



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110790927 B

(45) 授权公告日 2021.09.21

(21) 申请号 201911080823.9

(22) 申请日 2019.11.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110790927 A

(43) 申请公布日 2020.02.14

(73) 专利权人 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 李白雪 秦安军

(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 罗啸秋

(51) Int. Cl.

C08G 73/08 (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01)

G01N 21/78 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105906807 A, 2016.08.31

CN 109265681 A, 2019.01.25

CN 106519226 A, 2017.03.22

CN 109503815 A, 2019.03.22

CN 101891889 A, 2010.11.24

US 2009048451 A1, 2009.02.19

Andrew B. Hughes等.Synthesis of
azide-alkyne fragments for 'click'
chemical applications

formation of oligomers from
orthogonally protected trialkylsilyl-
propargyl azides and propargyl alcohols.
《Tetrahedron Letters》.2006,第47卷

Tang benzhong等.Metal-Free Poly-
Cycloaddition of Activated Azide and
Alkynes toward Multifunctional
Polytriazoles: Aggregation-Induced
Emission, Explosive Detection, Fluorescent
Patterning, and Light Refraction.

《Macromol. Rapid Commun.》.2017,第38卷

Lang dx等.Rhodium (I)-catalyzed
Pauson-Khand-type reaction using formic
acid as a CO surrogate: an alternative
approach for indirect CO2 utilization.
《Green Chem》.2019,第21卷509-514页.

Jessica M. Hoover等.Highly Practical
Copper (I)/TEMPO Catalyst System for
Chemoselective Aerobic Oxidation of
Primary Alcohols.《J. Am. Chem. Soc.》
.2011,第133卷

审查员 宋镇宇

权利要求书2页 说明书7页 附图5页

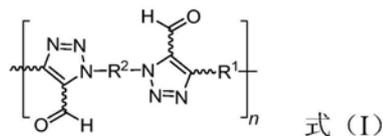
(54) 发明名称

一种聚1,4,5-取代三唑及其制备方法和应用

(57) 摘要

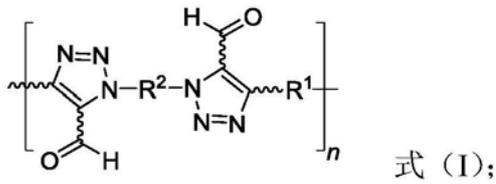
本发明属于聚合物合成技术领域,公开了一种聚1,4,5-取代三唑及其制备方法和应用。所述聚1,4,5-取代三唑具有式(I)所示的结构通式,其中,n为2~200的整数,R¹,R²为相同或不同的有机基团。其制备方法为:在惰性或空气氛围下,将二元炔醛化合物和二元叠氮化合物在有机溶剂中进行环加成聚合反应,得到聚1,4,5-取代三唑。本发明从单体结构出发,调整羰基与炔基的

位置,设计合成的炔醛单体,能够保证炔类单体的高反应活性,使其能在无催化条件下与叠氮化合物进行聚合。该方法简单高效,能够合成具有较高分子量的聚合物。



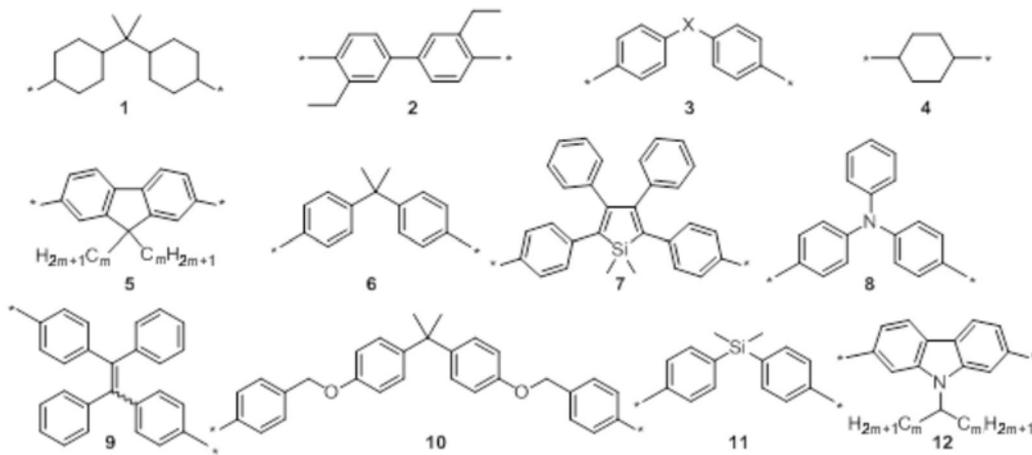
式 (I)

1. 一种聚1,4,5-取代三唑,其特征在于:所述聚1,4,5-取代三唑具有式(I)所示的结构通式:

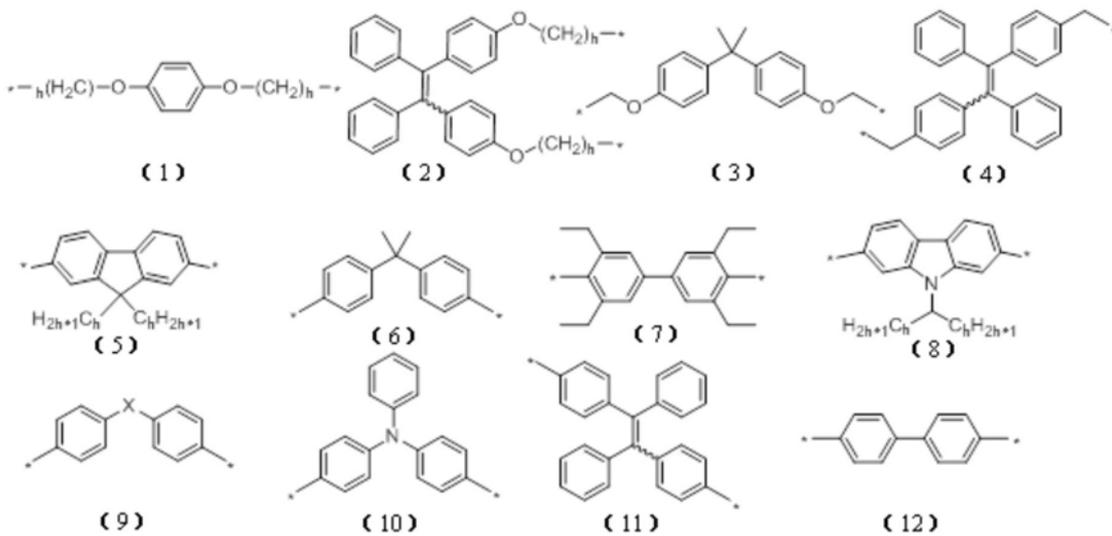


其中,n为2~200的整数, R^1, R^2 为相同或不同的有机基团。

2. 根据权利要求1所述的一种聚1,4,5-取代三唑,其特征在于:所述 R^1 为以下化学结构式1~12中的任意一种:



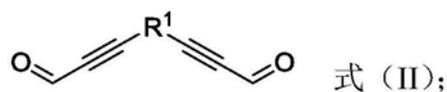
所述 R^2 为以下化学结构式(1)~(12)中的任意一种:



其中,m,h为1~15的整数;X为C,O或S元素,*表示取代位置。

3. 权利要求1或2所述的一种聚1,4,5-取代三唑的制备方法,其特征在于包括如下制备步骤:

在惰性或空气氛围下,将式(II)结构的二元炔醛化合物和式(III)结构的二元叠氮化合物在有机溶剂中进行环加成聚合反应,产物分离得到聚1,4,5-取代三唑;



$N_3-R^2-N_3$ 式(III)。

4. 根据权利要求3所述的一种聚1,4,5-取代三唑的制备方法,其特征在于:所述的有机溶剂为甲苯、1,4-二氧六环、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮中的一种或两种以上的混合。

5. 根据权利要求3所述的一种聚1,4,5-取代三唑的制备方法,其特征在于:所述环加成聚合反应的温度为80~160℃,反应时间为1~5h。

6. 根据权利要求3所述的一种聚1,4,5-取代三唑的制备方法,其特征在于:所述二元炔醛化合物与二元叠氮化合物的摩尔比为1:(1~1.1);所述二元炔醛化合物在有机溶剂中的浓度为0.2~0.8mol/L。

7. 根据权利要求3所述的一种聚1,4,5-取代三唑的制备方法,其特征在于所述产物分离的方法为:反应完毕后,将产物溶解在溶剂中,然后加入到甲醇中进行沉淀,收集沉淀物,干燥至恒重,得到聚1,4,5-取代三唑。

8. 权利要求1或2所述的聚1,4,5-取代三唑在检测胍中的应用。

9. 权利要求1或2所述的聚1,4,5-取代三唑的后修饰应用,其特征在于:所述后修饰应用是指将聚1,4,5-取代三唑与胺类或腈类单体发生Schiff base或Knoevenagel反应,制备聚三唑。

一种聚1,4,5-取代三唑及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于聚合物合成技术领域,具体涉及一种聚1,4,5-取代三唑及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 开发和建立新的聚合方法对构筑具有独特结构和先进功能的高分子材料具有重要意义。在聚合物合成领域,炔-叠氮点击聚合已成为制备含氮功能材料的重要方法。而上述聚合反应主要得到以聚1,4-和1,5-取代三唑为主的产物,由于聚1,4,5-取代三唑中三唑环上的氢原子可被其他官能团替换,通过不同功能基团的引入可实现产物的结构和功能调控。因此,聚1,4,5-取代三唑的制备及其结构衍生的研究对实现聚三唑结构和功能的多样化尤为重要。

[0003] 国内外关于炔-叠氮环加成聚合制备聚1,4,5-取代三唑的研究仍处于初期。而且制备上述聚1,4,5-取代三唑的聚合反应有些需要金属催化剂;有些则仅适用于脂肪叠氮化合物;且所得产物中三唑环的取代基多为酮羰基或苯基,结构调控和衍生自由度较低。基于此,发展无金属催化条件下的炔-叠氮环加成聚合制备结构衍生度高的聚1,4,5-取代三唑,并以此来丰富聚合物结构,开发响应型荧光传感器具有重要意义。

发明内容

[0004] 针对以上现有技术存在的缺点和不足之处,本发明的首要目的在于提供一种聚1,4,5-取代三唑。

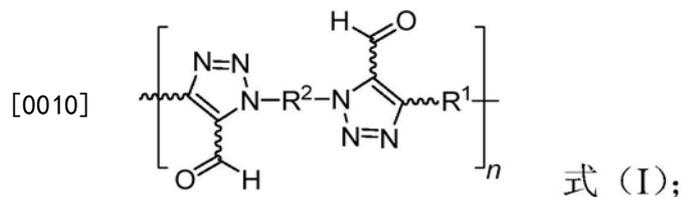
[0005] 本发明的另一目的在于提供上述聚1,4,5-取代三唑的制备方法。

[0006] 本发明的再一目的在于提供上述聚1,4,5-取代三唑在检测胍中的应用。

[0007] 本发明的又一目的在于提供上述聚1,4,5-取代三唑的后修饰应用。

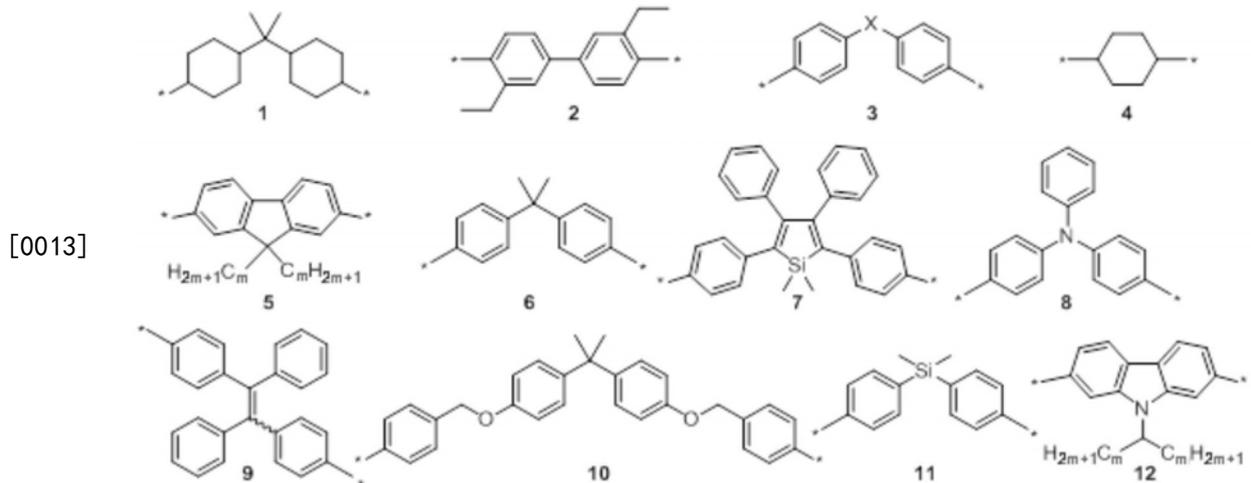
[0008] 本发明目的通过以下技术方案实现:

[0009] 一种聚1,4,5-取代三唑,具有式(I)所示的结构通式:

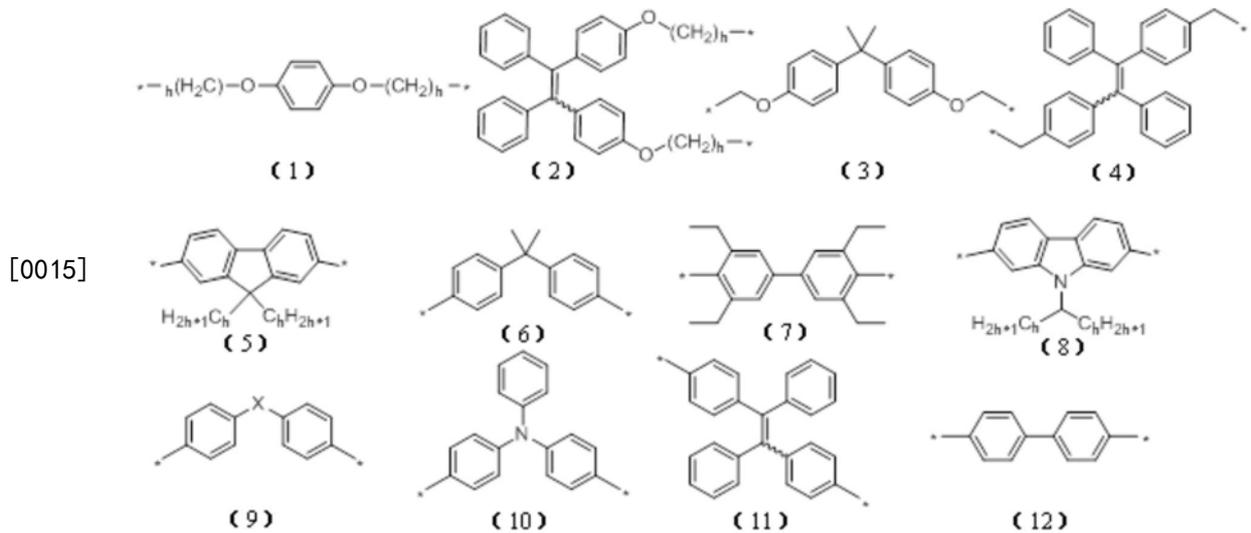


[0011] 其中,n为2~200的整数, R^1 , R^2 为相同或不同的有机基团。

[0012] 进一步地,所述 R^1 为以下化学结构式1~12中的任意一种:



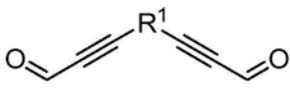
[0014] 其中, m 为 1~15 的整数; X 为 C、O 或 S 元素, * 表示取代位置。所述 R^2 为以下化学结构式 (1)~(12) 中的任意一种:



[0016] 其中, h 为 1~15 的整数; X 为 C、O 或 S 元素, * 表示取代位置。

[0017] 上述聚 1,4,5-取代三唑的制备方法,包括如下制备步骤:

[0018] 在惰性或空气氛围下,将式 (II) 结构的二元炔醛化合物和式 (III) 结构的二元叠氮化合物在有机溶剂中进行环加成聚合反应,产物分离得到聚 1,4,5-取代三唑;

[0019]  式 (II); $N_3-R^2-N_3$ 式 (III)。

[0020] 进一步地,所述的有机溶剂为甲苯、1,4-二氧六环、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮中的一种或两种以上的混合;优选为二甲基亚砜。

[0021] 进一步地,所述环加成聚合反应的温度为 80~160℃,反应时间为 1~5h。

[0022] 进一步地,所述二元炔醛化合物与二元叠氮化合物的摩尔比为 1:(1~1.1)。

[0023] 进一步地,所述二元炔醛化合物在有机溶剂中的浓度为 0.2~0.8mol/L,优选为 0.5~0.6mol/L。

[0024] 进一步地,所述产物分离的方法为:反应完毕后,将产物溶解在溶剂中,然后加入到甲醇中进行沉淀,收集沉淀物,干燥至恒重,得到聚 1,4,5-取代三唑。

[0025] 上述聚1,4,5-取代三唑在检测肼中的应用。

[0026] 上述聚1,4,5-取代三唑的后修饰应用。

[0027] 进一步地,所述后修饰应用是指将聚1,4,5-取代三唑与胺类或腈类单体发生Schiff base或Knoevenagel反应,制备具有不同热稳定性及光学特性的功能聚三唑。

[0028] 本发明的制备方法及所得到的产物具有如下优点及有益效果:

[0029] (1) 本发明从单体结构出发,调整羰基与炔基的位置,设计合成的炔醛单体,能够保证炔类单体的高反应活性,使其能在无催化条件下与叠氮化合物进行聚合。该方法简单高效,能够合成具有较高分子量的聚合物。

[0030] (2) 本发明的聚合过程无副产物生成,符合原子经济性。

[0031] (3) 利用本发明的聚合方法制备得到的聚1,4,5-取代三唑可实现肼的选择性检测。

[0032] (4) 本发明所得产物聚1,4,5-取代三唑具有较好的热稳定性和优异的可加工性,三唑环上的取代基为衍生性好的醛基,并可通过多种聚合物后修饰手段制备一系列具有精确结构和先进功能的聚三唑。

附图说明

[0033] 图1是聚1,4,5-取代三唑P1与其相应单体在 CDCl_3 中的核磁共振氢谱图。

[0034] 图2是聚1,4,5-取代三唑P1与其相应单体在 CDCl_3 中的核磁共振碳谱图。

[0035] 图3是聚1,4,5-取代三唑P1溶液在不同肼含量下的紫外可见吸收光谱图。

[0036] 图4是聚1,4,5-取代三唑P1溶液在不同肼含量下的荧光光谱图。

[0037] 图5是聚1,4,5-取代三唑P1对胺类化合物检测的选择性结果图。

[0038] 图6是聚1,4,5-取代三唑P1和后修饰产物PM2四氢呋喃溶液的紫外可见吸收光谱图。

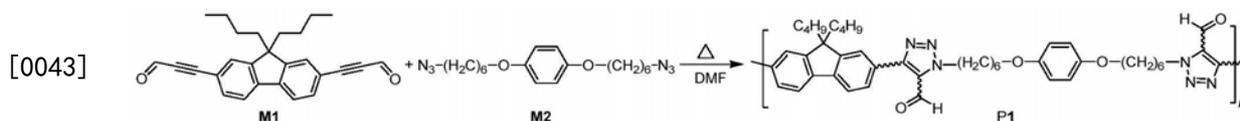
[0039] 图7是聚1,4,5-取代三唑P1和后修饰产物PM2四氢呋喃溶液的荧光光谱图。

具体实施方式

[0040] 下面结合实施例及附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0041] 实施例1

[0042] 无金属催化的炔醛M1与叠氮M2环加成聚合制备聚1,4,5-取代三唑P1。



[0044] 其中,单体M1参照已公开文献中(Green Chem., 2019, 21, 509.; J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 16901.)的合成方法合成;M2按照已公开文献中(Polym. Chem., 2012, 3, 1075)的合成方法合成。

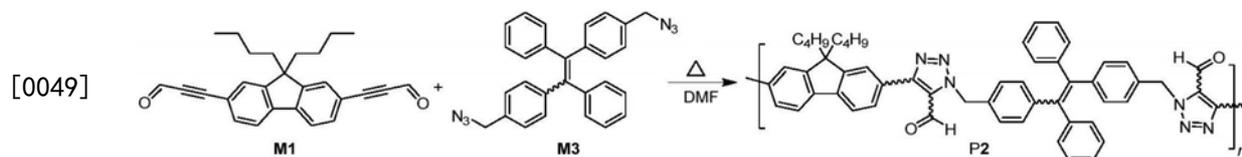
[0045] 在10mL的聚合管中加入38.2mg (0.1mmol) 单体M1, 36.0mg (0.1mmol) 单体M2, 抽真空换氮气3次,用注射器注入0.2mL超干二甲基亚砜(DMSO),待单体完全溶解后,放入已恒定在150℃的油浴锅中,反应2小时。待反应结束后,加入2mL氯仿,将得到的聚合物溶液滴加到

80mL剧烈搅拌的甲醇中,静置、过滤、干燥,得到聚1,4,5-取代三唑P1。经测定分析,最终产物聚三唑P1的产率为89%,重均分子量为54550,分子量分布为2.29(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测定。以四氢呋喃为流动相,流速为0.5mL/min,以线性单分布的聚苯乙烯为标准物进行校正)。在热失重5%重量分数的温度为350℃。

[0046] 聚1,4,5-取代三唑P1 (C) 与其相应单体 (A,B) 的核磁共振谱对比图(*代表溶剂峰)见图1和图2。从图1中可以看出,醛基氢的化学位移从炔醛单体的9.45ppm处移动到10.11和10.17ppm处。临近叠氮基团的亚甲基氢的化学位移从叠氮单体的3.28ppm移动到4.38ppm和4.78ppm处。从图2中可以看出,单体M1在化学位移93.36ppm和89.67ppm处对应的碳碳叁键上的特征峰在聚合物谱图中均消失不见。综合图1和2的表征结果说明,单体几乎完全聚合,得到目标聚合物。

[0047] 实施例2

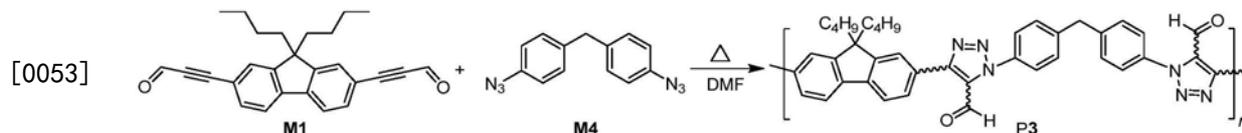
[0048] 无金属催化的炔醛M1与叠氮M3环加成聚合制备聚1,4,5-取代三唑P2。



[0050] 单体M3按照已公开文献中(Adv.Funct.Mater.,2009,19,1891.)的合成方法合成。在10mL的聚合管中加入38.2mg (0.1mmol) 单体M1和44.2mg (0.1mmol) 单体M3,抽真空换氮气3次,用注射器注入0.2mL超干DMSO,待单体完全溶解后,放入已恒定在150℃的油浴锅中,反应2小时。反应结束后,加入2mL氯仿,将得到的聚合物溶液滴加到80mL剧烈搅拌的甲醇中,静置、过滤、干燥,得到聚1,4,5-取代三唑P2。经测定分析,最终产物聚三唑P2的产率为93%,重均分子量为40160,分子量分布为2.13。在热失重5%重量分数的温度为346℃。¹H NMR (500MHz,CDCl₃), δ (TMS, ppm) :10.16,10.08,7.85,7.32,7.07,6.95,6.85,5.85,5.47,2.02,1.88,1.05,0.63。

[0051] 实施例3

[0052] 无金属催化的炔醛M1与叠氮M4环加成聚合制备聚1,4,5-取代三唑P3。

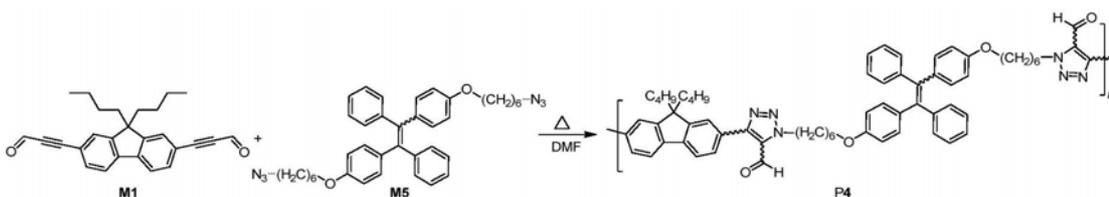


[0054] 单体M4按照已公开文献中(Eur.J.Org.Chem.,2015,2015,4593.)的合成方法合成。在10mL的聚合管中加入38.2mg (0.1mmol) 单体M1和25.0mg (0.1mmol) 单体M4,抽真空换氮气3次,用注射器注入0.2mL超干DMSO,待单体完全溶解后,放入已恒定在150℃的油浴锅中,反应1小时。反应结束后,加入2mL氯仿,将得到的聚合物溶液滴加到80mL剧烈搅拌的甲醇中,静置、过滤、干燥,得到聚1,4,5-取代三唑P3。经测定分析,最终产物聚三唑P3的产率为91%,重均分子量为15650,分子量分布为2.05。在热失重5%重量分数的温度为302℃。¹H NMR (500MHz,CDCl₃), δ (TMS, ppm) :10.26,10.06,8.01-7.12,4.13,4.00,2.12-0.44。

[0055] 实施例4

[0056] 无金属催化的炔醛M1与叠氮M5环加成聚合制备聚1,4,5-取代三唑P4。

[0057]



[0058] 单体M5按照已公开文献中 (Sci China Chem., 2019, 62, 1017.) 的合成方法合成。在10mL的聚合管中加入38.2mg (0.1mmol) 单体M1和61.4mg (0.1mmol) 单体M5, 抽真空换氮气3次, 用注射器注入0.2mL超干DMSO, 待单体完全溶解后, 放入已恒定在150℃的油浴锅中, 反应2小时。反应结束后, 加入2mL氯仿, 将得到的聚合物溶液滴加到80mL剧烈搅拌的甲醇中, 静置、过滤、干燥, 得到聚1, 4, 5-取代三唑P4。经测定分析, 最终产物聚三唑P4的产率为92%, 重均分子量为17980, 分子量分布为1.65。在热失重5%重量分数的温度为354℃。¹H NMR (500MHz, CDCl₃), δ (TMS, ppm): 10.17, 10.10, 7.89, 7.79, 7.72, 7.44, 7.05, 6.90, 6.58, 4.77, 4.36, 3.86, 3.78, 2.05-1.29., 1.10, 0.68。

[0059] 实施例5

[0060] 无金属催化的炔醛M6与叠氮M2环加成聚合制备聚1, 4, 5-取代三唑P5。

[0061]



[0062] 其中, 单体M6参照已公开文献中 (Green Chem., 2019, 21, 509.; J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 16901.) 的合成方法合成。

[0063] 在10mL的聚合管中加入29.8mg (0.1mmol) 单体M6, 36.0mg (0.1mmol) 单体M2, 抽真空换氮气3次, 用注射器注入0.2mL超干二甲基亚砜 (DMSO), 待单体完全溶解后, 放入已恒定在150℃的油浴锅中, 反应2小时。待反应结束后, 加入2mL氯仿, 将得到的聚合物溶液滴加到80mL剧烈搅拌的甲醇中, 静置、过滤、干燥, 得到聚1, 4, 5-取代三唑P5。经测定分析, 最终产物聚三唑P5的产率为90%, 重均分子量为25530, 分子量分布为1.82。在热失重5%重量分数的温度为348℃。¹H NMR (500MHz, CDCl₃), δ (TMS, ppm): 10.16, 10.09, 7.90, 7.71, 7.52, 7.41, 6.79, 6.70, 4.77, 4.35, 3.89, 3.79, 1.96-1.26。

[0064] 实施例6

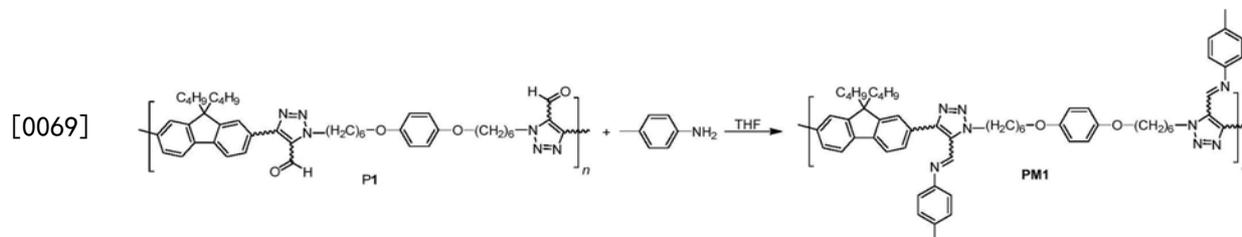
[0065] 聚1, 4, 5-取代三唑在肼检测中的应用。

[0066] 肼被广泛应用于各种化学制造工艺中 (如硬质泡沫、杀虫剂), 导弹和火箭推进剂等。但肼可完全地经皮肤吸收, 对人体的众多器官 (如肝脏、肾脏等) 造成不可逆转的损害, 同时也是一种可疑致癌物。因此, 肼的检测对于人类健康具有重要意义。本发明中的聚1, 4, 5-取代三唑含有大量醛基, 通过醛基与肼的化学反应来调节分子内的D-A强度, 由此改变聚合物发光颜色和强度, 进而实现肼的检测。我们以P1为例, 用商业获得的水合肼为模型, 来验证聚1, 4, 5-取代三唑对肼的选择性检测。图3和图4分别是P1的四氢呋喃溶液在不同肼浓度 (0-30当量) 下的紫外可见吸收光谱和荧光光谱。图5是P1对不同胺类化合物检测的选择性。如图3所示, 当水合肼含量从0增加到30倍当量 (相对于P1的摩尔比), P1吸收光谱的296和322nm的吸收逐渐增强, 330-400nm区域的吸收逐渐减弱; 而且插图中也可明显的看出, 水合肼的加入会使浅黄色P1的四氢呋喃溶液变为无色。如图4所示, 随着水合肼含量的增加, P1的荧光强度也随之增加并发生些许红移; 而且插图中也可明显的看出, 水合肼的加入会

使P1荧光强度(荧光量子产率由1.2%增加到2.5%)发生明显变化。图5比较了不同胺类化合物与P1的作用,令人欣喜的是,只有水合肼能大大增强P1的荧光,表现出极好的选择性。

[0067] 实施例7

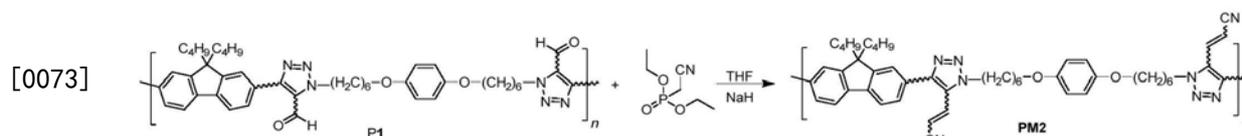
[0068] 聚1,4,5-取代三唑的后修饰应用。由于醛基具有丰富、活泼的化学性质,可发生多种后修饰途径对所得聚合物进行结构和功能的拓展。以P1与对甲苯胺的Schiff base反应得到PM1为例进行说明。



[0070] 其中,对甲苯胺购自TCI公司。在10mL的聚合管中加入74.2mg的聚合物P1,45.0mg对甲苯胺,抽真空换氮气3次,用注射器注入1mL含有2滴乙酸的重蒸四氢呋喃,待反应物完全溶解后,放入已恒定在80℃的油浴锅中,反应12小时。待反应结束后,加入2mL四氢呋喃,将得到的聚合物溶液滴加到80mL剧烈搅拌的甲醇中,静置、过滤、干燥,得到后修饰产物PM1。经测定分析,最终产物聚三唑PM1的产率为69%,重均分子量为21250,分子量分布为1.65。在热失重5%重量分数的温度为355℃。¹H NMR (500MHz, CDCl₃), δ (TMS, ppm): 10.17, 8.64, 8.52, 7.88-6.72, 4.96, 4.38, 3.85, 2.37-0.61。

[0071] 实施例8

[0072] 聚1,4,5-取代三唑的后修饰应用。以P1与氰甲基磷酸二乙酯的Knoevenagel反应得到PM2为例进行说明。



[0074] 在10mL的聚合管中加入10.0mg氢化钠(60%分散与矿物油中),抽真空换氮气3次,用注射器注入1mL重蒸四氢呋喃,冰浴半小时后滴加53.1mg氰甲基磷酸二乙酯,恢复室温反应半小时,用注射器注入1mL含有P1(74.2mg)的四氢呋喃溶液,待反应物完全溶解后,放入已恒定在40℃的油浴锅中,反应6小时。待反应结束后,用氯仿/盐水萃取3次,收集有机相并旋干得到产物。将所得产物用2mL四氢呋喃进行溶解,滴加到80mL剧烈搅拌的甲醇中,静置、过滤、干燥,得到后修饰产物PM2。经测定分析,最终产物聚三唑PM2的产率为80%,重均分子量为35460,分子量分布为1.97。在热失重5%重量分数的温度为392℃。¹H NMR (500MHz, CDCl₃), δ (TMS, ppm): 7.97-7.85, 7.67-7.58, 7.40-7.12, 6.85-6.73, 6.31-6.28, 5.88-5.85, 5.45-5.43, 4.47-4.34, 3.91-3.80, 2.03-0.68。

[0075] 后修饰反应中由于引入了强吸电子的氰基,制备出具有高效发光的聚合物PM2。图6和图7分别是P1和PM2在四氢呋喃溶液中的紫外可见吸收光谱和荧光光谱。如图6所示,与P1相比,PM2在322nm处的吸收峰减弱,在278nm处出现强的吸收峰;从插图中能够看出,后修饰产物PM2在固态粉末状态下具有较强的荧光。如图7所示,与P1(432nm)相比,PM2(452nm)的发射峰位置红移了20nm;且从两者溶液的插图也可以看出,PM2具有更强的荧光亮度,荧

光量子产率达到34.9%。

[0076] 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上述实施例的限制,其它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。

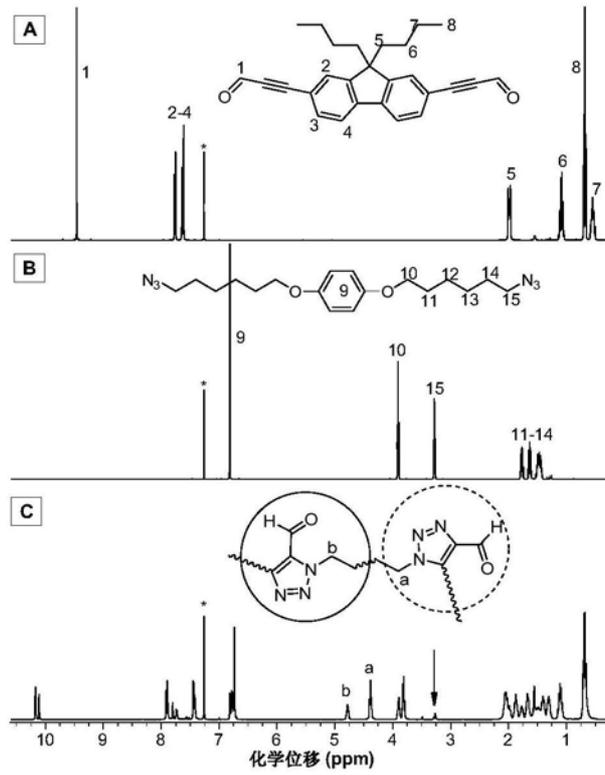


图1

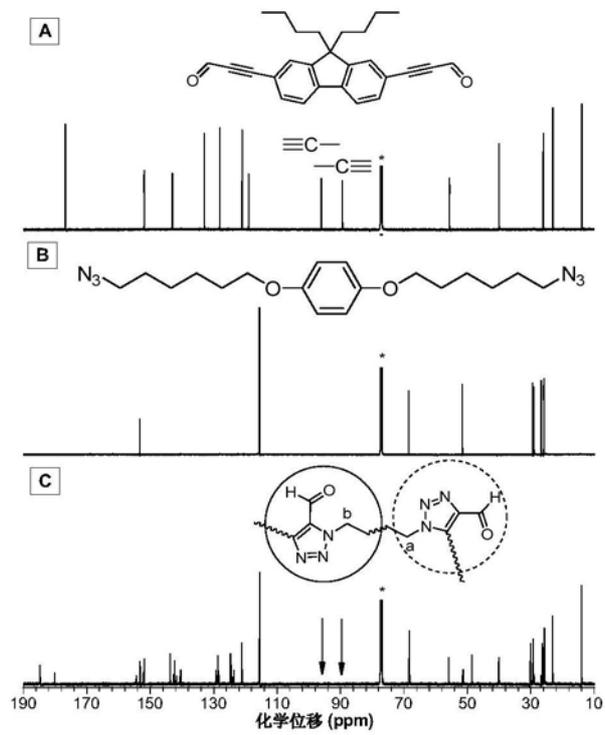


图2

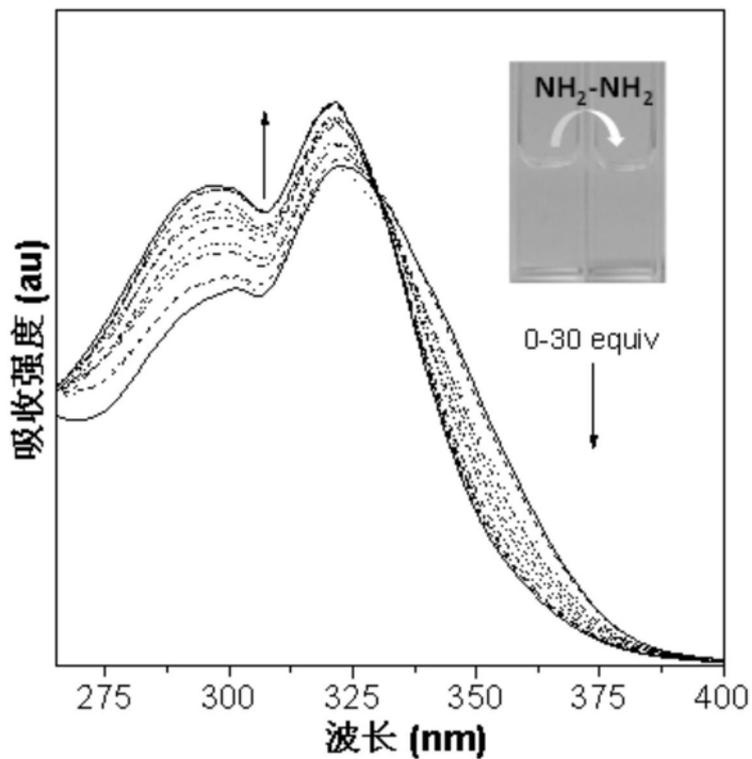


图3

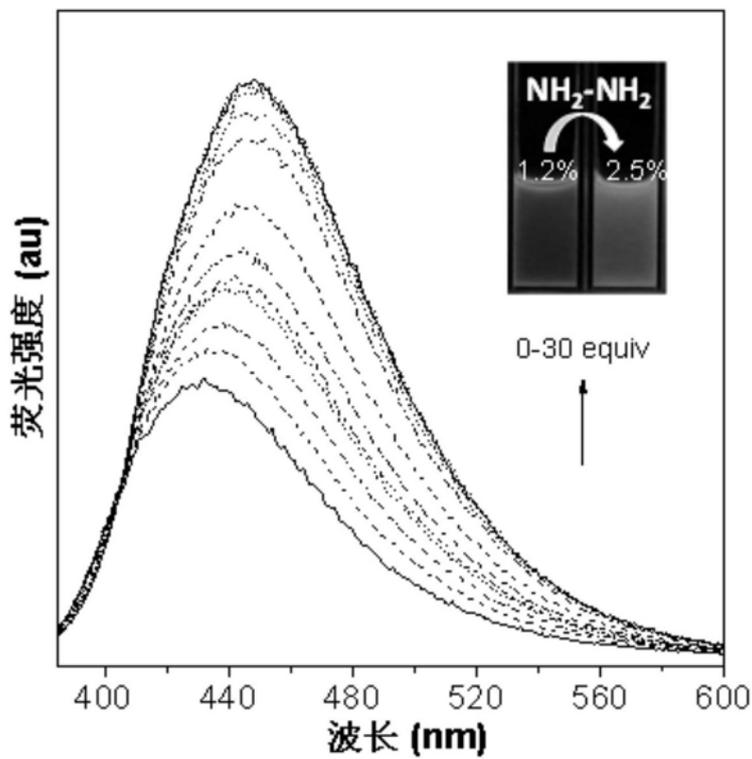


图4

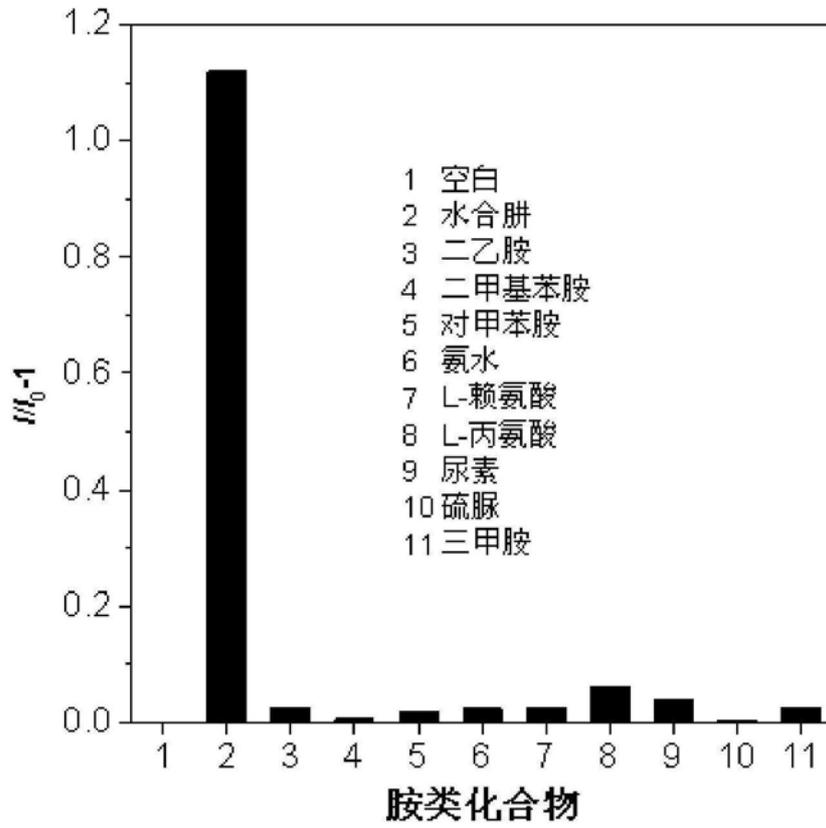


图5

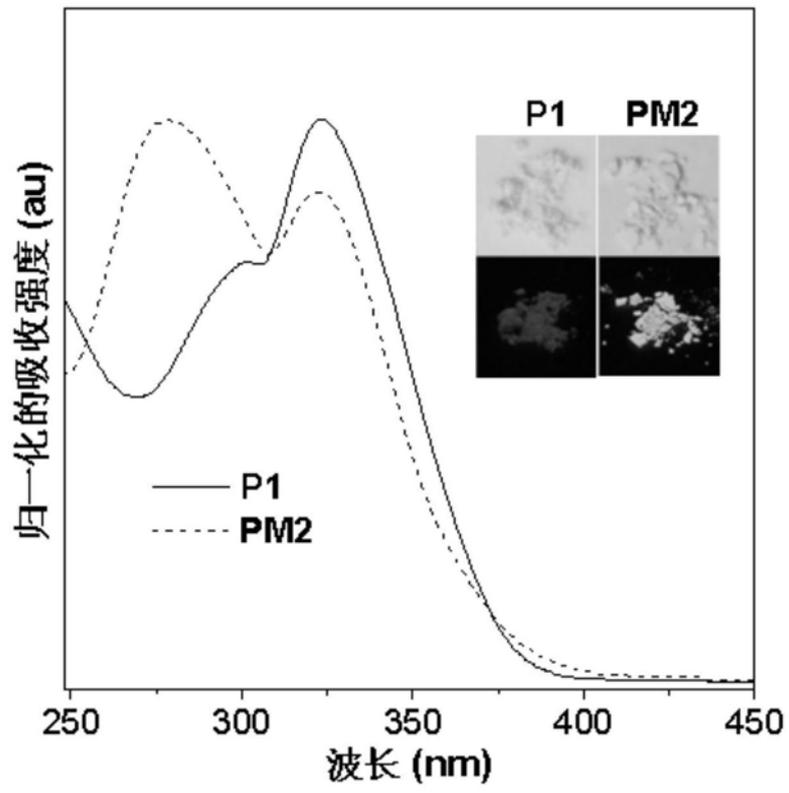


图6

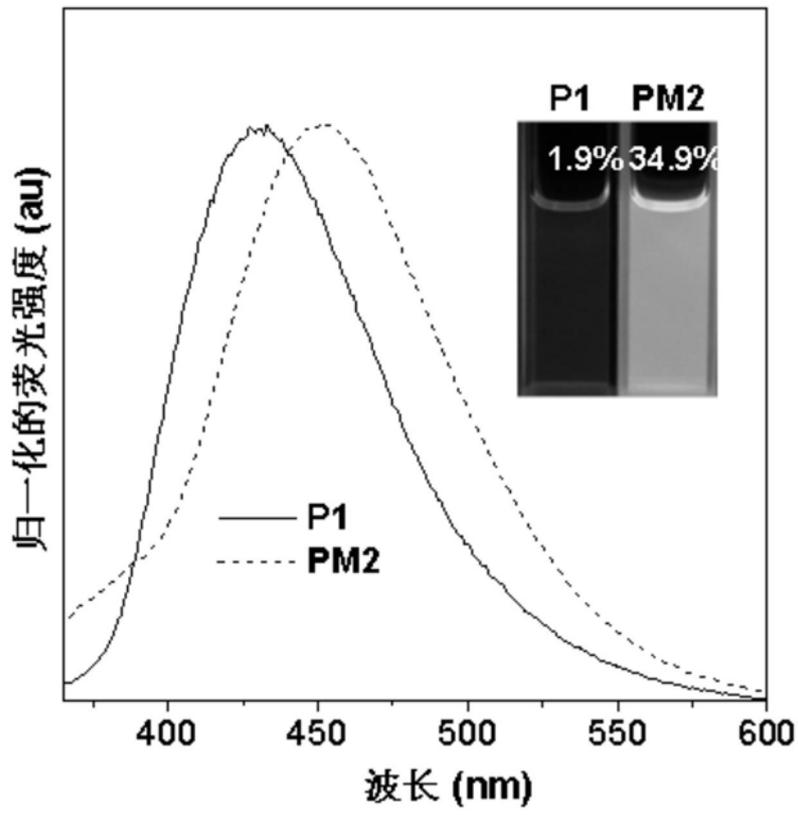


图7