

含吡啶基金属-超分子聚合物研究进展

杨银龙, 白如科^{*}

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要:金属-超分子聚合物是由金属离子与配体之间的相互作用形成的, 是一类具有多样化几何构造和拓扑结构的新型功能高分子, 它包括线型、接枝、交联、树枝等多种骨架结构。金属-超分子聚合物具有光、电、磁等特性, 因此潜在的应用前景非常广阔, 不仅可以在生物医用、分子器件、纳米材料, 还可以在催化化学反应及吸附储氢等领域获得应用。由于吡啶基团为常用配体, 且近年含吡啶基团的金属-超分子聚合物研究最为广泛, 最为代表性, 因此, 本文以聚合物结构分类对近几年含吡啶基团的金属-超分子聚合物的研究进展作了简要综述。

关键词:金属配位; 超分子聚合物; 自组装; 吡啶基团

根据诺贝尔奖获得者 Jean-Marie Lehn 关于超分子化学的定义^[1, 2], 超分子是指相同或不同分子之间通过非共价键相互作用(分子间作用力)而形成的集合体。超分子聚合物则是由许多重复单元通过可逆的非共价键连接形成。能形成超分子的非共价键主要有氢键、范德华力、疏水作用、静电、金属离子络合、 π - π 相互作用等。顾名思义, 金属-超分子聚合物(Metallo-supramolecular Polymers)是由具有单、双或多位点的有机或高分子配体, 与金属离子通过配位键或离子键形成的聚合体^[3]。

由于金属-超分子聚合物中含有金属, 使得金属-超分子聚合物具有光、电、磁^[4]和氧化还原性质^[5]等特性, 因此潜在的应用前景非常广阔, 不仅可以在生物医用^[5]、分子器件^[6]、纳米材料^[7], 还可以在催化化学反应^[8]及吸附储氢^[9]等领域获得应用。由于吡啶基团为常用配体, 且近年含吡啶基金属-超分子聚合物研究最为广泛, 最为代表性, 本文以聚合物结构分类, 着重简述了近几年来含有联吡啶和三联吡啶基团的金属-超分子聚合物的研究状况, 并列举了一些具有代表性的例子。

1 线型(包括环型)含吡啶基金属-超分子聚合物

线型金属-超分子聚合物是具有双配位官能团的有机小分子或高分子配体与金属离子作用, 形成线型结构的聚合物(见图 1)。由于金属-超分子聚合物的主链通过金属络合键连接, 而这种络合在一定的条件下是可逆的, 因此它赋予了这类聚合物可拆卸和重新组织的特性。刘育等^[10]采用二价金属 Ni^{2+} 与环糊精/4, 4'-联吡啶包合物组装成了一种纳米结构的假聚轮烷, 被称为“可拆卸的分子链条”。研究表明, 该分子链条的长度大约 800nm。这种通过金属软连接构筑的纳米超分子组装体不同于普通的配位聚合物: 一般的配位聚合物往往只能在固相中得到, 制备过程重复性较差, 聚合物一旦形成, 其结构就难以改变; 金属软连接的分子链则具有结构柔性大, 可塑性强的特点, 且能够直接在溶液中合成^[10, 11]。



图 1 线型金属-超分子聚合物的示意图

Figure 1 Schematic representation of linear metallo-supramolecular polymer

联吡啶和三联吡啶是很容易与金属络合的配体, 它被广泛应用于金属-超分子聚合物的合成。师从于诺贝尔奖获得者 Lehn 的 Schubert 教授在该领域做出了突出的贡献, 早在 2002 年就对含有联吡啶和三

联吡啶的金属-超分子聚合物做过综述^[4]。合成两嵌段的金属-超分子聚合物主要有两种方法^[12] (见图 2): 一是通过高分子反应将三联吡啶或联吡啶基团引入聚合物链端, 然后与金属络合 (见图 2, a); 二是用含有三联吡啶或联吡啶基的引发剂引发单体聚合后, 再与金属络合 (见图 2, b)。Schubert 等^[13] 用第一种方法合成了两亲性两嵌段聚合物 $\text{PEO}_{70}\text{-}[\text{Ru}]\text{-PS}_{20}$, 该聚合物能形成以 PS 链为核的胶束。该三联吡啶钉超分子聚合物具有很好的稳定性, 能在有机溶剂、水、不同 pH 值 (0~14) 及不同的盐浓度等各种条件下都能稳定存在。Schubert 等^[14] 用 4'-氯-2,2':6',2''-三联吡啶、1, 16-二醇、 Ru^{3+} 等组装成了 ABA 型三嵌段聚合物, 该嵌段聚合物有 33 个重复单元。研究证明, 该聚合物具有两亲性, 通过简单的方法就可以形成胶

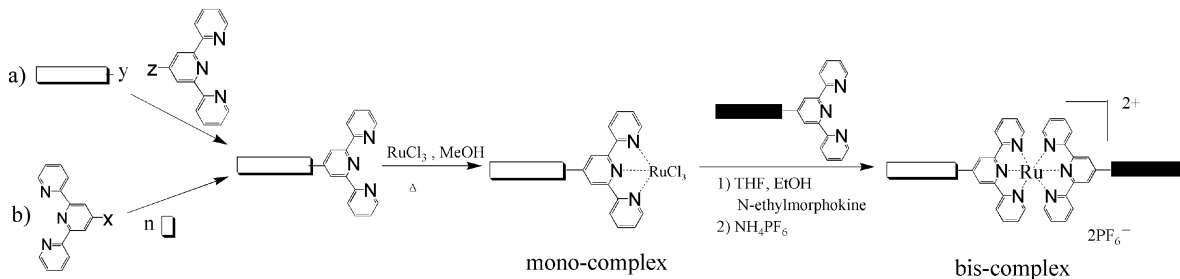


图 2 线型两嵌段金属-超分子聚合物的两种合成路线^[12]

Figure 2 Synthetic routes towards metallo-supramolecular AB diblock copolymer^[12]

束。Schmittel 等^[15] 用邻二氮杂菲/三联吡啶与不同的金属 (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+}) 组装成了一种纳米尺度的梯型环状结构络合物。该络合物在荧光照射和不照射的情况下可实现两种金属的相互交换。Rowan 等^[16] 用 2,6-二(1'-甲基苯并咪唑基)吡啶为端基的聚四氢呋喃作为大分子单体与不同的金属络合 (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}), 在溶液和固态状态时均形成了聚合物。该聚合物存在着相分离, 这是因为软的聚醚链段和硬的金属络合链段互不相容。该聚合物热稳定性依赖于络合键的稳定性, 其中 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 比

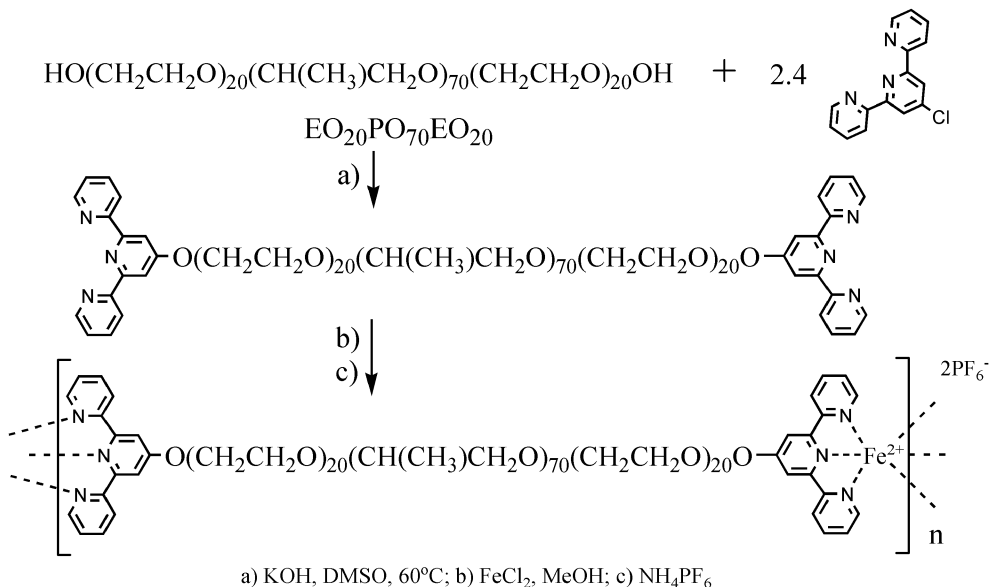


图 3 金属-超分子聚合物 $(\text{tpy}\text{-EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}\text{-tpy}\text{-Fe}^{2+})_n$ 的合成^[18]

Figure 3 Schematic representation of $\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$ modification with tpy-terminated groups and the formation of metallo-supramolecular polymers^[18]

Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 络合键的稳定性高。Schubert 等^[17] 用一端为三联吡啶而另一端为脲嘧啶的单体, 首次合成了主链中既有金属络合键也有氢键的超分子聚合物, 并且氢键和金属络合键交替出现。在一定条件下, 金属络合键是可逆的。这为功能高分子开关的研究指出了新的方向。Kimura 等^[18] 用三联吡啶封端的两亲性嵌段聚合物作为单体, 合成了两亲性多嵌段聚合物 $(\text{tpy}\text{-EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}\text{-tpy}\text{-Fe}^{2+})_n$ (见图 3), 同时以三联吡

啉封端的两亲性嵌段聚合物作为模板,经四乙氧基硅烷(TEOS)的溶-凝胶聚合反应,合成了高度规整的六角形有序孔结构。由于该六角形孔具有高度规整性,使得该复合材料显示出较好的光电和化学敏感性能,可以用来构造纳米结构的光电器件和高敏感的化学传感器。采用这种方法制备的超分子聚合物有着较好的热稳定性和膜硬度,而且这种被包含的聚合物经少量溶剂冲洗或加热就可以从中释放出来。

金属-超分子聚合物中连接两个配位基团的间隔单元(spacer)可以是 PEO 等柔性链段,也可以是苯乙炔为重复单元的刚性链段。Rowan 等^[19,20]合成了具有共轭结构的高分子量的聚(1,4-亚苯基亚乙炔)(见图 4,A)和非共轭结构的聚(亚乙基亚苯基)大分子配体(见图 4,B)。前者与 Zn^{2+} , Fe^{2+} 等配位,研究了其光学和热机械性能,研究结果显示该材料具有优良的热机械稳定性。

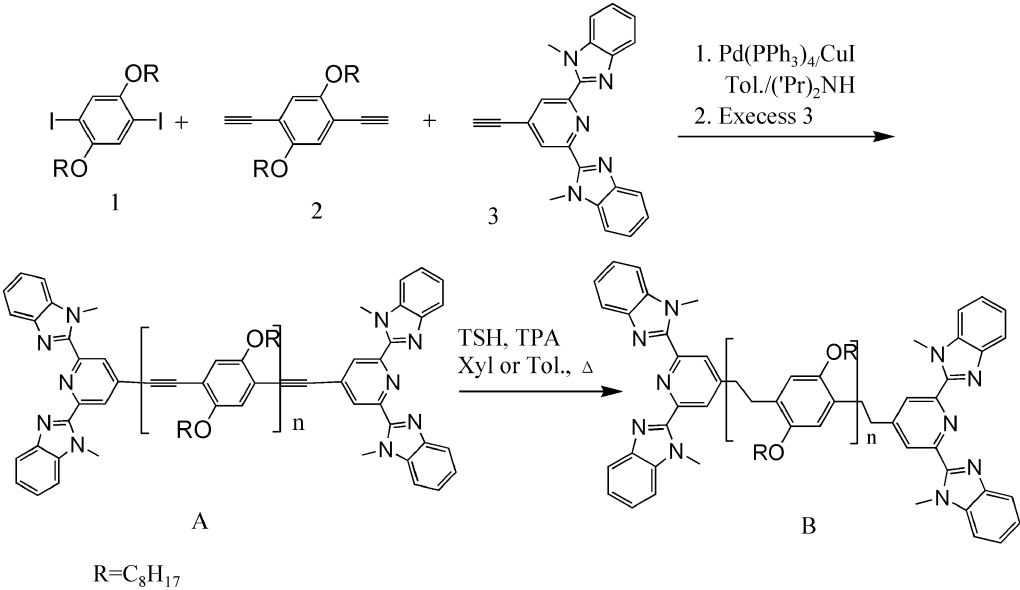


图 4 以聚(1,4-亚苯基亚乙炔)和聚(亚乙基亚苯基)为间隔单元络合大单体的合成路线^[19,20]
Figure 4 Synthetic routes of coordination monomer that their spacers are poly(*p*-phenylene ethynylene) and poly(*p*-xylylene) respectively^[19,20]

Kobuke 等^[21]通过含有两个二茂铁桥的两端带有咪唑基的卟啉锌(FBT)单体合成了一系列环状的聚合物(FBT 作为单体组装成大环),是通过咪唑基与卟啉锌的配位连接而成。由于 FBT 的大 π 体系比较大,使得聚合物可在隧道电流的产生上得到应用。

由此可见,通过分子结构设计,如改变间隔单元,变换不同的金属离子,就可以制备出不同特性的金属-超分子聚合物。例如,通过在间隔单元中引入共轭结构可以使聚合物具有光致发光等性能^[22]。因此,金属-超分子聚合物的研究,为新的功能高分子材料的开发研究提供了很有发展前景的途径。

2 接枝和交联型含吡啶基金属-超分子聚合物

金属配位键处在侧链时就是接枝的金属-超分子聚合物(见图 5)。Schubert 等^[23]用自由基聚合的方式合成了侧链含有三联吡啶的聚甲基丙烯酸甲酯共聚物,通过金属配位将不同的聚合物链接枝上去,从而形成了一系列新的金属-超分子聚合物。这种金属络合的方法为合成种类不同的接枝共聚物开辟了一条新的途径。例如,Schubert 等^[24]通过金属络合将 PEG 链段接枝到了 PMMA 的主链上,形成了侧链含有金属的两亲性共聚物,它很容易形成多分散性的球状胶束。TEM 和 AFM 的研究表明,该球状胶束能进一步聚集而形成更大的聚集集体。

活性聚合方法常用于合成接枝的金属-超分子聚合物。Kallitsis 等^[25]和 Tew 等^[26]分别用原子转移自由基聚合(ATRP)的方法合成了侧链带有三联吡啶的聚合物,但两者的合成策略不同。Kallitsis 等采用含有三联吡啶的单体通过 ATRP 法合成了侧链带有三联吡啶的均聚物,而 Tew 等则是采取甲基丙烯酸琥珀

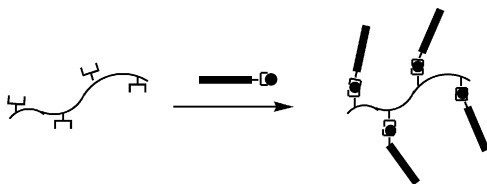


图 5 接枝金属-超分子聚合物的示意图

Figure 5 Schematic representation of grafted metallo-supramolecular polymer

酰亚胺酯与大分子引发剂如 PS-Br、PMMA-Br 等先合成两嵌段聚合物,然后用带胺基的三联吡啶与琥珀酰亚胺作用,引入三联吡啶基团。Tew 等^[27]还通过氮氧稳定自由基(NMP)的方法来合成侧链含有三联吡啶的共聚物。这些带有三联吡啶的聚合物通过与合适的金属离子如钌等络合,就形成具有某种特定功能的接枝聚合物。

通过调节联吡啶或三联吡啶与金属离子的配比,还可以形成以金属离子作为交联点的网状超分子聚合物。不论是接枝还是交联金属-超分子聚合,都可以通过引入不同的金属,赋予聚合物不同的性能,例如电学、光学、磁性、催化活性等。如金属-超分子接枝聚苯乙炔,即在聚苯乙炔的侧链上引入三联吡啶配体,再与 Fe、Ni、Cu、Cr、Mn、Ce 等金属离子络合,形成了具有光电转换功能的高分子材料,可以用于有机发光二极管^[3]。

3 树枝状含吡啶基金属-超分子聚合物

树枝状金属-超分子聚合物(也称金属树枝体)是由金属与配体相互作用形成的树枝状聚合物,是树枝状聚合物发展的一个分支。通过配体结构的设计,和金属离子的选配,可以获得各种组成和架构不同的金属-树枝状聚合物。1999 年,Welton 等^[28]发表文章详细讨论了含金属的树枝状聚合物的制备、表征、和应用情况。树枝状超分子聚合物的合成方法可以分为两种,即发散法和收敛法。发散法的优点在于每增加一代,都会使聚合物的分子量急剧增加,从而获得高分子量的聚合物。缺点是随着代数的增加,反应官能团数目增多,反应不易达到完全程度,使得树枝状高分子产生缺陷。而收敛法由于每一代只有少量的分子参与反应,大大减少了缺陷产生的可能性,克服了发散法存在的不足。

Zhou 和 Roovers^[5]合成了以硅为中心的在周边含有八个 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 单元的组装体(见图 6)。光物理和电化学研究表明,这些相同的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 之间没有相互作用,就像完全独立的单个分子一样,互不影响。因此该树枝状金属-超分子聚合物具有与单分子 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 十分相似的光吸收、荧光发射和氧化还原性能,而且性能都相应的增长了数倍。由于 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的衍生物在基于电化学发光(ECL)的免疫测定和 DNA 探测方面非常重要,所以该聚合物为发展更加有效的 ECL 提供了一条新途径。Ledoux-Rak 等^[29]合成了显示出高效非线性光学性质的钌配位的树枝状超分子聚合物。该聚合物的合成方法非常独特,首先合成含有 3 个联吡啶单元的三角架形的单体,然后将该单体与两倍量的 4,4'-二(二乙基胺苯乙基)-2,2'-联吡啶在 Ru^{3+} 作用下组装得到七个金属配位结构的低聚物。这类有七个金属为中心的八极分子还是首次合成。Nowkome 等^[30]合成了一种无游离反离子的中性水溶性树枝状聚合物(见图 7 中聚合物 6),该聚合物在每个臂上都含有两个羧基,它正好和配位 Ru^{2+} 中和。由于在每个臂的末端都含有金刚烷基团,它与 β -环糊精(β -CD)发生包结后使非水溶性聚合物 5 转换成水溶性聚合物 6。

另外,含吡啶的树枝状金属-超分子聚合物可用于能量转移与电子转移方面的研究^[31],金属-超分子聚合物对于位点分离和光捕获体系的模拟都有很好的效果。通过对金属-树枝状聚合物分子内电子转移和能量传递机制的研究,有望在分子水平上制备出用于光捕获的分子器件。

目前,树枝状金属-超分子聚合物研究的报道还不是很多,因为它的合成比较难,因此探索建立有效便捷的合成方法将成为今后一定时期内研究的主要问题。

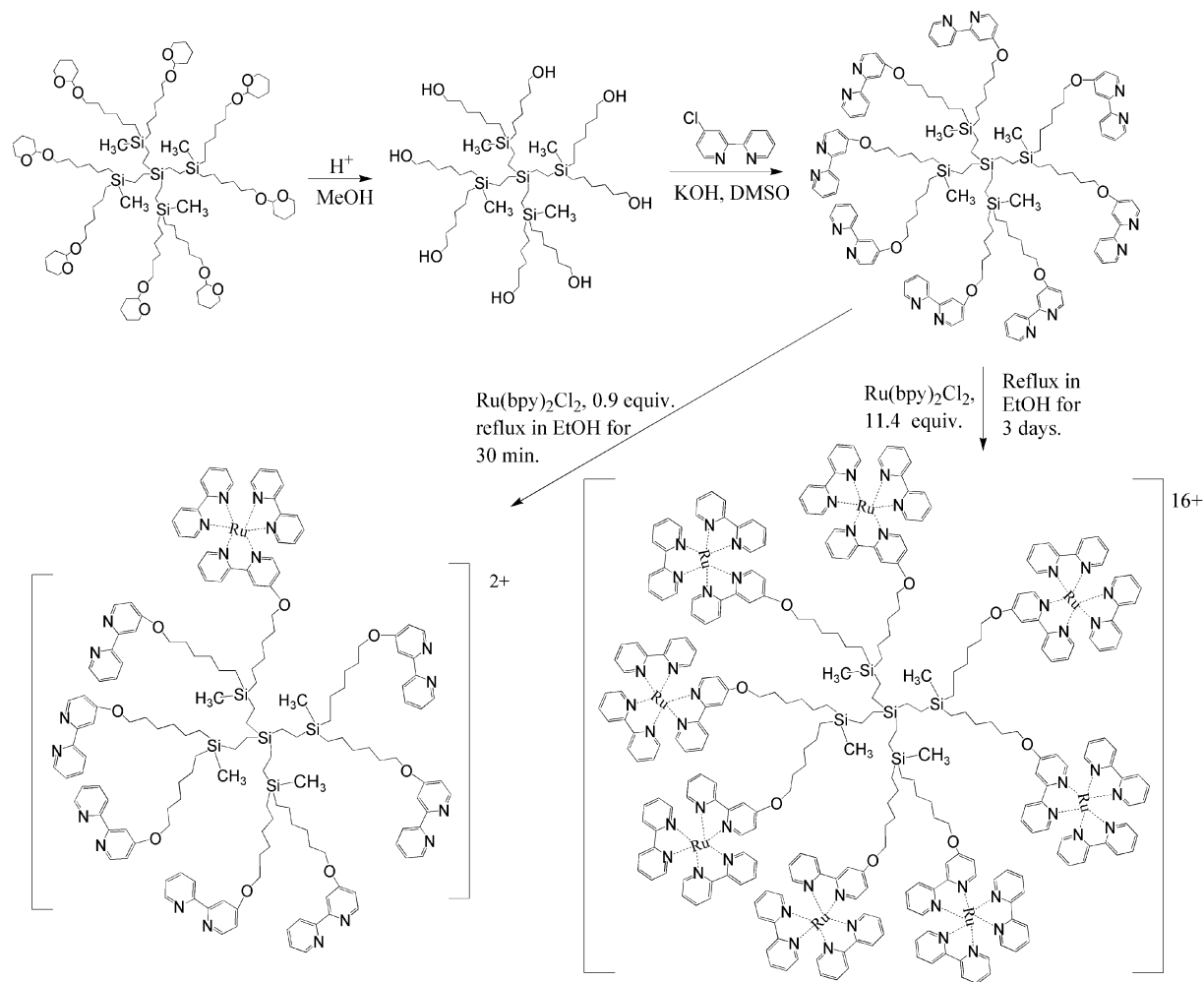


图 6 以硅为中心八 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 单元组装体的合成^[5]

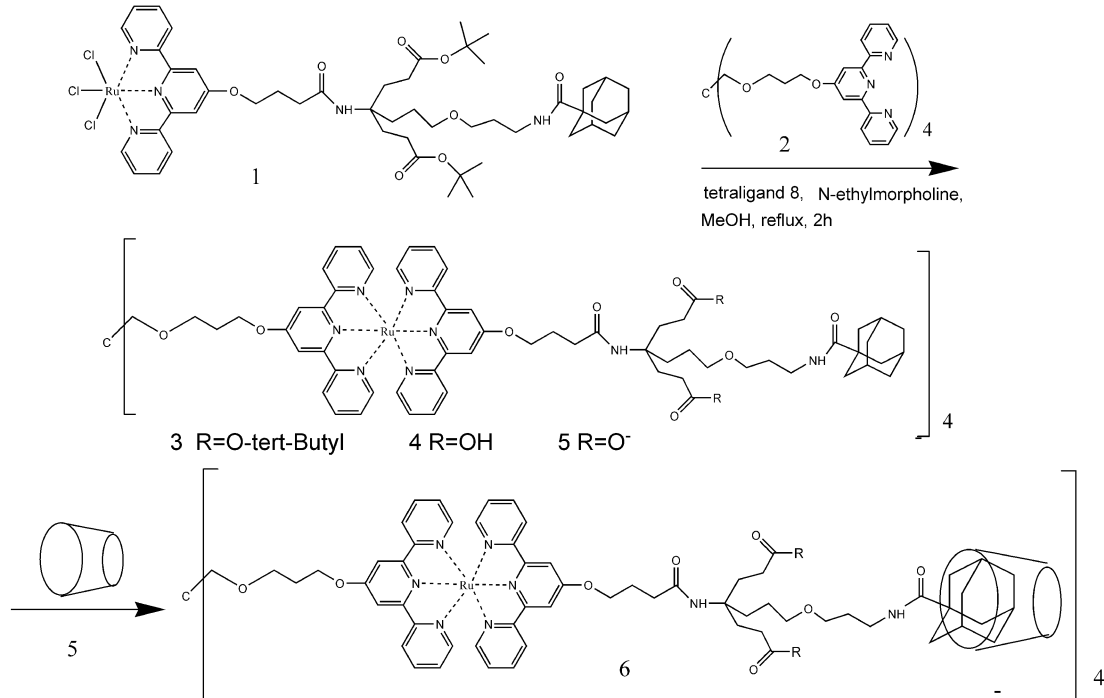
Figure 6 Synthesis of a supramolecular assembly with silicon-centered eight $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ units^[5]

4 其它类型含吡啶基金属-超分子聚合物

对其它结构的含吡啶基团的金属-超分子聚合物也有所研究,如星形、网格结构、金属-超分子树脂等^[3, 4, 32, 33]。最近两年,人们对多孔网格结构的研究特别多,这是由于该结构特有的大小和形状选择性使他们可能会在催化、气体储存、分离、结构可控聚合等多种领域有着非常高的应用价值^[33, 34, 35]。该结构一般是通过含有多个配位点的刚性小分子和多配位数的金属离子进行配位形成,而含吡啶基团的刚性小分子在这方面有着得天独厚的条件,这是因为氮原子是最为常用的可配位原子。限于篇幅,这里不再详述。

5 结语与展望

金属-超分子聚合物是一类具有多样化的几何构造和拓扑结构的新型功能高分子^[3]。金属-超分子聚合物的一个重要优点在于其有着比氢键更加牢固的络合键。近年来,在配体的结构设计和构建不同结构含吡啶基团的金属-超分子聚合物方面有了长足的发展。加入金属离子就可以改变原有材料的性能,因为金属离子可以赋予高分子材料光、电、磁及物理化学性能^[4],这为新的功能高分子材料的设计和制备提供了一种便捷而有效的途径。近几年来,含吡啶基团的金属-超分子聚合物的研究引人注目。含吡啶基团的金属-超分子聚合物的应用前景非常广阔,不仅可以在生物医用、催化、分子器件、纳米材料、光、电、化学敏感领域,还可以在磁、热敏感、力学敏感等领域获得应用。不仅如此,人们还可以合成集各种性能

图 7 中性金属-超分子树枝体的合成^[30]Figure 7 Formation of a neutral metallo-supramolecular dendrimer^[30]

于一身的敏感材料,如集热敏、化学敏感、力学敏感和发光性能于一体的金属-超分子聚电解质^[36]。

综上所述,金属-超分子聚合物是一个充满希望和发展前景的领域。由于聚合物的配体、间隔基团和金属离子都具有很大的选择空间,通过它们的组合搭配,可以设计出具有不同组成、各种几何构造和各种功能的新型高分子材料。随着研究工作的不断深入,必将取得令人瞩目的成果。

参考文献:

- [1] Lehn J M. Pure Appl Chem, 1978, 50; 871~891.
- [2] Lehn J M 著. 沈兴海译. 超分子化学—概念与展望. 北京: 北京大学出版社, 2002; 5~6.
- [3] 吕亚非. 功能高分子学报, 2004, 17(2); 307~316.
- [4] Schubert U S, Eschbaumer C. Angew Chem Int Ed, 2002, 41; 2892~2926.
- [5] Zhou M, Roovers J. Macromolecules, 2001, 34; 244~252.
- [6] Collin J P, Dietrich-Buchecker C, Jimenez-Molero M C, et al. Acc Chem Res, 2001, 34; 477~487.
- [7] Oh M, Mirkin C A. Angew Chem Int Ed, 2006, 45; 5492~5494.
- [8] Oh M, Mirkin C A. Nature, 2005, 438; 651~654.
- [9] Zhao X, Xiao B, Fletcher A J, et al. Science, 2006, 306; 1012~1015.
- [10] Liu Y, Zhao Y L, Zhang H Y, et al. Angew Chem Int Ed, 2003, 42; 3260~3263.
- [11] 刘育, 张衡益, 李莉, 等. 纳米超分子化学——从合成受体到功能组装体. 北京: 化学工业出版社, 2004; 83~84.
- [12] Gohy J F, Lohmeijer B G G, Schubert U S. Chem Eur J, 2003, 9; 3472~3479.
- [13] Gohy J F, Lohmeijer B G G, Varshney S K, et al. Macromolecules, 2002, 35; 7427~7435.
- [14] Meier M A R, Wouters D, Ott C, et al. Macromolecules, 2006, 39; 1569~1576.
- [15] Schmitt M, Kalsani V, Kishore R S K, et al. J Am Chem Soc, 2005, 127; 11544~11545.
- [16] Beck J B, Ineman J M, Rowan S J. Macromolecules, 2005, 38; 5060~5068.
- [17] Hofmeier H, Hoogenboom R, Wouters M E L, et al. J Am Chem Soc, 2005, 127; 2913~2921.
- [18] Kimura M, Iwashima Y, Ohta K, et al. Macromolecules, 2005, 38; 5055~5059.
- [19] Knäuper D, Rowan S J, Weder C. Macromolecules, 2006, 39; 1651~1657.
- [20] Knäuper D, Iyer P K, Rowan S J, et al. Macromolecules, 2006, 39; 4069~4075.
- [21] Shoji O, Okada S, Satake A, et al. J Am Chem Soc, 2005, 127; 2201~2210.

- [22] Chen L X, Jager W J H, Niemczyk M P, et al. J Phys Chem A, 1999, 103, 4341~4351.
- [23] Schubert U S, Hofmeier H. Macromol Rapid Commun, 2002, 23, 561~566.
- [24] Gohy J F, Hofmeier H, Alexeev A, et al. Macromol Chem Phys, 2003, 204, 1524~1530.
- [25] Tzanetos N P, Andreopoulou A K, Kallitsis J K. J Polym Sci; Part A Polym Chem, 2005, 43, 4838~4848.
- [26] Shunmugam R, Tew G N. J Polym Sci; Part A Polym Chem, 2005, 43, 5831~5843.
- [27] Tew G N, Aamer K A, Shunmugam R. Polymer, 2005, 46, 8440~8447.
- [28] Stoddart F J, Welton T. Polyhedron, 1999, 18, 3575~3591.
- [29] Ledoux-Rak I, Zyss J, Boudier L, et al. J Luminescence, 2005, 111, 307~314.
- [30] Newkome G R, Kim H J, Choi K H, et al. Macromolecules, 2004, 37, 6268~6274.
- [31] Ti G, Campagna S, Serroni S, et al. J Am Chem Soc, 1992, 114, 2944~2950.
- [32] Pfister A, Fraser C L. Biomacromolecules, 2006, 7, 459~468.
- [33] Wu C, Lin W. Angew Chem Int Ed, 2007, 46, 1075~1078.
- [34] Xiao B, Wheatley P S, Zhao X. J Am Chem Soc, 2007, 129, 1203~1209.
- [35] Uemura T, Horike S, Kitagawa S. Chem Asian J, 2006, 1-2, 36~44.
- [36] Rowan S J, Beck J B. Faraday Discuss, 2005, 128, 43~53.

Progress in Metallo-supramolecular Polymers Containing Pyridine Groups

YANG Yin-long, BAI Ru-ke^{*}

(*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

Abstract: Metallo-supramolecular polymers are new functional polymers that are composed of monomeric units held together by kinetically stable metal-ligand interactions. The supramolecular polymers have varieties of geometric architectures and topologic structures, such as linear, grafted, networked, dendritic polymers, etc, and possess useful properties such as optical, electronic, and magnetic property, which are expected to have potential applications in many fields such as biomedicine, molecular devices, nanomaterials science, catalysis and hydrogen storage. Herein, we briefly review the progress in metallo-supramolecular polymers containing pyridine groups in recent years.

Key words: Metal coordination; Metallo-supramolecular polymer; Self-assembly; Pyridine group