碳-氢键活化在有机半导体合成方面的应用

石燕君^{a,b} 倪振杰^a 甄永刚^{*,a} 董焕丽^a 胡文平^{*,a,c}^(a) 中国科学院化学研究所 有机固体院重点实验室 北京 100190^(b) 中国科学院大学 北京 100049^(c) 天津大学理学院 天津 300072

摘要 介绍了碳-氢键活化发展历程、典型的反应机理,综述了碳-氢键活化应用于制备有机小分子和聚合物半导体的研究进展,详细探讨了碳-氢键活化的适用性以及有机半导体的器件性能。

关键词 碳-氢键活化;芳基化;有机光电材料

Utilization of C—H Bond Activation in Synthesis of Organic Semiconductors

Shi, Yanjun^{a,b} Ni, Zhenjie^a Zhen, Yonggang^{*,a} Dong, Huanli^a Hu, Wenping^{*,a,c}^(a) Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190^(b) University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049^(c) College of Science, Tianjin University, Tianjin 300072

Abstract The development of C—H bond activation and the typical reaction mechanism is introduced in the first part. The progress of organic small molecule and polymer semiconductors prepared by C—H activation is reviewed. The applicability of C—H activation and the performance of organic semiconductors achieved by C—H activation are discussed in detail.

Keywords C—H bond activation; arylation; organic optoelectronic materials

有机半导体种类繁多,结构可裁剪,易于制备和功能化,具有一定的拉伸性、弹性和柔韧性,器件制备温度低,和塑料衬底兼容性好等特点,适用于制作多种光电器件,如场效应晶体管、太阳能电池和发光器件,近年来受到人们的高度关注。有机半导体分为小分子和聚合物两大类,都是基于 π 电子共轭体系构建的。合成芳基-芳基共轭体系的最有效的方法是过渡金属催化的碳-碳键交叉偶联反应,如钯催化的 Suzuki-Miyaura 反应^[1]和 Stille 反应^[2]。然而这些反应存在最根本的问题是必须使用当量的有机金属化合物(硼酸,硼酸酯或有机锡试剂等),而这些有机金属化合物需要额外的合成步骤和纯化程序。通常反应产生的副产物具有一定的毒性,对环境造成极大的危害^[3]。发展简单高效的合成策略,

可以大大降低经济和环境成本,对于有机半导体的开发至关重要^[4]。

通过直接活化和诱导碳-氢键形成碳-碳键无疑是一条极具吸引力的反应策略。由于碳-氢键在有机分子中普遍存在,有选择性地活化的碳-氢键一直是有机化学家追求的目标^[5]。早在 19 世纪末, Hofmann, Löffler 和 Freytag 研究了氮-环亚胺类的光化学分解,发现了末端未活化的脂肪族的碳-氢键的直接卤化作用^[6]。随着过渡金属化学的迅猛发展,一系列新反应、新试剂陆续被发现和合成,并在有机化学中得到了广泛的应用。而过渡金属在碳-氢键活化领域的应用,使得对碳-氢键定向的活化和官能团化成为可能。早在 1955 年, Murahashi^[7]报道了钴催化整合协同的碳-氢功能化方法,用于合成

* E-mail: zhenyg@iccas.ac.cn, huwp@iccas.ac.cn

Received April 5, 2016; revised May 19, 2016; published online June 1, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 91222203, 91233205, 51303185), the Ministry of Science and Technology of China (Nos. 2013CB933504, 2014CB643600), the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No. XDB12000000) and the Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences.

国家自然科学基金(Nos. 91222203, 91233205, 51303185)、国家重大科学研究计划(Nos. 2013CB933504, 2014CB643600)、中国科学院先导专项(No. XDB12000000)和中国科学院青年创新促进会资助项目。

2-苯基异噻啉-1-酮. 1982 年 Ohta 及其合作者^[8a]报道了第一个噻吩、噻吩及其苯并衍生物钯催化直接芳基化的例子. 1999 年, Lemaire 等^[8b]利用相转移催化剂进一步改善了噻吩直接芳基化的反应条件, 通过 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{NBu}_4\text{Br}$ 催化体系的 Heck 类型反应实现了 2-碘代烷基噻吩 **1** 的聚合, 得到了高产率的具有优异光电性能的低聚体 **2** (Eq. 1).

作为最为经典的过渡金属催化的碳-氢键活化反应, 钯催化的羧基参与的碳-氢键活化反应的机理通常认为有以下两种: 亲电芳香取代机理(electrophilic aromatic substitution, $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$)和协同的金属化/去质子化机理(concerted metalation-deprotonation, CMD)^[9]. 实验与计算证明, 大部分的杂环化合物(例如噻吩, 吡咯)都是经历羧酸根参与的 CMD 机理进行碳-氢键活化, 机理如 Scheme 1^[9].

图式 1 钯催化的碳-氢键活化反应的机理

Scheme 1 Palladium catalyzed carbon-hydrogen bond activation mechanism

零价钯与芳基溴化物进行氧化加成反应, 生成芳基钯配合物, 进一步发生溴离子与羧酸根负离子的交换反

应, 形成羧基双齿配位的芳基钯配合物; 生成的羧基钯配合物在羧基的协助下脱去噻吩的活泼氢, 形成噻吩钯物种. 这一步通常是反应的决速步骤; 接下来有两种可能路径, 路径 1: 羧酸与碳酸盐反应离去后, 配体或者配位性的溶剂重新配位到金属钯上, 钯配合物进行还原消除反应, 生成联芳基最终产物以及零价钯. 路径 2: 羧酸仍然配位在钯物种上, 钯配合物直接发生还原消除反应, 生成联芳基最终产物以及零价钯, 而钯配合物上的质子则被碳酸盐带去.

最近几年来, 越来越多的研究者利用钯催化碳-氢键活化合成结构新颖、功能可调的有机半导体, 取得了令人瞩目的成就. 2013 年, Leclerc^[9]和 Scherf 等^[3]分别就钯催化的直接芳基化反应合成共轭聚合物方面的研究进展做了综述. 本文将重点介绍近几年来钯催化碳氢键活化在聚合物和小分子这两大类有机半导体合成中的研究进展.

1 碳-氢键活化应用于小分子半导体的合成

1.1 噻吩和呋喃类

2015 年, Wang 等^[10]通过直接芳基化偶联反应合成了等一系列噻吩取代的苯并噻二唑的衍生物(Eqs. 2~4). 其中 **7**, **8** 和 **9** 的产率分别为 67%, 76%和 43%. 与通过传统的交叉偶联反应如 Suzuki 或 Stille 偶联反应得到

的产率相差无几. 与 **5** 相比, **6** 的碳-氢键活性较高, 并且有轴对称结构, 所以在与二溴芳基反应物直接芳基化偶联中容易形成聚合物, 从而导致 **9** 的产率比 **7** 和 **8** 低.

2015 年, Sommer 等^[11]报道了呋喃和噻吩与 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(**3**)、2,6-二溴萘-1,4,5,8-二(二甲酰亚胺)(**11**)和 1,4-二溴四氟苯(**13**)的直接芳基化反应(Eqs. 5~7). 所需的溶剂不同, 但都得到了较高的产率. 其中 **12a** 结构比 **12b** 更趋于平面, 导致其电荷转移程度更强, 可作为结构单元构筑有机电子学共轭材料分子.

碳-氢/碳-氢交叉偶联反应报道没有其他碳-氢偶联反应常见^[12]. 自从 Fagnou 和其他合作者开创性的发现之后, 碳-氢/碳-氢交叉偶联反应作为一种理想的方法来提高合成效率已被广泛研究. 2010 年, Zhang 及其合作者^[13]介绍了噻吩和缺电子芳烃碳-氢/碳-氢交叉偶联反应, 并应用到联噻吩 **15** 和联噻吩 **17** 上, 在 α 位引进五氟苯基, 高产率地得到经典的 n 型有机半导体 **16** 和 **18** (Scheme 2)^[14].

1.2 苯并噻二唑

2013 年, Marder 等^[15]研究了 2,1,3-苯并噻二唑 **19c** 可以用两个不同取代的芳烃溴化物依次芳基化或者一锅法得到不同取代的衍生物, 用于各种有机光电材料上. 但这些反应条件均不适用于 **19a** 和 **19b**. 中间体 **23**

图式 2 联噻吩和三联噻吩与五氟苯的 C—H/C—H 交叉偶联
Scheme 2 C—H/C—H cross-coupling of bithiophene and terthiophene with pentafluorobenzene

可以芳基化得到 **24**. 所得不同取代的聚合物可以与 **19a**、其单氟取代的 **19b** 和二氟取代的 **19c** 衍生物的 4 位和 7 位在钯催化的碳-氢活化下与(杂)芳烃溴化物芳基化反应(Scheme 3). 对于 **19c**, 最高产率可达到 96%.

1.3 并苯类

大部分的 π 共轭体系的拓展使用导向基团活化碳-氢键或者采用活性的杂环化合物, 比如吡啶和噻吩. 2014 年, Cramer 及其合作者^[16]报道了无导向基团的铑催化的稠环芳烃类的直接碳-氢活化(Eqs. 8~11). 借鉴 Glorius 的思路^[17], 作者把二(五溴苯)酯作为共同氧化剂, 来提高芳香化的产率, 并进行区域选择性地 π 共轭拓展, 例如从萘 **26** 到蒽 **27**, 从二苯并噻吩 **28** 到和萘并苯噻吩 **29**, 从三亚苯 **30** 到苯并[f]苯并蒽 **31**, 从螺二芴 **32** 到相应的螺[苯并芴-芴]**33**.

通过碳-氢活化的另一种类型的芳香化反应是二苯并-[a,e]戊搭烯(DBPs)的合成. 因为 DBPs 属于 5-6-6-5 耦合的环体系, 具有弱反芳香性、高反应活性和高氧化还原电位特征, 其合成路线得到了丰富的发展^[18]. 2013 年, Segawa 和 Itami^[19]报道了钯催化的二芳基乙炔的碳-氢活化二聚反应(Eqs. 12, 13). 例如, 利用简单易得的二芳基乙炔, 一步反应可得到 5,10-二苯基苯并[a,e]戊搭烯 **35** 和它的三氟甲基衍生物 **36**. 与碳-氢/碳-硼偶联反应类似, 邻氯醌能明显地促进 DBP 的形成. 不仅对称的炔烃, 而且不对称的炔烃如乙基 3-苯丙炔酸也可以制备 **38**. 最近 Jin 和 Yamamoto 等^[20]报道了钯催化二芳基乙炔的碳-氢/碳-氯交叉二聚形成 DBPs, 碳-氢活化作为分子内反应发生.

1.4 卟啉

卟啉是一类芳香性很强的 p 型有机半导体分子, 具有 18 个 π 电子, 与金属原子具有很强的配位能力. 卟啉的 β 位具有较低的反应活性, 选择性碳-氢键活化是很困难的. 最近, Yorimistu, Osuka 及其合作者^[21]报道了钯

(a) 直接芳基化合成对称化合物

(b) 分步法合成不对称三元化合物

(c) 一锅法合成不对称三元化合物

图式 3 直接芳基化合成对称和非对称苯并噻二唑衍生物

Scheme 3 Direct arylation of symmetrical and unsymmetrical BT compounds

催化的卟啉 β 位选择性碳-氢芳基化(Eqs. 14, 15). 在特戊酸存在下, 通过导向碳-氢芳基化得到 5,10,15-三芳基卟啉 **39** 和 5,5-二芳基卟啉 **41**^[22]. 碳-氢芳基化在 β 位发生, 得到二芳基化产物 **40a~40d** 和四芳基产物 **42**. 作者发现卟啉的 β 位的 π 延伸会导致吸收光谱轻微红移.

1.5 四硫富瓦烯类

四硫富瓦烯 **43**, 虽然不是芳香性化合物, 但是一个重要的有机半导体, 可作为可逆氧化剂、电子给体和一类电荷转移(CT)化合物. 然而, **43** 的官能团化需要多步合成, 包括金属化和交叉偶联. 2011 年, Oshima 和 Yorimistu 等^[23]报道了钯催化的四硫富瓦烯的碳-氢/碳-

溴偶联反应(Eqs. 16, 17). 当等量的芳基溴化物和四硫富瓦烯反应时, 得到了单芳基化的 **44a** 和 **44b**, 产率为 42%~64%, 同时伴有二芳基或三芳基化产物. 当使用 5 equiv. 的芳基溴化物时, 高产率地得到四芳基化的 **45a~45d** 衍生物. 作者使用 2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ)或四氰二甲基苯醌(TCNQ)将产物 **44a**, **44b** 和 **45a~45d** 转化为 1:1 的 CT 复合物, 发现 **45b** (**45b**-DDQ 和 **45b**-TCNQ)的 CT 化合物近红外吸收高达 1600 nm.

1.6 花酰亚胺类

花酰亚胺是一类非常重要的 n 型有机半导体. 2007 年, Wang 等^[24]通过 Ullmann 偶联反应和铜协同的碳-氢

转化合成了叁键桥连的二并苯酰亚胺 **47a** 和 **47b**, 拓展了苯酰亚胺的共轭体系(Scheme 4). 在整个可见光区具有很强的吸光能力并具有很强的吸电子能力.

2012 年 Wang 等^[25]通过该方法, 合成了正十二烷基取代的二并苯酰亚胺 **49** (Eq. 18). 其 LUMO 能级降低至 -4.22 eV, 表现出良好的 n 型晶体管行为, 具有可忽略的磁滞现象和很高的空气稳定性. 所有器件的电子迁移率均超过了 $1.0 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 迁移率最高达 $4.65 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

2009 年, Wang 等^[26]首次报道了钯催化的苯酰亚胺的间位(bay 位)选择性烷基化反应(Eq. 19). 产物 **51** 的紫外可见光谱和荧光光谱与 PBI 50 相比没有显著变化. 然而, 最低吸收带的摩尔消光系数随着烷基链的引入稍

有降低. 由循环伏安曲线可知, 氟原子的引入, 其 LUMO 能级会有明显的降低.

2010 年, Wang 等^[27]进一步以四氯二并苯酰亚胺 **52** 为原料, 通过 Ullmann 偶联反应和铜协同的碳-氢转化合成超大共轭分子四并苯酰亚胺 **53a** 与 **53b**, 表现出紫外到红外宽广的吸光能力和很强的吸电子能力, 并有望进一步构建酰亚胺修饰的石墨烯纳米带(Eq. 20).

1.7 吡咯并吡咯二酮类

2012 年, Marder 等^[28]报道了以吡咯并吡咯二酮(DPP)为核心的小分子衍生物的合成(Scheme 5). 作者采用两种不同的钯催化的碳-氢活化方法合成了 *N,N'*-二烷基二噻吩吡咯并吡咯二酮衍生物 **55a~55c** 与 **56a~**

图式 4 **47a** 和 **47b** 的合成
Scheme 4 Synthesis of **47a** and **47b**

图式 5 通过碳-氢键活化进行 DPP 衍生物的芳基化

Scheme 5 Arylation of DPPs through C—H bond functionalization

55c. 研究表明, 这些化合物的氧化和还原电势均可以在 0.4 V 的范围内调整, 但最大吸收波长和最大荧光波长相对稳定, 相差小于 0.1 eV.

2013 年, Chen 等^[29]报道了直接芳基化合成十七种吡咯并吡咯二酮衍生物, 包括苯-噻吩和噻吩-噻吩功能化的衍生物(Scheme 6). 所得 DPPs 从可见光到近红外区域有宽广的吸收范围 482~626 nm. 其中低能带隙的吡咯并吡咯二酮衍生物如 **58** 和 **60** 有望在有机太阳能电池中得到应用, 带有强吸电子基的吡咯并吡咯二酮衍生物 **59** 和 **61** 可以作为 n 型有机半导体或电子受体材料.

2 氢键活化应用于聚合物半导体的合成

2.1 吩/联噻吩类

噻吩和联噻吩是交替 π -共轭共聚物最常用的单元, 在有机光电材料分子设计合成中得到了最为广泛的应用, 因而含噻吩基团的聚合物材料的合成最受关注, 相关研究也最为深入.

2010 年, Tokita 和 Ozawa 等^[30]通过高效的钯催化体系即 Herrmann-Beller (H-B) 催化剂成功地将 2-溴-3-己基噻吩 **62** 聚合为头尾连接的聚(3-己基噻吩) (**63**), 具有高分子量(数均分子量达 30600 Da, 分散度为 1.60)和高区域规整度(高达 98%)以及近似定量的产率(99%)等优点(Eq. 21). 头尾连接的聚合物在电导、发光行为和场效应

迁移率等方面优于头头连接和区域无规同分异构体. 使用 H-B 催化剂和带有邻位 Me_2N 取代基的配体 L 作为催化剂前体, 避免了同源偶联副反应的发生. 作者还验证了这个催化剂体系对于其他烷基取代的 2-溴噻吩 **64** 的缩聚也是高效的.

2012 年, Tannaci 等^[31]通过直接芳基化聚合反应合成了一系列 3-己基噻吩、噻吩和其它给体或受体单体随机共聚的半无规的 P3HTs 的类似物(Eqs. 22, 23, 24). 然而与传统的 Stille 反应相比, 作者通过直接芳基化聚合作用得到的产物产率偏低. 值得欣慰的是, 直接芳基化聚合得到的 **66** 和 **67** 的数均分子量分别为 19200 和 14300, 分散指数分别为 2.4 和 2.9, 可与 Stille 反应得到的聚合物相媲美. 但聚合物 **67** 分子量明显地较低, 物理性能也不同. 结果表明, 直接芳基化聚合反应并没有得到完全优化, 适用范围有待进一步提高, 需要继续调节催化活性等聚合参数.

2011 年, Kanbara 等^[32]报道了 1,2,4,5-四氟苯和 2,7-二溴-9,9-二环氧芴(**69**)(防止在联噻吩基团的 β 位发生副反应)在钯催化的直接芳基化的聚合. 2012 年, 他们^[33]利用该方法在无膦配体参与、更少量的钯催化剂和更短时间内进行聚合, 得到了基于噻吩/联噻吩 π -共轭的交替共聚物 **70**, **72** 和 **73~76** (Eqs. 25~27).

Ar = thiophen-2-yl, R¹ = H, **57a**

Ar = thiophen-2-yl, R¹ = Br, **57b**

58 ~ 61

Entry	Parent DPP	Ar ¹ -R ²	Product	Yield/%
1	57a		58	91
2	57a		59	93
3	57b		60	40
4	57b		61	46

R = 7-oxaoctyl
(98% yield)

$M_n = 14600$, $M_w/M_n = 2.04$
H-T regioregularity = 98%

R = 2,5-dioxaheptyl
(98% yield)

$M_n = 11200$, $M_w/M_n = 2.06$
H-T regioregularity > 98%

图式 6 直接芳基化合成 DPP 衍生物

Scheme 6 Synthesis of the DPPs via direct arylation

3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT) C(2)和C(5)位的碳-氢键在直接芳基化反应中具有高反应活性^[34]. 因此最近关于 EDOT 类的聚合物的直接芳基化研究也越来越多.

2013 年, Kuwabara 等^[34]用微波辅助的聚合反应合成了共聚物 **77**, 具有高达 147000 Da 的数均量(Eq. 28). 众所周知, 微波加热能加速包括直接芳基化在内的有机反应^[35]. 为了扩大微波辅助的直接芳基化适用范围, 作者还合成了另一种共聚物聚[(4,4'-二壬基-2,2'-联噻唑-5,5'-二取代)-(9,9'-二辛基芴-2,7-二取代)], 数均分子量为 48000 Da, 产率高达 99%. 因此, 这种方法在光电聚合物材料的合成中具有广泛的应用.

2013 年, Kim 等^[36]直接芳基化合成了聚(噻吩-亚苯基-噻吩)交替(乙烯二氧噻吩)(**79**) (Eq. 29), 场效应迁移率为 $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 阈值电压为 -75 V 以及开关比为 10^{+2} . 然而, 薄膜分析显示 **79** 仅有一个 X 射线衍射 (XRD) 峰, 没有那么高的结晶度, 这也许是其低性能的原因之一.

2013 年, Kanbara 等^[37]通过一种简单的催化体系将 3,3',4,4'-四甲基联噻吩 **68** 与八种不同的二溴芳烃发生直接芳基化反应, 得到了一系列基于噻吩的交替共聚物 (Eq. 30). 避免交联结构高分子量聚合物形成的重要因素是反应时间. 短的反应时间优先发生在含有活性碳-氢键的二溴芳烃上, 而长的反应时间可以发生在无碳-

氢键的二溴单体上, 从而得到高分子量的聚合物. 这个缩聚反应为聚合物太阳能电池提供了染料类(如吡咯并吡咯二酮和异靛)的聚合物材料.

2013 年, Nakabayashi 等^[38]用钯催化的直接芳基化方法合成了基于萘双酰亚胺 **83** 的给体-受体交替的窄带隙聚合物 **84**, 具有电子传输特性. 所得聚合物具有相对高的分子量(数均分子量为 10000 Da, 分散指数为 1.63), 氢谱分析表明没有结构缺陷(Eq. 31).

2015 年, Leclerc 等^[39]通过直接芳基化聚合方法合成了 6 种基于噻吩的共轭共聚物 **85~90** (Scheme 7). 通过优化实验条件, 尤其是聚合时间, 反应可以高效选择性地进行. 该方法合成的共聚物与传统方法相比, 具有类似的或更高的器件性能. 例如, 基于直接芳基化得到的 **86** 底接触场效应晶体管的空穴迁移率为 $0.54 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 而通过 Suzuki 反应得到的 **86** 迁移率只有 $0.27 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

2014 年, Sommer 等^[40]研究了 2,7-二溴-9-(1-环氧壬基)-9H-咔唑(**91**)和 4,7-二(4-己基-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑(**92**)的直接芳基化聚合反应, 主要探讨了链终止、链分支和同源偶合等副反应(Eq. 32). **91** 和 **92** 的同源偶合的发生取决于反应条件; 相比之下, 却都没发现非选择性碳-氢活化副反应的发生. 因此, 以后我们要特别关注同源偶合反应引起的聚合物结构缺陷.

图式 7 直接(杂)芳基化聚合
Scheme 7 Direct (hetero) arylation polymerization

2014 年, Kanbara 及其合作者^[41]通过直接芳基化合成了 **95**, 分子量为 21500 Da, 有 91% 的产率(Eq. 33). 得到的聚合物具有双极性电荷传输行为. 通过合理地选择电极功函数, 这个聚合物的电子迁移率可以提高到 $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

2014 年, Sommer 等^[42]报道了基于萘二酰亚胺共轭聚合物 **98** 和 **99**, 由萘二酰亚胺、呋喃或噻吩和四氟苯组成(Eq. 34). **99b** 表现出高电子迁移率, 为 $\approx 1.3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, **98** 的电子迁移率为 $\approx 0.4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, **99b** 的迁移率大约是 **98** 的 3 倍. 这是第一次通过直接芳基化聚合得到这样高的电子迁移率材料.

2014 年, Thompson 等^[43]采用 2-溴-3-己基噻吩(**62**)和 2-溴-3-氰基噻吩(**100**)在直接芳基化条件下合成了五种共聚物 **63** 和 **101a~101d** (Eq. 35). 与传统的 Stille 反应得到的聚合物相比, 分子量和产率相差无几, 光学、电学和光电特性也很接近. 重要的是, 直接芳基化合成的聚合物的填充因子与 Stille 反应得到的相应聚合物相当, 短路电流有大幅度地提高, 从而其太阳能电池光电转换效率有明显的改善. 例如直接芳基化的 **101a** 的光电转换效率为 3.64%, 而 Stille 共聚物的光电转换效率仅为 2.96%.

R = 2-octyldodecyl for **96**, **98**, **12b** and **99a**, and 2-decyltetradecyl for **97b** and **99b**. Solvent = THF, toluene, chlorobenzene

2014 年, Wang 等^[44]分别以苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]联噻吩 **102** 和 2,1,3-苯并噻二唑 **3** 作为电子给体和受体直接芳基化聚合得到了交替的 **103** (Eq. 36). **102** 和 **3** 是给受体共聚物半导体中非常普遍的组成单元. 在 **102** 上引入两个长的 2-己基-癸氧基支链, 使得 **103** 在不同的溶剂中具有良好的溶解性. 在优化的反应条件下, 以近乎定量的产率得到 **103**, 平均分子量为 60000 Da, 并且具有高度的区域选择性.

2014 年, Lee 等^[45]直接芳基化聚合得到了基于异靛蓝 **104** 给体和苯并噻二唑/苯并噻二唑/苯并噻二唑受体的三种聚合物 **106a**, **106b** 和 **106c** (Eq. 37). 在含氯溶剂里高度稳定, 三种聚合物具有良好的溶解度. 其中 **106b** 表现出了最高的能量转换效率(1.6%), 短路电流为 8.10 mA/cm², 开路电压为 0.56 V, 填充因子为 35%. 这预示

着这些聚合物可以作为电子给体应用于聚合物太阳能电池.

2015 年, Wang 和 Ling 等^[46]通过 3,4 位甲氧基(OCH₃)、甲基(CH₃)、甲酸乙酯基(COOCH₃)和氰基(CN)取代的噻吩衍生物分别与 2,7-二溴-9,9-二辛基芴(**69**)直接芳基化聚合得到四种共聚物 **110**, **72**, **111** 和 **112** (Eqs. 38~41). 取代基可以影响活化的碳-氢键的电子云密度. 四种噻吩衍生物的核磁谱图显示, 随着活化的碳-氢键化学位移增大, 反应活性降低, 从而促进直接芳基化聚合. 亲电芳香取代机理(S_EAr)可以解释这个现象. 共聚物的光学性质研究表明, 强吸电子基团和给电子基团取代都能影响发射光谱带和光学带隙. 在薄膜中, 被甲基(CH₃)取代的噻吩衍生物所得聚合物 **72** 发出蓝绿色的光, 其它聚合物发黄光. 因此, 这些交替聚合物是很好的荧光材料, 有望在聚合物发光二极管中得到应用.

2015 年, Scherf 等^[47]通过直接芳基化聚合方法得到了一系列的交替共聚物 **115** (Eq. 42). 苯并噻唑型的 **113** 和 **114** 在邻位引入甲基会影响 **115** 的光学性能. 增大立体位阻导致吸收和发射带蓝移. 在苯并噻唑上引入氟原子吸电子基团, 会抑制聚合反应.

2015 年, Russel 和 Coughin 等^[48]通过直接芳基化合成了四种基于 DPP 的高分子量聚合物 **121**~**124** (Eqs. 43~46). 数均分子量在 10000~30000 Da 之间, 重均分

子量在 17000~110000 Da 之间. 在 **123** 和 **124** 材料中, 因为氟原子的取代, 与无氟取代的聚合物相比, 其 HOMO 能级降低了 0.1~0.2 eV, 促使聚合物链形成更紧密的 π - π 重叠. 基于 **121** 和 **122** 所制备的太阳能电池中, 平均光电转换效率达到 3.8%~3.9%. 四种材料均表现出空穴传输性能, 大约为 $10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 其中氟化的 **123** 和 **124** 材料的空穴迁移率高出 2~3 倍, 同时还在空气中表现出稳定的电子传输特性.

Reagents and conditions: **116** (1 equiv.), **117**~**120** (1 equiv.), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (3 mol%), $\text{P}(\text{o-MeC}_6\text{H}_4)_3$ (12 mol%), PivOH (1 equiv.), and Cs_2CO_3 (3 equiv.) in toluene/DMF (V/V = 10/1, 0.05 mol/L), heated at 115 °C for 20 h.

2015 年, Sommer 等^[49]报道了 **126** 的直接芳基化合成方法(Eq. 47). 作者通过升温氢谱确定了共聚物 **126** 中含有 **125** 同源偶联产物. 在不同的实验条件下, 有 0~12 mol% 的含量发生 **125** 同源偶联反应. 虽然有结构缺陷, 但 **125** 仍具有高达 $0.6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 的电子迁移率.

2015 年, Wang 等^[50]报道了两种单体的不同结合方式直接芳基化合成 **126** 和 **126'** (Eqs. 48, 49). 其中未溴化的 **125** 和 **13** 通过 Herrmann's 催化剂交叉偶联得到了 **126**, 具有高分子量 33200 Da 与极小的结构缺陷, 在制成的 OFETs 中显示出双极性电荷传输性质, 具有平衡空穴和电子迁移率 $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. **127** 和 **128** 在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 作催化剂的条件下得到的 **126'** 分子量为 20000

Da, 然而却产生了 DPP 的同源偶联产物. 作者认为同源偶联缺陷与催化体系中的配体和溶剂有关, 研究结果也表明单体的结构与催化条件对高质量共轭聚合物的合成至关重要.

2015 年, Wang 等^[10]通过直接芳基化偶联反应合成了 **132**~**134** 等一系列交替和 **135**~**137** 无规共轭共聚物 (Eqs. 50~55). 这种合成方法可以简便高效地得到噻吩在一侧的苯并噻二唑衍生物和相应的共轭共聚物, 具有很高的碳-氢键选择性. 一锅法直接芳基化得到了无规共聚物, 其中 **135** 的产率为 54%, 数均分子量为 10200 Da, 分散指数为 2.2. **136** 的产率为 65%, 数均分子量为

10100 Da, 分散指数为 1.8. **137** 的产率为 62%, 数均分子量为 13600 Da, 分散指数为 2.2. 这项工作扩展了直接芳基化合成噻吩在一侧的 π -共轭分子的种类范围, 使得直接芳基化合成高质量的共轭聚合物成为可能.

2015 年, Wang 等^[51]通过一系列的烷基噻吩侧取代的萘酰亚胺 **138** 分别与 3,4-乙烯二氧噻吩(**3**)、1,4-二酮-3,6-二(噻吩基-2-基)吡咯[3,4-*c*]吡咯(**54b**)和 4,6-二(2-噻吩基)噻吩并[3,4-*c*][1,2,5]噻二唑(**7**)直接芳基化合成窄带隙的共轭聚合物. 在合成的三个聚合物中, 其中与 **7**

直接芳基化得到的交替共聚物 **139** (Eq. 56)在薄膜晶体管中的性能最佳. 这项工作进一步拓展了直接芳基化合成的高质量半导体聚合物的种类范围.

2015 年, Sommer 等^[52]以联二噻吩 **15** 和溴取代的萘酰亚胺 **11b** 为单体通过直接芳基化聚合得到 **140** (Eq. 57). 所得产物的分子量很高(高达 162000 Da)具有可控性, 避免了同源偶合或者非选择性碳-氢键活化造成的结构缺陷, 具有良好的热学、光学和电学性能, 其场效应晶体管电子迁移率高达 $3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

2015 年, Leclerc 等^[53]通过芳基化聚合反应, 得到了多种包含噻吩单元的聚合物 **147**~**149** (Scheme 8). 其中 **149'** 空穴迁移率高达 $1.17 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 研究表明, 溴代噻吩单元上的保护基足以实现不含保护基噻吩单元的 α 位选择性杂芳基化.

2015 年, Zhang 等^[54]通过直接芳基化聚合第一次合成了基于 DPP 的高迁移率共聚物 **152** (Eq. 58). 在噻吩环的 β 位引进 F 原子, 不仅可以提高直接芳基化的效率, 而且可以降低聚合物的 HOMO 和 LUMO 能级. 其场效

应晶体管在空气中表现出双极性电荷传输行为, 空穴和电子迁移率分别高达 3.40 和 $5.86 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 这项研究表明, 只要单体设计合理, 直接芳基化可高效合成具有高迁移率的聚合物半导体的方法.

2015 年, Shirai 等^[55]直接芳基化合成了以双极性的二噻吩并[3'2':5,6;2'',3'':7,8]萘并[2,3-*c*][1,2,5]噻二唑 (DTNT, **153**) 光伏材料 **155** 和 **156** (Eqs. 59, 60). **155a** 和 **156b** 在最强吸收带较长波长处显示出肩峰. **156a** 和 **156b** 具有低于 1.4 eV 的窄带隙和 -5.43 eV 的低 HOMO

图式 8 聚合物 **147**~**149** 的合成
Scheme 8 Synthesis of polymers **147**~**149**

能量. **155** 在有机光伏电池里表现出 J_{sc} 为 6.98 mA/cm^2 , V_{oc} 为 0.758 V , FF 为 0.52 以及 PCE 为 2.76% . 虽然这种方法并不具有选择性, 不仅在 α 位而且在 β 位反应, 但利用传统的偶合反应却得不到聚合物.

基于噻吩并[3,4-c]吡咯 4,6-二酮(TPD)的材料分子具有相对窄的带隙, 可以作为新型共轭聚合物的构筑单元, 应用于有机太阳能^[56~60]电池和场效应晶体管^[61], 因而基于 TPD 的聚合物受到了越来越多的关注.

2012 年, Leclerc 等^[62]以噻吩并[3,4,c]噻唑 **157** 和 TPD 衍生物 **158** 为单体直接芳基化聚合得到共聚合物 **159**, 虽然收率仅有 41% (Eq. 61). 但这是得到这种聚合物的唯一方法.

2012 年, Leclerc 等^[63]利用直接芳基化聚合方法合成了多种基于 TPD 的同源或伪同源聚合物 **163~167** (Eqs. 62~65), 其电化学和电子器件上的应用工作正在进行中.

Conditions: (i) 2% Herrmann's Pd, 8% tris(*o*-methoxyphenyl)phosphine, 1 equiv. of KOAc, THF (0.25 mol/L)
(ii) the same as for (i) except 2 equiv. of KOAc

同年, Leclerc 等^[64]直接杂芳基化聚合合成了基于 TPD 的共聚物 **170** (Eq. 66). 这将会极大地促进一系列新型光电共轭聚合物的构建与合成.

2013 年, Leclerc 等^[65]用异靛蓝 **171** 分别与 **161b** 和 **171** 单元聚合(Eqs. 67, 68). **171** 和 **161b** 的共聚物 **173** 可以用传统的 Suzuki-Miyaura 条件合成, 但是却没能用此法合成共聚物 **174**. 聚合物 **173** 和 **174** 采用先进的直接芳(杂)基化聚合反应合成. 两种方法得到的聚合物均具有良好的电荷迁移率、低能级和窄带隙.

同年 Leclerc 小组^[66]用吡咯并吡咯二酮(DPP)的衍生物 **127** 分别与 **160b** 和 **171** 直接芳基化聚合, 高产率地

得到了两种共聚物 **175** 和 **176** (Eqs. 69, 70). 所得共聚物均具有较低的 LUMOs, 电子迁移率为 $10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 满足太阳能电池所需的能级和光学性质.

2014 年, Ozawa 等^[67]以 **167** 和四种不同的二卤化芳烃为单体, 采用一种高效的催化剂体系直接芳基化聚合形成共聚物(Eq. 71). 尽管 **177** 与 **169** 已通过 Herrmann 催化体系直接芳基化得到聚合物, 但在这个新的催化体系里钯用量降低到 1/8.

2015 年, Ozawa 等^[68]以噻吩并噻咯 **180** 和 **161b** 为单体直接芳基化聚合, 高产率地得到了一种交替共聚物 **181** (Eq. 72). 尽管直接芳基化聚合很容易形成不溶固

体,但在两种膦配体 **L1** 和 **L2** 的协同作用下,得到了溶解性较好的聚合物,同时有效地避免了一些副反应的发生.

2.2 四氟化苯

四氟化苯中的碳-氢键在直接芳基化中具有高反应活性,而氟化聚合物又具有特殊的性能,因此芳基化聚合反应得到了研究者的关注.

2011年, Kanbara 等^[32]以四氟化苯 **128** 为单体,分别与二溴代芴 **69** 和二溴代咔唑 **73b** 直接芳基化缩聚得到了高纯度的 **182**(数均分子量为 31500 Da)和 **183** (Eqs. 73, 74), 可作为空穴阻挡层, 应用于有机发光二极管^[69].

2013 年, Kuwabara 等^[34]为了扩大微波辅助的直接芳基化, 合成了含噻唑的一种共聚物 **185**, 数均分子量为 48000 Da, 产率高达 99% (Eq. 78).

2014 年, Kuwabara 和 Kanbara 等^[72]以联噻唑为单体, 分别与不同的受体二溴芳烃直接芳基化缩聚制备了六种新型聚合物 **189** 和 **190** (Eqs. 79, 80). 其中二溴芳烃单体中的 Se 原子可能因为与 Pd 配位阻碍了聚合反应, 提高反应温度可避免这个问题. 强的受体单元如苯并氧二唑具有很强的链间相互作用, 导致聚合物的溶解度很差, 烷基链的引入能极大地改善溶解度, 使得分子量高达 49500 Da. 与联噻吩相比, 联噻唑单元能得到高平面

性和高结晶度的聚合物. 联噻唑作为弱供体单元与二溴芳烃强受体单元相结合, 提供了较大的 HOMO-LUMO 能级和基于静电作用的强的链间相互作用, 是一类重要的 n 型半导体聚合物.

2015 年, Kanbara 等^[73]直接芳基化合成了噻吩-噻唑聚合物 **193** 和 **194** (Eqs. 81, 82), 同时也制备了噻唑同源聚合物作为对比. 由于噻唑单元之间强烈的链间相互作用和给受体相互作用, 所得聚合物具有高度的结晶性. 在热处理之后, π - π 堆叠结构可清晰地显现出来, 这为我们设计基于噻唑聚合物高度有序的固态结构提供了借鉴经验.

3 结论与展望

综上所述, 碳-氢键是有机化合物中最基本的化学键, 来源丰富, 碳-氢键活化能减少一些反应步骤、降低废弃物排放、提高原子经济性。过渡金属催化的碳-氢活化已经广泛地用于有机光电材料的合成, 具有广阔的发展前景和科学意义。然而, 仍有一些问题需要进一步解决和完善: (1)该反应的碳-氢键位置选择性较差; (2)常用的导向基团多局限于环氧苄等基团; (3)针对不同底物的催化剂、配体等反应条件仍需继续优化; (4)能否将此反应应用于更多的光电材料的合成以及这些材料的后期衍生化, 也是未来重要的研究方向; (5)钯以外的催化体系需要进一步拓展。

References

- [1] Miyauro, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [2] (a) Babudri, F.; Cicco, S. R.; Farinola, G. M.; Naso, F.; Bolognesi, A.; Porzio, W. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 905.
(b) Bao, Z. N.; Chan, W. K.; Yu, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12426.
- [3] Kowalski, S.; Allard, S.; Zilberberg, K.; Riedl, T.; Scherf, U. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1805.
- [4] Osedach, T. P.; Andrew, T. L.; Bulović, V. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 711.
- [5] Gutekunst, W. R.; Baran, P. S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1976.
- [6] Hofmann, A. W. *Ber.* **1883**, *16*, 558.
- [7] Murahashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6403.
- [8] (a) Ohta, A.; Akita, Y.; Ohkuwa, T.; Chiba, M.; Fukunaga, R.; Miyafuji, A.; Nakata, T.; Tani, N.; Aoyagi, Y. *Heterocycles* **1982**, *31*, 1951.
(b) Marc, S.; Julien, P.; Emmanuelle, S.; Lemaire, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5873.
- [9] Mercier, L. G.; Leclerc, M. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1597.
- [10] Wang, X. C.; Wang, K.; Wang, M. F. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 1846.
- [11] Matsidik, R.; Martin, J.; Schmidt, S.; Obermayer, J.; Lombeck, F.; Nubling, F.; Komber, H.; Fazzi, D.; Sommer, M. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 980.
- [12] Stuart, D. R.; Fagnou, K. *Science* **2007**, *316*, 1172.
- [13] He, C.-Y.; Fan, S.; Zhang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12850.
- [14] Yoon, M. H.; Facchetti, A.; Stern, C. E.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5792.
- [15] Zhang, J.; Chen, W.; Rojas, A. J.; Jucov, E. V.; Timofeeva, T. V.; Parker, T. C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16376.
- [16] Pham, M. V.; Cramer, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3484.
- [17] Delord, J. W.; Nimphius, C.; Wang, H.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 13001.
- [18] Review on the synthesis and reactions of dibenzo- [a,e]pentalenes:
(a) Saito, M. *Symmetry* **2010**, *2*, 950.
(b) Brand, K. *Dtsch. Ber. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3071.
(c) Ballester, M.; Castañer, J.; Riera, J.; Armet, O. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1100.
(d) Zhang, H.; Karasawa, T.; Yamada, H.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3076.
(e) Levi, Z. U.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2796.
(f) Kawase, T.; Konishi, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2653.
(g) Xu, F.; Peng, L.; Orita, A.; Otera, J. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3970.
(h) Jeffrey, J. L.; Sarpong, R. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1969.
(i) Hashmi, A. S. K.; Wietek, M.; Braun, I.; Nösel, P.; Jongbloed, L.; Rudolph, M.; Rominger, F. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 555.
- [19] Maekawa, T.; Segawa, Y.; Itami, K. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2369.
- [20] Zhao, J.; Oniwa, K.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Jin, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10222.
- [21] Kawamata, Y.; Tokui, S.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8867.
- [22] (a) Lafrance, M.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16496.
(b) Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848.
(c) Sun, H. Y.; Gorelsky, S. I.; Stuart, D. R.; Campeau, L. C.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8180.
(d) Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 658.
- [23] Mitamura, Y.; Yorimitsu, H.; Oshima, K.; Osuka, A. *Chem. Sci.*

- 2011, 2, 2017.
- [24] Qian, H. L.; Wang, Z. H.; Y, W.; Zhu, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10664.
- [25] Lv, A.; Puniredd, S. R.; Zhang, J.; Li, Z.; Zhu, H.; Jiang, W.; Dong, H.; He, Y.; Jiang, L.; Li, Y.; Pisula, W.; Meng, Q.; Hu, W.; Wang, Z. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2626.
- [26] Inganas, O.; Zhang, F.; Andersson, M. R. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1731.
- [27] Zhen, Y. G.; Wang, C. R.; Wang, Z. H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1926.
- [28] Zhang, J.; Kang, D.-Y.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21392.
- [29] Liu, S.-Y.; Shi, M.-M.; Huang, J.-C.; Jin, Z.-N.; Hu, X.-L.; Pan, J.-Y.; Li, H.-Y.; Jen, A. K. Y.; Chen, H.-Z. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2795.
- [30] Wang, Q. F.; Takita, R.; Kikuzaki, Y.; Ozawa, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11420.
- [31] Rudenko, A. E.; Wiley, C. A.; Stone, S. M.; Tannaci, J. F.; Thompson, B. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3691.
- [32] Lu, W.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1252.
- [33] Fujinami, Y.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Hayashi, H.; Kanbara, T. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 67.
- [34] Choi, S. J.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 878.
- [35] Sharma, A.; Vacchani, D.; Eycken, V. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 1158.
- [36] Poduval, M. K.; Burrozo, P. M.; Casado, J.; López Navarrete, T. L.; Ortiz, R. P.; Kim, T. H. *Macromolecules* **2013**, *46*, 9220.
- [37] Kuwabara, J.; Nohara, Y.; Choi, S. J.; Fujinami, Y.; Lu, W.; Yoshimura, K.; Oguma, J.; Suenobu, K.; Kanbara, T. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 947.
- [38] Nakabayashi, K.; Mori, H. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 717.
- [39] Morin, P. O.; Bura, T.; Sun, B.; Gorelsky, S. I.; Li, Y.; Leclerc, M. *ACS Macro Lett.* **2014**, *4*, 21.
- [40] Lombeck, F.; Komber, H.; Gorelsky, S. I.; Sommer, M. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 819.
- [41] Nohara, Y.; Kuwabara, J.; Yasuda, T.; Han, L.; Kanbara, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1401.
- [42] Luzio, A.; Fazzi, D.; Nübling, F.; Matsidik, R.; Straub, A.; Komber, H.; Giussani, E.; Watkins, S. E.; Barbatti, M.; Thiel, W.; Gann, E.; Thomsen, L.; McNeill, C. R.; Caironi, M.; Sommer, M. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6233.
- [43] Rudenko, A. E.; Khlyabich, P. P.; Thompson, B. C. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 387.
- [44] Wang, X.; Wang, M. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5784.
- [45] Elsayy, W.; Kang, H.; Yu, K.; Elbarbary, A.; Lee, K.; Lee, J.-S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 2926.
- [46] Sun, M. M.; Wang, W.; Liang, L. Y.; Yan, S. H.; Zhou, M. L.; Ling, Q. D. *Chin. J. Polym. Sci.* **2015**, *33*, 783.
- [47] Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 1061.
- [48] Homyak, P.; Liu, Y.; Liu, F.; Russel, T. P.; Coughlin, E. B. *Macromolecules* **2015**, *48*, 6978.
- [49] Matsidik, R.; Komber, H.; Luzio, A.; Caironi, M.; Sommer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6705.
- [50] Shao, J.; Wang, G.; Wang, K.; Yang, C.; Wang, M. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 6836.
- [51] Wang, K.; Wang, G.; Wang, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 2162.
- [52] Broll, S.; Nübling, F.; Luzio, A.; Lentzas, D.; Komber, H.; Caironi, M.; Sommer, M. *Macromolecules* **2015**, *48*, 7481.
- [53] Pouliot, J. R.; Sun, B.; Leduc, M.; Najari, A.; Li, Y.; Leclerc, M. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 278.
- [54] Gao, Y.; Zhang, X.; Tian, H.; Zhang, J.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6753.
- [55] Nakanishi, T.; Shirai, Y.; Han, L. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4229.
- [56] Zou, Y.; Najari, A.; Berrouard, S.; Beaupre, S.; Aich, B. R.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7595.
- [57] Piliago, C.; Holcome, T. W.; Douglas, J. D.; Woo, C. H.; Beaujuge, P. M.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7595.
- [58] Su, M. S.; Kuo, C. Y.; Yuan, M. C.; Jeng, U. S.; Su, C. J.; Wei, K. H. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3315.
- [59] Gendron, D.; Leclerc, M. *Energ. Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1225.
- [60] Chu, T. Y.; Lu, J.; Beaupre, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J. R.; Wakim, S.; Zhou, J.; Leclerc, M.; Li, Z.; Ding, J.; Tao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4250.
- [61] Guo, X.; Ortiz, R. P.; Zheng, Y.; Hu, Y.; Noh, Y. Y.; Baeg, K. J.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1405.
- [62] Allard, N.; Najari, A.; Pouliot, J.-R.; Pron, A.; Grenier, F.; Leclerc, M. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2875.
- [63] Berrouard, P.; Dufresne, S.; Pron, A.; Veilleux, J.; Leclerc, M. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8167.
- [64] Berrouard, P.; Najari, A.; Pron, A.; Gendron, D.; Morin, P. O.; Pouliot, J. R.; Veilleux, J.; Leclerc, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2068.
- [65] Grenier, F.; Berrouard, P.; Pouliot, J.-R.; Tseng, H.-R.; Heeger, A. J.; Leclerc, M. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1836.
- [66] Pouliot, J. R.; Mercier, L. G.; Caron, S.; Leclerc, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 453.
- [67] Wakioka, M.; Ichihara, N.; Kitano, Y.; Ozawa, F. *Macromolecules* **2014**, *47*, 626.
- [68] Iizuka, E.; Wakioka, M.; Ozawa, F. *Macromolecules* **2015**, *48*, 2989.
- [69] Lu, W.; Kuwabara, J.; Iijima, T.; Higashimura, H.; Hayashi, H.; Kanbara, T. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4128.
- [70] Wakioka, M.; Kitano, Y.; Ozawa, F. *Macromolecules* **2013**, *46*, 370.
- [71] Lu, W.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 3217.
- [72] Kuramochi, M.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Kanbara, T. *Macromolecules* **2014**, *47*, 7378.
- [73] Lu, W.; Kuwabara, J.; Kuramochi, M.; Kanbara, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 1396.

(Lu, Y.)