

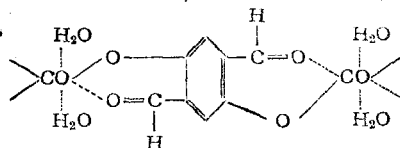
# 螯合型高分子

黄葆同 曹孟骏

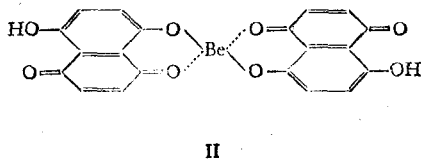
(中国科学院应用化学研究所)

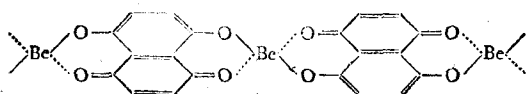
由于现代技术,特别是高速飞行和火箭技术的特殊要求,耐高温高分子是近年来高分子领域中的一个主要研究课题。在具有潜在耐高温性能的各种类型高聚物中,以金属通过螯合方式作为主链的一部分的螯合高分子,或配位高分子,近来已引起广泛的注意。虽然至目前为止,所报导的螯合高分子,由于分子量太低和不熔,都还没有实用的价值,但许多研究工作者都还在继续努力。这是一个值得注意的新方向。

金属的有机螯合物具有热稳定性,在胺菁系化合物(Phthalocyanines)中看到最经典的例子;例如,铜胺菁在 $560^{\circ}$ 昇华尚不分解<sup>[1]</sup>。虽然具有特定结构的向心配价体(Ligand)与金属离子螯合形成聚合物在以前就有已知的例子,但并未被人即刻注意到作为高分子(尤其耐高温高分子)合成的出发点。Bailes 和 Calvin 以 4-羟基-5-醛基水杨醛与  $\text{Co}^{++}$  作用,得到聚合物,具有如下的结构<sup>[2]</sup>:



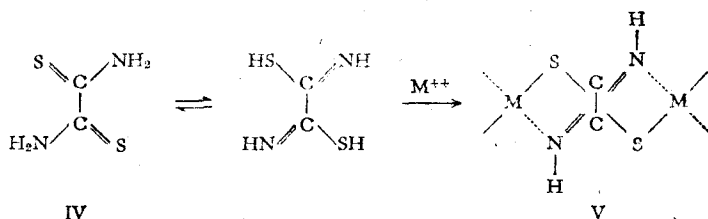
Underwood 等在发现 Naphthazarine (I) 和其同系物 alkannin 是很好的测 Be 比色试剂后,进一步肯定<sup>[3]</sup> I 和  $\text{Be}^{++}$  按二者的比例不同而形成两种螯合物, II (2:1) 和 III (1:1, 高聚物)。





III

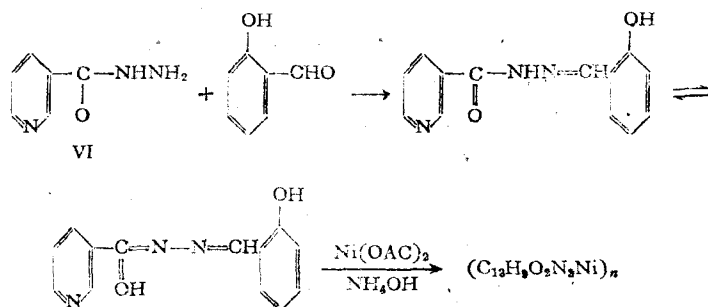
从二硫乙二酰胺 (IV) 与  $Ni^{++}$  或  $Cu^{++}$  作用得到不溶络合物<sup>[4]</sup>, 据信具有式 V 结构<sup>[5]</sup>。



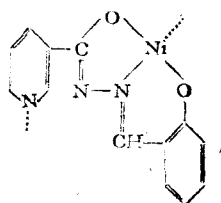
IV

V

在 1953 年, 首先出现了高聚螯合物耐高温的报告。 Sacconi 在研究向心配价体的结构与络合的关系时指出, 虽然水杨醛、邻-胺基苯甲醛等与苯甲酰肼所生成的腙 (以烯醇形式) 与氨镍作用形成双环平面胺络螯合物, 但菸酰肼 (VI) 的产物则与氨镍形成多环的多聚螯合物<sup>[6]</sup>, 所

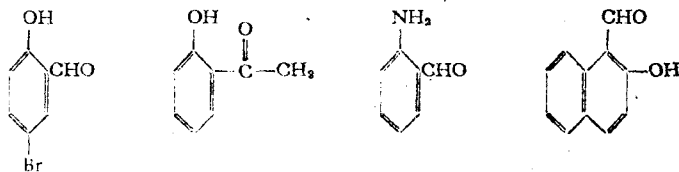


形成的多聚螯合物  $(C_{13}H_9O_2N_3Ni)_n$  在  $350^\circ$  时稳定, 其组成单元的结构如 VII 式所示。 VI 与下



VII

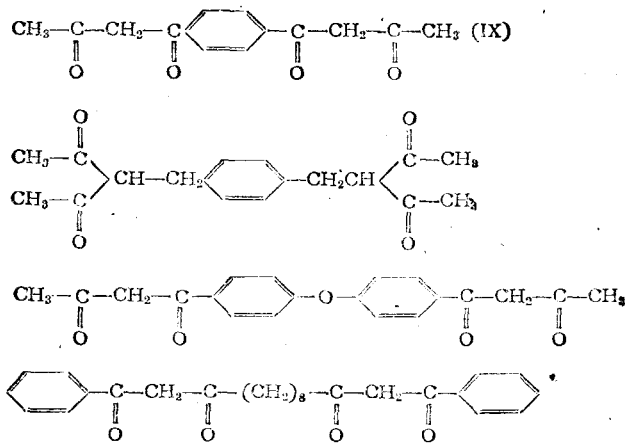
列化合物所形成的腙也具有与  $Ni^{++}$  形成高分子的性能:



VI 的异构物异菸酰肼 (VIII) 与 VI 具有同样的效能。 同样, 苯甲酰丙酮与 VI 或 VIII 所生成的腙在上述条件下也形成不溶的不定形聚镍络合物; 从 VI 得来的在  $350^\circ$  不熔, 从 VIII 得来的在  $310^\circ$  不熔<sup>[7]</sup>。

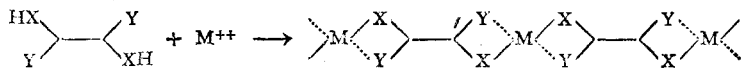
在 1953 年还出现了一篇专利<sup>[8]</sup>, Wilkins 和 Wittbecker 从不同结构的双-β-二酮与原子价为 2、配位数为 4 的金属如 Be、Cu、Ni、Zn、Co、Fe、Pd、Mn、Ca、Sr、Ba 或 Cd 合成了高分

子。所用双-β-二酮为下列四种：



其中 IX 的 Be 高分子的熔点 > 285°。該专利并认为这些有色螯合高分子可供塗料、塑料、纖維和塑料着色剂之用，然而沒有詳細指出这些聚合物的性質。

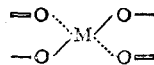
自 1953 年以后，螯合高分子的研究工作受到較多的重視，很明显地看出这些工作的目的是合成耐高溫的高分子材料。下面将近年来的工作按向心配价体的具有可取代氢的酸性基团和电子給予体分別叙述。聚合物的性質与向心配价体的結構和用量以及所用金属的种类、价数和配价数有关。按絡合物化学原理，能形成綫形高分子的有机分子需要具有二組絡合基团，亦即“双官能团”的結構，其与配位数为 4 的二价金属作用可以下式表示：



如果引用价数大于 2 的金属，則产生枝化及交联，大大改变聚合物的物理性質。

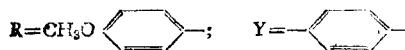
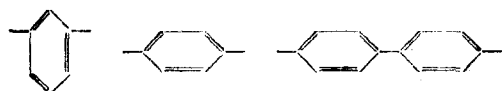
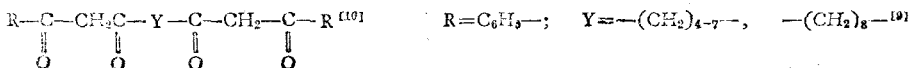
### I. 羧基(酸性基团)-氧原子(电子給予体)

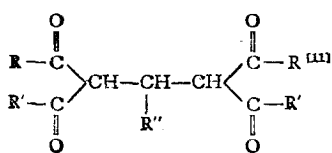
被用于螯合高分子合成的以羧基为酸性基团和以氧原子为电子給予体的向心配价体有下列一些类型，其螯合結構如下图所示：



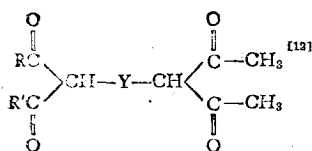
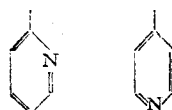
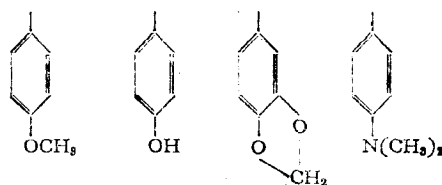
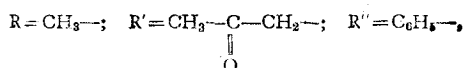
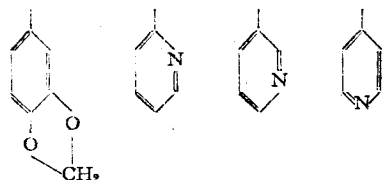
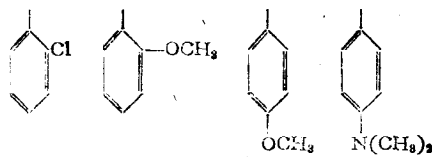
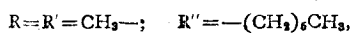
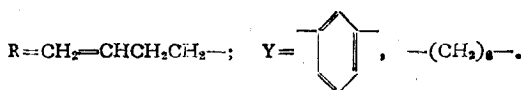
#### 1. β-二酮

前面已談到 Wilkins 和 Wittbecker 关于双-β-二酮螯合高分子的工作。Fernelius 及其学生进行了大量新的双-β-二酮的合成及其螯合高分子的研究。最近发表的过去几年来系統合成双-β-二酮的工作，計包括三个主要类型(X-XII)，但关于少数高分子合成工作仅見諸美国軍部合同工作报告的摘要<sup>[9]</sup>。关于这一类型螯合高分子的性質，初步知道<sup>[10]</sup>：所有聚合物的苯溶

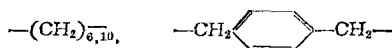
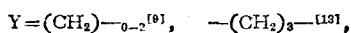
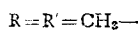




XI



XII

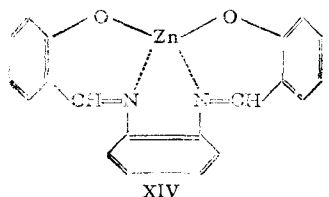


液均无 Tyndall 效应, 因此可见这些聚合物的分子量是不大的; 所得纤维的 X-光衍射显示高分子是带定形的; 一般对稀酸、稀碱是稳定的; 以电位滴定证明螯合高分子与简单  $\beta$ -二酮的螯合物的稳定性是相仿的。Fernelius 等并研究了三种不同螯合聚合方法 (水溶液聚合、熔融聚合、非水溶液聚合) 的反应条件对聚合物分子量的影响<sup>[14]</sup>, 以及各种聚合方法的改进<sup>[15]</sup>, 企图得到高分子量的聚合物; 比较了一些双- $\beta$ -二酮螯合高分子与典型线形高分子的苯溶液的粘度<sup>[15]</sup>; 分级研究分子量分布似乎是成功的<sup>[15]</sup>。近年来许多工作者进行含氟  $\beta$ -二酮及其螯合物的研究<sup>[16-18]</sup>; Fernelius 也曾企图合成含氟双- $\beta$ -二酮, 但初步报告显示没有成功<sup>[15]</sup>。此外, Bailar 也合成了双- $\beta$ -二酮的螯合高分子<sup>[19]</sup>, 但亦未见详细工作发表。

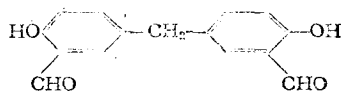
由以上看来, 双- $\beta$ -二酮型螯合高分子还没有较完整的数据, 现时还难对其性质和实用价值作出评价。虽然目下流行的看法认为螯合高分子是不熔和不溶的, 但从 Fernelius 工作中的



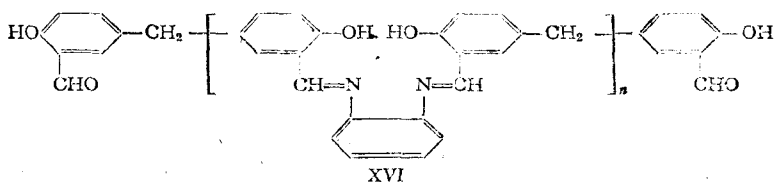
$\text{Co}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{++}$ 、 $\text{Cd}^{++}$  等乃形成合金属的螯合高分子<sup>[24]</sup>。但这些高分子均不及 XIV 稳定,在  $250^\circ$  三小时失重 11—26%。因此进一步考虑,在羟基的对位引入吸电子基团以增进羟基的酸性,合成了双水杨醛 XVII, 结果螯合聚 Schiff 碱的热稳定较从 XVI 所得者大大增加<sup>[25]</sup>。Fernelius 曾试制双 Schiff 碱型螯合高分子,但未成功,认为不值得深入研究<sup>[14]</sup>。



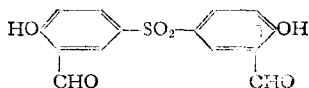
XIV



XV



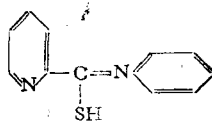
XVI



XVII

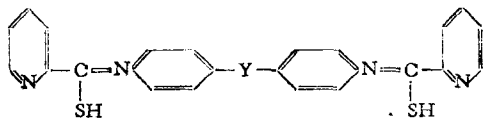
#### 4. 吡啶硫代甲酰苯胺

Porter 曾发现,吡啶硫代甲酰苯胺 (XVIII) 的金属 ( $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Hg}^{++}$ ) 螯合物在其熔点 ( $\sim 250^\circ$ ) 仍不分解<sup>[26]</sup>。因此 K. V. Martin 合成了相应的“双官能团”向心配价体 XIX,



XVIII

Y = 无物。其与  $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$  或  $\text{Ni}^{++}$  的螯合高分子中以  $\text{Zn}^{++}$  的对热最稳定,在  $380^\circ$  以下无



XIX

失重。这些高分子都不溶于有机溶剂中,因此无法测定其分子量。估计这些高分子的分子量都很低;从结构上看,即使分子量高,这些高聚物也将是脆硬的。为了增加高分子的塑性,又合成了  $\text{Y} = -\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$  等化合物。结果这些化合物的螯合高聚物也不溶于溶剂中,在  $300^\circ$  以下不熔。仍以  $\text{Zn}^{++}$  的高分子最为热稳定,据认为是  $\text{Zn}^{++}$  仅具有一个氧化级,而其他过渡金属具有比 2 更高的氧化级,在后者状况下可能促进高分子的热分解<sup>[20]</sup>。

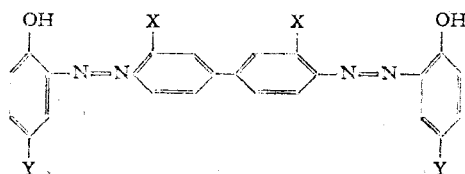
#### 5. 二硫乙二酰胺

本文开始即已介绍了二硫乙二酰胺 (IV) 的螯合高分子。这类螯合高分子的耐热性虽未见记载,但据你将某种高分子的膜先行侵入  $(\text{CSNH}_2)_2$  溶液,然后侵入  $\text{Co}^{++}$  或  $\text{Ni}^{++}$  的水溶液中,拉成线形高分子,成为偏光板,分子的长轴方向平行<sup>[27]</sup>(见 [22])。

#### 6. 羟基偶氮化合物

Fernelius 合成了如下一些双-邻-羟基偶氮化合物<sup>[13,28]</sup>。除获得并纯制了  $\text{X} = -\text{OCH}_3$ ,

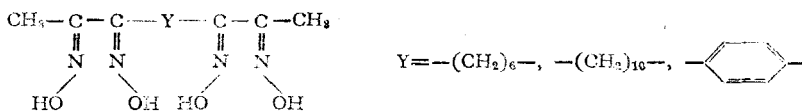
Y = -CH<sub>3</sub> 的含 Cu 高分子外<sup>[28]</sup>, 其他一些化合物的 Cu<sup>++</sup> 高分子的制备都没有成功<sup>[13]</sup>. 以后未見續报.



- X=无物,
- Y=CH<sub>3</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-...-OCH<sub>3</sub>.
- X=Y=-CH<sub>3</sub>
- X'=-OCH<sub>3</sub>; Y=-CH<sub>3</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>

### 7. α-二脲

洼田和村桥合成了下列双-α-二脲的 Ni 螯合高分子(見[21]). 反应在 N,N-二甲基甲酰胺中进行, 在 < 100° 下加热, 所得橙黄或紅色粉末难溶于溶剂中, 沒有熔点, 在 > 200° 时即分解, X-光衍射显示非晶体. 据认为 Y = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- 及 -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>- 时可能为低分子环状化合物, Y = 时可能为高分子.



胺中进行, 在 < 100° 下加热, 所得橙黄或紅色粉末难溶于溶剂中, 沒有熔点, 在 > 200° 时即分解, X-光衍射显示非晶体. 据认为 Y = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- 及 -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>- 时可能为低分子环状化合物, Y = 时可能为高分子.

### 8. 羟基胺

Bailar 曾进行 β-羟基多胺的螯合高分子的合成<sup>[19]</sup>, 但未見詳細报告.

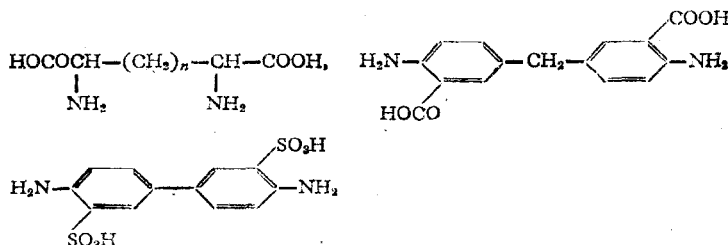
## III. 肽 菁 型

前面曾提到含金属肽菁的热稳定性. 很容易想到, 从多反应基团的原料出发, 可能得到含肽菁基团的高聚物. 曾有一些人进行了这方面的試探(見[30]所引文献). 以 3,3',4,4'-四脲基联苯按肽菁的合成方法聚合, 得到的聚肽菁不溶、不易鑑定(見[29]的註脚 4). 从 1,2,4,5-四羧基苯 (XX) 和尿素出发\*, 也得到同样的結果(見[29]), 虽然 Bailar 认为聚肽菁(分子量 30,000)的工作还是其所进行的各种类型螯合高分子中最有希望的<sup>[19]</sup>.

Marvel 从 XX、邻苯二甲酸酐和尿素以及 3,3',4,4'-四羧基二苯醚、邻苯二甲酸酐和尿素二个系統出发, 都得到低分子量的可溶聚肽菁<sup>[29]</sup>. 这些聚合物都是深色粉末, 对热相当稳定, 但在 350° 时在空气中逐渐分解. 从 3,3',4,4'-四脲基二苯醚出发, 按不同反应条件可得到二聚物、三聚物或高聚物<sup>[30]</sup>. 总之, 聚肽菁的工作也还没有得到滿意的結果.

## IV. 其 他

早在 1945 年, Elliot 研究了下列几种胺基酸与各种过渡金属的螯合高分子(見[31]), 其溶解度均很小. Bailar 最近也在这方面进行了研究<sup>[19]</sup>. 在 α-胺基酸中, 以 n = 6 时的 Co 螯



\* 見[29]所引 Bailar 领导下的 W. C. Drinkard 論文, University of Illinois, 1956.

合物最为稳定,常温下在硫酸中經久不变。

Fernelius 合成了不饱和的  $\beta$ -二酮并制备了含金属的螯合高分子<sup>[9,13]</sup>, 聚合是在游离基引发剂存在下进行的; 在这种高分子中,显然金属是被螯合在侧链里而不是在主链中,其性能不詳。

含磷基团的主链螯合高分子至今很少被研究。在仅有的一些报导中,除了一个例子外<sup>[13]</sup>, 都没有获得成功<sup>[9,13,28]</sup>。

最近还有另外一个类型金属螯合高分子的报导<sup>[32]</sup>。在  $\alpha, \alpha'$ -二醛基吡啶与二胺(4,4'-二胺基联苯, 1,2-二胺基乙烷, 1,6-二胺基己烷)縮合的不溶高聚物中,含有潜在的三座配位基团。在其中加入  $\text{Cu}^{++}$  乃得有色螯合高分子。就含有三座配位基团的螯合高分子来讲,这是唯一见到的例子;就在已经形成的高分子中加入金属而言, Marvel 的聚 Schiff 碱型螯合高分子是和它相仿的。

综上所述,螯合高分子的工作虽然已经受到广泛注意,人们已经合成了不少类型的螯合高分子,但至今可获得的资料还不多;就已有资料看,也还缺乏系统的数据和结论。对螯合高分子的認識显然还只是开始,尚需大量的工作来澄清其中存在的问题,找出具有实用价值的耐高温合成材料。在苏联(Коршак 通訊院士, Котон 教授, Берлин 教授)、尤其在莫斯科大学,以及在捷克斯洛伐克都在开展螯合高分子的研究工作。

#### 参 考 文 献

- [1] R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1934, 1027.
- [2] R. H. Bailes and M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., 69, 1892 (1947).
- [3] A. L. Underwood, T. Y. Toribara and W. F. Neuman, *ibid*, 72, 5597 (1950).
- [4] K. A. Jensen, Z. anorg. chem., 252, 227 (1944); P. Ray, Z. anal. chem., 79, 95 (1929).
- [5] J. C. Bailar, Jr., "The Chemistry of the Coordination Compounds," Reinhold Publishing Corp., New York, 1956, p. 52.
- [6] L. Sacconi, Gazz. chim. ital., 83, 894 (1953).
- [7] L. Sacconi, Z. anorg. alleg. chemie, 275, 249 (1954).
- [8] J. P. Wilkins and E. L. Wittbecker, U. S. 2,659,711 (1953).
- [9] W. C. Fernelius 等, Nuclear Sci. Abstr., 10, Abstr. No. 1727 (1956).
- [10] D. F. Martin, M. Shamma and W. C. Fernelius, J. Am. Chem. Soc., 80, 4891 (1958).
- [11] D. F. Martin, M. Shamma and W. C. Fernelius, *ibid*, 80, 5851 (1958).
- [12] D. F. Martin, W. C. Fernelius, M. Shamma, *ibid*, 81, 130 (1959).
- [13] W. C. Fernelius 等, Nuclear Sci. Abstr., 11, Abstr. No. 2876 (1957).
- [14] W. C. Fernelius 等, *ibid*, 10, Abstr. No. 10,004 (1956).
- [15] W. C. Fernelius 等, *ibid*, 12, Abstr. No. 13,062 (1958).
- [16] J. C. Reid, *ibid*, 10, Abstr. No. 4124 (1956).
- [17] G. R. Buell, *ibid*, 12, Abstr. No. 8374 (1958).
- [18] A. E. Martell, R. L. Belford and M. Calvin, J. Inorg. Nuclear Chem., 2, 11 (1956); 5, 170 (1958).
- [19] J. C. Bailar 等, Nuclear Sci. Abstr., 12, Abstr. No. 2842 (1958).
- [20] K. V. Martin, J. Am. Chem. Soc., 80, 233 (1958).
- [21] S. Kanda and Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 192 (1957).
- [22] Y. Saito and S. Kanda, 化学の領域, 11, 729 (1957).
- [23] C. S. Marvel, S. A. Aspey and E. A. Dudley, J. Am. Chem. Soc., 78, 4905 (1956).
- [24] C. S. Marvel and N. Tarköy, *ibid*, 79, 6000 (1957).
- [25] C. S. Marvel and N. Tarköy, *ibid*, 80, 832 (1958).
- [26] H. D. Porter, *ibid*, 76, 127 (1954).
- [27] W. F. Amon and M. W. Kane, U. S. 2,505,085 (1950).
- [28] W. C. Fernelius 等, Nuclear Sci. Abstr., 11, Abstr., No. 207 (1957).
- [29] C. S. Marvel and J. H. Rassweiler, J. Am. Chem. Soc., 80, 1197 (1958).
- [30] C. S. Marvel and M. M. Martin, *ibid*, 80, 6600 (1958).
- [31] 井本稔, 高分子(日本), 7, 543 (1958).
- [32] F. Lions and K. V. Martin, J. Am. Chem. Soc., 79, 2733 (1957).