

直接芳基化缩聚法制备共轭聚合物的研究进展

孙敏敏 周铭露 梁露英 王 维 王 文* 凌启淡*

(福建省高分子材料重点实验室 福建师范大学材料科学与工程学院 福州 350007)

摘要 近年,直接芳基化缩聚法成为一种新的合成方法被应用于制备共轭聚合物当中,并且受到许多研究人员的关注.相比较传统的聚合方法,直接芳基化缩聚法具有合成步骤少、节省时间、单体纯度高、避免有毒物质对人体和环境的危害等优点.基于直接芳基化缩聚反应研究领域的最新进展,综述了直接芳基化缩聚法应用于制备不同类型的共轭聚合物,探讨反应历程中聚合单体类型、反应时间及溶剂效应对直接芳基化缩聚反应的影响,并且通过聚合产物的数据对比分析,得出适合直接芳基化缩聚反应的单体特点.

关键词 直接芳基化缩聚;共轭聚合物;催化体系

Research Progress in Conjugated Polymer Prepared by Direct (Hetero) Arylation Polycondensation

Sun, Minmin Zhou, Minglu Liang, Luying Wang, Wei
Wang, Wen* Ling, Qidan*

(Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract In recent years, polycondensation via direct arylation has become widely recognized as an atom-economic and environmentally friendly method to prepare π -conjugated polymers, which drawing lots of researchers attention. Comparing with traditional cross-coupling reactions, the direct arylation of polymerization has many advantages, such as fewer synthetic steps, less time, higher monomer purity, less harmful substances on human beings and the environment, etc. Herein, the latest progress in direct arylation polycondensation about preparing different types of conjugated polymers was summarized. At the same time, the reaction mechanism of some factors influence on direct arylation polycondensation reaction was explored, including the polymerizable monomer, the reaction time, solvent, etc. The suitable for direct arylation of polycondensation reaction monomer characteristics was gained by comparing the data of polymerization product.

Keywords direct (hetero) arylation polycondensation; conjugated polymers; catalytic system

过渡金属催化下,芳杂环化合物之间通过交叉偶联反应形成新的联苯类化合物的方法被称为直接芳基化法.直接芳基化法在生物活性体^[1]、农药化学品^[2]、有机光电材料^[3]等制备中被广泛的应用.有机金属试剂毒性大、对环境污染严重、稳定性差等缺点促使研究人员寻找一种既经济又环保的合成方法^[4].过去几十年中,利用 Cu^[5], Ni^[6], Pd^[7]等过渡金属络合物催化芳杂环化合物的交叉偶联反应已经广泛的被报道,其中以过渡金属 Pd 络合物为催化剂的合成路线最为成熟.

近年来,许多研究人员尝试将直接芳基化法应用于

聚合物的制备中,形成一种原子经济型和环境友好型的新聚合方法.直接芳基化缩聚反应[Direct (Hetero) Arylation Polymerization, DHAP]是在过渡金属钯催化体系下,含活泼氢原子芳烃单体和含卤原子芳烃单体的交叉缩合反应被称为直接芳基化缩聚反应.该反应的催化循环过程大体上分为三步^[8](Scheme 1):首先是零价的钯与卤代芳烃发生氧化-加成反应生成金属络合物 **A**;然后金属络合物 **A** 与含活泼氢原子的芳烃在碱作用下经过金属化-去质子途径生成金属络合物 **B**;最后金属络合物 **B** 进行还原-消除反应生成缩聚物和零价钯,而零

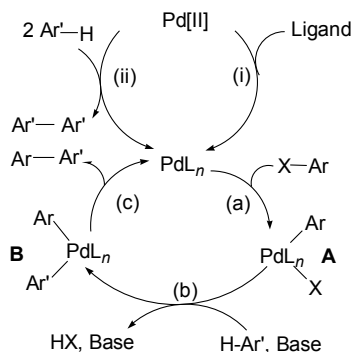
* E-mail: qdliang@fjnu.edu.cn, polywangwen@yahoo.com.cn

Received June 28, 2013; revised July 27, 2013; published online August 16, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60976019, 61250016) and the Education Department Program of Fujian Province A Project (No. JA12069).

国家自然科学基金(Nos. 60976019, 61250016)和福建省教委 A 类项目(No. JA12069)资助项目.

价钯继续进入下一次循环体系中,直到反应结束.空气中的水分和氧气很容易使零价钯催化剂失活,储存和量取比较困难,一般采用二价钯为催化剂.二价钯的催化体系是先将二价钯还原成零价钯,再进入催化循环体系中.将二价钯还原成零价钯的过程有两种,其一是配体作为还原剂将二价钯还原成零价钯;其二是含活泼氢的芳烃作为还原剂将二价钯还原成零价钯,而添加剂在催化循环过程中充当配体的作用^[9]. Mercier 等^[10]详细的探讨了直接芳基化缩聚的机理.



Scheme 1

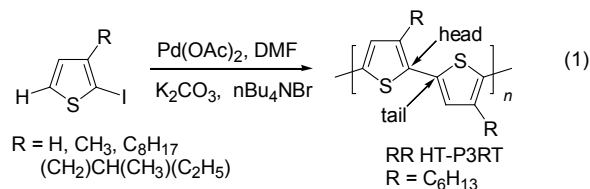
Stille^[11]和 Suzuki^[12,13]偶联聚合法是制备共轭聚合物的常用两种聚合方法.与直接芳基化缩聚法相比较,Stille 和 Suzuki 偶联聚合具有以下缺点:合成单体的步骤多并且耗时、有机锡单体难以纯化和金属有机化合物含有剧毒^[14].如果能克服直接芳基化缩聚反应过程中存在的选择性的问题,那么直接芳基化缩聚法制备共轭聚合物具有替代 Stille 和 Suzuki 偶联聚合法的潜力.本文综述了不同的聚合单体对直接芳基化缩聚反应的可行性及高效性的影响,总结出了适合直接芳基化缩聚反应的单体特点,并且对直接芳基化缩聚法在未来中的应用做了展望.

1 直接芳基化缩聚法制备共轭均聚物

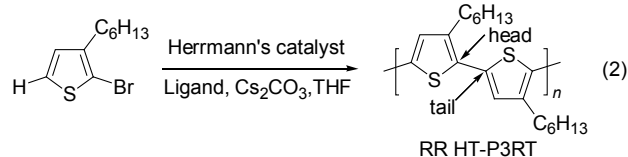
聚 3-己基噻吩(P3HT)是目前研究最多,应用最为广泛的共轭聚合物,其在太阳光区域具有较宽的吸收,吸收带主要位于 400~650 nm 之间,可以作为聚合物太阳能电池中的给体材料.通常制备 P3HT 的方法有很多种,例如:Stille 聚合^[15]、Suzuki 聚合^[16]、FeCl₃ 氧化偶联聚合^[17,18]等.

1999 年, Lemaire 等^[19]利用 Heck 反应制备聚 3-烷基噻吩(P3RTs)[侧链为分别为 H, CH₃, C₈H₁₇ 和 (CH₂)CH(CH₃)(C₂H₅)] (Eq. 1). 此反应是以 2-碘-3-烷基噻吩为单体,其聚合条件为: Pd(OAc)₂ 为催化剂,另外再加入等物质的量的四丁基溴化铵和碳酸钾, DMF 为溶剂, 80 °C 下反应.反应所得的聚合物分子量普遍较低,

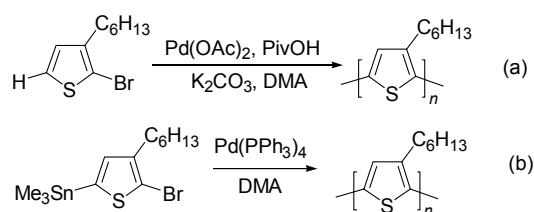
产物的重均分子量(*M_w*)大约在 6000 左右.通过对 3-烷基噻吩(P3RTs)核磁数据分析,在 δ 6.98 处的峰消失,说明合成的聚合物是具有立体规整的头尾连接聚合物(RR HT-P3RTs).



2010 年, Ozawa 等^[20]以 2-溴-3-己基噻吩为原料,采用直接芳基化缩聚制备聚 3-己基噻吩(P3HT) (Eq. 2). 此反应选用 Herrmann 催化剂,三(邻-二甲氨基苯基)膦为配体,在碳酸铯存在下, THF 为溶剂, 125 °C 下反应 24 h. 对所得的产物进行分析,该产物的产率高达 99%,产物的数均分子量为 30600, PDI 约为 1.60, 产物的立体规整度高达 98%, 同样该产物也是区域立体规整的头尾连接聚合物(RR HT-P3HT). 较高的立体规整性使得该聚合物的电导率和空穴迁移率都得到提升,应用于聚合物太阳能电池中使得光电转化效率得到提高.



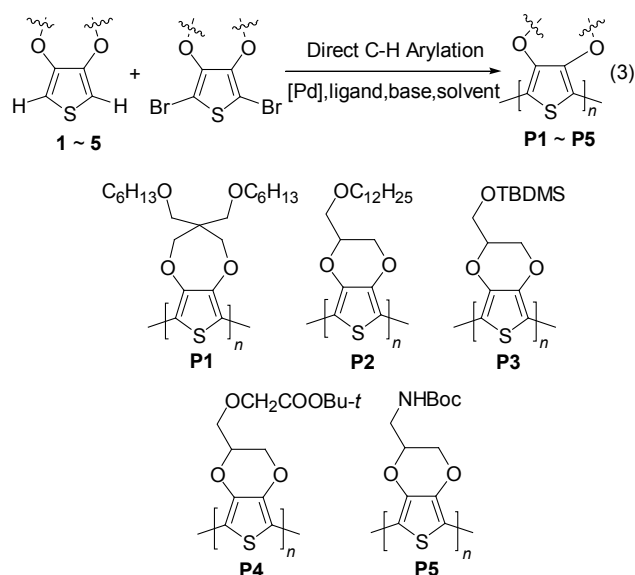
2012 年, Rudenko 等^[21]同样选用 2-溴-3-己基噻吩为单体进行直接芳基化缩聚制备 P3HT (Scheme 2a). 为了探究催化条件对反应的影响, 当此反应所选用以下反应条件: 以 Pd(OAc)₂ 为催化剂, 不含配体, 特戊酸为添加剂, 在碳酸钾存在下, DMA 为溶剂, 70 °C 下反应 72 h, 反应所得产物的产率为 44%, 产物的数均分子量为 14300, 而且产物的立构规整度也下降到 88%. 而采用 Stille 聚合的方法制备 P3HT (Scheme 2b). Stille 聚合产物的产率为 74%, 产物的分子量为 15200, 而且立构规整度达到 97%. 此反应很好地证明反应的催化体系对直接芳基化缩聚的产物起决定性作用.



Scheme 2

噻吩衍生物 3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)是制备聚合

物 PEDOT 的单体. 1991 年德国拜耳公司首次制备出聚噻吩衍生物聚乙撑二氧噻吩(PEDOT), 因为它具有导电率高、环境稳定性好等特点被广泛的应用于有机光电材料的空穴传输层中, 并且已经实现商业化^[22]. 2012 年, Zhao 等^[23]采用 3,4-乙撑二氧噻吩衍生物和 3,4-丙烯二氧噻吩衍生物为含氢单体, 并与两者的溴化单体进行直接芳基化缩聚制备聚合物 **P1~P5** (Eq. 3). 此反应所选用的最佳反应条件为: 以 $\text{Pd}(\text{OAc})(o\text{-Tol})$ 为催化剂, 以三(邻-甲氧基苯基)膦为配体, 不含添加剂, 在碳酸铯存在下, THF 为溶剂, 100 °C 下反应 48 h, 但所得产物的数均分子量均不高, 可能原因是噻吩 3, 4 位烷氧基的给电子作用对 2, 5 位的活性氢有钝化作用. 这些聚合物的紫外-可见吸收光谱的吸收范围在 480~590 nm. 并且这些聚合物都是具有电活性的, 可逆的调节氧化状态和中性状态使该聚合物具有实际应用的潜力.



2 直接芳基化缩聚法制备 D-A 型共轭聚合物

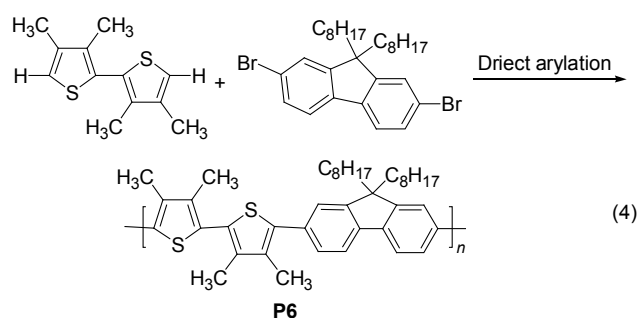
研究数据表明^[24], 在 650 nm 太阳光谱中仅有 22.4% 的光子可以被吸收, 因此降低聚合物带隙是增加聚合物对太阳光谱中光子的吸收的一种有效手段. 为了使聚合物的吸收光谱与太阳光谱更好的匹配, 窄带隙共轭聚合物被应用到光伏电池中. 共聚合物中含有交替出现的给电子单元(donor, D)和缺电子单元(acceptor, A), 电子在这些单元之间形成内部的推拉作用, 而这一作用会显著降低聚合物的带隙, 采用这种给受体单元交替共聚方式设计窄带隙共轭聚合物是目前最常见的思路^[25].

2.1 以噻吩衍生物为聚合单体

以噻吩衍生物作为含有活性氢芳烃单体, 通常噻吩环的 2, 5 位上的氢比 3, 4 位的活泼, 所以直接芳基化缩聚反应通常发生在 2, 5 位. 为了保证缩聚反应的可行性

和高效性, 通常将 3, 4 位上的氢取代, 使其缩聚只能在 2, 5 位进行.

2011 年, Fujinami 等^[26]将 3,3',4,4'-四甲基-联噻吩作为含 H 单体, 与 2,7-二溴-9,9-二辛基芴进行直接芳基化缩聚制备聚合物 **P6** (Eq. 4). 通过改变配体、反应时间和添加剂三种条件研究不同催化体系对直接芳基化缩聚反应的影响. 综合考虑此反应的产率和分子量, 从而得出此反应的最佳的反应条件是: 以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为催化剂, 不含配体, 以特戊酸为添加剂, 在碳酸钾存在下, DMAc 为溶剂, 100 °C 下反应 3 h. 所得产物的产率为 87%, 数均分子量为 35400.



聚合单体中溴化单体对聚合反应的影响也不容忽视. 为了研究不同溴化单体对直接芳基化缩聚反应的影响, 2013 年, Kuwabara 等^[27]以不同的溴化单体与 3,3',4,4'-四甲基-联噻吩进行直接芳基化缩聚制备聚合物 **P6~P13** (Eq. 5). 选用上述制备聚合物 **P6** 时的最佳反应条件制备聚合物 **P6~P13**. 此系列反应对时间的要求比较严格. 反应结果如表 1 所示: 聚合物 **P6** 是在 1.5 h 内完成, 而聚合物 **P7** 反应 3 h, 得到大量的不溶性沉淀. 这是由于 2,7-二溴-9-十八烷基芴的 3, 6 位氢的反应活性较高, 延长反应时间有利于交联产物生成. 缩短反应时间至 1.5 h, 得到的产物没有不溶性沉淀. 对于聚合物 **P8~P10** 而言, 溴化单体没有活性较高的氢和溴原子所处的位置决定了在较短的时间内不会有交联产物生成. 聚合物 **P11** 的制备中, 溴化单体存在的空间位阻效应也阻碍交联产物生成. 聚合物 **P12** 和 **P13** 由于溴化单体具有较长的共轭结构, 而且刚性很强, 作为聚合单体溶解性差是它的弱点. 但该聚合物因其较长的共轭结构, 降低了聚合物的带隙. 虽然聚合物 **P12** 和 **P13** 应用于有机太阳能电池中的光电转化效率很低, 分别为 0.89% 和 0.39%, 但通过对性能参数的测定发现开路电压达到 1.01 eV. 可以看出该类聚合物的应用潜力在于对器件开路电压的提升.

聚合单体中活性氢单体的反应活性对直接芳基化缩聚的影响也值得研究. 2011 年, Fujinami 等^[26]将 3,4-二甲基噻吩与 2,7-二溴-9,9-二辛基芴进行直接芳基化缩

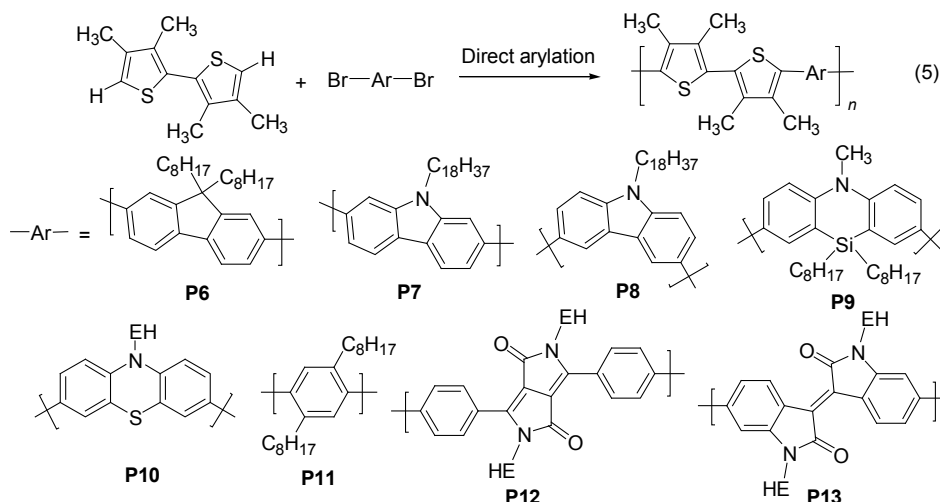


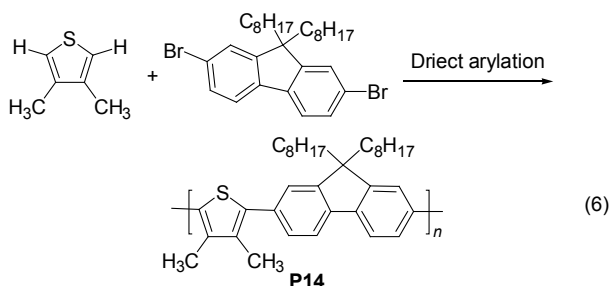
表 1 3,3',4,4'-四甲基-联噻吩和不同的溴化芳烃单体的缩聚反应结果^a

Table 1 The results of the polycondensation 3,3',4,4'-tetramethylthiophene and various dibromoaromatic monomer

Polymer	Time/h	Mn ^b	PDI	Yield ^c /%
P6	3	31800	2.46	91
	1.5	32100	2.34	93
P7	3	32900	5.36	47
	1.5	26000	2.76	96
P8	3	7300	2.13	81
	6	11700	1.93	99
P9	3	19200	2.90	88
	6	27100	2.82	98
P10	3	14400	2.44	86
	6	21000	2.80	98
P11	3	13500	1.95	65
	6	15000	1.69	88
P12	6	18100	2.35	96 ^d
P13	6	11300	2.76	82

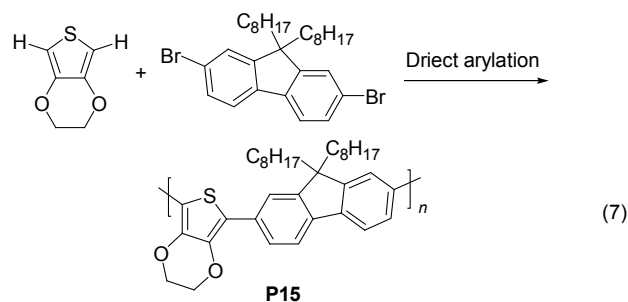
^a 反应条件: 100 °C 下用 Pd(OAc)₂ (2 mol%), PivOH (30 mol%), K₂CO₃ (2.5 equiv.) 在 DMAc 溶剂中; ^b GPC 测定; ^c 用 CHCl₃/MeOH 重结晶; ^d 正己烷和丙酮的溶液进行索氏提取。

聚制备聚合物 P14 (Eq. 6). 此反应选用制备聚合物 P6 的最佳反应条件. 所得产物的产率为 78%, 产物的数均分子量 10700. 从聚合物的分子量来看, 3,3',4,4'-四甲基-联噻吩单体活性氢的反应活性明显高于 3,4-二甲基噻吩。



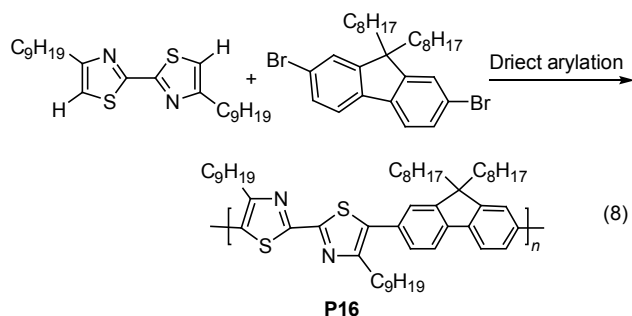
2007 年, Amaladass 等^[28]以 EDOT 为反应底物, 采

用直接芳基化制备 D-A 型小分子化合物, 但是经过多组实验发现合成的产率不高. 2013 年, Yamazaki 等^[29]采用 EDOT 为含活性 H 单体, 2,7-二溴-9,9-二辛基芴为溴化单体进行直接芳基化缩聚制备聚合物 P15 (Eq. 7). 此反应通过改变反应体系中催化剂、反应时间和添加剂来调节最佳反应条件. 实验证明: 在其它反应条件相同时, 不同的添加剂对缩聚反应的影响很大, 弱酸作为添加剂比强酸的催化效果要好. 最终得出最佳反应条件是: 以 Pd(OAc)₂ 为催化剂, 不含配体, 以 1-金刚烷甲酸为添加剂, 2.5 equiv. 的碳酸钾存在下, DMAc 溶剂, 100 °C 下反应 6 h. 所得产物的产率为 89%, 分子量为 39400. 同年, Choi 等^[30]将微波技术应用到此反应中, 在产率保持不变的情况下, 用时 30 min 将产物的分子量提升到 147000.



五元芳杂环化合物噻唑的 2,5 位氢的活性不同限制了其在直接芳基化缩聚中的应用. 2012 年, Lu 等^[31]通过采用联噻唑化合物方式使得 5,5'位的氢活性相同, 并且将 4,4'-二壬基-2,2'-联噻唑与 2,7-二溴-9,9-二辛基芴进行直接芳基化缩聚制备聚合物 P16 (Eq. 8). 通过比较催化剂的用量、配体和反应时间三个因素探讨本缩聚反应的最佳条件, 从产物的产率和分子量的综合考虑, 得出最佳反应条件是: 以 Pd(OAc)₂ 为催化剂(2 mol%), 不含配

体,以特戊酸为添加剂, 2.5 equiv.的碳酸钾存在下,在DMAc溶剂中 100 °C 反应 3 h. 所得产物的产率为 90%,产物的数均分子量为 45900. 而 Lee 等^[32]应用 Suzuki 聚合法制备同类型聚合物,反应 48 h, 所得产物的产率只有 69%, 而且分子量也较低, 为 18400, 说明直接芳基化缩聚法在制备高分子量聚合物时有明显的优势.



为拓展此类含活性氢单体的应用范围, Lu 等^[31]在上述反应的最佳反应条件下, 另外选择四种不同的溴化单体与 4,4'-二壬基-2,2'-联噻唑进行直接芳基化缩聚制备聚合物 **P17**~**P20** (Eq. 9). 在其它反应条件不变的情况下, 通过改变反应时间来探讨最佳反应条件. 反应结果如表 2 所示: 实验产物中含有大量的交联产物生成, 这些交联产物的产生与多余的活泼氢有极大的关系. 通过对聚合单体中所含活泼氢进行 Chemdraw 软件模拟分析, 结果显示: 4,4'-二壬基-2,2'-联噻唑单体为 δ 7.33; 4,4'-二溴联苯单体为 δ 7.66 和 7.53; 1,4-二溴苯单体为 δ 7.49; 1,4-二溴-2,5-二辛基苯为 δ 7.28; 1,4-二溴-2,5-二氟苯为 δ 7.25. 聚合物 **P17** 合成中活泼氢化学位移相差最大, 所以产物中交联产物的含量比聚合物 **P18** 的少. 而聚合物 **P19** 和 **P20** 合成中活泼氢的化学位移相差最小, 因为空间位阻效应和氟原子良好的定位作用致使产物中交联产物的含量相对较少.

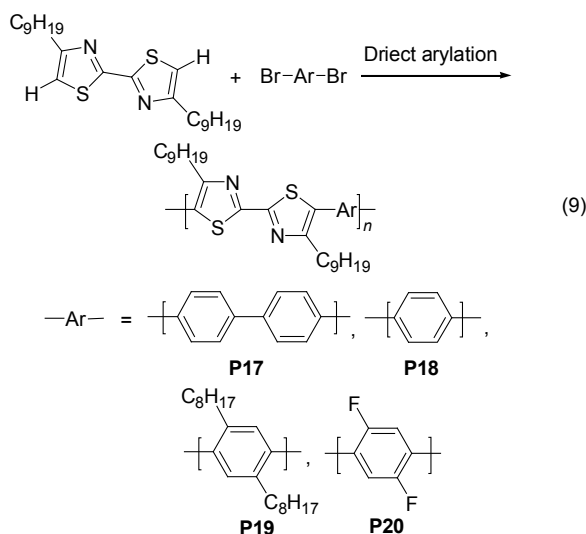


表 2 4,4'-二壬基-2,2'-联噻唑和不同的溴化芳烃单体的缩聚反应结果^a

Table 2 The results of the polycondensation 4,4'-dinonyl-2,2'-bithiazole with dibromoarylene monomer

Polymer	Time/h	Mn ^b	PDI	Yield ^{c,d} /%
P17	3	14700	1.66	70 (16)
	0.17	10000	1.25	87
P18	3	5300	1.29	10 (87)
	0.17	4300	1.16	16 (61)
P19	3	35900	2.89	46 (42)
	0.5	15300	1.63	93
P20	3	13000	4.45	93

^a 反应条件: 100 °C 下用 Pd(OAc)₂ (2 mol%), pivalic acid (30 mol%), K₂CO₃ (2.5 equiv.) 在 DMAc (1.67 mL) 溶液中; ^b GPC 测定; ^c 用 CHCl₃/MeOH 进行重结晶; ^d 括号内数据为在 CHCl₃ 中不溶的质量分数.

2.2 以苯的衍生物为聚合单体

苯环上氢的活性相比较噻吩等五元芳杂环化合物上氢的活性弱, 且氢的数目也较多, 所以直接应用于直接芳基化缩聚中是不可行的. 一般情况下通过连接强的吸电子取代基来减少活性氢的数目, 同时增强氢的活性. 2007 年, Do 和他的同事^[33]采用五氟苯和卤代芳环作为底物, 在过渡金属碘化亚铜催化下进行直接芳基化制备小分子化合物, 所得产物的产率都很高, 这与五氟苯中氢的高活性分不开的.

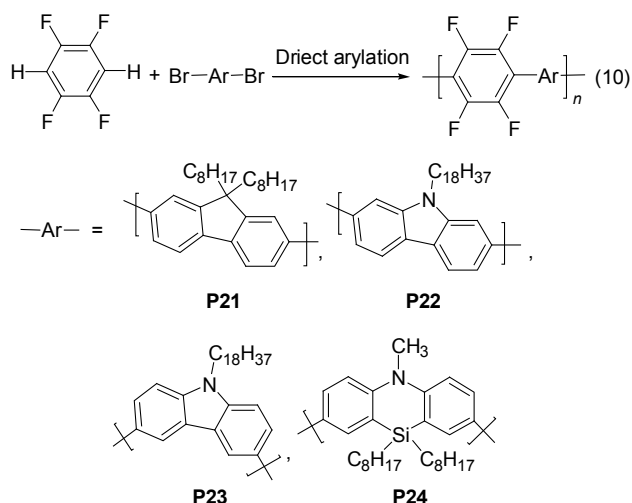
2012 年, Lu 等^[34]以 1,2,4,5-四氟苯为含活性氢单体, 分别与苄、咔唑和二苯并杂氮硅烷溴化单体进行直接芳基化缩聚制备聚合物 **P21**~**P25** (Eq. 10). 反应结果如表 3 所示, 在聚合物 **P21** 的制备过程中, Lu 等^[35]详细探究了直接芳基化缩聚反应在不同条件对聚合反应的影响, 并且得到其最佳反应条件是: 以 Pd(OAc)₂ 为催化剂, P^tBu₂Me-HBF₄ 为配体, 没有添加剂存在, 在 2 equiv. 的碳酸钾存在下, DMAc 为溶剂, 100 °C 下反应 6 h. 因为 2,7-二溴-9,9-二辛基苄单体具有较高的反应活性和区域选择性, 所以产物的产率 81%, 分子量为 31500. 该聚合物的 HOMO 能级很低, 只有 -5.96 eV, 应用在 OLED 的阴极作为空穴阻挡层使得器件在整个电流密度区域的亮度得到显著的增加. 而 Kameshima 等^[36]采用 Suzuki 制备所得产物聚合物 **P21** 的分子量非常低, 仅有 3200.

表 3 1,2,4,5-四氟苯和不同溴化芳烃单体的缩聚反应结果

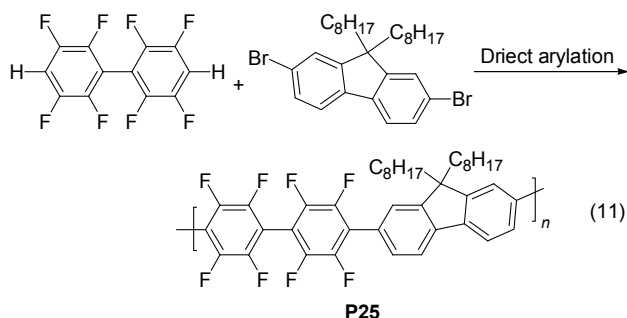
Table 3 The results of the polycondensation of 1,2,4,5-tetrafluorobenzene with various dibromoarylene monomer^a

Polymer	Mn ^b	PDI	Yield ^c /%
P21	31500	3.45	81
P23	8300	1.75	66
P24	12500	1.65	88
P25	43200	2.34	95

^a 反应条件: 100 °C 下用 Pd(OAc)₂ (5 mol%), P(*t*-Bu)₂Me-HBF₄ (10 mol%), K₂CO₃ (2 equiv.) 在 DMAc 溶液中; ^b GPC 测定; ^c 用 CHCl₃/MeOH 重结晶.



聚合物 **P22**~**P25** 同样采用上述反应条件制备。在聚合物 **P22** 制备过程中 2,7-二溴-9-十八烷基咔唑单体 **3**, 6 位含有较高的活性氢, 产物中含有交联产物。聚合物 **P23** 和 **P24** 制备中溴化单体中氢的活性较低, 而且溴原子处在氮原子的对位, 对反应速率具有减弱作用, 较短的时间内没有交联产物生成。将 1,2,4,5-四氟苯单体换成 2,2',3,3',5,5',6,6'-八氟联苯与 2,7-二溴-9,9-二辛基芴进行直接芳基化缩聚制备聚合物 **P25** (Eq. 11)。选用上述同样的反应条件, 所得的聚合物 **P25** 的产率为 95%, 而且分子量也高达 43200。由此可知: 在 2,2',3,3',5,5',6,6'-八氟联苯中八个氟原子的强吸电子作用使 1, 1'位的氢原子很大程度的活化, 使得该产物的产率和分子量都有很大的提高。



2012 年, Wakioka 等^[37]重点研究了溶剂效应对直接芳基化缩聚法制备聚合物 **P21** 的影响。Lu 等所选用的溶剂一般为高极性溶剂, 如 DMF, DMAc 等。而 Masayuki 等选用的溶剂恰恰相反均为低极性溶剂, 如 THF、甲苯等。通过研究催化剂、配体、添加剂和溶剂对反应的影响因素, 得出的最佳反应条件是: 以 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ 为催化剂, 三(邻-甲氧基苯基)膦为配体, 特戊酸为添加剂, 在碳酸铯存在下, THF 为溶剂, 100 °C 反应 24 h。所得产物的产率为 96%, 且产物的分子量高达 347700。分

析溶剂对反应的影响时发现: 在此高效的催化体系下, 高极性溶剂 DMF 或 DMAc 等不利于反应的进行而无产物生成。

上述事实表明, 活性氢单体上含有较多氢原子时, 通常将多余的氢原子取代, 选用吸电子基进行取代后的反应氢活性明显增强。氟原子强的吸电子性和原子半径较小是理想的取代基, 不仅增强了反应氢的活性, 而且也不产生空间位阻效应, 提高反应速率。

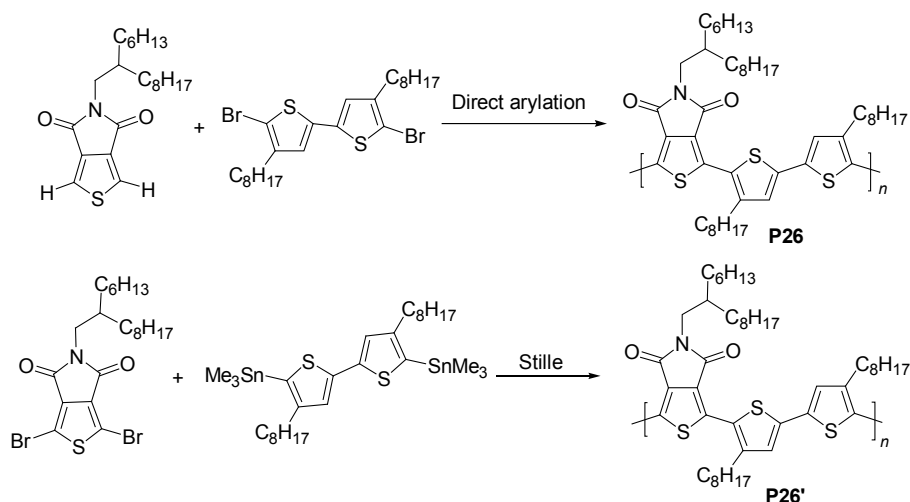
2.3 以噻吩并吡咯二酮衍生物为聚合单体

噻吩并吡咯二酮衍生物在制备 D-A 型共轭聚合物中常被用作受体单元。最新报道, 噻吩并吡咯二酮衍生物被用在有机太阳能电池中光电转化效率达到 7.3%^[38]。同样应用在有机场效应晶体管中空穴迁移率达到 $0.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}^[39]。噻吩并吡咯二酮结构中的亚酰胺基可以定向地作为一个活化基团, 使直接芳基化缩聚只在噻吩的 2, 5 位进行。$

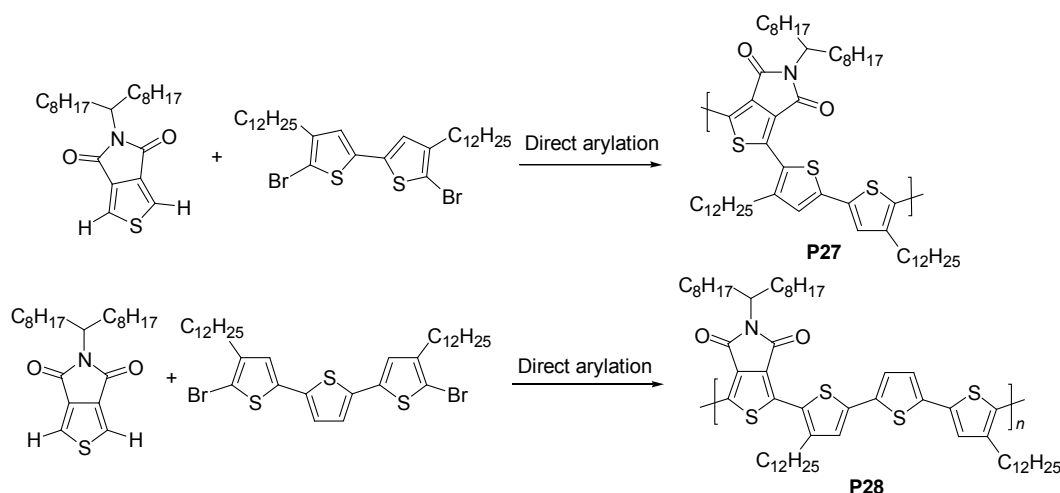
2012 年, Berrouard 小组^[40]以噻吩并吡咯二酮衍生物为受体单元, 以联噻吩衍生物为给体单元分别采用直接芳基化缩聚法和 Stille 聚合合法制备聚合物 **P26** 和 **P26'** (Scheme 3)。对于 Stille 聚合所采用的反应条件是: 以三(二亚苄基丙酮)二钯为催化剂, 三(邻-甲基苯基)膦为配体, 氯苯为溶剂, 130 °C 下反应 48 h, 所得聚合物 **P26'** 的产率为 71%, 产物的数均分子量仅有 9000。而采用直接芳基化缩聚法, 选用的反应条件是: 以 $\text{Pd}(\text{OAc})(o\text{-Tol})$ 为催化剂, 三(邻-甲氧基苯基)膦为配体, 在碳酸铯存在下, 以四氢呋喃作为溶剂, 用封管进行密封, 加热油浴到 120 °C, 保证此反应有压力存在下进行。反应所得聚合物 **P26** 的产率高达 96%, 而且产物的数均分子量也高达 56000。

通过紫外-可见吸收光谱分析聚合物 **P26'** 和 **P26** 的紫外-可见光吸收在氯仿溶液和固体薄膜中的谱图。谱图中可以发现: 在溶液中两者的吸收峰比较相似, 而固体薄膜中聚合物 **P26** 相比较聚合物 **P26'** 有轻微的红移现象, 根据聚合物 **P26** 的最大吸收限值得测得聚合物 **P26** 的带隙约为 1.75 eV 左右。此外, 还对两种聚合物 **P26'** 和 **P26** 进行 DSC 测试。测试结果显示: 聚合物 **P26** 的结晶焓和融化焓都高于聚合物 **P26'** 的结晶焓和融化焓。两种聚合物的结晶焓和融化焓不同表明两者的结晶程度不同, 较高的熔点表明晶体有较高的稳定性, 较高的稳定性很可能和聚合物具有较高的分子量有关。

2012 年, Jo 等^[41]应采用联二噻吩和联三噻吩的衍生物为给体单元, 噻吩并吡咯二酮衍生物为受体单元通过直接芳基化缩聚制备聚合物 **P27** 和 **P28** (Scheme 4)。此反应所选用的反应条件为: 以反式-二(μ -乙酸基)-双[二-(邻-甲基苯基)膦]二钯(II)为催化剂, 三(邻-甲



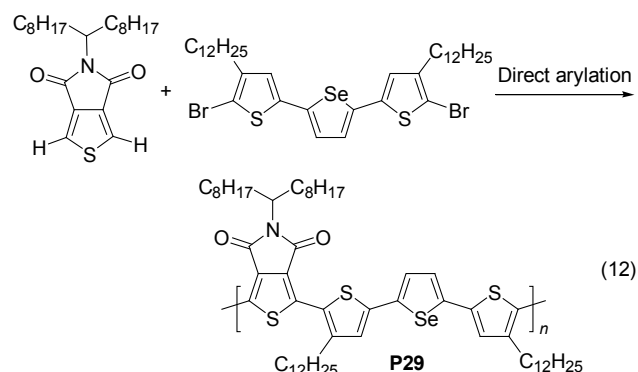
Scheme 3



Scheme 4

氧基苯基)膦为配体, 不含添加剂, 碳酸铯存在下, THF 为溶剂, 120 °C 下反应 22 h, 该反应在密闭体系中, 且在氮气保护下进行, 所得的聚合物 **P27** 的产率为 94%, 分子量为 50000. 聚合物 **P28** 的产率为 92%, 聚合物 **P28** 的分子量为 41000. 这种 D-A 型共轭聚合物的 HOMO 能级为 -5.66 eV, 相比较以前研究的共轭聚合物而言, 这种新型的共轭聚合物的 HOMO 能级较低. 将聚合物 **P27** 和 **P28** 分别与 PC70BM 混合制备聚合物太阳能电池. 所得器件的光电转化效率分别为 1.90% 和 6.10%. 聚合物 **P28** 所制备的器件具有高性能的原因是联三噻吩较长的共轭性链有利于电子的迁移^[42]. 通过紫外-可见吸收光谱可以观察到聚合物 **P28** 在 600 nm 处有一肩峰. 说明在溶液中聚合物已经开始聚集, 聚合物 **P28** 的聚集导致电荷在场效应晶体管中有较高的电子迁移率, 致使该聚合物制备的器件相比较聚合物 **P27** 具有较高的短路电流和填充因子.

2013 年, Wang 等^[43]设计的共轭聚合物 **P29** 与聚合物 **P28** 相似, 不同之处是给体单元中的一个噻吩环被换成硒吩环(Eq. 12). 这种共轭聚合物的 HOMO 能级为 -5.49 eV, 适合应用于太阳能电池作为给体材料. 此制备过程添加了特戊酸其他条件与聚合物 **P28** 相同, 所得聚合物 **P29** 的产率为 94%, 分子量为 36000. 从紫外-可



见吸收光谱中可以看出: 无论是溶液还是固体薄膜, 聚合物 **P29** 相比较聚合物 **P28** 都有红移现象. 将聚合物 **P29** 与 PC70BM 混合制备聚合物太阳能电池, 其器件的光电转化效率为 5.80%.

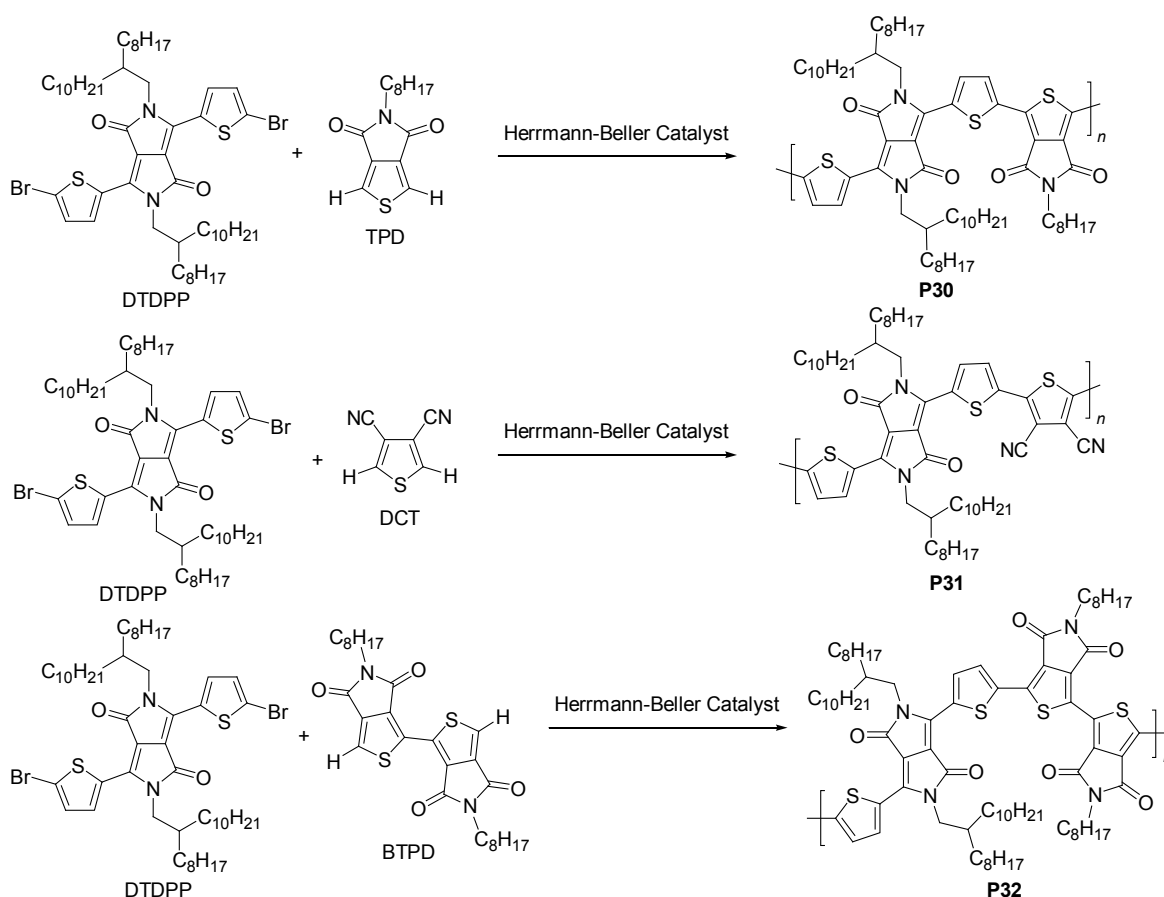
2.4 以二酮吡咯并吡咯衍生物为聚合单体

近年来, 二酮吡咯并吡咯衍生物被应用于双极场效应晶体管和聚合物太阳能电池中. 这是由于以二酮吡咯并吡咯衍生物为共聚单体制备的聚合物具有自组装特性, 从而具有较高的载流子迁移率. 另外, 二酮吡咯并吡咯衍生物是缺电子基团, 它与富电子基团形成的共聚物可以调节共聚物的光学带隙向近红外区域移动^[44].

2013 年, Pouliot 等^[45]将二噻吩二酮吡咯并吡咯 (DTDPP) 衍生物作为溴化单体, 分别与噻吩并吡咯二酮 (TPD)、3,4-二氰基噻吩 (DCT) 和联噻吩并吡咯二酮 (BTPD) 衍生物进行直接芳基化缩聚制备聚合物 **P30~P32** (Scheme 5). 制备聚合物 **P30** 的最佳的反应条件为: 以 Herrmann-Beller catalyst 为催化剂, 三(邻-甲氧基苯基)膦为配体, 特戊酸为添加剂, 在碳酸铯存在下, 甲苯为溶剂, 120 °C 下反应 24 h, 所得产物的产率 75%, 产物的数均分子量为 21000. 相同反应条件下制备聚合物 **P31** 和 **P32**. 分别对两者的产物进行分析发现: 聚合

物 **P31** 和 **P32** 的产率比较相似, 分别为 92% 和 91%. 但聚合物 **P32** 的数均分子量是聚合物 **P31** 的两倍, 分别为 28000 和 14000. 通过循环伏安法对三种聚合物的带隙做了测定, 测定结果显示: 聚合物 **P30~P32** 的带隙分别为 1.32, 1.38 和 1.50 eV. 可见三种聚合物的吸收光谱都在近红外区域, 应用于双极场效应晶体管和有机太阳能电池中具有很大的优势.

2013 年, Guo 等^[46]也将二噻吩二酮吡咯并吡咯 (DTDPP) 衍生物作为共聚单体采用直接芳基化缩聚制备窄带隙材料. 以二酮吡咯并吡咯衍生物为含活性氢单体, 采用不同的溴化单体直接芳基化缩聚制备聚合物 **P33~P41** (Eq. 13). 反应结果如表 4 所示, 首先以 DTDPP 和苯并噻二唑(BT)为共聚单体在不同反应条件下进行直接芳基化缩聚, 结果显示: 上述的高效催化剂和配体对此反应的催化效果不明显, 溶剂在此反应中起着至关重要的作用. 溶剂的作用不是体现在单一的极性溶剂或非极性溶剂, 而是混合溶剂对反应的巨大影响. 探索发现此反应的最佳反应条件是: 以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为催化剂, $\text{PCy}_3 \cdot \text{HBF}_4$ 为配体, 特戊酸为添加剂, 在碳酸钾存在下, 以 $V(\text{DMAc}) : V(\text{二甲苯}) = 1 : 1$ 为溶剂, 110 °C 下反应 24 h. 所得产物产率为 90%, 产物分子量为 23500.



Scheme 5

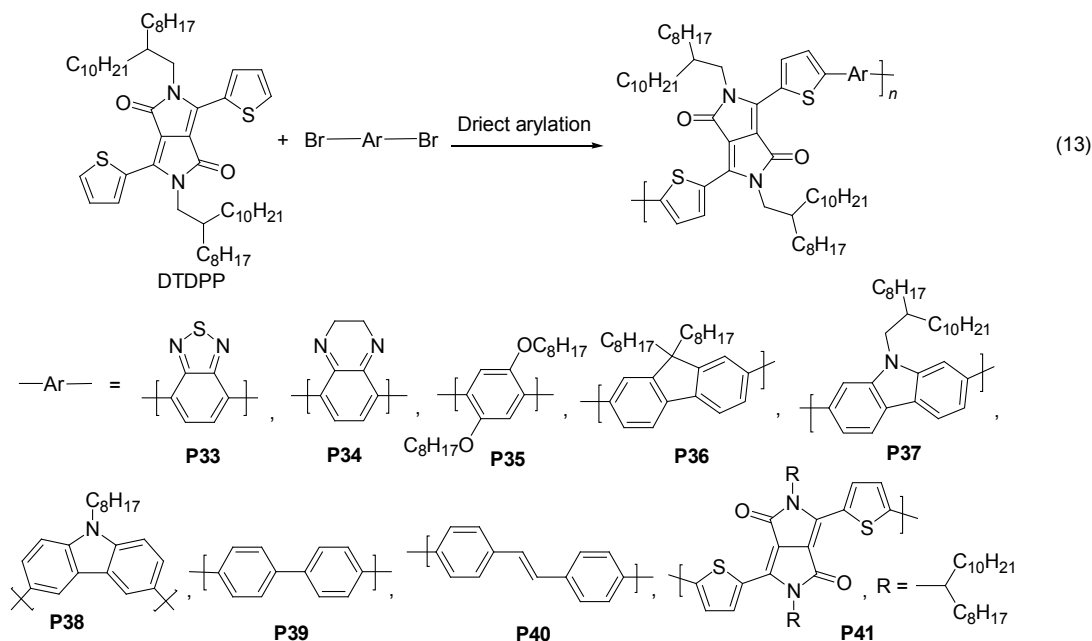


表4 DTDPP与不同的溴化芳烃单体的缩聚反应结果^a
Table 4 The results of the polycondensation of DTDPP with various dibromoaromatic monomer

Polymer	Mn ^b	PDI	Yield ^c /%	E _g ^d /eV	T _d ^e /°C
P33	23500	4.13	90	1.22	400
P34	23500	4.36	92	1.23	386
P35	36700	3.46	94	1.33	388
P36	27700	1.72	35	1.40	397
P37	45000	3.23	90	1.34	411
P38	10200	1.73	91	1.36	393
P39	9500	2.31	45	1.36	414
P40	5500	1.57	52	1.52	356
P41	30200	3.56	43	1.22	392

^a 反应条件: 110 °C下用 Pd(OAc)₂ (5 mol%), Ligand (10 mol%), K₂CO₃ (2.5 equiv.), PivOH (1.0 equiv.)在 *N*(DMA): *N*(二甲苯)=1:1 溶剂中 24 h;
^b GPC 测定; ^c 索氏提取以后用甲醇重结晶; ^d 计算带隙采用公式: E_g=1240/λ_{onset} (eV); ^e 失重 5%时的温度。

Guo 等^[46]以上述的反应条件, 不同的溴化单体与 DTDPP 进行直接芳基化缩聚制备聚合物 P34~P41。聚合物 P34, P35, P37 和 P38 合成中溴化单体的活性较高, 而且没有较高活性氢存在, 故产物中没有交联产物生成, 产率和分子量比较高。聚合物 P36 和 P41 合成中溴化单体的活性较高, 但其中也有活性氢存在, 产物中有交联产物生成, 但分子量比较高。聚合物 P39 和 P40 合成中溴化单体结构中苯环上含有许多较低活性的氢, 但随反应时间延长 DTDPP 单体中的活性氢数目减少, 苯环上氢的碰撞频率增加, 大量的交联产物被生成。而且溴化单体的反应活性也低, 最终产物的产率和分子量都较低。

最后对制备的聚合物分别利用热重分析仪和紫外-可见吸收光谱进行热学和光学特性分析。测试发现: 聚

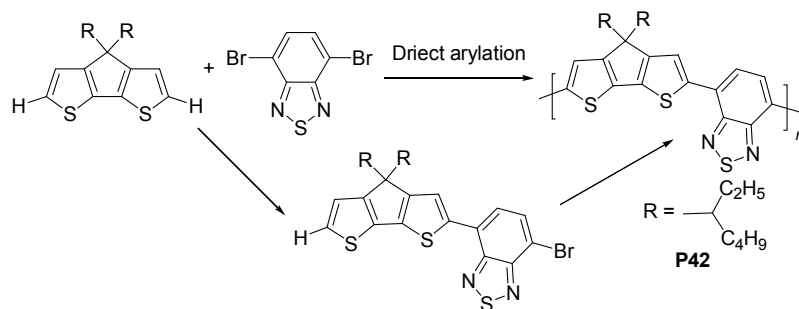
合物 P33~P41 在失重 5%时的温度在 356~414 °C 范围内, 表明聚合物都具有较高的热稳定性。而且聚合物 P33~P41 都处在近红外区域, 最大吸收波长分布在 818~1015 nm 范围内, 表明这些聚合物对太阳光的吸收利用非常强。

2.5 以环戊二烯并二噻吩衍生物为聚合单体

环戊二烯并二噻吩衍生物(CPDT)单体中含有大的共轭结构, 是富电子单元, 在制备 D-A 型聚合物中常作为给体单元。2007 年, Peet 等^[47]报道将 CPDT 与 BT 聚合制备聚合物 PCDTBT, 并且将 PCDTBT 与 PCMB 混合制备成聚合物太阳能器件, 测得光电转化效率为 5.5%。

2012 年, Chang 等^[48]采用 4,4'-二(2-乙基己基)环戊二烯并二噻吩和 4,7-二溴苯并噻二唑进行直接芳基化缩聚制备聚合物 P42 (Scheme 6), 并研究不同反应条件对反应的影响。结果显示, 该反应的最佳条件: Pd(OAc)₂ 为催化剂, 不添加配体, 特戊酸为添加剂, 在碳酸钾存在下, *N*-甲基吡咯烷酮为溶剂, 80 °C下反应 20 h, 所得聚合物的产率为 98%, 产物的分子量为 37700。该产物经过纯化后产率为 76%, 分子量高达 71700。直接芳基化缩聚得到的 P42 分子量分别是 Suzuki 聚合产物^[49]的四倍和 Stille 聚合产物^[50]的二倍, 经过纯化后的聚合物 P42 应用于有机太阳能电池中, 相对于 Suzuki 聚合产物的光电转化效率(PCE)也有所提高。

2011 年, Horie 等^[51]也制备聚合物 PCDTBT。制备方法分为两步: 第一步是将 CPDT 与 BT 制备 D-A-D 型和 D-A-D-A-D 型小分子化合物; 第二步是将这两种小分子化合物分别利用 FeCl₃ 氧化偶联的方法进行聚合。所得产物的分子量高达十万以上。将此方法改进后应用



Scheme 6

在直接芳基化缩聚反应中也是适用的(Scheme 6)。反应所得聚合物的产率为 89%，产物的分子量为 27400。由此可见，直接芳基化缩聚法合成 D-A 型共聚物中，采用溴化后的 D-A 型小分子化合物的自身共聚也是合成 D-A 型聚合物的一种有效手段。

3 结论和展望

综上所述，直接芳基化缩聚反应应用在共轭聚合物制备中具有众多优点，但是直接芳基化缩聚反应本身所存在的缺点也不容忽视。所以在选择聚合单体应该注意以下事项：(1)活性氢单体中的两个氢的活性应该相同。如噻唑；2,5 位的氢活性不同，如果进行直接芳基化缩聚反应只会生成小分子化合物，而不能生成聚合物。(2)活性氢单体中含有较多的氢原子时，可用取代基将活性较低的氢全部取代，只保留活性最高的两个氢原子，如 3,4-二甲基噻吩，EDOT，TPD 等。(3)活性氢单体可以通过连接强的吸电子基将活性氢进一步活化。如四氟苯、八氟联苯等。(4)溴化单体中芳环上尽可能的没有氢原子存在，否则容易形成交联产物。如 1,4-二溴苯、4,4'-二溴联苯等。(5)溴化单体应该有较强的反应活性和选择性。如 2,7-二溴萘、4,7-二溴苯并噻二唑等。(6)还有聚合单体的空间位阻效应和基团定位作用也应该考虑在内。

其次反应的催化体系不是固定的，不同的聚合单体都有其最高效的催化体系。在过渡金属钯的催化下，添加剂、配体、溶剂、反应温度、反应时间对产物的影响是巨大的。这种不固定的催化体系要通过不断地重复实验和数据分析得出最佳的反应条件。所以直接芳基化缩聚被广泛地应用于共轭聚合物的制备还有一定的距离。但直接芳基化缩聚所具有的优势已经吸引大量的研究人员将直接芳基化缩聚研究作为重点，并且对直接芳基化缩聚反应不断的完善。因此，在不久的将来，直接芳基化缩聚将会在制备共轭聚合物中占有重要的地位。

References

[1] Bringmann, G.; Price Mortimer, A. J.; Keller, P. A.; Gresser, M. J.; Garner, J.; Breuning, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5384.

[2] Hatanaka, Y.; Fukushima, S.; Hiyama, T. *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 1711.
 [3] Zhong, C.; He, A.; Guo, R.; Wu, Q.; Huang, H. *Synth. Met.* **2008**, *158*, 33.
 [4] Tamba, S.; Okubo, Y.; Sugie, A.; Mori, A. *Polym. J.* **2012**, *44*, 1209.
 [5] Liu, W.; Bi, Y. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 1041 (in Chinese). (刘伟, 毕艳兰, 有机化学, **2012**, *32*, 1041.)
 [6] Li, Y. Q.; Cao, Y. C.; Ye, X. F.; Zhou, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1538 (in Chinese). (李永清, 曹育才, 叶晓峰, 周慧, 有机化学, **2011**, *31*, 1538.)
 [7] He, T.; Wang, M.; Li, P. H.; Wang, L. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 979.
 [8] Wakioka, M.; Nakamura, Y.; Wang, Q.; Ozawa, F. *Organometallics* **2012**, *31*, 4810.
 [9] Li, J.-J. *Name Reactions: A Collection of Detailed Reaction Mechanisms*, Translated by Rong, G. B., East China University of Science and Technology Press, Shanghai, **2003**, p. 270 (in Chinese). (Jie-Jack Li, 有机人名反应及机理, 荣国斌译, 华东理工大学出版社, 上海, **2003**, p. 270.)
 [10] Mercier, L. G.; Leclerc, M. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1597.
 [11] Martinez-Arranz, S.; Carrera, N.; Albéniz, A. C.; Espinet, P.; Vidal-Moya, A. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3551.
 [12] Song, Y.; Tan, Y. P.; Teo, E. Y. H.; Zhu, C.; Chan, D. S. H.; Ling, Q. D.; Neoh, K. G.; Kang, E. T. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 084508.
 [13] Ling, Q.-D.; Song, Y.; Teo, E. Y. H.; Lim, S.-L.; Zhu, C.; Chan, D. S. H.; Kwong, D.-L.; Kang, E.-T.; Neoh, K.-G. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, G268.
 [14] Facchetti, A.; Vaccaro, L.; Marrocchi, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3520.
 [15] Khlyabich, P. P.; Burkhart, B.; Ng, C. F.; Thompson, B. C. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5079.
 [16] Yokozawa, T.; Suzuki, R.; Nojima, M.; Ohta, Y.; Yokoyama, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 801.
 [17] Deng, H. P.; Wang, J. G.; Zhu, B. S.; Zhu, L. J.; Wang, D. L.; Zhuang, Y.-Y.; Zhu, X. Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 2507 (in Chinese). (邓洪平, 王建国, 朱邦尚, 朱利娟, 王大力, 庄园园, 朱新远, 化学学报, **2012**, *70*, 2507.)
 [18] Wang, W.; Liang, L. Y.; Zhou, M. L.; Sun, M.-M.; Wang, W.; Ling, Q. D. *J. Funct. Polym.* **2013**, *26*, 88 (in Chinese). (王维, 梁露英, 周铭露, 孙敏敏, 王文, 凌启淡, 功能高分子学报, **2013**, *26*, 88.)
 [19] Papillon, J.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5873.
 [20] Wang, Q.; Takita, R.; Kikuzaki, Y.; Ozawa, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11420.
 [21] 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.
- [22] Hong, W.; Xu, Y.; Lu, G.; Li, C.; Shi, G. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1555.
- [23] Zhao, H.; Liu, C.-Y.; Luo, S.-C.; Zhu, B.; Wang, T.-H.; Hsu, H.-F.; Yu, H.-H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7783.
- [24] Kroon, R.; Lenes, M.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W.; De Boer, B. *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 531.
- [25] Li, X. W.; Zhao, B.; Cao, Z. C.; Shen, P.; Tan, S. T. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 2433 (in Chinese).
(李新炜, 赵斌, 曹镇财, 沈平, 谭松庭, 化学学报, **2012**, *70*, 2433.)
- [26] Fujinami, Y.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Hayashi, H.; Kanbara, T. *ACS Macro Lett.* **2011**, *1*, 67.
- [27] Kuwabara, J.; Nohara, Y.; Choi, S. J.; Fujinami, Y.; Lu, W.; Yoshimura, K.; Oguma, J.; Suenobu, K.; Kanbara, T. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 947.
- [28] Amaladass, P.; Clement, J. A.; Mohanakrishnan, A. K. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10363.
- [29] Yamazaki, K.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 69.
- [30] Choi, S. J.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**.
- [31] Lu, W.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 3217.
- [32] Lee, J.; Jung, B. J.; Lee, S. K.; Lee, J. I.; Cho, H. J.; Shim, H. K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1845.
- [33] Do, H.-Q.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1128.
- [34] Lu, W.; Kuwabara, J.; Iijima, T.; Higashimura, H.; Hayashi, H.; Kanbara, T. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4128.
- [35] Lu, W.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1252.
- [36] Kameshima, H.; Nemoto, N.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3143.
- [37] Wakioka, M.; Kitano, Y.; Ozawa, F. *Macromolecules* **2013**, *46*, 370.
- [38] Chu, T.-Y.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J.-R. M.; Wakim, S.; Zhou, J.; Leclerc, M.; Li, Z.; Ding, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4250.
- [39] Guo, X.; Ortiz, R. P.; Zheng, Y.; Kim, M.-G.; Zhang, S.; Hu, Y.; Lu, G.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13685.
- [40] 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.
- [41] Jo, J.; Pron, A.; Berrouard, P.; Leong, W. L.; Yuen, J. D.; Moon, J. S.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1397.
- [42] Li, Y.; Zou, Y. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2952.
- [43] Wang, D. H.; Pron, A.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1297.
- [44] Li, W.; Roelofs, W. C.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13787.
- [45] Pouliot, J.-R.; Mercier, L. G.; Caron, S.; Leclerc, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 453.
- [46] Guo, Q.; Dong, J.; Wan, D.; Wu, D.; You, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 522.
- [47] Peet, J.; Kim, J.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497.
- [48] Chang, S. W.; Waters, H.; Kettle, J.; Kuo, Z. R.; Li, C. H.; Yu, C. Y.; Horie, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1927.
- [49] Kettle, J.; Horie, M.; Majewski, L.; Saunders, B.; Tuladhar, S.; Nelson, J.; Turner, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2011**, *95*, 2186.
- [50] Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Morana, M.; Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Brabec, C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1981.
- [51] Horie, M.; Kettle, J.; Yu, C.-Y.; Majewski, L. A.; Chang, S.-W.; Kirkpatrick, J.; Tuladhar, S. M.; Nelson, J.; Saunders, B. R.; Turner, M. L. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 38.

(Cheng, F.)