

特约专栏

不饱和聚碳硅烷的研究进展

孙维朋, 顾竹灵, 高占臣, 吕素芳, 蒋剑雄, 张飞豹

(杭州师范大学 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 311121)

摘 要: 不饱和聚碳硅烷因其主链结构中具有硅和共轭基团交错的结构, 具有良好的热稳定性、可溶性、易加工、低毒性等系列重要的物理和化学性质, 在半导体材料、有机电致发光材料、陶瓷前驱体、耐热材料、光伏材料等诸多领域显示出广阔的应用前景, 因此针对不饱和聚碳硅烷的研究一直是有机硅高分子领域的研究热点。总结了近年来不饱和聚碳硅烷的研究进展的同时, 对不饱和聚碳硅烷的合成方法进行了详细综述, 包括硅氢加成反应、Heck 反应及 Wittig 反应等, 并介绍了不饱和聚碳硅烷在光电材料、电致发光等方面的应用情况。

关键词: 不饱和聚碳硅烷; 硅氢加成; 共轭基团; 聚合物; 有机电致发光

中图分类号: O634.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)03-0178-07

Recent Advances of Unsaturated Polycarbosilane

SUN Weipeng, GU Zhuling, GAO Zhanchen, LV Sufang, JIANG Jianxiong, ZHANG Feibao

(Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology, Ministry of Education, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China)

Abstract: Unsaturated polycarbosilanes composed of silicon and conjugated groups are ideal and promising candidate for semiconductors, organic electroluminescence, ceramic precursors, heat-resistant materials and photovoltaic materials, due to their high thermal stability, good solubility, easy processability and low toxicity attributes. Therefore, unsaturated polycarbosilanes have long been the research focus in the field of silicone materials. This paper firstly summarizes the recent research progress and synthesis methods of unsaturated polycarbosilanes, including hydrosilylation reaction, Heck reaction and Wittig reaction. Finally, the application of unsaturated polycarbosilanes in photovoltaic and organic electroluminescence are introduced.

Key words: unsaturated polycarbosilane; hydrosilylation; conjugated groups; polymer; organic electroluminescence

1 前 言

聚碳硅烷是一类有机硅高分子化合物, 其主链一般由硅和碳原子交替组成, 硅和碳原子上连接有氢或有机基团, 分子链为线形或支化结构^[1]。自 Yajima 等^[2]证明了聚碳硅烷高温裂解可以制备碳化硅以来, 聚碳硅烷的合成和应用逐渐成为研究和应用的热点。20 世纪 80 年代, 国防科技大学提出常压热裂解合成聚碳硅烷的新方法^[3], 聚碳硅烷作为 SiC 陶瓷基复合材料的前驱体备受

关注。此外, 聚碳硅烷在生活上的应用十分广泛, 包括污水处理^[4]、耐磨涂料^[5]、防氧化^[6]、抗老化材料^[7]、过滤烟炉^[8]、无涂料防污渔网^[9]等多个领域。不饱和聚碳硅烷是聚碳硅烷的一个重要组成部分^[1], 当在聚合物主链中引入共轭的 C=C 双键时, 高能阶 Si 的 σ -成键轨道与共轭系统的 π^* 反键轨道能够发生 σ - π 相互作用^[10], 尤其当硅链越长时, 在聚合物的主链上 σ - π 共轭现象就越明显, 这种共轭现象拓宽了聚碳硅烷的研究范围, 不仅仅可用于陶瓷前驱体、耐热材料等, 还可以用于光伏材料、电致发光材料、导电材料等, 是一类潜力巨大的功能高分子材料。以前对聚碳硅烷的研究综述主要聚焦于聚碳硅烷的合成方法及其作为 SiC 陶瓷材料的前驱体的研究。纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料在航空航天、空间技术、能源技术、化工、交通工业等领域具有广阔的应用前景^[11], 本文总结了近年来不饱和聚碳硅烷的合成方法, 并对其在太阳能电池^[12]、发光材料^[13]、金属离

收稿日期: 2018-02-01

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目 (No. LY18B040003); 高层次留学回国人员 (团队) 在杭创业创新资助项目

第一作者: 孙维朋, 男, 1994 年生, 硕士研究生

通讯作者: 张飞豹, 男, 1976 年生, 博士, 硕士生导师, Email: feibaozhang@hznu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.03.03

子识别^[14]等方面的应用进行了综述。

2 不饱和聚碳硅烷的合成方法

不饱和聚碳硅烷由于结构的特殊性,主链上含有共轭基团,合成反应往往需要由特定的单体聚合而成。现有文献报道的合成方法主要有:硅氢加成法^[15]、Heck反应法^[16, 17]、Wittig反应法^[10]等,其中硅氢加成法是目前合成聚碳硅烷最常用的方法。

2.1 硅氢加成聚合

2.1.1 硅氢加成反应机理简介

硅氢加成反应是制备 Si-C 键最重要的反应之一,对许多含有如脂基、腈基、胺基、酰胺、硝基、醚等基团的化合物都能进行反应,并且反应条件温和。比较常用的催化剂^[18]主要有铂^[19]、钨^[20]、钨^[21]、镍^[22]、钨^[23]等的配合物催化剂,其具有高活性和高选择性的特点。

最早被广泛认可的硅氢加成反应机理由 Chalk 和 Harrod 提出^[24]。这种机理最初源于对氯铂酸作为 Pt 催化剂的研究,其与其他过渡金属络合物催化剂的作用提供了定性合理的概括,炔烃发生硅氢加成反应机理如图 1 所示。

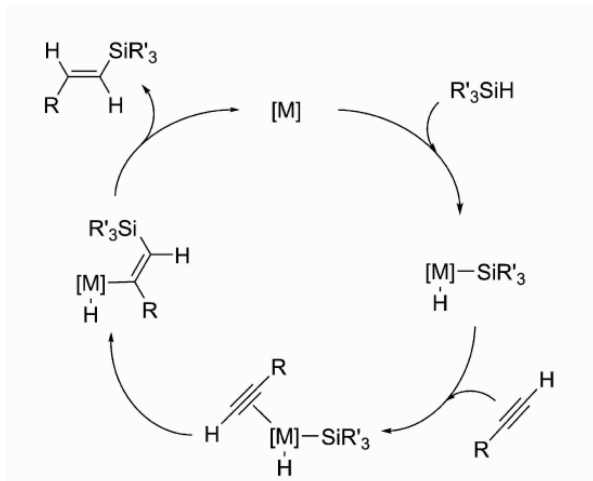


图1 Chalk 和 Harrod 所提出的硅氢加成的反应机理^[24]

Fig. 1 The mechanism of hydrosilylation proposed by Chalk and Harrod^[24]

随后, Ojima 等^[25]提出了一种新的机理(如图 2 所示),在迁移插入步骤中,甲硅烷基首先发生金属化之后,再进行 E/Z 异构化。由于甲硅烷基和取代的金属原子之间的立体排斥,(Z)-甲硅烷基亚乙烯基中间体容易异构化为热力学有利的(E)-甲硅烷基亚乙烯基络合物。

2.1.2 硅氢加成制备不饱和聚碳硅烷

对炔烃的硅氢加成一般有两种方式:第一类是同时含有硅氢和炔烃的化合物的自聚反应;第二类是二氢硅烷与二炔烃的共聚反应。

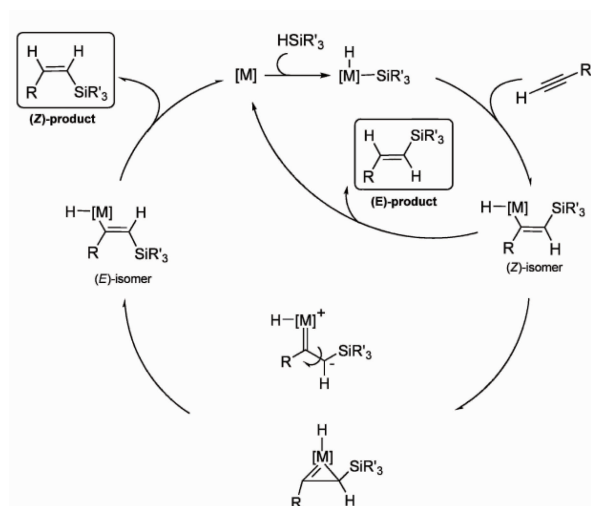


图2 选择性炔烃硅氢加成的 Crabtree-Ojima 机理^[25]

Fig. 2 The Crabtree-Ojima mechanism for hydrosilylation^[25]

2.1.2.1 同时含有硅氢和炔烃的化合物的自聚反应

Barton 等^[26]用 CPA (Chloroplatinic acid) 催化聚合,得到了均聚的聚合物 1,反应式如图 3,这类反应单体和反应的条件比较简单,得到的聚合物结构也相对规整。

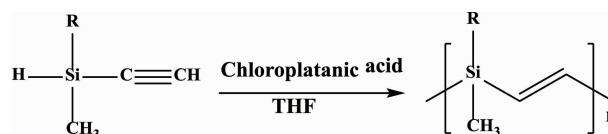
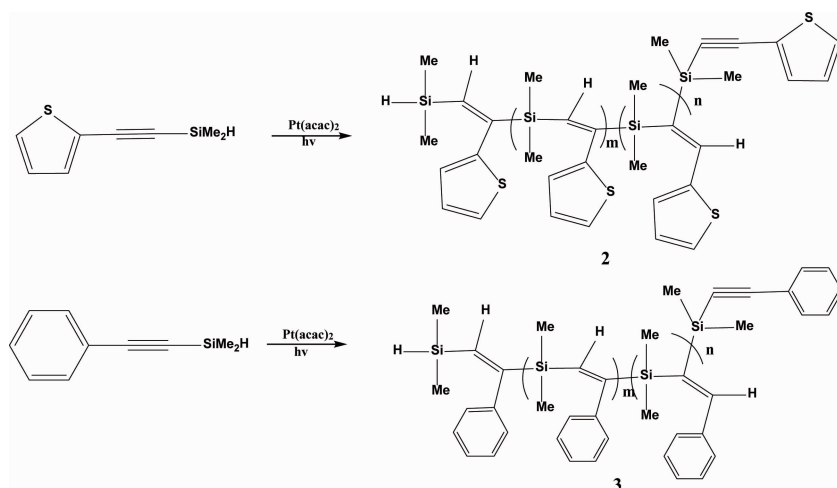


图3 炔烃的均聚反应^[26]

Fig. 3 Homopolymerizing reaction of alkyne^[26]

Xiao 等^[27]报道了类似的硅氢加成反应,得到了超支化聚碳硅烷,显然硅氢加成反应不仅能用来合成线性的聚合物,还可以合成具有复杂结构的树状聚合物。Kim^[28]合成了相应化合物的邻、间、对的构型,并用这些化合物进行自聚反应,发现间位和对位的单体自聚后能产生线性的聚合物,但邻位的单体不能产生线性的聚合物。另外,单体反应温度不同,得到的聚合物结构也有差别,比如 THF 加热回流下得到的主链是由硅亚甲基和碳原子组成的,而常温条件下得到的是偶联产物。

在 Neckers 等^[29]的文章中报道了用图 4 所示的化合物进行自聚得到聚合物 2 和 3,在这两个化合物中硅亚甲基和乙炔基是相邻的,中间不像其它的化合物那样有芳环分隔开。这样的化合物硅氢加成自聚得到的产物主链是硅亚甲基和乙烯基交替组成的聚合物,相应的芳环成为了以硅碳为主链的聚合物上的取代基。这个反应的反应条件与其他反应的条件不同在于使用了辐射波长为 350 nm 的光反应器(Rayonet reactor)来进行反应。

图4 合成聚碳硅烷^[29]Fig. 4 Synthesis of polycarbosilane^[29]

2.1.2.2 二氢硅烷与二炔烃的共聚反应

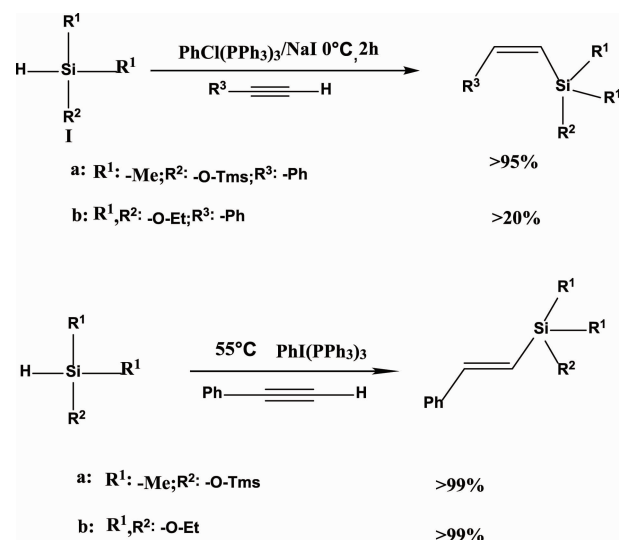
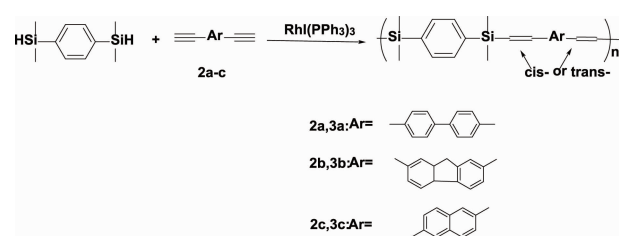
Kim 等^[30]报道了二氢硅烷与二炔烃化合物的硅氢加成反应,这类反应相对比较简单,反应所需的硅烷可以买到,聚合物的结构通常由硅烷上的取代基结构决定。当硅烷上的取代基为苯基时,主要以 β -加成产物为主。Yamashita 等^[31]报道 Pd-PCy₃体系可以有效地催化二氢硅烷与对位或间位的二乙炔基苯的硅氢化反应,反应速度较快,热重分析表明这些化合物具有较好的热稳定性。2012 年, Yamashita 等^[32]报道了具有亚甲硅烷基-亚乙烯基-亚苯基-亚乙烯基为骨架和三苯胺或含咪唑单元为侧链的聚碳硅烷可以通过 Pd-PCy₃催化来制备,并且对其光学和热力学进行分析,5% 的质量损失区间在 382 °C ~ 444 °C 之间,表明此聚合物具有相当高的热稳定性,可以作为新型的光电材料。

1998 年, Mori 等^[33]报道了 RhCl(PPh₃)₃/NaI 催化端炔硅氢化反应合成了含硅杂原子取代基的 E-和 Z-烯基硅烷。在 0 °C 下反应 2 h 生成的是 E-式产物,在 55 °C 下反应生成的是 Z-式产物(如图 5)。

随后, Mori 等^[34]在 2000 年报道了将上述催化剂用来催化双炔烃化合物和双硅氢化合物合成高分子聚合物,可以在控制反应条件下得到 E-式或 Z-式聚合物,并且对合成的过程进行了说明,如果硅氢化合物和炔烃同时加入,控温 60 °C 会得到 E-式产物;如果先加入溶剂,催化剂和硅氢化合物在 0 °C 下搅拌反应 1 h,再加入双炔烃化合物,反应 2 h 后升至室温,并在室温下继续反应,最后会得到 Z-式的产物。2004 年, Mori 等^[35]发现使用 [RhI(cod)]₂ 催化剂时,改变加料顺序,也可以控制反应立体构型,得到 E-式或 Z-式产物。

Kwak 等^[36]在控制硅氢反应产物构型方面也做了很

多工作。2004 年报道了用 RhI(PPh₃)₃^[37] 催化双炔烃化合物和双硅氢化合物的反应(如图 6),相应的反应如果在邻二氯苯溶剂中进行,150 ~ 180 °C 下会得到 cis-式的产物,而在甲苯溶剂中,0 °C 下,得到的聚合物为 trans-式

图5 RhCl(PPh₃)₃/NaI 催化的端炔硅氢加成反应^[33]Fig. 5 Hydrosilylation of terminal alkynes catalyzed by RhCl(PPh₃)₃/NaI^[33]图6 在 RhI(PPh₃)₃ 催化下合成 cis-和 trans-聚合物^[37]Fig. 6 Synthesis of cis- and trans- polymers by RhI(PPh₃)₃^[37]

的产物,并且发现在紫外光的照射下产物的构型会由 *cis*-构型转变成 *trans*-的构型。

Chen 等^[38]也报道了类似的反应,所使用的硅氢化合物与上文不同,硅亚甲基和芳环之间一般由乙烯基相连。但其单体合成相对比较困难^[39],先要合成硫缩醛,再将硫碳键断开形成碳碳双键,最后还原得到目标产物。在此基础上,他们组合成了一系列的硅乙烯基间隔的给受体交错的聚合物^[40]。

Perry 等^[41]报道了 1,3-双炔烃化合物与双硅氢化合物进行反应,得到了 *cis*, *cis*-2,3-双取代的 1,3-丁二烯的聚合物(如图 7)。

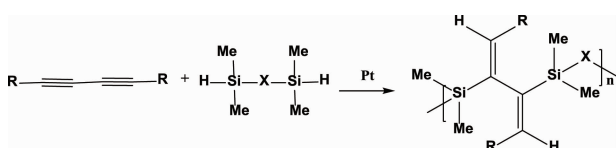


图 7 二炔化合物的硅氢加成反应^[41]

Fig. 7 Hydrosilylation of diynes^[41]

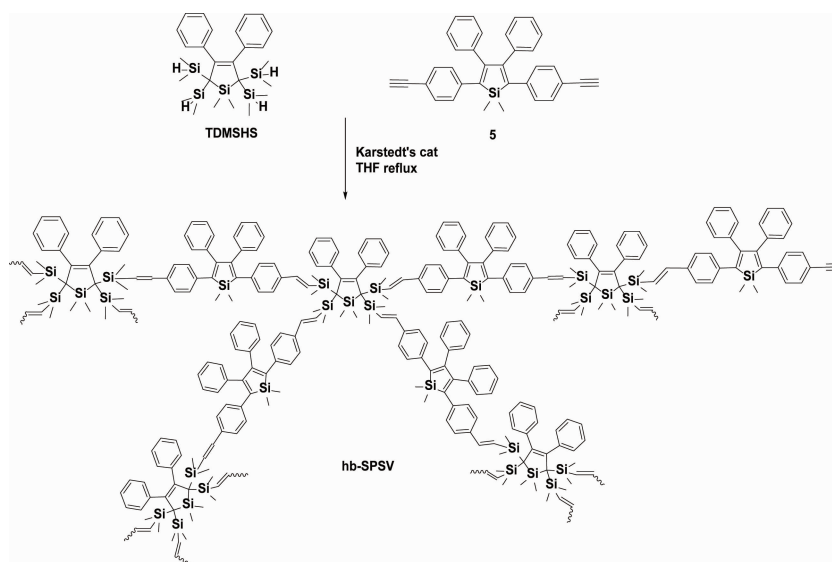


图 8 通过铂催化的 TDMHS 与 5 的硅氢加成合成含噻咯的超支化聚(甲硅基亚乙烯基)(hb-SPSV)^[44]

Fig. 8 Synthesis of hyperbranched poly(silylenevinylene) (hb-SPSV) with TDMHS and diethynylsilole by Karstedt's catalyst^[44]

2017 年, Bernard 等^[45]在烯丙基氢化聚碳硅烷(AHPCS)中引入硼元素,发现硼含量高的聚合物热解后更适合制备致密性好的陶瓷。同年, Ji 等^[46]制备了含/不含烯丙基的液态超支化聚合碳硅烷(LHBPCS),并在室温下通过紫外线辐射进行交联。 $-\text{Si}-\text{H}$ 、 $-\text{Si}-\text{H}_2$ 和烯丙基在紫外线照射过程中,相同紫外线辐射时间后,含有烯丙基的反应物,反应程度较高。可能发生的交联反应包括硅氢化反应、烯丙基聚合和脱氢偶联反应等。与传统的 LHBPCS 交联热处理相比,紫外线

Neckers 等^[29]利用 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 光催化剂催化过量的 4-二甲基硅基苯乙炔与 1,4-对二乙炔基苯(10:1)进行硅氢化反应,生成了具有良好光物理性质的聚合物。

2010 年, Sasano 等^[42]利用 1,4-二(3-乙炔基-9-呋唑基)苯与二氢硅烷在含有铑催化剂的甲苯溶液中反应,得到含呋唑的不饱和聚碳硅烷及其各种衍生物。2012 年, Zhao 等^[43]在 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 催化剂作用下,将含炔烃的噻咯与含苯、联苯等芳香官能团的硅氢化合物反应,得到具有很好热稳定性的聚合物。该聚合物在溶液中显示弱荧光,但在聚合体和薄膜状态下荧光较强,显示出一定的聚集诱导效应。在溶液和聚集态下,检测了该聚合物对爆炸物的传感性质,表明该聚合物具有很强的灵敏度,可用于爆炸物检测。同年, Zhao 等^[44]在 Karstedt's 催化剂作用下,通过 TDMHS 与二乙炔基噻咯反应制备了超支化聚合物(hb-SPSV)(如图 8 所示),该聚合物具有良好的荧光特性和热稳定性。其中 TDMHS 是首次合成,并且通过 X-ray 及光谱方法表征了其结构,该超支化聚合物可用于爆炸物检测。

辐射具有温度低、节约时间、提高不饱和基团的利用效率等优点。通过调节烯丙基含量,可以抑制 LHBPCS 中孔隙的形成并且热解后可以转化成无孔 SiC 陶瓷。另外,紫外线辐射交联不需要加入引发剂、反应性稀释剂和其他材料,是合成 LHBPCS 的良好交联方法。Zhong 等^[47]等也通过紫外线辐射法合成出 LHBPCS,在 1000 °C 热解得到化学计量比的 SiC 陶瓷,该 SiC 陶瓷在空气中、1400 °C 下依然具有良好的热稳定性。

2.2 Heck 反应制备不饱和聚碳硅烷

Heck 反应^[16, 17]主要是硅烯与卤代芳烃在 Pd 催化下反应, 偶联得到聚碳硅烷。图 9 所示的反应是利用 Heck 反应得到在主链中含有电子传输恶二唑和空穴传输咔唑部分的硅基交替不饱和聚碳硅烷, 测试了该聚合物的电致发光性质, 并利用该聚合物制备了 LED 器件。

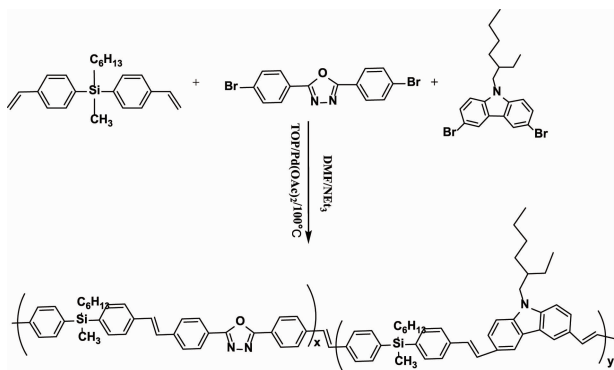


图 9 利用 Heck 反应合成不同组成的硅基共聚物^[16, 17]

Fig. 9 Synthesis of silicon-containing polymers by Heck reaction^[16, 17]

Ma 等^[48]报道了氯代吡啶亚胺与硅氢化合物, 在醋酸钯和磷配体存在的情况下反应成环, 其反应式如图 10 所示, 该产物相对于原料吡啶亚胺具有明显的红移, 单晶测量结果表明该产物基本为平面结构, 制备成 OFET 器件的迁移率约 $0.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

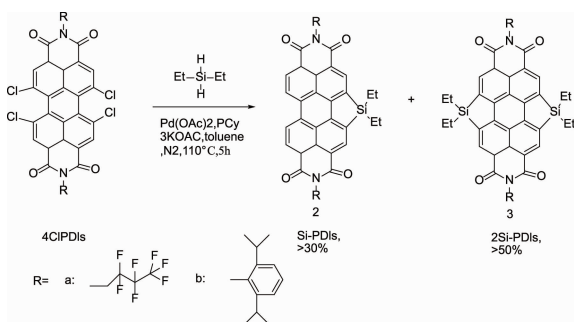


图 10 一锅法合成硅杂环戊二烯二酰亚胺^[48]

Fig. 10 Synthesis of sila-annulated perylene diimides by one-pot reaction^[48]

2.3 Wittig 反应制备不饱和聚碳硅烷

利用 Wittig 反应^[10]制备不饱和聚碳硅烷, 相关文献报道较少, 该反应主要是通过磷叶立德与醛反应聚合后得到不饱和聚碳硅烷。Kim 等^[49]利用含硅的磷盐与对苯二醛反应, 得到硅桥联的聚对苯乙烯类聚合物, 该聚合物可溶于常规的有机溶剂, 反应式如图 11 所示。

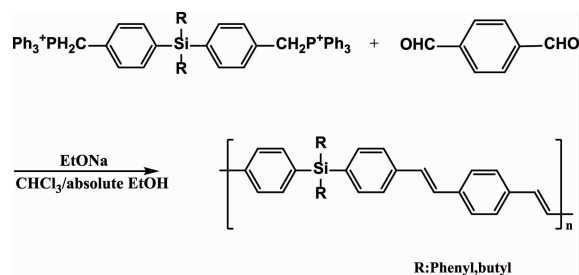


图 11 利用 Wittig 反应合成不饱和聚碳硅烷^[49]

Fig. 11 Synthesis of unsaturated polycarbosilanes by Wittig reaction^[49]

3 不饱和聚碳硅烷的应用

3.1 电化学中的应用

随着对聚碳硅烷研究的深入, 最近发现聚碳硅烷在电化学方面也有良好的性能。这方面的报道比较晚, 却体现了聚碳硅烷有着广泛应用价值。

近年来, 具有碳酸酯结构的聚合物作为固体聚合电解质(SPE)的基体备受关注。Tominaga 及其同事报道聚合物骨架中含有碳酸酯基团的聚(碳酸亚乙酯)^[50]及其衍生物^[51-53]在双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)的存在下表现出相对高的离子导电率。Mindemark 等^[54, 55]将柔性的聚碳酸酯作为 SPE 进行合成和检测。Grinstaff 和同事还合成了聚(乙醚-1,2-甘油碳酸酯)。这些结果表明, 具有碳酸酯结构的柔性聚合物是 SPE 的良好基质。

2012 年 Matsumoto 等^[56]制备了具有五元环状碳酸酯结构(SBMC)的硅杂环丁烷。通过聚合得到聚 SBMC, 通过线性扫描伏安法检测聚 SBMC 的电化学稳定性, 发现该聚合物可以用于普通的锂离子电池。2016 年, 该课题组^[57]又合成了每个重复单元具有一个或两个五元环状碳酸酯基团的聚碳硅烷, 并通过添加锂盐来检测其作为 SPE 的特性。发现这些聚合物的离子电导率随着 LiTFSI 添加量的增加而增加。这些聚合物/盐体系可以形成一种“盐电解质中的聚合物”, 表现出相当高的离子电导率。

3.2 太阳能电池给体材料

2014 年, Li 等^[58]通过 Suzuki 偶联反应合成以硅芴为电子给体单元、5-烷氧基-6-氟苯并噻二唑为电子受体单元、噻吩为间隔基的(D-A)型交替的共轭聚合物(如图 12)。将其用于聚合物太阳能电池, 氟原子的引入可降低聚合物 HOMO 和 LUMO 的能级进而提高开路电压。而在苯并噻二唑单元上引入柔性烷氧基链可以增加所得聚合物的溶解性而不干扰聚合物链在固态下的紧密堆积。基于 PC₇₁BM 的聚合物太阳能电池(PSC)转化效率高达 6.41%。

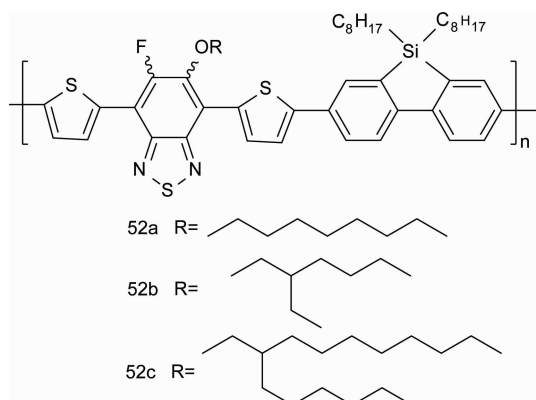


图 12 作为聚合物太阳能电池给体材料的聚合物结构示意图^[58]

Fig. 12 Structure of the polymers as donor materials of polymer solar cell^[58]

Ohshita 等^[59]最近把 DTC、DTS、DTG 分别自聚得到 3 种均聚物 (PDTC、PDTS、PDTG)，并测试了这 3 种均聚物的半导体性能，发现 PDTS 和 PDTG 具有典型的 P 型半导体性质和类似的载流子迁移率，而 PDTC 的载流子迁移率则较低 (如图 13)。

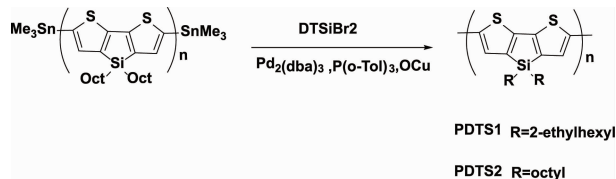


图 13 Stille 反应合成聚合物 PDTS^[59]

Fig. 13 Synthesis of PDTS by Stille reaction^[59]

3.3 发光材料

大多数有机发光材料在固态时会呈现发光效率下降甚至不发光的现象，即聚集淬灭现象，极大地限制了其应用范围，成为有机固体发光材料研究领域的难题。Lu 等^[60]将 Si 元素引入到三苯基苯等共轭结构中，制成超支化有机硅聚合物，这类超支化有机硅聚合物显示出良好的聚集诱导发光效应。

3.4 金属离子识别

Chen 等^[14]发现了图 14 所示结构能很好地进行光引发的电子转移，在不同的溶剂中速度为 $10.8 \sim 32.2 \text{ ns}^{-1}$ 。

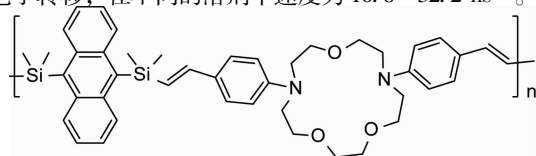


图 14 蒽作为发色团、含氮冠醚为识别单元的聚合物的结构^[14]

Fig. 14 The structure of the polymer containing anthracene as the fluorophore and aminostyrene as the quencher^[14]

这类分子能对特定金属离子进行一定的识别作用，如随着 Pd^{2+} 的加入，该化合物的溶液的荧光逐渐增强，可以对金属离子进行探测。

3.5 爆炸物探测

Sanchez 等^[61]合成了如图 15 所示的化合物，它们能对一些爆炸的化合物进行探测，如 TNT、DNT、PA、RDX、HMX、Tetryl、TNG 和 PETN，探测的量可以达到 $\text{pg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 级别。

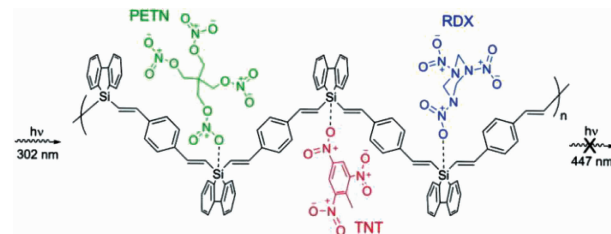


图 15 聚合物对爆炸物检测的机理示意图^[61]

Fig. 15 Schematic representation of explosive analyte binding events with polymers^[61]

4 结 语

近年来，不饱和聚碳硅烷由于其广泛的潜在应用获得了不同领域研究者的关注。不同于传统的由 Si-C-Si 键构成的聚碳硅烷材料，不饱和聚碳硅烷主链由共轭单元与硅共聚而成，硅上烷基的存在有利于增加聚合物的溶解度，且由于 Si-C 键比 C-C 键长，又增加了聚合物的柔性，共轭集团的存在又赋予了聚合物特殊的光物理性能，使得其不仅可以作为陶瓷前驱体，还可用作光致刻蚀剂、电导和光电材料、非线性光学材料以及有机电致发光器件的材料等。设计和开发新型的不饱和聚碳硅烷材料，并拓展其应用领域，如超支化聚合物有望被应用到生物医药领域作为药物载体和控制药物释放。还有把金属引入到聚合物中，增加陶瓷的产率和更高的热分解性。不饱和聚碳硅烷的这些性能对各方面的应用都具有潜在的价值，也是未来的研究热点。

参考文献 References

- [1] Birot M, Pillot J P, Dunogues J. *Chemical Reviews* [J], 1995, 95 (5): 1443 - 1477.
- [2] Yajima S, Hasegawa Y, Hayashi J, et al. *Journal of Materials Science* [J], 1978, 13(12): 2569 - 2576.
- [3] Song Maili (宋麦丽), Fu Likun (傅利坤). *Materials China* (中国材料进展) [J], 2013, 32(04): 243 - 248.
- [4] Wang Zhiying (王志英). *China*, 10604498. 9[P]. 2016 - 10 - 26.
- [5] Zhang Xianbing (张先兵). *China*, 10654386. 8[P]. 2017 - 03 - 29.
- [6] Wang Hu (王 虎). *China*, 10718858. 6[P]. 2017 - 09 - 22.
- [7] Wang Weigen (王维根). *China*, 10675137. 8[P]. 2017 - 5 - 31.
- [8] Xu Shengjie (余盛杰). *China*, 10736516. 9[P]. 2017 - 11 - 21.

- [9] Hu Wenlong(胡文龙). China, 10709987.7[P]. 2017-8-29.
- [10] Fang M C, Akira Watanabe A, Matsuda M. *Macromolecules* [J], 1996, 29(21): 6807-6813.
- [11] Cao Shiyi(曹适意), Wang Jun(王 军), Wang Hao(王 浩). *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展)[J], 2012, 31(8): 1745-1750.
- [12] Ohshita J, Kangai S, Yoshida H, et al. *Journal of Organometallic Chemistry*[J], 2007, 692(4): 801-805.
- [13] Sunaga T, Ishii J, Yanagibori S, et al. *European*, 1553119[P]. 2005-7-13.
- [14] Wang H W, Cheng Y J, Chen C H, et al. *Macromolecules* [J], 2007, 40(8): 2666-2671.
- [15] Hua Xiufang(华修芳), Li Chuanyang(李川阳), Cui Dongmei(崔冬梅). *Polymer Bulletin*(高分子通报)[J], 2016, (9): 203-226.
- [16] Paik K L, Baek N S, Kim H K, et al. *Macromolecules*[J], 2002, 35(18): 6782-6791.
- [17] Duan X B, Cai G P, Weber W P, et al. *Chinese Chemical Letters* [J], 2005, 16(3): 405-408.
- [18] Bai Ying(白 赢), Peng Jiajian(彭家建), Li Jiayun(厉嘉云). *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2011, 23(12): 2466-2477.
- [19] Buisine O, Berthon-Gelloz G, Brière J F, et al. *Chemical Communications*[J], 2005, 36(50): 3856-3858.
- [20] Truscott B J, Slawin A M Z, Nolan S P. *Dalton Transactions* [J], 2012, 42(1): 270-276.
- [21] Maifeld S V, Tran M N, Lee D. *Tetrahedron Letters*[J], 2005, 46(1): 105-108.
- [22] Ba L T, Pink M, Mindiola D J. *Organometallics*[J], 2009, 28(7): 2234-2243.
- [23] Han J W, Hayashi T. *Tetrahedron Asymmetry*[J], 2010, 21(18): 2193-2197.
- [24] Chalk A J, Harrod J F. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1965, 87(1): 583-597.
- [25] Ojima I, Clos N, Donovan R J, et al. *Organometallics* [J] 1990, 9(12): 3127-3133.
- [26] Pang Y, Ijadicaghsoodi S, Barton T J. *Macromolecules*[J], 1993, 26(21): 5671-5675.
- [27] Xiao Y, Wong R A, Son D Y. *Macromolecules*[J], 2000, 33(20): 7232-7234.
- [28] Kim D S, Shim S C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*[J], 2015, 37(13): 2263-2273.
- [29] Wang F, Kaafarani B R, Neckers D C. *Macromolecules* [J], 2003, 36(22): 8225-8230.
- [30] Kim D S, Shim S C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*[J], 1999, 37(15): 2933-2940.
- [31] Yamashita H, Leon M S D, Channasanon S, et al. *Polymer*[J], 2003, 44(23): 7089-7093.
- [32] Yamashita H, Suzuki Y, Rao T V. *Journal of Organometallic Chemistry*[J], 2012, 710(7): 59-67.
- [33] Mori A, Takahisa E, Kajiro H. *Chemistry Letters*[J], 1998, 27(5): 443-444.
- [34] Mori A, Takahisa E, Kajiro H, et al. *Macromolecules* [J], 2000, 33(33): 1115-1116.
- [35] Mori A, Takahisa E, Yamamura Y, et al. *Organometallics*[J], 2004, 23(8): 1755-1765.
- [36] Kwak G, Sumiya K I, Sanda F, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*[J], 2003, 41(22): 3615-3624.
- [37] Sumiya K I, Kwak G, Sanda F, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*[J], 2004, 42(11): 2774-2783.
- [38] Chen R M, Chien K M, Wong K T, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1997, 119(46): 11321-11322.
- [39] Chen R M, Luh T Y. *Tetrahedron*[J], 1998, 54(7): 1197-1206.
- [40] Cheng Y J, Luh T Y. *Chemistry A European Journal*[J], 2004, 10(21): 5361-5368.
- [41] Perry R J, Karageorgis M, Hensler J. *Macromolecules*[J], 2007, 40(11): 3929-3938.
- [42] Sasano T, Sogawa H, Tamura K, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*[J], 2010, 48(8): 1815-1821.
- [43] Zhao Z, Jiang T, Guo Y, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*[J], 2012, 50(11): 2265-2274.
- [44] Zhao Z, Guo Y, Jiang T, et al. *Macromolecular Rapid Communications*[J], 2012, 33(12): 1074-1079.
- [45] Schmidt M, Durif C, Acosta E D, et al. *Chemistry A European Journal*[J], 2017, 23(67): 17103-17117.
- [46] Ji P, Pei X, Miao Y, et al. *Advances in Applied Ceramics* [J], 2017, 116(8): 445-451.
- [47] Zhong X, Pei X, Miao Y, et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2017, 37(10): 3263-3270.
- [48] Ma Z, Xiao C, Liu C, et al. *Organic Letters*[J], 2017, 19(16): 4331-4334.
- [49] Kim H K, Ryu M K, Lee S M. *Macromolecules*[J], 1997, 30(4): 1236-1239.
- [50] Tominaga Y, Nanthana V, Tohyama D. *Polymer Journal*[J], 2012, 44(12): 1155-1158.
- [51] Nakamura M, Tominaga Y. *Electrochimica Acta* [J], 2011, 57(1): 36-39.
- [52] Nanthana V, Tominaga Y. *Kōbunshi Rombun Shū*[J], 2013, 70(1): 23-28.
- [53] Tominaga Y, Shimomura T, Nakamura M. *Polymer*[J], 2010, 51(19): 4295-4298.
- [54] Mindemark J, Imholt L, Brandell D. *Electrochimica Acta*[J], 2015, 175(2015): 247-253.
- [55] Mindemark J, Imholt L, Montero J, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*[J], 2016, 54(14): 2128-2135.
- [56] Matsumoto K, Endo T, Katsuda K, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*[J], 2012, 50(24): 5161-5169.
- [57] Matsumoto K, Kakehashi M, Ouchi H, et al. *Macromolecules* [J], 2016, 49(24): 9441-9448.
- [58] Li G W, Kang C, Gong X, et al. *Macromolecules* [J], 2014, 47(14): 4645-4652.
- [59] Ohshita J, Miyazaki M, Tanaka D, et al. *Polymer Chemistry*[J], 2013, 4(10): 3116-3122.
- [60] Lu P, Lam J W, Liu J, et al. *Macromolecular Rapid Communications*[J], 2010, 31(9-10): 834-839.
- [61] Sanchez J C, Urbas S A, Toal S J, et al. *Macromolecules*[J], 2008, 41(4): 1237-1245.