

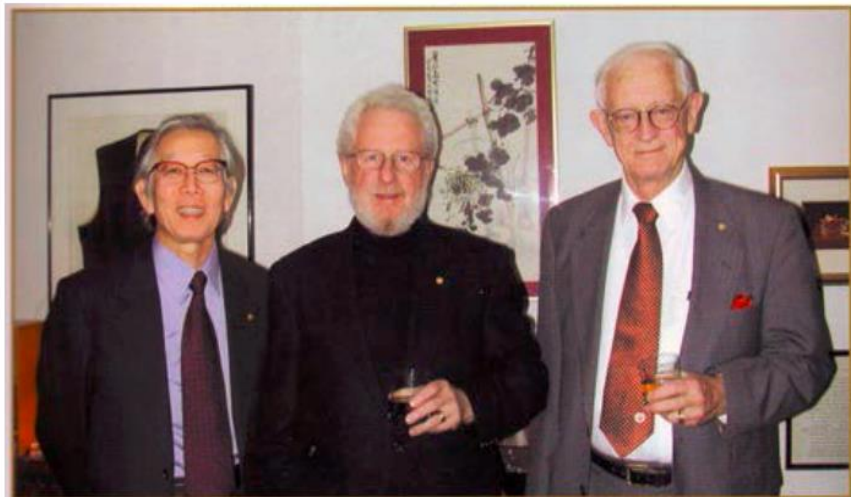
双取代乙炔聚合物的设计与合成
——聚合后修饰平台的构建与扩展

孙景志

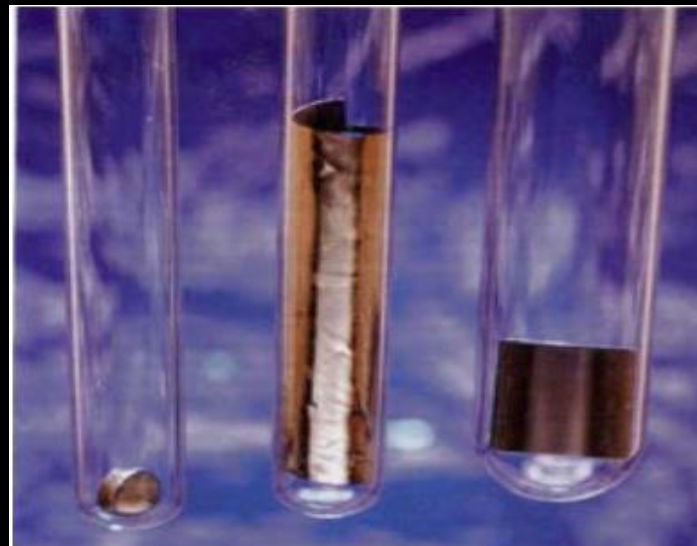
浙江大学高分子科学与工程学系

聚乙炔(Polyacetylene)——一个你熟悉而又陌生的研究领域

H. Shirakawa, A. J. Heeger, and A. G. MacDiarmid



They received Nobel Prize for the discovery of metallic conductivity of doped **polyacetylene** in 2000.

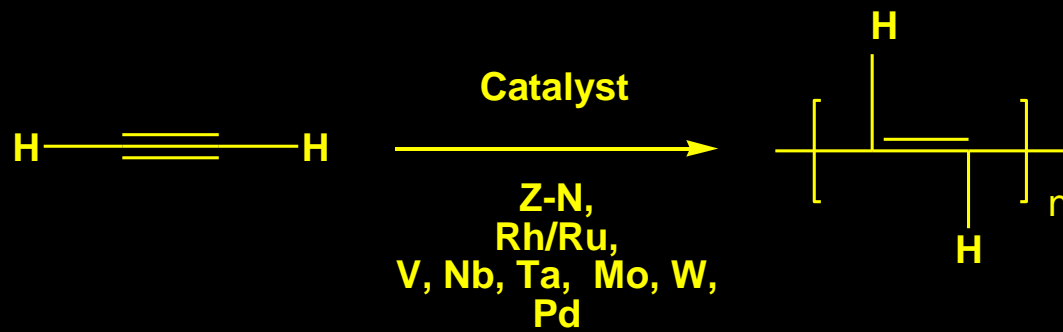


感谢 T. Masuda教授分享
高掺杂导电聚乙炔实物照片！

导电高分子---又称第四代高分子，它极大地改变了人们对高分子结构和材料性能的认识，引领了共轭高分子（光电功能高分子）的空前发展。是上个世纪化学和材料科学领域中最重要科学发现和应用进展之一。

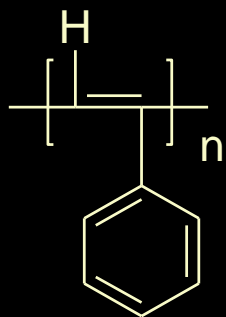
若说熟悉，那是因为很多人都知道A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid和H. Shirakawa三人因发现高掺杂聚乙炔的金属导电性而分享2000年诺贝尔化学奖的事。若说陌生，你一定从未见过高掺杂导电聚乙炔实物照片。右上图中像箔片一样的闪着金属光泽的就是新制备不久的导电聚乙炔薄膜。

聚乙炔(Polyacetylene)——一个你熟悉而又陌生的研究领域



极不稳定
不溶不熔
不能加工

Very unstable
Un-processable
Intractable



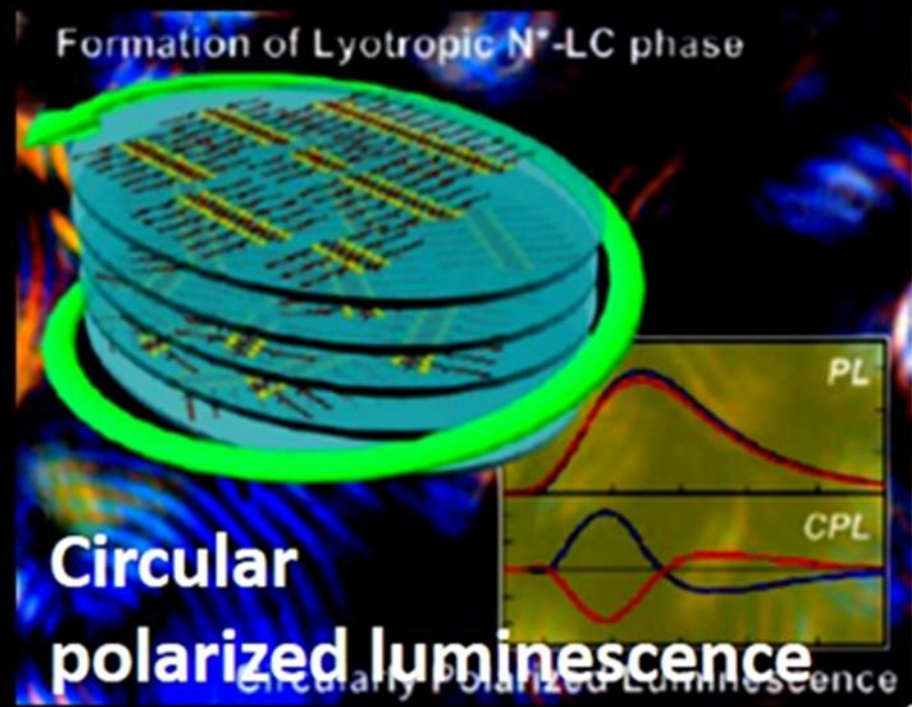
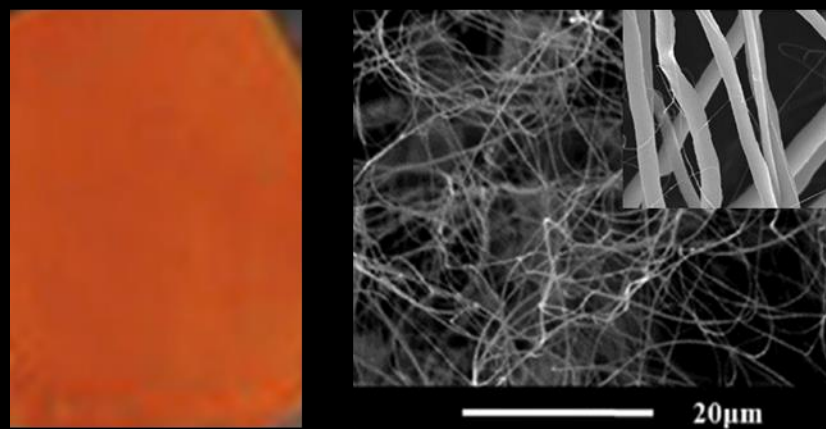
假设你再熟悉一些，你可能知道聚乙炔本身特不稳定，不溶不熔，极难加工。但是如果你没有亲自研究过，你不会知道究竟它有多么不稳定。左边是聚苯乙炔的结构简式。聚苯乙炔的稳定性比聚乙炔高“很多”，允许我们在常规条件下合成出来并进行研究。在氮气氛围中，聚苯乙炔加热到270°C左右开始分解。似乎很稳定了吧？

其实，聚苯乙炔在极性溶剂中可以检测到自由基信号；在外力拉伸和剪切（如高速搅拌）作用下很容易发生由基加成反应；聚苯乙炔固体薄膜自然放置一段时间后变得不溶不熔；聚苯乙炔主链的顺反异构化可以被温度、压力、超声波、电场等一系列外界刺激诱发；…… 稳定压倒一切！这是材料科学的铁律。于是聚乙炔的研究逐渐式微……

聚乙炔(Polyacetylene)——一个你熟悉而又陌生的研究领域

如果你正在从事共轭高分子或者光电磁功能高分子材料领域的研究，你一定知道：聚炔早在20年前开始就逐渐被聚对苯乙烯撑(PPV)、聚噻吩(PS)、聚芴(PF)、聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PAn)、聚苯并噻二唑(PBT)这些共轭高分子或者经过结构修饰的共聚物取代了地位，聚炔被时代无情地边缘化了。

但是，你也许不知道：仍然有一些高分子科学家壮怀不已，苦心孤诣，在聚炔研究领域默默耕耘。你肯定不知道，他们的默默耕耘终有收获。如今聚炔可以加工成膜，可以湿法纺丝，可以做成荧光墨水，可以做成发光胶泥.....；用于气体分离，用于化学检测，用于纳米压印，用于荧光图案化，用于制备薄膜执行器，用于产生显著的圆偏振光.....



Vapo/Solvatochromic actuator



聚乙炔(Polyacetylene)——一个你熟悉而又陌生的研究领域

是什么照亮了聚炔研究领域进一步前行的道路？
是什么点燃了聚炔研究领域发展的希望？

双取代！特别是双苯基取代的聚炔衍生物！

Poly (disubstituted acetylene)s
Recent Advances

“Off”
Ion detection
“on”

Explosive detection

On-line Real-time Monitoring
Pure DMSO

FL emission enhancement
Relaxation of IaSS
Flow of DMSO

Post-polymerization modification
Direct polymerization

FG = Functional Group

Fluorescent pattern
100 μm

Fluorescent ink printing

Formation of Lyotropic N*-LC phase

Circular polarized luminescence

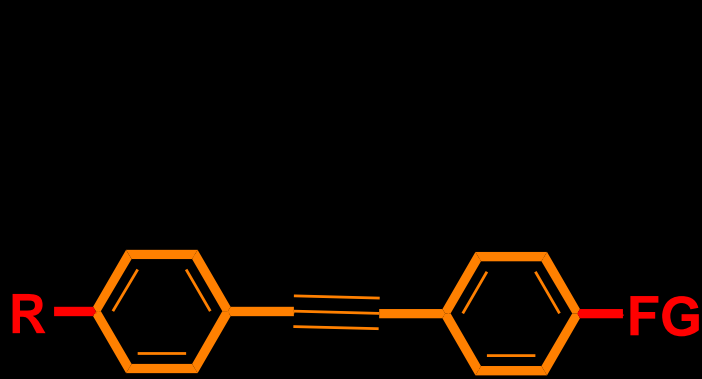
Vapo/Solvatochromic actuator
wet
dry

显著改善的可加工性能
大大提高的稳定性
高效率的发光性能



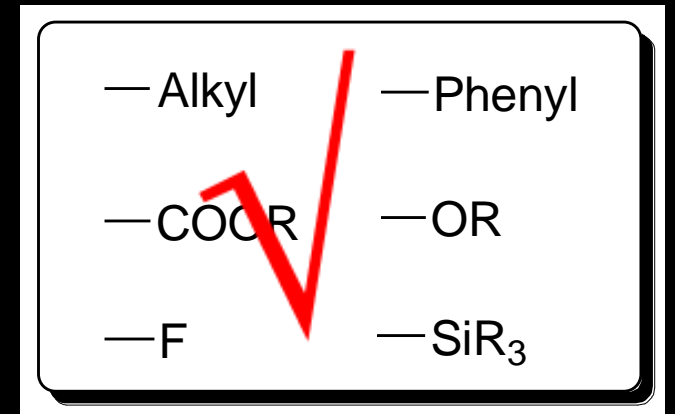
聚(二苯基乙炔)衍生物——机遇与挑战

Challenge and Chance

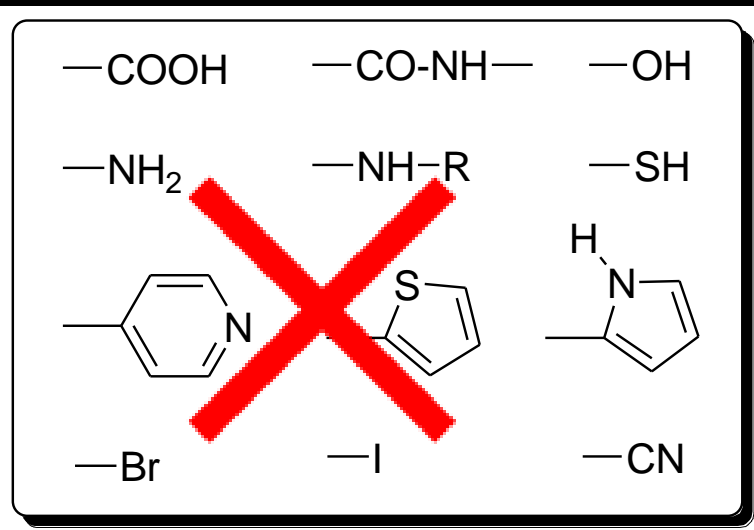


FG = Functional Groups

W, Mo, Nb, Ta, (Pd)
Catalysts



弱极性官能团/功能单调
直接聚合，有成功先例



强极性官能团/功能丰富
Non-tolerable Groups for
Direct Polymerization
Unprecedented examples
直接聚合，前无古人

聚(二苯基乙炔)衍生物的合成路线的探索与创新

Exploring new routes to functional poly(diphenylsubstituted acetylenes)







应对挑战，我们的策略——

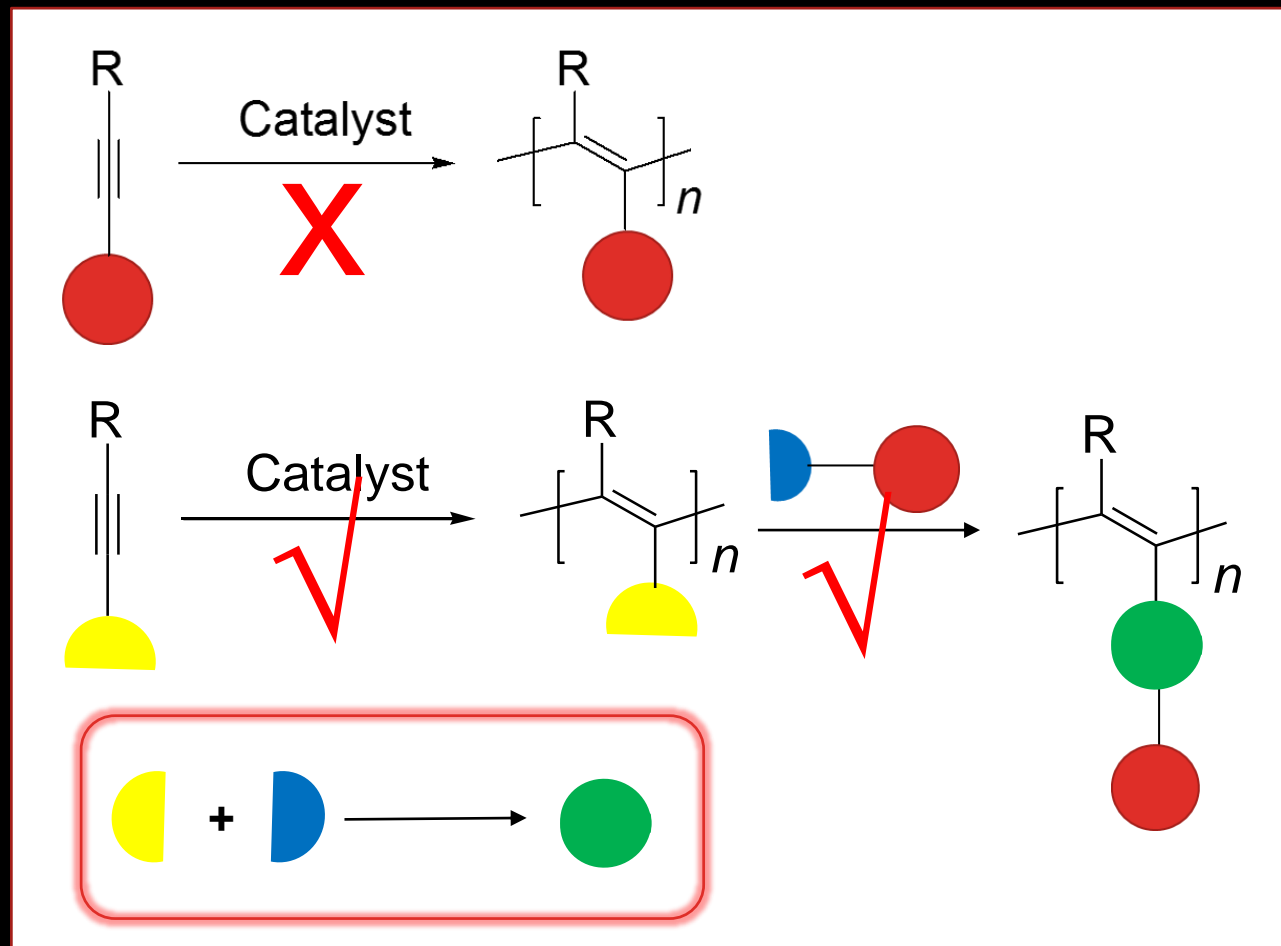
聚合后修饰

To functional poly(disubstituted acetylenes) through post-polymerization modification

红灯停、绿灯行。

遇到红灯只能停吗？改革开放的经验：**绕行！**

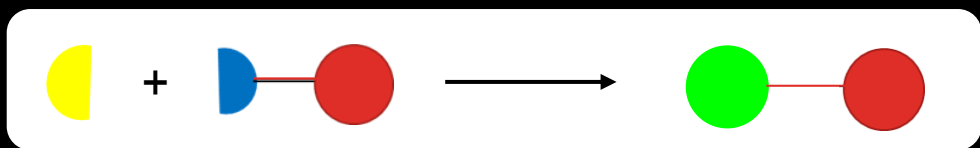
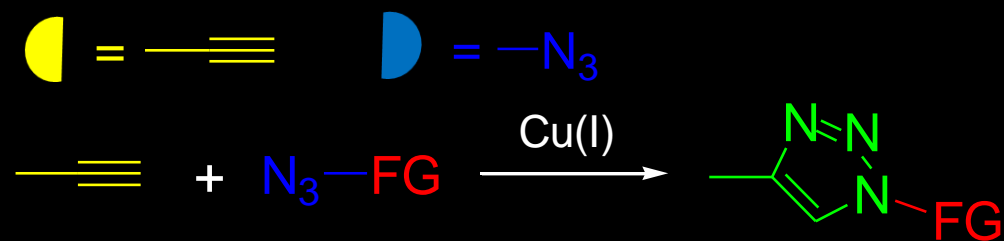
怎么去找  和 ？ 必须能够高效率地和  发生反应，把原来不能直接聚合得到的带  官能团的双取代聚炔得到。同时带有  反应基团的双取代乙炔单体必须能够通过常用的催化剂体系实现聚合。



聚(二苯基乙炔)衍生物的合成路线的探索与创新

聚合后修饰的第一个尝试——亚铜催化的端炔+叠氮点击化学反应路线

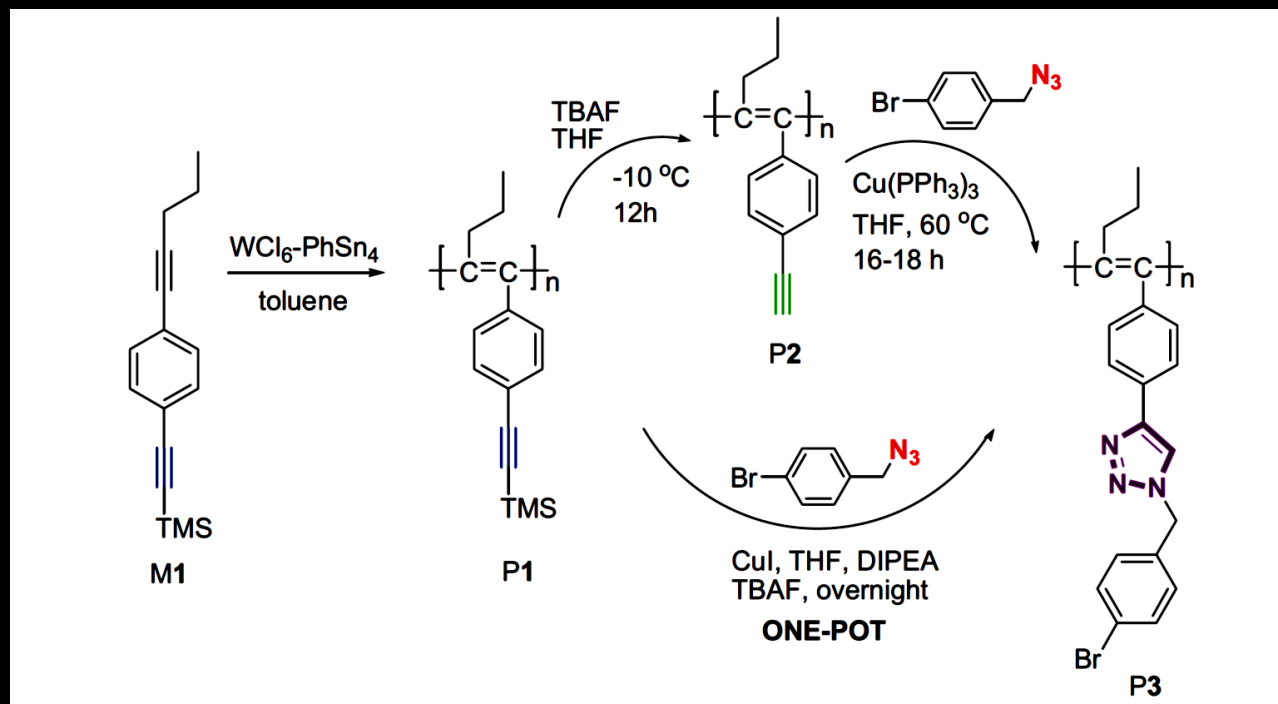
The First attempt: Functional PDSAs: Post-Polymerization Modification, CuAAC Route



端炔和叠氮化合物在亚铜催化剂作用的点击化学反应是一个条件温和、效率极高的反应，**佟丽硕士**经过一年半的努力，于2011年完成了第一个成功的尝试。

虽然单体的合成不太顺利，第一步聚合反应也收率也不是很高，但是这个初步的成功开启了课题组探索与创新之旅。

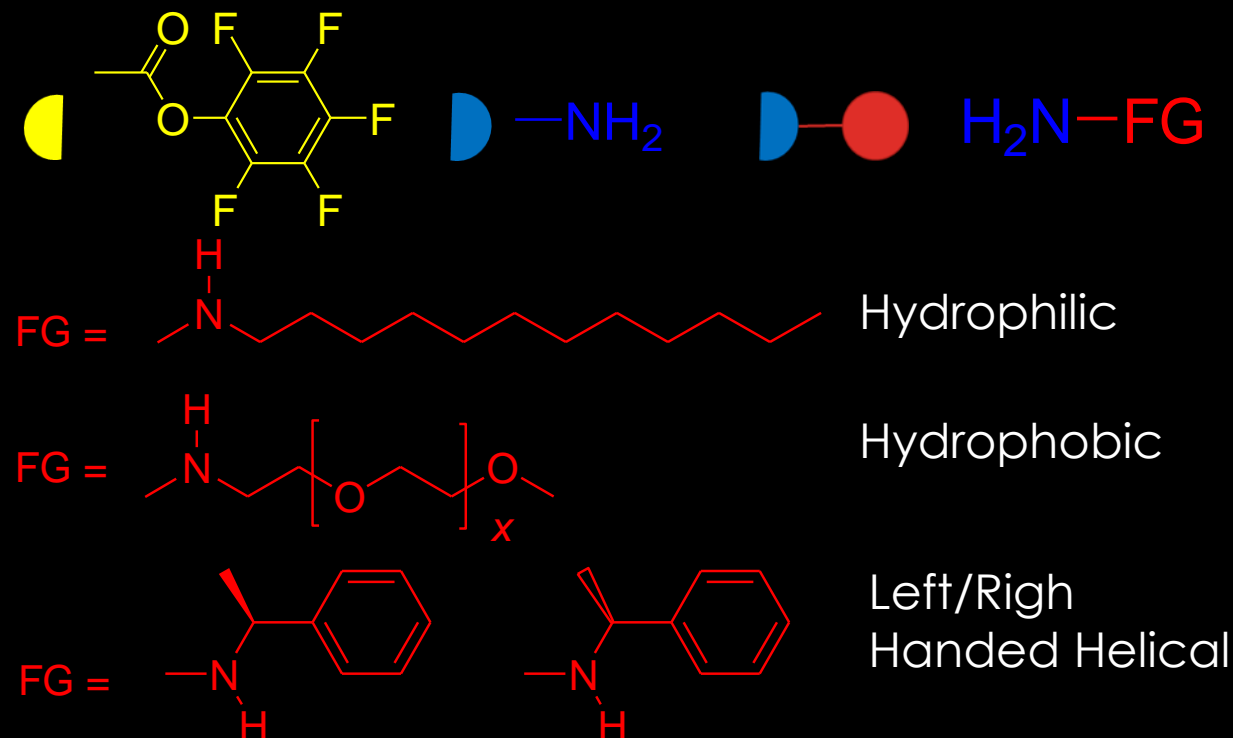
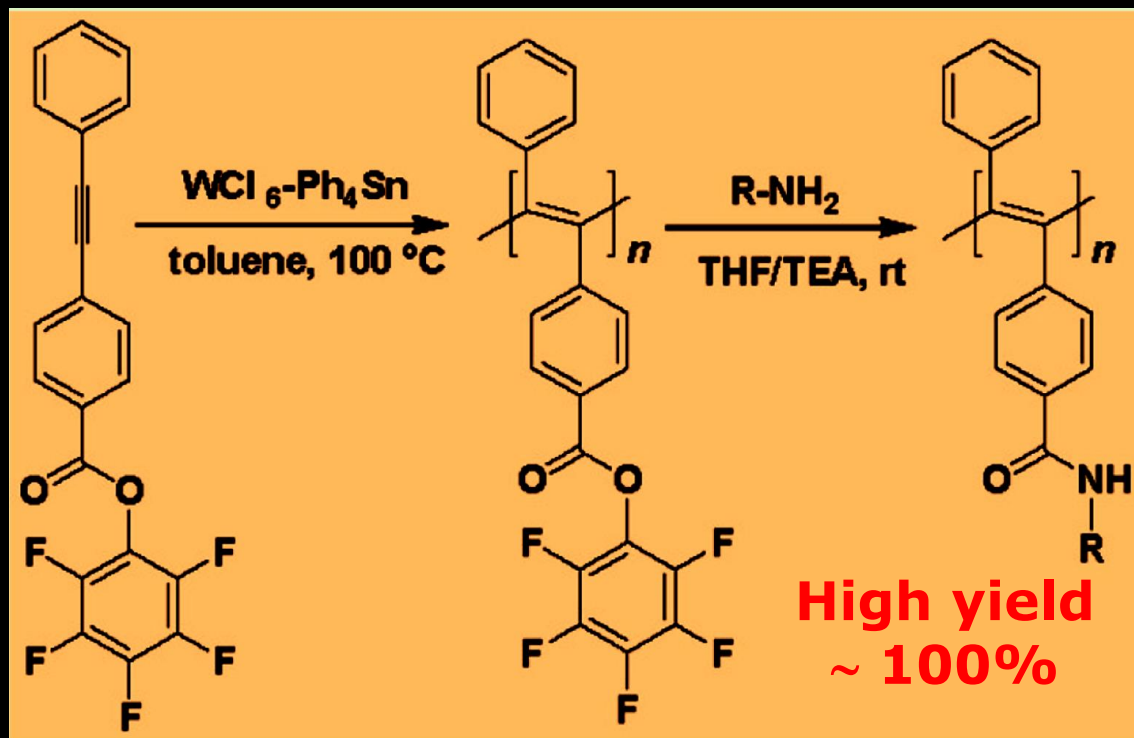
FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR, GPC, and HRMS multiple spectroscopic characterizations



Tong, L., Sun, J. Z.; Tang, B. Z. et al.. *Sci. China: Chem.* 2011, 12, 1948.

聚(二苯基乙炔)衍生物的合成路线的探索与创新

聚合后修饰的第二个尝试——活性酯路线(Activated Ester Route)大获成功



就在佟丽硕士开发Cu(I) AAC路线的同时，张孝阿博士开始了活性酯路线的探索。活性酯之一的五氟苯酚酯与伯胺/仲胺可以在室温下发生100%的取代反应，这个策略在单、双取代的乙炔单体的聚合物的后修饰上都大获成功！如上所示，我们可以把亲油的、亲水的、手性的侧链以接近100%的高效率修饰到聚二苯基乙炔的侧链上，获得一系列功能化的聚二苯基乙炔衍生物。该研究成果发表在ACS Micro Letters创刊号上 (Zhang, Xiao A; *et al.*, 2012,1,75-79)，对于本课题组具有特别的纪念意义。

聚(二苯基乙炔)衍生物的合成路线的探索与创新

聚合后修饰——巯基-烯加成路线

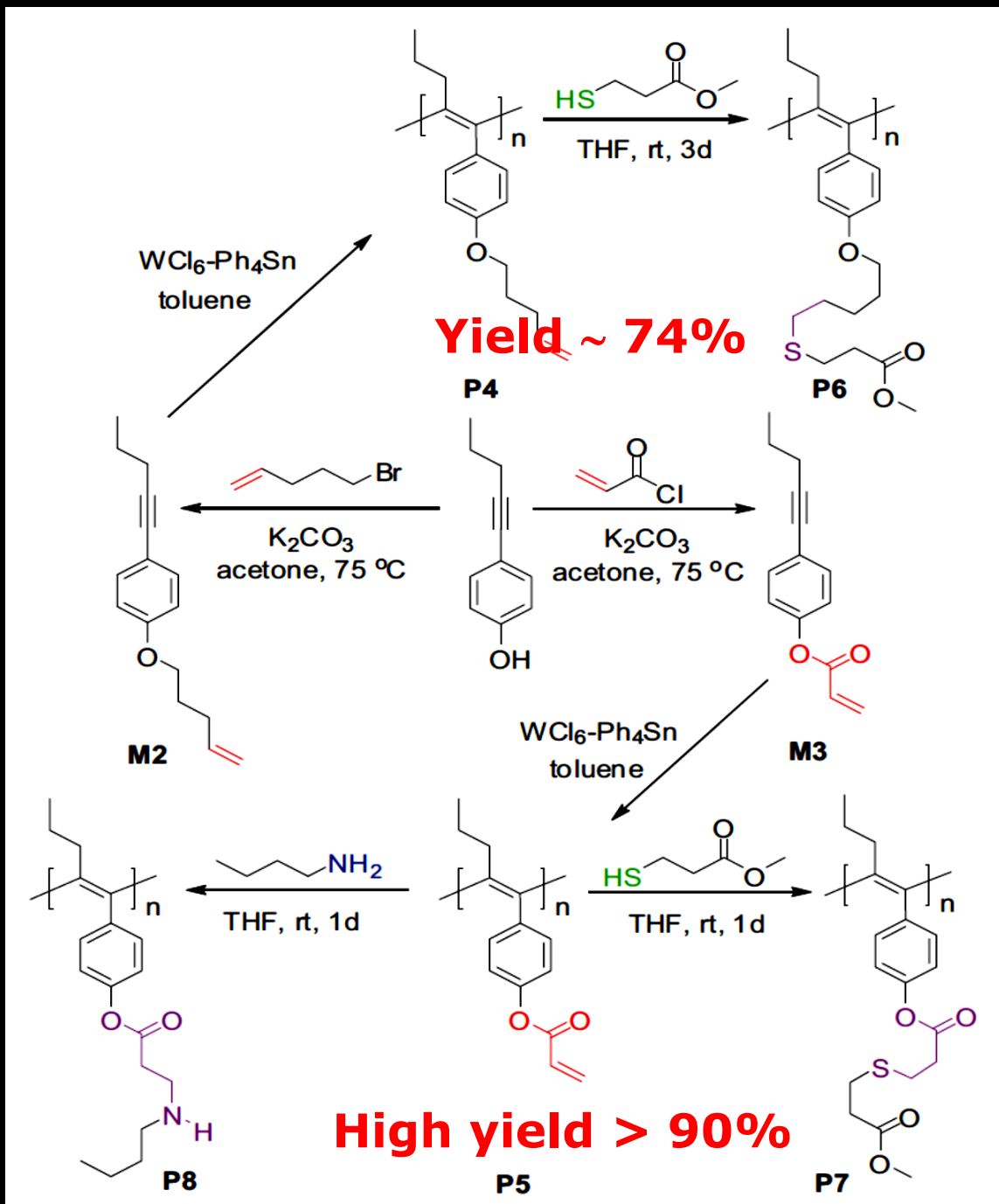
Functional PDSAs: Post-Polymerization Modification, Thiol-ene Click Reaction Route

聚合后修饰——迈克尔加成路线

Functional PDSAs: Post-Polymerization Modification, Michael Addition Route

高原硕士继张孝阿博士之后进入课题组。他不仅熟悉活性酯路线，而且把巯基-烯炔的点击反应、伯胺-端烯的迈克尔加成反应引入到聚双取代乙炔的后修饰路线中，做了一系列条件优化，扩展了聚合后修饰制备功能性聚双取代乙炔的路线。

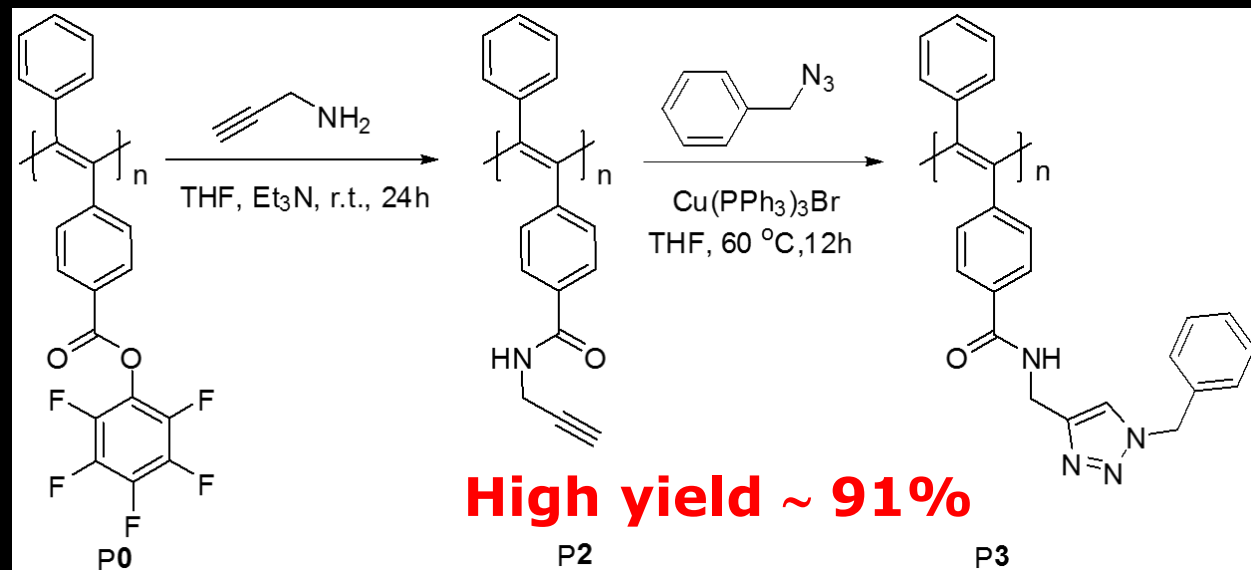
Gao, Y.; Wang, X.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z.; *et al.*
Polym. Chem., 2014, 5, 2309.



聚(二苯基乙炔)衍生物的合成路线的探索与创新

聚合后修饰——活性酯+点击化学反应路线

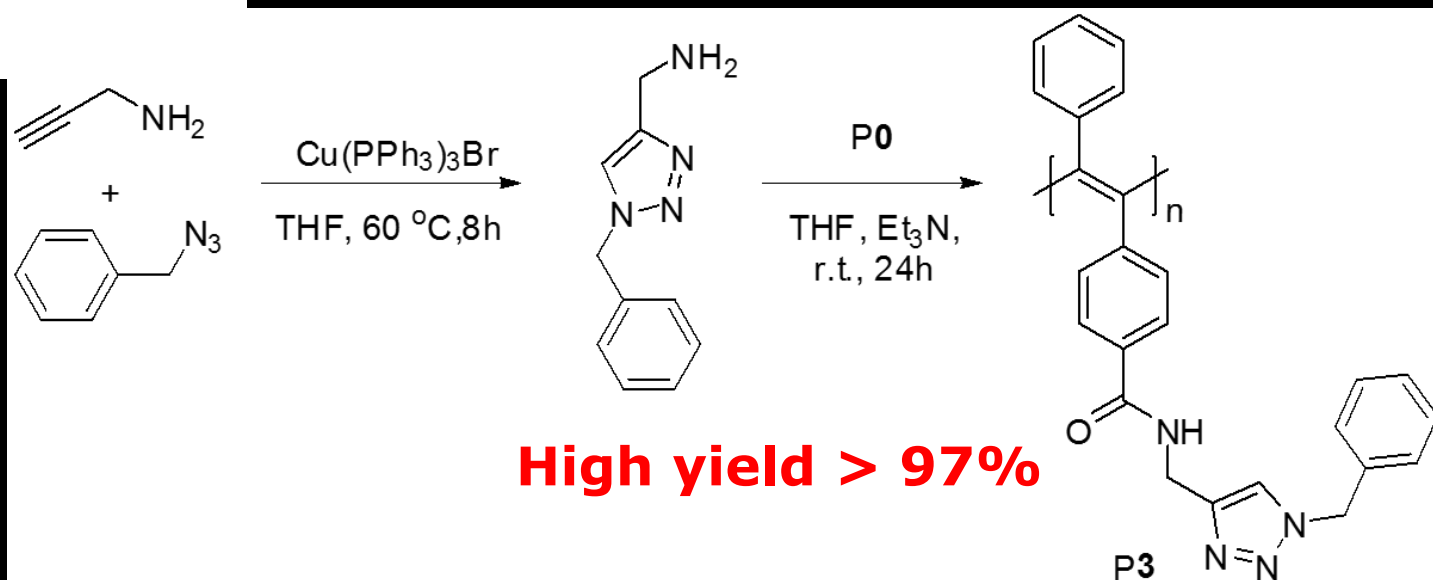
Functional PDSAs: Post-Polymerization Modification, Activated Ester + Click Reaction Route



在高原硕士之后加入课题组的是博士生王晓，他和高原一起，把佟丽硕士开发的叠氮-端炔的点击化学路线和张孝阿博士开发的活性酯路线结合在一起，开辟了连续修饰且能够保持高效率、高产率的优点，进一步扩宽了聚合后修饰合成功能化聚双取代乙炔的路线。

这条路线可以分两步连续后修饰（如上所示的路线），也可以先做点击反应，然后对母体聚合物进行后修（如右所示的路线）。二者都具有很高的效率和产率。

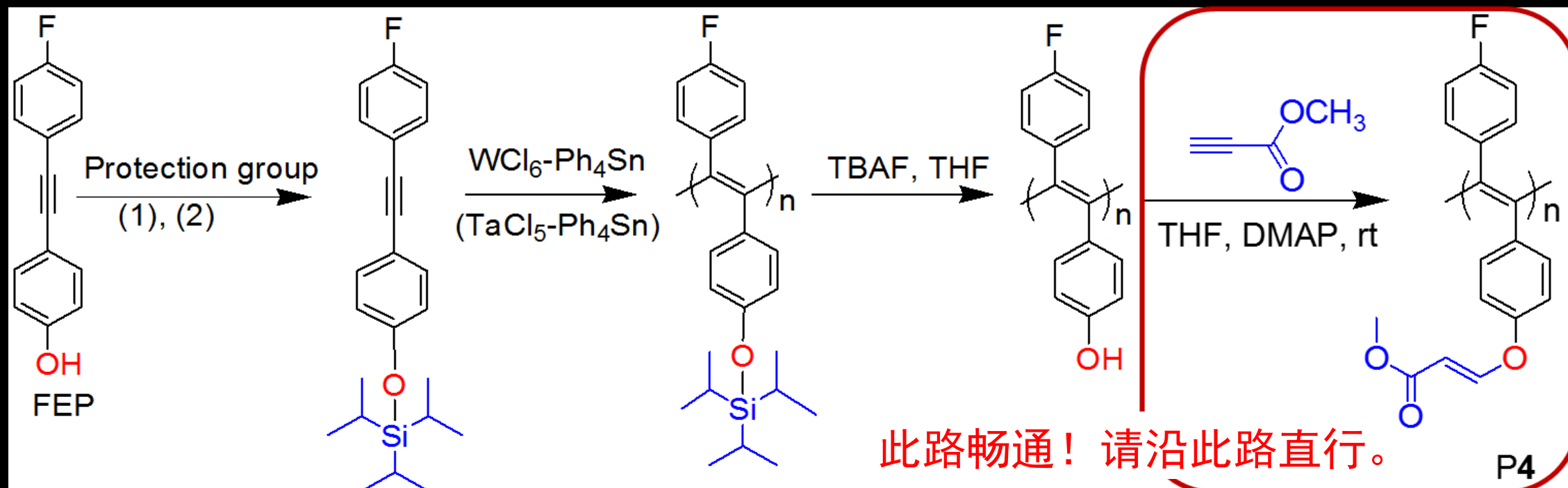
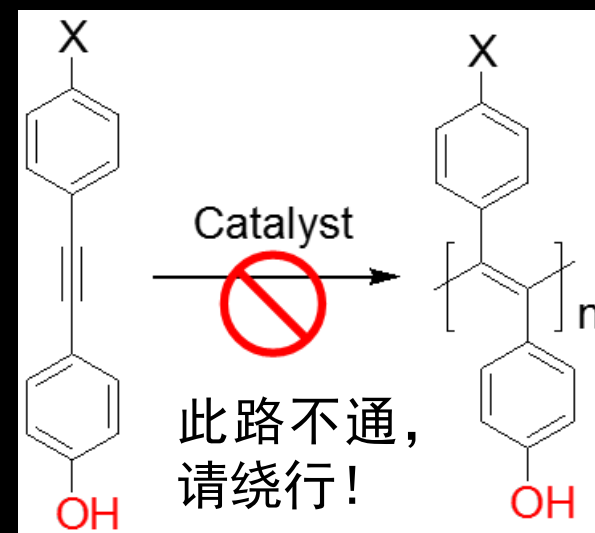
Wang, X.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z.; et al. *Polym. Chem.*, 2015, 6, 7598.



聚合后修饰——活性炔-酚基点击反应路线

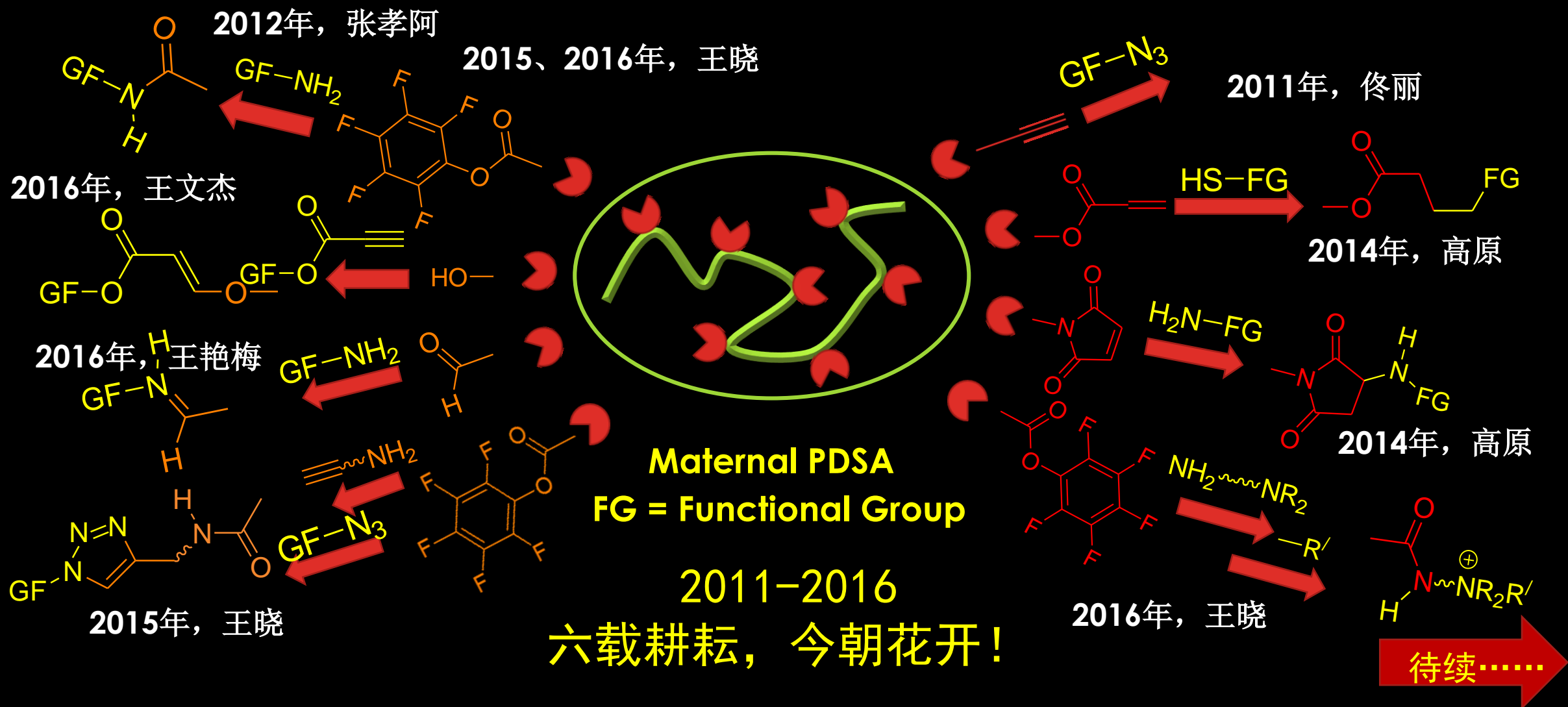
Functional PDSAs: Click Reaction Route of Activated Alkyne and Phenol

硕士生王文杰在王晓同学之后加入到课题组。他结合课题组在基于三键化学的高分子合成方面取得的最新进展，灵活地把酚羟基——活性端炔的点击化学反应引入到聚合后修饰合成路线的探索中来，并获得成功，由此打开了通往功能性双取代聚乙炔的另一条路线。



聚(二苯基乙炔)衍生物的合成路线的探索与创新——聚合后修饰

Synthesis of Functional Poly(diphenylsubstituted acetylene) Derivatives: Post-Polymerization Modification Strategy



致谢！

感谢唐本忠院士在工作中给予的指导和鼓励！

感谢秦安军教授的通力合作！

感谢（按加入该研究领域的时间顺序）佟丽硕士、张孝阿博士、高原硕士、博士生王晓、硕士生王文杰、硕士生王艳梅！本部分介绍的工作是他/她们做的。

感谢袁望章博士、徐海鹏博士、赵辉博士、毛宇硕士！他们做了很多前期工作。袁博士曾经做过烯丙基修饰的聚双取代乙炔以及聚双取代乙炔和碳纳米管的复合、徐博士曾经做过邻苯二甲酰亚胺保护-去保护的聚双取代乙炔的钙钛矿结构。那时没有明确聚合后修饰的路线方针，因此相关工作没有被纳入。

特别感谢赵辉博士！走活性酯路线最初是他的主意，经讨论后确定了方案，后因他去德国攻博而未能亲手实施。张孝阿博士接受了这个思路，并极为出色地打通了路线。工作介绍中没有出现赵博士的名字，但是他的贡献不能被埋没。