



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109705344 A

(43)申请公布日 2019.05.03

(21)申请号 201910056303.8

(22)申请日 2019.01.22

(71)申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381号

(72)发明人 唐本忠 黄蝶 秦安军 胡蓉蓉  
赵祖金

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有  
限公司 44245

代理人 陈智英

(51)Int.Cl.

C08G 73/08(2006.01)

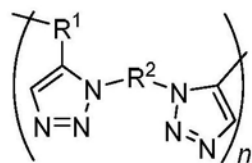
权利要求书3页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

一种镍配合物催化制备1,5-立构规整聚三唑的方法

(57)摘要

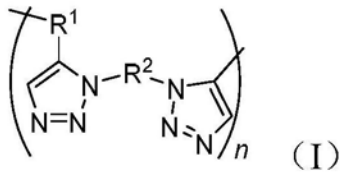
本发明属于高分子化学的技术领域,公开了一种镍配合物催化制备1,5-立构规整聚三唑的方法。该方法包括以下步骤:在碱性环境和有机膦配体存在的条件下,将二元炔基化合物和二元叠氮基化合物在有机溶剂中通过镍配合物的催化作用进行点击聚合,后续处理,获得1,5-立构规整聚三唑,其结构为式(I)。本发明的方法条件温和、反应高效、原子经济性好且具有非常高的区域选择性。本发明所制得的聚三唑为1,5-立构规整聚三唑,区域规整度高,产率高,并具有优秀的加工性和非常好的热稳定性。



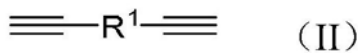
(I)

1. 一种镍配合物催化制备1,5-立构规整聚三唑的方法,其特征在于:包括以下步骤:在碱性环境和有机膦配体存在的条件下,将二元炔基化合物和二元叠氮基化合物在有机溶剂中通过镍配合物的催化作用进行点击聚合,后续处理,获得1,5-立构规整聚三唑;

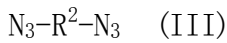
所述的1,5-立构规整聚三唑的结构式为式(I):



所述的二元炔基化合物的结构式为式(II):

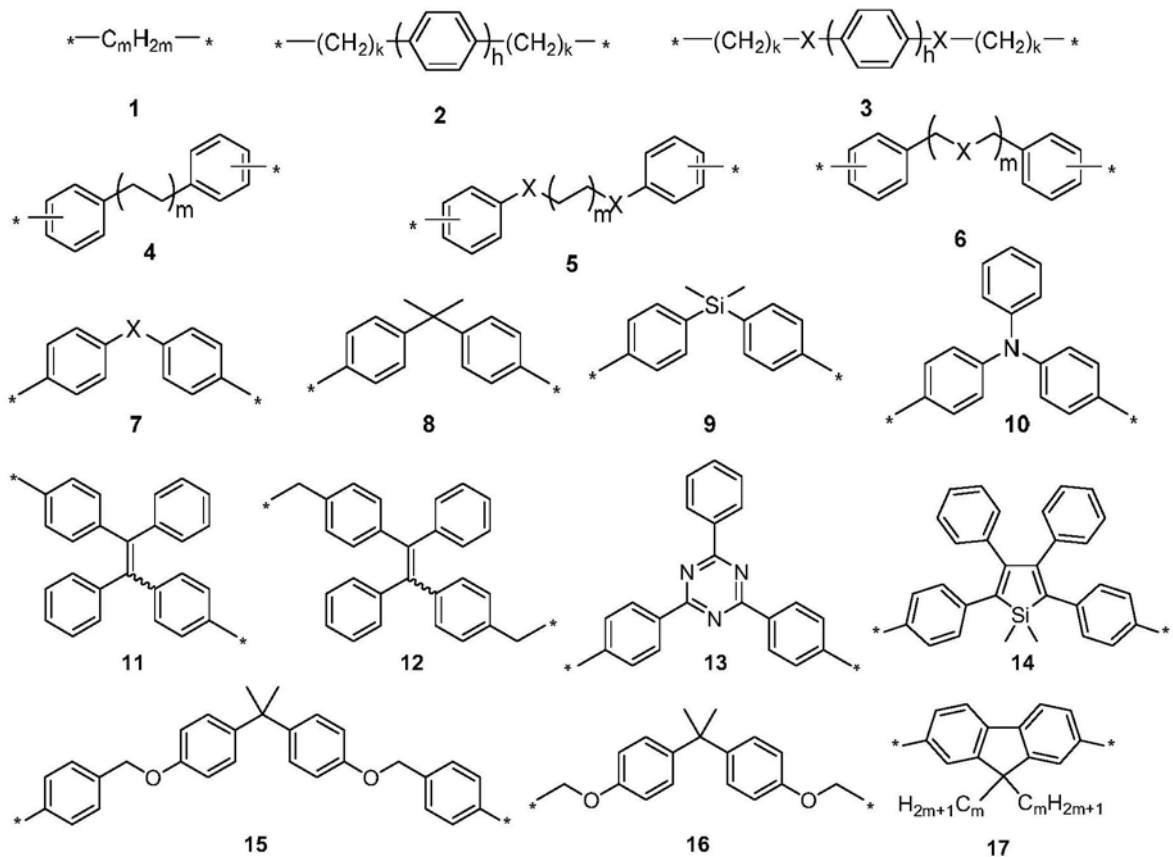


所述的二元叠氮基化合物的结构式为式(III):



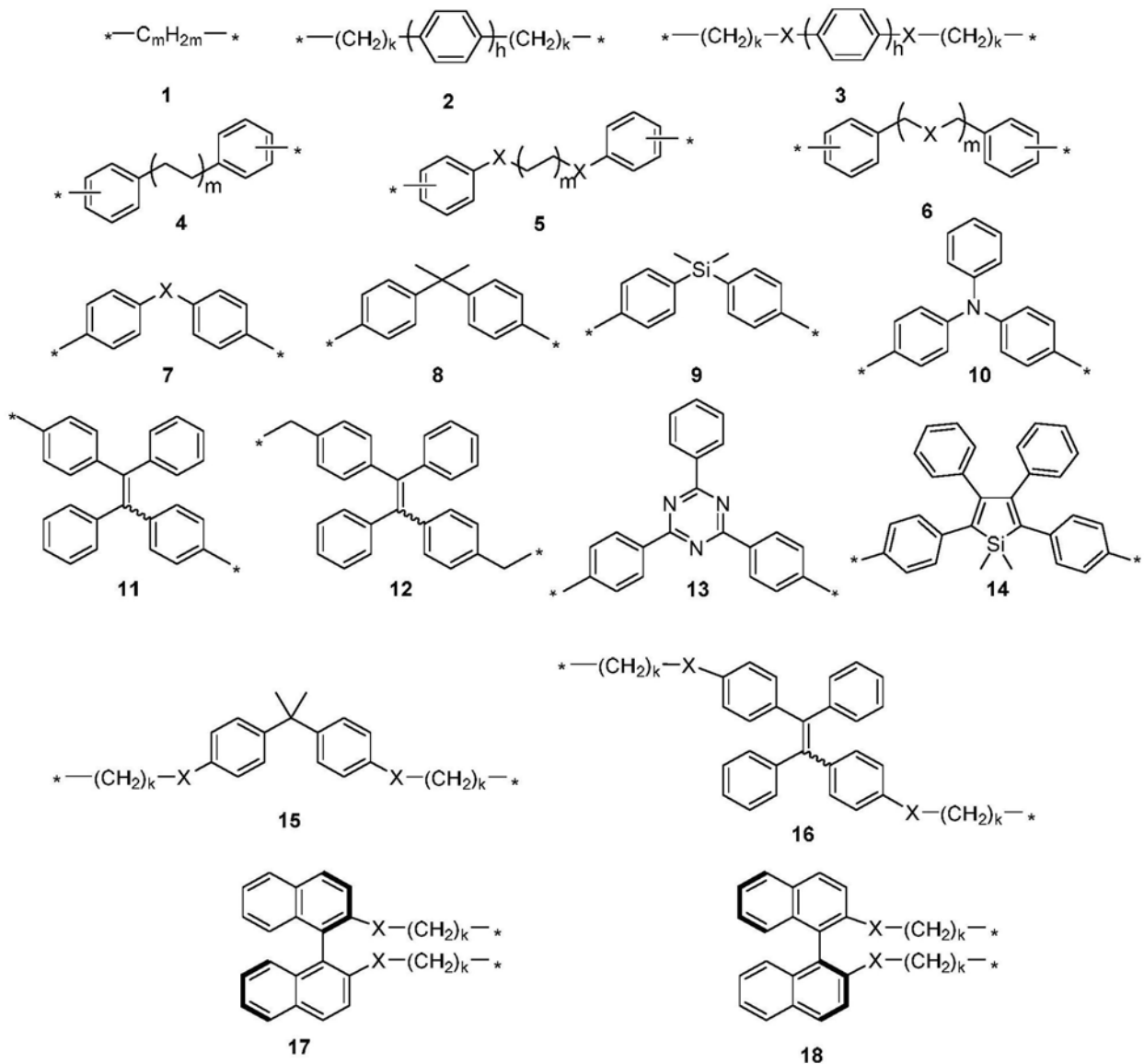
式(I)~(III)中,n为2~200的整数,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>为相同或不同的有机基团;所述的镍配合物为二茂镍、二(甲基环戊二烯基)镍和二(四甲基环戊二烯基)镍中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述镍配合物催化制备1,5-立构规整聚三唑的方法,其特征在于:所述式(I)和(II)中R<sup>1</sup>为以下化学结构式1~17中的任意一种:



其中,m、k、h为1~20的正整数;X选自N、O、P、S或Si;\*表示取代位置。

3. 根据权利要求1所述镍配合物催化制备1,5-立构规整聚三唑的方法,其特征在于:所述式(I)和(III)中R<sup>2</sup>为以下化学结构式1~18中的任意一种:



其中,  $m$ 、 $k$ 、 $h$  为 1~20 的正整数;  $X$  选自 N、O、P、S 或 Si; \* 表示取代位置。

4. 根据权利要求 1 所述镍配合物催化制备 1,5-立构规整聚三唑的方法, 其特征在于: 所述有机膦配体为 4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽或双(2-二苯基膦苯基)醚。

5. 根据权利要求 1 所述镍配合物催化制备 1,5-立构规整聚三唑的方法, 其特征在于: 所述碱性环境由碳酸铯、三甲基乙酸铯、氢氧化钠、抗坏血酸钠、磷酸钾、氢氧化钾、碳酸钠、磷酸钠、碳酸钾中的至少一种提供。

6. 根据权利要求 1 所述镍配合物催化制备 1,5-立构规整聚三唑的方法, 其特征在于: 所述点击聚合的反应温度为 15~35℃;

所述点击聚合的反应时间为 0.1~12 小时;

二元炔基化合物与二元叠氮基化合物的摩尔比为 1:(1~1.1);

所述镍配合物用量为二元炔基化合物的 5mol%~30mol%; 所述有机膦配体用量为二元炔基化合物的 5mol%~30mol%。

7. 根据权利要求 1 所述镍配合物催化制备 1,5-立构规整聚三唑的方法, 其特征在于: 二元炔基化合物在有机溶剂中的浓度为 0.05~1mol/L;

所述有机溶剂为甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、1,4-二氧六环、二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述镍配合物催化制备1,5-立构规整聚三唑的方法,其特征在于:所述后续处理是指反应完毕后,将产物溶解在有机溶剂中,然后滴加到沉淀剂中进行沉淀,收集沉淀物,干燥至恒重,得到1,5-立构规整聚三唑。

9. 根据权利要求8所述镍配合物催化制备1,5-立构规整聚三唑的方法,其特征在于:所述沉淀剂为甲醇或正己烷;

所述有机溶剂为甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、1,4-二氧六环、二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

10. 一种由权利要求1~9任一项所述方法制备得到的1,5-立构规整聚三唑。

## 一种镍配合物催化制备1,5-立构规整聚三唑的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子化学和材料学领域,具体涉及一种镍配合物催化的叠氮-炔点击聚合制备1,5-立构规整聚三唑的方法。

### 背景技术

[0002] 在分子科学领域,开发高效且具有选择性的聚合反应对于制备具有确定结构和独特性质的功能聚合物至关重要。点击聚合凭借其反应高效、条件温和、原子经济性和区域选择性好等优点已获得了广泛关注,并在生物材料、光电材料及自修复材料等领域获得广泛应用。然而,目前的研究热点主要集中在铜(I)催化叠氮-炔点击聚合上,对于其他金属催化的叠氮-炔点击聚合的研究还非常少。此外,考虑到铜(I)催化叠氮-炔点击聚合只能制得1,4-立构规整聚三唑,开发新的、能够提供1,5-立构规整聚三唑的叠氮-炔点击聚合不仅可以提供制备聚三唑的新方法而且可以丰富点击聚合的类型,对于点击聚合的进一步发展和更为广阔的应用具有重要意义。

[0003] 对于1,5-立构规整聚三唑的制备,目前已有少量报道。2008年,唐本忠课题组公开了一种钌配合物催化叠氮-炔点击聚合制备1,5-立构规整聚三唑的方法(Hyperbranched polytriazoles:Click polymerization,regioisomeric structure,light emission,and fluorescent patterning.Macromolecules 2008,41,3808-3822);2015年,该课题组又报道了有机碱四甲基氢氧化胺催化叠氮-炔点击聚合用于制备1,5-立构规整聚三唑(Synthesis of 1,5-regioregular polytriazoles by efficient NMe<sub>4</sub>OH-mediated azide-alkyne click polymerization.Polym.Chem.2015,6,5545-5549)。然而,这两种方法均有一定的局限性,前者需要在加热60℃下反应,后者只适用于芳香炔类单体和芳香叠氮类单体。因此,开发条件更温和、底物范围更广且能够提供1,5-立构规整聚三唑的叠氮-炔点击聚合是非常有必要的。

### 发明内容

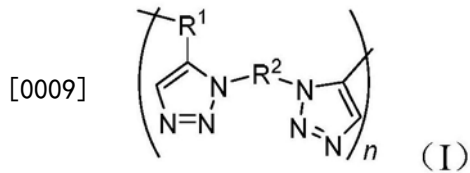
[0004] 为了克服现有技术的缺点与不足,本发明的目的在于提供一种镍配合物催化制备1,5-立构规整聚三唑的方法,该方法条件温和、反应高效,能够合成高分子量的聚合物。

[0005] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

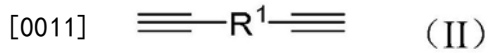
[0006] 一种镍配合物催化制备1,5-立构规整聚三唑的方法,包括以下步骤:

[0007] 在碱性环境和有机膦配体存在的条件下,将二元炔基化合物和二元叠氮基化合物在有机溶剂中通过镍配合物的催化作用进行点击聚合,后续处理,获得1,5-立构规整聚三唑;

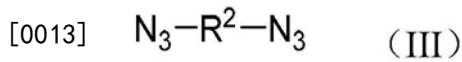
[0008] 所述的1,5-立构规整聚三唑的结构为式(I):



[0010] 所述的二元炔基化合物的结构式为式(II)：



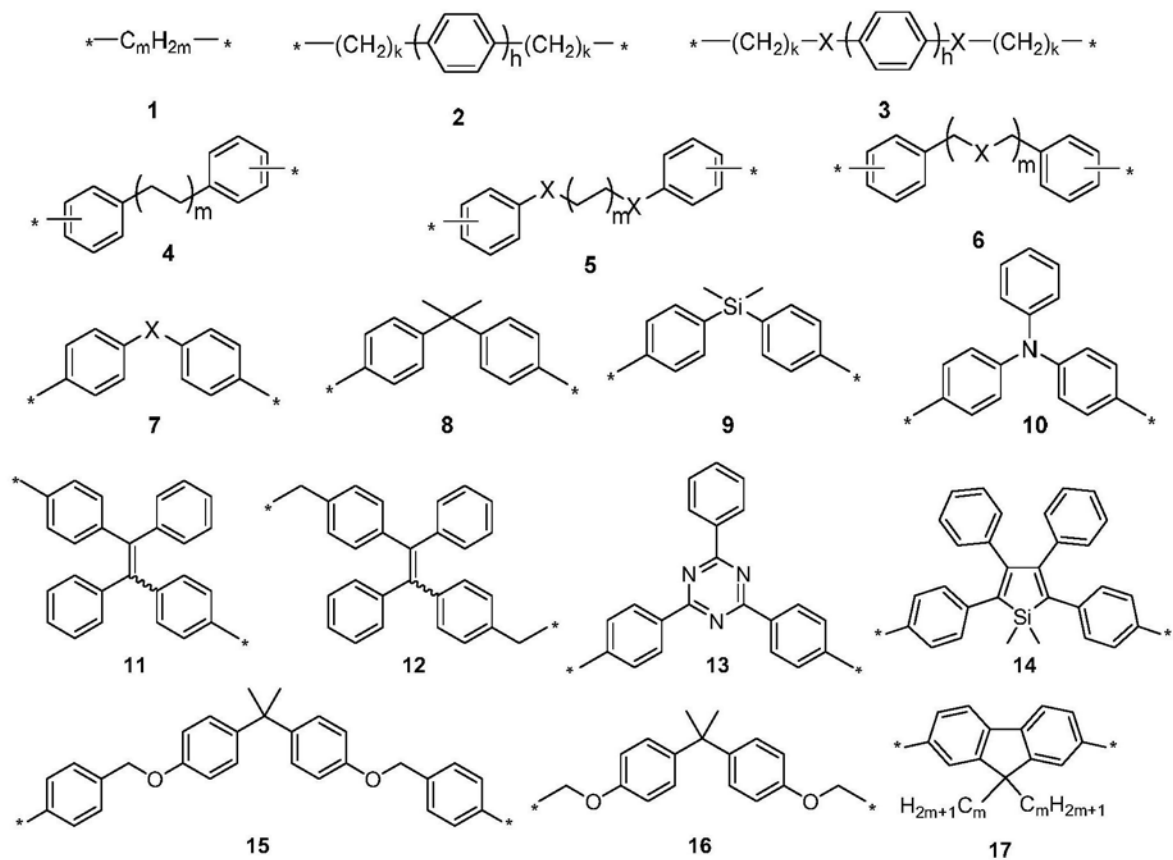
[0012] 所述的二元叠氮基化合物的结构式为式(III)：



[0014] 式(I)～(III)中,n为2～200的整数,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>为相同或不同的有机基团。

[0015] 所述式(I)和(II)中R<sup>1</sup>为以下化学结构式1～17中的任意一种：

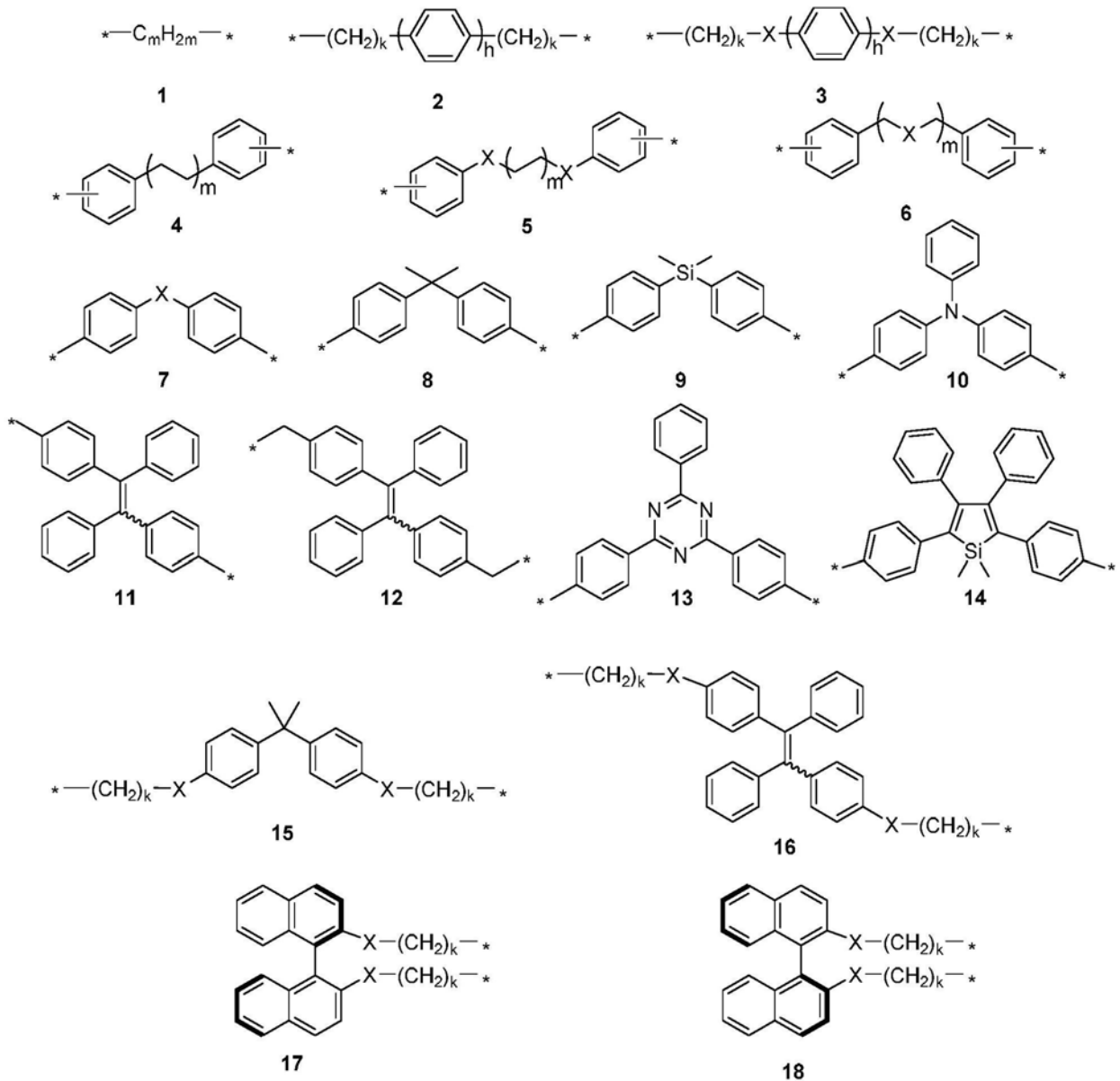
[0016]



[0017] 其中,m、k、h为1～20的正整数;X选自N、O、P、S或Si;\*表示取代位置。

[0018] 所述式(I)和(III)中R<sup>2</sup>为以下化学结构式1～18中的任意一种：

[0019]



[0020] 其中,  $m, k, h$  为 1~20 的正整数;  $X$  选自 N、O、P、S 或 Si; \* 表示取代位置。

[0021] 所述碱性环境由碳酸铯、三甲基乙酸铯、氢氧化钠、抗坏血酸钠、磷酸钾、氢氧化钾、碳酸钠、磷酸钠、碳酸钾中的至少一种提供。

[0022] 所述镍配合物为二茂镍、二(甲基环戊二烯基)镍和二(四甲基环戊二烯基)镍中的至少一种; 所述有机膦配体为 4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽或双(2-二苯基膦苯基)醚。

[0023] 所述的点击聚合的反应温度为 15~35℃。

[0024] 所述的点击聚合的反应时间为 0.1~12 小时。

[0025] 所述二元炔基化合物与二元叠氮基化合物的摩尔比为 1:(1~1.1), 二元炔基化合物在有机溶剂中的浓度为 0.05~1 mol/L;

[0026] 所述有机溶剂为甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、1,4-二氧六环、二甲基亚砜和 N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

[0027] 所述镍配合物用量为二元炔基化合物的5mol%~30mol% (二元炔基化合物摩尔用量的5%~30%);所述有机膦配体用量为二元炔基化合物的5mol%~30mol% (二元炔基化合物摩尔用量的5%~30%)。

[0028] 本发明的点击聚合在惰性氛围以及空气中都可进行。

[0029] 所述后续处理是指反应完毕后,将产物溶解在有机溶剂中,然后滴加到沉淀剂中进行沉淀,收集沉淀物,干燥至恒重,得到1,5-立构规整聚三唑。

[0030] 所述沉淀剂为甲醇或正己烷。

[0031] 所述有机溶剂为甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、1,4-二氧六环、二甲基亚砜和N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

[0032] 所述1,5-立构规整聚三唑通过上述方法制备得到。

[0033] 与现有技术相比,本发明具有以下优点和有益效果:

[0034] 1.本发明的方法能够提供1,5-立构规整聚三唑,且区域规整度高。

[0035] 2.本发明的方法条件温和、工艺简单,聚合效率高,如:室温反应30分钟即可获得高分子量的聚合物。

[0036] 3.本发明的聚合过程无副产物生成,符合原子经济性。

[0037] 4.本发明的方法反应原料易得,可直接购买或通过简单的反应制备。

## 附图说明

[0038] 图1是实施例1制备的1,5-立构规整聚三唑P1及其相应单体和模型分子在 $CD_2Cl_2/DMSO-d_6$  (体积比1:2)中的核磁共振氢谱对比图;C是1,4-双取代三唑(模型分子),D是1,5-双取代三唑(模型分子),E是1,5-立构规整聚三唑P1;

[0039] 图2是实施例1制备的1,5-立构规整聚三唑P1及其相应单体和模型分子在 $CDCl_3$ 中的核磁共振碳谱对比图;C是1,4-双取代三唑(模型分子),D是1,5-双取代三唑(模型分子),E是1,5-立构规整聚三唑P1;

[0040] 图3是实施例1~9制得聚三唑P1-P9的热失重曲线图;

[0041] 图4是实施例5~6,8~9制得聚三唑P5、P6、P8、P9和单体M6、M7的圆二色谱(四氢呋喃溶液,浓度: $10^{-5}M$ )。

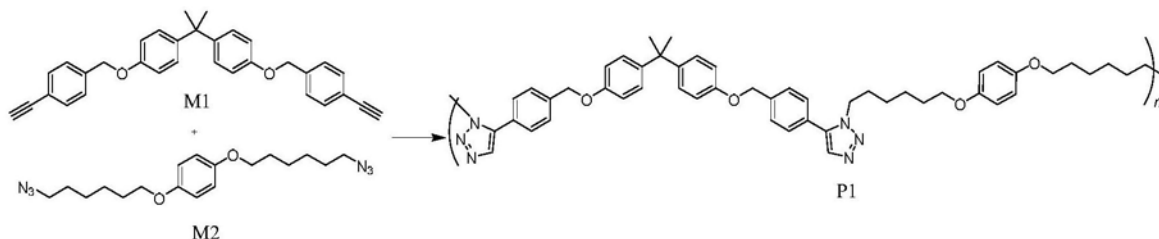
## 具体实施方式

[0042] 下面结合实施例,对本发明作进一步地详细说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0043] 实施例1

[0044] 镍配合物催化M1和M2制备聚三唑P1:

[0045]



[0046] 其中,单体M1按照已公开的文献中(Catalyst-free thiol-yne click



polymerization: A powerful and facile tool for preparation of functional poly(vinylene sulfide)s. *Macromolecules* 2014, 47, 1325-1333) 的合成方法合成; 单体M2按照已公开的文献中 (Hyperbranched polytriazoles: Click polymerization, regioisomeric structure, light emission, and fluorescent patterning. *Macromolecules* 2008, 41, 3808-3822) 的合成方法合成。

[0047] 在10mL的聚合管中加入91.2mg (0.2mmol) 单体M1、72mg (0.2mmol) 单体M2、7.6mg (0.04mmol) 二茂镍、23.1mg (0.04mmol) 4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽和65.2mg (0.2mmol) 碳酸铯, 抽真空换氮气3次, 用注射器注入0.5mL超干N,N-二甲基甲酰胺, 于室温下反应30分钟。反应结束后, 往聚合管中加入4mL二氯甲烷进行稀释, 将得到的聚合物溶液经棉花过滤后滴加到80mL剧烈搅拌的甲醇中进行沉淀, 然后静置, 收集沉淀物, 干燥后得到聚三唑P1。

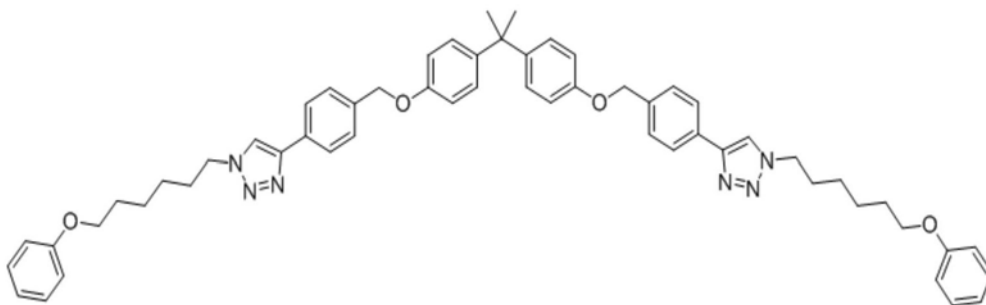
[0048] 经测定分析, 最终产物聚三唑P1的产率为96.7%, 重均分子量为60100, 分子量分布为1.69 (分子量和分子量分布是由配置了二极管阵列检测器的超高效聚合物色谱系统 (APC) 测定。以THF为流动相, 流速为0.5mL/min, 以单分布的线性聚苯乙烯 (PS) 为标准物进行校正)。

[0049] 图1是实施例1制备的1,5-立构规整聚三唑P1及其相应单体和模型分子在CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/DMSO-d<sub>6</sub> (体积比1:2) 中的核磁共振氢谱对比图; C是1,4-双取代三唑 (模型分子), D是1,5-双取代三唑 (模型分子), E是1,5-立构规整聚三唑P1; 图2是实施例1制备的1,5-立构规整聚三唑P1及其相应单体和模型分子在CDCl<sub>3</sub>中的核磁共振碳谱对比图; C是1,4-双取代三唑 (模型分子), D是1,5-双取代三唑 (模型分子), E是1,5-立构规整聚三唑P1。实施例1制得聚三唑P1的热失重曲线图如图3所示。

[0050] 聚三唑P1及其相应单体和模型分子的核磁共振谱见图1、图2 (\*代表溶剂峰), 如图1所示, 聚合物P1的核磁共振氢谱在化学位移3.98ppm处已基本观察不到炔氢峰, 在化学位移7.73ppm处出现了非常明显的1,5-双取代三唑氢对应的特征峰, 而在化学位移8.42ppm处观察到非常弱的1,4-双取代三唑氢对应的特征峰; 同时如图2所示, 在聚合物P1的核磁共振碳谱中, 在化学位移83.53ppm和77.52ppm处已观察不到炔碳对应的特征峰, 而在化学位移138.84ppm和133.25ppm处出现了非常明显的1,5-双取代三唑碳对应的特征峰, 而在化学位移147.88ppm和119.60ppm处没有观察到与1,4-双取代三唑碳对应的特征峰。这些表征结果均表明, 单体已反应完全并得到了1,5-立构规整的聚三唑产物, 通过核磁共振氢谱可计算得到P1的1,5-立构规整度为95%。该聚三唑室温下可溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃和N,N-二甲基甲酰胺等常用有机溶剂中, 表明其具有优异的可加工性; 从图3 (测试条件: 氮气氛围下, 升温速率为10°C/min) 可以看出, 该聚三唑的5%热失重温度为366.8°C, 表明其具有非常好的热稳定性。

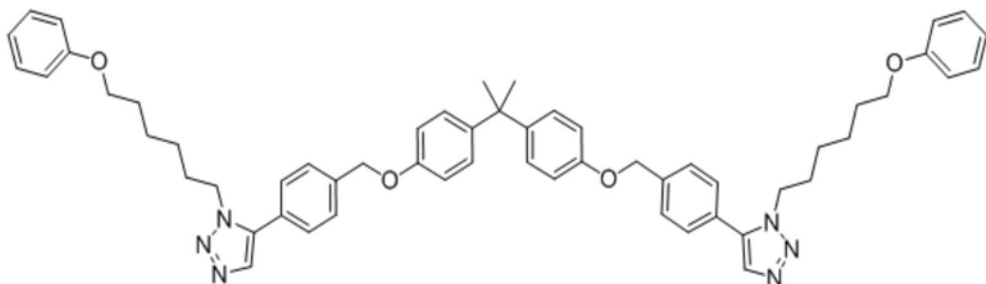
[0051] 1,4-双取代三唑 (模型分子) 的结构为

[0052]



[0053] 1,5-双取代三唑(模型分子)的结构为

[0054]

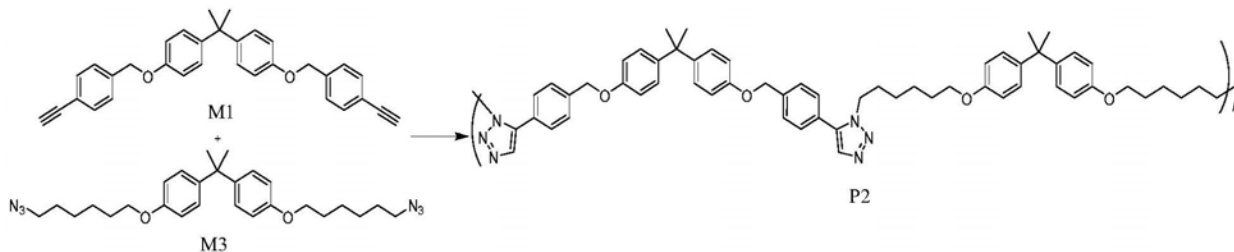


[0055] 当实施例1中的反应在空气中进行时,同样可制得具有类似结构的1,5-立构规整聚三唑,经测定分析,其产率为94.9%,重均分子量为21250,分子量分布为1.55,1,5-立构规整度为93.6%。

[0056] 实施例2

[0057] 镍配合物催化M1和M3制备聚三唑P2:

[0058]



[0059] 其中,单体M1按照已公开的文献中(Catalyst-free thiol-yne click polymerization:A powerful and facile tool for preparation of functional poly(vinylene sulfide)s.Macromolecules 2014,47,1325-1333)的合成方法合成;单体M3按照已公开的文献中(A recyclable and reusable supported Cu(I) catalyzed azide-alkyne click polymerization.Sci.Rep.2014,4,5107)的合成方法合成。

[0060] 在10mL的聚合管中加入91.2mg (0.2mmol) 单体M1、95.6mg (0.2mmol) 单体M3、7.6mg (0.04mmol) 二茂镍、23.1mg (0.04mmol) 4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽和65.2mg (0.2mmol) 碳酸铯,抽真空换氮气3次,用注射器注入0.5mL超干N,N-二甲基甲酰胺,于室温下反应30分钟。反应结束后,往聚合管中加入4mL二氯甲烷进行稀释,将得到的聚合物溶液经棉花过滤后滴加到80mL剧烈搅拌的甲醇中进行沉淀,然后静置,收集沉淀物,干燥后得到聚三唑P2。

[0061] 经测定分析,最终产物聚三唑P2的产率为94.3%,重均分子量为60000,分子量分布为1.78。通过核磁共振氢谱可计算得到P2的1,5-立构规整度为96%。该聚三唑室温下可

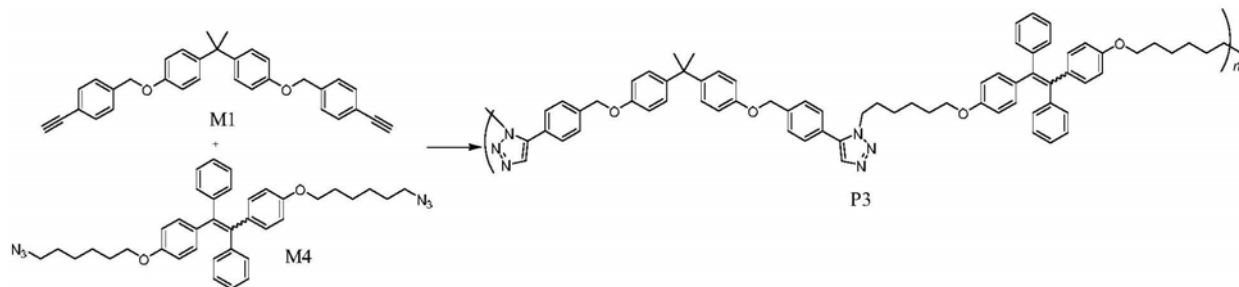
溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃和N,N-二甲基甲酰胺等常用有机溶剂中,表明其具有优异的可加工性。

[0062] 实施例2制得聚三唑P2的热失重曲线图如图3所示。从图3可以看出,该聚三唑的5%热失重温度为372.3℃,表明其具有非常好的热稳定性。

[0063] 实施例3

[0064] 镍配合物催化M1和M4制备聚三唑P3:

[0065]



[0066] 其中,单体M1按照已公开的文献中(Catalyst-free thiol-yne click polymerization:A powerful and facile tool for preparation of functional poly(vinylene sulfide)s.Macromolecules 2014,47,1325-1333)的合成方法合成;单体M4按照已公开的文献中(A recyclable and reusable supported Cu(I) catalyzed azide-alkyne click polymerization.Sci.Rep.2014,4,5107)的合成方法合成。

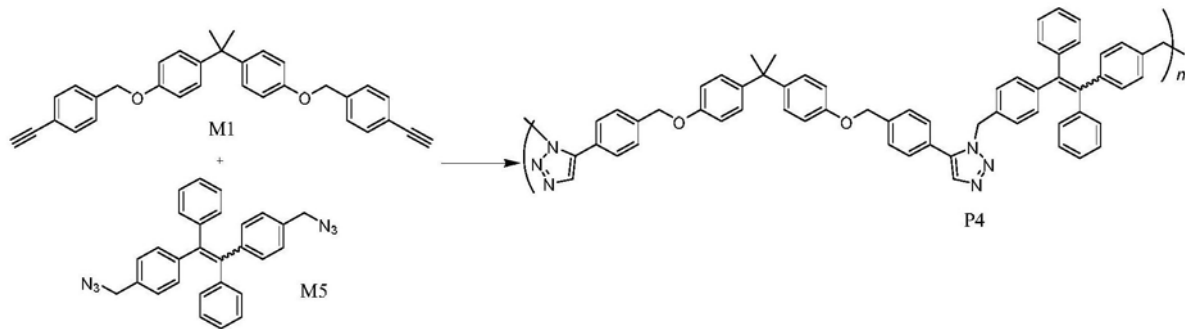
[0067] 在10mL的聚合管中加入91.2mg (0.2mmol) 单体M1、122.8mg (0.2mmol) 单体M4、7.6mg (0.04mmol) 二茂镍、23.1mg (0.04mmol) 4,5-双二苯基磷-9,9-二甲基氧杂蒽和65.2mg (0.2mmol) 碳酸铯,抽真空换氮气3次,用注射器注入0.5mL超干N,N-二甲基甲酰胺,于室温下反应30分钟。反应结束后,往聚合管中加入4mL二氯甲烷进行稀释,将得到的聚合物溶液经棉花过滤后滴加到80mL剧烈搅拌的甲醇中进行沉淀,然后静置,收集沉淀物,干燥后得到聚三唑P3。

[0068] 经测定分析,最终产物聚三唑P3的产率为96.4%,重均分子量为67900,分子量分布为1.92。通过核磁共振氢谱可计算得到P3的1,5-立构规整度为95%。该聚三唑室温下可溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃和N,N-二甲基甲酰胺等常用有机溶剂中,表明其具有优异的可加工性。实施例3制得聚三唑P3的热失重曲线图如图3所示。从图3可以看出,该聚三唑的5%热失重温度为368.7℃,表明其具有非常好的热稳定性。

[0069] 实施例4

[0070] 镍配合物催化M1和M5制备聚三唑P4:

[0071]



[0072] 其中,单体M1按照已公开的文献中(Catalyst-free thiol-yne click polymerization:A powerful and facile tool for preparation of functional poly(vinylene sulfide)s.Macromolecules 2014,47,1325-1333)的合成方法合成;单体M5按照已公开的文献中(Polytriazoles with aggregation-induced emission characteristics:Synthesis by click polymerization and application as explosive chemosensors.Macromolecules 2009,42,1421-1424)的合成方法合成。

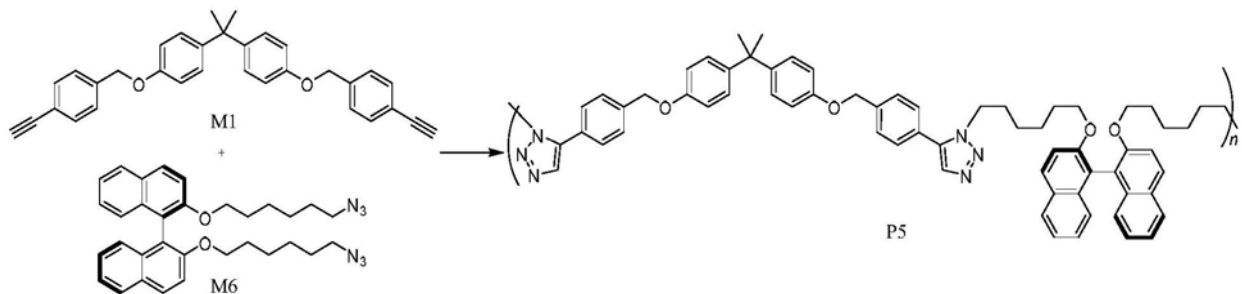
[0073] 在10mL的聚合管中加入91.2mg (0.2mmol) 单体M1、88.4mg (0.2mmol) 单体M5、7.6mg (0.04mmol) 二茂镍、23.1mg (0.04mmol) 4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽和65.2mg (0.2mmol) 碳酸铯,抽真空换氮气3次,用注射器注入0.5mL超干N,N-二甲基甲酰胺,于室温下反应30分钟。反应结束后,往聚合管中加入4mL二氯甲烷进行稀释,将得到的聚合物溶液经棉花过滤后滴加到80mL剧烈搅拌的甲醇中进行沉淀,然后静置,收集沉淀物,干燥后得到聚三唑P4。

[0074] 经测定分析,最终产物聚三唑P4的产率为93.3%,重均分子量为29800,分子量分布为1.68。通过核磁共振氢谱可计算得到P4的1,5-立构规整度为92.5%。该聚三唑室温下可溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃和N,N-二甲基甲酰胺等常用有机溶剂中,表明其具有优异的可加工性。实施例4制得聚三唑P4的热失重曲线图如图3所示。从图3可以看出,该聚三唑的5%热失重温度为368.6℃,表明其具有非常好的热稳定性。

[0075] 实施例5

[0076] 镍配合物催化M1和M6制备聚三唑P5:

[0077]



[0078] 其中,单体M1按照已公开的文献中(Catalyst-free thiol-yne click polymerization:A powerful and facile tool for preparation of functional poly(vinylene sulfide)s.Macromolecules 2014,47,1325-1333)的合成方法合成;单体M6参考单体M1的合成方法合成。

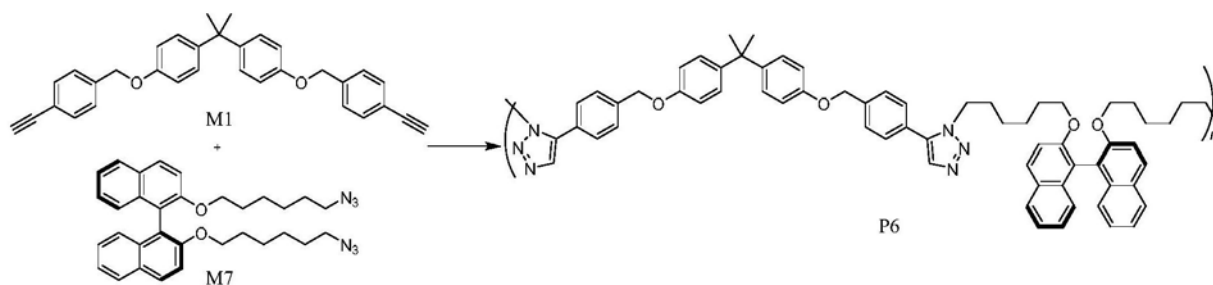
[0079] 在10mL的聚合管中加入91.2mg (0.2mmol) 单体M1、107.2mg (0.2mmol) 单体M6、7.6mg (0.04mmol) 二茂镍、23.1mg (0.04mmol) 4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽和65.2mg (0.2mmol) 碳酸铯,抽真空换氮气3次,用注射器注入0.5mL超干N,N-二甲基甲酰胺,于室温下反应30分钟。反应结束后,往聚合管中加入4mL二氯甲烷进行稀释,将得到的聚合物溶液经棉花过滤后滴加到80mL剧烈搅拌的甲醇中进行沉淀,然后静置,收集沉淀物,干燥后得到聚三唑P5。

[0080] 经测定分析,最终产物聚三唑P5的产率为89.8%,重均分子量为47000,分子量分布为1.73。通过核磁共振氢谱可计算得到P5的1,5-立构规整度为94%。该聚三唑室温下可溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃和N,N-二甲基甲酰胺等常用有机溶剂中,表明其具有优异的可加工性。实施例5制得聚三唑P5的热失重曲线图如图3所示。从图3可以看出,该聚三唑的5%热失重温度为369.8°C,表明其具有非常好的热稳定性。此外,由于引入了具有手性轴的联二萘基元,聚三唑P5表现出了与单体M6一致的手性(图4)。实施例5制得聚三唑P5和单体M6的圆二色谱(四氢呋喃溶液,浓度:10<sup>-5</sup>M)如图4所示。

[0081] 实施例6

[0082] 镍配合物催化M1和M7制备聚三唑P6:

[0083]



[0084] 其中,单体M1按照已公开的文献中(Catalyst-free thiol-yne click polymerization:A powerful and facile tool for preparation of functional poly(vinylene sulfide)s. *Macromolecules* 2014,47,1325-1333)的合成方法合成;单体M7参考单体M1的合成方法合成。

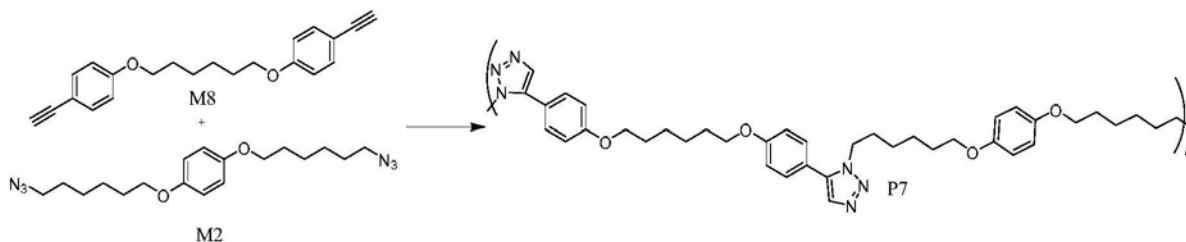
[0085] 在10mL的聚合管中加入91.2mg (0.2mmol) 单体M1、107.2mg (0.2mmol) 单体M7、7.6mg (0.04mmol) 二茂镍、23.1mg (0.04mmol) 4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽和65.2mg (0.2mmol) 碳酸铯,抽真空换氮气3次,用注射器注入0.5mL超干N,N-二甲基甲酰胺,于室温下反应30分钟。反应结束后,往聚合管中加入4mL二氯甲烷进行稀释,将得到的聚合物溶液经棉花过滤后滴加到80mL剧烈搅拌的甲醇中进行沉淀,然后静置,收集沉淀物,干燥后得到聚三唑P6。

[0086] 经测定分析,最终产物聚三唑P6的产率为90.4%,重均分子量为53800,分子量分布为1.72。通过核磁共振氢谱可计算得到P6的1,5-立构规整度为95.5%。该聚三唑室温下可溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃和N,N-二甲基甲酰胺等常用有机溶剂中,表明其具有优异的可加工性。实施例6制得聚三唑P6的热失重曲线图如图3所示。从图3可以看出,该聚三唑的5%热失重温度为371.3°C,表明其具有非常好的热稳定性;此外,由于引入了具有手性轴的联二萘基元,聚三唑P6表现出了与单体M7一致的手性(图4)。实施例6制得聚三唑P6和单体M7的圆二色谱(四氢呋喃溶液,浓度:10<sup>-5</sup>M)如图4所示。

[0087] 实施例7

[0088] 镍配合物催化M8和M2制备聚三唑P7:

[0089]



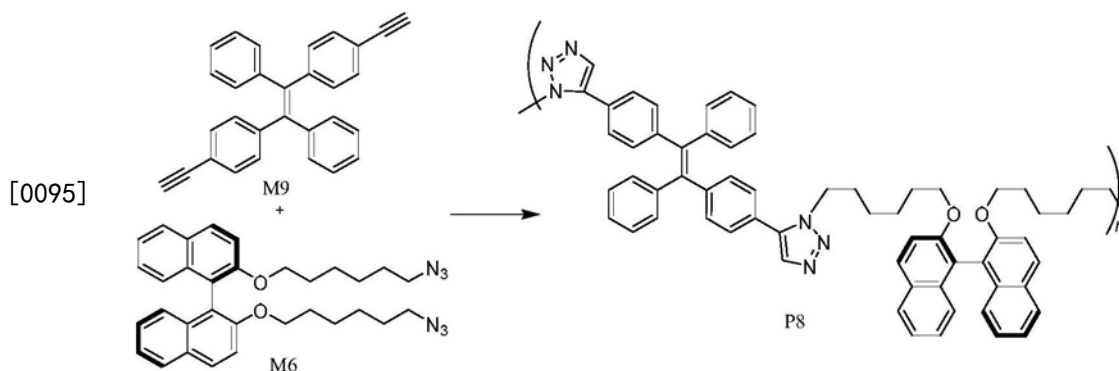
[0090] 其中,单体M8按照已公开的文献中 (Indium-catalyzed polycyclotrimerization of diynes:a facile route to prepare regioregular hyperbranched polyarylenes.Polym.Chem.2014,5,5890-5894) 的合成方法合成;单体M2按照已公开的文献中 (Hyperbranched polytriazoles:Click polymerization,regioisomeric structure,light emission,and fluorescent patterning.Macromolecules 2008,41,3808-3822) 的合成方法合成。

[0091] 在10mL的聚合管中加入63.6mg (0.2mmol) 单体M8、72mg (0.2mmol) 单体M2、7.6mg (0.04mmol) 二茂镍、23.1mg (0.04mmol) 4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽和65.2mg (0.2mmol) 碳酸铯,抽真空换氮气3次,用注射器注入0.5mL超干N,N-二甲基甲酰胺,于室温下反应30分钟。反应结束后,往聚合管中加入4mL二氯甲烷进行稀释,将得到的聚合物溶液经棉花过滤后滴加到80mL剧烈搅拌的甲醇中进行沉淀,然后静置,收集沉淀物,干燥后得到聚三唑P7。

[0092] 经测定分析,最终产物聚三唑P7的产率为91.3%,重均分子量为46900,分子量分布为1.70。通过核磁共振氢谱可计算得到P7的1,5-立构规整度为97%。该聚三唑室温下可溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃和N,N-二甲基甲酰胺等常用有机溶剂中,表明其具有优异的可加工性。实施例7制得聚三唑P7的热失重曲线图如图3所示。从图3可以看出,该聚三唑的5%热失重温度为388.1℃,表明其具有非常好的热稳定性。

[0093] 实施例8

[0094] 镍配合物催化M9和M6制备聚三唑P8:



[0096] 其中,单体M9按照已公开的文献中 (Hyperbranched polytriazoles with high molecular compressibility:aggregation-induced emission and superamplified explosive detection.J.Mater.Chem.2011,21,4056-4059) 的合成方法合成;单体M6参考

单体M1的合成方法合成。

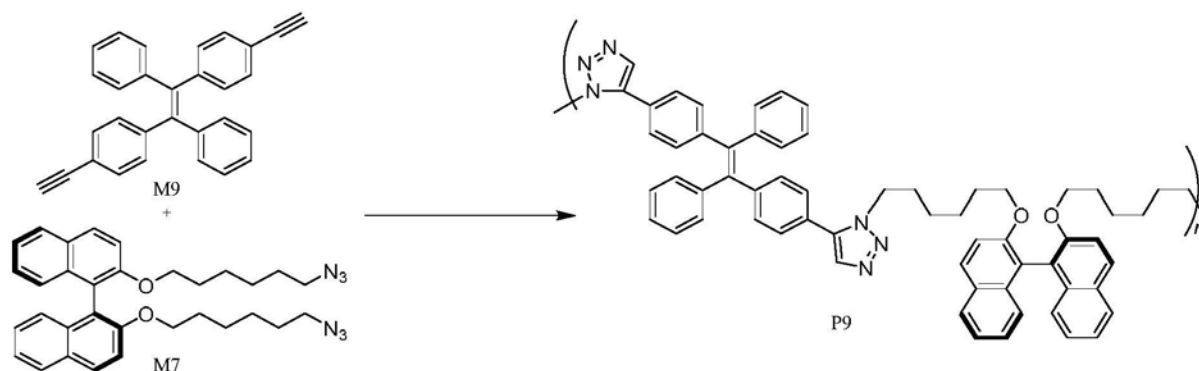
[0097] 在10mL的聚合管中加入76mg (0.2mmol) 单体M9、107.2mg (0.2mmol) 单体M6、7.6mg (0.04mmol) 二茂镍、23.1mg (0.04mmol) 4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽和65.2mg (0.2mmol) 碳酸铯,抽真空换氮气3次,用注射器注入0.5mL超干N,N-二甲基甲酰胺,于室温下反应30分钟。反应结束后,往聚合管中加入4mL二氯甲烷进行稀释,将得到的聚合物溶液经棉花过滤后滴加到80mL剧烈搅拌的甲醇中进行沉淀,然后静置,收集沉淀物,干燥后得到聚三唑P8。

[0098] 经测定分析,最终产物聚三唑P8的产率为85.9%,重均分子量为47500,分子量分布为1.86。通过核磁共振氢谱可计算得到P8的1,5-立构规整度为94.5%。该聚三唑室温下可溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃和N,N-二甲基甲酰胺等常用有机溶剂中,表明其具有优异的可加工性。实施例8制得聚三唑P8的热失重曲线图如图3所示。从图3可以看出,该聚三唑的5%热失重温度为385.6℃,表明其具有非常好的热稳定性;此外,由于引入了具有手性轴的联二萘基元,聚三唑P8表现出了与单体M6一致的手性(图4)。实施例8制得聚三唑P8和单体M6的圆二色谱(四氢呋喃溶液,浓度:10<sup>-5</sup>M)如图4所示。

[0099] 实施例9

[0100] 镍配合物催化M9和M7制备聚三唑P9:

[0101]



[0102] 其中,单体M9按照已公开的文献中(Hyperbranched polytriazoles with high molecular compressibility:aggregation-induced emission and superamplified explosive detection.J.Mater.Chem.2011,21,4056-4059)的合成方法合成;单体M7参考单体M1的合成方法合成。

[0103] 在10mL的聚合管中加入76mg (0.2mmol) 单体M9、107.2mg (0.2mmol) 单体M7、7.6mg (0.04mmol) 二茂镍、23.1mg (0.04mmol) 4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽和65.2mg (0.2mmol) 碳酸铯(提供碱性环境的物质的用量为二元炔基化合物摩尔用量的0.01~10倍),抽真空换氮气3次,用注射器注入0.5mL超干N,N-二甲基甲酰胺,于室温下反应30分钟。反应结束后,往聚合管中加入4mL二氯甲烷进行稀释,将得到的聚合物溶液经棉花过滤后滴加到80mL剧烈搅拌的甲醇中进行沉淀,然后静置,收集沉淀物,干燥后得到聚三唑P9。

[0104] 经测定分析,最终产物聚三唑P9的产率为81.6%,重均分子量为32000,分子量分布为1.75。通过核磁共振氢谱可计算得到P9的1,5-立构规整度为93.5%。该聚三唑室温下可溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃和N,N-二甲基甲酰胺等常用有机溶剂中,表明其具有优异的可加工性。实施例9制得聚三唑P9的热失重曲线图如图3所示。从图3可以看出,该聚三唑

的5%热失重温度为388℃,表明其具有非常好的热稳定性;此外,由于引入了具有手性轴的联二萘基元,聚三唑P9表现出了与单体M7一致的手性(图4)。实施例9制得聚三唑P9和单体M7的圆二色谱(四氢呋喃溶液,浓度: $10^{-5}$ M)如图4所示。

[0105] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受所述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。



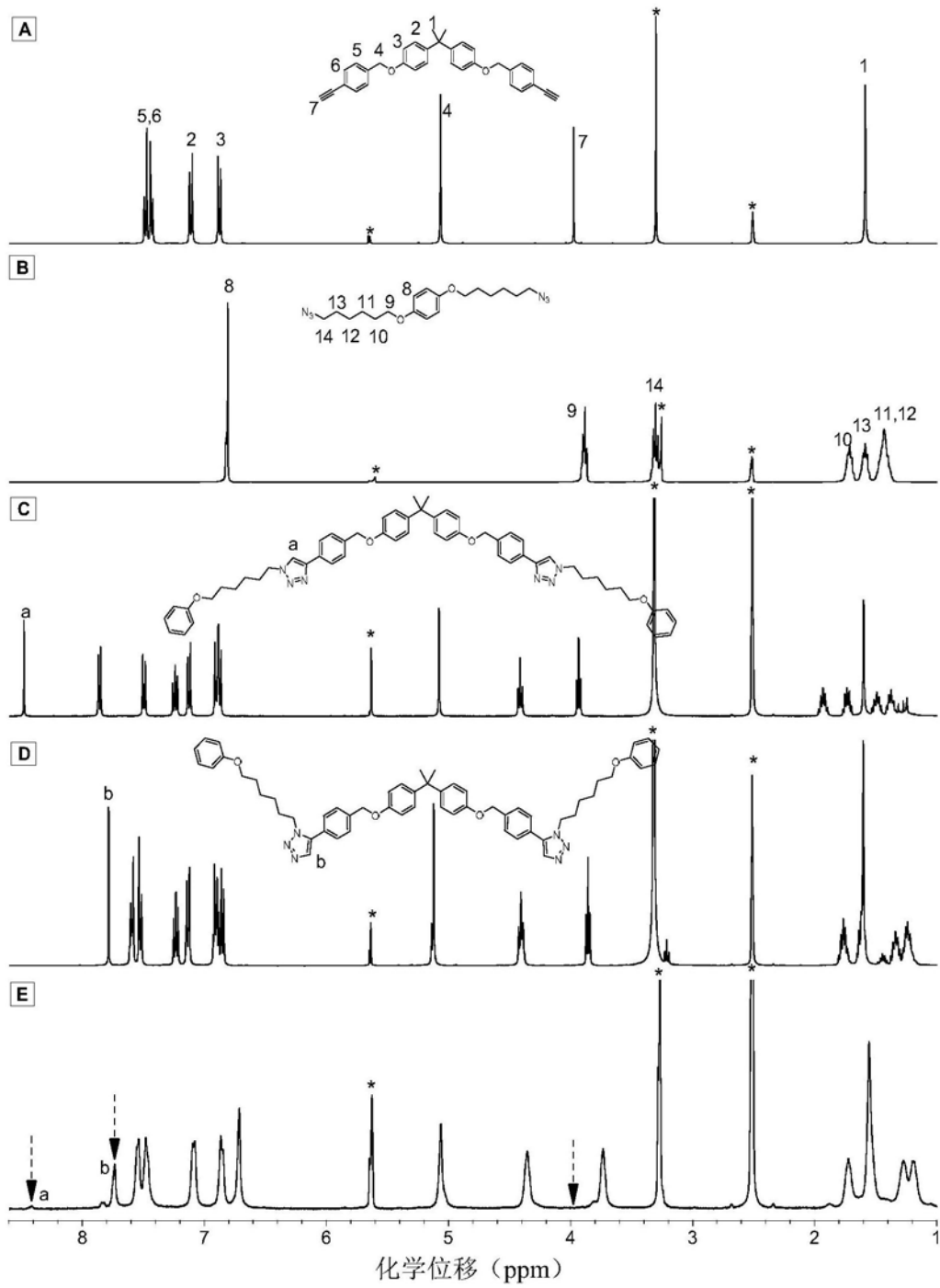


图1

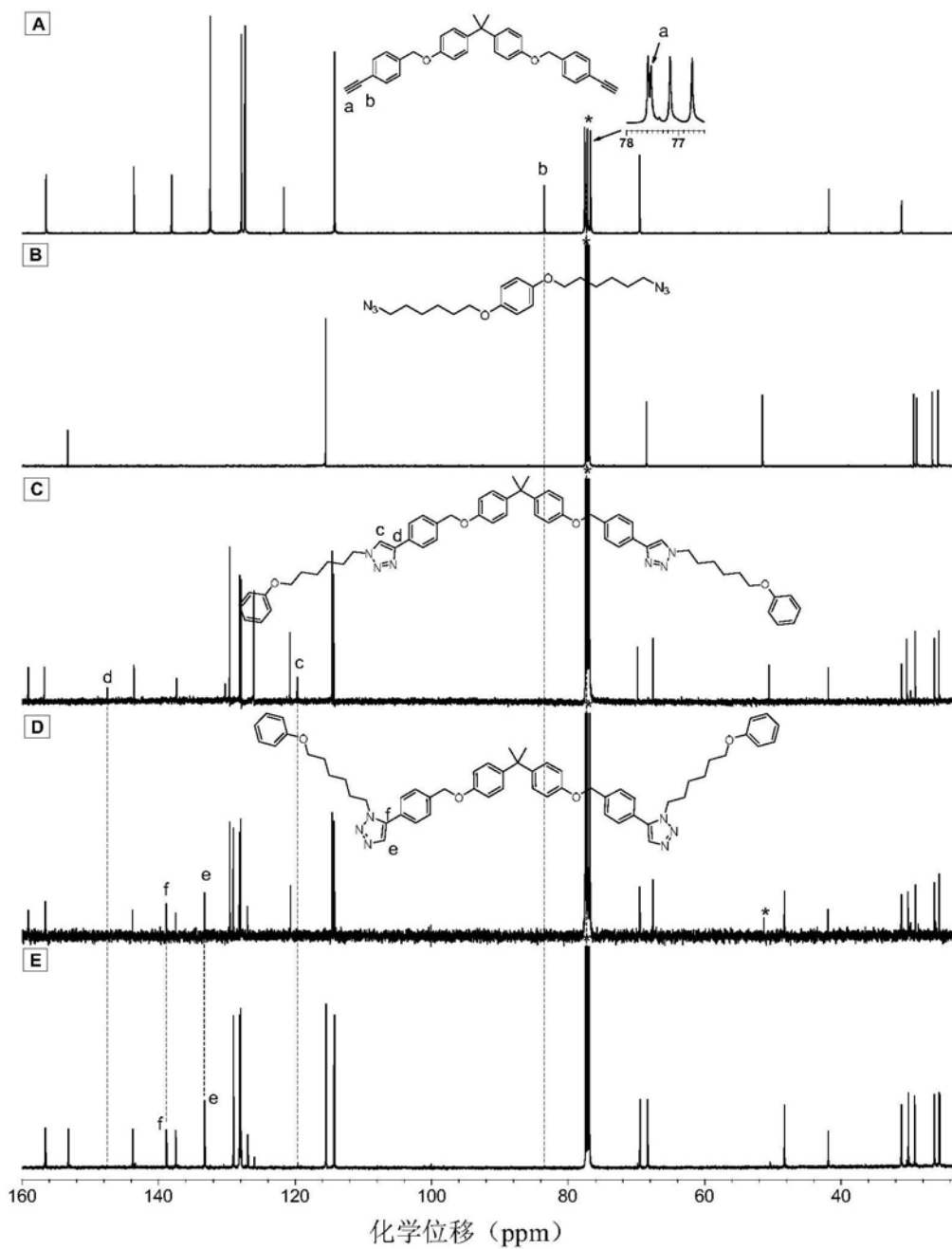


图2

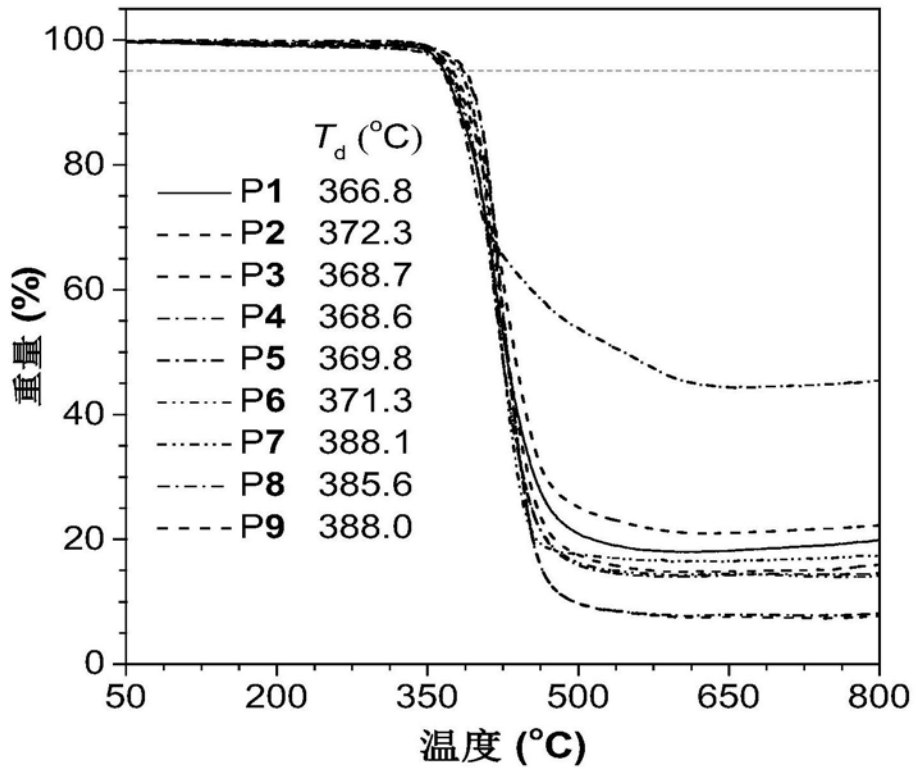


图3

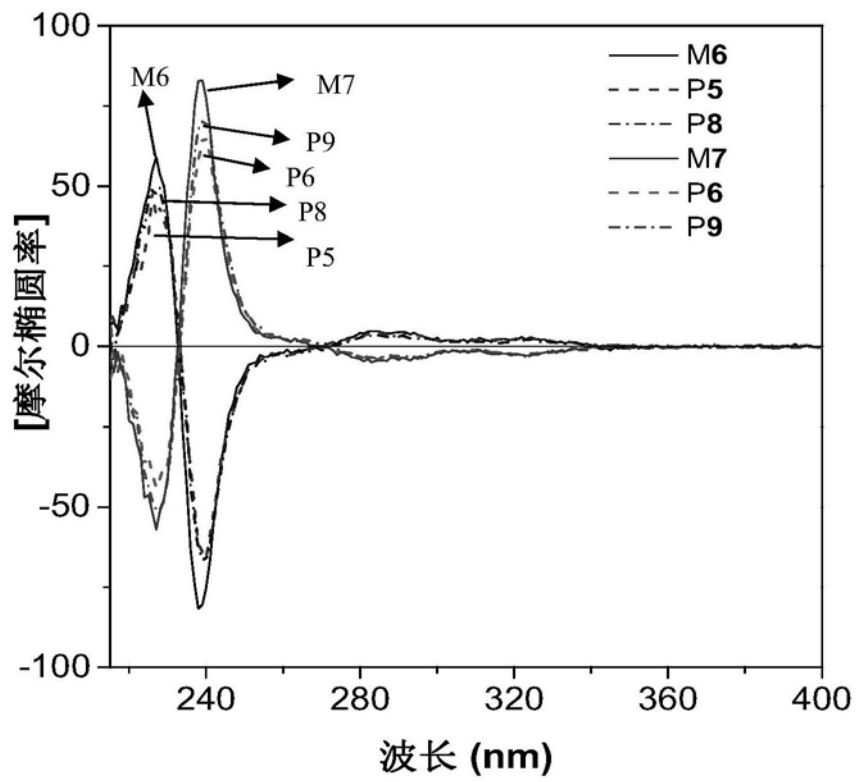


图4