4,6-2,1,3-苯并噻二唑：一种新的聚合物光电功能材料构筑砌块和多性能调节剂

方少明* 苏济功 王国浩 薛力昆 张永辉 杜俊平

(河南省表界面科学重点实验室 郑州轻工业学院材料与化学工程学院 郑州 450001)

摘要 采用 Suzuki 缩合聚合方法, 将 4,6-苯并噻二唑单元引入到聚合物中, 合成了 4,6-苯并噻二唑-咔唑共聚物 **P1**, 研究了其光学性质和电化学性质. 结果表明, 与 4,7-位结构类似物(HBC)相比, **P1** 在 $M_n=12000$ 时仍易溶于甲苯, 二氯甲烷等一般的有机溶剂中; 其薄膜状态时的紫外吸收光谱和光致发光光谱分别蓝移 78 和 43 nm; 光学带隙和电化学带隙分别增大 0.35 和 0.40 eV, 而循环伏安曲线的形状不变; 说明 4,6-位苯并噻二唑单元的引入, 有效地改善了苯并噻二唑类聚合物的溶解性能, 调节了光电性能, 但保留了苯并噻二唑单元优异的电化学稳定性和可逆性. 4,6-位苯并噻二唑单元的引入为实现苯并噻二唑类聚合物材料的多性能调节提供了一种新的手段和方法.

关键词 4,6-2,1,3-苯并噻二唑; 多性能调节; 聚合物; 光电功能材料

4,6-2,1,3-Benzothiadiazole: A New Block to Construct Polymer Optoelectrical Functional Materials and Multiple Performance Regulator

Fang, Shaoming* Su, Jigong Wang, Guohao

Xue, Likun Zhang, Yonghui Du, Junping

(He'nan Provincial Key Laboratory of Surface and Interface Science, College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001)

Abstract Poly(2,7-*N*-dodecyl-carbazole)-*co*-(4,6-2,1,3-benzothiadiazole) (**P1**) was synthesized for the first time with Suzuki condensation polymerization by introducing 4,6-2,1,3-benzothiadiazole unit. The UV, PL spectra and cyclic voltammetry (CV) curve of **P1** were tested. Compared with its 4,7-linked polymer HBC, the higher molecular weight $M_n=12000$ of **P1** was obtained. The UV and PL spectrum shown that the maximum absorption wavelength and photoluminescence of **P1** in toluene solution had blue shift about 78 and 43 nm, respectively. The optical bandgap and electrical bandgap increased about 0.35 and 0.40 eV, respectively while the shape of CV curves were similar. It suggested that the solubility of benzothiadiazole based polymer materials was improved effectively and the optoelectrical properties were tunable efficiently by introduction of 4,6-benzothiadiazole unit. It would supply a new method to realize multiple performance tunable of benzothiadiazole based polymer materials.

Keywords 4,6-2,1,3-benzothiadiazole; multiple performance tunable; polymer; optoelectrical functional materials

共轭聚合物材料作为一种新型的光电功能材料, 具有廉价易得、结构性能可调、可溶液加工和可制备柔性器件等优点, 受到科学界和产业界的青睐, 已在有机电致发光二极管、有机太阳能电池、有机场效应晶体管等领域显示出诱人的应用前景^[1~9]. 4,7-位连接的苯并噻二

唑单元由于具有较强的吸电子能力和良好的电化学稳定性和可逆性, 是构筑高性能共轭聚合物材料的重要砌块之一, 部分苯并噻二唑类共轭聚合物材料已经商品化^[10~12]. 然而由于 4,7-位苯并噻二唑单元的高度对称性和刚性, 导致该类聚合物的溶解性能和可修饰性能降

* E-mail: dujunping@zzuli.edu.cn; smfang@zzuli.edu.cn

Received January 23, 2015; revised February 13, 2015; published online March 4, 2015.

Project supported by the Science and Technology Research Key Project of Education Department of Henan Province (No. 14A150009), the Science and Technology Plan Project of Zhengzhou City (No. 141PPTGG398) and the Doctor Research Project of Zhengzhou University of Light Industry (No. 2013BSJJ017).

河南省教育厅科学技术研究重点项目科技攻关计划(No. 141A150009)、郑州市科技计划(No. 141PPTGG398)、郑州轻工业学院博士科研基金(No. 2013BSJJ017)资助项目.

低, 严重影响了该类聚合物材料的可溶液加工性能和光电性能可调性, 限制了其在有机光电功能材料领域中的应用. 为了改善该类聚合物材料的溶解性能, 调解其光电性能, 通常的做法是改变共聚单体或者在苯并噻二唑环的 5,6-位引入官能团如柔性烷基链^[13,14]、烷氧基链^[15~19]、氟原子^[20,21]等. 而通过改变聚合物中苯并噻二唑单元的连接位置改善或调节材料性能的方法至今仍未见报道.

我们的研究曾发现^[22], 在苯并噻二唑单元的 5-位上引入不同的取代基可以有效的改善材料的溶解性能和光电性能, 产生这一结果的主要原因是由于 5-位上取代基大小的变化, 使苯并噻二唑单元和共聚单体所在平面间的二面角发生了变化. 即通过改变两共聚单体所在平面间的二面角可以改善或调节聚合物的溶解性能和光电性能. 改变苯并噻二唑单元在聚合物中的连接位置是调节两平面间二面角大小有效途径之一, 因此合成和研究连接位置不同的苯并噻二唑类聚合物材料, 可以为改善和调节聚合物的加工性能和光电性能提供一种新的手段和方法.

4,6-位连接的苯并噻二唑单元早在 20 世纪 60 年代已被合成出来^[23~25]. 以邻硝基苯胺为原料, 经过 *N*-溴代丁二酰亚胺(BS)化、二水合氯化亚锡还原、二氯亚砷吡啶关环三步反应即可以较高的产率得到 4,6-二溴-2,1,3-苯并噻二唑. 合成过程采用经典的化学反应方法、条件简单、产物易分离、产率较高. 另外, 不同于邻位连接的苯并噻二唑单元(如 4,5-位或 5,6-位), 该连接方

法由于空间位阻较小, 更利于聚合反应的进行, 得到分子量较高的聚合物材料; 最后, 与 4,7-位连接相比, 4,6-位连接的苯并噻二唑单元具有不对称性, 可以调节聚合物的溶解性能和光电性能. 4,6-苯并噻二唑单元的引入, 有望实现苯并噻二唑类聚合物材料的多性能调节.

因此, 我们根据文献报道的方法, 合成了 4,6-二溴-2,1,3-苯并噻二唑单体, 然后运用 Suzuki 缩合聚合的方法合成了一种新型的聚合物材料: 2,7-*N*-十二碳烷基-咔唑-4,6-2,1,3-苯并噻二唑共聚物 **P1**, 并对其溶解性能, 光学性质和电化学性质进行了研究

1 结果与讨论

1.1 单体与聚合物的合成与表征

单体和聚合物的详细合成路线如图式 1 所示. 单体 **M1**、**M2** 和聚合物 HBC 的合成采用文献报道的方法^[22]. 聚合物 **P1** 的合成采用经典的 Suzuki 缩合聚合的方法, 以 86% 的产率得到. 通过凝胶渗透色谱法测得 **P1** 的数均分子量为 12000(表 1). **P1** 的结构由 ¹H NMR, FT-IR 和元素分析证实. 为了验证聚合度对 **P1** 光学性质的影响, 运用相同的方法, 合成了分子量为 5000, 聚合度约为 10 的 **P1**, 并运用相同的方法对其结构进行了验证.

1.2 聚合物的溶解性能

从表 1 的合成结果可以看出, HBC 的数均分子量只有 2500, 这是由于高分子量的 HBC 溶解性较差, 用于测量的为可溶解的聚合物样品, 延长反应时间将导致生

图式 1 单体和聚合物的合成路线图

Scheme 1 The synthetic route of the monomers and the polymers

成完全不溶的红色固体聚合物, HBC 的这一性质我们已经报道^[22]. 数均分子量为 12000 的聚合物 **P1** 仍然具有优异的溶解性能, 易溶于常用的有机溶剂氯仿、甲苯、氯苯等, 延长反应时间或优化反应条件, 可以进一步提高聚合物 **P1** 的分子量. 由聚合物 **P1** 和 HBC 的合成过程可以看出, 相比于 4,7-位连接的苯并噻二唑类聚合物材料 HBC, **P1** 具有更加优异的溶解性能, 溶解性的改善, 使聚合物的分子量提高了至少 4 倍以上, 为高性能聚合物光电功能材料的合成奠定了基础^[26~28]. 这一研究结果表明, 调节聚合物中苯并噻二唑单元的连接位置, 可以为调节聚合物的溶解性能, 提高聚合物的分子量, 改善聚合物的光电性能提供一种新的手段和方法.

表 1 聚合物合成结果

Table 1 Synthetic results of the polymers

聚合物	产率/%	M_n^a	PDI^b	DP^c
HBC	86	2500	1.1	5
P1	86	12000	1.54	25

^a Number average molecular weight, M_n , determined by GPC via polystyrene standards. ^b Polydispersity index ($PDI = M_w/M_n$). ^c Degree of polymerization, with reference M_n .

1.3 聚合物的光学性质

聚合物 HBC 和 **P1** 在甲苯溶液和薄膜状态时的紫外吸收光谱如图 1 所示. 详细数据总结于表 2. 从图 1 和表 2 可以看出, 随着聚合物中苯并噻二唑单元连接位置由 4,7-位变化到 4,6-位, 聚合物在甲苯溶液中的最大紫外吸收波长由 447 nm 变化至 390 nm, 蓝移了 57 nm, 在薄膜状态时的最大紫外吸收波长由 479 nm 变化到 401 nm, 蓝移了 78 nm, 说明聚合物中咪唑单元与苯并噻二唑单元的共轭程度不同, 4,7-位连接的 HBC 中咪唑单元与苯并噻二唑单元之间具有更大的共轭程度. HBC 薄膜状态时的最大紫外吸收波长与甲苯溶液中的最大紫外

图 1 聚合物在甲苯溶液和薄膜状态时的紫外吸收光谱和光致发光光谱

Figure 1 UV-Vis and PL spectra of the polymers in toluene and in the solid state

吸收波长相比红移了 32 nm, 而 **P1** 只红移了 11 nm, 说明固态时聚合物堆积效应对聚合物 **P1** 的影响较小. 聚合物的光致发光光谱数据给出了类似的结果, 相比于 HBC, 聚合物 **P1** 在甲苯溶液和薄膜状态时的最大发光波长分别蓝移了 46 和 43 nm. 这一研究结果说明, 调节聚合物中苯并噻二唑单元的连接位置, 可以有效地调节聚合物的光学性质.

表 2 聚合物的光学性质

Table 2 Optical data of the polymers

聚合物	λ_{max}/nm			
	UV solution ^a	UV film ^b	PL solution ^a	PL film ^b
HBC	447	479	549	577
P1	390	401	503	534

^a Measured in toluene solution; ^b measured in the film.

聚合物中咪唑单元和苯并噻二唑单元之间共轭程度不同, 除了苯并噻二唑单元连接位置不同的原因外, 还可能是由于两单元之间的二面角的不同引起的. 为此我们运用 Gaussian 03, 基于密度泛函理论对聚合物的二面角进行了估算, 为了便于计算, 我们选取了简化的聚合物模型, 以聚合物的 3 个重复单元为计算模型, 末端化学键以 H 原子代替, 结果如图 2 所示. 由估算结果可知, 随着聚合物中苯并噻二唑单元连接位置由 4,7-位变为 4,6-位, 聚合物中咪唑单元和苯并噻二唑单元所在的平面间的二面角逐渐变大, 两单元之间的共轭水平逐渐减小, 表明聚合物中共轭单元所处的空间位置也是影响其共轭水平的重要原因之一.

另外, 聚合物光学性质的变化还可能是由于聚合度的差异引起的, 为此考查了聚合度分别为 10 和 25 的 **P1** 在甲苯溶液和薄膜状态时的紫外吸收光谱和光致发光光谱, 详细数据列于表 3. 由表 3 数据可以看出, 随着聚合度的变化, 聚合物的最大紫外吸收波长和光致发光波长几乎没有变化, 说明聚合度对聚合物紫外吸收和光致发光位置的变化影响不大.

P1 薄膜状态时的最大发光波长位于 534 nm 处, 与文献报道的符合 PAL 标准的饱和绿色发光的发光材料的最大光致发光波长(520 nm)相近, 说明聚合物可能为潜在的绿色发光材料. 此结果说明, 调节聚合物中苯并噻二唑单元的连接位置, 可以进一步拓宽苯并噻二唑类聚合物材料的应用范围.

1.4 聚合物的电化学性质

聚合物的电化学行为通过循环伏安法(CV)测定. 结果如图 3 所示. 由作图法可以得到聚合物 **P1** 的氧化起始电位 E_{ox}^{onset} 和还原起始电位 E_{red}^{onset} 分别为 0.82 和 -2.09 V, 根据氧化和还原起始电位与 HOMO 和 LUMO 值之间的关系, **P1** 的 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 可由公式估算.

图2 聚合物 HBC 和 **P1** 用于理论计算的模型化合物

Figure 2 The selected model structures for theoretical calculation of the polymers HBC and **P1**

a and b are two different low energy configurations, respectively

表3 不同聚合度的聚合物 **P1** 的光学数据

Table 3 Optical data of polymer **P1** with different degree of polymerization (DP)

分子量	聚合度	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$			
		UV solution ^a	UV film ^b	PL solution ^a	PL film ^b
5000	10	406	330, 403	510	537
12000	25	406	330, 401	510	534

^a Measured in toluene solution; ^b measured in the film.

$$E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.4) \text{ eV} \quad (1)$$

$$E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{red}}^{\text{onset}} + 4.4) \text{ eV} \quad (2)$$

计算所得结果列于表4中。从表4中可以看出, **P1** 的 HOMO 能级为 -5.22 eV , 相比于 HBC, **P1** 具有较低的 HOMO 能级, 表明聚合物 **P1** 具有更好地抗氧化性能, 较低的 HOMO 能级可以提高该类材料的开路电压。而其 LUMO 能级为 -2.31 eV , 高于聚合物 HBC 的 -2.59 eV , 较高的 LUMO 能级可以使激发态电子更好的转移到受体材料上。另外, **P1** 的循环伏安曲线与 HBC 的形状类似, 表明 **P1** 保留了苯并噻二唑类聚合物优异的电化学可逆性和稳定性。 **P1** 是一种潜在的性能优异的聚合物太阳能电池材料。同时说明了调节聚合物中苯并噻二唑

单元的连接位置, 可以实现聚合物电化学性质的高效调节。

图3 聚合物的循环伏安曲线

Figure 1 The CV curves of the polymers

2 结论

将 4,6-位连接的苯并噻二唑单元引入到聚合物光电功能材料的构筑中, 运用 Suzuki 缩合聚合物的方法, 合成了 4,6-苯并噻二唑类聚合物 **P1**。研究了 **P1** 的光学性质和电化学性质, 与其 4,7-位的结构类似物 HBC 相比, **P1** 具有优异的溶解性能, 相比可溶 HBC 的分子量提高了 4 倍以上; **P1** 在甲苯溶液中和薄膜状态时的最大紫外吸收波长分别蓝移了 78 和 43 nm, 最大光致发光波长也发生了类似的蓝移; **P1** 的 HOMO 值降低, LUMO 值升高, 而其循环伏安曲线的形状与 HBC 相似。聚合物 **P1** 是一种潜在的性能优异的有机太阳能电池材料。4,6-2,1,3-苯并噻二唑单元为一种新的构筑有机光电功能材料的砌块, 通过在聚合物材料中引入 4,6-2,1,3-苯并噻二唑单元, 可以实现苯并噻二唑类聚合物溶解性能、紫外吸收性质、光致发光性质和电化学氧化还原性质等多性能高效调节。

3 实验部分

3.1 分析方法和仪器

^1H NMR 谱、 ^{13}C NMR 谱由 Bruker DRX-300 核磁共振仪分别在 300 和 75 MHz 下测得, 若无特殊说明, 均采用 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; 质谱由 HP 5958 质谱仪测定; 元素分析用 Elementar Varioel, Heraeus 1106, Carlo Erba 1108 元素分析仪器测得; 聚合物的分子量用

表4 聚合物的氧化还原数据

Table 4 Redox data of the polymers

聚合物	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}/\text{V}$	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}/\text{V}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{g}}^{\text{electro } a}/\text{eV}$	$E_{\text{g}}^{\text{opt } b}/\text{eV}$
HBC	0.75	-1.81	-5.15	-2.59	2.56	2.13
P1	0.82	-2.09	-5.22	-2.31	2.91	2.54

Waters 1515 凝胶色谱仪测得, 以四氢呋喃为流动相, 用聚苯乙烯标样做校正曲线; 紫外吸收光谱由 Hitachi UV2900 紫外可见光谱仪测得; 光致发光光谱由 Hitachi F-4500 荧光仪测得; 聚合物的循环伏安曲线由 CHI 600B 在氩气环境下测定, 用 0.1 mol/L AgNO_3/Ag 作为参比电极, 铂线作为工作电极和辅助电极, 电解质溶液为 $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ (0.10 mol/L, Bu=butyl) 的乙腈溶液。

3.2 单体和聚合物的合成

单体 **M1**、**M2** 和聚合物 HBC 根据文献报道的方法合成。

聚合物 **P1** 的合成: 100 mL 两口瓶中加入 2,7-二(三亚甲基硼)-9-*N*-十二烷基咔唑(**M1**) (252 mg, 0.5 mmol), 4,6-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(**M2**) (147 mg, 0.5 mmol), 四(三苯基磷)钼(58 mg, 0.05 mmol), 甲苯(39 mL), 碳酸氢钠(1.06 g, 12.6 mmol), 水(10 mL), 相转移催化剂 Aliquat 336 一滴加热回流 3 d。自然冷却至室温, 过滤, 旋转蒸发除去溶剂, 氯仿溶解, 充分水洗, 稀盐酸洗, 水洗至中性, 无水硫酸钠干燥, 有机相浓缩, 甲醇沉淀, 真空干燥, 得到黄色固体产物 **P1** 200 mg, 产率: 86%。 $M_n=12000$, $M_w/M_n=1.54$ 。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.50~7.50 (aryl, 8H), 4.49 (N- CH_2 , 2H), 1.95 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, 2H), 1.0~1.5 [$(\text{CH}_2)_9$, 18H], 1.47 (CH_3 , 3H); FTIR (NaCl) ν : 2923, 2851, 1600, 1456, 1328, 1248, 802 cm^{-1} 。 Anal. calcd for $(\text{HO})_2\text{B}(\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{S}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O})_{10}\text{-Br}$: C 73.70, H 7.00, N 8.60, S 6.55, B 0.23, Br 1.64; found C 73.98, H 6.91, N 8.63, S 6.58, Br 1.32。

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **2** 和 **3**、单体 **M1** 和 **M2**、聚合物 **P1** 的 ^1H NMR 谱图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn>)上下载。

References

- [1] Quites, F. J.; Faria, G. C.; Germino, J. C.; Atvars, T. D. Z. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 10380.
- [2] Zhang, C.; Sun, Y.; Dai, B.; Zhang, X.-Q.; Yang, H.; Lin, B.-P.; Guo, L.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 1701 (in Chinese). (张超, 孙莹, 戴斌, 张雪勤, 杨洪, 林保平, 郭玲香, 有机化学, **2014**, *34*, 1701.)
- [3] Peng, J.; Xu, X.; Tian, Y.; Wang, J.; Tang, F.; Li, L. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 173301.
- [4] Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293.
- [5] Dang, D.; Zhou, P.; Zhong, J.; Fan, J.; Wang, Z.; Wang, Y.; Pei, Y.; Bao, X.; Yang, R.; Hu, W.; Zhu, W. *Polymer* **2014**, *55*, 6708.
- [6] Dabeux, F.; Caille, J.-R.; Fenoll, M.; Bolsee, J.-C. *EP 2808373*, **2014** [*Chem. Abstr.* **2014**, *162*, 45318].
- [7] Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- [8] Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletête, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732.
- [9] (a) Bundgaard, E.; Krebs, F. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 954.
(b) Sun, M.; Zhou, M.; Liang, L.; Wang, W.; Wang, W.; Ling, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 2504 (in Chinese). (孙敏敏, 周铭露, 梁露英, 王维, 王文, 凌启淡, 有机化学, **2013**, *33*, 2504.)
(c) Liu, Z.; Xu, F.; Yan, D. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 171 (in Chinese). (刘震, 徐丰, 严大东, 化学学报, **2014**, *72*, 171.)
(d) Xia, X.; Lei, T.; Pei, J.; Liu, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 1905 (in Chinese). (夏昕, 雷霆, 裴坚, 刘晨江, 有机化学, **2014**, *34*, 1905.)
(e) He, P.; Li, Z.; Hou, Q.; Wang, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 288 (in Chinese). (和平, 李在房, 侯秋飞, 王艳玲, 有机化学, **2013**, *33*, 288.)
- [10] Kim, J.; Han, A.-R.; Hong, J.; Kim, G.; Lee, J.; Shin, T. J.; Oh, J. H.; Yang, C. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4933.
- [11] Yu, L.; Liu, J.; Hu, S.; He, R.; Yang, W.; Wu, H.; Peng, J.; Xia, R.; Bradley, D. D. C. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4366.
- [12] Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U. *ACS. Macro Lett.* **2012**, *1*, 465.
- [13] Yoon, K.-J.; Park, J. S.; Lee, S.-J.; Song, M.; Shin, I. A.; Lee, J. W.; Gal, Y.-S.; Jin, S.-H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6762.
- [14] Park, J. S.; Jin, S.-H.; Gal, Y.-S.; Lee, J. H.; Lee, J. W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2012**, *567*, 102.
- [15] Mitchell, W.; Tiemey, S.; Wang, C.; Blouin, N. *WO 2011098113*, **2013** [*Chem. Abstr.* **2013**, *155*, 301427].
- [16] Larsen-olsen, T. T.; Bundgaard, E.; Sylvester-Hvid, K. O.; Krebs, F. C. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 364.
- [17] Zhou, M.; Wang, P.; Zhang, Z.; Liang, L. *WO 2012088698*, **2012** [*Chem. Abstr.* **2012**, *157*, 134230].
- [18] Lu, Z.; Li, C.-H.; Du, C.; Gong, X.; Bo, Z.-S. *Chin. J. Polym. Sci.* **2013**, *31*, 901.
- [19] Qin, R.; Li, W.; Li, C.; Du, C.; Veit, C.; Schleiermacher, H.-F.; Andersson, M.; Bo, Z.; Liu, Z.; Inganäs, O.; J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 14612.
- [20] Li, Y.; Zou, J.; Yip, H.-L.; Li, C.-Z.; Zhang, Y.; Chueh, C.-C.; Intermann, J.; Xu, Y.; Liang, P.-W.; Chen, Y.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5497.
- [21] Jwo, P.-C.; Lai, Y.-Y.; Tsai, C.-E.; Lai, Y.-Y.; Liang, W.-W.; Hsu, C.-S.; Cheng, Y.-J. *Macromolecules* **2014**, *47*, 7386.
- [22] Du, J.; Xu, E.; Zhong, H.; Yu, F.; Liu, C.; Wu, H.; Zeng, D.; Ren, S.; Sun, J.; Liu, Y.; Cao, A.; Fang, Q. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 1376.
- [23] Pilgram, K.; Skiles, R. D. *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, *11*, 777.
- [24] Pesin, V. G.; Khaletskii, A. M. *Zh. Obshch. Khim.* **1957**, *27*, 2599.
- [25] Manley, P. W.; Acemoglu, M.; Marterer, W.; Pachinger, W. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 436.
- [26] Huang, Y.; Wen, W.; Mukherjee, S.; Ade, H.; Kramer, E. J.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4168.
- [27] Li, W.; Yang, L.; Tumbleston, J. R.; Yan, L.; Ade, H.; You, W. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4456.
- [28] Kuwabara, J.; Yasuda, T.; Choi, S. J.; Lu, W.; Yamazaki, K.; Kagaya, S.; Han, L.; Kanbara, T. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3226.

(Qin, X.)