

· 快报 ·

## 金属主链高分子的量子化学计算\*

张义锋<sup>1†</sup> 曾凯雯<sup>1†</sup> 杨依蓓<sup>1</sup> 唐伟强<sup>2</sup> 彭慧胜<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup>聚合物分子工程国家重点实验室 复旦大学高分子科学系 先进材料实验室 上海 200438)

(<sup>2</sup>华东理工大学化学工程学院 化学工程国家重点实验室 上海 200237)

**摘要** 金属主链高分子是一类完全以金属原子作为主链的新材料,在光电、传感、电化学储能等领域都具有重要的应用前景.但是,如何获得具有较高分子量的金属主链高分子,仍然是一个挑战.本文通过密度泛函理论计算方法,对镍金属主链高分子进行了结构优化和稳定性分析,发现随着聚合物分子量的增加,镍金属主链高分子的单点能逐渐降低,说明高分子量的金属主链高分子具有稳定的分子构型.但是,随着分子量的进一步提高,计算量显著增加,密度泛函理论计算方法收敛困难.为此,本文进一步通过 Hartree-Fock 计算方法对该系列镍金属主链高分子进行了分子构型优化,得到了与密度泛函理论计算结果相似的规律,并且发现当分子量超过  $1 \times 10^4$  时,金属主链高分子仍然具有较高的结构稳定性.此外,这种电子离域在整个金属主链上的独特金属-金属的相互作用有利于实现电荷的高效传输;以金属原子为重复单元分子结构,有望实现金属和高分子材料性能的有效结合,可以获得较高的热失重温度和熵弹性.

**关键词** 金属主链, 镍原子, 高分子, 理论计算

金属主链高分子(metal-backboned polymer, MBP)是一类以金属原子为分子骨架的新型高分子材料<sup>[1]</sup>.这种金属和高分子相结合的独特结构有望表现出优异的光、电、磁等性能,在光电<sup>[2-4]</sup>、传感<sup>[5,6]</sup>、电化学储能<sup>[7,8]</sup>等领域具有潜在的应用前景.目前,科学家们已经合成出了一系列金属主链高分子,并对其光学和电化学性能进行了初步研究<sup>[1]</sup>.稳定的分子几何构型是材料合成与发展的前提.但是,由于金属原子间较弱的相互作用,金属主链高分子,尤其是分子量超过一万的体系在合成上非常困难,目前还难以通过实验研究其稳定性.计算机辅助模拟基于第一性原理,可以从微观尺度了解分子的几何构型和性质<sup>[9,10]</sup>,是一种有效的理论研究手段<sup>[11,12]</sup>.本文通过量子化学理论计算方法,构建出了以金属镍原

子为主链、数均分子量在 3941~10204 g/mol 的镍金属主链高分子(nickel-backboned polymer, NiBP)的最优化结构,并对它们的分子几何构型和稳定性进行了深入探讨.本工作为合成结构稳定,序列可控的金属主链高分子提供了理论依据.

### 1 理论计算

本文通过 Gaussian 09 程序构建分子模型,采用 B3LYP 密度泛函理论(density functional theoretical, DFT)计算方法 GENIECP 基组和 Hartree-Fock 计算方法 6-31G(*d, p*)基组,对镍金属主链高分子均聚物进行构型优化,计算最优几何结构和分子最低能量,收敛均采用默认值<sup>[13]</sup>.通过对分子量为 3941~10204 g/mol 的镍金属主链高分子结构进行构型优化及单点能计算,重在探

\* 2022-12-28 收稿, 2023-02-03 录用, 2023-02-15 网络出版; 国家重点研发计划(基金号 2022YFA1200023)、上海市科学技术委员会重大基础研究项目(基金号 21511104900, 20JC1414902)和国家自然科学基金青年科学基金(基金号 22105045)资助项目.

† 作者对本文有同等贡献.

\*\* 通讯联系人, E-mail: penghs@fudan.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2022.22451

究构建高分子量金属主链高分子的可能性.

## 2 结果与讨论

由于在空间中金属与金属之间的相互作用较弱,不足以形成稳定的化学键,实现金属原子间聚合<sup>[14]</sup>.因此,通过引入4-叔丁基杯[4]芳烃合成聚氨基-吡啶配体(图1)用以与金属形成配位键,稳固空间中金属与金属的相对位置,从而形成稳定的金属-金属键<sup>[1]</sup>.据此,本文构建了由13~39个单原子Ni聚合而成、线性排列的镍金属主链高分子(图2和图3),并通过量子化学理论计算方法对镍金属主链高分子的分子几何结构进行了优化.

首先,采用B3LYP密度泛函理论计算方法对分子量分别为3941、5868和8277 g/mol的镍金属主链高分子进行了几何结构优化,分别得到了NiBP<sub>1</sub>、NiBP<sub>2</sub>和NiBP<sub>3</sub>最优的分子几何构型,结果如图2所示.由计算结果得知,4-叔丁基杯[4]芳烃聚氨基-吡啶配体可以有效地固定Ni原子在空间中的相对位置,促使Ni原子之间线性

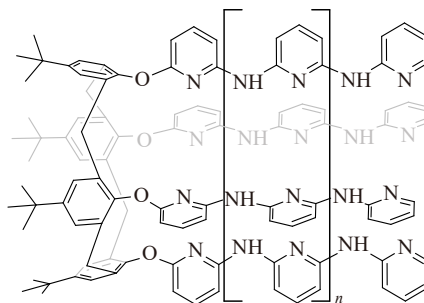


Fig. 1 Structure of ligands.

排列聚合,氨基-吡啶的交替结构可以很好地适配Ni原子间成键的距离,相邻Ni原子之间形成稳定的金属-金属键,聚合物具有稳定的分子构型.同时,表1列出了几何结构优化后聚合物分子的单点能.由计算结果得知,NiBP<sub>1</sub>、NiBP<sub>2</sub>和NiBP<sub>3</sub>的单点能分别为-12907.84、-19093.31和-26815.29 Hartree.随着聚合物分子量的增加,镍金属主链高分子的单点能逐渐降低,这表明更高分子量的金属主链高分子仍能保持稳定的分子结构.

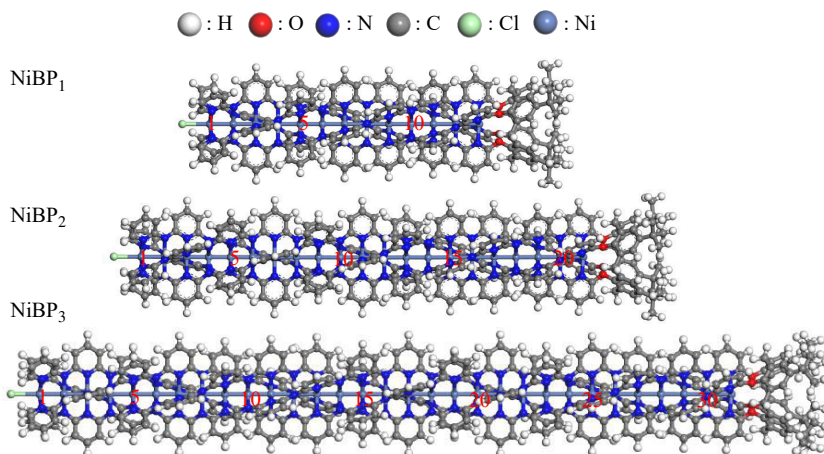


Fig. 2 Optimal structures of NiBP<sub>1</sub>, NiBP<sub>2</sub> and NiBP<sub>3</sub>.

Table 1 Molecular energy of NiBP.

Compound	$M_n$ (g/mol)	$E$ (Hartree)
NiBP <sub>1</sub>	3941	-12907.84
NiBP <sub>2</sub>	5868	-19093.31
NiBP <sub>3</sub>	8277	-26815.29

为了进一步证实上述结论,我们尝试构建了更高分子量的镍金属主链高分子NiBP<sub>4</sub>,并对其进行了DFT计算论证.但是,由于分子量的提高,导致NiBP<sub>4</sub>在量子化学计算方面的难度急剧增加,在DFT计算过程当中难以收敛.为此,我们采用了Hartree-Fock方法对NiBP<sub>4</sub>的分子结构

进行了几何优化计算,并成功得到相应的最优化结构.

由Hartree-Fock计算结果得知,分子量为10204 g/mol的镍金属主链高分子NiBP<sub>4</sub>在空间中的单点能为-84999.37 Hartree,低于该方法下NiBP<sub>1</sub>、NiBP<sub>2</sub>和NiBP<sub>3</sub>的分子单点能-30226.57、-47079.84和-68146.43 Hartree.该结果与之前DFT计算结果所得出的规律相吻合.进一步表明,随着分子量的提高,镍金属主链高分子的单点能逐渐降低,在空间中具有良好的结构稳定性.因此,高分子量(大于 $1 \times 10^4$ )的金属主链高分

子具有稳定的分子构型, 在空间中能够稳定存在.

此外, 如图3所示, NiBP<sub>4</sub>的整体分子结构径向宽约1.172 nm, 纵向长约9.519 nm, 内部的镍金属主链长约8.453 nm. 4-叔丁基杯[4]芳烃聚氨基-吡啶配体呈顺时针螺旋状结构包裹住内部金属主链, 聚合物两侧吡啶环夹角为-29°, 中间吡啶环较两侧的扭曲程度降低, 最小夹角为-24°. 镍金属主链高分子内部的Ni原子相互成

键, 构成稳定的原子价键形式<sup>[15]</sup>. 两边的Ni原子各自存在一个未成键的空轨道, 因此镍金属主链高分子自身带有2个正电荷. 其中, 一个氯负离子与其一端的Ni原子配位成键. 但是, 由于结构中存在4-叔丁基杯[4]芳烃结构, 较大的空间位阻使得另一氯负离子难以进入与末端相应的Ni原子配位. 为了实现分子的电荷平衡, 空间中存在另一个氯负离子游离于分子外围, 保持聚合物分子的电中性.

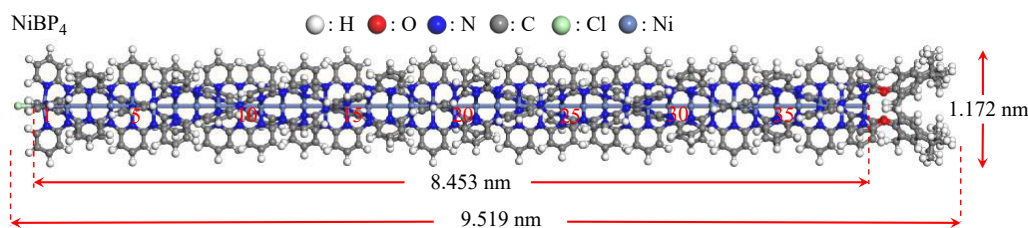


Fig. 3 Optimal structure of NiBP<sub>4</sub>.

随后, 进一步探讨金属主链Ni原子的间距对于聚合物稳定性的影响, 分析聚合物主链中金属与金属之间的相互作用, 结果如表2所示. 金属主链的相邻金属原子间平均键长( $\bar{R}(\text{Ni}-\text{Ni})$ )为

Table 2 Structural parameters of NiBP<sub>4</sub>.

NiBP <sub>4</sub> <sup>a</sup>	R <sup>b</sup> (nm)	NiBP <sub>4</sub> <sup>a</sup>	R <sup>b</sup> (nm)
Ni <sub>1</sub> -Cl	0.2657	Ni <sub>20</sub> -Ni <sub>21</sub>	0.2210
Ni <sub>1</sub> -Ni <sub>2</sub>	0.2390	Ni <sub>21</sub> -Ni <sub>22</sub>	0.2210
Ni <sub>2</sub> -Ni <sub>3</sub>	0.2262	Ni <sub>22</sub> -Ni <sub>23</sub>	0.2210
Ni <sub>3</sub> -Ni <sub>4</sub>	0.2230	Ni <sub>23</sub> -Ni <sub>24</sub>	0.2210
Ni <sub>4</sub> -Ni <sub>5</sub>	0.2218	Ni <sub>24</sub> -Ni <sub>25</sub>	0.2209
Ni <sub>5</sub> -Ni <sub>6</sub>	0.2213	Ni <sub>25</sub> -Ni <sub>26</sub>	0.2210
Ni <sub>6</sub> -Ni <sub>7</sub>	0.2211	Ni <sub>26</sub> -Ni <sub>27</sub>	0.2209
Ni <sub>7</sub> -Ni <sub>8</sub>	0.2210	Ni <sub>27</sub> -Ni <sub>28</sub>	0.2210
Ni <sub>8</sub> -Ni <sub>9</sub>	0.2210	Ni <sub>28</sub> -Ni <sub>29</sub>	0.2209
Ni <sub>9</sub> -Ni <sub>10</sub>	0.2210	Ni <sub>29</sub> -Ni <sub>30</sub>	0.2210
Ni <sub>10</sub> -Ni <sub>11</sub>	0.2210	Ni <sub>30</sub> -Ni <sub>31</sub>	0.2209
Ni <sub>11</sub> -Ni <sub>12</sub>	0.2210	Ni <sub>31</sub> -Ni <sub>32</sub>	0.2211
Ni <sub>12</sub> -Ni <sub>13</sub>	0.2210	Ni <sub>32</sub> -Ni <sub>33</sub>	0.2209
Ni <sub>13</sub> -Ni <sub>14</sub>	0.2210	Ni <sub>33</sub> -Ni <sub>34</sub>	0.2212
Ni <sub>14</sub> -Ni <sub>15</sub>	0.2210	Ni <sub>34</sub> -Ni <sub>35</sub>	0.2212
Ni <sub>15</sub> -Ni <sub>16</sub>	0.2210	Ni <sub>35</sub> -Ni <sub>36</sub>	0.2219
Ni <sub>16</sub> -Ni <sub>17</sub>	0.2210	Ni <sub>36</sub> -Ni <sub>37</sub>	0.2229
Ni <sub>17</sub> -Ni <sub>18</sub>	0.2210	Ni <sub>37</sub> -Ni <sub>38</sub>	0.2266
Ni <sub>18</sub> -Ni <sub>19</sub>	0.2210	Ni <sub>38</sub> -Ni <sub>39</sub>	0.2395
Ni <sub>19</sub> -Ni <sub>20</sub>	0.2210		

<sup>a</sup> The number of nickel atom. <sup>b</sup> The distance between nickel atoms.

0.2224 nm, 小于2个Ni原子的原子半径之和(0.248 nm)<sup>[16,17]</sup>. 随着金属主链Ni原子个数的增加, Ni原子的原子间距逐渐降低, 有利于镍原子之间电子云的相互重叠, 从而增强金属-金属的相互作用. 由于电子离域在整个金属主链上<sup>[15,18]</sup>, 更强的相互作用促使金属主链形成更为稳定的电子离域体系, 实现电子的高效传输. 此外, 主链两端的Ni原子受末端轴向空轨道的影响, 表现出了较长的Ni-Ni距离. 然而, 金属主链内部的Ni原子由于稳定的电子结构, 表现出了更近的原子间距. 同时, 在外部氨基-吡啶配体的 $p-\pi$ 共轭作用下, 进一步带动了金属主链内部的Ni原子相互靠近, 有助于金属原子间形成稳定的金属-金属键<sup>[9]</sup>, 进一步增强了金属主链高分子的结构稳定性.

### 3 结论

本文通过量子化学理论计算方法, 对高分子量金属主链高分子的结构稳定性进行了理论研究. 基于DFT和Hartree-Fock 2种计算方法, 分别获得了不同分子量的镍金属主链高分子的最优化结构. 研究发现, 随着分子量的增加, 金属主链高分子的能量不断降低, 并且当分子量超过 $1 \times 10^4$ 时, 聚合物仍然具有很好的结构稳定性. 高分子量的金属主链高分子在理论上具有合成和发展的可行性, 并且在光电能源、信息通讯, 以及生物医学等重要领域具有潜在的应用价值.

## REFERENCES

- 1 Zeng, K. W.; Peng, H. S. Metal-backboned polymer: conception, design and synthesis. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(1), 3–6.
- 2 Gao, H. Z.; Yu, R. N.; Ma, Z. W.; Gong, Y. S.; Zhao, B.; Lv, Q. L.; Tan, Z. A. Recent advances of organometallic complexes in emerging photovoltaics. *J. Polym. Sci.*, **2022**, 60(6), 865–916.
- 3 Wang, K. J.; Amin, K.; An, Z. S.; Cai, Z. X.; Chen, H.; Chen, H. Z.; Dong, Y. P.; Feng, X.; Fu, W. Q.; Gu, J. B.; Han, Y. C.; Hu, D. D.; Hu, R. R.; Huang, D.; Huang, F.; Huang, F. H.; Huang, Y. Z.; Jin, J.; Jin, X.; Li, Q. Q.; Li, T. F.; Li, Z.; Li, Z. B.; Liu, J. G.; Liu, J.; Liu, S. Y.; Peng, H. S.; Qin, A. J.; Qing, X.; Shen, Y. Q.; Shi, J. B.; Sun, X. M.; Tong, B.; Wang, B.; Wang, H.; Wang, L. X.; Wang, S.; Wei, Z. X.; Xie, T.; Xu, C. Y.; Xu, H. P.; Xu, Z. K.; Yang, B.; Yu, Y. L.; Zeng, X.; Zhan, X. W.; Zhang, G. Z.; Zhang, J.; Zhang, M. Q.; Zhang, X. Z.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Zhang, Y. Y.; Zhao, C. S.; Zhao, W. F.; Zhou, Y. F.; Zhou, Z. X.; Zhu, J. T.; Zhu, X. Y.; Tang, B. Z. Advanced functional polymer materials. *Mater. Chem. Front.*, **2020**, 4(7), 1803–1915.
- 4 Guo, F. Q.; Kim, Y. G.; Reynolds, J. R.; Schanze, K. S. Platinum-acetylide polymer based solar cells: Involvement of the triplet state for energy conversion. *Chem. Commun. (Camb)*, **2006**, (17), 1887–1889.
- 5 Lee, C.; Lawrie, B.; Pooser, R.; Lee, K. G.; Rockstuhl, C.; Tame, M. Quantum plasmonic sensors. *Chem. Rev.*, **2021**, 121(8), 4743–4804.
- 6 Ates, H. C.; Nguyen, P. Q.; Gonzalez-Macia, L.; Morales-Narváez, E.; Güder, F.; Collins, J. J.; Dincer, C. End-to-end design of wearable sensors. *Nat. Rev. Mater.*, **2022**, 7(11), 887–907.
- 7 Jitendra, K. B.; Kim, R. D. Chain compounds based on transition metal backbones: new life for an old topic. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, 41(23), 4453–4457.
- 8 Aida, T.; Meijer, E. W.; Stupp, S. I. Functional supramolecular polymers. *Science*, **2012**, 335(6070), 813–817.
- 9 etyawan, W.; Curtarolo, S. High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools. *Comput. Mater. Sci.*, **2010**, 49(2), 299–312.
- 10 Jóhannesson, G. H.; Bligaard, T.; Ruban, A. V.; Skriver, H. L.; Jacobsen, K. W.; Nørskov, J. K. Combined electronic structure and evolutionary search approach to materials design. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 88(25), 255506.
- 11 Qiang, Y. C.; Li, W. H. Accelerated pseudo-spectral method of self-consistent field theory *via* crystallographic fast Fourier transform. *Macromolecules*, **2020**, 53(22), 9943–9952.
- 12 Xu, Z. W.; Dong, Q. S.; Zhang, L. S.; Li, W. H. Enhanced dielectric permittivity of hierarchically double-gyroid nanocomposites *via* macromolecular engineering of block copolymers. *Nanoscale*, **2022**, 14(41), 15275–15280.
- 13 Zhao, S. C.; Cai, T. Y.; Zhang, L. S.; Li, W. H.; Lin, J. P. Autonomous construction of phase diagrams of block copolymers by theory-assisted active machine learning. *ACS Macro Lett.*, **2021**, 10(5), 598–602.
- 14 Brown, I. D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.*, **2009**, 109(12), 6858–6919.
- 15 Ismayilov, R. H.; Wang, W. Z.; Lee, G. H.; Yeh, C. Y.; Hua, S. A.; Song, Y.; Rohmer, M. M.; Bénard, M.; Peng, S. M. Two linear undecanickel mixed-valence complexes: increasing the size and the scope of the electronic properties of nickel metal strings. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(9), 2045–2048.
- 16 Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. Covalent radii revisited. *Dalton Trans.*, **2008**(21), 2832–2838.
- 17 Wang, C. C.; Lo, W. C.; Chou, C. C.; Lee, G. H.; Chen, J. M.; Peng, S. M. Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of a series of linear pentanickel(II) complexes:  $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{X}_2]$  ( $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ) and  $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$  ( $\text{tpda}^{2-}$  = the tripyridyldiamido dianion). *Inorg. Chem.*, 1998, 37(16), 4059–4065.
- 18 Peng, H. S.; Sun, X. M.; Cai, F. J.; Chen, X. L.; Zhu, Y. C.; Liao, G. P.; Chen, D. Y.; Li, Q. W.; Lu, Y. F.; Zhu, Y. T.; Jia, Q. X. Electrochromatic carbon nanotube/polydiacetylene nanocomposite fibres. *Nat. Nanotechnol.*, **2009**, 4(11), 738–741.
- 19 Zhang, H. Y.; Jiang, X. Y.; Wu, W.; Mo, Y. R. Electron conjugation versus  $\pi$ - $\pi$  repulsion in substituted benzenes: Why the carbon-nitrogen bond in nitrobenzene is longer than in aniline. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18(17), 11821–11828.

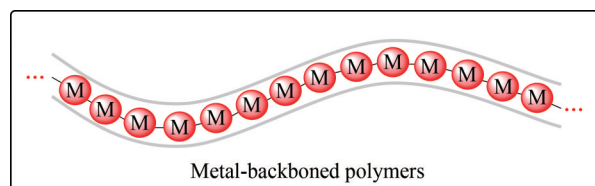
## Quantum Chemical Calculation of Metal-backboned Polymer

Yi-feng Zhang<sup>1</sup>, Kai-wen Zeng<sup>1</sup>, Yi-bei Yang<sup>1</sup>, Wei-qiang Tang<sup>2</sup>, Hui-sheng Peng<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200438)

(<sup>2</sup>State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** Metal-backboned polymers (MBPs) are a new class of materials with metal atoms for backbones, which offer excellent electronic properties for promising applications in a variety of fields such as optoelectronics, sensing, and energy storage. However, it remains challenges to synthesize MBPs with high molecular weights for practical applications. Here, the structures of nickel-backboned polymers (NiBPs) with increasing molecular weights were optimized by density functional theory (DFT) method, based on which their stabilities were further studied. It was found that the energies of NiBPs gradually decreased with the increasing molecular weight, indicating that NiBPs with higher molecular weights showed stable molecular configurations. However, with the further increase of molecular weights, it was difficult for NiBPs to converge by DFT method. To this end, these structures were further studied by Hartree-Fock method. Similar results had been concluded as DFT calculation did, and it also proved that an NiBP with molecular weight exceeding  $1 \times 10^4$  was also stable. In addition, the unique metal-metal interaction of the electron delocalization on the whole metal backbone is conducive to the efficient transmission of charge. As polymers with repeating metal atom units, MBPs are expected to have combined properties of metal and polymer materials, and may demonstrate high thermal weight loss temperatures and entropy elasticities. This work provides a theoretical basis for the synthesis of MBP materials.



**Keywords** Metal-backboned, Nickel, Polymer, Molecular simulation

\* Corresponding author: Hui-sheng Peng, E-mail: penghs@fudan.edu.cn