

胡蓉蓉——未来三年研究计划

1.三年内总体研究目标

发展高效的炔烃聚合反应是开发新一代功能高分子材料的有效途径之一。本研究工作主要着眼于炔烃聚合相关的新方法、新结构和新材料，致力于从聚合方法、结构基元和材料功能与应用上分别进行创新。总体研究目标是搭建起一个联系有机化学与高分子化学的桥梁，将高效的有机反应开发为有用的聚合反应，并最终能够应用于功能高分子材料的大规模合成。我们近3年拟开发3-5种高效的炔烃多组分聚合反应，取得具有自主知识产权的研究成果若干，期望通过本研究工作的成功开展，促进高分子合成化学的发展，为构造新型功能高分子材料提供高效便捷的方法。

主要研究内容包括：

(1) 开发新型炔烃多组分聚合反应：结合化学合成前沿进展，开发基于炔烃的多组分“绿色”聚合反应。重点研究在无金属催化或无催化剂等温和条件下对具有明确和规整结构高分子产物的高效构筑。

(2) 开发新型炔烃多组分串联聚合反应：为深入拓展多组分聚合反应适用范围，开发两步或多步串联的炔烃多组分聚合反应，用于制备共轭功能高分子。利用中间体的高反应活性，原位实现后续步骤完全转化。

(3) 制备新型功能高分子材料：通过新型炔烃多组分聚合反应制备一系列具有新颖化学结构的功能高分子，并通过不同的单体组合进一步实现对高分子主链结构和拓扑结构的调控，以此开发具有特殊光电性质的功能高分子材料。

2.具体研究计划

本研究工作拟利用有机合成领域中基于炔烃多组分反应的最新研究进展，结合预期高分子产物的结构功能特性，设计合成适于聚合的双官能团或多官能团的炔烃单体，并探索通过炔烃多组分聚合和“一锅、两步、三组分”的串联聚合制备高分子产物，简化合成与分离步骤，提高合成效率。我们期望在温和经济的反应条件下，通过廉价易得的单体，高效便捷地合成具有高产率、高分子量、高区域

/立体选择性、高原子经济性的功能高分子材料；并通过对功能单体的设计，发展构筑新型功能高分子材料的有效途径。具体研究方案包括：

(1) 单体的设计合成

本研究工作拟结合我们在炔烃化合物制备方面的研究经验，设计合成一系列具有特殊结构基元的双官能团和多官能团的炔烃单体，使其适用于新型聚合反应的探索与研究。我们也将设计合成一批具有高反应活性的活化炔烃单体，例如炔卤和酯基/羰基取代的炔烃等，用于无金属催化的高效炔烃聚合反应。通过对单体结构的细微调整，可系统地制备一系列具有结构相似性的高分子，为后期的聚合物构效关系研究奠定基础。此外，结合我们在聚集诱导发光材料领域的研究基础，我们将在单体结构中引入聚集诱导发光功能基元，利用新的聚合反应直接构筑功能高分子材料。拟合成的单体结构将借鉴我们前期研究经验，兼顾合成的可行性、聚合反应的适用性和材料的功能性进行设计。

(2) 无金属催化的炔烃多组分聚合反应

我们拟采用设计合成的炔烃单体，广泛探索具有潜力开发成为“绿色”聚合的炔烃多组分反应，并择优优化聚合条件，包括溶剂、温度、时间、单体浓度、多组分单体配比等，以高产率制备具有高分子量、高原子经济性和高结构规整性的聚合物产物。重点研究在无催化剂或无金属催化、绿色环保的温和条件下，采用简单易得的单体，通过炔烃多组分聚合实现对结构明确、高分子量、高区域/立体选择性的聚合物的高效合成。

(3) 炔烃多组分串联聚合反应

为了拓展多组分聚合反应的普适性，我们进一步以“一锅、两步、三组分”的串联反应形式，探索炔烃的多组分串联聚合，并侧重于制备具有共轭结构的光电功能高分子。这类聚合利用首步反应生成中间体的高反应活性实现后续步骤的完全转化，可高效制备难以合成的复杂高分子结构。我们将重点解决串联各步反应条件的兼容性以及共轭高分子的溶解性问题，同时注重聚合反应的简单高效性和聚合产物的功能性。我们还将深入探索更多组分、更多步骤在同一聚合反应中的高效串联集成，用于制备具有多芳基取代或具有稠杂环结构的共轭高分子，进一步实现高分子产物的多样性。

(4) 聚合物拓扑结构的调控

基于上述炔烃多组分聚合反应,我们拟通过单体结构和聚合反应对高分子材料进行双重设计,并通过不同的单体组合调节高分子中功能基元的相对位置、聚合物主链结构和拓扑结构等。例如,我们拟采用 $A_2 + B_2 + C_1$, $A_2 + B_1 + C_2$, $A_1 + B_2 + C_2$ 等不同的单体官能度组合制备具有不同主链结构的线型聚合物;结合多官能团的炔烃单体,以及含两种官能团的同一单体,采用 $A_3 + B_2 + C_1$, $A_2 + B_2 + C_2$, $AB_2 + C_1$ 等单体组合构筑具有三维高分子骨架、多活性端基和多分叉的超支化聚合物。我们拟通过对单体和高分子结构的设计和聚合条件的优化来解决高分子产物的溶解性和加工性问题,力求将新型炔烃多组分聚合直接用于制备溶解性好、分子量高、结构明确、立构规整性好、稳定性好、光电性能优异的线型/超支化聚合物。

(5) 对功能炔烃聚合物的性质及应用探索

本研究工作中拟合成的部分功能高分子具有难以通过其他方法制备的新颖结构和特殊物理、化学性质等。我们拟通过采用功能单体基元、利用新型聚合反应原位构筑功能基元、以及采用不同单体组合调控功能基元连接方式等手段实现对功能高分子结构与性质的三重调控,并以此开发光电材料、传感材料、非线性光学材料、折光材料以及气体吸附材料等。

3.研究进度

(1) 2016 年度: 完成炔烃小分子单体的设计合成;探索无金属催化或无催化剂的炔烃多组分聚合反应,侧重开发简单高效、绿色环保的聚合反应;通过调控反应条件优化聚合反应并对产物进行结构和性质的表征。

(2) 2017 年度: 集中拓展炔烃的多组分串联聚合反应,基于活性炔烃中间体的高反应活性直接构筑含杂原子或杂环等特殊结构的共轭高分子产物,注重聚合产物的功能性;通过不同的单体组合实现对聚合物主链结构和拓扑结构的调控。

(3) 2018 年度: 针对前期开发出的高效聚合反应继续优化,有针对性地深入研究所得到的新型聚合物材料的性能并总结其构效关系。针对材料的特殊性质进行

荧光传感、生物应用、气体吸附、光电器件等应用的探索，对取得的成果做出全面总结并撰写论文。

4.预期成果

(1) 开发 3~5 种原创的新型炔烃多组分聚合反应；通过对聚合产物结构优化得到 3~5 种光电性能优异的高分子材料。

(2) 通过新的聚合反应高效制备一系列高分子量、高区域/立体选择性、可溶解、可加工的炔烃聚合物；揭示单体基元和高分子结构对聚合物性质的影响，提炼出 1~2 条炔烃聚合物的构效关系。

(3) 发表高水平研究论文 12~15 篇，申请专利 5~6 项，培养或协助培养研究生 6~8 名。