交替序列金属有机聚合物的合成与性质研究

周洲¹, 吴畏¹, 廖雪萍¹, 秦佳雨¹, 宋增彬¹, 徐书琳¹, 罗振扬¹, 李翔², 沙野^{1*}

1. 南京林业大学理学院化学与材料科学系, 南京 210037

2. 南京农业大学理学院化学系, 南京 210095

*通讯作者, E-mail: shaye@njfu.edu.cn

收稿日期: 2021-08-13; 接受日期: 2021-09-15; 网络版发表日期: 2021-11-22

国家自然科学基金(编号: 22103038, 22001126)、江苏省自然科学基金(编号: BK20200799)、江苏省高校自然科学研究面上项目(编号: 20KJB150039)和南京林业大学大学生创新训练计划项目(编号: 2020NFUSPITP0225)资助

摘要 金属有机聚合物结合了高分子的易加工性与金属的功能性, 引起了人们的广泛关注. 近年来, 控制聚合物单体序列也成为高分子化学的研究热点. 然而, 有关序列可控金属有机聚合物的研究报道还很少. 本文以二茂金属(二茂铁和二茂钨)为金属源, 合成了二茂金属二烯单体与二茂金属改性的环辛烯单体, 通过开环-插入-易位聚合制备了铁钨交替的序列可控金属有机聚合物. 利用核磁共振谱、凝胶色谱、紫外光谱、差示扫描量热法、热重分析法、循环伏安法对交替金属聚合物的结构与性质进行了表征. 本文为合成交替序列金属有机聚合物提供了新思路.

关键词 茂金属, 二茂铁, 二茂钨, 序列可控, 金属有机高分子

1 引言

金属有机聚合物结合了高分子的可加工性与金属的功能性, 已经成为一个独立的研究领域^[1~4]. 基于金属基元在聚合物骨架中不同的分布位置与种类, 金属有机聚合物可以分为主链型/侧链型金属有机聚合物, 以及单核/多核金属有机聚合物^[5~7]. 虽然人们已经可以精准地控制金属有机聚合物的组成、分子量与链拓扑结构, 但对聚合物中金属序列进行调控的研究却很少. 最近, 李茂等^[8,9]通过电化学聚合在电极上制备了序列可控的金属有机聚合物, 这种结构新颖的序列可控聚合物呈现特殊的电学和光学响应性, 在信息存储领域表现出应用前景. 因此, 具备高附加值(如信息存

储和防伪功能)的聚合物材料, 往往需要对聚合物中的单体序列进行特定的控制才能实现, 而传统聚合物并不具备这些性质^[10~22].

最简单的序列可控聚合物被认为是两种类型的单体以交替序列连接方式形成的交替聚合物^[23]. 因此, 交替序列金属有机聚合物为探究金属序列与聚合物性质间的关系提供了最基本的研究模板^[24,25]. 目前, 已经报道的交替序列金属有机聚合物的合成方法主要采用逐步聚合的方式实现. 图1列举了部分代表性的逐步聚合(step-growth polymerization)方法: 首先合成含有两种不同金属的双功能单体, 再通过分子间脱卤化氢缩合^[26]、点击聚合^[27]、Hagihara脱氯反应^[5]等手段来制备交替序列金属有机聚合物. 逐步聚合制备的交替序

引用格式: Zhou Z, Wu W, Liao X, Qin J, Song Z, Xu S, Luo Z, Li X, Sha Y. Synthesis and properties of alternating metallopolymer. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 504–514, doi: 10.1360/SSC-2021-0179

列金属有机聚合物的分子量往往较低, 而链式聚合(chain-growth polymerization)是可控性较好的聚合手段. Manners等^[28]合成了一种含有双核金属的单体, 通过阴离子聚合制备了铁钉交替的金属有机聚合物. Choi和Grubbs等^[29]提出了“开环-插入-易位聚合”法, 这种方法既不属于逐步聚合与也不同于链式聚合, 在Grubbs催化剂的引发下, 能够实现环烯单体与二丙烯酸酯单体的交替共聚. 聚合机理是环烯首先实现快速均聚, 随后二丙烯酸酯缓慢插入聚环烯主链中来获得交替共聚物. 考虑到易位聚合具备较好的官能团耐受性^[30,31], 这种聚合方法可能适用于含金属的单体, 从而制备交替序列金属有机聚合物. 二茂金属系列金属有机化合物富含丰富的金属种类(包括铁、钌、钴、镍等), 被证明是一类有效的用于制备含金属单体和金属有机聚合物的构筑砌块^[32-35].

如图1所示, 本文通过二茂金属砌块在环辛烯和二丙烯酸酯中引入金属基元, 合成了二茂铁、二茂钌取

代的环辛烯单体和二丙烯酸酯单体. 将茂金属基环辛烯单体和茂金属基二丙烯酸酯单体进行两两配对, 合成了主侧链金属交替的金属有机聚合物. 随后优化了聚合条件, 研究了该反应的聚合动力学, 并表征了交替序列金属有机聚合物的光物理性质、热学性质和电化学性质.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

正丁基锂(*n*BuLi)、氯化铝、叔丁醇钾(*t*BuOK)、二茂铁二甲酸、二茂钌、二茂铁单甲酸、四甲基乙二胺(TMEDA)、丙烯酸羟乙酯、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDCI)、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、二氯甲烷、Grubbs二代催化剂(Grubbs II)、乙烯基乙醚(EVE)、四丁基六氟磷酸铵(TBAPF₆)均为市售分析纯, 购于Sigma-Aldrich、迈瑞尔化学或百灵

图1 交替序列金属有机聚合物的合成路线^[5,26-28] (网络版彩图)

Figure 1 Synthetic approach toward alternating metalopolymers ^[5,26-28] (color online).

威试剂; 4-环辛烯醇购于乐研试剂公司; 二茂铁单甲酸、二茂铁二甲酸的合成参考文献的方法合成^[36,37].

单体和聚合物的核磁共振氢谱(^1H NMR)、碳谱(^{13}C NMR)在Bruker DRX-400核磁共振仪上测定(三甲基硅烷(TMS)作内标, CDCl_3 为溶剂); 高分辨质谱(HRMS)在Waters Micromass QToF质谱仪上测试获得, 采用ESI离子源, 正离子检测模式; 吸收光谱在Shimadzu UV-2700紫外-可见分光光度计上测试获得; 凝胶色谱在Malvern Viscotek 270凝胶色谱仪(GPC)上获得, 四氢呋喃(THF)作流动相, 柱温 40°C , 流速为 1.0 mL/min , 单分散聚苯乙烯作内标, 使用示差(RI)检测器; 热分析通过热重分析仪Netzsch TG 209 F1和Netzsch差扫描量热仪(DSC)测定; 聚合物的电化学性能通过上海辰华仪器有限公司生产的CHI600E电化学工作站测试获得, 选取玻碳电极为工作电极, 铂柱为对电极, 银/氯化银为参比电极, 扫描速度为 100 mV/s , 0.1 M TBAPF_6 为电解质, 溶液在测试前充分除氧.

2.2 实验方法

2.2.1 单体的合成

M1的合成路线如图2所示. 将二茂铁二甲酸(1 eq., 500.0 mg , 1.824 mmol)和DMAP (2 eq., 445.8 mg , 3.649 mmol)放入两口瓶中, 在 N_2 保护下加入 18 mL 二氯甲烷和丙烯酸羟乙酯(2.2 eq., 466.1 mg , 4.014 mmol). 溶液搅拌均匀后加入EDCI (4 eq., 1.399 g , 7.298 mmol), 室温反应过夜. 反应结束后滤除不溶物, 滤液用去离子水和饱和食盐水洗涤, 再用无水硫酸钠干燥. 浓缩溶液后粗产物使用柱色谱提纯, 选取乙酸乙酯:石油醚 = 1:3为洗脱剂, 得 200 mg 黄色粉末(产率23.3%). ^1H NMR (400 MHz , CDCl_3) $\delta = 6.48$ (d, 2H), 6.18 (dd, 2H), 5.88 (d, 2H), 4.83 (s, 4H), 4.48 (s, 8H), 4.41 (s, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz , CDCl_3) $\delta = 170.11$, 165.89 , 131.46 , 128.02 , 73.03 , 72.34 , 71.71 , 62.41 , 62.18 . HRMS m/z (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{Fe}$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 471.0742 , found 471.0735 .

图2 含金属单体与交替序列金属有机聚合物的合成路线(网络版彩图)

Figure 2 Synthetic approach toward organometallic monomers and alternating metallopolymer (color online).

M2的合成路线如图2所示. 将二茂钌二甲酸(1 eq., 582.4 mg, 1.824 mmol)和DMAP (2 eq., 445.8 mg, 3.649 mmol)放入两口瓶中, 在N₂保护下加入18 mL二氯甲烷和丙烯酸羟乙酯(2.2 eq., 466.1 mg, 4.014 mmol). 溶液搅拌均匀后加入EDCI (4 eq., 1.399 g, 7.298 mmol), 室温反应过夜. 反应结束后滤除不溶物, 滤液用去离子水和饱和食盐水洗涤, 再用无水硫酸钠干燥. 浓缩溶液后粗产物使用柱色谱法提纯, 选取乙酸乙酯:石油醚 = 1:2为洗脱剂, 得126.6 mg白色粉末(产率13.5%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6.45 (dd, 1H), 6.16 (dd, 1H), 5.87 (dd, 1H), 5.17~5.14 (m, 2H), 4.75~4.71 (m, 2H), 4.43~4.35 (m, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 168.75, 165.85, 131.37, 128.03, 74.55, 73.32, 62.30, 62.03. HRMS *m/z* (ESI) calcd for C₂₂H₂₃O₈Ru (M + H)⁺ 517.0436, found 517.0430.

M3的合成路线如图2所示. 将二茂铁单甲酸(1 eq., 2.0 g, 8.694 mmol)和DMAP (1 eq., 1.062 g, 8.694 mmol)放入两口瓶中, 在N₂保护下加入80 mL二氯甲烷和4-环辛烯醇(1.1 eq., 1.207 g, 9.563 mmol). 底物分散后加入EDCI (2 eq., 3.333 g, 17.39 mmol), 室温反应过夜. 反应结束后滤去不溶物, 滤液用去离子水和饱和食盐水洗涤, 再用无水硫酸钠干燥. 浓缩溶液后粗产物使用柱色谱法提纯, 选取乙酸乙酯:石油醚 = 1:15为洗脱剂, 得2.00 g黄色固体(产率68.0%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 5.69 (m, 2H), 4.99 (m, 1H), 4.78 (s, 2H), 4.35 (m, 2H), 4.17 (s, 5H), 2.54~1.47 (m, 10H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 170.75, 129.63, 129.59, 74.90, 71.90, 70.93, 69.91, 69.90, 69.50, 33.87, 33.24, 25.44, 24.67, 22.26. HRMS *m/z* (ESI) calcd for C₁₉H₂₃O₂Fe (M + H)⁺ 339.1047, found 339.1042.

M4的合成路线如图2所示. 将二茂钌单甲酸(1 eq., 1.40 g, 5.09 mmol)和DMAP (1.1 eq., 0.69 g, 5.65 mmol)放入两口瓶中, 在N₂保护下加入60 mL二氯甲烷和4-环辛烯醇(1.1 eq., 0.713 g, 5.67 mmol). 底物分散后加入EDCI (2.2 eq., 2.160 g, 11.27 mmol), 室温反应过夜. 反应结束后滤去不溶物, 滤液用去离子水和饱和食盐水洗涤, 再用无水硫酸钠干燥. 浓缩溶液后粗产物使用柱色谱法提纯, 选取乙酸乙酯:石油醚 = 1:8为洗脱剂, 得1.20 g白色固体(产率61.5%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 5.67 (m, 2H), 5.14 (s, 2H), 4.99~4.85 (m, 1H), 4.67 (s, 2H), 4.54 (s, 5H), 2.41~1.49 (m, 10H). ¹³C

NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 169.46, 129.76, 129.67, 76.51, 74.89, 72.61, 71.63, 71.58, 71.56, 33.70, 32.85, 25.48, 24.70, 22.24. HRMS *m/z* (ESI) calcd for C₁₉H₂₃O₂Ru (M + H)⁺ 385.0742, found 385.0736.

2.2.2 交替聚合物的合成

混合**M1** (55 eq., 110 mg, 0.2340 mmol)和**M3** (50 eq., 71.92 mg, 0.2126 mmol), 溶于1.16 mL二氯甲烷溶液中, 浸入提前预热好的55℃油浴锅中. 当回流开始发生时, 快速加入Grubbs II催化剂(1 eq., 3.611 mg, 0.004254 mmol)引发聚合, 反应10 h. 反应结束后加入0.1 mL EVE淬灭反应, 继续搅拌20 min后将产物在乙醚中沉淀洗涤三次, 干燥后得154.1 mg聚合物**P1**.

混合**M1** (55 eq., 55 mg, 0.1170 mmol)和**M4** (50 eq., 40.77 mg, 0.1063 mmol), 溶于0.64 mL二氯甲烷溶液中, 浸入提前预热好的55℃油浴锅中. 当回流开始发生时, 快速加入Grubbs II催化剂(1 eq., 1.805 mg, 0.002126 mmol)引发聚合, 反应10 h. 反应结束后加入0.1 mL EVE淬灭反应, 继续搅拌20 min后将产物在乙醚中沉淀洗涤三次, 干燥后得62.1 mg聚合物**P2**.

混合**M2** (55 eq., 55 mg, 0.1067 mmol)和**M3** (50 eq., 32.81 mg, 0.09700 mmol), 溶于0.58 mL二氯甲烷溶液中, 浸入提前预热好的55℃油浴锅中. 当回流开始发生时, 快速加入Grubbs II催化剂(1 eq., 1.647 mg, 0.001940 mmol)引发聚合, 反应10 h. 反应结束后加入0.1 mL EVE淬灭反应, 继续搅拌20 min后将产物在乙醚中沉淀洗涤三次, 干燥后得55.2 mg聚合物**P3**.

混合**M2** (55 eq., 55 mg, 0.1067 mmol)和**M4** (50 eq., 37.19 mg, 0.09700 mmol), 溶于0.58 mL二氯甲烷溶液中, 浸入提前预热好的55℃油浴锅中. 当回流开始发生时, 快速加入Grubbs II催化剂(1 eq., 1.647 mg, 0.001940 mmol)引发聚合, 反应10 h. 反应结束后加入0.1 mL EVE淬灭反应, 继续搅拌20 min后将产物在乙醚中沉淀洗涤三次, 干燥后得65.8 mg聚合物**P4**.

2.2.3 聚合动力学

混合**M1** (50 eq., 300 mg, 0.6380 mmol)和**M3** (50 eq., 215.8 mg, 0.6380 mmol), 溶于3.2 mL二氯甲烷溶液中, 浸入提前预热好的55℃油浴锅中. 当回流开始发生时, 快速加入Grubbs II催化剂(1 eq., 10.83 mg, 0.01276 mmol)引发聚合, 同时开始计时. 分别在反应

0.5、1、2、4、8、15、30、60、200、600 min时取样0.2 mL, 快速打入装有0.1 mL EVE的小瓶中淬灭反应, 并剧烈振荡20 s, 确保反应被完全淬灭. 浓缩溶液后进行 ^1H NMR和GPC的测试监控聚合反应动力学.

3 结果与讨论

3.1 单体与聚合物的合成与表征

首先, 以二茂金属单甲酸和二茂金属二甲酸为原料, 通过酯化反应制备茂金属基二丙烯酸酯单体**M1**和**M2**, 茂金属基环辛烯单体**M3**和**M4** (图2). 本文通过 ^1H NMR表征了四种单体的结构. 如图3a所示, **M1**碳碳双键上的三个氢分别位于6.48、6.18和5.88 ppm, 积分与峰裂分情况与理论结构吻合; 二茂铁上 H^5 和 H^6 的特征峰分别位于4.83和4.41 ppm; 两个亚甲基上的氢出现位置重合, 位于4.48 ppm. **M2**与**M1**的区别在于二茂铁换成了二茂钌, 因此图3b中环戊二烯上氢的化学位移向低场偏移. **M3**环辛烯上碳碳双键的峰出现在5.69 ppm, 二茂铁的特征峰分别出现在4.78、4.35和4.17 ppm. **M4**与**M3**相比, 除了二茂钌的峰位有所偏移外, 其他的峰位和峰形几乎一致. 四种单体 ^1H NMR谱图各个峰的积分与理论值一致, 且整张谱图上没有明显的杂质, 产物纯度很高. 核磁共振碳谱和高分辨质谱进一步证明了四种单体结构的准确性及纯度, 为下

一步聚合提供了充分保障.

由于**M1**与**M2**为二丙烯酸酯结构, 分子间很难发生易位反应, 因此无法通过非环二烯易位聚合(AD-MET)制备均聚物^[38]. **M3**与**M4**为可通过开环易位聚合(ROMP)分别制备**P5**与**P6**, 详细结构表征见补充材料. 选取**M1**和**M3**为一组单体, 在Grubbs II催化剂回流的条件下, 可以制备主侧链二茂铁交替的金属有机聚合物**P1**, 产物经分离提纯后的 ^1H NMR如图4a所示. 图中标注了高分子链上各种氢化学位移的归属. 其中, 7.0 ppm处的dt峰和5.85 ppm处的d峰分别归属于交替聚合物结构中碳碳双键上的氢; 5.4 ppm处的小峰归属于聚合物中相邻的**M3**未交替结构单元. 基于图中这两种氢的积分峰面积可以计算出共聚物中**M1**与**M3**的交替率, 为89.3%. 类似地, 二茂铁和二茂钌交替共聚物**P2**与**P3**, 主侧链二茂钌交替共聚物**P4**也是通过相同的聚合条件制备, 它们的单体交替率也可通过图4b~d的蓝色高亮区域和黄色高亮区域的积分峰面积计算. **P1**~**P4**四种聚合物的结构参数见表1, 可见制备的聚合物交替率均在90%左右.

3.2 聚合条件的优化

表1的结果表明, 在相同的聚合条件下, 共聚物的交替率受二茂金属种类的影响较小. 因此, 我们选取**M1**和**M3**共聚来探索不同的实验条件对共聚物交替率

图3 单体的 ^1H NMR谱图. (a) **M1**; (b) **M2**; (c) **M3**; (d) **M4** (网络版彩图)

Figure 3 ^1H NMR spectra of four monomers. (a) **M1**; (b) **M2**; (c) **M3**; (d) **M4** (color online).

图 4 四种交替序列金属有机聚合物的¹H NMR谱图。(a) P1; (b) P2; (c) P3; (d) P4. 溶剂均为氘代氯仿(网络版彩图)
Figure 4 H NMR spectra of four alternating metallopolymers in CDCl₃. (a) P1; (b) P2; (c) P3; (d) P4 (color online).

表 1 交替序列金属有机聚合物的结构参数

Table 1 Characteristics of four alternating metallopolymers

	Alternating ratio (%)	M_n	$\bar{D}$	T_g (°C)
P1	89.3	3000	1.88	25.0
P2	89.3	2400	2.81	31.7
P3	87.0	2600	2.61	30.8
P4	93.9	3400	2.26	39.2
P5	—	28700	2.32	25.6
P6	—	21400	1.81	28.8

的影响。表2中Entry 1和Entry 2的对照实验表明, 温度对交替率的影响较大, 加热回流有利于提高产物的交替率; Entry 2与Entry 3的对照实验说明反应时间对产物交替率的影响也较大, 高交替率需要较长的反应时间; 为了进一步提高共聚物的交替率, 我们适量增加了其中一种单体(二丙烯酸酯)的相对投料比(Entry 4), 交替率可提升至97.8%, 但却带来分子量的下降; 过度增加二丙烯酸酯的相对投料比(Entry 7)反而使交替率下降。当单体与催化剂的投料比为[M1]:[M3]:[Grubbs II] = 100:100:1时, 共聚物的产率低于40%。为了提高

产率, 我们尝试了50:50:1的反应条件, 产率可提高至60%以上。最终, 综合考虑产率与交替率, 我们得出最优的反应条件为Entry 6的实验条件。

3.3 聚合动力学

为了进一步探究聚合动力学, 我们通过¹H NMR和GPC来监测聚合过程, 绘制共聚物分子量及交替率随时间变化的曲线。如图5所示, 随着反应时间的延长, 分子量先快速上升, 在0.5 min时分子量达到峰值(20500 g/mol)。随后, 在0.5~30 min聚合反应时间区间内, 分子量快速下降。30 min以后, 分子量下降缓慢, 并趋于稳定。ROMP的反应速度非常快, 环辛烯在室温条件下几分钟即可聚合完成^[39], 考虑到反应在回流条件下进行, 因此能够在0.5 min内完成。我们分析了反应0.5 min的聚合物的¹H NMR谱图, 测得聚合物交替率为0, 表明0.5 min内只发生了M3的ROMP均聚。随后, 在0.5~30 min之间, 共聚物交替率快速上升至60%, 与分子量的快速下降趋势相吻合。表明二丙烯酸酯M1的“插入”导致共聚物分子量的下降, 最终需要10 h的反应时间才能使交替率达到极限。图5的插图给出了反应机理, 该交替序列金属有机聚合物的制备过程符合

表 2 交替序列金属有机聚合物的结构参数

Table 2 Characteristics of four alternating metallopolymer

Entry	[M1] (eq.)	[M3] (eq.)	[Grubbs II] (eq.)	Temperature (°C)	Time (h)	Alternating ratio (%)	M_n	$\bar{D}$
1	100	100	1	25	12	21	4800	1.58
2	100	100	1	55	12	88.5	3400	1.90
3	100	100	1	55	6	40	4700	1.69
4	108	100	1	55	12	97.8	2400	1.75
5	50	50	1	55	10	86	3000	2.12
6	55	50	1	55	10	89.3	3000	1.88
7	58	50	1	55	10	79	2500	2.22

“开环-插入-易位聚合”原理^[29].

3.4 聚合物的紫外光谱分析

四种金属有机聚合物的紫外光谱图如图6所示. 在检测区间内, 主侧链二茂铁交替的金属有机聚合物P1呈现三个特征吸收峰, 分别出现在305、350和450 nm. 位于305 nm的吸收峰归属于二茂铁的 $n-\pi^*$ 跃迁^[40], 450 nm处的吸收峰是二茂铁典型的 $d-d$ 跃迁, 350 nm处的肩峰归属于环戊二烯上酯键取代基的贡献^[41]. 与P1不同, 主侧链二茂钨交替的金属有机聚合物P4在检测区间内只在327 nm处显示一个吸收峰($\pi-\pi^*$ 跃迁). 当二茂铁和二茂钨在聚合物链上交替出现时, P2和P3的紫外吸收峰位和峰形无明显差异. 二茂铁 $n-\pi^*$ 跃迁和

二茂钨 $\pi-\pi^*$ 跃迁对应的吸收峰由于离得很近, 在313 nm处融合成为一个宽峰; 350和450 nm处的二茂铁特征吸收峰未受干扰. 因此, 当更换了聚合物中接枝金属的种类时, 通过紫外光谱可以很容易区分辨认聚合物的类型(如区分P1和P4). 然而, 当金属种类相同, 但金属在聚合物链上分布的位置不同时, 紫外光谱难以实现聚合物序列结构的区分(如无法区分P2和P3).

3.5 聚合物的热性能

本文通过DSC和热重分析法表征了四种交替序列金属有机聚合物的热性能. 如图7所示, 在消除热历史后, DSC升温曲线未检测到熔融峰, 说明四种交替序列的金属有机聚合物均为非晶聚合物, 且四种聚合物的

图 5 聚合物的交替率和分子量随时间变化曲线(插图为可能的反应机理) (网络版彩图)

Figure 5 Alternating ratio and molecular weight versus polymerization time (the inset image shows the polymerization mechanism) (color online).

图 6 四种交替序列金属有机聚合物的紫外光谱图(二氯甲烷作溶剂) (网络版彩图)

Figure 6 UV-vis spectra of four alternating metallopolymer in dichloromethane (color online).

图 7 四种交替序列金属有机聚合物的DSC二次升温曲线, 升降温速度均为10 K/min (网络版彩图)

Figure 7 Second DSC heating scan of four alternating metallopolymers. Both the heating and cooling rate were fixed at 10 K/min (color online).

玻璃化转变温度(T_g)各不相同. 当主侧链接枝的金属基元均为二茂铁时, T_g (P1)最低, 为25.0°C; 当把二茂铁全部替换为二茂钉时, T_g (P4)最高, 为39.2°C. 由于二茂钉的尺寸比二茂铁更大, 二茂钉上环戊二烯的旋转能垒也比二茂铁高^[34], 因此含有二茂钉基元的P4链段运动性较差, 使 T_g 较P1上升了14.2°C. 当二茂铁和二茂钉在聚合物链上以交替序列出现时, P2和P3的 T_g 处于P1和P4之间, 但P2和P3的 T_g 无明显差异(差值 <1°C).

四种聚合物在氮气保护下的热重曲线及其微分曲线如图8所示. 由于二茂钉的热稳定性比二茂铁更高^[37], 因此检测出P4的分解温度(T_d)比P1高56°C (以微分曲线的峰值温度为 T_d). 当P1主链或侧链上的二茂铁被替换为二茂钉时, P2与P3的 T_d 较P1升高了3~10°C. 由于聚合物中的金属元素不易挥发, 因此热解后残余质量大于0. 在热解的过程中, 二茂金属可能从高分子链的骨架上因酯键断裂而脱落. 由于二茂金属易升华, 因此残余量可能低于金属含量的理论值, 如P4的热解残余量为5.4% (P4中钉的理论含量为23.5%). 在热解过程中, 金属也可能会提取聚合物中的氧、碳等元素形成合金^[5], 可能使残余质量超过金属含量的理论值, 如P1的残余量达30% (P1中铁的理论含量为14.2%). P2与P3的热重曲线几乎重合, P2与P3热解后的残余质量也一致(为28.6%±0.3%), 处在P1与P4之间. 因此, 热分析谱图容易区分P1和P4, 但难以区分化学成分相同的P2和P3.

图 8 四种交替序列金属有机聚合物的热重及其微分曲线 (插图热解后的产物磁性测试图) (网络版彩图)

Figure 8 TG spectra and DTG spectra of four alternating metallopolymers (the inset image shows the magnetism of the metal alloys after pyrolysis) (color online).

金属有机聚合物可以作为前驱体模板热解制备磁性材料^[5]. 如图8插图所示, 热解后的P1与P2表现出磁性, 但P3和P4无磁性. P2与P3虽然化学成分相同, 但热解后的合金呈现出截然不同的磁性, 这体现了金属序列对聚合物性质的直接影响. 因此, 序列可控金属有机聚合物能为调控热解合金的磁性提供新的设计思路.

3.6 聚合物的电化学性质

四种单体与聚合物的循环伏安(CV)曲线在电化学工作站上测试获得. 聚合物溶解在二氯甲烷中(1.0 mM), Ag/AgCl电极为参比电极, 配制0.1 M TBAPF₆作电解质. 如图9所示, 四种聚合物的CV曲线呈现很大的差异性. P1出现两对氧化还原峰. 位于主链的二茂铁连接两个吸电子的酯基取代基, 会导致氧化还原电位向高电位偏移^[38]. 因此, 高电位的氧化还原峰归属于主链二茂铁的氧化还原行为, 而低电位的氧化还原峰归属于侧链二茂铁的氧化还原行为. P3在0.74 V处的氧化峰与P1一致, 进一步说明该位置的氧化峰源于侧链二茂铁的贡献, 但P3主链上二茂钉的氧化还原峰难以识别. P2在1.0 V处的氧化峰与P1接近, 说明该位置的氧化峰由主链二茂铁贡献, 1.1 V处的氧化峰归属于侧链二茂钉的氧化过程. P4含侧链二茂钉, 在1.2 V处出现了典型的二茂钉氧化峰. 这些数据表明, 交替金属有机聚合物中的侧链型二茂钉能表现典型的

图9 四种金属有机聚合物的循环伏安曲线(网络版彩图)
Figure 9 CV curves of four alternating metallopolymers (color online).

电化学氧化行为, 而主链二茂钕的相应氧化峰被抑制。关于主链型二茂钕聚合物的研究虽然有报道^[42-45], 但对这类聚合物的循环伏安测试却很少。对比单体M2与M4的循环伏安曲线可以发现(补充材料图S7), M2的

氧化峰强度也比较弱, 表明双取代二茂钕的电化学氧化还原特征表现不显著。

4 结论

本文通过开环-插入-易位聚合成功制备了铁钕呈交替序列的金属有机聚合物, 交替率为87%~94%。加热回流、长时间反应(≥ 10 h)以及稍微过量的二丙烯酸酯(1.08:1)有利于提高产物的交替率。聚合动力学实验证明了该聚合过程先经历茂金属取代环辛烯的ROMP自聚, 随后茂金属改性的二丙烯酸酯以次级烯烃复分解反应逐步插入聚合物主链中形成最终的交替序列金属有机聚合物。不同交替序列的金属有机聚合物热解后产生的合金呈现不同的磁性。当聚合物的化学成分相同但金属序列结构不同时, 紫外、DSC、热重分析法(TGA)不能区分交替序列聚合物的结构, 但循环伏安法可以基于金属基元的氧化还原特性加以区分。本文为序列可控金属有机聚合物的合成提供了一种可行的方法, 也从通过控制“金属序列”的角度, 为调控金属有机聚合物的性质提供了新思路。

致谢 感谢南京林业大学现代分析测试中心在本文样品分析测试上提供的帮助。

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com。补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

参考文献

- 1 Amer WA, Wang L, Amin AM, Ma L, Yu H. *J Inorg Organomet P*, 2010, 20: 605–615
- 2 Wang Y, Astruc D, Abd-El-Aziz AS. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 558–636
- 3 Yan Y, Zhang J, Ren L, Tang C. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 5232–5263
- 4 Zhao L, Liu X, Zhang L, Qiu G, Astruc D, Gu H. *Coord Chem Rev*, 2017, 337: 34–79
- 5 Dong Q, Meng Z, Ho CL, Guo H, Yang W, Manners I, Xu L, Wong WY. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 4934–4953
- 6 Sha Y, Jia H, Shen Z, Luo Z. *Polym Rev*, 2021, 61: 415–455
- 7 Liu F, Xu N, Ling L, Hu J, Zhang H. *Eur Polym J*, 2020, 124: 109472
- 8 Zhang J, Wang J, Wei C, Wang Y, Xie G, Li Y, Li M. *Nat Commun*, 2020, 11: 2530
- 9 Tang K, Zhong YW. *Sci China Chem*, 2020, 63: 1175–1176
- 10 Ju C, Meng C, Ma J, Zhang X, Ding S. *Chem Commun*, 2020, 56: 3955–3958
- 11 Zhao B, Gao Z, Zheng Y, Gao C. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 4541–4546
- 12 Zhang Z, You YZ, Wu DC, Hong CY. *Macromolecules*, 2015, 48: 3414–3421
- 13 Li ZL, Li L, Deng XX, Zhang LJ, Dong BT, Du FS, Li ZC. *Macromolecules*, 2012, 45: 4590–4598
- 14 Shi X, Zhang X, Ni XL, Zhang H, Wei P, Liu J, Xing H, Peng HQ, Lam JWY, Zhang P, Wang Z, Hao H, Tang BZ. *Macromolecules*, 2019, 52: 8814–8825

- 15 Xue H, Zhao Y, Wu H, Wang Z, Yang B, Wei Y, Wang Z, Tao L. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8690–8693
- 16 Li H, Yang Y, Xu F, Duan Z, Li R, Wen H, Tian W. *Org Chem Front*, 2021, 8: 1117–1124
- 17 Jia Z, Jiang J, Zhang X, Cui Y, Chen Z, Pan X, Wu J. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 4421–4432
- 18 Huang Z, Shi Q, Guo J, Meng F, Zhang Y, Lu Y, Qian Z, Li X, Zhou N, Zhang Z, Zhu X. *Nat Commun*, 2019, 10: 1918
- 19 Tong X, Guo B, Huang Y. *Chem Commun*, 2011, 47: 1455–1457
- 20 Yang L, Ma H, Han L, Liu P, Shen H, Li C, Li Y. *Macromolecules*, 2018, 51: 5891–5903
- 21 Qu C, He J. *Sci China Chem*, 2015, 58: 1651–1662
- 22 Yang C, Wu KB, Deng Y, Yuan J, Niu J. *ACS Macro Lett*, 2021, 10: 243–257
- 23 Elling BR, Xia Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 9922–9926
- 24 Torres-Werlé M, Heinrich B, Maisse-François A, Bellemin-Laponnaz S. *Chirality*, 2019, 31: 903–909
- 25 Marinova M, Bonnefont A, Achard T, Maisse-François A, Bellemin-Laponnaz S. *Chem Commun*, 2020, 56: 8703–8706
- 26 Carraher CE, Peterson GF, Sheats JE, Kirsch T. *Makromol Chem*, 1974, 175: 3089–3096
- 27 Li H, Li L, Wu H, Lam JWY, Sun JZ, Qin A, Tang BZ. *Polym Chem*, 2013, 4: 5537–5541
- 28 Erhard M, Lam K, Haddow M, Whittell GR, Geiger WE, Manns I. *Polym Chem*, 2014, 5: 1264–1274
- 29 Choi TL, Rutenberg IM, Grubbs RH. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 3839–3841
- 30 Leitgeb A, Wappel J, Slugovc C. *Polymer*, 2010, 51: 2927–2946
- 31 Bielawski CW, Grubbs RH. *Prog Polym Sci*, 2007, 32: 1–29
- 32 Zhu T, Sha Y, Firouzjaie HA, Peng X, Cha Y, Dissanayake DMMM, Smith MD, Vannucci AK, Mustain WE, Tang C. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 1083–1089
- 33 Gu H, Ciganda R, Castel P, Moya S, Hernandez R, Ruiz J, Astruc D. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 2204–2208
- 34 Sha Y, Zhang H, Zhou Z, Luo Z. *Polym Chem*, 2021, 12: 2509–2521
- 35 Gao X, Deng L, Hu J, Zhang H. *Polymers*, 2019, 11: 1334
- 36 Yan Y, Zhang J, Qiao Y, Ganewatta M, Tang C. *Macromolecules*, 2013, 46: 8816–8823
- 37 Sha Y, Zhang Y, Xu E, McAlister CW, Zhu T, Craig SL, Tang C. *Chem Sci*, 2019, 10: 4959–4965
- 38 Sha Y, Zhang Y, Zhu T, Tan S, Cha Y, Craig SL, Tang C. *Macromolecules*, 2018, 51: 9131–9139
- 39 Martinez H, Ren N, Matta ME, Hillmyer MA. *Polym Chem*, 2014, 5: 3507–3532
- 40 Kenaree AR, Cuthbert TJ, Barbon SM, Boyle PD, Gillies ER, Ragogna PJ, Gilroy JB. *Organometallics*, 2015, 34: 4272–4280
- 41 Scott DR, Becker RS. *J Chem Phys*, 1961, 35: 516–531
- 42 Neuse EW. *J Macromol Sci Chem*, 1981, A16: 3–72
- 43 Vogel U, Lough AJ, Manns I. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 3321–3325
- 44 Nelson JM, Lough AJ, Manns I. *Angew Chem Int Ed*, 1994, 33: 989–991
- 45 Sha Y, Rahman MA, Zhu T, Cha Y, McAlister CW, Tang C. *Chem Sci*, 2019, 10: 9782–9787

Synthesis and properties of alternating metallopolymers

Zhou Zhou¹, Wei Wu¹, Xueping Liao¹, Jiayu Qin¹, Zengbin Song¹, Shulin Xu¹, Zhenyang Luo¹, Xiang Li², Ye Sha^{1*}

¹ Department of Chemistry and Material Science, College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

² Department of Chemistry, College of Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China

*Corresponding author (email: shaye@njfu.edu.cn)

Abstract: Metallopolymers, or organometallic polymers, have drawn considerable attention since they possess the combined properties and functions of polymers and metals. In recent years, sequence-controlled/sequence-defined polymers have become the research hotspot in polymer chemistry. However, studies on sequence-controlled metallopolymers remain largely unexplored. In this paper, metallocene-based (ferrocene and ruthenocene) diacrylates and cyclooctenes are synthesized as monomers to prepare alternating metallopolymers *via* ring-opening-insertion-metathesis polymerization (ROIMP). The structures and properties of polymers are well-characterized by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, gel permeation chromatography (GPC), ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and cyclic voltammetry (CV). This work provides a new strategy to prepare alternating metallopolymers.

Keywords: metallocene, ferrocene, ruthenocene, sequence-controlled, organometallic polymers

doi: [10.1360/SSC-2021-0179](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0179)