

二噻吩并[2,3-*b*:2',3'-*d*]噻吩钯(II) 配合物引发 AB 型苈单体聚合

孙会靛^{a,b} 杨一可^{a,b} 李 晓^a 王 华^{c*} 战宏梅^a 程延祥^{a*}

(^a中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022;

^b中国科学院大学 北京 100039; ^c河南大学纳米材料工程研究中心 河南 开封 475004)

摘 要 5-溴-2-三甲硅基-二噻吩并[2,3-*b*:2',3'-*d*]噻吩(*bt*-DTT-Br)与双(三环己基)膦钯(0)进行氧化加成反应,合成了相应的芳基钯(II)配合物,X光晶体结构分析表明,配合物中心金属离子为平面四方构型,膦配体处于反式位置。该配合物在加热时可以引发 AB 型苈单体聚合,得到一个端基为 *bt*-DTT 的聚苈共轭聚合物。相似端基结构的聚苈可以由 *bt*-DTT-Br 与不同膦配体钯(0)配合物原位生成的芳基钯配合物引发 AB 型苈单体聚合制备。辅助配体为三(邻甲基苯基)膦或三叔丁基膦时,配合物引发的 AB 型苈单体聚合室温下即可进行,并给出单一且端基结构明确的聚苈。基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF)分析证实,聚合物的一个端基是来自芳基钯配合物中的 *bt*-DTT,另一端基为 Br/H 原子或封端基团。凝胶渗透色谱(GPC)分析表明,聚合物相对分子质量随单体与催化剂的投料比增加呈线性增长,聚合反应遵循催化剂转移聚合机理。

关键词 芳基钯配合物;聚苈;催化剂转移聚合;二噻吩并[2,3-*b*:2',3'-*d*]噻吩

中图分类号:O632

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)02-0172-08

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.02.160146

共轭聚合物作为活性层广泛应用于有机光电转换器件中^[1-3],如发射蓝色荧光的聚苈类聚合物因为具有良好的光热稳定性和化学稳定性,成为最具应用潜力的有机半导体光电材料之一^[4-5]。共轭聚合物通常采用过渡金属配合物催化的偶联聚合方法制备,如 Kumada^[6]、Suzuki^[7]和 Negishi^[8]等偶联反应。这类聚合反应遵循逐步聚合机理,很难精确控制聚合物的相对分子质量、相对分子质量分布以及聚合物的链端基结构,而这些是影响器件形貌和载流子传输的主要材料结构因素^[9],并最终决定器件的性能。因此,完善和发展共轭聚合物合成方法对准确分析和理解聚合物结构对性能的影响十分必要。2004年,Iovu等^[10]和 Yokozawa等^[11]同时发现并证明了 Kumada 偶联聚合过程遵循链式聚合机理,得到了相对分子质量分布较小、相对分子质量可控的头尾相接的聚噻吩,由于镍催化活性中心在分子内转移是链式聚合实现的关键,所以称此类链式聚合反应为 Kumada 催化剂转移聚合。

2007年,Yokozawa等^[12]发现,芳基钯(II)配合物催化 AB 型苈单体 Suzuki 偶联聚合同样遵循链式聚合机理,并利用该方法制备了端基结构明确的聚苈,成功地将引发剂中的苯基引入到聚苈链端。这个发现拓宽了催化剂转移聚合反应的应用范围,利用该方法可以合成端基为各种不同功能基团的聚苈类共轭聚合物^[13-16]。前期工作^[17-18]中,我们课题组利用 Suzuki 催化剂转移聚合方法合成了链端为三芳胺或链中为二苯醚的聚苈类共轭聚合物,并发现辅助配体在催化剂转移聚合过程中影响聚合反应活性和聚合物结构。由于经典催化剂转移聚合反应中使用的叔丁基膦芳基钯(II)配合物配位不饱和,易于氧化而分解,使得聚合操作困难,因此合成稳定的、含不同功能基团的芳基钯(II)配合物并研究其在催化

2016-04-11 收稿,2016-06-07 修回,2016-06-08 接受

国家自然科学基金资助(21174141,51303172,21404101)

通讯联系人:程延祥,研究员;Tel:0431-85262106;Fax:0431-85262572;E-mail:yanxiang@ciac.ac.cn;研究方向:功能配合物及偶联聚合

共同通讯联系人:王华,教授;Tel:0371-23897112;Fax:0371-23881358;E-mail:hwang@henu.edu.cn;研究方向:有机合成、有机光电材料、有机光化学

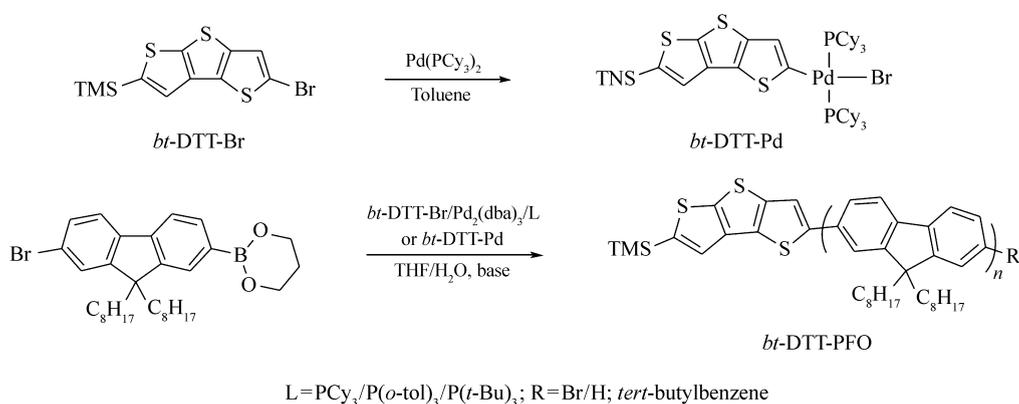
剂转移聚合中的应用、考察功能基团对聚合物性质的影响仍然面临挑战。

二噻吩并[2,3-*b*:2',3'-*d*]噻吩(*bt*-DTT)是6种并三噻吩同分异构体之一^[19]。近年来,以其为建筑模块的分子在螺烯化学^[20-22]和有机场效应晶体管^[23-24]等领域显示出潜在的应用可能。本文以*bt*-DTT为功能芳基基团,通过其溴代物与双(三环己基)膦钯(0)配合物进行氧化加成,合成并成功分离得到了稳定的芳基钯(II)双(三环己基)膦配合物。以该配合物或原位生成的相似钯配合物为催化剂,引发AB型芴单体聚合,探讨了这些配合物引发催化剂转移聚合的反应条件,并获得了端基为*bt*-DTT的聚芴共轭聚合物。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二氯化钯($\geq 99.9\%$, PdCl₂)购于上海久嘉化工有限公司;三环己基膦($\geq 99\%$, PCy₃)、三邻甲基苯基膦($\geq 99\%$, P(*o*-tol)₃)和三叔丁基膦($\geq 99\%$, P(*t*-Bu)₃)购于阿拉丁试剂公司;18-冠-6($\geq 99\%$)和对叔丁基苯硼酸($\geq 99\%$)购于萨恩化学技术有限公司。四氢呋喃(分析纯, THF)和甲苯(分析纯)购于天津市富宇精细化工有限公司,经分子筛干燥, Ar 气保护下,钠/二苯甲酮(分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司)回流至靛蓝色,蒸馏后使用。钯配合物和聚合物 *bt*-DTT-PFO(PFO:9,9-二辛基聚芴)的合成如 Scheme 1 所示,其中聚合单体9,9-二辛基芴-2-溴-7-硼酸(1,3-丙二醇)酯^[25-26], *bt*-DTT-Br 的合成按照文献[20]方法进行。



Scheme 1 Synthetic route of Pd complex and polyfluorene

Bruker AV 400 MHz NMR 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Bruker autoflex III smartbeam MALDI-TOF/TOF 型基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪(德国 Bruker 公司); Waters 515 HPCL Pump 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司); Perkin Elmer LS50B 型荧光光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司); Perkin Elmer Lambda35 型紫外-可见光光度计(美国 Perkin Elmer 公司); Bruker Smart APEX 型单晶衍射仪(德国 Bruker 公司)。

1.2 芳基钯配合物 *bt*-DTT-Pd 的合成

二氯化钯(110 mg, 0.62 mmol)和三环己基膦(870 mg, 3.1 mmol)加入 20 mL 甲苯中, 120 °C 回流至黄色澄清液, 缓慢滴加 5 mL 过量的水合肼, 降至室温, 静置, 取上层澄清的 Pd(PCy₃)₂ 甲苯溶液, 无水硫酸钠干燥后, 加入溶解有 *bt*-DTT-Br(650 mg, 1.86 mmol) 的 20 mL 甲苯溶液, 60 °C 反应 24 h, 浓缩至 5 mL, 加入 3~4 倍乙醚, 静置、析出淡黄色晶体 0.25 g, 产率 40%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 7.34 (s, 1H), 6.71 (s, 1H), 2.16~2.05 (m, 6H), 2.00~1.91 (m, 12H), 1.74~1.61 (m, 30H), 1.13~1.03 (m, 18H), 0.37 (s, 9H); ³¹P NMR(162 MHz, CDCl₃), δ : 22.72 (s)。

1.3 聚合物 *bt*-DTT-PFO 的合成

钯配合物引发聚合, 以 $n(\text{单体})/n(\text{引发剂}) = 30$ 为例, 具体过程为: 将单体 9,9-二辛基芴-2-溴-7-

硼酸(1,3-丙二醇)酯(276.7 mg, 0.5 mmol)、 $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (188.2 mg, 2 mmol)和十八-冠-六(528.6 mg, 2 mmol)溶解于 THF(8 mL)和水(0.6 mL)中,快速导入溶解有 *bt*-DTT-Pd(16.9 mg, 0.017 mmol)的 THF(7 mL)溶液中,75 °C,回流 5 h,室温下加入 HCl(2 mL, 1 mol/L)淬灭,二氯甲烷萃取,无水硫酸钠干燥,浓缩,滴入搅拌的甲醇中,析出絮状沉淀,过滤干燥得目标聚合物。

原位生成的钯配合物引发聚合,以 $n(\text{单体})/n(\text{引发剂}) = 20$ 为例,具体过称为:*bt*-DTT-Br(8.7 mg, 0.025 mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 11.4 mg, 0.0125 mmol)和三环己基膦(14.0 mg, 0.05 mmol)或三(邻甲基苯基)膦(15.2 mg, 0.05 mmol)配体溶解于 THF(7 mL)中,75 °C或室温,反应 1 h。将单体 9,9-二辛基苻-2-溴-7-硼酸(1,3-丙二醇)酯(276.7 mg, 0.5 mmol)、 $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (188.2 mg, 2 mmol)和十八-冠-六(528.6 mg, 2 mmol)溶解于 THF(8 mL)和水(0.6 mL)中,快速导入上述反应体系,75 °C或室温反应 1 h后,室温下加入 HCl(2.0 mL, 1 mol/L)或者对叔丁基苯硼酸(1 mL, 1 mol/L)淬灭,二氯甲烷萃取,无水硫酸钠干燥,浓缩,滴入搅拌的甲醇中,析出橙黄色絮状沉淀,过滤干燥得目标聚合物;或将 *bt*-DTT-Br(8.7 mg, 0.025 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (11.4 mg, 0.0125 mmol)和三叔丁基膦(0.6 mL, 0.06 mmol)溶解到干燥 THF(3 mL)后,室温反应 1 h后,加入 9,9-二辛基苻-2-溴-7-硼酸(1,3-丙二醇)酯(276.7 mg, 0.5 mmol)、磷酸钾溶液(1 mL, 2 mol/L)和干燥 THF(7 mL)组成的单体溶液中,室温继续反应 1 h,加入对叔丁基苯硼酸(1 mL, 1 mol/L)淬灭反应,氯仿萃取,干燥,浓缩,滴入搅拌的甲醇中,析出黄色絮状沉淀,过滤干燥得目标聚合物。

2 结果与讨论

2.1 芳基钯配合物(*bt*-DTT-Pd)合成和晶体结构

三环己基膦为辅助膦配体时, $\text{Pd}(0)$ 配合物与溴代并三噻吩 *bt*-DTT-Br 的氧化加成反应需要加热回流才可以进行,与我们课题组之前报道的结果一致^[17],说明 $\text{Pd}(0)$ 配合物的氧化加成活性主要由膦配体影响。由于 *bt*-DTT-Br 中硫原子能够与钯原子配位, $n(\text{bt-DTT-Br}):n(\text{Pd}(0)) = 1:1$ 或 $1:2$ 时,反应产率较低,产物难以通过重结晶方法纯化。减小摩尔投料比至 $1:3$ 后,粗产物采用氯仿和甲醇扩散结晶方法,可以容易地得到并三噻吩钯配合物淡黄色晶体,晶体收率 40%。配合物晶体在空气中室温下可以稳定存在,¹H NMR 数据表明,配合物含有两个配位的三环己基膦配体。

配合物分子结构经 X 光单晶衍射分析得到进一步证实。如图 1 所示,配合物分子是以钯原子为中心的平面四方构型,围绕中心钯原子的键长和键角与经典芳基钯配合物中的键长和键角相近^[14],2 个三环己基膦配体以反式构型排布,与³¹P NMR 谱图显示的单峰结果一致。*bt*-DTT 并三噻吩环平面近似垂直于 Pd 中心原子与配位原子组成的四方平面,2 个平面的二面角为 89°,由于环己基和叔丁基的位阻

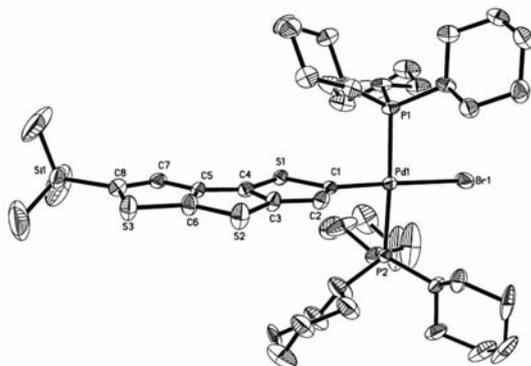


图 1 配合物 *bt*-DTT-Pd 的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of the complex *bt*-DTT-Pd with thermal ellipsoids at 30% probability

H atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths/nm and angles/(°): Pd—C1, 0.2007(7); Pd—P1, 0.23537(19); Pd—P2, 0.23673(19); Pd—Br1, 0.25033(10); C1—Pd1—P1, 90.21(18); C1—Pd1—P2, 90.32(18); P1—Pd1—P2, 172.97(7); C1—Pd1—Br1, 174.18(19); P1—Pd1—Br1, 90.33(6); P2—Pd1—Br1, 89.86(6)

效应,分子间不存在 π - π 相互作用。

2.2 聚合物合成和表征

钯配合物和原位生成的钯配合物引发 AB 型苈单体的聚合结果列于表 1。室温下,以三环己基膦为辅助配体的钯配合物不能有效引发 AB 型苈单体聚合^[16],加热至 75 °C 时,聚合反应可以顺利进行(表 1 entry 1~4)。随单体/引发剂摩尔投料比增加,聚合物相对分子质量逐渐增加,聚合物数均相对分子质

表 1 以 *bt*-DTT-Pd 或 Pd₂(dba)₃/PR₃/*bt*-DTT-Br 为引发剂的催化剂转移聚合

Table 1 Catalyst-transfer polymerization of *bt*-DTT-Pd or Pd₂(dba)₃/PR₃/*bt*-DTT-Br as initiators^a

Entry	Catalyst	$n(\text{monomer})/n(\text{catalyst})$	Temperature/°C	M_n^b	PDI ^b	Yield/%
1	<i>bt</i> -DTT-Pd	30	75	9 700	1.41	49
2	<i>bt</i> -DTT-Pd	25	75	9 100	1.42	45
3	<i>bt</i> -DTT-Pd	20	75	8 400	1.40	52
4	<i>bt</i> -DTT-Pd	15	75	8 200	1.29	87
5	Pd ₂ (dba) ₃ /PCy ₃ / <i>bt</i> -DTT-Br	30	75	9 200	1.68	66
6	Pd ₂ (dba) ₃ /PCy ₃ / <i>bt</i> -DTT-Br	25	75	8 900	1.62	57
7	Pd ₂ (dba) ₃ /PCy ₃ / <i>bt</i> -DTT-Br	20	75	8 300	1.57	61
8	Pd ₂ (dba) ₃ /PCy ₃ / <i>bt</i> -DTT-Br	15	75	8 000	1.55	80
9	Pd ₂ (dba) ₃ /P(<i>o</i> -tol) ₃ / <i>bt</i> -DTT-Br	30	r. t. ^c	13 100	1.60	43
10	Pd ₂ (dba) ₃ /P(<i>o</i> -tol) ₃ / <i>bt</i> -DTT-Br	25	r. t.	12 000	1.54	55
11	Pd ₂ (dba) ₃ /P(<i>o</i> -tol) ₃ / <i>bt</i> -DTT-Br	20	r. t.	10 000	1.48	65
12	Pd ₂ (dba) ₃ /P(<i>o</i> -tol) ₃ / <i>bt</i> -DTT-Br	15	r. t.	9 400	1.44	53
13	Pd ₂ (dba) ₃ /P(<i>t</i> -Bu) ₃ / <i>bt</i> -DTT-Br	30	r. t.	7 100	1.37	45
14	Pd ₂ (dba) ₃ /P(<i>t</i> -Bu) ₃ / <i>bt</i> -DTT-Br	25	r. t.	6 600	1.32	52
15	Pd ₂ (dba) ₃ /P(<i>t</i> -Bu) ₃ / <i>bt</i> -DTT-Br	20	r. t.	5 800	1.21	44
16	Pd ₂ (dba) ₃ /P(<i>t</i> -Bu) ₃ / <i>bt</i> -DTT-Br	15	r. t.	5 400	1.20	50

a. All the polymerizations were carried out in a mixture of THF, aqueous solution of KF and 18-crown-6 at 75 °C for 1 h under argon; b. the polymer molecular mass was determined by GPC analysis calibrated with polystyrene standards, with THF as the eluent with flow rate at 1.0 mL/min; c. r. t.: room temperature.

量 M_n 与投料比基本呈线性关系(图 2)。所有聚合物样品呈现相似的 MALDI-TOF 图样,其中, $n(\text{单体})/n(\text{引发剂}) = 15$ (表 1 entry 4) 所制备聚合物的质谱如图 3 所示。图中 m/z 比为 2679.1、3067.8、3456.4 等一组主峰对应的是一端为 *bt*-DTT、中间为 n 个苈单元、另一端为 Br 原子的聚合物,表明当 *bt*-DTT-Pd 为引发剂时,聚合反应依照催化剂转移聚合机理进行,可以成功地将催化剂中的芳基 *bt*-DTT 引入聚合物起始端,催化剂活性中心在分子内转移并实现链增长,得到端基结构明确的聚合物。但图中同时也存在一些弱峰,每组相邻峰的质/荷比差值均对应于苈单元相对分子质量,预示配合物在高温催化聚合过程中,部分活性中心在还原消除后未沿聚合物主链迁移,而是从主链解离,形成新的聚合活性中心,再次引发聚合,即发生了链转移,生成了新的聚合物^[27-28]。

以三环己基膦为辅助配体、Pd₂(dba)₃ 与 *bt*-DTT-Br 反应,生成的钯配合物不经分离、原位引发 AB 型苈单体聚合时(表 1 entry 8,图 4),除得到一端为 *bt*-DTT、另一端为溴原子的聚苈外,聚合产物中同时存在一端为 *bt*-DTT、另一端为氢原子的聚苈和不能明确归属端基结构的聚合物。*bt*-DTT/H 端基聚苈来自盐酸终止的聚合反应,而端基不确定的聚合物与上述钯配合物引发聚合结果相似,为由于催化活性中

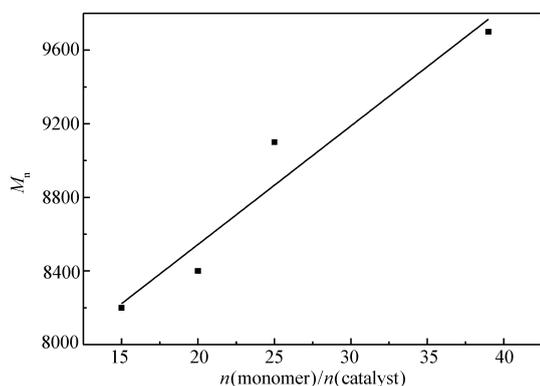


图 2 数均相对分子质量和单体与催化剂摩尔投料比的线性关系

Fig. 2 M_n as a function of $n(\text{monomer})/n(\text{catalyst})$

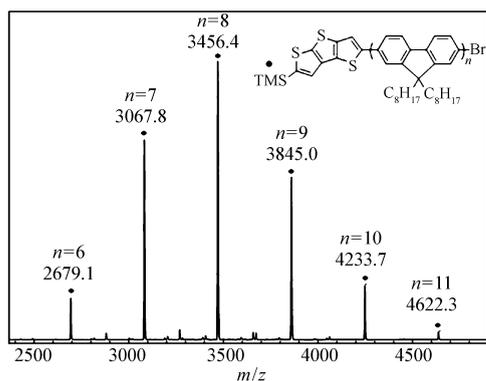


图 3 聚合物(表 1 entry 4)的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱

Fig. 3 MALDI-TOF mass spectrum of the polymer (Table 1 entry 4)

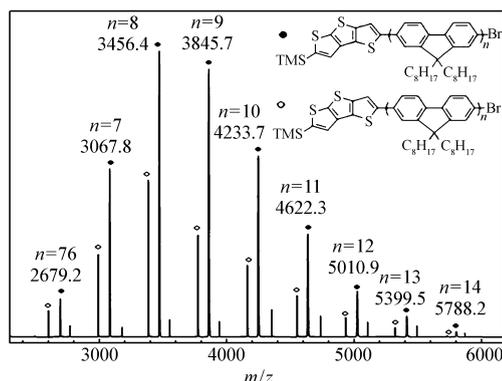


图 4 聚合物(表 1 entry 8)的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱

Fig. 4 MALDI-TOF mass spectrum of the polymer (Table 1 entry 8)

● and ○ represent the polymers with *bt*-DTT/Br and *bt*-DTT/H end groups, respectively

心链转移再次引发聚合生成的聚芴。同样投料比情况下,钯配合物 *bt*-DTT-Pd 与原位生成的钯配合物为引发剂得到聚合物相对分子质量相近,但相对分子质量分布要窄,证实了分离纯化的钯配合物具有更好引发 AB 型芴单体进行催化剂转移聚合的催化性能。

三环己基膦为辅助配体的钯配合物在高温下可以引发 AB 型芴单体进行催化剂转移聚合,但同时高温也使得催化活性中心容易发生解离,并再次引发聚合、生成不明端基结构的聚合物。为了合成单一端基结构的聚芴,基于经典偶联反应中具有强供电子能力或位阻效应的辅助配体可以稳定催化活性中心的工作基础^[29-30],选择三(邻甲基苯基)膦或三叔丁基膦为辅助配体,以原位生成的钯配合物为催化剂,考察了其引发 AB 型芴单体的聚合反应(表 1 entry 9-16)。实验表明,以三(邻甲基苯基)膦或三叔丁基膦为辅助配体、原位生成的钯配合物在室温下即可以引发 AB 型芴单体偶联聚合,其中, Pd₂(dba)₃/P(*o*-tol)₃/*bt*-DTT-Br 催化体系可以制备相对高相对分子质量的聚合物,三叔丁基膦为辅助配体时得到的聚合物具有更窄的相对分子质量分布。聚合物 MALDI-TOF 测试证实,聚合物产物只存在一种端基结构的聚芴,如图 5 所示,聚芴的一个端基为来自钯配合物的 *bt*-DTT、另一端基为封端试剂的叔丁基苯。这些结果表明大位阻辅助配体能够稳定聚合反应过程中的催化活性中心,提高还原消除能力,有利于钯配合物催化 AB 型芴单体实现催化剂转移聚合反应。另外,在以三叔丁基膦为辅助配体时进行的封端实验

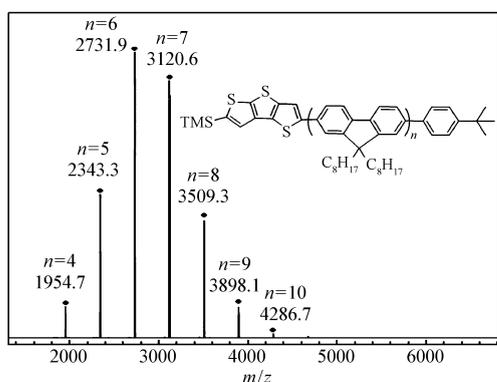


图 5 聚合物(表 1 entry 12)的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱

Fig. 5 MALDI-TOF mass spectrum of the polymer (Table 1 entry 12)

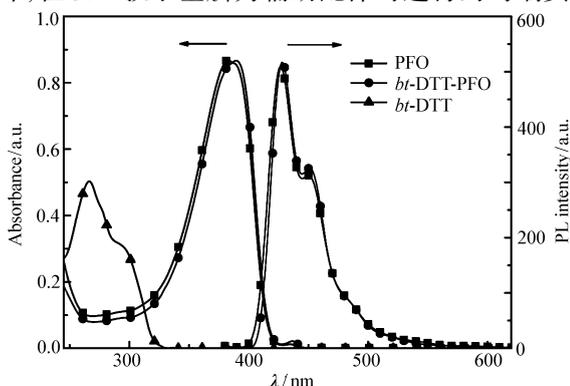


图 6 *bt*-DTT-Br、*bt*-DTT-PFO 和 PFO 的紫外-可见吸收和荧光发射光谱

Fig. 6 UV-Vis absorption and photoluminescence spectra of the *bt*-DTT-Br, *bt*-DTT-PFO and PFO

表明,聚合终止端为含溴活性端基,通过对潜在的末端溴原子封端,可以制备两个端基结构明确的聚茱共轭聚合物。

所制备聚合物在 THF ($c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L) 溶液中的紫外-可见吸收和光致发光光谱如图 6 所示。聚合物展示了与聚茱均聚物 (PFO) 相似的吸收和发射图形,最大吸收和发射峰分别位于 388 和 429 nm,相对于均聚茱稍有红移。由于聚合物中仅含有一个并三噻吩单元 *bt*-DTT,因此,聚合物光谱中没有观察到明显的 *bt*-DTT 吸收峰,说明聚合物中 *bt*-DTT 平面基团主要是与主链茱单元形成了共轭体系。

3 结 论

利用溴代并三噻吩(*bt*-DTT-Br)与钯(0)三环己基膦配合物的氧化加成反应,合成了含 *bt*-DTT 基团的芳基钯(II)配合物,该配合物和原位生成的相同配合物可以在加热条件下催化 AB 型茱单体实现催化剂转移偶联聚合,但高温易使催化活性中心从聚合链增长端解离并再次引发聚合,生成不明端基的聚合产物。以三(邻甲基苯基)膦或三叔丁基膦为辅助配体,*bt*-DTT-Br 与钯(0)配合物原位生成的催化体系,室温下即可引发 AB 型茱单体进行催化剂转移聚合,合成单一端基结构的聚茱。聚合物 MALDI-TOF 质谱分析证实,聚合物的一个端基为来自钯配合物催化剂的芳基基团 *bt*-DTT,另一端基为潜在溴原子经封端后的叔丁基苯。该工作表明,通过合适的催化体系、特别是使用稳定的三(邻甲基苯基)膦为辅助配体,可以合成端基结构明确的共轭聚合物,为有效引入端基功能基团共轭聚合物的制备提供了新途径。

参 考 文 献

- [1] CHEN Lei, CHENG Yanxiang, XIE Zhiyuan, *et al.* Red Electroluminescent Polyfluorenes Containing D-A Type Naphthiadiazole and Benzoselenadiazole[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2011, **28**(11):1229-1238 (in Chinese).
陈磊,程延祥,谢志元,等. 聚茱主链含 D-A 型萘并噻二唑和苯并硒二唑衍生物的红光高分子发光材料[J]. *应用化学*, 2011, **28**(11):1229-1238.
- [2] LI Zidong, ZHAO Xiaoli, YANG Xiaoni. Advance on Device Thermal Stability of Polymer Solar Cells[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2016, **33**(1):1-17 (in Chinese).
李自东,赵小李,杨小牛. 聚合物太阳能电池器件热稳定性的研究进展[J]. *应用化学*, 2016, **33**(1):1-17.
- [3] LI Jing, FU Hongwei, HU Pan, *et al.* Amphiphatic Palladium Complexes with Polyethoxylated Groups and Their Application in Synthesis of Poly(9,9-dioctylfluorene)[J]. *Acta Polym Sin*, 2013, (9):1143-1150 (in Chinese).
李静,付宏伟,胡盼,等. 低聚乙氧基醚链修饰的两亲性钯化合物及催化合成聚茱[J]. *高分子学报*, 2013, (9):1143-1150.
- [4] BIAN Chunlei, JIANG Guoxin, CHENG Yanxiang, *et al.* Poly(Aryl Ether)s for Efficient White Electroluminescence with Simultaneous Bicolor Emission[J]. *Acta Polym Sin*, 2012, (3):334-343 (in Chinese).
卞春雷,江国新,程延祥,等. 基于聚芳醚的双色白光聚合物的合成与光物理及电致发光性能[J]. *高分子学报*, 2012, (3):334-343.
- [5] Bernius M T, Inbasekaran M, O'Brien J, *et al.* Progress with Light-emitting Polymers[J]. *Adv Mater*, 2000, **12**(23):1737-1750.
- [6] Knappe C E I, Wangelin A J V. 35 Years of Palladium-catalyzed Cross-coupling with Grignard Reagents: How Far Have We Come[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, **40**(40):4948-4962.
- [7] Amarajothi D, Asiri A M, Hermenegildo G. Metal-Organic Frameworks Catalyzed C-C and C-Heteroatom Coupling Reactions[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, **44**(7):1922-1947.
- [8] Sellars J D, Steel P G. Transition Metal-catalysed Cross-coupling Reactions of P-Activated Enols[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, **40**(10):5170-5180.
- [9] Kappaun S, Scheiber H, Trattng R, *et al.* Defect Chemistry of Polyfluorenes; Identification of the Origin of "Interface Defects" in Polyfluorene Based Light-emitting Devices[J]. *Chem Commun*, 2008, **41**(41):5170-5172.
- [10] Sheina E E, Liu J S, Iovu M C, *et al.* Chain Growth Mechanism for Regioregular Nickel-initiated Cross-coupling Polymerizations[J]. *Macromolecules*, 2004, **37**(10):3526-3528.

- [11] Yokoyama A, Miyakoshi R, Yokozawa T. Chain-growth Polymerization for Poly(3-Hexylthiophene) with a Defined Molecular Weight and a Low Polydispersity[J]. *Macromolecules*, 2004, **37**(4):1169-1171.
- [12] Yokoyama A, Suzuki H, Kubota Y, *et al.* Chain-growth Polymerization for the Synthesis of Polyfluorene *via* Suzuki-Miyaura Coupling Reaction from an Externally Added Initiator Unit[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(23):7236-7237.
- [13] Fischer C S, Baier M C, Mecking S. Enhanced Brightness Emission-tuned Nanoparticles from Heterodifunctional Polyfluorene Building Blocks[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**(3):1148-1154.
- [14] Zhang, H H, Hu Q S, Hong K. Accessing Conjugated Polymers with Precisely Controlled Heterobifunctional Chain Ends *via* Post-polymerization Modification of the OTf Group and Controlled Pd(0)/*t*-Bu₃P-catalyzed Suzuki Cross-coupling Polymerization[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(51):14869-14872.
- [15] Elmaleh E, Biedermann F, Johnson K, *et al.* Synthesis and Photophysics of Fully π -Conjugated Heterobis-functionalized Polymeric Molecular Wires *via* Suzuki Chain-growth Polymerization[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(42):17769-17777.
- [16] Yokozawa T, Ohta Y. Transformation of Step-growth Polymerization into Living Chain-growth Polymerization[J]. *Chem Rev*, 2016, **116**(4):1950-1968.
- [17] Fu H W, Li J, Zhang Z L, *et al.* Synthesis of Novel Polyfluorene with Defined Group in the Center Using Aryl Dipalladium Complex as an Initiator[J]. *J Organomet Chem*, 2013, **738**(15):55-58.
- [18] Zhang Z L, Hu P, Li X, *et al.* Investigation of Suzuki Miyaura Catalyst-transfer Polycondensation of AB-Type Fluorene Monomer Using Coordination-saturated Aryl Pd(II) Halide Complexes as Initiators[J]. *J Polym Sci Polym Chem*, 2015, **53**(12):1457-1463.
- [19] Wang Y G, Wang Z H, Zhao D F, *et al.* Efficient Synthesis of Trimethylsilyl-Substituted Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*d*]thiophene, Tetra[2,3-thienylene] and Hexa[2,3-thienylene] from Substituted [3,3']Bithiophenyl[J]. *Synlett*, 2007, **3**(15):2390-2394.
- [20] Sun H L, Shi J W, Zhang Z L, *et al.* Synthesis and Structure of Bull's Horn-shaped Oligothiophenoacene with Seven Fused Thiophene Rings[J]. *J Org Chem*, 2013, **78**(12):6271-6275.
- [21] Wang Z H, Shi J W, Wang J, *et al.* Syntheses and Crystal Structures of Benzohexathia[7]Helicene and Naphthalene Cored Double Helicene[J]. *Org Lett*, 2010, **12**(3):456-458.
- [22] Li C L, Shi J W, Xu L, *et al.* Syntheses and Crystal Structures of Fused Thiophenes: [7]Helicene and Double Helicene, a D₂-Symmetric Dimer of 3,3'-Bis(Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*d*]Thiophene)[J]. *J Org Chem*, 2009, **74**(1):408-412.
- [23] Yi W J, Zhang S, Sun H L, *et al.* Isomers of Organic Semiconductors Based on Dithienothiophenes: The Effect of Sulphur Atoms Positions on the Intermolecular Interactions and Field-effect Performances[J]. *J Mater Chem C*, 2015, **3**(3):10856-10861.
- [24] Shi J W, Li Y B, Jia M, *et al.* Organic Semiconductors Based on Annelated Boligothiophenes and Its Application for Organic Field-effect Transistors[J]. *J Mater Chem*, 2011, **8**(44):17612-17614.
- [25] Zhang Z J, Tian H K, Liu Q, *et al.* Synthesis of Fluorene-based Oligomeric Organoboron Reagents *via* Kumada, Heck, and Stille Cross-coupling Reactions[J]. *J Org Chem*, 2006, **71**(11):4332-4335.
- [26] Lin S T, Tung Y C, Chen W C, *et al.* Synthesis, Structures and Multifunctional Sensory Properties of Poly[2,7-(9,9-Dihexylfluorene)]-block-Poly[2-(Dimethylamino)Ethylmethacrylate] Rod-coil Diblock Copolymers[J]. *J Mater Chem*, 2008, **18**(33):3985-3992.
- [27] Zhang H H, Xing C H, Hu Q S, *et al.* Controlled Pd(0)/*t*-Bu₃P-catalyzed Suzuki Cross-coupling Polymerization of AB-type Monomers with PhPd(*t*-Bu₃P)I or Pd₂(dba)₃/*t*-Bu₃P/ArI as the Initiator[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(32):13156-13159.
- [28] Yokozawa T, Suzuki R, Nojima M, *et al.* Precision Synthesis of Poly(3-Hexylthiophene) from Catalyst-transfer Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2011, **32**(11):801-806.
- [29] GUO D C, SHENG H Q. Preferential Oxidative Addition in Palladium(0)-catalyzed Suzuki Cross-coupling Reactions of Dihaloarenes with Arylboronic Acids[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **36**(48):10006-10007.
- [30] Weber S K, Frank G, Ullrich S. Preferential Oxidative Addition in Suzuki Cross-coupling Reactions Across One Fluorene Unit[J]. *Org Lett*, 2006, **8**(18):4039-4044.

Polymerization of AB-Type Fluorene Monomer Using Pd(II) Complexes Based on Dithieno[2,3-*b*:2',3'-*d*]thiophene as Initiators

SUN Huiliang^{a,b}, YANG Yike^{a,b}, LI Xiao^a, WANG Hua^{c*}, ZHAN Hongmei^a, CHENG Yanxiang^{a*}

(^aState Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^bUniversity of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China;

^cResearch Center of Nano Materials and Engineering, He'nan University, Kaifeng, He'nan 475004, China)

Abstract Aryl palladium complex (*bt*-DTT)Pd(PCy₃)₂Br was synthesized by oxidative addition of 5-bromo-2-trimethylsilylanyl-dithieno[2,3-*b*:2',3'-*d*]thiophene (*bt*-DTT-Br) to bis(tericlohexylphosphine) palladium (Pd(PCy₃)₂). X-ray crystal structure analysis reveals that the complex adopts a nearly square-planar geometry around central Pd atom with the expected trans configuration of the phosphine ligands. The complex can initiate the polymerization of AB-type fluorene monomer under heating conditions to afford the polyfluorene with the defined end group of aryl group *bt*-DTT derived from the complex (*bt*-DTT)Pd(PCy₃)₂Br. The similar conjugated polymers can also be prepared by employing the aryl palladium complexes *in situ* generated from *bt*-DTT-Br/Pd(0)-species as initiators. Polymerization of AB-type fluorene monomers is achieved at room temperature to give the single polyfluorene with the well-defined end groups while initiators are the complexes with the ancillary ligand of *tris*(2-methylphenyl)phosphine (P(*o*-tol)₃) or *tri-tert*-butylphosphine (P(*t*-Bu)₃). Matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight (MALDI-TOF) mass spectra confirm that the polymers bear a *bt*-DTT group at one end and a Br/H atom or end-capping group at the other end. Gel permeation chromatography (GPC) analyses demonstrate that molecular mass of polymers increases linearly with increase of the molar ratio of monomer to catalyst, indicating that the polymerizations proceed through the catalyst-transfer mechanism.

Keywords aryl palladium complexes; polyfluorene; catalyst-transfer polymerization; dithieno[2,3-*b*:2',3'-*d*]thiophene

Received 2016-04-11; Revised 2016-06-07; Accepted 2016-06-08

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21174141, No. 51303172, No. 21404101)

Corresponding author: CHENG Yanxiang, professor; Tel: 0431-85262106; Fax: 0431-85262572; E-mail: yanxiang@ciac.ac.cn; Research interests: functional complex

Co-corresponding author: WANG Hua, professor; Tel: 0371-23897112; Fax: 0371-23881358; E-mail: hwang@henu.edu.cn; Research interests: organic functional materials, synthetic organic chemistry and photochemistry