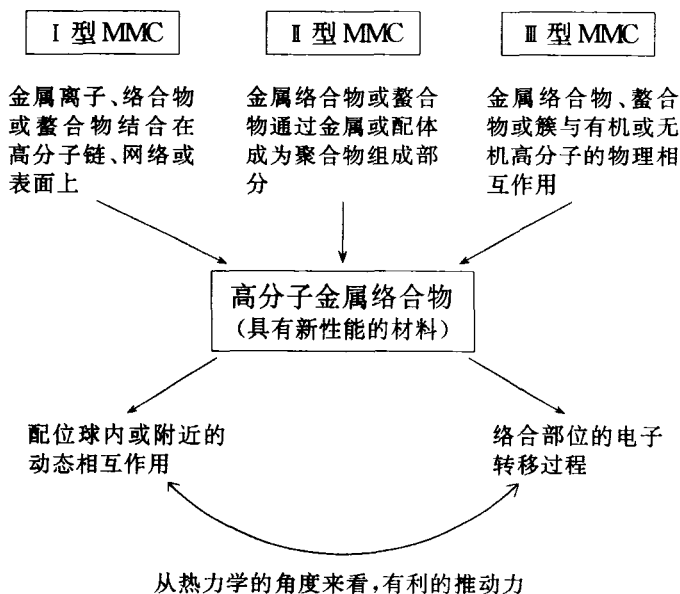
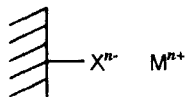
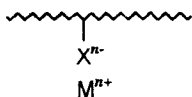
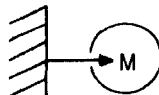
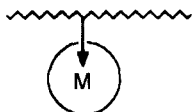


图 1 1 高分子金属络合物(MMC)

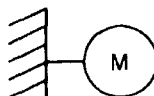
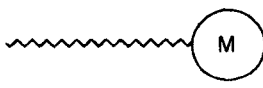
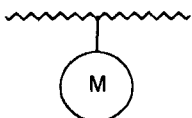
① 通过静电作用结合到高分子上



② 以配位键结合到高分子上



③ 以共价键结合到高分子上



结合在聚合物链上

结合在聚合物的端基上

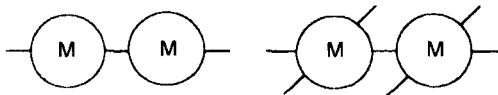
结合在表面上

图 1 2 I 型 MMC

金属离子、络合物、螯合物结合到有机或无机高分子的链或表面上

通常形成 MMC 时自由能降低,从热力学的观点来看这有利于 MMC 的形成。与已知的形成小分子金属络合物或螯合物时的“螯合效应”相比,所谓聚合物螯合效应(由于金属衍生物加到高

① 金属络合物通过配体成为聚合物链或网络的组成部分



② 金属络合物通过金属离子成为聚合物链的组成部分

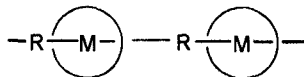


图 1 3 II 型 MMC

金属络合物作为聚合物链或网络的组成部分

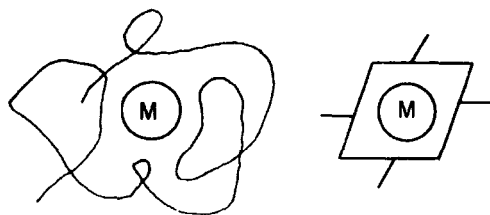


图 1 4 金属离子、络合物、螯合物与有机或无机高分子
发生物理相互作用

分子配体上或对其起稳定作用的环境中而产生的自由能改变)由于一些新的因素而进一步得到增强。由于 MMC 的形成会改变高分子的局部、分子和超分子的结构,因此与小分子类似物相比,其情况要复杂得多。这包括络合常数、协同效应、结构排列的调整以及其他改变。图 1.5 典型地说明了聚合物基体与络合部位之间的多重和动态相互作用有力地控制一种高度有序结构的形成。

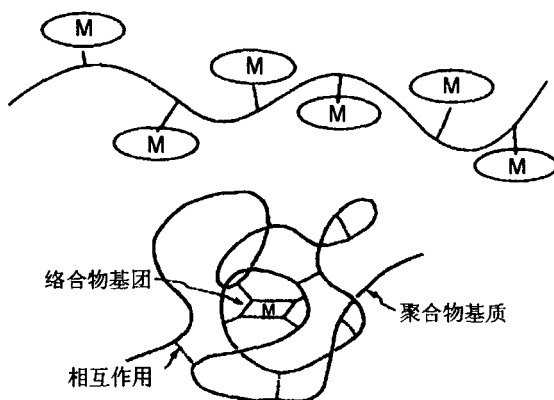


图 1 5 1 型 MMC
MMC 形成过程中,构象变化示意图

这些相互作用是产生于特殊的高分子环境中的各种二级结合力,包括强的远距库仑力和静电力、弱的近距偶极-偶极相互作用以及介质近距疏水相互作用。小分子金属络合物表现出稳定的配位结构和静态结构,而 MMC,依其高分子结构的类型不同,还可能表现出易变、不饱和及紧张的配位结构。聚合物铁卟啉络合物与 O_2 结合的过程中发生的动态构象变化是一个众所周知的例子。在大多数情况下,Ⅰ型和Ⅲ型 MMC 中的金属络合物、螯合物或金属簇由于结合到高分子上或者作为高分子的一部分,其稳定性得到提高。

因此,必须详细地研究 MMC 的组成和结构排列,只有在此基础上才能够讨论其结构与性能的关系。

1.3 MMC 的性质和应用

MMC 中络合部位的化学反应性和物理化学性质或者受到络合部位与高分子环境相互作用很大的影响(Ⅰ型和Ⅲ型 MMC),或者由于从小分子络合物或螯合物转变成 MMC 或高分子螯合物而发生根本的变化(Ⅱ型 MMC)。在 MMC 中,络合部位与环绕其周围的聚合物基质的相互作用常常强烈地影响络合部位的物理化学性质和化学反应性。MMC 中的相互作用主要是各种弱的结合力,例如,配位键、氢键、电荷转移相互作用、疏水相互作用等等。这些相互作用虽弱,但很重要,具有多重和动态的性质。由于其多重性,这些结合力在 MMC 中协同起重要的作用。MMC 中络合部位的电子转移过程常常受到络合部位周围分子环境的动态构象变化的影响。在 MMC 中,观测到了各种电子相互作用(图 1 6)。配位球内或附近的多重相互作用控制 MMC 的功能。MMC 中,相互作用的特征表现为:结合平衡态,配体取代,多电子转移过程,分子聚集体,分子转变等。分子环境控制电子的排布和移动性。

与几十年来被视为典型 MMC 的金属酶和金属蛋白质的情况类似,合成聚合物与金属离子之间的相互作用和(或)配位作用

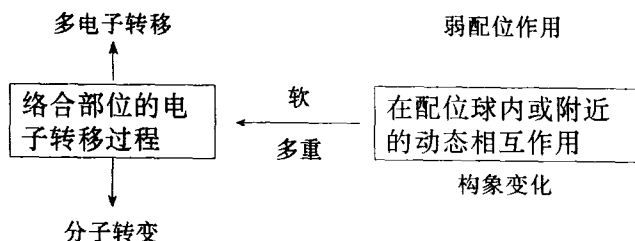


图 1 6 MMC中的几种动态相互作用

已逐渐被阐明。众所周知，在血红蛋白中，当第一个分子氧被结合时，由于中心铁离子稍微移出卟啉平面引起的球蛋白链的动态构象变化，降低了第二、第三、第四个氧分子结合到被邻近球蛋白链包围的血络合物上时的活化能(图 1 7)。多级配位过程与高

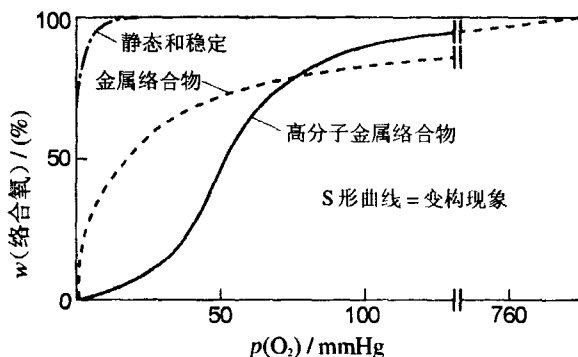


图 1 7 MMC 的变构现象

图中氧气分压单位原用托(Torr), 1 托=1 mmHg=133.322 Pa

分子高级结构的变化相结合，揭示了通常在生物体系中观察到的所谓变构现象。MMC 中络合部位的电子转移过程受其构型动态变化的影响，而对于具有稳定配位结构的小分子金属络合物，就观察不到这一现象。

络合部位沿着高分子基质的排列，或者整体作为高分子产生一种一体化的电子过程。MMC (包括精分散的金属簇) 特别被

期望产生本体效应和量子效应，例如电子转移途径的形成、光致激发诱发的电荷分离过程、隧道效应以及络合部位周围微扰的强抑制；对于小分子金属络合物，已部分地认识了这些效应。MMC 中的电子相互作用导致了高级功能的产生。例如，由金属络合体分界面的固定而形成了连续势场(图 1.8)。

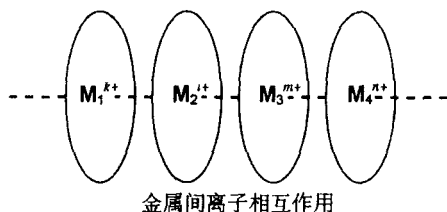


图 1 8 金属在 MMC 中的顺序排列

本书考察了 MMC 的性质及应用前景。对此,表 1.1 示例性地进行了总结。

表 1 1 高分子金属络合物的性质和应用前景

性 质	可能的应用
选择性	气体输运, 分离, 传感器
混合原子价溶液体系	多电子转移, 催化, 光催化, 人工光合作用, 电化学
固态光子相互作用	光生伏打(photovoltaic)电池, 光电化学, 电致发光, 光信息储存
电子, 光电子传导	分子元件, 光导体, 激光照相术, 电化学
离子传导	电子俘获-探测元件, 超导体, 聚合物电池
非线性光学效应	(光)调制器, 集成光学体系, 高功率激光
治疗效应	药品, 光治疗药品
特种陶瓷	热稳定化合物, 量子元件

1.4 本书的目的

本书的目的是为读者提供关于 MMC 目前现有知识的全面概述,内容涉及 MMC 的制备、结构、性质及其作为一种新型多用途材料的应用和 MMC 在生物体系中所起的作用。

第二章内容广泛,试图阐述合成 MMC 的所有可能的方法及其与结构之间的关系。第二章 2.1 节论及决定 MMC 的形成和特性的主要结构因素;2.2 节~2.4 节描述了三种不同的情况,即金属络合物或金属通过配体或金属离子结合到高分子载体上、金属络合物或金属作为聚合物链的一部分以及零原子价金属的络合物或金属簇以物理方式结合到高分子上。

第三章先在 3.1~3.3 节讨论了存在于生物体系中的配体和金属离子的不同结构,然后,在 3.4 节讨论了金属络合物在生物体系中的应用。

第四章广义地介绍了涉及 MMC 的电子过程。其中,4.1 节论及高分子中金属离子的输运现象,而 4.2~4.5 节分别阐述了在小分子分离、氧亲和力和催化小分子转变方面的应用以及多电子转移过程。

第五章讨论在溶液中(5.1 节)、在固/液界面上(5.2 节)和在固体高分子络合物中(5.3 节)的光致电子转移。

最后一章(第六章)对上述所有内容加以概述,并展望了高分子金属络合物领域的未来发展前景。

第二章 高分子金属络合物的合成和结构

- 2.1 MMC 形成的主要结构原理和特点
- 2.2 I 型 MMC: 通过配体或金属离子键合于高分子载体上的金属络合物
- 2.3 II 型 MMC: 金属络合物或金属作为聚合物链或网络的一部分
- 2.4 III 型 MMC: 以物理作用与高分子化合物相连的金属络合物, 零价金属和金属簇

2.1 MMC 形成的主要结构原理和特点

- 2.1.1 可形成 MMC 的高分子配体的分类, 主要条件和原理
- 2.1.2 MMC 形成的一般原理
- 2.1.3 计算 MMC 速率常数的主要方法
- 2.1.4 MMC 形成过程中的协同效应
- 2.1.5 MMC 形成的热力学描述
- 2.1.6 在络合物形成过程中, 高分子配体和过渡金属化合物的主要变化
- 2.1.7 MMC 组成和结构的表征方法

2.1.1 可形成 MMC 的高分子配体的分类, 主要条件和原理

从化学的角度考察金属化合物(MX_n)与合适的高分子配体或多功能团配体的“结合方式”, 可将 MMC 主要分为三类。

1. 大分子配体应具备的主要条件

对于 I 型 MMC, 大分子配体除了聚合物之外还可以采用各种高度分散的无机高分子材料, 例如氧化物型(硅胶, 二氧化硅, 天然沸石等等)、活性碳以及层压材料(石墨, 云母, 硫化物, 等等)。上述载体的特征是: (i) 由于骨架有刚性, 阻碍了与过渡态金属离子发生多配体配位; (ii) 经热处理获得的坚硬性使这样的材料可以在高温下使用($150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上), (iii) 容易控制表面参数, 例如比表面参数 S_{sp} 及孔率 V_0 。

作为大分子配体的有机聚合物载体, 其主要特征是:

- (1) 含有大量的功能团及比较容易改性;
- (2) 存在大量的具有不同 S_{sp} 和 V_0 参数的载体;
- (3) 可控溶解性或者能在反应混合物中溶胀;
- (4) 链段或功能团的可控移动性,
- (5) 在一个大的 pH 范围内具有化学稳定性和低吸湿性,
- (6) 试剂和(或)基质的吸着能力低。

根据 MMC 用途的不同, 可以将高分子配体制成粉末、纤维、织物、膜(包括薄膜)以及溶胀的凝胶。

现将可形成 MMC 的高分子配体应具备的主要条件概括地归纳为:

- (1) 渗透性,
- (2) 能通过较少的合成步骤实现功能化和形成 MMC,
- (3) 含有能键合大量 MX_n (有时高达 3 mmol/g) 的特定的反应性功能团,
- (4) 结构上有合适的几何特征(颗粒的形状和大小, 比表面参数 S_{sp} , 孔率 V_0),
- (5) 未键合试剂容易分离和良好的机械性能。

另外, 对大分子配体还要求其功能团的取代度容易确定, 并且它们能与 MX_n 相互作用^[1~3]。

形式上,大分子配体一方面可以被看做是由不同形状和大小的颗粒通过一个孔状体系互相连接形成的多孔小物体;另一方面,高分子配体是海绵状多孔物或者由空腔和通道构成的连续固相网状物。已有文献详细讨论了制备苯乙烯和二乙烯基苯共聚物的一些有效的方法。孔隙半径 r 是一个非常重要的参数,因为孔隙是 MX_n 渗透到聚合物的功能基团 L 的通道。按孔隙的大小,可以粗略地将其划分为:微孔隙($r \leq 1.5 \text{ nm}$, 总孔隙体积达到 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$; 在此情况下 S_{sp} 不起作用)、中等孔隙($r = 1.5 \sim 30 \text{ nm}$, $S_{\text{sp}} = 700 \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$; $V_0 = 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$)及大孔隙($r \approx 30 \sim 6500 \text{ nm}$)。孔隙可能是孤立的(互相分离,在表面无开口)、闭锁的(终止于表面,但互相隔离)和贯穿状的(通道相互连接,聚合物载体表面作为 MX_n 转移的输运干线)。大分子配体通常具有不同类型和大小的孔隙。在一定的反应条件下,可形成具有两种均匀交联密度的交联聚合物。这种载体的特征是 S_{sp} 和 V_0 的值很大。苯乙烯与二乙烯基苯的等孔隙交联共聚物呈现大小相近的孔隙($5 \sim 40 \text{ nm}$, $S_{\text{sp}} \approx 690 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_0 \approx 0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$)^[4]。可是,部分结晶聚合物(PE, PVAI, PVDC, 等等)是无孔的($V_0 = 0$, $S_{\text{sp}} = 1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$),尽管其非晶相可能展示出显著的多孔性。需特别指出的是,具有高孔隙率的载体对功能化作用和与 MX_n 的结合比无机氧化物载体更敏感。大分子配体的最佳参数为: 粒径 $d \approx 50 \mu\text{m}$, $S_{\text{sp}} = 5 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$, $r = 4 \sim 200 \text{ nm}$, $V_0 = 0.3 \sim 0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。商品化产品也有与此相同的参数指标。值得指出的是,聚合物配体的碱度、 MX_n 与聚合物的相互作用速率、甚至材料的组成和强度以及形成的络合物的分布等性质都与孔隙参数有关。

按照图 2.1 中的路线 2a 或 2b 制备的 II 型 MMC 通常是无孔或者低孔材料,因为双功能团或多功能团配体与 MX_n 反应导致每克产物中含有高浓度的金属络合物。就 III 型 MMC 而言,有机或无机载体体系中常常含有低浓度的金属络合物或金属簇,对此,可参照 I 型 MMC 来加以讨论。

2. 大分子配体的分类

对大分子配体进行分类,必须考虑到其结构排列的三个层次. 第一个层次是分子水平,表征聚合物链的化学排列、沿聚合物骨架的功能团分布以及聚合物链的立体化学结构,第二个层次是超分子水平,展示分子间相互作用以及高分子有序化和紧凑化的程度;最后是拓扑学水平,展现出聚合物结构的某些参数,如分子量分布(MWD)、三维结构的支化特征参数等等之间的关系。结构排列对于 MMC 的形成至关重要。

对于 I 型 MMC,应该考虑 Flory 原则,即假定功能团 L 的反应性与链长无关。不过, L 的微环境对其反应性是有影响的。配位基 L 可能是线性可溶聚合物、支化聚合物或者引入了来自交联共聚单体的其他功能团的共聚物的一部分。L 可能分布于整个聚合物体积、仅定位于载体表面、被惰性基团隔离或者相互缔合(例如通过氢键)。L 可能直接或者通过间隔基与聚合物骨架相连。配体的所有这些可能性会导致其在与 MX_n 发生相互作用时显示出不同的反应性,空间位阻可能使反应性降低。

I 型 MMC 的大分子配体应该按照其形成的过程(聚合,共聚,接枝聚合,缩聚,聚合物相似反应)和功能度来分类。虽然这种二参数分类法十分粗略,但它也可或多或少明确地表征出大分子配体。对于通过缩聚或者加聚反应形成的 II 型 MMC,可以类似地加以描述。III 型 MMC 是通过 MX_n 物理掺合到载体之中而形成的。

根据起始原料的不同, I 型和 II 型络合物的大分子配体可以分成质子型(例如, $-OH$, $-COOH$, $\begin{array}{c} \diagup \\ NH \\ \diagdown \end{array}$, $-NH_2$, $\begin{array}{c} \diagup \\ PH \\ \diagdown \end{array}$, $RO(OH)_2$, $-SH$, $-C(S)OH$, $-C(S)SH$, 等等)和非质子型(具有未成对自由电子对、能与 MX_n 发生给体-受体

或者 π -相互作用的基团或杂原子, 例如, $\diagup \text{C}=\text{O}$, $-\text{COOR}$,
 $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$, $\diagup \text{C}=\text{S}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $\diagup \text{C}=\text{C} \diagdown$,
 $-\text{SCN}$, $-\text{PR}_2$, $\diagup \text{As} \diagdown$, 等等)^[78~80]。作为载体单元的配体, 可能含有一个(单功能团的)或几个(多功能团高分子配体或配体)相同或者不同的基团。Ⅲ型络合物包括含有能与 MX_n 形成金属环的多配位基功能团的螯合高分子配体。一般来说, MX_n 与配体或者大分子配体的相互作用都归因于螯合反应(多数情况下发生多个金属离子与配体的键合)。苯乙烯与二乙烯基苯的改性共聚物 [DVB 的摩尔分数为 1%~20%, 即 $x(\text{DVB})=1\%\sim 20\%$] 是制备 I 型 MMC 最广泛使用的材料。对该共聚物进行氯甲基化改性的一般方法, 早在 1935 年已有详细描述^[5]。

3. 聚合物载体功能化的方法

可形成 I 型 MMC 的各种有机反应被用于聚合物的功能化。一个典型例子是氯甲基化聚苯乙烯^[6]。图 2.2~2.5 总结了含氧、氮、磷和硫的基团使高分子配体功能化的高分子反应。用这些方法可得到具有可控表面、体积和孔隙大小参数以及相应的 L 的预定类型和浓度的三维高分子配体。 MX_n 与开链胺和环胺反应, 产生螯合节点(参看图 2.6)^[7]。含螯合基团(例如 联吡啶, $\text{N}, \text{N}-$, $\text{N}, \text{O}-$; $\text{O}, \text{O}-$)的高分子配体以及聚合物 Schiff 碱和 Mannich 碱被广泛用于 MMC 的制备。具有螯合节点的高分子配体也常常通过高分子反应而形成(图 2.6)。具有螯合性能的水溶性聚合物也是通过在诸如聚乙烯基亚胺(图 2.7)、聚乙烯胺和聚丙烯酸等线性聚合物上引入螯合基团(例如吡啶-2-乙醛, 亚胺基二乙酸, 8-羟基喹啉, 羟胺, N -异氰酸甲酯, 等等)而形成的^[8]。

另一种可能是自身含有适合螯合物形成的取代基的功能单体的聚合或者共聚。烯丙醇、炔丙醇或者乙烯基苯酚与丙烯酸

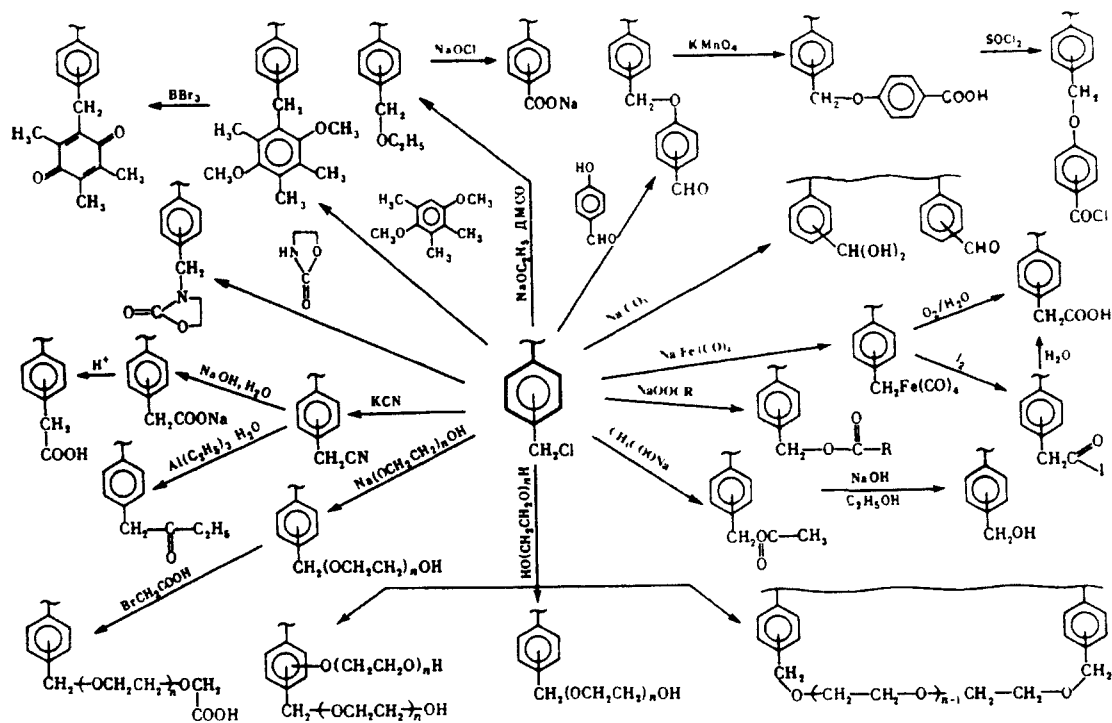


图 2 2 利用氯甲基化苯乙烯的多种高分子反应,制备含氧大分子配体示意

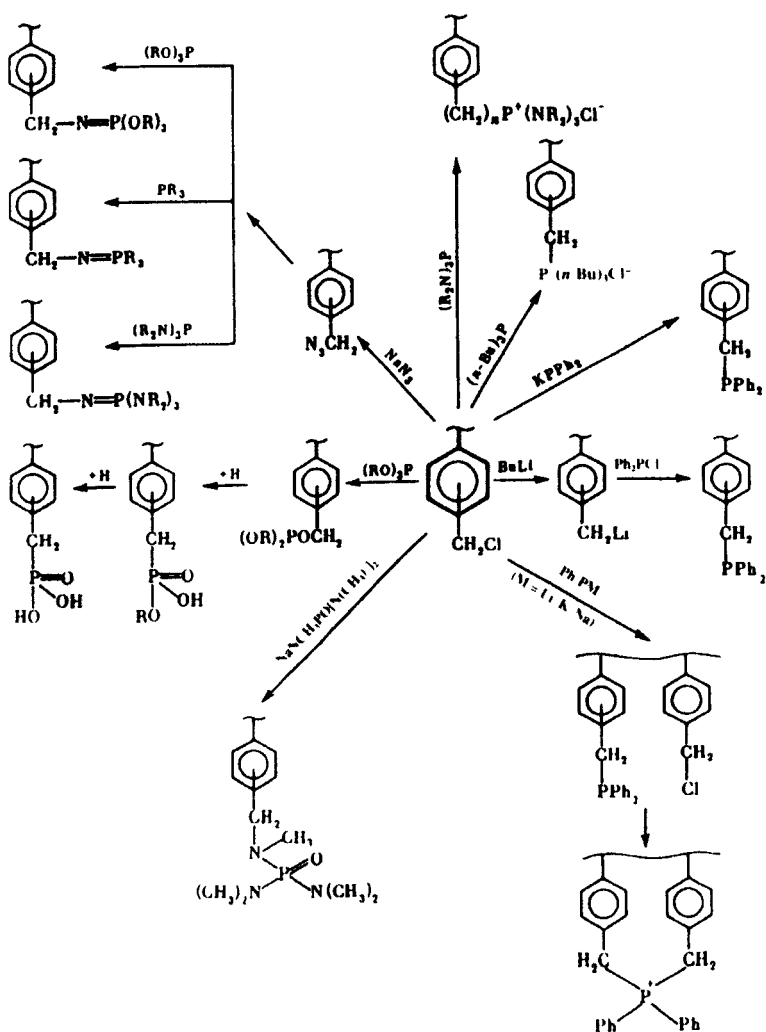


图 2 4 以氯甲基化苯乙烯为基础,制备含磷大分子配体的一些主要方法示意

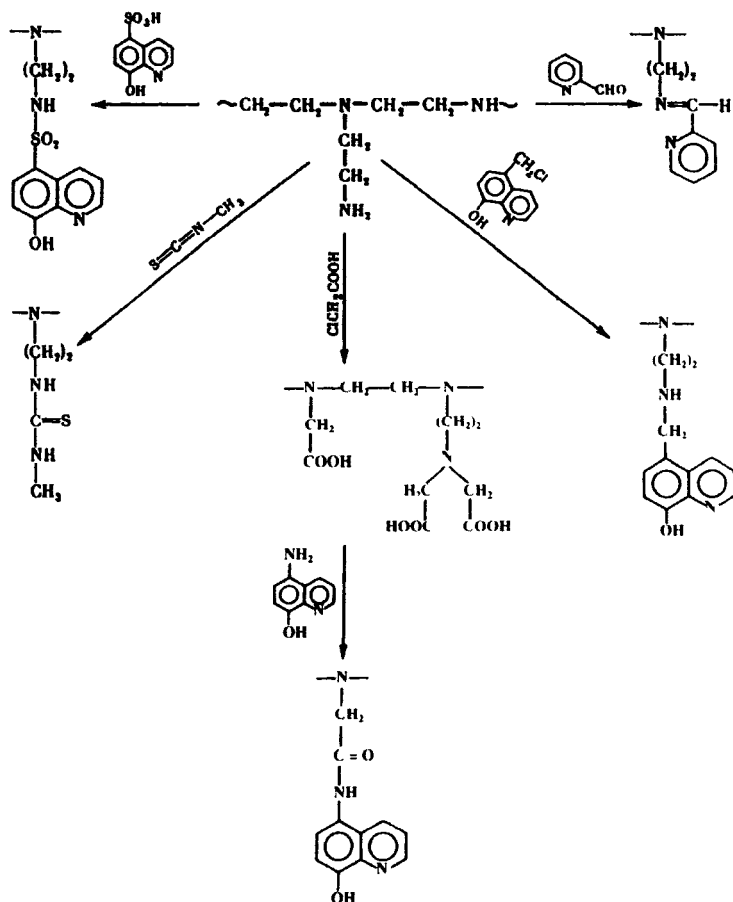


图 2 7 通过聚乙烯基亚胺的一级胺基的反应,在分子上引入螯合结的方法示意

这种方法的突出优点在于,几乎所有的聚合物粉末、纤维和膜都可以利用此法得到改性。下面列举一些例子:聚乙烯接枝聚烯丙醇 (PE-gr-PAAI), 聚乙烯接枝聚烯丙胺和聚二烯丙胺 (PE-gr-PAA, PE-gr-PDAA), 聚丙烯接枝 MMA、聚醋酸乙烯、聚甲

[illegible]

图 2 8 硅胶表面修饰的主要方法示意



图 2 9 纤维素($\Pi\pi$)的功能化示意

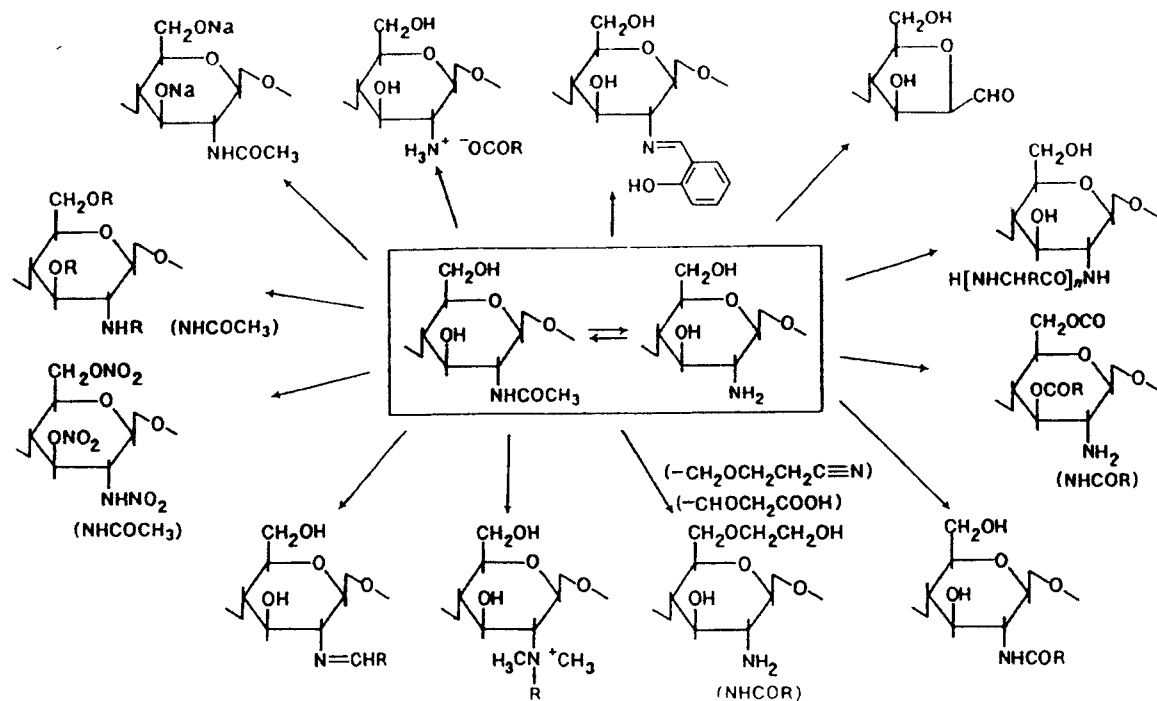
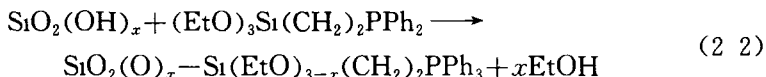


图 2 10 壳多糖和脱乙酰基壳多糖的主要化学修饰方法示意

他的硅氧烷有机化合物被用做结合剂。L 含量受初始二氧化硅脱水温度(决定残余羟基浓度)和此反应的温度的共同控制。图 2 8 说明了硅胶改性的主要方法,其中包括引入螯合基团的那些改性方法。



最近的报道表明,接枝或者吸附聚合物改性的金属氧化物基质载体可用于制备 MMC。这些复合载体兼具聚合物和无机载体的优点。改性的方法是在无机氧化物(例如硅胶)的存在下进行聚合、共聚、接枝聚合、缩聚以及高分子反应^[14]。高分子被键合锚定在无机载体的表面上,改性载体保持了其中存在作为均匀微反应器的聚合物线团的优点,另外,这类 MMC 也容易从反应混合物中分离出来(图 2.11)。

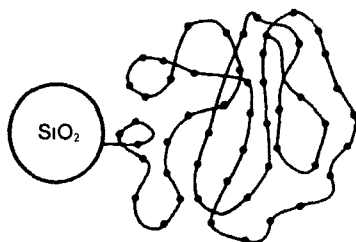


图 2 11 附着于无孔硅胶表面的含功能基团(黑点)的“混合型”大分子配体载体

载体的改性对于稳定Ⅲ型 MMC 也十分重要。改性有机聚合物或者高分子量无机载体可能产生特殊的物理相互作用,而使诸如导电性、光电导性及光学信息存储等性能得到提高。同时,存在于这些载体中的金属簇也得以稳定。

4 天然高分子作为大分子配体

用天然高分子作为大分子配体可制得Ⅰ型 MMC。最近,不同的天然高分子及其衍生物已经被用做金属键合剂。这类大分子

配体一般含多个功能团,但是有时还须进一步功能化。在这方面应用较广的是多糖,尤其是纤维素。纤维素是比较刚性的高分子,这种高分子由于其基本单元的环状结构而具有高度的对称性,而且强极性的 OH 基团导致强烈的分子间相互作用。复杂的纤维素结构使之容易具有使改性剂可以渗透进去的机械强度。虽然纤维素本身与 MX_n 结合的性能并不太好,但其衍生物(图 2 9)却可以非常有效地结合 MX_n [15]。壳多糖及其脱乙酰基衍生物(脱乙酰壳多糖)被广泛地用于制备大分子配体(图 2 10) [16]。其他多糖(例如淀粉,葡萄糖,藻酸,果胶),则很少用于此目的。

在与一些重要的生物体系有关的其他类型的天然高分子当中,这里提一下含有不同结构单元的腐殖酸或 fulvo 酸。除了酸性基团,腐殖酸还含有大量的酯、内酯和酰胺基团。这些载体的有趣之处在于,作为天然配位化合物,可以键合土壤中的金属离子。明胶作为一种比较简单的胶原蛋白质,在羟基脯氨酸基的基础上还含有不同的碱性和酸性离子源基团,也是一种非常有趣的天然高分子配体,它容易被甲醛交联。

2 1 2 MMC 形成的一般原理

如 2 1 1 节开头所述,高分子金属络合物 [81] 被划分为三种类型(也可参看文献 [17, 18])。对于 I 型 MMC (金属离子在侧链上)来说,金属离子可以在不破坏有机高分子的骨架或者高分子量无机载体网络的情况下被除去。除去 II 型 MMC (金属离子在骨架上)中的金属离子,则会导致聚合物链或网络的分解。利用溶解过程,很容易使 III 型复合物的载体-金属络合物或簇组分互相分离。

一般说来,小分子配体及其络合物的分类法同样可用于高分子配体及 MMC。因而 MX_n 与高分子配体 (I 型 MMC) 或者双功能团和多功能团配体 (II 型 MMC) 的相互作用分别可以进一步细分为给体-受体 (配位) 型、共价型、离子型、螯合型以及 π 键

型。 MX_n 结合的类型取决于高分子配体-配体功能团 (L) 及 MX_n 的种类。溶剂的种类 (特别是质子型的还是非质子性的)、pH、离子浓度、反应温度以及有无添加剂等反应条件也非常重要。

形成的 $M-L$ 键的类型和强度取决于电离势、过渡态金属离子的亲电性以及电荷之间的距离。形成的键之间的主要差别会在远程作用中显示出来。粒子之间 (离子-离子, 离子-分子, 分子-分子) 可以在远距离发生静电相互作用, 而在大约共价半径之和的较近的距离上则可能形成共价键或配位键。总配位键合能 (静电键合能和给体-受体键合能之和) 随着粒子的相互靠近而增大。详细地考察全部热力学和动力学规律, 有可能揭示所有的反应特性以及所形成的高分子络合物的结构。

高分子络合物的组成和结构不仅受到 M 和 L 种类的影响, 而且还受到特定的高分子参数 (例如交联度, L 的分布) 以及 (对不溶聚合物来说) 高分子配体的外形的影响。络合物形成过程伴随有许多复杂因素, 例如离子交换平衡、配体构象变化、静电表面电势变化的影响等等。因此对于高分子络合物来说, M/L 比率 (或者换种说法: 高分子配体对金属离子的负载量) 比可溶小分子金属络合物中金属相对配体的比率更重要。

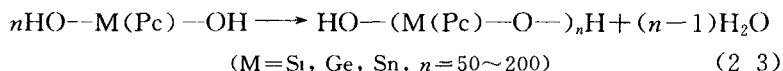
I 型 MMC 中有机高分子的种类可做如下分类: 第一组是从线型交联聚合物制备的可溶 MMC。其制备过程为, 先使试剂在溶液中反应, 接着在适当的溶剂中沉淀出形成的 MMC。第二组 MMC 可由低度交联的 (通常含 1%~2% 的交联剂) 凝胶型聚合物制备。这类聚合物在合适的溶剂中溶胀后, 致使基质能彻底地渗透。第三组 MMC 是由金属络合物键合于高度交联 (10%~20% 交联剂) 的硬珠状聚合物 (“爆米花”聚合物或共聚物) 形成的。这些聚合物载体通常具有扩展的表面和不变的孔隙, 溶剂对其性质影响很小。由于具有高密度的交联多孔结构, 这些载体只有很薄的外表面或内表面层中的功能基团可以与金属络合物相互作用, 与溶解的体系相比, 其传质比较低。

目前, MMC 还没有明确的命名法。I 型 MMC 通常根据 MX_n 和 高分子配体来命名。例如, NiCl_2 与聚 4-乙烯基吡啶的络合物, 聚丙烯酸的钠盐, 聚丙烯酸钠, 或者以共价键结合于聚甲基丙烯酸上的 5,10,15,20-四(4-氨基苯基)卟啉锌(Ⅱ)络合物。Ⅱ型 MMC 的命名将在 2.3 节开头部分提到。Ⅲ型 MMC 使用的名称, 例如有聚 N-乙烯基吡咯烷酮中的酞菁锌(Ⅱ)络合物, 或者八面沸石 X 的空穴中的铂簇。

在关于 I 型, 特别是 Ⅱ型 MMC 的高分子配体- MX_n 体系的络合物形成的物理化学领域里, 尚有许多未解决的问题。主要是缺少对高分子络合物的稳定性、组成和反应性的定量测量, 因而难以作定量描述。关于这类体系的某些特性(例如其多相性), 尚无清晰的物理模型来描述, 也没有明确的准则可以用来对络合物形成平衡等进行定量计算。下面将讨论一些目前使用的计算方法。

2.1.3 计算 MMC 速率常数的主要方法

由双功能团小分子金属络合物和另一种双功能团试剂经过图 2.1 中反应(2b)所形成的 Ⅱ型 MMC, 可采用缩聚或加聚反应通用的速率常数、平衡和动力学方法来表征。这里对此不拟详加讨论。这些 MMC 的不溶性会导致链终止和生成低聚物(例子参看 2.3 节)。下面(方程(2.3))讨论有关固态二羟基(金属)酞菁的一种特殊情况(2.3.5 节)^[19]。聚合产物为晶体, 其链处于完全伸展(刚性棒)的构型。已发现此缩聚反应属局部规整反应, 受局部化学的控制。这意味着反应受晶格的控制, 反应是在晶格中进行的, 分子间的距离和相互作用有明确的意义。动力学研究表明, 未反应 -OH 基团所占比例 X 与时间 t 的关系不是对应于一级动力学关系($X = \exp(-k_1 \cdot t)$), 而是对应于“二次幂的”Avrami 型表达式($X = \exp(-k_2 \cdot t^2)$)。



对合成 I 型和 II 型 MMC(图 2.1, 反应(1)和(2a))的反应来说, 其情况就有所不同。文献[20, 21]尝试以金属离子与小分子配体形成络合物的平衡状态时常用的质量作用定律为基础, 定量描述溶液中金属离子与高分子配体形成络合物的平衡状态。



$$\bar{\beta}_n = \frac{[ML_n^{(z-n)+}]}{[M^{z+}][L^{-}]^n} \quad (2.5)$$

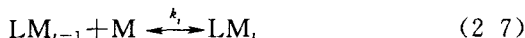
$$\bar{n} = \frac{k_1[L^{-}] + 2k_2[L^{-}]^2 + \dots + ik_i[L^{-}]^i}{1 + k_1[L^{-}] + k_2[L^{-}]^2 + \dots + k_i[L^{-}]^i} \quad (2.6)$$

式中, $[M^{z+}]$ 是平衡态金属离子的浓度 (mol/L), $[L^{-}]$ 和 $[ML_n^{(z-n)+}]$ 是相应的配体和形成的络合物的浓度 (mol/L), $\bar{\beta}_n$ 是形成络合物的总速率常数, $\bar{n}$ 是与每个金属离子结合的配体的平均数。对于图 2.1 中反应(2a)形成的 II 型 MMC 来说, 如果与 MX_n 反应的不是单功能团配体而是双功能团配体 (单体含有两个功能配位基位置), 并且其配位基位置之间电子是隔离的, 则可以采用相似的平衡状态。

对于有机聚合物的 I 型 MMC 来说, 须讨论一种更加复杂的情况。它们在稀溶液中的行为不同于小分子类似物, 这是由于它们有多种活性部位, 特别是在与 MX_n 相互作用的过程中, 高分子的构象会发生变化。功能团的浓度取决于含配位基的聚合物单元的数目。这种近似适用于柔性线型高分子的溶液, 因为聚合物分子的单元间相互独立, 从动力学的角度来看各自独立地进行反应。可以将这一过程看做由分离的配位基(L)形成孤立的内配位节, 或者看做形成完整的高分子络合物。于是, 全面描述这一过程就需要两组络合物形成的速率常数: 表征单个配位节的 Gibbs 方程的 k_i 和表征 MMC 整体热力势的络合物形成的总速率常数 $\bar{\beta}_n$ 。透过参数 (past parameter) 描述配位节逐步加到高分子上的过程。不同的模型被用于描述 MX_n -高分子配体的相互作用。

就第一种模型而论, 聚合物配体是中心粒子, M 逐步加上

去, 则平衡常数与高分子配体的分子量无关。只考虑加上去的 M 的量 (如同小分子类似物的情况):



(LM_{i-1} 是含 $(i-1)$ 个 M 的高分子链)。于是有:

$$k_i = \frac{[\text{LM}_i]}{[\text{LM}_{i-1}][\text{M}]} \quad (2.8)$$

MMC 形成的总速率常数以 $[\text{L}]$ 和 $[\text{M}]$ 的实际值可表示为

$$\bar{\beta}_n = \frac{[\text{LM}_n]}{[\text{L}][\text{M}]^n} = \prod_{j=1}^n k_j \quad (2.9)$$

如果所有中心都相同且各自独立, 则每一络合过程都可以用特征常数 k_i 描述。要确定 k_i 和 N (结合部位的数目), 需要知道金属离子结合到聚合物上的程度 (Θ), 其定义为 (下标“0”是指相应试剂的初始浓度),

$$\Theta = \frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]}{[\text{L}]_0} = \frac{\sum_{j=1}^N i [\text{LM}_j]}{[\text{LM}_1]} \quad (2.10)$$

参数 Θ 通过下面关系式与络合物形成特征常数相关联:

$$\Theta = \frac{Nk[\text{M}]}{1 + k[\text{M}]} \quad (2.11)$$

此模型中, 均一、独立的中心通常用 $\Theta/[\text{M}]$ - Θ 坐标 (Scatchard 坐标^{①, [22]}) 来描述

$$\frac{\Theta}{[\text{M}]} = kN - k\Theta \quad (2.12)$$

这些坐标的实验数据的线性关系证明了键合中心的独立性。方程 (2.12) 不仅包涵了平衡态缔合常数的值和键合中心的总数, 还包涵与一定的络合物浓度相对应的自由金属离子浓度以及相应的自由的和已键合的络合中心浓度。关于 $[\text{L}]_0$ 和 $[\text{M}]_0$ 的质量平衡方

① 假设高分子的每一部分独立地与小分子化合物相互作用而计算平衡态常数的方法通常称为 Scatchard 方法, 而考虑到高分子各部分的相互影响 (协同相互作用) 的方法为 Hill 方法^[23]。

程可表示如下。

$$L_0 = L + [L] \sum_{i=1}^{i=N} k_i [M]^i \quad (2.13)$$

(式中, N 是能加上一个金属离子的配体的最大数目), 形成函数的定义为:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} i k_i [M]^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=N} k_i [M]^i} \quad (2.14)$$

转变程度与配体和金属离子的起始浓度的关系曲线是一条 S 形曲线。络合物形成常数的有效值(K_{eff})由此关系确定。对于最后这种情况来说, $\bar{n}$ 值对应于与金属离子直接配位的配位数。在 MMC 的情况下, $\bar{n}$ 表示因为结合了一个金属离子而实际上被从配体总数中除去的配体的平均数, 不考虑金属离子是否与全部 $\bar{n}$ 个配体形成了配位键。

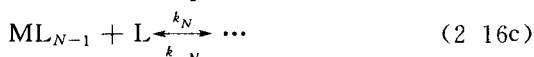
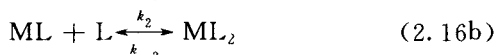
具有上述“解析”形式的最简单的平衡态存在于非质子溶剂中。通过溶液中金属离子的影响、更大程度上是通过配位中心电离状态的改变, 溶剂的性质(介电常数, 质子性, 给体-受体性质)对 MMC 的组成和稳定性产生很大影响。静电影响的细节不在本节讨论范围内, 这里仅提请注意, 络合物形成过程中的静电能一定会随着溶剂极性的增大而增大。在这些情况下, 形成具有与小分子类似物不同的独特几何和电子结构的高分子络合物的可能性大为提高。对于带电粒子, 通常要考虑静电相互作用。静电势 Ψ 的积累阻碍了高分子配体的每个 L H 基团(例如多元酸)的离解。为描述聚合物基质上每个孤立中心键合常数的改变^[24], 方程(2.11)被变换为:

$$\Theta = \frac{Nk[M]e^{2\omega\Theta}}{1 + k[M]e^{2\omega\Theta}} \quad (2.15a)$$

式中, ω 是一个经验参数^①, 在静电排斥的情况下为正值。为了确定 k 和 ω 的值, 此方程可取如下形式:

$$\log \frac{\Theta/N}{[M](1-\Theta/N)} = \log k - 2\omega\Theta \quad (2.15b)$$

由实验数据可绘出 $\log[(\Theta/N)/\{[M]-(1-\Theta/N)\}]-\Theta$ 曲线。在 2.2 节关于某些具体的高分子配体形成络合物的讨论中, 提供了这些参数的实验结果。上述模型(中心粒子-高分子)不适用于与金属离子结合时自由链能改变较大的聚合物(2.1.4 节)。“键合位置”的概念对于交联或沿链(或链段)电荷密度有变化的聚合物不甚明确。也就是说, 一个金属离子可能与任意几个功能基团配位^[25]。



另一个模型是以金属离子为中心粒子, 用 Flory 无限长链的概念进行描述。假定结合中心的反应性与其在聚合物链上的位置无关, 把高分子配体看做独立的结合中心的集合体。这种近似使我们能按小分子体系对络合物的形成过程进行描述。可以通过一组联立反应方程式考察配体逐步加到金属离子上的过程

MX_n 络合物总的形成常数为,

$$\bar{\beta}_n = \prod_{i=1}^n k_i = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (2.17)$$

将与中心金属离子结合的配体的平均数定义为

$$\bar{n} = \frac{[L]_0 - [L]}{[M]_0} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n\beta_n[L]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n[L]^n} \quad (2.18)$$

① 在最近距离内有均匀表面电荷密度的球形粒子的 Debye-Huckel 近似可以确定 ω 的值。

因为 $\bar{n}$ 只与 $[L]$ 有关,所以可能由一组 N 对确定一系列 $\beta_n(n=1, 2, \dots, N)$ 。当 $[L]$ 和 $[M]$ 的值难以测定时,可使用竞争反应的方法来确定^[27]。如果第三组分是 H^+ ,那么:

$$[L] = \frac{[L]_0 - \bar{n}[M]_0}{\sum_{j=0}^{j=1} \beta_j^H [H^+]^j} \quad (2.19)$$

式中, β_j^H 是质子化了的物种的常数。 $\bar{n}$ 对 $\log[H^+]$ 的依赖关系称为形成函数。利用半整数意义由这一关系可确定逐步形成的常数。如前所述,聚阴离子的电荷在较大程度上决定其构象,因此对于聚合物配体的络合能力来讲此时很难分清什么参数是重要的。

最近有人描述了总络合形成常数,如方程(2.20)所示([29]及其所引参考文献):

$$\bar{\beta}_n = 1 - \alpha / [\alpha(c_p/n - c_s(1 - \alpha))] \quad (2.20)$$

式中, n —非络合物重复单元数; c_p 和 c_s —聚合物重复单元和金属盐的初始浓度; α —未被高分子配体络合的金属盐的比例。详细分析表明,由于空配体单元的顺序不同, $[L] \neq c_p/n - c_s(1 - \alpha)$,所以式(2.20)并非完全正确,而必须考虑不同的 $\bar{\beta}_{n1}$, $\bar{\beta}_{n2}$, $\bar{\beta}_{n3}$, 等等。有人曾对平衡状态进行了理论分析^[29],并对甲醇中 Na^+ (例如 $Na^+B(C_6H_5)_4^-$)与聚氧乙烯的相互作用给出了估算结果。

可以将交联高分子配体与金属络合物的结合看做表面吸附,用方程(2.10)加以描述。在交联高分子配体的情况下,静电因素对高分子络合物的组成、结构和稳定性影响很大。由化学吸附等温线计算出的 $\bar{\beta}$ 很小或者不等于被金属离子配位的配体数,其意义多半是形式上的价值。这里所讨论的模型不适用于非均匀体系,其 L 主要位于高分子配体的表面上而在溶液中的浓度为零。对于这种体系来说,形成“常数”的计算值在很大程度上取决于高分子配体对金属离子的负载和其他一些因素。对于交联高分子配体形成的络合物的情况有必要考虑扩散(特别是温度高于玻璃化温度 T_g 时)和拓扑学的限制。主要是近表面(presurface)功能团与

MX_n 相互作用,而过渡金属化合物向聚合物本体里面的渗透受到限制。对于配体不是全部参加络合反应的体系,常可观测到网络节之间的相互作用。然而,聚合物负载低时可忽略非活性结合中心的浓度。于是,络合形成常数值可以通过 Langmuir 方程来估算^[30]

$$\frac{[\text{M}]}{[\text{M}]_{\text{bond}}} = \frac{1}{K} + \frac{1}{f_{\text{max}}}[\text{M}] \quad (2.21)$$

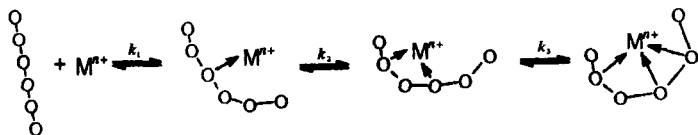
式中, f_{max} 对应于金属离子最大程度地与高分子配体结合的情况(极大吸附值)^[82]。例如, Cu^{2+} 被含二(羧甲基)氨基的交联聚合物结合^[31]的吸附参数是 $\bar{K} = 3.5 \times 10^3 \text{ L/mol}$, $f_{\text{max}} = 0.075 \text{ mmol/g}$ 。

载体的多孔性也影响产物的组成和稳定性。从凝胶转变成多孔结构时通常可以观察到形成常数平均值的减小。这是由于聚合物链包裹得更加紧密,而 L 的可动性降低导致络合物形成过程中失去大量自由能(参看 2.1.4 节)。络合物稳定性也受表面络合物不稳定性的影响,后者依赖于被结合的 L 的数目。比率 $[\text{M}] : [\text{L}]$ 低的络合物较稳定,反之,则不稳定。一般来说,聚合物链对交联聚合物形成络合物的影响大于其对可溶聚合物形成络合物的影响。如果可溶聚合物形成络合物的速率比网络聚合物的速率高 ($k = 10^6 \sim 10^9 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 则这一过程是受扩散控制的 (MX_n 扩散到螯合单元,外球络合物的形成,转化成内球络合物,等等)。对于表面上均匀地接枝有相同配体的无孔固体基质,其络合物稳定性与表面覆盖程度无关^[32]。如 CuCl_2 和 PdCl_2 从乙腈中被吸附到 Aerosil (译注:一种高度分散的硅胶的商品名)上的情况。

2.1.4 MMC 形成过程中的协同效应

下面讨论线型有机聚合物形成 I 型 MMC 过程中的协同效应。在聚合物链上发生的反应的特点之一是有可能在聚合物链的不同位置上形成 MMC。定量分析 MMC 的一些参数时,应当考虑

到 MMC 不均匀的分布和高分子配体自由链段。此外, 还须考虑 MX_n 与高分子配体结合的各种可能性^[33]。如果 q 个 MX_n 分子键合于含 p 个活性配体位置的聚合物链上, 可能形成的络合物的数目为 C_p^q (每一次 q 个分子在 p 个链中心上的键合)。 MX_n 可以键合在单个链上或几个高分子链上。在稀溶液中主要形成分子内络合物^[34], 而在浓溶液中和聚合物基质上则可能形成分子间络合物。如果像通常那样络合形成速率很快, 则难以将所有连续过程分开。然而, 在某些情况下 k_i 随着载荷度的提高而增大, 这与小分子类似物的情况形成对照。这是协同“链效应”的结果, 与在溶液中形成络合物时链的构象变化有关。 MX_n 加成的过程不仅有化学相互作用, 而且伴随着局部链可动性的改变。 MX_n 加成过程中发生的键合导致高分子配体反应性的提高, 例如聚乙二醇^[35]:



(2 22)

络合物形成常数可以表示为.

$$\bar{\beta}_n = \prod_{i=1}^{i=N} k_i = \sigma k_i \quad (2\ 23)$$

式中, 配位因数 $\sigma = k_i/k_{i-1}$, 它表示连续二步反应之间形成常数的增大。因为主要的熵改变发生在第一步 MX_n 加成的过程中, 所以假定除第一步以外的所有形成常数都相近。第一步以后的所有过程都可视为分子内环的形成。 $\sigma = k_2/k_1$ 的值在 $10^{-4} \sim 10^{-8}$ 范围内。

当功能团的局部浓度较高时, “链效应”较明显。因而, 络合形成常数不取决于反应试剂浓度的平均值, 而是取决于其在聚合物线团上作为微反应器的局部浓度的值。链效应导致高分子之间不均匀的 MX_n 分布。第一步 MX_n 加成后使以后的加成易于发生, 只有当所有可能的活性中心都被占用时, 与聚合物的相互作用才

告完成。可以观测到有的聚合物链对金属离子载荷极多，而有的几乎无载荷。这里证明了“全有或全无”的原理。例如， Cu^{2+} -聚 4-乙烯基吡啶的快速沉积证实了这种效应^[36]。

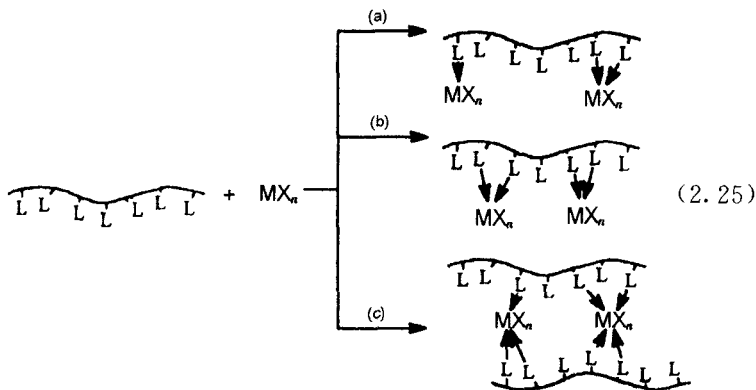
2.1.5 MMC 形成的热力学描述

热力学情况不仅受到反应过程中高分子的构象、链柔性及其所带电荷这几方面所发生变化的影响，而且还受起始材料和反应产物能量值的影响^[37]。

I 型 MMC 形成的热力学特性可以通过温度关系来估算，即 $\bar{\beta}_n = f(1/T)$ 。对于 Gibbs 能量(ΔG)来说，

$$\Delta G = -RT \ln \bar{\beta}_n = \Delta H - T\Delta S \quad (2.24)$$

最大贡献通常来自熵项(ΔS)，而焓项(ΔH)通常不变。计算热力学参数时，对于配位节形成参数(内配位节, CNd 由高分子配体的孤立的功能团与 MX_n 形成)和链改变参数(近似于 MMC 形成常数的估算值, 2.1.3 节)都应该加以考虑。 MX_n 加到高分子配体上导致在高分子上或高分子间(交联)形成新的共价键、配位键、离子键、电荷转移键。配位键的形成可以表示为



自由能的变化[对于反应(a)和(b)来说为 ΔG_{CNd} ；而对于(c),则为 ΔG_{MMC}]与高分子链运动性的改变相关。如果所有的自由能项可以相加,则有:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{CNd}} + \Delta G_{\text{MMC}} \quad (2.26)$$

众所周知,对于与小分子配体的相互作用来说,一个金属离子加到一个双齿配体上比加到两个单齿配体上更有利(“螯合效应”, ChE)^[38,39]。根据溶剂种类的不同,ChE 大约在 $-5 \sim -20 \text{ kJ/mol}$ 之间,主要取决于熵项(溶解熵以及转移、内旋转、对称性、振动和旋转熵的改变)。可以将聚合物螯合效应(PChE)描述为一个金属离子加到一个高分子配体上引起的自由能改变(ΔG_{pch})与一个金属离子加到一个单齿配体上的自由能改变(ΔG_{pm})之差($\delta\Delta G_{\text{pch}}$)^[40,41]。

$$\delta\Delta G_{\text{pch}} = \Delta G_{\text{pch}} - \Delta G_{\text{pm}} \quad (2.27)$$

与小分子配体相比,PChE 的估算要复杂得多,因为很难正确估算包括高分子的局部的、分子的和超分子的排列在内的所有各项聚合物效应。假设在与高分子发生螯合的过程中所有自由能项的改变具有可加和性,则可得。

$$\delta\Delta G_{\text{pch}} = \Delta G_{\text{loc}} + \Delta G_{\text{mol}} + \Delta G_{\text{spm}} - \Delta G_{\text{pm}} \quad (2.28)$$

(ΔG_{loc} , ΔG_{mol} , ΔG_{spm} 分别是局部、分子和超分子水平上的自由能的改变)。差值 $\Delta G_{\text{loc}} - \Delta G_{\text{pm}}$ 表征局部螯合效应(ΔG_{leh}),另外两项与 MMC 的分子和超分子结构的排列有关。在某些条件下,某种水平上的自由能改变可被忽略。用这种方法可以估算每个水平上的主要贡献(ΔG)。因此,聚合物稀溶液中,可忽略 MMC 的缔合($\Delta G_{\text{spm}} \rightarrow 0$)。

$$\delta\Delta G_{\text{pch}} = \delta\Delta G_{\text{leh}} + \Delta G_{\text{mol}} \quad (2.29)$$

就具有低配位度的无限长链的情况而言,螯合作用对于形状参数和高分子的构象($\Delta G_{\text{mol}} \rightarrow 0$)影响不大。假定情况如此,则高分子配体与小分子类似物相似;PChE 的焓项和熵项都可以按照与小分子螯合物的情况下相同的贡献得到确定。实际上,对于 Cu^{2+} 与

聚胺或者小分子胺的螯合作用,观测到了相近的 ΔH 值^[42], 而 MMC 的 PChE 主要取决于熵项。 ΔG 和 ΔS 值对配位度(θ)的相似的依赖关系(图 2.12)证实了这一结论。

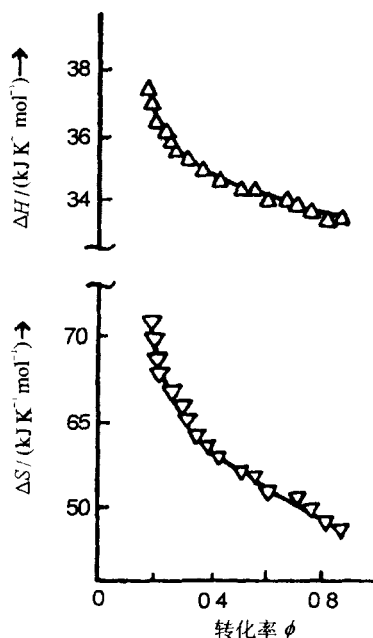


图 2.12 Cu^{2+} 与聚(酰胺基胺)螯合过程中热力学参数
变化与转化率的关系

如前所述,转移、旋转、对称性及异构现象对螯合效应的熵项的贡献为正值。预期转移项的贡献与小分子络合物的情况相似, MMC 与小分子络合物的某些差别可能与旋转项有关,因为初始高分子配体和形成的 MMC 都是不可旋转的粒子。小分子和高分子化合物相比,对称项的贡献差别相当大。由于高分子螯合物可能的异构体数大为减少,所以异构现象的贡献减小。例如, Ni^{2+} 与双水杨酰亚胺配体形成的螯合物存在有两个异构体。平面络合

物(绿色)和四面体络合物(棕色)^[43]。而对于高分子同系物只观察到了假四面体形式^[44]。振动、内旋转和溶解对螯合效应的贡献为负值。与螯合节的立体化学相对应,对 MMC 可观测到对溶解贡献的增大或减小。这种讨论适用于 I 型 MMC (在不同程度上包括可溶高分子配体或交联有机聚合物和高分子量无机载体)。由图 2.1 中反应 2a 形成的 II 型 MMC 通常是不溶的、或多或少溶剂化的无定形或结晶高分子螯合物,因此必须考虑到另外一个负值贡献。对于由溶液中的单体形成沉淀的 MMC 的情况,尤其如此。对于由图 2.1 中反应 2b 形成的 II 型 MMC,应当按高分子化学中关于聚合反应的常规理论来讨论。对于所有 II 型 MMC,必须考虑周围高分子基质对金属络合物或金属簇的稳定作用对于熵项的一个负值贡献。与小分子螯合物的情况一样,高分子螯合效应也显著地依赖于螯合环的大小。另外,有关环状化合物的著名的 Tschugaeff 准则也适用于 MMC。最稳定的环状化合物是五员或六员环。需要指出的是,关于对 MMC 熵项的不同贡献,文献中有详细讨论。

小分子金属螯合物和高分子金属螯合物相比,对于螯合作用的焓和熵除了有几项相似的贡献之外,已知存在一项差异。前已提及,局部片段的“调整”伴随着局部柔性的改变,对于可溶高分子配体来说,虽然这种“调整”的能量比化学作用的能量小得多,但这一效应显著地改变了形成的“结节”的立体化学(在相当大的程度上改变价键角,在较小程度上改变键长)。

同样有趣的是,邻位基(包括已反应过的和自由的)效应影响螯合形成自由能,因而影响螯合物的结构。这种效应主要是由立体因素造成的,它导致金属中心之间的排斥,随着配位度的提高,立体结构的变形阻碍络合物的形成。于是,聚合物基质平面与结合中心之间的“间隔基”的长度和性质极为重要。“间隔基”参数的最佳选择(通常最佳长度大约为 10 个原子)为结合片段提供了空间可动性,以克服结合在聚合物上的配体的空间阻滞,以及配体在

聚合物介质中的扩散障碍。

聚合物稀溶液转变成浓溶液或悬浮液时,初始高分子配体和 MMC 及 I 型络合物之间的分子间相互作用显著增强。这样,就考虑前述超分子 MMC 排列。在 L 高浓度下产生的交联金属聚合物(见方程(2-25)),随着时间的推移转变成更加稳定的分子内络合物,因此有必要考虑其松弛时间,来考察其性质变化的动力学。因为在这一过程中该类型的化学键得到保持,所以 $\Delta H=0$, 这些改变是由熵项造成的。 Fe^{3+} -聚羟酰胺酸的分子间络合物转变成分子内络合物的过程^[45]被证明是一级反应,其反应速率在 303 K 时为 $5.21 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, 在 333 K 为 $49.7 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, 反应的活化能为 63.3 kJ/mol , 熵因子为 $+1 \text{ e. u.}$ 。

聚合物的临界浓度(L^u)和液体 $\leftrightarrow$ 凝胶转变温度(T_{tr})这两个参数对分子间形成 I 型 MMC 非常重要。 L^u 的含义是,如果聚合物浓度高于 L^u 那么肯定会发生分子间相互作用^[46], L^u 与高分子配体的分子量成反比。浓度超过 L^u 时, T_{tr} 值实际上与聚合物的浓度及分子量无关,可表示为

$$T_{tr} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 - R \ln[(L - L^u)/L^u]} \quad (2-30)$$

因此, T_{tr} 主要是与金属-聚合物键的形成有关的热力学参数的函数。就 Fe^{3+} -聚羟酰胺酸的情况来说,当分子间金属键合的几率高于 50% 时能形成无限网状结构。

I 型 MMC 常常显示出比所用有机高分子配体更理想的形态结构。在 MX_n 键合的过程中会发生一些结构重排,例如微网络重排和高分子扭转^[47]。所有的结构重排都按照过渡金属离子的立体要求(失去的自由能最少)进行。在所有情况下,链分子扭转的倾向都取决于链的刚性和溶剂的性质。这些因素的改变可导致链的扭力和张力的增强或减弱。超分子结构排列的改变导致链刚性的增加,还呈现链和链段松弛转变的改变。高于玻璃化温度(T_g)时的微-布朗运动引起的 α -松弛显然受到影响。高分子配体低载荷

时,链运动性的总体限制是不重要的。高载荷能增加交联从而导致 T_g 的提高。成环 MX_n 数量的增加也导致 T_g 升高,这是由于隔离的链段的刚性提高和链运动性降低的缘故。 β -松弛过程实际上与金属含量无关。

总之,要从热力学上准确估算与高分子配体形成络合物过程中所有各项高分子效应是困难的。在这方面,构象的、静电的、浓度依赖关系的(功能团局部浓度)以及超分子的(在络合物形成过程中高分子的结合和聚集)效应较为重要。

2.1.6 在络合物形成过程中,高分子配体和过渡金属化合物的主要变化

在 I 型 MMC 形成过程中,有机高分子配体和 MX_n 反应时常常(实际上每一次反应都不例外)发生不同的变化。对于高分子配体来说,这些变化也就是前述构象变化、结构重排、高分子链断裂以及功能团的改性。下面讨论最重要的几种变化。

对于有机高分子形成的 I 型 MMC 来说,最为重要的两个效应是:在反应过程中,相邻基团的不同空间取向的构型变化(“邻位基团效应”)和整个高分子配体重新排列展示出的构象变化,可能涉及不同数目的单体单元(包括线团-球状构象变化)。氢键的存在和位阻因素阻碍弯曲和旋转,即阻碍构象的最优化。这大概也是多种功能团不适用于形成络合物的原因。

另一方面,形成络合物时常常对非典型高分子的构象和互变异构形式起着稳定作用。例如,如果用 $HgCl_2$ 处理具有交替的反式和扭曲式 $C-O$, $O-C$ 和 $C-C$ 键的螺旋状分子(构象 T_2G 螺旋 7_2)所组成的聚乙二醇^[48],则得到基本单元由 4 个 $HgCl_2$ 分子和 16 个 (OCH_2CH_2) 单元组成的络合物^[49],习惯上将其组成表示为 $HgCl_2(OCH_2CH_2)_4$ (图 2.13)。键合有络合物的高分子链的构象形式为 $T_5GT_5\bar{G}$ (G 和 $\bar{G}$ 代表右旋和左旋扭歪形式),其中反式构象部分有所增加,PEG 的每个基本单元都由单斜的变为正交。

这些变化引起 HgCl_2 分子的直线型取向的改变 ($\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$ 夹角等于 176°)。高分子的恒等周期的变化更为显著。组成恒等周期的单体单元由未络合高分子的 7 个变为 4 个。结构研究表明^[50]，利用双螺旋模型可以更好地描述 PEG 碱金属离子络合物的 MMC 性质。其他的例子是，聚醚由于与过渡金属卤化物的相互作用而发生结构的变化^[51]，聚 2-乙烯基吡啶在与 $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ 形成络合物时的构象变化^[52]，由质子化作用和形成络合物所引起的线型聚酰胺基胺 (poly amidoamine) 的构象变化^[53]，等等。

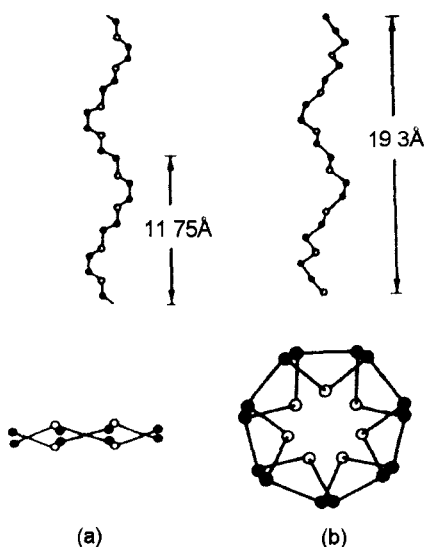


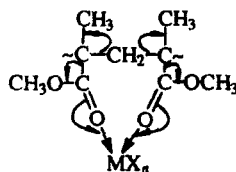
图 2 13 PEG 的螺旋结构(a)和它与 HgCl_2 形成的络合物(构型为 $\text{T}_3\text{GT}_3\bar{\text{G}}$)(b)

如前所述，导致链柔性降低的分子间相互作用也是重要的，分子内相互作用的重要性更加显著。影响分子间过程的相互作用通常也改变 MMC 的稳定性和形态。例如，提高聚乙烯基吡啶的交联度能引起 Cu^{2+} 络合物的结构由平面正方形转变为变形的四面体结构^[54]。此外，分子量也影响分子间相互作用的类型。分子

量较低的聚合物通常形成稳定的分子内络合物，而高分子量聚合物表现出通过链的交联形成分子间络合物的倾向（见方程（2-25））。 MX_n 与非柔性的聚合物（即纤维素）形成络合物导致单个结构元素（微纤维，细纤维，等等）的交联和这些结构元素内的聚合物链的交联^[55]。因此， MX_n 不仅影响分子结构排列的过程，而且还影响超分子结构排列。

另外，还需要考虑到在 MMC 形成过程中 I 型 MMC 的高分子配体的聚合物链的断裂。甚至在惰性气氛下的稀溶液（包括非水溶液）中也经常观察到这一现象。通常利用粘度测定法，GPC 和快速沉积技术研究此现象^[56, 57]。分解度定义为所用高分子配体的数均分子量（ $\overline{M}_n$ ）与聚合物链断裂以后高分子配体的数均分子量（ $\overline{M}_n$ ）₀之比，其值可能很大。例如，对于 $TiCl_4$ 与聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯酸乙烯酯和 PEG 形成的几种高分子络合物（其 $\overline{M}_n$ 分别为 6.06×10^5 , 1.97×10^5 , 0.225×10^5 ）来说，这一比值分别为 30.3, 3.8 及 1.8^[58, 59]。在聚氯乙烯在 THF 中与铁盐相互作用的过程中以及 PEG（ $\overline{M}_n = 2 \times 10^4$ ）在 CCl_4 中与 TiO_2 相互作用的过程中，均观察到聚合物链的断裂^[60, 61]。断裂过程的机理尚不清楚。不过，有人推测此过程具有自由基的性质^[57]，热激活键断裂的机理也是可能的，在形成络合物的过程中，由机械力（ σ ）的作用对聚合物链的拉伸所导致的聚合物链的断裂（机械断裂）与此机理有关。拉伸导致 C—C 键能值降低到 $E = E_0 - \gamma\sigma$ （ γ 是表示拉伸强度贯穿一个键的分布的结构因子）。原则上，在 MMC 形成过程中，所有聚合物都可能发生断裂，而离子与高分子配体之间的所有键合类型均可断裂。下面介绍关于聚甲基丙烯酸甲酯断裂机理的一种观点：

现在考虑 I 型 MMC 的 MX_n -高分子配体体系中功能团化学性质的改变。该体系的相互作用经常伴随有高分子配体的质子化、离子化和烷基化作用以及功能团的季胺化反应、氧化和还原作用，等等，特别是



聚乙烯醇与 V^{5+} 的相互作用伴随着部分羟基转变成羧基^[62]。在 $MoCl_5$ 与 PE-接枝-聚丙烯腈相互作用的过程中观察到部分 $-C\equiv N$ 基转变成 $-C(Cl)=N-$ ^[63]。 $NaFe(CO)_4$ 与氯甲基化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物(CMCS)反应可得到高分子酮^[64]。

由 I 型和 II 型 MMC 中链的刚性可知, MMC 中金属-聚合物键的局部强度与小分子的情况不同。功能基结合到聚合物骨架上导致其发生氧化-还原^[36]、给体-受体以及其他性质的变化。因此,作为对配体碱度的量度、表示在络合物形成的过程中羧基的振动位移 $\Delta\nu_{C=O}$ 值按下面的次序递减: 单体 > 低聚物 > 聚合物(例如, $TiCl_4$ -MMA, MMA 低聚物和 PMMA 聚合物诸体系的情况^[65]), 聚合物的分子量也显著地影响 $\Delta\nu_{C=O}$ 的值, 对于 $CoCl_2$ 与聚合度 n 分别为 1100, 200, 360 和 6300 的聚乙烯基吡咯烷酮形成的络合物($CoCl_2 \cdot 2L$), 发现其 $\Delta\nu_{C=O}$ 值分别为 54, 49, 48 和 43 cm^{-1} ^[66]。在 MX_n 形成络合物过程中可能发生另外一些反应, 如氧化-还原过程, 二聚络合物和簇络合物的单体化, 形成不同组成和结构的络合物, 交换反应, 形成簇, 等等。

与高分子配体形成络合物一般有利于络合物的稳定, 但也有例外。实验证明, 通式为 $M(PPh_3)_4$ ($M = Pd, Pt, Ni$) 的分子在与卤代聚苯乙烯(PS)相互作用^[67]过程中, 其中的零价金属被氧化成 +2 价态。当金属蒸气溅射到聚合物基质上时^[68], 或者在机械化学合成的过程中和高分子配体存在下金属的溶剂化过程中以及在其他一些情况下, 均观察到类似的效应。

然而, 过渡金属离子的还原更为常见。在 K_2PdCl_4 与高分子配体在水-乙醇混合溶剂中反应的过程中, 可观测到 Pd^{2+} 被还原成 Pd^0 。通过这种还原作用可形成金属簇(III 型 MMC), 有关例子见 2.4 节。 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 在甲醇中与聚合物相互作用能生成键合了 Rh^{2+} 的络合物, 在与高分子配体的反应过程中, Mo^{5+} 被还原成 Mo^{4+} 以及 V^{5+} 被还原成 V^{4+} 的强还原性是众所周知的。其他一些金属也有类似的过程。 Cu^{2+} 与交联的聚-N-(丙烯酰基氨基甲基)琉

基乙酰胺的螯合作用伴有 Cu^{2+} 转变成 Cu^{1+} 的还原反应； Cu^{1+} 又被空气氧化成 Cu^{2+} [69]。键合在被胺改性的聚醚上的 Cr^{2+} 络合物，当其中加入 NaCl 时， Cr^{2+} 被氧化成 Cr^{3+} ，然而，在 -1 V 的介质电势下又很容易地被还原 [70]。这些金属聚合物制成交织线束的形状可作为电肌肉和特别的电阻体系。键合在 PVC 或 CMCS 上的铁的夹心络合物中存在可互相转变的氧化-还原对 ($\text{Fe}^{3+} \longleftrightarrow \text{Fe}^{2+}$)，而被用于制造氧化还原电极 [60]。

二聚络合物的单体化是伴随形成 I 型 MMC 而发生的诸过程中的一种。已经知道各种过渡金属化合物 (VCl_4 , MoCl_5 , TaCl_5 , 等等) 存在二聚物、四聚物 [$\text{Ti}(\text{OR})_4$]，甚至聚合物 (VCl_3 , TiCl_3 , HfCl_4 , 等等)，其中氯原子为桥基，它们与高分子配体的相互作用通常引起单体化作用。二聚络合物的强度和单体化的热力学优势影响这一效应的几率。如果后一因素占优势，则可观测到络合物的完全单体化；如果两种因素同时存在，则形成键合于高分子配体上的单体络合物和二聚络合物的混合物。在高度交联的高分子配体上可形成不饱和配位的络合物，对于键合在二乙烯基苯交联的磷酸化 PS 上的双(环辛二烯基二氯化铈)，即 $[\text{CODRhCl}_2]_2$ ，观测到了这种情况 [71]。功能团的种类也影响这一过程，如胺类和膦类聚合物与 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 相互作用时不发生单体化作用，而硫醇类聚合物却导致单体化作用 [72]。高分子配体的交联度也很重要，柔性聚合物链(低交联度)有利于 MX_n 的二聚形式。在 2.4 节将讨论簇络合物的行为。长链高分子形成络合物的另一个特点是，金属络合物分布在单个聚合物链上和不同的链之间[方程(2.25)]。如前所述， MX_n 结合过程中形成的几种类型的络合物被转变成热力学更稳定的结合方式，即 MX_n 结合在单个链上。然而，在某些情况(例如刚性骨架)下得到的是均匀分布的 MMC。

MMC 的局部特性不仅取决于所用高分子配体的几何结构 (MX_n 可以填充载体的微孔，或者在聚合物表面上或浅表层内形

成新的微孔结构), 还取决于反应条件。通常, 表层内的局部 MX_n 浓度高于里面聚合物中的局部 MX_n 浓度。金属络合物在聚合物骨架上分布的不均匀性表明单个络合物与交换缔合体(exchanging associations)共存。缔合体的浓度和稳定性取决于反应试剂的性质和浓度比。即使是可溶性 MMC, 金属络合物的局部浓度(c_m)也可能比平均浓度(c_0)高 50~100 倍。 $\text{HO}-\text{M}(\text{Pc})-\text{OH}$ 固相缩聚形成 II 型 MMC 的过程是局部化学控制下的局部规整反应的一个例子[参看 2.1.3 节, 方程(2.3)]。

由于 MMC 的局部特性对于其反应性和性质至关重要, 对此利用不同的物理和化学方法进行了研究。利用 ESR 获得了最有价值的结果(使用合适的金属离子或金属络合物), 因为倾向于形成局部络合物浓度较高的区域被证明是一些顺磁离子(Cu^{2+} , V^{4+} , Mo^{5+} , 等)的固有特性。通过 ESR 光谱中相邻金属离子的单线态交换峰与相互孤立的络合物的多线光谱的叠加确定了此效应的存在(2.1.7 节)。在 MMC 中顺磁离子浓度的提高伴随着 ESR 谱带的增宽, 这起因于下式所示的偶极-偶极金属离子相互作用

$$\Delta H = \Delta H_0 + A c_m \quad (2.31)$$

式中, ΔH 是单个 ESR 峰的宽度, ΔH_0 是无偶极相互作用时的 ΔH , A 是依赖于 MMC 顺磁中心空间分布和单峰形状的因子(文献[73]中进行了计算)。利用电子自旋共振(ESR), 可以测定 MMC 中 MX_n 的三种不同分布。在配体对金属离子低载荷(Θ)的情况下, ΔH 和 c_m 线性地依赖于 MX_n 浓度。高载荷时, 由于金属离子间强烈的自旋交换相互作用, c_m 的影响非常大, 以至于产生的 ESR 谱看起来像一条单线。研究者以富硅高岭石(ionite)高分子络合物为对象, 详细分析了这一效应^[74]。ESR 揭示了另一种类型的金属络合物分布: 高分子配体载荷低时, 所有的金属络合物都以孤立中心的形式存在, 显示出分辨良好的多线 ESR 谱; 当提高络合物浓度时, c_m 的增大伴随着缔合体的形成, 它在 ESR 谱上显示一个单线态峰。对于键合在聚-PE-接枝-(4-乙

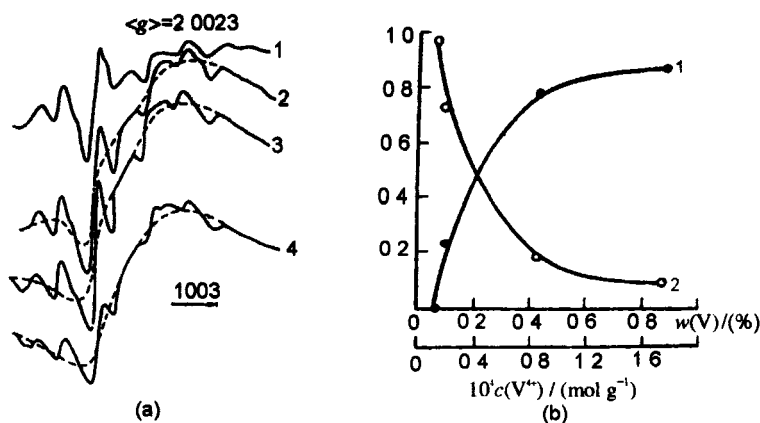


图 2.14 V^{4+} 与聚-PE-接枝(4-乙烯基吡啶)结合后的 ESR 谱(a),其中聚集的 V^{4+} (1)和自由 V^{4+} (2)与 V^{4+} 总量的关系(b)

(a)中, V^{4+} 的含量(10^{-4} V/g)分别为

1—0.15, 2—0.20, 3—0.85, 4—1.76。

烯基吡啶)上的 V^{4+} 络合物,观测到了这种情况(图 2.14)^[75]。被结合的 V^{4+} 的量越大,则形成的聚集体越多,孤立离子的量越小(图 2.14(b))。

另外还存在一种复杂得多的情况,即 MMC 包含全部三种类型的分布,即:离子间平均距离 $\bar{r}_{\text{isol}} \geq 2.2 \sim 1.5 \text{ nm}$ 的孤立离子;金属离子间距离 $\bar{r}_{\text{agr}} \leq 0.7 \text{ nm}$,并且存在强烈的偶极-偶极相互作用的簇的聚集;具有强烈的反铁磁相互作用的簇(或“交换-结合簇”)。固定在聚-PE-接枝-丙烯酸上的 Cu^{2+} 和 V^{4+} 展示了这种分布,ESR 技术与磁化率测量相结合确定了每一种类型的影响,并且对于不同的 Cu^{2+} 和 V^{4+} 的含量分别确定了其 c_M 和 $\bar{r}_M$ 值。

2.1.7 MMC 组成和结构的表征方法

对研究 MMC 有价值的各种化学和物理方法被广泛地用于 I ~ III 型 MMC 的表征。其中一些方法仅提供关于某一种 MMC

排列水平(局部的,分子的或超分子的)的信息,而另有一些方法可以提供关于几种水平的详细信息。在许多早期研究 MMC 合成的论文中,对反应产物的表征不能令人满意,而这种表征对于判断结构与性能之间的关系是至关重要的。MMC 的研究者必须谨慎地对待文献报道的数据。

所有表征方法主要可分为三类: (i)化学和物理化学分析, (ii)光谱方法, (iii)磁及磁谱方法。

元素分析(i类)可给出金属离子配位数,由此可以在一级近似下估算高分子络合物的立体化学。利用破坏性或非破坏性技术通常可以实现对金属总含量的详尽分析,传统的原子吸收光谱学被广泛运用。元素分析与光谱数据相结合并与小分子络合物的情况相对比可以获得关于 MMC 配位中心的组成和结构的信息。对于 MMC 经常获得非整数的 L/M 比值,这表明或者存在几种不同类型的络合物,或者有一些自由配体未能有效地参与相互作用。

凝胶渗透色谱法(GPC)、沉积技术、粘度测定法、光散射以及平衡透析是研究溶液中的 MMC、高分子配体的构象状态及在与 MX_n 结合过程中构象改变的有效方法。几乎所有关于高分子构象改变的研究都证明,络合物的形成会引起聚合物的收缩(快速沉积,粘度测定法),这是由金属离子的交联能力造成的。对于带电高分子观测到了聚电解质效应,离子浓度增高时静电效应减弱,MMC 结构变得更加紧凑。

关于 MMC 形成的微量热法研究使测定络合物形成的焓值成为可能,但其中仅包含少量的关于 MMC 结构的信息。电势和电导滴定由于实验条件简易而被广泛地用于水溶性 MMC 的表征,由电势滴定数据可以估算形成函数 $\bar{n}$ (利用 Bjerrum 法, Gregor 法或者 Mendel 法确定的络合物形成过程中配位数的改变),从 $\bar{n}$ 可以计算出形成常数 $\bar{\beta}_n$ 和金属离子配位数的实际值。 $\bar{\beta}_n$ 和 $\bar{n}$ 的实验测定是基于质子和金属离子之间对高分子配体功能基

团的竞争。金属离子配位球的组成取决于 $[L]:[M]$ 比值、溶液的温度及 pH。用这种方法计算出的 $\bar{\beta}_n$ 和 $\bar{n}$,多属定性值。

光谱技术,如分光法和发光光谱、IR 光谱和拉曼光谱、声振动光谱、介质损耗方法,几种类型的 X 射线和核 γ 射线共振(穆斯鲍尔效应)光谱, X 射线光电子光谱(ESCA)等提供了关于配位键的定位化和金属离子内配位球的信息。通常要分析由形成 MMC 所引起的 IR 光谱的一些特征带的位移。最感兴趣的是 IR 区域,因为可以观察到金属-配体键的振动谱。红外光谱是在所有类型的 MMC (包括可溶的和交联的)的研究中用得最广的技术,它可以提供有关 MMC 组成、高分子配体的构象特性和功能基团的水合作用和信息,以及通常最为重要的有关配位中心的性质和键的强度的信息。然而,这种方法不可能精确地确定单个配位中心的组成和结构以及 MMC 的空间排列。IR 光谱在多功能团高分子配体方面的应用多受限制。

电子光谱技术(紫外、可见及低频红外区域)也被广泛地用于 MMC 研究。它可以测出三种主要类型的特征谱带,即 (i)与电子从配体的被占轨道转移到空轨道相关的分子内谱带, (ii)以高能量和高强度为特征的电荷转移谱带,以及 (iii)中心金属原子的 d 轨道之间的 d-d 电子跃迁。当由气态离子转变为配位化合物时,能级数增多,相应地光谱中峰的数目也增多。通过分析能级图常常可以辨认出配位节,从而能了解金属-配体键的共价程度。圆二色性和旋光色散这两种方法都可用于确定中心原子微环境和 MMC 结构。

因为 I 型 MMC 不易结晶,所以各种衍射方法,特别是 X 射线分析很少被用于研究 I 型 MMC。但是 X 射线及相关的方法却较多地被用于研究 II 型和 III 型(金属簇) MMC。EXAFS 光谱法不常用于 MMC 研究,它主要用于确定原子之间的距离和配位作用的类型。ESCA 可提供关于电子键合能的有用的数据,能量改变与价电子的状态有关,ESCA 能根据键合能值估算基本组成,并

且能揭示高分子配体的种类、键合轨道的对称性及过渡金属离子的价态。这些特点使 ESCA 成为一种极有价值的手段。但是这种方法在揭示 MMC 的构象排列和在配位球中配体明确的定位化的能力方面受到限制。

虽然核 γ 共振光谱适用的金属离子的范围有限(主要是 ^{57}Fe 、 ^{119}Sn 的同位素),它也广泛地被用于确定金属离子的价态和与配体或功能团成键的种类及研究分子内移动的动力学。因此,光谱方法提供了关于与金属离子键合的高分子配体的原子或功能团的种类、键合能及在金属离子配位球上原子的数目和位置的重要信息。

磁化学方法也经常被用于研究含未成对电子的 MMC (没有自旋晶格松弛作用的顺磁、铁磁络合物)。磁矩值与金属离子的价态和环境有关。例如 对于 (Co^{2+}) 的八面体络合物来说,该值在 $\mu_s = 4.70 \sim 5.20 \text{ B}\mu$ 范围内,而对于其四面体络合物, $\mu_s = 3.90 \sim 4.50 \text{ B}\mu$ 。MMC 的磁化率与温度的关系可提供反铁磁和铁磁金属离子相互作用的数据,表明单核和多核(簇)结构的存在及在这些簇结构中离子间相互作用的性质。不过,磁化率是一个宏观参数,因此,当存在不同类型的络合物时,很难用这种方法阐明配体对金属离子状态的影响。

核磁共振(NMR)用于 MMC 研究基于如下事实 基团越靠近顺磁中心则化学位移越大并且谱带增宽,H-NMR 大多是用溶液体系,但是 ^{13}C , ^{31}P , ^{14}N , ^{23}Na 的 NMR 和高分辨 H-NMR 可用于研究固体样品。

在所有磁谱方法当中用得最多的是 ESR 技术。这一技术可用于研究含顺磁离子的 MMC,ESR 提供的信息可以详细地描述金属离子价态、配体和键的性质以及被键合络合物的取向。由于 ESR 光谱具有高分辨率,ESR 较常用于研究(见 2.1.6 节)结合有 Cu^{2+} , VO^{2+} , Mo^{5+} , V^{4+} , Ti^{3+} 和 Cr^{3+} 的可溶和交联 MMC 以及被键合的 Mn^{2+} , Co^{2+} 和 Fe^{2+} 离子(在低温下)。ESR 技术已证

明,对于研究诸如离子交换的动力学、MMC 中金属络合物的分布(局部化学)及交换相互作用之类的各种 MMC 特性非常有用。对于上述每种方法分别或相互结合加以运用,则能全面得到关于 I 型、II 型及 III 型 MMC 的组成、结构和空间排列的信息。

研究者已经合成了多种 I 型、II 型和 III 型 MMC,还将会合成出新的 MMC 并加以研究。对于每一种 MMC,都需要进行详细的结构分析,除了已提到的典型分析方法之外还需考虑特别的方法,在对 II 型 MMC 的讨论中已说明了这一点。

聚酞菁(见 2.3.1 节,2.)是通过各种双功能团四腈单体的二维增长制备的。理想的聚酞菁具有规则的平面结构,可以在笛卡尔坐标系中具有正整数坐标(聚合物的增长方向为 x 和 y 轴向)^[76]。图 2.15 仅说明了可能的结构中的两个例子。有人提出了一种描述聚酞菁结构特性(例如聚合度及大小和形状)的模型。将大环数 n (聚合度)与桥单体数 b 和端基数 e 联系起来,得到方程 (2.32):

$$n = \frac{b}{2} + \frac{e}{4} \quad (2.32)$$

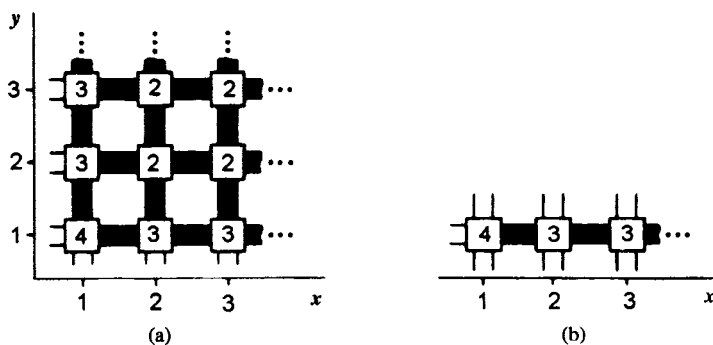


图 2.15 笛卡尔坐标系表示的聚酞菁结构的例子

方块代表大环,每条线表示一个端基,方块之间的黑粗线是大环之间的桥;方块中的数字 m 说明形成一个大环所要求的单体数。

(a) 为二维平面聚酞菁结构,(b) 为线型链状聚酞菁结构。

从实验数据(由定量 IR 光谱确定腈端基数和桥单体基团的数目)可以估算 x 和 y 的值,它们依赖于四腈的种类和反应条件,其范围是 $x=4\sim\infty$, $y=1\sim\infty$ 。已经认识到,聚酞菁的特殊结构通过其分形性质表现出来。对于每一种大小、形状、膨胀结合来说,聚酞菁均呈现出一种规则的结构以及 4 个分形度。在数学上讨论的模型可用来作为讨论基本分形的聚合物模型。另一种方法描述了共面叠层聚酞菁的异构体数 $i_{r,t}$ (见 2.1.3 节,方程(2.3),2.3.5 节)^[77]。四元取代的酞菁组成的聚合物(图 2.16)的异构体数按下式计算:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} i_{r,t} = 2^m / 16 \quad (2.33)$$

这些聚合物的对称性分别为 D_{2h} , D_{2d} , D_{4h} , C_4 或 C_s , 或者可以用单一的对称动作来描述,这取决于相对位置的重叠或交错以及取代型式。

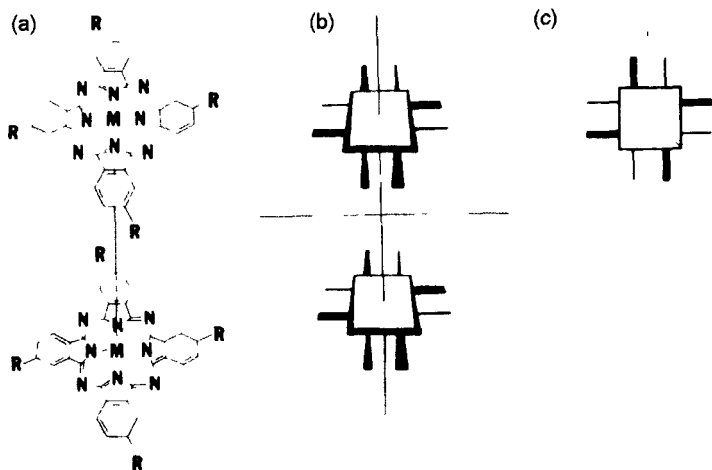


图 2.16 含四元取代环的叠层聚酞菁 (a) 及其排列的示意图 (b) 和叠层聚合物结构的俯视图 (c)

由方块伸出的粗线代表取代基的位置,细线代表空着的位置,分子的轴线为一个 C_4 轴和一个 S_4 轴。垂直于酞菁分子轴线的直线是一条 C_2 轴。

2.2 I 型 MMC:通过配体或金属离子键合于高分子载体上的金属络合物

- 2.2.1 以配位键键合于合成有机高分子和无机高分子化合物上的金属络合物
- 2.2.2 以共价键和离子键键合于合成和无机高分子化合物上的金属络合物
- 2.2.3 高分子金属螯合物
- 2.2.4 过渡金属离子的高分子 π -络合物
- 2.2.5 天然高分子形成的高分子络合物
- 2.2.6 含金属单体的聚合和共聚作为合成 MMC 的一种方法

详细分析 MX_n 与高分子配体键合的过程和产物的结构,有助于研究络合物形成的特性和优化 MMC 的应用,因此其意义重大。按照试剂的性质,可以将高分子配体- MX_n 体系中的相互作用分为配位键、共价键、离子键、螯合型和 π 键几类相互作用。

要制备 MMC,可以先将配体键合到聚合物上,然后再键合 MX_n ;或者先将配体引入金属络合物,再进一步固定到聚合物上。用合适的配体合成金属络合物以及将金属络合物固定在聚合物载体上,这两步也可能被合为一步(组合法)。含金属单体的聚合和共聚也是合成 MMC 可行的路线。下面按照形成的金属-高分子配体键的种类,分别概述了几类 MMC 的制备方法。

2.2.1 以配位键键合于合成有机高分子和无机高分子化合物上的金属络合物

含 N, P, O 和 S 功能团的高分子配体通常被用于上述目的(见 2.1.1 节)。用得最广的高分子配体包括基于乙烯基吡啶和乙烯基吡咯烷酮的聚合物(其他含氮杂环聚合物用得较少)以及聚乙

烯亚胺和聚脒等。

1. MX_n 与聚乙烯基吡啶的键合

几种乙烯基吡啶的聚合物和共聚物作为水的脱盐膜是众所周知的，它们也被用于有机溶剂、油和防腐保护性材料的脱矿质过程。然而，尽管由聚乙烯基吡啶形成的 MMC 具有应用价值，但直到最近才由于它们在催化方面的应用而深入地进行了有关其形成络合物的研究。

氮原子上存在定域于 sp^2 轨道并与芳环 π 电子体系共轭的共用电子对，这决定了含氮杂环的电子给体性质。因此，聚乙烯基吡啶与脂肪族聚胺相比是较弱的碱，其碱性甚至比其乙烯基吡啶单体类似物还要弱（例如，2-乙基吡啶和 4-乙基吡啶的 $\text{p}K_a$ 值分别为 5.89 和 5.87，而聚 2-乙烯基吡啶(P2VP)和聚 4-乙烯基吡啶(P4VP)的值各为 3.50 和 3.95)。这里主要讨论线型聚乙烯基吡啶与 Cu^{2+} ， Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 形成的 MMC，也将较简要地讨论它与 IV A-VII A 族和铂族金属形成的络合物。

在惰性气氛下将金属化合物混入无规立构 P4VP 的稀乙醇溶液中，可以制得和分离出组成为 MX_2D_2 (式中 D 是一个单体单元； $\text{M}=\text{Co}$ ， Ni 和 Fe ， $\text{X}=\text{Cl}$ ， I ， OAc ， AcAc 等)的 MMC。该溶液与 MI_2 和 FeCl_3 相互作用得到了 MI_2D_3 和 FeCl_3D_3 ，络合物组成与反应温度或高分子配体的浓度(0.01%~10%范围内)无关。而這些金属化合物与小分子同系物的相互作用则与配体的浓度有关，在不同浓度下可以分别与 2 个或者 4 个配体分子发生配位作用。MMC 在通常溶剂中的不溶性是由于 MX_n 与不同聚合物链的氮原子上的未共用电子对发生配位作用并产生了交联聚合物。而 P4VP 稀甲醇溶液的粘度随着金属离子的引入而降低^[84]，表明分子内螯合物的形成导致聚合物球滴的收缩。

ZnCl_2 与 P2VP 形成的 MMC 的结构被认为是 $[\text{ZnCl}_2\text{D}_2]\text{D}$ ，有两个单体单元在过渡金属离子的内配位球中，一个在外配位球

中。改变合成条件得到的络合物均具有与此相同的组成,这是2.1节所讨论的效应所致。准结合单元(quasi-bound units)能与具有合适的立体和电子性质的对象(特别是元素碘)发生配位作用^[83]。

高分子配体的立体结构对于络合物的形成非常重要。例如,将 NiCl_2 和无规立构 P2VP 共沉淀得到具有四面体结构、组成为 NiCl_2D_2 (a) 的络合物^[85],而全同立构 P2VP 在乙醇中不生成这种络合物,但在丙酮中则得到具有氯原子为架桥的四面体结构(b)的 MMC(图 2.17)。

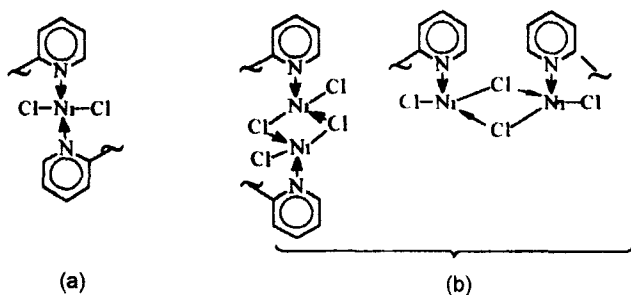


图 2 17

通过研究 P4VP 与 Cu^{2+} 络合物的相互作用,发现了一些有趣的规律。例如,利用高速沉积、紫外(UV)光谱和测量粘度等方法观测到了载有最大量的被键合金属离子的缔合体与完全没有键合金属离子的聚合物链能平衡共存^[86]。甚至在水-甲醇(1:1)为混合溶剂的聚合物溶液中, Cu^{2+} 较少时也是如此。也就是说,在所研究的体系中有时可以实现“全有或全无”的原则(见 2.1.4 节)。有载荷与无载荷高分子之间的交换动力学非常复杂^[87],如果考虑到与金属离子发生相互作用的聚合物单元的实际浓度,则可以按照下面方程计算其形成常数^[88]。

$$\beta_n = \frac{[\text{Cu}^{2+}\text{D}_4]}{\left\{ \gamma \frac{[\text{D}]_0}{4} - [\text{Cu}^{2+}\text{D}_4] \right\} \{ [\text{Cu}]_0 - [\text{Cu}^{2+}\text{D}_4] \}} \quad (2.34)$$

式中, 因数 γ 表示生成 Cu^{2+}D_4 络合物的 P4VP 单元数的极大值。计算结果表明, Cu^{2+} 络合物与 P4VP 的 β_n 值约为与吡啶的 β_n 值的 40 倍, 分别为 124 和 3.2 L/mol 。

Ni^{2+} 与聚合物和单体配体形成络合物的反应速率常数分别为 4500 和 $3500 (\text{mol/L}) \cdot \text{s}^{-1}$, 而离解速率常数分别为 6.6 和 2.3 s^{-1} 。加入电解质(NaCl)后, 显著地影响形成络合物的速率, $k = 10 (\text{mol/L}) \cdot \text{s}^{-1}$ (见文献[89])。

此外, 也将论及 RuCl_3 与线型 P4VP 或 P2VP 形成络合物的情况, 最终得到可溶于或不溶于 CH_3OH 的六配位络合物^[90,91]。

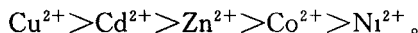
络合物形成的过程也显著地影响高分子链的状态。利用 ^{13}C -NMR 证实了在与 Cu^{2+} 形成络合物的过程中无规立构 P4PV 结构的变化^[92]。当 Cu^{2+} 全部被从 MMC 中除去之后, 观测到了间同-三同(立构)部分的增多。这一事实表明, P4VP 所取的构型使铜离子容易与多个聚合物链键合。

在 MX_n 与具有接枝聚合物覆盖层的聚合物[例如聚-PE-接枝-(4-乙烯基吡啶), 即(PE-gr-P4VP)]结合的过程中, 大体上也观测到了相同的规律^[93]。这种接枝聚合物与 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 形成的络合物分别具有八面体构型和四面体构型。它与 MoCl_5 的相互作用伴随着部分 Mo^{5+} 被还原成 Mo^{4+} ^[94], 对于 Pd^{2+} 络合物, 也观测到了同样的效应^[95]。在有接枝功能层的情况下, 功能团对于金属络合物的载荷度通常显著高于均聚物和共聚物情况下的值, 对于含氮杂环交联高分子配体来说更是如此。

MX_n 与聚合物结合的最重要的规律性起因于所形成 MMC 的组分和强度与交联度的依赖性。其主要原因在于单元不稳定性的降低使其相对于配位金属离子的有利取向变得复杂了。与此同时, 在交联和扭曲聚合物中配体的浓度都很高, 导致 Cu^{2+} 与被一定量的 1,4-二溴丁烷交联或季铵化了的 P4VP 形成的络合物稳定常数的提高^[84,96]。

聚合物骨架刚性的提高也导致配位中心中的缺陷由于结构的

改变(例如, 平面方形 Cu^{2+} 络合物转变为四面体结构)而增多, 并伴随着过渡金属离子配位不饱和度的提高^[97]。M←N 键的强度对金属离子而言, 按下列顺序递减:



这种类型的交联高分子络合物的稳定性排列顺序, 通常与小分子配体著名的 Williams-Irving 稳定性排列顺序一致。

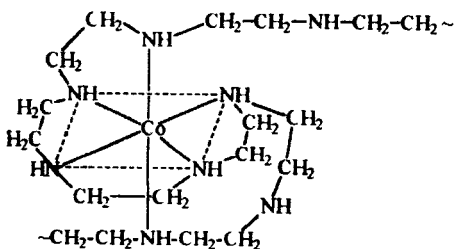
2. MX_n 与聚乙撑亚胺及其衍生物的相互作用

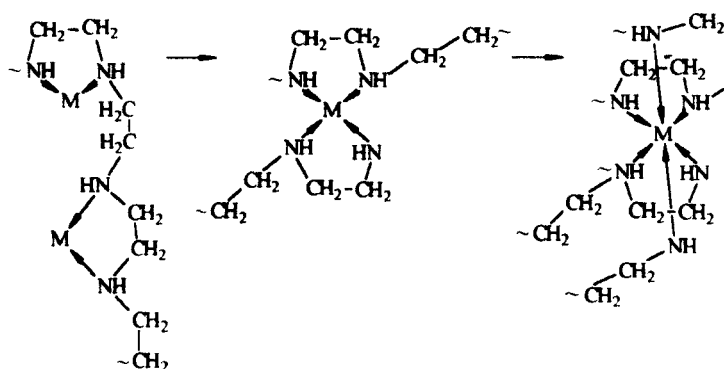
线型和支化聚乙撑亚胺(polyethyleneimine, PEI)都表现出很强的配位能力, 原因在于重复单元 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 的行为在一级近似下与乙二胺相似(尽管三亚乙基四胺, trien, 通常被认为是一种单体同系物)。理论上 PEI 的配位能力很强, 为 3.88 mmol/g (假设与过渡金属离子配位的 CN 数=4)^[98, 99]。通过考察铜盐和钴盐与 PEI 的相互作用, 详细地研究了金属离子与 PEI 形成络合物的机理^[100, 101]。

Co^{2+} 与 PEI 能形成四配位络合物。在所考察的各种试剂浓度下, 金属络合物的全部配体基团都被 PEI 单元所取代, 这一事实证明高分子配体单元的配位能力很强^[102]。

Co^{2+} 或 Ni^{2+} 与 PEI 形成络合物的过程被认为是分步进行的, 逐步形成了组成不同的络合物(比率 $\text{D}/\text{M}^{2+} = 2, 4, 5, 6$)。如果用合成实验能证实 CoCl_2D_4 与 CoCl_2 相互作用形成 CoCl_2D_2 络合物(以类似于乙二胺螯合环的方式形成的复合物), 则上述机理似乎就不大可能成立。实际上, 利用不同聚合物链的单齿和双齿单元的作用, 得到了这类高配体比的络合物^[103]。

研究发现, 在 RhCl_3 -PEI 体系的 Rh





配位球中存在所含氮原子数目不相同的两种类型的络合物，即组成为 RhCl_3D_3 的“黄色”络合物和组成为 RhCl_3D_2 的“红色”产物，可能是由于立体的因素，而没有形成 $\text{Rh}/\text{D}=1:6$ 比率的络合物。 MX_n 与含有亚乙基二胺、二亚乙基三胺和三亚乙基四胺(en, diene 和 triene)链段的聚胺阴离子交换剂的相互作用，基本上符合所讨论的规律^[104]。

3. 利用含氧给体中心形成 MMC

最重要的含氧高分子配体有聚二醇[不同分子量的聚乙二醇(PEG)，聚丙二醇(PPG)]、聚乙烯醇(PVAI)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚醋酸乙烯酯(PVAc)、聚甲基乙烯基酮(PMVK)以及聚乙烯基吡咯烷酮(PVPd)等。

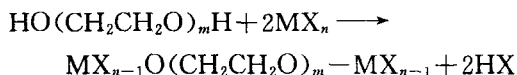
与 PEI 相比，PEG 和 PPG 的链柔性要高得多，这是由于 C—O 键容易发生旋转。应该注意的是，根据 Pearson 的结果，醚基上的氧具有很强的碱性^[105]。关于高分子量聚氧乙烯和 HgCl_2 形成的 MMC 的结构研究(见 2.1.6 节)是这方面的基础研究之一。

CoCl_2 在甲醇中溶解时释放出大量的热(8.9 kJ/mol)，而如果将它加到 PPG 的甲醇溶液中则放出的热量明显减少，这表明 CoCl_2 与 PPG 的相互作用伴随着焓的增大^[106]。由于与 Co^{2+} 配位

的 CN 数由 6 降为 4,同时能释放出 2 个甲醇分子而引起的熵增加导致自由能降低。

聚合物链柔性的提高以及氧原子的给电子能力能形成具有高化学计量比的链内型稳定络合物^[107],这是过渡金属离子与 PEG 所形成的络合物的特点。

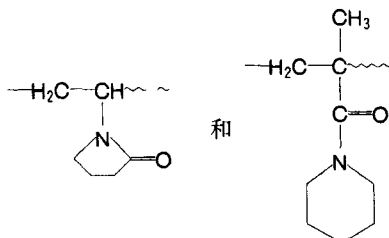
已讨论过的配体的端羟基对形成络合物起主要作用时的情况值得注意。例如,低聚的金属聚醚被证明是在 TiCl_4 , VCl_4 , VOCl_3 等与 PEG 相互作用 ($\text{MX}_n/\text{PEG} = 2$) 过程中的第一阶段形成的^[108, 109]:



氧乙烯基团在高试剂比的情况下对形成络合物起作用,由于钝化作用(“邻位基团效应”),每两个配位功能团键合一个自由离子。

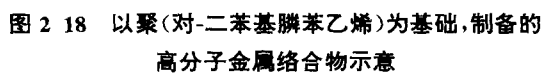
MX_n 与 PMMA 或其衍生物形成的络合物也有类似的组成。 TiCl_4 , VCl_4 和 MoCl_5 与含羰基的高分子配体可以在非水介质中有效地进行形成络合物的反应^[110]。 MX_n 与 PVPd 也是结合在内酰胺型的羰基

上^[111, 112]。比较 PVPd 和聚甲基丙烯酰基哌啶的络合能力,可以看到,给体原子与聚合物骨架的间隔距离对其络合能力有显著的影响;在两种高分子配体中,邻接骨架的杂原子皆被钝化。这种规律性甚至具有更普遍的重要性。



4 含磷配体形成的高分子络合物

含磷高分子配体被非常广泛地用于 MMC 的合成,虽然与含 N 和 O 的聚合物相比,选用含磷高分子配体的情况少见些。这些含磷高分子配体包括用含磷基团改性的交联聚合物(特别是腈



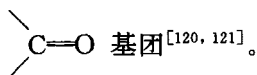
酸化的 Merrifield 树脂)以及接枝有含磷功能团覆盖层的聚合物。

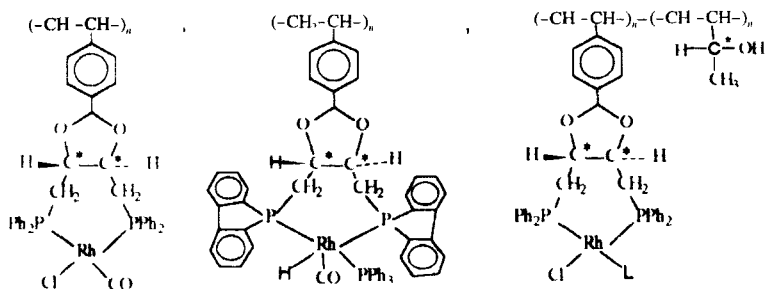
合成这类 MMC 主要采用配体竞争性反应的方法(聚合物的含磷基团取代反应物的一个或多个基团)。被取代的基团通常是 PPH_3 , $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, AcAc , CO , 有时也用降冰片二烯,但较少见(图 2.18)。根据相邻二苯磷中心之间的距离长短,高分子配体的一个、两个甚至多个功能团可能取代用做固定金属络合物的 PPH_3 基团。对此,研究者以铑化合物与 CMCS 的相互作用为例进行了详细分析^[113]。磷配体是柔性配体,因此,在生成的 MMC 中不仅观测到了隔离的二磷(例如 Pd^{2+} 的)络合物,而且还观测到了二核甚至多核络合物^[113, 114]。

有人采用一些接枝有含磷覆盖层的聚合物(2.1.1 节)与铑、铱以及其他一些金属的络合物反应,合成 MMC。 Rh^{1+} 与 PP-gr-聚对二苯基膦苯乙烯键合形成 MMC,利用 IR, PMR 和 NMR (^{31}P)光谱对产物进行了表征^[115]。有的研究者将对-二苯基膦苯乙烯接枝到 PP, PVCl 及交联的 PS 表面,然后用 $\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$ 和 $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_3$ 进行处理^[116]。此外,在 PP-gr-乙烯基二苯膦上也制备了 RhCl_3 的络合物^[117]。

含磷 MMC 最重要的用途之一是制备手性催化剂。这种用旋光高分子配体合成 MMC 的方法类似于图 2.18 所给出的方法。例如,与 4,5-bis(diphenylphosphine)methyl-1,3-dioxalane 或 dibenzophospholane 基团发生一种简单的配体交换反应^[118, 119], 形成如下结构(见 p. 62)。

与三价磷相比,五价磷没有给电子能力,所以与含 =P=X (C=O , S , Se) 基团的 MMC 的配位作用主要发生在 X 原子上。例如,磷酰基上的氧原子的给电子能力甚至高于





5 含硫高分子配体的配位反应

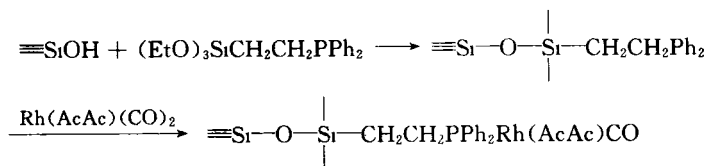
这种类型的聚合物仅被用于键合金属络合物,因为硫的电负性较低,含硫配体与含氧高分子配体相比是较弱的电子给体。用得较多的含硫配体有硫醚和硫代氨基甲酸酯等。 Hg^{2+} 络合物与硫醚的快速和选择性键合是一个著名的反应(参看文献[122])。与其他过渡金属离子相比, Hg^{2+} 中心表现出弱酸性,而按照强弱酸碱的分类,硫醚是弱碱,于是导致了这种高选择性。

有趣的是, $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 与用硫醚基团改性的PS的相互作用形成两种几何异构体,而与用亚砷改性的PS的作用则产生结构异构体^[123]。

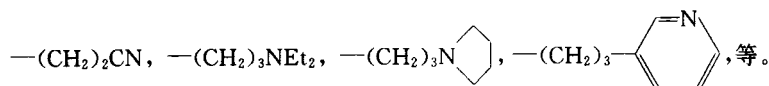
根据 MX_n 的种类和反应条件的不同,在形成络合物的过程中每一个金属离子可能与2个、3个,甚至6个硫代氨基甲酸酯基团(单齿或双齿型)配位^[124],这一效应被广泛地例证。

6. 在合成无机高分子化合物上配位键合的金属络合物

合成这类MMC通常主要用两种方法,即 MX_n 与改性氧化物表面结合(见2.1.1节,图2.8)和使用混合型载体(无机载体-聚合物载体)。先将硅胶表面磷酸化,然后将Rh, Ir, Ru, Pt, Co等的络合物通过配位作用机理键合上去^[125],这可能是制备这类MMC的最早的例子。



除了膦基以外,其他一些具有给电子性质的含氮“锚基”也被用于键合金属络合物^[126]。它们是:



氧化物表面与功能基团之间的间隔基的长度显著地影响所形成的络合物的结构和稳定性。若间隔基较长,则配体与 MX_n 键合的行为可能与小分子同系物相似。

第二种方法以混合型高分子配体形成 MMC 为基础(详见 2.1.2 节,图 2.11)。 Cu^{2+} 与 SiO_2 接枝-P4VP^[127] 及 PdCl_2 与 SiO_2 -接枝-聚乙烯基吡啶^[128] 的相互作用是值得注意的例子。吸附在 SiO_2 上的 PEI 以配位机制键合 Pd^{2+} ^[129]。由甲醇溶液吸附到红色硅藻土色谱载体上的 PVPd 通过聚合物链段上酰胺基团的配位作用键合 Pd^{2+} ^[130]。用含磷配体改性了的混合型高分子配体也为众所周知,例如,接枝于大孔玻璃上的聚膦配体可以有效地键合 CoCl_2 ^[131]; $\text{RCl}(\text{CO})_2$ 被有效地键合到覆盖在硅胶表面的改性 PS 的膦基上^[132]。

MX_n 与不同类型高分子配体的配位键合为配位中心的构筑提供了广泛的可能性。在很多情况下,由于目标产物容易被从反应混合物中分离出来,高分子配体所形成的络合物的结构易于表征和识别。

2.2.2 以共价键和离子键键合于合成和无机高分子化合物上的金属络合物

这类金属络合物的键合反应在非水和水溶液中都可以进行。

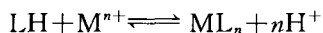
在非水溶液中通过“质子分解”反应能提高 $M-X$ 键的活性。这种 MMC 的特点在于金属离子和高分子配体之间为强共价键(σ 键)。例如,在 $TiCl_4$ 与醇共价键合的过程中形成的 $Ti-O$ 键的离解能的平均值在 $420\sim 460\text{ kJ/mol}$ 范围,接近 $TiCl_4$ 中 $Ti-Cl$ 键的值(430 kJ/mol)。

前面(2.2.1 节)曾提到,有许多因素会影响 MX_n 与高分子配体相互作用的机理。在与 MX_n 既能配位键合又能共价键合的 PEG 和 PEI 的例子中,观察到了多少有点相似的情况。然而实际上,这些有限的例子中所显示的机理难以独立地进行,通常,在 MX_n 的键合的过程中,两种机理都有可能存在。

下面将简要地讨论含“质子型”功能团的高分子配体(例如质子化了的 PVAI,聚酸类,聚氨基酸类等等)形成 MMC 的情况。

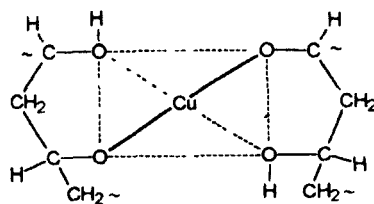
1. MX_n 与聚乙烯醇键合的特性

许多研究者广泛地研究了这一问题,特别是关于聚乙烯醇与 Cu^{2+} 的相互作用。反应的一般过程可以表示如下:



已经证明,每个铜原子与 PVAI 的 4 个羟基配位,其中 2 个被质子化。这一相互作用导致了两个聚合物链的连结(见下面图示)。

ESR 研究揭示了这些过程的复杂性^[134]并表明了这些过程与反应介质碱度的关系。对应于不同的比率($F = [OH^-]/[Cu^{2+}]$),至少探测到了 5 个分别对应于不同 Cu^{2+} 络合物的



ESR 信号。这些峰或信号分别对应于与 2 个水分子和 PVAI 中的 2 个氧原子配位的孤立铜离子($F=0$)、被 OH^- 基桥连的 Cu^{2+} ($F=1$)以及 1 个或 2 个桥 OH^- 基结合的 Cu^{2+} 络合物二聚体($F=2$)。此外,在强碱性溶液中还观测到了与 Cu^{2+} 配位的羟基,

但没有观测到与之配位的水分子($F=7$)。与 Cu^{2+} 配位的 PVAI 的链被证明载有一个负电荷($\text{p}K_{\text{a}}=10.64$)^[135, 136]; 另外, 还证明了由 PVAc 水解获得的 PVAI 中存在的剩余的醋酸乙烯单元($\approx 1\% \sim 2\%$)不参加与 MX_n 的作用。由于 Cu^{2+} 数随共聚物链中醋酸乙烯段的长度的增加而减少, 从而影响到络合物形成常数。这一例子说明了高分子配体中功能团均一性的重要性。形成常数和体系的热力学参数由小到大的排列都与 Irving-Williams 活度排列相符(表 2.1): $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ 。

表 2.1 M^{2+} 与 PVAI 络合物的形成常数及反应的动力学参数

M^{2+}	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log \bar{\beta}_n$	$-\Delta G_1$ (kJ/mol)	$-\Delta G_2$ (kJ/mol)	$-\Delta \bar{G}$ (kJ/mol)
Co	5.67	5.32	11.06	34.2	26.8	66.9
Ni	6.21	5.60	11.82	34.9	33.0	66.9
Zn	6.94	6.63	13.57	42.4	39.8	80.4
Cu	8.07	7.86	15.93	48.2	46.4	94.1

在非水反应介质中也能发生类似的反应, 因而排除了羟基的质子分解, 例如 PE-gr-聚烯丙醇与 TiCl_4 , VCl_4 , MoCl_5 在 CCl_4 中的相互作用^[137], ^3HO -基示踪的高分子配体的例子表明, 每个 VCl_4 分子平均键合 1.3 个羟基。

2. 聚酸类形成的 MMC

在各类高分子络合物中, 被研究得最充分、得到了最广泛应用的可能就是聚酸类(polyacids)形成的 MMC。大量的理论研究即是以这类高分子配体为考察对象(参看 2.1 节)。丙烯酸、甲基丙烯酸和硫酸的聚合物和共聚物被广泛用做高分子配体, 也偶有使用马来酸、衣康酸等的聚合物的例子。通常先使聚酸离子化, 因为过渡金属离子交换氢离子比交换碱金属阳离子难。

形成的产物(见图 2.19)可能含有端羧基(a)或者桥羧基(b)。

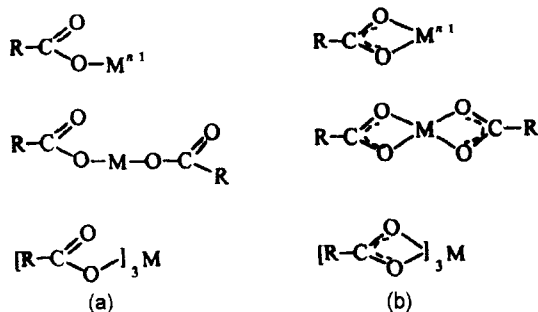
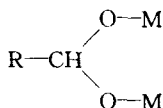
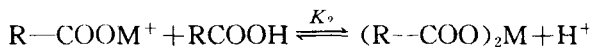
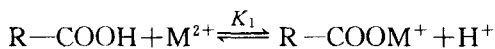


图 2 19 (a)与(b)两类羧基分别起单齿配体和双齿配体的作用

下式给出的

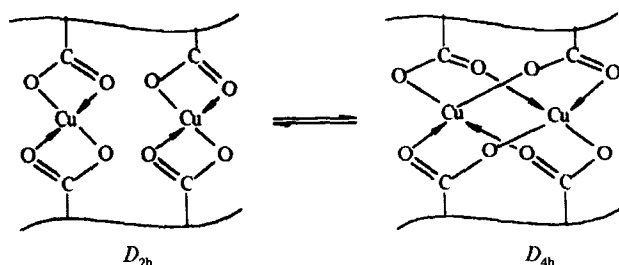


型键合似乎是一种假想^[138]。在往聚酸溶液中加入 2 价金属离子盐的过程中观测到了 pH 的降低, 这表明了羧基的部分离子化。



这一效应在电势滴定曲线上显现两个陡坡(例如, 对 Cu^{2+} , 在 pH 6.0~8.0 之间观测到第一个陡坡, 在 pH 接近 10.5 时, 观测到第二个陡坡)。然而, 所讨论的过程更复杂, 包括聚酸的离解和通过形成中间水络合物 $\text{M}(\text{OH})_n$ 达到的水解平衡。每个 Cu^{2+} 可能与 1 个、2 个或 4 个羧基相互作用。估计可能形成了组成为 2:1 的产物, Cu^{2+} 或者与同一聚合物链的 2 个羧基相互作用(分子内相互作用), 或者与不同聚合物链的 2 个羧基相互作用(分子间相互作用)^[139-140]。根据 pH 的不同, 离子化了的 PMAAc 和 PAAc 可能形成 D_{2h} 或 D_{4h} (二聚体) 对称的络合物^[139] (见下页图示)。

在高 pH 的情况下, PAAc 链由于带电荷的 COO^- 基团之间的静电排斥而呈伸展链状; 于是金属离子与 1 个或 2 个相邻基团



键合。当 pH 为 4.5 时，高分子球体收缩，金属离子于是能与 2~4 个羧基配位。

铂族金属易与聚酸反应，形成的键的性质显著地依赖于金属的种类^[141, 142]。钐化合物的特点是桥连键合，而铈(1+)主要形成无桥络合物。对于稀土金属和羧基以离子键键合的机理和形成的结构，都进行了详细的研究^[143, 144]。此外还考察了 *f*-族元素与聚酸键合的不同变化，例如 UO_2^{2+} 的例子^[145](图 2 20)。

关于有规立构聚酸所形成 MMC 的报道较少。一般认为聚酸的构型和柔性都将影响所形成的络合物的结构，如同已讨论过的 PVP 的情况那样。已经知道全同立构 PMAAc 对于 Cu^{2+} 的活性是间同立构 PMAAc 的 1.5 倍^[146, 147]，而对于 Mg^{2+} 和 Na^+ 观测到了不同的关系。

金属离子与聚酸的相互作用是一个等温过程。因此，由于熵变化相对较大，形成的络合物应该更稳定。除了与 Cu^{2+} 形成的 MMC 以外，全同立构 PMAAc 形成络合物时的 ΔH 值总是大于间同立构 PMAAc 形成络合物时的 ΔH ^[148]，这意味着全同立构 MMC 的分子结合得较为牢固。然而，铜和镁络合物之间的差别(表 2.2)可能与它们各自的特性有关^[134, 148]。 Cu^{2+} 主要形成共价络合物，而 Mg^{2+} 的键合较弱，表现为 ΔH 较小， Cu^{2+} 的高分子络合物的高 ΔH 和 ΔS 值与形成络合物过程中所释放出的水分子有关；在此情况下，2 个水-金属键发生断裂，导致熵的增加(这一情况有点类似于前述 Co^{2+} 与 PEG 在甲醇中的相互作用)。

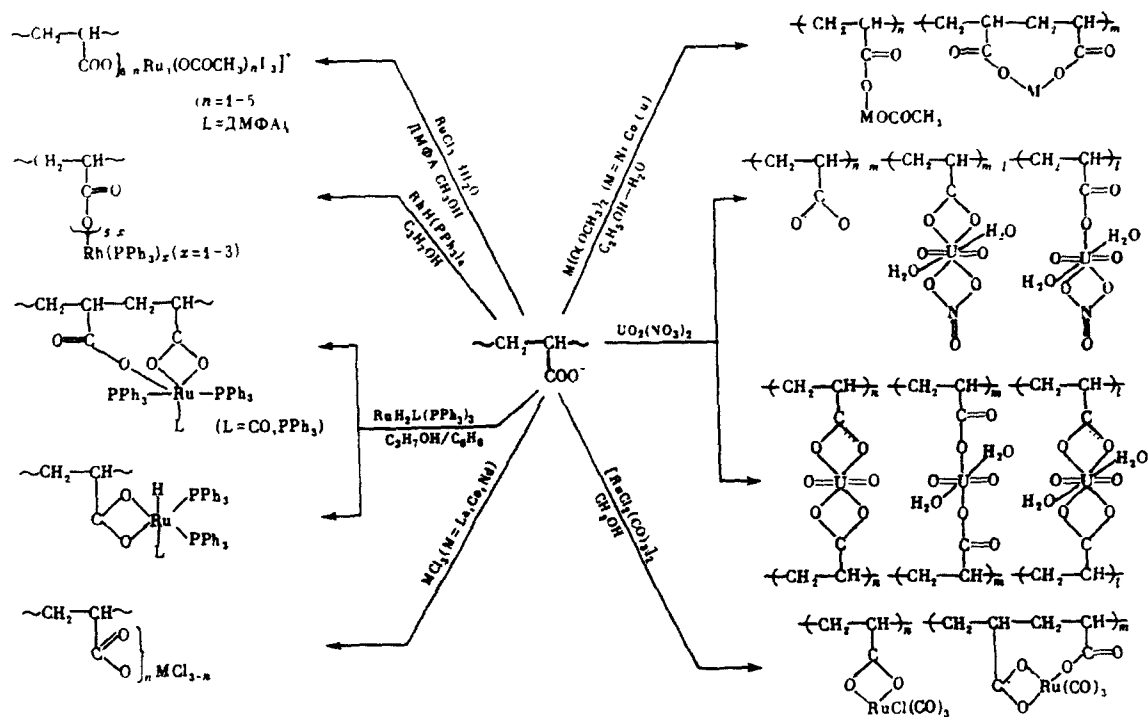


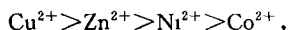
图 2 20 基于聚酸的高分子金属络合物示意

表 2 2 Cu^{2+} , Mg^{2+} 与全同和间同 PMAAc 形成络合物的热力学参数

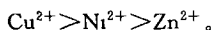
MMC	$10^{-7} K$ (mol/L) ⁻¹	$-\Delta G$ (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS [kJ/(mol · grad)]
Cu^{2+} -全同 PMAAc	400 0	55 2	21 3	25 5
Mg^{2+} -全同 PMAAc	1. 0	40 1	0 6	135 8
Cu^{2+} -间同 PMAAc	1200 0	58 1	15 9	246 6
Mg^{2+} -间同 PMAAc	0 4	38 0	3 3	137 9

对于水-醇介质中过渡金属和羧基的相互作用来说, 接枝链段与均聚物有相似的行为^[149, 150]。通过考察示踪过渡金属盐($\text{M}(\text{OCOC}^3\text{H}_3)_2$)的键合, 能够获得更多的关于所形成产物的组成随反应条件变化的信息。

金属离子与交联羧酸结合的特性引起了人们很大的兴趣, 因为这类产物已被广泛地用做羧酸型吸附剂, 包括阳离子交换剂和两性电解质。当 $\alpha \rightarrow 0$ 时, 具有最多未离子化基团的结构占优势; 在高 α 值的情况下, 由于在配体表面产生了相当强的电场, 所以离子型键占优势^[151]。配位节可能同时包括质子化和非质子化的基团。例如, 络合物 $\text{Cu}^{2+}(\text{RCOO}^-)_2(\text{RCOOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 有 4 个羧基在正方形平面上, 2 个水分子位于八面体的顶点^[152]。交联能显著改变所形成络合物的组成、结构和强度, 有时导致稳定次序排列的反转。例如, 金属离子与非交联 PMAAc 形成的络合物, 其稳定常数的大小排列顺序为^[153]

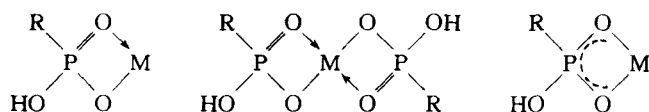


而与交联 PMAAc 相应的排列顺序为

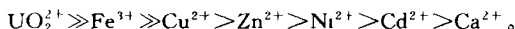


估计在这些体系中实现了混合扩散的键合机制, 通过改变交联度和反应条件可以改变内扩散或外扩散的贡献。

作为三维聚合物配体的磷酸基, 在不同的 pH 下可以同时以离子键和共价键键合金属离子, 产生四员环^[154]。如同羧基的情况那样, 这种键合导致氧原子上电子密度的均匀化:



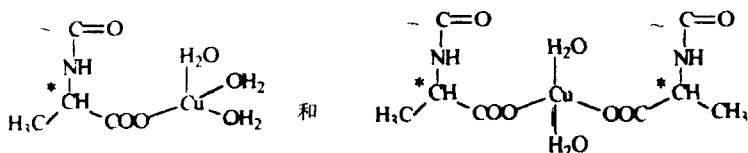
Cu^{2+} 和 UO_2^{2+} 与这些高分子配体形成螯合物, 而 Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 及 Hg^{2+} 以共价键键合到聚合物上。键的共价程度按如下次序递减^[155]。

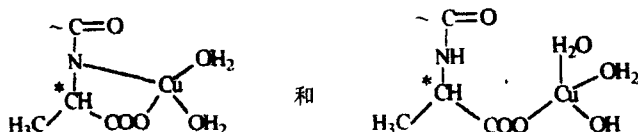


含巯基(—SH)的高分子配体以及对-苯乙烯磺酸的聚合物和共聚物作为有用的高分子配体, 应该受到注意。

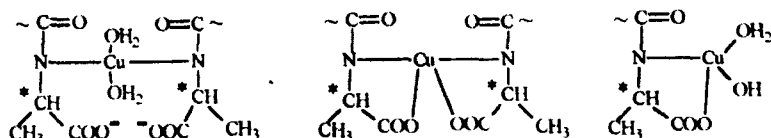
3. 过渡金属离子与聚氨基酸类的键合

除了在特殊情况下伴随金属络合物的螯合作用的特例之外, 聚氨基酸的反应性通常与聚羧酸相似。例如, 聚 L-谷氨酸和分子量为 50 000、螺旋形构型的 PAAc(中和值 $\alpha < 0.2$) 实际上不结合 Cu^{2+} ; 然而其键合能力随着其构型从螺旋构型转变成球状构型($\alpha \approx 0.6$)而显著提高^[156]。进行对比的两种聚酸的配位数都是 2。然而, 与 PAAc 或 PMAAc 不同, 聚氨基酸还有另一种配位中心, 即只是在一定条件下才能与金属离子键合的侧链上的氨基。已经证实 Cu^{2+} 与聚谷氨酸(分子量 60 000, $\alpha = 0.19 \sim 0.90$) 能形成两种类型的络合物, 一类是通过与羧基键合形成的, 另一类是通过一个或两个聚合物单元上的 2 个羧基以及肽链上的氮原子的作用形成的^[157]。在 Cu^{2+} 与聚 N-2-甲基丙烯酰基-L-丙氨酸结合的例子中, 对这一机理作了详细的研究^[158]。在反应的第一阶段形成的产物与在和聚羧酸相互作用的过程中形成的产物类似, 这些产物在 pH 3~5.5 范围内是稳定的, 并很可能具有如下结构:





在 pH 为 6~9 时形成具有如下结构的产物,由于氮原子的质子化作用($\text{pH} \geq 5$)进而形成了稳定的五员螯合环。第三阶段($\text{pH} \approx 10.5$)发生金属离子与去质子化氮原子、 HO^- 基以及 COO^- 的配位:



以含有质子化羧基和氨基的五员环形式存在的螯合物显现旋光性,而对于含 2 个氨基的络合物没有观察到旋光性,这点很重要。含非质子化羧基的产物,其形成常数(在 25 °C 水中)与反应物配比有关,在 $(7.2 \sim 9.5) \times 10^3$ 范围内,和其他聚酸相应的值接近,如 PAAc ($K = 4.2 \times 10^{-3} \sim 2.8 \times 10^{-4}$) 或 PMAAc ($K = 2.5 \times 10^{-4}$)。然而,质子化羧基的 K 值很高 [$K = (1.8 \sim 2.4) \times 10^9$]。对于其他一些体系,也观测到了类似的行为^[159, 160]。

关于聚酰胺基酸和聚亚氨基酸的数据还很少。

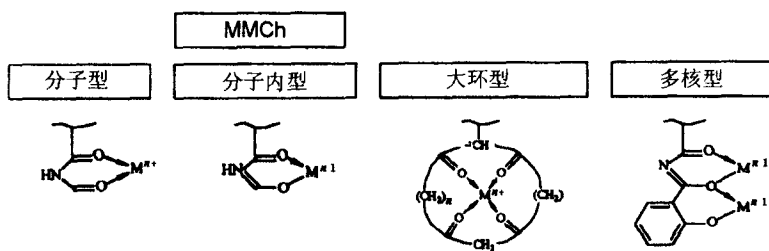
4. 与无机配体的共价键合

MX_n 在用质子型功能团改性了的无机载体表面上的共价或离子键合不如配位键合那样多见。这里仅举出两个例子,即脒-吡啶络合物与被乙二胺和三乙二胺改性的硅胶的非均一键合^[161],以及 $[\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ 与被 $(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ 基团改性的硅胶的键合^[162]。除了丙烯酸和间-或对-二乙烯基苯共聚物接枝的 SiO_2 (在 SiO_2 存在下自由基共聚) 与 PdCl_2 和 H_2PtCl_6 的键合之外,很少使用混合型高分子配体^[163]。

金属离子能与高分子配体发生共价型或离子型键合。分析表明, 由于这种键合方式的多样性而可能合成配位结构和组成可清楚表征并且键型确定的 MMC。

2 2.3 高分子金属螯合物

金属离子与含有多齿配体的聚合物的螯合作用被广泛应用于含痕量金属离子的溶液的膜滤, 以除去毒性和放射性等杂质。多齿键合(常见的是双齿结合)可使金属离子牢固地键合在 MMC 中。可以将高分子金属螯合物(MMCh)分成四类, 即分子型、分子内型、大环型和多核型^[164, 165]:



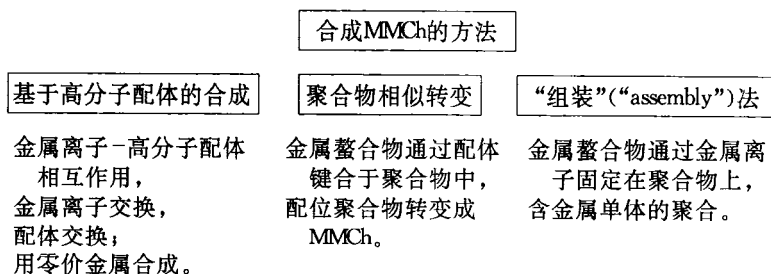
对于每一类 MMCh, 可以按照配位原子的不同而被划分为, O, O-; N, O-, N, N-; N, P-, P, P-, S, S-螯合物, 等等。

分子型 MMCh 是指其中金属离子只通过配位键与螯合片段的给电子原子结合的金属络合物。形成这类络合物主要有两种方式, 金属离子与那些可预定来固定某些金属离子的含给电子中心的片段结合, 或者与含有一个或多个给电子中心的柔性基团结合。分子内型 MMCh 是指其中聚合物配体的螯合中心通过 σ 键或 π 键与金属离子键合的那些 MMCh。含卟啉、酞菁、环酮和冠醚的聚合物主要产生环状高分子螯合物。多核型 MMCh 中, 高分子的每个螯合中心通常与两个或者更多的金属离子键合。

2.1 节已经简要地讨论了这类 MMC 的主要合成原理及其形成的热力学和动力学。关于这一课题已有详尽的论述, 例如^{[166}

~170]), 为此, 我们只集中讨论用得最广的高分子螯合物的合成和结构的特性。

MMCh 的主要合成方法可以表示如下:



1. 分子型金属螯合物

含多胺(例如 PEI)或者 2,2'-联吡啶片段的聚合物所形成的 MMCh 是含有 N,N-螯合配体的 MMCh 的典型例子(也可参看本节中 5.)。后者的行为与小分子类似物相似,例如,它们表现出对过渡金属离子的强亲和性,难于有效地结合非过渡金属离子,不能与碱金属离子形成络合物。可溶 MMCh 配位节的结构也与小分子模型接近:由联吡啶基改性 PS 产生三吡啶络合物^[171, 172]。

应注意, MMCh 是非常稳定的高分子络合物,因此,与含联吡啶配体的聚合物结合的金属离子发生还原和再氧化时金属环不破裂。从联吡啶转变成三吡啶络合物后,络合物的稳定性显著提高^[173]。这一效应也与小分子同系物的行为一致。

得到较广泛研究的 N,O-型 MMCh 有前面提到过的由聚酰胺基胺以及在侧链上含有氨烷基酰胺的聚合物所形成的高分子络合物。 Cu^{2+} 与后一种高分子配体所形成的络合物组成明显依赖于 pH, 估计在低 pH 下形成具有 N,O-配位的分子型螯合物,而在高 pH 下得到的主要是 N,N-螯合物^[174]:

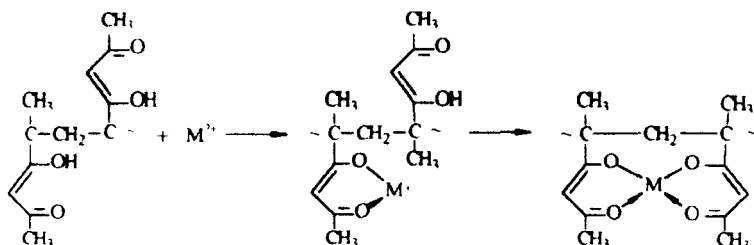


显然，在这一例子中发生了氮或氧原子的竞争配位作用，这取决于 pH 的大小。 Rh^{1+} 与用 1,2-双-(二苯膦基)乙烷改性的 CMCS 作用产生 P,P-螯合物，而在 $Fe(CO)_5$ 与之相互作用的过程中，则形成螯合物和分子络合物的混合物^[175]。

2. 内络合螯合物

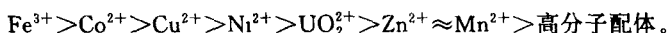
这是具有较高化学和热稳定性的高分子金属螯合物中数目最多的一类。这些复合物的另一特点是，过渡金属离子的配位球完全饱和。这里仅举出此类螯合节的主要类型而不详述。

聚-β-二酮合物是内络合 O,O-MMCh 的第一代表(见文献[169])。高分子螯合物的稳定常数通常高于小分子同系物。在聚 2-甲基丙烯酰基丙酮(PMA)和三甲基乙酰基丙酮的例子中充分证明了这一点^[176]。如果在形成络合物过程中溶液里高分子的构象发生改变而产生“链效应”，则会导致稳定常数随结合程度提高而增大，这一效应可以在 PMA 的例子中得到说明：



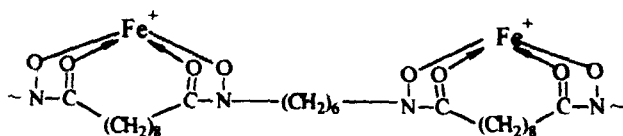
换句话说，螯合作用导致聚合物链的弯曲而形成对进一步反应有利的构象，随着螯合单元与聚合物骨架之间的结合桥长度的增大，小分子和高分子螯合物之间性质上的差异实际上已消失。

在含有水杨醛或水杨酸基团的高分子配体形成络合物的过程中观察到了类似的规律性。利用磁化学测量和电子光谱法可探测到平面方形铜螯合络合物，八面体镍和锰以及四面体钴螯合络合物^[177]。在 548~913 K 温度范围内被考察的金属螯合物的稳定性次序为：



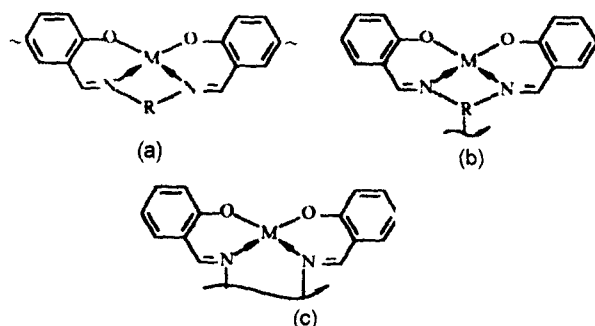
换言之，螯合型聚合物形成络合物后热稳定性得以提高。

含羟氨基的聚合物和聚异羟肟酸是 O,O-螯合型高分子配体，后者含有易于形成组成为 1:2 的络合物的桥基 $(\text{CH}_2)_8$ 。链较短时[如 $(\text{CH}_2)_6$]，由于应力太大而不可能在两个单元之间形成八面体络合物^[178]：



具有 N,O-螯合节的内络合 MMCh 是得到最广泛实际应用的一类 MMCh；例如，以亚氨基二乙酸或 Schiff 碱片段作为配合基团的螯合型聚合物。对于前一组螯合型聚合物，其广泛的兴趣是由于它们已经有了商品化的产品(ES466, Dowex A-1, Chelex-100, Wofatit MC-50, Amberlite, IRC-718, XE-318, Ligandex, IMAC, SYN 101, Unicellex, 等等)。通常，这类 MMC 中的过渡金属离子的配体环境与小分子同系物的情况相似。螯合单元的配位基数的增加，即通过在聚合物上另外引入苯乙烯基硫代碳酸酯(盐)、亚甲基磷等基团，能提高 MMC 稳定常数。

目前已经合成了一些含 Schiff 碱的金属螯合物(2.1.1 节，图 2.3)，这一类型的 MMCh 大多是三环型，其中氮原子之间的键合桥(a)不须键合在聚合物骨架上(在 2.3.1 节中 1. 将讨论此类 MMC)、(b)与侧链键合或者(c)属于聚合物链：



影响这类 MMCh 结构的主要因素有三种：过渡金属离子的种类，氮原子之间结合桥的长度，以及聚合物链的性质。对于(a)型 MMCh 来说，只有前两种因素有意义，聚合物链的影响可以忽略。大量实验数据表明，关于小分子螯合物的金属螯合结构对不同因素的依赖关系所确立的规律，同样适用于 MMCh 的立体化学。例如，在氮原子之间存在短(亚乙基类)桥的情况下，只要在轴向没有溶剂分子外加的配位作用，所形成的螯合节呈平面结构而与金属离子的种类无关。其他构型(例如四面体或八面体)出现的可能性随着桥长度的增长而提高，实际结构也取决于金属离子的种类和键合桥的长度。例如，四面体构型是 Co^{2+} 的特征，而存在两个溶剂(即水)分子的附加配位作用的八面体构型是 Ni^{2+} 的特征。对于(a)型情况来说，当偶氮甲碱配体的场强与溶剂分子产生的场强有相当大的差别时，形成扭曲的四边形络合物，利用电子光谱数据可以确定络合参数。

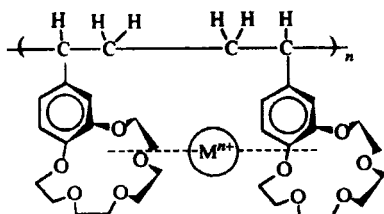
研究(c)型络合物时，上述三个因素都应当被考虑在内，这主要是因为交联高分子配体显著地影响配位节的立体化学(络合物的磁矩值通常可以证实这一效应)。

含 8-羟基喹啉基团或偕胺肟(amidoxime)单元的聚合物也是有效的 N,O-螯合配体^[180]。关于含 N,N-;N,S-;O,S-以及 P,O-螯合节的聚合物形成的内络合金属螯合物的研究相对较少。关于多核 MMCh(2.2 3 节, (p 72)示意图)的研究,可以说才刚刚起步。

3. 作为大环络合物的 MMCh

聚冠醚(假-冠醚, 大环酮, 等等)以及聚二氮冠醚(多穴状配体)作为螯合配体与碱金属和碱土金属的键合的研究已很充分, 不过, 与过渡金属键合的数据还嫌不足。

MX_n 与聚大环的相互作用可能主要遵循下面三种机理中的一种: (i) 第一种键合是 MX_n 与可以被看做多配齿螯合节的大环空穴的键合。这一类络合物的化学计量组成



是1:1, 形成常数取决于阳离子的种类、大环空穴的大小以及聚合物的交联度。换句话说, 可以认为这一过程受局部化学控制。络合物稳定性主要依赖于大环空穴的大小与 M^{n+} 的大小相符的程度(“钥匙-锁”原则)。(ii) 第二种类型的键合则产生夹心结构和组成为2:1的络合物, 这种类型的键合主要是在空穴太小以至不能形成组成为1:1的络合物的情况下产生的。(iii) 第三种类型的键合表现在大环上除了主要的配位基团(酯, 含氮基团)以外还有一些别的能起配位作用的基团的情况。

在一些专论^[93, 164]中收集有关于聚大环金属螯合物的数据。这里我们讨论 MX_n 与聚卟啉和聚酞菁键合的问题, 这一方向目前已得到充分研究。它们是四齿聚合物配体, 几乎所有的过渡金属离子都能通过键合进大环的“窗口”与其形成稳定的络合物。一些综述论文^[181, 182]阐述了主要的合成方法及所用的聚合物配体。以聚合物相似转变为基础的方法仍然是合成金属卟啉的主要方法, 该法主要的一步是卟啉与聚合物的反应性侧基(主要是羧基, 氨基或磺酸基)的键合(一般通过 Friedel-Crafts 反应)。此外, 通过血红素和氯化血红素与 P4VP、聚-N-乙烯基-2-甲基咪唑以及1-乙烯基吡咯烷酮的共聚物等键合, 金属卟啉通过配体的附加配

位作用占据内配位球上的第五或第六位置。高分子络合物的形成常数有时比小分子同系物高出 $10^2 \sim 10^4$ 倍,这可能由于聚合物微区中反应性中心浓度的表观值的增大所致。

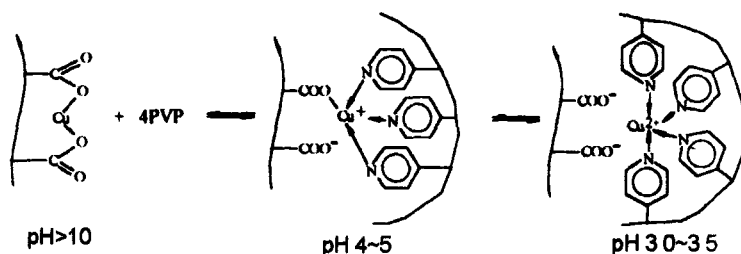
显然,类似的反应还有很多,并且其意义不限于 MMC 的合成。特别是血红素和氯化血红素空间上从一侧被聚卟啉所遮蔽,它们可以被视为血红蛋白(例如血红蛋白,肌红蛋白,血红蛋白的人工类似物,等等)的模型(见第四章)。

4. 高分子间金属螯合物

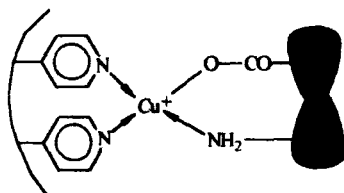
金属离子可以通过与 2 个不同高分子的功能团结合形成螯合物(通常,其中一个高分子提供“酸性”功能团,另一个提供“碱性”基团)。这类研究为数不多,不过,金属与生物大分子混合物的键合(此过程对于生物反应极为重要)得到了深入细致的研究。

聚合物-聚合物混合物和高分子间络合物都可以作为合成这类螯合物的螯合剂。对于 PEI-PAAc- M^{2+} ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$) 体系的研究证明, Cu^{2+} 可以形成两种类型的多配位络合物^[183, 184]。第一种类型含有 PEI 的 4 个配位氨基并协同与 PAAc 聚阴离子键合($\text{pH} > 10$ 时),另一类高分子络合物在 Cu^{2+} 配位球内有 2 个氨基和 2 个羧基($\text{pH} = 7 \sim 9$)。盐类和配位键的形成保证了这类络合物的稳定性。高分子间络合物通常只在一个小的 pH 范围内形成,例如,在吡啶和羧基的摩尔比相等的情况下, PAAc-P4VP- Cu^{2+} 体系在酸性介质中只形成 Cu^{2+} 与 P4VP 的络合物;而在 pH 为 4.0~5.0 时,则形成具有 $\text{Cu}(\text{Py})_3(\text{COO}^-)$ 螯合节的“混合”型络合物(见下页图示)。

pH 对三组分多配位络合物稳定性的影响,可以用来选择性地提取一些金属离子,例如用 PVPd-PAAc^[185] 或 PEI-聚表氯醇体系^[186] 提取 Cu^{2+} 离子。特别值得注意的是,合成高分子和生物大分子所形成的混合配体 MMCh。这种多配位络合物非常稳定,例如, Cu^{2+} 与 P4VP-牛血清蛋白形成的高分子间络合物在相当宽的组



成范围内,在酸性介质中都是稳定的。其可能原因在于合成高分子和生物大分子带有类似的电荷,必须通过某些中间物才能互相反应。这种络合物非常致密,其亚单位是由通过螯合节与酶球缔合的 6~7 个聚阳离子组成的^[187];



通过与 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 等离子的螯合作用,可以将各种酶(葡萄糖氧化酶,脱水糖酶,胰蛋白酶, α -胰凝乳蛋白酶,等等)固定在合成高分子上^[188]。这些金属离子也可以在蛋白质与一些多糖的复合体中起桥联的作用^[189]。

5. 氧化物和混合型聚合物表面上形成的金属螯合物

金属离子与键合在二氧化硅表面上的多胺配体(乙二胺,二亚乙基三胺,三亚乙基四胺,PEI,等等)的螯合作用得到了广泛的研究。许多例子指出了这些分子型络合物与小分子同系物在组成和性质上的相似性。螯合能力被证明与多胺配体的大小和溶液的 pH 有关。对于最短的多胺乙二胺,在 $\text{pH}=9$ 时观测到了与 Cu^{2+} 螯合反应的最高速率;而当 $\text{pH}=5$ 时,反应速率随多胺链长的增长而提高;在接枝 PEI 的情况下,达到了极大值^[190]。在改性矿物载体

的表面大多形成了各种组成的络合物。这些络合物在反应条件改变时不互相转变。所讨论的配体的螯合力还依赖于键合桥(“间隔基”)的长度。随着柔性烃链长度的增大,螯合片段将会被拉离表面,其性质与可溶同系物相似。这样的例子有很多,通常五员环比六员环有更高的稳定性。

MX_n 通过乙酰丙酮类基团键合在硅胶表面所形成的复合物是得到充分研究的内络合物^[125, 191, 192]。如同合成高分子形成的 MMC 的情况那样,对小分子同系物的充分研究以及 β -二酮在硅胶表面上固定方法的完善更增加了人们研究此类体系的兴趣。络合能力不因固定而显著改变,然而固定却影响与溶液离子强度有关的稳定常数,有时甚至使螯合节的结构变形。金属螯合物的组成、甚至其形成机制也可能受到 pH、溶剂的种类以及 MX_n 中阴离子的种类等因素的影响。例如,在碱性介质中配体以烯醇的形式螯合金属,而在酸性介质中则是以酮的形式起螯合作用^[193]。

在氧化物表面合成螯合物的另一种有效方法是基于已形成的小分子金属螯合物与单功能团表面配体之间的相互作用(通过配体结合)。按照此法,双水杨醛-1,2-苯二胺合 Cu^{2+} 络合物被二氧化硅表面上的吡啶片段固定^[194],螯合物 N,N-双亚水杨基-4-羧基-1,2-苯二胺合钴(2+)也是如此^[195]。

在不存在空间阻碍的情况下,大环、冠醚及穴状配体固定到无机载体上以后其络合能力几乎保持不变。键合在二氧化硅表面上的 15-冠-5、18-冠-6 及二氮杂-冠醚的金属络合物与其小分子同系物有相近的稳定常数,这一事实证明了上述结论^[196]。金属卟啉和金属酞菁很容易通过形成金属-氮共价或配位键键合到含氨基或咪唑功能团的 SiO_2 , Al_2O_3 等氧化物上^[197, 198]。这方面的研究目前已十分详尽,应分别加以分析。

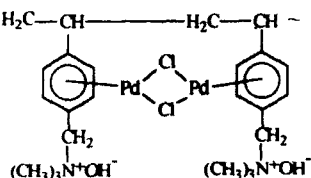
简略分析主要合成路线及形成产物的结构表明, MX_n 与高分子配体的螯合作用着实明显地提高了我们合成 MMC 的能力。所希望结构的螯合环的形成以及金属离子的选择性和多点键合也很

容易得以实现。这些事实对于 MMC 用于制造新型建筑材料、固定催化剂以及选择性吸着剂等是十分重要的。

2.2.4 过渡金属离子的高分子 π -络合物

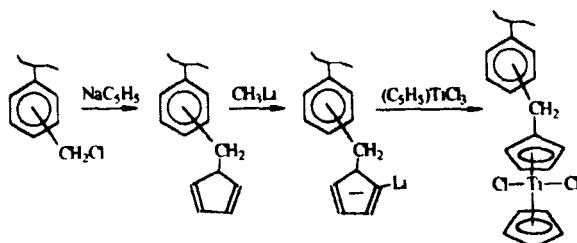
如果说配位型 MMC 是通过高分子配体的杂原子提供金属配位结合的未共用电子对而形成的话,那么, π -型 MMC 则是通过高分子链的芳族基团或不饱和片段以 π -给体的作用而形成的。可以将其分为芳型或双烯型 π -络合物。

前者是 MX_n 与 PS(聚苯乙烯)、聚甲基苯乙烯、聚蒽、苯乙烯与 α -甲基苯乙烯的共聚物、 β -乙烯基萘等高分子配体相互作用的产物。利用 IR 或 UV 光谱数据和对偶极矩及形成反应热的测量,可以判断这些 MMC 的稳定性。例如,PS 与 TiCl_4 , VOCl_3 相互作用,分别得到组成为 $\text{D} : \text{MX}_n = 1 : 1$ (D 是一个单体单元)、有电子转移发生的(上述 MX_n 的电子亲和势分别为 1.57 和 2.03 eV; IR 吸收带对应于 385 和 485 nm) π -给体络合物^[199]。有趣的是, π -络合物的形成有时不受其他功能基团的影响。



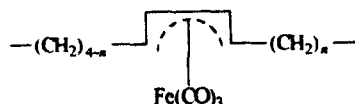
芳族聚合物(特别是石墨)所形成的 π -络合物也可以归入此型。石墨可以被看做一种芳型高分子(环数约 1000, 平行平面之间的距离约 0.35 nm), 石墨的平行层面之间不存在化学键, 从而使 MX_n 能掺合进去产生片状(或层状)石墨复合物^[200]。所讨论的形成络合物的一般方法包括石墨与金属蒸气、或与挥发性金属氯化物(例如 TiCl_4)以及 ML_n^+ 型阳离子络合物的相互作用, 所有路线都可将过渡金属离子掺入到石墨的层面之间。这种相互作用经常有 π -电子密度从石墨转移到掺入的金属离子层上。因此, 石墨的碳网络可以被看做一种高分子配体(例如 Mo, W 及 Cr 的化合物的配体)。

我们现在将集中讨论这类高分子配体的一个特征基团环戊二烯环 MX_n 的固定。形成络合物的路线可概括如下^[201]：



此方法对于合成以铈、钴的环戊二烯二羰合物及二氯化茂铈等为基础的 MMC 也是有效的。

过渡金属离子与聚二烯及苯乙烯和二烯的共聚物形成的络合物已知的例子很多。例如， $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在以二甲苯为溶剂的聚顺-丁二烯溶液中热解产生聚-1,3-辛二烯基三羰合铁^[202]：



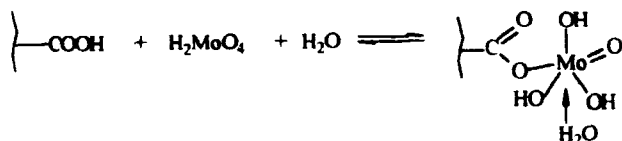
产物由具有反-反-和顺-反-四亚甲基片段的 η^4 -(丁二烯基)三羰合铁单元组成。然而，聚丁二烯与 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{H}$ (Schwartz 试剂) 的相互作用伴随着^[203]氢锆化作用 (hydrozirconation) 产生在侧链上以 σ 键键合有 $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 片段的聚合物产物。

在不远的将来，此研究方向可能会创造出新型 MMC。

2.2.5 天然高分子形成的高分子络合物

天然高分子是多功能团体系，这为确定与 MX_n 发生相互作用的有效功能团带来了困难。多糖(特别是纤维素及其衍生物)是在与 MX_n 结合方面用得最广的高分子配体。在 2.1.1 节我们已经注意到了纤维素的特殊性质，正是这些性质使之成为一种有价值

的高分子配体。这里我们仅比较一下羧甲基纤维素(CMC)、磷酸纤维素以及被异羟肟酸基团改性的纤维素的络合能力。H-型细粉末状 CMC 是除了羧基 $[(5\sim6)\times 10^{-4}\text{ mol/g}]$ 以外不含其他基团的均匀的高分子配体,只能在适中的 pH(最高 10)下参加离子交换。在这种情况下,每 10 个单元中有一个被改性。此外,由于纤维素分子的刚性,2 个接枝羧基与同一个金属离子(例如 Cu^{2+} 或 Mo^{6+})配位的可能性被彻底排除^[204]。例如, Cu^{2+} 通过一个配位键和静电相互作用与链键合。而 Mo^{6+} 在键合的过程中不发生质子消除作用,结果产生键合在聚合物链上的酸络合物:



在酸性溶液中磷酸纤维素对于 Mo^{6+} 的吸附以类似的方式进行。但是,功能团的种类显著地影响所形成的 Mo^{6+} 络合物的浓度,磷酸纤维素与 Mo^{6+} 键合的 β_n 比 CMC 的相应值高出 2 个数量级。在 Mo^{6+} 与藻酸螯合作用的过程中,观测到了同样的规律。

Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} 以及 Co^{2+} 被有效地键合到果胶(聚半乳糖醛酸,其中羧基被甲醇部分醚化,链组成与纤维素类似)上^[205]。随着醚化度的提高, Zn^{2+} -MMC 的稳定常数急剧减小,这可用于控制生物体中的 Zn^{2+} 离子含量。糊精的羧甲基醚显示出对于 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 的良好键合性能^[206]。 V^{5+} 离子与异羟肟酸功能团改性的纤维素的形成常数很高 ($\beta_n = 1.5 \times 10^{10}$),这可用于分析目的。

环糊精和葡聚糖的络合能力与纤维素相近,不过一些研究数据表明 CMC 形成更为稳定的 MMC^[208]。此外还注意到,对应于键合基团的不同位置(在环糊精的内侧或外侧),有可能形成两种不同的络合物^[209]。前者与 MX_n 的相互作用受到相当大的空间限制,因此形成稳定性较低的络合物。与 α -和 β -环糊精相比, γ -环糊

精具有很大的空穴以至于几乎任何一种金属螯合物都能被掺合进去,这些络合物的稳定性也得到提高。通过糊精链的交联(例如被 $(C_5H_5)_2TiCl_2$ 交联)^[210]可以达到同样的效果。形成的产物具有图

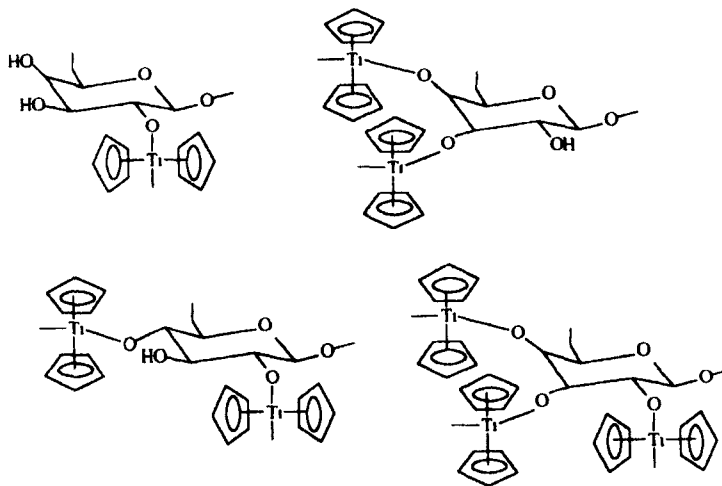
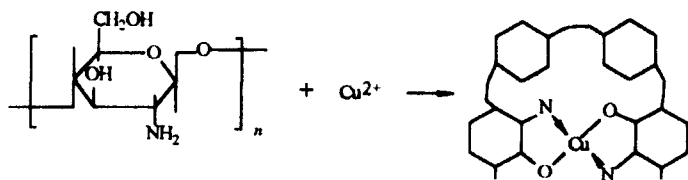


图 2 21

2. 21示意的结构。壳多糖和脱乙酰壳多糖的结合中心是氨基或乙酰氨基中的氮原子和羟基。与可溶高分子容易发生螯合作用生成文献[211]所报道的那种类型的分子内络合物[式(2. 35)]。



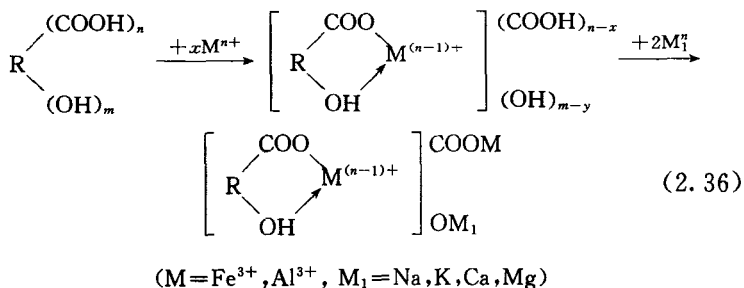
(2. 35)

配体与金属离子的结合通常是吸热过程,例如,铕酰离子与磷酸壳多糖^[212]及用水杨醛和戊二醛改性的脱乙酰壳多糖^[213]反应,焓的变化分别为 -17.9 , -9.38 和 -5.15 kJ/mol。壳多糖和

脱乙酰壳多糖都对过渡金属离子和重金属离子有较高的选择性，而对于碱金属和碱土金属仅具有反应性。但是，据观测，从可溶性多配体转变成交联多配体时，对于两种类型的金属离子的螯合能力都有提高。

明胶(多功能团配体)的溶液和凝胶，在 $\text{pH} < 6$ 时，可以通过羧基有效地键合 Co^{2+} ，通过羧基和氨基的螯合作用有效地键合 Cu^{2+} ，通过咪唑和其他功能团有效地键合 Zn^{2+} [214]。能够参与反应的功能团依赖于反应介质的 pH [215]。

对于腐殖酸和灰黄霉酸的有机金属衍生物而言，日益增长的研究兴趣是基于它们在一些自然过程中的重要性，特别是它们在维持生命所必需的金属转变为可以被活的有机体同化的形式的过程中所起的作用。这些多配体含有两类给电子原子，即腐殖酸的羧基、羟基、酚基、醌等功能团上的氧原子以及氨基、酰胺基、咪唑和肽片段上的氮原子。在与 MX_n 相互作用的过程中形成了三种类型的络合物：异极盐(离子键)、配位异极盐(配位键)以及吸附络合物(分子间键) [216]。配盐金属离子键合到分子的阴离子部分上面。因为这种配位化合物含有自由羧基和酚基，它可以继续与金属离子相互作用，形成简单的异极键(heteropolar bonds)。



所得产物可看做是在金属离子定位化的位置上形成有孤立配位节的 MMC。因此，金属离子与高分子配体的各种反应中心的键合常数值是统计平均值，可以利用关于单个反应中心的平衡函数 [217] 来加以分析。

从以上分析可以得出结论,天然高分子与合成高分子配体一样可能形成 MMC。但是,由于这些聚合物的多功能团性质,键的种类和配位节的结构常常难以确定。

2.2.6 含金属单体的聚合和共聚作为合成 MMC 的一种方法

含金属单体(MCM)是指含有可聚合的不饱和键并以化学键键合有金属离子的化合物。可以根据其化学性质,将这些化合物按照类似于在 2.2.2~2.2.5 节讨论过的类型进行分类^[218]。

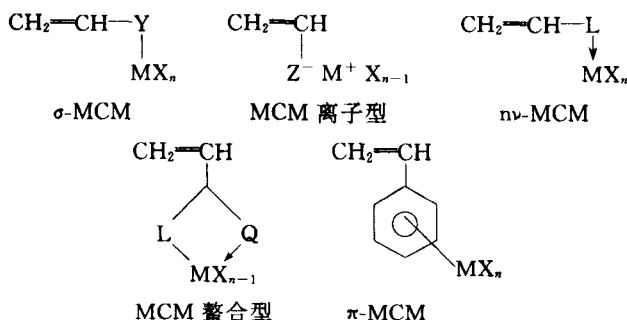


图 2 22

图中 Y,Z,L,Q 表示功能团

这些化合物中的不饱和键可能属于不同的类型,例如双键、三键、丙二烯、双烯或者它们的组合。文献[219, 220]详细讨论了 MCM 的合成和聚合。但是,此类 MCM 与以前讨论过的类型明显不同,虽然它们不含未键合金属的功能团。情况并非总是如此:就以配位键键合有金属的 MCM(例如乙烯基吡啶络合物)的聚合而言, MCM 可能发生分解,释放出的配体随后可能与 MCM 发生共聚。当然,这种合成方法还存在许多未被克服的困难。这一聚合主要是涉及金属离子对于聚合过程的各个基本阶段(引发,链增长,链终止以及限制)和共聚单体在共聚过程中的反应性的影响。这些 MCM 的自由基聚合常常由于金属离子的参与而伴有氧化还原反应以及金属离子与初级或正在增长的自由基形成络合

物, 这些过程可能与聚合反应作竞争。MCM 的聚合是聚合科学中的一个得到广泛研究的领域(见文献[9, 17, 18, 81, 166, 181, 220, 243, 252, 253, 264, 279, 353]), 极可能由此而产生新型的 MMC。

2.3 I 型 MMC: 金属络合物或金属作为聚合物链或网络的一部分

- 2.3.1 金属络合物的配体作为聚合物链或网络的一部分(聚合型金属络合物)
- 2.3.2 配体和金属作为聚合物链或网络的一部分(金属配位聚合物)
- 2.3.3 金属间以共价键键合构成的均链聚合物(均一金属聚合物)
- 2.3.4 金属与另一种元素之间以共价键键合的杂链聚合物(杂金属聚合物)
- 2.3.5 共面叠层高分子金属络合物
- 2.3.6 茂金属作为聚合物链的一部分(聚茂金属)

传统意义上的聚合物中链或网络的骨架仅由六种元素(C, N, O, S, P, Si)构成。但是, 周期表体系的全部大约 110 种元素中, 只有六种惰性气体元素和 I A 和 VI B 族(包括 H)的 12 种一价元素不能产生稳定的聚合物(但是其中有些以固态存在, 而 I A 元素在配体环境中存在聚合物)。其余大约 90 种元素基本上都能以不同的组合方式作为链的形成元素或参与元素, 构成无穷无尽种材料。

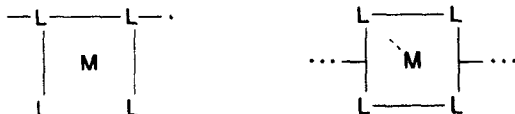
本节仅选择金属络合物或金属(也简略提及半金属)是聚合物链或网络一部分的那些聚合物材料加以讨论。各种结合方式都是可能的, 本节即依此而分成各小节。文献[221, 222]描述了这些“规则单股”(“regular single-strand”)和“准单股”(“quasi-single-

strand”)无机和配位聚合物的 IUPAC 命名法,对此,这里不再讨论。下面各小节中,选择有关这些聚合物的制备和结构的一些具有代表性的例子加以讨论。在所列的参考文献中引用了更多的文献。对于材料的性质这里不做详细讨论;下面各节另外考察了一些例子,部分内容涉及了材料的性质。

2.3节所描述的聚合物通常是不可溶的,鉴于结构纯度和副产物等问题,很难对其进行表征。对这些聚合物感兴趣的的研究者,可仔细核查已发表的包括分析表征在内的实验内容(2.1.7节)。只有在合成过程有可重复性、分析数据与结构间有合理关系的基础上,才能肯定关于这些材料性质的研究和讨论是可靠的。

2.3.1 金属络合物的配体作为聚合物链或网络的一部分 (聚合型金属络合物)

在此情况下,具有给电子基团 L 的聚合物配体可以像一般的小分子配体那样键合金属离子 M:



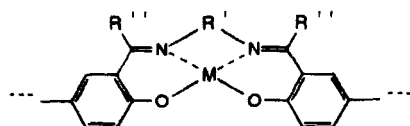
如果多齿配体是高分子链的一部分,那么 Lewis 碱性的给电子原子可以很容易键合金属离子而形成聚合型金属络合物。首先必须了解小分子同系配体与金属离子的络合行为,然后把所获得的合成和表征的经验用于研究高分子配体的性质和络合物的形成。由于熵效应,高分子配体有能生成高度有序高分子络合物的配位键合能力有利于产物的形成。

首先通过两个途径合成聚合物配体,这对于高分子金属络合物的制备是有利的,这两个途径包括:(i)一种双功能团取代的配体(或双功能团取代的金属络合物)与一种双功能团共聚单体反应;(ii)使用一种双功能团配体或一种含有多价金属离子的配体前体。这些高分子配体的结构可被测定。然后进行与金属离子的

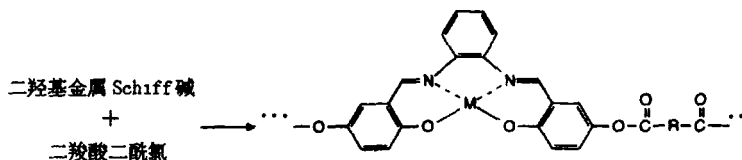
配位作用。在某些特殊情况下,配体-螯合物前体在金属离子的存在下进行反应,它作为模板使合成朝着金属络合物形成的方向进行。如果已知以 mmol/g 表示的配体的数目,则通过金属分析可以确定金属化的程度。

1. 非环状有机配体

非环状有机配体的一个典型例子是部分高分子链中的 Schiff 碱螯合物(见下图示)。这在前文^[223, 224]已作了评述。



制备这些黄色、棕色或黑色的聚合物有两种可能的途径:双功能团配体与另一种双功能团单体反应(方法 1),或者双功能团配体前体一步直接转变成高分子配体或螯合物(方法 2)。方法 1 的优点在于避免了配体形成过程中可能发生的副反应,因为部分配体参与了聚合反应。下图为二羟基取代的金属 Schiff 碱与二羧酸二酰氯的缩聚反应,是方法 1 的一个例子^[225, 226]。文献^{[227~}

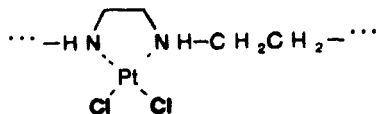


237]中描述了关于方法 2 的例子。通过 4,4'-二羟基-3,3'-二乙酰基联苯与 4,4'-二氨基二苯基甲烷的反应得到一种高分子配体,然后引入金属离子($\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$)^[238]。同样,使双水杨醛与各种二胺反应然后再金属化,可制备含水杨醛亚胺螯合物的高分子[式(2.37)]^[229~231, 239]。一些高分子配体可以溶于极性有机溶剂,这是其金属化的一个先决条



β-二酮基($-\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$)

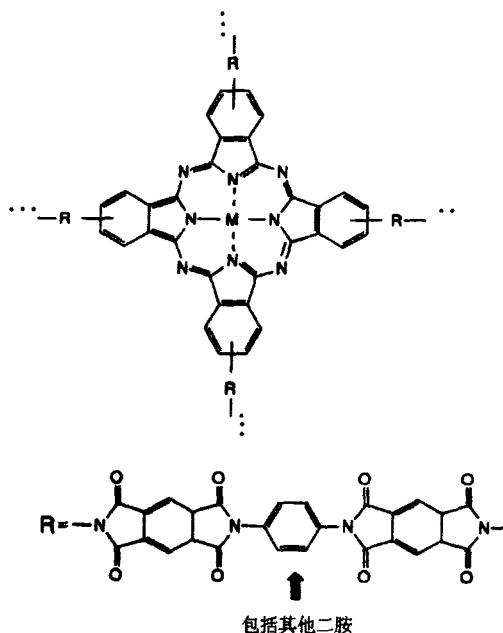
用于键合金属离子的高分子配体的例子还有聚(氨基硫脲)^[246, 247]和聚(对苯二酰乙酸-双氨基脲)^[248]。文献[249]描述了Cu(Ⅱ)的选择性键合。1,2,4,5-苯四甲酸二酐与联吡啶基联吡啶胺在ZnCl₂存在下反应,得到聚合型金属络合物^[250]。此外,还合成了Fe(Ⅲ), Cr(Ⅲ), Co(Ⅱ), Ni(Ⅱ)和Cu(Ⅱ)的络合物。测试了产物的热稳定性、介电常数和电导率($\sigma \approx 10^{-7} \sim 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。键合有铂和铁化合物的水溶性载体,可用于生物医学(例如癌症的化疗)^[251],聚乙烯亚胺与PtCl₄²⁻反应制备了聚合物Pt(Ⅱ)化合物,其小分子同系物为顺-二胺二氯铂(Ⅱ):



2. 环状有机配体

卟啉、酞菁、半紫菜噻和四氮杂轮烯(tetraazaannulenes)作为形成高分子金属螯合物的环状配体已得到了充分的研究^[252~254]。理论上这些聚合物具有二维平面结构,但是,也已有文献报道链状结构的例子。所得聚合型螯合物一般是不溶性棕黑色粉末,有为了制作器件而制成膜的报道。

按照方法 1(见 2.3.1 节中 1.), 多功能团取代的小分子大环金属络合物($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)与其他双功能团化合物作用形成聚合物。四氨基酞菁在另一种二胺的存在下与苯四甲酸二酐反应,首先在二甲亚砜(DMSO)中生成酰胺-羧酸共聚物,经过浇铸成膜并加热至 $\approx 325^\circ\text{C}$ 以后,转变为不可溶的聚(金属酞菁)酰亚胺共聚物(见下图示)^[255]。这些有色的聚酰亚胺具有很高的热稳定性。



在合成化学上不对称的聚卟啉(如 $M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Pd}, 2\text{H}$; 如图 2.23 示意)膜时,使用了界面缩聚技术,即将反应性共聚单体分别溶于不混溶的溶液中,反应就被限定只在两种溶液的界面上发生^[256~258]。溶于一种溶剂的四(4-氨基苯基)卟啉、四(4-羟基苯基)卟啉或脂族二胺分别与溶于另一种溶剂的四(4-氯甲羧基苯基)卟啉或脂族二酰氯发生反应。所得膜厚在 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 范围内。独特的化学不对称性表现因所含功能团的浓度和类型而有明显差异。在夹层干电池中,测定了聚卟啉膜的光活性(参看 5.3 节)。将这种制备方法用于其他取代金属络合物也会十分有趣。

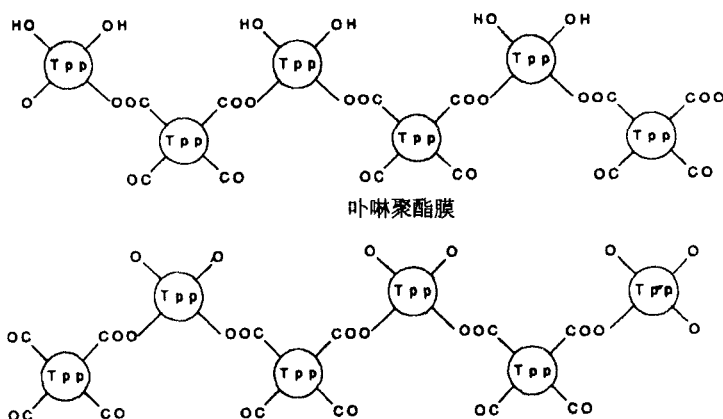


图 2.23

众所周知,富 π -电子芳族化合物(例如苯胺,吡咯,噻吩)的电化学聚合可以获得导电聚合物。不含金属或者含金属($\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$)的四(氨基苯基)-、四(二甲胺基苯基)-、四(羟基苯基)-、四(N-吡咯基苯基)-、四(3-甲氧基-4-羧基苯基)卟啉,对环苯基卟啉以及四氨基酞菁,可在 Pt , SnO_2 或者玻璃状碳电极上进行阴离子聚合,从电解质溶液被转变成交联体系^[259~263]。根据反应条件的不同,所得膜厚在几个到几百个单层厚度的范围内,其电化学性

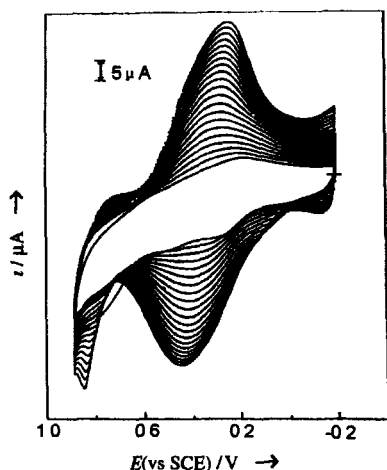
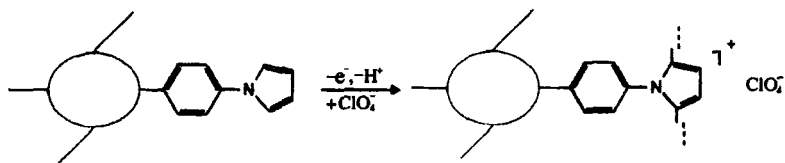


图 2.24 四氨基醌菁钴(Ⅱ)在 DMSO 溶液(10^{-3} mol/L)中的循环伏安曲线

(相对于 SCE 从 -0.2 到 $+0.9$ V; 四乙基高氯酸铵为电解质, 扫描速度 200 mV/s, 每扫描 5 次记录一次)

质和电子特性与溶液中的单体的情况类似。聚合物膜在电聚合电势下保持电活性, 结果导致氧化还原电流范围随着每个连续的电势周期而不断增大。图 2.24 示例性地说明感应电流的逐渐增强, 这是 Co(Ⅱ) -四氨基醌菁氧化聚合的征兆^[261]。在 ≈ 0.5 V 和 ≈ 0.7 V (vs SCE, 即相对饱和甘汞电极) 处, 出现两个准可逆氧化还原对。式 (2.38) 示意说明了一种吡咯基苯基-取代的吡啉的聚合过程^[259]。羟苯基-取代的吡啉的聚合机理比较复杂, 包含了一个醌型体系^[263]。

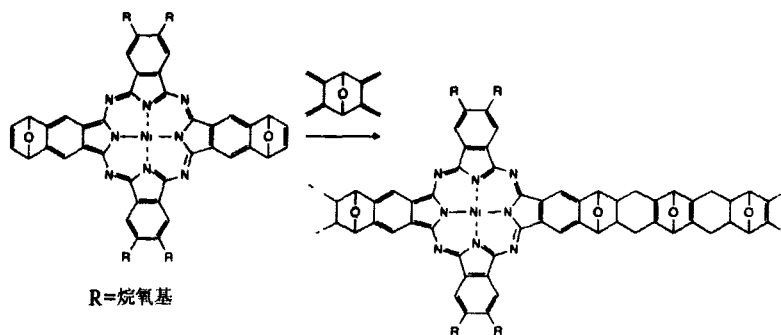


(2.38)

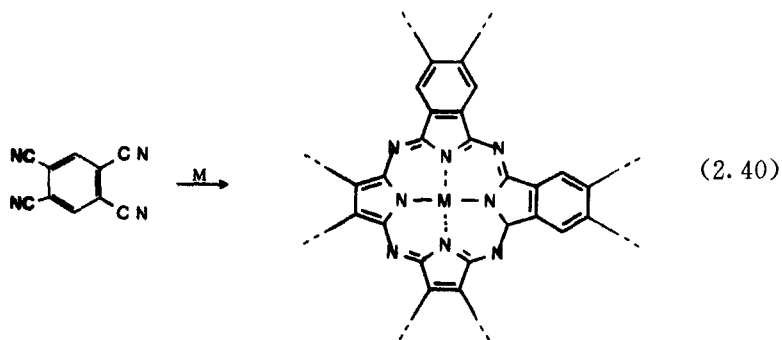
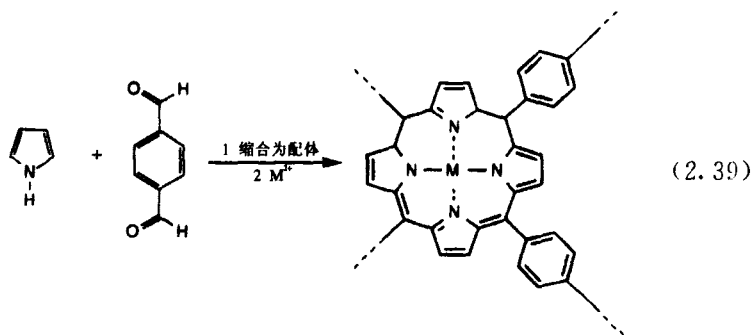
文献[259]报道了四(2-氨基苯基)卟啉 $\text{Co}(\text{II})$ 电催化还原 O_2 的活性,此聚合物形成了由两个单层构成的膜,具有极好的分子筛性能,只有分子体积为一定量级内的小分子氧化还原活性单体可以透过此膜^[260]。文献[262, 263]提到了与其他聚卟啉衍生物有关的水、甲醇以及联氨的电催化氧化。

通过四乙基取代的金属卟啉和酞菁的均聚也可以获得交联聚合物的薄膜(见[264]及其所引文献);如果在溶液中进行共聚反应(例如与苯乙烯共聚)则以低收率分离出线型非交联共聚物;由单乙基卟啉的聚合反应也合成了链状结构的均聚物和共聚物(见[223, 264]及其所引文献);利用各种高分子反应也制备了电中性、带正电荷和带负电荷的水溶性聚 $\text{Zn}(\text{II})$ 卟啉、聚酞菁和聚萘菁^[265]。这些高分子聚合物的电子转移和光致电子转移得到了充分的研究(见 5.1 节)。按照方法 1(2.3.1 节中 1.)合成聚合物-网络金属酞菁的其他可能途径包括四羧基酞菁的热消去反应^[266]和被蒸发小分子金属酞菁的等离子体聚合反应^[267, 268]。等离子体聚合可得到含酞菁单元的聚合物薄膜。

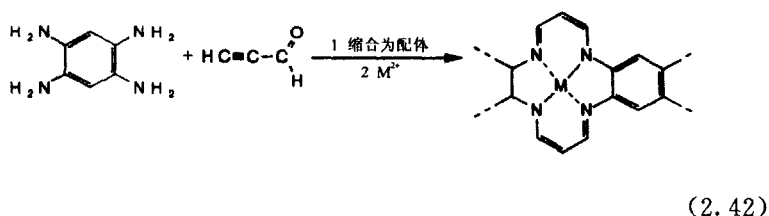
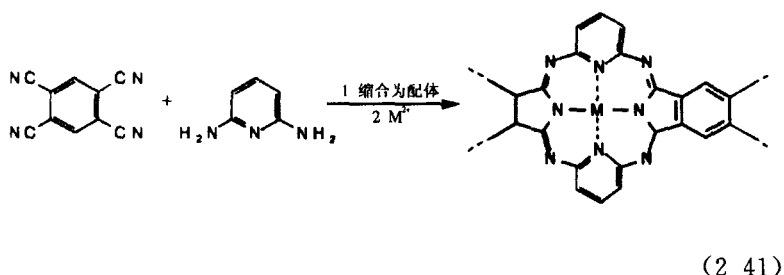
关于用大环配体合成梯形结构的聚合型金属络合物的报道极少。这是因为很难制得高纯度的不对称取代的大环金属络合物的产物(利用柱色谱法)。为了制备酞菁梯形聚合物(低聚物),不对称金属络合物与 2,3,5,6-四亚甲基-7-氧杂降冰片烷发生 Diels-Alder 反应,生成下图示意的低聚物,后者必须被转变成含共轭 π 电子的体系。此外,就半紫菜素来说,也可能通过二烯和烯类单体之间的 Diels-Alder 反应制备相应的低聚物,经过重复反应而得到类似的聚合物^[270]。



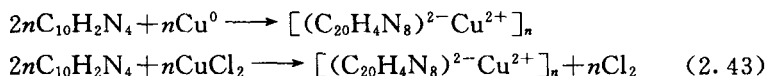
方法 2(2.3.1 节中 2.)要求使用双功能团配体或螯合物前体。在式(2.39)~(2.42)中列举了按照这种方法合成高分子大环金属络合物的例子。



仿照芳族醛与吡咯转变成小分子卟啉的经典 Rothmund 反应、使用双功能团芳族醛合成聚四-5,10,15,20-苯基卟啉的方法(式 2.39)行不通。吡咯与单功能团醛的反应产生大量的副产物,卟啉的产率仅为大约 15%。如果使用对苯二醛和吡咯,则以高产率得到一种含少数卟啉单元的不可溶黑色聚合物,产物难以被纯化。因此,从双功能团配体-螯合物前体合成聚合型大环金属螯合物的一个基本要求是,与类似的小分子模型反应相对应的反应能以高产率得到纯产物。



几年以前,文献报道了由各种四腈与二胺的反应制备聚半紫菜啉(聚六偶氮环烷烃)的方法(式 2.41)^[223, 271, 272]以及聚四氮杂-(14)轮烯的制备(式 2.43)^[273, 274]。当时可能认为得到的聚合物具有配体或螯合物结构,但是,尚须以更新的仪器方法重新分析其纯度。



文献[223, 252~254]比较详细地研究和评论了聚酞菁的合成、结构和性质(式 2.40)。实验得到的这类聚合物是不可溶粉末,但也可以制成薄膜,后者对于制造器件更有意义。关于性质的研究集中于热稳定性^[275~278]、薄膜的导电性和氧化还原行为^[279~283]、催化作用^[284]、对 O₂ 还原的电催化作用^[223, 279]以及光化学性质^[281]方面。

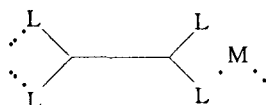
各种四腈(例如 1,2,4,5-四氰基苯^[276, 285, 286])和四羧酸衍生物(例如 1,2,4,5-苯四甲酸二酐^[277, 278, 287])被用来和各种金属或金属盐(例如 Cu 和 CuCl₂)反应^[223, 252~254]。式(2.43)为四氰基苯与 Cu 和 CuCl₂ 的反应。

对产物进行详细分析时,必须考虑结构的均一性(副产物、聚腈和聚三腈)、均一的端基(腈或羧酸衍生物)、金属化的程度(或者不含金属的部分)和分子量。在高温下与 CuCl₂ 以本体反应,可得到含端氰基的结构均一的聚合物^[276, 278, 285, 286]。两个反应性 1,2-二氰基之间以柔性桥联,则所得产物分子量很高。高分子量酞菁具有分子筛的性质,因为粉末样品不可溶,研究者通过端基分析(IR 光谱法,滴定法)和元素分析来确定分子量。文献[76, 77]也详细介绍和讨论了一种关于其结构特征(例如聚合度、大小及形状)的模型(也可参看 2.1.7 节)。1,2,4,5-四氰基苯与 TiO₂ 改性的 Ti 电极在其原位合成,得到了极薄的聚合物酞菁膜^[280, 281]。此电极表现出很强的法拉第效应(与 Pt 电极相近),在可见光照射下产生阳极电流。通过四腈与 Cu 薄膜的反应,合成了覆盖在各种电极上厚度为 0.05~1.3 μm 的聚(Cu-酞菁)膜^[283]。对于电致变色电化学的再还原-再氧化也进行了研究。载有 Co²⁺ 的 SiO₂, Al₂O₃ 和活性炭与各种四腈反应,并在这些载体上得到了聚(Co-酞菁)(负载范围 0.3%~10% (wt.))^[284]。这些复合材料在硫醇的氧化过程(Merox 过程)中作为催化剂呈现很高的活性。此外还合成了水溶性聚酞菁(含 Co(Ⅱ), Fe(Ⅱ)及 Ni(Ⅱ)),并研究了它们对于硫醇氧化的催化作用^[287]。

2.3.2 配体和金属作为聚合物链或网络的一部分

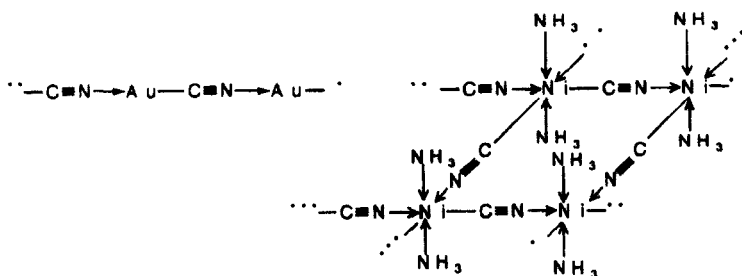
(金属配位聚合物)

一种含给电子基团的双价配体 L 和一种金属离子 M 可构成聚合物骨架(见右图示意)。在配位聚合物中,双功能团(或多功能团)配体包围金属离子以构成聚合物链(或网络)。按照聚合物重复单元中配体的原子,而将其划分为无机配位聚合物或有机配位聚合物。



1. 无机配位聚合物

文献[288~292]评述了过渡金属的无机聚合物,它们具有非常简单的分子式(例如 AuI , PdCl_2 , MoI_3 , AuCN),实际上由于卤素或假卤素桥的配位作用,它们是固体线型或交联聚合物^[291, 292]。下图示意说明了氰络合物的结构: AuCN 的链状结构^[293], $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$ 的平面结构(金属离子被 4 个氰基配位, NH_3 配位垂直于聚合物平面, H_2O 位于层间)^[294, 295], 普鲁士蓝 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的三维网络结构(第五章)^[296]。

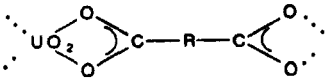


最近有文献^[297]报道了另一种由 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ - Cu^{2+} 聚集体组成的具有二维有序结构的材料。将等摩尔的 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6$ 及 FeCl_3 的稀溶液混合,得到平均粒径为 23 nm、分子量约 7×10^6 的普鲁士

蓝胶体^[296]。可以通过阴极电沉积,将它涂敷到电极上。关于它作为光敏器件、可充电电池材料、记忆元件以及电致变色显示材料的性能,文献[298~300]已有报道。通过柠檬酸铁在碳酸氢盐存在下的水解,制备了含(Fe—OH)单元、平均分子量约 1.4×10^5 的聚合物^[301~302]。由一种合适的金属化合物和次磷酸衍生物(RR'(P(OH)))制备了热稳定的、平均分子量大约为 150 000 的聚次磷酸金属盐,它可用做油的粘度稳定剂、润滑脂增稠剂、抗静电剂和金属表面的耐腐蚀涂料(文献[304]中 p. 185)^[305, 306]。

2. 有机配位聚合物

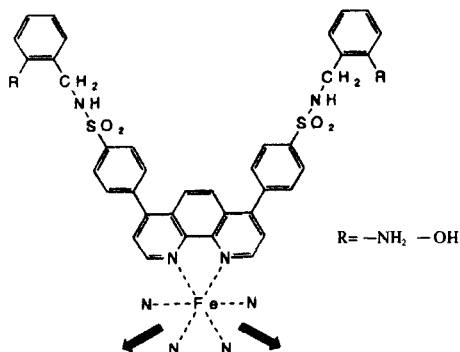
含两个不相连的离子基团(羧基, 醇羟基, 硫醇基以及其他能产生离子或静电相互作用的基团), 或者两种配位给电子基团(—O, —S, —NR, —NR₂ 以及其他作为 lewis 碱-lewis 酸相互作用的基团)的双功能团配体, 或者在一个配体体系中同时含有上述两类基团, 是构筑高分子金属络合物的前提。关于其中一些络合物的合成, 文献 [223, 279, 304, 307~311, 353] 中已有描述。大约 20 年以前, 对这类配位聚合物的主要兴趣是期望它们具有很高的热稳定性, 但是在许多情况下其热稳定性、湿稳定性和氧化稳定性低于预期的水平。此外还报道了其他性质, 例如催化活性、改性电极的导电性和光电导性(电子和光电子转移)、配体的选择性离子结合能力以及可见光-能量转变。所有这些性质依赖于配体和金属离子的种类及材料的可溶性或成膜加工的可能性。

脂肪族和芳香族二羧酸被用作双功能团配体, 例如 SnCl₂ 与  二羧酸钠盐的反应^[312]。根据反应

体系的 pH 和温度的不同, 这些聚合物可呈球粒状, 被纺成纤维或者用做粘合剂。以两种不同方法(均相或界面反应条件)制备了平均分子量大约为 1.8×10^4 的聚[双(羧基合)二氧化铈(VI)], 其用途在于从水中除去铈酰离子和说明高分子放射化学的重金属

效应(文献[308]中 p 15 及文献[313])。

下面简略提一下只由含氧功能团构成的其他一些高分子螯合物(有关评述参看文献[314]),包括:芳香族双(*o*-羟基酸)和过渡金属离子形成的聚合物^[315],四乙酰乙烷与 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 及 Mo^{2+} 形成的聚合物^[316];乙二酸、方形酸、2,5-二羟基-对-苯醌^[317, 318]、5,8-二羟基-1,4-萘醌^[319]、1,4-二羟基蒽醌的铝络合物以及 2,4-二羟基苯甲醛-甲醛和 2,4-二羟基二苯酮-尿素-甲醛缩合物与 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , VO^{2+} 及 UO_2^{2+} 形成的聚合物^[322]。大多数聚合物不可溶并且难熔,其可能的用途尚不清楚。如果这些配位聚合物能被涂敷在表面上,它们可能起催化剂和电催化剂的作用。含胺苯基或羟苯基、通过一个间隔基连

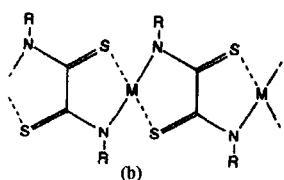
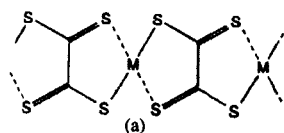


接起来的 Fe-菲咯啉络合物 $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ (见上图)经电势扫描电解发生电化学聚合而在 ITO 表面上形成薄膜^[323]。选用这类合适的小分子金属络合物并采用这种成膜技术是此领域的一大进展,这些膜呈现了光致变色性质,利用一些电化学技术研究了这种性质。

由四硫草酸盐(下图(a)示意)^[324]、四硫方形酸盐^[325]、四硫富瓦烯四硫醇盐^[326-327]、苯基-1,2,4,5-四硫醇盐^[328]以及萘四硫醇盐^[329]制备了四硫醇盐与 $\text{M}=\text{Fe}^{2+}$, Co^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} 及 Pt^{2+} 的配位聚合物。这些黑色粉末状聚合物的缺点是不溶且难熔。这种

高分子金属络合物的导电率高达 30 S/cm,从理论上研究了其电子结构^[330]。如果四硫醇盐被像碳酸亚烷基酯或氨基甲酸乙酯这样的柔性间隔基隔开,则产物可能是可溶的。其 Ni 络合物在 830~940 nm 有吸收并表现出三种不同的氧化状态。

已经知道,含两种不同的给电子原子(例如 O 和 N,并且二者在同一个双功能团配体上)的配体与 M(Ⅰ)或 M(Ⅱ)盐形成了一些配位聚合物。这些双功能团配体是:5,8-二羟基喹啉^[331~335],双(8-羟基喹啉)^[336~341],双(邻氨基苯甲酸)^[342],双-或四(羟基偶氮甲碱)^[343~346]。这些聚合物螯合物大都可溶。由双(N-烷基-4-羟基水杨醛亚胺合-Cu(Ⅱ))与1,10-双[(氯甲酰)苯氧基]癸烷缩聚制备的可溶聚酯有不同的相行为^[347]。由红氨酸(上图(b)示意)^[348, 349]、2,5-二氨基苯硫醇^[350]和聚丁烷硫代草酰胺^[351]制备了含双功能团 N-和 S-配体原子的聚合型金属络合物。有趣的是,Cu 电极在红氨酸水溶液中的电化学阳极极化能形成 Cu-螯合物聚合物粘附膜^[352]。



2.3.3 金属间以共价键键合构成的均链聚合物 (均一金属聚合物)

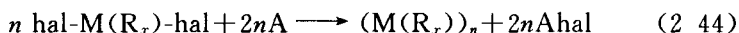
下面讨论含均一金属 M 链的聚合物。



主链上只含一种金属(另外提一下,也可以是半金属)的聚合物,对于ⅢB,ⅣB和ⅤB族的12种元素(例如B, Si, Ge, Sn, As, Sb, Bi, Th 和 Po)来说是常见的^[289, 290, 353]。主链上的键具有共价键的性质,不过与 C—C 键($E_b = 335$ kJ/mol)相比这种键的结合能 E_b 很弱,链的化学和光催化稳定性常常不高(Si—Si, $E_b = 188$ kJ/mol; Sb—Sb, $E_b = 178$ kJ/mol)。因为这些均一原子聚合

物主要涉及的是半金属, 这里只略加概述。

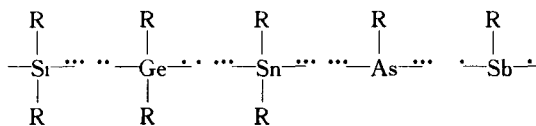
一般的制备过程是双功能团单体(例如二卤化合物)的缩聚[见式(2.44)]。如同已知的碳杂链缩聚物(例如聚酯和聚酰胺)的情况那样, 可能是环状化合物与线型聚合物在一种平衡状态下共存。



R=烷基, 芳基($x=1, 2$), A=碱金属

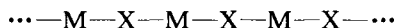
对于聚硅烷的研究最为充分, 其应用包括: β -碳化硅的新型热前体, 新的一类光电导和导电材料, 显微石板印刷术的辐射敏感材料, 烯类单体自由基聚合的光引发剂, 以及具有有趣的非线性光学性质的材料。关于其制备和性质已有所评述^[290, 353~356], 这里不再讨论。它的合成是基于过量的碱金属(主要是Na)与各种含两个有机-碳基团的二氯取代的硅烷之间的 Wurtz 型偶合反应。

例如, 二苯基二氯锗烷与钠反应, 先形成环状四聚物, 经热处理后得到聚(二苯基亚锗烷)^[357~360]。由二氯二甲基锡与钠或 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{Hg}$ 反应, 制备了环状和线型聚(二甲基甲锡亚烷)^[361~363]。用 CH_3AsH_2 或 CH_3SbH_2 进行缩合反应, 合成了聚(甲基亚砷烷)和聚(甲基亚锑烷)。据认为, 这两种聚合物由于分子间聚合物相互作用而具有固态梯形结构。



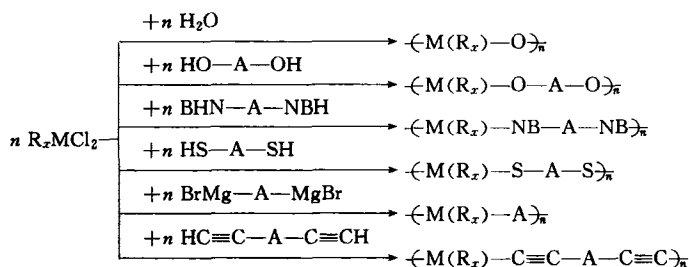
2.3.4 金属与另一种元素之间以共价键键合的杂链聚合物 (杂金属聚合物)

这种情况是指一种金属 M 与另一种元素或基团 X 通过形成共价键而共同构成聚合物链的骨架:



这种聚合物中存在金属或半金属与另一种元素间的共价键。因为

链上的有关元素具有不同的电负性,故形成的键具有极性。合成这类聚合物大都是利用缩聚反应。可以通过一种双功能团金属卤化物(主要是Cl,但也可以是Br和I)与一种双功能团 Lewis 碱的反应制备线型聚合物。使用的 Lewis 碱有二醇、二胺、双胍、双酰胍、双硫代酰胍、二肟、二氨基肟、二硫酚和联乙炔。除了卤化物,羟基和氨基也可能是有机金属化合物的离去基团。反应机理涉及 Lewis 碱对金属化合物的进攻。下式对这些反应进行了概括^[353]。



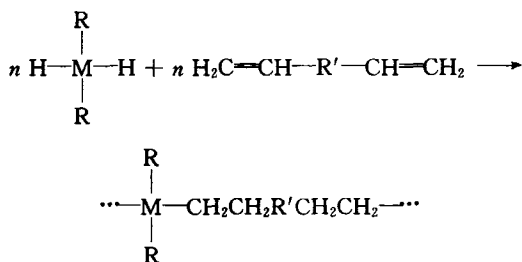
M=Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Ni, Pd, Pt, Ti, Zr, Hf

R=H, 烷基, 芳基, 膦化氢

B=H, 烷基, 芳基

A=亚烷基, 亚芳基和其他—M(R_x)—

双功能团金属氢化物与双功能团烯烃的加聚反应也可能产生含金属的杂链聚合物(见下式)^[353]。另一种可能的方法是利用含金属



或半金属的二羧酸、二醇或二胺(金属或半金属是这些双功能团化合物的一部分)与另一种双功能团化合物的缩聚或加聚反应^[353]。可以通过仪器分析研究与这些缩合反应或加成反应相关的单功能

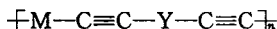
团化合物的模型反应的产物结构,获得的经验可用于聚合物的分析。一些综述性文献概述了杂金属链聚合物领域的研究成果(文献[307]中 pp. 79~86, 101~106; [370, 371]; [309]中 p. 208)。

这里不讨论含硼聚合物^[316, 353, 372]和聚有机硅氧烷(聚硅氧烷)^[353, 372~382]、聚(烷基硅烷/芳基)(聚含碳硅烷)(文献[290, 372]中 p. 1783; [353]; [377]中 p. 478, 487; [292]中 p. 332; [383])以及聚(氧有机亚锗烷)等(文献[359], [292]中 p. 353, [384~389])。

可以用前述一般方法制备有机锡化合物的聚合物:二氯二有机甲锡烷与二醇的反应(文献[292]中 p. 368, 文献[390]),二氢化二有机锡与二烯或二炔的加聚(文献[292]中 p. 377; 文献[391~393]),经缩聚制备聚(炔基甲锡烷)^[359]。聚合物(含庞大基团,且可溶)的分子量 M 约为 3000~7000。这些聚合物可以用做塑料稳定剂;它们具有抗菌和抗真菌的性能,作为服装和涂料的添加剂可以防止腐烂或发酵;由炔烃衍生物得到的产物可用于显微石板印刷^[391]。

在主链上含主要以 σ 键与碳原子结合的过渡金属的聚合物引起了人们越来越大的兴趣^[305, 353, 394]。 σ 键的稳定性在很大程度上依赖于中心金属、烷基和其他配体的种类。 CO , PR_3 及其他庞大有机基团作为金属的配体对键起着稳定作用^[395, 396]。此外,在 $[\text{M}(\text{C}\equiv\text{C})_n]$ 中,乙炔基碳原子的 d -轨道与 π -轨道之间的相互作用导致金属—碳键稳定性的提高。

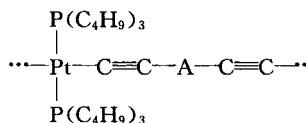
这里提一下过渡金属多炔烃聚合物(例如下式的聚合物,并且金属上没有其他配体)的三个例子: α, ω -双乙炔基化合物之间脱去卤化氢($\text{Cu}(\text{I})$ 卤化物催化)^[305, 397~399],含一种过渡金属的双乙炔基化合物的氧化偶合(CuCl 催化)^[400],通过炔基配体交换反应得到的含镍聚合物(Cu 卤化物催化)^[401]。这些聚合物如果其中的有机基团 Y 不含庞大基团则常常是不可溶的,并且在室温下放置一定的时间或者经加热会发生分解。



顺式-和反式- L_2MCl_2 (L = 各种膦类化合物; $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) 与双乙炔化物(也含比氢更好的离去基团)反应, 得到可溶金属-多炔聚合物(文献[305, 402, 403]; [372]中 p. 1314 及其所引文献)。电子光谱和发光光谱测量表明, 电子共轭扩展到了整个聚合物链^[404]。

如果上式结构中 $\text{M} = \text{Pt}(\text{PC}_4\text{H}_9)_3$,

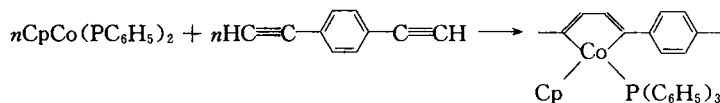
$\text{Y} = 1,4\text{-}$ 亚苯基(见右图); 与此结构相关的可溶聚合物具有易溶的向列型中间相^[405]。粘度和沉积速度的



结果给出 $13 \pm 3 \text{ nm}$ 的相关长度,

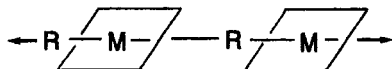
并说明溶液中的聚合物可能具有似螺旋形链结构。对于 $\text{M} = \text{Pt}(\text{AsC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Y} = 1,4\text{-}$ 亚苯基的聚合物在固态形成直径为 $\approx 50 \text{ nm}$ 的微晶^[406], 已确定了其晶胞参数。与类似的聚(二乙炔)相比, 它的非线性光学性质(第三谐波)更加显著^[407]。

文献报道了多炔与铁和两种金属或半金属(Pt, Si)的聚合物^[408, 409]。各种二乙炔与 $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2$ 反应, 产生 π -共轭聚合物聚(亚芳基亚环戊二烯基钴)(见下式)^[410]。此聚合物具有窄的频带隙和低电离势。



2.3.5 共面叠层高分子金属络合物

被多配体包围的金属离子 M 是聚合物链的组成部分, 它们以各种键与元素或基团 R 相连形成叠层排列:



关于具有叠层或面-对-面取向的金属络合物的聚合排列, 已

有一些论文发表。金属络合物的优越排列方式是,其中的配体以平面排列包围中心金属离子。导致这种排列的驱动力是金属离子(在多数情况下它们被一个桥基隔开)之间的相互作用,可以简单分为四类(见图 2 25-1 至 2.25-4)。

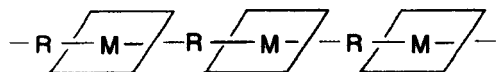


图 2 25-1 中心金属离子之间存在共价-共价键

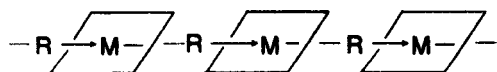
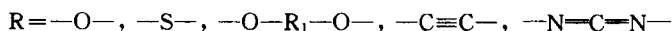


图 2 25-2 中心金属离子之间存在共价-配位键

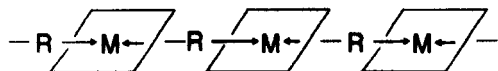
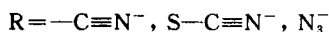
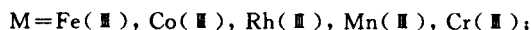
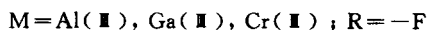


图 2 25-3 中心金属离子之间存在配位-配位键

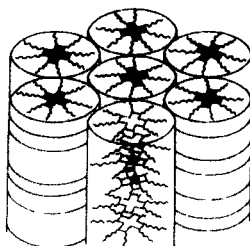
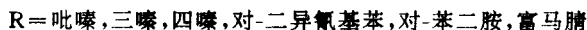
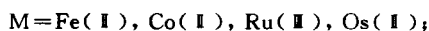


图 2 25-4 自组装, 盘状液晶

用于合成这些金属络合物的可聚合化合物包括：酞菁；2,3-和 1,2-萘菁；5,10,15,20-四芳基卟啉，半紫菜素；四氮杂(14)轮烯；本卟啉；等等。对于其性质的兴趣集中于导电性，光导电性，非线性光学性质，光电电池，场致发光，气体探测元件。

关于这些共面叠层材料的制备和性质，一些综述性文献^[253, 328, 353, 372, 411, 412]中已有总结。几年以前这类材料中研究最早的那些聚合物是由未取代大环构成的，其不可溶性使全面表征难以实现。当时采用取代的大环以提高相应聚合物的可溶性。现在可以利用 IR、UV/VIS、固态 NMR、X 射线、穆斯堡尔法(对含 Fe 聚合物)等手段获得关于这些深色聚合物的结构信息。这些高分子金属络合物的稳定性决定于叠层链中的键，因此稳定性递增顺序即为：(图 2.25-4) < (图 2.25-3) < (图 2.25-2) < (图 2.25-1)。

1. 中心金属离子间的共价-共价键

将二氢氧化物 $M(OH)$ 大环 ($M=Si(N), Ge(N), Sn(N)$ ；大环=酞菁，半紫菜素，四苯基卟啉，本卟啉) 加热至 325~440 °C 或者在高温沸腾的溶剂(1-氯萘，喹啉)中缩聚，则得到简单的 μ -氧桥键合的 NB 族元素的聚合物(图 2.25-1)^[413~428]。其中的一个例子是套环-聚[酞菁合硅(N)- μ -氧]。对此，有人提出局部规整聚合机理(2.1.3 节)^[429]。利用 IR 或氚示踪法测定聚合度发现，延长反应时间则聚合度可提高：对于 $[Si(O)Pc]_n$ ，反应 1 h, $\bar{P}_n=66$ ；反应 120 h, $\bar{P}_n=139$ 。如果反应在溶剂中进行，可以用脱水剂或催化剂，例如苯甲酰氯， $ZnCl_2$ ， P_2O_5 或 $FeCl_3$ ^[417, 419]。

大环(如酞菁)上庞大的或长链取代基能使聚合物的可溶性提高：例如， μ -氧-酞菁合硅化合物 $[Si(O)PcR_8]_n$ 所含 R 可以是长链烷氧基、亚甲基烷氧基、冠醚和酯基^[425, 430~439]。文献[433]采用的是三氟乙酰化了的单体 $Si(OCOCF_3)_2PcR_8$ ，而不是 $Si(OH)_2PcR_8$ 。这些可溶聚合物的聚合度可能超过 150。经 GPC 测定，R 为酯基的 $[Si(O)PcR_8]_n$ 的分子量为： $\bar{M}_n=140\ 000$ ， $\bar{M}_w$

$=360\,000$ ^[438]。利用二维 NMR 光谱法研究了固态 $[\text{Si}(\text{O})\text{PcR}_8]_n$ 的旋转动力学性质^[440],结果说明, SiPc 部分可以绕着它们与一单个高分子形成的 Si—O 共价键旋转,不存在这些分子作为一个整体环绕它们的柱轴旋转的情况。

考察了关于含长链基团 R 的聚合物的液晶性质^[433, 436, 438]和形成 Langmuir-Blodgett 膜的行为^[432, 437, 438]。利用 LB 技术制备了烷氧基取代的聚[酞菁合硅(4)- μ -氧]和聚[半紫菜噻合锗(IV)- μ -氧]的薄膜,利用 UV 或 VIS (偏振光)对产物进行了研究并考察了薄膜在红外区的二色性和不同角度下的 X 射线衍射。研究发现图 2.26 所示排列导致形成硅片上的超分子结构^[434]。

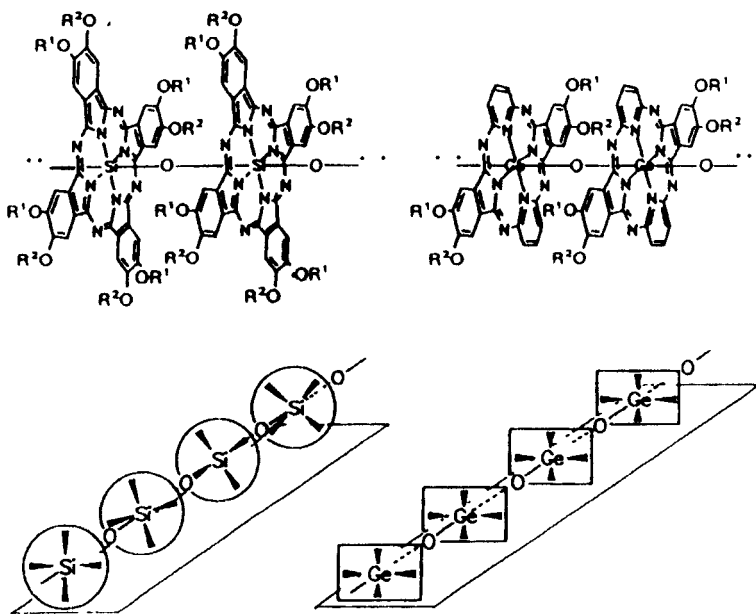
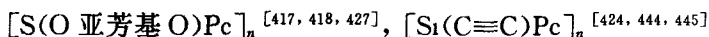
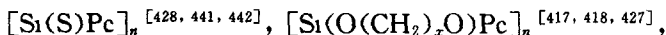


图 2 26

文献报道了下列具有类似的叠层结构的聚合物:



以及往商品化缩合物中的掺合^[443]。一些金属氧桥聚合物特别稳定,它们在 100 °C 不受 HF 水溶液的影响,在回流状态下不受 2 mol/L NaOH 水溶液的影响,室温下不受浓 H₂SO₄ 的影响。

2. 中心金属离子之间的共价-配位键

一些叠层酞菁是通过高温热处理合成的桥连聚(酞菁菁合)金属络合物 $[\text{M}(\text{F})\text{Pc}]_n$ ($\text{M} = \text{Al}(\text{Ⅲ}), \text{Ga}(\text{Ⅲ})$ 及 $\text{Cr}(\text{Ⅲ})$); 详见图 2.25-2)^[446~448]。

另一类型的聚合物含三价过渡金属离子(例如 $\text{Co}(\text{Ⅱ}), \text{Fe}(\text{Ⅲ}), \text{Mn}(\text{Ⅲ}), \text{Cr}(\text{Ⅲ})$ 及 $\text{Rh}(\text{Ⅲ})$) 而以 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 为桥基(有关讨论见文献[353, 372, 411, 412], 评述见文献[449~454])(见图 2.25-2)。文献描述了制备这些氰基连接的共面叠层聚合物的各种方法^[353]。比较普遍的方法是从碱金属络合物 $[\text{M}(\text{CN})_2\text{Pc}]^-$ 中分解出碱金属氰化物。当使用一种竞争配体处理该材料而形成 $\text{M}(\text{L}, \text{CN})_2\text{Pc}$ 时, 聚合物结构遭到破坏。其中, 酞菁上含 8 个亚甲基烷氧基的氰基桥连聚合物表现出液晶性质^[449]。用类似方法得到了硫氰基桥连聚合物^[454]。

3. 中心金属离子之间的配位-配位键

这类聚合物含键合有过渡金属离子的大环(过渡金属离子处于 +2 氧化态且能进行六配位键合)和中性有机给体(其中含 2 个起配位作用的基团或杂原子)(图 2.25-3)。文献[353, 372, 411, 412]和[455~471]分别概述和详细描述了未取代和取代的大环的例子。

这里作为典型例子, 提一下聚[酞菁合- μ -吡嗪-铁(Ⅱ)]的制备方法。一种方法是 $\text{Fe}(\text{Ⅱ})\text{Pc}$ 与吡嗪在封闭的钢瓶式容器中共

热,然后抽真空除去过量的吡嗪^[456, 457]。另一种方法是在一种有机溶剂中加热 $\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{Pc}$ 。酞菁上有庞大取代基的聚合物可溶于大多数普通有机溶剂。聚合度(例如可用 NMR 法确定)依赖于制备方法,其值在 20 和 50 之间。在过量的强给体作用下,这些聚合物的结构被破坏而形成六配位双加合物。

4. 自组织, 盘状液晶

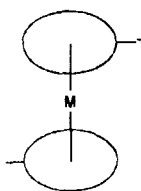
关于可形成液晶中间相的金属络合物,已有评述^[472]。在周边位置被长链取代基取代的酞菁,根据其结构的不同,可以形成液体盘状液晶相或者金属-金属接触的柱状相(详见图 2. 25-4)^[412, 473~477]。侧链长于 C_4 或 C_6 时,可观测到液晶行为;另外,液晶性也取决于金属离子和取代基的种类。其精细排列则依赖于侧链的种类^[476, 478]。通过 O 或 S 与芳族大环相连的链的排列位于大环分子平面内并垂直于柱面。当温度高于 $\approx 80^\circ\text{C}$ 时,这些分子形成柱状中间相。这种从固体到液晶相的转变对应于柔性链的“熔化”而大环本身保持其原有的位置和取向秩序。从中间相到各向同性液体的转变表示柱状结构的破坏。脂族链的延伸和支化使转变温度降低,在链中间部位出现的支化使熔点降低,而靠近芳族核心的支化则使清亮点降低^[412, 479, 480]。处于中间相的液晶酞菁的聚合能形成超分子结构,原有的柱取向结构得以固定^[474, 481, 482]。

借助于和酞菁分子相连的冠醚环,也能得到叠层结构^[474, 483]。加入直径比冠醚大的金属离子,能形成线型金属酞菁叠层。其他的例子是水溶性两亲卟啉酰胺、胺和羧酸盐在水介质中形成纤维状集合体^[484]。卟啉纤维厚约 4~6 nm,长度达几 μm ,金属螯合物可能是以各向异性排列于双层集合体中^[485]。

2.3.6 茂金属作为聚合物链的一部分(聚茂金属)

聚合物链中,双功能团富 π -电子带电荷芳族化合物通过 π -键连接起来

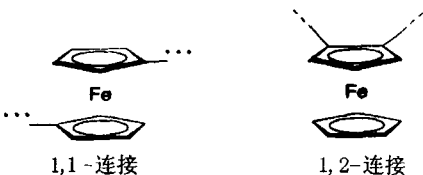
1950 年发现了二茂铁,以后又发现了类似的茂金属,例如



二茂钉, 二茂铁, 二茂钛和二茂钴; 对于相关领域(例如热稳定性, 辐射防护, 燃烧催化, 橡胶硫化及氧化还原反应)技术的兴趣, 激励科学家合成各种各样的含茂金属的聚合物(评述见文献[309, 353, 486~491])。这里仅举几个例子

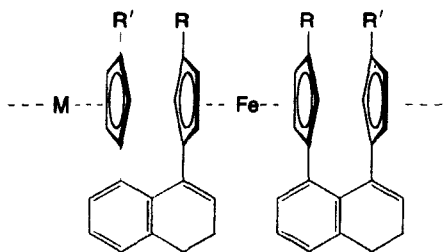
加以说明。

亚(茂金属)聚合物只在 1,1' 或 1,2 位置上含茂金属(见下图示意), 颜色在橙-褐与深棕色之间(Fe 化合物)或者是白色(Ru 化合物), 可溶于有机溶剂, 熔点很高。其合成方法, 文献



[488]已有评述。双功能团茂金属可被用做逐步缩聚的起始材料。1,1'-二锂二茂铁与 1,1'-二碘二茂铁低温偶合产生分子量 ≈ 4000 (细分级后, 得到分子量为 10 000 的产物)的聚-1,1'-亚二茂铁^[488, 492]。此外, 文献还描述了 $\overline{M}_n < 2000$ 的聚-1,1'-亚二茂钉^[488, 492, 493]。据报道, 以低产率获得了聚(1,2-亚二茂铁)^[494, 495]。

通过二价阴离子单体与过渡金属离子的反应, 制备了一些茂金属聚合物(见下图示意), 其中蔡间隔基使茂金属重复单元保持

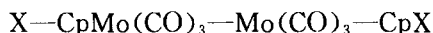


面对面(多层夹层络合物)^[489, 496]。此外, 还报道了含手性庚螺烯环体系(其中含作为架桥单元的环戊二烯基环)的钴络合物高分子^[489]。文献描述了对空气敏感的含 2,3-dihydro-1,3-diborole 配

体和 Rh 的黑色多层夹层络合物^[491]。此外,通过 $-\text{CH}_2-\text{X}-$ 取代的茂金属(例如 $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}-\text{CH}_2^+\text{BF}_4^-$)的缩聚反应,还得到了聚(亚茂金属亚甲基)^[487, 497~501]。在 Pd 催化下,1,1'-双(4-溴代苯基)二茂铁与 2,5-二烷基苯-1,4-二硼酸的缩聚是合成具备可溶性、高分子量的聚(亚茂金属亚芳基)的一种有前途的新方法^[645]。

通过相应的二茂铁苯的化学计量开环聚合反应,很容易制备高分子量的含有被 SiR_2 或 GeR_2 (不是被 $(\text{CH}_2)_n$)桥连的二茂铁单元的聚合物和聚(二茂铁基乙烯)^[490, 502]。利用循环伏安法测定和研究了电导率和氧化还原行为,结果表明在离子中心之间有协同相互作用。

文献报道了许多除了含亚茂金属基之外还含有其他功能基团的聚合物(有关评述见文献[353, 487, 503])。通过 1,1'-二取代的亚茂金属与相应的具有双功能团的其他单体的正常缩聚或加聚反应,制备了聚酯、聚酰胺、聚氨酯以及含有机硅软链段的聚合物。这些聚合物兼具硬片段茂金属的优点(稳定性好,耐紫外线和 γ 辐射)和有机桥基的优点(柔性,可溶性和热转变)。此外,将



(Cp—环戊二烯基; $\text{X}=-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COCH}_2\text{OH}$)

与二异氰酸酯反应,得到聚氨酯^[504]。对聚合物溶液辐照,可能使金属-金属键断裂。

2.4 III 型 MMC: 以物理作用与高分子化合物相连的金属络合物,零价金属和金属簇

2.4.1 与有机高分子的混合

2.4.2 与无机高分子体系的混合

本节讨论的金属络合物和金属簇不是以共价键键合到高分子链或网络上,也不是高分子链或网络的构成部分,而是“以物理方式”掺入到高分子体系里面或者固定在其表面上,在主-客体

材料之间产生了主要是各种二级结合力的相互作用：范德华相互作用引起的物理吸附，库仑或静电相互作用，电荷转移或疏水相互作用，配位作用或氢键^[505]。这些多重和动态相互作用影响复合材料的性质，很难描述这些相互作用。本节将主要讨论在有机聚合物中掺入金属络合物的情况。此外，还将讨论少数几例金属络合物与无机高分子主体（例如无机氧化物的表面，分子筛骨架和粘土）的相互作用。除了作为客体化合物的金属络合物之外，被有机或无机高分子环境稳定了的金属簇也是一个讨论的对象。

2.4.1 与有机高分子的混合

1. 金属络合物

原则上每一种金属络合物（或金属盐）都能掺杂到单分子有机聚合物或聚集的有机聚合物里面而形成固体复合材料。这一领域已经发表了数百篇论文，下面仅讨论几个例子。

聚合物和金属络合物的均匀溶液、或金属络合物在聚合物溶液中的分散液在合适的载体[Pt, Au, 碳（石墨或玻璃化碳黑）以及无机半导体（ITO, SnO₂, Si, GaAs）]上均可形成膜。膜厚范围很大，大约为 50 nm 到几 μm 。在涂覆于载体上的膜中，金属络合物活性中心的数目约为 $10^{-10} \sim 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ 。金属络合物在聚合物中的表观浓度常常高达 0.1~5 mol/L。文献[506]评述的几种不同方法为：

（1）溶液浇铸。将溶液涂到载体上面，然后小心地蒸发除去溶剂。

（2）旋转涂敷。将少量溶液滴到旋转着的载体上面。膜厚依赖于转速、溶剂的蒸发速度和溶液的初始粘度。

（3）浸渍涂敷。将载体浸到溶液里，然后干燥。浓度越高，浸渍时间越长，则产生的涂层越厚。

（4）涂敷和吸附过程。首先，将溶液涂敷在载体上形成一聚合物覆盖层。然后，使被涂覆材料与含金属络合物的水溶液接触

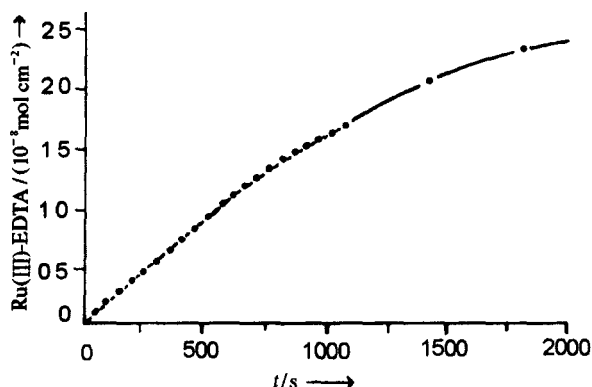


图 2.27 Ru(Ⅲ)-EDTA 在聚(乙烯基吡啶)涂层的石墨电极上的配位附着率与时间的关系

2×10^{-4} mol/L Ru(Ⅲ)-EDTA 溶于 0.2 mol/L CF_3COONa 水溶液中(吡啶基团浓度为 6×10^{-8} mol/cm²)

数分钟或几小时。图 2.27 说明了 Ru(Ⅲ)-EDTA 从溶液中到聚(乙烯基吡啶)涂层上的配位附着率与时间的关系^[507]。结果表明, 2000 s 后有 40% 的吡啶基团与金属络合物发生了配位作用。

为了使金属络合物均匀分布并形成平滑的膜, 须仔细优化实验条件。聚合物中金属络合物的浓度(质量分数 w) 低($w < 1\% \sim 10\%$) 可能导致单核分布。在这种情况下, 聚合物似像起到将络合物隔离从而使络合物-络合物相互作用降低到最低程度的溶剂的作用。根据用于浇铸的金属络合物在溶剂中溶解度的不同, 高浓度($w > 1\% \sim 10\%$) 可能导致聚集或微晶的形成。

关于金属络合物与聚合物的混合这里可举几个例子。三(2,2'-联吡啶)钌(Ⅱ) ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) 被分散到了涂覆在 ITO 电极表面上的 Nafion 薄膜中(见 5.2 节)。利用循环伏安法研究了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的氧化和再还原。经测算, Ru-络合物的氧化还原中心之间有效电荷跳跃的临界距离约为 1.3 nm。(氧化还

原中心之间的)距离的 Poisson 分布的极大值比 0.1 mol/L $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液中的还要大。关于在 Nafion 薄膜中的 Ru-, Re 和 Co-络合物,研究了对于水的氧化和二氧化碳的还原所起的电催化作用(参看 5.2.3 节)。利用光物理和光化学测量手段,可以观测到金属络合物的分子内相互作用。有些金属络合物(例如 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 或 $\text{Ru}(\text{I})$ 三(4,7-二苯基-1,10-菲咯啉) $^{2+}$)的激发态表现出高量子产率和长寿命,激发态可被氧气(单线态氧形成过程中的能量转移)或甲基紫精(1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶鎓)之类(电子转移和甲基紫精阳离子自由基的形成)的电子受体所猝灭^[508~511]。金属络合物被包合在聚合物中可导致其激发态寿命的提高,这是由于周围聚合物的微环境效应以及双分子消除过程的减少^[509, 510]。

从包埋了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的聚合物到(共吸附的或溶液中的)甲基紫精的光致电子转移率甚高,存在于聚乙烯醇基质中的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 展示了极好的发光性质^[508]。聚合物减少或消除了 O_2 的猝灭作用。根据接近指数关系的衰变判断,从络合物来看局部位置差不多是均匀的。在极高浓度的聚集状态,微晶的形成导致二级指数衰变。不同的接合点会导致另一种衰变行为。对于以离子键结合的金属络合物来说发光衰变有些偏离指数关系。一项有关不同的 Ru-络合物被吸附到煅制二氧化硅(表面积 200 m^2/g)上的研究报道^[508],适合与金属络合物发生键合相互作用的表面部分只有表面积的大约 1%;络合物的吸收光谱无明显改变,表明络合物的分布为单分子分布。 O_2 可以猝灭在不同聚合物环境中的 Ru-络合物的发光,因此这些复合材料有望作为 O_2 -敏感元件而得到应用^[508, 510]。

对于聚羧酸盐中镧系金属离子(例如 Tb^{3+} 或 Eu^{3+})(离子相互作用)的激发光谱和发射光谱,已有详细的研究^[513, 514]。其兴趣在于研究固态和溶液中含离子键聚合物的结构。发光强度随聚合物膜中镧系元素浓度的提高而线性地增大,说明在低浓度下为单核分布。在苯乙烯和丙烯酸的共聚物中当金属离子浓度(w) $>4\%$

~6% (wt.), 以及在聚丙烯酸或聚(苯乙烯-马来酸)中当金属离子浓度(w) > 15% (wt.) 时, 发光强度减弱, 表明形成了离子型聚集体^[512]。

此外, 还详细研究了由 4,4'-联吡啶、EDTA 或 1,2-二氨基乙醇所形成的各种过渡金属络合物与聚电解质在溶液中相互作用过程中的发光行为和电子转移^[515, 516 643, 644]。这类体系是通过聚合物溶液(过量)与金属络合物的混合而得到的。研究结果表明金属络合物为单分子分布, 并且可进一步研究聚合物链的构象转变与 pH 的依赖关系(如图 2.28 所示)。

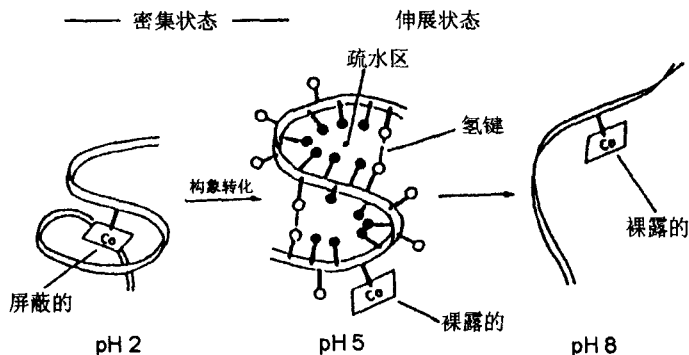


图 2.28 聚甲基丙烯酸上 $\text{Co(III)}(\text{乙二胺})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的构象随 pH 转变的示意

Co(II) 和 Fe(II) Schiff 碱及卟啉络合物通过浇铸可被包合到含乙烯基吡啶或者 N-乙烯基咪唑单元的共聚物中。4.1 节详细地介绍了薄膜的制备及其作为 O_2 -输运膜的应用情况(参看 4.2 及 4.3 节)。

文献考察了负载于粒径小于 $1 \mu\text{m}$ 的胶体聚合物上的金属络合物(例如 Co -酞菁^[517~522]、 Mn(III) -卟啉^[520]和 Co -Schiff 碱^[522])对氧化反应的催化作用。将一种胶体阴离子交换树脂(制法是: 氯甲基苯乙烯与 5% 二乙烯基苯乳液共聚, 然后用三甲胺使之季胺

化^[521, 522])与一种带相反电荷的金属络合物的水溶液混合, 然后进行超滤, 即得到这种复合体系。

Co(Ⅱ)-酞菁对于 CO₂ 转变成 CO 的电催化还原反应具有催化活性。掺合金属络合物的聚合物所涂覆的电极与仅仅覆盖了酞菁的电极相比, 显示出更高的活性和选择性^[523, 524]。酞菁(10⁻¹⁰ mol/cm²)(出自其 DMF 溶液)分别在聚(4-乙烯基吡啶-苯乙烯)(CoPc: 吡啶基团=1: 5000)存在或不存在的条件下被涂覆到基面热解的石墨上面。由于和吡啶基团的配位作用, 酞菁在聚合物中呈单核分布。对于水溶液中 CO₂ 还原的研究表明, 使用聚合物涂膜电极时形成 CO 的速率比无聚合物电极者约高 30 倍。CO₂ 在聚合物中的高局部浓度以及在单核 CoPc 上的配位有利于还原 CO₂。

在吡咯的氧化电化学聚合过程中, 存在于溶液中的阴离子金属络合物(例如四磺酸基酞菁或二磺酸基二茂铁)被掺杂到所形成的聚吡咯膜中^[525~528]。当聚吡咯膜再还原后, 酞菁衍生物仍保留在膜中, 小分子电解质阳离子的离子输运可以解释所观测到的电化学导电性^[527]。

溶解或分散有大量金属络合物的聚合物溶液能经浇铸形成含该金属络合物的聚集体或微晶的膜。例如, 将含 0.5×10^{-4} mol/L 锌(Ⅱ)-酞菁和 0.04 g/L 聚合物(如聚二氟乙烯等)的 10 μL 二甲基乙酰胺溶液滴到一个洁净的 ITO 板上^[529]。在 0.1 Pa(原文为 10⁻³ mbar, 1 bar=10⁵ Pa)和 70 °C 条件下除去溶剂, 得到一个含 50%(wt.)金属络合物、厚约 250 nm、粗糙度约为 40 nm 的透明膜。使用不同的聚合物或对膜做不同的预处理, 得到的膜可能具有不同的多晶型结构^[529~531]。同不含聚合物的金属络合物膜(也是经浇铸或蒸气沉积而制得)相比, 与聚合物结合形成的膜具有机械稳定性较高的优点。此外, 极性聚合物能提高导电率、光电导率^[532~534]和在光电化学^[529, 535~537]和光电电池^[538]中的活性(参看第五章)。据观测掺合在聚酰亚胺中的 ≤10%(wt.)无金属八氰基

酞菁的电化学活性(膜的还原或再氧化)有所降低,这是由于粒子间的接触减少所致^[539]。

过渡金属盐通过与聚合物链的相互作用而得以稳定。例如,聚苯乙烯 $\text{AlCuCl}_4\text{-Co}$ 络合物^[540, 541], 氨基改性的聚苯乙烯上的 CuCl 络合物^[540], 聚(苯乙烯-丁二烯)上的 PdCl_2 和 RhCl 络合物^[542, 543], 聚丙烯腈上的 PdCl_2 ^[544] 以及各种高分子膦配体上的 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{PtCl}_2\text{-SnCl}_2$, $\text{RuCl}_3\text{-CoCl}_2$, $\text{Rh}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ ^[545], 不同有机高分子如聚苯并咪唑, 氰甲基化交联聚苯乙烯, 交联聚丙烯腈上的 PdCl_2 ^[547], 嫫紫纤维(rayon fibre)上的羧酸化 $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ -酞菁等^[546]。主要研究了这些络合物对于各种反应的催化作用。为了开发有商品化用途的材料(电池, 电致变色元件, 湿气或气体敏感元件), 关于聚合物(例如聚氧乙烯)-无机盐(例如碱金属盐)络合物的固态离子导电性的研究也很活跃(参看 4.1 节)^[548~551]。聚合物和金属盐的溶液很容易经浇铸和随后的干燥而制成膜。

2 金属簇

近年来大量的研究工作是以研究金属簇在保护性聚合物的存在下在均相溶液中的分散或者在高分子主体基质中的非均一化为目标。金属簇是由几个到几百个金属原子组成的。最近有文献概述了被聚合物固定的贵金属簇的制备方法^[552]。这些纳米材料^[553]表现出与块金属和金属原子很不相同的化学和物理性质。许多论文^[554~557]研究的是金属簇作为具有特殊活性和选择性的催化剂的行为, 此外金属簇(还有半导体簇)作为可产生量子尺寸效应的材料也引起人们的兴趣, 并可能被应用于非线性光学和量子尺寸电子元件。

均相金属簇溶液的一般制备方法是利用金属盐的还原反应, 反应是在聚合物的存在下进行以防止金属的聚集。 K_2PtCl_6 与柠檬酸钠在水溶液中发生还原反应^[558], 然后通过离子交换树脂除

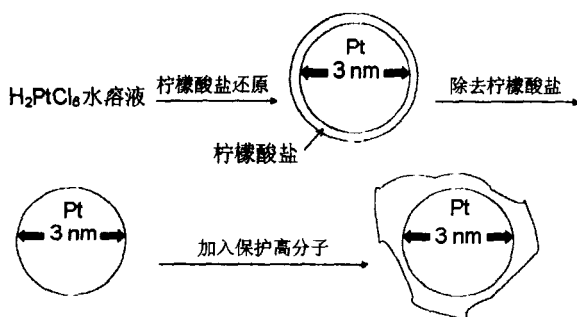
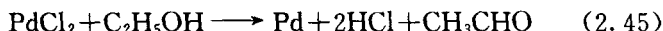


图 2 29 超细 Pt 簇的制备方法

去柠檬酸根离子，从而可制得胶态铂。此液体含有能被聚乙烯醇稳定的 Pt 小颗粒(平均粒径 3 nm；由光子相干谱或者 SEM 确定)^[559, 560]。图 2. 29 表示了这一过程。此外，聚合物也对无机半导体的胶粒起到保护作用^[553, 561]，例如，在聚乙烯醇存在下由 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 CH_3CSNH_2 的溶液在 pH 为 0. 75 的情况下制备了 CdS 的黄色溶胶^[556, 562]。这里提一下平均直径为 23 nm 的普鲁士蓝($\text{KFe}^\text{II}[\text{Fe}^\text{I}(\text{CN})_6]$)胶粒，在 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 存在下，这些胶粒对于在辐照下同时放出 O_2 和 H_2 的反应表现有活性(参看第五章)^[509]。

在某些水溶性聚合物(例如聚 N-乙基吡咯烷酮)存在下，溶液中的金属离子可被醇还原[式(2. 45)]^[555, 563]，或者发生光还原



[式(2. 46)]^[564, 565]而得到小的金属簇。被醇还原的例子是，在惰性气体氛围下，水/乙醇(1/1, v/v)中的 PdCl_2 ， H_2PtCl_6 或 RhCl_3 在聚 N-乙基吡咯烷酮的存在下加热回流 1~2 h，产生粒径分布很窄、平均粒径为 1~5 nm 的超细微粒子的均匀溶液。这种金属簇在室温下可稳定放置数月。图 2. 30 示意性说明了用醇还原法制备金属簇的过程。吸附在聚(杂亚芳基化合物)上的 PdCl_2 被

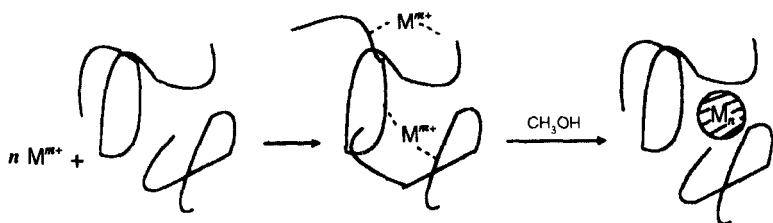


图 2 30 在聚合物存在下用醇还原金属盐制备金属簇的胶体分散液

NaBH_4 还原产生大小为 1~3 nm 的 Pd 簇^[565]。

在聚 N-乙基吡咯烷酮的存在下,醇溶液中的两种贵金属盐可同时被还原,得到双金属簇(Au/Pd, Pd/Rh, Cu/Pd, Pt/Rh, Pd/Pt, 等等)的胶态分散体^[563, 565, 566]。这些双金属簇非常稳定,大小在 2~7 nm 范围内。利用 EXAFS、电子光谱、显微摄影、X 射线和 STM 研究了被聚合物包围着的双金属簇的结构。经 EXAFS 测量,发现了核结构。Pt/Rh 双金属簇可以用一种由含一个 Pt 核的微结构所组成的组合模型来描述。

文献[509, 555, 556, 559, 560, 563~566]详细描述了单金属簇和双金属簇的催化性能,它们通常具有高活性和高选择性,这里拟不再讨论。研究中确定了金属簇粒子的大小^[509, 566~568]、其最佳浓度以及起保护作用的聚合物的种类^[509, 570, 571]对催化活性的影响。Ir, Os, Rh 和 Ru 金属簇的 CO-络合物被固定在磷酸化交联聚苯乙烯中([552]及其所引文献)。最近报道的一种具有广泛用途的方法,是利用含金属簇单体的聚合^[552]。

先将一种聚吩噻低聚物的膜浸入 AgCF_3SO_3 或 $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 的稀乙腈溶液(其中含有起导电作用的 LiClO_4)中,继之以电化学脉冲电势法,这样可以使 Ag 和 Cu 被包合到膜中。利用这种方法在膜中形成了 Ag 或 Cu 的小聚集体。电化学表征表明载体迁移率提高了约 700 倍,可见这是使电荷载体迁移率低的聚合物膜中的

电荷载体迁移得到增强的重要方法。

金属颗粒(Pd, Ag, Au, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Bi)掺合到不同聚合物中的一般方法是:金属和乙烯基单体(醋酸乙烯, 苯乙烯等)在液氮温度下真空共沉积, 然后进行正常自由基聚合^[552, 573]。大约 300~1400 °C 时、在惰性气体或氢气氛围下使各种高分子金属络合物热解^[552]可制得金属碳复合物, 其中超细微金属颗粒(Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Rh, Cu, Au, 等等)均匀地分散于聚合物-碳基质中, 这种制备方法能大规模生产各种形态(薄膜, 纤维, 粉末, 丸, 等等)的复合物产品。预料这些产品可能在催化、吸附剂、抗菌剂和电子元件方面有广泛的用途^[574, 575]。文献[574]描述了这些复合物的各种前体。热解是在 Ar 或 N₂ 氛围下进行的, 温度以 0.3~0.6 °C/min 的速率升至 1000 °C, 在 1000 °C 保持 2 h^[574]。使用的分析手段包括 TEM, SEM, X 射线, EPMA, ⁵⁷Fe 穆斯堡尔效应, 等等。粒径在 160~162 nm 范围, 并在很大程度上依赖于前体。文献[575]综述了在各种有机和无机纤维上面的 Pt, Pd, Ru, Mn 和 Ti 聚集体的制备方法和催化活性。在聚(亚苯基丁二炔)中的 (Ph₃P)₂Pt(C₂H₄) 和 Co₂(CO)₈ 络合物经热解得到了平均直径为 1.6 nm 的 Pt 簇, 制备它的目的在于研究其催化性能^[576, 577]。通过可溶聚乙炔衍生物的温和热解, 得到了导电率很高的高质量玻璃化碳黑薄膜。如图 2.31 所示, 制备了晶体 Pt

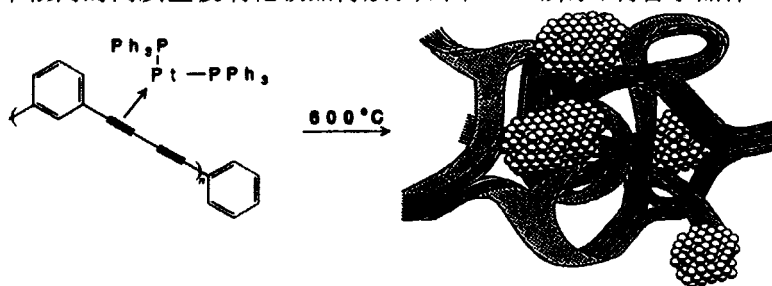


图 2.31 通过聚(亚苯基丁二炔)上面的 Pt 化合物的热解
制备在玻璃化碳黑上的金属簇

簇(平均直径 3.2 nm)。通过 Au 的蒸气沉积,平均直径 2 nm 的 Au 簇被沉积在聚丁二炔中^[578]。

单体的等离子体聚合与金属的溅射沉积可同时进行,而得到载有金属簇的等离子体聚合物^[579, 580]。使用与等离子体放电区域(单体为乙烯基三甲基硅烷)分离的金属簇源(Au)得到了等离子体聚合物 Au 簇。在适当的 Au 蒸发温度和惰性气体 Ar 压力下制备了在聚合物膜中的直径为 1.4 nm 的金属簇。苯的等离子体聚合与银蒸发同时或交替进行,则得到了等离子体聚合物-银复合膜^[581],以理论模拟详细地研究了复合物的光学性质。

2.4.2 与无机高分子体系的混合

1. 金属络合物

使金属络合物或金属簇与无机载体(氧化物,例如二氧化硅,氧化铝,二氧化钛)表面相互作用、将金属络合物或金属簇嵌入粘土层(例如硅酸盐层)和封入分子筛(例如沸石,磷酸铝)的网络,这样形成的复合材料展示出金属络合物或金属簇的优点。一方面,与有机高分子相比,无机体系具有较高的热稳定性和机械稳定性,常常还有较高的化学稳定性。另一方面,特殊的载体-金属络合物(金属簇)相互作用能使性能得到提高。本节仅举少数几个这方面的例子。

金属络合物或盐可以与改性无机半导体(例如改性二氧化硅)的表面发生相互作用(参看 2.1.1 节,图 2.8; 2.2.4 节; 2.2.5 节)。例如,在接枝于 SiO_2 上面的脱乙酰壳多糖中的 PdCl_2 ^[582]以及在接枝于二氧化硅上面的苯乙烯和乙烯基咪唑共聚物中的 CuCl_2 ^[583],在二氧化硅和氧化铝上面的 Ti , Zr 和 Ni 络合物^[584],二氧化硅负载的 polyalumazane-Rh^[585],在改性二氧化硅上面的 Fe(II) 和 Cu(II) ^[586]以及在 TiO_2 上的羧酸化的 Ru-联吡啶络合物^[587~589]。最简便的制备方法是从溶液中简单地摄取金属盐。负载有 Co(II) 的载体与来自气相的 1,2-二氰基苯或 1,2,4,5-四氰基

苯反应而制备了在 SiO_2 , Al_2O_3 及碳上面载量为 0.2%~12% (wt.) 的小分子量酞菁和聚酞菁^[590], 而卟啉衍生物与咪唑基改性的二氧化硅的反应实现了配位结合^[591] (有关催化作用, 参看第四章)。三维排列的无机分子筛和二维结构的层状材料越来越多地被用做具有高度规则结构的主体体系。不同于二氧化硅和其他表面很大的非晶形无机物, 层状材料和分子筛具有特定的内部结构, 其形态或者是排列起来的简单的廊道, 或者是均匀的笼、空穴和孔道。阳离子无金属卟啉 (例如四(N-甲基-4-吡啶鎓) 或卟啉 $\text{Fe}(\text{I})$ 被掺合进硅酸盐层^[592]。由少量卟啉和 LiF , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及 SiO_2 组成的水凝胶经过两天的加热回流, 产生含卟啉的水辉石粘土结晶。SANS 和 XRD 结果表明, 卟啉在未被加热过的凝胶中处于聚集状态, 而经过热处理以后分散开来, 在层面之间形成与层面平行的嵌入层。文献[593]综述了卟啉和 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的吸附和嵌入。经过仔细选择硅酸盐可实现在粘土层内的嵌入和在外表面上的吸附。此外, 还研究了被吸附和嵌入的分子的光物理性

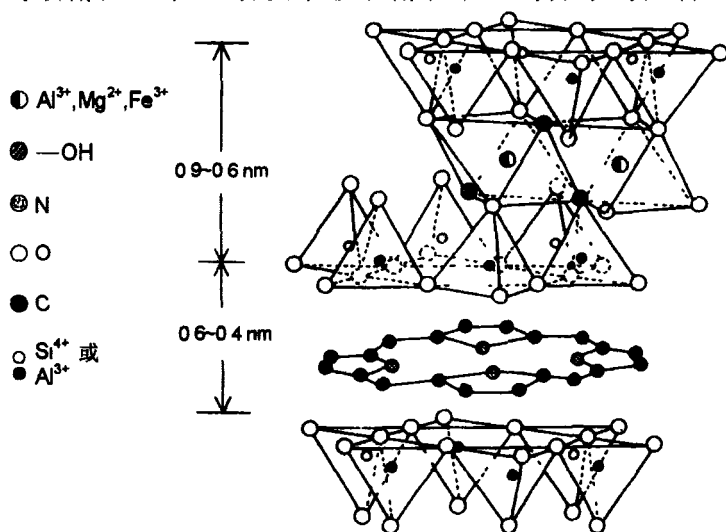


图 2.32 卟啉在蒙脱土廊道区域内的位置

质^[593, 594]。图 2.32 是利用 X 射线得到的结果, 说明了在蒙脱土的
廊道区域内卟啉核的位置^[593, 595]。通过加热 Na_2WO_4 , Na_2HPO_4 和
乙酸钴(II)盐^[596], 得到了含 Co_9 -簇的多氧合金属化物, 其化学式
为 $[\text{Co}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_6\text{O}_{34})_3]^{16-}$ 。

通过改变四面体原子、抗衡离子、模板和溶剂的种类以及反应
条件可以制成许多种具有不同笼、空穴及孔道的分子
筛^[557, 594, 597~600], 例如阴离子八面沸石 X, Y(硅铝酸盐, 具有
 SiO_4^{4-} 和 AlO_4^{5-} 四面体, 孔窗大小为 0.78 nm, 其三维孔道中有
直径为 1.3 nm 的超笼)和中性的磷酸铝-AlPO-(具有 PO_4^{3-} 和
 AlO_4^{5-} 四面体, 单孔孔道大小为 0.73 nm)。已研究的被封包的客
体范围很广, 例如: 包括金属络合物^[601~603], 金属簇^[604~607], 半导
体纳米簇^[557, 608~609]以及有机小分子^[594, 610, 611]。分子筛的约束尺寸
改变了被封包的客体分子和簇的性质和反应性。这些复合材料除
了具有诸如气体分离、选择性催化、消除污染物和离子交换之类的
较为“经典的”用途之外, 估计还可能有“不同寻常”的新用途, 例
如数据存储、量子电子学、非线性光学、化学选择元件、纳米反应室
和能量转变体系等。

使均相金属螯合物掺合到分子筛中的几种可行的路线是:

(1) 离子交换

高分子分子筛具有足够大的孔道或笼的开口引入阳离子金属
络合物(或者其他阳离子有机分子)^[601, 603]。

按此方法, $[\text{Cu}(\text{乙二胺})_2]^{2+}$ 被掺合到了八面沸石中^[612]。

(2) 在脱水沸石中络合物的吸附和固定

例如金属羰基络合物可由气相被吸附^[613]。此外, 杂双核有机
金属也被用于掺合^[614]。

(3) 在分子筛内合成金属络合物

此方法的关键在于首先要通过扩散和与主体体系的静电或离
子相互作用将一种客体前体固定在分子筛中。然后, 另一种前体
可以扩散到网络里进行染色或者合成金属螯合物(“瓶中船”式合

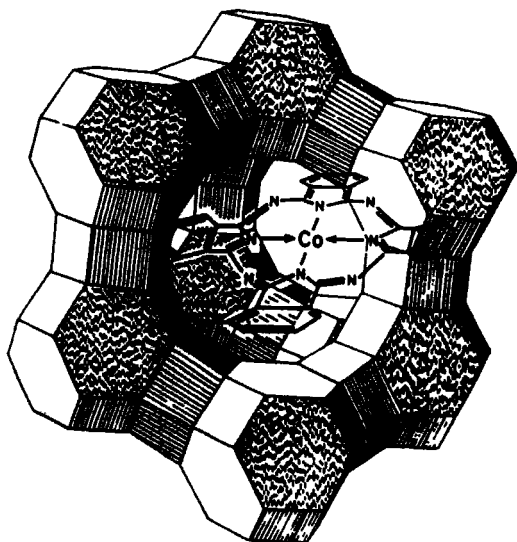
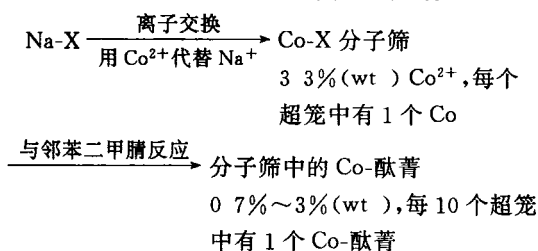


图 2 33 在沸石超笼中合成酞菁



成)。对酞菁的合成研究得最充分,首先引入金属,例如通过离子交换或者蒸气沉积引入一种金属络合物(羰基或茂金属络合物);然后,载有金属的沸石与 1,2-二氰基苯反应(图 2.33)^[597, 602, 615]。通过加热 Co^{2+} -交换了的沸石与配体双[(3-亚水杨基氨基)丙基]甲胺(smdpt)的混合物,得到了在沸石 Y 和 EMT 中的 Co(smdpt) ^[601, 616]。需要指出的是,以前报道过的在沸石中合成 Co(salen) 的方法^[617]不能被重复。在主体材料中得以成功地制备 Co(smdpt) 的原因在于,与配体 salen 相比,配体 smdpt 比较柔

软。其他成功的例子也表明,在分子筛中能形成金属螯合物,如双(二甲基乙二肟合) $\text{Co}^{2+}[\text{Co}(\text{dmgH})_2](\text{Co}^{2+}\text{-交换的沸石 X 与二甲基肟经气相扩散而形成})^{[618]}$,脂肪族多胺- Co^{2+} 或- Cu^{2+} 络合物以及 2,2'-联吡啶- Ru^{2+} , - Fe^{2+} 和- Co^{2+} 络合物^[601]。文献[601]评述了 NO, CO, 氰化铵和胺(烷基胺, 芳胺, 吡啶, 2,2'-联吡啶, 乙二胺, 四亚乙基五胺)以及磷由气相或溶液在金属交换的分子筛(主要是沸石)中发生的络合作用。

(4) 结晶包含

实现结晶包含的方法是将金属螯合物或者其他有机分子加到由水热结晶合成法合成分子筛所用的批料中。这在某些情况下可合成出分子筛,甚至能产生新相^[619]。很难预知在水热合成的过程中是否有掺杂发生。但是成功的掺杂需要满足下面一些先决条件。(i) 金属络合物必须可溶,并有可能作为合成混合物中的一种单体,从而实现单体的包含。(ii) 主要问题在于客体分子必须在分子筛合成过程的各个阶段都保持稳定。尤其是长时间的高 pH 和高温会引起有机添加剂的分解,例如亚甲蓝的脱甲基反应^[620]和酞菁的分解^[621]。(iii) 与通过离子交换进行装载的情况一样,在阴离子型或者中性分子筛结晶的过程中,只有正电性的分子能被大量地以单分子形式掺合进去。正电性卟啉和酞菁(例如 ZnTaP 和 ZnTpyP , 或者不含金属的衍生物)在沸石合成的过程中分解,但是能够成功地被包含在 AlPO 中,包含进去的量为 10^{-6} mol/g (大约每个单位晶胞 0.015 个分子)^[621, 624]。文献[625]描述了在沸石和 AlPO 结晶过程中未取代酞菁的包含。其他例子是染料(例如亚甲蓝)在 AlPO 族中的掺合,掺合量大约每个单晶胞 0.1~1 个染料分子(约 $6 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$)^[622, 623]。

必须进行详细的分析,以确定:(i) 染料的优先扩散是在分子筛的内部还是在晶体的表面,(ii) 掺合对染料和分子筛结构的影响,以及(iii) 精确的位置和主客体相互作用。这些研究采用的实验技术包括 XPS, UV-VIS, FT-IR, XRD, SEM, XANES,

EXAFS 以及 Rietveld 精制法。关于染料或者金属螯合物是沉积在分子筛晶体的外表面上还是在芯核或孔道微区中, XPS 可以提供重要的数据。对于在沸石 Y 中由前体合成的酞菁, 通过对比 N/Si 比率和化学分析揭示了酞菁在超笼中的定位^[626]。此外, N 1s 信号的变化显示了与沸石基质的相互作用。对于一种染料分子, 由 N 1s 电子的键合能和 N/Si 比率证明了它被封包在沸石 Y 和 AlPO 的笼和孔道中^[624]。此外, 还可以测定聚集的染料分子和单核染料分子的分布, 该分布取决于制备方法。强烈的主体-客体相互作用解释了可见光谱中异常的不均匀谱线增宽^[627]。ESR 法对于说明与 O₂ 的电子相互作用十分重要。对于沸石中的 Co(smdpt)来说, 估计因螯合物充满笼中的分布而阻止了二聚作用和不可逆的氧合作用过程。通过详细的 EPR 表征, 可能识别出依赖于对沸石或 Co(dmgH)₂ 体系的不同处理方法而形成的方形平面的、扭曲的、水合了的和氧化了的螯合物^[618]。利用 Rietveld 提纯法而得到的 X 射线粉末衍射图与电子密度图结合起来加以分析, 则能测出客体的详细位置^[620, 628]。被分子筛封包的金属螯合物在与 O₂ 结合形成单核超氧络合物的过程中和在各种催化反应中, 表现出高反应性。这可能与活性的客体分子在主体晶格中的高度分散有关^[601, 602]。

2. 金属簇

对于分子筛(例如沸石)中的金属簇进行研究的可能性很大程度上是以假定金属簇大小一致, 并且以超晶格关系排列(即排列在主体的晶格位置上)的可能性为基础的。除了着眼于催化作用(空间选择性, 形状选择性)更深入地理解结构和性能的关系这一目的之外, 研究金属簇中的量子尺寸效应以获得高级电子、光学和光电子器件是一项现实的任务。

文献[629]所讨论的大量参数对于在分子筛中制备特制的金属簇这一目标产生影响。由金属离子-交换所形成的沸石的金属簇

的特点是：由金属还原、迁移、附聚和沸石网络重建所组成的连续过程。过渡金属离子经离子交换后能够完好地在原地停留在沸石基质中，这依赖于诸如离子交换程度、温度、配体的类型或者配体（H₂O）消除（例如利用 X 射线、ESR 和消反射光谱测定法证实的脱水过程）的程度等参数^[629~631]。随着沸石中质子活性的提高，可能发生氢气引起的过渡金属离子的还原。以胺络合物形式经离子交换进入沸石中的贵金属，可在没有 H₂ 的情况下在高温下发生分解而被还原[式(2.47)和(2.48)]^[633, 634]。煅烧条件对于还原过

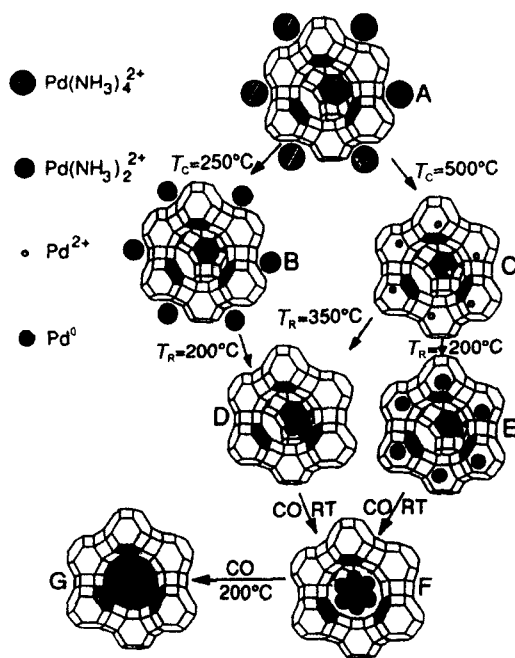
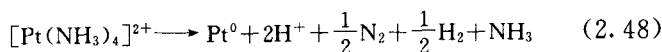
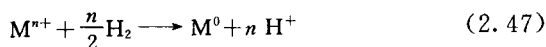
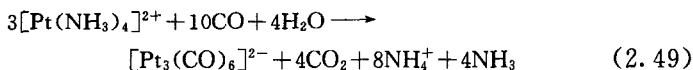


图 2 34 经过不同条件的煅烧、还原并置于 CO 气氛以后，Pd 粒子的位置和尺寸

程,以及 Pt 金属相的最终扩散的影响是一个复杂的过程(见图 2.34)^[629, 635, 636]。

CO 加到含 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的八面沸石中,能形成 Pt-羰基二价小阴离子^[637, 638]。三核 Pt-络合物的聚集可能起因于起电荷补偿作用的质子所引起的再氧化(式(2.49)和(2.50))^[638]。



同样,在还原过程中产生的金属离子的聚集以及由此而形成的金属分散也依赖于很多参数^[639]。在温和条件下检测到了 2~6 个原子组成的 Pt 簇^[639, 640],并且也观测到了金属相,例如在中孔的形成过程中超出超笼尺寸的 Pt 金属相^[641]。关于不同金属离子(例如 Ag, Pt 以及碱金属)的簇,已有综述^[629]。

H_2PtCl_6 被还原以后,胶态 Pt 可以通过沉积到 TiO_2 及其他基质上面而被稳定^[556, 560]。将 TiO_2 -Pt 粉末悬浮在 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液中,然后在 95 °C 加热数小时,这样实现了 TiO_2 -Pt 与 RuO_2 的进一步掺合^[509, 556, 560]。 $\text{Ti}(\text{IV})$ 改性的二氧化硅与 H_2PtCl_6 以及过渡金属盐(MnCl_2 , FeCl_3 , SnCl_2)共热,产生双金属催化剂 $\text{SiO}_2/\text{Ti-Pt-Me}$ 。在脱乙酰壳多糖改性的二氧化硅上面,也制备了类似的双金属物质^[642]。

第三章 生物体系中的高分子金属络合物

- 3.1 绪论
- 3.2 有关生物体系中的配体的概述
- 3.3 存在于生物体系中的金属离子
- 3.4 生物体系中金属络合物的作用
- 3.5 结束语

3.1 绪 论

金属离子或者作为孤立的离子、或者以簇的形式在所有生物体系中都起重要作用,该作用涉及生长和代谢。自 18 世纪以来,人们认识到了金属离子在生命过程起到的必不可少的作用,从 20 世纪初开始,有文献报道钴、铜、锰和锌等元素的作用。

很久以来人们不仅认识到了金属元素的有益的作用,同时也发现,过量的元素可能是非常危险的,实际上对于大多数的所谓微量元素来说都存在一个很窄的浓度范围。虽然目前已经认识到周期表中的许多元素对于地球上的生命都是必需的或有益的,并且这种认识也被广泛接受,但是对于这些元素分子作用的了解才刚刚开始^[1~3]。

多年来人们早已认识到,周期表中的一些非必需元素或者作为一种污染物、或者作为治疗某些疾病的药物影响着生命的质量。尽管有很多例子证实金属在分子水平的作用,但是关于分子水平作用的模式细节仍知之甚少。现代生物无机化学的一项重要任务是了解这类相互作用的分子基础,并将这一知识应用于生物学、环

境科学、医学、聚合物科学、催化以及有关技术上。本章主要讨论这些金属的配位特性,包括它们在自然环境中的情况(例如结合到蛋白质和核酸上)以及非必需金属化合物对这些体系的作用,此外本章还将讨论天然高分子(例如大环配体),并在 2.1.1 节(4.)和 2.2.5 节对其进行了分类。

这里首先介绍生物无机化学的一些基本情况。表 3.1 选列了一些重要的元素并提供了一些统计数据和关于其生物作用的说明,此表仅限于最重要的过渡元素中的一部分以及 Ca 和 Mg,有关详尽细节可参阅一篇全面的综述文献^[3]。

生物无机化学在相对短的时间里已发展成科学的一大分支,各学科的科学在这个跨学科的领域中做出自己的贡献,金属、金属离子及金属化合物在生物体系中的重要作用是这一领域中的科学家共同感兴趣的一个课题,并且将这一领域进一步分为下面一些不同的方面:

(1) 详细研究在金属蛋白质、核酸、碳水化合物以及膜中金属配位作用环境的细节。

(2) 关于生物成矿作用过程,即金属离子埋没到固体中的过程的研究日益增多。

(3) 许多研究涉及在酶中的金属中心上所发生反应的机理。

(4) 利用基因方法改性金属蛋白质中的活性部位结构日臻成熟,几乎成为一种常规的方法。

(5) 关于金属蛋白质中活性部位的合成类似物的研究;许多化学家对于有关设计、合成、结构、及光谱研究很有兴趣。

(6) 关于金属蛋白质中活性部位的合成类似物的催化性能的研究可能开拓新的用途。

(7) 含金属的药物用于防治疾病;化学家日益加强了对于新化合物的合成和作用机理的研究。

(8) 从生物体系中除去金属离子和金属化合物,或者将其输送到生物体系中(对解毒作用的研究)。

表 3 1 与生命有关的重要元素举例

元素名称	在人体中的含量 (mg)	每日剂量 ^a (mg)	在生命过程中的作用
铁	4500	10	多种酶,呼吸蛋白
锌	2000	12	水解酶,核酸合成
铜	100	2	多种酶,氧输运
锰	20	3	酶的激活,光合作用
钼	5	0.2	多种氧化还原酶,固氮酶(植物)
钴	1	0.3	维生素 B-12
钒	<0.1	<0.1	在溴代过氧化物酶中的作用
钨	<0.1	<0.1	在脱氢酶中的作用
镍	<0.1	<0.1	在氢化酶中的作用
钙	10 ⁶	800	骨骼,牙齿,肌肉激活
镁	4×10 ⁴	350	光合作用,核酸过程

a—普遍公认的人体所需剂量。

从配位作用的观点看,金属离子和生物大分子之间的相互作用是最重要的,这也是本章的中心内容。金属及其周围的配体对于由金属调节或引起畸变的结构、稳定性和过程非常重要。关于金属离子及其与配体相互作用的研究通常称为配位化学,或者,当金属或配体具有生物作用时被特别称为生物配位化学。对于生物过程——包括自然过程和人为过程(例如药物,污染,清洁)——中发生的几乎所有重要现象,生物体系中金属和配体之间的相互作用都起到重要作用,金属(及金属离子)通过与配体的配位作用被固定在一定的位置上,而配体(中性或离子型的)通常通过与某些金属离子特殊的相互作用而被定向、极化、活化等。

无用的过量(天然或非天然)金属常常能够通过与天然或特别设计的螯合配体的螯合作用而被除去,某些(异生的)配体可以与活细胞中的金属相互作用,从而阻断配位部位并阻碍正常的反

应,一些有毒金属可以取代金属蛋白质中的无毒金属离子或者结合到体内的配体(例如蛋白质侧基和核酸)上,改变某些构象的固定或反应性。

金属化合物还可能被用做药物,研究者希望将金属或配体、或者二者一同引入生物体系的某些位置(含金属药物;含金属抗体及金属放射性药品)。为了更好地理解这些过程中的某些过程,有必要对金属、配体以及它们之间的相互作用加以分类。这将在3.2节予以讨论。

3.2 有关生物体系中的配体的概述

3.2.1 配体的一般配位作用

3.2.2 生物体系中与金属键合的配体的概述

3.2.1 配体的一般配位作用

在对于一些金属的配位作用特性进行分类的早期尝试中,“以共价键键合的”金属离子被看做一种类型,“离子型键合的”金属离子为另一种极端,然而,这种划分过于简单化了。首先,使用“共价”键合的概念,只有从动力学的观点(M—L键的缓慢断裂)来看才是正确的,从热力学的观点出发则不然(M—L键总是比诸如C—C和C—H键这样的典型共价键弱得多)。

早期普遍采用所谓HSAB理论(硬软酸碱理论)^[4, 5]以区别某些金属对于某些配体的优先作用,这种方法至今仍然非常有用。实际上已经充分认识到,某些离子(例如Ca, Mg, Na, K和Mn)属于离子型的一类(A类),而其他一些金属离子(例如Pt, Hg, Cd和Pb)属于有较多共价特征的一类(B类),通常把过渡金属离子(例如Ni, Cu和Zn)看做介于A类和B类之间的中间类。

与上述分类有点相似,可按照配体的给体部位(即结合金属的原子)对其进行分类。离子型或极性配体是指含有氧-给电子基

团(羧酸盐, 醇)的配体, 而所谓共价配体(也叫“软配体”)是给电子原子为硫或磷的配体(硫醚, 硫醇盐, 磷), 应当再次指出, 这类键比典型的共价键弱得多。氮-给电子配体通常被看做性质介于上述两类之间的配体。

HSAB 理论的基本原则是: (i) 离子型金属(A 类)优先与离子型(或硬型)配体键合; (ii) 所谓共价或软金属离子(B 类)优先与软配体键合。

然而, 这并不意味着 HSAB 原则决定络合物的稳定性。它仅仅是对于金属和配体的固有酸碱性质的修正!

已经知道, 在生物体系中, 一些金属(金属离子)能够配位到各种各样的生物分子上面。可举出下面几类生物分子:

- (1) 蛋白质, 特别在其侧链的 N, O, S 上, 然而金属离子也可能键合到肽键($C=O$ 或脱氢离子的 $N-H$ 键)上,
- (2) 核酸, 键合部位包括磷酸盐和碱性 N-给电子原子;
- (3) 糖类, 脂类($C-O$; $P-O$ 基团);
- (4) 固体(骨骼, 牙齿, 像肾结石这样的沉积物, 磁铁矿)。

3.2.2 生物体系中与金属键合的配体的概述

以上述分类为基础对生物体系中的配体可做更细的分类, 生物体系中常见的键合金属的配体是:

- (1) 各种蛋白质侧基及肽链上的原子

例如硫醚(Met), 咪唑(His), 醇(Thr), 硫醇盐(Cys)以及羧酸盐(Asp, Glu), 示例列于图 3.1 中。在某些情况下, 配体在与金属离子结合之前首先发生脱质子作用(即失去一个氢离子 H^+), 甚至在 $pH=7$ 时也是如此。

- (2) 辅基和辅助因素

一些辅基(如四吡咯)和辅助因素(如 PQQ 和 FAD)。在许多情况下这些辅助因素以共价键键合到蛋白质上, 从而构成了生物大分子的一部分。图 3.2 和 3.3 举出了一些例子, 包括上面提到

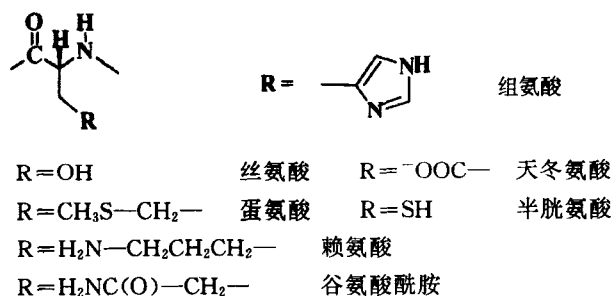


图 3 1 金属蛋白质中常见的一些重要的具有配位侧链的氨基酸的结构

的例子、NADH、蝶呤以及其他一些重要的能键合金属离子的辅基。有些辅助因子本身含有金属，例如存在于卟啉中的 Moco 和 FeMoco。

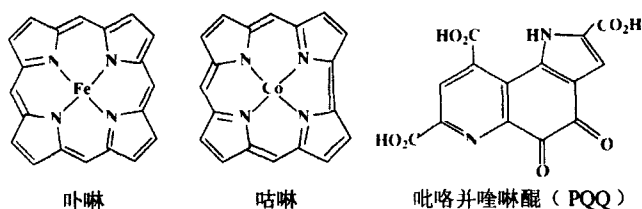


图 3 2 金属蛋白质中常见的一些重要辅基(卟啉,可啉)以及一种辅助因素吡咯并喹啉醌(PQQ)的结构

(3) 核酸碱基

例如鸟嘌呤中所含的 N 或 O 原子。图 3.4 描述了连在一个 DNA 链上的四种碱基的结构及其可能的金属键合部位。

(4) 核酸中的磷酸盐和二醇基团(也见于图 3.4)

(5) 各种无机离子

最后一类是存在于可键合金属离子的生物大分子中、通常能够同时键合金属的各种无机离子,例如 OH^- , O_2^- (这是一种自由基,所以更合适的表达式为 O^-), S_2^{2-} , OOH^- , CO_3^{2-} 以及小分子(例如 O_2 , H_2O)。

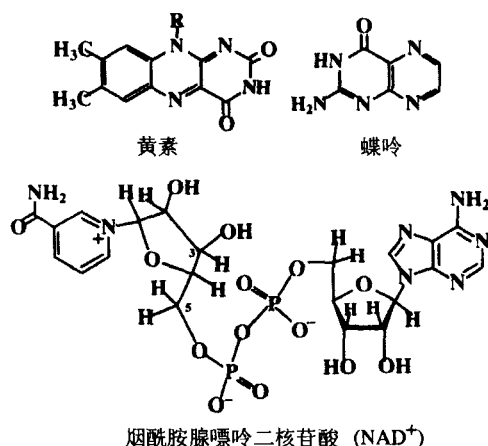


图 3 3 金属蛋白质中常见的辅助因素基团蝶呤、黄素和 NAD^+ 的图示结构

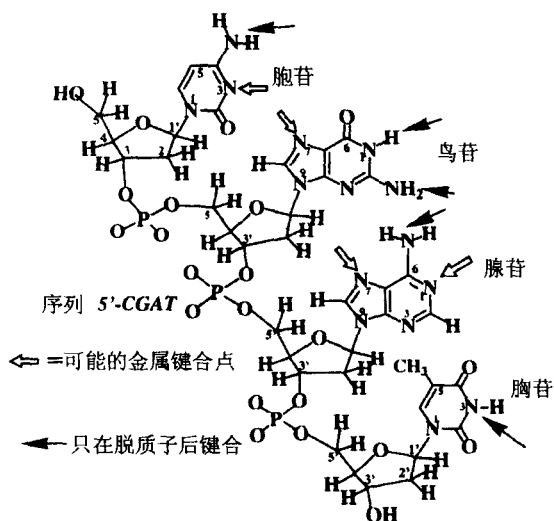


图 3 4 单链 DNA 中的四种主要的碱基
图中,箭头标明了最重要的金属结合部位,应当注意,某些部位只有在 pH 高时(即失去 H^+ 之后)才键合金属

表 3.2 概要说明了何种配体优先结合何种金属离子, 并列举了它们存在于生物体系的酶中的典型例子。

表 3 2 重要的生物配体及其在生物体系中的存在范围

配位基	金属	含该配位基的酶(已证实)
$=O$	Fe	P-450 酶
$-OH$	Fe, Zn	碳酸酐酶
H_2O	Fe, Zn, Ca	多种蛋白质; 辅助配体
O_2/O_2^{2-}	Fe, Cu	血红蛋白, 血蓝蛋白, 蚯蚓血红蛋白
O_2^-	Cu, Fe	超氧化物歧化酶
$-OOH^-$	Fe	蚯蚓血红蛋白
酪氨酸	Fe	氧化酶
谷氨酸(和 Asp)	Fe	蚯蚓血红蛋白, 核苷酸, 还原酶
OPO_2R	Ca, Mg	核酸, ATP
NO_3^-, SO_3^{2-}	Mo	一些还原酶
$-Cl^-$	Mn	光合作用中的锰簇
$-S^{2-}$	Fe, Mo	铁氧化还原蛋白, 固氮酶
$-SR^-$ (半胱氨酸)	Fe, Cu	铁氧化还原蛋白, 质体蓝素, P-450, 蓝蛋白
$Me-S-R$ (甲硫氨酸)	Cu, Fe	质体蓝素, 细胞色素氧化酶, 蓝蛋白
咪唑	Cu, Zn, Fe, Mn	质体蓝素, 胰岛素
苯并咪唑	Co	维生素 B-12
$\left(\begin{array}{c} \diagup \\ N \\ \diagdown \end{array} \right)^-$ (肽)	Cu	白蛋白
四吡咯	Fe, Co, Ni, Mg	辅基, 血红蛋白
CO	Fe	肌红蛋白的毒素, 细胞色素氧化酶
$(CH_2-R)^-$	Co	维生素 B-12

表 3.3 比较全面地总结了生物体系中的配体和金属离子,列出了大多数已知的例子。由此表清楚可见,组氨酸侧链上的咪唑基团可能是能与最多种金属结合的配体。

表 3 3 对于生物体系中最重要配体的总结^a

配位基	Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo
O^{2-}			P	Y					P
OH^-			Y	Y			P	Y	
OOH^-			P	P			P		
O_2^{2-}			P	Y			Y		
O_2^-			P	Y			Y		
O_2			P	P			P		
H_2O	Y	Y	Y	Y			Y	Y	
H_2						Y			
N_2				P					P
$RNH_2(lys)$				Y					
咪唑	P	Y	Y	Y	Y	P	Y	Y	Y
卟啉	Y			Y			P		
咕啉					Y				
Corphin						Y			
$RCOO^-$	P	Y	Y	Y				P	Y
SO_3^{2-}									P
NO_3^-									P
RPO_3^-	P	P							
S^{2-}				Y		P			Y
$RS^-(cys)$				Y		P	Y	Y	Y
$RSCH_3(met)$				Y		P	Y		P
$O^-(tyr)$			P	Y			Y		
$OH(ser)$	Y	Y							
$OH(thre)$	Y	Y							
$C=O(酰胺)$	Y	Y	Y				Y		

a 表中 Y—已证实的结合部位; P—可能的键合部位。

3.3 存在于生物体系中的金属离子

3.3.1 概况

3.3.2 金属离子的化合价和配位数

3.3.1 概况

存在于生物体系中的金属离子和配体不应该仅仅被看做是配体和金属,当它们在生物体内进行反应时,它们是一个复杂的由平衡、输运和存储构成的体系的一部分。讨论其存在时必须考虑动力学和热力学,动力学和热力学在一切涉及金属的生物反应中都起着重要作用。

存在于生物体系中的金属离子和配体不一定起反应,配位作用过程可能或者是过于缓慢(例如将金属离子引入一个四吡咯体系中的情况)、或者是与其他离子或配体发生的一些竞争反应可能生成多种不同的产物。事实上对于涉及 Fe, Cu 和 Co 的生物反应的动力学正开始有所认识,但是对于涉及大多数其他金属离子的反应的了解要少得多。生物化学反应的一个例子是铂抗癌化合物的作用机理,对于此反应的前几步已经有了合理而深入的理解;服药后,药物在人体中迁移、进入细胞,然后被水解,接着主要(但不是全部)键合到 DNA 上。本章 3.4 节将详细讨论。

3.3.2 金属离子的化合价和配位数

讨论配位化合物时,需要同时考虑金属的主价和副价(“配位作用”)。这里应当指出,化合价经常可以被看做单一的价态形式,也就是说通常可以明确地确定金属离子是处于何种价态(例如铜是 Cu(I) 还是 Cu(II))。但是通常比化合价大得多的金属离子的配位数并不总是能够被明确地确定。对于像 Cu(II) 这样的金属离子来说情况尤其如此,配体和金属离子之间距离常常不等。对于

这种金属离子，结构化学家引入了“半配位作用”的概念来描述模棱两可的情况。更重要的是，配位数不仅仅取决于金属离子，配体(电荷，尺寸，形状，成键特性)对于观测到的金属离子周围配位作用的几何情况影响很大。

尽管配位数有不确定性，并且有时金属离子价态也不确定，但过去几十年的一些实验观测使我们现在能够清楚地描述生物大分子中的金属离子部位。高分子施加的约束作用后来被看做是一种畸变效应。

生物配体(即具有这种配体的高分子；也可参看第二章)施加的约束作用可能非常大，在一些例子中发现蛋白质的金属离子具有很不寻常的几何结构，通常这种几何结构在小分子配位化合物中是罕见的，有的甚至是以前没有见到过的。这些不寻常几何结构中众所周知的例子是：

- (1) 在细胞色素氧化酶和亚硝还原酶中的所谓 Cu_A 部位。
- (2) 在电子转移蛋白质和酶中的各种 Fe-S 簇。
- (3) 在电子转移蛋白质中的所谓蓝 Cu 部位。

下面将结合生物功能较详细地讨论其中一些活性部位。

或许铜蛋白的几何结构是自然界中最独特的一种。按照其光谱性质，将配位单元(“部位”)划分为：

(1) 1 型铜部位(例如在质体蓝素和蓝蛋白中)。在 $\text{Cu}(\text{II})$ 状态下，此部位有一个特征 EPR 信号(其 $A_{\parallel}$ 值很低)和很强的可见光吸收(在 600 nm 附近，摩尔消光系数 3000~6000)。前述 Cu_A 部位具有类似的特征(见 3.3 节)。

(2) 2 型铜部位(例如在超氧化物歧化酶中)。在 $\text{Cu}(\text{II})$ 状态下这种部位具有正常的光谱性质。

(3) 3 型铜部位(例如在血蓝蛋白中的双核部位)。在 $\text{Cu}(\text{II})$ 状态下该部位没有 EPR 信号，这似乎与两个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子间的强烈的反铁磁偶合有关。

实际上，许多酶含有若干个铜离子，这些铜离子具有不止一

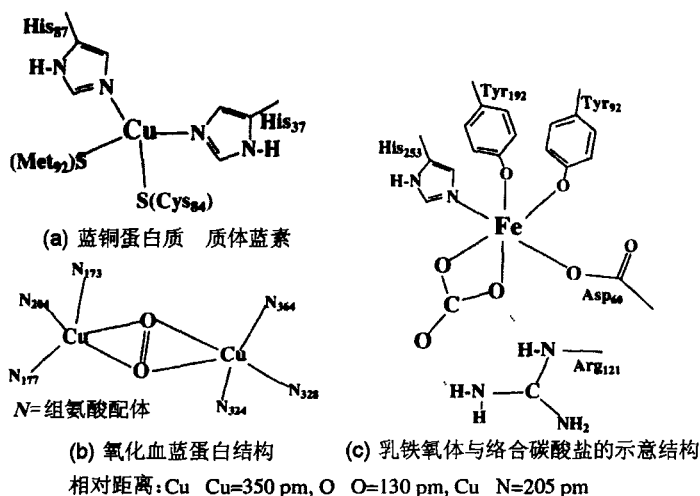


图 3 5 一些金属蛋白质的活性部位的图示结构^[6~8]

(a) 具有 1 型部位的蓝铜蛋白质质体蓝素, (b) 氧合血蓝蛋白中的双核 3 型部位; (c) 乳铁蛋白中的金属结合部位, 其中也显示了氢-碳酸盐之间的氢键($\cdots$)作用。

种光谱类型。一个共知的例子是抗坏血酸氧化酶(见 3.3 节), 其中含 2 型和 3 型部位。事实上, 2 型和 3 型部位如此紧密地靠在一起, 甚至可以认为它们形成了一种新的类型(有人提出了 4 型的建议)。

铁蛋白的金属部位种类更多, 通常按照其生色团进行分类。下面举几个例子:

- (1) 铁卟啉(其作用为 O_2 运输, 电子运输或者是催化)。
- (2) 铁硫簇(其作用通常是运输电子, 但也发现了一些酶有类似作用)。
- (3) 非血红素铁蛋白。它们可能是双核的, 例如蚯蚓血红蛋白, 核苷酸还原酶(RNR), 甲烷单氧酶(MMO); 也可能是单核的, 例如脂氧合酶和一些二氧酶, 如儿茶酸 3,4-二氧酶等。

在图 3.5 和 3.6 及 3.3 节示意说明了任意选出的一些有趣的结构，关于所有蛋白质的可能金属部位和配位作用的全面描述超出了本章范围。在两本新近出版的教科书^[6, 7]和一本关于生物无机催化的专论^[8]中有这方面的简要介绍。

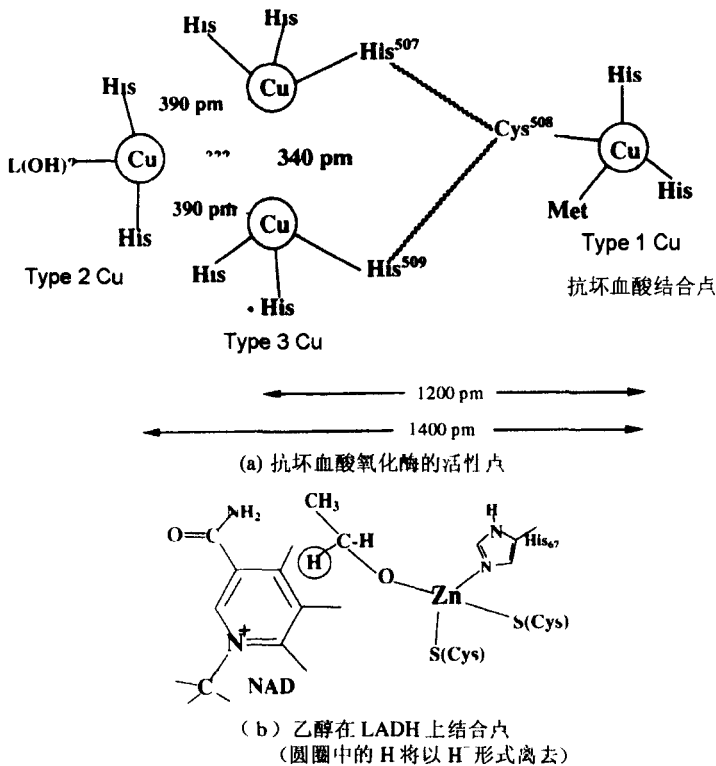


图 3 6 一些金属酶的活性部位的图示结构^[6~8]

(a) 抗坏血酸氧化酶(具有 1 型, 2 型和 3 型铜部位); (b) 肝乙醇脱氢酶(LADH), 显示了 Zn 部位、被键合的乙醇以及容易接受 H^+ 的 NAD^+ (烟酰胺腺嘌呤二苷酸)。

3.4 生物体系中金属络合物的作用

- 3.4.1 金属离子的输运和存储
- 3.4.2 高分子对小分子的输运和存储
- 3.4.3 生物大分子中金属离子的催化作用
- 3.4.4 金属离子的药用功能
- 3.4.5 生物无机化学原理在聚合物领域里的非生物学应用

3.4.1 金属离子的输运和存储

在很多情况下生物体系中金属离子的作用局限于结构功能，即在一种或多或少刚性的结构中将某些生物分子(的一部分)羁绊在一起。著名的经典例子是嗜热菌蛋白酶(在活性部位含 Zn 的蛋白质)中的 Ca^{2+} ，超氧化物歧化酶和乙醇脱氢酶中的 Zn(二者均在非催化部位)，以及一些固体结构(例如骨架、骨头和牙齿)中的 Zn。

磁铁矿(Fe_3O_4)的结构作用被发现存在于细菌和蜜蜂，新近又被发现存在于鸽子和更高级的生物(如人类)。看起来似乎 Fe_3O_4 的单晶利用地磁场而起定向作用(可能还有其他作用)。

锌指纹(zinc fingers)在基因表达中所起的非常重要的作用是锌引起的蛋白质折叠所产生的结果。近年来关于这一课题的研究急剧增多，对于所谓锌指纹及其与 DNA 片段的加合物已经可以获得一些高分辨 NMR 结构，甚至能获得少数 X 射线结构。

金属离子要在生物体系的不同部位起作用，必须能得到有效的输运。熟悉的例子是，在人体中，铁传递蛋白(一种与碳酸氢根有关的铁-键合蛋白质)和白蛋白分别起输运铁和铜的作用。铁蛋白的储铁功能是众所周知的。除了这些天然的输运蛋白质，生物体还利用一些有效的体系来除去过量的有毒金属离子。例如，金

属硫因(富含半胱氨酸的肽)能消除毒性很大的金属离子(如镉)和过量的锌和铜^[3]。这种蛋白质的1个分子可能结合多达7个金属离子。

3 4 2 高分子对小分子的运输和存储

生物体中最重要的运输大概是所谓双氧载体所进行的双氧运输。最著名的例子当属血红蛋白分子,它由固定在一生物大分子上的铁-血络合物组成,双氧可以作为轴向配体结合上去。

其他的例子是蚯蚓血红蛋白(一种含双核铁部位的蛋白质,双氧作为端连过氧化配体结合到其中的一个铁离子上)和血清白蛋白(含双核铜部位,双氧对称地结合上去,桥连两个铜离子)。直到最近对这些部位的结构才开始有所认识,现在有许多化学家在从事这方面的研究以更好地理解键合的类型和可逆性。

此外,二氧化碳虽然不能被固定到某种金属离子上,它也是通过结合到蛋白质上而得到运输的。蛋白质链的胺端与CO₂键合以后被转变成(不稳定的)氨基甲酸酯,从而起到CO₂载体的作用。

3 4 3 生物大分子中金属离子的催化作用

金属离子及其与配体的键合常常具有重要的催化作用,本节将主要讨论这种催化作用。这种催化作用可能仅仅表现在电子转移方面,也可能是一种复杂的氧化还原反应或者比较简单的酸碱反应。通常情况下,由于在特殊的部位存在金属,金属及其周围的配体引起底物的活化反应。

多年来都是将酶分成六大类^[9],这种分类法对于许多含金属的酶同样适用

(1) 氧化还原酶(催化氧化还原反应)。这类酶通常包括脱氢酶(所消耗的双氧或者过氧化氢全部被转变成水),氧酶(两个氧原子中的一个被引入底物)以及双氧酶(两个氧原子被结合到底物

上)。

(2) 转移酶(将有机基团从给电子分子转移到受电子分子上)。

(3) 水解酶(C—O 或 C—N 键的水解断裂)。

(4) 裂解酶(C—N, C—O 或 C—C 键经消去反应而断裂)

(5) 同分异构酶(分子内的几何或结构变化)。

(6) 连接酶(它们将两个分子或者片段连接在一起;经常伴随着焦磷酸酯的水解)

通常利用所谓 EC 数对酶加以分类。EC 数是由 3 个或 4 个用圆点分开的数字所组成,表示亚类和亚亚类。著名的例子包括牛超氧化物歧化酶(SOD, EC 1.15.1.1)、脲酶(EC 3.5.1.5),辣根过氧化物酶(EC 1.11.1.7),固氮酶(EC 1.18.6.1)和二醇脱水酶(EC 4.2.1.28)。

从酶的分类表^[9]显而易见,酶(尤其是 1 类和 4 类)的作用往往涉及金属,或者是在活性中心直接涉及,或者是在其他位置间接涉及(例如在电子转移过程中)^[10]。事实上,每当生物体要完成很难进行的化学过程时,几乎总是离不开配位在生物大分子上的金属的作用^[8]。

限于篇幅,这里不能把含金属的酶(具有催化功能的金属蛋白质)汇列出来,读者可以参考前面提到过的教科书^[3, 6, 7]。在某些情况下,存在于酶中的金属离子仅仅具有结构上的功能而与酶的反应无关,例如超氧化物歧化酶(SOD)中的 Zn 离子。在另一些情况下,金属离子位于化学反应中心的核心起着催化作用。该作用可能是 Lewis 酸型的,或者是氧化还原反应型的(涉及电子转移)。在某些情况下,金属离子位于活性部位,并且活性部位发生氧化还原反应,但是金属离子的价态不发生变化。最著名的例子是乙醇脱氢酶中的 Zn 离子(氧化还原反应由 NADH/NAD⁺完成;见图 3.6)以及儿茶酸 3,4-二氧酶中的离子(在这种酶中,铁保持 Fe(Ⅲ),O₂ 直接进攻底物,铁只起 Lewis 酸的作用)。

下面例举 RNR 和细胞色素氧化酶(图 3 7)这两个独特的酶反应中心作为本节的结束。直到最近才由实验证明,细胞色素氧化酶中的 Cu_A 部位缘自混合价 $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ 对,其 EPR 光谱有一个很独特的 Cu 超精细分裂,起一种电子转移蛋白质的作用。所有实验数据都与图 3 7(a)中画出的结构相符。

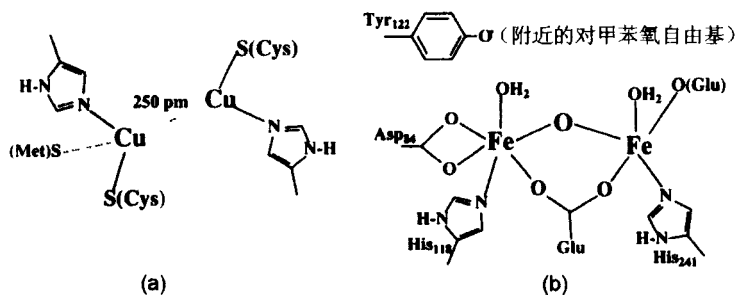


图 3 7 金属蛋白质的一些特殊结构

- (a) Cu_A 双核结构 对于细胞色素氧化酶^[11]中的 Cu_A 提出的活性部位的模式,其中含短距相连的 Cu-Cu 并且 Cu 处于混合价态,
 (b) RNR 核苷酸还原酶中活性部位的结构,其中在双核铁部位附近有一个酪胺酰自由基^[12]。

对于细菌中的 RNR(EC 1.17.4.1),即所谓 B2 蛋白质,发现了另一种不同寻常的结构,其中的双核铁部位有一个 μ -氧桥,这与蚯蚓血红蛋白有点相似;RNR 和与其相距不到 1nm 的酪胺酰自由基共同起作用(图 3.7 之(b))。这种蛋白质对于一切生物体中 DNA 的合成都是必不可少的。

关于生物大分子中的活性部位结构有了相当充分的了解,再加上合成肽的可能性的有力挑战,可以预期,在近几年内对于具有特殊部位的蛋白质的新设计将成为许多实验室的常规工作。

3 4 4 金属离子的药用功能

如前所述,金属离子在结构、输运或催化方面起重要作用。然

而，金属离子也可能作为有毒金属对健康产生负面影响，或者作为含金属药物而具有医用价值。含金属药物的例子有：

- (1) 用于治疗关节炎的金-硫醇盐和羧酸铜化合物；
- (2) 用于治疗溃疡的铋盐；
- (3) 抑制躁狂抑郁症状的锂盐；
- (4) 抗肿瘤药物铂-胺化合物；
- (5) 含钨的配位化合物，用于放射性成像药物。

图 3.8 列举了这类化合物的一些例子。铂-抗肿瘤化合物的作用机理(尤其是它们在 DNA 上的选择性键合)得到了最充分的了解。下面简要讨论键合 Pt 以后 DNA 的细部畸变及其生物后果。

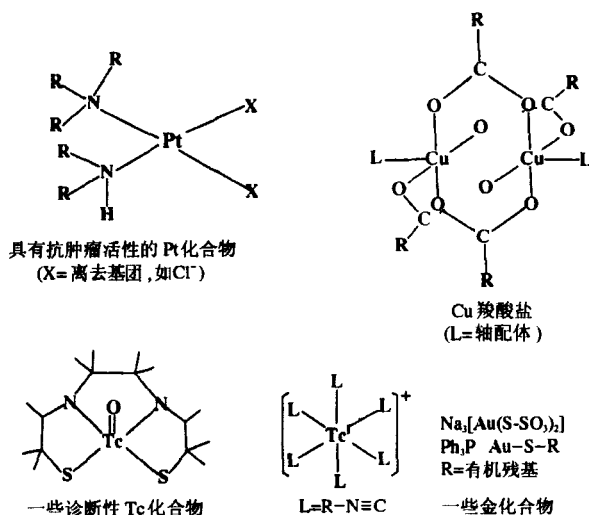


图 3.8 一些重要的含金属诊断试剂和药物的结构

顺- $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ 这种化合物在 150 年前已为人所知，它在临床上被称为“顺-铂”(二氨二氯络铂)，是一种非常有效的抗肿瘤药物，尤其是与其他药物(例如长春花碱(vinblastine)和博来霉素(bleomycin))结合使用时效果更佳，它对于睾丸癌和卵巢癌有显著疗效，并且也越来越多地被用于治疗颈部、膀胱及头部肿瘤。

其第二代衍生物，特别是属于顺- $\text{PtCl}_2(\text{胺})_2$ 结构类型的络合物，表现出了同样的生理活性，不过只对少数的 Pt 络合物进行了临床前的抗肿瘤筛选试验。

新近报道了具有新型结构的 Pt-抗肿瘤药物。这些化合物与二氨二氯络铂在化学和生物性质方面有很大差别，对于克服某些病人对二氨二氯络铂治疗产生的抗药性问题非常有用。最近新发现的化合物可能为进一步扩展 Pt-基药物的活性范围奠定了基础，所谓不对称 Pt 化合物(含手性配体)和有较大离去基团的化合物即属此类。图 3.9 中选列了几个这类新型 Pt 化合物。最新报道甚至指出一组双核 Pt 化合物表现出了显著的活性。

对于这些铂化合物与细胞成分的特殊相互作用进行了详尽的研究，主要研究了与核酸的键合。鸟嘌呤的 N7 原子似乎能更好(更快且更稳定)地键合金属离子。一般认为，从动力学观点来看，与 O_6 的氢键相互作用显著地增强了金属(假设是金属与氨-水离子)在 DNA 的鸟嘌呤-N7 上的键合，而对于腺嘌呤-N7 来说不发生这种氢键吸引作用，因为 NH_2 基团是一种氢键给体(参看图

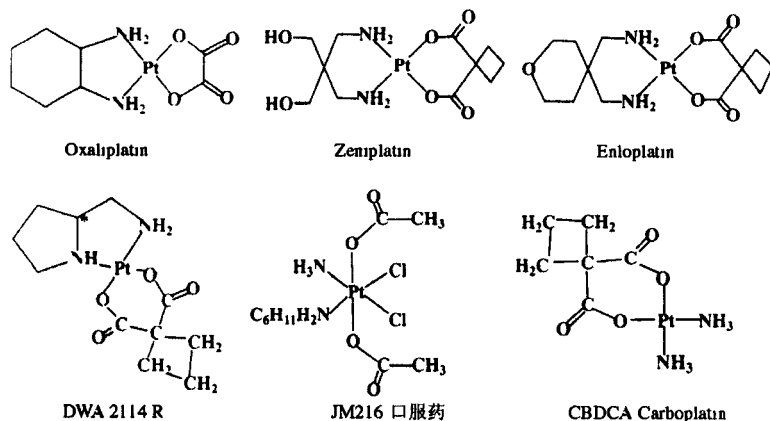


图 3.9 最近报道的一些具有高度活性并已用于临床试验的 Pt-抗肿瘤化合物

3.4)。Pt 结合到鸟嘌呤-N7 部位以后，鸟嘌呤的情况是，通过氢键作用使产物变得更加稳定，而腺嘌呤的情况则非如此。

目前许多研究小组在研究新型 Pt 化合物的合成以及它们与核酸特殊的相互作用。键合金属以后，DNA(片段)的结构变化也引起了特别的关注。

一般认为，Pt-DNA 键合是造成细胞死亡的生物靶。关于 DNA 的畸变，概述如下(有关综述可在文献[13~15]中读到)：

(1) 在单股 AG 和 GG 链(A 腺苷，G 鸟苷)的 DNA 顺-铂化合物中，两种碱通过 N7 以“头对头”的取向与顺-铂配位，铂合作用几乎不引起 DNA 构象特征的改变。事实上，只有 5'-鸟苷的脱氧核糖部分几乎取单纯的 N-型构象，与自由 d(GpG)中的 S-型构象形成对照。第一步作用以后绕着 Pt-GN7 键的旋转仍可能发生，图 3.10 给出了达到原子分辨水平的 GG 与二氨二氯络铂形成的螯合物的 X 射线结构。

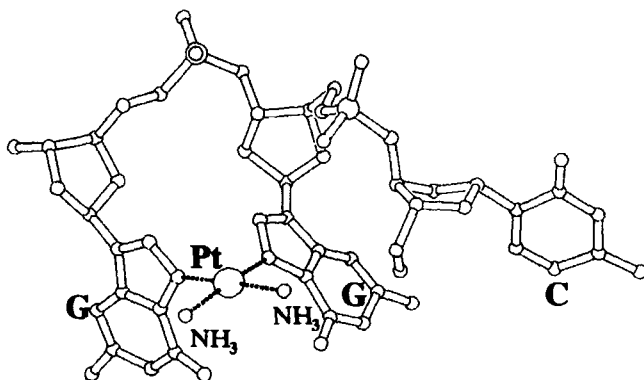


图 3 10 DNA 螯合物 CGG-二氨二氯络铂的 X 射线结构投影图

虚线表示 Pt—N7 和 Pt—NH₃ 键(根据核磁共振光谱，人们认为在较大的双股 DNA 分子中存在类似的结构单元)

(2) 假定双股 DNA 螯合物具有图 3.10 所示的结构，最早预期顺-Pt 引起的双股 DNA 的畸变程度非常大，然而完全出乎意

料, GG-铂合的、非自身互补的十核苷酸 d(TCTCGGTCTC) 与其互补链 d(GAGACCGAGA) 形成了一个双螺旋^[13]。利用质子和磷原子核磁共振(NMR)并结合圆二色性(CD)光谱进行了详细的光谱分析, 结果表明, 铂合以后双螺旋的稳定性有些下降, 这也反映在双螺旋的熔点降低了 10~20 °C, 测试中所用样品的浓度均为 3 mmol/L。

(3) 利用 2D-NMR 光谱详细分析了化学位移和耦合常数, 然后又进行构象分析。结果显示, 较大寡核苷酸的双螺旋在铂合时发生虽然很小但却十分重要的畸变, 这被描述为螺旋轴出现了大约 40~70°的“扭转”, 达到或接近 GG 损伤。另据报道, 对于不同的核苷酸顺序发现了类似的畸变, 甚至发生 AG 损伤^[16, 17]。铂合以后似乎仍然可能通过氢键作用形成碱基对, 亚氨基-氢核共振的出现即反映了这种可能性。对于中心 GG 顺序, 仅在低温下观察到了这些信号, 不过它们移到了前缘区并且增宽了。

(4) 比较不同来源的 GG 铂合 DNA 与铂合双股十核苷酸的 CD 谱及 ³¹P NMR 谱, 结果有力地说明两种情况有类似的畸变。

(5) 与 GG-螯合 DNA 中的 5'-磷酸基的相互作用似乎十分重要, 也就是说, 它与铂的 NH₃ 配体形成的氢键有关。据观测, 活性铂抗肿瘤药物需要含有酸性 N—H 基团, 其根源大概正在于此, 磷酸-氨相互作用可能充分地引起 DNA 畸变和(或)使畸变稳定, 从而干扰复制过程。

(6) 早期的研究已表明, 在 DNA 中 GNG 损伤也可能发生 (N=A, T, C); van Houte 和 van Garderen 的最新研究^[18]说明, 甚至在这种情况下仍可能保持双螺旋 DNA 结构。

(7) 已经知道, 反-PtCl₂(NH₃)₂ 为二氨二氯络铂的非活性类似物, 它以相似的方式结合到 DNA 上。Dalbies 等人^[19]的工作证明, 即便在这种情况下仍可能保持双螺旋结构, 尽管在 Pt 部位附近发生了碱基对的破裂。

3.4.5 生物无机化学原理在聚合物领域里的非生物学应用

在过去 20 年里,许多科学家都把关于生物大分子键合金属离子的原理的应用当做一项挑战性的工作。下面简略举出几个例子,其他例子见第二章。

第一个例子涉及选择性离子交换剂,其中的螯合基团(例如对 Cu(II) 有选择性的螯合基团)以共价键键合到聚合物上。我们的早期工作研究的是疏水聚苯乙烯型聚合物^[20],这类树脂的缺点是在水中溶胀性差。最近我们合成了亲水聚合物并成功地将其用于选择性地除去废水中的铜^[21]。对生物体系的研究表明咪唑基是极好的铜配体,它对 Cu(II) 有高选择性,超出了对锌、钴、镍和镉的选择性。

第二个例子涉及将某些蛋白质或酶以共价键键合到电极上的可能性。可将咪唑配体附着到玻璃化碳黑的表面上而形成共价键,然后将此配体配位到蛋白质上。该蛋白质系利用遗传学原理设计而得(例如蓝铜蛋白),其中靠近蛋白质表面的配体组氨酸经突变而转变成甘氨酸。表面烷基咪唑配体不仅与蛋白质中的 Cu 离子键合,而且作为分子导线将蛋白质连接到电极上。经此改性,有可能通过对此反应过程中的电流测量而检测氧化还原反应^[22]。

最后一个例子涉及键合在聚合物上的配位化合物的应用及其作为“固定化催化剂”的用途。这一技术早已被用于有机金属催化剂,甚至关于固定化催化剂的学术会议都已经召开了几十年。事实上,用仿生催化剂(例如模仿氧化酶合成的 Cu(II) 化合物)可能进行类似的反应,这一课题尚未得到详尽研究,但其前景非常看好。关于聚合物铜咪唑络合物用于苯酚的氧化偶合以合成工程塑料 PPE 的研究,已在文献^[23]中概述。

预期在不远的将来,由改性抗体组成的聚合物将更多地被用于催化领域。正如许多新近的研究所预示的那样,带有催化基团的抗体的制备将很快成为一项常规技术。催化抗体实际上不过是

基于过渡态的稳定性通过实验创造出来的化合物。关于这类极为有趣的化合物的详细描述,实际上已超出了本章范围。

3.5 结 束 语

过去几十年,关于金属离子与生物大分子键合的研究取得了大量激动人心的成果。这些研究结果同时也部分地回答了下述问题:对于大自然通过生物无机体系赐予我们的启迪,我们有可能加以利用吗?在何种程度上能利用合成的较小的——非聚合物的——片段进行类似的反应?关于电子转移、氧输运、氧的燃烧和消耗、氮的固定、太阳能的转化以及细胞间电信号的传递,我们能有哪些了解?我们能怎样利用这些知识?在 3.4.3 节和 3.4.5 节部分地讨论了这些问题。

然而,在这些研究进入实际应用阶段之前,首先必须对生物体系有充分的理解。要使这种理解更为深入,对生物体系的模仿十分重要。在此基础上才能够对于结构单元和反应步骤加以改造并可望获得大规模应用,光明前景已初露端倪。

这里存在一个问题:我们的模型须简单或者复杂到何种地步,才能使我们在实验室完成大自然在生物体内所做的工作呢?这一领域的研究很可能受到多方面因素的促进。

催化和能量研究很可能将成为有力的刺激因素(指小分子活化和光能转化)。许多其他的领域也可能促进这一类研究,例如:(i) 医学研究,其中,能选择性地除去过量有毒金属离子的更好的螯合剂仍然是一个重要的课题;(ii) 对于生物矿化作用的更加深入的理解(表面配位作用),改进的诊断试剂(有金属键合其上的单无性系蛋白)、(体内)环境清理过程(金属硫因类螯合配体)以及突变研究(某些金属离子对于突变和修复机制所起的作用)。在这方面,无论是天然的还是合成的高分子配体都具有巨大的潜力。

第四章 高分子金属络合物中的电子过程

- 4.1 离子传导性高分子材料
- 4.2 输运现象和小分子的分离
- 4.3 组合卟啉和氧配位作用
- 4.4 MMC 的催化作用
- 4.5 多电子转移氧化聚合的新进展

4.1 离子传导性高分子材料

- 4.1.1 前言
- 4.1.2 离子传导性高分子的进展
- 4.1.3 高分子中无机盐的离解
- 4.1.4 高分子体系中的离子传导机理
- 4.1.5 离子传导高分子的性能
- 4.1.6 结束语

4.1.1 前言

电子器件的发展主要归功于能够在微芯片上集合多种功能的微型元件的出现。然而,要缩小作为能源的电池的尺寸和减轻其重量却非易事,因为电池的电产生于化学反应,所以电解质溶液对电池是必不可少的。电池中需要有贮存电解质溶液的封闭小室,这阻碍了小型电池的制作。为解决这类包装问题和制造小型电池及微型器件,利用柔软的固体电解质膜是极为重要的途

径。

AgI 晶体在温度高于 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变温度(149 °C)时的超离子导电性,率先使“固体电解质”的观念成为现实^[1]。其后,为了获得类似的晶态和超离子导体(例如: $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{C}_{13}$ ^[2], β -氧化铝^[3], NASICON^[4])进行了不懈的努力。这些根据结晶学原理设计和合成的超离子导体甚至在室温也具有 $10^{-3} \sim 10^0 \text{ S/cm}$ 的传导率^[5]。但是,成型加工性能差是无机晶体的一大缺点,而高分子具有许多诱人的性质,例如重量轻,薄膜柔软,能很好地与电极直接接触,能对其进行多种化学改性,等等。自从 1975 年 Wright 首次将无机盐溶解于聚氧乙烯(POE)并且发现这种材料在室温下表现出 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ S/cm}$ 的离子传导率^[6]以来,关于离子传导性高分子(固体高分子电解质)的研究已经取得了长足的进展。

目前,固体高分子电解质的室温离子传导率比 Wright 报道的数据高出 10^4 倍,已达 10^{-4} S/cm ^[7, 8],但是与无机固体电解质体系相比仍显不足。如果固体高分子电解质的离子传导率能再提高 $10 \sim 10^2$ 倍,那么高分子材料的许多优点(例如重量轻,可形成薄膜,柔软,等等)将会诞生新型电化学元件和电池。

本文将介绍离子传导性高分子领域的新进展,包括关于盐离解及离子传导的基础理论研究以及应用于电池及电化学元件两个方面的情况。

4 1.2 离子传导性高分子的进展

1. 高分子和液体电解质

在锂二次电池中使用了具有低离解能的无机盐(LiClO_4)和具有高沸点和高介电常数的有机溶剂(如碳酸丙二酯(PC, 64.4)和碳酸乙二酯(EC, 89.0))。研究者将电解质掺入到具有高介电常数的高分子(例如聚偏氟乙烯(PVdF, 9.2)和聚丙烯腈(PAN, 8.0))中,用做电极间的隔离物。测得这些体系的离子传导率大约 10^{-6} S/cm ^[9]。最近,通过在 PAN 中使用 EC 和 PC 组成的混合

溶剂而显著提高了离子传导率^[10, 11]。在最佳条件下,“凝胶电解质”体系的传导率在 20 °C 达到 1.8×10^{-3} S/cm。Bohnke 等人^[12]报道 PMMA-LiClO₄-PC 凝胶电解质的电导率与 PMMA 的量有关,在 $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5}$ S/cm 范围内。若体系中加入低粘度溶剂,则离子传导率增大。由此看来,溶剂的影响不仅在于增强了盐的离解,而且溶剂在添加量小的情况下起增塑作用,而添加量大时则可引入离子传导通道。

全氟磺酸盐离聚物,例如 Nafion(杜邦公司商品名)或 Flemion(旭玻璃公司商品名),具有微相分离的离子簇结构。掺入低聚氧乙烯 OOE-LiClO₄ 后,呈圆柱状(直径 1.0~5.0 nm)以构成离子传导通道。在无 OOE 泄漏的情况下,测得 25 °C 时离子传导率为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ S/cm^[13]。最近发现,用 Nafion-OOE-DMF 混合溶液铸膜时,可保持膜中 OOE 的高掺合率(55%),这是制备固体电解质薄膜的一种有效方法^[14]。

2. 基于聚氧乙烯的电解质

Wright 的论文^[6]发表以后,在 80 年代广泛开始了对不含有机溶剂的离子导电性高分子的开发。关于 POE-无机盐复合体系的研究,始自对复晶材料的分析,螺旋形 POE 链被认为环绕着阳离子并为阳离子的输运提供了特殊的通道^[15]。Chatani 和冈村^[16]详细确定了 P(OE)₃NaI 的晶体结构,其中钠离子位于一个螺旋的轴上。

Armand 等人^[17]研究了 P(OE)_nMSCN 的离子传导率与温度的关系,并且报道 P(OE)_{4.5}NaSCN 和 P(OE)_{4.5}KSCN 的 Arrhenius 曲线在 POE 的熔点出现弯曲,而复合物 P(OE)₈CsSCN 的 Arrhenius 曲线则是一条上弯曲线^[17]。POE-无机盐复合体系的相图(见 4.1.4 节,2.)成了研究的焦点^[18]。因而,离子导电性高分子的开发研究集中到了室温非晶高分子的合成上面。图 4.1 中列出了一些非晶聚醚衍生物。图 4.2 为这些 POE 衍生物的离子传导

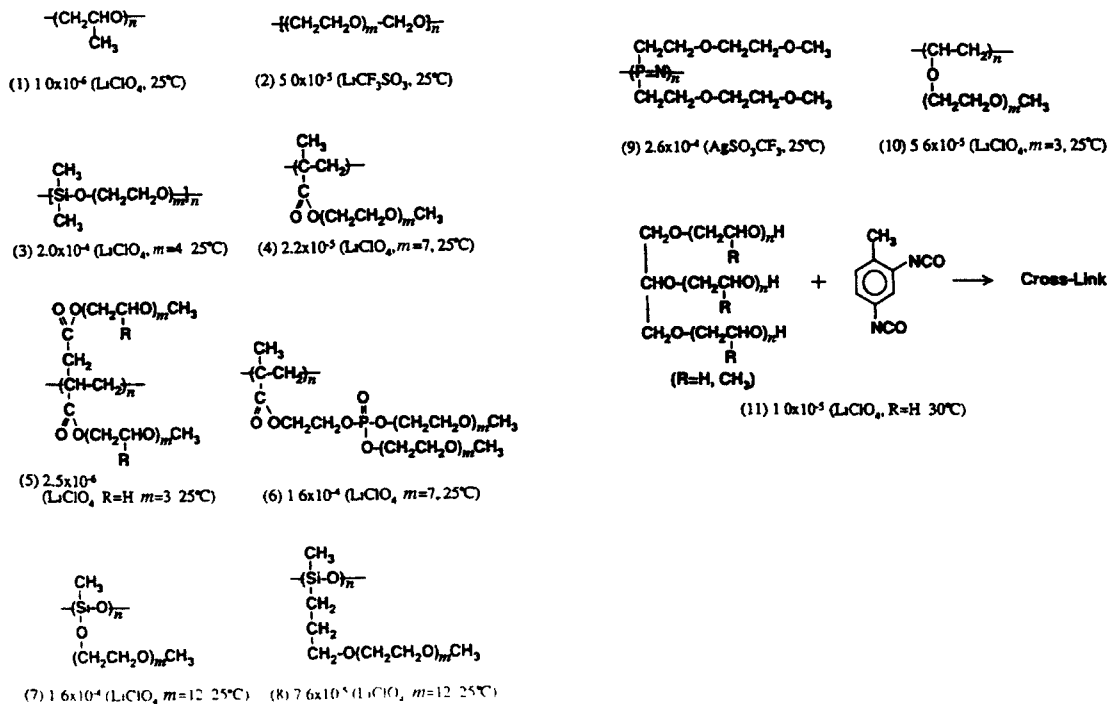


图 4 1 固体高分子电解质的结构

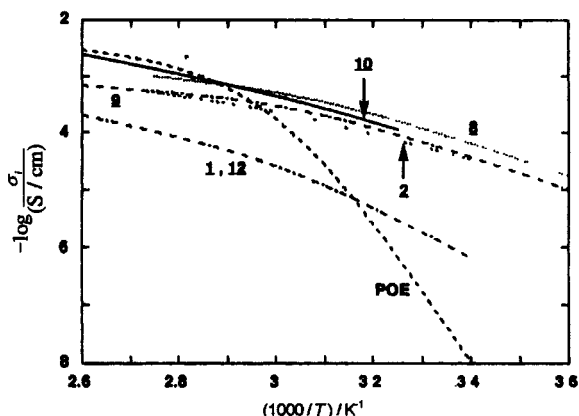


图 4 2 图 4 1 中所示典型高分子电解质的
离子传导率与温度的关系

率与温度的关系。

正常无规立构 POP(图 4.1 中(1))络合物是完全无定形的, 离子传导率大约为 10^{-6} S/cm, 比晶体 POE 体系之值高 10 倍^[17]。但是, 当温度高于 POE 的熔点时, POP 复合物的离子传导率降低, 这是因为 POP 的介电常数较低, 并且其中的甲基对配位作用产生位阻, 其溶剂化性能不及 POE。由甲醛交联的 OOE(图 4.1 中(2))大分子, 分子量大于 10^5 , 熔点为 15°C ^[19], 它和 LiCF_3SO_3 组成的无定形复合物 ($[\text{O}]/[\text{Li}]=25$), 离子传导率高达 5×10^{-5} S/cm。合成无定形离子传导性高分子的一种方法是制备嵌段共聚高分子, 其中链的规则性遭到破坏, 因而结晶受到抑制。长冈等用二甲基硅氧烷单元连接短 POE 链(图 4.1 中(3))^[20], 得到的高分子玻璃化温度较低 (-123°C), 离子传导率为 2.0×10^{-4} S/cm。

高分子主链上带有低聚氧乙烯侧链的梳形支化高分子, 如果限制这些侧链的长度使之阻止结晶的发生, 则可能形成完全无定形体系。例如, 小林等^[21]描述了基于取代的甲基丙烯酸酯大分子的体系(图 4.1 中(4), $\text{P}(\text{MEO})_n$)。另外, 也有报道称合成了基于

聚衣康酸酯的类似体系, 不过其 POE 侧链密度较高(图 4.1 中(5)^[22]和图 4.1 中(6)^[23])。利用自身玻璃化温度低的主链, 可以获得更柔软的梳形支化体系, 由此可能产生具有优良传导性的电解质。Hall 等人^[24]和 Fish 等人^[25]制备了液体梳形支化硅氧烷高分子(见图 4.1 中(7))。对于 LiClO₄ 电解质($n=12$)而言, 在 25 °C 时传导率为 1.6×10^{-4} S/cm, 然而这种高分子的化学和机械稳定性较低。Fish 等人^[26]用 Si—C 键连接 POE 支链, 从而提高了梳形支化硅氧烷高分子的化学稳定性(图 4.1 中(8))。Blonsky 等人^[27]研究了基于磷腈高分子[聚双(甲氧基乙氧基乙醇盐)磷腈(MMEP)]的电解质体系(图 4.1 中(9))。此材料的 T_g 为 -80 °C, 它所组成的电解质体系都是完全无定形的, Li 盐体系的传导率达到 10^{-5} S/cm。

最近, Cowie 和 Sadaghianizadeh^[7]用大分子单体



和交联剂



合成了交联梳形支化高分子(图 4.1 中(10))。当交联密度大约为 5% 时, 离子传导率(LiClO₄, [Li]/[O]=0.05)约为 1.0×10^{-4} S/cm。

Cheradame 及其合作者^[28]致力于合成难于结晶并具有优良机械性能的化学交联高分子电解质, 交联密度通过限制链段的移动而影响离子传导率^[29]。渡边等^[30]还研究了基于被异氰酸酯交联的 POE 的、具有网络结构的高分子电解质(图 4.1 中(11))。

3. 单离子导体

普通固体高分子电解质体系在直流电场中极化时, 其离子传导率显著下降, 这是因为活性电极一般是以阳离子而不是以阴离子为载流子, 而阳离子的迁移数通常小于 0.5。因而对于固体高分子电解质来说, 阳离子能够发生迁移是其进行有效离子传导的必

要条件(阳离子迁移数是不变数)。迄今为止,已经提出了几类阳离子传导固体高分子电解质^[31~40]。设计单离子传导体系,一般有三种方法:

- (1) 聚电解质和离子传导高分子的混合;
- (2) 分别起离子传导作用和作为载流子源的不同单体的共聚;
- (3) 具有载流离子源的离子传导大分子单体的聚合。

图 4.3 中例举了几种单离子导体。聚电解质盐与离子传导高分子基质(例如聚氧乙烯)的掺合,是制备单离子导体的一种典型而简单的方法。Bannister 等^[31]最早报道了这类单离子导体。聚(2-磺乙基甲基丙烯酸锂盐)和聚[2-(4-羧基六氟丁酰基氧)乙基甲基丙烯酸锂盐]的混合物在 66 °C 时的传导率为 2.5×10^{-6} S/cm,但在 30 °C 传导率仅为 4×10^{-9} S/cm。Hardy 和 Shriver^[32]报道的聚苯乙烯磺酸钠盐和聚乙二醇的混合体系在 26 °C 的钠离子传导率为 2×10^{-6} S/cm。

甲基丙烯酸(低聚氧乙烯)酯和甲基丙烯酸碱金属盐的共聚物在室温时的传导率大约为 10^{-7} S/cm^[33, 34]。最近有报道称,采用聚磷腈^[35]或者聚硅氧烷支化高分子衍生物^[36]得到的载流子源为 $-\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ 的共聚高分子体系,其 Na^+ 的离子传导率(30 °C)大约为 10^{-7} S/cm。Le Nest 等人^[37]和渡边等人^[38]分别研究出了另一种方法,采用的是含可电离交联剂的聚醚网络。他们报道 Li^+ 的离子传导率为 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ S/cm。

这种高级体系是一种由大分子单体构成的单离子导体,其中的大分子单体在一个重复单元中起柔性结构、离子传导通道和载流子源三种作用^[39, 40]。然而,因为 $-\text{COO}^-$ 的离解能力差,所以该体系中 Na^+ 的离子传导率较低(30 °C 下为 6.5×10^{-8} S/cm)。

4.1.3 高分子中无机盐的离解

1. 高分子中的离子-偶极相互作用

高分子固体中的无机盐易于离解的必要条件是:(i) 无机盐

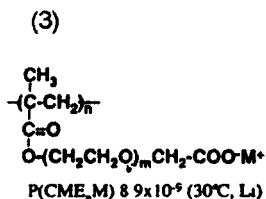
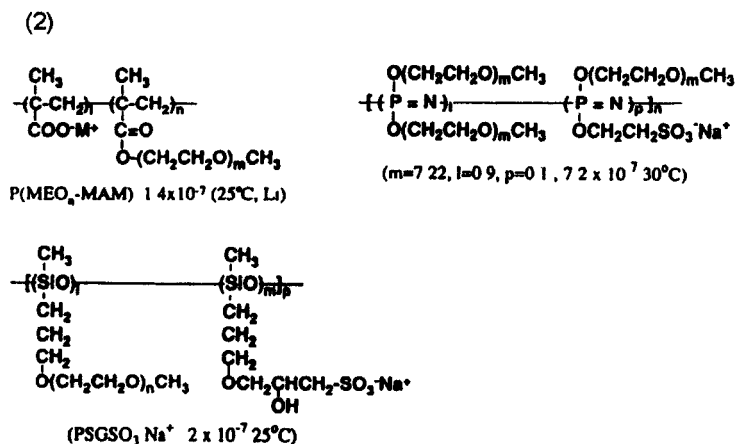
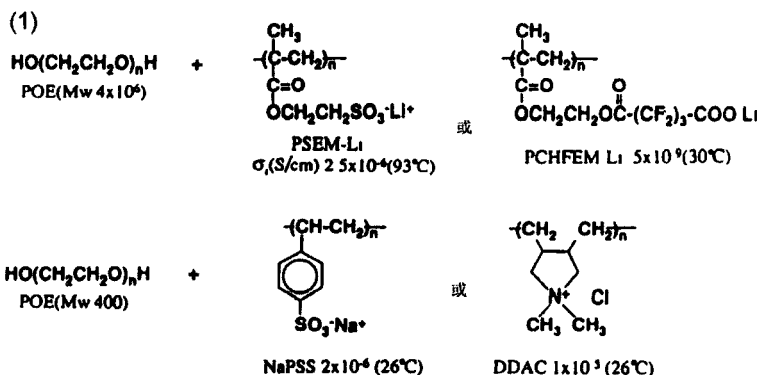


图 4 3 单离子传导高分子电解质的结构

的点阵能较低；(ii) 高分子的溶剂化作用能(离子-偶极相互作用)较高；(iii) 高分子的介电常数较高。Papke 等^[41]详细研究了聚氧乙烯中盐离解的热力学。直径大的阳离子(硬酸)与电荷基本上离域的阴离子(软碱)所组成的离子对具有低点阵能。表 4.1 说明无机盐的点阵能与该盐在分子量 POE 中的溶解性之间的关系。对应于聚氧乙烯的溶剂化作用,存在临界点阵能。临界点阵能随着阳离子直径的减小而增大,表明 POE 对于小阳离子的溶剂化作用能力强。

表 4.1 碱金属盐在 POE 中的点阵能(kJ/mol)和溶解性^a

阳离子/阴离子	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
F ⁻	1036(I)	923(I)	821(I)	785(I)	740(I)
Cl ⁻	853(S)	786(I)	715(I)	689(I)	659(I)
Br ⁻	807(S)	747(S)	682(I)	660(I)	631(I)
I ⁻	757(S)	704(S)	644(S)	630(S)	604(S)
SCN ⁻	807(S)	682(S)	619(S)	616(S)	568(S)
CF ₃ SO ₃ ⁻	725(S)	650(S)	605(S)	585(S)	550(S)
ClO ₄ ⁻	723(S)	648(S)	602(S)	582(S)	542(S)

a 表中 S—可溶, I—不溶。

POE 对阳离子和阴离子的溶剂化作用能分别与高分子的给体和受体数目有关。聚醚(例如聚氧乙烯)的受体数少(10.8, 甘醇二甲醚)而给体数多(22, 甘醇二甲醚), 高于水的给体数(16.4)。因而聚醚优先使阳离子成溶剂化物。迄今为止, 最合适的聚醚结构局限于具有—C—C—O—重复单元的聚醚(其中—C—O—, —O—C—和—C—C—的构型分别为反式、反式和交替式)。因为这种链节顺序能使同一个高分子中的几个醚氧原子与一个阳离子发生配位作用, 从而有效地使盐离解。故溶剂化作用能是多个醚氧原子配位能之和, 致使虽然介电常数低, 但离解度仍相对较高。

2. 介电常数对离子离解的影响

高分子基质的介电常数影响无机盐的离解能。斋藤^[42]和Barker^[43]发现,许多常规高分子的离子传导率的对数与高分子的介电常数(ϵ)成反比。他们认为,在这些情下载流子是掺杂离子。方程(4.1)给出了离子载流子数(n)的表达式

$$n = n_0 \exp(-W/2\epsilon kt) \quad (4.1)$$

式中: n_0 为常数, W 是盐的离解能。

晶相和无定形相共存的聚氧乙烯的介电常数为4(25℃),而无定形相的值是8^[44],并且介电常数随着盐浓度的提高而增大^[45]。与常规高分子相比,无定形PEO具有较高的介电常数,从盐离解的观点来看,这是无定形PEO作为高分子基质的有利因素。然而,高分子的介电常数比有机溶剂(例如:碳酸丙二酯的介电常数为64.4)低得多。离子簇的形成是这类低介电常数基质中存在的严重问题^[41-46]。

3. 高分子固体中离子的缔合状态

离子簇存在的状态包括单离子、离子对、三离子缔合体以及进一步聚集的状态。离子簇的总电荷数和离子移动性与整个体系的离子传导率有关。缔合数高则离子移动性差。Torell和Schantz将拉曼光谱法用于无机盐离解状态的系统分析,发展了一种新的分析方法^[46]。如图4-4所示,阴离子的对称拉伸振动峰分裂成一组峰,分别对应于各种缔合状态,例如单离子、离子对和三离子缔合体(离子聚集体)。随着盐浓度的提高,单离子的比例降低,与NaCF₃SO₃体系相比,LiClO₄体系中单离子的比例较高,甚至在盐的浓度很高(O/Li=5)的情况下也不存在离子聚集体,这表明POE-LiClO₄复合物有较高的离子传导率^[47]。另据报道,利用这种方法研究了离子簇的状态与温度的关系。自由离子的比率随温度的升高而显著下降。最近,结合发光研究,关于聚氧乙烯中离子

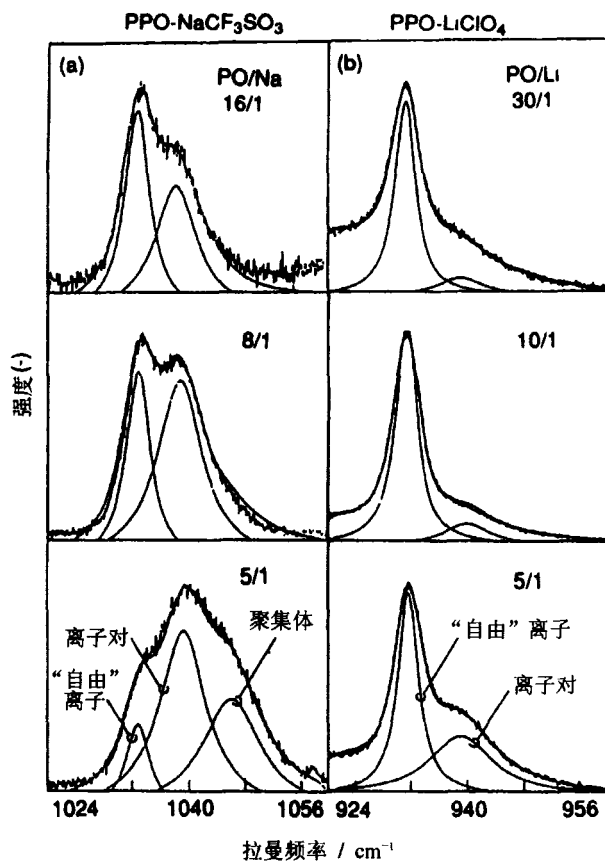


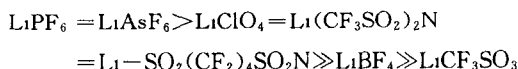
图 4.4 不同盐浓度下 POP 拉曼光谱中的阴离子对称拉伸图

缩合作用的研究被扩展到了三价阳离子 (例如 Eu^{3+} 和 Ce^{3+})^[49]。

4. 新型盐的研制

迄今为止, 在固体电解质中电化学稳定性高、能用于制造 Li 电池的盐只局限于 LiClO_4 或 LiCF_3SO_3 。最近合成了惰性的双(三氟甲磺)酰亚胺的锂盐 $[\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ 并对其作了表征^[50]。这种

盐组成的体系具有高传导率,例如 $\text{P}(\text{OE})_8\text{-Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 在 25°C 温度下的离子传导率达 $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ^[69]。因为绕 S--N 键的转动势垒很低,所以认为该盐的阴离子可能产生一种“增塑”效应^[51]。所有的硫、氮和氧原子以及 $-\text{CF}_3$ 端基都可能参与分散酰亚胺阴离子上的电荷,这对离解起到促进作用。此外,最近还合成了一种非定域盐 $\text{Li}^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ ^[52]。在有机溶剂 (1:1 的 PC:DME) 中,几种 Li 盐的离解度似乎具有如下顺序^[53]



单离子传导性高分子的离子传导率通常大约是普通无定形离子传导性高分子的离子传导率的 10^{-2} 倍,这是因为羧酸盐或磺酸盐的离解度比 MClO_4 或 MCF_3SO_3 低。鉴于此,全氟磺酸盐离聚物应该是非常适用于制造具有高离子传导率的高分子单离子导体的材料。然而,在全氟磺酸盐离聚物中相分离全氟乙烯区域相对较高的比例导致载流子和离子传导通道的数目很少^[14]。因此,有必要研究开发具有低当量分子量的全氟磺酸盐型离聚物。

提高单离子传导率的另一种方法是,在单离子传导性高分子中加入穴状配体或冠醚,它们与阳离子形成络合物,并使之脱离相应的阴离子。因为磺酸盐基的离解得到增强,离子传导率提高了 10 倍以上^[54]。此外,还合成了含位阻酚的聚(硅氧烷-接枝-环氧乙烷),位阻酚通过共价键结合在主链上。此体系中,在酚盐的 2,6-位置上的叔丁基取代基使碱金属离子(例如 K^+ 和 Na^+)脱离酚盐^[55]。对于 Li^+ 来说,在 30°C 时的最高单离子传导率为 $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。

5 复合体系(熔盐-高分子)

某些吡啶鎓或咪唑鎓盐室温下与 AlCl_3 混合时形成熔盐。渡边等^[56]研究了这种熔盐与聚(1-丁基-4-乙烯基卤化吡啶鎓)之间的络合作用。这类新型高分子电解质的室温离子传导率高达 10^{-3}

S/cm,其载流子离子可能是 AlCl_4^- 。Angell 等^[57, 58]研究了锂盐的各种混合物[例如 $(\text{LiI})_{0.5}$, $(\text{LiOAc})_{0.3}$, $(\text{LiClO}_4)_{0.2}$], 其 T_g 比室温低得多。在这类熔盐中加入少量高分子,例如 POP 或聚乙烯基磺酸锂(PVSLi), 可以形成 Li^+ -传导性离子橡胶。将 PVSLi (18.3 mol %) 加到 81.7 mol % $(\text{LiClO}_4)_{0.6}-(\text{LiNO}_3)_{0.4}$ 混合物中, 所形成体系的 Li^+ 传导率在 25 °C 为 10^{-5} S/cm^[58]。

4.1.4 高分子体系中的离子传导机理

1. 高分子的链段移动对离子传导所起的作用

离子传导率(σ)可以简单地表示为

$$\sigma = ne\mu \quad (4.2)$$

式中 n , e 和 μ 分别是载流子总数、基本电荷及载流子迁移率。要设计具有高离子传导率的离子传导性高分子, 必须设法增大式中的因数 n 和 μ 。就连质子这种最小的离子, 其重量也是电子重量的 2000 倍, 因此对离子传导来说物理空间是一个重要因素。宫本和筱山^[59]据自由体积理论, 给出了高分子中离子传导率的表达式:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ \left[(-\gamma V_i^* / V_f) - (E_i + W / 2\epsilon) / kT \right] \right\} \quad (4.3)$$

式中 E_i 是高分子中离子迁移的活化能, W 是高分子中的盐的离解能; ϵ 是高分子的介电常数; γ 是与可能的自由体积重叠有关的一个数字因数; V_i^* 是离子迁移要求的最小空穴尺寸, 产生于自由体积的热涨落; V_f 是在高于玻璃化温度(T_g)的温度(T)下每个离子自由体积的平均值:

$$V_f = V_g [f_g + \alpha(T - T_g)] \quad (4.4)$$

式中 V_f , f_g 和 α 分别是 T_g 温度下的相对体积、 T_g 温度下每个扩散单元的平均自由体积百分率和热膨胀系数。由方程(4.3)和(4.4)可见, 当含无机盐的高分子基质中存在高介电环境和足够大的自由体积时, 离子传导率很低, 可以忽略不计。

Killis 等^[60]研究了含各种盐的 POE 或 POP 网状聚合物的粘

弹性特性，建立了 Willham-Landel-Ferry (WLF) 方程的总曲线，用 WLF 方程^[61]将离子传导率与频率和温度联系起来：

$$\log \frac{\sigma(T)}{\sigma(T_g)} = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (4.5)$$

式中 $\sigma(T_g)$ 是 T_g 温度下相关离子形式的传导率， C_1 和 C_2 是离子迁移的自由体积方程中的 WLF 参数。他们计算了 WLF 参数 $C_1(10 \pm 2)$ 和 $C_2(50 \pm 5 \text{ K})$ ，结果与用 WLF 法处理储能模量-温度数据获得的数值相近。渡边等^[62]研究了含不同碱金属盐的无定形 POE 网状聚合物。虽然在相同的盐浓度下传导率最多相差两个数量级，但是如图 4.5 所示，其 WLF 曲线可由一条总曲线来表示 ($C_1=9.6$, $C_2=45.6 \text{ K}$)，与盐的种类无关。这意味着高分子固体中的离子传导与高分子链的链段移动密切相关。基于宫本等提出的方程(4.3)，忽略由方程的第二部分演变成的

$$(E_b' + W/2\epsilon) - (T - T_g)/TT_g \text{ 项，}$$

对 WLF 方程进行了处理。 C_1 和 C_2 分别对应于 $\gamma\nu_2^*/2 \cdot 3V_g f_g$ 和 f_g/α 。

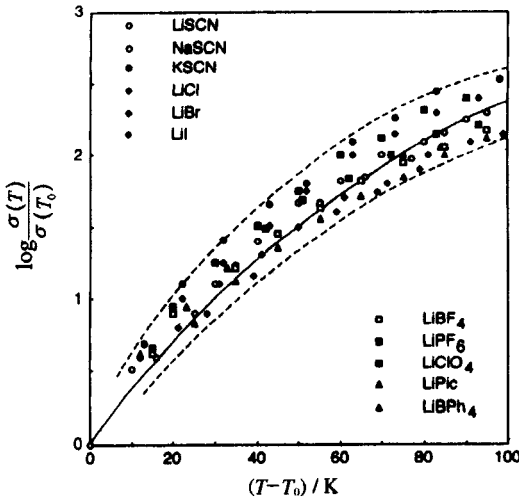


图 4.5 含不同无机盐的交联 POE 的 Willham-Landel-Ferry 曲线

如图 4.6 所示, 离子传导率与盐浓度的关系曲线上总有离子传导率的最大值^[63]。当 $P(MEO)_n$ ($n=3, 7, 12, 17$) 的 n 较大时, 其传导率的极大值对应的 $LiClO_4$ 浓度较低。这归因于两种因素的补偿: 就是说, 起初的离子传导率增大可解释为载体数随着 $LiClO_4$ 浓度的增大而增大; 而后来传导率减小, 则是因为离解的离子配位到高分子上引起 T_g 提高, 而使链段移动减弱^[63]。对 $P(MEO)_n$ 来说, n 较大时, 因为锂离子与较长的侧链间有较强的相互作用, 链段移动会有较大程度的减弱。 $P(MEO)_n$ 中, 氧乙烯单元的最佳数目 (n) 为 7。

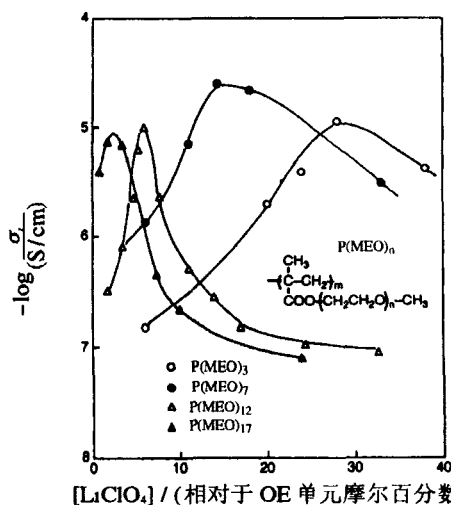


图 4.6 在 1V 交流电压下, $P(MEO)_n$ 复合膜的离子传导率与盐含量的关系曲线

2. 高分子-盐复合物的相图

利用热分析^[64]、X 射线衍射^[18]、离子传导率测量^[18]以及光学显微镜技术^[18], 绘出了 POE-无机盐复合物的相图。得到的相图一般很复杂, 其中包括熔点很高的 (POE-无机盐) 复合物晶相、熔点为 60 °C 的 POE 晶相以及溶有无机盐的 POE 无定形相。此外, 这

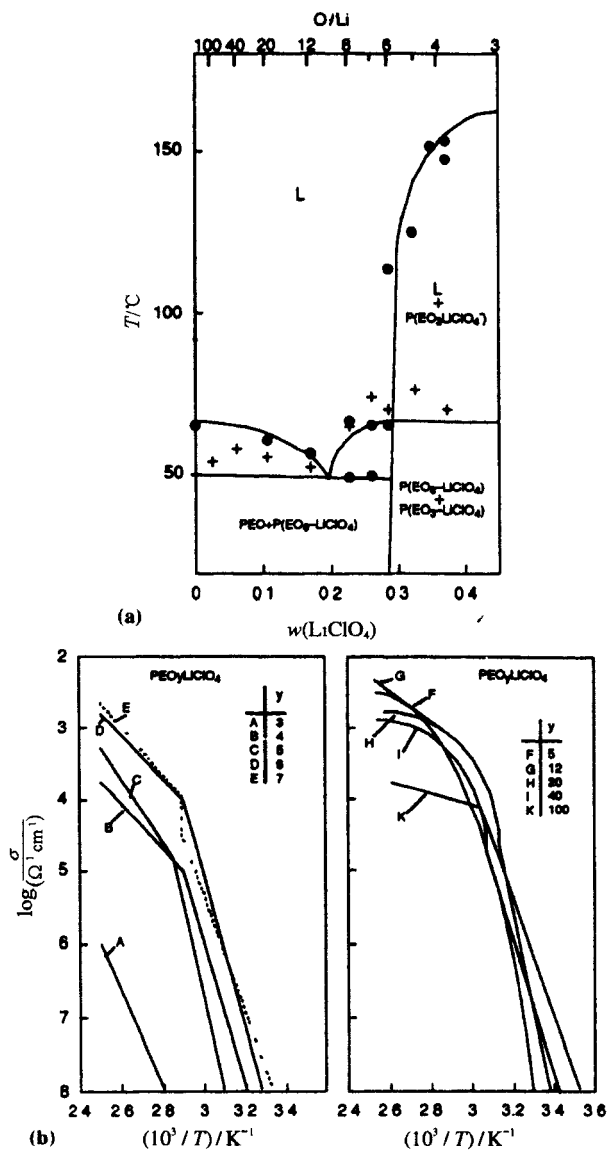


图 4.7 相图(a)和离子传导率的温度关系曲线(b)之间的关系

些相的组成随温度改变而发生变化。图 4.7 为 POE-LiClO₄ 体系的相图及每一组成的离子传导率与温度的关系曲线^[18]。温度关系曲线上的转折点对应于相变的界线。用一种单一微结构模型解释了离子传导率的温度关系曲线^[65]。大野等^[66]研制了一种能通过恒速升温或降温(0.1~10 °C/min)来动态测量离子传导率的仪器。用这种方法,可以在短时间内(一般 20 min 以内)动态地详细研究 POE-无机盐体系的性质和相态。

3. 离子大小的影响和离子-低聚醚相互作用

将各种低聚氧乙烯衍生物掺合到了 M⁺-Nafion 膜的离子簇中,以研究聚醚结构对离子-偶极相互作用的影响^[67]。在 Nafion-POE 体系中,可以方便地通过观察 IR 透射光谱中—SO₃ 对称拉伸图像的峰移 $\nu(\text{SO}_3^-)$ 研究阳离子-全氟磺酸盐对的离解^[14]。不含醚时的 Li⁺, Na⁺ 和 K⁺-Nafion 的 $\nu(\text{SO}_3^-)$ 分别出现在 1075, 1066 和 1060 cm⁻¹,这说明对较大的阳离子来说,由于离子-离子相互作用较弱,所以 S—O 偶极极化的程度较低。可以按照方程(4.6)计算峰移率:

$$\text{峰移}/(\%) = \frac{\nu_0 - \nu_1 \cdot 100}{\nu_0 - 1051} \quad (4.6)$$

式中, ν_0 和 ν 分别是含和不含醚的 Nafion 膜的 $\nu(\text{SO}_3^-)$, 1051 cm⁻¹ 是 100% 离解情况下的估算值。线型低聚(氧乙烯)和环状低聚(氧乙烯)(冠醚, 15C5, 18C6, 21C7)可等摩尔与全氟磺酸盐基团掺合到 M⁺-Nafion 膜的微孔中。图 4.8 为一个线型低聚(氧乙烯)体系的峰移率,它随着阳离子直径的增大而增大,说明盐离解的程度也随着阳离子直径的增大而提高^[68]。就 M⁺-Nafion/环状低聚(氧乙烯)复合膜而言,当阳离子的大小与环状低聚氧乙烯的空穴大小相符时优先达到高离解度^[69]。已经证实,对 15C5, 18C6 及 21C7 来说,离解度达到最高值的离子分别是 Na⁺, K⁺ 和 Rb⁺(Cs⁺)。

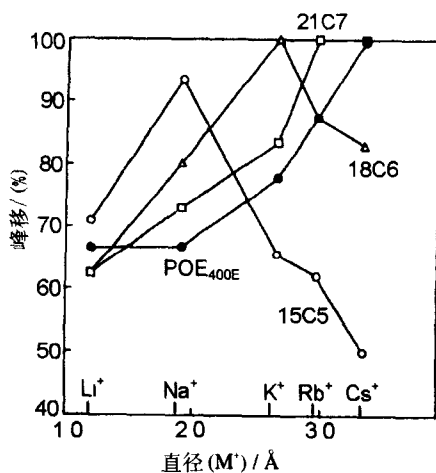


图 4-8 阳离子直径对 $\nu(\text{SO}_3^-)$ 峰移的影响

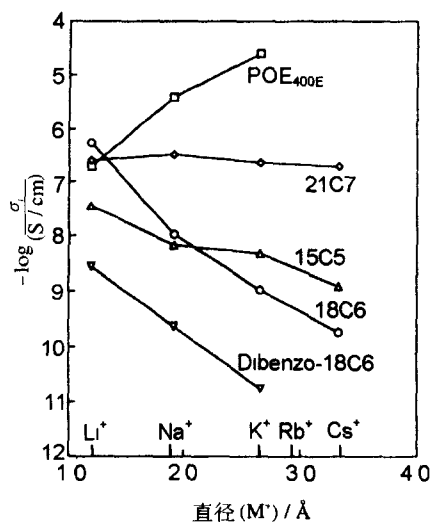


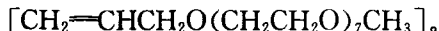
图 4-9 M^+ -Nafton/低聚氧乙烯复合膜的离子传导率
(膜的温度为 100 °C)

M⁺-Nafion/线型低聚(氧乙烯)的例子说明较大的阳离子可能比小一些的阳离子移动得快。对一系列聚(α-羧甲基-ω-甲基丙烯酸酐低聚氧乙烯)与碱金属盐组成的体系的研究,也证实了这些结论^[70]。离子移动性的差别可能源自碱金属阳离子与聚醚氧原子之间相互作用力的不同。较大的离子表面电荷密度较小,因而与阴离子和醚氧原子的相互作用都较弱。于是,在分子固体中较大的阳离子能够通过快速地更换位置而较快地移动。另一方面,图 4.9 中给出几种 M⁺-Nafion/环(低聚氧乙烯)复合膜的阳离子传导率。M⁺-Nafion/18C6 的离子传导率大小顺序为

$$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+.$$

尽管 K⁺的盐离解度最高,这说明盐离解度的大小顺序不能决定离子传导率的大小顺序。当阳离子与环状低聚氧乙烯之间的大小差异变小时,阳离子与醚氧原子之间的相互作用增强,其中 K⁺与醚氧原子的相互作用最强。这种较强的相互作用使阳离子的迁移减慢。

其后,有人将改性聚氧乙烯(OOE)掺入 M⁺(M=L₁, Na, K)-Nafion 薄膜^[8]。OOE 改性的一种类型是端羟基被甲氧基或乙酰氧基交换,另一种类型是用亚甲基或亚丙基取代中心亚乙基。通过中心的改性形成了一系列的醚氧原子,这些醚氧原子与阳离子发生分子内配位作用。使 L₁ 盐离解,至少需要 4 个连续的氧乙烯单元,而更多的连续氧乙烯单元有利于为 L₁ 盐提供更大的分子内自由度。含 9 个以上氧乙烯单元的 OOE 室温下结晶,因此,6 个或 7 个氧乙烯单元被认为是最佳的侧链长度。对 OOE 的端基进行改性时,甲基优于乙酰基。当端基的活动自由度更大时,阳离子的分子间迁移率很高。鉴于这一认识,合成了大分子单体



它显示出高的离子传导率,25 °C 时为 $1.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ (LiClO₄, L₁/OE=0.05)^[71]。

4.1 5 离子传导高分子的性能

1. 锂二次电池

用可卷绕的柔性固体高分子电解质(SME)制造高功率密度、高能量密度且重量轻的汽车用锂二次电池,被认为是相关领域内许多研究者的共同目标。固体高分子电解质预计具有以下特点:

- (1) 可制成薄膜,从而能制造卷型电池;
- (2) 表面积与厚度的比值大(大面积膜),可在低电流密度下工作,因而其能量效率和循环效率都高;
- (3) 容易装配成全固态器件,
- (4) 柔性好,机械稳定性高;
- (5) 作为薄层隔离物,可以避免 Li 树枝状晶体的形成,
- (6) 作为复合阴极的弹性粘合剂,可提高其循环效率和加工性能。

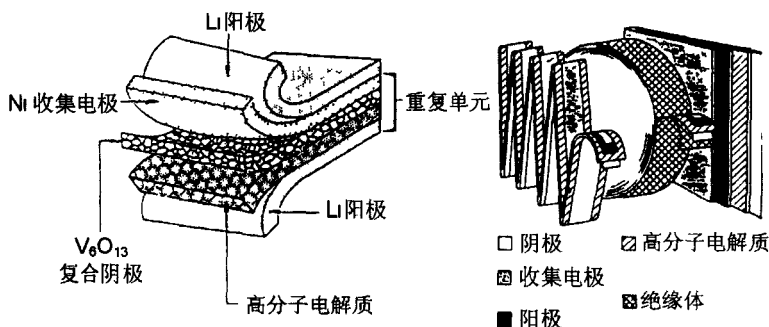
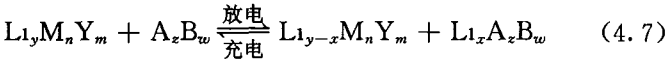


图 4.10 锂二次电池和固体高分子电解质的结构

SME Li 二次电池包括 Li^+ -固体高分子电解质薄膜和 Li^+ -可逆电极。这种电池具有图 4.10 所示类型的薄膜结构^[72-73]; 其中负极为金属锂箔, 高分子电解质为含 LiClO_4 或 LiCF_3SO_3 的线型聚氧乙烯; 正极为复合阳极, 其中 V_6O_{13} 或 TiS_2 的混合物作为活性材料, 高分子电解质负责离子迁移, 乙炔黑作为电子导体。放

电时,金属锂在负极和电解质的接触面上被氧化成锂离子,锂离子迁移穿过电解质而后插入阳极上活性材料层之间;充电时,则发生逆过程。因为这种体系中锂离子是惟一的载流子,电解质起防止短路的隔离物的作用而不需要起载流子库的作用。可形成薄膜是高分子电解质的一大优点,这使得电池具有高能量密度。

最近,有人^[74]用金属锂与非金属的复合物 $L_{1y}M_nY_m$ 制成负极。该电极的电化学过程是,充电过程中电极吸收锂离子,而放电过程中则释放之。如果正极是由可夹杂进 L_1^+ 的化合物 A_zB_w 所制成,则在充电和放电的过程中,按照方程(4.7)锂离子从一侧“摇摆”到另一侧。这类电池有时被称为“摇摆电池”^[74]。



式中 $L_{1y}M_nY_m$ 是 $L_{1x}C_6$, L_1WO_2 或者是 $L_{15}Fe_2O_3$; 而 A_zB_w 是 TiS_2 , V_2O_5 , WO_3 或 NbS_2 。

表 4.2 中总结了实验室试制的若干种 L_1 电池的性能^[75~84]。

表 4 2 用高分子电解质制备的锂二次电池的性能^a

电 池 构 成	温度 (°C)	放电电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)	阴极利用率 (%)	充电-放电参考 循环次数	文献
$Li/P(OE)_8LiClO_4/TiS_2$	100	2.2	0.49	85	250	[75]
$Li/P(OE)_8LiCF_3SO_3/TiS_2$	130	2.2	0.25	70	—	[75]
$Li/P(OE)_8LiClO_4/V_6O_{13}$	100	2.4	0.50	60	—	[75]
$Li/P(OE)_4LiCF_3SO_3/V_6O_{13}$	140	2.4	0.8	40	—	[76]
$Li/P(OE)_8LiCF_3SO_3/Li_{1+x}V_6O_6$	90	2.5	0.25	85	—	[77]
$Li/P(OE)_8LiClO_4-\gamma LiAlO_2/LiV_3O_{13}$	120	2.9	0.2	40	20	[78]
$Li/(50:50MEEP-P(OE)_8)LiClO_4/TiS_2$	100	2.2	2.0	50	1	[79]
$Li/P(OE)_8LiN(SO_2CF_3)_2/X$	80	3.0	0.125	75	83	[80]
$Li/P(OE)_8LiClO_4/MoO_2$	20	1.6	0.008	40	300	[75]
$Li/ACPE(II)/TiS_2$	25	2.2	0.09	60	450	[81]
$Li/(87:13MEEP-PVP)_4LiClO_4/TiS_2$	20	2.2	0.05	17	1	[82]
$Li/P(OE)_8LiN(SO_2CF_3)_2/X$	35	3.0	0.25	17	1	[80]
$Li/PAN-EC/PC-LiAsF_6/LiMn_2O_4$	室温	3.0	0.1	67	138	[83]
$LiTiS_2/PAN-EC/PC-LiClO_4/Li_{1-x}CoO_2$	室温	1.8	0.02	55	26	[84]

a 表中 X—聚(1,3,4-噻唑二硫化物)。

ACEP(高分子电解质电池的法语缩写)计划有力地促进了对含固体高分子电解质的锂二次电池的研究^[75, 81]。ACEP 报道了两种类型的电池,即所谓的第一代和第二代产品^[79]。第二代(1987~1988年)固体高分子电解质(基于低聚氧乙烯侧链的无定形 SME 及新型增塑锂盐)优于 ACEP 计划中使用过的第一代(1985 年)固体高分子电解质(低结晶度的 POE)。

由基于线型聚氧乙烯的高分子电解质制成的电池室温下只能产生几个 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度,这是因为这类高分子电解质的离子传导率低于 $10^{-7} \text{ S}/\text{cm}$ ^[75]的缘故。比较起来,使用低聚氧乙烯(OOE, 分子量 400)的电池可产生 $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度,因为其离子传导率可达 $7 \times 10^{-4} \text{ S}/\text{cm}$ ^[82]。电池要产生 $0.5 \sim 5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度,离子传导率必须高于 $10^{-4} \text{ S}/\text{cm}$ 。因此对线型 POE 来说,工作温度通常在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 范围内。在 100°C 下,一个 $(\text{Li}/(\text{POE})_8\text{LiClO}_4/\text{TiS}_2)$ 电池甚至经 250 次放电-充电循环,其阴极利用率仍保持在 80% ^[75]。当温度降至 80°C 时,其利用率降到 60% 。若用 LiCF_3SO_3 代替 LiClO_4 ,其利用率则降为 37% ,这是因为与 LiClO_4 相比, LiCF_3SO_3 的离子传导率较低的缘故^[75]。属于第二代的 SPE 电池室温下的功率得到显著提高,但是电流密度仍然很低,在大约 $0.05 \sim 0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 之间^[79, 80]。凝胶电解质体系^[83, 84]以及摇椅式电池^[84]的电池性能也在列表 4.2 中。为提高低温传导性能并使其在 25°C 下的阳离子传导率达到 $10^{-4} \text{ S}/\text{cm}$,还需要做出新的努力。

TiS_2 的阴极利用率比 V_6O_{13} 高^[75]。这表明制造高性能锂二次电池应当考虑到锂离子在夹杂进去的过程中的扩散。使用含聚(硫醚)的电极,即固体氧化还原聚合电极(SRPEs)的锂二次电池,克服了使用夹杂化合物作为阳极的局限性。这些聚(硫醚)被用做阴极的活性材料^[80]。如方程(4.8)所示:放电时, Li^+ 作为解聚片段 $(-\text{SRS}-)$ 的抗衡离子嵌入阴极,充电时,二硫化物发生聚合, Li^+ 离子从电极中被释放出来,即

$$-(\text{SRS})_n + 2n\text{Li} + 2ne^{-} \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} n(\text{Li}-\text{SRS}-\text{Li}) \quad (4.8)$$

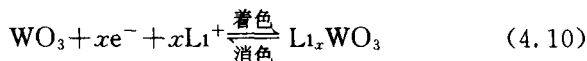
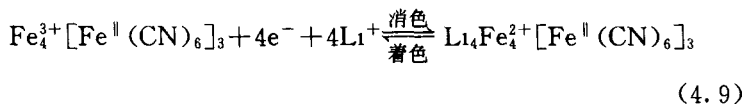
从理论上讲,基于聚硫醚的电池,其能量密度比基于离子嵌入型化合物(例如 TiS_2)者高,因为前者的当量重量小。一种采用 $\text{Li}/(\text{POE})_8\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2/\text{聚}(1,3,4\text{-硫代重氮硫醚})$ 复合电极的电池的性能也列在表 4.2 中^[77]。100 °C 时这种电池在 140 Wh/kg 的能量密度下,其功率密度达 1700 W/kg (电流密度为 10 mA/cm²),聚二硫化物的利用率为 96%。

电子和离子传导性高分子的潜在优势吸引着研究者制造全高分子电池的若干尝试。Chiang^[85]报道了一种聚乙炔电池,其中有基于 POE 的高分子电解质,但是阳离子和阴离子互相贯穿进入高分子的效果不佳,从而限制了这种电池的性能。1983 年 Fouletier 等^[86]将锂嵌入与一种 POE-基高分子电解质相结合的聚乙炔中。长友等^[87]报道了一种以聚乙炔膜为固体电解质制成的可再充电全高分子电池。Nova'k 等^[88]研究了一种具有锂阳极和聚丙烯与聚氧乙烯复合阴极的全高分子电池。

2. 电致变色显示

有多种材料被用做电致变色材料,如 WO_3 ^[89], $\text{Ir}(\text{OH})_x$ ^[90], 普鲁士蓝(PB)^[91], 联吡啶钒化合物^[92]以及导电高分子^[93, 94]。然而制成的电致变色显示(ECDs)体系大多为含溶液的体系,因而电解质溶液泄漏及稳定性差必然是这些湿型电致变色器件的缺点。因为基于固体高分子电解质的全固态电致变色器件具有可制成薄膜、重量轻和加工性能好等优点,所以预期高分子电解质能够克服上述缺点^[95]。

使用固体高分子电解质制成了基于 WO_3 -PB 的全固态电致变色器件。方程(4.9)~(4.10)表示 PB 与 WO_3 膜的电致变色氧化还原反应^[89, 91]:



WO_3 膜在氧化和还原状态下分别呈无色和蓝色, 而 PB 膜在氧化和还原状态下分别呈蓝色和无色。因此, 与 WO_3 或 PB 单一体系相比, WO_3 -PB 体系中显色和消色之间的光密度变化较大^[95]。适用于普通湿型 ECDs 的阳离子仅限于 K^+ 。因为离子插入 PB 晶格及从 PB 晶格中脱离出来, 这两个可逆过程要求水合离子尺寸要小于晶格中空穴的尺寸(直径 0.32 nm, 3.2 Å)。由于水合 Li^+ 和 Na^+ 尺寸大于水合 K^+ 的尺寸, 所以它们是无效的。而在高分子电解质中, Li^+ , Na^+ 及 K^+ 裸离子能够迁移, 因此这些离子都适用于固态 ECD^[96]。

3. 分子器件

无定形高分子能够溶解各种功能分子并为其提供一种固体反应性基质。高分子电解质使抗衡离子的迁移能够补偿电荷转移后氧化还原活性分子电荷数的改变, 这意味着在高分子电解质中可能进行电极氧化还原反应。因此用电化学方法研究了各种氧化还原活性分子(例如 TCNQ^[97], 二茂铁^[98], 氯化血红素^[99], 等等)在高分子固体中的氧化反应和还原反应。可以将具有这种用途的高分子电解质称为“高分子溶剂”^[100, 101]。这类高分子电解质将成为固态离子型导体研究方面一个新的领域, 并可能应用于由薄膜构成的新型电传感器。

但是, 进行电化学分析时, 高分子电解质的低离子传导率(最大 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ S/cm, 而有机溶剂的离子传导率为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ S/cm)能引起很大的电压降。因此, 一般的伏安法被认为是不适用的。与超微电极和微型电化学电池相结合, 可能抵消高分子电解

质离子传导率一般较低的问题。现在有可能对分子溶质进行定量伏安法测量和对高分子固体中的电子转移和质量迁移现象加以讨论,这一进展为固体化学提供了重要的新手段。对聚氧乙烯进行的定量固体伏安法测量,也为研究高分子电解质中的质量迁移速率^[102]、电子转移动力学^[103]和溶于高分子固体中的单体溶质的表观电位奠定了基础。固体伏安法也可以用于研究高分子自身的动力学^[104]。

为了使蛋白质可溶于高分子固体,各种蛋白质(例如血红蛋白^[105, 106]和肌红蛋白^[107])也可以通过 POE 对蛋白质的改性而被掺合到聚氧乙烯-无机盐复合膜中。虽然认为蛋白质离开水就不能起作用,但是蛋白质的改性使蛋白质的功能在溶剂中得到保持,并且在高分子介质中有很高的稳定性。Murray 等^[100]报道了一种先后用细胞色素 C 和 POE 涂敷过的电极。实际上,已经证实细胞色素 C 甚至在固体 POE 中也起电子转移部位的作用。

在含氧化还原活性分子的高分子电解质中,电子转移一般通过电子在氧化还原活性中心电极之间的来回跳跃而发生,这导致电子转移的效率很低。如果电子转移的分子导线、氧化还原活性分子与高分子电解质通过分子组合体系能在分子水平上结合起来,则这些体系连同含氧化还原活性分子的电池阴极都将会获得较大进展。

4.1.6 结束语

前面回顾了有关离子传导性高分子的最新进展。离子传导性高分子具有将湿型器件(或方法)转换成干型的潜力和可能性。这些实际应用要求提高材料的性能,另一方面,性能的提高会导致该科研领域里产生新的研究分支。

我们希望本综述有助于打破离子传导率、分子设计以及应用方面的限制。

4.2 输运现象和小分子的分离

- 4.2.1 以金属络合物为载体的促进输运
- 4.2.2 固体 MMC 中络合物部分对小分子的化学选择性可逆键合
- 4.2.3 用于促进输运和气体分离的固体 MMC 膜
- 4.2.4 氧在多孔 MMC 膜中的表面扩散

4.2.1 以金属络合物为载体的促进输运

从空气中分离出氮气和氧气是工业上所进行的规模最大的气体分离。氮气和氧气分别是美国的第二和第三大化工商品,而在日本则分别列第三和第一。氮气在防爆、食品存储以及精细电子设备和药品的生产方面用做清洗气体,氧气则广泛用于燃烧、化学氧化、呼吸疗法、体力恢复、水产养殖及废水处理等。然而,目前主要是用低温法进行空气分离,利用聚合物膜(例如聚二甲基硅氧烷)进行空气分离,设备成本和操作成本低,分离设备简易化和小型化,因此这一方法日益被采用^[109]。

除了空气分离之外,聚合物膜也用于工业上其他气体的分离过程,例如聚酰亚胺膜可用于天然气开采中二氧化碳的回收,以及从精制的气流中分离出氢气。小分子或气体分子透过这类聚合物膜的渗透率可用它们在构成膜活性层的致密聚合物中的溶解度和扩散系数的乘积来表示(图 4.11(a))。溶解度及扩散系数的微小差别导致不同气体可选择性地透过膜^[110]。另外,在分离直径不同或分子量不同的气体分子时,孔径为 1~10 nm 的微孔膜也常常十分有效(图 4.11(b))。此方法也适用于分离氮气和氩气的混合物及氢气和一氧化碳的混合物。但是由于现有聚合物膜的渗透率和选择性的限制,与其他可选择的分离方法(如低温蒸馏和压力回转吸收)相比,目前仅在有限的情况下(如从空气中小规模分

离出氮气)使用膜进行气体分离才是经济的。要胜过其他方法,新一代气体分离膜必须具备的条件是,其渗透率和选择渗透能力都很高,例如空气分离膜应具有大于 $10^{-8} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm Hg}^{-1}$ 的高渗透率及大于 10 的高氧气/氮气选择系数。

金属离子及其络合物的特有化学功能之一是对小分子或气体分子的特定的和可逆的结合。在人体中,由血红蛋白进行的有效氧输运是一个典型的例子。对于作为氧气载体的金属卟啉进行了研究,经化学改性的卟啉的某些金属络合物随着氧气分压的改变能快速和可逆地键合氧分子^[111]。

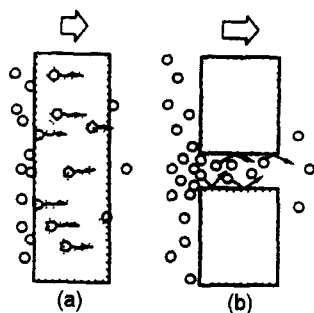


图 4 11 经由致密高分子膜(a)和微孔膜(b)的气体分离

键合于合成聚合物基质上的

金属络合物——即高分子金属络合物(MMC)——在键合小分子的反应中常常表现出特殊的性质,这是因为反应受到环绕络合部位周围的聚合物的影响^[112]。络合部位的固定和取向以及聚合物基质的物理性质对分子结合反应的动力学、平衡态和持续时间影响很大。例如,合成的高分子钴卟啉(CoP)络合物能选择性地、快速和可逆地从空气中结合氧分子,作用持续时间超过 3 个月^[113]。

预期有希望由络合-中介输运或促进输运膜获得高性能膜,这方面已经进行的研究大多与用液体膜分离氧气/氮气有关^[114](如图 4.12(a)所示)。金属络合物作为氧气的可移动载体溶于液体膜中,即络合物溶液保持在多孔支持膜中,该膜将上流侧的空气与下流侧的产物气流分离开。膜中的络合物或载体相当于一个梭子,从上流侧的空气中选择性地“提走”氧分子,作为载氧络合物,依其浓度梯度向膜的另一侧扩散,把氧分子释放到下流侧,因为经抽空或者使用清洗气体下流侧的氧气浓度很低。载体络合

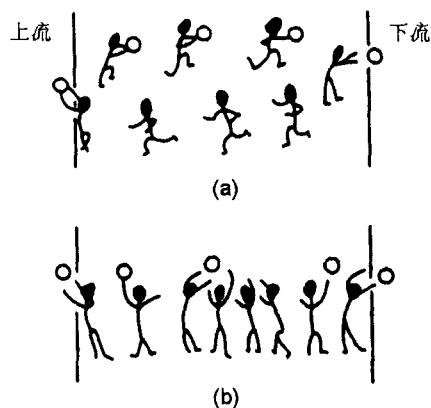


图 4.12 小分子透过含可移动载体的液体膜的促进运输(a)及
小分子透过含固定载体的固体膜的促进运输(b)

物扩散返回上流侧，重复图 4.12(a)的过程。在一种氧-选择性液体膜中使用了钴-Schiff 碱络合物的溶液作为运输氧气的液体^[115]。此外，还研究了这些络合物在固体状态下与氧的可逆结合^[116]。

图 4.12(b)示意说明通过固体膜中的固定载体(络合物)进行小分子或气体分子的促进运输^[117]。以氧气为例，固定载体从上流-膜的接触面处的空气中选择性地提走氧分子，如此进入膜的氧分子依其在膜内纵向的浓度梯度被固定载体从上流侧转移到下流侧，在膜-下流接触面处，载体将氧分子释放到下流侧。如果固定载体构成的氧通道效率高且速率快，则氧气的运输会得到增强。

虽然含金属络合物的液体膜用于促进运输为提高选择能力和通量提供了一种精巧的方法，但是此法还存在列于表 4.3 中的那些未解决的问题。要克服这些问题，完全不含溶剂及含有作为固定载体的络合物的固体膜被寄予厚望。

表 4 3 气体分离的促进运输

可移动载体-液体膜	固定载体-固体膜
载体的扩散系数低	只发生气体小分子的扩散
载体化学稳定性差	载体钝化作用受到强烈抑制
液体的蒸发损失	稳定的固态
膜中载体的溶解性有限	膜中可掺合大量载体
低温工作	工作温度范围宽
膜较厚	可制成薄膜

利用载体和固体膜进行气体分离具有下述优点(见表 4.3):

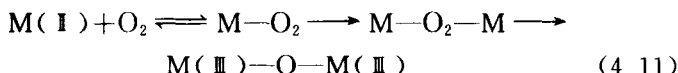
- (1) 载体络合物固定于固体膜中而只有小分子或气体分子在膜中扩散到另一侧;
- (2) 通过将络合物固定在固体基质上, 载体络合物的失活受到强烈抑制;
- (3) 干膜力学性能好, 能够承受大量气体通过时的气体压力;
- (4) 膜中络合物的掺合量大;
- (5) 适合操作的温度范围较宽;
- (6) 可制成薄膜。

本节将讨论固体膜状态下的 MMC 对气体混合物中小分子的选择性可逆键合以及小分子穿过 MMC 膜的选择性输运或渗透, 并将重点放在与空气中氧气-氮气的键合反应及相应的输运现象。此外, 还将讨论用于气体分离的 MMC 的物理化学特性及实际应用的可能性。

4 2.2 固体 MMC 中络合物部分对小分子的化学选择性 可逆键合

使金属络合物可逆地结合气体分子, 即二者形成能分解出气体分子的 1:1 金属/气体分子-配位络合物, 其主要困难之一是不

可逆地形成分子桥连金属二聚体的趋势很强。以氧配位作用(氧合作用)为例,予以说明。



键合了氧的络合物很快地与另一个脱氧 M(Ⅰ) 络合物反应 [M(Ⅰ) = 低价金属离子], 形成双核氧分子桥连络合物。此双核络合物被不可逆地氧化成氧-桥连 M(Ⅲ) 二聚物 [M(Ⅲ) = 高价金属离子]。换言之, 可逆键合气体分子的第一要素是, 如何避免这种二聚反应。一种方法是络合物固定在刚性聚合物链上(形成 MMC), 并避免两个络合物互相靠近到能发生二聚反应的程度。由于含金属络合物的聚合物处于固态, 这进一步使络合物部分固定下来而有效地避免了不可逆二聚反应。由此实现了在室温及空气气压下氧气与金属卟啉(图 4.13 (a)~(e)) 和钴 Schiff 碱(图 4.13 (f)) 络合物的可逆结合, 以及氮气与环戊二烯基锰(图 4.13 (g)) 和苯基铬络合物(图 4.13(h)) 的可逆键合。这些结合都具有实际应用性^[118~124]。

通过微容积的测量证实了固定络合物对氧气的选择性可逆键合(图 4.14)^[125]。例如, 含 30% 图 4.13(a) 所示 CoP 络合物的膜可吸附氧气大约 7 ml/g 聚合物, 这已超出以物理方式溶解进去的氮气的 500 倍。如此超大量的氧气溶解到聚合物膜中, 是以聚合物中 CoP 络合物对氧气的化学选择性可逆键合为基础的。因为钴络合物分子较小(>1 nm), 通过聚合物中含氮基团的配位作用, 在膜中能掺合进大量的 CoP, 这是固体 MMC 所具有的优势之一。

含 7% CoP 的膜的吸附等温线表明溶于膜的氧气的量与膜中 CoP 的浓度相对应。图 4.14 还表明, 氧气吸附量与空气中氧气的分压相对应。根据关于物理吸附的 Henry 定律和关于络合物化学分解的 Langmuir 等温线, 可以分别给出气体分子的物理溶度系数 k_D 和键合反应(方程(4.12))的平衡常数 K 。

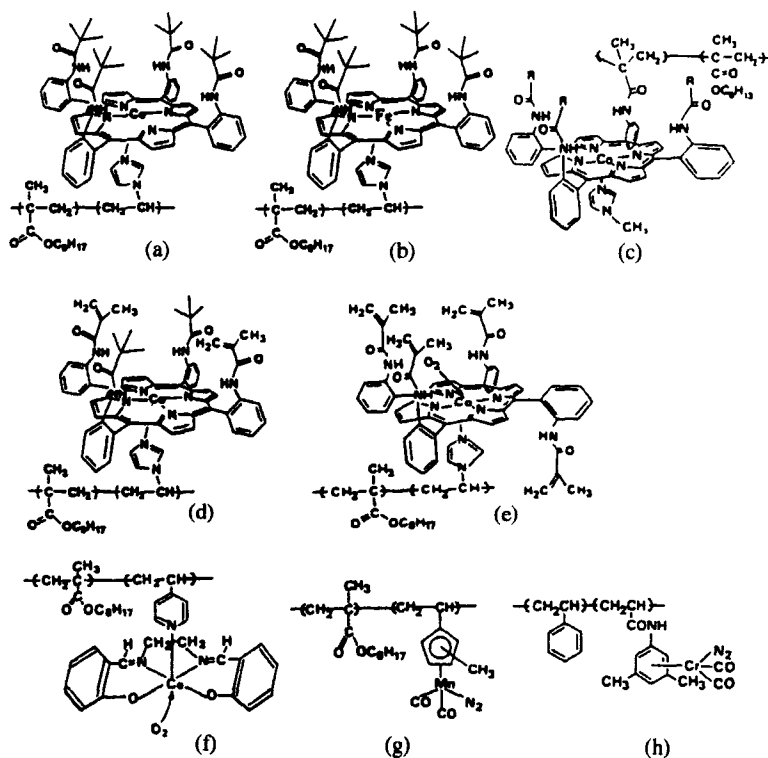
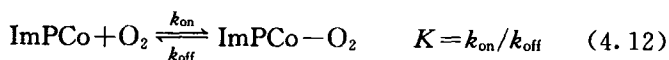


图 4 13



反应式中, PCo 及 Im 分别表示 CoP 和咪唑基团。例如, 对应图 4.13(a)~(e)而合成的络合物的 K 值分别为 3.0, 7.4, 4.3, 4.0 及 $0.51 \times 10^3 (\text{mol/L})^{-1}$ 。这说明 CoP 络合物键合氧气的亲和力可能受络合物化学结构的控制^[126], 这些氧气-键合亲和力足以从空气中分离出氧气。膜在氧气气氛下颜色发生改变, CoP 膜的颜色从暗红变为亮红, 而钴 Schiff 碱(图 4.13(f))膜的颜色从橙色变为深紫色。膜的这种颜色改变可以十分容易地用可见光吸收光谱

法加以监测, 这为氧气键合情况提供了一种很好的探查手段。随着氧气分压的改变而发生的加氧-脱氧光谱改变是可逆的, 存在等吸收点^[127]。从平衡态的观点来看, 这是钴络合物起有效氧气键合部位作用(即便是作为固体 MMC 膜固定下来以后, 也是如此)的重要证据。

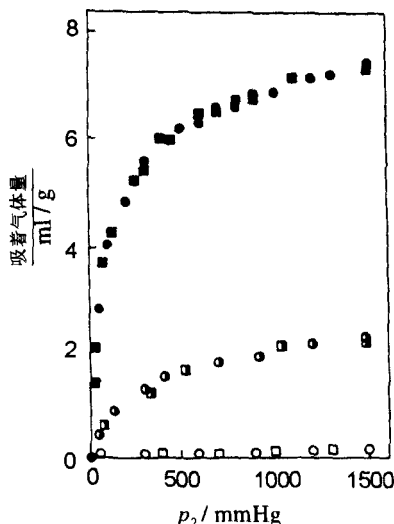
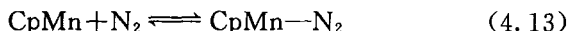


图 4 14 钴-卟啉(CoP)膜(图 4 13(a))对氧气的吸附
氧气的吸附量(实点或半实点)及氮气的吸附量(中空点)
每单位膜重量吸附的气体体积, p_2 空气气压(膜中 CoP
浓度 7% 和 30% (wt) 分别对应于半实点和实点,
方形点 重复数据)

已经知道, 与金属-配位的气体分子在闪光辐照下发生光致离解, 从而能够对其快速的键合反应进行分析。通过改进脉冲与激光闪光光谱技术, 观测到了固体 MMC 膜中气体分子的光致离解和再结合^[126]。利用二级动力学估算出了方程(4.12)中的氧-键合速率常数 k_{on} 和离解速率常数 k_{off} : 如果膜中的络合物是 CoP, 则 $k_{on} \approx 10^7 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{off} \approx 10^3 \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$; 膜中络合物是钴

Schiff 碱络合物(图 4.13(f))时, $k_{\text{on}} = 4.8 \times 10^5 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{off}} = 44 \text{ s}^{-1}$ [128, 129]。络合物在膜中的 k_{on} 和 k_{off} 值与在甲苯溶液中络合物的对应值相近。这意味着, 甚至在作为干态固体 MMC 膜固定下来以后, 钴络合物在氧-键合反应动力学方面也具有活性。具有空腔状立体结构的 CoP 络合物(例如图 4.13(a)及(c)~(e)所示络合物)在固体状态下保持其氧-键合部位空着, 因此键合的气体分子的反应速率非常快。下节将对此详细讨论。从动力学的观点看氧气-键合反应, 在氧气透过膜的促进输运方面, CoP 络合物大有可为。

氮分子能快速和可逆地与某些 MMC 配位, 因此预期这些 MMC 可选择性地吸收和(或)输运氮气, 也有可能制备用于从空气中富集氮气的膜。固定在聚合物上的环戊二烯基二羰基锰(CpMn)和苯基二羰基铬络合物(图 4.13(g)和(h)), 具有一个能可逆地键合氮分子的不饱和配位部位[130]:



可能因为聚合物基质使络合物固定下来而抑制了络合物的不可逆二聚反应, 并阻止了水蒸气扩散到络合物所处位置上, 在空气中聚合物基质对氮分子-配位络合物起保护作用。

膜的吸附量测量表明, 由于氮气以化学方式键合到 CpMn 络合物上, 氮气的吸附选择性地得到增强, 并且氮键合平衡曲线也符合典型的 Langmuir 等温线[123]。方程(4.13)中, 平衡常数 $K = 980 (\text{mol/L})^{-1}$, 稍小于氧键合的对应值, 但对于空气中的氮气分离仍然有实用价值。图 4.13(g)所示材料构成的膜置于氮气之中时, 其颜色由黄色变成棕色。氮分子-配位络合物的激光闪光解实验也证实了氮气快速和可逆地键合到膜中的 CpMn 络合物上[123]。氮气键合速率常数之值($k_{\text{on}} = 2.9 \times 10^5 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{off}} = 3.0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$)意味着具有有机金属反应特性的氮气-键合反应仍属快速反应, 虽然其速率常数比氧键合速率常数小 100 倍。

总之, 当这些固体 MMC 膜处于某种气体压强梯度之下时,

络合物可望有助于使某种气体分子选择性地渗透过膜。

4 2.3 用于促进运输和气体分离的固体 MMC 膜

我们将一种固体 MMC 膜(其中的 CoP 具有反应动力学活性)用于化学选择性氧气运输从而最早成功地实现了气体分子通过固体 MMC 膜的促进运输。图 4.15 为图 4.13(a)所示膜的氧渗透系数 $p(O_2)^{[131]}$ 。 $p(O_2)$ 大于氮渗透系数 $p(N_2)$ ，它随着上流氧气分压 $[p_2(O_2)]$ 的减小而急剧增大。而 $p(N_2)$ 很小并且与上流氮气分压 $[p_2(N_2)]$ 无关，因为被固定的络合物与氮气不发生相互作用。对于由与氧气不发生相互作用的惰性 Co(III)P 组成的对照

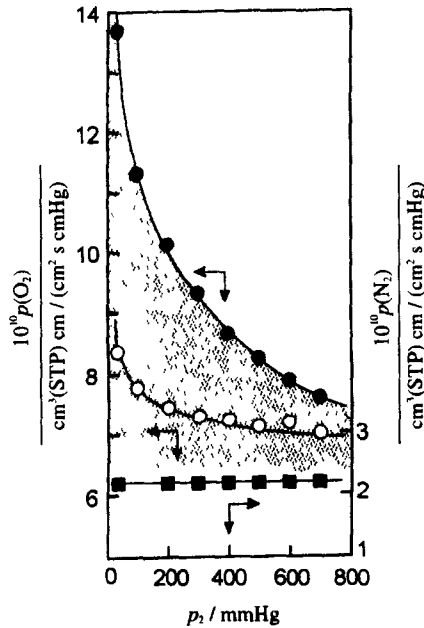


图 4 15 氧和氮(在 CoP 膜(图 4 13(a))中的渗透系数 $[p(O_2), p(N_2)]$

p_2 上流气压, 膜中 CoP 浓度(质量分数 w)1.2% 和 4.5% 分别

对应于 ● 和 ○; 实验温度为 30 °C

膜, $p(\text{O}_2)$ 也很小且与 $p_2(\text{O}_2)$ 无关。也就是说, 固定在膜中的活性 CoP 络合物使氧气在膜中的输运易于进行, 并且另外增强了氧气的渗透(如图 4.15 中阴影部分所示)。 $p(\text{O}_2)$ 随着膜中所掺合 CoP 浓度的增大而增大(如图 4.15 所示)。当膜中络合物的含量为 0, 2.5% 及 4.5% CoP 时, 渗透率之比 $[p(\text{O}_2)/p(\text{N}_2)]$ 分别为 3.2, 5.7 和 12。此结果表明, 使用 MMC 膜可能实现气体的高渗透选择性分离。

气体分子渗透通过膜的时间过程曲线表明, 存在一个诱导阶段, 随后以恒定的斜率渗透(稳定状态)。氧气渗透的诱导期(θ)比氮气的 θ 长, 并且随着 $p_2(\text{O}_2)$ 的减小而延长^[131]。与此相反, 氮气渗透的 θ 很短且与 $p_2(\text{N}_2)$ 无关。这种情况清楚地表明氧气与膜中的络合物发生了相互作用, 而氧与膜中络合物的键合和解离的重复进行导致氧在膜中扩散系数的减小。 $\theta(\text{O}_2)$ 随着膜中掺合的 CoP 浓度的提高而延长。在较低温度下, $\theta(\text{O}_2)$ 较长并且 $\theta(\text{O}_2)$ 对 $p_2(\text{O}_2)$ 的依赖关系较强, 这是因为随着温度的降低, 氧-键合速率常数 k 减小、平衡常数 K 增大。 θ 是用来辨别在 MMC 膜中是否发生络合物引致促进输运的最佳参数。

这些结果表明, 一种双重模式输运理论^[132]在数学上适用于 MMC 膜中的氧输运。图 4.16 说明, 氧在 MMC 膜中的渗透受两

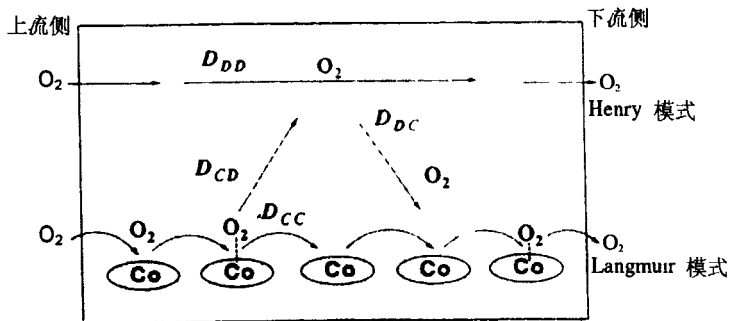


图 4.16 含 CoP(作为固定载体)的固体 MMC 膜中的双重模式氧输运

种模式控制,即氧的渗透相当于两种模式渗透的叠加,一种是物理的 Henry 模式渗透,一种是化学的 Langmuir 模式渗透。在 Henry 模式(图 4.16 中上方所示渗透路线)中,氧气按照 Henry 定律通过物理作用溶于聚合物膜中,溶解的氧发生物理扩散。在 Langmuir 模式(图 4.16 中下方所示渗透路线)中,氧气通过与固定在膜中的络合物的化学选择性键合反应而被特别地吸收到膜中,经由固定的络合物、通过重复进行与络合物的键合反应及离开络合物的离解反应而发生扩散。物理的 Henry 模式与化学的 Langmuir 模式的叠加促进了氧气的输运。基于这种双重模式输运模型,总渗透系数 P 的数学表达式为^[131, 133]:

$$P = k_D D_{DD} + \frac{c_c K D_{CC}}{(1 + K p_2)} + \left[\frac{c_c K D_{CD} - k_D D_{DC}}{(1 + K p_2)} + \frac{2 k_D D_{DC}}{K p_2} \ln(1 + K p_2) \right] \quad (4.14)$$

式中, k_D 是 Henry 模式中的物理溶度系数,由图 4.13 可以确定其数值。扩散系数 D_{DD} , D_{DC} , D_{CD} 及 D_{CC} 分别对应于物理的 Henry 渗透、从聚合物基质到固定载体(络合物)的扩散、从固定载体到聚合物基质的扩散以及在固定载体之间跳动。 c_c 是膜中固定载体的浓度,也可以由吸附实验(如图 4.14)来确定。总渗透系数(P)等于三项之和:第一项是物理渗透项,等于溶度系数和扩散系数的乘积;第二项为 Langmuir 模式项,对应于氧在固定载体(络合物)上的特定键合及经由固定载体的扩散(为两部分之积,第一部分出自 Langmuir 等温线,第二部分为经由固定载体的扩散系数);第三项也是 Langmuir 模式项,出自第一二项间的交换。

利用方程(4.14)分析图 4.15 中的实验数据,按上述双重模式输运模型得到的氧气透过膜输运的几种参数列于表 4.4 中。 D_{DD} 的计算值为 $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,与以前报道过的氧气在橡胶态聚合物中的扩散常数相一致^[131](此实验所用膜的玻璃化温度大约为 0°C),差不多是氧气在液体中的扩散常数的 $1/10$ (例如, 25°C 下

表 4.4 在钴-卟啉聚合物膜中的氧扩散常数和氧-键合速率常数

CoP 结构 示意图	扩散常数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)				$10^{-3}K$ ($\text{mol/L})^{-1}$	速率常数	
	$10^6 D_{\text{DD}}$	$10^7 D_{\text{DC}}$	$10^8 D_{\text{CD}}$	$10^9 D_{\text{CC}}$		$10^{-7} k_{\text{on}}$ [$(\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$](s^{-1})	$10^{-3} k_{\text{off}}$
4 13(a)	2 2	0 97	0 87	3 1	3 0	0 98	3 2
4 13(d) ^a	2.2	2 2	1 5	7 3	4 3	1 4	3 2
4 13(d)	2.3	2 6	2 0	9.0	4 0	2 3	5 7
4 13(e)	2.2	3 2	22	144	0 51	3 4	66

a—图 4 13(d) 单(甲基丙烯酰胺基)-三(特戊酸酰胺基)-取代的卟啉衍生物; $10^4 k_{\text{D}}/(\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}) = 7.2$; $c_{\text{C}}/(\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3}) = 0.2$; 膜中 CoP 浓度 $w = 1.3\%$; 45°C 。

氧在水中的扩散常数为 $10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [134]。这意味着聚合物基质的链段活动性并不显著地妨碍氧在膜中的扩散系数(物理的 Henry 渗透)。此外, D_{DD} 不受 CoP 种类或卟啉结构的影响。

另一方面, D_{DC} , D_{CD} 及 D_{CC} 是与氧气通过固定 CoP 络合物的扩散有关的系数, 均比 D_{DD} 小且与 CoP 种类或者 CoP 的氧-键合性质有关。在表 4.4 中, 特别值得注意的是图 4.13(e) 所示 CoP 的 D_{CD} 和 D_{CC} 非常大。表 4.4 中扩散常数与用光谱手段确定的速率常数的对比表明, 氧与 CoP 的键合和离解速率常数与氧经由 CoP 的扩散常数(k_{on} 对应于 D_{DC} , k_{off} 对应于 D_{CD}) 呈对数线性关系。 D_{CC} 与 k_{on} 和 k_{off} 都有关; k_{off} 对 D_{CC} 的影响尤为明显。对于含 CoP 的 MMC 膜来说, 只要 CoP 与氧的键合和离解速率常数大, 则氧的扩散常数也大。这种 CoP 膜便对氧气有选择渗透性, 或者说能进行氧的促进输运。

图 4.17 以图 4.13(a) 及 (e) 中所示的膜为例, 说明了方程 (4.14) 中每一种输运模式对渗透系数的贡献 [135]。对于氧输运来说, 这些因素中最重要的是氧经由 CoP 的扩散常数。出现在方程 (4.14) 中第三项(交换项)中的扩散常数 D_{DC} 和 D_{CD} 在很大的 $p_2(\text{O}_2)$ 范围内可以使 $p(\text{O}_2)$ 增大, 或者说增强氧的促进输运。此外, 在 $p_2(\text{O}_2)$ 较低时键合亲和系数 K 可以提高 $p(\text{O}_2)$ 的值, 因为在氧

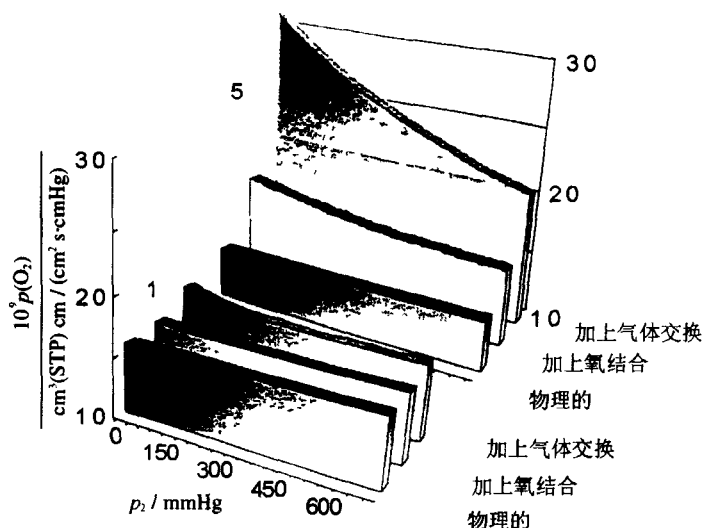


图 4 17 在图 4 13(a)及(e)所示 CoP 膜中,双重模式氧运输的每一种模式对总渗透系数的贡献(45 °C)

气分压较小时,氧气可以被有效地被选择吸收到膜中。

氧/氮选择渗透比,即 $p(O_2)/p(N_2)$,随着氧气渗透系数 $p(O_2)$ 的增大而增大。以络合作用为媒介的促进输运可同时提高渗透性和选择性;而对于现有的聚合物来说渗透性和选择性的关系是矛盾的^[110]。对于含有图 4.13(e)所示络合物的膜来说,尽管膜中络合物的浓度(质量分数 w)很低($w \approx 1.3\%$),在上流为 666.67 Pa (5 mmHg) 气压下, $p(O_2)/p(N_2)$ 仍大于 10。将络合物的浓度(质量分数 w)提高到 10%,根据方程(4.14)计算出氧/氮选择渗透比为 30。虽然图 4.13(e)所示络合物的卟啉平面上取代基的立体尺寸变小导致络合物的氧-键合亲和力减弱,但是因为其 D_D , D_{CD} 和 D_{CC} 相对来说非常大,所以能有效地进行氧的促进输运。除了氧键合亲和系数之外,氧经由固定化 CoP 络合物扩散的高扩散系数对于输运也起很大的作用。

如果上流或进料气中氧气的浓度很低,氧气能被非常有效地吸收到 MMC 膜中, $p(\text{O}_2)$ 或者 $p(\text{O}_2)/p(\text{N}_2)$ 随着 $p_2(\text{O}_2)$ 的降低而急剧增大(如图 4.15 所示)。从纯度和产品流出速率两方面来看,用于从空气中分离氮气的三种不同的生产方法的最适用范围如图 4.18 所示。目前,从空气中分离氮气,当产品流出速率和(或)要求的产品纯度大小居中时,膜分离往往是最佳选择。然而,生产高纯度氮气时,低温方法仍占优势。试验表明,用现有膜分离得到的粗氮气经 MMC 膜体系进一步分离,纯度可高达 99% (图 4.18 中箭头),也就是说,利用氧气的促进输运能除去粗氮气中的微量氧气。

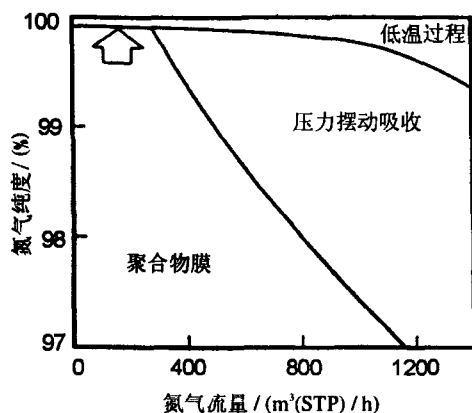


图 4 18 从空气中分离氮气时氮气纯度与流速关系图

在固体 MMC 膜中的钴 Schiff 碱络合物也能作为固定载体来输运氧^[122]。氧/氮选择系数随钴络合物浓度的增大而增大,含 12% 络合物的膜的氧/氮选择系数大于 10。透过含 CpMn 络合物的 MMC 膜的氮气输运选择性地得到增强,这是由于氮能快速和可逆地键合到固定络合物上。氮渗透系数随 $p_2(\text{N}_2)$ 的减小而增大,而氧渗透系数与 $p_2(\text{O}_2)$ 无关。膜中的 CpMn 络合物与氮(而不是氧)发生特定相互作用,透过膜的氮气输运被 CpMn 络合物

所促进。

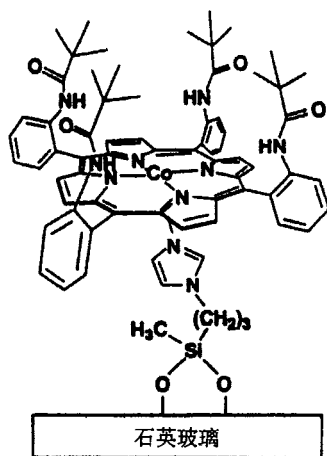
固定金属络合物与某种气体分子之间的键合-反应特性显然与该气体分子穿过固体 MMC 膜的选择性输运有关。

4.2.4 氧在多孔 MMC 膜中的表面扩散

前面讨论了含 CoP 和钴-Schiff 碱络合物(氧的固定载体)的无溶剂或干聚合物(致密)膜中氧的促进输运。然而,尽管聚合物致密膜通过促进输运能选择性地使氧气透过,但是氧气透过膜的渗透系数 $p(O_2)$ 上限为 $10^{-8} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm Hg}^{-1}$ 。

气态氧以 Knudsen 扩散透过多孔膜(孔径<氧的平均自由程),其透过系数高达 $p(O_2)=10^{-6}$ 。然而,混合气体的渗透系数之比(选择渗透性)与透过气体分子量的平方根成反比。对于分子量几乎相同的氧和氮来说, $p(O_2)/p(N_2)=0.94$ 。文献已报道气体渗透通过多孔膜的表面扩散,该多孔膜的孔表面对气体分子具有亲和力。但是,仅仅对于可凝缩气体(例如二氧化碳和己烷)观测到了表面扩散^[136]。本节描述了作为一种非可凝缩气体的氧气的化学选择性表面扩散,所用的多孔膜的孔表面用能键合氧的 CoP 进行了改性^[137]。

CoP 络合物通过与咪唑基的配位作用被固定在经化学改性的多孔玻璃的孔表面上(下页图示)。光谱分析证实了脱氧-CoP 的五配位结构,这种结构能快速地键合氧,X 射线微量分析证实 CoP 被均匀地引入膜中。根据方程(4.12)和 Langmuir 等温线,确定了固定化 CoP 键合氧的平衡常数 [$K=0.18 \text{ cmHg}^{-1}$],其结果与在甲苯溶液中与咪唑配位的 CoP 键合氧的平衡常数一致。氧的吸附等温线符合 Langmuir 等温线,氧的饱和吸附量为 $0.8 \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{g}^{-1}$,这几乎相当于 CoP 的引入量,并且该值随温度的降低而增大。这些结果表明,固定在膜中的 CoP 起具有化学选择性、属于 Langmuir 型的氧键合部位的作用。



固定在孔表面上的 CoP 的键合氧的反应非常快, 通过激光闪光光解估算出的氧-键合速率常数 ($k_{\text{on}} = 2.8 \times 10^6 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_{\text{off}} = 3.4 \times 10^3 \text{s}^{-1}$) 与甲苯溶液中相应 CoP 的氧-键合速率常数相差不大。键合氧动力学与空气中的氧分压直接相关, 表明 CoP 位于微孔的内表面。CoP 即便被固定在多孔膜中后仍具有键合氧的反应动力学活性, 在氧气输运过程中起有效载体的作用。

通过 BET 氮气吸附测定, 研究了用 CoP 改性后的膜的孔结构: 孔体积 $\epsilon = 23\%$, 曲率 $\tau = 8.2 \text{ cm/cm}$, 比表面积为 $123 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 $(2.6 \pm 1) \text{ nm}$ (62%)。这些数据也证明 CoP 掺合进了膜微孔内, 平均孔径仍然是 2.6 nm , 适合氧和氮的气相扩散。通过一种对照膜(同样的膜用惰性 $\text{Co}(\text{III})\text{P}$ 改性)的对比实验, 证实了透过 CoP 改性的多孔膜的气相扩散。如图 4.19 所示, 对照膜的透过系数与上流气压无关:

$$p(\text{O}_2) = 8.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm Hg}^{-1},$$

$$p(\text{N}_2) = 9.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm Hg}^{-1},$$

而 $p(\text{O}_2)/p(\text{N}_2) = 0.93$ (理论值 0.93), 即氮和氧主要是通过气相或 Knudsen(努森)扩散透过此膜。

图 4.19 为 CoP 改性多孔膜的 $p(\text{O}_2)$ 和 $p(\text{N}_2)$ 。在上流氮气压 $p_2(\text{N}_2)$ 较高的区域里, $p(\text{N}_2) > p(\text{O}_2)$ 并且与 $p_2(\text{N}_2)$ 无关。这是因为固定载体 CoP 不与氮键合, 氮按照气相扩散透过膜。另一方面, 在高 $p_2(\text{O}_2)$ 区域里, 因为 CoP 与氧的键合达到饱和, 所以 $p(\text{O}_2)$ 较小, $p(\text{O}_2)/p(\text{N}_2) = 0.94$; 但是随着 $p_2(\text{O}_2)$ 的降低, $p(\text{O}_2)$ 陡然增大: $p_2(\text{O}_2) = 7 \text{ mm Hg}$ 时, $p(\text{O}_2)/p(\text{N}_2)$ 达 1.4。这

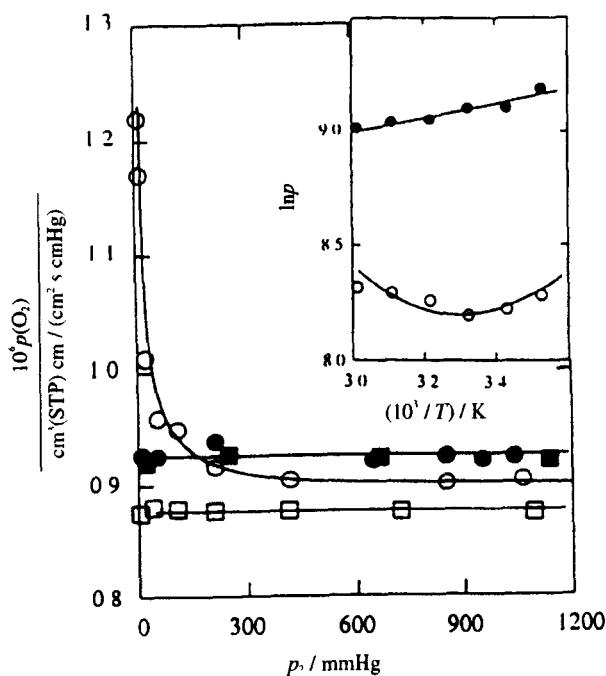


图 4 19 上层气压(p_2 , 25 °C)及温度对 CoP 改性
多孔膜渗透系数的影响

空心点 氧, 实心点 氮, 方点 惰性对照膜

些结果表明, 固定在孔表面上的 CoP 与氧发生特定相互作用, 由于化学选择性表面扩散, 氧在膜中的扩散得到增强(图 4. 20)。

与 $p(\text{N}_2)$ 的温度关系曲线不同, $p(\text{O}_2)$ 在大约 35 °C 有一个极小值, 如图 4 19 所示。这意味着, 除了气相物理扩散之外, 氧的表面扩散还涉及了与 CoP 的化学反应。可以将总的气体透过系数 P 看做表面扩散项与气相扩散项之和(方程(4 15))。

$$P(\text{O}_2) = P_s + P_g = \frac{1}{\tau} D_s \frac{c_s K}{(1 + K p_2)^2} + \frac{\epsilon}{\tau} D_g \frac{1}{RT} \quad (4.15)$$

式中, D_s 是表面扩散常数, D_g 是气相扩散常数。膜中活性 CoP 的

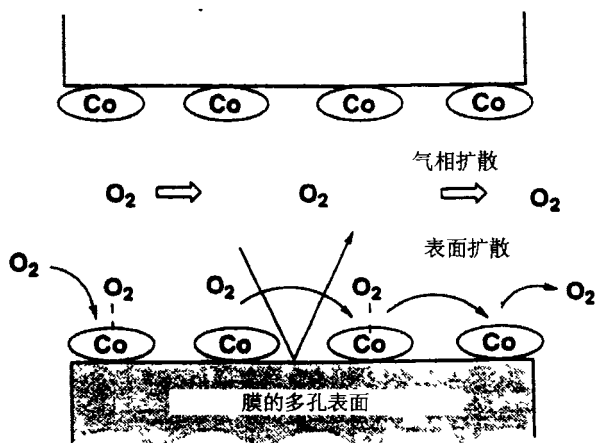


图 4 20 氧透过 CoP 改性多孔膜的化学选择性扩散

浓度是 c_s , CoP 与氧的键合平衡常数是 K (其定义在方程 (4.12) 中给出, 通过吸附和光谱测定可确定其值)。对于某种理想气体 (例如氮), 可以测定气相扩散的透过系数 (P_g), 表面扩散的透过系数 (P_s) 等于总气体扩散透过系数减去 P_g 。

将 c_s , K , ϵ , τ 及 p_2 之值代入方程 (4.15), 得到 25 °C 时氧和氮的气相扩散常数分别为 $D_g(O_2) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_g(N_2) = 2.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。二者的比值为 0.94, 这也为气相扩散机理提供了证据。表面扩散常数 $D_s(N_2) = 2.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 比 $D_g(O_2)$ 小 100 倍。 $D_g(N_2)$ 的活化能是 0, 这也与氮的气相扩散机理相一致。氧的 $D_s(O_2)$ 的活化能是 46.0 kJ/mol (11 kcal/mol), 它对应于化学选择性表面扩散相, 接近氧键合反应的活化能 41.8 kJ/mol (10 kcal/mol)。

在方程 (4.15) 中, 除 $D_s(O_2)$ 之外, c_s 和 K 也对 $P(O_2)$ 产生影响。多孔膜的表面积很大, 因而 c_s 的值非常大, 高达 $0.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$; 如此大的 c_s 值能克服 D_s 小的因素, 而使 P_s 增大。获得高 $P(O_2)$ 的条件, 包括较高的 c_s 、中等大小的 K 和较高的 D_s 。较高的

D_s 会使载体 CoP 络合物与氧键合反应的 k_{on} 和 k_{off} 较大。

目前在无机化学领域里已经证明,较小的气体分子与金属络合物之间可以发生键合反应而特定组合。通过将这些金属络合物引入聚合物,即利用 MMC 有可能获得高选择性和高效的气体分离膜。MMC 膜的实际应用可行性已得到肯定,并且这类膜具有容易制备、膜和载体稳定性高的优势,这也激发了人们对这类促进运输膜的深入研究。

4.3 组合卟啉和氧配位作用

4.3.1 前言

4.3.2 固态组合卟啉体系

4.3.3 两亲卟啉在水中的自组合体

4.3.4 自组装磷脂卟啉囊泡及其氧配位行为

4.3.5 作为氧载体的磷脂血红素微球

4.3.1 前言

卟啉化学中最令人兴奋的挑战之一是构筑出由大量自组织卟啉-金属络合物组成的功能性组合卟啉(assembled porphyrins)体系。在生物体系中,血红蛋白或膜结合酶包含高度有序的金属-卟啉排列作为活性部位协同在沿经卟啉部位的发生顺排反应。例如,在血红蛋白(Hb)上的多级 O_2 -结合机理揭示了变构现象^[138, 139]。光合作用的初始阶段,也受到在膜扩展蛋白质中高度有序排列的卟啉类络合物的调节^[140-141]。氧化还原中心的高度有序的几何排列有利于电子转移以非常高的量子产率和极快的速率发生。

对于规整排列卟啉的这些特性可用合成卟啉来模拟,从而可能获得功能不同于生物体系的新型分子元件,例如超血红素蛋白、多(级)光敏剂、超导体、分子导线等等。如果一种卟啉-金属络

合物自身可以形成高度有序的聚集体,则包含高密度有序反应部位的超级分子组合体即可成为现实。因而,对于水相、有机和固体体系中的高度有序的卟啉组合体的构造过程、微结构以及电子性质的阐明是当前的一個热门课题。本节讨论有关组合卟啉体系的性能的最新进展。

4.3.2 固态组合卟啉体系

1. 卟啉的晶体结构

最著名的天然卟啉是原卟啉 IX (PPIX, 图 4.25) 铁络合物。尽管 100 年以前人们已经知道氯化血红素(hemin)的特征斜方六面体形晶体,但是迄今还没有完全解决晶体结构的问题。不过,已经证明这种板晶状晶体($2\text{ mm} \times 0.5\text{ mm} \times 0.05\text{ mm}$)是由无序氯化血红素构成的^[142]。氯化血红素的铁原子位于 4 个氮原子组成的平面之外,在靠近氮原子一侧。而每个吡咯环都是平面的,卟啉环则稍有皱折。显而易见,很难由含有两亲基团的不对称卟啉获得良好的单晶。另一方面,迄今已经报道了一些对称取代的卟啉的晶体结构^[143, 144]。

四苯基卟啉(TPP)分子能非常有效地堆积成二维面。最近 Byrn 等^[145]研究出以 TPP 为基础的笼形物网络,即所谓卟啉海绵。通过对 100 多种 TPP 衍生物分子的晶体结构的分析,揭示了 TPP 分子之间的范德华相互作用在何种程度上影响晶体堆积。在所有这些晶体中,由紧密堆积起来的卟啉分子形成的波纹状薄片叠层起来,形成了成列的平行通道,其中可容纳多种客体分子(图 4.21)。在主体分子之间不存在共价键连接或氢键作用的情况下,主体结构可以保持下来,这表明了构筑多孔分子固体的一种技术方法。

2. 聚卟啉的结构和电子转移

低聚卟啉和聚卟啉的性能多年来一直受到关注。尤其是对聚

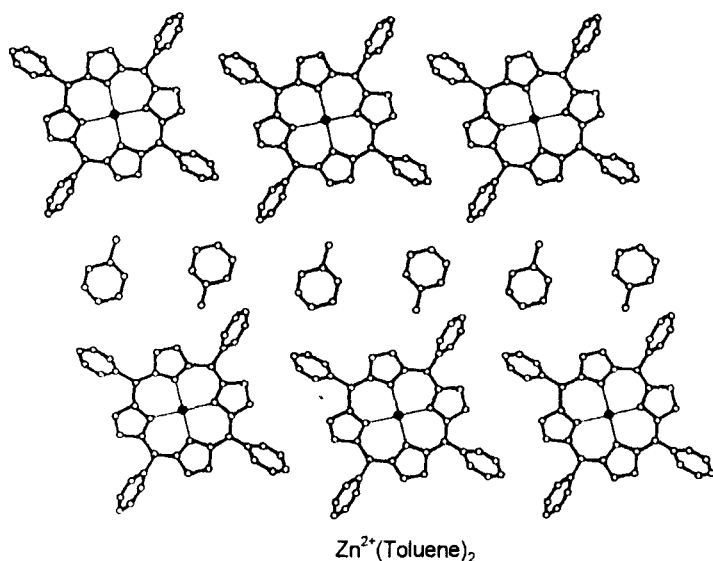


图 4 21 由含甲苯的四苯基卟啉锌(TPP)构成的卟啉海绵

卟啉金属络合物进行了广泛的研究：它是由配体桥连形成的，具有非常长的 π 电子体系，作为有机半导体和非线性光学材料备受瞩目。

低聚卟啉分子的最简单和典型的例子是氧桥键合的络合物^[146, 147]。Hoffman 等^[148]确定了 $\text{Fe}(\text{III})\text{TPP}$ 的 μ -氧代低聚物。虽然铁原子之间存在很强的反铁磁耦合， $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 夹角却为 174.5° 。^[149]酞菁可形成有效的柱状晶体^[150]。此外，许多经不饱和配体(如吡啶)架桥配位的 Fe -, Ru -和 Co -酞菁衍生物作为“串型多晶结构”聚合物为大家所熟知。Hanack 等^[150, 151]详细地阐明了其结构和电子导电性质。

Collman 等^[152]合成并表征了配体桥连聚-八乙基卟啉金属(Fe , Ru , Os)络合物(图 4. 22)。Ru-和 Os-聚卟啉经部分氧化而表现出高电导率($10^{-3} \sim 10^{-2}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$)。这些聚合物的导电性

与掺杂程度、中心金属的种类以及架桥配体有关。掺杂聚卟啉由于混合价跃迁而有很强的红外吸收。在这些聚卟啉中,电子转移只沿着金属-吡啶骨架进行,不同于大多数以前报道过的、分子中的大环对导电起辅助作用的聚卟啉分子。

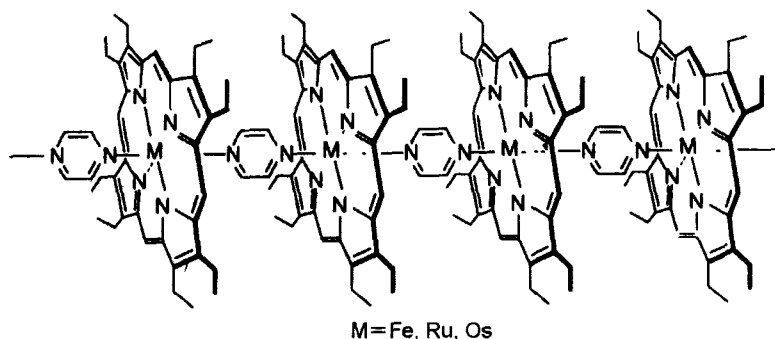


图 4 22 “串型多晶结构”聚八乙基卟啉金属络合物

含有以共价键键结的碱性基团的卟啉单体自身能通过外围取代基与邻近卟啉的中心金属之间的配位作用而形成聚合物。四(邻-烟酰胺基苯基)卟啉铁(Ⅲ)可以形成聚合物链^[153]。这种聚卟啉的 X 射线结构表明,烟酰胺中的氮与邻近卟啉中的 Fe 的配位作用促进了聚合。氯离子占据了由 4 个烟酰胺基构成的空腔内的六配位部位。

5-吡啶基-10,15,20-三苯基卟啉锌(Ⅱ)在 CHCl_3 中形成一种聚合物,通过¹H 核磁共振和荧光光谱法对该聚合物进行了表征^[154]。位于卟啉外围的吡啶与相邻卟啉的中心锌的配位作用产生了聚卟啉。研究发现,聚卟啉的晶体结构是具有锯齿形构象的长链,相对吡啶环有一个异乎寻常的 25°的倾斜角(图 4. 23)。溶液中的聚合物的结构被证明类似于固态聚合物的结构。

Anderson^[155]新近制备了一种共轭梯形聚卟啉。由丁二烯连接起来的共轭卟啉锌(Ⅱ)二聚体与 1,4-二氮杂环[2. 2. 2]辛烷形成一种非常稳定的 2 : 2 梯形络合物(图 4. 24)。NMR 环电流位移

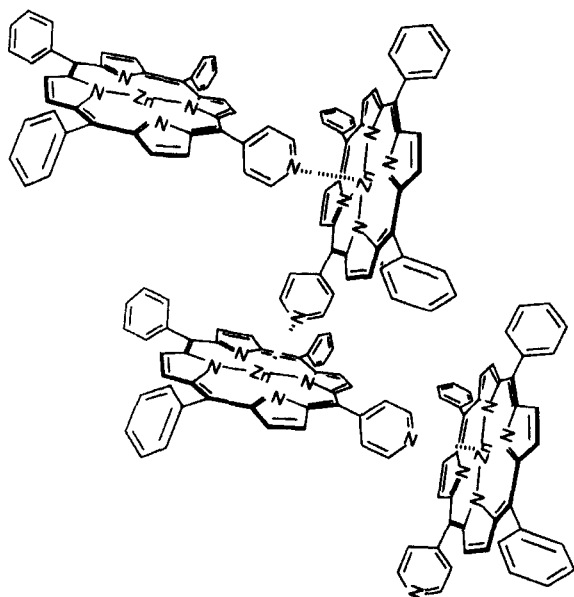


图 4 23 聚卟啉锌(Ⅱ)络合物的锯齿形构象

及激子耦合,可说明聚集体中的卟啉环是共平面的。电子光谱证明卟啉的 π 体系之间有重叠。

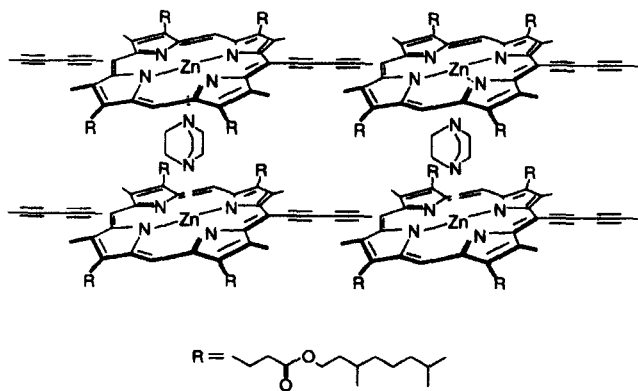


图 4 24 梯形聚卟啉的平面结构

4.3.3 两亲卟啉在水中的自组合体

1. 卟啉组合体的形态和结构

卟啉在水介质中发生自组织的最重要的条件,是在其结构中引入合适的亲水基团。PPIX(图 4.25)是一种典型的两亲分子,关于其聚集行为已经进行了几十年的研究^[156]。Alexander^[157]在水的表面制备了 PPIX 的大分子层,并指出 PPIX 分子是以竖直接取向面对面堆积起来的。这样就

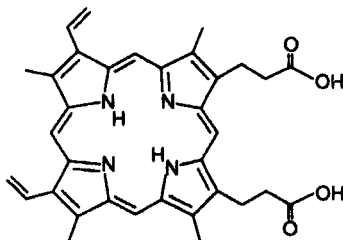


图 4 25

能够使极性羧基团位于水中,而乙烯基远离水面。这种面对面堆积模型实际上是研究卟啉聚集行为时采用的一个基本假设。PPIX 随着被稀释而有显著的光谱变化,这一点不同于介-取代的(meso-substituted)卟啉^[158]。在相同条件下对于血卟啉(HP)观测到了类似的光谱变化,而光谱变化表明 PPIX 的二聚作用常数($K > 10^5 (\text{mol/L})^{-1}$)大于 HP 的值($> 10^4 (\text{mol/L})^{-1}$)。Caughey 等^[159]指出,在存在位阻因素的情况下,2,4-位上的吸电子取代基增强了二聚作用。

最近发表了一些关于水溶液中的 PPIX 组合体特性的研究报告^[160, 161]。当 $\text{pH} > 9$ 时, PPIX 可溶于水中;在 $\text{pH} = 4.5$ 时,约有半数羧基是质子化的, Soret 带在 360 nm 和 460 nm 分裂为两个峰。虽然 PPIX 的确在水中形成了高分子量组合体,但是很难对其水系组合体进行处理,特别是电子显微术的处理。因此,迄今还从未未获得过明确的 PPIX 组合体的电子显微镜照片。

在 25% 二甲基甲酰胺(DMF)水溶液中细菌叶绿素 *a* (BChl-*a*, 图 4.26)低聚物形成直径为 15 nm、平均长度为 200 nm 的圆柱体^[162]。通过其巨大的 CD 带(圆二色性谱带),计算了这些圆柱体的结构。据估算一根纤维中含有大约 300 个 BChl-*a* 二聚体,二聚

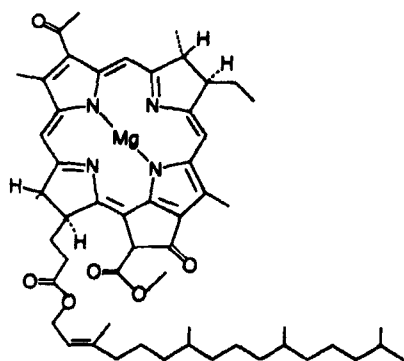


图 4 26

体之间的距离为大约 2 nm。因为 BChl-*a* 分子含有很强的氢键基团，组合体一定受到溶剂分子的吸引作用。羰基起质子受体的作用，而叶绿基侧链起增溶剂的作用。因此，整个组合体具有螺旋形扭曲着的反相胶束线的特点。

关于合成两亲卟啉在水溶液中的自组合体的形态和微观结构的表征，已发表了一些研究报告^[163, 164]。最近，Fuhrhop 等报道了由两亲卟啉衍生物构成的美丽的胶束纤维和多孔小管^[161, 165, 166]。一系列含葡萄糖酰胺基团(图 4. 27)的原卟啉衍生物在 pH 4~8 范围内形成 4~6 nm 宽的短胶束带^[161]。外消旋 D,L-甘露糖酰胺则形成较长的纤维(5 μm)。利用凝胶柱色谱法确定了纤维的分子量大于 2×10^6 dalton。其水溶液的 UV 可见光谱有一条 Soret 带，激子相互作用使谱带分裂开大约 100 nm(460 nm 和 360 nm)。这种由纯对映体构成的纤维显示出很强的 CD 谱带。根据吸收谱和 CD 谱，以激子计算为基础对卟啉纤维的结构进行了模拟。因为卟啉大环在吡咯环上有很高的 π 电子密度，而在卟啉中心有一个正穴(a positive hole)，它发生二聚作用时伴随着一个横向位移；卟啉的富电子吡咯环重叠到与之形成二聚体的另一个卟啉环的中心上。如此在溶液中形成了稳定的二聚体，并设想这些二聚体通过

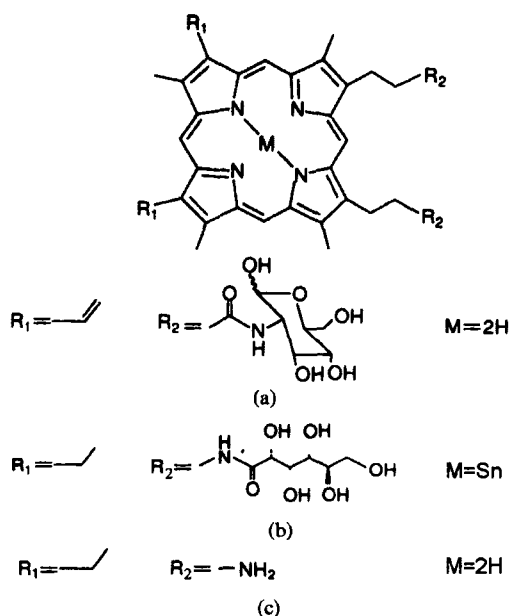


图 4.27

很强的边对边相互作用连成扭曲的带(图 4.28)。

与开链碳水化合物连接的卟啉锡(IV)(图 4.27(b))在 pH=0 的情况下形成极长的纤维,其直径为 5 nm,长度达几微米^[165]。可见光谱和 CD 谱表明了表面质子化了的单体的横向排列。位于卟啉两侧的阳离子 HCl 对起一种表面首基的作用,并使得卟啉平面可能发生水合作用,产生非常薄的卟啉纤维。

含有 2 个磷脂类基团的 PPIX 衍生物(磷脂原卟啉图 4.29(a)~(c))在水介质中也形成高度排列有序的纤维或椭圆形多层囊泡^[167, 168]。图 4.29(a)所示化合物产生高度排列有序的条状纤维(图 4.30(a))^[167],其宽度为大约 6.0 nm。这些纤维长短不一,长度在 0.1~1.5 μm 范围内。因为图 4.29(a)所示化合物的分子长度为大约 3.5 nm,可以设想,这些纤维是由叠层起来的卟啉锌

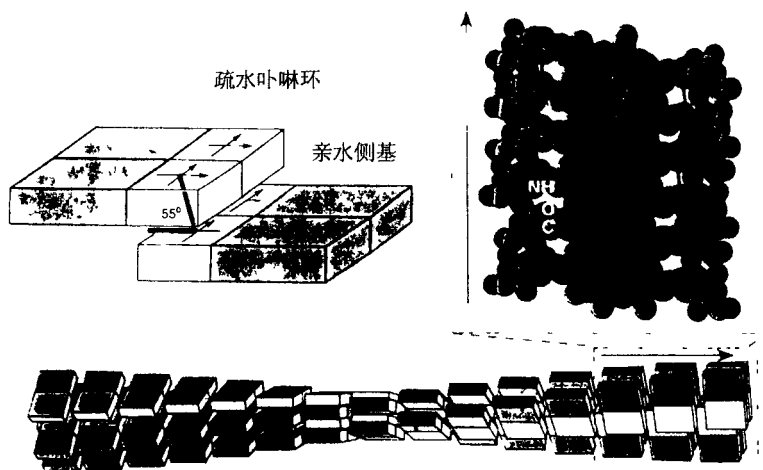


图 4 28 葡糖酰胺叶啉(图 4 27)的最佳二聚体结构及其组合体结构示意

(Ⅱ)聚集体构成的。而图 4. 29(b)所示化合物则形成了扭曲的带状纤维。由图4 29(a)所示化合物形成的脂原叶啉合铟(Ⅱ)纤维的可见吸收光谱的 Soret 带位于 $\lambda_{\max}=389\text{ nm}$ ，它与以单体形式存在的胶束分散体的 Soret 带($\lambda_{\max}=420$)相比有明显蓝移。脂叶啉铟(Ⅱ)的水分散体没有荧光，这也说明形成了 π - π 聚集体。因此，可以设想图 4. 29(a)所示含 2 个长链烷基胆碱基团的化合物形成了高度排列有序的纤维。

放置一年以后磷脂原叶啉纤维的光谱特征基本保持不变，添加 NaCl(450 mmol/L)对其光谱特征也没有影响。稀释或加热似乎不能使这种纤维聚集体发生离解。这些结果说明，长寿命的磷脂原叶啉即使在生理条件下其结构也不发生改变。

有趣的是，磷脂原叶啉纤维可自发地插入到双棕榈酰磷脂酰胆碱(DPPC)囊泡(40~50 nm)的双分子层中。对于 25 °C 时图 4. 29(b)所示纤维(40 $\mu\text{mol/L}$)与 DPPC 囊泡(2 mmol/L)的混

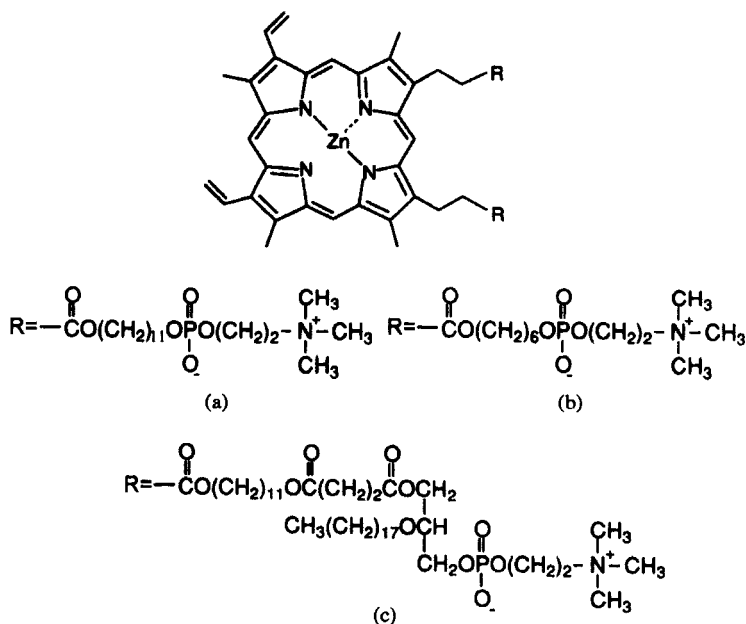


图 4 29

合溶液,其吸收光谱在 30 min 内由 386 nm 移至 420 nm。与此同时,利用透射电子显微镜只探测到了该混合溶液中直径为大约 50 nm 的单层囊泡,也就是说磷脂原卟啉纤维插进了囊泡中,卟啉分子均匀地包埋在双分子层膜中。这种混合组合体的自发形成,是由卟啉纤维与磷脂囊之间的疏水相互作用的不平衡所引起的。

另外,磷脂原卟啉(图 4. 29(c))在去离子水中经超声处理很容易被均化而形成主轴长 200~250 nm 的椭球形多层囊泡(图 4. 30(b))^[168]。各层的厚度均匀一致,约 7 nm。因为图 4. 29(c)所示化合物的分子长度为大约 4 nm,可以设想这种囊泡是由卟啉的双分子层聚集体构成的。这是单纯由 PPIX 衍生物构成囊泡的最早的例子。图 4. 29(b)所示化合物的水分散体的 Soret 带($\lambda_{\text{max}} =$



图 4 30 磷脂原卟啉纤维(a)和多层囊泡(b)的透射电子显微镜照片

本图(a),(b)分别对应于图 4 29(a),(c)所示结构(标尺 100 nm)

394 nm)与单体的 Soret 带($\lambda_{\max}=418$ nm)相比也有蓝移,说明形成了 π - π 聚集体。与经超声处理制备的球形磷脂(例如 DPPC)囊泡(40~50 nm)相比,图 4. 29(b)所示化合物的组合体的形态的特点在于其形状为椭球形并且其粒子尺寸较大。因为图 4. 29(c)所示分子的卟啉基团是一个刚性的疏水单元(其尺度为 $0.8\text{ nm} \times 0.8\text{ nm} \times 0.4\text{ nm}$, 这是利用肌酸磷酸激酶模型确定的), 卟啉环的叠层使囊泡具有小曲率。

2. 卟啉纤维的电子过程

氨乙基卟啉(图 4. 27(c))在 pH 4~6 范围内可溶于水^[166]。它的 Soret 带谱带增宽,峰值位于 370 nm。这条蓝移了的 Soret 带对应于面对面叠层的卟啉分子构型的跃迁偶极相互作用,其微酸性溶液(pH $\approx$ 6. 5)的电子显微照片表明形成了外围直径为大约 30 nm、平均长度为 800 nm 的囊泡管。在较高 pH 下,其 Soret 带分裂为 445 nm 和 360 nm 两峰,而其形态变成直径在 6~20 nm 之间的非常长的胶束棒。高 pH 下出现的 445 nm 谱带对应于被 $\text{NH}_2\cdots\text{NH}_3^+$ 氢键稳定了的横向带。鉴于在高度有序的组合卟啉中卟啉环紧密地互相缔合,研究了其光化学和氧化还原化学行为。用激光闪光激发图 4. 27(c)所示纤维的 30% DMSO 水溶液时,由单重态发生电荷分离。光照后,差示光谱在 835 nm 出现极大值,而在 660 nm 出现极小值。这与三重态光谱的情况不一致,这种差别很可能与纤维内产生一个阴离子自由基和一个阳离子自由基的电荷分离有关。为了与快速的内转换进行竞争,纤维内卟啉-卟啉之间的距离应当足够的短以便能发生非常快的电子转移。

3. 章鱼状卟啉组合体

研究者^[169~173]合成了各种金属卟啉,并将其作为血红蛋白(Hb)和肌红蛋白(Mb)的模型而详细地研究了它们在非质子有机溶剂中的 O_2 -配位特性。特别值得一提的是,两面位阻的四苯基卟啉铁(II)被认为比单面位阻的更为有效,因为大环每一侧都存在庞大的取代基,这阻碍了导致不可逆氧化的分子间 μ -氧桥二聚体的形成^[174~177]。

在环平面的每一侧各有 4 个烷基磷脂酰胆碱基团的两亲四苯基卟啉,即章鱼状卟啉(见图 4. 31),在去离子水中经旋涡搅拌很容易被分散成透明的红色溶液^[178]。用 Wihelmy 法估算出章鱼状卟啉的临界胶束浓度(cmc)为大约 1 $\mu\text{mol/L}$ 。超出此浓度时,图

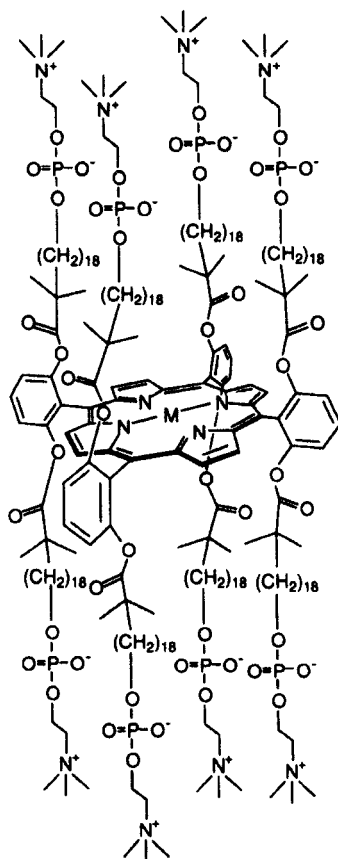


图 4 31

(a) $M=2H$, (b) $M=Zn(II)$, (c) $M=Fe(II)$

4. 31(a)所示化合物能形成宽度一致(大约 8.0 nm)的纤维状聚集体。图 4. 31 所示化合物的水分散体可产生荧光,其强度与单体分散体的荧光强度相同;对于章鱼状卟啉,没有观测到荧光猝灭现象。此外,图 4 31 所示化合物的纤维经 532 nm 光激发产生一个

三重态^[179]。在自组织卟啉聚集体中,由于卟啉环的叠层,一般观测不到稳定的三重态。对章鱼状卟啉组合体来说,存在于环平面两侧的庞大 2,2-二甲基基团阻碍了卟啉大环的完全重叠,结果是阻止了激发态的猝灭。如果在其结构中的两亲外围掺入一种电子受体,则章鱼状卟啉纤维应该会变成光活性的。

如果在章鱼状卟啉组合体(octopus-porphyrin assembly)中加入烷基咪唑和(或)磷脂分子,其形态会发生改变,形成一种完全不同的结构形态。将章鱼状氯化血红素的聚集体与过量 20 倍摩尔数的 1-十二烷基-2-甲基咪唑(DMIm)经涡旋搅拌在 1 mmol/L 磷酸盐缓冲溶液(pH $\approx$ 7.4)中分散,形成直径大约为 100 nm 的球形单层囊泡。

在氮气氛围下加入稍过量的抗坏血酸水溶液,组合体中的卟啉铁(Ⅲ)即被还原。章鱼状-血红素囊泡的铁(Ⅱ)脱氧络合物的可见光谱(血红素/DMIm,摩尔比:1/20)($\lambda_{\max}$ = 436, 535, 558 nm),当溶液暴露在氧气氛围下时,变成 O₂-加合物的光谱($\lambda_{\max}$ = 421, 545 nm)。光谱随 O₂ 气压可逆地发生变化。将 CO 气体鼓泡吹过此溶液,则 O₂-加合物变成相应的 CO-加合物($\lambda_{\max}$ = 422, 535 nm)。据估算在 25 °C 时章鱼状血红素囊泡的 O₂-结合亲和力和力 [$p_{1/2}$ (O₂), 卟啉铁(Ⅱ)有一半与 O₂ 结合时的 O₂ 分压] 为 21.33 kPa (160 mmHg)。这些结果说明,由章鱼状血红素络合物组成的分子组合体可以模拟 Hb 的 O₂ 结合特性。

4.3.4 自组装磷脂卟啉囊泡及其氧配位行为

包埋有卟啉络合物的胶束或磷脂囊泡可被当做血红素蛋白的模型^[180~183]。我们也发现了一种在磷脂双层膜中包埋有卟啉铁(Ⅱ)衍生物的囊泡,它能在生理条件下形成稳定的 O₂-加合物而起到 O₂-载体的作用,这是一种完全合成的 O₂-载体^[184]。

但是,目前把水溶液中的自组织两亲卟啉组合体中的卟啉的化学反应和聚集体微结构联系起来进行研究的报道不多。我们最

近发现,在卟啉环平面的一侧具有 4 个二烷基甘油磷脂酰胆碱基团的两亲四苯基卟啉衍生物(脂卟啉,图 4.32)可形成能在生理条件下可逆地结合氧的球形单层囊泡^[185]。我们研究了图 4.32 所示化合物形成的组合体的微观结构以及囊泡中的 O₂-结合平衡和动力学参数。

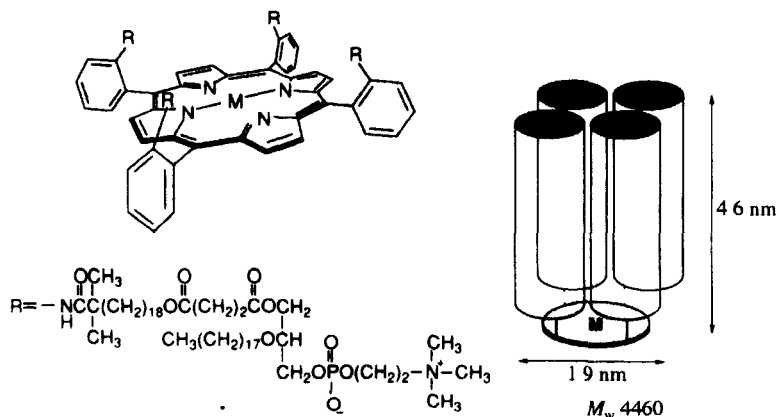


图 4 32

(b) $M = \text{Zn}(\text{II})$; (c) $M = \text{Fe}(\text{II})$

1 磷脂卟啉囊泡的微观结构

磷脂卟啉经过超声处理被分散在去离子水中(在图 4.32 中, $c \approx 10 \sim 100 \mu\text{mol/L}$)而形成直径约为 100 nm 的大小均一的球形单层囊泡(图 4.33)。上述粒子直径也与由光散射实验估算的平均粒径(94 ± 19)nm 相符。根据低温显微照片(图 4.33(b)),确定了膜的厚度为(9.5 ± 0.5)nm。因为膜的厚度对应于图 4.32(b)所示化合物的侧链长度的 2 倍,所以推测外层和内层中的卟啉部分紧密接触。

由磷脂卟啉分子的有效表面积估算了双层囊泡的磷脂卟啉堆积的几何情况。囊泡的(内外层)表面积除以图 4.32(b)所示化合

物的分子面积($2.87 \text{ nm}^2 = 287 \text{ \AA}^2$), 可以算出在它构成的囊泡的外层和内层中磷脂卟啉分子的数目(n_o, n_i): $n_o = 9670, n_i = 6160$ 。由此计算出在外层和内层中的磷脂卟啉锌(Ⅱ)分子的数目之比($X = n_o/n_i$)为 1.57。

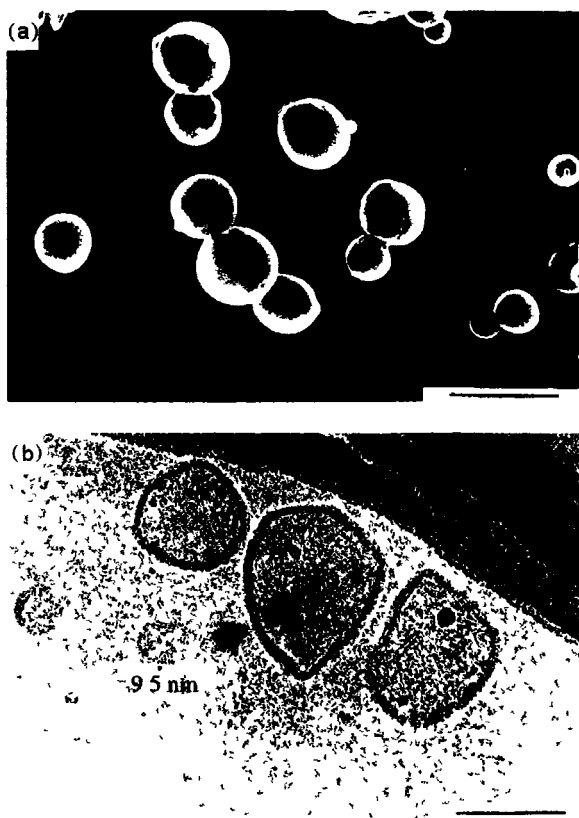


图 4 33 磷脂原卟啉囊泡的冻蚀复制品的透射电子显微照片(a)和速冻显微照片(b)

据图 4. 32(b) (标尺 a—200 nm; b—100 nm)

2. 磷脂卟啉囊泡中卟啉分子的排列

由图 4.32(b)所示化合物形成的囊泡,其可见吸收光谱 Soret 带在 438 nm 有一个主峰,在 405 nm 处有一个小的肩峰;与苯-CH₃OH (1 : 1, v/v) 溶液中的同一化合物的 Soret 带($\lambda_{\max}$ = 425 nm)相比,囊泡的 Soret 带明显红移,Q 带基本保持不变。因此, Soret 带的红移可能归因于卟啉分子的跃迁矩的横向排列^[186~189]。基于其光物理性质,这种“J-聚集体”进一步得到了证实。图 4.32(b)所示化合物形成的囊泡,其荧光发射强度虽然未被猝灭,但相对于均相有机溶液中的相应单体的荧光发射,前者稍稍红移,而且该囊泡的单重态寿命与苯-CH₃OH 溶液中的单体的单重态寿命几乎相同。

但是,与有机溶液中的单体的三重态相比,图 4.32(b)所示化合物形成的囊泡的三重态寿命要短得多。三重态寿命的缩短意味着另有非辐射衰变通道存在,这种通道起因于多卟啉的规整排列。

Schick 等^[186]报道了类似的观测结果,即含 5,10,15,20-四[4-1-辛氧基苯基]卟啉锌(Ⅱ)的支撑单层组合体有一条分裂的 Soret 带。另据 Barber 等^[188]报道,存在于表面活性剂稀水溶液(即浓度低于 cmc)中的 5,10,15,20-四($\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -邻-己酰胺基苯基)卟啉 J-聚集体显示一条红移 Soret 带($\lambda_{\max} \approx 436$ nm),并且其三重态寿命大大缩短。

图 4.32(b)所示化合物的分散体的差示扫描量热法(DSC)曲线在 56 °C 有一个增宽的峰。有趣的是该化合物形成的囊泡,其 Soret 带的峰在 20~85 °C 温度范围内显示温度相关性。Soret 带的峰的位置从 60 °C 的 $\lambda_{\max}$ (438 nm) 渐渐蓝移至 80 °C 的 434 nm, 同时吸收减弱。此外, $\lambda_{\max}$ 这种随温度改变的特性是可逆的。这表明磷脂卟啉在 55~65 °C 附近存在一种宽的相转变,并伴随有卟啉环的微小移动。

通过激子耦合计算对图 4.32(b)所示化合物形成的囊泡中卟啉基团的排列进行了估算^[190, 191]。基于磷脂卟啉上的 4 个首基的密堆积结构模型,估算出对于边对边排列来说在每个单层膜中跃迁偶极矩之间的距离(r_1)为 1.9 nm。图 4.34 为计算出的对应于 Soret 带的 S_x 和 S_y 的分裂的能级。由能级移动 $\Delta E_3(-643 \text{ cm}^{-1})$ 和 $\Delta E'_3(1514 \text{ cm}^{-1})$ 确定了 r_2 的值为 0.59 nm, 进而推算出 θ 大约为 47° 。

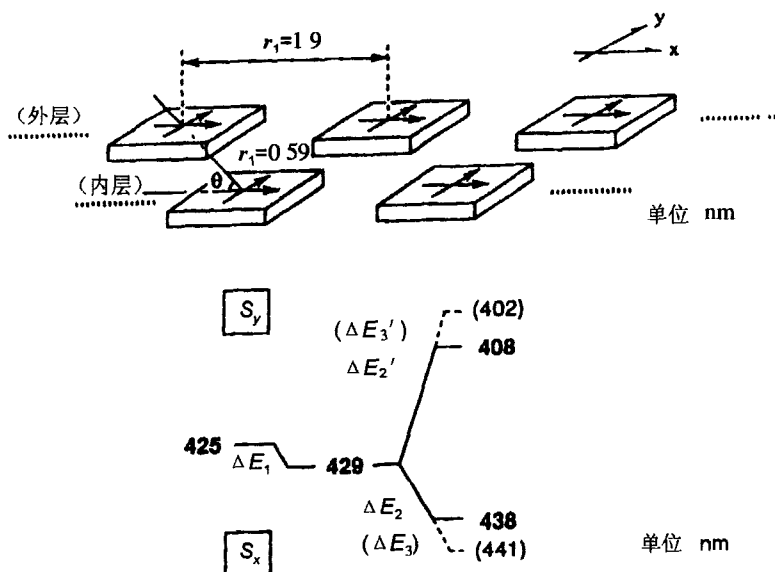


图 4.34 图 4.32(b)所示化合物形成的囊泡中卟啉环的几何堆积图示说明

3. 磷脂卟啉囊泡的 O_2 -配位性质

用稍过量的 DMIIm 作为 O_2 -加合物的轴向碱基,同样可制得磷脂卟啉囊泡。当由图 4.32(c)所示化合物形成的囊泡与氧气接触时,其铁(II)脱氧络合物的可见吸收光谱($\lambda_{\text{max}} = 445, 532$,

561 nm)转变成 O_2 -加合物的可见吸收光谱($\lambda_{\max}=432, 549 \text{ nm}$)。其光谱随着 $p(O_2)$ 的变化,可逆地发生改变。当溶液用 CO 鼓泡时, O_2 -加合物转变成相应的 CO-加合物($\lambda_{\max}=430, 532 \text{ nm}$)。据估算,在 37°C ,图 4.32(c)所示化合物的 DMIm 囊泡的 O_2 -结合亲和力 [$p_{\frac{1}{2}}(O_2)$]为 5.73 kPa (43 mmHg),稍低于红细胞悬浮液的值。在生理条件下(37°C , $\text{pH } 7.4$),这种用氧饱和了的 O_2 -加合物的半衰期为 50 h 。最为重要的是,虽然一个 Hb 颗粒(分子量 $6.45 \times 10^4 \text{ Da}$)仅能结合 4 mol 的 O_2 ,而一个由图 4.32(b)所示化合物形成的球形囊泡(分子量 8.16×10^7)能结合 $1.58 \times 10^4 \text{ mol}$ 的氧分子。

为了阐明由图 4.32(c)所示化合物形成的囊泡的 O_2 -和 CO-结合性质,利用激光闪光光解研究了结合反应动力学^[169 170, 177]。表 4.5 列出了磷脂卟啉合铁(Ⅱ)囊泡上的 O_2 -和 CO-结合反应的动力学参数。

在 DMIm 存在下,由图 4.32(c)所示化合物形成的囊泡的 $p_{\frac{1}{2}}(O_2)$ 几乎等同于 T-状态血红蛋白(T-state Hb)的值^[192 193]。但是,磷脂卟啉合铁(Ⅱ)囊泡与 O_2 的缔合和离解速率常数比 Hb 的值高 100 倍^[193 194]。据解释,这表明氧在磷脂卟啉双层囊泡的烷基部分中的扩散或通过烷基部分的扩散不阻碍 O_2 -结合反应。图 4.32(c)所示化合物分子自组织形成一种高度有序的结构,甚至在这种情况下,卟啉合铁(Ⅱ)部分也能比 Hb 更快地结合和释放氧。因而,这种由图 4.32(c)所示化合物形成的囊泡能够在生理条件下用做全合成的 O_2 -载体。

基于这些结果,含有高密度的高度有序反应性部位的磷脂卟啉铁(Ⅱ)囊泡被视为超血红蛋白的模型。此外,磷脂卟啉还可能作为一种新型分子结构被应用于生物化学反应,如利用有序双层结构进行的区域选择性氧化。

表 4 5 溶于磷酸盐缓冲溶液中的磷脂卟啉合铁(Ⅱ)囊泡的
O₂-和 CO-结合参数(25 °C)

	pH	$p_{1/2}(\text{O}_2)$ (mmHg)	$k_{\text{on}}(\text{O}_2)$ [(mol/L) ⁻¹ · s ⁻¹]	$k_{\text{off}}(\text{O}_2)$ (s ⁻¹)
Hb 囊泡(图 4.31c)	7.4	32	2.8×10^8	1.5×10^4
Hb(T-状态) ^a	7.0~7.4	40	2.9×10^6	1.8×10^2
Mb ^a	7.0~7.4	0.37~1	$(1\sim2) \times 10^7$	10~30
		$p_{1/2}(\text{CO})$ (mmHg)	$k_{\text{on}}(\text{CO})$ [(mol/L) ⁻¹ · s ⁻¹]	$k_{\text{off}}(\text{CO})$ (s ⁻¹)
Hb 囊泡(图 4.31c)	7.4	2.8×10^{-2}	3.9×10^6	0.14
Hb(T-状态) ^a	7.0~7.4	0.3	2.2×10^5	0.09
Mb ^a	7.0~7.4	$(1.4\sim2.5) \times 10^{-2}$	$(3\sim5) \times 10^5$	$(1.5\sim40) \times 10^{-3}$

a—20 °C。

4.3.5 作为氧载体的磷脂血红素微球

60 年代以来,用蛋黄卵磷脂来稳定的一种大豆乳液的水悬浮液(磷脂微球)在临床上被广泛地用做肠胃外营养品^[195]。这种脂微球经静脉注射,为肠炎、营养不良、肠胃痛或肠胃障碍以及其他一些有肠胃失常症状疾病的患者提供了一种营养源。由于磷脂微球的平均粒径被控制为大约 0.2 μm,所以观察不到微血管堵塞的现象,并且各种研究表明磷脂微球的代谢与乳糜微粒的代谢相似^[196~198]。此外,还开发了磷脂微球用做亲脂药物和非肠道造影剂载体的新用途^[199, 200]。

最近我们发现,用磷脂血红

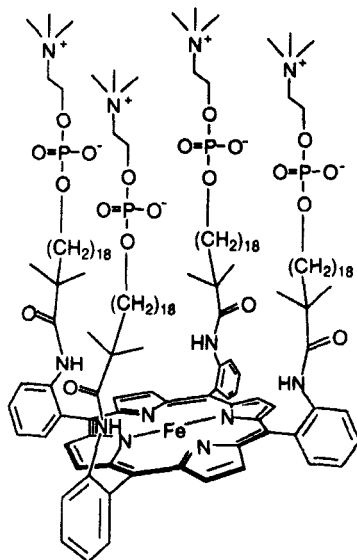


图 4 35

素(图 4.35)乳化甘油三脂(如大豆油)的 O/W 脂微球,可在水介质中形成能可逆地结合氧的红色分散液^[201]。油滴的表面覆盖有磷脂血红蛋白(O_2 -结合部位),以致可以任意控制粒径和血红蛋白浓度(即 O_2 溶解度)。本节描述了一种新型精细分散的磷脂血红蛋白微球的溶液性质、 O_2 输运能力以及在生物循环体系中的性能。

1 磷脂血红蛋白微球的物理化学性质

根据 TEM 照片(图 4.36),估算出磷脂血红蛋白微球的平均粒径为大约 $0.1\ \mu\text{m}$ 。磷脂血红蛋白微球悬浮液很稳定,在 $4\sim 25\ ^\circ\text{C}$ 能贮存几个月而不出现沉淀并且粒径保持不变。表 4.6 总结了磷脂血红蛋白微球的物理化学性质。特别值得指出的是,这种悬浮乳液的粘度($1.2\ \text{cP}$ ^①, $[\text{血红蛋白}]=10\ \text{mmol/L}$)很低,比人体血液的粘度($4.5\sim 5.5\ \text{cP}$)低得多。这是磷脂血红蛋白微球最重要的特点,也是它在体内用药方面所具有的巨大优势。

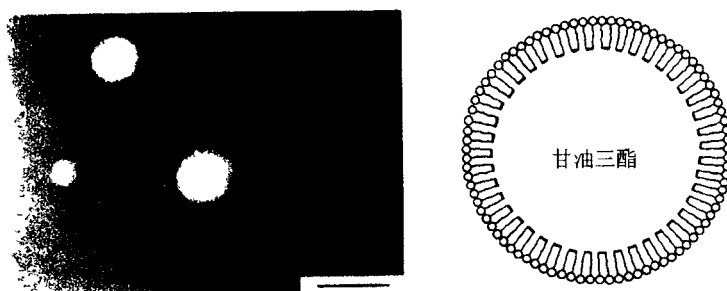


图 4.36 磷脂血红蛋白微球的透射电镜照片

(标尺 $100\ \text{nm}$)

磷脂血红蛋白微球的比重几乎与盐水的比重($d\ 1.001$)一样。通过加入甘油或 NaCl 可将其渗透压调至生理值(大约 $40\ \text{kPa}$,

① 泊(P)为非 SI 单位,应使用帕[斯卡]秒($\text{Pa}\cdot\text{s}$); $1\ \text{Pa}\cdot\text{s}=10\ \text{P}$, 则 $1\ \text{cP}=1\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ ——编辑注。

300 mmHg)。磷脂血红素微球悬浮液([血红素]=10 mmol/L)的胶体渗透压为<2 mmHg。加入水溶性聚合物[如葡聚糖(Dex, 分子量 40 000)或人体血清蛋白(Alb)]可将之调节为等同于人体血液的胶态渗透压(25 mmHg)。这些水溶性聚合物的最佳添加量为 Dex: 2%(wt.), Alb: 5%(wt.)。操作过程中没有观察到粘度的增大。通过测量混合溶液的粘度,初步评估了脂血红素微球悬浮液与血液的相容性。甚至在磷脂血红素微球与人体血液以体积比 1:1 相混的情况下也没有观察到聚集和(或)沉淀,并且其表观粘度保持为 2.5 cP (剪切速率: 230 s⁻¹)。此结果表明脂血红素微球具有很高的血液相容性。

表 4.6 磷脂血红素微球悬浮液的溶液性质

		d	粘度 ^a (mPa · s)	OP (mOs m/kg)	COP (mmHg)	氧溶解度 (毫升氧/100 毫升)
LH-M[LH]	5 ^b	0 998	1 1	280~300	≈2	14
	10 ^b	1 001	1 2	280~300	≈2	25
	15 ^b	1 003	1 5	280~300	≈2	36
人血	1 055~1 065	4 5~5 0	280~290	25		23
血清	1 027	1 33	285±11	≈2		2
生理盐水	0 999	0 75	285	0		2
精制磷脂(Intralipid)	0 981	1 5	285	2		2

a—37 °C。表中原用单位 cP,现改为 mPa · s, OP 渗透压, COP 胶体渗透压。b—mmol/L。

2. O₂ 在磷脂血红素微球中的溶解度

磷脂血红素微球的表面覆盖有作为 O₂ 结合部位的磷脂血红素,因而可能通过改变配方或微球的直径任意地控制 O₂ 在其溶液中的溶解度。人体血液悬浮液的血红素浓度为 9.2 mmol/L,这决定了其 O₂ 溶解度为 23 ml/(100 ml 介质);但是,磷脂血红素微球悬浮液中可溶解更多的氧,O₂ 的溶解度依赖于血红素浓度。溶于磷脂血红素微球悬浮液([血红素]=10 mmol/L)的氧气的体

积测定值实际上与计算值(25 ml/(100 ml 介质))相符合。此结果也表明磷脂血红素可结合等摩尔的氧,即氧在磷脂血红素微球悬浮液([血红素]=15 mmol/L)中的溶解度能达到 35 ml/100 ml 介质,远高于氧在人体血液的溶解度。另外,磷脂血红素微球粒径很小,大约比红细胞直径的 1/80 还要小,并且其粘度也较低。因此,磷脂血红素微球能促进循环并且可以更好地利用侧肢微循环。如今,在心肌血栓或脑血栓病人出现出血性休克以及其他类似情况下,施用磷脂血红素微球悬浮液可能取得满意的疗效。

图 4 37 是磷脂血红素微球与氧的结合平衡曲线,其 $p_{1/2}(O_2)$ 被调至大约 40 mmHg,稍低于人体血液的值。这说明在混合溶液中完成了氧从合成血红素到血红蛋白的有效传递。磷脂血红素微球的 Hill 系数(n)为 1.0;但是磷脂血红素微球从肺($p_{1/2}(O_2) \approx 110$ mmHg)输运 O_2 至肌肉组织($p_{1/2}(O_2) \approx 40$ mmHg)中的 Mb 的效率几乎与 Hb 一样。其 $k_{on}(O_2)$ 和 $k_{off}(O_2)$ 的值分别高于 Hb 的对应值。因此,与 Hb 的情况相比, O_2 分子在合成血红素上缔合和离解的速率更快,甚至在二者的混合体系中也是如此。

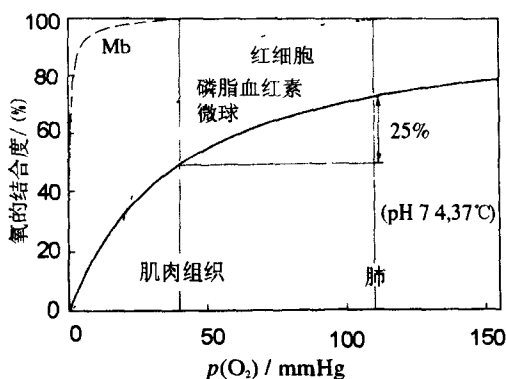


图 4 37 磷脂血红素微球的氧结合平衡曲线

3. 作为 O₂ 载体的生物循环体系

通过对发生了出血性休克的狗进行脂血红素微球分散液与血液的换注,研究了磷脂血红素微球分散液作为一种红细胞代用品在动物体内对 O₂ 的输运能力。用于体内试验的样品([血红素]=5 mmol/L)预先用一种无热原醋酸纤维素膜过滤几遍。对 6 只比哥猎狗(8 kg)施行麻醉,使其处于麻痹状态。每只狗分别被插入一条带袖口的气管内导管,外连 Harvard 呼吸器,用机械方法与周围的空气进行换气。一条 Swan-Ganz 导管穿过颈静脉插进肺动脉,并使一条动脉导管与股动脉相连。然后将 30 ml/kg 的血通过这条动脉导管引到体外。30 min 以后,通过静脉将 30 ml/kg 的磷脂血红素微球溶液(125 ± 23)nm(总量为 240 ml)注射到狗的血流中。

在这种由血液和完全人工合成的红细胞组成的混合体系中,没有观察到溶血作用、血液凝固以及血小板聚集。图 4.38 为血流中的磷脂血红素在血管中的残留量。据估算,磷脂血红素的表观半衰期(50%磷脂血红素消失的时间)为大约 12 h,这在最低程度上达到了红血球代用品应有的水平。注射以后磷脂血红素微球的平均粒径经过长达 5 h 的时间不发生变化,表明在血流中磷脂血红素微球的稳定结构得到了保持。

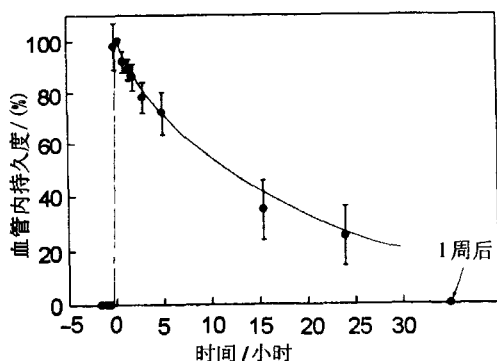


图 4.38 磷脂血红素微球在血流中的循环寿命

从抽出的血液中取一些上层清液,分别向其中鼓泡通入氮气和氧气,其可见吸收光谱发生不同变化,分别对应于磷脂血红素微球的脱氧与含氧两种存在形式。这表明磷脂血红素微球能将氧传递到血流中。

抽血 30 min 以后,心输出量(Q)降至 0.5~0.6 L/min,这相当于对照水平的 30%~34%。注射磷脂血红素微球悬浮液时,已降下来的 Q 值立即回升。回升后的 Q 值与对照值的比为 67%。此比率几乎等于注射生理盐水所对应的比率(对照水平的大约 70%)。用磷脂血红素进行换注,对 pH 和 $p(\text{CO}_2)$ 没有影响。

由 Q 、磷脂血红素或 Hb 浓度以及动脉和静脉 O_2 饱和度 [$S_a(\text{O}_2)$ 和 $S_v(\text{O}_2)$], 可以计算出磷脂血红素和 Hb 的耗氧量 [$V(\text{O}_2)$].

$$V(\text{O}_2)(\text{磷脂血红素}) = Q \cdot [\text{磷脂血红素}] \cdot [S_a(\text{O}_2) - S_v(\text{O}_2)] \quad (4.16a)$$

$$V(\text{O}_2)(\text{Hb}) = Q \cdot [\text{Hb}] \cdot [S_a(\text{O}_2) - S_v(\text{O}_2)] \quad (4.16b)$$

降下来的总耗氧量在注射磷脂血红素分散体以后立刻回升。此外,磷脂血红素微球的耗氧量占总耗氧量的大约 15%,这与磷脂血红素的浓度比率相符。这些结果说明,可以通过控制磷脂血红素浓度或换注体积来调节全合成体系的 O_2 消耗比率。

4.4 MMC 的催化作用

4.4.1 基本概念

4.4.2 以有机高分子为载体,基于单核过渡金属络合物的催化剂

4.4.3 涉及过渡金属簇的高分子体系

4.4.4 无机物载荷的过渡金属络合物

4.4.5 结束语

4.4.1 基本概念

目前我们已经知道,键合于高分子配体上的过渡金属络合

物有许多用途,本书各章对此进行了详尽的论述;作为多相化催化剂的应用当然是其最具吸引力的应用之一,在这方面已做了大量的研究工作^[202~204]。显然,催化的许多方面涉及了高分子-过渡金属络合物;因此,本书各章多次论及这些方面的性质,就连主要讨论合成或表征的章节(如第二章)也是如此,而在关于生物体系中的高分子金属络合物(第三章)、以高分子金属络合物为媒介的电子过程(第四章其他小节)以及高分子金属络合物的光诱导过程(第五章)的各章节中,这一点尤为显著。

本节集中考察具有催化作用的高分子金属络合物体系以及高分子金属络合物催化剂的制备方法。此外,也提及了主要用于烯类化合物的传统催化体系。所讨论的催化过程一般涉及异构化反应、氢化反应、羰基化反应、低聚反应以及聚合反应。

在过去几十年里,交联和线型有机和无机聚合物被广泛用于制备多相过渡金属催化剂(2.2, 2.3及2.4节)。与相应的可溶单体类似物一样,通过载体的功能化可引入配位基并通过配位键键合过渡金属络合物。

这些研究的主要目的是为了制备新型催化体系,使之既具有作为均相催化剂典型特点的良好活性、选择性和可重现性,又具有多相催化剂易分离和易回收的优点。

当配位键合于聚合物上的金属中心的结构与配位于单体的金属中心的结构相同时,聚合物基质产生的庞大空间位阻(2.1节)会使催化活性降低,体系在适当的溶剂中的溶胀或溶解只是部分地减小了空间位阻。这个情况表明,与传统的惰性载体不同,高分子配体可能通过与溶剂介质发生物理相互作用而改变催化行为,从而调节反应速率。此外,高分子基质可能影响立体选择性和形状选择性,二者均源自立体结构和几何形状。当高分子配体在位于活性部位的金属中心的周围产生一种特殊的立体环境时,可以观测到对立体选择性的影响,这在溶液中或在多相体系中均可能发生。一些典型例子已是众所周知,但是在这方面仍有更多

的工作需要做。这一思想明显体现在：可通过使用光活性聚合物配体，或者通过将光活性金属络合物固定在聚合物基质上来实现制备用于不对称合成的催化剂^[205, 206]。此外，附载于交联聚合物上的金属络合物这种多相体系可以实现形状选择性，通过调节交联的程度和类型可以控制此体系中的微孔的大小。

适当设计高分子配体的分子结构或网络结构可使高分子配体具有刚性。这提供了稳定活性中间体的有效方法，从而可分离和鉴别活性中间体。实际上，各种金属形式(中的一种)沿着聚合物骨架孤立地固定下来，聚合物骨架的刚性阻止了活性中心之间的双分子相互作用，结果是金属形式的寿命通常变得更长。

因而，这类多相化体系能提供有关用相应的均相催化剂进行的同一反应的机理信息，而均相催化反应中不稳定的活性中间体则不能被分离。另外，通过提高活性物质的稳定性，有可能制备出在回收过程中保持其活性的催化体系。已有一些研究报道，制备了不饱和配位的聚合物金属络合物，这种多相络合物的催化性能有所提高。

据报道，在聚合物基质内形成精细分散的各种金属形式，包括孤立原子和簇(2.4节)，与由高分子配体所提供的功能团非常高的局部浓度(这能导致存在于金属前体中的小分子配体能被较彻底地置换)有关。由此产生的“裸”金属原子，作为孤立的金属原子或簇(这要视涉及的化学形式而定)被聚合物通过配位作用包埋和稳定^[207]。

早先的一篇论文^[208]讨论了高分子-过渡金属络合物对催化作用的聚合物效应。该论文指出，高分子配体能影响金属络合物的结构而产生非常特殊的(结构)情况，其中仅在少数情况下单体均相体系与聚合物为载体的多相体系之间存在相同的结构。

将前述概念考虑在内，分三种不同的情况考察了聚合物对催化性能的影响。

(1) 过渡金属原子在与有机聚合物形成的高分子金属络合物

中保持单核结构。这种结构或者与在单体类似物中形成的结构基本相同,或者由于沿着有机聚合物的高分子骨架存在许多键合基团,因而形成的结构类型与只含一个金属键合部位的小分子配体的结构不同。

下面将重新考察这种情况,对有关确切的结果略作概述并详细地考察新近的研究数据及其是否与上述定义框架相符。

(2) 高分子对过渡金属原子以及金属簇的包裹。这些体系可能具有与金属原子相似的催化行为,可以认为催化是其可能的用途之一^[209]。

(3) 附着于广义上的无机高分子体系(因而也包括二氧化硅、氧化铝^[210]和沸石^[211])的过渡金属催化剂。

另外值得一提的是,最近 Pomogailo 发表的文章^[212]全面地描述了被聚合物固定的络合物的催化特性。该综述也涉及和注意到了 MMC 的独特的结构特点所起的极为重要的作用(如 2.1 节所讨论过的)。

4.4.2 以有机高分子为载体,基于单核过渡金属络合物的催化剂

1. 与单体类似物相同的结构

当聚合物金属络合物具有与单体类似物的结构相似的特定结构时,其均相性质使能在基质上形成的活性中心的数目减少,因此通常观测到的是较低的催化活性。此外,位阻效应变得更加显著,这进一步导致反应速率的降低,对于庞大试剂来说此现象尤为显著。研究者对多种材料进行了观测,其中一个非常典型的例子是 $\text{Ru}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2(\text{PPDPS})$, 式中 PPDPS 表示具有不同分子量和立构规正度的线型聚苯乙烯试样的含膦基单元。这种络合物被用于催化 1-丁烯在液体介质(甲苯)中转变成 Z-和 E-2-丁烯的异构化反应。所用介质能溶解与三苯基膦形成的单体络合物,但是却只能使各种聚合物催化剂发生溶胀。据观测,反应速率随所用含膦基配体的不同按下面次序递减: $\text{PPh}_3 >$ 小分子量无

规立构 PPDPS > 高分子量无规立构 PPDPS > 高分子量全同立构 PPDPS (其中 PPDPS = 聚-对-二苯膦基苯乙烯)。这些结果清楚地表明, 聚合物配体被液体反应介质溶胀的程度越高, 则有效的反应部位相应较多, 从而有助于聚合物固定催化剂具有接近均相体系(其中所有的 Ru 原子都起催化部位的作用)的活性^[213]。

当然, 上述情况是在特殊的聚合物配体-金属络合物反应中提供了与单体体系相同的金属环境, 并且是在聚合物起化学惰性载体作用的前提下观测到的。实际上还可能涉及与高分子结构有关的其他因素, 因而催化过程受到若干种聚合物效应的影响^[208]。

附着于聚合物上的单核铑络合物在一些反应(如异构化反应^[214]、氢化反应^[215~217]、吡啶的合成^[216]及过氧化氢的加氢甲酰化和分解^[217])中能起催化剂的作用。

$\text{RhCl}(\text{PPH}_3)_3$ 结合于诸如具有不同交联度(1%~4%)的二苯膦化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物之类的聚合物膦上, 用于烯烃的氢化反应时, 提高了相对环烯而言对线型 α -烯烃的选择性^[218]。这说明存在缘自聚合物载体多孔性质的形状选择性。

同样, 就聚羧酸合三苯膦铑络合物^[219]来说, 虽然局部金属络合物结构与单体类似物相似, 然而却观测到了相对较多的具有较长寿命的不饱和配位的金属形式, 这是聚合物配体的刚性所致, 因此聚合物体系对于烯烃的异构化和氢化的催化活性有所提高。这些聚合物体系对于 PPH_3 被 CO 配体的部分取代具有与均相类似物相同的敏感度, 从而证实二者具有相同的化学机理^[219]。

对于由炔和腈合成吡啶的反应而言, 附着于各种树脂上的环戊二烯基铑络合物的催化活性与辅助配体的种类和聚合物的交联密度无关。但是, 它的活性和化学选择性低于单体类似物所催化的均相反应^[216]。

另外, 有人考察了结合于二乙烯基苯交联的膦化聚苯乙烯上的铑(I)络合物催化 1-庚烯加氢甲酰化反应的情况。该催化剂经若干次循环使用之后便失去活性。对此现象的解释是, 由于不断有

Rh(I)被氧化而导致铑的损失以及膦配体结构的某种改变^[220]。

此外,还必须考虑聚合物载体的链移动性对温度的依赖关系的物理效应^[221]。对于键合于三种类型的用二乙烯基苯或乙二醇二丙烯酸酯交联的膦化聚苯乙烯上的铑络合物观测到了这种效应。对于柔性聚合物载体以及键合于这种聚合物上的铑络合物催化剂分别观测到了玻璃化转变,用于乙烯催化氢化时的 Arrhenius 曲线出现不连续下降,但是对于键合于高度交联的刚性聚合物上的铑络合物,玻璃化转变以及这种催化活性的不连续性都未能探测到。由于受聚合物网络的微观布朗运动的影响,乙烯络合物的稳定性和配位状态发生变化,并就此讨论了可逆的活性下降。

在键合于含伯醇基团的树脂上的三钨簇所催化的丁烯异构化反应中也观测到了树脂对于催化活性产生的“负面”物理效应^[222]。红外分析表明,配位的各种金属形式的结构与相应的单体类似物基本相同,但是后者具有比前者高得多的活性。

除了前述与载体物理行为有关的微观效应之外,还可能在分子水平产生其他效应,特别是如果聚合物中含有不参与金属键合并且能对催化过程产生协同效应的功能团,例如通过与基质发生特殊的相互作用而使试剂具有很高的局部浓度,或者通过控制减活化反应可能导致这种分子水平的效应。这方面值得考虑的例子包括 $\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 与分别含有二苯膦基、羧基或同时含有这两种基团的聚苯乙烯-二乙烯基苯树脂反应而制备的三种负载性催化剂。对羧酸盐基和羰基的红外特征振动谱带的分析表明,铑络合物在固定之后的结构与起始络合物的结构相似。这些体系已被用做醇类脱氢反应的催化剂,已知这类反应在自由羧酸的存在下能被激活^[224]。与均相催化剂相比,附着于树脂上的络合物的活性通常有所下降,考虑到后者扩散受到的限制,其活性的下降也在预料之中。此外,还观测到了聚合物配体结构的影响,含膦载体上的催化剂比仅含羧基的载体上的催化剂具有较高的活性。

附载于聚羧酸盐基质上的钌(Ⅱ)络合物被用做醛氢化反应(以醇为氢源)的催化剂。在此情况下, $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 与羧酸树脂或无规立构聚丙烯酸反应而制备的复相体系中存在的过量的自由羧基会增加醛的副反应。增加多相催化剂中的金属载量,可以部分地克服这一缺点。只有通过采用一种完全不同的制备金属-聚合物体系的路线,才能使多相体系的催化活性和选择性接近均相羧酸化钌络合物的水平。这种方法是基于双(丙烯酸酯基)双(三苯膦) $\text{Ru}(\text{Ⅱ})$ 单体与甲基丙烯酸甲酯和 1,4-丁二醇二丙烯酸酯的共聚或三元共聚^[225]。

在聚合物载体上附着的螯合配体一般能使形成的多相体系具有与单体类似物相似的结构和催化行为^[208]。近来有人将这一想法应用于聚合物附载的钌(亚丙基二胺)。首先,以 3% 和 10% 二乙烯基苯-苯乙烯共聚物多孔珠粒为起始物,经过双功能团配体的顺序结合制成聚合物配体,然后用功能化的载体处理金属盐^[226]。

类似的方法被用于钯(Ⅱ)络合物,采用的是相同的功能化聚合物载体。以环己烯的氢化为模型反应,对这种催化剂进行了测试。文献[227]报道了温度、浓度、基质以及溶剂量对催化行为的影响。通过改变温度,可以估算活化能的值。结果发现,用聚合物催化剂比用小分子类似物活化能低。

在制备多相化镍催化剂时,原来采用的是将三苯基膦配体的苯基与聚苯乙烯树脂键合的化学方法,但为了得到结构更清楚、较少受到空间约束的、密集的金属中心,这种方法被下法取代,即将三苯基膦与双齿 P/O 配体形成的螯合环上的一个碳原子键合^[228]。通过螯合配体的苯环或者树脂与螯合配体之间的聚亚甲基间隔基,(分别)将螯合配体与聚苯乙烯结合(图 4.39)。

有人用每克含 0.01~0.2 mmol 螯合基团的微孔和大孔树脂在甲苯中与 $\text{PPh}_3\text{-Ni}(\text{COD})_2$ 加合物作用。用附载的镍催化剂可得到高分子量聚乙烯;而同样情况下,用同类均相催化剂只可得到乙烯低聚物。树脂的高分子结构对结合于其上的催化剂的活性影响

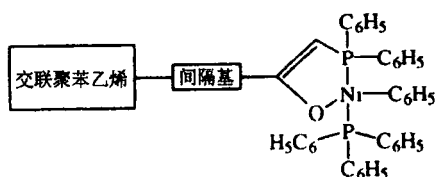


图 4 39 通过内错盐式配体的 —CH— 基团结合于
聚合物基质上的 Ni 络合物

很大,从而说明物理效应是造成均相低聚反应催化剂转变成多相聚合反应催化剂的原因。这种考虑及合成工艺说明在聚合物基质中金属形式具有与单体类似物相同的结构^[229]。

无论如何,应该强调催化行为存在很大差异这一现象清楚地表明过渡金属络合物被结合到了聚合物基质上。所成的键必须足够强从而在催化反应的过程中不受影响。

固定于磷化聚(苯乙烯/二乙烯基苯)载体上的镍(0)磷络合物显示了不同的情况。实际上,通过四(三苯磷)镍与二苯磷化交联聚苯乙烯之间的磷交换制成的络合物用于丙二烯聚合反应产生的低聚物混合物与均相催化反应的产物相同。在没有自由三苯基磷的情况下,选择性得到低聚物的反应不能由溶液中的自由 $\text{Ni}(0)$ 所催化,表明反应过程中发生了磷配体的配位作用^[230]。

Sherrington 和 Tang^[231, 232]最近对聚合物载体上的 Wacker 型催化剂进行了深入的研究,分别采用具有聚苯并咪唑骨架、聚苯乙烯骨架以及聚丙烯腈骨架的配体制备了几种不同的催化剂(图 4.40)。作者总结指出,这些络合物与 CuCl_2 助催化剂在正常的 Wacker 氧化条件下用于氧化癸烯-1,主要生成甲基酮。在某些情况下,其活性超过了 $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ 这种典型的小分子催化剂。采用刚性较高的氰甲基化聚苯并咪唑,获得了活性最高的催化剂。这些金属中心中有一些可能是不饱和配位的;然而,这种催化剂在高达 $\approx 400^\circ\text{C}$ 的温度下显示出突出的热-氧化稳定性。此

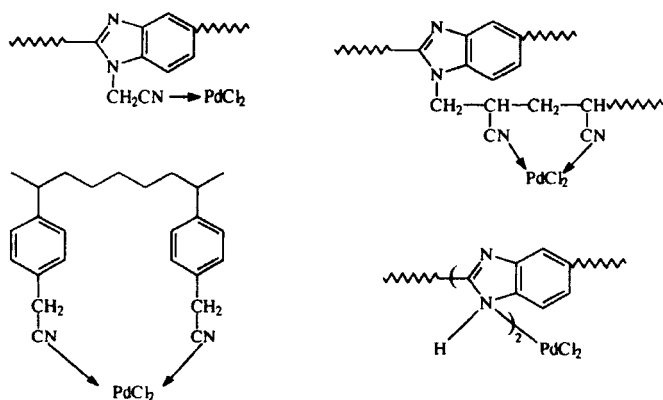


图 4 40 聚合物载荷的 PdCl_2 , Wacker 催化剂^[231]

外,这种聚合物载体上的催化剂在高温下($\approx 120^\circ\text{C}$)保持高活性,不需要添加盐酸以避免出现 $\text{Pd}(\text{O})$ 络合物的不可逆沉淀,这完全不同于均相 PdCl_2 的情况。固定在聚合物上的 $\text{Pd}(\text{O})$ 络合物似乎是“部位-分离的”、且不能发生聚集,因而容易发生再氧化。

这种聚合物载体上的催化剂被重复循环若干次,其活性在前三次循环后有一个初始下降,然后基本保持恒定。在首次反应中出现 Pd 的流失,但是这很快被抑制住,经过 6 次循环之后,每一循环 Pd 损失仅 $\approx 1 \times 10^{-6}$ (1 ppm)。

在第一次循环中加入 CuCl_2 以后就不需另外添加 $\text{Cu}(\text{II})$, 因为析出的聚合物载荷的 $\text{Pd}(\text{II})$ 络合物中就存在足够多的助催化剂,以完成后面的循环。1-烯烃转变成热力学稳定的内烯烃的异构化反应比氧化反应快得多,但主要产物是 2-酮。少量固定浓度的 1-烯烃被快速氧化,同时,烯烃平衡发生移动以保持氧化反应的进行;几乎可以肯定氧化反应是这一过程的结果。高级烯烃直接氧化成高级酮的反应进行得更慢,但是这一反应很重要。这些结果说明荷载于聚合物上的 PdCl_2 作为催化剂具有一些优点,虽

然这类聚合物荷载的金属络合物的结构与均相 $\text{Pd}(\text{I})$ 络合物相似^[231, 232]。

van Leeuwen 等人^[233]制备了新型的聚合物附载的钨加氢甲酰化催化剂, 其中配体是由亚磷酸盐键合到苯乙烯共聚物上制成的。他们与小分子类似物对比, 研究了链载量对于三种类型的共聚物荷载的钨加氢甲酰化催化剂的活性和形成络合物的影响。含最庞大亚磷酸基团的聚苯乙烯体系显示出与小分子类似物相同的催化活性。只有一种亚磷酸盐可与钨络合物形成活性的络合物, 但是此络合物与一种不含亚磷酸盐配体的钝性络合物之间存在的平衡使之不能在连续式反应器中使用。

苯乙烯与不太大的 3,3',5,5'-四叔丁基联苯(基)-2,2'-2,2'-双基 对-乙烯基苯亚磷酸盐(3,3',5,5'-tetraterbutylbiphenyl-2,2'-2,2'-diyl-*p*-vinylphenylphosphite)的完全无规共聚物用做聚合物载体时, 链载量对催化剂形成络合物有很大的影响。因而, 尽管高链载量能形成中等活性的双亚磷酸盐络合物, 低链载量却形成活性的、便于使用的单亚磷酸盐络合物。这种共聚物载荷的催化剂对于环烯烃加氢甲酰化的活性与小分子量类似物对于苯乙烯加氢甲酰化的活性一样高。但用这种聚合物附载体系催化时, 反应速率比用小分子类似物时要慢。

二氧化硅接枝、聚合物键合、亚磷酸盐改性的钨络合物可以用于在连续式反应器中, 在中等压力($p(\text{CO}/\text{H}_2) = 3 \text{ MPa}$)和温度($T = 100^\circ\text{C}$)下的苯乙烯的加氢甲酰化, 在至少超过 10 天的过程中反应仍以恒定的转变速率进行。关于烯烃的加氢甲酰化, Pan 和 Zong^[234]报道, 含 Pt-Sn 络合物催化剂(采用一些含有作为配位原子的 P, N 或 S 原子的线型和交联聚合物配体)催化, 生成线型醛的选择性高达 95%。

将聚合物-金属络合物用做氧化过程的催化剂, 业已进行了大量的研究。关于这些体系, 在其他章节已有较详细的论述, 出于内容完整性, 这里仅简略地提一下。实际上, 这些体系与电子转移过

程(4.3 和 4.5 节)和生物体系(第三章)密切相关。

据报道, 聚合物配位的钴-Schiff 碱络合物^[235]以及聚(1-乙烯基-2 吡咯烷酮)和葡萄糖固定的正铁血红素单(-N-咪唑)-衍生物^[236]能快速并且可逆地结合氧分子。利用相同的机理设计开发了一种载体上的催化剂, 其循环性能优于迄今已报道的任何一种均相体系。这种催化剂由聚(吡咯锰卟啉)膜电极组成, 它被应用于氧分子对顺-环辛烯和 2,6-二-叔丁基苯酚的电辅助氧化反应^[237]。从金属离子($Mn(III)$, $Cr(III)$, $Fe(III)$)键合于聚合物 Schiff 碱骨架上所构成的高分子体系, 也获得了同类催化剂。这些体系对于烯烃的环氧化作用具有活性, 添加芳胺则可提高其活性。这些碱可与金属在轴向位置配位并且容易形成金属氧合络合物^[238]。

用于催化氧化过程的高分子铜络合物曾得到广泛的研究^[204-239], 此领域又有新的例子出现。据报道, 用于催化氧化反应的高分子铜体系(对其中的高分子配体加以设计则可促进催化过程各基本阶段), 其催化性能和重复使用性能有所提高。

这些例子涉及在 4-乙烯基吡啶-N-乙烯基吡咯烷酮共聚物的存在下氢醌的氧化^[240], 以及用侧链上以共价键键合有硝酰基团的聚苯乙烯载荷的 $Cu(II)$ 催化氧化苊醇^[241]。

一些铜-胺-纤维素络合物被用于多种有机物的可控选择性自氧化^[242]。

土田^[243]研究了各种用于氧化和电子转移过程的聚合物键合的过渡金属络合物。第四章其他小节对此已有详细讨论。

最后, 提一下键合于含多齿配体的聚苯乙烯树脂上的氧砷络合物。最近将其用于催化叔丁基过氧化氢氧化亚砷成砷的反应时的催化活性的研究^[244]。将水杨醛肟、3-2(噻吩-1,1,1-三氟丙酮)或者邻-亚苯基-双-水杨酸亚胺键合到交联聚苯乙烯上, 可得到所需要的高分子配体。这种高分子络合物的活性^[244]接近或低于均相单类似物的活性, 但是前者能以几乎相同的活性被重复使用至少三次。

2. 与单体类似物不同的结构

如前所述,相对于单体类似物,高分子配体提供了较为复杂的(结构)情况,这通常会对催化性能产生影响。实际上,对高分子配体来说,不饱和配位络合物(复相催化剂的特征)容易形成,配体的高分子性质可能引起位阻效应,反应中间体被稳定,还会形成意料不到的金属环境;这些情况可能导致高反应性、不同的选择性、长寿命的活性物以及新型催化反应。

为了解释在一些情况下对附着于膦化聚苯乙烯树脂上的过渡金属络合物观测到的高活性,于1972年提出了不饱和配位金属络合物的概念^[245]。对于 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 与含羧基聚合物形成的络合物,提出了同样的解释。将P/Ru比率降至2以下时,这些络合物的催化活性便得以提高^[219],这也是根据单体模型的化学计量法预期的结果。

在以前描述过的例子中观测到了一种或几种高分子效应,因此难以确定聚合物载体上的催化剂中的活性物与它们在单体类似物中的性质是否相同。

一种值得一提的典型方法是通过聚合物设计而获得活性部位的结构特征。关于具有特别设计的活性中心结构的配位聚合物吸着剂和金属-高分子络合物催化剂(的三维结构)的形成、制备和性能调整,Efendiev^[246]详细描述了一种新方法。该方法是利用聚合物组成的“记忆性”,按照吸着金属或者烃类化合物基质对原配位聚合物或金属-聚合物络合物催化剂的高分子进行(结构的)重新排列,然后通过分子间交联使其以最佳构象固定于某一特定基质上。按此制备了一些含磷酸、羧基、吡啶、胺和亚胺功能性基团的交联配位聚合物和金属-聚合物络合物催化剂。已经证实重排会导致交联配位聚合物的基本吸着和催化性能得到重大改进。实际上,在甲苯被氧化成羧酸或酸酐,或乙苯被氧化为氢过氧化物的反应中,已观测到了吸着能力、摄入率、选择性和催化活性的提高。

从催化的观点看,可以说 MMC 一般会表现出不同的性能,这与前面讨论过的“物理效应”有关,在某些情况下还与分子水平上的不同的结构特征有关。尤其是后者,不仅可能引起催化活性和选择性的改变,而且会导致不同的催化过程。在这方面,簇和无机载体提供了更为明显的实例,下一节将对此加以讨论。

4 4.3 涉及过渡金属簇的高分子体系

沉积到聚合物中的金属原子可能以有机金属络合物、簇和胶体的形式夹存其中^[247](也见于 2.4 节)。在这样的体系中,金属形式由于周围不存在辅助的小分子配体,而只可能与高分子和(或)别的金属原子发生相互作用。预期这些高分子-过渡金属将在氧化还原过程、生物分离过程、磁和磁光过程、非线性光学以及催化等诸领域中^[247]得到应用。

如本节题目所示,这里拟讨论有关包埋在高分子中的过渡金属簇的催化行为的一些例子。

钌(0)(环辛二烯)(环辛三烯)[Ru(COD)(COT)]与聚苯乙烯在氢存在下反应,所得到的固体产物仅由钌和聚苯乙烯组成(见图 4.41)。对于芳香族化合物及其他功能基团的氢化反应,它显示出独特的催化性能^[248]。

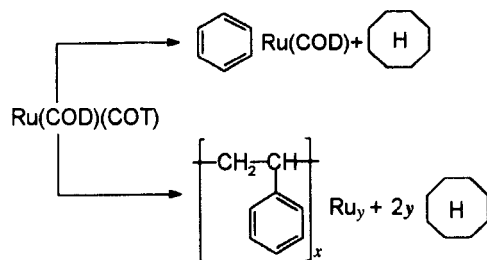


图 4 41 Ru(COD)(COT)与苯(上)或聚苯乙烯(下)发生的不同反应^[248]

通过对此体系的结构分析可以确定,若干个钌原子各自与聚苯乙烯侧链上的不同的单个苯环发生键合(图 4.42)。此外,其他的钌原子能在配位球的第二层被检测到,其中的 Ru-Ru 距离与对结构清楚的小钌簇的观测结果接近。由这些数据,并结合其他仪器测试结果和化学证据可以得出结论,这种聚苯乙烯/钌催化剂是由被小 Ru-簇桥连起来的聚苯乙烯链构成的(图 4.41)。

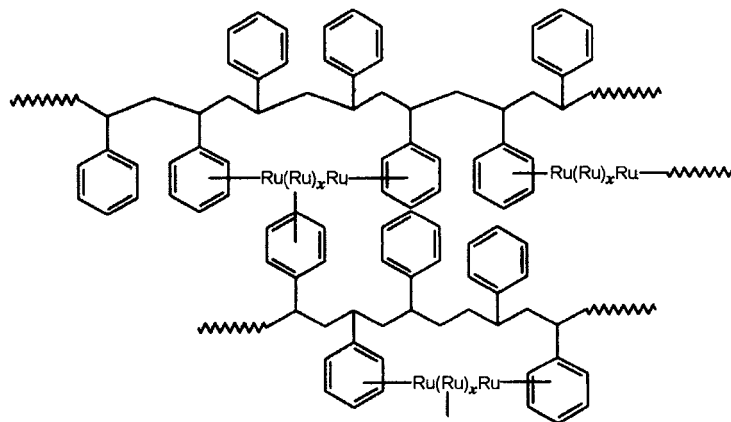


图 4.42 文献报告的聚苯乙烯包埋 Ru 簇的结构^[249]

由此还可证明,含有容易被取代的小分子配体的过渡金属络合物,与含有至少 2 个相对位置适当的芳环的聚合物配体(像苯乙烯或 1-乙烯基-萘这样的芳族乙烯基单体的聚合物)反应,可能形成配位键合于聚合物上的精细分散金属颗粒或小簇,从而使这些“裸”金属原子簇被稳定^[250]。图 4.43 说明了附着于聚合物配体上的簇的形成过程,并与无聚合物参与时的情况进行了比较。

如果在分子水平上考虑配位作用引起底物活化以及位阻效应,便可以更好地解释催化性能对于芳族聚合物配体种类、金属载量、底物以及反应立体化学的依赖关系,这与均相 Ru 和 Rh 络合物催化芳烃氢化反应的情况一样。值得注意的是,聚苯乙烯或聚-1-乙烯基萘负载的钌簇对于烯烃双键、芳香族化合物以及其

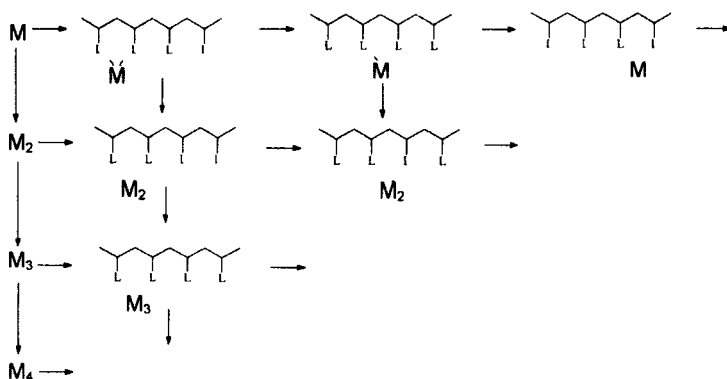


图 4 43 金属簇及通过“原子态金属”与聚合物配体的相互作用形成的聚合物包埋的簇的竞争形成

他功能团(例如： $-\text{C}=\text{O}$ ， $-\text{NO}_2$ ， $-\text{CN}$ 和 $-\text{NO}_2$)都显示出极高的催化活性，而相应的均相催化剂 $\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{COD})$ 只对烯烃双键有活性(图 4. 44)^[248, 249]。此外在整个反应过程中，金属物质保持键合在芳族聚合物上，重复使用时观察不到活性的降低。这种稳定性与高分子配体的芳族侧链没有发生氢化作用有关。实际上，即便是线型聚苯乙烯在这种反应条件下也不能被氢化，从而表明了催化剂的多相性质^[251]。

户仓等^[252]报道了载荷于含亚氨基二乙酸的螯合树脂上的钯簇催化剂。用一种可以与水混溶的有机溶剂洗这种螯合树脂并使之与多价阳离子络合，则可以增大螯合树脂的表面积。将钯簇附载于螯合树脂金属络合物上的方法有两种，其区别在于“金属离子的络合”和“钯簇的受载”这两步的孰先孰后。当用附载的 Pd 簇催化烯烃双键的氢化反应时，与螯合树脂络合的金属离子和制备方法显著影响催化活性。

对于单体配体体系观测到了两种金属中心的协同催化作用，提出了有关含不同双金属部位的 MMC 这一未来的研究课题^[253]。通过将两种金属同时或先后蒸发沉积到高分子配体上，有可能制

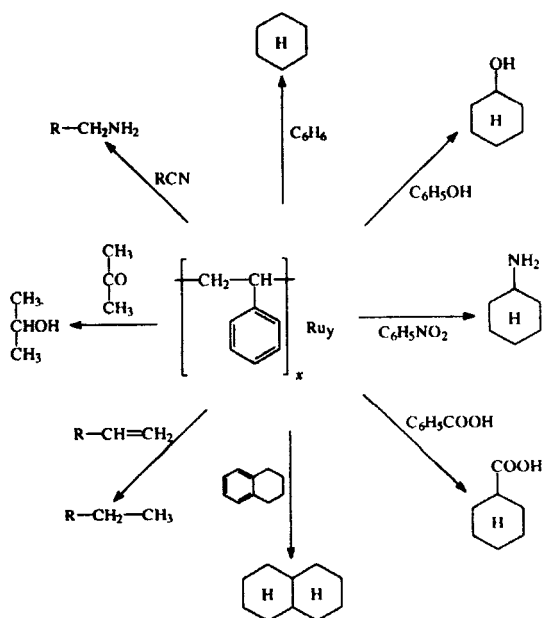


图 4 44 可用聚苯乙烯包埋的 Ru 簇催化的
多种氢化反应^[248, 249]

得这种 MMC。

我们认为，聚合物包埋的簇可以克服单核 MMC 遇到的一些问题，并且会提供具有突出催化性能的新型复合材料，尽管配体和络合物结构的作用会有所降低。

4.4.4 无机物载荷的过渡金属络合物

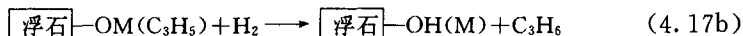
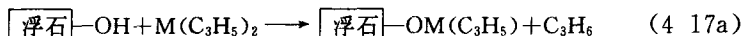
虽然无机载体远早于聚合物被用于制备多相催化剂，但关于过渡金属络合物结合于无机基质上的研究却是一个比较新的领域。实际上，一些无机材料的结构与规则的三维聚合物网络有相似之处。例如，氧化铝、二氧化硅及硅酸盐表面的特点在于存在一种由共价键连接起来的原子链，提供了一种与有机高分子结构相

似的结构。这些表面含有诸如 Lewis 酸、羟基或羧基化物之类的功能团，它们可以与过渡金属络合物发生或多或少可控的结合^[254, 255]。否则，可以对这些基团进行化学改性使之转变成能更确定地结合各种金属形式的不同的基团或配体。

低浓度功能团(如孤立的羟基)一般形成 4.4.2 节(1 中)所讨论过的那种单核 MMC。而在含多齿配体的表面上的键合，为制备具有特定结构的附着于无机聚合物体系上的金属络合物提供了一种可控性更好的方法。

虽然关于使用无机载体文献报道了许多例子，其中只有有限的一部分对本书是有价值的，因为在很多情况下基质金属络合物结构的概念，及其与催化反应的关联没有受到充分的重视。例如，文献描述了作为有趣的氢化反应催化剂的有关载荷于正磷酸铝上的 Pd, Pt, Ni 及 Rh 的一些体系，但是却没有详细研究络合物的结构^[256]。

另一项更系统的研究工作是关于浮石用做金属催化剂的载体。在这种体系中，浮石相当于自然掺杂了碱金属离子的硅铝酸盐，此体系在很低的金属载量下也能有高催化活性^[257]。以二烯丙基金属络合物为起始物，用氢气连续还原结合后的金属有机基质(其中 M 是钯，铂或二者的混合)^[258]，式(4.17a)及(4.17b)示意出浮石上载荷的金属催化剂(M=Pd 或 Pt 或 Pd/Pt)的制备。

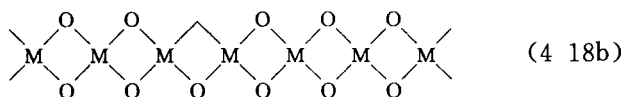
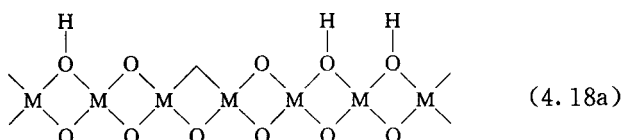


载荷于浮石上的钯、铂和 Pd-Pt 合金被用于液态二烯和炔的选择性氢化反应。金属相的分散与金属载量有关，也可由金属衍生物结合和用氢气还原的过程中的反应温度来控制。X 射线光电光谱(XPS)和俄歇能谱分析显示，Pd 和 Pt 的特征峰相对于纯金属的相应的峰有一个负向移动。这表明从载体到金属发生了电子转移，同时也证明了载体对于高活性催化剂的产生所起的积极作用。浮石载体上的金属催化剂的这一催化特点起因于在浮石表

面上存在碱金属离子, 由于它们补充了金属的电子密度(很可能是通过给电子的碱金属离子-氧复合体), 从而补偿了通常在金属高度分散的负载金属催化剂中发生的金属特性的损失^[257]。

无机载体(如氧化铝, 二氧化硅和沸石)的应用范围得到了扩展, 它们可以负载 Ti, Zr 和 Ni, 这些体系已作为具有活性的多相化催化剂在单烯烃的聚合反应和低聚反应中得到了应用。

Marks 最近发表了一篇关于烷基金属氢化物固定于无机表面上的评述^[259], 从而为本课题奠定了坚实的基础。部分脱羟基的氧化铝(PDA)和完全脱羟基的氧化铝(DA)都被用做无机高分子配体。这些配体与 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ 的相互作用伴随着释放出 CH_4 。与类似的 Ti 络合物的情况相比, 释放出的 CH_4 量较少, 这大概是因为 Zr-烷基键的极性较低^[260]。式(4.18a)及(4.18b)分别示意出部分脱羟基的氧化铝(PDA, $\text{M}=\text{Al}$)或二氧化硅(PSA, $\text{M}=\text{Si}$)及完全脱羟基的氧化铝(DA, $\text{M}=\text{Al}$)或二氧化硅(SA, $\text{M}=\text{Si}$)。



$\text{Cp}_2\text{Zr} (^{13}\text{CH}_3)_2/\text{PDA}$ 还原成 $\text{Zr}(\text{III})$ 的作用是不重要的。 $\text{Cp}_2\text{Zr} (^{13}\text{CH}_3)_2/\text{PDA}$ 的 CPMAS ^{13}C -NMR 谱表明, 同时存在 μ -氧桥型(图 4.45(a))和阳离子型(图 4.45(b))两种形式的锆茂。阳离子型锆茂(锆茂烷基阳离子)的形成, 可以解释所观测到的这些体系作为乙烯聚合反应的多相化催化剂表现出的活性^[259]。

Collins 等^[261]报道了载荷于完全羟基化、部分和完全脱羟基化 SiO_2 和 Al_2O_3 上面的亚乙基双(η -5-茚基)二氯化锆和亚乙基双(η -5-四氢茚基)二氯化锆, 即 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 和 $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ 。

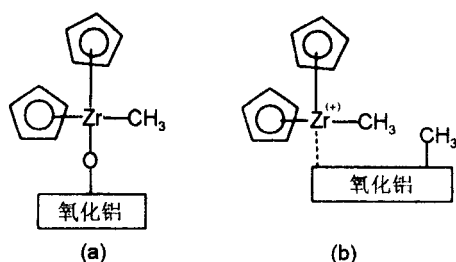
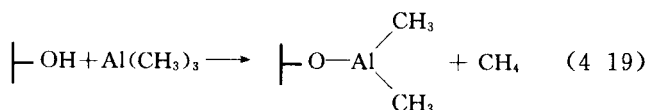


图 4 45

此外,还考察了在加入茂金属络合物之前先用 AlMe_3 预处理 PDA 和 PSA 的情况,因为此反应将固体载体上的自由 $-\text{OH}$ 基转变成了双烷基铝氧基。式(4 19)示意出表面羟基与三甲铝的反应。

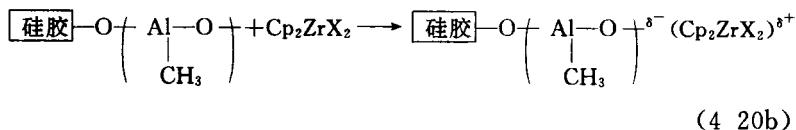
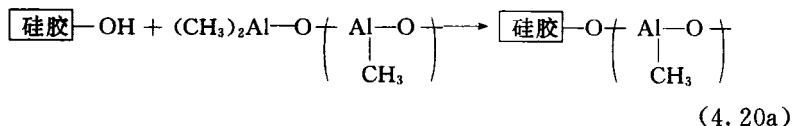


通过简单的物理吸附,茂金属附着到这些载体表面上的量比预期量低得多。这似乎说明附着只在表面的特殊部位上发生。生成的多相络合物的结构分析和它对烯烃聚合反应的催化活性显示,羟基的数量似乎起决定性的作用。

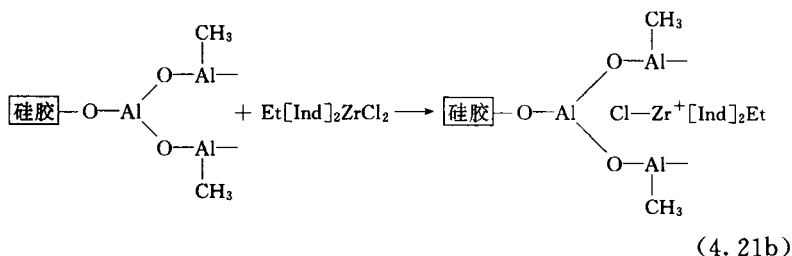
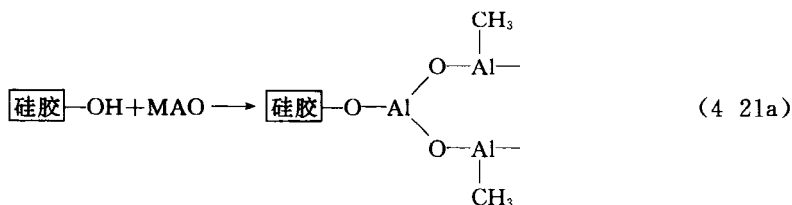
实际上,由于甲基铝氧烷(MAO)对于附载于经 AlMe_3 预处理过的部分脱羟基二氧化硅或氧化铝上的锆茂的活化作用,该体系通常表现出高催化活性。表面羟基密度高时,主要反应似乎是茂金属配体的除去,结果产生附着于表面上的 $\text{ZrCl}_2 \mu\text{-O}$ 桥络合物。可以合理地推测,用 AlMe_3 处理过的载体表面上 $-\text{OAlMe}_2$ 基团的形成,能够导致不变的茂金属的固定。此结论与下述观测结果相一致:(催化反应)产生的是全同立构聚合物,并且其微结构与用相应的均相催化剂所得产物相似。此外,分子量分布比一般用多相催化剂时产物的分子量分布窄得多。

同样, Soga 和 Kamunaka^[262]通过将锆茂附载于经少量 MAO 处理过的 SiO_2 上而获得了高活性的催化剂。作者指出,在无机表

面上形成了阳离子锆茂，这与溶液中的情况非常相似。式(4. 20a)及(4. 20b)分别示意出二氧化硅的羟基与 MAO 的反应以及反应产物与锆茂的反应。



式(4. 20a)及(4. 20b)是由 Chren 和 He^[263]报道的结果派生而来，他们不但提出了不同种类的锆茂络合物(模型)，还提出了如式(4. 21a)及(4. 21b)所示的结构。在这两种情况下，都不能排除表面羟基与存在于 MAO 中的自由 AlMe_3 首先发生的反应。既然如此，无机载体表面可能会像 Collins 等建议的那样被改性了^[261]。

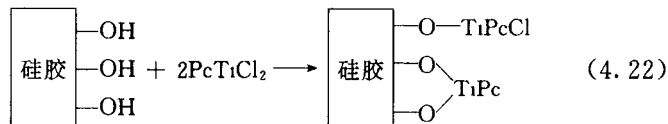


为了获得只含一种类型活性中心的多相催化剂，涉及Ⅳ族过渡金属元素的茂金属的报道很多，现仅介绍一些代表性工作。

这些络合物的分子结构难以确定，这主要是因为它们是不溶

物以及仅存在于无机载体表面上的金属络合物的浓度较低。此外，基质的高分子性质必定导致结构的复杂性，例如过渡金属络合物可能与表面上不同数目的功能基团键合。将配体通过间隔基固定在载体表面显然有助于在无机基质和金属衍生物之间形成结构更确定的络合物。但是，在此情况下，基质可能只起多相化载体的作用，从而减弱了基质对于催化过程和最终产物的性质可能产生的化学效应。

出于上述考虑，Ciardelli 等^[264]进行了关于可溶钛和锆络合物在无定形二氧化硅和结晶 YH-沸石上可受载性的研究。为了尝试将络合物配位到固体基质上，同时又不使其原来的结构变得松散，他们首创了一种方法。如制备出一种含双齿配体(dichlorotitanium pirocatecholate) $[\text{PcTiCl}_2]$ 的钛络合物^[265]，并将其附着到二氧化硅或沸石上。但载体表面存在连位羟基，由于在钛络合物和无机表面之间会形成一个或两个键，表现出不均匀的结合。式(4.22)示意 PcTiCl_2 与硅胶中单个或两个羟基的键合。

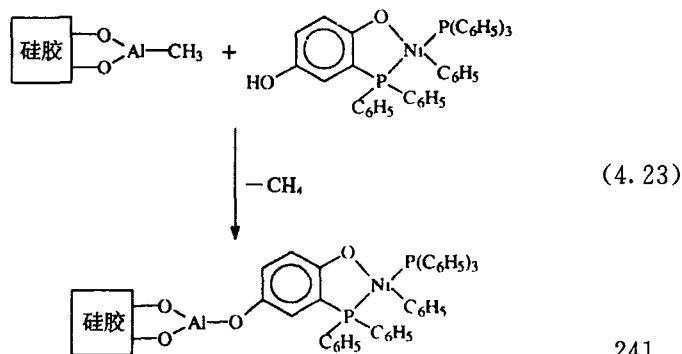


在其他一些例子中，也观测到了由于其他配体与氯的竞争所造成的多相性。为此采用¹³CPMAS NMR，希望能清楚地表征最终络合物的结构。选用的载体是沸石，因为据认为以沸石为载体时，有可能观察涉及载体的各种表面化学反应后 Al 和 Si 的共振的演变过程，因而获得较多的信息。

脱铝沸石含有 Si—OH 基团和外网铝(extrarecticular aluminum)。在乙醇中用乙酰丙酮溶液于 50 °C 下抽提，可除去后者。处理之后，其²⁷Al-NMR (MAS) 谱表明四面体 Al 在 57.45 ppm(10⁻⁶)的单一共振^[266]，而外网 Al 在 0 和 30~50 ppm 的共振没有出现^[267]。用 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ 处理这种载体，伴随着 Si—OH 基团引起的 Zr—C 键的断裂而释放出 CH_4 。为了控制这一反

应,首先用 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 处理沸石。所得载体的 ^{27}Al -NMR(MAS)谱在 60.4, 33.1 和 2.2 ppm 出现 3 个共振,说明载体上存在与吸附上去的 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 及 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团的反应产物相应的两种不同形式的铝。 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ 加到这种改性沸石上不伴有 CH_4 的释放,其 ^{27}Al -NMR(MAS)谱显示了与加上锆茂以前相同的共振,相对强度仅在一定程度上有变化。在 ^{29}Si -NMR(MAS)谱上只能观察到 $\text{Si}(\text{OAl})$ 在 107 ppm 的共振,表明锆茂加到经 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 预处理的沸石上后 Si 未发生可探测到的变化。当然,利用富 ^{13}C $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ 会使 NMR 分析更全面,从而获得更多的信息^[268]。不过,现已能合理地得出结论, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ 固定在无机载体上而没有形成强化学键,因而可以推测金属络合物的结构保持原样。实际上,经 $\text{MAO}(\text{Al}/\text{Zr}=3000)$ 活化的 HY-沸石载荷的 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ 用于催化乙烯聚合时,与采用络合物溶液的情况相比,聚乙烯的产率相同(590 kg PE/mol Zr · h)。

与前述关于附着于聚苯乙烯树脂上的 Ni 络合物的工作相对应,以二氧化硅和氧化铝为无机载体也制备了结构确定的体系。如同 IV 族金属的情况一样,甚至对于镍 P/O 螯合物来说,在用 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 预处理无机载体的情况下也能提高活性和选择性^[269]。此后,制备了另一种类型的通过特殊的键附着于改性二氧化硅表面上的高活性催化剂^[270]。这一制备路线所得产物的 Ni/Al 比率为 0.78,对应于每摩尔 Ni 释放出 1 mol 甲烷。式(4.23)示意出二

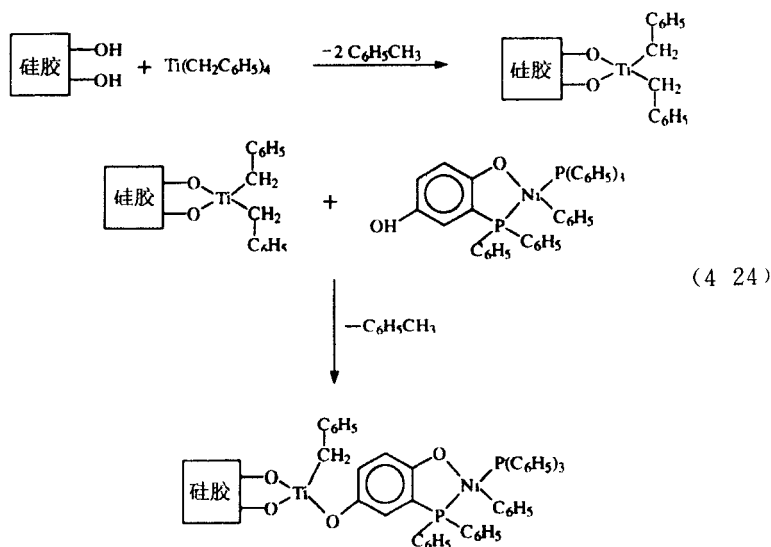


氧化硅载荷的 Ni 催化剂^[270]。

这说明络合物的主要结构与式(4.23)表述的相符,红外数据也证实了此结论。用四(苯亚甲基)钛代替 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 对表面进行预处理,获得了在每一个络合物上含有两种过渡金属的体系。

通过将一种磷载荷到二氧化硅上,也可以制备二氧化硅键合的结构确定的镍络合物。例如,用 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{—Si}(\text{OEt})_3$ 将无机表面改性,得到附载的二苯基烷基磷。它与等摩尔的双(环辛二烯)镍和三苯基磷 2-氧-2-苯基亚乙基反应产生一种多相化镍催化剂,其中 Ni 原子通过 1 个磷配体和 2 个亚甲基间隔基键合到载体上。然而,式(4.23)和(4.24)中所描述的方法似乎更为可取,因为通过供电子的 P-键的键合并不可能阻止大量金属的浸出^[271]。式(4.24)示意出二氧化硅载荷的 Ti/Ni 催化剂的制备^[271]。

预期金属络合物在无机载体表面发生载荷反应的过程中可



能形成不同的有机金属络合物,这在氧化铝/ Cp^*TiCl_3 ($\text{Cp}^* =$ 五甲基环戊二烯基)或者氧化铝/ CpTiCl_3 的体系中得到了证明^[272]。这类多相络合物如果用 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 活化以用于催化苯乙烯聚合反应,则同时产生间同立构和全同立构聚苯乙烯。此缘于氧化铝上除了存在表面羟基之外,还存在大量的 Lewis 酸部位,与 CpTiCl_3 反应分别产生 μ -氧桥型和阳离子型络合物。可能前者导致全同立构聚合,而后者引起间同立构聚合。

这一结果强调了使用“纯化”无机载体的必要性,因为这样可以保证对有机金属络合物只存在一种结合部位。

4.4.5 结束语

本节拟介绍将过渡金属衍生物载荷到有机或无机高分子化合物上所得催化剂的研究现状及其学术重要性。首先介绍了一些较早的例子,用以确定高分子-金属催化剂的某些通性和聚合物载体所起的不同作用,并用这些基本概念讨论了最近的实例。

我们认为,在现有的研究工作的基础上已经可能为实现与某一化学反应及其工艺条件去选择适当的高分子化合物和金属衍生物组成的体系。实际上,虽然金属的选择首先取决于反应的类型(表 4.7),而对于聚合物则可以根据客观参数(如溶剂、温度、试剂、产物以及反应器)来进行选择。

因为可能采用的金属络合物和不同的载体的数目非常多,所以有可能制备出的催化剂种类原则上可说是无限多的。此外,在一些情况下配体的局部浓度可能非常高,可能造成像在聚合物配体的存在下产生金属原子那样的极为特殊的情况,由此又可能获得新的催化剂体系。表 4.7 中的一些例子、第三章关于生物体系的例子以及 4.1, 4.3, 4.5 节和第五章中的那些例子表明了未来的发展趋势: MMC 催化作用将会越来越多地应用于涉及氧化还原反应和电子转移的过程中,高分子基质的存在使这些过程有可能得以实现或者至少变得容易实施。

表 4 7 由单核高分子-金属络合物催化的化学反应的例子

金 属	高分子基质	催化的反应	参考文献
Ru, Rh	膦化聚苯乙烯	烯烃的异构化	[213],[214]
Rh	膦化聚苯乙烯	烯烃的氢化	[215~218]
Rh	膦化聚苯乙烯	吡啶的合成	[216]
Rh	膦化聚苯乙烯	烯烃的加氢加酰化	[217]
Rh	亚磷酸盐改性的苯乙烯共聚物	烯烃的加氢加酰化	[232]
Pt-Sn	含 P, N 或 S 的聚合物配体	烯烃的加氢加酰化	[233]
Ru-Co	膦改性的二氧化硅	烯烃的加氢加酰化	[233]
Ni	含 P/O 配位基的改性聚苯乙烯	乙烯的聚合	[229]
Pd	含膦基和苯并咪唑基的各种改性聚合物	烯烃的氧化	[231]
Cu	4-乙烯基吡啶聚合物	苯酚的氧化	[239~241]
			4 5 2 节
Mn, Fe	聚(吡咯卟啉)	烯烃和苯酚的氧化	[234]
	含 N/O 配位基的改性聚苯乙烯	亚砷的氧化	[244]
	各种配体	二硫化物的氧化聚合	4 5 3 节
Ti, Zr	沸石	烯烃的聚合	[264]
Ni	膦化二氧化硅	乙烯的聚合	[269~271]
Co	含酞菁的改性二氧化硅	硫醇的氧化	[273]

4.5 多电子转移氧化聚合的新进展

4.5.1 前言

4.5.2 金属络合物的多电子转移和分子转变

4 5 3 苯酚的氧化聚合

4.5.4 二硫化物的氧化聚合

4.5.5 苯的氧化聚合

4.5.6 结束语

4 5.1 前言

电子转移在许多化学反应中起重要作用。多核络合物易发生

电子转移,以此为基础的分子转变是最近的一个研究热点。多电子转移对于化学合成尤其重要,因为对于可能出现的能量降低必须加以补充。

最近已经阐明,光合反应中心发生的多电子转移是以一种多核锰-蛋白质络合物为媒介进行的。但是,能完成类似的分子转变的人工化学体系尚有待实现。我们非常需要这样的体系。例如,如果能够设计出一种用于多糖形成的新的化学体系,它必将具有相应的化学和实际意义。

4.5.2 金属络合物的多电子转移和分子转变

通过对自然的细致观察,揭示了存在以有效多电子过程为基础的体系。关于生物体系中的个别的多电子转移过程的研究[例如,在动物体内发生的著名的黑素形成的过程中,由多核铜蛋白质引起的氧还原(四电子过程)的作用,或者植物中基于多核锰蛋白质的多电子体系引起的伴有 O_2 释放的 H_2O 的氧化作用(四电子、四质子过程)]正在进行之中。但是,现在还没有实现可用于合成糖类化合物的完整的人工光合体系。

H_2O 氧化过程中的表观一步四电子转移是以二核到四核锰络合物为媒介^[274, 275]。在此体系中 H_2O 的氧化电势为 1.23 V (vs NHE),其正电性比双电子过程(1.77 V)或者单电子过程(2.74 V)要低得多。这种氧化电势的阴极移动是以植物中特有的体系为基础的,产生于初级阶段的活性物种在这种植物体系中被俘获并很快进入下面的过程,结果是有效地通过 H_2O 的氧化生成了 O_2 。

电子转移的动力学和氧化还原活性中心的结构之间的相互关系近来颇受注目,目的在于模拟光合作用的初级过程研究出相应的人工体系。本节将描述基于多电子转移过程的分子转变体系在开发研究方面的最新进展。

1. 多电子转移和多核络合物

表现出一步多电子转移行为的多核络合物十分罕见。仅仅使金属络合物组合起来并不一定能发生一步电子转移。图 4.46 中所示多核络合物 **1** 是由被乙炔基桥连起来的二茂铁基团 ($E = 0.55 \text{ V vs NHE}$) 构成的,其循环伏安曲线显示了两步电子转移的波形 (0.60 V 和 0.95 V , 图 4.46 中 **a**)。络合物 **1** 单电子氧化的过程 $[\text{Fe}^{\text{I}}-\text{Fe}^{\text{I}}-\text{Fe}=\text{Fe}^{\text{I}}-\text{Fe}^{\text{I}}]$ 中,由于电荷增加 ($+2 \rightarrow +3$) 而产生静电排斥,这使得下一步的氧化电势移向正电性更强的一侧^[276]。甚至通过以共轭键桥连络合物的方法,也没有实现一步双电子转移。

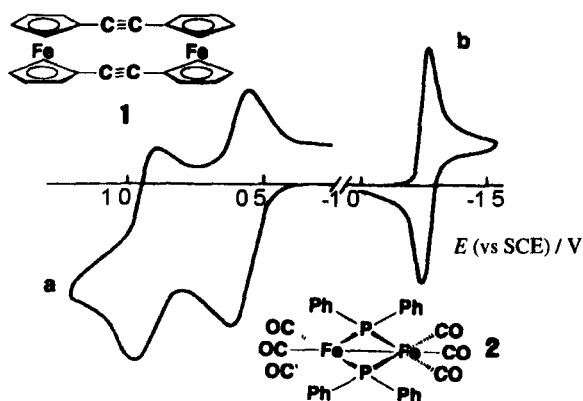


图 4.46 双核二茂铁络合物(1,2)的循环伏安曲线

与此不同,铁羰基多核络合物(图 4.46 中化合物 **2**)在几乎相同的电势下 [$E_{2/2} - E_{2/3} = \Delta E' < 0.0356 \text{ V (297 K)}$] 显示出双电子转移(如图 4.46 中 **b** 所示)^[275]。只有少数多核络合物展现了这种一步多电子转移[如:铜三酮络合物(图 4.47(a))、钌络合物(图 4.47(b))及一些茂金属络合物]^[277~279]。这类络合物相当有限,因为还不清楚多电子转移的基本条件是什么。

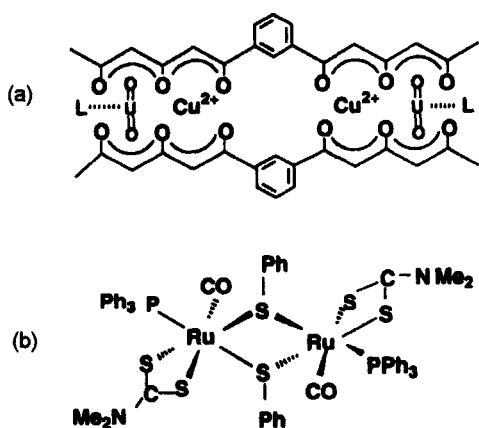


图 4 47

二铜三酮络合物的双电子转移还伴随着配位结构的改变,其中,碱金属离子对于一步双电子转移来说是不可缺少的(图 4. 48, $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Li}^++2\text{e}^-=\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{I}}+\text{Li}^+$)^[280]。碱金属离子使络合物

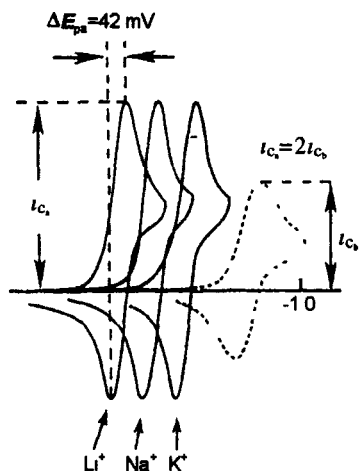


图 4 48 铜三酮络合物(图 4 47(a))的循环伏安曲线

碱金属离子对多电子转移过程的影响

结构发生翘曲, 结果导致配位结构由平面结构转变为四面体结构。与无碱金属离子存在的情况相比, 碱金属离子的存在则使 $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{I}}$ 的双电子氧化电势移向正电性更强的一侧, 这使得双电子转移能够发生(图 4.49)。

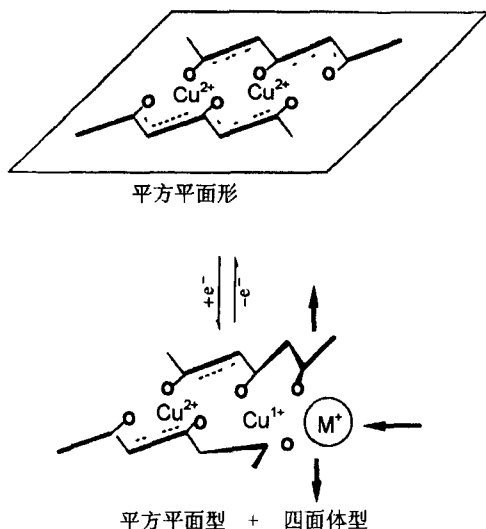
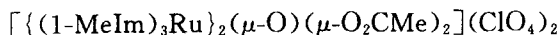


图 4.49 铜三酮(图 4.47(a))的多电子转移机理

最近有人报道了另一个例子^[281]。一种含三桥连核(1-MeIm = 1-甲基咪唑)的二钌(Ⅱ)络合物(图 4.50), 即



为可逆双电子还原过程(图 4.51)提供了电化学证据。利用循环伏安法研究了这种络合物的氧化还原特性。在含有 0.1 mol/L 高氯酸四丁基铵的乙腈溶液中, 络合物在 +1.5 V, +0.4 V 和 -1.1 V (vs SCE)附近出现 3 个响应。在 0.36 V 出现的氧化还原对应于二钌(Ⅲ)单元的可逆单电子氧化, 其证据包括: ΔE_p 值为 60 mV, 在 10~100 mV/s 扫描速率下相同的 i_{pc}/i_{pa} 比率(i_{pc} 和 i_{pa} 分别为阳极电流和阴极电流), 由库仑氧化(coulometric

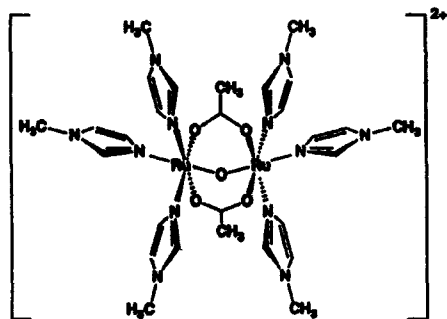


图 4 50

oxidation) 获得的 n 值为 1。在 1.52 V 出现的准可逆伏安响应 ($\Delta E_p = 70 \sim 80$ mV) 归因于 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{IV}} = [\text{Ru}^{\text{V}}]_2 + e^-$ 对。此络合物的氧化还原行为的重要之处在于在 -1.07 V (vs SCE) 发生的一步双电子转移过程。在不同扫描速率 (5 ~ 100 mV/s) 下峰间距 (ΔE_p) 为 30 ~ 50 mV, 在不同扫描速率下相同的 i_{pc}/i_{pa} 比率, 由 -1.3 V 处的库仑还原获得的 n 值为 2.09。这些数据说明氧化还原对 $[\text{Ru}^{\text{II}}]_2 + 2e^- = [\text{Ru}^{\text{I}}]_2$ 的准可逆性质。一种类似的络合物

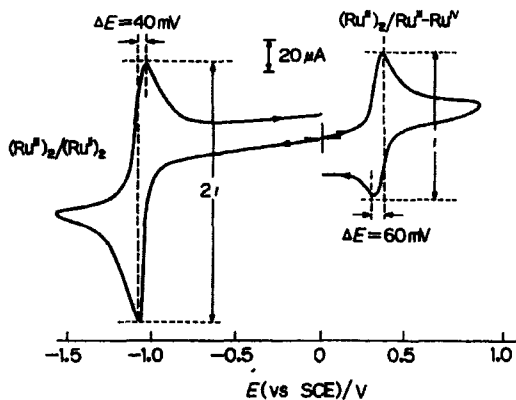
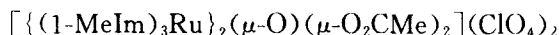


图 4.51 图 4 50 所示化合物的循环伏安曲线

$[\{(\text{py})_3\text{Ru}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2](\text{PF}_6)_2$ [式中吡啶(py)取代 1-甲基咪唑与钌配位]在 -0.85 V 和 -1.4 V 展示两个单电子过程^[282]。据推测:1-甲基咪唑配位的络合物,即



发生一步双电子转移的机理是:在单电子转移($[\text{Ru}^{\text{I}}]_2\text{Im}-\text{e}^- = \text{Ru}^{\text{I}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Im}$, E_1 , $\text{Ru}^{\text{I}}-\text{Ru}^{\text{II}}\text{Im}-\text{e}^- = [\text{Ru}^{\text{II}}]_2 + \text{Im}$, E_2)发生之后配体(1-MeIm)发生离解,因而使每一步之间的电势间隔($\Delta E = E_1 - E_2$)变小。如此看来,能发生多电子转移的多核络合物很少,这是因为还没能确定多电子转移所要求的结构或其他因素。此外,关于在 O_2 或 CO_2 的多电子还原方面的应用仅有几例报道。

2. 以多电子转移还原氧

从热力学来看, O_2 在酸性介质中发生双电子还原反应($\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$)和四电子还原反应($\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$),其电势值分别应为 0.68 V (vs NHE)和 1.23 V (vs NHE)。从动力学的角度来说,在中等电势下电子从电极至电解质溶液中的 O_2 的直接转移过程通常进行得很慢,因此常常使用电子介体以提高电子转移的速度。一种实现快速多电子转移(同时避免产生不希望的中间产物)的方法涉及含有起电子给体或受体作用的多重中心催化剂的合成。已经对一些物质(如 O_2 , NO 及 CO_2)试验了这种方法。在热力学允许的电势附近,用于催化 O_2 的四电子还原过程的介体主要是多核络合物(如二聚共平面卟啉钴)^[283, 284]、一些有关的衍生物^[285, 286]以及一种二聚卟啉铱^[287]。

最近报道了一种方法:首先将(5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉合)钴(II) ($\text{CoP}(\text{py})_4$) 掺混到电极表面上的 Nafion 涂层中,或者直接吸附到石墨电极的表面上,然后再用 4 个 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ 基团与之配位,得到的四钌化络合物 ($\text{CoP}[\text{pyRu}(\text{NH}_3)_5]_4^{8+}$, 见图 4-52^[288~290])是 $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 四电子还原过程的一种有效催化剂^[291]。

这种钌化卟啉钴起催化作用的一个显著特点是,催化活性依

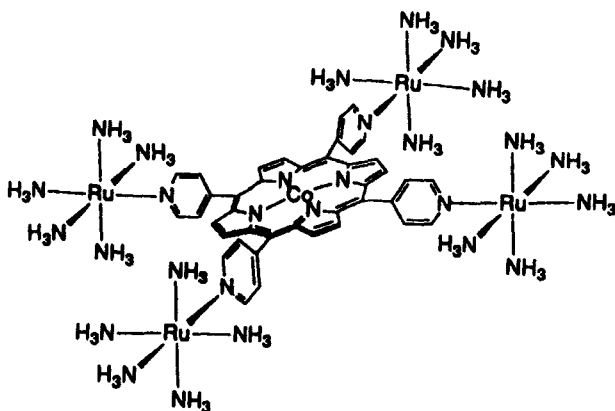
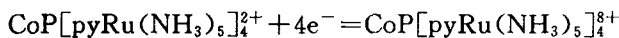


图 4 52

赖于结合到卟啉环上的配位钌中心数目^[292]。三钌化络合物 ($\text{CoPPh}[\text{pyRu}(\text{NH}_3)_5]_3^{6+}$) 也能催化 $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 四电子还原过程, 而一钌化络合物 ($\text{CoPPh}_3[\text{pyRu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$) 和二钌化络合物 ($\text{CoPPh}_2[\text{pyRu}(\text{NH}_3)_5]_2^{4+}$) 只催化 $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 双电子还原过程。非钌化前体 ($\text{CoP}(\text{py})_4$) 和 (5, 10, 15, 20-四苯基卟啉合) 钴(II) (CoPPh_4) 也是只催化双电子还原。有证据表明, O_2 的四电子还原只有当还原电子是经过配位的 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ 中心转移到 O_2 上时才发生。此外据观测, 用四钌化络合物催化 O_2 的四电子还原, 其选择性(85%)比用三钌取代络合物时的选择性(54%)要高。虽然还没有确定络合物在催化 O_2 的电还原过程中的作用机理, 但是显而易见, 对于 O_2 的多电子还原来讲, 具有多重中心并且其氧化还原对能够快速循环的络合物是必不可少的。

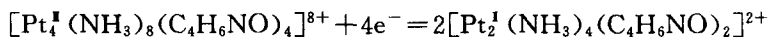
在循环伏安曲线上, 观测到了四钌化络合物在电极上发生的与单个氧化还原对



对应的四电子转移过程(见图 4. 52), 它有力地证明了 O_2 还原也是有效的一步多电子转移过程。

可以推测,对 O_2 的四电子还原的催化作用涉及在 O_2 被俘获到电极表面上的短时间内所完成的多电子转移过程。能发生一步多电子转移的电子介体常常起有效的催化作用。但是只有少数络合物展示出一步多电子转移特性,并且还未搞清楚其机理。伴随着一次电子转移发生的结构变化,可能会影响氧化还原电势,据认为,当每一步电子转移之间的电势差小到可以忽略不计时,便发生一步电子转移。

文献报道了一种吡咯烷酮桥连的四核铂(Ⅲ)络合物的表观四电子转移过程(0.5 V (vs SCE)^[293, 294]),即



一种类似的乙酰胺桥连的八核铂络合物(图 4.53)在 0.45 V (vs SCE)附近呈现一个氧化还原波形(图 4.54)。用这些多核络合物作为电极上的电子介体时,在酸性介质中 O_2 的电还原会在 0.5 V 发生。

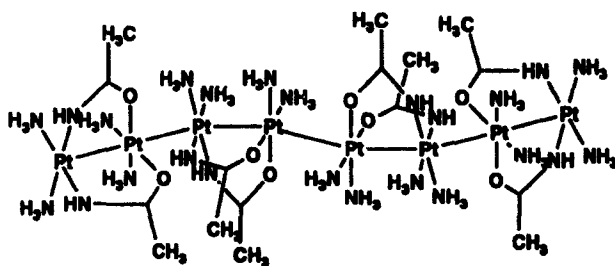


图 4 53

4.5 3 苯酚的氧化聚合

利用氧气这种丰富且廉价的氧化剂来进行芳香化合物的氧化聚合反应,可很易容制得芳香族聚合物,例如高性能工程塑料和导电聚合物,这为提高材料的实用价值提供了一种理想、干净的工艺。例如以铜胺催化剂催化的 2,6-二甲基苯酚的氧气氧化聚合反应已实现聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)的商品化生产^[288, 289]。

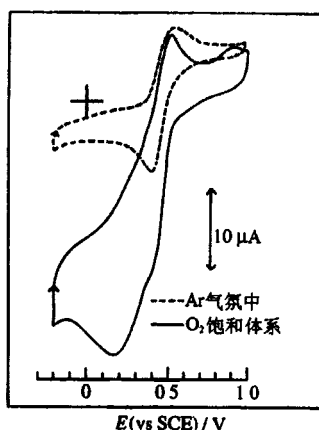
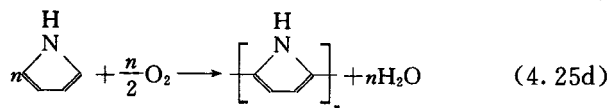
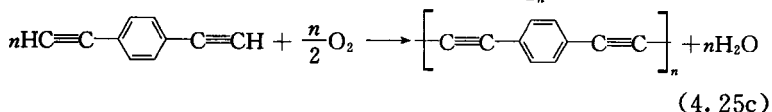
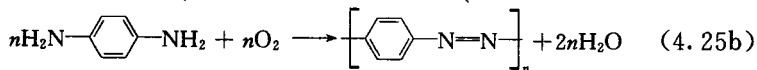
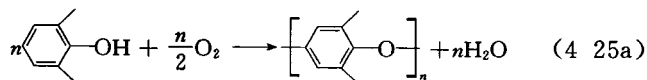


图 4.54 图 4.53 所示化合物催化的氧气的四电子还原

最近有报道说, 只须改变金属的种类则多电子转移过程即可用于这一种分子转变, 在这里多核络合物起多电子转移介体的重要作用。

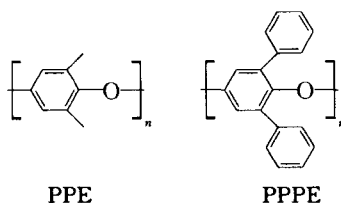
1. 氧化聚合反应

如方程(4.25a)~(4.25d)所示, 含有不稳定氢原子的有机化合物(如苯酚^[295~298]、苯二胺^[299]和苯乙炔^[300])在某金属络合物的存在下能够被氧化偶合而形成聚合物:



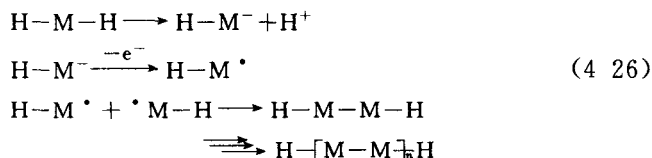
这类反应被称为氧化偶合聚合反应。例如，在一种胺-Cu 络合物催化剂催化下 2,6-取代的苯酚通过 C-O 偶合生成聚(2,6-二甲基亚苯基醚)^[301~303]。聚(2,6-二甲基亚苯基醚)(PPE, 下图左式)和聚(2,6-二苯基亚苯基醚)(PPPE, 下图右式)分别是以 2,6-二甲基苯酚(XOH)和 2,6-二苯基苯酚为原料生产的商品，是具有优异性能的工程塑料。

在 Cu-络合物催化的苯酚的氧化聚合反应过程中，基质(苯酚)配位到 Cu(II)络合物上而被活化，然后被活化了的苯酚发生选择性偶合。Cu 络合

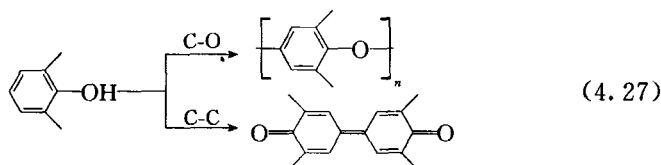


物在 0.2~2 mol % 浓度(与苯酚相比)下，可有效地起催化作用。常温和常压下氧化反应能快速进行，最后以定量的产率得到分子量为 $(2\sim10)\times10^4$ Da 的 PPE。此外，此聚合反应遵循 Michaelis-Menten 型动力学^[304, 305]。这一催化行为与铜氧化酶相似。实际上，苯酚的酶催氧化反应是植物中生物合成木质素的一条重要途径^[306]，该过程是在一种金属酶的催化下发生的。

有人提出，苯酚或二硫酚的氧化聚合反应是通过自由基偶合发生的，可能涉及了中性自由基的长时间偶合过程。中性自由基是在单体离解出一个质子后再发生单电子转移而形成的(见式(4.26))。



对于像苯酚这样的不对称单体来说，要获得聚合物就需要对偶合方式加以控制。苯氧基阴离子通过单电子转移被氧化成苯氧基自由基。自由基位于氧原子或者对位和邻位碳原子上。要得到 PPE(见式(4.27))，就要求 C-O 偶合(氧原子与对位碳原子的键



合)优先发生。与此形成对照, C-C 偶合(碳原子互相结合)产生的是不能聚合的副产物 3,3',5,5'-四甲基联苯酚合苯醌。在金属络合物催化剂的配位球中的苯氧基阴离子的取向,以及邻位上的甲基取代基阻碍了副反应(C-C 偶合)的发生^[307, 308]。Cu-络合物催化剂不仅能提高聚合反应速率,而且对偶合反应影响很大。

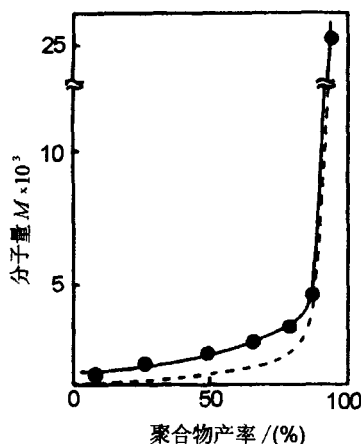
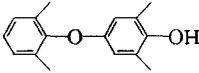


图 4.55 苯酚氧化聚合反应的分子量和转化率关系

据认为在苯酚的氧化聚合过程中,二聚体的活化在偶合反应消耗了大多数单体之后才发生,因为单体与 Cu 离子的络合物形成常数比二聚体与 Cu 离子的络合物形成常数大得多。这一机理意味着聚合反应是分步进行的。当然,分步缩合机理可由反应转化率与聚合物分子量之间的关系得到验证(图 4.55)^[309, 310]。低聚物虽然不太容易结合到催化剂上,但是因为其氧化电势较低,所以它比单体更容易被氧化(表 4.8)。形成的低聚物经过连续重复的再氧化和偶合反应而增长成 PPE。

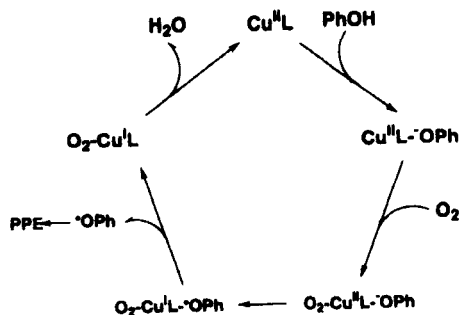
表 4.8 苯酚的氧化聚合

单 体	PPE 产率 (wt %)	M_w ($\times 10^{-3}$)	氧化峰电位 PhOH ^b	电势 ^a PhO ⁻ c
	85	5.8	1.6	0.5
	88	6.1	1.2	0.2

PPE 为聚(2,6-二甲基苯撑醚)。a—V 相对于 Ag/AgCl, b—CH₂Cl₂ 中, c—MeOH-KOH 中。

2. 铜-胺络合物的催化机理

苯酚的氧化聚合反应中, Cu 络合物的催化机理被认为是与单电子转移有关的自由基耦合机理。首先, 基质配位到 Cu(II) 络合物(S1)上面, 并发生了从基质到 Cu(II) 离子(S4)的单电子转移。然后, 被活化了的基质从催化剂(S3)上离解出来, 而被还原的催化剂



则又被氧气氧化成初始状态的 Cu(II) 络合物(S4)(见上图示)。此催化机理的根据是, 在不能聚合的 2,4,6-三-叔丁基苯酚的电化学氧化过程中, 通过 ESR 定量地观测到了苯氧基自由基的形成^[311]。此外, 在甲醇中苯氧基阴离子在 0.5 V 的低外加电压下发生电聚合反应, 生成 PPE^[312]。虽然这种单电子转移机理较为合理, 但是它却不能很好地解释由于氧气的四电子转移还原而形成水的现象。为了确定复杂的催化机理, 有必要研究这些基本反应, 不过这

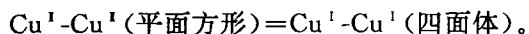
是一项困难的工作。关于金属络合物催化的反应,已经有很多研究报道^[313~315],但是由于催化机理太复杂,其细节仍未完全搞清楚。

最近,Chen 等^[316~319]和 Challa 等^[320]报道,苯酚的氧化聚合是通过一步双电子转移发生的,催化机理如图 4.56 所示。

无苯酚存在时,主要形成的是 $[\text{Cu}(\text{L})_4]^{2+}$ 络合物,即图 4.56 的(a)。苯酚本身几乎不能取代(桥连的)铜络合物中的 OH^- 或者 Cl^- ,然而苯氧基阴离子能,因为加入氢氧化物时诱导时间变短并且反应速率加快。如果添加的是弱碱(如 Et_3N),则反应速率较低。苯氧基阴离子(PhO^-)配位到 $\text{Cu}(\text{II})$ 上形成一种络合物,即图 4.56 的(b)。总反应速率对苯酚而言,符合 Michaelis-Menten 动力学。催化量的苯氧基阴离子结合到 Cu 络合物上面之后,形成的络合物与苯酚的配位作用在所有情况下均产生图 4.56 中的络合物(b)。

如果 $\text{Cu}(\text{II})$ 的浓度很低,则定量地发生铜-络合物的二聚作用而形成图 4.56 中的化合物(c),因为总反应速率与 $[\text{Cu}(\text{II})]_0$ 成正比,甚至以非桥连阴离子(如 $\text{Cu}(\text{Cl}_4)_2$)为催化剂时,也观测到几乎相同的速率。这表明苯氧基阴离子就是 Karlin 等^[321]提出的双核络合物中的桥连配位基,并且是在激活状态下实际起作用的催化剂。

据估计,电子转移是决定反应速率的一步,因为经过这一过程络合物构象变化很大,即



一个苯氧基阴离子很容易通过一步双电子转移形成一个苯氧铜阳离子,因为剩下的一个苯氧基阴离子能使图 4.56 中(d)的两个 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子之间的一个桥保持不变。我们知道,二核结构是 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子的优先结构。

众所周知,阳离子的亲电反应受碱性物质的影响,所以应考虑有关的分子内过程。例如,在配位苯酚的对位上会发生与邻近的“侧连”配位的苯氧铜阳离子的亲电取代反应^[322]。苯氧铜阳离子攻击苯酚中的苯环的方式,决定了这种分子内过程的特性。有趣的

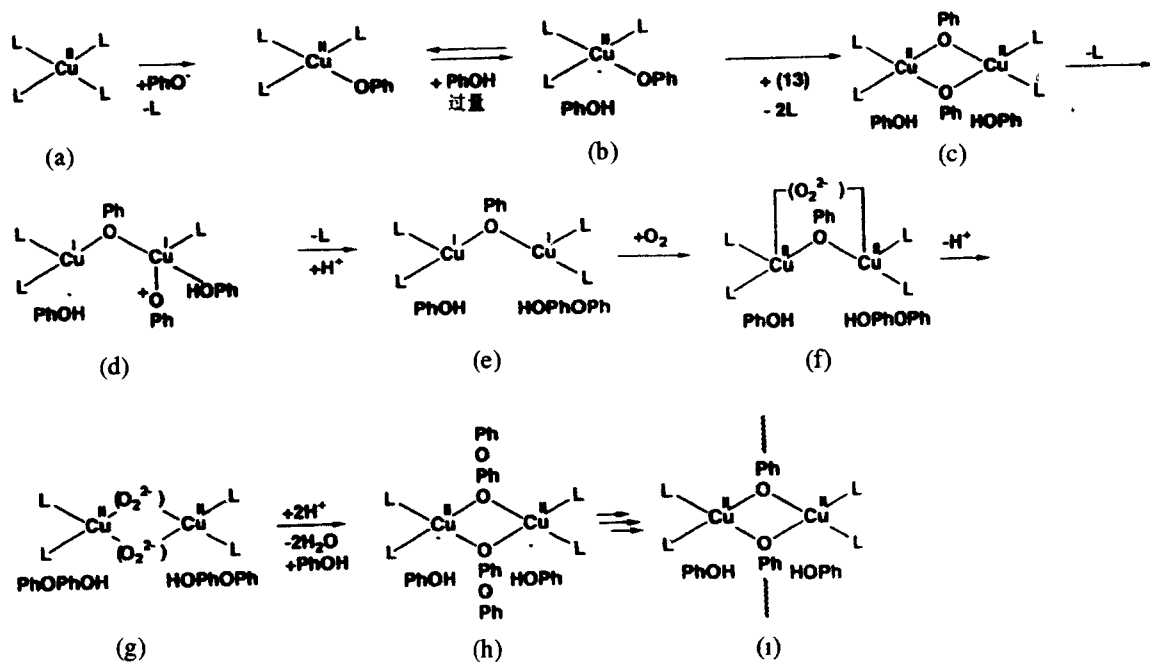


图 4 56

L=N-取代咪唑, PhOH=2,6-二甲基苯酚

是, Reedijk 和 Challa 声称, 在三重态, 苯氧基阴离子通过 C-O 偶合生成二聚体; 而在单重态, 则是通过 C-C 偶合得到副产物(见式(4.27))^[323]。

双核 Cu 络合物(图 4.56 中的(e))与 O₂ 配位之后, 进一步再氧化。估计这种 μ -二氧络合物的形成符合 Karlin 模型^[321]。下一步是苯氧基阴离子发生经 Cu(II) 至 O₂²⁻ 的双电子转移而被氧化, 接着, 形成的苯氧镱阳离子与苯酚按图 4.47(a) 发生偶合。产生的络合物(图 4.56 中的(f))也同样被转变成图 4.56 中的化合物(g)。最后, 催化中心通过氧气的四电子转移氧化得到恢复。

接下来进行的氧化循环过程中, 因为二聚体、三聚体等多聚体的酚盐阴离子的氧化电势比苯酚低, 所以它们优先被氧化。这就是目前普遍接受的铜-胺络合物催化苯酚氧化聚合的反应机理。在这里, 形成多核络合物和发生一步多电子转移是关键。总之, 聚亚苯基是通过多电子转移形成的。

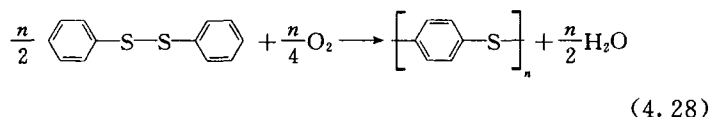
4.5.4 二硫化物的氧化聚合

进行氧化聚合的芳香族化合物通常表现出高氧化电势。因为此类单体与 O₂ 之间化学电势差别很大(二苯硫醚, 大约 1 V; 苯酚, 大约 0.5 V), 所以 O₂ 不能使这些单体发生直接的氧化聚合。多电子转移使 O₂ 的还原电势向正电性一侧移动。因而在发生多电子转移的情况下化学电势差别比单电子过程的情况小。

不仅在络合物化学中, 而且作为氧化还原催化剂和在氧分子的化学中, 钒络合物都相当重要。钒(III, IV 和 V)络合物能弥补氧与具有高氧化电势的芳香族化合物(例如二苯硫醚, 吡咯, 噻吩和苯)之间的电势差别。钒络合物是极好的电子介体, 这是因为 V(III) 和 V(V) 的氧化还原电势处于氧与芳香族化合物的电势之间, 可分别起强还原剂和强氧化剂的作用。

一种新型氧钒催化剂可用于通过二苯硫醚的氧气氧化聚合合成含 S—S 键的低聚对苯硫醚的过程(方程(4.28))。在此反应过

程中,多电子转移过程^[324]起重要的作用。



这是具有可逆双电子转移过程、可用于分子转变的双核钒络合物的首例报道^[325, 326]。

1. 氧化聚合

VO(acac)₂ 存在下,二苯二硫醚的聚合反应伴随着氧气的定量吸收。氧气对该聚合反应是必不可少的。在不同的氧气分压下,测量了二苯二硫醚(0.05 mol/L)聚合过程中氧气的初摄入率(V_0)。图 4-57 为在 0~0.5 atm^① 范围内 V_0 对于 O₂ 气压的依赖关系。O₂ 气压高于 0.6 atm 时,对二苯二硫醚而言为一级动力学,低于 0.5 atm 时,为零级动力学。 V_0 在 O₂ 气压高于 0.5 atm 时恒定不变,而在 0.5 atm 以下则与氧气分压成正比。这些结果说明,常

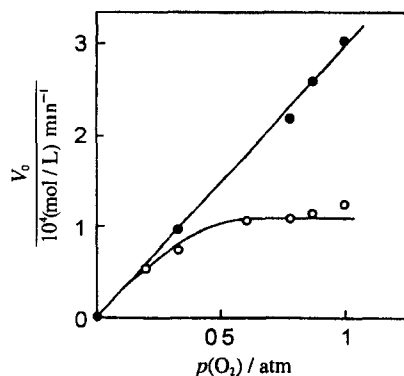


图 4-57 在 VO 催化的二苯二硫醚 (○) 和双(3,5-二甲基苯基)二硫醚 (●) 的氧化聚合反应中,氧气分压与氧消耗速率的关系

① 标准大气压(atm)为非许用单位,1 atm=1.01325×10⁵ Pa——编辑注。

压下在这种氧化循环中的决速步为氧化过程,即二苯二硫醚被高价钒氧络合物氧化的过程。观测到的氧气摄入率与 $[\text{O}_2]$ 的零级依赖关系与此相符,因为活化了的钒氧络合物是比 O_2 更强的氧化剂。电化学测量表明此催化体系中发生了双电子转移,这一事实与上述结论一致。

此外还观测到了这类 VO-催化的氧化作用的一个有趣的情况,即一系列甲基取代的二苯二硫醚的取代基影响反应速率(图 4.57)。VO-催化的双(3,5-二甲基苯基)二硫醚的氧化显示出零级基质动力学。不仅在 0.33~1 atm 范围内反应速率与氧气分压的呈直线关系;而且在低分压(0.33 atm)下,反应速率与二苯二硫醚的情况相同。这些结果不能排除另一种可能,即通过与氧气的歧化作用所形成的低价 VO 络合物(三价)的再氧化,也可能是决定聚合反应速率的“决速步”。

在这种催化反应体系中,双(3,5-二甲基苯基)二硫醚的氧化比非取代的二苯二硫醚体系快 3 倍。这可能是因为双(3,5-二甲基苯基)二硫醚的氧化电势大约比二苯二硫醚低 0.2 V 所致,但尚不清楚是否还有影响与高价 VO 络合物相互作用的其他因素(如位阻)在起作用。

在相同条件下试用了多种其他的金属络合物。但是,这些络合物都不能有效地催化二苯二硫醚的氧气氧化聚合(表 4.9)。虽然等摩尔量的 2,3-二氯-5,6-二氰基-对苯醌(DDQ)和四乙酸铅因为氧化本领高而能够氧化二苯二硫醚产生 OPS,但这些氧化剂不能用做合成 OPS 的催化剂,因为它们被还原以后不能被氧气再氧化。其他的金属络合物(例如 $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Fe}(\text{acac})_2$, $\text{VO}(\text{salen})$)则因其氧化还原电势低,而不能氧化二苯二硫醚。

$\text{VO}(\text{Bzac})_2$ 的氧化还原电势与 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 相同,也就是说,它也可用做这一聚合过程的催化剂。当使用 0.2% $\text{VO}(\text{TPP})$ 络合物作催化剂时,尽管聚合速率很低,但经 120 h 后,聚合反应也能定量地发生,并伴有氧气的吸收。

等摩尔的五氧化二钒(V)与二苯二硫醚即使在无氧气氛下也可反应,生成PPS(>90%)。VO(acac)₃(三价钒络合物)很容易被氧气氧化成VO(acac)₂。VO(acac)₂和VO(acac)₃的氧化还原电势分别是0.9 V和1.1 V(vs Ag/AgCl)。在这种催化体系中,在酸的存在下活化了的VO(acac)₂呈现钒(Ⅲ)和钒(V)两种络合物的性质。

表 4 9 二苯二硫醚的催化氧化聚合

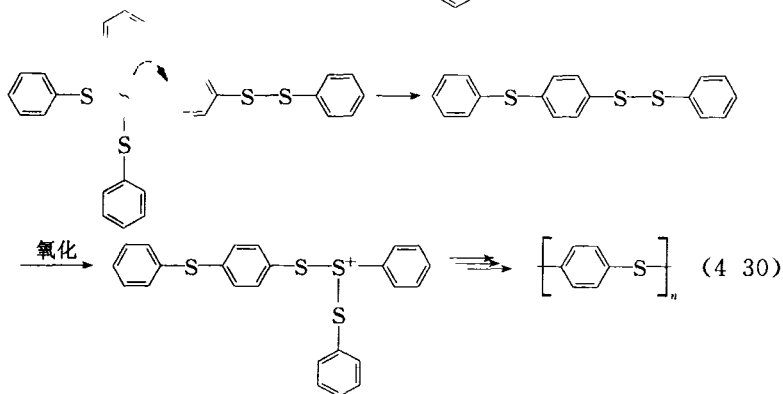
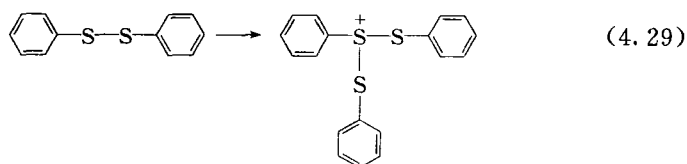
催化剂	[催化剂]/[单体]	$E_{1/2}(V)^a$	聚合物产率(wt %)
DDQ ^b	0.1	1.2 ^c (Q/OH)	0
Pb(CH ₃ COO) ₄	0.1	1.5 ^c (3+/4+)	0
Cu(acac) ₂	0.1	-0.3(1+/2+)	0
Fe(acac) ₃	0.1	-0.65(2+/3+)	0
VO(salen)	0.1	0.5(4+/5+)	0
VO(Bzac) ₂	0.1	1.1(4+/5+)	95
VO(acac) ₂	0.1	1.1(4+/5+)	92
VO(acac) ₂	0.01	1.1(4+/5+)	68
VOTPP ^d	0.01	1.5(4+/5+)	95
V(acac) ₃	0.1	0.8(3+/4+)	85
V ₂ O ₅ ^e	2.0	—	97

a—相对于 Ag/AgCl; b—2,3-二氯-5,6-二氧-对苯醌, c—氧化峰电势, d—反应时间为 120 h, e—氮气气氛中为 5 价。

OPS 产率还依赖于混合物的酸度。没有酸,则不发生氧化聚合。对于 VO 催化的聚合反应来说,像三氟甲磺酸和三氟乙酸这样的强酸十分有效。因为三氟甲磺酸的酸度比三氟乙酸高出 100 倍,所以有效地形成 PPS 所需要的三氟甲磺酸用量比三氟乙酸少 100 倍。在酸的作用下产生的活化 VO(acac)₂ 具有很高的氧化本领,从而促进二苯二硫醚的氧化聚合。没有酸时,单用氧气或者只用等摩尔的 VO(acac)₂ 均不能使二苯二硫醚氧化,因为二苯二硫醚的氧化峰电势很高(1.6 V vs Ag/AgCl)^[327]。据估计,酸的活化作用使 VO 催化剂成为一种极好的电子介体,从而促进二苯二硫

醚和氧气之间的电子转移。

以不能聚合的二甲基二硫醚为模型化合物,研究了这类氧化过程中由二苯二硫醚形成的中间产物。已经定量地分离出了二苯二硫醚的氧化过程中所产生的甲基双(甲硫基)硫鎓阳离子盐。以 ^1H NMR光谱和元素分析,证实了其详细结构^[328~330]。苯基双(苯硫基)硫鎓阳离子被认为是聚合过程中的活性物种,前已讨论过其聚合机理^[331~333]。经活化的钒络合物通过电子转移将二苯二硫醚氧化成苯基双(苯硫基)硫鎓阳离子。在单体或低聚物的苯环上发生硫鎓阳离子的亲电进攻。氧化反应(见式(4.29))和亲电反应(见式(4.30))连续不断地重复进行,结果得到 OPS。



2. 取代基对聚合过程的影响

VO 催化的氧化聚合反应被用于合成聚(亚芳基硫醚)^[334, 335]。在相同条件下,研究了烷基取代的二苯基二硫醚[如双(2-甲基苯基)二硫醚,双(3-甲基苯基)二硫醚,双(2,5-二甲基苯基)二硫醚,双(2,6-二甲基苯基)二硫醚,双(3,5-二甲基苯基)二

硫醚]的氧化聚合(表 4.10)。烷基取代单体的聚合伴有 O_2 的吸收, 以较高的产率形成相应的聚合物。根据聚合过程中 O_2 的初摄入速率的测量结果, 得到了 Lineweaver-Burk (L-B) 曲线, 由此计算出了 $V_{\max}$ 和 K_m (Michaelis-Menten 常数)。烷基取代的单体的 L-B 曲线也呈现线性关系(图 4.58)。由 L-B 曲线确定了双(2,6-

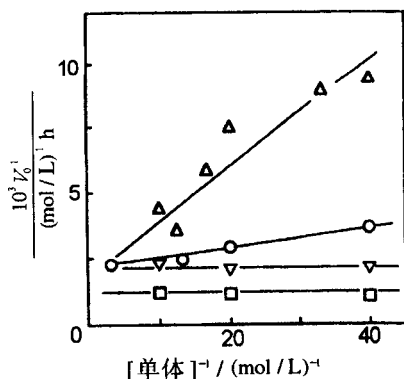


图 4.58 取代二苯二硫醚的 Lineweaver-Burk 曲线

二苯二硫醚(○), 双(2,6-二甲基苯基)二硫醚(Δ), 双(3-甲基苯基)二硫醚(▽), 双(2,5-二甲基苯基)二硫醚(□)

二甲基苯基)二硫醚聚合的 $V_{\max}$ 和 K_m 分别为 $1.3 \times 10^{-4} (\text{mol/L}) \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $7.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。双(2,6-二甲基苯基)二硫醚的聚合反应的 K_m 值比未取代二苯二硫醚的值大(表 4.10)。这意味着就双(2,6-二甲基苯基)二硫醚来说, 空间位阻可能活化中间络合物 (Michaelis 络合物), 从而使 K_m 值较大。

双(3-甲基苯基)二硫醚和双(2,5-二甲基苯基)二硫醚的聚合反应的 K_m 值未被确定, 因为它们在钒氧络合物催化下发生的氧化反应显示出零级基质动力学, 即 O_2 的初摄入率与单体的浓度无关。这些结果意味着两种可能性。(i) K_m 接近 0, 或者(ii)聚合速率与单体浓度无关。与未取代二苯二硫醚或者双(2,6-二甲基苯

表 4.10 二苯二硫醚氧化聚合的动力学参数^a

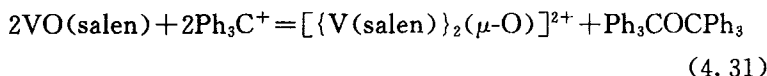
取代基	聚合物产率 (wt. %)	M_w ($\times 10^2$)	E^b (V)	$10^2 K_m^c$ (mol/L)	$10^4 V_{max}^d$ [(mol/L) $\cdot$ min ⁻¹]
无	76	1.2	1.7	1.6	1.5
2-甲基	85	2.6	1.6	—	—
3-甲基	97	4.6	1.6	—	—
2,5-二甲基	100	2.0	1.5	—	—
3,5-二甲基	93	9.2	1.5	—	—
2,6-二甲基	73	1.6	1.7	7.4	1.3
苯酚 ^e				73	2.5

a—[二硫醚]=0.1, [VO]= 0.5×10^{-3} (mol/L), b—相对于 Ag/AgCl 的氧化峰电势; c—Michaelis 常数; d—O₂ 的初摄入率, e—用 Cu-吡啶做催化剂时, 2,6-二甲基苯酚的氧化聚合。

基)二硫醚相比, 双(3-甲基苯基)二硫醚、双(2,5-二甲基苯基)二硫醚和双(3,5-二甲基苯基)二硫醚的氧化电势较低, 因此其氧化速率比前者高 10 倍。双(3,5-二甲基苯基)二硫醚的聚合速率与 O₂ 分压成正比。因此, 在单体的氧化聚合过程中, 就氧化电势低的单体而言, 决速步是催化剂被 O₂ 再氧化的过程, 这与未取代二苯二硫醚在低 O₂ 分压下聚合反应的情况相同。

3. 钒络合物的一步双电子转移

μ -氧-双[(N,N'-亚乙基双(亚水杨基胺合))钒(IV)]是由(N,N'-亚乙基双(亚水杨基胺合))氧钒(IV)(VO(salen))与三苯基甲基四氟化硼(Ph₃CBF₄)在二氯甲烷中、在干燥的氩气氛下发生亲电反应而合成的。化学方程式为(4.31)。三苯基四氟化硼(Ph₃CBF₄)或三氟甲磺酸(CF₃SO₃H)之类的亲电试剂能有效地使 VO(salen)脱氧。



结果以 95% 的产率分离出黑色粉末状 $[\{V(salen)\}_2(\mu-O)](BF_4)_2$ 产物, 其经验式为 $C_{32}H_{24}N_4V_2B_2F_8$ 。FAB MAS 光谱中的 650, 333 和 315(+1) 片段证实产物为二聚体结构。

$[\{V(salen)\}_2(\mu-O)](BF_4)_2$ 的电子光谱在 $\lambda_{max} = 579 \text{ nm}$ ($\epsilon_{max} = 365 \text{ mol} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) 有一吸收谱带, 半谱带宽度为 200 nm。在 655 cm^{-1} 处观测到了典型的 V—O—V 伸展谱带, 这是通过对比 $V^{13}O(salen)$ 络合物光谱而确定的。这些光谱数据表明形成了 μ -氧二聚体, 即 $[\{V(salen)\}_2(\mu-O)](BF_4)_2$ 。

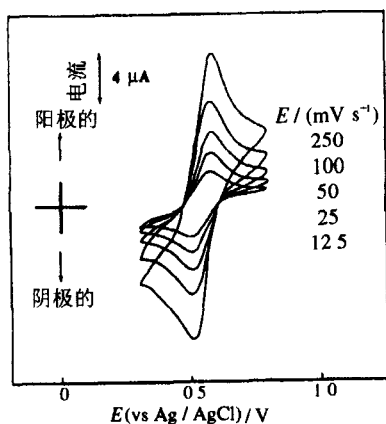


图 4.59 $[\{V(salen)\}_2(\mu-O)](BF_4)_2$ 的循环伏安曲线

图 4.59 中的循环伏安曲线说明了在含有 0.5 mol/L 氟硼酸四丁铵的二氯甲烷中 $[\{V(salen)\}_2(\mu-O)](BF_4)_2$ (0.5 mmol/L) 的氧化还原过程(采用的是盘状铂电极)。在 0.58 V (vs Ag/AgCl) 处观测到氧化还原波形, 阴极峰与阳极峰之间的电势差 (ΔE_p) 为 75 mV, 低于相同条件下的 $VO(salen)$ 之值 (85 mV)。这种 μ -氧络合物的氧化还原电势比 $VO(salen)$ 的单电子氧化电势 (0.56 V vs Ag/AgCl) 向正性方向偏移^[337]。

在相同条件下, 又使用旋转圆盘伏安法对 $VO(salen)$ 和 $[\{V(salen)\}_2(\mu-O)](BF_4)_2$ 体系进行了研究。旋转圆盘伏安曲线

(图 4.60)在 $E_{1/2}=0.58\text{ V vs Ag/AgCl}$ 处显示出对称的波形,就是说无论转速大小,阴极电流总是等于阳极电流。极限电流 i_{1a} 和 i_{1c} 分别对应于 $V^N\text{-O-}V^N$ 络合物的氧化和还原。坪电流与转速平方根的关系(Levich 曲线)为一条直线。当 $t=0$ 时,无论转速大小,电极电势都与半波电势相等。与 $[\{V(\text{salen})\}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ 对应的坪电流大约为 $VO(\text{salen})$ 的单电子氧化(V^N/V^V)电流的 2 倍,这表明双核络合物发生的是双电子转移。络合物在单一的伏安循环过程中($n=1.98$)表现出可逆的双电子转移,这一事实也由库仑滴定得到证实。

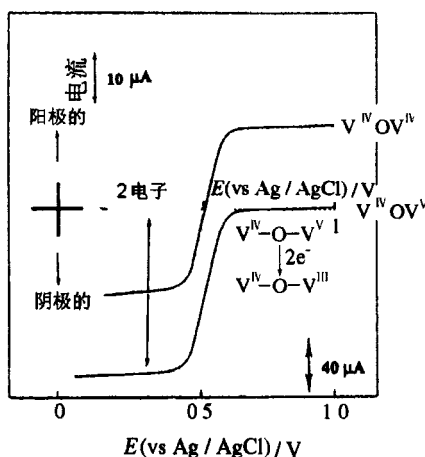
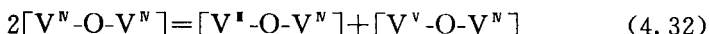


图 4.60 在二氯甲烷中的 $[\{V(\text{salen})\}_2(\mu\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ 的旋转圆盘伏安曲线

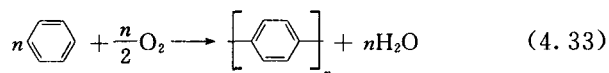
上述结果支持这种观点,即 $E_{1/2}[\text{III-IV/IV-IV}]$ 和 $E_{1/2}[\text{IV-IV/IV-V}]$ 对应的电势非常接近的事实导致如下歧化作用的发生(方程(4.32)):



μ -氧基双核络合物($V^N\text{-O-}V^N$)的歧化,使得该体系的净氧化还原反应为双电子转移过程。

4.5.5 苯的氯化聚合

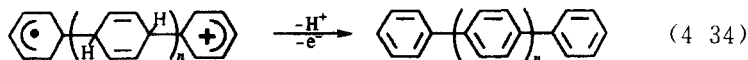
聚亚苯基(PPP)是一种耐氧化、耐辐射和抗热降解性的不溶、不熔材料^[338]。这种聚合物因为经过掺杂能具有高电导率而引起新的关注^[339]。聚(对苯)可通过苯在电解作用下或者在氯化铝铜(AlCuCl_4)存在下发生的阳离子聚合而得到(方程(4.33))^[340]：



为阐明反应的机理,也开展了一些研究工作。

这种氧化聚合反应是按阳离子机理进行的。获得小分子量氯化聚合物的氧化作用对于研究苯- AlCl_3 - CuCl_2 体系的机理有很大价值。在氯化铜存在下苯被氧化成阳离子自由基,最近的一篇报道提出一种独特的机理,先形成 C_6H_6^+ ,继之以增长的方式与苯核发生配位作用^[341, 342]。当链增长达到一定阶段,末端单元上的自由基阳离子的特性变得太弱而不能引发进一步的链增长;随后形成了 $\text{C}-\text{C}$ 键;接下去,中间产物发生失去氢核和脱烷基化的竞争反应。

在氧化剂(如 CuCl_2)的存在下,这种氯化聚合物中含自由基的端基可能失去一个电子(见式(4.34))。氯化聚合物通过氯化铜的氧化作用发生再芳构化而形成聚(亚苯基)链。



反应混合物的酸度对于阳离子氧化聚合影响很大。在弱酸性介质中(如 $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CuCl}_2$ 和 MgCl_2)不能形成聚(对苯)。相反,在强酸(如三氟甲磺酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)或 AlCl_3)的存在下,聚合反应在氯化铜(CuCl_2)作用下有效地生成 PPP^[343~345]。与弱酸的情况相比,诸如 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 和 AlCl_3 之类的强酸对此聚合过程的影响十分显著。这意味着强酸在这一聚合过程中起一种特殊的作用。图4.61

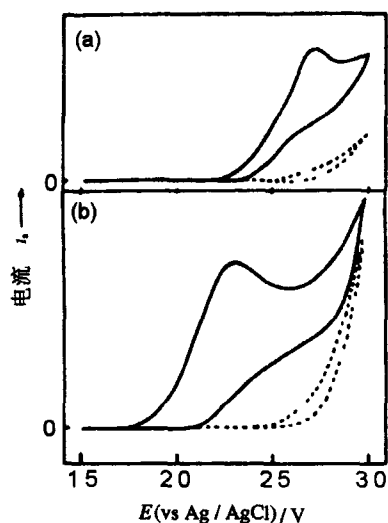


图 4 61 在硝基甲烷中(a)以及在 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 存在下(b) 苯的循环伏安曲线

为硝基甲烷中苯的循环伏安曲线。苯的初氧化在1.7 V下被引发，与无酸存在时的伏安曲线($E_{\text{pa}} = 2.8 \text{ V}$)相比， $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 存在下氧化峰电势(2.3 V)移向较低的阳极电势。在 AlCl_3 的存在下，苯在高于 1.7 V 的电势下也被氧化。当将苯加到强酸溶液中时，混合物由无色变为浅灰色($\lambda = 380 \text{ nm}$)。相对于无酸的情况，在强酸存在下苯可在较低的电势下发生电聚合。

在三氟乙酸这样的弱酸存在下，氧化电势不发生阴极移动，伏安曲线与无弱酸时相同，混合物保持无色。对于在强酸存在下苯的氧化电势显著降低的现象，可以做如下解释：苯与强酸或 Lewis 酸(如 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 和 AlCl_3)形成一种络合物，苯环的共振稳定性因而下降。就是说，在这些强酸的存在下氧化电势稍移向较低的阳极电势，这与聚合反应中的电流效率相对应。强酸与苯形成一种阳离子络合物，从而促进了氧化反应以及阳离子自由基对苯

的亲电进攻，并且提高了聚合效率。

聚(亚苯基)是在氧气氛下、以氯化亚铜和氯化铝组成的复合盐(AlCuCl_4)为催化剂,通过阳离子氧化聚合而制得^[346]。由于此复合盐可与苯形成络合物而溶于苯,因而这一络合物体系为苯的 O_2 -氧化聚合创造了条件(图 4 62)。聚合反应过程中无氯化氢释放出来,不过常规的化学聚合方法则导致从浆状反应混合物中释出大量的氯化氢。

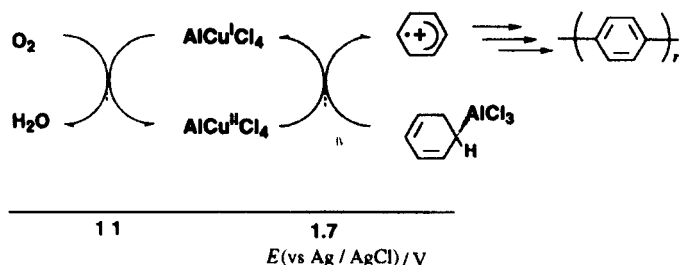


图 4 62

继续添加过量的氯化铝,会大为提高产率。酸度的提高可导致聚合效率的提高。络合物的形成降低了苯的氧化电势,使得氧气与苯之间的电势差别缩小,从而实现了苯的 O_2 氧化聚合。

4 5.6 结束语

以钒氧络合物为电子介体所构成的二苯二硫醚的 O_2 氧化聚合过程是基于双电子转移的分子转变体系。由歧化作用产生的 $\text{V}^{\text{IV}}-\text{V}^{\text{IV}}$ 和 $\text{V}^{\text{IV}}-\text{V}^{\text{V}}$ 组成的这种类似齿轮传动的循环(gear cycle)使该体系能够发生从二苯二硫醚(氧化电势·1.6 V)至氧分子的电子转移。这是被应用于有效的分子转变体系的一步多电子转移电子介体最早的例子。有趣的是,最近的研究结果显示,苯酚在多核铜络合物的存在下发生的氧气氧化聚合反应也遵循一步多电子转移的机理。另外,多电子转移还被用于卟啉钌催化的烯烃的环

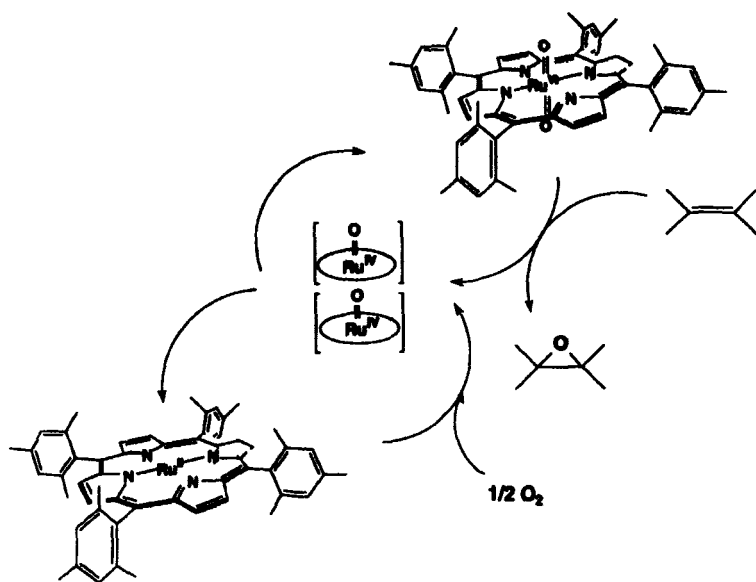


图 4.63 卟啉钌通过歧化作用催化的分子转变

氧化作用^[347~349]。以钌(IV)转变成钌(II)和钌(VI)的歧化作用为基础,在此体系中形成了有效的氧化还原循环(图 4.63)。活性物质的详细结构尚不清楚。据估计,歧化作用的发生是由于配位结构的变化,结果引起了氧化还原电势的移动。

通过基质的多电子氧化还有希望得到新型的活性物质,从而有可能利用它们设计出新型合成体系。高分子金属络合物将成为一种能有效地完成多电子转移的体系。在这方面,作为高分子特有性质的熵效应,或者协同相互作用可能得到应用。多电子转移作为分子转变的一种有效途径,将有可能得到整个光合作用的人工模拟体系和广泛应用于氧化还原过程的催化体系。

值得注意的是,已知能完成一步多电子转移的只有多核络合物,其中一些与生物反应(如光合作用和固氮作用)密切相关。这

些生物反应目前难以在人工体系中得到实现^[350],因此希望通过阐明多电子转移的化学过程来实现一些新型分子转变,以提供不仅适用于诸如 H_2O , CO_2 及 N_2 之类的小分子的活化,而且还可以用来进行能量转变的有效的氧化还原过程。

第五章 高分子金属络合物的光致电子转移

- 5.1 溶液中的光致电子转移
- 5.2 在固/液界面上的光致电子转移
- 5.3 固体 MMC 的导电和光导行为

第四章中,4.4 节和 4.5 节讨论了高分子金属络合物(MMC)在催化过程中起活性中心作用的一种重要过程——电子转移。从热力学角度来看,在某种配体和(或)高分子化合物的特殊环境中的金属、金属离子或金属簇的能级有利于电子相互作用,使快速和选择性电子转移成为可能,并与 MMC 的催化行为直接相关。本章中,5.3.1 节将讨论固体聚合物金属络合物的导电性与聚合物本体中的电荷传导有关,电荷传导产生于价电子能级和导带能级中发生的电子迁移或者在金属络合物中心之间的电荷跃迁;在 MMC 中掺杂进小分子或离子常常可以提高其导电性。小分子与金属络合物的中心金属离子的相互作用也是通过电子转移发生的,4.2 和 4.3 节已讨论过这部分内容。

辐照高分子金属络合物(例如用可见光辐照有色 MMC)导致激发态的产生,可用于实现与光化学反应、光电化学元件、光电电池及敏感元件等有关的电子转移。最重要的光致电子转移存在于绿色植物的光合作用过程中^[1, 2],这为生物活动提供了几乎全部能源。生物体系中的电子转移(特别是那些与金属酶有关的)近年来颇受注目^[3~8](也见于第三章)。在这些研究中,常常利用激光闪光光解技术分析快速的光激发态电子转移反应的纳秒-皮秒级反应速率。

本章的目的不是对于有关生物及其模拟体系的诸多研究领域

加以综述,而是要专门探讨高分子金属络合物的光致电子转移,以便阐释在光过程中聚合物溶液、聚合物本体或者分子聚集体的微环境效应——这方面的研究对于基础科学和基于光致电子转移的器件的未来发展都有重要意义。太阳能的转变(太阳光化学,光电化学,光生伏达电池)和人工光的使用(光电导,光电子学,信息存储)是需要兼顾的两方面。这些课题中的大多数还处于基础研究阶段,其中很少像光电导那样已经得到了广泛的应用。

5.1 节和 5.2 节将分别讨论 MMC 在溶液中和固/液界面上的光致电子转移。在许多情况下金属络合物自身是与另一个电子给体或受体偶合的光激发中心,但是在有些情况下金属络合物与另一种光激发中心(如半导体)配合起电子受体或给体、或者催化剂的作用。5.3 节将简略地综述无辐照和辐照下固体 MMC 的情况。除了导电方面的基本情况外,还考察了光电导、非线性光学以及可用于信息存储的烧孔在辐照下发生的过程。

5.1 溶液中的光致电子转移

5.1.1 速率和机理

5.1.2 聚合物-侧基 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的光致电子转移

5.1.3 聚合物-侧基卟啉络合物中的光致电子转移和能量转移

5.1.4 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 与胶体微粒之间的光致电子转移

5.1.5 分子集合体中的光致电子转移

5.1.1 速率和机理

研究激发态电子转移反应通常要利用激光闪光光解,由瞬态吸收测量结果能得到反应中间物或者产物的形成和(或)衰减速率。当激发中心的光激发态发光(荧光或磷光)时,电子转移导致光致发光的猝灭。因此,通过研究猝灭速率能够获得电子转移速率;在这种情况下电子受体或给体被称为猝灭剂。

如果电子转移的发生与溶液中的激发态分子及猝灭剂(电子受体或给体)的扩散和碰撞有关,则其机理被称为动态机理。在这种情况下,通过无猝灭剂(Q)存在(I_0)及猝灭剂存在下(I)的相对发光强度(I_0/I)与猝灭剂浓度[Q]的依赖关系,根据方程(5.1)和(5.2)可以确定二级速率常数($k_{q,2}$):

$$I_0/I = 1 + k_{sv}[Q] \quad (5.1)$$

$$k_{q,2} = k_{sv}/\tau_0 \quad (5.2)$$

其中方程(5.1)叫做 Stern-Volmer 方程^[8], k_{sv} 是 Stern-Volmer 常数, τ_0 是无猝灭剂时光激发态的发光寿命。在这种动态猝灭机制下相对发光寿命(τ_0/τ)与 I_0/I 相等,就是说,基于 I_0/I 和 τ_0/τ 的 Stern-Volmer 曲线是同一条直线。在动态机理中,速率受到扩散的限制,因此二级常数的最大值低于大约 $10^{10}(\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的量级。

如果在激发以前发生了激发中心与猝灭剂(电子受体或给体)之间的相互作用,或者在环绕激发中心分子的猝灭球内存在猝灭剂,于是不经扩散就发生猝灭,则光致电子转移会不经分子扩散、紧接着激发而发生。这一机理被称为“静态”机理, I_0/I 的 Stern-Volmer 作图有时显示一条曲线。对于完全静态机制下的反应来说, τ_0/τ 的斜率恒等于零,就是说猝灭剂的存在不影响发光寿命。在完全静态机制下的反应体系中, I_0/I 相对[Q]的曲线在[Q]足够大时可能向上弯曲,且符合方程(5.3)表示的 Perrin 曲线^[9]:

$$\ln(I_0/I) = VN_A[Q] \quad (5.3)$$

式中 V 是猝灭球体积, N_A 是 Avogadro 常数。由这一关系式可以计算出完全静态猝灭反应中的猝灭球体积。

在静态反应过程中反应速度可以超越扩散的限制,因此可能非常快。在生物体系中电子转移常常在无分子扩散的情况下发生,这使得电子转移过程能够超过扩散的限制而快速地进行。

此外,在聚合物体系中,由于聚合物环境的缘故,还常常存在激发中心与猝灭剂之间的相互作用,这种相互作用常常导致电子

转移的异常增强。不过,聚合物中光致电子转移常常不是以简单的机理发生的、而是同时涉及了动态和静态两种过程。此外,激发中心和猝灭剂之间的相互作用可能不是一个简单的过程,表现为多级平衡。下面将讨论这些问题。

5.1.2 聚合物-侧基 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的光致电子转移

三(2,2'-联吡啶)钌(II)络合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (见图 5.1(a)式)作为一种能实现光化学能量转变的光激发中心引起了广泛的关注,因为理论上此络合物能够使水发生光解^[1,2,10,11]。

遗憾的是,虽然有一些报道声称用这种络合物实现了水的光解,但是,要使这种敏化剂作为一种用于水裂解的有效的,和可反复使用的光激发中心得到应用还有一定的困难。尽管如此,关于这种敏化剂的基本的激发态反应还是发表了大量的论文,因为其激发态的电子转移反应速率(电荷由金属转移到配体上)很高。应当注意,既然该络合物在 450 nm 光的激发下发出波长大约为 600 nm 的磷光,而发光被电子转移猝灭,因此通过其发出的磷光可以研究光致电子转移。研究这种络合物的微环境如何影响光致电子转移是一项与生物体系有关的有意义的工作,生物体系中蛋白质部分对于光致电子转移起重要的作用。但是这方面的工作做得还很少。

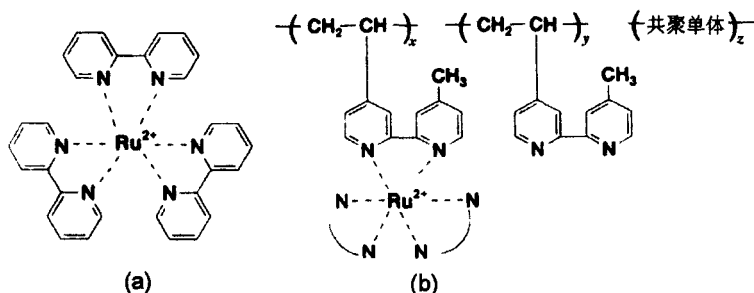
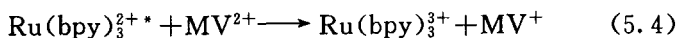


图 5 1

金子正夫等^[12, 13]率先制备了不同的共聚物-侧基 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 络合物(见图 5.1(b)式),并且研究了聚合物对光化学电子转移的影响(也见于 2.2.3 和 2.2.6 节)。

通常用 1,1'-二甲基-4,4'联吡啶鎓(甲基紫精, MV^{2+})作为光致激发的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的电子受体。经常采用这种电子受体,是因为其还原形式在催化剂的存在下能将质子还原成氢气。方程(5.4)表示这一电子转移过程:



因为逆向电子转移速率很快,所以只有利用激光闪光光解或受激 Ru 络合物的发射来研究这一反应。如图 5.2 所示,当共聚物络合

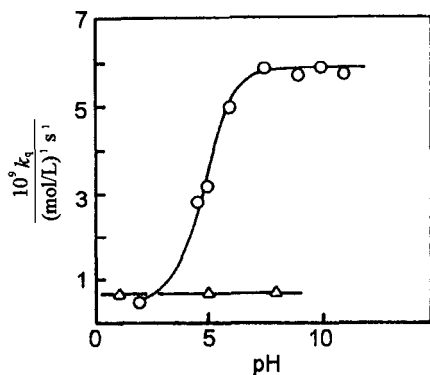


图 5.2 在 30 °C 水溶液中,从光致激发高分子络合物及单体络合物至 MV^{2+} 的电子转移速率常数与 pH 的关系曲线

图中 Δ —单体络合物(图 5.1(a)式), $\circ$ —高分子络合物(图 5.1(b)式,共聚单体=丙烯酸), Ru 单元 $10 \mu\text{M}$

物(见图 5.1(b)式)中的共聚单体是丙烯酸时,对于在水溶液中进行方程(5.4)表示的反应,由方程(5.1)和(5.2)得到的表观 $k_{q,2}$ 显著地高于单体络合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在中性和碱性条件下的相应值^[14]。

当 pH 大约为 5 时,高分子络合物对应的曲线急剧地升高,表

明丙烯酸 的 离 解 (聚 丙 烯 酸 的 $pK_a=5.08$) 是 产 生 这 一 效 应 的 原 因。在碱性溶液中加入 NaCl, 则使高分子络合物的电子转移速率下降到等于单体络合物的值, 说明这是一种静电效应。因此可以得出结论, 离解的羧酸盐所形成的阴离子微区与阳离子受体 (MV^{2+}) 相结合使电子转移得到增强。

有趣的是, 电子转移引起的 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 的发射猝灭在很大程度上取决于高分子络合物的分子量。图 5.3 为 Stern-Volmer 曲

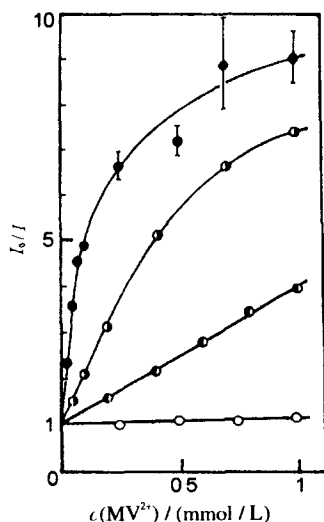


图 5.3 在 10 mmol/L NaOH 水溶液中, 光致激发高分子络合物及单体络合物的电子转移猝灭的 Stern-Volmer 曲线

图中 ○—单体络合物(图 5.1(a)式), 其余—高分子络合物(图 5.1(b)式, 且 分子量 (◐) 2 100, (◑) 4 400; (●) 13 300)

线^[15]。小分子量(2100)对应的是一条直线, 因此可以认为此过程属动态机制。但是, 高分子量络合物(4 400 和 13 300)显示出高猝灭速率, 即高电子转移速率, 弯曲的 Stern-Volmer 曲线说明这些过程涉及静态猝灭。

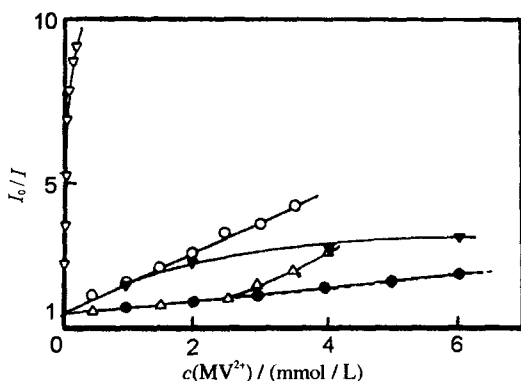
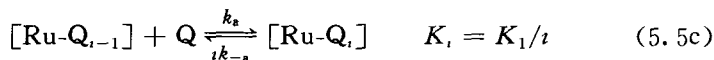
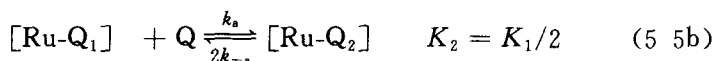
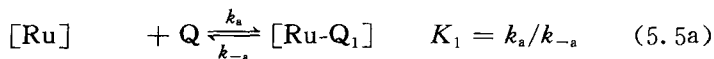


图 5.4 在甲醇溶液中,从光致激发高分子络合物(图 5.1(b)式)至 MV^{2+} 的电子转移猝灭的 Stern-Volmer 曲线

Ru 络合物单元 $10 \mu m$ 。添加剂 ▲ 无, ● 0.5 mmol/L HCl , (○) 0.5 mmol/L HCl 及 $0.1 \text{ mol/L Et}_4\text{NBr}$; (▽) 1 mmol/L NaOH ; (△) 0.5 mmol/L HCl 及 $0.1 \text{ mol/L H}_2\text{NCSNH}_2$, 虚线 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ (图 5.1(a)式)

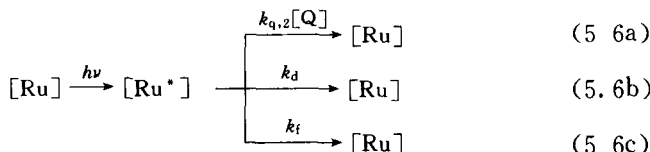
如图 5.4 所示,在甲醇溶液中,诸如中性盐、酸和碱之类的添加剂明显影响 Stern-Volmer 曲线的斜率和线形^[16],这显示出一种与这些因素相关的不同猝灭机理。

根据基质与聚合物微区之间简单相互作用的机理,无法理解这些结果。因此以基质与 Ru 络合物周围的聚合物微区之间相互作用的多级平衡为基础,提出了一些模型。下面的模型设想猝灭剂 $Q(MV^{2+})$ 分级键合到 Ru 络合物的微区(用 $[\text{Ru}]$ 表示)中,这一模型与实验结果极为相符^[15, 16](式中 K_i 是逐级平衡常数):

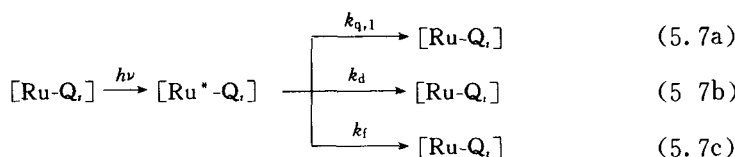


基于这些平衡过程提出了以下四种模型，其中 k_d 是从激发态至基态的无辐射跃迁速率常数， k_f 是发射速率常数，而 $k_{q,1}$ 是一级静态猝灭速率常数。当静态猝灭速率与结合进微区中的 Q 的数量成正比时，速率常数应该等于 $\iota k_{q,1}$ 。

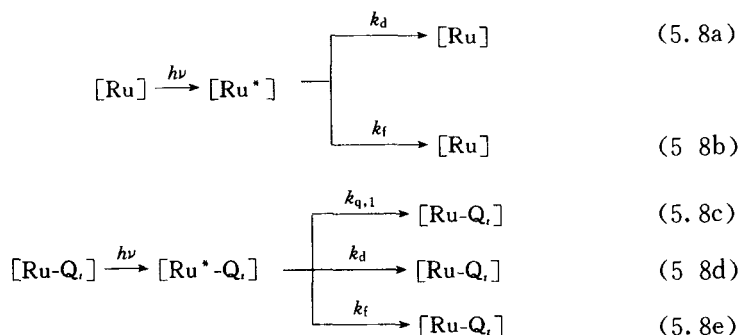
模型 1



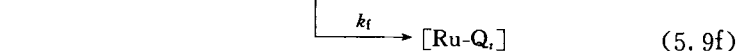
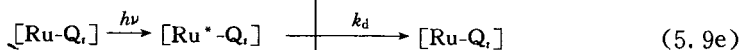
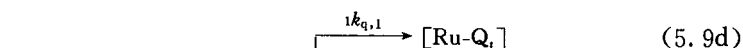
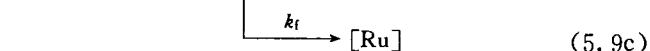
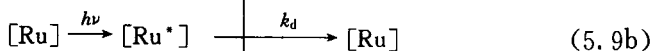
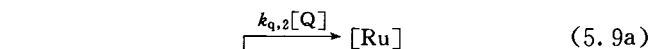
模型 1 把动态和静态猝灭都考虑进来，前者是由本体 Q 引起的，而后者则是由结合进微区的 Q 引起的。模型 2 只考虑静态猝灭。模型 3 同时考虑到动态和静态猝灭，而静态猝灭速率与结合进去的猝灭剂的数量 ι 成正比。在模型 4 的情况下，只发生静态猝灭并且其速率与 ι 成正比。



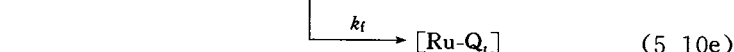
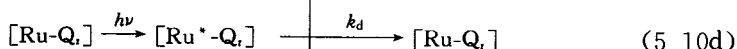
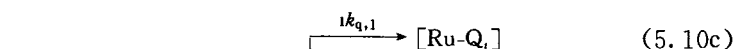
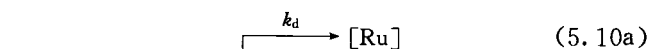
模型 2



模型 3



模型 4



根据方程(5.5a)~(5.5c)所表示的平衡,结合到微区中的 Q 分子数遵循 Poisson 分布。方程(5.11a)~(5.11c)分别给出了微区中 Ru 的总浓度 $[\text{Ru}]_t$ 、结合到微区中的 Q 的浓度 $[\text{Q}]_b$ 以及自由 Q 浓度的表达式。

$$\begin{aligned} [\text{Ru}]_t &= \sum_{i=0}^{\infty} [\text{Ru}-\text{Q}_i] = [\text{Ru}] \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(K_1[\text{Q}])^i}{i!} \\ &= [\text{Ru}] \exp(K_1[\text{Q}]) \end{aligned} \quad (5.11a)$$

$$\begin{aligned} [\text{Q}]_b &= \sum_{i=0}^{\infty} i [\text{Ru}-\text{Q}_i] = [\text{Ru}] K_1 [\text{Q}] \exp(K_1[\text{Q}]) \\ &= [\text{Ru}]_t K_1 [\text{Q}] \end{aligned} \quad (5.11b)$$

$$[\text{Q}] = [\text{Q}]_t / (K_1 [\text{Ru}]_t + 1) \quad (5.11c)$$

计算稳态下模型 1~4 的 I_0/I 值,结果列于图 5.5(a)中,它们分

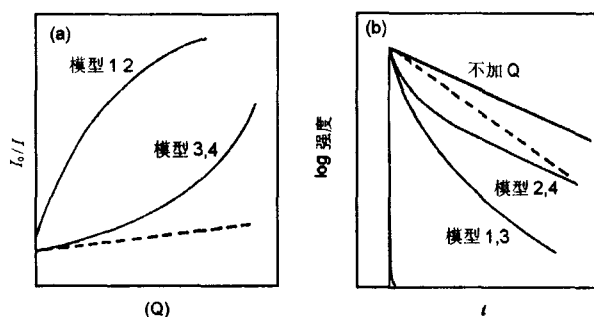


图 5.5 模型 1~4 及常规动态模型(虚线)的 Stern-Volmer 曲线(a) 和发射衰减曲线(b)

别对应于模型 1,2 和模型 3,4 相对应的 $I_0/I-[Q]$ 曲线(详见文献 [15, 16])。

图 5.5(b)为各模型的发射衰减曲线。根据图 5.5(b)中的这些曲线,可以确定哪一种模型适合所研究 Q 浓度范围内的猝灭反应。

根据 $I_0/I-[Q]$ 曲线及发射衰减曲线可以判断,图 5.2 和 5.3 所示水溶液中的研究结果可以用常规动态模型(对于分子量 2 100)或者同时涉及动态和静态猝灭的模型 1(对于分子量 4 400 和 13 300)来解释^[15]。这意味着,对于小分子量的聚合物来说,只考虑进入 Ru 络合物周围的聚合物微区中的电子受体的浓度效应,就可以解释聚合物对于光致电子转移的促进作用。但是,对于较高分子量的聚合物来说,除了动态猝灭之外,同时在聚合物微区内还发生以光致激发 Ru 络合物与电子受体之间的相互作用为基础的特殊的静态猝灭,结果导致体系内电子转移速率要快得多。

与水中的情况相比,在甲醇溶液中存在更强的静电相互作用,所以其反应过程和特点完全不同于水中的情况。表 5.1 总结了其分析结果^[16](也请参看图 5.4)。

表 5 1 在甲醇中,光致激发共聚合物-侧基 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (图 5 1(b))

被 MV^{2+} 猝灭的机理

模 型	猝灭常数		基于发射光强度的 Stern-Volmer 曲线	添加剂
	本体 Q	结合 Q		
1	$k_{q,2}[\text{Q}]$	$k_{q,1}$	下弯曲线	无
2	—	$k_{q,1}$	下弯曲线	NaOH
3	$k_{q,2}[\text{Q}]$	$ik_{q,1}$	上弯曲线	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{NCSNH}_2$
4	—	$ik_{q,1}$	上弯曲线	
经典动态模型	$k_{q,2}[\text{Q}]$	—	直线	HCl 或 $\text{HCl} + \text{Et}_4\text{NBr}$

若不加添加剂,静态猝灭的发生只会使常规动态猝灭速率有所提高。加入 NaOH,则出乎意料地使猝灭速率提高两个数量级以上,这时的猝灭机理是单一的静态猝灭。

聚合物微区在促进聚合物-金属络合物的反应方面所起的作用,通常被解释为常规的浓度效应^[17]。然而,前述分析表明,在某些条件下反应化合物之间发生特殊的相互作用,结果造成了光致电子转移过程以快速反应途径发生。

5.1.3 聚合物-侧基卟啉络合物中的光致电子转移和能量转移

研究者分别制备了以共价键键合有卟啉、酞菁和萘菁基团的电中性、负电性和正电性的聚合物(图 5 6 和图 5. 7)^[18~20]。(关于聚合物对于金属螯合物的键合的一般描述,见 2. 2. 3 节。)考察了溶液中这些聚合物金属络合物的电子转移^[18]和光致电子转移^[20],以便研究聚合物所带电荷对这些过程的影响。卟啉在可见光区有强烈吸收 $[\epsilon > 10^5 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ 。图 5. 6(a)~(c)示例已制备的链上键合有 5,10,15,20-四(4-氨基)苯基卟啉锌(Ⅱ)的聚合物^[21]。

在 300 K 及惰性气体保护下在水中测定了激发三重态的寿命。结果发现,图 5. 6(a)~(c)所示各种聚合物的三重态寿命都在 1. 0~1 5 ms 之间^[20]。分别带正电荷和负电荷的小分子卟啉 Zn

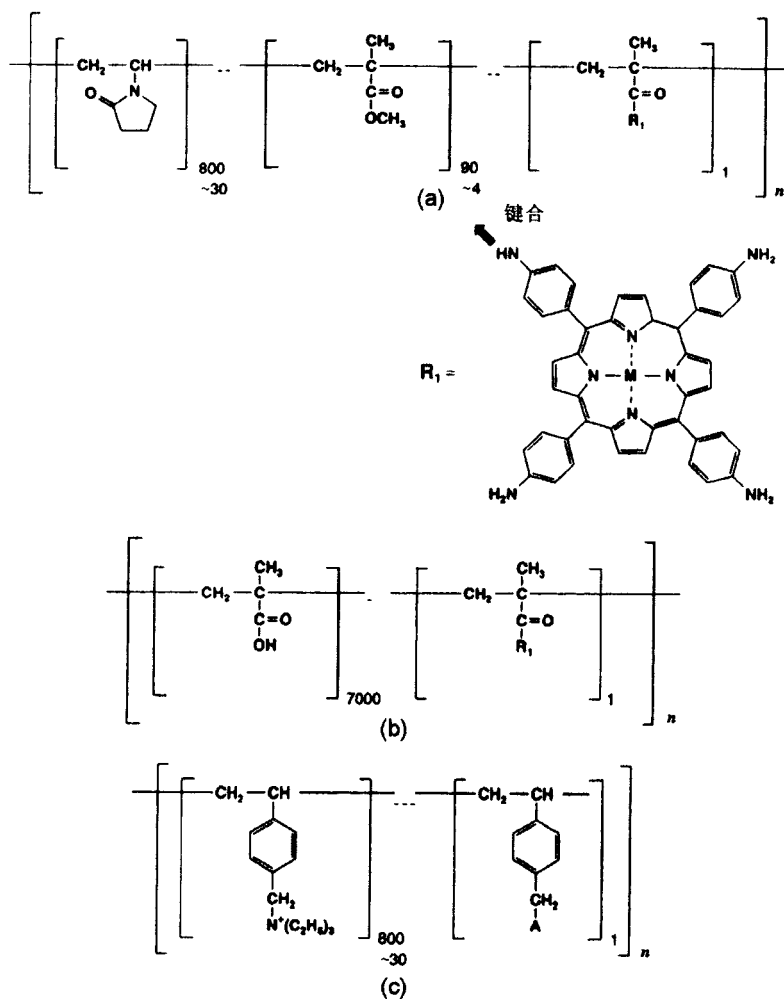


图 5 6

(Ⅱ)类似物,其三重态寿命均为 1.5 ms。这一重要发现意味着激发态不受聚合物环境的影响。在二甲基甲酰胺(DMF)和水的混合溶剂中,小分子卟啉的三重态寿命为 0.08 ms,图 5 6(c)所示化

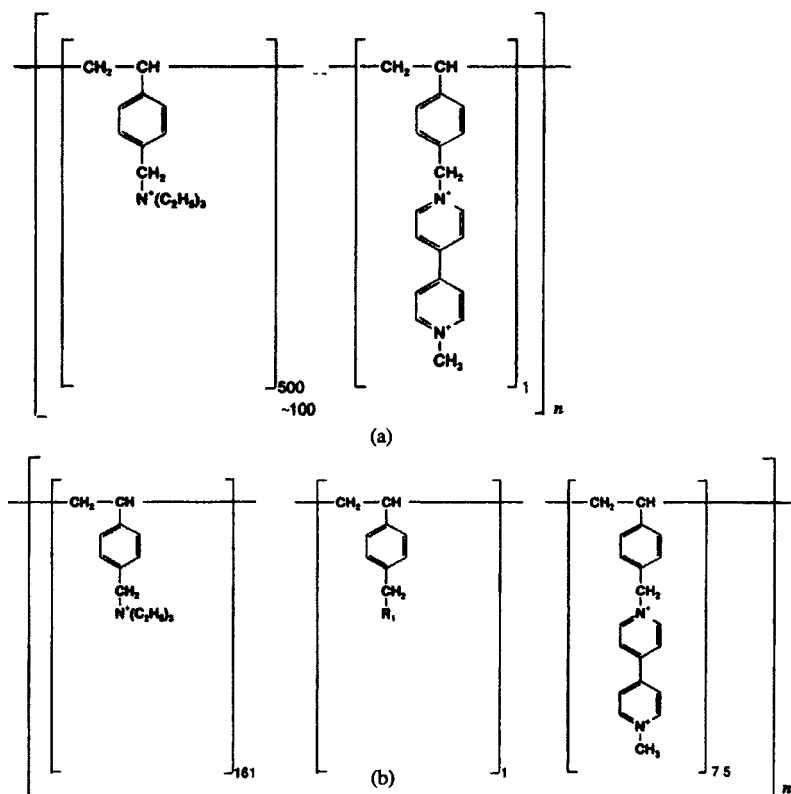


图 5 7

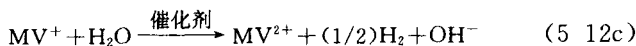
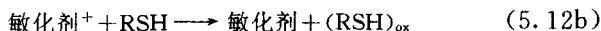
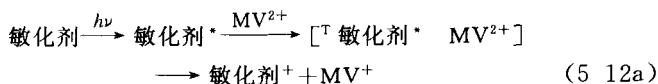
合物的三重态寿命则增至 1.9 ms。特殊的聚合物环境可能会屏蔽吡啶中的 $Zn(II)$ ，从而使之不能与极性 DMF 发生配位作用和(或)避免三重态湮灭(triplet annihilation)的双分子过程的发生。

图 5.7(a)和(b)所示聚合物含有紫精基团，或者同时含有吡啶基团和紫精基团。使用含金属吡啶而不用不含金属的吡啶的原因在于，与不含金属的吡啶相比， $Zn(II)$ 螯合物具有更良好的光物理性质^[21]。对于图 5.7(a)所示含吡啶和紫精(电子受体)基团的聚合物，所测三重态寿命不高于 10^{-8} s，这是由于存在高效率猝

灭过程的缘故(见5.1.2节)。与前述 Ru 络合物一样,卟啉络合物也是有效的光氧化还原催化剂^[21]。对此,在有过量的作为电子受体的小分子紫精或键合于聚合物上的紫精以及作为电子给体的巯基乙醇的溶液中进行了研究^[20]。

在水中不同带电情况的聚合物的光氧化活性分别为(以小分子卟啉为标准(100%))·带负电荷的聚合物(图 5.6(b))为 81%,不带电的聚合物(图 5.6(a))为 110%,带正电荷的聚合物(图 5.6(c))为 172%。与小分子电解质相比,聚合物的荷电状态对于电子转移的加快或减慢具有决定性的影响。文献[20]对于聚合物-侧基卟啉详细地进行了这方面的讨论。关于键合在聚合物上的紫精的光子激励过程[在小分子 MV^{2+} (和作为电子给体的硫醇)存在下,图 5.6(c)所示聚合物的情况作为标准(100%)],研究结果是·图 5.6(c)所示键合有卟啉聚合物和图 5.7(a)所示结合有紫精的聚合物为 165%,图 5.7(b)所示同时键合有卟啉和紫精的聚合物为 260%。

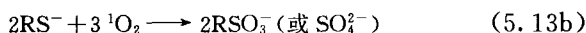
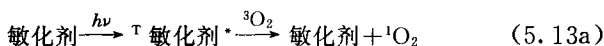
将电子受体和敏化剂部分同时固定在邻近位置上则有利于加快光致电子转移反应,这一点似乎具有普遍的重要性,并在光合作用及卟啉和紫精直接相连的体系中得以证实([22]及其所引文献)。此外,有文献报道聚合物-侧基卟啉可以和氢化酶一样有效催化由水产生氢气的反应^[20],其反应过程如下:



能量转移是另一种必须加以考虑的光诱导过程。从热力学的角度来看,当存在敏化剂卟啉和电子受体时,光辐照下有可能发生从敏化剂的受激三重态至三重态氧的氧能量转移,并伴有单线态氧的产生。该过程的量子产率为 20%~40%,可以认为是非常

有效的^[21, 23~25]。

值得注意的是单线态氧能氧化各种基质：上述通过光致能量转移产生单重态氧的现象，可以应用于太阳光化学的模型反应^[24]和癌症光动力疗法的光敏药物^[25, 26]。作为一种光化学反应，对硫醇的光氧化作用进行了研究。无辐照时，金属酞菁在 O₂ 的存在下能催化氧化硫醇，但只生成相应的二硫化物（石油工业的梅洛克斯硫醇氧化法），而辐照光氧化却产生磺酸和硫酸盐^[24]。共价键合在具有小表面积的硅胶上的酞菁锌（Ⅱ）的活性与溶液中的小分子量酞菁的活性相近。作为敏化剂载体的聚合物，时间长了才会被单线态氧光氧化。对于用做多相敏化剂的金属络合物来说，硅胶是稳定的高分子量载体中的一种。方程（5.13a）和（5.13b）概括了硫醇的光氧化反应过程（详见^[24]）：



卟啉衍生物的另一种用途与癌症的光动力疗法有关。卟啉和酞菁通过羧基或酚基以共价键键合在甲氧基聚乙二醇上，得到产物 MP^[27]（取代基-(OCH₂CH₂)_nOCH₃)_{2~4}。体内实验结果表明，聚合物键合的敏化剂经静脉注射在肿瘤处的累积量超出商品血卟啉衍生物的相应值达 30%。另一方面，已经成功地将具有长波长吸收的敏化剂，如酞菁（λ≈770 nm）掺混到脂质体中，以用于癌症的光动力疗法^[25]。

5.1.4 Ru(bpy)₃²⁺ 与胶体微粒之间的光致电子转移

用 Ru(bpy)₃²⁺ 和普鲁士蓝(PB)胶体在水溶液中实现了水的可见光裂解^[28, 29]。普鲁士蓝(2.3.2 节, 1.)是一种氰化铁络合物，其中铁有不同价态，重复单元由式 Fe₄³⁺[Fe^I(CN)₆]₃⁴⁻ 表示。它在水中形成胶体溶液。电子显微镜的研究结果表明，普鲁士蓝是一种高分子量的聚合物络合物，其平均分子量超过 5×10⁶。已经发现，在这种水裂解体系中，受激 Ru 络合物的发射被 PB 以典型的

Perrin 型静态机理所猝灭^[29, 30]。这种发射猝灭也由于从受激 Ru 络合物至 PB 的电子转移而发生, 氧化还原产物清楚地证明了这一事实。图 5 8 中的 Stern-Volmer 曲线是一条上弯曲线, 清楚地表明猝灭过程涉及静态猝灭机理。基于相对发射寿命(τ_0/τ)的 Stern-Volmer 曲线为水平直线, 意味着猝灭遵循完全的静态机理。因为胶体带负电荷, 所以由静电相互作用来解释是合理的。

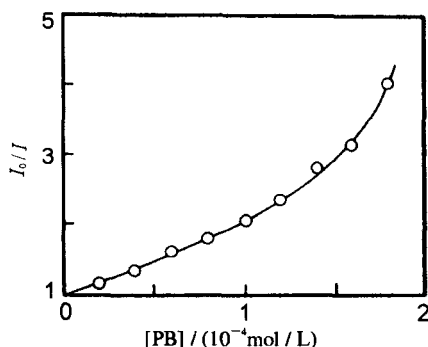
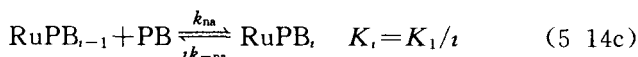
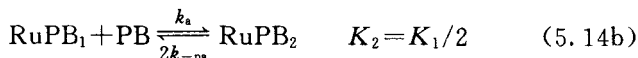


图 5 8 光激发 Ru 络合物见(图 5.1(a))被普鲁士蓝(PB)
胶体猝灭的 Stern-Volmer 曲线

$c(\text{Ru 络合物})=20 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{KCl})=0.5 \text{ mol/L}$, $\text{pH}=2$

最适当的猝灭模型是 Ru 络合物与 PB 重复单元之间的分步相互作用, 如方程(5.14a)~(5.14c)所示:



这又是一个 Poisson 型相互作用模型: 方程(5.15a)和(5.15b)给出了几率分布 P_i 的表达式, m 是 Ru 络合物上面键合的 PB 单元数 $[\text{PB}]_0$ 相对 Ru 络合物总数 $[\text{Ru}]_t$ 的平均数。经计算, 推导出方程(5.15c)(式中, K_1 是相互作用的第一步过程的平衡常数)^[30]

$$P_i = (m' / i!) \exp(-m) \quad (5.15a)$$

$$m = [\text{PB}]_0 / [\text{Ru}]_i \quad (5.15b)$$

$$\ln[I_0/I] = K_1[\text{PB}] = \frac{K_1}{1 + K_1[\text{Ru}]_i} [\text{PB}]_i \quad (5.15c)$$

图 5.8 的实验结果根据方程(5.15c)作图得一条直线,由此得到的 K_1 值为 $8.57 \times 10^3 (\text{mol/L})^{-1}$ 。

利用此 K_1 值对实验结果加以计算,则可得到在中等粒径(直径 23 nm)的胶态 PB 颗粒上吸附的 Ru 络合物的数目的分布曲线。在最典型的情况下,即 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, PB 重复单元浓度为 1 mmol/L 时,计算结果说明胶态 PB 表面被单层 Ru 络合物所覆盖。

对于该体系,只是通过 Ru 络合物的核磁共振(NMR)光谱上的微小移动观测到了这种相互作用,而在紫外(UV)可见吸收或发射光谱上则观测不到。根据发射猝灭所作的分析,为获得有关这种相互作用的信息提供了有用的方法。

5.1.5 分子集合体中的光致电子转移

分子集合体(如胶束,脂质体和 LB 膜)为研究生物体系的电子转移提供了有用的模型(4.2 节)。金属卟啉是一种极好的光激发中心,其激发态反应性很高,它作为光合作用激发中心分子的一种模型已得到充分的研究。研究者合成了含有 4 个两亲性链的两亲卟啉锌(ZnP)(图 5.9),并将它掺混到由二棕榈酰磷脂酰胆碱(DPPC)构成的脂质体中。已证明,卟啉环平面的取向平行于双分子膜壁表面^[31],如图 5.10 所示。

从 ZnP 的卟啉环平面到脂质体外表面的距离可通过改变烷基链长度来调节,在水溶液中研究了从包埋在脂质体中的激发态 ZnP 至位于脂质体外表面水相中的 MV^{2+} 的光致电子转移对这一距离的依赖关系^[32]。阳离子紫精存在于脂质体的阴离子表面上。单重激发态的 ZnP 不能有效地发生电子转移,而只有三重态将电

子转移给 MV^{2+} 。利用激光闪光光解法研究了 MV^+ (603 nm) 的形成以及 T-T 吸收(470 nm) 的衰减。有趣的是, 实验发现光致电子转移只在 1.2 nm 以内发生, 超过 1.7 nm 则不发生。应该注意到对于生物体系中电子跳动距离的报道值大约为 1.3 nm, 接近本工作得到的值。电子转移过程遵循二级反应机制, 其速率常数的数量级为 $10^9 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

若在上述包埋有 ZnP 的脂质体外部水相中加入起电子受体作用的苯醌(BQ), 则发生另一类型电子转移^[33]。单重激发态 ZnP 也和三重激发态一样向 BQ 转移电子。按照形成 ZnP 所

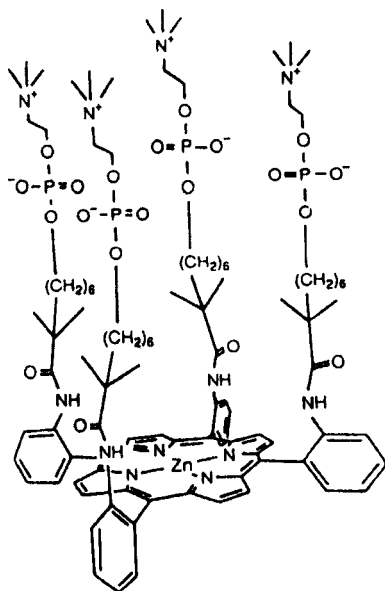


图 5 9 两亲性卟啉锌(ZnP)

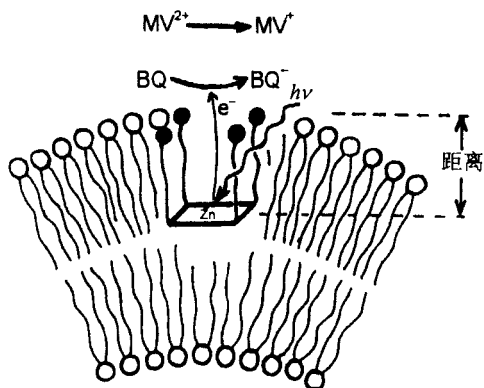
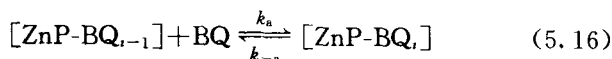


图 5 10 包埋在脂质体中的两亲性 ZnP 以及从其光激发态向 MV^{2+} 或 BQ 的电子转移

确定的二级速率常数, 比按照三重态衰减获得的值高约 4 倍 [即 $(2.5 \times 10^9) : (6 \times 10^8) \approx 4$, 两者单位均为 $(\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]。由单重态 ZnP 向 BQ 的电子转移引起的单重态 ZnP 的猝灭几乎是静态过程, 表明电子受体掺合到了脂质体里面靠近 ZnP 的地

方并在那里发生反应。模型分析显示,一种与前述 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -PB 体系相似的机理适用于本体系。如同方程(5.5a)~(5.5c)所表示的过程一样, BQ 分步掺合到 ZnP 周围的猝灭球内(方程(5.16)),并且以静态机理猝灭单重态 ZnP。



此外,还研究了 BQ 引起的 ZnP 的荧光猝灭。根据方程(5.15c), $\ln(I_0/I)$ -[BQ] 曲线是一条直线,且从其斜率可计算出 K_1 为 $52(\text{mol/L})^{-1}$ 。以此 K_1 值计算出了掺合到 ZnP 周围猝灭球中的 BQ 的分布,图 5.11 为不同 BQ 总浓度对应的分布情况。

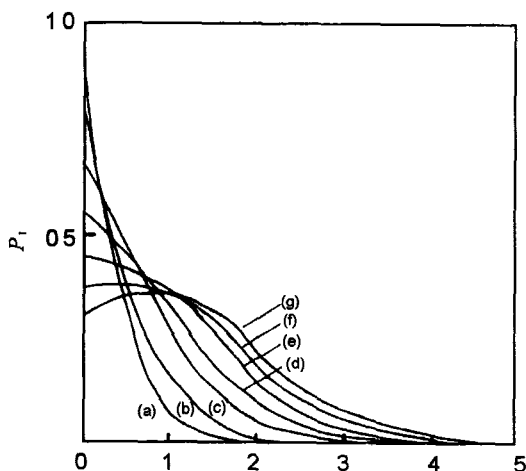


图 5.11 位于包埋在脂质体的 ZnP 猝灭球内的 BQ 分布概率

$[\text{ZnP}] = 50 \mu\text{mol/L}$, [BQ] 由 (a)~(g) 分别为

2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mmol/L

从 UV-可见吸收光谱和发射光谱不能得到有关 BQ 掺合到脂质体内的任何信息。只有通过以上分析,才可能提供关于 BQ 掺合到脂质体内的证据。此体系有趣的特点之一,在于 ZnP 的单重激

发态的反应。在溶液中只有三重态能发生反应,因为单重态寿命太短(对 ZnP 来说,大约 3 ns)。在光合作用的光致电荷分离过程中,单重态叶绿素参与电子转移使反应进行得很快(ps 级),这样快的速率只有在分子有序排列的集合体中才有可能达到。此外,对本体系来说,由于 BQ 的疏水性质而可将它作为电子受体掺合到脂质体中,从而使得单重态的快速静态反应成为可能。

5.2 在固/液界面上的光致电子转移

5.2.1 以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 为激发中心的光电化学电子转移

5.2.2 大环金属络合物的光致电子转移

5.2.3 半导体激发中心与起催化剂或电荷介体作用的金属络合物共存下的光电化学电子转移

在固/液界面上,也可能发生光致电子转移。在许多情况下,金属络合物在另一种电子受体和(或)给体分子的存在下起光激发中心的作用。但是在某些情况下金属络合物起电子受体或给体的作用,这时有机光敏剂或半导体作为另一种光激发中心。对于构筑以光电化学为基础的光致能量转变体系和光敏器件,这一过程尤其具有重要意义。

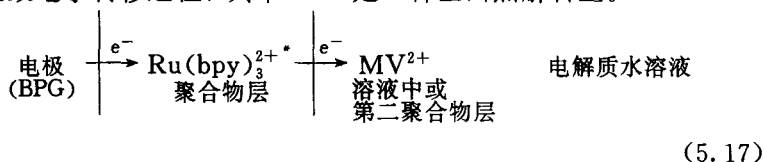
研究固/液界面上的光致电子转移时,金属络合物(如 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和大环配体金属)和 p 型或 n 型半导体被用做光激发中心。

5.2.1 以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 为激发中心的光电化学电子转移

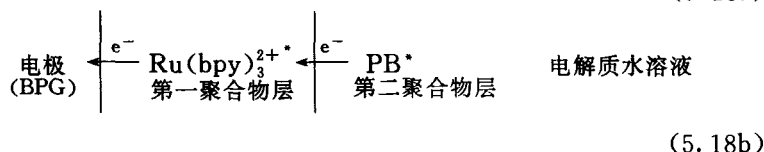
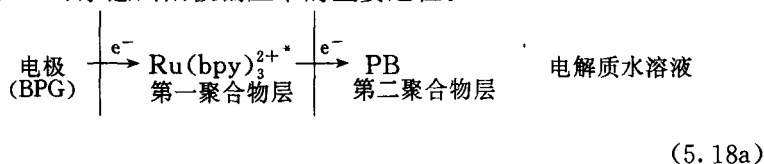
诸如太阳能电池和光敏感器之类的光敏器件,通常是由具有 pn 结或者 Schottky 结的半导体组成的。光化学反应也能用于光电化学器件,前提是至少有一种光化学反应产物可与电极交换电子并发生相应的变化。溶液中的光化学反应产物如果具有足够长的寿命,则有可能与浸在溶液中的电极交换电子而产生光电流。

反之,假如光化学产物寿命太短,它不可能与电极起反应和产生光电响应。然而,如果产物附着在电极表面,它就有可能与电极交换电子并产生光电流^[1]。

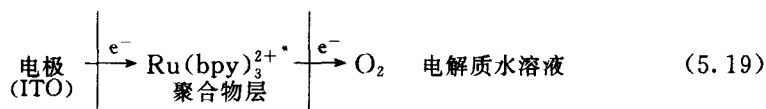
在电极表面涂上一层聚合物-侧基 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 膜,并利用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - MV^{2+} 光化学反应对成功地获得了光电流^[33~36]。但由于单体 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 MV^{2+} 的光化学反应产物寿命太短,它们在溶液中的光化学反应不能产生光电流。电子受体 MV^{2+} 可以存在于溶液中与涂覆有 Ru 络合物膜的电极相接触,也可以存在于涂在聚合物- Ru 络合物膜上的另一层聚合物膜中。式(5.17)示意出光致电子转移过程,其中 BPG 是一种基面热解石墨。



涂覆在聚合物-侧基 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 膜层上面的普鲁士蓝膜起电子受体或给体的作用,但是因为 PB 自身也能被可见光激发($\lambda_{\max} \approx 700 \text{ nm}$)而诱发光电流^[37],所以光电流的方向和主要机理取决于加在电极上的电压。式(5.18a)示意出阴极偏压下的主要过程,式(5.18b)示意出阳极偏压下的主要过程。

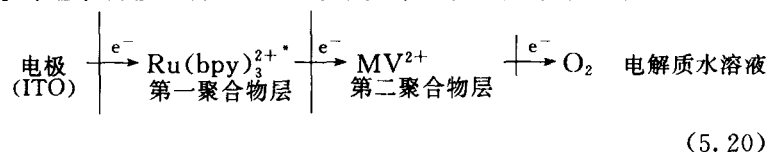


在下面这类光电化学反应体系中(见式(5.19)), O_2 起直接电子受体的作用,接受出自受激 Ru 络合物的电子而形成阴极光电流^[30]。



这种光电化学体系说明 O_2 能起激发态 Ru(bpy)_3^{2+} 的直接电子受体的作用, 不过还不清楚电子转移与同时发生的能量转移相比占多大的分量^[38, 39]。

在 $\text{Ru(bpy)}_3^{2+} - \text{O}_2$ 体系中, 含 MV^{2+} 的第二层聚合物膜的存在(见式(5.20))大大增强了光电流。对于从激发态 Ru(bpy)_3^{2+} 到 O_2 的电子转移而言, MV^{2+} 起有效的电子转移介体的作用^[40]。



一种光电化学电池以表面涂有 TiO_2 的导电玻璃作为工作电极, 上面再吸附一层 Ru(II) 络合物, 碘化物-三碘化物为氧化还原电解质, 导电玻璃为相反电极; 这种光电化学电池使有关太阳能转变成电能的研究取得了很大的进展^[41~43]。所用的钌络合物是一种三核络合物, 其组成为 $[\text{Ru(bpy)}_2(\text{CN})_2]_2\text{Ru(bpy)(COO)}_2]_2^{2-}$ 。 TiO_2 膜(厚 $10 \mu\text{m}$, 平均粒径 15 nm) 是从胶态溶液中沉积到电极上形成的。单层 Ru 络合物(在溶液中 $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$) 是通过 TiO_2 表面与溶液中络合物的羧基的静电相互作用从溶液中沉积到 TiO_2 表面上形成的。 TiO_2 层上 Ru 络合物的吸收光谱骤移至 750 nm (与太阳发射的光谱重叠, 对光子的吸收率可达 46% 。关于氧化物表面上的金属螯合物的详细描述, 见 2.2.3 节)。

图 5.12 清楚地说明了这种电池的工作原理。陶瓷膜状的 TiO_2 半导体以约 80% 的量子产率将电子从附着在 TiO_2 上的激发态敏化剂中排除出来。电子在 $2 \mu\text{s}$ 内穿过 $5 \mu\text{m}$ 厚的膜(电子通过一个 5 nm 的光合作用膜的时间比这长, 在 $100 \mu\text{s}$ 以内)。电子流向相反电极, 也可能将扩散到工作电极用于还原被氧化的敏化剂

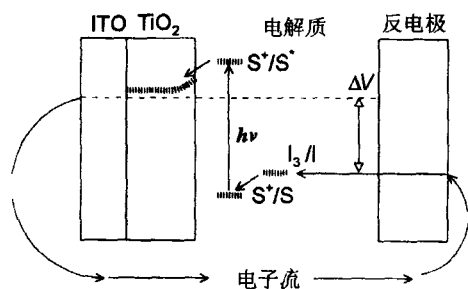


图 5.12

的碘还原。在利用模拟太阳光的实验中，测得短路电流约为 12 mA/cm^2 ，开路电压为 679 mV ，总光电能量转化率约为 7.5% 。

5.2.2 大环金属络合物的光致电子转移

像金属-酞菁(MPc, 图 5.13(a))和金属卟啉(如金属-四苯基卟啉, MTPP; 图 5.13(b))这样的含有大环配体的金属络合物，也是光致电子转移的极好的光激发中心。

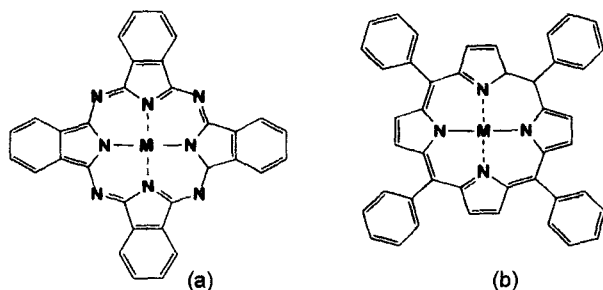


图 5.13 金属-酞菁(a)和金属卟啉(b)

通过蒸气沉积或溶液浇铸，很容易在电极上涂覆这类金属络合物的膜。与某种电解质溶液相接触时， MV^{2+} 和 O_2 等也可作为这类膜的激发态的电子受体。氧分子也可作为光激发态 MPc 的初级电子受体^[44]。

蒸气沉积形成的纯 ZnPc 膜不能产生稳定的光电化学特性。但是, 将这种络合物分散在聚 N-乙烯基咔唑(PVCz)或者聚 1,1-二氟乙烯(PVDF)之类的聚合物膜中, 则获得了稳定并且较强的光电流。在 O_2 的存在下, 对分散在 PVDF 膜(通过混合物浇铸涂覆在 ITO 电极上)中的 ZnPc 开始和停止辐照, 所引起的电流变化如图 5.14 所示^[45, 46]。

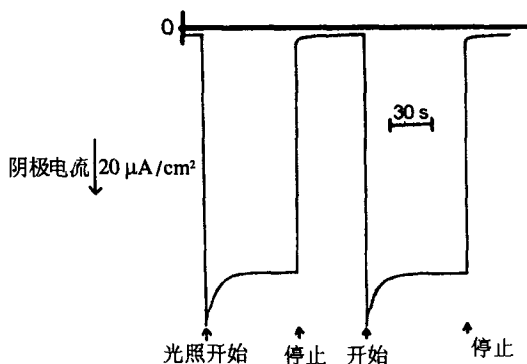


图 5.14 在相对标准氢电极 -60 mV 电位下, 开始和停止辐照 ZnPc/聚 1,1-二氟乙烯膜引起的电流变化 (膜中 质量比 1:1, 厚 250 nm)

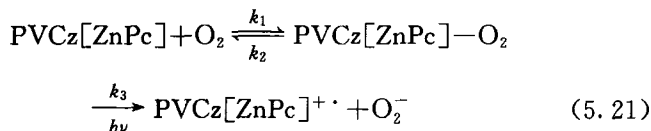
与以光敏剂的光化学反应为基础的光响应变化相当慢的情况相比, 上述电流变化的快速响应可能意味着一种以络合物层的 p 型半导体性质为基础的机理^[1]。

使用不同聚合物所产生的光电流大小次序如下(这个次序可能说明高介电常数的聚合物有利于电荷分离并使电流增大):

PVDF > PVCz > 聚氯乙烯 > 聚丙烯腈 > 聚苯乙烯。

对于涂有含聚 ZnPc 的 1,1-二氟乙烯膜的电极来说, O_2 的光电化学还原过程的决速步为电极表面上的电荷转移, 而不是 O_2 的扩散^[47]。在电荷转移发生之前, 氧在电极表面上的吸附可用 Langmuir 吸附等温线来解释。ITO-PVCz[ZnPc]体系产生的光电

流密度随水溶液中 O_2 浓度的增大而增大；当 O_2 浓度达到大约 0.5 mmol/L 以后，光电流密度接近饱和值^[48]。从 O_2 与分散在 PVCz 膜中的 ZnPc 之间的相互作用这一角度来分析这一特性，则如方程(5.21)所示：



据光电流与 $[O_2]$ 的关系曲线，可确定 O_2 和 ZnPc 的亲合常数^[48] $K_1 (=k_1/k_2+k_3)$ 为 $6.06 \times 10^3 (\text{mol/L})^{-1}$ 。

将甲基苄基紫精结合在聚甲基-β-苯乙基硅氧烷(PPhS)上面，可以大大增强光响应特性 ($V_{oc}=0.58 \text{ V}$ ； $J_{sc}=5.5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和 Fill Factor ($FF=0.40$)。对此所做的解释是，紫精基团具有一种电子媒介体效应并且 O_2 容易扩散到聚硅氧烷基质里面。关于这种大环金属络合物是起分子敏化剂的作用，还是起半导体的作用，尚有争议，待解决^[51]。

不同的氧基和苯基桥连的二邻苯二甲腈可以与沉积在 Ti 板和 KCl 上的铜层发生原位反应^[49]，而得到聚合物铜(Ⅱ)酞菁薄膜^[50]。膜的形态与四腈的性质有关。研究者考察了在 $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 氧化还原对的存在下体系的光电化学性质后发现，若聚合物金属络合物膜的结构均一性较高，则体系能产生较强的阴极光电流。

5.2.3 半导体激发中心与起催化剂或电荷介体作用的金属络合物共存下的光电化学电子转移

采用半导体结(如 p/n 结或 Schottky 结)作为光激发或电荷分离中心来构筑光能转化体系和光敏器件，是一种有前途的方法^[1, 2, 10, 11]。在这种半导体结体系中，金属络合物是作为电荷介体或催化剂的重要化合物。为此，金属络合物被掺合在半导体上面的涂膜中。膜中金属络合物的催化和转移特性特别重要，因而本节

将描述这些特性及其一些应用。

1 含金属络合物聚合物膜中的电荷转移

在含有氧化还原中心的聚合物膜中,电荷转移的发生是由于在氧化还原化合物之间的电荷跳跃,而不是由于电荷传导,后者是导电材料中通常发生的过程。利用综合了循环伏安法和快速扫描原位 UV-可见光吸收光谱法的原位光谱循环伏安法(SCV),观测了含金属络合物氧化还原中心的聚合物膜中的电化学电荷传播,研究了对这种通过电荷跃迁所发生的电荷转移^[52]。

例如,利用 SCV 研究了分散于 ITO 表面上 Nafion 涂膜中的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的氧化还原中心之间的电荷传播(图 5.15)^[52]。在相对 SCE 0~1.3 V 的电位扫描下,原位测得图 5.15(a)所示的可见光吸收光谱变化。可以看出,二价态的络合物通过电荷跃迁被氧化为三价态。大约有 80% 分散在聚合物膜中的络合物是电活性的,当进行反向扫描至 0 V 时,光谱表明络合物又恢复为其最初的 2+ 价状态。

络合物分子间的距离对于氧化还原中心间的电荷跃迁十分重要。络合物在聚合物膜中的分散通常是无规的,因此考虑到 Ru 络合物的所占体积对 Poisson 分布关系做修正后,分子间的最近距离 r 的几率密度 $P(r)$ 可按方程(5.22)来计算:

$$P(r) = 4\pi r^2 N_A \cdot 10^{-24} c \exp\left[\frac{-4\pi(r^3 - s^3)N_A \cdot 10^{-24} c}{3}\right] \quad (5.22)$$

式中 N_A 是 Avogadro 常数, c 是膜体中络合物的摩尔浓度, s 是络合物的接触距离(0.82 nm)。用这一方程来计算分散于聚合物膜中的最邻近 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 分子间距离(分子间距离 r 为中心到中心的距离)的分布,其结果如图 5.16 所示^[1b]。

根据这一分布以及膜中具有电活性的络合物所占的比率,可以计算出当扫描速度高时的电荷跃迁距离为 0.96 nm。当扫描

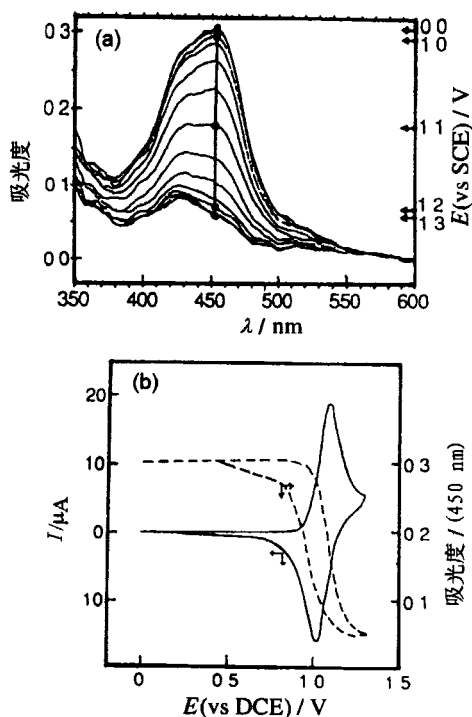


图 5.15 掺合在 ITO 电极上 Nafion 涂膜中的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的原位光谱循环伏安曲线

扫描速率为 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电解质溶液为 0.1 mol/L KNO_3 水溶液。

(a) 在 $0 \sim 1.3 \text{ V}$ 阳极扫描下的光谱变化; (b) 循环伏安曲线和在 450 nm 波长下的吸光度变化

速率低时, 电荷跳跃距离是 1.5 nm , 这一结果包含了掺合络合物大约 0.6 nm 的有界移动^[1c]。

2. 掺杂在聚合物膜中的金属络合物与光致激发中心配合使用时的催化活性

为了构筑光化学能量转化体系, 设计反应的一个关键是光

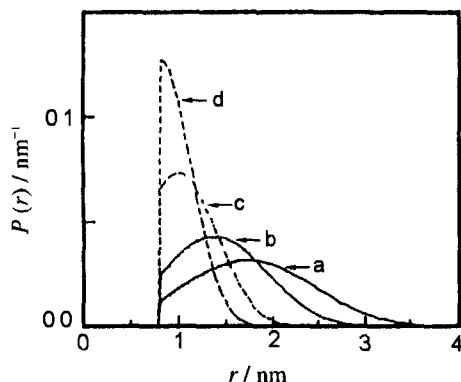
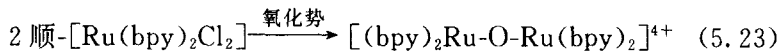


图 5 16 分散在聚合物膜中的最邻近 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的
分子间距离(r)的概率分布

浓度(单位 mol/L) (a) 0.05, (b) 0.1, (c) 0.261, (d) 0.5

激发中心与催化剂的搭配。对于未来新能源很有价值的人工光合作用模型中^[1, 2, 17], 用于水的氧化和 CO_2 还原的催化剂至关重要。

在对能释放 O_2 的电催化氧化($2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$)的研究表明, 掺杂在电极表面上的聚合物涂膜中的金属络合物催化剂是这种光能转化体系的活性部位(详见[1, 2, 17])。利用 SCV 研究上述氧化还原化学过程时, 观测到一些有趣的现象。在电极电势的阳极扫描下, (对于水的氧化)无催化活性的单体 Ru-bpy 络合物顺- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ 能够经氧化二聚为具有催化活性的二聚络合物, 如方程(5.23)所示^[53]。



用循环伏安法(相对于 SCE 从 0.4~1.4 V, 再返回 0.4 V)测定了 SCV 光谱变化(图 5.17), 可以清楚地观察到由单体络合物($\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$)转变成二聚络合物($\lambda_{\text{max}} = 645 \text{ nm}$)。这项有关惰性结构

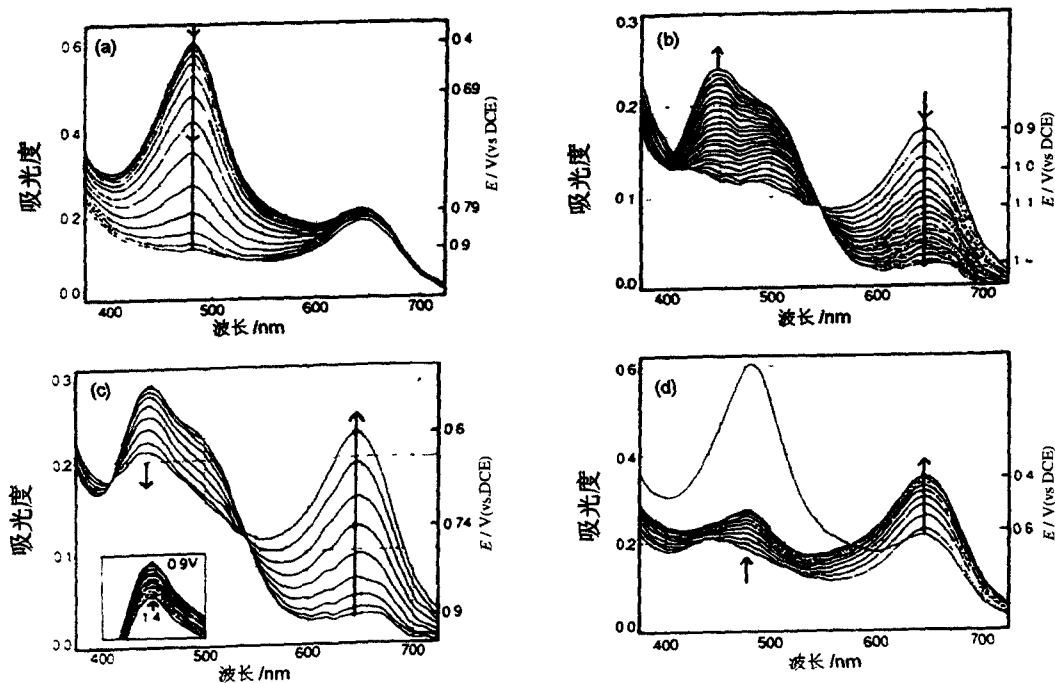
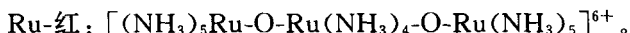


图 5 17 在相对 SCE 0.4 和 1.4 V 之间的循环电势扫描下, 掺合在 ITO 电极上的 Nafion 涂膜中的顺- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 的原位光谱变化
 (a) 从 0.4~0.9 V 的扫描, (b) 从 0.9~1.4 V 的扫描, (c) 从 0.9~0.6 V 的扫描
 (小图在 1.4~0.9 V 扫描下的光谱变化), (d) 从 0.6~0.4 V 的扫描(扫描速率 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

经氧化而形成活性催化剂结构的发现,对于研究光合作用的水氧化活性中心有重要意义。

此外还发现,如果将某种活性三核络合物(Ru-红)掺合到Nafion膜中,则其抗电化学氧化作用的稳定性可得以提高^[54],即



在有机配体-金属络合物催化氧化水的过程中,由于活性络合物的高氧化电势会引起邻近络合物的氧化并导致其分解,这是需要解决的问题。在水溶液中,两个催化剂分子易于扩散和相互反应,这种副反应常常是不可避免的。而在固定膜或者多相基质中,络合物被固定,这种副反应有可能因催化剂的固定而被阻止。

因而,将金属络合物掺合到聚合物膜中这一方法不仅对于体系或者器件的设计、而且对于获得稳定的活性结构都十分重要。

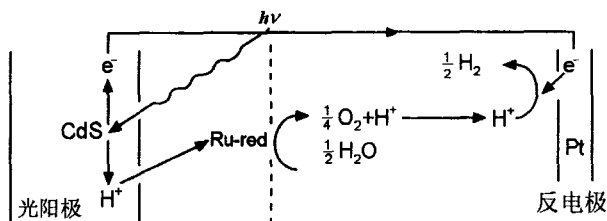
在人工光合作用体系中,为了使CO₂催化还原部位与水氧化联系起来,CO₂还原也必须在水相中进行。据报道,某些金属络合物可用做CO₂还原催化剂,但是它们仅在非质子溶剂中具有催化活性,因为在水中质子还原通常比CO₂还原要容易得多。已经发现,如果将络合物(Ru(bpy)(CO)₃Br^[55], [Co(terpy)₂]²⁺^[56])掺合到电极表面上的Nafion涂膜中,则水中的质子还原受到抑制,从而能够实现在水中选择性电催化CO₂还原。Nafion的疏水部分可能阻止了质子还原而使CO₂还原有选择性。

掺合到聚合物膜中的络合物催化CO₂还原的另一个重要特性为单电子还原的络合物([Co(terpy)₂]⁺)具有催化活性^[56];而在非质子溶剂中,CO₂还原却必须借助于双电子还原络合物([Co(terpy)]⁰)来催化(方程(5.24)):



在聚合物膜中可能存在有如下特点的催化部位:两个络合物分子一起作用使一个CO₂分子完成双电子还原。2.4.1节(1.)提到了聚合物中COCID-酞菁对于CO₂还原的催化活性。

前述水氧化催化剂与窄带隙的n型半导体阳极相结合,已被



用于可见光致水裂解^[57]。在其他情况下,这类催化剂能在可见光辐照下发生分解^[1]。在 CdS 光阳极上涂覆掺合有分散 Ru-红水氧化剂的 Nafion 膜,成功地阻止了辐照下由于在耗尽层中形成小孔而发生的 CdS 光阳极的老化氧化^[57](见上图)。

关于用 CO₂ 还原催化剂与窄带 p 型半导体相结合来实现 CO₂ 的光化学还原的研究,目前尚在进行之中。

5.3 固体 MMC 的导电和光导行为

5.3.1 导电性

5.3.2 光电导性

5.3.3 光电器件

5.3.4 非线性光学性质

5.3.5 烧孔

固体 MMC(包括高分子环境中的金属络合物或金属簇)的优点是稳定性高且易于使用,另外,它可用的加工方法也多,例如制备薄膜器件的方法可有涂覆溶液或分散液、蒸发、等离子体聚合,以及小分子络合物的电化学聚合等等(文献[1]提供了关于聚合物涂层电极的综述)。

关于 MMC 的一些基本固态物理性质的研究,本节将介绍 MMC 的导电性、光电导性、光致电荷分离以及烧孔的研究结果,并就应用的可能性提出了一些建议。文献[58]综述了高分子络合

物在高级光电子器件方面的应用。本节将不讨论金属簇的性质, 请参考 2.4.1 节(2)和 2.4.2 节(2.)有关参考文献。最近发表的评论性文章总结了金属簇^[59], 以及包埋在分子筛中的金属簇^[60]的电子性质。一些参考文献报道了金属络合物和金属簇的导电性^[61]、量子尺寸效应^[62]、巨偶极共振或等离子体振子吸收^[63]。

5.3.1 导电性

80 年代在小分子和高分子导电材料的制备方面取得了很大进展。有关例子, 包括像给体-受体络合物(如四硫富瓦烯-四氰基醌二甲烷)这样的“分子金属”和诸如聚乙炔及聚吡咯之类的聚合物。已知构成“分子金属”的具有 π 电子共轭体系的平面型分子必须下面的情况下结晶 给体-受体成分相互分离且距离很近, 每一成分都有一部分处于最高能带的状态(部分氧化或还原)。部分氧化或还原对于高导电性的有机聚合物也是十分重要的。除了少数几例具有与金属相似的导电性之外, 大多数小分子和高分子有机材料呈现类似半导体的导电特性($\sigma \approx 10^{-1} \sim 10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

对于在屏蔽^[64]、传感器^[66]、能量存储^[65]、能量转化(光电电池)^[67]、开关装置^[68, 69]、电致变色器件^[1 70, 71]、电致发光器件^[58]、非线性光学材料^[72]以及铁磁性材料^[73]等诸方面的应用来说, 这些有机材料中的电子转移十分重要。对于与某种电解质相接触的电极上发生的暗反应或光反应来说, 材料的半导体特性必不可少(4.1, 4.5 及 5.2 节)。因此, 本章讨论 MMC 的导电性是有必要的。

含有给电子原子并具有 π 电子体系的过渡金属离子和配体组成的不同小分子, 或 MMC 材料呈现半导体特性。在大多数情况下, 金属络合物的导电率是以纯的或者以包埋在聚合物粘合剂中的金属络合物的压缩粉末为对象来测定的。仅有少数几例取向化合物被确定具有各向异性导电性。某些 MMC, 由于不溶且难于蒸发而难以实现薄膜的取向生长。导电性对杂质十分敏感, 杂质可

能起陷阱或者掺杂剂的作用。大多数研究工作忽视了材料的纯度以及气体氛围(O_2 可起电子受体的作用!)。

关于作为聚合物网络一部分或者在共面叠层状态下的酞菁的导电性研究最为透彻(2.3.1 和 2.3.5 节)。聚铜酞菁($[CuPc]_n$, 2.3.1 节(2.)中的式(2.40))的压缩粉末的导电率数量级为 $10^{-3} \sim 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$ (表 5.2), 比小分子铜酞菁的导电率高 10 个数量级(不过与铜 2,3,9,10,16,17,23,24-八氰基酞菁的导电率的数量级相同)^[74~76]。如果是纯聚合物(就是说不存在均匀的端基并排除 O_2) , 导电性是“内在的”和稳定的。按下述方法获得了真正具

表 5 2 酞菁(未掺杂的“内在的”, 掺杂了的“外在的”)的室温粉末
电导率 σ 以及热活化能 ΔE

样 品	$\sigma(S \cdot cm^{-1})$	$\Delta E(eV)$	参考文献
CuPc	$10^{-11} \sim 10^{-15}$	1.4~1.8	[68]
$[CuPc]_n$	$10^{-3} \sim 10^{-7}$	0.3~0.7	[74~76]
$[CuPc]_n^a$	$10^{-2} \sim 10^{-3}$	0.18	[77]
$[Si(O)Pc]_n$	5×10^{-6}	0.29	[78,88,89]
$[Si(O)Pc(I_3)_{0.35}]_n$	6×10^{-1}	0.0089	[78,88,89]
$[Ge(O)Pc]_n$	2×10^{-10}		[78,88,89]
$[Ge(O)Pc(I_3)_{0.35}]_n$	1×10^{-1}	0.034	[78,88,89]
$[Al(F)Pc]_n$	$<10^{-7}$		[75]
$[Al(F)Pc(I_3)_{1.1}]_n$	5	0.017	[79,90]
$[Fe(pyz)_2Pc]$	3×10^{-12}		[79,80]
$[Fe(pyz)Pc]_n$	1×10^{-6}		[79,80]
$[Fe(pyz)Pc(I_3)_{0.83}]_n$	2×10^{-1}	0.045	[79,80,91]
$[Ru(dib)Pc]_n$	2×10^{-6}		[79,92]
$[Ru(dib)Pc(I_3)_{0.5}]_n$	4×10^{-3}	0.1	[79,93]
$[Ru(tz)_2Pc]$	$<10^{-11}$		[94]
$[Ru(tz)Pc]_n$	1×10^{-2}		[94]
$[FeNc(tz)]_n$	3×10^{-1}		[79]
$[Co(CN)Pc]_n$	2×10^{-2}		[79]

a—有序膜在 77~93 K 之间的测定值。表中其他缩写符号 pyz—吡嗪, dib—对-二异氰基苯; tz—四嗪, CN—氰基, pc—酞菁, nc—萘菁。

有“内在”导电性的、生长成薄膜的聚酞菁^[77] 铜的喷镀薄膜(厚 1.5~30 nm)在 400 °C下与气相 1,2,4,5-四氰基苯反应得到聚合物薄膜(厚 40~1700 nm)。分子镜像显示出在平面中有周期性、在两个方向上间隔为 1.34 nm 的图像。测得膜的 σ 值为 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。对于这些膜的电化学充电-放电性质进行了研究^[77]。

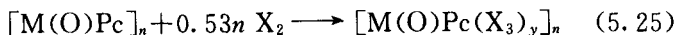
对于共面叠层大环聚合物(2.3.5 节)的导电性已有深入细致的研究。发现,有些聚合物在未掺杂的“内在”状态下展示出高导电性,而另一些聚合物由于掺杂而处于“外在”状态时其导电性才有所提高。文献[78]对比了掺杂聚合物和掺杂小分子大环化合物(如 $\text{H}_2\text{Pc}(\text{I}_3)_{0.33}$ 或者 $\text{NiPc}(\text{I}_3)_{0.33}$)的导电特性。表 5.2 中提到的例子只是文献[75, 78~80]所研究过的大环化合物当中极少的一部分。聚合物中大环中心金属离子之间存在共价-共价键(图 2.25-1, 2.3.5 节中 1)的例子是 $[\text{Si}(\text{O})\text{Pc}]_n$ 和 $[\text{Ge}(\text{O})\text{Pc}]_n$ 。通过掺杂 I_3^- , BF_4^- , ClO_4^- , 2,3-二氯-5,6-二氰基-对-苯醌等,可提高电导率。卤素分子(如式(5.25)所示)的掺入,使大环平面间距离减小(见下表)。

$[\text{Si}(\text{O})\text{Pc}]_n$	$[\text{Si}(\text{O})\text{Pc}(\text{I}_3)_{0.35}]_n$	$[\text{Ge}(\text{O})\text{Pc}]_n$	$[\text{Ge}(\text{O})\text{Pc}(\text{I}_3)_{0.35}]_n$
0.353 nm	0.33 nm	0.382 nm	0.348 nm

(特例 NiPc 0.332 nm, $\text{NiPc}(\text{I}_3)_{0.35}$ = 0.34 nm)

电导率随着叠层中大环之间距离的缩短而增大,即

掺杂了的 $[\text{Sn}(\text{O})\text{Pc}]_n < [\text{Ge}(\text{O})\text{Pc}]_n < [\text{Si}(\text{O})\text{Pc}]_n < \text{NiPc}$

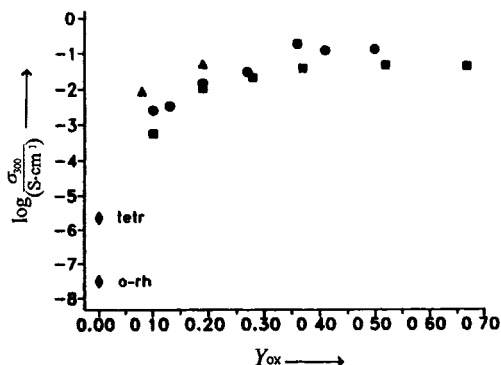


$\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{X} = \text{I}, \text{Br}; y \approx 0.35$

在共面叠层大环化合物中逐渐加入氧化剂(电子受体),则使其氧化程度按上式定量提高,同时晶体结构由菱形变成四方^[78]。使用不同的氧化剂所能达到的最大氧化程度,即上式中 y 值为 0.35 (或者说 0.20~0.35 的谱带密度)。聚合物在掺杂前后均为 p 型半导体。图 5.18 和 5.19 为电导率和温差电势率与掺杂度的依赖关系。 $y > 0.20$ 时的导电性可由涨落引起的隧道效应来解释($y = 0.2$

时开始处于高导电状态)。 $y < 0.2$ 时的定域电荷载体在 $y > 0.2$ 时发生非定域化。掺杂(不论是气相、液相或者用电化学方法)是可逆的。用电化学实验还观测到了还原性掺杂^[78]。电化学掺杂在化学电阻方面的应用十分有趣^[69]。掺杂低蒸气压有机电子受体(如 2,3-二氯-5,6-二氰基-对-苯醌或 2,3,4,6-四氟四氰基醌二甲烷),可得到比较稳定的器件^[77, 81, 82]。

中心金属离子之间存在共价-配位键的高分子金属络合物,例如 $[\text{Al}(\text{F})\text{Pc}]_n$ (2.3.5 节中 1., 图 2.25-2), $\text{Al}(\text{F})\text{Pc}$ 通过蒸气沉积(如外延生长)能够形成膜,这是这类材料的一个优点。用不同电子受体进行掺杂,可以得到性能优良的导电材料(见表 5.2)^[77, 79, 80, 83, 84]。 $[\text{Ga}(\text{F})\text{Pc}]_n$ 发生叠层结晶,接近重叠的大环是由线型 Ga-F-Ga-F 桥所连接(Ga-F-Ga 距离为 0.387 nm)^[83]。这种掺杂材料的电导率低于掺杂了的 $[\text{Al}(\text{F})\text{PcI}_y]_n$ 的值,因为 Ga 化合物的层间距离较大并且 π 轨道重叠程度较小。掺杂 AsF_5 的 $[\text{Al}(\text{F})\text{Pc}]_n$, 其电导率 ($10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 比掺杂 I_2 的 Al 化合物的电导率 ($5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 低。 AsF_5 引起重叠的 AlPc 环转动,形成参差构象^[85]。



对于其他通过共价-配位键(2 3 5 节中 2 , 图 2 25-2)或配位-配位键(2 3 5 节中 3. , 图 2. 25-3)键合的共面叠层大环化合物也进行了研究,结果列于表 5. 2(参见文献[79, 80]及其所引文献)。某些聚合物(如 $[\text{Co}(\text{CN})\text{Pc}]_n$ 或 $[\text{Ru}(\text{tz})\text{Pc}]_n$)展示出高“内在”电导率。而对另一些聚合物来说,其电导率因掺杂而增大。高分子络合物(如 $[\text{Fe}(\text{pyz})\text{Pc}]_n$)的电导率高于相应的小分子络合物($[\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{Pc}]$)的值(表 5 2)。另外,电导率与大环的种类有关。理论计算^[86]和氧化还原电势测量^[87]证实, HOMO(最高已占分子轨道)能级的去稳定作用,以及 HOMO-LUMO(LUMO: 最低未占分子轨道)能级距离的缩小引起 σ 的增大。四噻和其他桥连聚合物在未掺杂时的高电导率被归因于电荷由金属大环向桥连配体(准一维链结构^[80])的 π^* 轨道转移的过程。

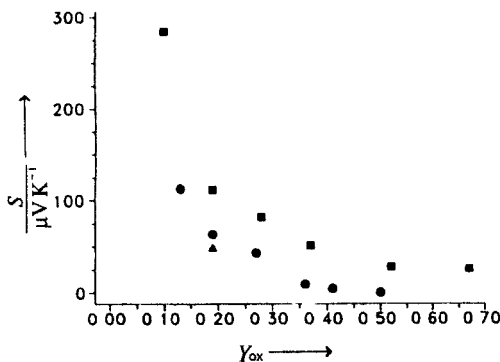


图 5 19 室温下, $[\text{Si}(\text{O})\text{PcX}_y]_n$ 的温差电势率 S 对氧化程度 Y_{ox} 的依赖关系

● = BF_4^- , ■ = ToS^- , ▲ = SO_4^{2-}

具有更高有序结构的共面叠层大环,可通过合适的起始材料制备 Langmuir-Blodgett 膜(LB)、或者通过盘状液晶化合物的自组织而获得。四(甲氧基)四(辛氧基)酞菁聚硅氧烷在水面上形成稳定的单层膜,然后单层膜转变成 LB 膜,其中聚合物平行于载体

(如 ITO)的浸入方向而排列^[95]。测得由 20 个单层膜组成的未掺杂膜的导电率为 $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

金属大环的叠层可由盘状液晶化合物来实现(2.3.5 节中 4., 图 2.25-4)。利用阻抗光谱法(impedance spectroscopy)测定了这种样品的电导率^[96, 98]。据观测,高“内在”电导率(在 180°C 时 σ 为 $3 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, ΔE 约 0.5 eV)与 benzene annel and 上所含 4 个六氧环己烷冠醚环中的碱金属离子有关^[96~99]。掺杂碘,可以提高电导率(室温下 σ 为 $0.7 \sim 0.02 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, ΔE 大约 0.07 eV)。这般高电导率被解释为与 Pc 相距 0.34 nm 的平行堆积和取代基所造成的高柔性,能够形成更为紧密固定的极化子状态^[98]。Nolte 等^[98]曾尝试利用一种特殊的装置测定高于相变温度下的单柱(individual columns)的电导率,预期其结果相当于金属的电导率。他们还合成了四(冠醚)酞菁合聚硅氧烷并研究了其导电性^[98, 100],测得其电导率为 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\Delta E = 0.1 \sim 0.2 \text{ eV}$ 。实验测定了含有不同冠醚取代基的 Cu-酞菁在相对 NO_2 和 NH_3 约 10^{-6} 浓度下的电导率变化^[101]。传感器性能随着冠醚环尺寸的增大而下降。经过 KCl 处理,膜的气敏性能得以提高。

含硫醇盐基团的配位聚合物(2.3.2 节,2.)在室温下能呈现高电导率(见下表):

化合物	$\sigma(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	文献
聚(四硫代草酸金属盐)	<20	[102]
聚(四硫富瓦烯四硫醇盐 或硫代方形酸金属盐)	<30	[103~105]
聚(苯-1,2,4,5-四硫醇金属盐)	<0.2	[106]
聚(萘四硫醇金属盐)	$<10^{-6}$	[107]

已计算了这类聚合物的电子结构^[108]。深色聚(亚芳基亚环戊二烯基钴)(2.3.6 节)是 π 共轭聚合物,其 σ 为 $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[109]。但这类聚合物有一缺点,它们几乎全不可溶,只能压缩成薄片使用。

在悬浮 MPc 和 PVC 存在下,由吡咯在 DMF 中所发生的电

化学聚合获得了由金属酞菁(作为催化剂)、聚氯乙烯(作为粘合剂)和聚吡咯(作为导电材料)组成的混合电极膜^[110a]。涂有各含 50% (wt.) 的聚吡咯和 MPc/PVC (1 : 1) 的膜的电极, 其电导率最高, 催化还原 O₂ 的活性也最高。要达到电子转移所要求的良好颗粒接触, 在聚合物粘合剂中加入 50% (wt.) 的八氰基酞菁是必要的^[110b]。此外, 还研究了掺杂有金属盐(FeCl₃, CuCl, AlCl₃) 的聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯以及掺杂有二甲基乙二肟金属络合物的聚氯乙烯的导电性能^[111]。显然, 这里几个百分比的掺杂使电导率提高了好几个数量级。Biswas 等^[112]曾研究过碱金属盐-聚乙二醇络合物的 α -c 电导率, 并作了综述(4.1 节)。在固态电池中电解质的电导率高达 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 是十分有意义的。

5.3.2 光电导性

与小分子金属络合物一样, 如果高分子金属络合物(聚合型金属络合物或分散在聚合物中的小分子金属络合物)中存在聚合物 π -共轭体系, 或者分子间存在较好的电接触, 则其颜色非常接近黑色。因此, 在外加电场下, 用光辐照这类材料的吸光区域, 则除了导电性之外还可能产生光电导性。对于这些另外形成的电荷载体的迁移可以用能带模型和(或)带宽控制下的跃迁机理、外加能量以及缺陷和陷阱的体分布来描述。已经发现, 对于分子有机半导体来说, 与高导电性材料相比, 低导电性材料在辐照下导电性提高更大。

经详细研究小分子酞菁后发现^[68, 79, 113, 114], 它作为双层器件的静电感光感受体有广泛的用途^[115]。关于高分子金属络合物的光电导性, 相关文献相对较少。有人考察了共面叠层高分子金属络合物的光电导性^[79, 116]。对于连接方式不同的叠层聚合物的多晶样品(2.3.5 节)(如 $[\text{Ge}(\text{O})\text{Pc}]_n$, $[\text{Fe}(\text{pyz})\text{Pc}]_n$, $[\text{Ru}(\text{tz})\text{Pc}]_n$, $[\text{Co}(\text{CN})\text{Pc}]_n$, 等等)来说, 在 $2000 \sim 2500 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的外加电场中, 对应于 λ_{max} 的量子产率很低($10^{-2} \sim 10^{-7}$)。此外, 光电流对于

暗电流的额外贡献似乎只有一个或两个数量级。还没有一个普遍的规则可解释光电流与叠层类型(共价, 配位)的关系。光电流强度 I_{ph} 按照 $I_{ph} \approx \varphi^a$ 的关系随光强度 φ 的增大而增大。已知强度参数值在 0.6~1.0 之间, 如果考虑到在光强度很高的情况下, 光电流会受到空间电荷效应的限制, 其强度参数 < 1.0 也就可以被理解。值得注意的是, 叠层聚合型大环在光电流出现后, 在大约 1100~1200 nm 的近红外区域有吸收峰(图 5.20), 与小分子酞菁相比, 可见光区域更为集中^[79, 116, 117]。文献^[116]讨论了叠层聚合型大环的光电导机理。对于其他类型的 MMC, 也作了类似研究。聚(N-乙烯基吡唑)中的酞菁和 Al 的络合物展示了光电导性质^[118]。

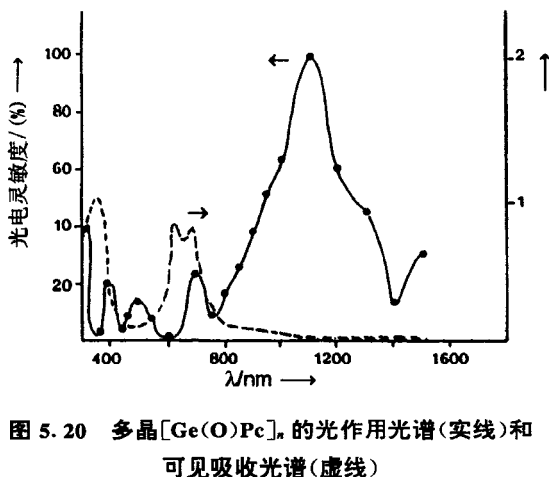


图 5.20 多晶 $[Ge(O)Pc]_n$ 的光作用光谱(实线)和可见吸收光谱(虚线)

将一种离子交换聚合物制成构造为 $[SnO_2\text{-染料、聚合物}(5\ \mu m)\text{-Au}]$ 的电池, 研究了其光电导性。这种离子交换聚合物由掺有 20% (wt.) 的 5,10,15,20-四苯基卟啉锌(Ⅱ)的乙烯基吡啶-苯乙烯共聚物与一种含阳离子活性基团的无规三元共聚物的混合物组成^[119]。发现暗电流不受掺合卟啉的影响, 而只取决于聚合物。但通过金属络合物吸收光而产生的光电流受狭窄分布的带的

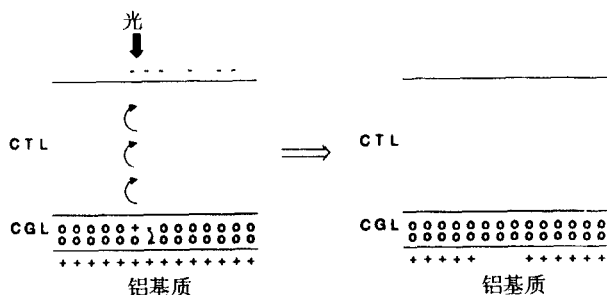


图 5 21 双层感光器的构造和光致放电过程
(CGL—电荷产生层；CTL—电荷转移层)

存在的支配，据信这些阱是聚合物中的阳离子部位。实验结果表明，光电流的时间响应非常慢，并且光电导增益也很低。

对静电感光器件施加强的外电场，可使光生电荷载体迅速分离而减少发生再结合^[115]。在商品器件的电荷产生层中(CGL，图 5. 21)，金属酞菁的用量大约为聚合物粘合剂(如聚乙烯基丁醛或某种聚酯)的 50% (wt.)。聚合物对于器件中的牢固粘附很重要。在聚合物中掺入 50% (wt.) 的 Pc，即可获得导电性。器件的制备包括用溶液浇铸法形成 0. 2~2 μm 厚的 CGL。CGL 中的感光体必须具有低暗电导率，并且在辐照下产生光电导行为。在 30 V/ μm 的电场强度下，利用静电光致放电测得掺合有 50% (wt.) Y-TiOPc 的聚乙烯基丁醛的最高光生电荷量子产率为 90%^[115, 120]。文献[115]详细讨论了电荷的光生和分离过程以及分子结构对该过程的影响(包括精密的叠层排列对于光生电荷效率的重要性；例如，用溶剂蒸发处理方法所制苯乙烯膜中的不同相的取代 VOPc)。文献[121]描述了一种基于有机聚硅烷的感光器的记忆存储功能(2 3 3 节)。关于 2 3 4 节中描述过的共轭乙炔基-金属化合物 $(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{M})_n$ 或 $(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{M})_n$ 的光电导行为，最近已有综述文献发表^[122]，这里不拟再讨论。

5.3.3 光电器件

固态小分子金属络合物和有色有机化合物表现出分子有机半导体的特性^[123]。可以根据温差电势率的测量结果、电化学或光电化学行为^[123]以及半导体结特性^[123~125],将其分为 p 型或 n 型导体。p 型导体的典型例子是酞菁 9 和 5,10,15,20-四苯基卟啉;典型的 n 型导体则包括 5,10,15,20-四吡啶基卟啉,四吡啶并四氮杂卟啉和二萘嵌苯四羧酸二酰亚胺衍生物。

将 p 型有机导电材料与一种具有低逸出功的金属(如 Al, In)接触,或者将一种 n 型有机导电材料与一种具有高逸出功的金属(如 Au)相接触,或者将 p 型和 n 型有机材料接触,均照常产生在电压-电流(V - I)特性曲线上呈现的电流整流作用。用光辐照有色材料的可见吸收区域,可观测到典型的光电特性^[67, 124~126]。由 ITO-n 型导体-p 型导体-Au 或 Ag 构成的电池的光电总效率达 0.5%~1.5% (表 5.3),而 Schottky 类器件的相应值比较低^[67]。随着层厚度的减小,电流的量子产率虽提高,但光吸收却减少,10 mm 厚的器件的量子产率值可达到 80%^[124]。与电化学器件一样,分子有机半导体的外延生长能增强光电流^[127]。据解释,产生这两个现象的原因在于激发态-电荷载体的再结合减少所致。问题在于高分子金属络合物能否达到这样的效果:集有效电荷分离(再结合减少)和厚膜中的高吸收于一体,从而使光电器件的效率得到提高。表 5.3(编号 1 和 2)给出了两例由小分子有机半导体 n-p 接触构成的电池。为了说明一种有机光电电池的功能,图 5.22 列出所用材料的能级。

关于由高分子金属络合物半导体构成的光电器件,有关报道较少。由低温等离子体聚合得到的聚酞菁(2.3.1 节,2.)所构成的 Schottky 器件(与 Al 形成整流接触,表 5.3 中编号 3)展示出很高的开路电压 V_{oc} ,但其短路电流 I_{sc} 很低^[130]。出现这种情况的原因尚不清楚。可能是因为这些等离子体膜含有许多在制膜过程中产

表 5 3 几种有机太阳能电池常温常压下的光电特性^a

编号	电池构造	V_{oc} (V)	I_{sc} ($\mu A/cm^2$)	FF	η (%)	辐照方式	参考文献
1	ITO/双甲基二萘嵌苯双羧酸 酰胺(25 nm)/ZnPc(50 nm) /Au	0.41	3530	0.30	0.43	通过 ITO,强度为 100 mW/cm^2	[124]
2	同上	0.26	140	0.42	1.51	通过 ITO,强度为 1 mW/cm^2	[124]
3	ITO/等离子体聚合的 CuPc (100 nm)/Al	1.15	0.37	0.21	1×10^{-3}	通过 Al,强度为 100 mW/cm^2	[130]
4	ITO/H ₂ PC, 聚 1,1-二氟乙 烯(2 μm)/Al	0.50	0.64	0.24	0.78	通过 Al, 波长为 617 nm,强 度为 10 $\mu W/cm^2$	[128]
5	与 4 号不同,此处使用了含 MPc 的聚苯乙烯膜	0.41	0.003	0.33	4×10^{-2}	通过 Al, 波长为 617 nm,强 度为 10 $\mu W/cm^2$	[128]
6	ITO/H ₂ PC, 聚 碳 酸 酯 (1.8 μm)/In	0.45	122	≈ 0.33	0.35	通过 In,强度 $\approx 5 mW/cm^2$	[117,129]
7	与 6 号不同,此处使用了含 15%(wt)三硝基苄酮的有 机涂膜层	0.42	420	≈ 0.33	1.33	通过 In,强度 $\approx 5 mW/cm^2$	[117,129]

a— V_{oc} 为开路电压, I_{sc} 为短路电流,FF 为 Fill factor (占空因数), η 为能量转变效率。

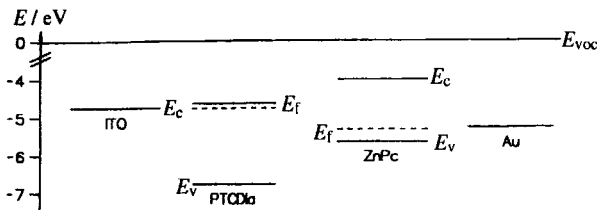


图 5 22 构成 ITO-二萘嵌苯四羧酸二酰亚胺-Zn(II)酞菁-Au 电池所用诸材料的能级

实线表示相互作用较弱的定域状态

生的缺陷(阱)。此外,用掺合有小分子酞菁的聚合物涂膜的 Schottky 电池(表 5.3 中编号 4~7)的 V_{oc} 很高,并且在光强低时测得了高 I_{sc} 值^[128, 129]。值得注意的是,极性聚合物(如具有大偶极矩的聚 1,1-二氟乙烯)以及大量的电子受体(三硝基茋酮)的存在下能增强光电流,这意味着增强了电荷分离和减少了电荷的再结合。要获得更大的 I_{sc} [这也导致更大的占空因数(Fill Factor, FF)],应当设法使极性环境中的高度有序排列的金属络合物与掺杂状态结合起来。

5.3.4 非线性光学性质

高度相干的强激光与某些各向异性无机或有机材料发生相互作用时,能测到一些非线性光学(NLO)效应^[131, 132]。而线性效应,如吸收用 $\chi^{(1)}$ 来表示,它可通过常规光谱来实现。 $\chi^{(2)}$ 表示新频率光的产生(如二次谐波 SH 的产生,激光通过介质后频率加倍)。 $\chi^{(3)}$ 不要求非中心介质,它也能导致新频率光的产生(如三次谐波 TH 的产生)。NLO 材料可在各种类型光学器件中起作用并应用于多种过程。

关于金属有机 NLO 材料,已有综述^[133],主要内容包括:

(1) 二茂铁衍生物、金属羰基化合物、金属吡啶或联吡啶络合物、硫脲的金属-有机络合物,以及其他包含络合物的二阶非线性

光学。

(2) 聚(乙炔基金属)化合物(2.3.4节)、聚硅烷、聚(亚甲锍烷)(2.3.3节)及聚茂金属(2.3.6节)的三阶非线性光学特性。文献[79, 133]考察了酞菁的 $\chi^{(3)}$ 特性。文献[134]给出了与这些络合物的 $\chi^{(3)}$ 特性有关的理论和实验条件。

总的看来,文献报道的结果有些颇有前途。将来的研究工作应当集中到各向异性取向的、不对称取代的平面大环金属络合物上面来。

文献[135]比较了 $[\text{Al}(\text{F})\text{Pc}]_n$ 和 $[\text{Ga}(\text{Cl})\text{Pc}]_n$ 的三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ 。据认为,含Al化合物具有较大的 $\chi^{(3)}$ 值,其原因与它的共面层叠结构(2.3.5节,2)有关。对于由金属离子间以配位-配位键相结合的共面层叠大环化合物(2.3.5节,3)来说,大环有庞大取代基是满足 $\chi^{(3)}$ 值的必要条件^[79]。在 $[\text{Ru}(\text{对-二异氰基苯})\text{Pt}(\text{叔丁基})_4]_n$ 中,刚性间隔基和大的叔丁基取代基可能保证了酞菁单元的去偶合,从而减弱了偶极-偶极相互作用。通过完全的Q-频带吸收区的不同激光波长的简并四波混频实验,以及产生1064 nm的三阶谐波实验,考察了这种化合物的低聚物的旋转浇铸膜(spin-cast film)^[136]。考察结果发现,单个Pc环决定其光学性质,其 $\chi^{(3)}$ 值与其他染料体系接近,但比共轭聚合物的值小;结构为 $[\text{M}(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}]_n$ (M=Ni, Pt)的聚炔(详见2.3.4节),其 $\chi^{(3)}$ 值比聚丁二炔大得多^[137]。

5.3.5 烧孔

持久光谱烧孔已经在低温光谱中得到应用,它被认为是高密度频域光学存储的基础^[138, 139]。因为要求长时间保持液氮温度,烧孔现象的实际应用受到了限制。可用于光化学烧孔(PHB)过程的化合物,包括存在于非晶聚合物中或者无机载体(如 SiO_2 或氧化铝)表面上的不含金属的卟啉或酞菁^[138, 139]。在80 K下观察到了持久光谱烧孔。PHB可归因于(如金属卟啉的 H^+ 的)分子内

结构互变反应。非光化学烧孔过程(NPHB)是由存在于基质中的整个分子的位置所引起的。

将少量(5×10^{-7} mol/g)带正电荷的四(N-甲基吡啶基氧)酞菁和四(N-乙基)-2,3-吡啶并四氮杂卟啉的低载量 Zn(Ⅱ)螯合物置于分子筛 AlPO 中进行了 NPHB 实验(2.4.2 节)^[139]。光谱烧孔可以在高温下发生(图 5.23)。由于不存在饱和效应,边带增强(如

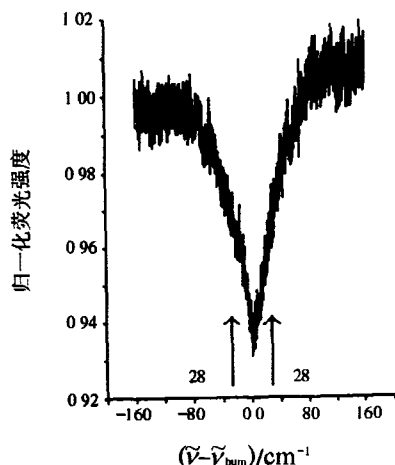


图 5.23 ZnTaP 在水合 AlPO 中于 80 K 用激光(655 nm, 13 mW/cm²)烧灼 100 s 后的空光谱烧孔

图 5.23 中箭头所示),因而能够对孔进行合理的探测(孔宽 19 cm^{-1})。NPHB 可能起因于高势垒非本征二能级体系的发色基耦合,而形成了稳定的产物。高温实验证实,基质的刚性以及卟啉与基质的相互作用对于耦合声子的频率产生最主要的影响。此外,文献[140]提到,对于掺合在聚合物基质中的卟啉 Zn(Ⅱ)来说,在 20 K 时,二色辐射(染料激光和 Ar^+ 激光)形成孔洞的效率比常规的单色辐照高出 500 倍。从文献[139]和[140]的结果来看,今后的烧孔研究将会有所进展。

第六章 展 望

6.1 MMC 的结构

6.2 MMC 的性质和应用

6.3 结束语

6.1 MMC 的结构

本书第二至五章评述了 MMC 的复杂特性；由于这种复杂性，很难简单地定义 MMC 及表征其结构。

实际上，在本书中，由金属和高分子共同组成的体系，只要其性质不同于聚合物与过渡金属络合物、金属原子或金属簇的简单混合物，都将其看做 MMC，这已经是普遍被接受的观点。甚至高分子的概念也是广义上的，MMC 中的高分子包括一切具有重复结构的材料，如线型高分子（具有一维重复结构）、聚合物膜和表面（具有二维重复结构）以及网络和晶体材料（具有三维重复结构，2.1 节）。

在这个意义上，有必要对于目前可行的一切制备各种类型 MMC 的方法加以讨论（第二章），如采用不同的起始配体和金属衍生物，并通过相关类型的化学或物理作用。可能的制备路线非常多，其中一些是出乎意料的。实际上，有时 MMC 的形成可简单地归因于双齿配体作为反应起始物与具有多个配位部位的金属衍生物并存（2.3 节），配位反应实质是一种聚合反应。对于所有类型的 MMC，都观测到了络合物性质和多相性质，这进一步增强了 MMC 的多峰形性（multimodality）。实际上，所有类型的 MMC 都可以被看做复合材料，其中有可能辨认出金属浓度不同、大小不

一的分子微区或宏观微区。因此,当多齿配体和稳定的金属络合物(2.2 和 2.3 节)转变成聚合物包埋的金属簇时(2.4 节),可以观测到由几乎均一的状态向高度非均一的复合材料转变的单调趋势。此外,作为高分子基质中的含金属微区的一部分,金属形式在结构上可能是非均一的。但是这种倾向于非均一性的趋势的单调性要弱得多,因为当金属与结构清楚的双齿配体作用形成单一类型的稳定的络合物时,或者如果形成了金属簇(因为金属原子在含金属的微区中全都处于或多或少相同的环境中),都可以设想金属形式在结构上的均一性。

因此,可以合理地得出结论:MMC 的合成已经达到了相当成熟的水平,有许多方法可用于合成具有不同特定结构、种类繁多的 MMC。

然而,由于很难在分子水平上表征 MMC 体系,特别是由于 MMC 有限的溶解性和结构非均一性,所以常常有必要设想平均的结构信息。因此,关于 MMC 的制备和结构的研究应当在目前已达到相当高水平的基础上取得更大的进展,重点应放在反应条件控制和结构表征技术方面而不在新制备方法上。这不仅对于研究和表征人工 MMC,而且对于更好地理解键合于生物大分子上的金属在生物过程中所起的作用都可能具有重要价值。实际上,第三章已表明对生物体系中 MMC 的认识已经达到了相当高的水平,但同时也指出在这方面还有更多的工作要做。另一方面,我们从生物体系的 MMC 中学到的知识可以应用于研制以高分子配体和金属化合物为基础的新型智能材料的工作中。

6.2 MMC 的性质和应用

虽然 MMC 的制备已经趋于成熟,然而其性质和应用似乎仍处于研究阶段。预期某些 MMC 将会是具有超常独特性能的新型材料。

第四至五章已谈到,未来基于 MMC 的材料将主要应用于高

度专业化的领域，特别是电子学和光子学领域，而在结构上的用途实际上似乎并不重要。作为催化剂的应用应集中于一些特殊的情况，其中生物体系中最重要发现是 MMC 作为金属酶所起的作用(第三章)。对于化学应用来说，获得结构明确的均相 MMC 当然是最重要的方向。高分子配体用于催化的主要目的在于，以物理作用方式使均相金属络合物多相化而得到具有下面两方面优点的催化体系 (i) 它容易从反应产物中分离出来，(ii) 具有单一部位金属催化剂的高活性和高选择性。

4.1 节评述了以分散在聚合物基质中的电解质为基础的离子传导性材料。由于固体电解质的特性，这些材料有助于将湿型器件转变成干型体系，因而它们有可能被应用于固体电池、电化学显示以及分子器件。

此外，利用高分子中金属对小分子的弱配位作用，有可能将复杂混合物中的小分子(其浓度可以很低)有选择性地分离出来(4.2 节)。我们相信，该体系中配体和金属的设计一定会取得进展，从而可以拓宽这一体系的应用范围，以用于更多种类的小分子的分离。适当选择高分子基质，更可使材料的结构特性千差万别。

组合卟啉及其与氧的相互作用，吸引了基础研究与应用研究两方面的巨大兴趣(4.3 节)。特别是两亲性卟啉，它可以形成高度有序的聚集体，这对于增长我们关于如何提高材料结合和输运氧的能力和分子设计能力具有极为重要的价值。

MMC 在使均相催化剂多相化方面的应用(4.4 节)似乎最终被认为是对催化剂性能的有限扩展，但却使其各方面的性能趋于平衡。实际上，从十几年前掀起这一领域的研究热潮之后，现在研究兴趣似乎集中在非常贵重的金属所催化的反应上面，这些贵金属即使在与聚合物基质存在位阻效应和难于在其中扩散的情况下仍保持相当高的活性。研究高分子负载催化金属络合物不仅有助于开展新的研究领域，如目前关于无机基质表面不同程度被配

体功能化的研究,而且通过用高分子包埋小金属簇的方法来阻止金属间的相互结合以达到稳定的目的,也引起人们极大的研究兴趣,而且还很有潜力。

最近的一些研究进展表明,多核 MMC 能促进有效的多电子转移,并在此基础上实现分子转变。将来这一领域会继续得到发展(4.5 节)。如果适当利用做为典型高分子性质的协同相互作用的熵效应,这一体系能使分子转变过程更为有效。此外,用高分子配体开发多核络合物也比较容易。

MMC 还可以用做性能可调整的新型光敏材料(第五章)。合成 MMC 中发生的光致电子转移,对于阐明光过程中聚合物溶液、聚合物本体或者分子聚集体的微环境效应十分有帮助。已证明,在这种体系中金属络合物与其他电子给体或受体配合自身可以起光激发中心的作用。而在某些情况下,金属络合物与别的光激发中心配合起电子受体或给体的作用。特别有趣的是,当金属络合物被键合到聚合物膜中时,有可能调整材料的电子性能并有效地进行

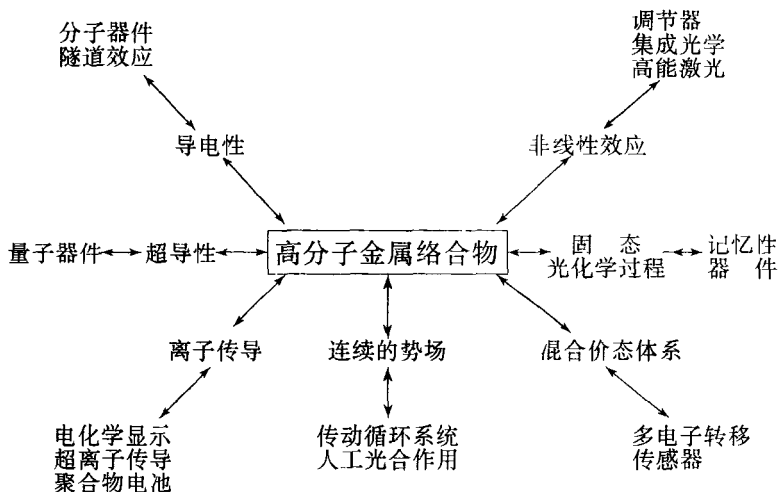


图 6 1 MMC在光致激发、电子转移和分子转变方面的潜在应用

器件设计。固体 MMC(5.3 节)可能具有有趣的导电性、光电导性和非线性光学性质。因此,可以从金属络合物和聚合物两方面对 MMC 的性质加以调整,以适应不同的用途。

上述性质当中有许多与 MMC 的高级功能有关,是动态相互作用和电子过程相结合的结果。图 6.1 例示了根据研究结果所推测的 MMC 的潜在应用,其中包括那些来源于高分子络合物分子水平特性的和那些可望在近期得以实现的高级功能。它们当中的大多数现在还处于研究阶段,有可能对相关科技领域产生重大影响。例如,有些高分子络合物可能被用做诸如超导体、有机铁磁体和非线型光学元件之类的高性能分子器件。这些应用进一步表明了促进高分子络合物新材料研究的必要性。

6.3 结 束 语

按照学科标准,MMC 已经发展为一门具有跨学科特点的成熟学科。事实上,化学、物理学、生物学和工程学的各个分支领域中的专家已汇集于这一研究领域,他们的共同兴趣在于开发新材料使之兼备聚合物和金属的性质。现在已经可能将化学和物理特性各异、种类繁多、结构复杂的 MMC 材料归为一类,并有办法将其合成。

本书所讨论的 MMC 的性质和已开发出的用途涉及不同的领域。这样的拓展对于成分单一的材料来说是无法想象的,但对于将各自属于截然不同范围的两种体系结合起来的 MMC 而言,则是顺理成章之事。因此,我们认为,鉴于 MMC 领域的多学科性质,这一科研园地需要具有各种专门知识的科学家进一步耕耘。而且,他们有可能开辟新的研究领域,为发展对于人工材料和生物体系有重大技术意义的新方法做出贡献。

参考文献

第一章

- 1 Jian YY (ed) (1988) MMC II J Macromol Sci Chem A 25, vol 10 and 11
- 2 Tsuchida E Toshima N (eds) (1989) MMC III J Macromol Sci Chem A 26, vol 2 and 3, (1990) A 27, vol 9-11
- 3 Barbucci R, Ciardelli F (eds) (1992) MMC IV Macromol Chem Macromol Symp 95
- 4 Wöhrle D (ed) (1994) MMC IV Macromol Symp 80
- 5 Tsuchida E (ed) (1991) Macromolecular complexes, dynamic interactions and electronic processes VCH Publishers, New York
- 5a Tsuchida E, Nishide H (1977) Polymer-metal complexes and their catalytic activity Springer Verlag, Berlin
- 5b Tsuchida E, Abe K (1982) Interactions between macromolecules in solution and inter-macromolecular complexes Springer-Verlag, Berlin
- 6 Pomogailo AD, Uflyand IE (1991) Macromolecular metal chelates Nauka, Moscow
- 7 Ray NH (1978) Inorganic polymers Academic Press, New York
- 8 Stone FGA, Graham, WAG (eds) (1962) Inorganic polymers Academic Press, New York
- 9 Carraher CE, Sheats JE, Pittmann CU (eds) (1978) Organometallic polymers Academic Press, New York
- 10 Carraher CE, Sheats JE, Pittmann CU (eds) (1982) Advances in organometallic and inorganic polymer science Marcel Dekker, New York
- 11 Sheats JE, Carraher CE, Pittmann CU (eds) (1985) Metal-containing polymeric systems Plenum Press, New York
- 12 J Inorg Organomet Polym
- 13 Kepler BK (1993) Metal complexes in cancer chemotherapy VCH Publishers, New York
- 14 Reedijk J (ed) (1993) Bioinorganic catalysis Marcel Dekker, New York
- 15 Sigel H (ed) Metal ions in biological systems Marcel Dekker, New York (over 25 volumes)
- 16 Spiro TG (ed) Metal ions in biology Wiley, New York (7 volumes till 1985)
- 17 Pomogailo AD (1988) Polymeric immobilized metallocomplex catalysts Nauka, Moscow
- 18 Hartley FR (1985) Supported metal complexes, a new generation of catalysts Reidel, Dordrecht
- 19 Yermakov VI, Kuznetsov BN, Zakharov VA (1981) Catalysis by supported complexes Elsevier, Amsterdam
- 20 Yermako VI, Likholobov V (1987) Homogeneous and heterogeneous catalysis VNU Science Press, Utrecht
- 21 Jacobs PA, Jaeger NL, Kubelkova L, Wichterlova B (eds) (1991) Zeolite chemistry and catalysis Studies in surface science and catalysis, vol 69 Elsevier, Amsterdam
- 22 Karge H, Weitkamp J (eds) (1989) Zeolite as catalysts, sorbents and detergent builders Studies in surface science and catalysis, vol 46 Elsevier, Amsterdam
- 23 Ramamurthy V (ed) (1991) Photochemistry in organized and constrained media VCH Publishers, New York
- 24 Ciardelli F, Braca G, Carlini C, Sbrana G, Valentini G (1982) J Mol Catal 14 1
- 25 Wöhrle D (1983) Adv Polym Sci 50 45
- 26 Korshak VV, Kozyreva NM (1983) Russ Chem Rev 54 1091
- 27 Hanack M, Lang M (1994) Adv Mater 6.819

- 28 Ozin GA, Gil C (1989) *Chem Rev* 89 1749
- 29 Sherrington DC (1988) *Pure Appl Chem* 60 401
- 30 Wöhrle D (1992) Polymers with metal in the backbone In Kricheldorf H (ed) *Handbook of polymer synthesis*, vol B Marcel Dekker, New York, p 1133
- 31 Wöhrle D (1989) Phthalocyanines in polymer phases In Leznoff CC Lever ABP (eds) *Phthalocyanines, properties and applications*, vol 1 VCH Publishers, New York, p 55
- 32 Pomogailo AD (1992) *Russ Chem Rev* 61 133
- 33 Pomogailo AD, Uflyand IE (1990) *Adv Polym Sci* 97 61
- 34 Tsuchida E, Nishide H (1977) *Adv Polym Sci* 24 1
- 35 Kaneko M, Wöhrle D (1988) *Adv Polym Sci* 84 141
- 36 Hanack M, Deger S, Lange A (1988) *Coord Chem Rev* 83 115
- 37 Biswas M, Mukherjee, A (1994) *Adv Polym Sci* 115 89

第二章

- 1 Hodge P, Sherrington DC (eds) (1980) *Polymer supported reactions in organic synthesis* Wiley, Chichester
- 2 Ise N, Tabushi I (ed) (1980) *Speciality polymers* Iwanami Shoten, Tokyo
- 3 Merrifield RB (1965) *Science* 150 178
- 4 Guyot A, Bartholin M (1982) *Progr Polym Sci* 8 227
- 5 Pepper KW, Paisley HM, Yong MA (1953) *J Chem Soc*, 4097
- 6 Pomogailo AD (1988) *Polymer immobilized metal complex catalysts* Nauka, Moscow (in Russian)
- 7 Nicolaus V, Wöhrle D (1992) *Angew Makromol Chem* 198 179
- 8 Geckeler K, Lange G, Eberhart H, Bayer E (1980) *Pure Appl Chem* 52 1883
- 9 Wöhrle D, Bohlen H, Meyer G (1984) *Polym Bull* 11 143, 151
- 10 Krtskaya DA, Pomogailo AD, Ponomarev AN, Dyachkovskii FS (1980) *J Appl Polym Sci* 25 349
- 11 Garnett JM, Levot R, Long MA (1981) *J Polym Sci Polym Lett Ed* 19 23
- 12 Hartley FR, Murray SG, Nicholson PN (1982) *J Mol Catal* 16 363
- 13 Allum KG, Hancock RD, Howell IV et al (1975) *J Organomet Chem* 87 203
- 14 Pomogailo AD (1986) In *Complex organometallic catalysts for olefines polymerization* Institute of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 10 63 (in Russian)
- 15 Wegscheider W, Knapp G (1981) *CRS Crit Rev Anal Chem* 11 79
- 16 Muzzarelli RAA (1977) *Chitin* Pergamon Press, Oxford
- 17 Tsuchida E, Nishide H (1977) *Adv Polym Sci* 24 1
- 18 Wöhrle D (1983) *Adv Polym Sci* 50 45
- 19 Konstantinos GB, Stephen HC (1989) *J Polym Sci C Polym Lett* 27 355
- 20 Gregor HP, Luttinger LB, Loeb EM (1955) *J Phys Chem* 59 34
- 21 Mannsky JA (1976) *Coord Chem Rev* 19 125
- 22 Scatchard G (1949) *Am NY Acad Sci* 51 660
- 23 Barrow GM (1974) *Physical chemistry for life sciences* McGraw-Hill, New York
- 24 Katchalsky A, Kunze O, Kuhn W (1950) *J Polym Sci* 5 283
- 25 Brennerman ML, Barabanov VP, Usachev AA, Goldman VV (1988) *Vysokomol Soedin* 30A:1575, 1582 (in Russian)
- 26 Scatchard G, Yap WT (1964) *J Am Chem Soc* 84 3434
- 27 Rossotti FJC, Rossotti H (1960) *The determination of stability constants and other equilibrium constants in solution* McGraw-Hill, New York
- 28 Bjerrum J (1957) *Metal amine formation in aqueous solution Theory of reversible step reactions* P Haase and Son, Copenhagen

- 29 Szymanski R (1991) *Makromol Chem* 192 757
- 30 Wong K, Smid J (1977) *J Am Chem Soc* 99 5637
- 31 Arai K, Ogiwara Y (1986) *J Polym Sci* 24 2027
- 32 Filippov AP (1983) *Theor Eksp Khim* 19 463
- 33 Vainshtein EF (1981) *Izucheniye osobennosti kompleksobrazovaniya tsepykh molekul v razbavlennykh rastvorakh* (doctoral thesis) Institute of Chemical Physics USSR Academy of Science, Moscow
- 34 Morawetz H (1965) *Macromolecules in solution* N Y Interscience Publishers, New York
- 35 Arkhipovitch GI, Dubrovskii SA, Kazanskii KS, Shupik AN (1981) *Vysokomolek Soedin* 23 1653 (in Russian)
- 36 Polinskii AS, Pshezhetskii VS, Kabanov VA (1981) *Dokl Acad Nauk SSSR* 256 129 (1982) *Vysokomol Soedin* A25 72, (1985) A27 2295
- 37 Pomogailo AD, Sokol'skii DV, Baishiganov E (1974) *Dokl Acad Nauk SSSR* 218 1111
- 38 Schwarzenbach G (1952) *Helv Chim Acta* 35 2344
- 39 Yatsimirskii KB (1980) *Theor Eksp Khim* 16 34
- 40 Pomogailo AD, Uflyand IE (1991) *Makromolekulyarnye metallokhelaty Khimiiy Moscow* (in Russian)
- 41 Uflyand IE, Vainshtein EF, Pomogailo AD (1991) *Zh Obshch Khim* 61 1790
- 42 Barbucci R, Champbell MJM, Casolaro M (1986) *J Chem Soc Dalton Trans* 2325
- 43 Takenchi A, Yamada S (1974) *Inorg Chim Acta* 8 225
- 44 Kalalova E, Populova O, Stokrova S, Stopka P (1983) *Collect Czech Chem Commun* 49 2021
- 45 Rosthauser JW, Winston A (1981) *Macromolecules* 14 538
- 46 Graessley WW (1974) *Adv Poly Sci* 16 1
- 47 Warshawsky A, Kalir K (1979) *J Appl Poly Sci* 24 1125
- 48 Todokoro H, Chatani Y, Yoshihara T et al (1964) *Macromol Chem* 73 109
- 49 Iwamoto R, Saito Y, Ishikara H, Iadikoro H (1968) *J Poly Sci A-2* 6 1509
- 50 Parker JM, Wright PV, Lee CC (1981) *Polymer* 22 1305
- 51 Wetton RE, James DB, Whitting W (1976) *J Poly Sci Polym Lett Ed* 14 577
- 52 Higuchi N, Hiraoki T, Hikichi K (1979) *Polym J* 11 139
- 53 Barbucci R, Furruti P (1979) *Polymer* 20 1061
- 54 Nishide H, Tsuchida E (1976) *Makromol Chem* 177 2295
- 55 Khamraeva AL, Abdurashidov TR, Namazov MB, Yusupbekov AK (1972) *Uzbekskii Khim Zh* 47
- 56 Popov AA, Vainstein EF, Entelis SG (1977) *J Macromol Sci* 11 859
- 57 Pomogailo AD, Kuzaev AI, Dyachkovskii FS, Enikolopyan NS (1981) *Dokl Akad Nauk SSSR* 256 132
- 58 Pomogailo AD, Sokol'skii DV, Mambetov UA (1972) *Dokl Akad Nauk SSSR* 207 882
- 59 Kuzaev AI, Pomogailo AD, Mambetov UA (1981) *Vysokomol Soedin* 23A 213, (1982) 24A 1199
- 60 Roman E, Valenzuela G, Gargallo L, Radic D (1983) *J Polym Sci Polym Chem Ed* 21 2057
- 61 Joppien GR (1978) *Angew Macromol Chem* 70 189, 199
- 62 Ikada Y, Nishizaki Y et al (1976) *J Poly Sci Poly Chem Ed* 14 2251
- 63 Echmaev SB, Ivelova IN, Raevskii AV, Pomogailo AD (1983) *Kinet Katal* 24 1428
- 64 Ungureanu C, Cotzur C (1982) *Polym Bull* 6 299
- 65 Baishiganov E, Pomogailo AD, Sokol'skii DV (1972) *Kompleksnaya pererabotka mangyshlaksnoi nefi Alma-Ata Nauka* 4 127
- 66 Biedermann HG, Graf W (1974) *Z Naturforsch B* 29 65
- 67 Kawata N, Mizoroki T, Ozaki A, Ohkawara M (1973) *Chem Lett* 1165
- 68 Ozin GA, Francis CG (1980) *J Mol Struct* 59 55
- 69 Deratani A, Sebille B, Hommel H, Legrand AP (1983) *React Polym* 1 261

- 70 Windler SCH (1984) *Nachr Chem Techn Lab* 32 392
- 71 Grubbs RH, Gibbons C, Kroll LC et al (1973) *J Am Chem Soc* 95 2373
- 72 Regen SL, Lee DP (1977) *Macromolecules* 10 1418
- 73 Grinberg OY, Nikitaev AT, Zamaraev KI, Lebedev YS (1969) *Zh Strukt Khim* 10 230
- 74 Kokorin AI (1992) *Stroenie koordinatsionnykh soedinenii s makromolekulyarnymi ligandami* (doctoral thesis) Institute of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Moscow
- 75 Pomogailo AD, Nikitaev AT, Dyachkovskii FS (1984) *Kinet Katal* 25 166
- 76 Knothe G, Wöhrle D (1989) *Makromol Chem* 190 1573 Knothe G (1992) *Makromol Chem, Theory Simil* 1 187
- 77 Knothe G (1993) *Macromol Chem, Theory Simil* 2 917, (1994) *J Inorg Organomet Polym* 4 325
- 78 Tsuchida E, Nishide H (1977) *Polymer-metal complexes and their catalytic activity Advances in polymer science*, vol 24 Springer, Berlin Heidelberg New York
- 79 Tsuchida E et al (eds) (1978) *Macromolecule metal complexes Kagaku-Dojin Kyoto* (in Japanese)
- 80 Tsuchida E, Nishide H (1980) Selective adsorption of metal ions to polymeric amines immobilized by template reaction In Goethals EJ (ed) *Polymeric amines Pergamon Press, New York*, chap 8
- 81 Tsuchida E (ed) (1991) *Macromolecular complexes dynamic interactions and electronic processes VCH Publishers, New York*
- 82 Tsuchida E, Takeoka S (1994) *Interpolymer complexes and their ion conduction* In Dubin P et al (eds) *Macromolecular complexes in chemistry and biology Springer, Berlin Heidelberg New York*, chap 5
- 83 Biedermann HG, Wichtmann K, Griessl E (1973) *Z Naturforsch B* 28 182, *Makromol Chem* 172 49, (1974) *Z Naturforsch B* 29 132, 267, *Chem Ztg* 98 109
- 84 Nishide H, Tsuchida E (1976) *Makromol Chem* 177 2295
- 85 Agnew NH (1976) *J Polym Sci Polym Chem Ed* 14 2819
- 86 Polinskii AS, Pshezhetskii VS, Kabanov VA (1981) *Dokl Akad Nauk SSSR* 256 129, (1983) *Vysokomol Soedin* 25A 72
- 87 Polinskii AS, Izumrudov VA, Kabanov VA (1985) *Vysokomol Soedin* 27A 1014
- 88 Kirsh YuE, Kovner VYa, Kokorin AI, Zamaraev KI, Chernyak VYa, Kabanov VA (1974) *Eur Polym J* 10 671
- 89 Okubo T, Enokido A (1983) *J Chem Soc Faraday Trans (part 1)* 79 1639
- 90 Clear JM, Kelly JM, Vos JG (1983) *Makromol Chem* 184 613
- 91 Shimidzu T, Izaki K, Akai Y, Iyoda T (1981) *Polym J* 13 889
- 92 Kabanov VA, Lukovkin GM, Starodubtsev SG, Golina LV (1977) *Vysokomol Soedin Ser B* 19 95
- 93 Pomogailo AD (1988) *Polimernye immobilizovannye metallokompleksnye katalizatory Nauka Moscow*
- 94 Ivleva IN, Ekhmaev SB, Pomogailo AD et al (1977) *Dokl Akad Nauk SSSR* 233 903, (1983) *Kinet Katal* 24 1428
- 95 Pomogailo AD, Klyuev MV (1985) *Izv Akad Nauk SSSR Ser Khim* 1716
- 96 Chanda M, O'Driscoll KF, Rempel GL (1981) *J Mol Catal* 12 197
- 97 Kopylova VD, Saldadze KM (1980) *Plast Massy* 8 19
- 98 Geckeler K, Lange G, Eberhardt H et al (1980) *Pure Appl Chem* 52 1883
- 99 Bauer E, Geckeler K, Weingartner K (1980) *Makromol Chem* 181 585
- 100 Patsevich IV, Ogorodnikov IA, Zhuk DS (1979) *Vysokomol Soedin* 21B 803
- 101 Perchenko VN, Mirekova IS, Nametkin NS (1980) *Dokl Akad Nauk SSSR* 251 1437 *Neftekhimiya* 20 518
- 102 Antonelli ML, Bucci R, Carunchio V, Cernia E (1980) *J Polym Sci Polym Chem Ed* 18 179
- 103 Shupik AN, Kalashnikova IS, Perchenko VN (1984) *Zh Fiz Khim* 58 1313
- 104 Parmon VA (1984) *Novosibirsk Institut kataliza Sibirskogo Otdeleniya Akad Nauk*

- SSSR (doctoral thesis)
- 105 Pearson PG (1968) *J Chem Educ* 45 581
 - 106 Medved ZN, Zhegalova NN (1978) *Vysokomol Soedin* 20B 524
 - 107 Arkhipovich GN, Shupik AN (1985) *Zh Fiz Khim* 59 1725
 - 108 Pomogailo AD, Mambetov UA, Sokol'skii DV et al (1978) *Zh Obshch Khim* 48 2101 (1972) *Dokl Akad Nauk SSSR* 207 882
 - 109 Kuzaev AN, Pomogailo AD, Mambetov UA (1981) *Vysokomol Soedin* 23A 213 (1982) 24 1199
 - 110 Roshchupkina OS, Lisitskaya AP, Pomogailo AD et al (1978) *Dokl Akad Nauk SSSR* 243 1223
 - 111 Biedermann HG, Grat W (1974) *Z Naturforsch* 28b 65 (1975) 30b 226
 - 112 Becturov EA, Kudaibergenov SE, Zhaimina GM (1984) *Eur Polym J* 20 1113
 - 113 Reed J, Eisenberger P, Teo B-K, Kincaid BM (1978) *J Am Chem Soc* 100 2375
 - 114 Bruner H, Bailar JC Jr (1973) *Inorg Chem* 12 1465
 - 115 Hartley FR, Murray SG, Nicholson PN (1982) *J Mol Catal* 16 363, *J Polym Sci Polym Chem Ed* 20 2395
 - 116 Garnett JM, Levot R, Long MA (1981) *J Polym Sci Polym Chem Ed* 19 23
 - 117 Barker H, Garnett JL, Levot R, Long MA (1978) *J Macromol Sci A* 12 261
 - 118 Stille JK (1984) *J Macromol Sci A* 21 1689
 - 119 Dumont W, Poulin J-C, Domg T-P, Kogan HB (1973) *J Am Chem Soc* 95 8295, *CR Acad Sci C* 277 41
 - 120 Kabanov VA, Efendiev AA, Orudzev DD (1979) *Vyskomol Soedin* 21A 589
 - 121 Bauer E, Grathwohl PA, Geckeler K (1983) *Angew Macromol Chem* 113 141
 - 122 Jones MM, Coble HD, Pratt TH, Harbison RD (1975) *J Inorg Nucl Chem* 37 2409
 - 123 Davies JA, Sood A (1983) *Makromol Chem Rapid Commun* 4 777
 - 124 Mitchell PCH, Taylor MG (1982) *Polyhedron* 1 225
 - 125 Allum KG, Hancock RD, Howell IV et al (1975) *J Organomet Chem* 87 203 107 393 (1976) *J Catal* 43 331
 - 126 Bartholin M, Canan J, Guyot A (1977) *J Mol Catal* 2 307, 3 17 (1976) 1 375
 - 127 Verlaan JPJ, Bootsman JPC, Challa G (1982) *J Mol Catal* 14 211
 - 128 Yan Zhu Z, Yongjun Li, Lingzhi W, Yingyan J (1982) *Fundamental research organometallic chemistry Proc China-Japan U.S. Trilateral Semin Peking June 1980 N4 Beijing etc* p 77
 - 129 Royer GP, Wen-Sheiung Chow, Hatton KS (1985) *J Mol Catal* 31 1
 - 130 Freidlin LKh, Nazarova NM, Litvin EF, Annamuradova MA (1978) *Izv Akad Nauk SSSR, Ser Khim* 2465
 - 131 Uriarte RJ, Meek W (1980) *Inorg Chim Acta* 44 283
 - 132 Arai H (1978) *J Catal* 51 135
 - 133 Bradley DC, Hillyer MJ (1965) *Preparative inorganic reactions*, vol 2 (Jolly ML ed) Interscience Publishers New York
 - 134 Hojo N, Shirai H, Hatajiri S (1974) *J Polym Sci Polym Symp* (47) 299 (1972) *J Chem Soc Jpn Chem Chem Ind* 1954
 - 135 Kakinoki H, Chong Su Cho, Higashi F, Sumita O (1977) *J Polym Sci Polym Chem Ed* 15 2303
 - 136 Suzuki T, Shirai H, Shimizu F, Hojo N (1983) *Polym J* 15 409
 - 137 Pomogailo AD, Lisitskaya AP, Krivskaya DA (1983) *Kompleksnye metalloorganicheskie katalizatory polimerizatsii olefinov* Institut Khimicheskoi Fiziki Acad Chernogolovka Nauk SSSR 8 78
 - 138 Nicolaides CP, Covielle NJ (1984) *J Mol Catal* 24 375
 - 139 Kolawole EG, Mathieson SM (1977) *J Polym Sci Polym Chem Ed* 15 2291, (1979) *J Polym Sci Polym Lett Ed* 17 573
 - 140 Marinsky JA, Ansapach WM (1975) *J Phys Chem* 79 439
 - 141 Nicolaides CP, Coville NJ (1984) *J Mol Catal* 24 375, (1981) *J Organometal Chem* 222 285

- 142 Sbrana G, Braca G et al (1976) *J Chem Soc Dalton Trans* 1847, (1977) *J Mol Catal* 3 111
- 143 Zolin VF, Koreneva LG (1980) *Redkozemel'nyi zond v khimii i biologii* Nauka, Moscow
- 144 Okamoto Y, Ueba Y, Dzhanibekov NF, Banks E (1981) *Macromolecules* 14 17
- 145 Carraher CE Jr, Schroeder JA (1975) *Polym Prepr* 16 659, *J Polym Sci Polym Lett Ed* 13 215
- 146 Kolawole EC, Bello MA (1980) *Eur Polym J* 16 325
- 147 David C, Depauw A, Geuskens G (1968) *J Polym Sci C-1*, 319
- 148 Morcellet M (1985) *J Polym Sci Polym Lett Ed* 23 99
- 149 Pomogailo AD, Golubeva ND (1985) *Kinet Katal* 26 947
- 150 Bravaya NM, Pomogailo AD, Vainshtein EF (1984) *Kinet Katal* 25 1140
- 151 Travers C, Marinsky JA (1974) *J Polym Sci Polym Symp* 285
- 152 Fung Ti Shi, Astanina AN, Bystrov GV et al (1984) *Zh Fiz Khim* 58 1818
- 153 Gustafson RL, Sirio IA (1968) *J Phys Chem* 72 1502
- 154 Kopylova VD, Saldadze KM (1972) *Zh Fiz Khim* 46 990, (1985) *Koord Khim* 11 41
- 155 Noskova MP, Radionov BK, Vasenina NS, Lipunov IN, Kazantsev EI (1983) *Zh Fiz Khim* 57 707
- 156 Koide M, Tsuchida E, Kurimura Y (1985) *Makromol Chem* 182 259
- 157 Imai N, Marinsky JA (1980) *Macromolecules* 13 275
- 158 Mathenitis C, Morcellet-Sauvage J, Morcellet M, Loucheux C (1983) *Proc Intern Symp IUPAC Macro 1983 Bucharest Sect 4*, 711, *Macromolecules* 16 1564, (1984) *Polym Bull* 12 133, 141
- 159 Lekchiri A, Morcellet J, Morcellet M (1987) *Macromolecules* 20 49
- 160 Nakai M, Yonoyama M, Hatano M (1971) *Bull Chem Soc Jpn* 44 874
- 161 Bernadyuk SZ, Kudryavtsev GV, Lisichkin GV (1979) *Koord Khim* 5 1834
- 162 Rollman LD (1972) *Inorg Chim Acta* 6 137
- 163 Xiang-Yao Guo, Hui-Juan Zong, Yong-Jun Li, Ying-Yan Jiang (1984) *Makromol Chem Rapid Commun* 5 507
- 164 Pomogailo AD, Uflyand IE (1991) *Makromolekulyarnye metallokhelaty Khimiya Moscow*
- 165 Pomogailo AD, Uflyand IE (1988) *Koord Khim* 14 147, (1990) *Adv Polym Sci* 97 61, *Platinum Metals Rev* 34 185
- 166 Kaneko M, Yamada A (1984) *Adv Polym Sci* 55 2
- 167 Myasoedova GV, Savvin SB (1986) *CRC Crit Rev Anal Chem* 17 1
- 168 Sahni SK, Reedijk J (1984) *Coord Chem Rev* 59 1
- 169 Davydova SL, Plate NA (1975) *Coord Chem Rev* 16 195
- 170 Warshawsky A (1988) *Synthesis and separations using functional polymers* In Wiley J, Sherrington DC, Hodge P (eds) Chichester, p 325
- 171 Kaneko M, Nemoto S, Yamada A, Kurimura Y (1980) *Inorg Chim Acta* 44 L289
- 172 Furue M, Sumi K, Nazakura S (1982) *J Polym Sci Polym Lett Ed* 20 291
- 173 Potts KT, Usifer DA, Guadalupe A, Abruna HD (1987) *J Am Chem Soc* 109 3961
- 174 Barbucci R, Casolaro M, Barone V et al (1983) *Macromolecules* 16 1159
- 175 Pittmann CU Jr (1973) *J Org Chem* 43 4928, (1978) 48 640
- 176 Teyssie MT, Teyssie P (1961) *J Polym Sci* 50 253, (1963) *Makromol Chem* 66 133
- 177 Patel MN, Patel JR, Patel SH (1988) *J Macromol Sci A* 25 211
- 178 Desaraju P, Winston A (1985) *J Polym Sci Polym Lett Ed* 23 73
- 179 Patil DR, Smith DJ (1990) *J Polym Sci (part A) Polym Chem Ed* 28 949
- 180 Deratani A, Sebillé B (1981) *Makromol Chem* 182 1875, (1983) *React Polym* 1 261
- 181 Tsuchida E (1979) *J Macromol Sci A* 13 545
- 182 Wöhrle D, Gitzel J, Krawczyk G, Tsuchida E et al (1988) *J Macromol Sci A* 25 1227
- 183 Kabanov VA, Kozhevnikova VA, Kokorin AI et al (1979) *Vysokomol Soedin* 21A 209, 1891, (1977) 19 118
- 184 Zevin AB, Kabanov VA (1982) *Usp Khim* 51 1447

- 185 Subramanian R, Natarajan P (1984) *J Polym Sci Polym Chem Ed* 22 437
- 186 Saegusa T, Kobayashi S, Jamada A (1977) *J Appl Polym Sci* 21 2481
- 187 Mustafaev MI, Kabanov VA (1981) *Vysokomol Soedin Ser A* 23 271
- 188 Korshak VV, Shul'man MI (1984) *Polimery v protsessakh immobilizatsii i modifikatsii prirodnikh soedinenii* Nauka, Moscow
- 189 Sakura B J, Nakai S (1980) *J Food Sci* 45 582
- 190 Kham K, Deratani A, Sebille B (1987) *Now J Chem* 11 709
- 191 Lisichkin GV, Kudryavtsev GV, Ivanov VM (1979) *Zh Vsesoyusnogo Khim Obshestva Mendeleeva* 24 294
- 192 Skopenko VV, Lishko TP, Sukhan TA, Trofimchuk AK (1980) *Ukr Khim Zh* 46 1029
- 193 Kendall DC, Leuder DE, Burggraf LW, Pern FJ (1982) *Appl Spectroscop* 36 436
- 194 Tashkova K, Andreev A (1985) *Koord Kim* 11 650
- 195 Miki S, Maruyama T, Ohno T et al (1988) *Chem Lett* 861
- 196 Bradshaw JS, Bruening RL, Krakowiak KE et al (1988) *J Chem Soc Chem Commun* 812
- 197 Tatum T, Nakamura M, Tominaga H (1989) *Chem Lett* 419
- 198 Wöhrlé D, Buck T, Schneider G, Schulz-Ekloff G, Fischer H (1991) *J Inorg Organometal Polym* 1 115
- 199 Krauss H-L, Nockl J (1965) *Z Naturforsch B* 20 630
- 200 Vol'pin ME, Novikov YuN, Lapkina ND et al (1975) *J Am Chem Soc* 97 3366
- 201 Chandrasekaran ES, Grubbs RH, Brubaker CH Jr (1976) *J Organometal Chem* 120 49, (1975) *J Am Chem Soc* 97 2128, (1977) 99 4517
- 202 Smith TW, Luca DJ (1982) *Proc Symp Modif Polym Las Vegas (Nev) Abstr N 4* 1983 85
- 203 Baukoa EYu, Bronshtein LM, Valetskii PM et al (1992) *Metalloorg Khim* 5 1386
- 204 Filippov AP (1983) *Teor Eksp Khim* 19 463, (1982) *Zh Neorg Khim* 27 353
- 205 Malovikova A, Kohn R (1983) *Collect Czechosl Chem Commun* 48 3154
- 206 Shevchenko LI, Dubina AM, Tolmachev VN (1980) *Vysokomol Soedin* 27A 1993
- 207 Miroshnik LV, Dubina AM, Tolmachev VN (1980) *Koord Khim* 6 870, *Zh Anal Khim* 37 1897
- 208 Okamoto Y (1987) *J Macromol Sci A* 24 455
- 209 Akkaya EU, Cramik AW (1988) *J Am Chem Soc* 110 8553
- 210 Naoshima Y, Carraher CE Jr, Gehrke TJ et al (1986) *J Macromol Sci A* 23 861
- 211 Inoue K, Baba Y, Yoshizuka K et al (1988) *Chem Lett* 1281
- 212 Millish F, Hellmuth EW, Huang SY (1975) *J Polym Sci Polym Chem Ed* 13 2143
- 213 Lopez-de-Alba PL, Urbina B, Alvarado GC et al (1987) *J Radioanal Nucl Chem Lett* 118 99
- 214 Tanaka K (1975) *J Natl Chem Lab Ind* 70 203
- 215 Kostromina NA, Davydova SL, Shaposhnikova AD, Tikhonov VP (1975) *Teor Eksp Khim* 15 297
- 216 Zhorobekova Sh Zh (1987) *Makroligandyne svoystva guminovykh kislot Frunze Ilm*
- 217 Gamble DS, Underdown AW, Langford CH (1980) *Anal Chem* 52 1901
- 218 Pomogailo AD, Savost'yanov VS (1983) *Usp Khim* 52 1688, (1985) *J Macromol Sci Rev C* 25 375
- 219 Pomogailo AD, Savost'yanov VS (1988) *Metallosoderzhashchie monomery i polimery na ikh osnove Khimiya, Moscow*
- 220 Pomogailo AD, Savost'yanov VS (1994) *Synthesis and polymerization of metal-containing monomers* CRC Press, Boca Raton
- 221 Nomenclature for regular single-strand and quasi-single strand inorganic and coordination polymers (1985) *Pure Appl Chem* 57 151
- 222 Wilkinson G, Gillard RD, McCleverty JA (eds) (1987) *Comprehensive coordination chemistry, vols 1-7* Pergamon Press, New York
- 223 Wöhrlé D (1983) *Adv Polym Sci* 50 45
- 224 Dey AK (1986) *J Indian Chem Soc* 63 357

- 225 Spiratos M, Rusu GI, Airinei A, Ciobanu A (1982) *Angw Makromol Chem* 107 33
- 226 Macru M, Lazarescu S, Grigoriu GE (1986) *Polymer Bull* 16 103
- 227 Patel RD (1986) *Macromol Chem* 187 1871
- 228 Sawodny W, Grünes R, Reitzle H (1982) *Angew Chem Int Engl* 21 775
- 229 Sawodny W, Riederer M (1977) *Angew Chem* 89 897
- 230 Riederer M, Urban E, Sawodny W (1977) *Angew Chem* 89 898
- 231 Riederer M, Sawodny W (1978) *Angew Chem* 90 642
- 232 Bottino FA, Finocchiaro P, Libertini E, Mamo A, Recca A (1983) *Polymer Commun* 63
- 233 Marvel CS, Tarkoy N (1957) *J Am Chem Soc* 79 6000
- 234 Manecke G, Wille R (1970) *Makromol Chem* 133 61
- 235 Manecke G, Wille R (1972) *Makromol Chem* 160 111
- 236 Grünes R, Sawodny W (1983) *Inorg Chim Acta* 70 247
- 237 Patel MN, Patel SH, Setty MS (1981) *Angew Macromol Chem* 97 69
- 238 Patel MN, Jani BN (1985) *J Macromol Sci Chem A* 22 1517, *J Indian Chem Soc* 63 278
- 239 Sawodny W, Riederer M, Urban E (1978) *Inorg Chim Acta* 29 63
- 240 Rheingold AL, Choudhury P (1977) *J Organomet Chem* 128 155
- 241 Goodwin HA, Bailar JC (1961) *J Am Chem Soc* 83 2467
- 242 Patel MN, Patel SH (1983) *Synth React Inorg Met Org Chem* 13 133
- 243 Wöhrle D, Bohlen H, Meyer G (1984) *Polymer Bull* 11 143 151 Wöhrle D, Bohlen H, Blum K (1986) *Makromol Chem* 187 2081, Wöhrle D, Aringer C, Pohl D, Bohlen H (1984) *Makromol Chem* 185 669
- 244 Campestrini S, Meunier B (1992) *Inorg Chem* 31 1999 Fujii Y, Matsutanik K, Kikutik K (1985) *J Chem Soc Chem Commun* 415
- 245 Hanabusa K, Tanimura Y, Suzuki T, Koyama T, Shirai H (1991) *Makromol Chem* 192 233, (1992) *Makromol Chem* 193 2149
- 246 Donaruma LG, Kitoh S, Walsworth G, Depinto JV, Edzwald JK (1979) *Macromolecules* 12 435
- 247 Tomic EA, Campbell TW, Foldi VS (1962) *J Polym Sci* 62 379, 387
- 248 Berkel van FCAA, Grotjahn H (1973) *Appl Polym Symp* 21 67
- 249 Donaruma LG (1981) *Polymer Preprints* 22(1)
- 250 Majumdar A, Biswas M (1991) *Polym Bull* 26 145, 151
- 251 Neuse EW (1994) *Macromol Symp* 80 111
- 252 Wöhrle D (1972) *Adv Polym Sci* 10 35
- 253 Wöhrle D (1989) *Phthalocyanines Properties and applications* In Leznoff CC, Lever ABP (eds) VCH Publishers, New York
- 254 Berlin AA, Sherle AJ (1971) *Inorg Macromol Rev* 1 235
- 255 Achar BN, Fohlen GM, Parker JA (1985) *J Polym Sci Polym Chem Ed* 23 801
- 256 Wamser CC, Bard RR, Senthilathipan V (1989) *J Am Chem Soc* 111 8485
- 257 Wamser CC (1991) *Mol Cryst Liq Cryst* 194 65
- 258 Wamser CC, Senthilathipan V, Li W (1991) *SPIE* 1436 114
- 259 Bettelheim A, White BA, Raybuck SA, Murray RW (1987) *Inorg Chem* 26 1009
- 260 Pressprich KA, Maybury SG, Thomas RE, Linton RW, Irene EA, Murray RW (1989) *J Phys Chem* 93 5568
- 261 Li H, Guarr TF (1989) *J Chem Soc Chem Commun* 833
- 262 Bennett JE, Wheeler DE, Czuchajewski L, Malinski T (1989) *J Chem Soc Chem Commun* 723
- 263 Malinski T, Ciszewski A, Bennett JE, Fish JR (1991) *J Electrochem Soc* 138 2009
- 264 Eichhorn H, Sturm M, Wöhrle D (1995) *Makromol Chem* 196 115
- 265 Wöhrle D, Krawczyk G (1986) *Makromol Chem* 187 2535 Wöhrle D, Gitzel J (1988) *Makromol Chem Rapid Commun* 9 229 Wöhrle D, Gitzel J, Krawczyk G, Tsuchida E, Okura I, Nishisaka T (1988) *J Macromol Sci Chem A* 25 1227 Wöhrle D, Krawczyk G, Paliurus M (1989) *Makromol Chem* 189 1001, 1013 Wöhrle D, Paliurus M, Okura I (1991) *Makromol Chem* 192 819

- 266 Achar BN, Fohlen GM, Parker JA (1983) *J Polym Sci Polym Chem Ed* 21 589
- 267 Osada Y, Mizumoto A, Tsurutu H (1987) *J Macromol Sci Chem* A24 403
- 268 Miyata S, Park YH, Soeda Y, Itoh R, Tasaka S (1987) *Jpn J Appl Phys* 26 L1632
- 269 Feucht C, Linssen T, Hanack M (1994) *Chem Ber* 127 113
- 270 Rack M, Hanack M (1994) *Angew Chem* 106 1712
- 271 Korshak VV, Vinogradova SV (1975) *Faserf Textiltechnik* 26 318
- 272 Kossmehl G, Rohde M (1976) *Makromol Chem* 180 345
- 273 Wöhrle D, Müller R (1976) *Makromol Chem* 177 2241
- 274 Müller R, Wöhrle D (1978) *Makromol Chem* 179 2161
- 275 Wöhrle D, Schulte B (1985) *Makromol Chem* 186 2229
- 276 Wöhrle D, Maroge U, Knoop R (1985) *Makromol Chem* 186 2209
- 277 Wöhrle D, Preussner E (1985) *Makromol Chem* 186 2189
- 278 Wöhrle D, Hündorf U (1985) *Makromol Chem* 186 2177
- 279 Kaneko M, Wöhrle D (1988) *Adv Polym Sci* 84 141
- 280 Wöhrle D, Bannehr R, Jaeger N, Schumann B (1983) *Angew Makromol Chem* 117 103
- 281 Wöhrle D, Bannehr R, Jaeger N, Schumann B (1983) *J Mol Catal* 21 255
- 282 Wöhrle D, Schumann B, Schmidt V, Jaeger N (1987) *Makromol Chem Macromol Symp* 8 195
- 283 Wöhrle D, Schmidt V, Schumann B, Yamada A, Shigehara K (1987) *Ber Bunsenges Phys Chem* 97 975
- 284 Wöhrle D, Buck T, Hündorf, Schulz-Ekloff G, Andreev A (1989) *Makromol Chem* 190 961
- 285 Wöhrle D, Schulte B (1988) *Makromol Chem* 189 1167, 1229
- 286 Djurado D, Tadlaoui S, Hamwi A, Cousseins JC (1991) *Synth Met* 41-43 2595 Liao MS, Kuo KT (1993) *Polymer J* 25 947
- 287 Achar BN, Fohlen GM, Parker JA (1982) *J Polym Sci Polym Chem Ed* 20 1785
- 288 Buck T, Preussner E, Wöhrle D, Schulz-Ekloff G (1989) *J Mol Catal* 53 L17
- 289 Rheingold A (1987) *Inorganic polymers* In Kroschwitz J et al (eds) *Encyclopedia of polymer science and engineering* vol 8, Wiley-Interscience, New York, p 138
- 290 Carraher C, Pittmann CU (1989) In Elvers B et al (eds) *Ullmanns Encyclopedia of industrial chemistry* vol A 14, VCH Publishers, New York, Weinheim, p 241
- 291 Ray NH (1978) *Inorganic Polymers* Academic Press, New York
- 292 Stone FGA, Graham WAG (eds) (1962) *Inorganic Polymers* Academic Press, New York
- 293 Sharpe AG (1976) *The chemistry of the cyano complexes of the transition metals* Academic Press, New York p 275
- 294 Rayner JH, Powell HM (1958) *J Chem Soc* 3412
- 295 Kuroda R, Sasaki Y (1974) *Acta Crystallogr Sect B* 30 687
- 296 Buser HJ, Schwarzenbach D, Petter W, Ludi A (1977) *Inorg Chem* 16 2704 Kaneko M, Hou X-H, Yamada A (1984) *Bull Chem Soc Jpn* 57 156
- 297 Kimizuka N, Handa T, Ichinose I, Kunitake T (1994) *Angew Chem* 106 2576
- 298 Sonogashira K, Fujikura Y, Yatake T, Toyoshima N, Takahashi S, Hagihara N (1978) *J Organomet Chem* 145 101
- 299 Kaneko M (1986) *J Polym Sci Polym Lett* 14 435
- 300 Kaneko M (1987) *J Macromol Sci Chem* A 24 357
- 301 Allerton SE et al. (1966) *J Am Chem Soc* 88 3148
- 302 Spiro TG et al (1966) *J Am Chem Soc* 88 2721
- 303 Spiro TG et al (1967) *J Am Chem Soc* 89 5559
- 304 Foxman BM, Gersten SW (1986) *Coordination polymers* In Kroschwitz J et al (eds) *Encyclopedia of polymer science and engineering* vol 4 Wiley-Interscience, New York, pp 175-191
- 305 Hagihara N, Sonogashira K, Takahashi S (1981) *Adv Polym Sci* 41 149
- 306 Block BP (1970) *Inorg Macromol Rev* 1 115

- 307 Carraher CE, Sheats JE, Pittmann CU (eds) (1978) *Organometallic polymers* Academic Press, New York
- 308 Sheats JE, Carraher CE, Pittmann CU (eds) (1985) *Metal-containing polymeric systems* Plenum Press, New York
- 309 Sheats JE (1981) Metal containing polymers In Grayson M et al (eds) *Encyclopedia chemical technology* vol 15, Wiley-Interscience, New York, p 184
- 310 Tsuchida E, Nishide H (1977) *Adv Polym Sci* 24 1
- 311 Kaneko M, Yamada A (1984) *Adv Polym Sci* 55 1
- 312 Ibidapo TA (1990) *Adv Polym Sci* 30 1151
- 313 Carraher CE, Schroeder JA (1975) *J Polym Sci Polym Lett Ed* 13 215
- 314 Dey AK (1986) *J Indian Chem Soc* 63 357
- 315 Srivastava PC, Pandeya KB, Nigam HI (1973) *J Inorg Nucl Chem* 35 3613
- 316 Charles R (1963) *J Polymer Sci A-1* 267
- 317 Wroblewski JT, Brown DB (1979) *Inorg Chem* 18 498, 2738
- 318 Theocharis CR (1987) *J Chem Soc Chem Commun* 80
- 319 Rao TR, Rao PR, Lingaiah P, Deshmukh LS (1991) *Angew Makromol Chem* 191 177
- 320 Allen NS, Richards AM (1990) *Eur Polym J* 26 1229
- 321 Patel BK, Patel MM (1990) *J Indian Chem Soc* 67 186
- 322 Patel GC, Pancholi HB, Patel MM (1991) *J Polym Mater* 8 127, 339
- 323 Oyama N, Kitagawa M, Inaba H, Kawase K (1994) *Makromol Symp* 80 337
- 324 Reynolds JR, Lilly CP, Chien JCW (1987) *Macromolecules* 20 1184
- 325 Schumater RR, Engler EM (1977) *J Am Chem Soc* 99 5521
- 326 Rivera NM, Engler EM, Schumater RR (1979) *J Chem Soc Chem Commun* 184
- 327 Ribas J, Cassoux PC (1981) *R Seances Acad Sci* 293 665
- 328 Dirk CW, Mintz EA, Schoch KF, Marks TJ (1986) In Carraher CE, Sheats JE, Pittmann CU (eds) *Advances in organometallic and inorganic polymer science* Marcel Dekker, New York, p 275
- 329 Tec BK, Wudl F, Hauser JJ, Kruger A (1977) *J Am Chem Soc* 99 4862
- 330 Böhm MC (1984) *Phys Stat Sol (B)* 121 255
- 331 Kawai S, Hamaguchi H, Tatsumoto M (1956) *Bunseki Kagaku* 5 165
- 332 Kidani Y (1958) *Chem Pharm Bull Jpn* 6 563
- 333 Berg FW, Alam A (1963) *Anal Chim Acta* 28 128
- 334 Adachi J (1955) *Nippon Kagaku Zasshi* 76 311
- 335 Patel RD (1986) *Makromol Chem* 187 1871
- 336 Korshak VV, Vinogradova SV, Bachmistu TM (1960) *Vysokomol Soedin* 2 498
- 337 Berg EM, Alam A (1962) *Anal Chim Acta* 27 454
- 338 Poddar SN, Saha N (1970) *Indian J Appl Chem* 33 244
- 339 Banerjee V et al (1979) *Polymer Bull* 1 685
- 340 Banerjee V et al (1980) *Makromol Chem Rapid Commun* 1 41
- 341 Kumari VD, Khavé M, Munishi KN (1985) *Indian J Chem* 24A 72
- 342 Patel MN, Patel JB (1979) *Angew Makromol Chem* 80 171
- 343 Hassan MK (1990) *J Macromol Sci A27* 1501
- 344 Archer RD, Illingworth ML, Rau DN, Hardiman CJ (1985) *Macromolecules* 18 1371
- 345 Rana AK et al (1981) *Makromol Chem* 182, 3387
- 346 Maurya PL, Agarwala BU, Dey AK (1982) *Makromol Chem* 183 511
- 347 Marcos M, Oriol L, Serrano JL, Alonso PJ, Puertolas J (1990) *Macromolecules* 23 5187
- 348 Hurd NN et al (1960) *J Am Chem Soc* 82 4455
- 349 Hurd NN et al (1961) *J Org Chem* 26 3980
- 350 Kum O-K, Tsai T, Yoon TH, Choi LS (1989) *J Chem Soc Chem Commun* 740
- 351 Khandwe M, Bajpai A, Bajpai UDN (1991) *Macromolecules* 24:5203
- 352 Zotti G, Mengoli G, Decker F (1985) *Mol Cryst Liq Cryst* 121:337
- 353 Wöhrle D (1991) In Kricheldorf HR (ed) *Handbook of polymer synthesis (Part B)*

- Marcel Dekker, New York, p 1113
- 354 Miller RD (1989) *Angew Chem Adv Mater* 101 1773
 - 355 West R (1983) In Wilkenson G, Stone FGA, Abel EW (ds) *Organopolysilanes, comprehensive organometallic chemistry*, vol 9 Pergamon Press Oxford, pp 365–397
 - 356 West R (1986) *J Organomet Chem* 300 327
 - 357 Rheingold AL (1977) *Homoatomic rings, chains and macromolecules of main-group elements* Elsevier Amsterdam
 - 358 Ingham RK, Gilman H (1962) In Stone FGA, Graham WAG (eds) *Inorganic polymers* Academic Press, New York, p 321
 - 359 Satge J, Massol M, Rieviere R (1973) *J Organomet Chem* 56 1
 - 360 Shu H-C, Wunderlich B (1980) *J Polym Sci Polym Phys Ed* 18 443
 - 361 Brown TL, Morgan GL (1963) *Inorg Chem* 2 736
 - 362 Mitchell TN (1975) *J Organomet Chem* 92 311
 - 363 Grugel C, Neumann WP, Leifert P (1977) *Tetrahedron Lett* 2205
 - 364 Rheingold AL, Lewis JF, Bellama JM (1973) *Inorg Chem* 12 2845
 - 365 Daly JJ, Sanz F (1970) *Helv Chim Acta* 53 1879
 - 366 Choudhury P, El-Shazly MF, Spring C, Rheingold AL (1979) *Inorg Chem* 18 543
 - 367 Wieber M (ed) (1981) *Organo-antimon compounds* In *Gmelin handbook of inorganic chemistry*, Springer, Berlin, 8th ed, part 2, p 150
 - 368 Rheingold AL, Choudhury P (1977) *J Organomet Chem* 128 155
 - 369 Breunig HJ, Kanig W (1980) *J Organomet Chem* 186 C5–C8
 - 370 Carraher CE (1981) *J Chem Ed* 58 921
 - 371 Carraher CE, Scott WJ, Schroeder JA (1981) *J Macromol Sci A* 15 625
 - 372 *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* (1987) Thieme, Stuttgart, vol E20 Wulff G, pp 1772–1793, Kochs P, pp 2219–2236, Zippies T, Hanack M, pp 2237–2249
 - 373 Moretto E et al (1993) *Silicones* In Elvers B et al (eds) *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry* vol A 24, VCH Publishers, New York, Weinheim, p 57 Hardman B, Torkelson A (1989) *Silicones* In Kroschwitz J et al (eds) *Encyclopedia of polymer science and engineering* vol 15, Wiley-Interscience, New York, p 204
 - 374 Rochow EG (1987) *Silicon and silicones* Springer, Berlin Heidelberg New York
 - 375 Wick M, Kreis G, Kreuzer F-H (1982) In *Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, vol 21, pp 511–543
 - 376 Wright PV (1984) In Ivins K, Saegusa T (eds) *Ring opening polymerization* Elsevier, Amsterdam p 1055
 - 377 Lichtenwalner HK, Sprung MN (1970) In Mark F et al (eds) *Encyclopedia of polymer science and technology* Wiley-Interscience, New York, vol 12, pp 464–577
 - 378 Semylen JA (ed) (1986) *Cyclic polymer* Elsevier, London
 - 379 Voronkov MG, Mileshekevich VP, Yzhelevskii YA (1976) *The siloxane bond* Consultants Bureau, New York
 - 380 Lynch W (1978) *Handbook of silicon rubber fabrication* Van Nostrand Reinhold, New York
 - 381 Noll W (1968) *Chemie und Technik der Silikone*, Verlag Chemie, Weinheim
 - 382 Ranney MW (1977) *Silicones* Noyes Data Corp, Park Ridge, NY, vols 1, 2
 - 383 Dumnavant WR (1971) *Inorg Macromol Rev* 1 165
 - 384 Brown MP, Rochow EG (1960) *J Am Chem Soc* 82 4166
 - 385 Ross L, Drager M (1984) *Z Naturforsch* 39b 868
 - 386 Trefonas P, West R, Miller RD, Hofer D (1983) *J Polym Sci Polym Lett Ed* 21 823
 - 387 Riviere P, Castel AL, Satge J (1980) *J Am Chem Soc* 102 5413
 - 388 Baccareddo A, Bertrand G, Mazerolles P (1981) *Tetrahedron Lett* 22 2553
 - 389 Kobayashi S, Iwata S, Yajimak K, Yagi K, Shoda S (1992) *J Am Chem Soc* 114 4929
 - 390 Carraher CE, Schroeder JA (1975) *J Polym Sci Polym Lett Ed* 13 215

- 391 Labadie JW, MacDonald SA, Willson CG (1986) *Polym Bull* 16 427
- 392 Pearce AA (1959) *J Polym Sci* 40 273
- 393 Adrova NA, Koton MM, Klages VA (1960) *Vysokomol Soedin* 3 1041
- 394 Green MLH (1968) In: Coat GE, Green MLH (eds) *Organometallic compounds* Methuen, London, 3rd ed vol 2, p 203
- 395 Davidson PJ, Lappert MF, Pearce R (1976) *Chem Rev* 2 219
- 396 Schrock RR, Parshall GW (1976) *Chem Rev* 2 243
- 397 Hay AS (1969) *J Polym Sci A-1* 7 1625
- 398 Matsuda H, Nakanishis N, Karo M (1984) *J Polym Sci Polym Lett Ed* 22 107
- 399 Sonogashira K, Takahashi S, Hagihara N (1977) *Macromolecules* 10 879
- 400 Takahashi S (1980) *J Polym Sci Polym Chem Ed* 18 661
- 401 Sonogashira K (1980) *J Organomet Chem* 188 237
- 402 Sonogashira K, Fujikura Y, Yatake T, Toyoshima N, Takahashi S, Hagihara N (1978) *J Organomet Chem* 145 101 Takahashi S, Kariya M, Yatake I, Sonogashira K, Hagihara N (1978) *Macromolecules* 11 1063 Takahashi S, Murata E, Kariya M, Sonigashira K, Hagihara N (1979) *Macromolecules* 12 1016
- 403 Lang H (1994) *Angew Chem* 106 569
- 404 Johnson BFG (1991) *J Mater Chem* 1 485
- 405 Abe A, Tabata S, Kimur N (1991) *Polym J* 23 69
- 406 Dray AT et al (1992) *Macromolecules* 25 3473
- 407 Blau WJ (1991) *J Mater Chem* 1 245
- 408 Johnson BFG (1991) *J Organomet Chem* 409 C12
- 409 Kotani S, Shiina K, Sonogashira K (1991) *Appl Organomet Chem* 5 417
- 410 Nishihara H, Shimura T, Ohkubo A, Matsuda N, Aramaki K (1993) *Adv Mater* 5 752
- Tomita I, Nishio A, Igarashi T, Endo T (1993) *Polym Bull* 30 179
- 411 Schultz H, Lehmann H, Rein M, Hanack M (1991) *Struct Bond* 74 41
- 412 Hanack M, Lang M (1994) *Adv Mater* 6 819
- 413 Joyner RD, Kenney ME (1960) *J Am Chem Soc* 82 5790
- 414 Joyner RD, Kenney ME (1962) *Inorg Chem* 1 717
- 415 Owen JE, Kenney ME (1962) *Inorg Chem* 1 334
- 416 Wöhrle D, Meyer G (1974) *Makromol Chem* 175/3 715
- 417 Meyer G, Hartmann M, Wöhrle D (1975) *Makromol Chem* 176 1919
- 418 Hartmann M Meyer G, Wöhrle D (1975) *Makromol Chem* 176 831
- 419 Berezin BD, Akopov AS (1974) *Vysokomol Soyed A-16* 450, 2334
- 420 Dirk CW, Inabe T, Schoch KF, Mark TJ (1983) *J Am Chem Soc* 105 1539
- 421 Diehl BN, Inabe T, Lyding JW, Schoch KF, Kannewurf CR, Marks TJ (1983) *J Am Chem Soc* 105 1551
- 422 Orthmann EA, Enkelmann V, Wegner G (1983) *Makromol Chem Rapid Commun* 4 687
- 423 Orthmann EA, Wegner G (1986) *Makromol Chem Rapid Commun* 7 243
- 424 Hanack M, Metz J, Pawlowski G (1982) *Chem Ber* 115 2836
- 425 Metz J, Pawlowski G, Hanack M (1983) *Z Naturforsch* 38b 378
- 426 Hanack M, Zipplies T (1985) *J Am Chem Soc* 107 6127
- 427 Meyer G, Wöhrle D (1977) *Z Naturforsch* 32b 723
- 428 Hanack M, Munz X (1985) *Synth Met* 10 357
- 429 Beltsios KG, Carr SH (1989) *J Polym Sci* C27 355
- 430 Shirlin C, Bosio L, Simon J (1988) *J Chem Soc, Chem Commun* 236, (1988) *Mol Cryst Liq Cryst* 155 231
- 431 Caseri W, Sauer T, Wegner G (1988) *Makromol Chem Rapid Commun* 9 651, (1990) *Mol Cryst Liq Cryst* 183 387
- 432 Orthmann E, Wegner G (1986) *Angew Chem* 98 1114
- 433 Sauer T, Wegner G (1989) *Makromol Chem, Macromol Symp* 24 303
- 434 Ferenz A, Ries R, Wegner G (1993) *Angew Chem* 105 1251

- 435 Sielken OE, van de Kuil LA, Drenth W, Schoonman J, Nolte RJM (1990) *J Am Chem Soc* 112 3086
- 436 Kentgens APM, Markies BA, van der Pol JF, Nolte RJM (1990) *J Am Chem Soc* 112 8800
- 437 Crockett RGM, Campbell AJ, Ahmed FR (1990) *Polymer* 31 602
- 438 Dulog L, Gittinger A, Roth S, Wagner T (1993) *Makromol Chem* 194 493, (1993) *Mol Cryst Liq Cryst* 237 235
- 439 Schwiegk S, Fischer H, Xu Y, Kremer F, Wegner G (1991) *Makromol Chem, Macromol Symp* 46 211
- 440 Schwiegk S, Werth M, Leisen J, Wegner G, Spiess HW (1993) *Acta Polym* 44 31
- 441 Meier H, Albrecht W, Zimmerhackl E, Hanack M, Metz J (1985) *Synth Met* 11 333
- 442 Fischer K, Hanack M (1983) *Chem Ber* 116 1860
- 443 Meyer G, Pfenninger P, Wohrle D (1978) *Angew Makromol Chem* 72 173
- 444 Hanack M, Mitulla K, Pawlowski G, Subramanian LR (1980) *J Organomet Chem* 204 315
- 445 Mitulla K, Hanack M (1980) *Z Naturforsch B* 35 1111
- 446 Linski JF, Paul TR, Nohr RS, Kenney ME (1980) *Inorg Chem* 19 3131
- 447 Nohr RS, Kuznesof PM, Wynne KJ, Kenney ME, Siebenmann PG (1981) *J Am Chem Soc* 103 4371
- 448 Klofta TJ, Rieke PC, Linkous CA, Buttner WJ, Nathakumar A, Newborn TD, Armstrong NP (1985) *J Electrochem Soc* 132 2134
- 449 Hanack M, Beck A, Lehmann H (1987) *Synthesis* 703
- 450 Metz J, Hanack M (1983) *J Am Chem Soc* 105 828
- 451 Schwartz M, Hatfield WE, Joesten MD, Hanack M, Datz A (1985) *Inorg Chem* 24 4188
- 452 Schneider O, Hanack M (1984) *Z Naturforsch* 39b 265
- 453 Ziener U, Fahmy N, Hanack M (1993) *Chem Ber* 126 2559
- 454 Hedtmann-Rein C, Hanack M, Peters K, Peters E-M, Schnering HG von (1987) *Inorg Chem* 26 2647
- 455 Metz J, Hanack M (1987) *Chem Ber* 120 1307
- 456 Schneider O, Hanack M (1980) *Angew Chem Int Engl Ed* 19 392
- 457 Schneider O, Hanack M (1983) *Chem Ber* 116 2088
- 458 Keppeler U, Hanack M (1986) *Chem Ber* 119 3363
- 459 Kobel W, Hanack M (1986) *Inorg Chem* 25 103
- 460 Diehl BN et al (1984) *J Am Chem Soc* 106 3207
- 461 Deger S, Hanack M (1986) *Isr J Chem* 27 347
- 462 Koch JW, Hanack M (1983) *Chem Ber* 116 2109
- 463 Meier H, Albrecht W, Hanack M, Koch J (1986) *Polym Bull* 16 75
- 464 Koch JW, Hanack M (1987) *Chem Ber* 120 1853
- 465 Hanack M, Keppeler U, Schulze H-J (1987) *Synth Met* 20 347
- 466 Hanack M, Leverenz A (1987) *Synth Met* 22 9
- 467 Hanack M, Osia-Barcina J, Witke E (1992) *Synthesis* 211
- 468 Hanack M, Gül A, Subramanian LR (1992) *Inorg Chem* 31 1542
- 469 Hanack M, Kang Y-G (1992) *Synth Met* 48 79
- 470 Hanack M, Ryu H (1992) *Synth Met* 46 113
- 471 Hanack M, Grosshans R (1992) *Chem Ber* 125 1243
- 472 Giroud-Godquin A-M, Maitlis PM (1991) *Ange Chem* 103 370
- 473 Snow AN, Barger WR (1989) In Leznoff CC, Lever ABP (eds) *Phthalocyanines, properties and applications* VCH Publishers, New York, p 341
- 474 Nolte RJM, Drenth W (1992) In Laine RM (ed) *Inorganic and organometallic polymers with special properties* Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, p 223
- 475 Espinet P, Estemelas MA, Oro LA, Serrano JL, Sola E (1992) *Coord Chem Rev* 117 215
- 476 Engel MK, Bassoul P, Bosio L, Lehmann H, Hanack M (1993) *Liq Cryst* 15 704
- 477 Chandraskhar S, Ranganath GS (1990) *Rep Prog Phys* 53 570

- 478 Weber P, Guillon D (1991) *Liq Cryst* 9 369
- 479 Collard DM, Lillye CP (1991) *J Am Chem Soc* 113 8577
- 480 Schouten PG, van der Pol JF, Zwikker JW, Drenth W, Picken SJ (1991) *Mol Cryst Liq Cryst* 195 291
- 481 Van der Pol JF, Neeleman E, Nolte RJM, Zwikker JW (1989) *Makromol Chem* 190 2727
- 482 Van Nostrum CF, Nolte RJM, Devillers MAC, Oestergetel GT, Teerenstra MN, Schouten AJ (1993) *Macromolecules* 26 3306
- 483 Sielcken OE, van Lindert HCA, Drenth W, Schoonman J, Schram J, Nolte RJM (1989) *Ber Bunsenges Phys Chem* 93 702
- 484 Fuhrhop J-H, Binding U, Demoulin C, Rosengarten B (1994) *Macromol Symp* 80 63
- 485 Ishikawa Y, Kunitake T (1991) *J Macromol Sci-Chem A* 27 1157
- 486 Neuse EW (1968) In Mark HF et al (eds) *Encyclopedia of polymer science and technology* Wiley-Interscience, New York, vol 8, p 667
- 487 Neuse EW, Rosenberg H (1970) *Metallocene polymers* Marcel Dekker, New York
- 488 Neuse EW (1981) *J Macromol Sci Chem A* 16 3
- 489 Rosenblum M (1994) *Adv Mater* 6 159
- 490 Manners I (1994) *Adv Mater* 6 68
- 491 Sieber W (1991) *Russ Chem Rev* 60 784
- 492 Neuse EW, Bednark L (1979) *Macromolecules* 12 187, *Transition Metal Chem* 4 104
- 493 Bednark L, Neuse EW (1980) *J Org Chem* 45 2032
- 494 Rausch MD (1972) *Pure Appl Chem* 30 523
- 495 Roling PU, Rausch MD (1977) *J Organomet Chem* 141 195
- 496 Nugent HM, Rosenblum M, Klemarczyk P (1993) *J Am Chem Soc* 115 3848
- 497 Neuse EW, Trifan DS (1963) *J Am Chem Soc* 85 1952
- 498 Neuse EW, Quo E, Howells WG (1965) *J Org Chem* 30 4071
- 499 Neuse EW, Quo E (1965) *J Polym Sci (Part A)* 3 1499
- 500 Gal'A, Cais M, Kohn DH (1971) *J Polym Sci (Part A-1)* 9 1833
- 501 Neuse EW (1966) *J Organomet Chem* 6 92
- 502 Hmyene M, Yasser A, Escorne M, Percheron A, Garnier F (1994) *Adv Mater* 6 564
- 503 Nuyken O, Burckhardt V, Pöhlmann T, Heberhold M (1991) *Makromol Chem, Macromol Symp* 44 195
- 504 Tenhaeff SC, Tyler DR (1991) *Organometallics* 10 473
- 505 Tsuchida E (1991) *Macromolecular complexes* VCH Publishers, New York
- 506 Kaneko M, Wöhrle D (1988) *Adv Polym Sci* 84 141
- 507 Scott NS, Oyama N, Anson FC (1980) *J Electroanal Chem* 110 303
- 508 Demas JN, DeGraff BA (1992) *Makromol Chem, Macromol Symp* 59 35, (1988) *J Macromol Sci Chem A* 25 1189
- 509 Kaneko M, Yamada A (1984) *Adv Polym Sci* 55 1, (1985) In: Sheats JE, Carraher CE, Pittman CU (eds) *Metal containing polymer systems* Plenum Press, New York, p 249
- 510 Kaneko M, Hayakawa S (1988) *J Macromol Sci Chem A* 25 1255
- 511 Wöhrle D, Palouras M, Okura I (1991) *Makromol Chem* 192 819
- 512 Okamoto Y, Kido J, Brittain HG, Paoletti S (1988) *J Macromol Sci Chem A* 25 1385
- 513 Okamoto Y (1992) *Makromol Chem, Macromol Symp* 59 83
- 514 Okamoto Y, Kido J (1991) In: Tsuchida E (ed) *Macromolecular complexes*, VCH Publishers, New York, p 143
- 515 Kurimura Y, Sairenchi Y, Nakayama S (1992) *Makromol Chem, Macromol Symp* 59 199
- 516 Kurimura Y (1991) In: Tsuchida E (ed) *Macromolecular complexes* VCH Publishers, New York, p 93
- 517 Turk H, Ford WT (1988) *J Org Chem* 53 460
- 518 Hassanein M, Ford WT (1989) *J Org Chem* 54 3106
- 519 Van Herk AM, van Streun KH, van Welzen J, German AL (1989) *Br Polym J* 21 125
- 520 Van Streun KH, Tennebroek R, Piet R, German AL (1990) *Makromol Chem* 191 2181

- 521 Turk H, Ford WT (1991) *J Org Chem* 56 1253
- 522 Hassanein M, Aly E-SA, Abbas YA, El-Sigeny SM (1993) *Makromol Chem* 194 1817
- 523 Hassanein M, Salim A, El-Hamshary H (1994) *Makromol Chem* 195 3845
- 523 Yoshida T, Shirasagi T, Kaneko M (1992) *Denki Kagaku* 60 1108
- 524 Yoshida T, Kamoto K, Tsukamoto M, Iida T, Schlettwein D, Wöhrle D, Kaneko M (1995) *J Electroanal Chem* 385 204
- 525 Skotheim T, Velazquez M, Linhous CA (1985) *J Chem Soc, Chem Commun* 612
- 526 Bull RA, Fan FR, Bard AJ (1984) *J Electrochem Soc* 131 687
- 527 Choi CS, Tachikawa H (1990) *NTIS Chem* 90 20, 37 AD-A 217 677
- 528 Walton DJ, Hall CE (1991) *Synth Met* 45 363
- 529 Schlettwein D, Kaneko M, Yamada A, Wöhrle D, Jaeger N (1991) *J Phys Chem* 95 1748
- 530 Law K-Y (1985) *J Phys Chem* 89 2652
- 531 Loutfy RO (1981) *Can J Chem* 59 549
- 532 Loutfy RO (1982) *J Phys Chem* 86 3302
- 533 Fujimaki Y (1991) *Proceedings of the 7th International Congress on advances in ion impact printing technology* Portland, Oregon, p 269
- 534 Law K-Y (1993) *Chem Rev* 93 449
- 535 Schlettwein D, Jaeger NI, Wöhrle D (1992) *Makromol Chem, Macromol Symp* 59 267
- 536 Loutfy RO, McIntyre LF (1983) *Can J Chem* 61 72
- 537 Shimidzu T, Iyoda T (1984) *Polym J* 16 919
- 538 Minami N, Sasaki K, Tsuda K (1983) *J Appl Phys* 54 6764
- 539 Wöhrle D, Kaune H, Schumann B, Jaeger NI (1986) *Makromol Chem* 187 2947
- 540 Hirai H (1990) *J Macromol Sci Chem A* 27 1293
- 541 Tushima N, Kanaka K, Komiya M, Hirai H (1988) *J Macromol Sci Chem A* 25 1349
- 542 Bronstein LM, Lankova IE, Valetsky PM (1987) *Polym Sci USSR* 29 2653
- 543 Mirzoeva ES, Bronstein LM, Valetsky PM (1989) *Polym Sci USSR* 31 2898
- 544 Jia C-G, Jin F-Y, Pan H-Q, Hung M-Y, Jiang Y-Y (1984) *Macromol Chem Phys* 195 751
- 545 Pan C, Zong H (1994) *Macromol Symp* 80 265
- 546 Sherrington DC, Tang H-G (1994) *Macromol Symp* 80 193
- 547 Shirai H, Hanabusa K, Koyama T, Tsuki H, Masuda, E, *Makromol Chem Macromol Symp* 59 155
- 548 Ono K (1985) *High Polym Jpn* 34 766
- 549 Orihara K, Yonekura H (1990) *J Macromol Sci Chem A* 27 1217
- 550 Hegenmuller P, Gool WV (eds) (1980) *Solid electrolytes* Plenum Press, New York
- 551 Bogdanov B, Uzov C, Michaelov M (1992) *Acta Polym* 43 202
- 552 Pomogailo AD (1994) *Platinum Met Rev* 38 60
- 553 Schmid G (1992) *Chem Rev* 92 1709
- 554 Martin GA (1988) *Catal Rev Sci Eng* 30 519 Burch R (1982) *Acc Chem Res* 15 24
- 555 Hirai H, Tushima N (1986) In Iwasawa Y (ed) *Tailored metal catalysts* Reidel, Dordrecht, p 87
- 556 Grätzel M (1989) *Heterogeneous photochemical electron transfer* CRC Press, Boca Raton
- 557 Ozin GA, Steele MR (1994) *Macromol Symp* 80 45 Ozin GA, Kuperman A, Stein A (1989) *Angew Chem* 101 373 Ozin GA (1994) *Adv Mater* 6 71
- 558 Bond GC (1956) *Trans Faraday Soc* 52 1235
- 559 Kiwi J, Grätzel M (1978) *J Am Chem Soc* 101 7214 Turkevich J, Aika K, Ban LL, Okura I, Namba S (1976) *Res Inst Catal Hokkaido Univ* 24 54
- 560 Grätzel M (1980) *Ber Bunsenges Phys Chem* 84 981 Duonglong D, Borgarello E, Grätzel M (1981) *J Am Chem Soc* 103 4685
- 561 Fojtik A, Weller H, Koch U, Henglein A (1984) *Ber Bunsenges Phys Chem* 88 969
- 562 Nenadovic MT, Micic OI, Rajh T, Savic D (1983) *J Photochem* 21 35
- 563 Tushima N (1990) *J Macromol Sci Chem A* 27 1225 Hirai H, Nakao Y, Tushima N (1979) *J Macromol Sci Chem A* 13 727

- 564 Toshima N, Takahashi T, Hirai H (1985) *Chem Lett* 1245 Ohtaki M, Toshima N (1990) *Chem Lett* 489 Harada M, Asakura K, Toshima N (1994) *J Phys Chem* 98 2653 Toshima N, Wang Y (1974) *Adv Mater* 6 245
- 565 Belyi AA, Chigladze LG, Rusanov AL, Volpin ME (1989) *Izv Akad Nauk SSSR Ser Khim* 1961, 2678
- 566 Toshima N (1991) In Tsuchida E (ed) *Macromolecular complexes* VCH Publishers, New York, p 321
- 567 Kiwi J, Grätzel M (1979) *Nature* 281 657
- 568 Toshima N, Kuriyama M, Yamada Y, Hirai H (1981) *Chem Lett* 793
- 569 Keller P, Moradpour A, Amouyal E, Kagan H (1980) *J Mol Catal* 7 539
- 570 Toshima N, Yamada Y, Hirai H (1981) *Polym Prepr Jpn* 30 416, 1500
- 571 Akashi M, Motomura T, Miyauchi N, O'Driscoll KF, Rempel GL (1981) *Polym Prepr Jpn* 30 1496
- 572 Xu B, Fichou D, Horowitz G, Garnier F (1991) *Adv Mater* 3 150
- 573 Cardenas G, Munoz C (1993) *Makromol Chem* 194 3377
- 574 Miyonaga S, Yasuda H, Hiwara A, Nakamura A (1990) *J Macromol Sci Chem A* 27 1347
- 575 Cooke TF (1990) *J Polym Eng* 9 1
- 576 Neenan TX, Callstrom MR, Schneller OJA (1994) *Macromol Symp* 80 315
- 577 Pocard NL, Alsmeyer DC, McCreeny RL, Neenan TX, Callstrom MR (1991) *J Am Chem Soc* 114 769
- 578 Ohlson AW, Kafah ZH (1991) *J Am Chem Soc* 113 7758
- 579 Perrin J, Despax B, Kay E (1985) *Phys Rev B* 32 719
- 580 Lamber R, Baalman A, Jaeger NI, Schulz-Ekloff G, Wetjen S (1994) *Adv Mater* 6 223
- 581 Heilmann A, Kampfrath G, Hopfe V (1988) *J Phys D Appl Phys* 21 986
- 582 An Y, Yuan D, Huang M-Y, Jiang Y-Y (1994) *Macromol Symp* 80 257 Wang X, Huang M-Y, Jiang Y-Y (1992) *Makromol Chem, Macromol Symp* 59 113 Tang L-M, Huang M-Y, Jiang Y-Y (1994) *Macromol Rapid Commun* 15 527
- 583 Challa G, Chen W, Reedijk J (1992) *Makromol Chem, Macromol Symp* 59 59
- 584 Ciardeli F, Altomare A, Conti G, Arribas G, Mendez B, Ismayel A (1994) *Macromol Symp* 80 29
- 585 Guan S-Y, Huang M-Y, Jiang Y-Y (1992) *Makromol Chem Macromol Symp* 59 53
- 586 Kurusu Y (1992) *Makromol Chem, Macromol Symp* 59 313
- 587 Gratzel M (1991) *Comments Inorg Chem* 12 93 O'Reagan B, Gratzel M (1991) *Nature* 353 737
- 588 Nazeeruddin MK, Liska P, Moser J, Vlachopoulos N, Grätzel M (1990) *Helv Chim Acta* 73 1788
- 589 Amadelli R, Argazzi R, Bignozzi CA, Scandola F (1990) *J Am Chem Soc* 112 7099
- 590 Wöhrle D, Buck T, Hundorf U, Schulz-Ekloff G, Andreev A (1989) *Makromol Chem* 190 961 Fischer H, Schulz-Ekloff G, Buck T, Wöhrle D, Vassileva M, Andreev A (1992) *Langmuir* 8 2720
- 591 Buck T, Böhlen H, Wöhrle D, Schulz-Ekloff G, Andreev A (1993) *J Mol Catal* 80 253
- 592 Carrado KA, Thiagarajan P, Winans RE, Botto RE (1991) *Inorg Chem* 30 794
- 593 Jones W (1991) In Ramamurthy V (ed) *Photochemistry in organized and constrained media* VCH Publishers, New York, p 387
- 594 Suib SL (1993) *Chem Rev* 93 803
- 595 Cady SS, Pinnavaia TJ (1978) *Inorg Chem* 17 1501
- 596 Galan-Mascaros JR, Gomez-Garcia CJ, Baras-Almenar JJ, Coronado E (1994) *Adv Mater* 6 221
- 597 Barrer RM (1982) *Hydrothermal synthesis of zeolites* Academic Press, London
- 598 Jacobs PA, Marten JA (1987) *Synthesis of high silicon aluminosilicates* In *Stud Surf Sci Catal* vol 33
- 599 Breck DW (1974) *Zeolites molecular sieves* Wiley-Interscience, Toronto

- 600 Ramamurthy V (1991) *Photochemistry in organized and constrained media* VCH Publishers, New York
- 601 De Vos DE, Thibault-Starzyk F, Knops-Gerrits PP, Parton RF, Jacobs PA (1994) *Macromol Symp* 80 157
- 602 Romanovsky BV (1994) *Macromol Symp* 80 185
- 603 Wöhrle D, Schulz-Ekloff G (1994) *Adv Mater* 6 875
- 604 Gallezot P (1979) *Catal Rev Sci Eng* 20 121
- 605 Ozin GA, Gil C (1989) *Chem Rev* 89 174
- 606 Sachtler WMH, Zhang Z (1993) *Adv Catal* 39 129
- 607 Jacobs PA (1986) *Stud Surf Sci Catal* 29 357
- 608 Stucky GD, MacDougall JE (1990) *Science* 247 669
- 609 Ozin GA, Steele MR (1994) *Macromol Symp* 80 45
- 610 Ramamurthy V, Eaton DE, Caspar JV (1992) *Acc Chem Res* 25 299
- 611 Caro J, Marlow F, Wübbenhorst M (1994) *Adv Mater* 6 413
- 612 Peigneur P, Lunsford JH, De Wilde W, Schoonheydt RA (1977) *J Phys Chem* 81 1179
- 613 Bein T, Jacobs PA (1984) *J Chem Soc Faraday Trans 1* 80 1391
- 614 Bornvornwattanamong A, Bein T (1992) *J Phys Chem* 96 6713, 9447
- 615 Meyer G, Wöhrle D, Mohl M, Schulz-Ekloff G (1984) *Zeolites* 4 30
- 616 DeVos DE, Thibault-Starzyk F, Jacobs PA (1994) *Angew Chem* 106 447
- 617 Herron N (1986) *Inorg Chem* 25 4714
- 618 Lubitz W, Winscom CJ, Diegruber H, Mösele R (1987) *Z Naturforsch* 42a 970
- 619 Hoppe R, Schulz-Ekloff G, Rathausky J, Stark J, Zukal A (1994) *Zeolites* 14 126
- 620 Hoppe R, Schulz-Ekloff G, Wöhrle D, Kirschhock C, Fuess H (1994) In *Stud Surf Sci Catal* 84 821
- 621 Franke O, Sobbi A, Schulz-Ekloff G, Wöhrle D (1995) *Zeolites* (in press)
- 622 Hoppe R, Schulz-Ekloff G, Wöhrle D, Shpiro E, Tkachenko OP (1993) *Zeolites* 13 222
- 623 Wohlrab S, Hoppe R, Schulz-Ekloff G, Wöhrle D (1992) *Zeolites* 12 862
- 624 Ehrl M, Deeg FW, Brauchle C, Franke O, Sobbi A, Schulz-Ekloff G, Wöhrle D (1994) *J Phys Chem* 98 47
- 625 Kowalak S, Balkus KJ (1992) *Collect Czech Chem Commun* 57 774
- 626 Shpiro ES, Antoshin GV, Tkachenko OP, Gudhov SV, Romanovsky BV, Minachev KM (1984) Structure and reactivity of modified zeolites In *Stud Surf Sci Catal* vol 18, p 31
- 627 Hoppe R, Schulz-Ekloff G, Wöhrle D, Ehrl M, Brauchle C (1991) *Stud Surf Sci Catal* 69 199
- 628 Hoppe R, Schulz-Ekloff G, Wöhrle D, Kirschhock C, Fuess H (1994) *Langmuir* 10 1517
- 629 Schulz-Ekloff G (1995) In Lehn J-M (ed) *Comprehensive supramolecular chemistry*, vol 11, Pergamon Press, Oxford (in press)
- 630 Mortier WJ (1982) compilation of extra framework sites in zeolites Butterworth, London
- 631 Schoonheydt RA (1993) *Catal Rev Sci Eng* 35 129
- 632 Schulz-Ekloff G, Czarnetzki L, Zukal A (1987) *J Chem Soc Faraday Trans 1*, 83 3015
- 633 Exner D, Jaeger NI, Möller K, Schulz-Ekloff G (1982) *J Chem Soc Faraday Trans 1*, 78 3537
- 634 Zhang Z, Sachtler WMH, Chen H (1990) *Zeolites* 10 784
- 635 Gallezot P (1979) *Catal Rev Sci Eng* 20 121
- 636 Sachtler WMH, Zhang Z (1993) *Adv Catal* 39 129
- 637 Bischoff H, Jaeger NI, Schulz-Ekloff G, Kubelkova L (1993) *J Mol Catal* 80 95
- 638 Schulz-Ekloff G, Lipski RJ, Jaeger NI, Hülstede P, Kubelkova L (1995) *Catal Lett* 30 67
- 639 Möller K, Bein T (1990) *J Phys Chem* 94 845
- 640 Xu L, Zhang Z, Sachtler WMH (1992) *J Chem Soc Faraday Trans 1*, 88 2291
- 641 Schulz-Ekloff G (1991) *Stud Surf Sci Catal* 69 65
- 642 Chen C-W, Huang M-Y, Jiang Y-Y (1994) *Macromol Rapid Commun* 15 587 Yang XT,

- Tian J-X, Huang M-Y, Jiang Y-Y (1994) *Macromol Rapid Commun* 14 485
- 643 Tsuchida E, Abe K (1982) Interaction between macromolecules in solution and inter-macromolecular complexes *Advances in Polymer Science*, vol 45 Springer, Berlin Heidelberg New York
- 644 Tsuchida E, Abe K (1985) Polyelectrolyte complexes In Wilson P (ed) *Developments in ionic polymers II* Elsevier, Amsterdam, chap 5
- 645 Knapp R, Rehahn M (1993) *Makromol Chem Rapid Commun* 14 451

第三章

- 1 Frieden E (ed) (1984) *Biochemistry of the essential ultratrace elements* Plenum, New York
- 2 Frieden E (1985) *J Chem Educ* 62 917
- 3 Fraústo da Silva JJR, Williams RJP (1991) *The biological chemistry of the elements* Oxford
- 4 Pearson RG (1963) *J Am Chem Soc* 85 3533
- 5 Pearson RG (1966) *Science* 151 172
- 6 Lippard SJ, Berg JM (1993) *Principles of bioinorganic chemistry* University Science Books, Mill Valley, California
- 7 Kaum W, Schwederski B (1994) *Bioinorganic chemistry inorganic elements in the chemistry of life* Wiley, Chichester
- 8 Reedijk J (1993) *Bioinorganic catalysis* Marcel Dekker, New York
- 9 Webb E (ed) (1984) *Enzyme nomenclature (IUB Recommendations 1984)* Academic Press, New York
- 10 Palmer G, Reedijk J (1991) *Nomenclature of electron-transfer proteins (IUB Recommendations 1989)* *Eur J Biochem* 200 599
- 11 Blackburn NJ, Barr ME, Woodruff WH, Van der Oost J, Vries S de (1994) *Biochemistry* 33 10401
- 12 Bollinger JM, Edmondson DE, Hyunh BH, Filley J, Norton JR, Stubbe J (1991) *Science* 253 292
- 13 Reedijk J (1992) *Inorg Chim Acta* 198–200.873
- 14 Admiraal G, Alink M, Altona C, Dijt FJ, van Garderen CJ, Graaff RAG de, Reedijk J (1992) *J Am Chem Soc* 114 930
- 15 Bloemink MJ, Dorenbos JP, Heetebray RJ, Keppler BK, Redijk J, Zahn H (1994) *Inorg Chem* 33 1127
- 16 Herman F, Kozeika J, Stoven V, Guittet E, Girault JP, Huynh-Din T, Igolen J, Lallemand JY, Chottard JC (1990) *Eur J Biochem* 194 119
- 17 Fouchet MH, Gauthier C, Guittet E, Girault JP, Igolen J, Chottard JC (1992) *Biochem Biophys Res Commun* 182 855
- 18 van Garderen CJ, van Houte LPA (1994) *Eur J Biochem* 225 1169
- 19 Dalbès R, Payet D, Leng M (1994) *Proc Natl Acad Sci USA* 91 8147
- 20 Sahni SK, Driessen WL, Reedijk J (1988) *Inorg Chim Acta* 154 141
- 21 Verweij PD, van der Geest JSN, Driessen WL, Reedijk J, Sherrington DC, (1992) *React Polym* 18 191
- 22 den Blaauwen T, van de Kamp M, Canters GW (1991) *J Am Chem Soc* 113 5050
- 23 Challa G, Chen W, Reedijk J (1992) *Macromol Chem, Macromol Symp* 59 59

第四章

- 1 Tubandt C (1921) *Z Anorg Allgen Chem* 115 105
- 2 Takahashi T, Yamamoto O, Yamada S, Hayashi S (1979) *J Electrochem Soc* 126 1954

- 3 Weber N, Kummer JT (1967) *Proc Ann Power Sources Conf* 21 37
- 4 Goodenough JB, Hong H-Y-P (1976) *Mat Res Bull* 11 203
- 5 Collongues R, Thery J, Boilot JP (1978) In Hagenmuller P van Gool W (eds) *Solid Electrolyte Academic Press, New York*
- 6 Wright PV (1975) *Br Polym J* 7 319
- 7 Cowie JMG, Sadaghianzadeh K (1990) *Solid State Ionics* 42 243
- 8 Wang YP, Feng HY, Fu ZS, Tsuchida E, Takeoka S, Ohta T (1991) *Polym Adv Technol* 2 295
- 9 Tsunemi K, Ohno H, Tsuchida E (1983) *Electrochim Acta* 28 833
- 10 Abraham KM, Alamgir M (1990) *J Electrochem Soc* 137 1657
- 11 Croce F, Brown SD, Greenbaum SG, Slane SC, Salomon M (1993) *Chem Mater* 5, 1268
- 12 Bohnke O, Frand G, Rezzazi M, Rousselot C, Truche C (1993) *Solid State Ionics* 66 97
- 13 Tsuchida E, Ohno H, Tsunemi K, Kobayashi N (1983) *Solid State Ionics* 11 227
- 14 Takeoka S, Horuchi K, Yamagata S, Tsuchida E (1991) *Macromolecules* 24 2003
- 15 Papke BL, Ratner MA, Shriver DF (1981) *J Phys Chem Solid* 42 493
- 16 Chatani Y, Okamura N (1987) *Polymer* 28 1815
- 17 Armand MB, Chabagno JM, Duclot MJ (1979) In Vashishta P et al (eds) *Fast ion transport in solids*, p 131
- 18 Robitaille CD, Marques S, Boils D, Prud'homme J (1987) *Macromolecules* 20 3203
- 19 Nicholas CV, Wilson DJ, Booth C, Giles JRM (1988) *Br Polym J* 20 289
- 20 Nagaoka K, Naruse H, Shinohara I, Watanabe M (1984) *J Poly Sci Polym Lett Ed* 22 659
- 21 Kobayashi N, Uchiyama M, Shigehara K, Tsuchida E (1985) *J Phys Chem* 89 987
- 22 Cowie JMG, Martin ACS (1987) *Polymer* 28 267
- 23 Yamada A, Shigehara K, Kurata Y (1985) *Polym Prepr* 34 903
- 24 Hall PG, Davis GR, McIntyre JE, Ward IM, Bannister DJ, Le Brocq KMF (1986) *Polym Commun* 27 98
- 25 Fish D, Khan IM, Smid J (1986) *Macromol Chem Rapid Comm* 7 115
- 26 Fish D, Khan IM, Smid J (1988) *Br Polym J* 20 281
- 27 Blonsky PM, Shriver DF, Austin P, Allcock HR (1984) *J Am Chem Soc* 106 6854
- 28 Kilis A, Le Nest JF, Cheradame H (1980) *Macromol Chem Rapid Comm* 1 595
- 29 West K, Christiansen BZ, Jacobsen T (1988) *Br Polym J* 20 243
- 30 Watanabe M, Nagano S, Sanui K, Ogata N (1986) *Solid State Ionics* 18, 19 338
- 31 Bannister DJ, Davies GR, Ward IM (1984) *Polymer* 25 1291
- 32 Hardy LC, Shriver DF (1985) *J Am Chem Soc* 107 3823
- 33 Kobayashi N, Uchiyama M, Tsuchida E (1985) *Solid State Ionics* 17 307
- 34 Tsuchida E, Kobayashi N, Ohno H (1988) *Macromolecules* 21 96
- 35 Ganapathiappan S, Chen K, Shriver DF (1988) *Macromolecules* 21 2299
- 36 Zhou G, Khan IM, Smid J (1989) *Polym Commun* 30 52
- 37 Le Nest J-F, Gandini A, Cheradame H, Cohen-Added J-P (1987) *Polym Commun* 28 302
- 38 Watanabe M, Nango S, Sanui K, Ogata N (1988) *Solid State Ionics* 28, 30 911
- 39 Tsuchida E, Ohno H, Kobayashi N, Ishizaka H (1989) *Macromolecules* 22 1771
- 40 Takeoka S, Maeda Y, Ohno H, Tsuchida E (1990) *Polym Adv Technol* 1 201
- 41 Papke BL, Ratner MA, Shriver DF (1982) *J Electrochem Soc* 129 1694
- 42 Saito S, (1986) *Koubunshi* 17 672
- 43 Barker RE Jr (1976) *Pure Appl Chem* 46 157
- 44 Porter CH, Boyd RH (1971) *Macromolecules* 4 589
- 45 Albinsson I, Mellander B-E, Stevens JR (1993) *Solid State Ionics* 60 63
- 46 Torelli LM, Schantz S (1989) In MacCallum JR, Vincent CA (eds) *Polymer electrolyte reviews 2 Elsevier Applied Science, London*, p 1
- 47 Kakihana M, Schantz S, Torelli LM, Stevens JR (1990) *Solid State Ionics* 40, 41 641
- 48 Kakihana M, Schantz S, Torelli LM (1990) *J Chem Phys* 92 6271
- 49 Petersen G, Brodin A, Torelli LM, Smith M (1994) *Solid State Ionics* 72 165
- 50 Armand M, Gorecki W, Andre'ani R (1990) In Serosati B (ed) *Second international*

- symposium on polymer electrolytes Elsevier Applied Science, London, p 91
- 51 Brown SD, Greenbaum SG, McLin MG, Wintersgill MC, Fontanella JJ (1994) *Solid State Ionics* 67 257
- 52 Benrabah D, Baril D, Sanchez JY, Armand M, Gard GG (1993) *J Chem Soc Faraday Trans* 89 355
- 53 Webber A (1991) *J Electrochem Soc* 138 2586
- 54 Nagasubramanian G, Distefano S (1990) *J Electrochem Soc* 137 3830
- 55 Yeh TF, Okamoto Y, Skotheim TA (1990) *Mol Cryst Liq Cryst* 190 205
- 56 Watanabe M, Yamada S, Sanui K, Ogata N (1993) *J Chem Soc Chem Commun* 929
- 57 Angell CA, Liu C, Sanchez E (1993) *Nature* 362 137
- 58 Angell CA, Fan J, Liu C, Lu Q, Sanchez E, Xu K (1994) *Solid State Ionics* 69 343
- 59 Miyamoto T, Shibayama K (1973) *J Appl Phys* 44 5372
- 60 Killis A, Le Nest JF, Cheradame H, Gandini A (1982) *Makromol Chem* 183 2835
- 61 Williams ML, Landel RF, Ferry JD (1955) *J Am Chem Soc* 77 3701
- 62 Watanabe M, Itoh M, Sanui K, Ogata N (1987) *Macromolecules* 20 569
- 63 Kobayashi N, Ohno H, Tsuchida E (1986) *Nippon Kagaku Kaishi* 1986 441
- 64 Robitaille C, Marques S, Boris D, Prud'homme J (1987) *Macromolecules* 20 3023
- 65 Souquet JL, Levy M, Duclot M (1994) *Solid State Ionics* 70, 71 337
- 66 Ohno H, Sasayama H (1991) *Polym Prep Jpn* 40 596
- 67 Takeoka S, Sakai H, Tsuchida E (1990) *Chem Lett* 1990 1539
- 68 Ohno H, Kobayashi N, Takeoka S, Ishizaka H, Tsuchida E (1990) *Solid State Ionics* 40, 41 655
- 69 Frensdorff HK (1971) *J Am Chem Soc* 93 600
- 70 Takeoka S, Maeda Y, Tsuchida E, Ohno H (1990) *Polym Adv Technol* 1 201
- 71 Ohta T, Takeoka S, Tsuchida E, Feng HY, Fu ZS, Wang YP (1992) *Polym Adv Technol* 3 433
- 72 Hopper A (1988) *Chem Indust* 17 198
- 73 Tofield BC, Dell RM, Jensen J (1984) *AERE Harwell Report*, 11261
- 74 Scrosati B (1992) *J Electrochem Soc* 139 2776
- 75 Gauthier M, Fauteux D, Vassort G, Belanger A, Duval M, Ricoux P, Chabagno J-M, Muller D, Rigaud P, Armand MB, Deroo D (1985) *J Electrochem Soc* 132 1333
- 76 Hooper A, North JM (1983) *Solid State Ionics* 9, 10 1161
- 77 Hammou A, Hammouche A (1988) *Electrochim Acta* 33 1719
- 78 Capuano F, Croce F, Scrosati B (1992) *J Power Sources* 37 369
- 79 Abraham KM, Alamgir M, Perrotti SJ (1988) *J Electrochem Soc* 135 535
- 80 Liu M, Visco SJ, De Jonghe LC (1991) *J Electrochem Soc* 138 1891
- 81 Vassort G, Gauthier M, Harrey PE, Brochu F, Armand MB (1988) In Gabano JP, Takehara Z, Bro P (eds) *Proceedings symposium on lithium batteries*, vol 88-86 Electrochemical Society, p 780
- 82 Abraham KM, Alamgir M (1991) *Chem Mater* 3 399
- 83 Bonino F, Croce F, Panero S (1994) *Solid State Ionics* 70, 71 654
- 84 Croce F, Passerini S, Scrosati B (1994) *J Electrochem Soc* 141 1405
- 85 Chiang CK (1981) *Polymer* 22 1454
- 86 Flouletier M, Degott P, Armand MB (1983) *Solid State Ionics* 8 165
- 87 Nagatomo T, Kakehata H, Ichikawa C, Omoto O (1985) *Jpn J Appl Phys* 24 L397
- 88 Nova'k P, Inganas O (1988) *J Electrochem Soc* 135 2485
- 89 Deb SK (1968) *Proc Roy Soc A304* 211
- 90 Gottesfield S, McIntyre JE, Beni G, Shay JL (1978) *Appl Phys Lett* 33 208
- 91 Itaya K, Shibayama K, Akahoshi H, Toshima S (1982) *J Appl Phys* 53 804
- 92 Akahoshi H, Toshima S, Itaya K (1981) *J Phys Chem* 85 818
- 93 Ohsaka T, Kunimura S, Oyama N (1988) *Electrochim Acta* 33 639
- 94 Gusafsson JC, Liedberg B, Inganas O (1994) *Solid State Ionics* 69 145
- 95 Nishikawa M, Ohno H, Kobayashi N, Tsuchida E, Hirohashi R (1988) *Nippon Shashin Gakkai-shi* 51 184

- 96 Oyama N, Ohsaka T, Menda M, Ohno H (1989) *Denki Kagaku* 57 1172
- 97 Watanabe M, Wooster TT, Murray RW (1991) *J Phys Chem* 95 4573
- 98 Watanabe M, Longmire ML, Murray RW (1990) *J Phys Chem* 94 2614
- 99 Shi G, Ohno H (1991) *J Electroanal Chem* 314 59
- 100 Oliver BN, Egekeze JO, Murray RW (1988) *J Am Chem Soc* 110 2321
- 101 Ohno H, Yamaguchi N (1992) *Kagaku* 47 360
- 102 Reed RA, Geng L, Murray RW (1986) *J Electroanal Chem* 208 185
- 103 Geng L, Reed RA, Kim M-H, Wooster TT, Oliver BN, Egekeze J, Kennedy RT, Jorgenson JW, Murray RW (1989) *J Am Chem Soc* 111 1619
- 104 Jermigan JC, Murray RW (1987) *J Am Chem Soc* 109 1738
- 105 Ohno H, Yamaguchi N, Watanabe M (1993) *Polym Adv Technol* 4 133
- 106 Ohno H (1992) *Electrochim Acta* 37 1649
- 107 Ohno H, Tsukuda T (1992) *J Electroanal Chem* 341 137
- 108 Arbizzani C, Mastragostino M, Meneghello L, Hamaide T, Guyot A (1992) *Electrochim Acta* 37 1631
- 109 Sirkar KK, Wo WS (ed) (1992) *Membrane handbook* Van Nostrand Publishers, New York
- 110 Comyn J (ed) (1985) *Polymer Permeability* Elsevier Applied Science Publishers, London
- 111 Tsuchida E, Nishide H (1986) *Topics Curr Chem* 132 64
- 112 Tsuchida E, Nishide H (1977) *Adv Polymer Sci* 24 1
- 113 Nishide H, Tsuchida E (1991) Multiple interaction in molecule transport through macromolecular complexes. In Tsuchida E (ed) *Macromolecular complexes dynamic interactions and electronic processes*, chap 6 VCH Publishers New York
- 114 Way JD, Noble RD (1992) Facilitated transport. In Sirkar KK, Wo WS (eds) *Membrane handbook*, chap 44, Van Nostrand Publishers, New York
- 115 Johnson BM, Baker RW, Matson SL, Smith KL, Roteman IC, Tuttle ME, Lonsdale L (1987) *J Membr Sci* 31 31
- 116 Wöhrle D, Bohlen H, Blum IK (1986) *Makromol Chem* 187 2081
- 117 Nishide H, Tsuchida E (1992) Polymer complex membranes for gas separation. In Toshima N (ed) *Polymers for gas separation* chap 6, VCH Publishers, New York
- 118 Nishide H, Ohyanagi M, Okada O, Tsuchida E (1986) *Macromolecules* 19 494
- 119 Ohyanagi M, Nishide H, Suenaga K, Tsuchida E (1988) *Macromolecules* 21 1590
- 120 Nishide H, Ohyanagi M, Okada O, Tsuchida E (1988) *Macromolecules* 21 2910
- 121 Nishide H, Kawakami H, Suzuki T, Azechi T, Tsuchida E (1990) *Macromolecules* 23 3714
- 122 Tsuchida E, Nishide H, Ohyanagi M, Kawakami H (1987) *Macromolecules* 20 1970
- 123 Nishide H, Kawakami H, Kurimura Y, Tsuchida E (1989) *J Am Chem Soc* 111 7175
- 124 Nishide H, Kawakami H, Tsuchida E, Kurimura Y (198) *J Macromol Sci Chem* A25 1339
- 125 Nishide H, Kawakami H, Toda S, Kamiya Y, Tsuchida E (1990) *Macromolecules* 23 4325
- 126 Tsuchida E, Nishide H, Ohyanagi M (1988) *J Phys Chem* 92 641
- 127 Nishide H, Ohyanagi M, Tsuchida E (1987) *Polymer J* 19 839
- 128 Nishide H, Suzuki T, Soejima Y, Tsuchida E (1994) *Makromol Chem Symp* 80 145
- 129 Nishide H, Kawakami H, Suzuki T, Azechi Y, Soejima Y, Tsuchida E (1991) *Macromolecules* 24 6306
- 130 Kurimura Y, Ohta F, Gohta J, Nishide H, Tsuchida E (1982) *Macromol Chem* 183 2889
- 131 Nishide H, Ohyanagi M, Okada O, Tsuchida E (1987) *Macromolecules* 20 417
- 132 Barrer RM (1984) *J Membr Sci* 18 2
- 133 Nishide H, Suzuki T, Kawakami H, Tsuchida E (1994) *J Phys Chem* 98 5084
- 134 Krieger IM, Mulholland GW, Dickey CS (1967) *J Phys Chem* 71 1123
- 135 Suzuki T, Soejima Y, Nishide H, Tsuchida E (1995) *Bull Chem Soc Jpn* 68 333
- 136 Kapoor A, Yong RT (1991) *Chem Eng Sci* 45 3261

- 137 Nishide H, Suzuki T, Nakagawa R, Tsuchida E (1994) *J Am Chem Soc* 116 4503
- 138 Franklin B, Bernard GF (1987) In Dyson J (ed) *Hemoglobin molecular, genetic and clinical aspects* Saunders, Philadelphia, p 37
- 139 Imai K, Yonetani T (1975) *J Biol Chem* 250 7093
- 140 Mathis P, Rutherford AW (1987) In Ames J (ed) *Photosynthesis* Elsevier, New York, p 63
- 141 Deisenhofer J, Epp O, Miki K, Huber R, Michel H (1985) *Nature* 318 618
- 142 Koenig DF (1965) *Acta Cryst* 18 663
- 143 Roberet W, Lee YJ (1987) *Struct Bond* 64 1
- 144 Caughey WS, Ibers JA (1977) *J Am Chem Soc* 99 6639
- 145 Byrn MP, Curtis CJ, Khan SI, Sawin PA, Tsurumi R, Strouse CE (1991) *J Am Chem Soc* 113 2501, Byrn MP, Burtis CJ, Goldberg I, Hsiou Y, Khan SI, Sawin PA, Tendick SK, Strouse CE (1991) *J Am Chem Soc* 113 6549
- 146 Guillard R, Kadish KM (1988) *Chem Rev* 88 1121
- 147 O'Keeffe DH, Barlow CH, Smythe GA, Fuchsmann WH, Moss TH, Lilienthal HR, Caughey WS (1975) *Bioinorg Chem* 5 125
- 148 Hoffman AB, Collins DM, Day VW, Fleischer EB, Srivastava TS, Hoard JL (1972) *J Am Chem Soc* 94 3620
- 149 LaMar GN, Eaton GR, Holm RH, Walker FA (1973) *J Am Chem Soc* 95 63
- 150 Schultz H, Lehmann H, Rein M, Hanack M (1991) *Struct Bond* 74 41
- 151 Hanack M (1984) *Mol Cryst Liq Cryst* 105 133, Hanack M, Degar S, Lange A, Zipplies T (1986) *Synth Metals* 15 207, Hanack M, Keppeler V, Lange A, Hirsch A, Dieing R (1993) In *Phthalocyanines, properties and applications*, vol 2 VCH Publishers, Weinheim, p 43
- 152 Collman JP, McDevitt JT, Yee GT, Leidner CR, McCullough LG, Little WA, Torrance JB (1986) *Proc Natl Acad Sci USA* 83 4581, Collman JP, McDevitt JT, Leidner CR, Yee GT, Torrance JB, Little WA (1987) *J Am Chem Soc* 109 4606
- 153 Gunther MJ, McLaughlin GM, Berry KJ, Murray KS (1984) *Inorg Chem* 23 283
- 154 Fleischer EB, Schacher AM (1991) *Inorg Chem* 30 3763
- 155 Anderson HL (1994) *Inorg Chem* 33 972
- 156 White WI (1978) In Dolphin D (ed) *The porphyrins* 5 303
- 157 Alexander AE (1937) *J Chem Soc* 1813
- 158 Gallagher WA, Elliot WB (1973) *Ann NY Acad Sci USA* 206 463
- 159 Caughey WS, Eberspaeche H, Fuchsmann WH, McCoy S, Alben JO (1969) *Ann NY Acad Sci USA* 153 722
- 160 Inamura I, Uchida K (1991) *Bull Chem Soc Jpn* 64 2005
- 161 Fuhrhop J-H, Demoulin C, Boettcher C, Koenig J, Siggel U (1992) *J Am Chem Soc* 114 4159
- 162 Fisher JRE, Rosenbach-Belkin V, Scherz A (1990) *Biophys J* 58 461
- 163 Guillard R, Senglet N, Liu YH, Sazou D, Findsen E, Faure D, Courieres TD, Kadish KM (1991) *Inrg Chem* 30 1898, Guillard R, Senglet N, Liu YH, Sazou D, Findsen E, Faure D, Courieres TD, Kadish KM (1991) *Inorg Chem* 30 1898
- 164 Fuhrhop J-H, Koenig J (1994) In *Membranes and molecular assemblies the synkinetic approach* Royal Chemistry Society, Cambridge, p 98
- 165 Fuhrhop J-H, Bindig U, Siggel U (1994) *J Chem Soc Chem Commun* 1583
- 166 Fuhrhop J-H, Bindig U, Siggel U (1993) *J Am Chem Soc* 115 11036
- 167 Tsuchida E, Komatsu T, Kumamoto S, Toyano N, Nishide H (1993) *J Chem Soc Chem Commun* 1731
- 168 Komatsu T, Arai K, Nishide H, Tsuchida E (1993) *Chem Lett* 1949
- 169 Chang CK, Traylor TG (1973) *Proc Natl Acad Sci USA* 70 2647, Traylor TG (1981) *Acc Chem Res* 14 102, Traylor RG, Tsuchiya S, Campbell D, Mitchel M, Stynes D, Koga N (1985) *J Am Chem Soc* 107 604
- 170 Collman JP, Gagne RR, Halbert TR, Marchon J-C, Reed CA (1973) *J Am Chem Soc*

- 95 7868, Collman JP, Gagne RR, Reed CA, Halbert TR, Lang G, Robinson WT (1975) *J Am Chem Soc* 97 1427, Collman JP, Brauman, Iverson BL, Sesler JL, Morris RM, Gibson QH (1983) *J Am Chem Soc* 105 3052, Collman JP, Herrmann PC, Boitrel B, Zhang X, Eberspacher TA, Fu L (1994) *J Am Chem Soc* 116 9783
- 171 Almog J, Baldwin JE, Dyer RL, Peters M (1975) *J Am Chem Soc* 97 226 Budge JR, Ellis PE Jr, Jones RD, Linard JE, Basolo F Baldwin JE (1979) *J Am Chem Soc* 101 4760
- 172 Momenteau M (1986) *Pure Appl Chem* 58 1493, Momenteau M Mispelter J Loock B Bisagni E *J Chem Soc Perkin Trans 1* 189
- 173 Chang CK, Ward B, Young R, Kondylis MP (1988) *J Macromol Sci Chem* 25 1307
- 174 Battersby AR, Hamilton AD (1980) *J Chem Soc Chem Commun* 117, Battersby AR, Bartholomew SA, Nitta T (1983) *J Chem Soc Chem Commun* 1291
- 175 Suslick KS, Fox MM (1983) *J Am Chem Soc* 105 3507 Suslick KS, Fox MM Reinert TJ (1984) *J Am Chem Soc* 106 4522
- 176 Baldwin JE, Cameron JH, Crossley MJ, Dagley IJ, Hall SR, Klose T (1984) *J Chem Soc Dalton Trans* 1739
- 177 Komatsu T, Hasegawa E, Nishide H, Tsuchida E (1990) *J Chem Soc Chem Commun* 66, Komatsu T, Hasegawa E, Kumamoto S, Nishide H, Tsuchida E (1992) *J Chem Soc Dalton Trans* 3281, Tsuchida E, Komatsu T, Nakata T, Hasegawa E, Nishide H (1991) *J Chem Soc Dalton Trans* 3285, Komatsu T, Kumamoto S, Nishide H, Tsuchida E (1993) *Bull Chem Soc Jpn* 66 1640, Tsuchida E, Komatsu T, Arai K, Nishide H (1993) *J Chem Soc Dalton Trans* 2465, Komatsu T, Kumamoto S, Ando K, Nishide H, Tsuchida E (1995) *J Chem Soc Perkin Trans 2* (in press)
- 178 Komatsu T, Nakao K, Nishide H, Tsuchida E (1993) *J Chem Soc Chem Commun* 728
- 179 Komatsu T, Tsuchida E, Steggel U, Fuhrhop J-H (unpublished results)
- 180 Chang CK, Traylor TG (1975) *Proc Natl Acad Sci USA* 72 1166, Geibel J, Cannon J, Campbell D, Traylor TG (1978) *J Am Chem Soc* 100 3575, Traylor TG, Chang CK Geibel J, Berzins GA, Mincey T, Cannon J (1979) *J Am Chem Soc* 101 6716
- 181 Esch J, Roks MFM, Nolte RJM (1986) *J Am Chem Soc* 108 6093
- 182 Groves JT, Neumann R (1987) *J Am Chem Soc* 109 5045, Groves JT, Neumann R (1989) *J Am Chem Soc* 111 2900, Groves JT, Fate GD, Lahiri J (1994) *J Chem Soc* 116 5477
- 183 Nango M, Mizusawa T, Miyake T, Yoshinaga J (1990) *J Am Chem Soc* 112 1640
- 184 Tsuchida E, Nishide H, Yuasa M, Sekine M (1983) *Chem Lett* 473, Tsuchida E, Nishide H (1986) *Top Curr Chem* 132 64, Tsuchida E, Nishide H, Yuasa M (1985) *J Chem Soc Dalton Trans* 275, Tsuchida E, Nishide H, Yuasa M, Hasegawa E, Eshima K Matsushita Y (1989) *Macromolecules* 22 2103
- 185 Tsuchida E, Komatsu T, Arai K, Nishide H (1993) *J Chem Soc Chem Commun* 730, Tsuchida E, Komatsu T, Arai K, Yamada K Nishide H, Fuhrhop JH (1994) *Langmuir* (submitted)
- 186 Schick GA, Schreiman IC, Wagner RW, Lindsey JS, Bocian DF (1989) *J Am Chem Soc* 111 1344
- 187 Esch JH, Peters AMP, Nolte RJM (1990) *J Chem Soc Chem Commun* 638
- 188 Barber DC, Freitag-Beeston RA, Whitten DG (1991) *J Phys Chem* 95 4074
- 189 Nagata T, Osuka A, Maruyama K (1990) *J Am Chem Soc* 112 3054
- 190 Kasha M (1963) *Rad Res* 20 55, Kasha M, Rawls HR, El-Bayoumy MA (1965) *Pure Appl Chem* 11 371
- 191 Emerson ES, Conlin MA, Rosenoff AE, Norland K, Rodriguez H, Chin D, Bird GR (1967) *J Phys Chem* 71 2396
- 192 Sharma VS, Schmidt MR, Ranney HM (1976) *J Biol Chem* 251 4267
- 193 Steinmier RC, Parkhust LJ (1975) *Biochemistry* 14 1564
- 194 Brunori M, Schuster TM (1969) *J Biol Chem* 244 4046, Antonini F, Brunori M (1970) In *Hemoglobin and myoglobin and their reactions with ligands* North Holland,

- Amsterdam, p 220
- 195 Schuberth O, Wretling A (1961) *Acta Chir Scand (Suppl)* 278 1
 - 196 Hallberg D (1965) *Acta Physiol Scand* 64 306
 - 197 Untracht SH (1982) *Biochim Biophys Acta* 711 176
 - 198 Redgrave TG, Maranhao RC (1985) *Biochim Biophys Acta* 835 104
 - 199 Davis SS, Washington C, West P, Illum L, Liversidge G, Sternson L, Kirsh R (1987) *Ann NY Acad Sci* 507 75
 - 200 Riess JG, Dalfors JL (1992) *Biomater Art Cells Immob Biotech* 20 839
 - 201 Komatsu T, Matsubuchi E, Nishide H, Tsuchida E (1992) *Chem Lett* 1325, Tsuchida E, Komatsu T, Kawai N, Nishide H, Kakizaki T, Kobayashi K (1993) *Artif Organs Today* 3 137, Komatsu T, Muramatsu Y, Nishide H, Tsuchida E, Kakizaki T, Kobayashi K (1994) *Artif Organs Today* (in press)
 - 202 Pittman CU Jr (1982) In: Wilkinson G, Stone FGA, Abel G (eds) *Comprehensive organometallic chemistry*, vol 8 Oxford, p 533
 - 203 Ciardelli F, Braca G, Carlini C, Sbrana G, Valentini G (1982) *J Mol Catal* 14 1
 - 204 Tsuchida E (1982) *Macromol Rev* 16 397
 - 205 Pracejus H East German Patent 92 031
 - 206 Kintig A, Dobler C, Kreuzfeld H-J, Krause H (1985) *Wiss Z Karl-Marx-Univ Leipzig, Math-Naturwiss R*, 34, 169 and references therein
 - 207 Bradley JS, Hill E, Lenowicz ME, Witzke H (1987) *J Mol Catal* 41 59
 - 208 Ciardelli F, Carlini C, Pertici P, Valentini G (1989) *J Macromol Sci Chem A26* 327
 - 209 Ozin GA (1985) *Chemtech* 488
 - 210 Ciardelli F, Altomare A, Conti G, Arribas G, Mendez B, Ismayel A (1994) *Macromol Symp* 80 29
 - 211 Ozin GA, Steele MR (1994) *Macromol Symp* 80 45
 - 212 Pomogailo AD (1992) *Russian Chem Rev* 61 133
 - 213 Carlini C, Braca G, Ciardelli F, Sbrana G (1972) *J Mol Catal* 2 379
 - 214 Lawrence SA, Sermon PA, Feinstein-Jaffe I (1989) *J Mol Catal* 51 117
 - 215 Gokak DT, Ram RN (1989) *J Mol Catal* 49 285
 - 216 Diversi P, Ingrosso G, Lucherini A, Minutillo A (1987) *J Mol Catal* 40 359
 - 217 Terreros P, Pastor E, Fierro JLG (1989) *J Mol Catal* 53 359
 - 218 Innorta G, Modelli A, Scagnolari F, Foffani A (1980) *J Organometal Chem* 185 403
 - 219 Valentini G, Sbrana G, Braca G (1981) *J Mol Catal* 11 383
 - 220 Cao SK, Huang MY, Jiang YY (1989) *J Macromol Sci Chem A26* 381
 - 221 Uematsu T, Nakazawa Y, Akutsu F, Shimazu S, Miura M (1987) *Macromol Chem* 188 1085
 - 222 Lito J, Prochazka M, Arnold DB, Gates BC (1985) *J Mol Catal* 31 89
 - 223 Rybak WK, Ziolkowski JJ (1981) *J Mol Catal* 11 365
 - 224 Dobson A, Robinson SD (1977) *Inorg Chem* 16 1321
 - 225 Valentini G, Cecchi A, Di Bugno C, Braca G, Sbrana G (1986) In: Yermakov Y, Likholobov V (eds) *Homogeneous and heterogeneous catalysis* VNU Science Press, Utrecht, The Netherlands, p 765
 - 226 Shah HN, Gokak DT, Ram RN (1990) *J Mol Catal* 60 141
 - 227 John J, Ram RN (1994) *Polymer Int* 34 369
 - 228 Peuckert M, Keim W (1984) *J Mol Catal* 22 289
 - 229 Braca G, Di Girolamo M, Raspolli-Galletti AM, Sbrana G (1992) *J Mol Catal* 74 421
 - 230 Cermák J, Soukupová L, Chvalovsky V (1993) *J Mol Catal* 80 181
 - 231 Sherrington DC, Tang H (1994) *Macromol Symp* 80 193
 - 232 Tang H, Sherrington DC (1994) *J Mol Catal* 94 7
 - 233 van Leeuwen PWNH, Jongsma T, Challa G (1994) *Macromol Symp* 80 241
 - 234 Pan C, Zong H (1994) *Macromol Symp* 80 265
 - 235 Tsuchida E, Nishide H, Ohyanagi M, Kawakami H (1987) *Macromolecules* 20 1907

- 236 Nishide H, Yuasa M, Hasegawa E, Tsuchida E (1987) *Macromolecules* 20 1913
- 237 Bedioui F, Moisy F, Devynck J, Salmon L, Bied-Charreton C (1989) paper presented at VISHHC, Pisa, 24–29 September
- 238 Ganeshpure PA, Satish S, Sivaram S (1989) *J Mol Catal* 50 L1
- 239 Challa G (1981) *Makromol Chem (Suppl)* 5 70
- 240 Yamashita K, Okada L, Suzuki Y, Tsuda K (1988) *Makromol Chem Rapid Commun* 9 705
- 241 Miyazawa T, Endo T (1988) *J Mol Catal* 49 L31
- 242 Muralidharan S, Freiser H (1989) *J Mol Catal* 50 181
- 243 Tsuchida E (1994) *Macromol Symp* 80 17
- 244 Bhatia RK, Rao GN (1994) *J Mol Catal* 93 29
- 245 Collman JP, Hegedus LS, Cooke MP, Norton JR, Dolcetti G, Marquardt DN (1972) *J Am Chem Soc* 94 1789
- 246 Efendiev AA (1994) *Macromol Symp* 80 289
- 247 Andrews MP, Ozin GA (1989) *Chem Mater* 1 174
- 248 Pertici P, Vituli G, Carlini C, Ciardelli F (1981) *J Mol Catal* 11 353
- 249 Ciardelli F, Pertici P (1985) *Z Naturforsch* 40b 133
- 250 Wilke G (1963) *Angew Chem Int Ed Engl* 2 195
- 251 Collman JP, Kosydar KM, Bressan M, Lamanna W, Garret T (1984) *J Am Chem Soc* 106 2569
- 252 Toshima N, Taranishi T, Saito Y (1991) *Macromol Symp* 59 327
- 253 Monterra C, Zecchina A, Costa G (1989) *Structure and reactivity of surfaces*, Elsevier, Amsterdam
- 254 Yermakov YI, Likholobov V (1987) *Homogeneous and heterogeneous catalysis*, VNU Science press, Utrecht, The Netherlands
- 255 Iwazawa Y, Gates BC (1989) *Chemtech* 173
- 256 Aramendia MA, Bran V, Jimenez C, Marinas JM, Rodero F (1987) *Gazz Chim Ital* 117 39
- 257 Deganello G, Duca D, Liotta LF, Martorana A, Venezia AM (1994) *Gazz Chim Ital* 124 229
- 258 Yermakov YuI (1986) *Catal Rev* 13 77
- 259 Marks T (1992) *Acc Chem Res* 25 57
- 260 Schock LE, Marks T (1988) *J Am Chem Soc* 110 7701
- 261 Collins S, Kelly WM, Holden DA (1992) *Macromolecules* 25 1780
- 262 Soga K, Kaminaka M (1993) *Makromol Chem* 194 1745
- 263 Chien JCW, He D (1991) *J Polym Sci (Part A) Polym Chem* 29 1603
- 264 Ciardelli F, Altomare A, Arribas G, Conti G, Masi F, Menconi F (1994) In Soga K, Terano M (eds) *Catalyst design for tailor-made Polyolefins* Kodansha-Elsevier, Tokyo, p 257
- 265 Conti G, Arribas G, Altomare A, Ciardelli F (1994) *J Mol Catal* 89 41
- 266 Engelhardt G, Michel D (1987) *High resolution solid-state NMR of silicates and zeolites* Wiley, New York
- 267 Klinowski J (1991) *Chem Rev* 91 1459
- 268 Sishta C, Hatom RM, Marks TJ (1992) *J Am Chem Soc* 114 1112
- 269 Nesterov GA, Fink G, Zakarov VA (1989) *Makromol Chem Rapid Commun* 10 669
- 270 Nesterov GA, Zakarov VA, Fink G, Fenzl W (1991) *J Mol Catal* 69 129
- 271 Nesterov GA, Zakarov VA, Fink G, Fenzl W (1991) *J Mol Catal* 66 367
- 272 Soga K, Koide R, Uozumi T (1993) *Makromol Rapid Commun* 14 511
- 273 Buck T, Wöhrle D, Schulz-Ehloff G, Ansheev A (1991) *J Mol Catal* 70 259, *ibidem* (1993) *J Mol Catal* 80 253
- 274 Kim DH, Britt RD, Klein MP, Sauger K (1990) *J Am Chem Soc* 112 9389
- 275 Kirk ML, Chan MK, Armstrong WH, Solomon EI (1992) *J Am Chem Soc* 114 10432
- 276 Collman JP, Rothrock RK, Finke RG, Moore EJ, Munch FR (1982) *Inorg Chem* 21 161
- 277 Lintvedt RL, Lynch WE, Zehetmair JK (1990) *Inorg Chem* 29 3009

- 278 Ghosh MC, Gelerinter E, Gould ES (1991) *Inorg Chem* 31 702
- 279 Astruc D, Lacoste M, Toupet L (1991) *J Chem Soc, Chem Commun* 558
- 280 Lintvedt RL, Schoenfelner BA, Rupp KA (1986) *Inorg Chem* 25 2704
- 281 Sudha C, Mandal SK, Chakravarty AR (1993) *Inorg Chem* 32 3801
- 282 Sasaki Y, Suzuki M, Nagasawa A, Tokiwa A, Ebihara M, Yamaguchi T, Kabuto C, Ochi T, Ito T (1991) *Inorg Chem* 30 4903
- 283 Collman JP, Denisevich P, Konai Y, Marrocco M, Koval C, Anson FC (1980) *J Am Chem Soc* 102 6027
- 284 Durand RR Jr, Bencosme CS, Colknan JP, Anson FC (1983) *J Am Chem Soc* 105 2710
- 285 Liu H-Y, Weaver MJ, Wang CB, Chang CK (1983) *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* 145 439
- 286 Ni C-L, Abdalmuhdi L, Chang CK, Anson FC (1987) *J Phys Chem* 91 1158
- 287 Collman JP, Kim K (1986) *J Am Chem Soc* 108 7847
- 288 Shi C, Anson FC (1991) *J Am Chem Soc* 113 9564
- 289 Zhang J, Anson FC (1992) *J Electroanal Chem* 341 323
- 290 Shi C, Anson FC (1990) *Inorg Chem* 29 4298
- 291 Shi C, Anson FC (1992) *Inorg Chem* 31 5078
- 292 Steiger B, Shi C, Anson FC (1993) *Inorg Chem* 32 2107
- 293 Matsumoto K, Sakai K, Nishino K, Tokisue Y, Ito R, Nishide T, Shichi Y (1992) *J Am Chem Soc* 114 8110
- 294 Matsumoto K, Matiba N (1988) *Inorg Chim Acta* 142 59
- 295 Hay AS, Blanchard HS, Endres GF, Eustance JW (1959) *J Am Chem Soc* 81 6335
- 296 Hay AS (1959) *Adv Polymer Sci* 4 496
- 297 Hay AS, Dana DE (1989) *J Polymer Sci, Polymer Chem* 27 873
- 298 Tsuchida E, Kaneko M, Nishide H (1972) *Makromol Chem* 151 221
- 299 Tsuchida E, Kaneko M, Kurimura Y (1970) *Makromol Chem* 132 209, 215
- 300 Hay AS (1960)(1962) *J Org Chem* 25 1275, 27 3320
- 301 Hay AS (1962) *Encycl Polymer Sci Technol* 10 92
- 302 Nishide H, Minakata T, Tsuchida E, Yamada S (1982) *Makromol Chem* 183 1989
- 303 Hyun SH, Nishide H, Tsuchida E, Yamada S (1988) *Bull Chem Soc Jpn* 61X 1319
- 304 Tsuchida E, Kaneko H, Nishide H (1972) *Makromol Chem* 151X 235
- 305 Tsuchida E, Kaneko M, Nishide H (1973) *Makromol Chem* 164 203
- 306 Taylor WL, Battersby AR (1968) *Oxidative coupling of phenols* Marcel Dekker, New York
- 307 Challa G (1981) *Macromol Chem (Suppl)* 5 70
- 308 Schouten AJ, Noordegraaf D, Jekel AP, Challa G (1979) *J Mol Catal* 5 5331
- 309 Viersen FJ, Challa G, Reedijk J (1990) *Polymer* 31 1368
- 310 Tsuchida E, Yamamoto K (1993) *Bioinorganic catalysis* In Reedijk J (ed) Marcel Dekker, New York, p 29
- 311 Tsuchida E, Nishide H, Maekawa T (1985) *Reactive oligomer* In L Harms FW, Spinelli HJ (eds) ACS Symp Series, Washington, DC, p 175
- 312 Yamamoto K, Nishide H, Tsuchida E (1987) *Macromol Chem Rapid Commun* 8 11
- 313 Verlaan JPL, Bootsma JPC, Koning CE, Challa G (1983) *J Mol Catal* 18 159
- 314 Meinders HC, Challa G (1980) *J Mol Catal* 7 321
- 315 Koning CE, Brinkhuis R, Wevers R, Challa G (1987) *Polymer* 28 2310
- 316 Chen W, Challa G (1990) *Eur Polym J* 26 1211
- 317 Chen W, Challa G (1990) *Polymer* 31 2171
- 318 Chen W, Challa G (1991) *React Polym* 14 63
- 319 Chen W, Boven G, Challa G (1991) *Macromolecules* 24 3982
- 320 Challa G, Chen W, Reedijk J (1992) *Makromol Chem Macromol Symp* 59 59
- 321 Karlin KD (1984) *J Am Chem Soc* 106 2121
- 322 Uechi T, Yamaguchi H, Ueda I, Yasukouchi K (1980) *Bull Chem Soc Jpn* 53 3483

- 323 Li Y, Abramovitch RA, Houk KN (198) *J Org Chem* 54 2911
- 324 Tsuchida E, Yamamoto K, Oyaizu K, Iwasaki N, Anson FC (1994) *Inorg Chem* 33 1056
- 325 Yamamoto K, Tsuchida E, Nishide H, Jikei M, Oyaizu K (1993) *Macromolecules* 26 3432
- 326 Tsuchida E, Yamamoto K, Jikei M, Nishide H (1989) *Macromolecules* 22 4138
- 327 Yamamoto K, Yoshida S, Nishide H, Tsuchida E (1992) *J Electrochem Soc* 369 2401
- 328 Tsuchida E, Yamamoto K, Nishide H, Yoshida S, Jikei M (1990) *Macromolecules* 23 2101
- 329 Capozzi G, Lucchini V, Modena G, Rivietti F (1974) *J Chem Soc Perkin Trans* 2 900
- 330 Gibin AS, Smittl WA, Bogdanov VS (1980) *Tetrahedron* 21 383
- 331 Tsuchida E, Yamamoto K, Nishide H, Jikei M (1990) *Macromolecules* 23 930
- 332 Yamamoto K, Jikei M, Tsuchida E (1994) *Macromolecules* 27 4312
- 333 Tsuchida E, Yamamoto K, Shouji E (1994) *J Makromol Sci Chem A34* 1579
- 334 Yamamoto K, Jikei M, Oyaizu K, Suzuki F, Nishide H, Tsuchida E (1994) *Bull Chem Soc Jpn* 67 251
- 335 Yamamoto K, Jikei M, Katoh J, Nishide H, Tsuchida E (1992) *Macromolecules* 25 2698
- 336 Yamamoto K, Oyaizu K, Iwasaki N, Tsuchida E (1993) *Chem Lett* 1993 1223
- 337 Bradies JA, Carrano CJ (1986) *J Am Chem Soc* 108 4088
- 338 Viersen FJ, Challa G, Reedijk J (1990) *Polymer* 31 1368
- 339 Kovacic P, Koch FW (1971) *J Macromol Sci Rev Macromol Chem C5* 259
- 340 Speigh JG, Ivory DH, Millar GG, Sowa JM, Shackellette LW, Chace RR, Baughman RH (1979) *J Chem Phys* 71 1501
- 341 Kovacic P, Kyrnakis A (1963) *J Am Chem Soc* 55 454
- 342 Brown CE, Jones MB, Kovacic P (1980) *J Polymer Sci, Polym Lett* 18 653
- 343 Yamamoto K, Asada T, Nishide H, Tsuchida E (1988) *Polymer Bull* 19 533
- 344 Tsuchida E, Yamamoto K, Asada T, Nishide H (1987) *Chem Lett* 1987 1541
- 345 Yamamoto K, Asada T, Nishide H, Tsuchida E (1988) *Bull Chem Soc Jpn* 61 1731
- 346 Toshima N, Komaki K, Koshirai A, Hirai H (1988) *Bull Chem Soc Jpn* 61 2551
- 347 Groves JT, Quinn R (1985) *J Am Chem Soc* 107 5790
- 348 Che C, Lau K, Lau T, Poon C (1990) *J Am Chem Soc* 112 5176

第五章

- 1 Kaneko M, Wöhrle D (1987) *Adv Polym Sci* 84 141 Lin RJ, Kaneko M (1992) *Molecular electronics and molecular devices* 1 207-241 Yagi M, Nagai K, Onokuba T, Kaneko M (1995) *J Electrochem Soc* (in press) Ramaraj R, Kaneko M (1995) *Adv Polym Sci* 123 216
- 2 Kaneko M, Yamada A (1984) *Adv Polym Sci* 55 1
- 3 Siddarth P, Marcus RA (1993) *J Phys Chem* 97 2400
- 4 Beratan BN, Onuchic JN, Betts JN, Bowler BE, Gray HB (1990) *J Am Chem Soc* 112 7915
- 5 Vassilian A, Wishart JF, van Hemelryck B, Schwarz H, Isied SS (1990) *J Am Chem Soc* 112 7278
- 6 Fox MA (1990) *Photochem Photobiol* 52 617
- 7 Drain CM, Mauzerall B (1992) *Biophys J* 63 1556
- 8 Stern O, Volmer M (1919) *Physik Z* 20 183
- 9 Perrin J (1927) *CR Acad Sci* 184 1097
- 10 Kalyanasundaram K, Grätzel M (ed) (1993) *Photosensitization and photocatalysis using inorganic and organometallic compounds* Kluwer, London
- 11 Pelizzetti E, Schiavello (ed) (1991) *Photochemical conversion and storage of solar energy* Kluwer, London
- 12 Kaneko M, Yamada A, Tsuchida E, Kunimura Y (1982) *J Polym Sci Polym Lett Ed* 20 593

- 13 Hou X-H, Kaneko M, Yamada A (1986) *J Polym Sci Polym Lett Ed* 24 2749
- 14 Kaneko M, Yamada A, Tsuchida E, Kurimura Y (1984) *J Phys Chem* 88 1062
- 15 Kaneko M, Nakamura H (1987) *Macromolecules* 20 2265
- 16 Kaneko M, Hou X-H Yamada A (1987) *Bull Chem Soc Jpn* 60 2523
- 17 Kaneko M (1991) In Tsuchida E (ed) *Macromolecular complexes* VCH Publishers, New York
- 18 Wöhrle D, Gitzel J, Krawczyk G, Tsuchida E, Ohno H, Okura I, Nishioka T (1988) *J Macromol Sci Chem* A25 1227
- 19 Wöhrle D, Krawczyk G, Paliuras M (1988) *Makromol Chem* 189 1001, 189 1013
- 20 Wöhrle D, Krawczyk G (1986) *Makromol Chem* 187 2535 Wöhrle D, Paliuras M, Okura I (1991) *Makromol Chem* 192 819
- 21 Darwent JR, Douglas P, Harriman A, Porter G, Richoux M-C (1982) *Coord Chem Rev* 44 83
- 22 Okura I, Hosono H (1992) *J Phys Chem* 96 4466
- 23 Näther D, Gilchrist JR, Gensch T, Roeder B (1993) *Photochem Photobiol* 57 1056
- 24 Schneider G, Wöhrle D, Spiller W, Stark J, Schulz-Ekloff G (1994) *Photochem Photobiol* 60 333
- 25 Wöhrle D, Shopova M, Müller S, Milev AD, Mantareva VN, Krastev KK (1993) *J Photochem Photobiol B* 21 155, (1994) *J Photochem Photobiol B* 23 35
- 26 Dougherty TJ (1993) *Photochem Photobiol* 58 895
- 27 Wöhrle D, Ardeschirpur A, Heuermann A, Müller S, Graschew G, Rinneberg H, Kohl M, Neukammer J (1992) *Makromol Chem Macromol Symp* 59 17 Sinn HJ, Schrenk HH, Maier-Borst, Friedrich E, Grashew G, Wöhrle D, Klemmer T (1991) *European Patent PCT/EP91/00992*
- 28 Kaneko M, Takabayashi N, Yamada A (1982) *Chem Lett* 2832
- 29 Kaneko M, Takabayashi N, Yamauchi Y, Yamada A (1984) *Bull Chem Soc Jpn* 57 156
- 30 Kaneko M, Hou X-H, Yamada A (1986) *J Chem Soc Faraday Trans 1*, 82 1637
- 31 Yuasa M, Nishide H, Tsuchida E, Yamagashi A (1988) *J Phys Chem* 92 298
- 32 Tsuchida E, Kaneko M, Nishide H, Hoshino M (1986) *J Phys Chem* 90 2283
- 33 Kaneko M, Imai Y, Tsuchida E (1991) *J Chem Soc Faraday Trans 1*, 87 83
- 34 Kaneko M, Ochiai M, Yamada A (1982) *Macromol Chem Rapid Commun* 3 299
- 35 Kaneko M, Yamada A, Oyama N, Yamaguchi S (1982) *Macromol Chem Rapid Commun* 3 769
- 36 Kaneko M, Moriya S, Yamada A, Yamamoto H, Oyama N (1984) *Electrochim Acta* 29 115
- 37 Kaneko M, Hara S, Yamada A (1985) *J Electroanal Chem* 194 164
- 38 Kaneko M, Yamada A (1986) *Electrochim Acta* 31 273
- 39 Kaneko M (1987) *J Macromol Sci Chem* A24 357
- 40 Ueno Y, Yamada K, Yokata T, Ikeda K, Takamiya N, Kaneko M (1993) *Electrochim Acta* 38 129
- 41 O'Regan B, Grätzel M (1991) *Nature* 353 737 Nazeeruddin K, Liska P, Moser J, Vlachopoulos N, Grätzel M (1990) *Helv Chim Acta* 73 1788 O'Regan, Moser J, Anderson M, Grätzel M (1990) *J Phys Chem* 94 8720 Wagfeldt A, Grätzel M (1985) *Chem Rev* 95 49
- 42 Amadelli R, Argazzi R, Bignozzi CA, Scandola F (1990) *J Am Chem Soc* 112 7099
- 43 Mallouk TE (1991) *Nature* 353 698
- 44 Kaneko M, Wöhrle D, Schlettwein D, Schmidt V (1988) *Makromol Chem* 189 2419
- 45 Schlettwein D, Kaneko M, Yamada A, Wöhrle D (1991) *J Phys Chem* 95 1748
- 46 Schlettwein D, Jaeger NI, Wöhrle D (1992) *Makromol Chem Macromol Symp* 59 267
- 47 Schlettwein D, Jaeger NI (1993) *J Phys Chem* 97 3333
- 48 Yamada K, Ueno Y, Ikeda K, Takamiya N, Kaneko M (1989) *Denki Kagaku* 57 1129
- 49 Wöhrle D, Schmidt V, Schumann B, Yamada A, Shigehara K (1987) *Ber Bunsenges Phys chem* 91 975

- 50 Yanagi H, Wada M, Ueda Y, Ashida M, Wöhrle D (1992) *Makromol Chem* 193 1903
- 51 Schlettwein D, Jaeger NI, Wöhrle D (1991) *Ber Bunsenges Phys Chem* 95 1526 Schlettwein D, Wöhrle D, Karmann E, Melville U (1994) *Chem Mater* 6 3
- 52 Lin R-J, Onikubo T, Kaneko M (1993) *J Electroanal Chem* 348 189
- 53 Ramaraj R, Kira A, Kaneko M (1993) *J Electroanal Chem* 348 367
- 54 Ramaraj R, Kaneko M (1993) *J Chem Soc Chem Commun* 579
- 55 Yoshida T, Tsutsumida K, Teratani S, Yasufuku K, Kaneko M (1993) *J Chem Soc, Chem Commun* 631
- 56 Yoshida T, Ida T, Shiraagi T, Lin R-J, Kaneko M (1993) *J Electroanal Chem* 344 355
- 57 Kaneko M, Yao G-J, Kira A (1989) *J Chem Soc, Chem Commun* 1338
- 58 Mizoguchi K (1994) *Macromol Symp* 80 359
- 59 Schmid G (1992) *Chem Rev* 92 1709
- 60 Schulz-Ekloff G (1995) In Lehn JM (ed) *Comprehensive supramolecular chemistry*, vol 11 Pergamon Press, Oxford (in press)
- 61 Marquardt P, Börngen L, Nimtz G, Gleiter H, Sonnberger R, Zhu J (1986) *Phys Lett* 114A 39 Nimtz G, Marquardt P, Gleiter H (1988) *J Crystal Growth* 86 66
- 62 Schmitt-Rink S, Müller DAB, Chemla DS (1987) *Phys Rev B* 35 8113 Stuky GD, MacDougall JE (1990) *Science* 247 669
- 63 Gutierrez M, Henglein A J (1993) *Phys Chem* 97 11368 Theo BK, Keating K, Hao Y-H (1987) *J Am Chem Soc* 109 3494 Selby K et al (1989) *Z Phys D* 12 477
- 64 Ellis JR (1986) In Skotheim TA (ed) *Handbook of conducting polymers*, vol 1 Marcel Dekker, New York, p 489
- 65 MacDiarmid (1986) In Skotheim TA (ed) *Handbook of conducting polymers* vol 1 Marcel Dekker, New York, p 689
- 66 Snow AW, Barger WR (1989) In Leznoff CC, Lever ABP (eds) *Phthalocyanines properties and applications* VCH Publishers, New York, p 341
- 67 Wöhrle D, Meissner D (1991) *Adv Mater* 3 129
- 68 Simon J, Andre JJ (1984) *Molecular semiconductors* Springer, Berlin Heidelberg New York
- 69 Natan MJ, Wrighton MS (1989) *Prog Inorg Chem* 37 391
- 70 Oyama N, Kitagawa M, Inabe H, Kawase K (1994) *Macromol Symp* 80 337
- 71 Nicholson MM (1993) In Leznoff CC, Lever ABP (eds) *Phthalocyanines properties and applications* VCH Publishers, New York, p 71
- 72 Sinclair M, McBrauch D, Moses A, Heeger AJ (1980) *Synt Met* 27–39 D645 Wu W, Kivelson S *Synt Met* 27–39 D 575
- 73 Hmyene M, Yassar A, Escorne M, Garnier F (1994) *Adv Mater* 6 564
- 74 Wöhrle D (1983) *Adv Polym Sci* 50 45
- 75 Wöhrle D (1989) In Leznoff CC, Lever ABP (eds) *Phthalocyanines properties and applications* VCH Publishers, New York, p 55
- 76 Liao MS, Kuo KT (1993) *Polym J* 25 947
- 77 Wöhrle D, Schmidt V, Schumann B, Yamada A, Shigehara K (1987) *Ber Bunsenges Phys Chem* 91 975
- 78 Marks TJ (1990) *Angew Chem* 102 886
- 79 Schultz H, Lehmann H, Rein M, Hanack M (1991) *Structure and bonding* 74 41
- 80 Hanack M (1994) *Macromol Symp* 80 83 Hanack M, Lang M (1994) *Adv Mater* 6 819
- 81 Diehl BN, Inabe T, Lyding JW, Schoch KF, Kannewurf CR, Marks TJ (1983) *J Am Chem Soc* 105 1551
- 82 Inabe T, Gaudiello JG, Moguel MK, Lyding JW, Burton RL, McCarthy WJ, Kannewurf CR, Marks TJ (1986) *J Am Chem Soc* 108 7595 (1986), *Synt Met* 13 219
- 83 Wynne KJ (1985) *Inorg Chem* 24 1339
- 84 Wynne KJ, Nohr RS (1983) *Mol Cryst Liq Cryst* 81 243
- 85 Djurado D, Hamwi A, Cousseins JC, Bidar H, Fabre C, Berthet G (1985) *Synt Met*

- 11 109
- 86 Ortu E, Bredas JL, Piqueras MC (1990) *Chem Mater* 2 110 (1991), *Synt Met* 41-43 2647
- 87 Hanack M et al (1988) *Chem Ber* 121 1601, (1989) *Synt Met* 29 F1, (1983) *Angew Chem* 95 741
- 88 Dirk CW, Mintz EA, Schoch KF, Marks TJ (1981) *J Macromol Sci Chem A* 16 275
- 89 Inabe T, Moguel MK, Kannewurf CR, Marks TJ (1983) *Mol Cryst Liq Cryst* 93 355
- 89 Inabe T, Moguel MK, Marks TJ, Burton R, Lyding JW, Kannewurf CR (1985) *Mol Cryst Liq Cryst* 118 349
- 90 Wynne KJ, Nohr RS (1983) *Mol Cryst Liq Cryst* 81 243 Nohr RS, Kuznesof PM, Wynne KJ, Kenney ME, Siebenmann KG (1981) *J Am Chem Soc* 103 4371
- 91 Diehl BN, Inabe T, Jaggi NK, Lyding JW, Schneider O, Hanack M, Kannewurf CR, Marks TJ, Schwartz LH (1984) *J Am Chem Soc* 106 3207
- 92 Kobel W, Hanack M (1986) *Inorg Chem* 25 103
- 93 Hanack M, Keppeler U, Schulz HJ (1987) *Synt Met* 20 347
- 94 Keppeler U, Deger S, Lange A, Hanack M (1987) *Angew Chem* 99 349
- 95 Schwiegl S, Fischer H, Xu Y, Kremer F, Wegner G (1991) *Makromol Chem Macromol Symp* 46 211
- 96 van der Linden JH, Schoonman J, Nolte RJM, Drenth W (1984) *Recl Trav Chim Pays-Bas* 103 260
- 97 Sielcken OE, van Lindert HCA, Drenth W, Schoonman J, Schram J, Nolte RJM (1989) *Ber Bunsenges Phys Chem* 93 702
- 98 Nolte RJM, Drenth W (1992) In Laine RM (ed) *Inorganic and organometallic polymers with special properties* Kluwer, London, p 223
- 99 Sielcken OE, Nolte RJM, Schoonman J (1990) *Recl Trav Chim Pays-Bas* 109 230 Sielcken OE, Drenth W, Nolte RJM (1990) *Recl Trav Chim Pays-Bas* 109 425
- 100 Sielcken OE, van de Kuil LA, Drenth W, Schoonman J, Nolte RJM (1990) *J Am Chem Soc* 112 3086
- 101 Roisin P, Wright JD, Nolte RJM, Sielcken OE, Thorpe SC (1992) *J Mater Chem* 2 131
- 102 Reynolds JR, Lillya CP, Chien JCW (1987) *Macromolecules* 20 1184
- 103 Schumater RR, Engler EM (1977) *J Am Chem Soc* 99 5521
- 104 Rivera NM, Engler EM, Schumater RR (1979) *J Chem Soc Chem Commun* 184
- 105 Ribas J, Cassaux PC (1981) *R Seances Acad Sci* 293 665
- 106 Dirk CW, Mintz EA, Schoch KF, Marks TJ (1986) In Carraher CE et al (eds) *Advances in organometallic and inorganic polymer science* Marcel Dekker, New York, p 225
- 107 Teo BK, Wudl F, Hauser JJ, Krüger A (1977) *J Am Chem Soc* 99 4862
- 108 Böhm MC (1984) *Phys Stat Sol (B)* 121 255
- 109 Nishihara H, Shimura T, Ohkubo M, Matsuda N, Aramaki K (1993) *Adv Mater* 5 752
- 110 Kawashima M, Saot Y, Sakaguchi M (1991) *Polym J* 23 37 Wohrle D, Kaune H, Schumann B (1986) *Makromol Chem* 187 2947
- 111 Tawansi A, Soliman MA, Kinawy N, Badr SIM (1988) *Polymer Bull* 19 289 Biswas M, Moitra S (1989) *J Appl Polym Sci* 38 1243 Hirai H et al (1986) *Makromol Chem Rapid Commun* 7 351
- 112 Biswas M, Mukherjee (1994) *Adv Polym Sci* 115 89
- 113 Hamann C, Heim J, Burghardt H (1981) *Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden
- 114 Meier H, Albrecht W, Wöhrle D, Jahn A (1986) *J Phys Chem* 90 6349
- 115 Law K-Y (1993) *Chem Rev* 93 449
- 116 Meier H, Albrecht W, Zimmerhackl E, Hanack M, Fischer K (1985) *J Mol Electron* 1 47, (1985) *Synt Met* 11 333 Meier H, Albrecht W, Hanack M (1993) *Mol Cryst Liq Cryst* 228 69
- 117 Loutfy RO (1982) *J Phys Chem* 86 3302
- 118 Allen NS, Richards AM (1990) *Eur Polym J* 26 1229
- 119 Lawrence MF, Huang Z, Longford CH, Ordonez I (1993) *J Phys Chem* 97 944 Huang

- Z, Ioannidis A, Lawrence MF (1993) *J Phys Chem* 97 952
- 120 Fujimaki Y et al (1990) *SPSE Proceedings, The 5th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies*, p 37, (1991) *7th International Congress in Advances in Non-Impact Printing Technologies*, p 269
- 121 Yokoyama K, Yokoyama M (1990) *J Imag Technol* 16 219
- 122 Mylnikov V (1994) *Adv Polym Sci* 115.1
- 123 Schlettwein D, Wöhrle D, Karmann E, Melville U (1994) *Chem Mater* 6 3 Schlettwein D, Jaeger NI, Wöhrle D (1991) *Ber Bunsenges Phys Chem* 95 1527
- 124 Wöhrle D, Elbe J, Kreienhoop L, Schnurpfeil G, Tennigkeit B, Schlettwein D, Hiller S (1995) *J Mater Chem* 5 issue 9 in press
- 125 Hiramoto M, Fujiwara H, Yokoyama M (1992) *J Appl Phys* 72 3781
- 126 Whitlock JB, Panayotatos P, Sharma GD, Cox MD, Sauers RR, Bird GR (1993) *Opt Engin* 32 1921
- 127 Yanagi H, Douko S, Ueda Y, Ashida M, Wöhrle D (1992) *J Phys Chem* 96 1366
- 128 Minami N, Sasaki K, Tsuda K (1983) *J Appl Phys* 54 6764
- 129 Loutfy RO, Sharp HJ, Hsiao CK, Ho R (1981) *J Appl Phys* 52 5218
- 130 Osada Y, Mizumoto A, Tsuruta H (1987) *J Macromol Sci Chem A24* 403
- 131 Shen YR (1984) *The principles of non-linear optics* Wiley, New York
- 132 Chemla DS, Zyss J (eds) (1989) *Non-linear optical properties of organic molecules and crystals vols 1, 2* Academic Press, New York
- 133 Nalwa HS (1991) *Appl Organomet Chem* 5 349 Long NJ (1995) *Angew Chem* 107 37
- 134 Li DQ, Ratner MA, Marks TJ (1988) *J Am Chem Soc* 110 1707 Auston DH (1987) *Appl Opt* 26 211
- 135 Ho ZZ, Ju CY, Herrington WH (1987) *J Appl Phys* 62 716
- 136 Grund A, Kalitbeitzel A, Mathy A, Schwarz R, Bubeck C, Vermehren P, Hanack M (1992) *J Phys Chem* 96 7450
- 137 Blau WJ, Byrne HJ, Cardin DJ, Daney AP (1991) *J Mater Chem* 1 245
- 138 Friedrich J, Haarer D (1984) *Angew Chem* 96 96 Horie K (1991) In Honda K (ed) *Photochemical processes in organized molecular systems* Elsevier, Amsterdam, p 451 Horie K (1994) *Macromol Symp* 80 353
- 139 Ehrl M, Deeg FW, Bräuchle C, Franke O, Sobbi A, Schulz-Ekloff G, Wöhrle D (1994) *J Phys Chem* 98 47
- 140 Machida S, Horie K, Yamashita T (1992) *Appl Phys Lett* 60 288