# 金属有机高分子材料国内外研究现状

史美玲　　辛朝军　　杨　晨　　王怀鹏
（中国人民解放军战略支援部队航天工程大学，北京　101400）

**文　摘**　金属有机高分子材料是一种应用广泛且易于加工的材料，其独特的性能使之成为先进有机高分子材料的补充。本文系统总结了这类材料在发光、光伏、导电、信息存储、液晶材料、功能陶瓷材料、纳米光刻与纳米科学以及刺激响应材料等领域的研究进展，最后对该类材料未来可能发展的方向和应用做了分析和展望。

**关键词**　金属有机物，进展，聚合物
中图分类号：TB331　　DOI：10.12044/j.issn.1007-2330.2020.02.002

# Research Status of Organometallic Polymers

SHI Meiling　　XIN Chaojun　　YANG Chen　　WANG Huaipeng
（Space Engineering University，Beijing　101400）

**Abstract**　Organometallic polymers are widely used and easy to process，and their unique properties make them a complement to advanced metal-free organic polymers. This review systematically summarizes the research progress of organometallic polymers in the fields of luminescence，photovoltaics，conduction，information storage，liquid crystal materials，functional ceramic materials，nanolithography and nanoscience，and stimulus-response materials. The applications and perspective of these materials are also discussed.

**Key words**　Organometallic，Progress，Polymer

## 0　引言

20世纪上半叶有机高分子的合成发展使现代社会可用材料发生了革命性变化。虽然最初进展主要集中于商品化的热塑性和弹性材料领域，但到了20世纪末，重心已经逐渐转移到具有先进性能的特种材料上。随着越来越精细的高分子合成方法的出现，以及超分子化学、物理学和生物学交叉领域的快速发展，碳基高分子材料领域取得巨大进步。然而，值得注意的是，许多材料具有的性质和功能、二维或三维拓展结构，以及生物功能，都是由于金属的存在。例如用于数据存储的磁性材料、超导体、电致变色/发光材料以及包括金属元素在内的生物催化剂。因此，随着有机高分子合成的迅速发展，将金属元素嵌入到高分子链中来开发新的、易于加工的材料的想法成为可能，这也引起了科学家们的极大兴趣。虽然第一种含金属的高分子-聚乙烯基二茂铁早在1955就有报道[1]，但是以金属原子为关键结构大分子链的合成却成为阻碍其发展的难点，直到20世纪90年代中期这一难题才得以突破。金属有机高分子领域在早期发展中，也面临着缺乏表征和在普通溶剂中不溶等关键问题。这些因素往往结合在一起，导致许多高分子结构的确定没有令人信服的证据。现在，用核磁共振和凝胶渗透色谱等技术来测定分子量被认为是必不可少的分析手段[2-3]。

金属有机高分子材料之所以能够迅速发展并成为先进材料领域中令人感兴趣的课题，有如下两个关键因素。首先，自20世纪90年代中期以来，新的合成方法克服了制备高分子量、可溶材料的许多障碍。这使得高分子材料和金属元素的共存成为可能。尤其是，从利用传统共价键结合金属的合成方法到使用配位键或其他非共价键方法的扩展，得到了金属高分子材料，其性质和应用也得以拓展。合成方面的进展还包括发展了金属有机高分子的可控或“活”聚合路线[4]，可控制分子量，获得窄分子量分布，并制备出嵌段共聚物。这些进展极大地推动了金属有机高分子材料领域的发展[5]。例如，在块状和薄膜中自组装，或在嵌段选择性溶剂中分别形成具有相分离的纳米块或胶束聚集体的纳米结构材料，它们在纳米科学领域有着广泛的应用。金属高分子材料领域迅速扩展的第二个关键原因是由于大量可

收稿日期：2019-08-30
第一作者简介：史美玲，1994年出生，硕士研究生，主要从事复合材料及光纤传感相关方向研究工作。E-mail：molihappl@126.com

溶的、稳定的、表征完全的金属有机高分子材料逐渐被合成，为科学家们对其性能和应用进行更详细的研究提供了便利，而且表征工具、手段也日新月异，这对金属有机高分子功能材料的研究至关重要。

有机金属高分子材料一般含有主族金属，过渡金属，或镧系、锕系元素。此外，根据金属元素的位置和它们之间相互作用的性质，存在一系列不同的可能结构类型。根据金属元素的位置，有机金属高分子材料可以细分为；主链结构[图1(a)]和侧链结构有机金属高分子[图1(b)]。进一步细分的话，金属有机高分子可以是线性的[图1(c)]或树枝状的[图1(d)]。

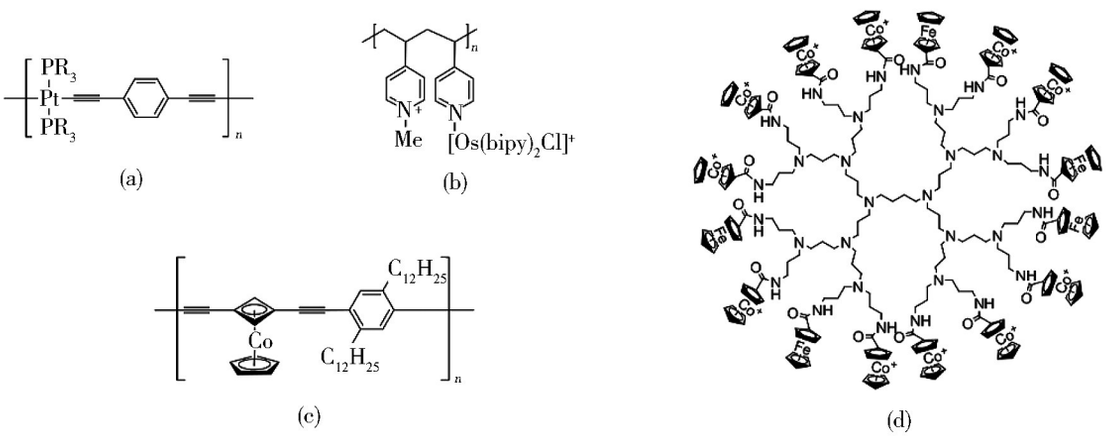



图1　金属有机高分子材料的结构多样性

Fig. 1　Structural diversity of organometallic polymers

## 1　金属有机高分子材料的应用及研究进展

### 1.1　发光应用

金属有机高分子是一种柔性功能材料[6-8]，易加工，具有与金属相关的各种新的性能和功能，在光学器件领域显示出巨大的潜力。有机聚合物在发光领域的应用比传统的直接带隙半导体材料(如GaAs和InP)有更优越的性能，质量更轻，设计合成灵活，可大幅度地降低制备成本。此外，聚合物的发光特性更容易调控。但有机材料通常面临着一个问题，是单重态发光体(荧光材料)，其最大量子产率≤25%[9]。金属元素的引入可实现三重态发光(磷光)，进而实现电致发光100%的内量子效率[10-11]。兰州大学的卜伟锋课题组利用配位驱动的自组装技术制备了[Au($C_6F_5$)(THT)]/$S_n$-b-$V_m$和[AuCl(THT)]/$S_n$-b-$V_m$金属聚合物。两者均能形成以Au(I)为基核，以聚苯乙烯为壳层的球形胶束(图2)。

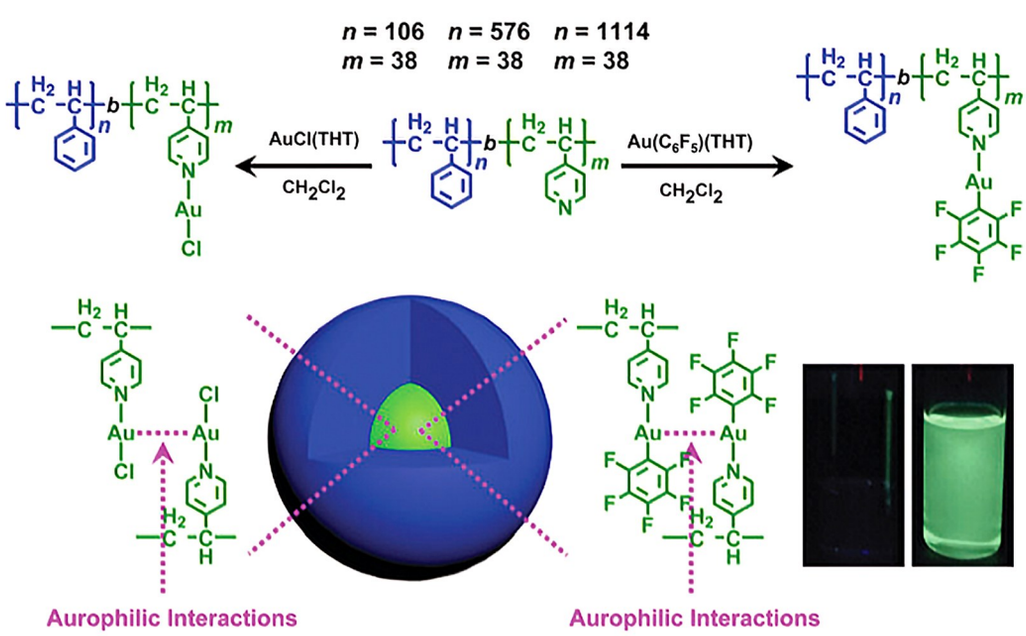
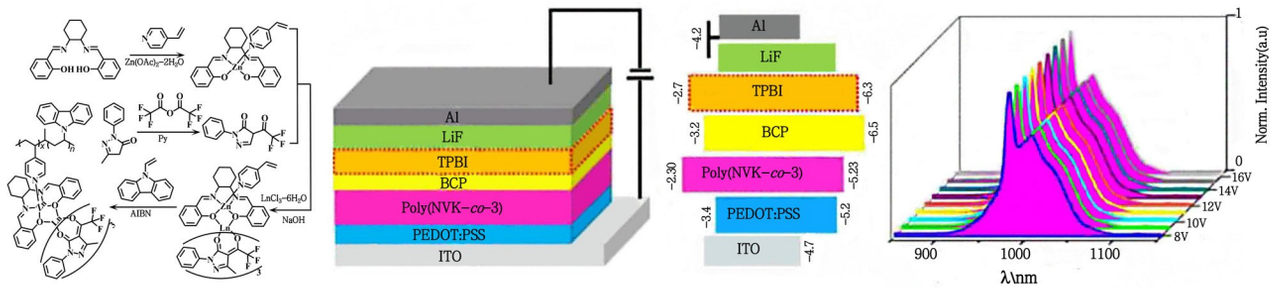



图2　配位驱动的自组装制备球形胶束以及其绿色磷光增强机理

Fig. 2　Coordination driven self-assembled spherical micelles and the green phosphorescence enhancement mechanism

前一种金属聚合物表现出强烈的绿色磷光，这与Au(I)•••Au(I)相互作用有关。随着聚苯乙烯嵌段质量分数的增加，金属聚合物的磷光强度和量子产率都出现了意想不到的提高。这是典型的聚集诱导发光现象[12]。

金属有机高分子也可以在电致发光领域得到很好的应用[13-16]。西北大学吕兴强教授课题组以聚N-乙烯基咔唑为载体的含$Zn^{2+}$-$Yb^{3+}$的金属高分子为发光材料，制备了$Yb^{3+}$为中心的近红外电致发光材料。特别是，这种聚合物高分子发光材料制备的发光二极管具有较大的辐射强度85.63 μW/cm²，较高的外量子转换效率0.058%，开关电压也低至5 V[17]（图3）。



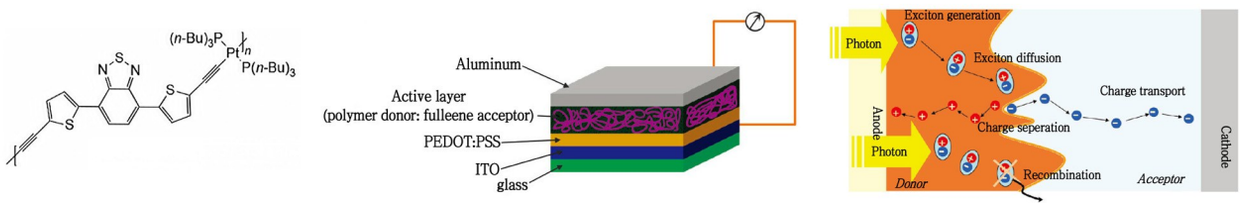

(a) 分子结构及合成路径　(b) 发光二极管器件结构　(c) 发光二极管器件的电致发光光谱

图3　近红外电致发光材料

Fig. 3　Near infrared electroluminescent materials

## 1.2　光伏应用

由于认识到地球的石油储量有限，目前人们对开发太阳能等可再生能源产生了浓厚兴趣。寻找新的高效率、低成本聚合材料应用于光伏器件是一个具有重要意义且极具挑战的工作[18-20]。在此应用中最常用的高分子材料是π共轭有机聚合物，如聚(3-己基噻吩)，由于其相对较小的带隙比较适用。能隙与器件活性层吸收的太阳光谱范围有关，因而也与器件的固有效率有关。Pt聚炔已被证明是研究共轭聚合物中三重态激子的有效模型系统。在这些化合物中，由于重元素的参与促进了旋轨耦合，进而实现了有效的单重态→三重态的系间窜越。从而使得三重态可以被直接观测到。虽然最初基于金属有机高分子材料的研究主要是为了获取有关这些激发态引起的电荷载流子的迁移率的信息，目前逐渐被发现在光伏导器件中具有很大的应用前景。WONG和他的同事研究了Pt(Ⅱ)聚炔作为体异质结太阳电池的光活性组分的用途[21]。通过使供电子和吸电子基团交替成功地制备低带隙的Pt(Ⅱ)聚乙炔[22]。据他们报道，当该材料与电子受体[6,6]-苯基$C_{61}$-丁酸甲酯共混后，其光电转换效率可达4.1%。如图4所示。



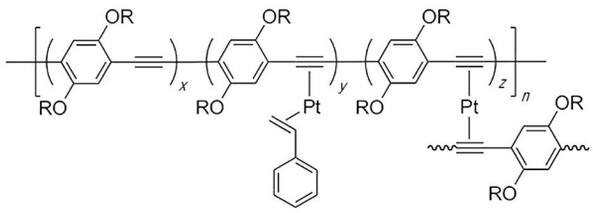

(a) Pt(Ⅱ)聚炔分子结构　(b) 太阳能电池结构示意图　(c) 太阳能电池原理示意图

图4　Pt(Ⅱ)聚炔与太阳能电池

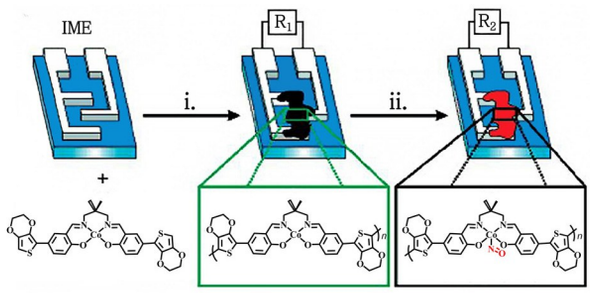
Fig. 4　Polyplatinynes and solar cells

## 1.3　导电材料

考虑到金属状态的高电导率($\sigma$>$10^2$ S/cm)，人们最初就有了将金属加入以提高有机聚合物导电率的想法。2002年，WEDER和同事就已经报道了将过渡金属元素与聚对苯乙炔进行交联。这项工作目的是通过改善链间相互作用来提高材料中电荷载流子的迁移率。选择的金属是Pt(0)，因为它能与聚对苯乙炔形成稳定的双炔配合物，其良好的π-接受性能将促进材料共轭。随着铂的引入，空穴和电子迁移率明显增加[图5(a)][23]。通过对金属有机高分子材料传导机制的基本理解，SWAGER等已经开发出可以通过电阻率变化来感知特定分析物的材料[24]。这一功能是依赖于这些金属有机化合物可逆结合小分子的能力，分析物的存在将改变电子沿着聚合物链传输的效率，从而改变导电率。如图5(b)就是一个用来检测NO的传感器，当NO与钴结合时电阻率下降，检测限低至$1\times10^{-6}$。




(a) 双炔配合物



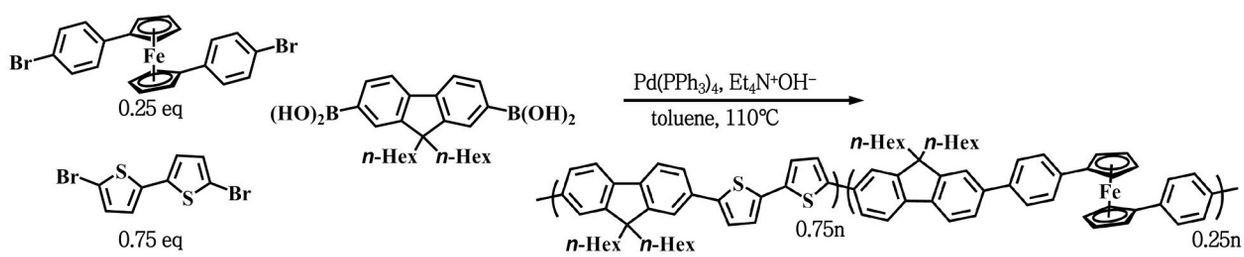

(b) NO传感器

图5 聚铂炔与传感器

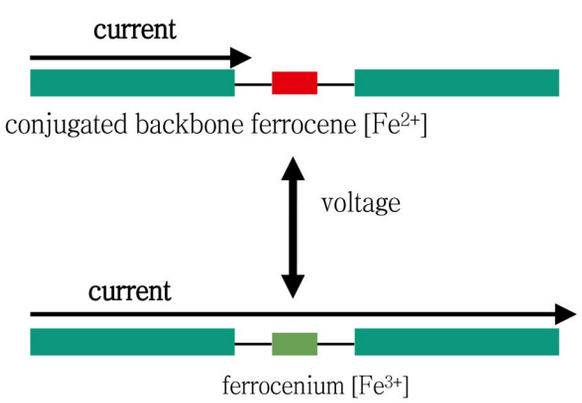
Fig. 5 Polyplatinynes and sensors

## 1.4 信息存储

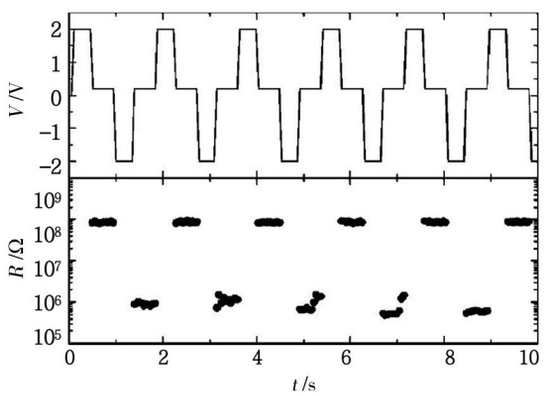
在电路小型化中可以取代宏观导线导电材料的研制对于纳米电子学的发展是必不可少的。其中一个候选者便是DNA，因为它已经具有出色的自组装和分子识别能力，因此在纳米尺度上具有很大的模型化潜力。更重要的是，人们已经证明，用$Zn^{2+}$离子取代每个碱基对的亚氨基质子，可以将原为宽禁带半导体的电导率提高到与金属类似的值[25]。集成电路器件密度的不断提高依赖于组件的进一步小型化。CHOI等人通过在聚二噻吩-9，9-二己基芴中随机加入二茂铁基，制备了一种记忆材料[26]。二茂铁已知具有可逆的氧化还原特性，因此可以提供一种动态平衡，这是其记忆应用的一个先决条件。记忆元件是通过将金属有机高分子材料涂覆在氧化铟锡（ITO）电极上，然后真空蒸镀LiF层和铝阴极，最终制备得到的。通过对ITO施加1.9 V偏压，该装置可从低传导状态转换为高传导状态。在该条件下，Fe（Ⅱ）中心首先表现为氧化状态，直到施加反向偏压才会被还原。该装置表现出优良的稳定性，在经过100多个周期循环后，电流开关比仍能维持在$10^3$（图6）。




(a) 材料合成路径




(b) 记忆材料工作原理示意图




(c) 记忆材料周期循环测试

图6 材料合成与记忆性能测试

Fig. 6 Material synthesis and memory performance test

## 1.5 液晶材料

金属有机聚合物液晶材料由于其具应用前景的综合性能，而引起了人们广泛关注。研究较多的是含金属刚性棒状聚炔，它们在溶液中呈液晶态[27]。之前已被证明有溶致液晶效果的金属与聚合物的结合曾被用来实现调控材料颜色[28]。制备液晶金属高分子的另一个动机是金属的引入为这些分子在磁场中排列提供了额外的潜力。众所周知，液晶有机聚合物在磁场中可以获得定向分子取向，因此，当高磁化率顺磁性金属离子也加入到聚合物中时，这一过程似乎更容易实现[29]。二茂铁的化学可逆氧化和还原过程也被用于制备液晶聚合物。二茂铁在中性条件下会使含金属聚合物的合成变得容易，在温和条件下，这些聚合物又可以被氧化成离子聚合物或聚

合物电解质，从而使聚合物链的其余部分完好无损。一旦氧化，产生的离子聚合物聚体中带相反电荷的部分就会聚集在一起，导致材料所表现出的物理性质发生变化，包括中间相转变。这一功能的潜在优势是将二茂铁基并入聚合物侧链，而不是主链。因为如果二茂铁基并入聚合物主链后似乎会阻止大粒径离子的聚集，从而就看不到材料物理性质的改变。图7所示的是液晶金属有机高分子材料。

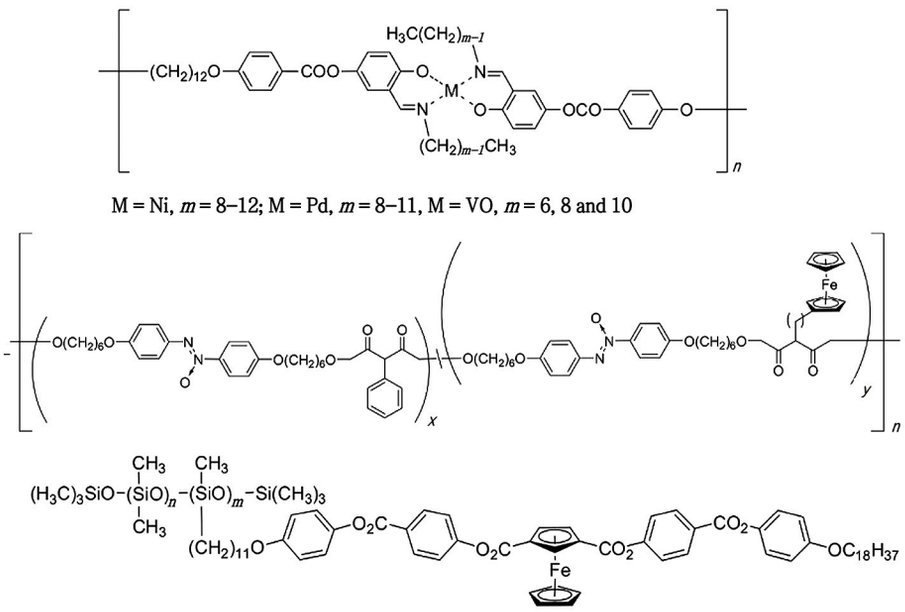
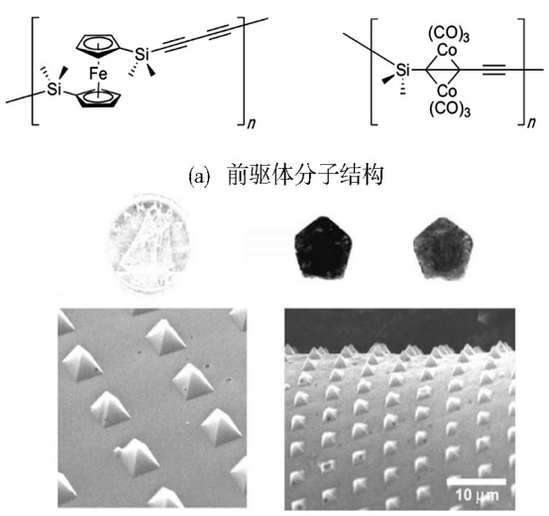



图7　几种液晶金属有机高分子材料

Fig. 7　Several liquid crystal organometallic polymer materials

### 1.6　功能陶瓷材料的前驱体

金属复合陶瓷是一种具有多种用途的非金属耐火材料。然而，将这些材料加工成所需形状和图案需要高温，这是一个严峻的挑战。因此，使用金属聚合物前驱体，使其易于加工成所需形式，然后热解生成特定形状/图案的陶瓷产品，是解决这一问题的一种有效方法。在20世纪90年代初，CORRIU等人证明，聚硅二乙炔与一系列过渡金属氧化物的复合材料允许在相对低温进入相应的β-SiC/金属碳化物陶瓷[30]。根据总反应化学计量学原理来制备聚合物与氧化物的混合物，随后对其进行了加热。这导致聚合物链在二聚体单元上的交联，随后产生的基体被还原为SiC和4种等价物C。以前曾证明，这两个步骤都是在没有金属氧化物的情况下进行的。经过进一步加热，金属氧化物发生相应碳化反应而形成金属碳化物，最重要的是在较低温度下进行。结果表明，碳硅烷基体分解过程中金属氧化物颗粒包覆是提高还原过程效率的重要因素。考虑到这种效应在聚合物-金属氧化物复合材料中的表现，金属中心与聚硅二乙炔之间的反应速度随着这两个组分的紧密连接而进一步提高似乎是合理的。另一项重大进展是螺环硅铁辉石的热聚合，它提供了交联的前驱体聚合物网络，这可以以较高陶瓷产率(90%)热解，并保留前驱体的形状[31](图8)。




(a)　前驱体分子结构

(b)　前驱体形状

图8　功能陶瓷材料前驱体

Fig. 8　Precursor of functional ceramic material

### 1.7　纳米光刻与纳米科学的应用

经研究发现，含有金属的均聚物对紫外线和电子束很敏感，但是对等离子体具有抵抗力，可以在表面图案化方面得到应用。例如，甲基丙烯酸酯修饰的聚二茂铁硅烷便可用紫外光进行表面图案化处理[32]。与钴团簇样品也可以通过电子束直接光刻来形成图案类似，随着研究的发展，热处理产生了含有FeCo合金纳米粒子的磁性图案，这在自旋电子器件

中可能证明是有用的[33-34]。LENNOX 和同事已经证明,在含金聚合物的薄膜上直接电子束写入,然后再进行热解开发环节,可以获得纳米金的阵列(图 9)[35]。他们还描述了利用 Ru 团簇聚合物[36]和铜聚合物[37]直接写入应用的方法。

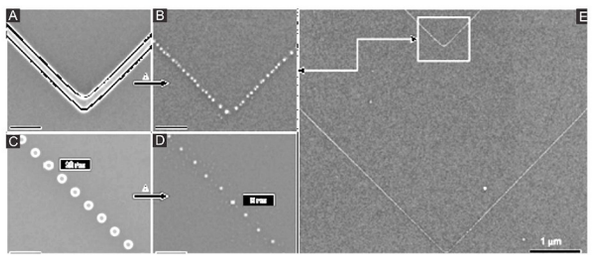



图 9　纳米金阵列扫描电镜图

Fig. 9　Scanning electron microscope images of nanoparticle arrays of Au

含金属嵌段共聚物在纳米光刻领域引起了广泛的关注。SCHUBERT 和同事使用金属超分子二嵌段共聚物来制备生成纳米多孔薄膜[38]。结果表明,通过在 PS 基体中注入一层厚度约为 74 nm 的薄膜,形成了自发取向的高分子柱状结构(图 10)。

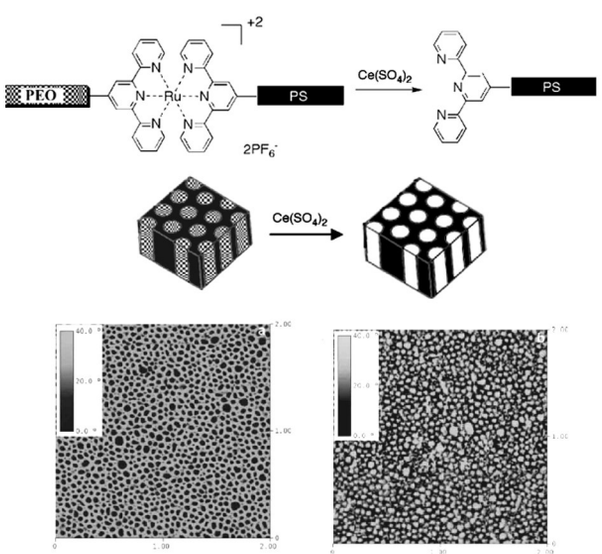



图 10　金属超分子二嵌段共聚物制备纳米多孔薄膜

Fig. 10　Preparation of nanoporous films by metal supramolecular diblock copolymers

## 1.8　刺激响应材料

对外界刺激响应的高分子材料也是科研工作者十分感兴趣的[39-41]。高分子材料中金属的存在为这一领域提供了许多独特的机会。之前已经探讨了具有氧化还原活性的聚二茂铁硅烷材料的刺激响应行为。例如,VANCSO 和同事制备了聚合程度不同(DP=25、50 和 100)的聚二茂铁硅烷样品,硫醇基作为链端[42]。由此产生的硫醇终止的聚二茂铁硅烷大分子随后在金基板上自组装以获得单分子层。结果表明,通过施加对应于第一次氧化过程的电位,然后在第二次氧化过程中施加相应电位,薄膜厚度可以以电化学方式递增。总体上,可观察到 15% 的增加,并可通过施加还原电位恢复原来的厚度。单层厚度的增加是由于聚合物在氧化过程中电荷密度的增加所致。进一步的研究提供了一种方法,通过这种方法可以将单个大分子连接到金衬底上,实现相互间虚拟隔离[43]。这一进展使得单分子力学性能可以通过单分子力谱来研究。该技术允许通过端硫醇端聚二茂铁基硅烷将原子力显微镜尖端与金基片连接起来,从而获得大分子的拉伸性能测试图。具体模型见图 11。

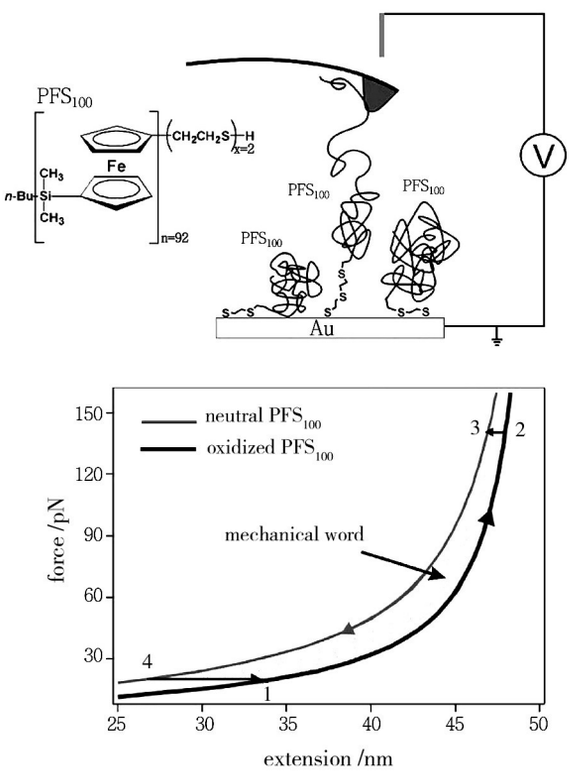
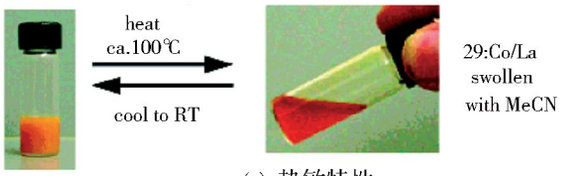


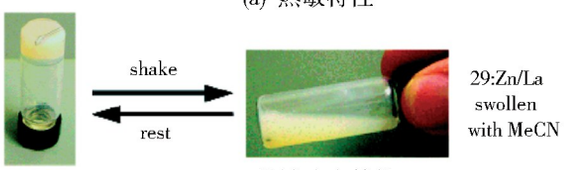

图 11　显微镜尖端与基片连接模型及分子拉伸性能图

Fig. 11　The model diagram of connecting the tip of AFM with the substrate, and the force and extension diagram of macromolecule.

金属离子的引入也使得某些有机高分子材料表现出热敏特性,这是因为它们在加热时经历了可逆的凝胶-溶胶转变[图 12(a)]。而且在机械压力作用下,它们也表现出明显响应[图 12(b)]。由 $Zn^{II}$ 和 $Eu^{III}$ 离子组成的凝胶被报道有光致发光性能,这与吡啶基配体的存在有关。这一性质随后被用来监测凝胶对化学刺激的响应,而甲酸的加入会导致凝胶结构的破坏,造成发光的猝灭[39]。




(a) 热敏特性




(b) 机械响应特性

图 12　金属有机高分子材料刺激响应性能

Fig. 12　Stimuli-responsive properties of organometallic polymers

## 2　展望

由于金属有机高分子材料解决了系间穿越的禁阻问题，能同时利用单重态和三重态发光，实现了电致发光100%的内量子效率，这极大地优化了能量利用，同时也为某些前沿领域（例如，电泵浦激光）的进一步研究提供了可能。能源问题一直都在世界范围内受到较大关注，而太阳能电池的发展不仅有助于人类在未来面对能源危机，而且还将缓解由于大量化石能源燃烧造成的环境污染问题。随着科研工作者的不断研究，金属有机高分子材料应用于太阳能电池所获得的光电转换效率不断提升，在光伏材料领域占据着重要地位。在后续的研究中，研究者们将致力于设计、合成与太阳光谱范围有更高重合度、载流子的迁移率更高的新的聚合材料，以实现制造高效率、低成本的光伏器件。刺激响应材料也被称作“智能”材料，由于这类材料可以感受外部环境的变化，如温度、光照、压力、pH值，或一些特定物质，从而导致这些大分子的物理化学特性和功能状态发生较大转变，同时向外部反馈一些可检测或可视的信号，利用这种功能行为的变化可以制备出不同的功能材料，使得它们成为研究热门。大量的研究结果表明，刺激响应聚合物在纳米材料科学、生命科学及临床医学领域中有着广泛的应用前景，同时也对材料的灵敏度、特异性等方面提出了更高的要求。

尽管如此，在这一迅速扩大的领域，充满机遇的同时也面临着许多挑战。例如，更多新型有机高分子的设计对合成手段也提出了更高的要求；同时，在材料使用过程中如何保证材料的稳定性和使用寿命也是研究的热点问题。

## 参考文献

[1] ARIMOTO F S, HAVEN A C. Journal of the American Chemical Society[J]. Chem. Soc., 1995, 77(23): 6295-6297

[2] NEUSE E W, ROSENBERG H J. Macromol[J]. Sci. Rev. Macromol Chem., 1970, 4(1): 1.

[3] SONOGASHIRA K, TAKAHASHI S, HAGIHARA N. A new extended chain polymer, poly[trans-bis (tri-n-butylphosphine) platinum 1, 4-butadiynediyl][J]. Macromolecules, 1977, 10(4): 879-880.

[4] ODIAN G. Principles of polymerization, wiley interscience[M]. Hoboke(NJ), 2004: 144-166.

[5] REN R, WANG Y, LIU D, et al. Facile preparation of a novel nickel-containing metallopolymer via RAFT polymerization [J]. Designed Monomers and Polymers, 2017, 20(1): 300-307.

[6] SCHUBERT U S, ESCHBAUMER C. Macromolecules containing bipyridine and terpyridine metal complexes: towards metallosupramolecular polymers [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2002, 41(16): 2892-2926.

[7] WHITTELL G R, HAGER M D, SCHUBERT U S, et al. Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers[J]. Nature Materials, 2011, 10(3): 176.

[8] HO C L, WONG W Y. Metal-containing polymers: facile tuning of photophysical traits and emerging applications in organic electronics and photonics [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2011, 255(21-22): 2469-2502.

[9] BALDO M A, O'BRIEN D F, YOU Y J, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices[J]. Nature, 1998, 395(6698): 151-154.

[10] HOLDER E, LANGEVELD B M W, SCHUBERT U S. New trends in the use of transition metal-ligand complexes for applications in electroluminescent devices [J]. Advanced Materials, 2005, 17(9): 1109-1121.

[11] ULBRICHT C, BEYER B, FRIEBE C, et al. Recent developments in the application of phosphorescent iridium (III) complex systems[J]. Advanced Materials, 2009, 21(44): 4418-4441.

[12] WANG J, HE Q, WANG C, et al. Coordination-driven micellelization of block copolymers with gold(I)complexes induces remarkable phosphorescence enhancements with reversible mechanochromism[J]. Soft Matter, 2018, 14(1): 31-34.

[13] SHUNMUGAM R, TEW G N. Polymers that contain ligated metals in their side chain: Building a foundation for functional materials in opto-electronic applications with an emphasis on lanthanide ions [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2008, 29(16): 1355-1362.

[14] BINNEMANS K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(9): 4283-4374.

[15] BüNZLI J C G, ELISEEVA S V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(6): 824-842.

[16] STECKLER T T, FENWICK O, LOCKWOOD, et al. Near-infrared polymer light-emitting diodes based on low-energy gap oligomers copolymerized into a high-gap polymer host[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2013, 34(12), 990-996.

[17] FU G, GUAN J, LI B, et al. An efficient and weak efficiency-roll-off near-infrared (NIR) polymer light-emitting diode (PLED) based on a PVK-supported $Zn^{2+}$-$Yb^{3+}$-containing metallopolymer [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(15): 4114-4121.

[18] BRABEC C J, GOWRISANKER S, HALLS J J M, et al. Polymer-fullerene bulk-eterojunction solar cells [J]. Advanced Materials, 2010, 22(34): 3839-3856.

[19] BEAUJUGE P M, AMB C M, REYNOLDS J R. Spectral engineering in π-conjugated polymers with intramolecular donor-acceptor interactions[J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43(11): 1396-1407.

[20] QIN P L, YANG G, REN Z, et al. Stable and efficient organo-metal halide hybrid perovskite solar cells via π-conjugated lewis base polymer induced trap passivation and charge extraction [J]. Advanced Materials, 2018, 30(12), 1706126.

[21] WONG W Y, HO C L. Organometallic photovoltaics: a new and versatile approach for harvesting solar energy using conjugated polymetallaynes[J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43(9): 1246-1256.

[22] WONG W Y, WANG X Z, HE Z, et al. Metallated conjugated polymers as a new avenue towards high-efficiency polymer solar cells[J]. Nature Materials, 2007, 6(7): 521.

[23] KOKIL A, SHIYANOVSKAYA I, SINGER K D, et al. High charge carrier mobility in conjugated organometallic polymer networks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(34): 9978-9979.

[24] HOLLIDAY B J, SWAGER T M. Conducting metallopolymers: the roles of molecular architecture and redox matching[J]. Chemical Communications, 2005(1): 23-36.

[25] RAKITIN A, AICH P, PAPADOPOULOS C, et al. Metallic conduction through engineered DNA: DNA nanoelectronic building blocks[J]. Phys. Rev. Lett., 2001, 86(16): 3670-3676.

[26] CHOI T L, LEE K H, JOO W J, et al. Synthesis and nonvolatile memory behavior of redox-active conjugated polymer-containing ferrocene [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(32): 9842-9843.

[27] TAKAHASHI S, MURATA E, KARIYA M, et al. A new liquid-crystalline material. transition metal-poly (yne) polymers[J]. Macromolecules, 1979, 12(5): 1016-1018.

[28] HANABUSA K, KOBAYASHI C, KOYAMA T, et al. Functional metal-porphyrazine derivatives and their polymers, 15. Synthesis and properties of poly (γ-benzyl-l-glutamate) s containing covalently bound metalphthalocyanine moieties in the side chains [J]. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1986, 187(4): 753-761.

[29] 林展如,胡汉杰. 新颖的二茂金属有机高分子铁磁体[J]. 自然科学进展, 1997(1): 29-34.

LIN Z R, HU H J. Novel ferrocene organic polymer ferromagnet[J]. Progress in Natural Science, 1997(1): 29-34.

[30] CORRIU R, GERBIER P, GUÉRIN C, et al. Thermische umwandlung von poly [(silylen)-diacetylen]-metalloxid-verbundstoffen: ein neuer weg zu β-SiC-MC-keramiken[J]. Angewandte Chemie, 1992, 104(9): 1228-1230.

[31] MACLACHLAN M J, GINZBURG M, COOMBS N, et al. Shaped ceramics with tunable magnetic properties from metal-containing polymers[J]. Science, 2000, 287(5457): 1460-1463.

[32] CYR P W, RIDER D A, KULBABA K, et al. Photopatternable metallopolymers: photo-cross-linking and photolithography of polyferrocenylsilane methacrylates [J]. Macromolecules, 2004, 37(11): 959-3961.

[33] CLENDENNING S B, AOUBA S, RAYAT M S, et al. Direct writing of patterned ceramics using electron - beam lithography and metallopolymer resists[J]. Advanced Materials, 2004, 16(3): 215-219.

[34] CLENDENNING S B, HAN S, COOMBS N, et al. Magnetic ceramic films from a metallopolymer resist using reactive ion etching in a secondary magnetic field[J]. Advanced Materials, 2004, 16(4): 291-296.

[35] CORBIERRE M K, BEERENS J, BEAUVAIS J, et al. Uniform one-dimensional arrays of tunable gold nanoparticles with tunable interparticle distances[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(11): 2628-2631.

[36] JOHNSON B F G, SANDERSON K M, SHEPHARD D S, et al. Electron-beam induced formation of nanoparticle chains and wires from a ruthenium cluster polymer [J]. Chemical Communications, 2000(14): 1317-1318.

[37] RICKERBY J, SIMON A, JEYNES C, et al. 1, 1, 1, 5, 5, 5-Hexafluoroacetylacetonate copper(I) poly (vinylsiloxane) s as precursors for copper direct-write[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(10): 2489-2498.

[38] FUSTIN C A, LOHMEIJER B G G, DUWEZ A S, et al. Nanoporous thin films from self-assembled metallo - supramolecular block copolymers [J]. Advanced Materials, 2005, 17(9): 1162-1165.

[39] RUSSELL T P. Surface-responsive materials [J]. Science, 2002, 297(5583): 964-967.

[40] KAMAL B, MRIDULA N, PRIYADARSI D. Amino acid-derived stimuli-responsive polymers and their applications [J]. Polymer Chemistry, 2018(9): 1257-1287.

[41] SHI W, CUI S, WANG C, et al. Single-chain elasticity of poly (ferrocenyldimethylsilane) and poly (ferrocenylmethylphenylsilane)[J]. Macromolecules, 2004, 37(5): 1839-1842.

[42] PéTER M, HEMPENIUS M A, KOOIJ E S, et al. Electrochemically induced morphology and volume changes in surface-grafted poly (ferrocenyldimethylsilane) monolayers[J]. Langmuir, 2004, 20(3): 891-897.

[43] WENG W, BECK J B, JAMIESON A M, et al. Understanding the mechanism of gelation and stimuli-responsive nature of a class of metallo-supramolecular gels[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(35): 11663-11672.