



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109851784 A

(43)申请公布日 2019.06.07

(21)申请号 201910056461.3

(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8页 附图3页

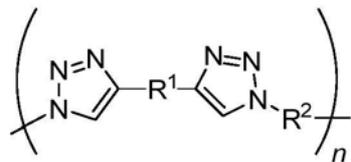
(54)发明名称

一种钌配合物催化制备1,4-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,公开了一种钌配合物催化制备1,4-立构规整聚三唑的方法。该方法包括以下步骤:惰性气体保护下,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钌配合物的催化进行点击聚合,后续处理,获得1,4-立构规整聚三唑。1,4-立构规整聚三唑的结构式为式(I)。本发明的方法条件简单、反应高效、原子经济性好且具有非常高的区域选择性。本发明的方法制备的聚三唑为1,4-立构规整聚三唑,产率高,规整度高,并具有优秀的加工性和非常好的热稳定性。

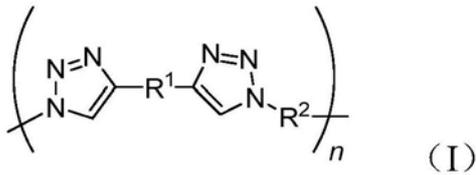
CN 109851784 A



(I)

1. 一种钌配合物催化制备1,4-立构规整聚三唑的方法,其特征在于:包括以下步骤:  
惰性气体保护下,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钌配合物的催化进行点击聚合,后续处理,获得1,4-立构规整聚三唑;

所述的1,4-立构规整聚三唑的结构为式(I):



所述的二元炔基化合物的结构式为式(II):

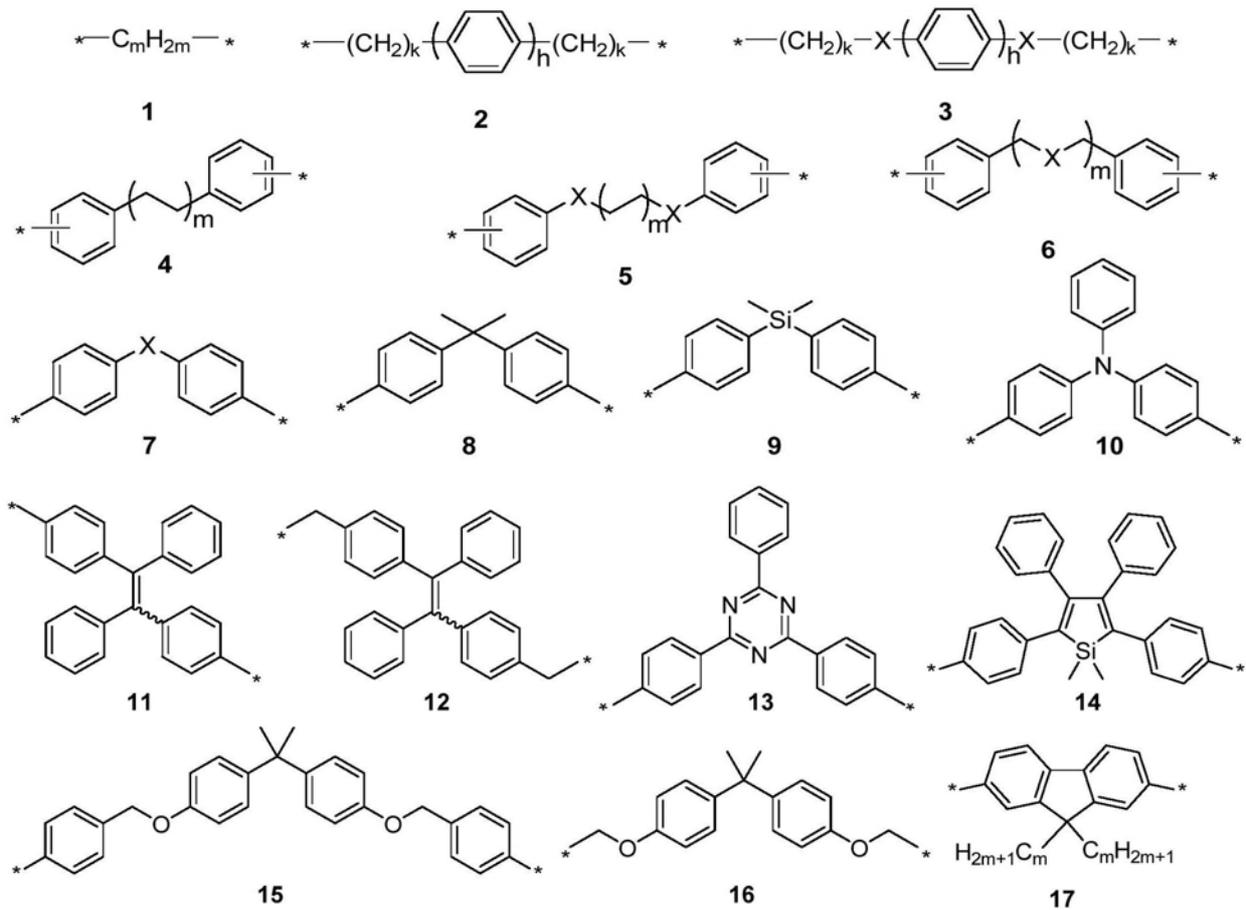


所述的二元叠氮基化合物的结构式为式(III):



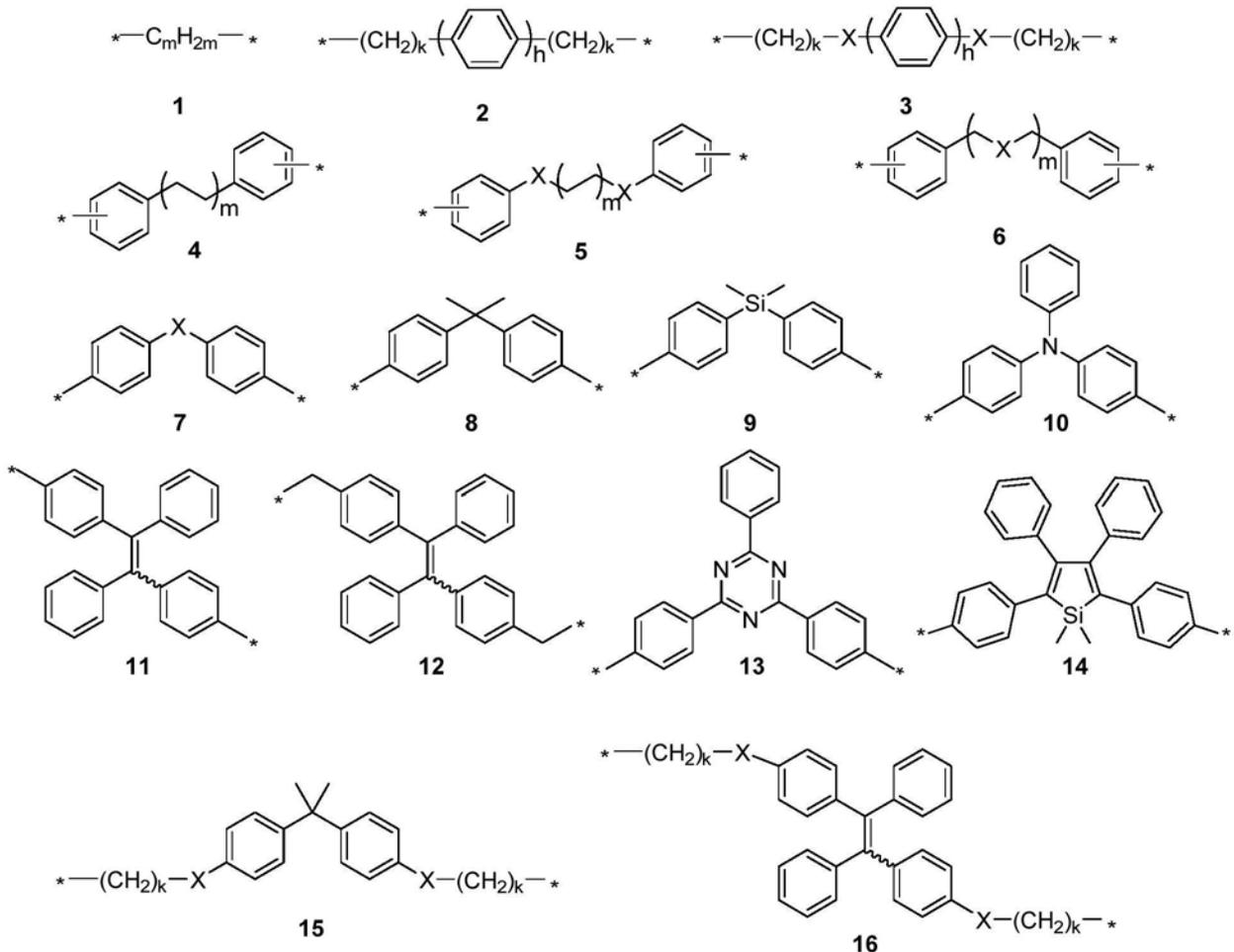
式(I)~(III)中,n为2~200的整数,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>为相同或不同的有机基团;所述的钌配合物为三(三苯基膦)羰基二氢钌(II)、三(三苯基膦)(三甲基丙炔基)羰基氢化钌、三(三苯基膦)二(三甲基丙炔基)羰基钌、二(三环己基膦)羰基氯氢化钌、二(三环己基膦)二(苯乙炔基)羰基钌和二(三环己基膦)(η<sup>2</sup>-硼氢)羰基氢化钌中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述钌配合物催化制备1,4-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 所述钌配合物催化制备 1,4-立构规整聚三唑的方法, 其特征在于: 所述式 (I) 和 (III) 中  $R^2$  为以下化学结构式 1~16 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 所述钌配合物催化制备 1,4-立构规整聚三唑的方法, 其特征在于: 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。

5. 根据权利要求 1 所述钌配合物催化制备 1,4-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 50~120℃。

6. 根据权利要求 1 所述钌配合物催化制备 1,4-立构规整聚三唑的方法, 其特征在于: 所述点击聚合的反应时间为 1~36 小时。

7. 根据权利要求 1 所述钌配合物催化制备 1,4-立构规整聚三唑的方法, 其特征在于: 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); 所述钌配合物用量为二元炔基化合物的 0.5mol%~5mol%。

8. 根据权利要求 1 所述钌配合物催化制备 1,4-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, 然后滴加到正己烷与氯仿的混合物中进行沉淀, 收集沉淀物, 干燥至恒重, 得到 1,4-立构规整聚三唑。

9. 根据权利要求 8 所述钌配合物催化制备 1,4-立构规整聚三唑的方法, 其特征在于: 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任一项所述的方法制备得到的1,4-立构规整聚三唑。

## 一种钌配合物催化制备1,4-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,具体涉及一种钌配合物催化的叠氮-炔点击聚合制备1,4-立构规整聚三唑的方法。

### 背景技术

[0002] 在 高分子科学领域,开发新型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、原子经济性高、官能团耐受性好及选择性高等优点,已受到高分子学家们的广泛关注。然而,目前的研究主要集中在铜催化叠氮-炔点击聚合上,对于其他金属催化叠氮-炔点击聚合的研究甚少,而某些情况下,铜催化叠氮-炔点击聚合并不适用,比如由于铜会引起钼-钼金属键的歧化反应使得不能通过该方法得到主链含有钼-钼键的聚三唑。因此,开发新型高效金属催化叠氮-炔点击聚合不管是对点击聚合的进一步发展还是对功能聚合物的制备都是非常有意义的。

[0003] 2008年,唐本忠课题组公开了一种钌配合物催化的叠氮-炔点击聚合,并成功利用该方法制备了超支化聚三唑(Hyperbranched polytriazoles:Click polymerization, regioisomeric structure, light emission, and fluorescent patterning. *Macromolecules* 2008, 41, 3808-3822)。但是该方法只能制得1,5-立构规整的聚三唑,无法提供1,4-立构规整聚三唑,而结构的微小变化很可能对聚合物的性质产生重要影响。因此,可以预见开发新型钌配合物催化制备1,4-立构规整聚三唑的点击聚合对于研究聚三唑的构效关系继而开发新型功能聚合物具有重要意义。

### 发明内容

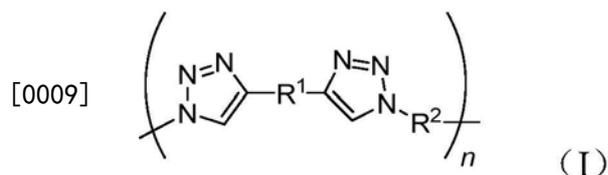
[0004] 为了克服现有技术的缺点与不足,本发明的目的在于提供一种钌配合物催化制备1,4-立构规整聚三唑的方法,该方法简单高效、条件温和,能够合成具有较高分子量的聚合物。

[0005] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

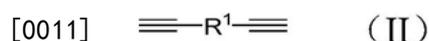
[0006] 一种钌配合物催化制备1,4-立构规整聚三唑的方法,包括以下步骤:

[0007] 惰性气体保护下,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钌配合物的催化进行点击聚合,后续处理,获得1,4-立构规整聚三唑;

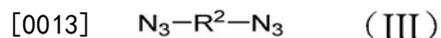
[0008] 所述的1,4-立构规整聚三唑的结构为式(I):



[0010] 所述的二元炔基化合物的结构通式为式(II):



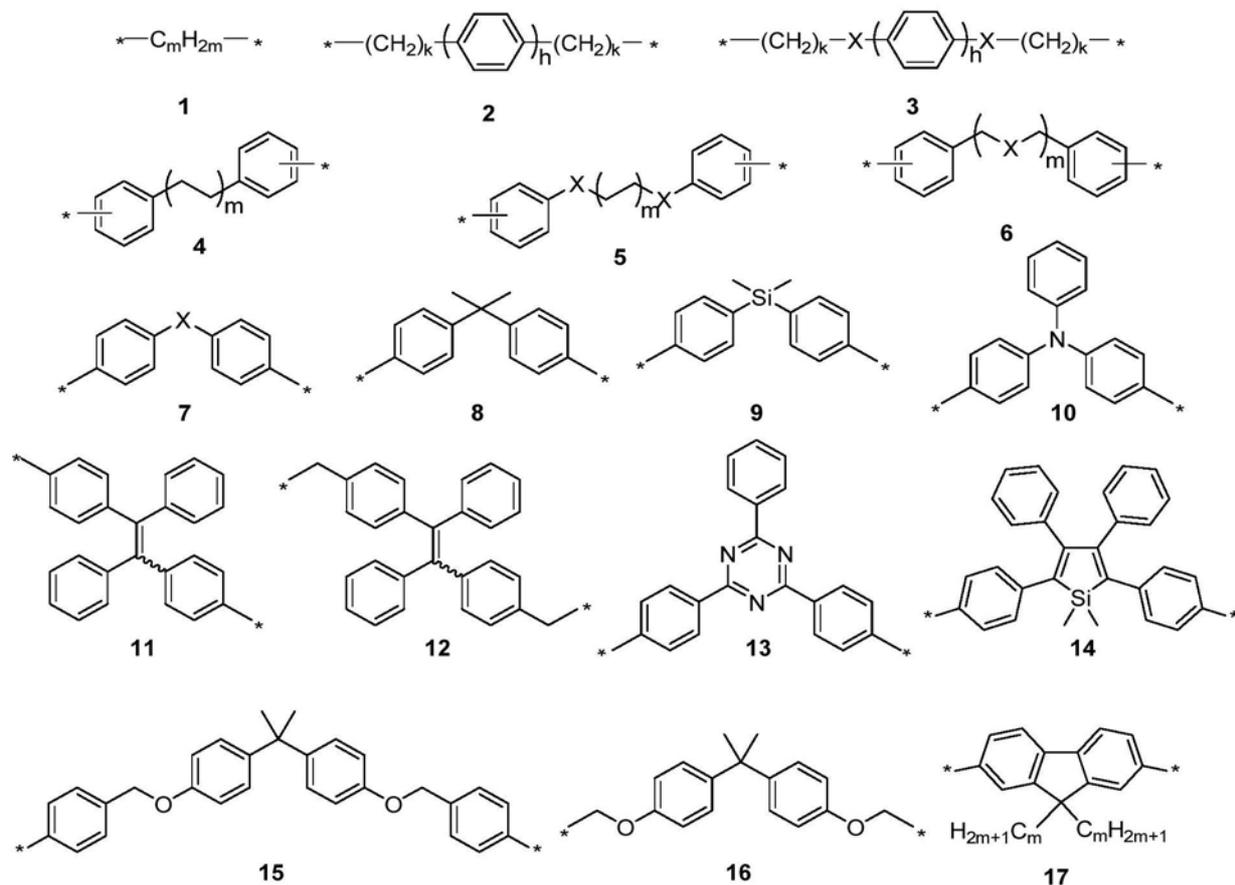
[0012] 所述的二元叠氮基化合物的结构式为式(III)：



[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] 作为优选,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：

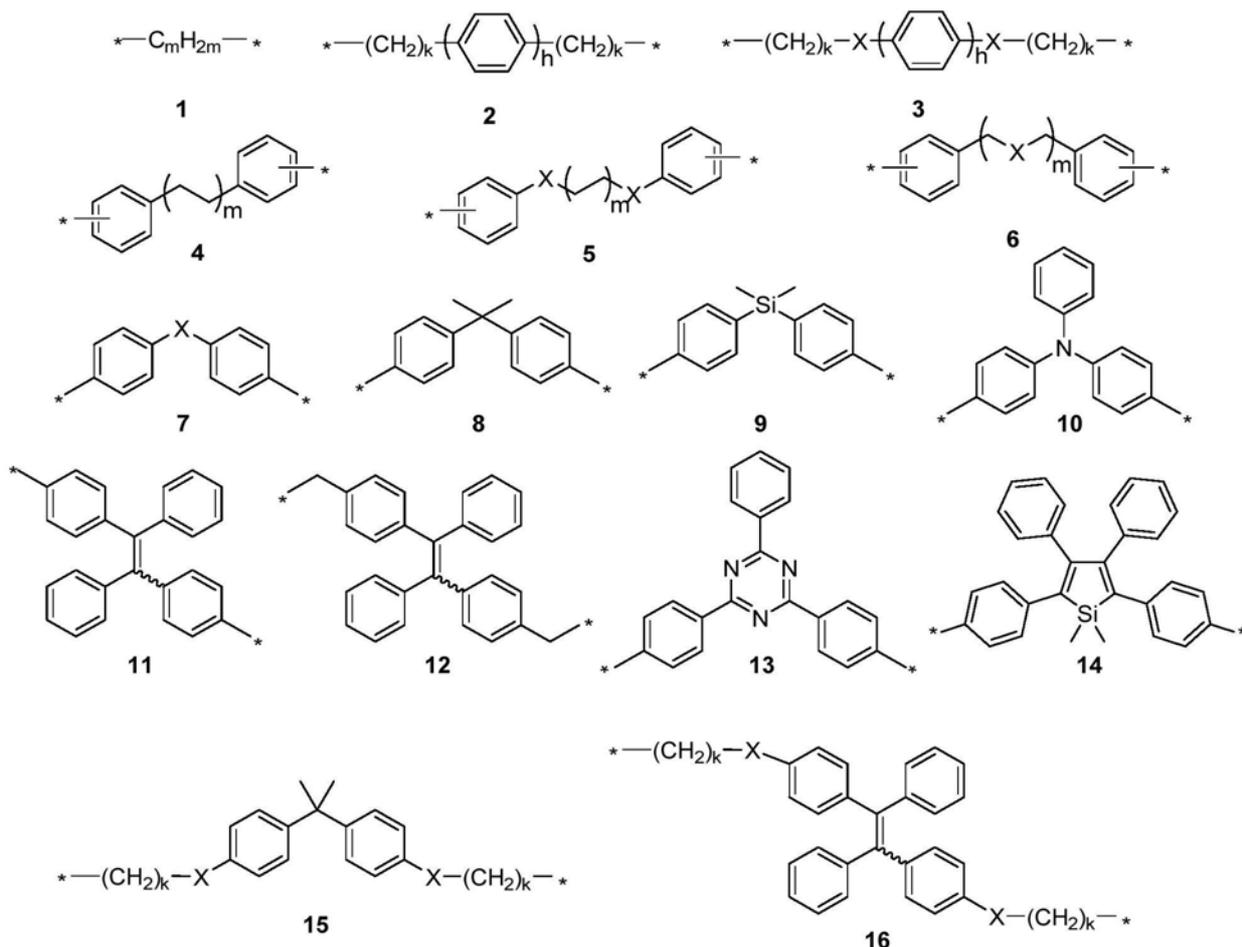
[0016]



[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] 作为优选,式(I)和(III)中R<sup>2</sup>为以下化学结构式1~16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] 所述的有机溶剂为甲苯、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。

[0022] 所述的点击聚合的反应温度为 50~120℃。

[0023] 所述的点击聚合的反应时间为 1~36 小时。

[0024] 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); 所述的二元炔基化合物在有机溶剂中的浓度为 0.05~1 mol/L。

[0025] 所述的钌配合物为三(三苯基膦)羰基二氢钌(II)、三(三苯基膦)(三甲基丙炔基)羰基氢化钌、三(三苯基膦)二(三甲基丙炔基)羰基钌、二(三环己基膦)羰基氯化钌、二(三环己基膦)二(苯乙炔基)羰基钌和二(三环己基膦)( $\eta^2$ -硼氢)羰基氢化钌中的至少一种。

[0026] 所述的钌配合物用量为二元炔基化合物的 0.5 mol%~5 mol% (二元炔基化合物摩尔用量的 0.5%~5%)。

[0027] 所述后续处理是指反应完毕后, 将产物溶解在有机溶剂中, 然后滴加到正己烷与氯仿的混合物中进行沉淀, 收集沉淀物, 干燥至恒重, 得到 1,4-立构规整聚三唑。

[0028] 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。

[0029] 所述正己烷与氯仿的混合物中正己烷与氯仿的体积比为 10:1。

[0030] 所述1,4-立构规整聚三唑通过上述方法制备得到。

[0031] 与现有技术相比,本发明具有以下优点和有益效果:

[0032] 1.本发明的方法成功合成1,4-立构规整聚三唑,与目前有所报道的钌配合物催化点击聚合提供1,5-立构规整聚三唑不同,对于研究聚三唑构效关系和设计功能聚合物的结构具有重要意义;

[0033] 2.本发明的方法条件温和、工艺简单,聚合效率高;

[0034] 3.本发明的聚合过程无副产物生成,符合原子经济性;

[0035] 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

[0036] 图1是实施例1制备的1,4-立构规整聚三唑P1及其相应单体在DMSO-d<sub>6</sub>中的核磁共振氢谱对比图;

[0037] 图2是实施例1制备的1,4-立构规整聚三唑P1及其相应单体在DMSO-d<sub>6</sub>中的核磁共振碳谱对比图;

[0038] 图3是本发明所制得聚三唑P1-P5的热失重曲线图。

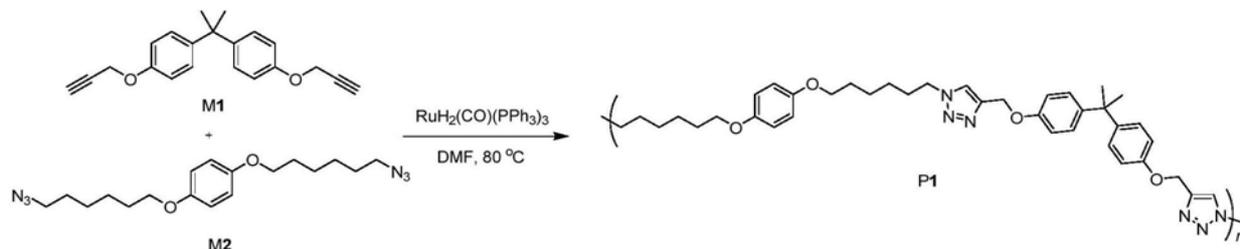
## 具体实施方式

[0039] 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。

[0040] 实施例1

[0041] 钌配合物催化M1和M2制备聚三唑P1:

[0042]



[0043] 其中,单体M1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;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。

[0044] 在10mL的聚合管中加入152mg (0.5mmol) 单体M1、180mg (0.5mmol) 单体M2和9.2mg (0.01mmol) 三(三苯基膦)羰基二氢钌(II),抽真空换氮气3次,用注射器注入1mL超干N,N-二甲基甲酰胺,待单体完全溶解后,放入已恒定在80°C的油浴锅中,反应5小时。反应结束后,往聚合管中加入4mL氯仿进行稀释,将得到的聚合物溶液经棉花过滤后滴加到110mL剧烈搅拌(750转/分钟)的正己烷/氯仿混合物中(体积比10:1)进行沉淀,静置,收集沉淀物,干燥后得到聚三唑P1。

[0045] 经测定分析,最终产物聚三唑P1的产率为93.3%,重均分子量为10650,分子量分

布为1.70 (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)。

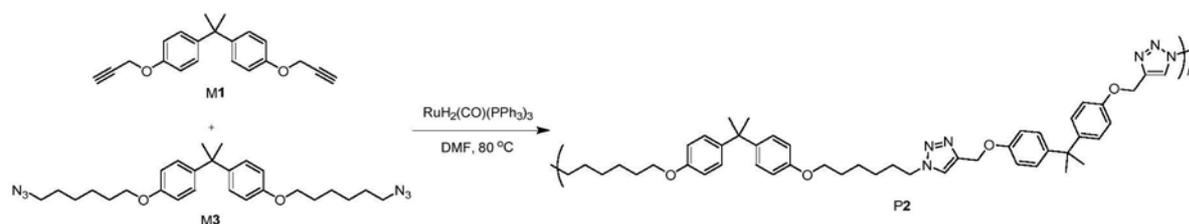
[0046] 图1是实施例1制备的1,4-立构规整聚三唑P1及其相应单体在DMSO-d<sub>6</sub>中的核磁共振氢谱对比图;图2是实施例1制备的1,4-立构规整聚三唑P1及其相应单体在DMSO-d<sub>6</sub>中的核磁共振碳谱对比图。实施例1制备的1,4-立构规整聚三唑P1的热失重曲线图如图3所示。

[0047] 聚三唑P1及其相应单体的核磁共振谱见图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3.55ppm处已基本观察不到炔氢峰,在化学位移8.19ppm处出现了非常明显的1,4-双取代三唑氢对应的特征峰,而在化学位移7.80ppm处只观察到了非常微弱的、与1,5-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79.44ppm和78.07ppm处已观察不到炔碳对应的特征峰,而在化学位移142.84ppm和124.26ppm处出现了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1,4-立构规整的聚三唑产物,同时,利用核磁共振氢谱可计算得到P1的1,4-立构规整度为97.1%。该聚三唑室温下可溶于四氢呋喃、二甲基亚砷和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356.2°C,表明其具有非常好的热稳定性。

[0048] 实施例2

[0049] 钌配合物催化M1和M3制备聚三唑P2:

[0050]



[0051] 其中,单体M1和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。

[0052] 在10mL的聚合管中加入152mg (0.5mmol) 单体M1、239mg (0.5mmol) 单体M3和9.2mg (0.01mmol) 三(三苯基膦) 羰基二氢钌 (II), 抽真空换氮气3次,用注射器注入1mL超干N,N-二甲基甲酰胺,待单体完全溶解后,放入已恒定在80°C的油浴锅中,反应5小时。反应结束后,往聚合管中加入4mL氯仿进行稀释,将得到的聚合物溶液经棉花过滤后滴加到110mL剧烈搅拌 (750转/分钟) 的正己烷/氯仿混合物中 (体积比10:1) 进行沉淀,静置,收集沉淀物,干燥后得到聚三唑P2。

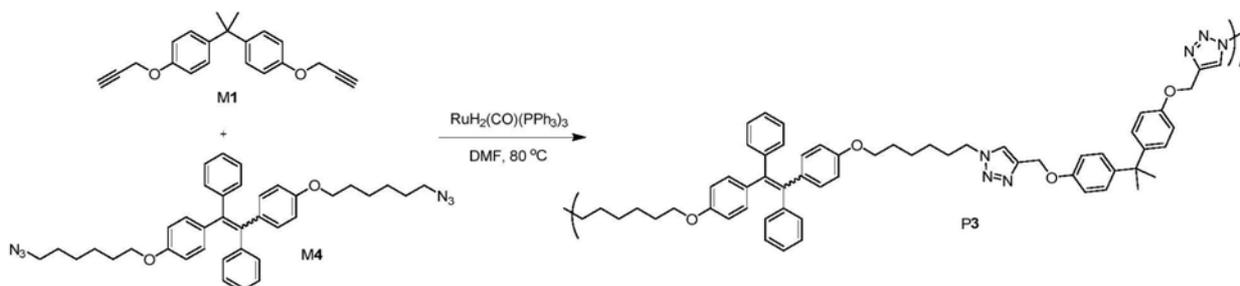
[0053] 经测定分析,最终产物聚三唑P2的产率为79.4%,重均分子量为7710,分子量分布为1.52。同时,利用核磁共振氢谱可计算得到P2的1,4-立构规整度为96.2%。该聚三唑室温下可溶于四氢呋喃、二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺等常用有机溶剂中,表明其具有优异的可加工性;从图3可以看出,该聚三唑的5%热失重温度为352°C,表明其具有非常好的热稳定性。

[0054] 实施例2制备的聚三唑P2的热失重曲线图如图3所示。

[0055] 实施例3

[0056] 钌配合物催化M1和M4制备聚三唑P3:

[0057]



[0058] 其中,单体M1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;单体M4按照已公开的文献中(Metal-free click polymerization:Synthesis and photonic properties of poly(aroyltriazole)s.Adv.Funct.Mater.2009,19,1891-1900)的合成方法合成。

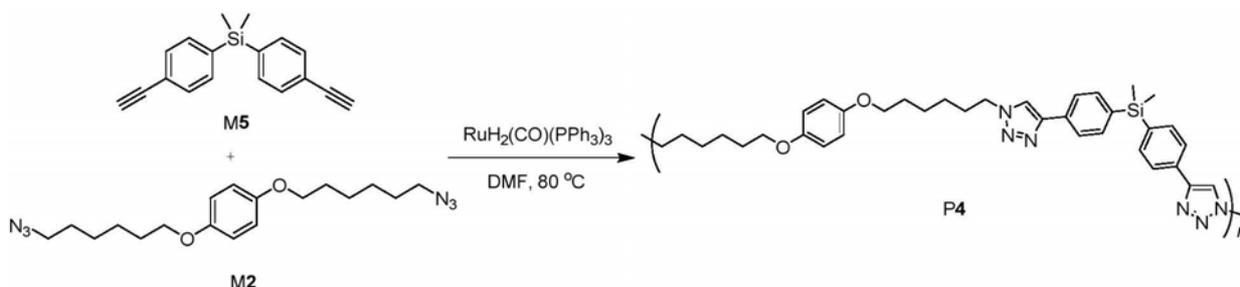
[0059] 在10mL的聚合管中加入152mg (0.5mmol) 单体M1、307mg (0.5mmol) 单体M4和9.2mg (0.01mmol) 三(三苯基膦)羰基二氢钌(II),抽真空换氮气3次,用注射器注入1mL超干N,N-二甲基甲酰胺,待单体完全溶解后,放入已恒定在80°C的油浴锅中,反应5小时。反应结束后,往聚合管中加入4mL氯仿进行稀释,将得到的聚合物溶液经棉花过滤后滴加到110mL剧烈搅拌(750转/分钟)的正己烷/氯仿混合物中(体积比10:1)进行沉淀,静置,收集沉淀物,干燥后得到聚三唑P3。

[0060] 经测定分析,最终产物聚三唑P3的产率为97.6%,重均分子量为10900,分子量分布为1.66。同时,利用核磁共振氢谱可计算得到P3的1,4-立构规整度为95.6%。该聚三唑室温下可溶于四氢呋喃、二甲基亚砷和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可以看出,该聚三唑的5%热失重温度为363.9°C,表明其具有非常好的热稳定性。实施例3制备的聚三唑P3的热失重曲线图如图3所示。

[0061] 实施例4

[0062] 钌配合物催化M5和M2制备聚三唑P4:

[0063]



[0064] 其中,单体M5按照已公开的文献中(Thiol-yne click polymerization:Regio- and stereoselective synthesis of sulfur-rich acetylenic polymers with controllable chain conformations and tunable optical

properties. *Macromolecules* 2011, 44, 68-79) 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。

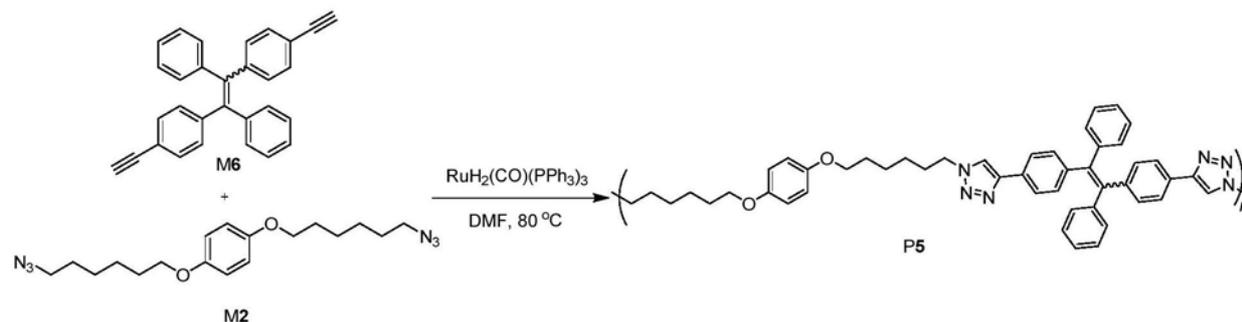
[0065] 在10mL的聚合管中加入130mg (0.5mmol) 单体M5、307mg (0.5mmol) 单体M2和9.2mg (0.01mmol) 三(三苯基膦) 羰基二氢钌(II), 抽真空换氮气3次, 用注射器注入1mL超干N,N-二甲基甲酰胺, 待单体完全溶解后, 放入已恒定在80℃的油浴锅中, 反应5小时。反应结束后, 往聚合管中加入4mL氯仿进行稀释, 将得到的聚合物溶液经棉花过滤后滴加到110mL剧烈搅拌(750转/分钟)的正己烷/氯仿混合物中(体积比10:1)进行沉淀, 静置, 收集沉淀物, 干燥后得到聚三唑P4。

[0066] 经测定分析, 最终产物聚三唑P4的产率为89.2%, 重均分子量为10250, 分子量分布为1.79。同时, 利用核磁共振氢谱可计算得到P4的1,4-立构规整度为100%。该聚三唑室温下可溶于四氢呋喃、二甲基亚砷和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可以看出, 该聚三唑的5%热失重温度为386.5℃, 表明其具有非常好的热稳定性。实施例4制备的聚三唑P4的热失重曲线图如图3所示。

[0067] 实施例5

[0068] 钌配合物催化M6和M2制备聚三唑P5:

[0069]



[0070] 其中, 单体M6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。

[0071] 在10mL的聚合管中加入190mg (0.5mmol) 单体M6、307mg (0.5mmol) 单体M2和9.2mg (0.01mmol) 三(三苯基膦) 羰基二氢钌(II), 抽真空换氮气3次, 用注射器注入1mL超干N,N-二甲基甲酰胺, 待单体完全溶解后, 放入已恒定在80℃的油浴锅中, 反应12小时。反应结束后, 往聚合管中加入4mL氯仿进行稀释, 将得到的聚合物溶液经棉花过滤后滴加到110mL剧烈搅拌(750转/分钟)的正己烷/氯仿混合物中(体积比10:1)进行沉淀, 静置, 收集沉淀物, 干燥后得到聚三唑P5。

[0072] 经测定分析, 最终产物聚三唑P5的产率为91.5%, 重均分子量为15300, 分子量分布为2.02。同时, 利用核磁共振氢谱可计算得到P5的1,4-立构规整度为100%。该聚三唑室

温下可溶于四氢呋喃、二甲基亚砷和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可以看出,该聚三唑的5%热失重温度为375.1℃,表明其具有非常好的热稳定性。实施例5制备的聚三唑P5的热失重曲线图如图3所示。

[0073] 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。

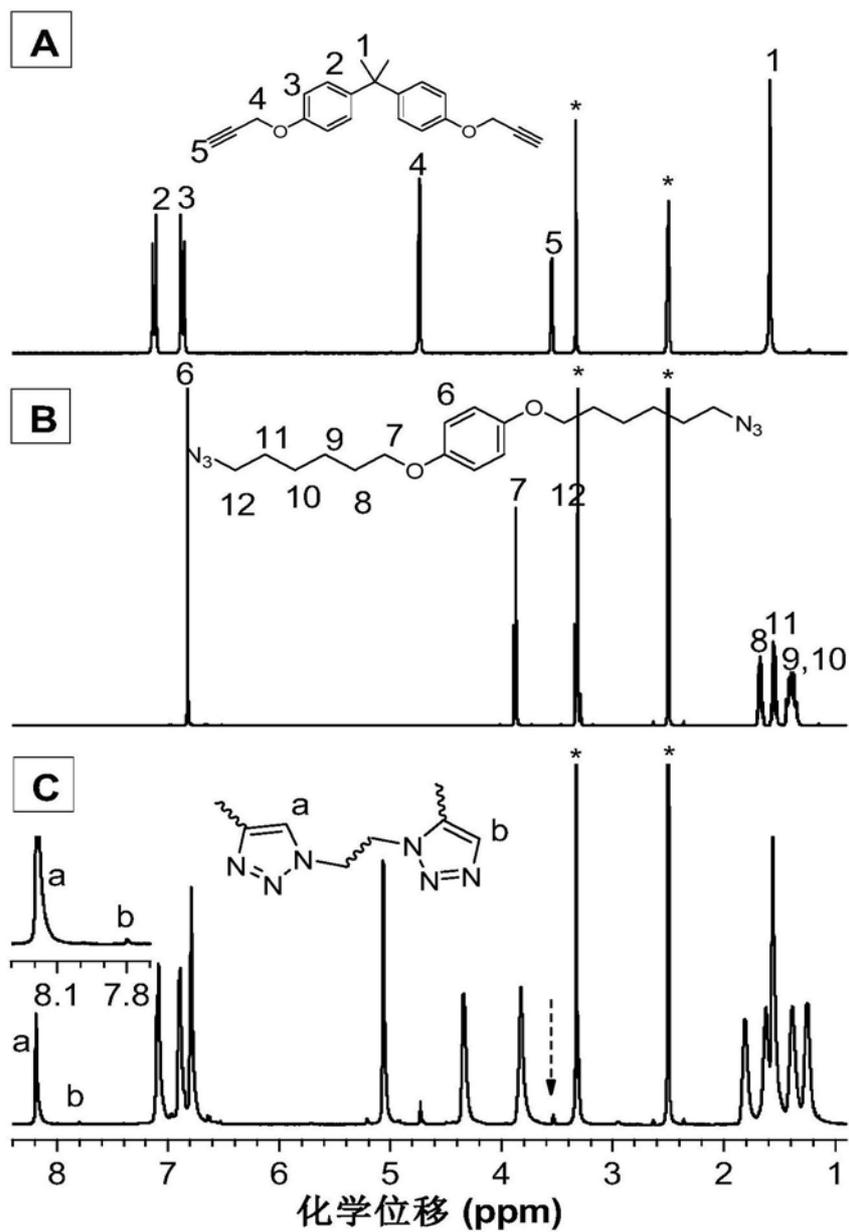


图1

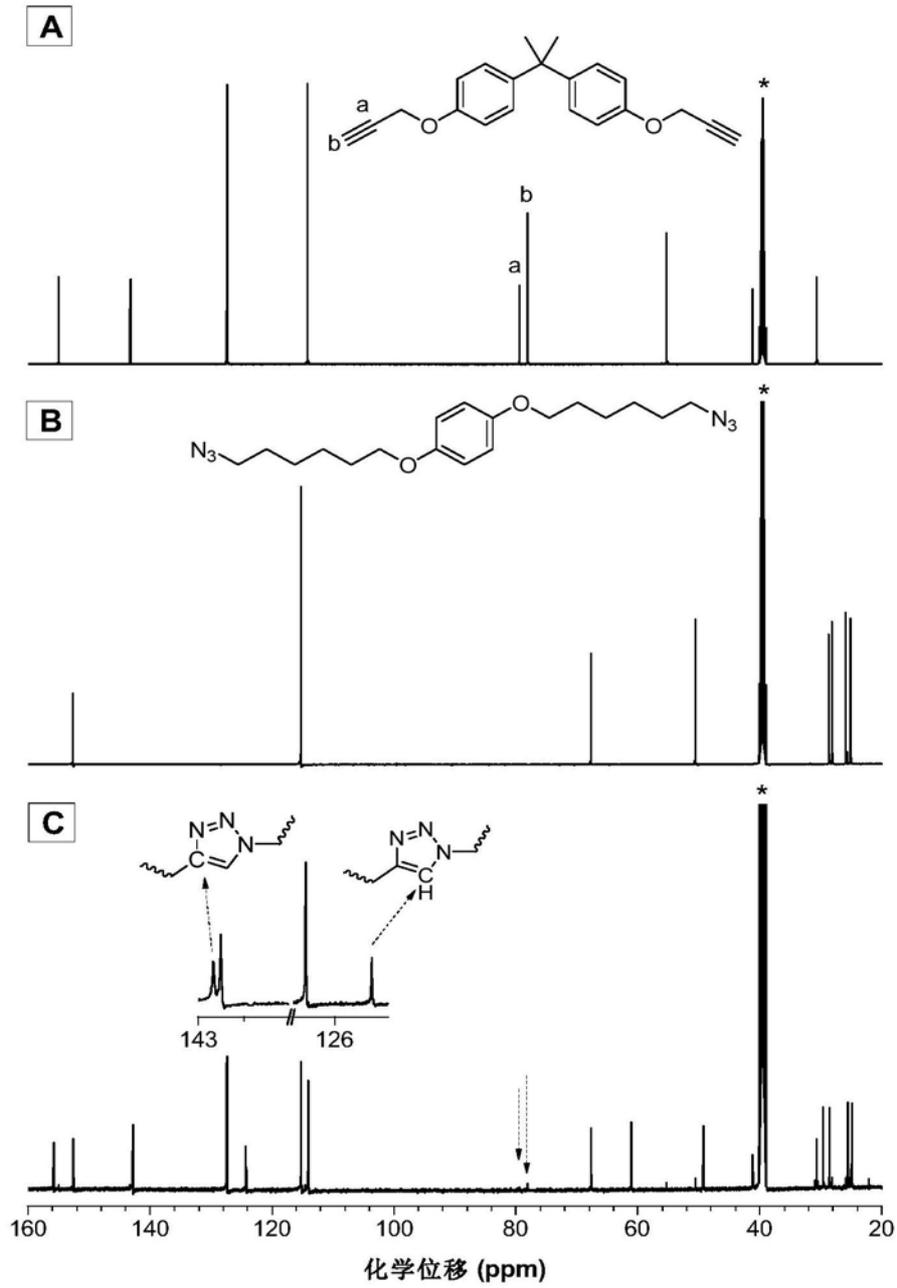


图2

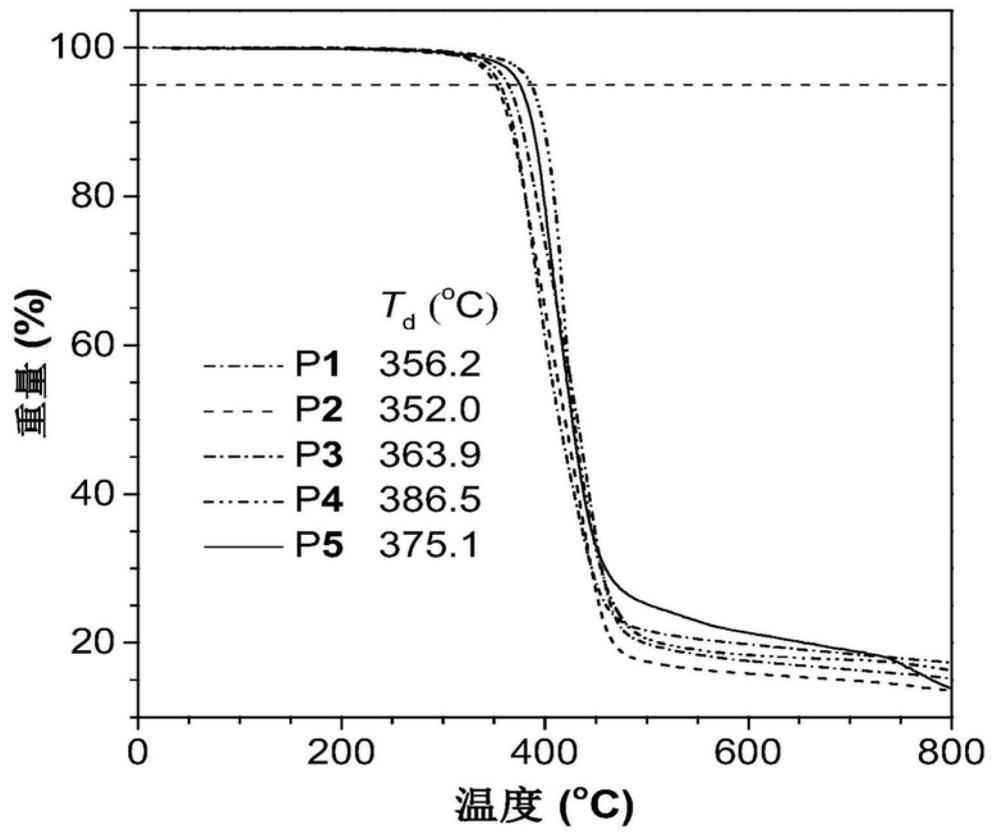


图3