基于C-H活化的炔烃聚合反应合成多功能稠(杂)环聚合物

刘欣悦^{1†}, 刘晓琳^{1,3†}, 韩婷^{2*}, 林荣业^{1,3*}, 唐本忠^{1,3,4*}

1. 香港科技大学化学系, 国家人体组织功能重建工程技术研究中心香港分中心, 香港 999077

2. 深圳大学材料学院, AIE研究中心, 深圳 518061

3. 香港科技大学深圳研究院, 深圳 518057

4. 华南理工大学, 发光材料与器件国家重点实验室, 广东省分子聚集发光重点实验室, 聚集诱导发光研究中心, 广州 510640

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: liuting@szu.edu.cn; chjacky@ust.hk; tangbenz@ust.hk

收稿日期: 2020-07-02; 接受日期: 2020-07-31; 网络版发表日期: 2021-01-11

国家重点基础研究发展规划(编号: 2018YFE0190200)、国家自然科学基金(编号: 21788102, 21674040)、香港教育资助委员会(编号: 16305618, 16304819, C6009-17G)和深圳市科技计划(编号: JCYJ20170818113602462, JCYJ20180306174910791, JCYJ20170818113530705, JCYJ20180306180231853)资助项目

摘要 稠(杂)环聚合物是一类重要的功能聚合物, 因其优异的光电特性而被广泛应用于光电领域. 这类聚合物的传统制备方法往往需要用到修饰有复杂官能团的稠(杂)环单体, 这些单体种类有限且合成难度大, 导致稠(杂)环聚合物的发展受到限制. C-H活化过程的发现与提出为利用惰性的C-H键作为潜在官能团提供了可能, 有效避免了对单体进行复杂修饰的要求, 大大扩增了单体的种类和来源. 基于C-H活化的炔烃环化聚合反应, 能够在聚合物骨架中原位直接形成稠(杂)环结构, 具有原料简单易得、聚合效率高、产物结构丰富等诸多优势, 因此受到广泛关注. 本文分类总结了基于C-H活化的炔烃环化聚合领域的最新进展, 包括合成手段和所得聚合物的性质与功能介绍, 并对该领域的未来发展方向进行了展望.

关键词 稠(杂)环聚合物, 环化聚合, C-H活化, 内炔

1 引言

功能聚合物的合成与开发一直是高分子科学领域的研究热点之一. 其中, 含有稠环或稠杂环的聚合物因其独特的性质受到研究者的广泛关注. 稠(杂)环聚合物由于结构中存在共轭的稠环, 通常具有较好的电子传输性能以及独特的光电特性, 被广泛应用于光电和

传感等领域当中, 如晶体管^[1,2]、聚合物半导体^[2]、太阳能电池^[1-3]、荧光生物或化学传感器以及生物成像及诊疗试剂等^[4-6]. 然而, 目前稠环或稠杂环聚合物的发展仍面临着挑战, 尤其是仍缺乏便捷高效的合成手段. 传统的合成方法往往采用原本就含有稠环或稠杂环的活性单体, 经过偶联聚合等过程来进行制备. 这些聚合反应条件通常比较复杂严苛, 并且所涉及单

引用格式: Liu X, Liu X, Han T, Lam JWY, Tang BZ. Synthesis of multifunctional fused (hetero)cyclic polymers by alkyne-based polyannulations through C-H activation. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 224–234, doi: [10.1360/SSC-2020-0116](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0116)

体大多成本较高、可选择的种类较少. 为了提高单体的反应活性, 有时还需要复杂烦琐的合成路线来将稠(杂)环母核修饰为可反应的活性单体, 这进一步增加了聚合产品的制备成本与资源消耗. 因此, 探索可在较为简单和温和的反应条件下, 以廉价易得的单体原料在聚合物骨架中原位生成稠环或稠杂环单元的新型聚合反应方法具有十分重要的学术研究价值和工业意义.

几乎所有的有机化合物都具有C-H键, 若能有效利用C-H键进行聚合则可以大大降低单体的合成难度, 扩宽底物的选择范围. 然而惰性的C-H键由于具有较高的能量通常难以断裂, 如何在温和条件下将C-H键进行选择性的活化是一个瓶颈问题. 自1965年Joseph等首次提出C-H活化的概念以来^[7], 众多研究者致力于C-H活化的研究, 以期攻克这一难题. 目前C-H活化在有机化学领域已取得显著的进展. 有机化学家从催化剂的体系到导向基团等方面均作了较为深入的研究, 成功开发出各类基于C-H活化的反应体系. 其中, 过渡金属催化的炔烃与芳香化合物的C-H活化环化反应是一种原位构筑稠环或稠杂环小分子的重要手段, 具有原子经济性高、反应底物范围广、官能团耐受性强等优势^[8~11]. C-H活化在有机小分子反应中的飞速发展引起了高分子科学家的关注. 2005年, Hillmayer等^[12]曾将C-H活化成功用于聚烯烃的后功能化当中. 此外, Leclerc等^[13~15]则将C-H活化与偶联结合, 有效地实现了芳基或杂芳基的直接聚合. 相较传统的偶联聚合反应来说, 利用芳基上的C(sp²)-H作为偶联基团直接聚合, 不仅简化了合成步骤, 而且大大地提高了原子经济效率.

三键单体合成简单、方法成熟, 所得聚合物结构中通常含有不饱和键, 因而赋予聚合物独特的光电性能, 可用于各种先进技术领域当中. 本课题组长期致力于新型三键聚合反应的开发, 目前已发展出一系列基于三键的高效聚合反应, 并且合成出多种功能性共轭聚合物^[16~19]. 聚合反应的开发往往是以已报道的小分子反应为基础, 通过合适的聚合路线设计、单体合成和聚合反应条件优化等方法, 高效地获得分子量高、结构明确的聚合产物. 在此过程中, 有机小分子反应的选择非常重要. 鉴于炔烃与芳香化合物的C-H活化环化反应的诸多优势, 研究人员们探索了将其开发为新型聚合反应的可能性. 经过不懈的努力,

近年来已有多种便捷高效的基于C-H活化的炔烃环化聚合反应被成功开发出来, 并被用于各种多功能稠环或稠杂环聚合物的制备当中^[17,20]. 这类聚合反应将C-H键作为关键的反应位点, 利用简单的炔类单体在温和条件下进行聚合, 可以在聚合物骨架中原位生成稠环或稠杂环结构基元. 基于此类聚合反应得到的稠(杂)环聚合物结构更易调控. 因此, 可在聚合物特征结构的性质基础上, 根据实际应用来进行结构优化设计, 从而赋予其更多特殊的功能和性质, 将其应用于光刻胶、荧光化学探针、刺激响应材料以及生物成像与诊疗等领域. 在本综述中, 我们依据参与聚合反应的单体种类数目分类介绍了基于C-H活化的炔烃环化聚合领域的最新进展, 包括单组分聚合、双组分聚合和多组分聚合三大类, 其中在双组分聚合部分还分别介绍了等当量聚合和非等当量促进的环化聚合. 此外, 对所生成的稠(杂)环聚合物的性质与功能探究进行了简要总结, 并对此领域的未来发展做出了展望.

2 C-H活化环化聚合

2.1 单组分聚合

在合成聚合物的过程中, 单体化学计量比对于聚合物分子量往往有极大影响, 因此常常需要非常严格地控制单体的化学计量数之比. 但实际实验过程中由于称量准确度、单体溶解度不统一、单体挥发等问题, 很难完全严格地遵循化学计量比, 从而大大降低聚合效果. 单组分聚合反应由于只有一种单体参与反应, 完全避免了该问题, 但单组分反应需要将互相反应的两种类型的官能团集于同一个单体, 合成烦琐以及单体的稳定性问题使得单组分聚合的发展受到限制.

经过研究者的努力, 较为成熟的均聚反应也陆续被开发出来. 2016年, 本课题组^[21]利用含三键的酰基衍生物, 成功实现了通过均聚反应生成稠杂环聚合物(图1).

该单体的合成较为简单, 仅需两步反应, 并且常温下化学稳定性高. 单体在铈催化剂的存在下, 含酰基的芳环上的C-H键被活化, 而内炔部分则作为反应进一步环化形成新的C-C键, 从而生成了稠杂环, 进一步合成了聚异喹啉P1.

图1 酰基肟衍生物均聚生成聚异喹啉^[21](网络版彩图)

Figure 1 Synthesis of poly(isoquinoline)s by homopolymerization of *o*-acyloxime derivatives. Reproduced with permission from ref. [21]. Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry (color online).

2.2 双组分聚合

双组分聚合是聚合方法中数量最多,也是应用最广泛的一类。两种单体分别具有可以互相反应的官能团。在双组分聚合中, A_2+B_2 是最为常见的类型,含双官能团的两种单体以1:1的当量进行反应,两种类型的单体连接形成聚合物。此类型的聚合往往生成线型聚合物。提高官能度则可以实现交联聚合物的形成。而在偶联、缩合、环化等聚合反应中环化反应能够原位生成环状结构,若使用芳香环或芳杂环一类的化合物作为单体,在新的环生成时则形成了稠环或稠杂环聚合物。因此双组分的环化聚合是区别于传统的合成稠环或稠杂环聚合物方法的一个具有潜力的方式。

2.2.1 等当量聚合反应

通常情况下,传统的双组分聚合对于单体的官能团化学计量平衡都有较高的要求。对于逐步聚合而言,根据Carothers方程,其数均聚合度(DP_n)是由单体的官能团计量比(r)和反应的程度(p)所决定的。当反应程度相同时,决定数均聚合度的则是官能团计量比。如果 r 不是1,则 DP_n 会显著下降。因此在官能团计量比为1:1时,聚合物分子量可达到最高。若官能团计量比略微偏离1:1,分子量则会明显下降。

$$DP_n = (1 + r) / (1 + r - 2rp) \quad (1)$$

目前,大多数双组分聚合仍属于此类等当量反应,而基于内炔的环化聚合反应中大多数也要求化学计量平衡。本课题组^[21-23]发展了一系列此类环化聚合体系(图2)。

2015年,本课题组^[23]以磺酰对苯二酚与内炔为单体,在钯作为催化剂、 $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ 作为氧化剂条件下合成了含苯并呋喃的聚合物。该反应产率高达82%,生成的聚合物分子量高达34000 g/mol。其中羟基作为导向基团,在钯催化剂的促进下,芳环上的

图2 双官能团单体与内炔环化聚合生成稠杂环聚合物^[21-23],其中,[1]、[2]、[3]均代表各自的反应条件.[1]: $Pd_2(dba)_3$, **L1**, $AgOAc$, $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, 1,4-二氧六环, $130^\circ C$, 48 h. [2]: $[Cp^*RhCl_2]_2$, K_2CO_3 , $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, THF/ CH_3OH (1:1, v/v). [3]: $[Cp^*RhCl_2]_2$, $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, DMF, 空气, $120^\circ C$, 24 h (网络版彩图)

Figure 2 Synthesis of fused heterocyclic polymers by polyannulation of difunctional monomers and internal diynes. Reproduced with permission from refs. [21-23], Copyright 2016, Royal Society of Chemistry. [1], [2], [3] represent the reaction conditions of each one respectively. [1]: $Pd_2(dba)_3$, **L1**, $AgOAc$, $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, 1,4-dioxane, $130^\circ C$, 48 h. [2]: $[Cp^*RhCl_2]_2$, K_2CO_3 , $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, THF/ CH_3OH (1:1, v/v). [3]: $[Cp^*RhCl_2]_2$, $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, DMF, air, $120^\circ C$, 24 h (color online).

C-H被活化,断裂后与内炔的C形成了新的C-C键,从而形成新的苯并呋喃环。

仍用内炔作为单体,改变另一种单体的类型,可得到各种不同的稠杂环聚合物。2016年,本课题组^[21]采用内炔和酰基肟衍生物,合成了聚异喹啉**P3**。此聚合反应是基于小分子反应发展而来,与图1中的单组分聚合反应官能团相似。二者相比较,双组分聚合的单体转化率更高。

含羧基单体的引入丰富了这一类聚合的单体种类。内炔与芳基二酸反应生成了含异香豆素的聚合物**P4**,以及唯一的副产物——水,因此该聚合符合原子经济性且对环境友好^[22]。在条件优化过程中,研究者首先在氮气保护下使用了邻二甲苯作为溶剂,但此时氧化剂 $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ 需两当量。通过条件优化,研究者发现在空气条件下采用DMF作溶剂时,由于空气中的氧气作为间接氧化剂,铜盐只需要加入催化剂量即可,解决了铜难以移除的问题,降低了成本,简化了

实验步骤,也更加环保.该条件下聚合可生成分子量高达42000 g/mol的聚合物且产率高达93%.

研究者不断探索内炔与不同单体的环化聚合体系,丰富稠杂环聚合物的种类.2015年,Fukuzawa等^[24]提出铑催化的1,4-双(乙酰氨基)苯与内炔聚合(图3(a)),生成含苯并二吡咯的共轭聚合物P5.这一聚合方法所采用的内炔与常用于环化聚合的内炔有较大的区别,端基为烷烃链而不是芳香环,这类聚合的提出证明C-H活化环化聚合的单体范围有望被进一步拓展.研究者在报道中也提到在主链增长的同时N-杂环形成,且无需合成含卤素或有机金属的单体,降低了合成的难度.实际上,C-H活化聚合均具有上述提到的优势.

除了上述提到的一步反应外,还可利用串联反应实现一锅法两步反应的聚合.2012年,Wang等^[25]提出了苯甲酰乙腈与炔的连续环化.该小分子反应包括C(sp²)-H以及C(sp³)-H活化,且经历了连续环化,因此形成了两个新的杂环.在小分子反应的基础上,本课题组^[26]在2015年提出了相应的C-H活化聚合反应.利用简单易得的原料,通过一锅法实现了苯甲酰乙腈与内炔的连续环化生成聚萘并吡喃P6.在条件优化中发现两个单体中任意一个过量均会导致最终生成的聚合物分子量下降,当等当量反应时分子量则较高.此聚合产率高达96%,分子量可达19300 g/mol.

2.2.2 非等当量聚合反应

尽管上述提到的等当量的双组分反应这种传统的双组分聚合应用很普遍,它们对官能团计量比平衡的严苛要求也使得聚合通常难以达到最佳效果.因为在实验的操作过程中由于各方面的因素,很难实现官能团计量比严格地按照理论上的平衡,因此生成的聚合物分子量和产率均受影响.为了降低化学计量平衡对聚合过程的影响,高分子科学家做出了很多努力.目前已有一些非等当量的聚合体系被研究出来.Kihara等^[27]发现2,2-二氯-1,3-苯并二噁唑与4,4'-异丙基二烯二酚的缩聚反应中采用非等当量条件反而可以提高聚合物分子量.Zhao等^[28]探究了非等当量条件下间苯乙炔亚胺的可逆易位聚合,提出成核-延伸聚合的机理.

非等当量聚合由于其特殊性吸引了众多研究者的关注,而本课题组在非等当量环化聚合反应方面亦做了相应的探索.此类聚合的特点是用双官能度的内炔与其他单官能度的单体反应.在此,我们介绍了此类

图3 (a) 1,4-双(乙酰氨基)苯与二炔聚合生成含苯并二吡咯的聚合物^[24]; (b) 苯甲酰基乙腈与内炔聚合生成含取代基的聚萘并吡喃^[26](网络版彩图)

Figure 3 (a) Synthesis of benzodipyrrole-containing polymers by polymerization of 1,4-bis(acetylamino)benzene and diynes. (b) Synthesis of substituted poly(naphthopyran)s by rhodium-catalyzed polymerization of benzoylacetonitrile and internal diynes. Reproduced with permission from refs. [24,26]. Copyright 2015, American Chemical Society (color online).

如图4所示的几个典型的聚合体系^[20,29-32]

2017年,我们提出了内炔与苯甲酸类的化合物的环化聚合反应(图5(a))^[29].该聚合是典型的非等当量聚合反应.在条件优化的过程中,若加入过量的苯甲酸类化合物,可以大大提高聚合物分子量,反之,内炔过量则会使得分子量下降.当单体1与2的比例为1:2时,聚合物分子量最高,能够在98%的产率下生成分子量高达206400 g/mol的聚合物P7.研究者在此基础上对不同单体比例下生成的聚合物的结构进行表征.当单体1与2的比例为1:1或者1:0.75,核磁谱(NMR)和红外光谱(IR)均显示有尚未反应的内炔单体.当增加单体2的量,三键的特征峰消失,说明过量的苯甲酸类化合物的加入能促进内炔的完全反应.

根据其小分子反应的机理^[33]可以更好地理解该聚合所表现出的化学计量不平衡.如图5(b)所示,首先苯甲酸上的羧基作为导向基团与铱催化配合形成A,在活化邻位的C-H键后形成了铱的金属环B,随后B与炔烃反应生成最终产物.而其中B是关键中间体,实际上是B在与内炔单体反应,而从苯甲酸类化合物到B的转化率并非很高,因此造成了如若以单体间1:1的方式进行反应,则效率不高的这种情况.因此过量的苯甲酸类化合物可以促进关键中间体B的形成,从而使得内炔可以反应得更为完全.由此可见,实际参与反应

图4 单官能团单体与内炔非等当量聚合生成聚萘^[20] (网络版彩图)

Figure 4 Synthesis of polynaphthalenes by non-stoichiometric polymerizations of monofunctional monomers and internal diynes. Reproduced with permission from ref. [20]. Copyright 2020, The Royal Society of Chemistry (color online).

的**B**与内炔单体间的化学计量是否平衡才是决定聚合物分子量的关键。

此前也有不少的其他非等当量聚合体系被成功发展出来。如2012年, 我们采用芳基硼酸和内炔在铑的催化下生成了聚萘**P7**^[31]。当单体**1**和**2**以1:1的单体摩尔比进行二者的聚合时其表现并不如单体摩尔比为1:2时进行聚合。因此过量的单体**2**对于聚合有促进作用。**2**先与Rh^{III}X₃反应, 硼酸基团离去, 生成中间体**A**。随后炔烃插入其中形成乙烯基铑**B**。之后再第二个炔烃分子插入**B**中, 进行还原消除, 最终得到多取代的聚萘产物。研究者在这项工作中发现第一个炔烃插入的速率比第二个炔烃插入的速率慢得多, 证明第一个炔烃分子的插入促进了第二个炔烃进一步的环化反应。因此过量的**2**能够促进中间体**B**的形成从而提高聚合效率。

此外, 我们也提出了碘代芳环与内炔的聚合方法^[30]。该聚合机理与上述提到的芳基硼酸与内炔反应的机理类似。该反应在内炔与含碘芳环的单体比为1:1.25时聚合物产率最高, 生成的聚合物的分子量高达48100 g/mol。在探究官能团计量比对聚合的影响时发现, 在提高含碘芳环的比例后, 聚合物分子量呈现出先升高后降低的趋势。其原因在于含碘芳环转化成中间体的转化率无法达到100%, 当增加一定量的碘化芳环后, 形成的中间体与内炔的比例达到1:1时生成的

图5 (a) 苯甲酸类化合物与内炔非等当量生成多取代聚萘^[29]。(b) 体系(a)的小分子反应及机理^[33] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Synthesis of highly polynaphthalenes by nonstoichiometric polymerization of benzoic acids and internal diynes. (b) Small molecular reaction of scheme (a) and its mechanism. Reproduced with permission from ref. [29]. Copyright 2017, The Royal Society of Chemistry; ref. [33]. Copyright 2007, American Chemical Society (color online).

聚合物分子量最高, 后来继续增加碘化芳环则使得该比例偏离1:1, 从而分子量又下降。可见在此类聚合反应中, 中间体与另一单体的比例才是决定聚合物分子量的关键。

我们在2013年提出了内炔与苯基吡唑的非当量环化聚合反应, 当采用含四苯基乙烯(TPE)的内炔时, 所形成的是完全共轭的结构^[32]。该聚合原子利用率高, 且生成的聚合物分子量可高达35700 g/mol。与其他非等当量聚合一样, 过量的苯基吡唑促进了聚合的进行。

上述通过C-H活化聚合形成的聚合物均为二维结构, 我们还提出了一种新型C-H活化聚合, 其聚合产物**P8**是螺环的三维结构(图6)^[34]。该聚合综合了C-H活化以及去芳构化两个合成策略, 通过C-H活化得到稠环, 通过进一步的去芳构化形成具有四级碳的立体构象。此聚合同样属于非等当量平衡的双组分聚合, 通过此方法可生成高产率兼分子量高达39000 g/mol

图6 苯基吡唑与内炔非等当量聚合生成聚吡唑基萘^[34] (网络版彩图)

Figure 6 Synthesis of poly(pyrazolynaphthalene)s by nonstoichiometric polymerization of phenylpyrazole and internal diynes. Reproduced with permission from ref. [34]. Copyright 2019, Springer Nature (color online).

的螺环聚合物. 与上述提到的非化学计量平衡的反应机理类似, 由于其关键中间体与内炔的比例更为重要, 因此过量的萘酚能促进聚合的进行. 经过优化, 发现在单体1与2的比例为1:4时聚合分子量最高.

2.3 多组分聚合

近年来, 由于多组分聚合具有原子经济性高、操作简单、结构多样、聚合物产率高等特点而受到广泛关注. 相比单组分以及双组分聚合, 多组分聚合由于引入更多的反应组分, 在一定程度上解决了在某一个单体上引入多个官能团的合成难度的问题, 同时也更易生成结构多样、官能团多样的多功能聚合物.

我们在2019年提出了多组分的C-H活化聚合, 用内炔、烯丙胺与廉价的无机盐或酸进行聚合, 在空气氛围中一锅法可高效地制备新型含氮阳离子的聚电解质P9, 产率高达99% (图7)^[35]. 与传统的聚电解质合成方法相比, 该方法无需对聚合物进行后修饰, 也不需要昂贵且种类有限的离子型单体. 该方法不仅提供了新的聚电解质合成策略, 还丰富了聚电解质的种类.

综合以上环化聚合反应, 不难发现大多数反应并不具有极高的选择性, 因此聚合物主链存在异构. 以P9为例, 单体2的苯环上的各个位点的活性类似, 因此会出现多个异构. 聚合物P9的重复单元含四种异构, 且主链含电荷, 此类结构类似于自然界中的生物大分子结构如DNA. 此聚合反应的发展为仿生的人工大分子合成提供了新的思路.

3 性质及应用

3.1 热稳定性

稠环聚合物由于主链中含有大量的刚性稠环结

图7 烯丙胺、内炔与无机盐/酸多组分聚合生成含氮阳离子聚电解质^[35] (网络版彩图)

Figure 7 Synthesis of azonia-containing polyelectrolytes by MCP of allylamines, internal diynes and inorganic salts or acids. Reproduced with permission from ref. [35]. Copyright 2019, American Chemical Society (color online).

构, 整体结构不易被破坏, 因此通常呈现出较高的热稳定性和形貌稳定性. 这些热学性能优异的稠环聚合物在防火材料、航天涂层等领域都有潜在的利用价值. 以聚合物P7为例^[31], 在氮气氛围中, 其重量损失5%时的温度(T_d)均在310°C以上(图8(a)), 具有较高的热稳定性. 其玻璃化转化温度(T_g)在98~168°C (图8(b)), 说明聚合物形貌稳定性也较高.

3.2 刺激响应性材料

大多数稠环聚合物可对外在的刺激(如光辐射、机械外力、pH等)做出响应, 对于发光聚合物其响应通常表现在光学特性的改变.

以光响应螺环聚合物P8为例^[34], 由于这一系列聚合物具备良好的成膜能力、优异的热稳定性和形态稳定性以及良好的光响应型光学性能, 根据不同聚合物薄膜在强紫外光照射下的光漂白和光活化过程, 可以制备出具有“熄灭”和“点亮”两种模式的高分辨率二维荧光图案. 由于紫外光照后折光指数的明显变化, 这些图案在日光下也可以被清晰看到(图9(b)).

利用这些聚合物薄膜的光响应型折射率变化, 我们成功将其用于集成硅光子电路的元件性能调控当中. 通过将这类光响应螺环聚合物涂覆在硅基微环谐振器表面, 可以利用紫外光照射来精确、永久地改变微环谐振器的谐振波长, 从而矫正微环谐振器制备过程所带来的微小偏差(图10). 与传统的矫正手段相比, 这一工作所提出的方法在制备工艺上更加简单, 并且

图8 (a) 在氮气下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的加热速率记录的P7的TGA热分析图. (b) 在第一个加热循环, 氮气下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的扫描速率记录的P7的差热分析(DSC)图^[31] (网络版彩图)

Figure 8 (a) TGA thermograms of P7 recorded under nitrogen at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. (b) DSC thermograms of P7 under a nitrogen atmosphere during the first heating cycle at a scan rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Reproduced with permission from ref. [31]. Copyright 2013, The Royal Society of Chemistry (color online).

更加适合在潮湿环境中应用. 光响应稠环聚合物的光学性质在外界光源刺激下能够发生快速灵敏的改变, 它们在智能涂层、光学传感器、光电开关、信息存储材料以及相位敏感型光学器件等领域均有着良好的应用前景.

一些稠环聚合物还表现出力致变色的特性, 如P6(1d/2)聚合物粉末在滤纸上几乎不发光, 但在用刮刀刮擦后, 其发光显著增强^[26]. 其力致变色的性质与其中的萘并吡喃单元的堆叠状态的改变有关. 当使用刮刀刮擦后, 分子间的相互作用被部分破坏, 因此阻碍了受激准分子或激态络合物的形成, 从而荧光增强. 此类具有力致变色特性的稠环聚合物有望用于制作安全信息储存等介质. 此外, 该聚合物在THF蒸气的作用下同样会发光蓝移增强, 而它在常用有机溶剂中溶解性较好, 可用作挥发性有机化合物的探测器.

3.3 荧光化学传感器

在将具有聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)性质的重复单元引入聚合物后, 聚合物也会呈现出典型的AIE特性. 当混合溶液中的不良溶剂(比如水)的占比增加时, 聚合物逐渐聚集, 从而发光增强. 这些荧光稠环聚合物可用于检测各类化学物质, 比如爆炸物.

含有四苯基乙烯的聚萘P7^[26]在THF和H₂O的混合溶液中, 随着水比例的增加, P7的发光强度增加, 到水的占比为90%左右达到最大, 此后略有下降(图11(a, b)), 其原因可能是聚合物沉淀. 利用其发光的特性, 将

图9 (a) P8的薄膜的折射率与波长的关系图. (b) 紫外线照射不同时间下P8的薄膜折射率变化图. 缩写: n : 折射率, v_D (阿贝数) $= (n_D - 1) / (n_F - n_C)$, 其中 n_D 、 n_F 和 n_C 是弗劳恩霍夫D、F和C光谱线分别在589.2、486.1和656.3 nm波长处的RI值, D (色散) $= 1/v_D$, D' (红外区的色散) $= (n_{1064} - n_{1550}) / (n_{1319} - 1)$, 其中 n_{1064} 、 n_{1319} 和 n_{1550} 分别是在1064、1319和1550 nm的RI值^[34] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Wavelength dependence of refractive indices of thin films of P8. (b) Change in the refractive index of a thin film of P8 by UV irradiation for different durations. Abbreviation: n : refractive index, v_D =Abbe number $= (n_D - 1) / (n_F - n_C)$, where n_D , n_F , and n_C are the n values at wavelengths of Fraunhofer D, F, and C spectral lines of 589.2, 486.1, and 656.3 nm, respectively, D =chromatic dispersion $= 1/v_D$, D' =chromatic dispersion in the IR region $= (n_{1064} - n_{1550}) / (n_{1319} - 1)$, where n_{1064} , n_{1319} , and n_{1550} are the n values at 1064, 1319, and 1550 nm, respectively. Reproduced with permission from ref. [34]. Copyright 2019, Springer Nature (color online).

其应用于检测爆炸物. 苦味酸(picric acid, PA)是典型的爆炸物之一, 常被用作爆炸物的模型化合物. 未加入PA时, 聚合物在THF/H₂O的混合溶液中发光最强, 随着PA的不断加入, 发光强度逐渐减弱(图11(c, d)). 相对强度与PA浓度的曲线说明聚合物的超放大的淬灭效应. 与小分子荧光传感器相比, 基于聚合物的传感器更为稳定, 且更灵敏.

3.4 生物成像及治疗

环聚合物的应用还可以进一步拓展到生物成像与诊疗领域. P9的一系列聚合物由于稠环上的氮原子带

图 10 (a) 在正常室内光线下使用光学显微镜拍摄的P8荧光图案的照片。比例尺: 100 μm 。(b) 光响应聚合物P8薄膜在集成硅光子学中的应用。与总线波导耦合的硅基微环谐振器示意图。涂有聚合物的 Si_3N_4 波导的横截面示意图。(c) 在TM偏振中波长为1550 nm附近的基于P8微环的透射光谱, 其紫外照射持续时间为0~40 min, 间隔为10 min^[34] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Photographs of the photopatterns of P8 taken under normal room light using an optical microscope. Scale bar: 100 μm . (b) Applications of photoresponsive polymer films of P8 in integrated silicon photonics. Schematic of a silicon-based microring resonator evanescently coupled with a bus waveguide. Schematic of the cross section of a polymer-coated Si_3N_4 waveguide. (c) Measured transmission spectra of a microring based on P8 near 1550 nm wavelength in TM polarization with UV exposure duration varying from 0 to 40 min at an interval of 10 min. Reproduced with permission from ref. [34]. Copyright 2019, Springer Nature (color online).

正电荷, 静电作用使聚合物极易与带负电的细菌膜结合, P9(1a/2e/3a)在5 min内就可将耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*, MRSA)染色, 并且染色效果稳定。氮阳离子使得稠环部分表现出强烈的吸电子性质, 通过引入不同电荷密度的结构, 可使生成的聚合物表现出可调控的发光波长和不同的单线态氧产生能力。在白光照射下, 具有强烈的电子供体-受体作用的共轭聚合物P9(1a/2e/3a)单线态氧产生能力最强, 比商用的光敏剂玫瑰红更强(图12(a)), 有望用于光动力杀菌。体外和体内小鼠伤口感染MRSA模型都证明了聚合物P9(1a/2e/3a)可高效杀灭高致病性的MRSA细菌(图12(b~d))^[35]。

4 总结与展望

综上所述, C-H活化在炔烃的环化聚合形成稠环聚合物过程中具有重要作用, 为稠环聚合物的合成开辟了新途径, 提供了新思路。该领域近年来涌现出一

图 11 (a) 在水占比(f_w)不同的THF/ H_2O 混合物中P7的PL光谱。(b) 相对PL强度(I/I_0)与P7在THF/ H_2O 混合物组成的关系图, $I_0=f_w=0$ vol%时的强度。插图: P7在手持紫外灯的365 nm紫外线照射下在水占比(f_w)不同的THF/ H_2O 混合物中的荧光照片。(c) 含有不同量苦味酸(PA)的THF/ H_2O 混合物(90%含水量)中P7的PL光谱。(d) 在90%含水量的THF/ H_2O 混合物中, P7的($I_0/I-1$)值与PA浓度的Stern-Volmer图。 $I_0=[\text{PA}]=0$ M时的强度。插图: 沉积在滤纸上的P7的荧光图像, “HKUST”是通过使用毛细管将等分试样的PA溶液滴在滤纸上而写的^[31] (网络版彩图)

Figure 11 (a) PL spectra of P7 in THF/ H_2O mixtures with different water fractions (f_w). (b) Plot of relative PL intensity (I/I_0) versus the solvent composition of THF/ H_2O mixture of P7. Inset: photographs of P7 in THF/ H_2O mixtures with different water fractions (f_w) taken under 365 nm UV irradiation from a hand-held UV lamp. (c) PL spectra of P7 in THF/ H_2O mixture with 90% water fraction containing different amounts of picric acid (PA). (d) Stern-Volmer plot of ($I_0/I-1$) values versus PA concentrations in 90% aqueous mixture of P7. I_0 =intensity at $[\text{PA}]=0$ M. Inset: fluorescent image of P7 deposited on a filter paper. The letters “HKUST” were written by dropping aliquots of a PA solution on the filter paper using a capillary tube. Reproduced with permission from ref. [31]. Copyright 2013, The Royal Society of Chemistry (color online).

系列效果优异的聚合反应, 包括三键单体参与的单组分、双组分和多组分聚合路线, 并基于此制备出了诸多结构新颖的多功能稠环和稠杂环聚合物, 包括聚萘、聚异喹啉、聚苯并呋喃、聚苯并二吡咯、聚萘并呋喃等。所得稠环聚合物大多具有优异的热稳定性和独特的光学性能, 在防火材料、刺激响应性材料、应用化学探针和生物成像诊疗等领域均有着广阔的应用前景。

尽管该领域近年来已取得了较大进展, 但是仍然

图 12 (a) ABDA被P9和二碘曙红分解的速率. 其中 A_0 和 A 是在存在PS的情况下378 nm照射前后的ABDA的吸光度. (b) 在有光照条件下P9(1a/2e/3a)对于MRSA的定量抗菌检测. (c) 第14天经过各种治疗后的相伤口大小分析. (d) 第14天定量检测感染组织中的MRSA的数量^[35] (网络版彩图)

Figure 12 (a) The decomposition rates of ABDA by P9 and Rose Bengal, where A_0 and A are the absorbance of ABDA in the presence of PSs at 378 nm before and after irradiation, respectively. (b) Quantitative antibacterial tests of P9(1a/2e/3a) against MRSA in the presence or absence of light irradiation. (c) Relative eschar size analysis after diverse treatments at the 14th day. (d) The number of MRSA in the infected tissues was quantified at the 14th day. Reproduced with permission from ref. [35]. Copyright 2019, American Chemical Society (color online).

存在着很大的空间去进一步探索和发掘. 未来的发展方向可能包括(但不局限于)以下几方面: (1) C-H活化聚合的单体种类仍有不断拓展的潜能. 目前开发的主要是芳环上的C-H活化环化聚合, 非芳环上的C-H活化聚合较少. 前不久本课题组也探究了非芳环上的C(sp³)-H的活化聚合, 该聚合形成了含杂原子的非环状的聚合物, 其分子量可达25600, 产率高达98%^[36]. 由此可见, 烷基链上的C-H活化依然有巨大的发展前景. (2) 尽管C-H活化聚合为稠环聚合物的合成提出了一种新的思路, 且大大降低了这一类聚合物的合成难度, 然而常需要用到过渡金属催化剂. 过渡金属催化剂通常成本高且毒性大, 后处理难以完全除去. 尤其是对于旨在应用于生物领域的聚合物, 金属催化剂的存在会使其生物毒性增加, 进而损害使用性能, 因此目前此类聚合物在生物领域的应用研究也相对较少. 由此可见, 光催化、有机物催化或无需催化剂的C-H活化聚合的开发十分必要. (3) 现有的基于C-H活化的炔烃环化聚合反应仍以双组分聚合为主, 在单组分聚合和多组分聚合方面仍需要进行进一步的探究.

总之, 基于C-H活化的炔烃聚合反应开发仍处于比较初步的阶段, 依然具有广阔的发展前景, 是高分子合成方法学领域方兴未艾的重要研究方向之一.

参考文献

- Beaujuge PM, Fréchet JMJ. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 20009–20029
- Facchetti A. *Chem Mater*, 2011, 23: 733–758
- Li C, Liu M, Pschirer NG, Baumgarten M, Mullen K. *Chem Rev*, 2010, 110: 6817–6855
- Feng X, Liu L, Wang S, Zhu D. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2411–2419
- Nilsson KPR, Hammarström P. *Adv Mater*, 2008, 20: 2639–2645
- Zhu C, Liu L, Yang Q, Lv F, Wang S. *Chem Rev*, 2012, 112: 4687–4735
- Chatt J, Davidson JM. *J Chem Soc*, 1965, 843–855
- Crabtree RH. *J Organomet Chem*, 2004, 689: 4083–4091
- Yu JQ, Shi Z. *CH Activation*. Heidelberg: Springer, 2010. Vol. 292
- Giri R, Shi BF, Engle KM, Mangel N, Yu JQ. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 3242
- Gensch T, Hopkinson MN, Glorius F, Wencel-Delord J. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 2900–2936
- Boaen NK, Hillmyer MA. *Chem Soc Rev*, 2005, 34: 267–275
- Bura T, Blaskovits JT, Leclerc M. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 10056–10071
- Mercier LG, Leclerc M. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1597–1605
- Pouliot JR, Grenier F, Blaskovits JT, Beaupré S, Leclerc M. *Chem Rev*, 2016, 116: 14225–14274

- 16 Qiu Z, Liu X, Lam JWY, Tang BZ. *Macromol Rapid Commun*, 2019, 40: 1800568
- 17 Qiu Z, Han T, Lam JW, Tang BZ, Recent new methodologies for acetylenic polymers with advanced functionalities. In: *Polymer Synthesis Based on Triple-bond Building Blocks*. Heidelberg: Springer, 2017
- 18 Liu Y, Lam JWY, Tang BZ. *Natl Sci Rev*, 2015, 2: 493–509
- 19 Hu R, Qin A, Tang BZ. *Prog Polym Sci*, 2020, 100: 101176
- 20 Han T, Lam JWY, Tang BZ. CHAPTER 9: fused (hetero)cyclic polymers synthesized by alkyne-based polymerizations. In: *Synthetic Polymer Chemistry: Innovations and Outlook*. London: The Royal Society of Chemistry, 2020
- 21 Liu Y, Gao M, Zhao Z, Lam JWY, Tang BZ. *Polym Chem*, 2016, 7: 5436–5444
- 22 Han T, Deng H, Yu CYY, Gui C, Song Z, Kwok RTK, Lam JWY, Tang BZ. *Polym Chem*, 2016, 7: 2501–2510
- 23 Zhang Y, Lam JWY, Tang BZ. *Polym Chem*, 2016, 7: 330–338
- 24 Tokoro Y, Sato H, Fukuzawa S. *ACS Macro Lett*, 2015, 4: 689–692
- 25 Tan X, Liu B, Li X, Li B, Xu S, Song H, Wang B. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16163–16166
- 26 Liu Y, Zhao Z, Lam JWY, Zhao Y, Chen Y, Liu Y, Tang BZ. *Macromolecules*, 2015, 48: 4241–4249
- 27 Kihara N, Komatsu SI, Takata T, Endo T. *Macromolecules*, 1999, 32: 4776–4783
- 28 Zhao D, Moore JS. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 16294–16299
- 29 Han T, Zhao Z, Deng H, Kwok RTK, Lam JWY, Tang BZ. *Polym Chem*, 2017, 8: 1393–1403
- 30 Han T, Zhao Z, Lam JWY, Tang BZ. *Polym Chem*, 2018, 9: 885–893
- 31 Gao M, Lam JWY, Li J, Chan CYK, Chen Y, Zhao N, Han T, Tang BZ. *Polym Chem*, 2013, 4: 1372–1380
- 32 Gao M, Lam JWY, Liu Y, Li J, Tang BZ. *Polym Chem*, 2013, 4: 2841
- 33 Ueura K, Satoh T, Miura M. *J Org Chem*, 2007, 72: 5362–5367
- 34 Han T, Yao Z, Qiu Z, Zhao Z, Wu K, Wang J, Poon AW, Lam JWY, Tang BZ. *Nat Commun*, 2019, 10: 5483
- 35 Liu X, Li M, Han T, Cao B, Qiu Z, Li Y, Li Q, Hu Y, Liu Z, Lam JWY, Hu X, Tang BZ. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 11259–11268
- 36 Wang J, Chen Y, Ye C, Qin A, Tang BZ. *Macromolecules*, 2020, 53: 3358–3369

Synthesis of multifunctional fused (hetero)cyclic polymers by alkyne-based polyannulations through C–H activation

Xinyue Liu^{1†}, Xiaolin Liu^{1,3†}, Ting Han^{2*}, Jacky W. Y. Lam^{1,3*}, Ben Zhong Tang^{1,3,4*}

¹ Department of Chemistry, Hong Kong Branch of Chinese National Engineering Research Center for Tissue Restoration and Reconstruction, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong 999077, China

² Centre for AIE Research, College of Material Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518061, China

³ HKUST-Shenzhen Research Institute, Shenzhen 518057, China

⁴ Center for Aggregation-Induced Emission, SCUT-HKUST Joint Research Institute, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

†These authors contributed equally to this work.

*Corresponding authors (email: hanting@szu.edu.cn; chjacky@ust.hk; tangbenz@ust.hk)

Abstract: Fused (hetero)cyclic polymers are important functional polymers with wide applications in photoelectronic fields due to their unique photophysical properties. However, traditional synthetic methods toward such polymers normally require limited and expensive fused aromatic substrates, elaborate reaction control, complicated operation procedures, and painful isolation. These synthetic difficulties greatly restrict their accessibility. C–H-activated polyannulations of acetylenic monomers offer a facile and efficient way for the synthesis of fused (hetero)cyclic polymers by utilizing inert C–H as potential functional groups. With this strategy, complex fused (hetero)cycles can be generated *in-situ* in polymer backbones from simple and readily available reactants. Herein, recent progress on alkyne-based polyannulations derived from C–H activated reactions will be summarized with representative examples. The properties and functionalities of the obtained fused (hetero)cyclic polymers will also be introduced.

Keywords: fused (hetero)cyclic polymers, polyannulation, C–H activation, internal diynes

doi: [10.1360/SSC-2020-0116](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0116)