

高分子希夫碱金属配合物的研究进展

(II) 聚希夫碱金属配合物的制备、表征及性能

王荣民^{1,2} 王云普¹ 李树本²

(1 西北师范大学化学系, 兰州, 730070)

(2 中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化实验室, 兰州, 730000)

提要 综述了近年来标题化合物的研究进展, 制备方法包括: 通过配体侧基缩聚、配位聚合及自动组装聚合。讨论了热稳定性、溶解性和液晶行为。

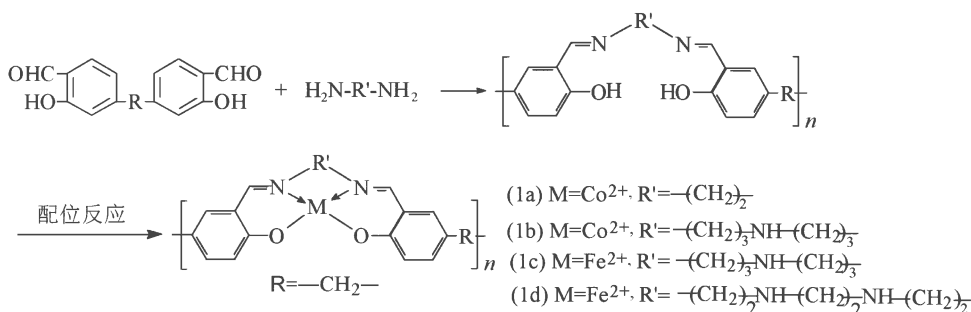
关键词 希夫碱配合物, 聚希夫碱配合物, 制备, 液晶

易形成平面型 N, N, O, O -四配位金属配合物的希夫碱, 由于其中心结构与金属卟啉十分相似, 而受到广泛地注意和研究^[1,2]。在配位化学^[3]、棒状液晶^[4]、载氧^[5]等领域都得到应用。嵌入高分子骨架的聚希夫碱配合物, 可以改变高分子的性质, 如增加热稳定性, 使高分子表现出液晶行为等。高分子希夫碱配合物主要分为两大类: 第一类是高分子担载希夫碱金属配合物, 包括侧链共价键担载、离子键担载或与希夫碱中心金属离子的配位担载^[6]; 第二类是聚希夫碱配合物, 即以希夫碱配合物做为高分子骨架进行缩聚或配位聚合。本文综述近年来聚希夫碱配合物研究进展。

1 希夫碱金属配合物的制备与表征

该类聚合物的骨架为希夫碱金属配合物, 主要分为 3 类, 第一类是将金属离子配位于高分子希夫碱配体中; 第二类是两端都含希夫碱配体的分子通过与金属离子发生配位反应而聚合, 第三类是以四齿配位的金属配合物带有可与另一分子中心金属进行第五配位的氮原子, 分子之间通过第五配位而聚合, 按制备方式可分为如下几种。

1.1 先制得聚合的希夫碱配体, 再进行配位反应^[7,8]

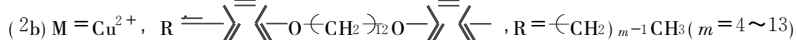
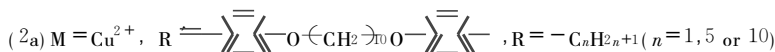
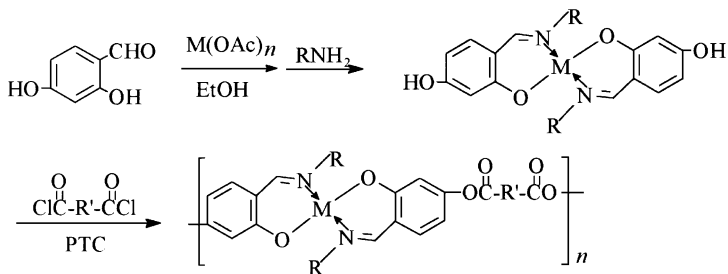


相似。

1.2 先制得水杨醛或希夫碱配合物, 再进行聚合反应^[9,10,11]

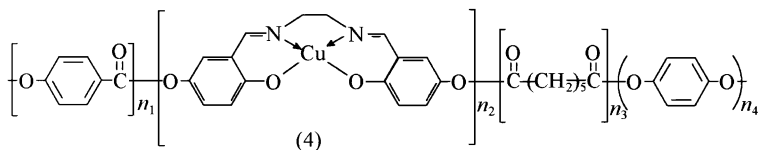
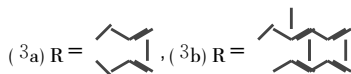
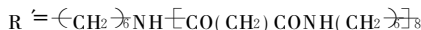
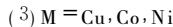
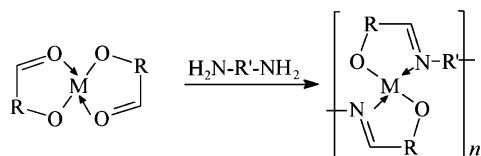
(1) 以季铵盐做表面活性剂, 含二羟基的希夫碱配合物与二酞氯发生界面聚合反应, 得到

的聚合物不溶于水,但在氯代物溶剂中是可溶的。蒸汽渗透压测定法(vapor pressure osmometry)测得平均分子量(M_n), (2a) 为 4500, (2b)



(2) 末端为氨基的低聚尼龙-6,6 与芳香族邻羟基苯甲醛配合物发生缩聚,得到 (3a, 3b)。红外光谱中 $1570 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ 处 ν_N 及 $440 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 处 ν_{N-H} 吸收峰证实了其结构,由磁化率数据得知,钴(II)配合物属于四面体型,而镍(II)配合物属于平面正四边形。

(3) 通过酯交换反应将希夫碱配合物引入三元高分子链中^[12],得到聚合物(4),其结构由 DSC、¹HNMR 等进行表征。



1.3 配位聚合

1.3.1 以双齿配体四配位聚合^[13,14] 含两个双齿配位基团的邻羟基希夫碱配体通过与金属离子发生配位而得到聚合物(5,6),聚合物(5)由 X 射线衍射图得到其介晶相网络层间距 2.47 nm ,而相应小分子层间距为 2.76 nm ,属于板面状分子。

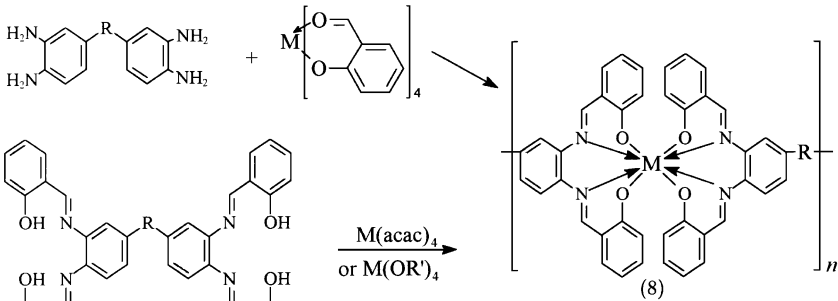
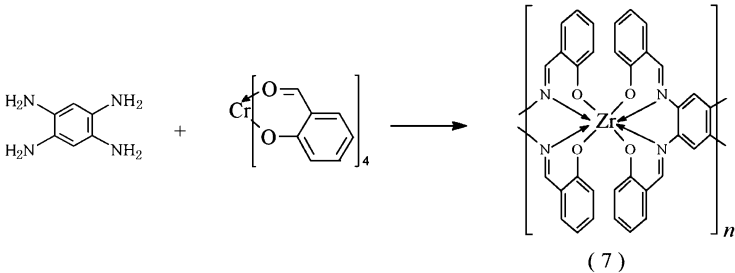
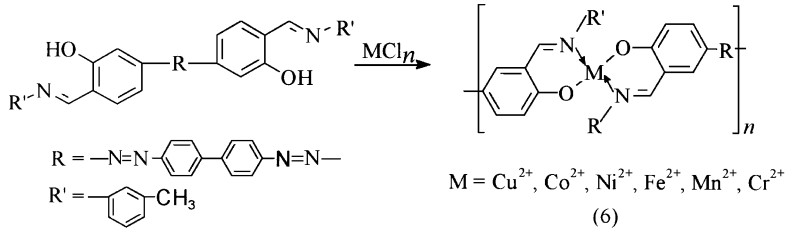
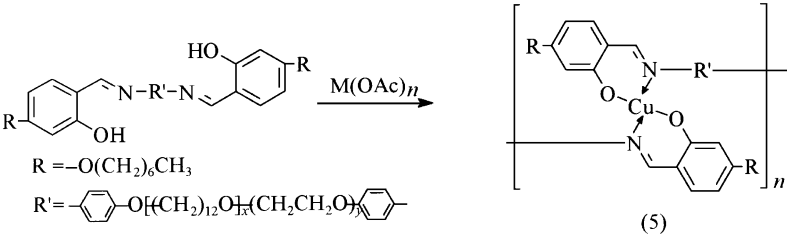
聚合物(6)为黑色不溶性固体,其结构由 FT-IR, UV-vis 及元素分析进行表征。

1.3.2 以四齿配体八配位聚合^[15~19] 该类聚合物的合成方法有两种(式 7,8),即在氮气保护下以 DMSO 做溶剂, (a) 水杨醛金属配合物

为 $10500 \sim 24000$ 。结构表征方法还有 IR 光谱、元素分析及粘度法等。

与四氨基芳烃(如 1,2,4,5-四氨基苯, 3,3',4,4'-四氨基联苯)加热聚合;(b) 首先,将一分子四氨基芳烃与两分子的水杨醛缩合,所得双 salphen 配体与金属乙酰丙酮(acac)络合物或金属烷氧基化合物 $[M(OR)_4]$ 反应,脱去 acac 或 OR 而聚合。IR 光谱表明,小分子的 $C \equiv N$ 伸缩振动峰(1616 cm^{-1} 左右),形成高分子后发生变化(为 1602 cm^{-1} 或 1629 cm^{-1}), $Ph-O$ 伸缩振动(1278 cm^{-1} 左右)也发生变化,聚合物在 1302 cm^{-1} 。 $O-H$ 伸缩振动峰(3450 cm^{-1} 左右),在聚合物中消失,末端 $O-H$ 吸收在 3650 cm^{-1} 处以肩峰出现。同样,电子光谱和¹HNMR 谱也

用于表征其结构。分子量的测定方法有凝胶渗透谱(GPC)、傅立叶变换核磁共振氢谱法 (FT-¹HNMR) 及粘度法。 $\overline{M}_n$ 最高为 49000。



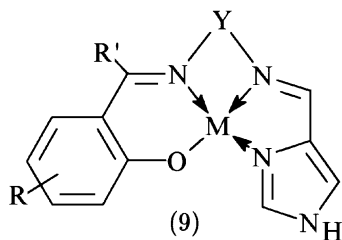
(8a) M 为 Zr^{4+} , R 为 $-$; (8b) M 为 Ce^{4+} , R 为 $-$; (8c) M 为 Ce^{4+} , R 为 $-CH_2-$, $-SO_2-$
 (8d) M 为 La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} or Yb^{3+} (+ Na^+ or Li), R 为 $-$, $-CH_2-$ or $-SO_2-$

1 4 自动组装的配合物^[20]

配合物(9) 自身带有能脱质子的咪唑侧基和四齿配位的中心金属铜离子。在碱性条件下, 相邻配合物分子间能自动组装成不溶性的咪唑桥连聚合物, 即第一个配合物分子以咪唑侧基

氮原子与第二个分子的中心金属铜进行第五配位反应, 第二个分子的咪唑侧基与第三个配合物分子中心进行第五配位反应……由此组装成聚合物。该类聚合物的结构由单晶 X 射线衍射分析, 并辅以电子光谱、磁化率及元素分析

获得。



(9a) Y 为 $-\text{CH}_2-$, R 为 5-Br, R' 为 H

(9b) Y 为 $-\text{CH}_2-$, R 为 5-MeO, R' 为 H

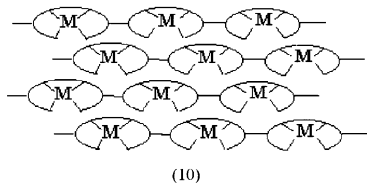
(9c) Y 为 $-\text{CH}_2-$, R 为 5-MeO, R' 为 H

(9d) Y 为 $-\text{CH}_2-$, R 为 H, R' 为 Me

(9e) Y 为 C_6H_{10} , R 为 H, R' 为 H

2 性能

聚希夫碱钴配合物(1b)在甲苯中吸附 O_2 的初始速度(O_2/Co 为 75%时)很快,而(1a)则很慢,二者形成的是双核络合物^[7]。它们催化 2,6-二叔丁基苯酚氧化的活性也很低,原因是(1a)中络合物单元的体积溶胀因子很小,表明络合物链的紧密堆积阻止了扩散性,内层络合物不能发挥催化作用,如(10)所示。



希夫碱配合物引入高分子骨架后,其热稳定性增强,配位聚合物(3a)的初始分解温度为 425°C ,比相应配体高 $60\sim 90^\circ\text{C}$,不同配合物间的热稳定性顺序为^[11]: $\text{Ni}(\text{II}) > \text{Co}(\text{II}) > \text{Cu}(\text{II}) > \text{低聚尼龙-6,6}$ 。配位聚合物稳定性增加的因素是:(a)芳香环引入了聚酰胺链;(b)金属离子做为桥联剂连结不同聚酰胺链后,增加了分子量;(c)强的 $\text{M}-\text{O}$ 和 $\text{M}-\text{N}$ 键的形成增加了其挺度。因此,希夫碱配合物的形成有可能改变尼龙-6,6的某项性能。

一般情况下,热稳定性能好的配位聚合物其溶解性能不好^[14,21],原因是扁平的不饱和配体之间的紧密堆积使其稳定性增强,同时,其紧

密堆积导致溶解性下降。因此,这一类聚合物属于难于加工的低聚物,阻止了真正高分子的形成。美国麻省大学(University of Massachusetts)Archer 小组所合成的一系列线型希夫碱八配位聚合物(7)、(8),配位原子为锆(IV)、镧(III)、钇(III)、铈(III)、铊(III)、铋(IV)等。由于有机配体中配位原子围绕稀土原子所形成的松散和不规则性平面反棱柱型配位几何形状,使该配位聚合物链之间堆集力减弱,因此,能溶于高介电常数的有机溶液中,如在 DMSO, DMF 及 NMP(*N*-甲基吡咯酮)有明显的溶解度。而且,(8d)表现出了高分子电解质的性质,如:溶液中加入水后形成乳胶沉淀;高的热稳定性(大于 773K),较小的溶液导电性及高的玻璃化温度。

配位聚合物(2,4,5)表现出液晶行为。聚合物(2a),当 $n=5$ 和 10 时,表现出顺磁向列介晶相,但在电场中不稳定,易降解。DSC 和 EPR 观测到两种不同的晶型,其中一种是平面四方构型,且与邻近分子无相互作用,两种不同晶型的比例与样品的预处理有关。系列聚合物(2b)($m=4\sim 13$)表现出单向转变的液晶行为,X 射线衍射图及热分析表明,该类聚合物属于热致液晶(液晶相形成温度为 $\sim 465\text{K}$),而且属于向列液晶相。对于 $m>9$ 的聚合物(2b),将熔融了的高分子冷却时,有距列介晶相结构形成,室温下的 X 射线衍射也检测到这种介晶相。

聚合物(4)由 DSC(差示扫描量热法)和光学显微图证明:在 185°C 以上,有机金属体系形成向列液晶相。聚合物(5)($y=100-x$, 分别为 0, 25, 50, 75, 100)表现出盘状(disk-like shape)距列 A 相(smectic A phase)液晶,介晶相层间距为 2.47nm 。各向同性温度及摩尔各向同性焓变与高分子组成有关,随 y 值增大而减小(如表 1 所示)。

总之,由于下列潜在应用前景的存在,有关线型可溶性稀土金属希夫碱配位聚合物将被深入研究,即做为导电材料(聚合物链的电子共轭

表 1 高分子(5)的熔点(T_m),各向同性温度(T_i),
摩尔各向同性焓变(H_i)及介晶相间距(d)

聚合物	T_m/K	T_i/K	$\Delta H_i/kJ \cdot mol^{-1}$	d/nm^a	
5($y=0$)	486	455	6.2	2.47	b
5($y=25$)	463	450	5.4	2.47	b
5($y=50$)	445	443	5.3	2.47	2.61(421K)
5($y=75$)	428	424	4.4	2.47	2.61(416K)
5($y=100$)	441	397	3.2	2.47	2.57(373K)

a—第一栏数据由室温下测定;
b—因为结晶化的介入,高温下不能准确测量。

性和高分子电解质的离子导电性)和发光材料的开发。有关聚希夫碱配合物的液晶行为也将被进一步研究。

3 参考文献

1 Wilkinson G (Ed in chief)·Comprehensive Coordination Chemistry Vol 2 Pergamon Press,1987
2 van Veggel F C J M, Verboom W, Reinhoudt D V·Chem Rev,1994,94;279
3 Syamal A, Maurya M R·Coord Chem Rev,1989,95;183
4 Hudson S A, Maitlis P M·Chem Rev,1993,3;861
5 Busch D H, Alkock N W·Chem Rev,1994,94;585
6 Wohrl D·Adv Polym Sci,1983,50;45

7 Wohrle D, Bohlen H, Aringer C, Pohl D·Makromol Chem,1984,185;669
8 Maeda Y, Miyamoto M, Takashima Y·Inorg Chem Acta,1993,204;231
9 Marcos M, Oriol L, Serrano J L·Macromolecules,1990,23;5187
10 Caruso U, Roviello A, Sirigu A·Macromolecules,1991,24;2606
11 Bajpal U D N, Rai S·Synth React Inorg Met Org Chem,1994,24(10);1719
12 Moore J S, Stupp S I·Polym Bull,1988,19;251
13 Carfagna E, Caruso U, Roviello A, Sirigu A·Makromol Chem·Rapid Commun 1987,8;345
14 Deshpande U G, Shah J R·J Macromol Sci Chem,1983,A20(3);355
15 Archer R D, Illingsworth M L, Rau D N, Hardiman C I·Macromolecules,1985,18;1371
16 Archer R D, Wang B·Inorg Chem,1990,29;39
17 Chen H, Cronin J A, Archer R D·Macromolecules,1994,27;2174
18 Chen H, Cronin J A, Archer R D·Inorg Chem,1995,34;2306
19 Chen H, Archer R D·Macromolecules,1995,28;1609
20 Nozaki T, Ushio H, Mago G, Matsumoto N, Okawa H, Yamakawa Y, Anno T, Nakashima T·J Chem Soc Dalton Trans,1994;2339
21 Goodwin H A, Bailar J C Jr·J Am Chem Soc,1961,83;2467

Advanced in Studying of Polymer Complexes of Schiff Base (Ⅱ) Preparation, Characterization and Properties of Polymeric Schiff Base Metal Complexes

Wang Rongmin, Wang Yunpu,
(Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)
Li Shuben
(OSSO Key State Laboratory, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

Summary This review presents the recent advances of title compounds. The procedures of preparation include condensation polymerization through side groups of ligand, coordination polymerization and self assembly of legend complexes. The thermal stability, solubility and Behavior of liquid crystal have been discussed.

Key words Schiff base complexes, Polymeric schiff base complexes, Preparation, Liquidcrystal