

异腈单体的聚合及在功能高分子材料制备中的应用

程天宇¹, 秦安军¹, 唐本忠^{1,2}

(1. 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室 广东省大湾区华南理工大学聚集诱导发光高等研究院
广东省分子聚集发光重点实验室 聚集诱导发光研究中心, 广东 广州 510640; 2. 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)

摘要: 作为一类重要的三键单体, 异腈单体的聚合可产生含氮原子的新型聚合物, 并赋予其特殊的功能和应用, 因而这一领域的研究引起了越来越多的关注并已经取得了长足的进展。但是, 目前鲜有文献对该领域进行较全面的综述。本专论较系统地总结了近年来基于异腈单体的单组分、双组分以及多组分聚合反应, 并较详细介绍了其在制备光电和生物等功能高分子材料方面的应用, 最后对其未来可能的发展方向进行了展望。

关键词: 异腈单体; 聚合反应; 功能高分子材料

中图分类号: O631.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-7555(2021)01-0169-13

功能高分子材料具有特殊的光、电、磁、声、热等性能, 已广泛应用于能源、健康和环境等领域, 是现代文明的基石之一。功能高分子材料的高效制备一直是高分子科学领域的热点。近几十年来, 以炔类单体为代表的三键单体在制备功能聚合物上展现出了很好的优势。当三键单体如炔类单体发生聚合反应时, 形成的不饱和主链具有电子离域特征, 使得这类聚合物具有特殊的功能^[1]。因此三键单体的聚合, 特别是炔类单体的聚合在过去几十年里得到了长足的发展, 并产生了系列具有优异光、电、生物等功能的高分子材料^[2]。

三键单体中除了炔类单体外, 还包括腈类单体和异腈类单体等。腈类单体由于自身化学性质稳定, 需要在诸如高温、强酸等苛刻条件下聚合^[3], 限制了其在高分子科学领域的应用。而异腈类单体化学性质活泼, 参与了大量高效的有机反应, 是合成药物和天然产物重要的反应物^[4~6]。然而, 与其活泼的化学性质和在有机反应广泛应用形成鲜明的对比的是, 异腈类化合物在高分子科学领域中的应用则相对较少。目前, 除异腈的自聚制备聚异腈外, 基于异腈单体的

新聚合反应及在功能高分子材料制备方面的应用还有待进一步发展。

本文较系统总结了近年来有限的异腈类单体参与的单组分、双组分、多组分聚合反应及在制备功能高分子材料方面应用的研究成果, 并展望了其未来可能的发展方向。

1 异腈单组分聚合制备功能高分子

异腈单体的自聚是异腈单组分聚合的典型反应。异腈自聚的驱动力在于异腈碳在过渡金属的催化下由不稳定的二价通过碳碳相连的方式转变为稳定的四价, 从而实现链增长。聚异腈是最早制备的基于异腈单体聚合得到的聚合物, 也是第 1 个被报道的具有稳定螺旋构象的聚合物。1974 年, Nolte 等^[7]首次将非光学活性的聚叔丁基异腈拆分成左手和右手螺旋结构聚合物, 并且发现这些聚合物的螺旋构象可在溶液中稳定存在, 并且在高温条件下也不会发生消旋。值得指出的是在此该工作之前, 研究人员从未得到稳定的具有螺旋构象的聚合物, 因此, 该工作报道后聚异腈的研究引起了研究人员的广泛兴趣。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2021.0039

收稿日期: 2020-11-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21788102, 21525417); 广东省自然科学基金资助项目(2019B030301003, 2016A030312002); 香港创新及科技基金(ITC-CNERC14S01)

通讯联系人: 秦安军, 主要从事高分子合成化学和有机功能聚合物材料的研究, E-mail: msqinaj@scut.edu.cn;
唐本忠, 主要从事高分子科学和功能材料的研究, E-mail: tangbenz@ust.hk

经过几十年的研究,用于制备聚异腈的聚合催化体系越来越丰富和成熟,如镍、铑复合物以及双金属钯-铂复合物等^[8]。其中,镍催化剂被认为可以实现异腈单体的活性聚合,而铑催化剂则需加入特定的配体才能实现异腈的活性聚合。聚异腈制备技术的成熟也为功能聚异腈的研究提供了强有力的保障。

近年来,异腈单体自聚的重点是开发新的活性聚合体系。2014 年,吴宗铨课题组^[9]报道了一种制备过程简单、能在空气中稳定的金属钯-炔复合物(如 Fig. 1 所示)。该复合物能催化异腈单体的活性聚合,并具有良好的立体选择性。此外,用该催化体系制备的聚合物含有活性末端,因而可实现不同异腈单体的共聚。此后,该课题组利用该催化体系合成了一系列功能聚异腈。例如,他们通过将事先制备的聚异腈直接接枝在微球表面或者在微球表面先修饰上钯-炔催化剂后聚合 2 条路径,制备了手性 SiO_2 纳米粒子(如 Fig. 2A 所示)。由于该聚合反应具有良好的立体选择性,所得聚异腈具有稳定的螺旋构象,因而

制备的 SiO_2 纳米粒子同样具有稳定的螺旋构象。有趣的是该手性纳米粒子可诱导溶液中其相同螺旋构象的组分结晶,实现手性异构体的拆分^[10]。另外,该课题组在钯-炔催化剂上修饰了红光荧光染料 IR780,通过一锅共聚,制备了具有两亲性的三嵌段共聚物(如 Fig. 2B 所示)。该共聚物可自组装成具有良好生物相容性的纳米微球。该微球进入细胞后,缓慢释放红光荧光染料,并利用其光热效应实现细胞的杀伤^[11]。最近,该课题组报道了一种以左旋螺旋聚苯硼酸酯异腈为核、亲水性聚异腈为壳的纳米粒子(如 Fig. 2C 所示)。纳米粒子中的硼酸酯和二硫键分别对 H_2O_2 和谷胱甘肽具有双刺激响应性,但在常规生理环境下非常稳定。由于纳米粒子核的螺旋构象及硼酸酯结构,使得该纳米粒子对如阿霉素(DOX)等抗肿瘤药物具有良好的负载能力,其负载率可达 68%。DOX 负载后的纳米粒子可穿透肿瘤组织并快速释放药物,并在 48 h 内杀死 78% 的小鼠乳腺癌细胞^[12]。

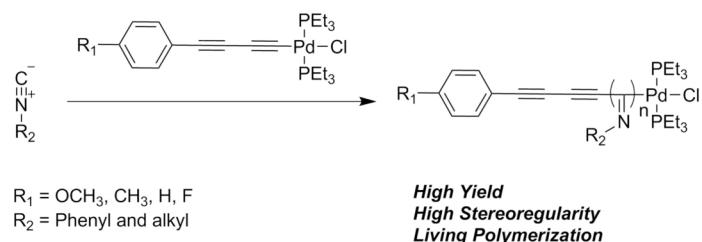


Fig.1 (Phenylbuta-1,3-diynyl)-palladium(II) complexes as initiator for living polymerization of isocyanide

李晓芳课题组则在开发异腈单体阳离子聚合新催化体系上取得系列重要进展。通过其开发新的金属催化剂或无金属阳离子引发剂引发异腈单体的阳离子聚合反应可制备结构、形貌和性能可控的聚异腈。例如,该课题组开发的阳离子型单茂稀土金属烷基催化剂(如 Fig. 3A 所示)在助催化剂硼酸盐的活化下,可以高效促进极性和非极性异腈单体的配位聚合,并且还可以进行含大位阻的基团例如四苯基乙烯(TPE)单元的异腈单体的聚合^[13]。此外,该课题组利用商品化的硼酸盐 $[\text{Ph}_3\text{C}] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 作为碳阳离子引发剂,在常温下引发极性、手性或含有 TPE 结构单元的大位阻芳香异腈单体的阳离子聚合反应,得到了具有单一螺旋结构或者 AIE 特性的高分子量聚芳香异腈(如 Fig. 3B 所示)^[14]。

除上述单组分异腈单体制备功能聚异腈外,秦安军和唐本忠课题组在 2018 年建立了新型的单组分聚合反应并制备了功能聚咪唑^[15]。异腈基乙酸甲酯可与一些含有不饱和键的化合物发生环加成反应,例如,其自身在醋酸银的催化下,可高效地发生自偶合环化反应生成咪唑。基于此,课题组开发了异腈单体的单组分环化聚合反应(如 Fig. 4 所示),并成功制备出功能聚咪唑。所得聚合物具有良好的溶解性和热稳定性;而含 TPE 基元的聚合物同样表现出了聚集诱导发光(AIE)特性。此外,聚合物主链所含的咪唑基团可通过后修饰离子化。因此该聚合反应是为数不多的可制备离子型聚合物的技术之一,对咪唑盐类聚电解质的研究具有重要意义。

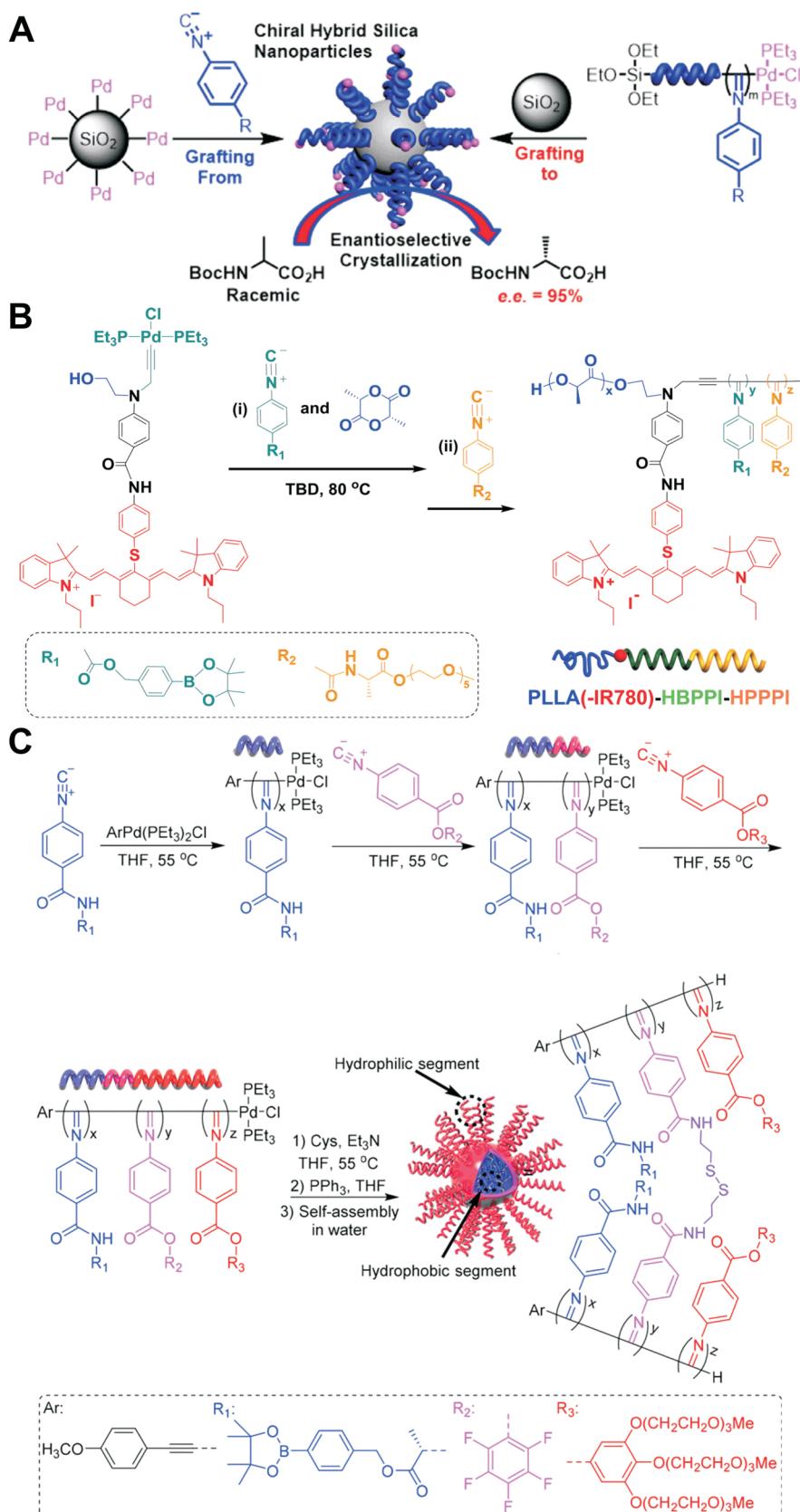


Fig.2 Synthetic routes to (A) chiral hybrid silica nanoparticle, (B) copolymer for drug delivery and (C) high-loaded shell cross-linked micelle^[10~12]

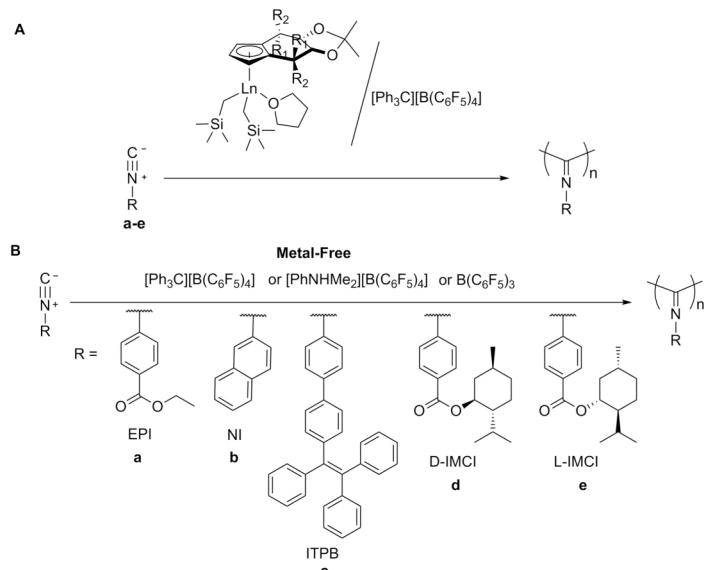


Fig.3 Polymerization of aryl isocyanides in the presence of (A) rare-earth metal dialkyl complexes/activator binary systems and (B) metal-free borate and borane compounds

Single Component Polymerization

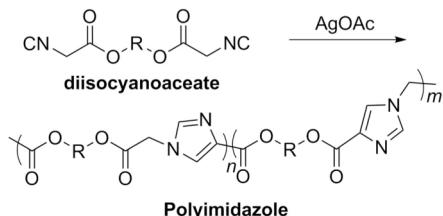


Fig.4 Single component polymerization of diisocyanoacetates toward polyimidazole

2 异腈双组分聚合制备功能高分子

如上所述,异腈的化学性质活泼,可与不同种类官能团进行高效反应。基于这一特征,高分子学者将异腈高效的有机反应应用于聚合,成功建立了异腈与不同种类单体的双组分聚合反应。与制备聚异腈的单组分异腈单体的聚合反应相比,该类聚合反应通常以逐步聚合的方式进行,因而所制备的聚合物分子量较低、分子量分布也较宽,但有利于产物的溶解性和加工性。

最近,秦安军和唐本忠课题组报道了异腈单体和芳香醛基单体的聚合反应,制备了可特异性检测三价铁离子的 AIE 高分子材料^[16]。双异腈单体和双醛基单体在惰性气体保护下,以 CuCl/PPh₃ (比例为 CuCl/PPh₃=1:2) 为催化体系,加入 0.04 倍当量的有机弱碱 N,N-二甲基乙二胺 (DIEA),于二氯甲烷

中,室温下反应 6 h 便可高产率 (98%) 地得到相对分子质量较高 (相对分子质量达 1.33×10^4) 的聚𫫇唑啉。值得指出的是,多种双异腈单体和双醛基单体均可在最优条件下均进行聚合,证明了反应具有很好的普适性 (如 Fig. 5A 所示)。

该聚合反应还具有很好的官能团容忍性,例如可将 TPE 基团顺利地引入聚合物中,并赋予其 AIE 性能。利用所得聚合物主链上的𫫇唑啉易与金属络合而改变 AIE 聚合物发光性能的特点,该课题组尝试了其在离子检测方面的应用 (如 Fig. 5B 所示)。在众多被检测的金属离子中,聚合物仅对三价铁离子具有响应,导致其发光猝灭,展现出良好的特异性。该探针的检测限最低能达到 0.007 mmol/L, 低于人体血清中铁离子含量,说明该聚合物探针具有很好的生物传感应用价值。

3 异腈多组分聚合制备功能高分子

多组分聚合 (MCP) 是高分子合成化学里的新兴方向,通常是指一类由 3 种或 3 种以上的单体组分参与的聚合反应。MCP 的基础是高效的多组分反应 (MCR)。异腈化合物由于其独特的化学性质是多组分反应中最常见的反应物之一,同样异腈单体在多组分聚合发展过程中扮演着重要的角色。近年来,异腈参与的多组分聚合反应不断被报道,由这些反应所制备的聚合物也展现出特殊的性能。

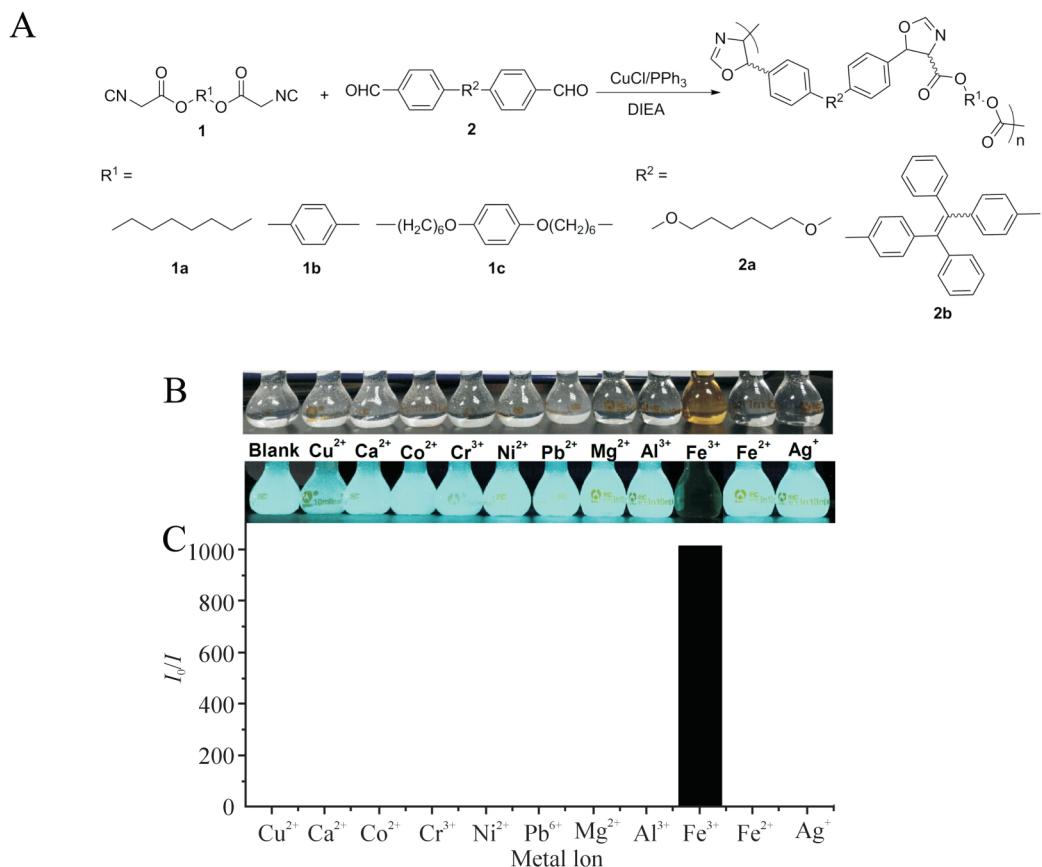


Fig.5 (A) CuI/PPh₃/DIEA catalyzed polymerization of diisocyanoacetate 1 and dialdehyde 2. The polymerization was carried out in DCM under nitrogen at room temperature for 6 h. [1]=[2]=0.25 mol/L, [CuCl]=0.025 mol/L, [PPh₃]=2[CuCl], [DIEA]=0.04 [1]. (B) Photographs of P1a2b in THF/water mixtures with f_w of 90% upon addition of different metal ions taken (upper) daylight and (lower) under UV illumination. (C) Relative PL intensity (I_0/I) of P1a2b in THF/water mixtures with f_w of 90% versus different metal ions. I_0 =PL intensity without metal ions. Polymer concentration: 10 $\mu\text{mol}/\text{L}$. Metal ion concentration: 50 $\mu\text{mol}/\text{L}$ ^[16].

3.1 Passerini 三组分聚合反应

Passerini 三组分聚合反应 (Passerini-3CP) 是第一个被报道的基于异腈单体的多组分聚合反应。2011 年, Miere 课题组^[17] 成功地将 Passerini 三组分反应 (Passerini-3CR) 发展成 Passerini-3CP。双羧酸、双醛和不同的异腈单体进行聚合便可得到具有 α -酰胺取代的、相对分子质量高达 5.6×10^4 的聚酯 (Fig. 6A)。李子臣课题组也拓展了 Passerini-3CP 的单体范围。2012 年, 他们将聚合反应单体改为双羧酸、双异腈 (例如己二酸和 1,6-二异腈基己烷) 和不同单官能醛单体, 成功制备了相对分子质量 1.5×10^4 的聚酰胺酯 (Fig. 6B)^[18]。2013 年, 该课题组进

一步将单体拓展为双醛 (例如己二醛)、双异腈 (例如 1,6-二异腈基己烷) 和单羧酸进行 Passerini-3CP, 成功制备了具有功能侧链的聚酰胺 (Fig. 6C)^[19]。2014 年, 该课题组又报道了醇类单体参与的 Passerini-3CP。醇类单体在聚合体系中被 2-碘酰基苯甲酸实时氧化成醛, 进一步参与到聚合反应中, 成功制备了相对分子质量约 7×10^3 的聚酯酰胺 (Fig. 6D)^[20]。为了进一步丰富 Passerini-3CP 的单体种类, 2018 年, 该课题组报道了活化酮单体代替醛基单体的多组分聚合反应^[21], 制备了相对分子质量可达 3×10^4 的聚酯酰胺, 并探究了这类聚合物的亲疏水性及力学性能 (Fig. 6E)。

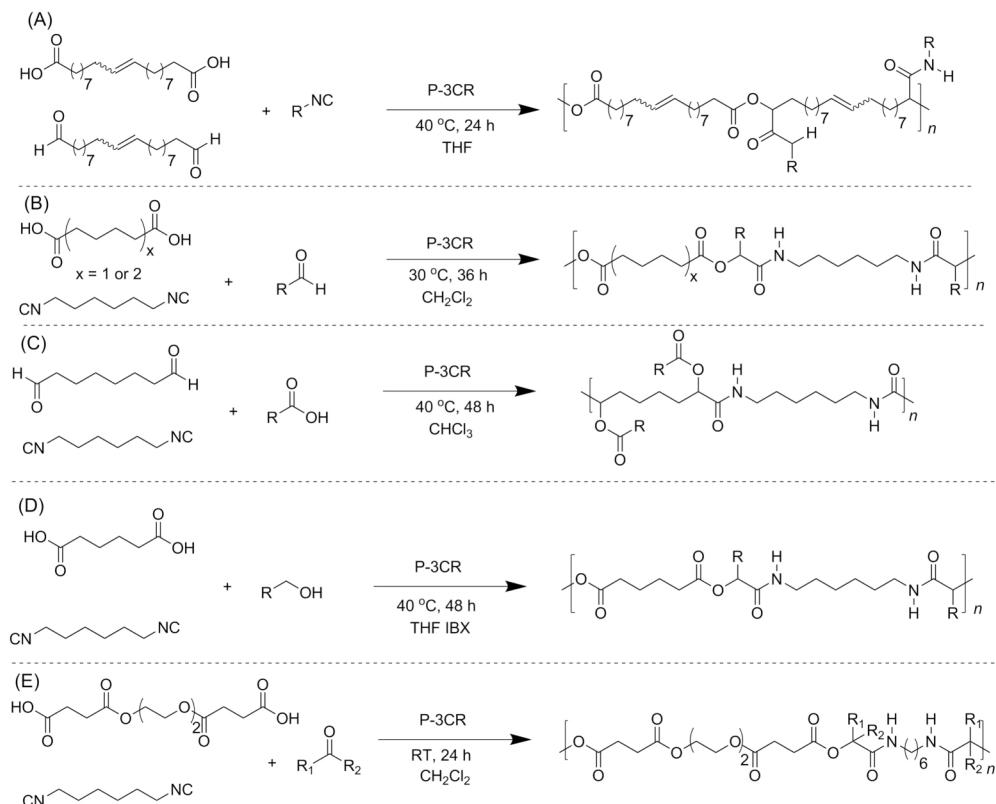
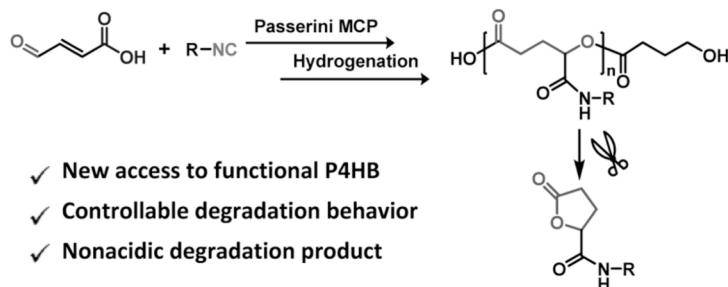


Fig.6 Different types of Passerini-3CP

关于 Passerini-3CP 的研究不仅仅在于聚合反应体系的探索,在制备功能高分子材料方面同样得到人们的关注。2013 年,李子臣课题组通过 Passerini-3CP 制备了一种可精确降解的聚酯^[22]。如 Fig. 7 所示,AB 型单体和异腈单体的 Passerini-3CP 所得到

的聚合物,其主链上的双键通过氢化反应后便可得到聚酯。该聚酯在酸性条件下水解,通过分子内的环化反应生成五元环状内酯化合物,实现聚合物的精确降解。

Fig.7 Controlled degradation polymer prepared by Passerini-3CPs^[22]

谢志刚课题组^[23]通过 Passerini-3CP 制备了可以应用于生物医学领域的具有两亲性的聚合物。如 Fig. 8 所示,他们将 1,6-二异腈基己烷、3,3-二硫代丙酸和 4-(甲氧基三亚乙氧基)羧基苯甲醛单体聚合,得到了两亲性的聚合物。由于所得聚合物侧链中引入了亲水性的乙二醇低聚物,同时聚合物主链中具

有疏水性的二硫键,这种两亲性的聚合物可以自组装成胶束。当将这些胶束作为药物的纳米载体与姜黄素(一种有效的抗癌药)结合,所形成的装载药物的胶束经过还原剂谷胱甘肽的预处理后,可实现细胞内姜黄素的快速释放。

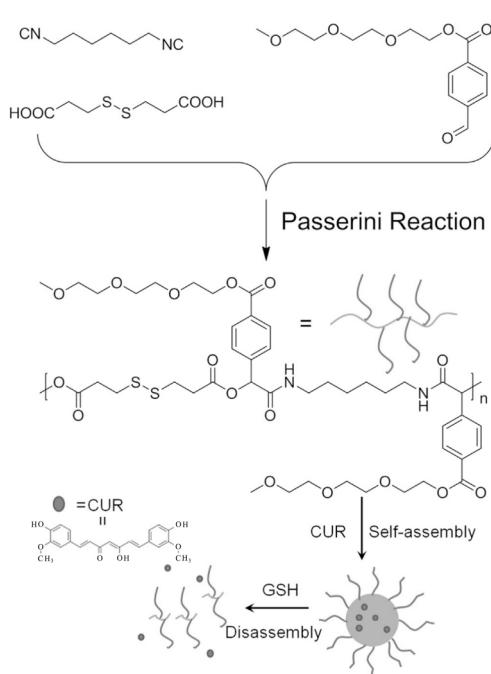


Fig.8 Reduction-sensitive amphiphilic copolymers made via Passerini-3CP for drug delivery

3.2 Ugi 四组分聚合反应

基于异腈、醛或酮、胺以及羧酸的高效的 Ugi 四组分反应(Ugi-4CR)也已成功被发展为 Ugi 四组分聚合反应(Ugi-4CP)。Meier 课题组^[24]在 2014 年利用 2 种双官能团组分和 2 种单官能团组分进行聚合,先后探索了 6 种不同的 Ugi-4CP 组合方式(双异腈+双醛单体、双胺+双异腈单体、双醛+双胺单体、双胺+双羧酸单体和双异腈+双羧酸单体等)。结果显示所有的组合方式均可高效得到相对分子质量在 1×10^4 左右的聚酰胺。与传统的聚酰胺合成方法相比, Ugi-4CP 可在一锅、无催化剂、室温条件下制备出聚酰胺,并且副产物只有水,对环境友好(如 Fig. 9 所示)。另外,他们还将炔基引入聚合物的侧链,利用炔和叠氮化合物的点击反应对聚合物进行了后功能化。

Meier 课题组^[25]还将 CO_2 引入到 Ugi 多组分聚合中,成功开发了 Ugi 五组分缩聚反应(U-5CC)。该聚合反应是在 Ugi-4CP 的基础上进行的改进,使用具有双官能的两组分(双氨基单体和双异腈单体)和单官能度的醛、醇、二氧化碳聚合制备含有氨基甲酸甲酯侧链的聚酰胺(如 Fig. 10 所示)。所得聚合物经氢氧化钾水溶液处理可以进一步转化成相应的聚乙内酰脲,同时使玻璃化转变温度(T_g)从 37 °C 降至 0 °C。五组分的 Ugi-CP 提供了一种将二氧化碳与高分子结合新的途径,并且可以在无催化的条件下简单

高效地合成聚酰胺和聚乙内酰脲。

Ugi-4CP 所使用的单体中除异腈外,其余均在大自然中广泛存在,因而 Ugi-4CP 在利用天然产物制备功能聚合物方面占据着得天独厚的优势。例如, Becer 课题组成功将乙酰丙酸作为单体进行 Ugi-4CP^[26]。如 Fig. 11 所示,乙酰丙酸、双异腈单体和双胺单体在甲醇中和 100 °C 的微波反应器中反应 30 min,即可生成具有羧基和酮羰基的聚酰胺。陶友华和王献红课题组将天然氨基酸作为单体进行了 Ugi-4CP,发现绝大多数氨基酸可在无催化条件下于空气中室温下发生聚合反应,成功制备了不同结构的多肽,而且通过该聚合反应可在多肽的侧链引入不同的基团,为功能化和后修饰提供了便利 (Fig. 12)^[27]。此外,所制备的多肽不仅仅具有良好的生物相容性和抗菌性,还可以有效地进行药物传递和释放(如 Fig. 13 所示)。由此可见,该聚合反应成为可简便制备具有一定生物功能的多肽的有效途径。

Ugi-4CP 同样可以用于制备功能聚合物材料。陈永明课题组利用 Ugi-4CP 制备了一系列多肽聚合物,用于细胞内的蛋白传递^[28]。如 Fig. 14 所示,他们将含有二硫键的双羧酸、1,6-二异腈基己烷、异丁醛和不同的胺进行聚合,制备了多种多肽聚合物。随后,他们将所制备的聚合物与阴离子蛋白共同组装,所形成的具有较小尺寸特征的纳米复合物可通过胞吞或者胞饮作用进入细胞内。由于细胞内谷胱甘肽和聚合物主链上的二硫键作用,纳米复合物可以有效地将货物蛋白释放到细胞质中,完成蛋白传递。

3.3 其它的多组分聚合反应

除了上述经典的 Passerini-3CP 和 Ugi-4CP 外,更多其它的基于异腈的多组分聚合也被报道。

秦安军和唐本忠课题组建立了异腈单体、溴代炔类单体和水的多组分聚合反应(如 Fig. 15 所示)^[29]。双异腈、双溴代炔和水在最优化条件下聚合可以 98.1% 的产率得到相对分子质量高达 4.17×10^4 、Z 式异构体含量高达 80% 的聚酰胺。由于聚合物结构中含溴原子和多芳环结构使得聚酰胺具有较高的折光指数,含 TPE 基元的聚合物呈现出明显的聚集增强荧光(AEE)的现象。此外,聚合物结构中含有的溴代烯基团可通过简单的 Sonogashira 反应或者巯基取代反应进行后修饰,为其功能化提供了一个广阔的平台。该反应不仅首次实现了绿色单体水作为单体之一的聚合,同时为聚酰胺类化合物的合成开辟了一条新的道路。

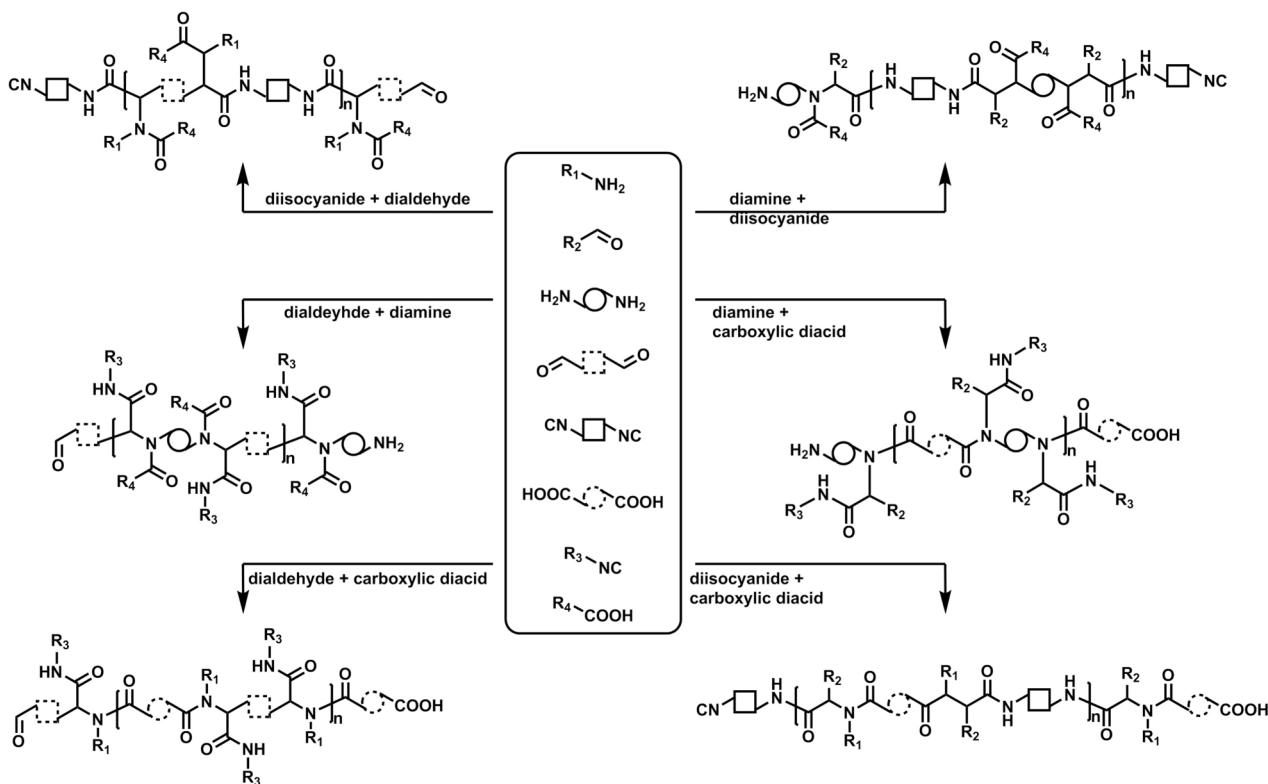
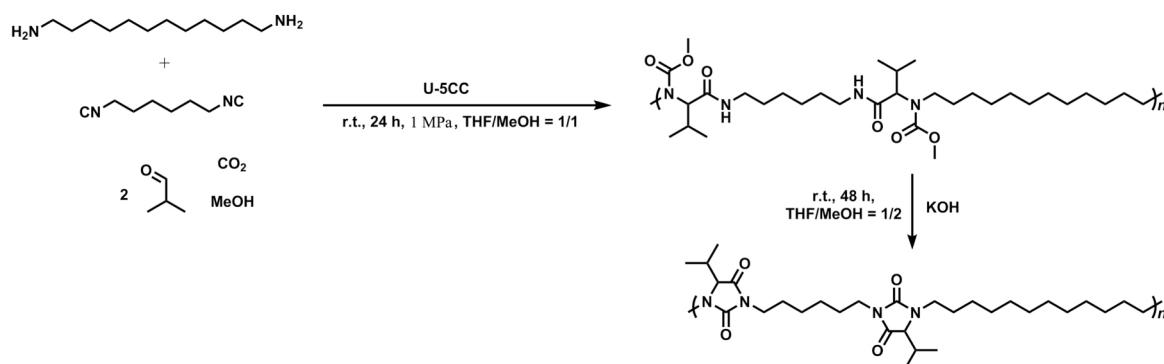
Fig.9 All six possible monomer combinations for the Ugi-4CP^[24]

Fig.10 Ugi-5CC of 1,12-diaminododecane, isobutyraldehyde, 1,6-diisocyanohexane, carbon dioxide, and methanol. Subsequent treatment with potassium hydroxide gives the corresponding polyhydantoin

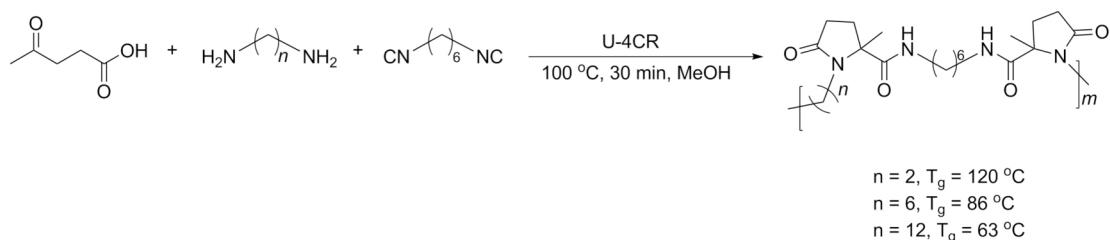


Fig.11 Direct polymerization of levulinic acid via Ugi-4CP

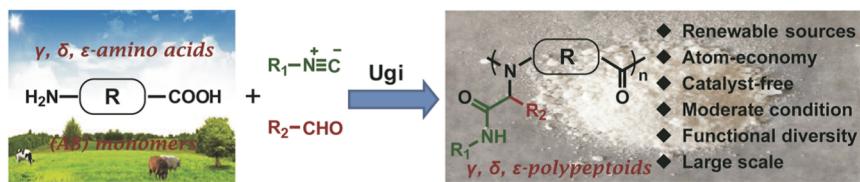
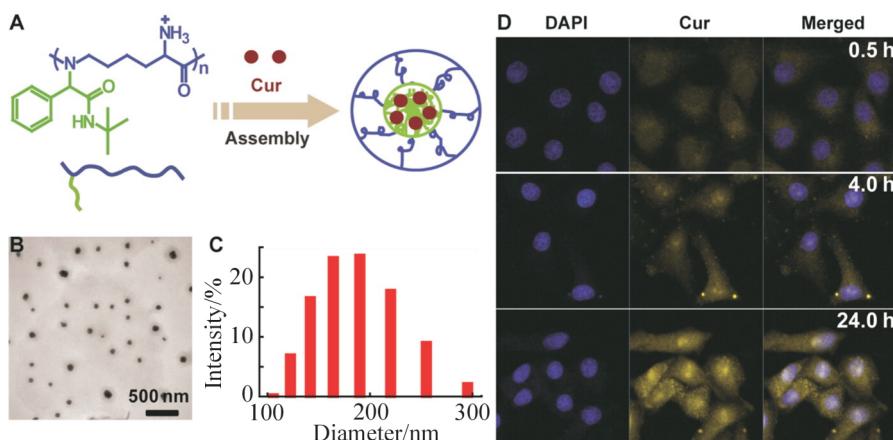
Fig.12 Ugi-4CP of natural amino acids^[27]

Fig.13 (A) Illustration on the self-assembly and preparation of Cur-loaded polypeptoid NPs. (B) TEM image of Cur-loaded NPs. (C) Size distribution of NPs measured by DLS. (D) Confocal laser-scanning microscopy (CLSM) images on HeLa cells incubated with Cur-loaded polypeptoid NPs for 0.5 h, 4 h, and 24 h, respectively. The pictures from left to right show cell nuclei staining with DAPI (blue), Cur-loaded polypeptoid NPs (pale green), and the overlays of two pictures; all scale bars are 50 μm ^[27]

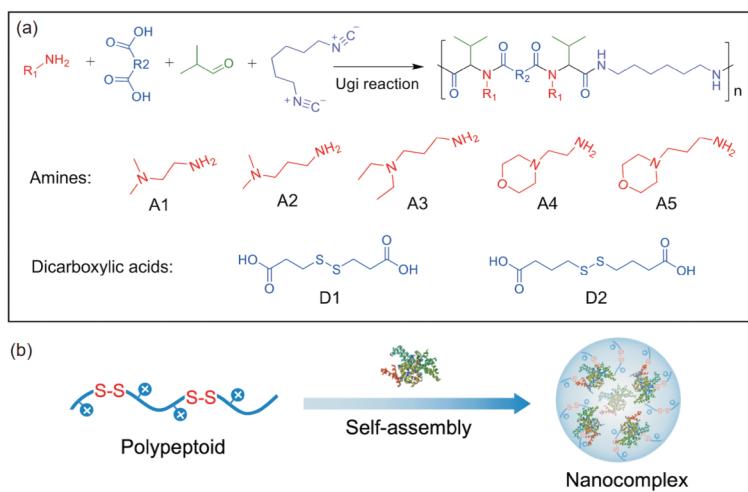


Fig.14 (a) Synthetic route of one-step Ugi reaction for combinatorial synthesis of a small library of cationic polypeptoids with biodegradable disulfide units. (b) Schematic illustration to the co-assembly of cationic polypeptoid with proteins for the formation of nano-sized and compacted complexes^[28]

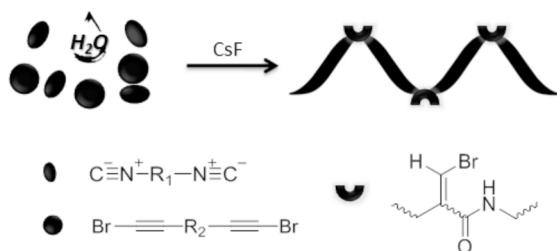


Fig.15 Water involved polymerization of diisocyanides and bis(bromoalkyne)s^[29]

除水外,胡蓉蓉和唐本忠课题组以单质硫、脂肪双胺和双异腈作为单体,通过多组分聚合反应,在空气中于室温下即可以高达 95% 的产率得到重均分子量高达 2.45×10^4 的功能性聚硫脲^[30]。值得指出的是该聚合反应非常高效,100 °C 下反应 10 min 或者常温下反应 1 h 即可完成,且具有操作简单、100% 的原子经济性等优点(如 Fig. 16 所示)。所得聚硫脲可以用于水体中 Hg^{2+} 的检测和去除,去除效率高达 99.99%。另外,将发光基团引入到聚合物主链当中,进而实现了荧光实时检测去除 Hg^{2+} 过程的目标(Fig. 17)。

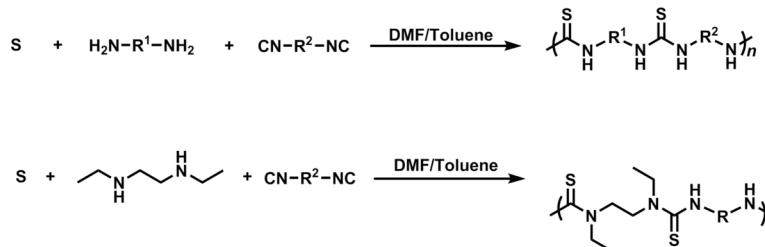


Fig.16 Catalyst-free multicomponent polymerization of sulfur, diamines and diisocyanides

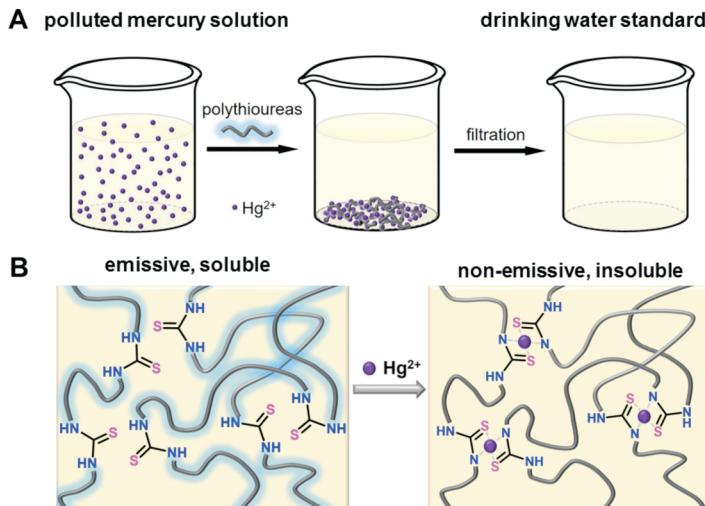


Fig.17 (A) Schematic diagram of facile mercury removal process. (B) The proposed mechanism for mercury removal with polythioureas^[30]

在前一个工作基础上,该课题组将硫换成元素硒,实现了单质硒、异腈和胺的多组分聚合^[31]。如 Fig. 18 所示,3 种单体在氮气氛围下,无需催化剂在 100 °C 和 DMSO 中进行聚合,可高产率地得到高分子量、结构明确的聚硒脲。因为硒原子与金原子的强配位作用,聚硒脲也可作为一种快速吸附和回收含金废水中的金离子的高分子材料。

唐本忠课题组还报道了异腈、芳基双溴单体和芳基双炔单体的多组分聚合反应^[32]。如 Fig. 19 所示,3 种单体在以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为催化剂、DPEPhos 为配体、在碱性条件下聚合可得到高分子量的聚炔丙基亚胺。部分引入 AIE 基元的聚合物表现出 AIE 性质,对应的聚合物薄膜在 HCl 气体熏蒸下表现出荧光响应效果。



Fig.18 Catalyst-free multicomponent polymerization of selenium, diamines and diisocyanides to form polyselenoureas and its application in gold recovery^[31]

此外,董宇平课题组报道了一系列基于双异腈、内炔酯(DAAD)与第三组分之间的新型多组分聚合反应,获得了多种新结构的功能高分子材料(如 Fig 20 所示)。首先,他们发现双异腈、DAAD 与 CO_2 在 1 个大气压下,在甲苯中便能够进行聚合,以最高达 87.7% 的产率得到含 1,6-二取代-螺[4,4]壬烷-3,8-二烯结构的螺环聚合物。基于该实验结果,该课题组提出了“多组分螺化聚合”(MCS)的概念^[33]。此外,该课题组发现双异腈、DAAD 与双醛单体也可以发生多组分聚合反应得到聚(胺-呋喃-亚芳基),其产率可高达 91.2%。这类聚合物表现出黑材料的性质,可吸收整个可见区域的光^[34]。而将双醛单体换成双酮单体 4,4'-双(2-溴乙酰基)联苯,成功建立了新型的多组分聚合,并制备得到了聚(异呋喃-亚芳基)。该聚合物具有良好的成膜性,其薄膜在 400~900 nm 波长范围内具有较大的折光指数,并且表现出 AEE 的性质,使其在光学领域具有广阔的应用前景^[35]。

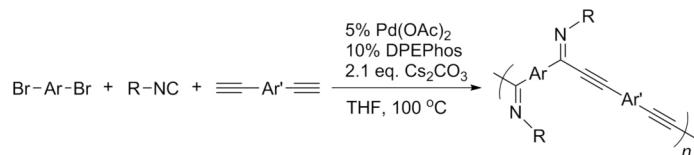


Fig.19 Synthesis of functional poly(propargyl imine)s by multicomponent polymerizations of bromoarenes, isocyanide and alkynes

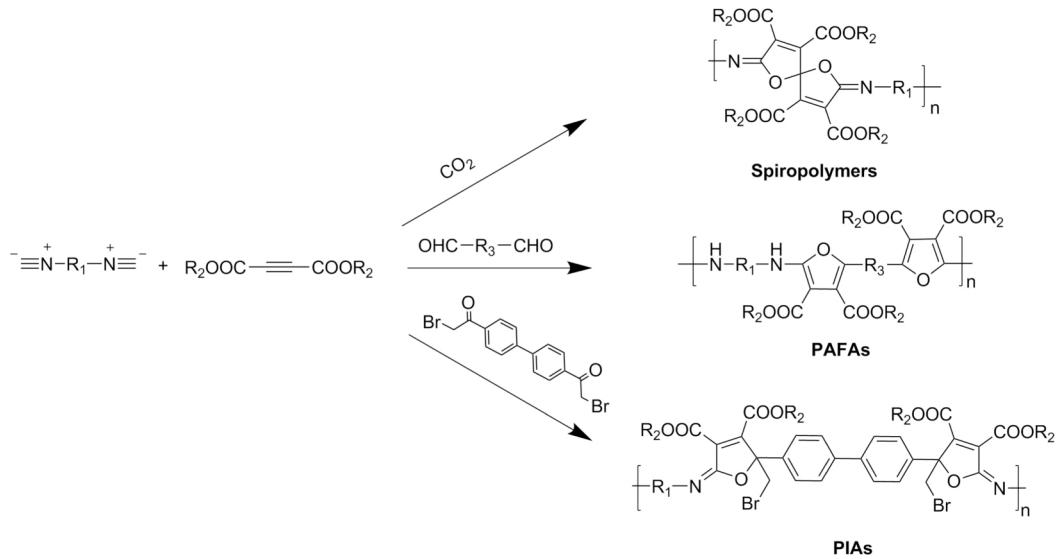


Fig.20 Multicomponent polymerization of diisocyanides, alkynes(DAAD) and the third component towards functional polymers

4 结语

综上所述,近年来异腈单体参与的聚合反应得到一定的发展。以钯、稀土金属、硼酸盐为代表的异腈

自聚活性催化体系的诞生使传统的异腈自聚重新焕发着光彩；以 Passerini-3CP 和 Ugi-4CP 以及异腈单体与绿色单体和单质硫、活化炔等单体的多组分聚合

体系的建立以及由这些聚合反应制备的新型功能高分子材料则展现了异腈在高分子合成和高分子材料领域的广阔前景。目前,虽然有多种异腈参与的新聚合反应被报道,但同异腈化学中数以千计的有机反应对比,仍有巨大的发展空间。潜在的研究方向包括新型异腈单体的聚合反应建立、所得聚合物结构和性能的调控以及在光电、生物和传感等领域的应用。

参考文献:

- [1] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J. Solitons in polyacetylene [J]. *Physical Review Letters*, 1979, 42: 1698-1701.
- [2] Liu Y, Qin A, Tang B Z. Polymerizations based on triple-bond building blocks[J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, 78: 92-138.
- [3] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. Porous covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47: 3450-3453.
- [4] Boyarskiy V P, Bokach N A, Luzyanin K V, et al. Metal-mediated and metal-catalyzed reactions of isocyanides[J]. *Chemical Review*, 2015, 115: 2698-2779.
- [5] Akritopoulou-Zanze I. Isocyanide-based multicomponent reactions in drug discovery [J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2008, 12: 324-331.
- [6] Dömling A, Wang W, Wang K. Chemistry and biology of multicomponent reactions [J]. *Chemical Review*, 2012, 112: 3083-3135.
- [7] Nolte R J M, Beijnen A J M V, Drenth W. Chirality in polyisocyanides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1974, 96: 5932-5933.
- [8] Sugiyama M, Ito Y. Transition metal-mediated polymerization of isocyanides [M]. Heidelberg, Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [9] Xue Y X, Zhu Y Y, Gao L M, et al. Air-stable (phenylbuta-1, 3-diynyl) palladium (ii) complexes: highly active initiators for living polymerization of isocyanides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136: 4706-4713.
- [10] Yang L, Tang Y, Liu N, et al. Facile synthesis of hybrid silica nanoparticles grafted with helical poly(phenyl isocyanide)s and their enantioselective crystallization ability [J]. *Macromolecules*, 2016, 49: 7692-7702.
- [11] Chen Y, Zhang Z H, Han X, et al. Oxidation and acid milieudisintegratable nanovectors with rapid cell-penetrating helical polymer chains for programmed drug release and synergistic chemo-photothermal therapy[J]. *Macromolecules*, 2016, 49: 7718-7727.
- [12] Liu W B, Kang S M, Xu X H, et al. Controlled synthesis of shell cross-linked helical poly(phenylborate isocyanide) nanoparticles with H_2O_2 /redox dual responsiveness and their application in antitumor drug delivery[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3: 5620-5626.
- [13] Yan X, Zhang S, Peng D, et al. Cationic half-sandwich rare-earth metal alkyl species catalyzed polymerization and copolymerization of aryl isocyanides possessing polar, bulky, or chiral substituents[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9: 984-993.
- [14] Yan X, Zhang S, Peng D, et al. $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$: A highly efficient metal-free single-component initiator for the helical-sense-selective cationic copolymerization of chiral aryl isocyanides and achiral aryl isocyanides[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57: 8947-8952.
- [15] Cheng T, Chen Y, Qin A, et al. Single component polymerization of diisocyanoacetates toward polyimidazoles[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 5638-5645.
- [16] Cheng T, Chen Y, Ding J, et al. Isocyanoacetate-aldehyde polymerization: a facile tool toward functional oxazoline-containing polymers [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2020, 41: 2000179.
- [17] Kreye O, Tóth T, Meier M A R. Introducing multicomponent reactions to polymer science: passerini reactions of renewable monomers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 1790-1792.
- [18] Deng X X, Li L, Li Z L, et al. Sequence regulated poly(ester-amide)s based on passerini reaction[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1: 1300-1303.
- [19] Wang Y Z, Deng X X, Li L, et al. One-pot synthesis of polyamides with various functional side groups via passerini reaction[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4: 444-448.
- [20] Kan X W, Deng X X, Du F, et al. Concurrent oxidation of alcohols and the passerini three-component polymerization for the synthesis of functional poly(ester amide)s[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, 215: 2221-2228.
- [21] Zhang J, Wu Y H, Wang J C, et al. Functional poly(ester ? amide)s with tertiary ester linkages via the passerini multicomponent polymerization of a dicarboxylic acid and a diisocyanide with different electron-deficient ketones[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 5842-5851.
- [22] Zhang L J, Deng X X, Du F S, et al. Chemical synthesis of functional poly(4-hydroxybutyrate) with controlled degradation via intramolecular cyclization[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 9554-9562..
- [23] Lin W, Guan X, Sun T, et al. Reduction-sensitive amphiphilic copolymers made via multi-component passerini reaction for drug delivery[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, 126: 217-223.
- [24] Sehlinger A, Dannecker P K, Kreye O, et al. Diversely substituted polyamides: macromolecular design using the Ugi four-component reaction[J]. *Macromolecules*, 2014, 47: 2774-2783.
- [25] Sehlinger A, Schneider R, Meier M A R. Ugi reactions with CO_2 : access to functionalized polyurethanes, polycarbonates, polyamides, and polyhydantoins [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2014, 35: 1866-1871.
- [26] Hartweg M, Becer C R. Direct polymerization of levulinic acid

- via Ugi multicomponent reaction[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18: 3272-3277.
- [27] Zhang X, Wang S, Liu J, *et al.* Ugi reaction of natural amino acids: A general route toward facile synthesis of polypeptoids for bioapplications[J]. *ACS Macro Letters*, 2016, 5: 1049-1054.
- [28] Le Z, Xiao T, Liu Z, *et al.* Combinatorial synthesis of redox-responsive cationic polypeptoids for intracellular protein delivery application[J]. *Science China Chemistry*, 2020, 63: 1619-1625.
- [29] Zhang J, Wang W, Liu Y, *et al.* Facile polymerization of water and triple-bond based monomers toward functional polyamides[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 8554-8561.
- [30] Tian T, Hu R, Tang B Z. Room temperature one-step conversion from elemental sulfur to functional polythioureas through catalyst-free multicomponent polymerizations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 6156-6163.
- [31] Wu X, Lin H, Dai F, *et al.* Functional polyselenoureas for selective gold recovery prepared from catalyst-free multicomponent polymerizations of elemental selenium[J]. *CCS Chemistry*, 2020, 2: 191-202.
- [32] Huang H, Qiu Z, Han T, *et al.* Synthesis of functional poly(propargyl imine)s by multicomponent polymerizations of bro-moarenes, isonitriles, and alkynes[J]. *ACS Macro Letters*, 2017, 6: 1352-1356.
- [33] Fu W, Dong L, Shi J, *et al.* Multicomponent spiropolymerization of diisocyanides, alkynes and carbon dioxide for constructing 1,6-dioxospiro[4,4]nonane-3,8-diene as structural units under one-pot catalyst-free conditions[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9: 5543-5550.
- [34] Fu W, Kong L, Shi J, *et al.* Synthesis of poly(amine-furan-arylene)s through a one-pot catalyst-free in situ cyclopolymerization of diisocyanide, dialkylacetylene dicarboxylates, and dialdehyde[J]. *Macromolecules*, 2019, 52: 729-737.
- [35] Fu W, Shi J, Tong B, *et al.* Synthesis and characterization of poly(iminofuran-arylene) containing bromomethyl groups linked at the 5-position of a furan ring via the multicomponent polymerizations of diisocyanides, dialkylacetylene dicarboxylates, and bis(2-bromoacetyl) biphenyl[J]. *Macromolecules*, 2019, 52: 3319-3326.

Isocyanide-Based Polymerizations and Their Generated Functional Polymers

Tianyu Cheng¹, Anjun Qin¹, Ben Zhong Tang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Guangdong Provincial Key Laboratory of Luminescence from Molecular Aggregates, SCUT-HKUST Joint Research Institute, AIE Institute, Center for Aggregation-Induced Emission, South China University of Technology (SCUT), Guangzhou 510640, China; 2. Department of Chemistry, Hong Kong Branch of Chinese National Engineering Research Centre for Tissue Restoration and Reconstruction, the Hong Kong University of Science & Technology (HKUST), Hong Kong 999077, China)

ABSTRACT: Thanks to the highly efficient of isocyanide-based organic reaction, the isocyanide-involved polymerizations have also been developed and used to prepare nitrogen-containing novel polymers with remarkable functions have been constructed. At present, the new polymerizations based on isocyanide have been reported continuously, but few articles have been published to review these new polymerizations. In this review, we briefly summarized the recent progresses in the development of isocyanide-involved polymerizations and their applications in preparation of functional polymers. The polymerizations were classified by the number of monomers, i.e. single component, double component and multicomponent polymerizations. Moreover, the properties and applications of the polymeric materials were also introduced in detail. It is anticipated that with the efforts paid by the polymer scientists, more efficient isocyanide-involved polymerizations will be established and new applications of the resultant polymeric materials will be developed.

Keywords: isocyanide; polymerization; functional polymer