

低聚乙氧基醚链修饰的两亲性钯化合物及催化合成聚茆*

李 静^{1,2} 付宏伟^{1,2} 胡 盼^{1,2} 张子龙¹ 李 晓^{1**} 程延祥^{1**}

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022) (² 中国科学院大学 北京 100039)

摘 要 合成了一系列不同链长的双低聚乙氧基醚链修饰的三苯基膦,并以此为配体制备了相应的二价钯化合物. 此类化合物在空气中具有良好稳定性,易溶于常用的有机溶剂. 作为单组份催化剂,在无相转移试剂及无需补加膦配体条件下,能够有效催化 Suzuki 缩聚反应. 在甲苯/水聚合体系中,可得到数均分子量(M_n)为 7×10^4 左右的聚茆. 随着乙氧基醚链单元数的增加, M_n 提高至近 1×10^5 . GPC 谱图分析证实,亲水基团的引入使钯化合物具有了明显的两亲性,进而促进了金属转移步骤,使得聚合物分子量得以提高.

关键词 两亲性, 钯化合物, Suzuki 缩聚, 聚茆, 数均分子量

Suzuki 缩聚反应 (SPC) 是合成共轭芳烃聚合物的常用方法之一^[1,2], 于 1989 年由 Schlüter 首次报道^[3]. 相对于小分子 Suzuki 偶联反应的大量改进工作, Suzuki 聚合反应多是采用已商业化的零价钯化合物 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 为催化剂, 在有机溶剂和水组成的两相体系中进行^[4-7]. 零价钯化合物对空气敏感且热稳定性差, 同时反应单体及聚合中间体的油溶性, 使得由无机碱参与的聚合循环过程中、在两相界面发生的金属转移步骤进行困难, 导致链转移或链终止, 使得聚合物分子量往往限制在 $10^3 \sim 10^4$ 范围^[8-11]. 使用水溶性催化剂、相转移试剂或采用均相聚合体系是现有报道中提高分子量的有效方法^[12,13].

在我们的前期工作^[14]中, 通过对膦配体的简单修饰, 引入弱亲水性羧酸基团, 合成了具有自相转移作用的两亲性钯化合物, 亲水和亲油性的相对平衡一方面保证了催化剂在有机相中顺利进行氧化加成, 另一方面使形成的二价钯中间体能够嵌于两相界面, 使水相中的无机碱或硼酸阴离子能够与其顺利反应, 即促进了金属转移步骤, 从而获得高分子量共轭聚合物聚茆. 聚合体系的碱性环境使羧酸基团最终以离子形式存在, 因而这类化合物在四氢呋喃/水体系中表现出更好的催化效果, 聚茆数均分子量接近 6×10^5 . 为了调节化合物两亲性的平衡, 本文中以 1-乙基-(3-二甲基

氨基丙基) 碳酰二亚胺盐酸盐 (EDC·HCl) 为缩合剂, 单羧酸基团取代的三苯基膦与含双聚乙氧基甲基醚链的胺直接缩合, 合成了一系列具有不同链长的双低聚乙氧基醚链修饰的两亲性膦配体, 通过膦配体与 PdCl_2 的配位反应得到与之对应的二价钯化合物, 并考察了这些钯化合物在聚茆合成中的催化性能.

1 实验部分

1.1 化学试剂及纯化

三苯基氯甲烷 (阿拉丁试剂, 97%)、四丁基溴化胺 (TBAB, 阿拉丁试剂, AR)、对甲苯磺酰氯 (TsCl, 百灵威科技, 99%)、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基) 碳酰二亚胺盐酸盐 (EDC·HCl, 百灵威科技, 99%)、二乙醇胺 (阿拉丁试剂, 99%)、双(2-甲氧基乙基) 胺 (百灵威科技, 98%)、乙二醇甲醚 (阿拉丁试剂, 99%)、二乙二醇单甲醚 (阿拉丁试剂, 98%)、三乙二醇单甲醚 (百灵威科技, 98%)、氯化钯 (PdCl_2 , 阿拉丁试剂, 99.9%)、四(三苯基膦) 钯 (百灵威科技, 99.8%)、三乙胺 (NEt_3 , 北京化工厂, AR) 和二氯甲烷 (DCM, 北京化工厂, AR) 直接使用. 聚合所用溶剂甲苯 (北京化工厂, AR) 和四氢呋喃 (THF, 北京化工厂, AR) 经无水无氧处理, 分子筛预干燥后, 在氩气保护下, 钠/二苯甲酮体系回流 4~8 h 至体系呈深

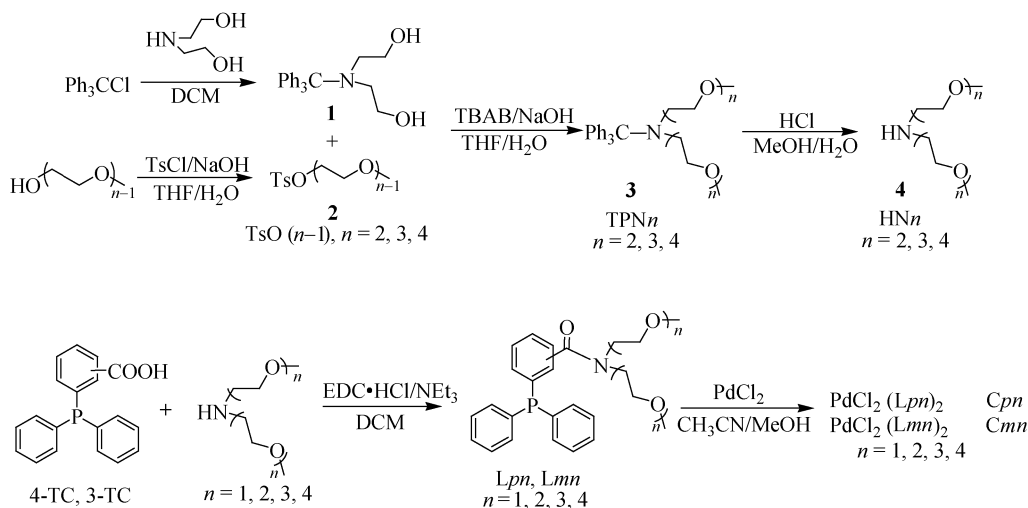
* 2012-12-04 收稿, 2013-01-28 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 21174141, 51073152) 和国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2009CB623600) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: xiaoli@ciac.jl.cn; yanxiang@ciac.jl.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12386

蓝色,蒸馏后使用。

三苯基膦单羧酸取代物(TC)及二(三苯基膦)二氯化钯^[14]、聚合单体 9,9-二辛基苄-2,7-二(丙二醇硼酸酯)^[15]及 9,9-二辛基-2,7-二溴苄^[16]的合成与表征按照文献方法进行。



Scheme 1 Synthesis of ligands and Pd(II) complexes

1.2.1 *N*-(三苯基甲基)二乙醇胺(1)的合成

二乙醇胺(16.8 g, 160 mmol)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)(50 mL)混合后冷却至 0℃。三苯基氯甲烷(22.3 g, 80 mmol)溶于 100 mL DCM 后缓慢滴入上述溶液中,低温下搅拌 24 h,恢复至室温后,乙醚稀释,有机相经水洗数次后,析出大量白色沉淀。DCM/PE 重结晶,得 19.5 g 白色晶体,产率为 70%。¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz, δ): 7.55(d, *J* = 7.2 Hz, 6H), 7.26(t, *J* = 7.6 Hz, 6H), 7.16(t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 3.78(t, *J* = 6.3 Hz, 4H), 2.57(t, *J* = 6.0 Hz, 4H)。

1.2.2 中间体 TsO(*n*-1) (*n* = 2, 3, 4) (2) 的合成

乙二醇单甲醚(110 mmol)、NaOH(13.2 g, 330 mmol)水溶液(60 mL)及 THF(150 mL)混合后置于冰水浴中,缓慢滴加对甲基苯磺酰氯(41.8 g, 220 mmol)的 THF 溶液(150 mL),室温下搅拌 4 h。反应液加入蒸馏水稀释,乙醚萃取,有机相经水洗、无水硫酸钠干燥、过滤后浓缩,得无色油状液体 2,收率为 95%~99%。

TsOCH₂CH₂OMe(TsO1):¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz, δ): 7.78(d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.33(d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 4.13(t, *J* = 4.5 Hz, 2H), 3.55(t, *J* = 4.5 Hz, 2H), 3.28(s, 3H), 2.42(s, 3H)。

1.2 两亲性二价钯化合物的合成

钯化合物合成路线如示意图 1 所示,中间体 1~4 及两亲性配体的合成根据修改的文献^[17]方法进行。

TsO(CH₂CH₂O)₂Me(TsO2):¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz, δ): 7.78(d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.32(d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 4.15(t, *J* = 4.8 Hz, 2H), 3.67(t, *J* = 4.8 Hz, 2H), 3.56(t, *J* = 4.8 Hz, 2H), 3.46(t, *J* = 4.8 Hz, 2H), 3.33(s, 3H), 2.43(s, 3H)。

TsO(CH₂CH₂O)₃Me(TsO3):¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz, δ): 7.76(d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.31(d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 4.12(t, *J* = 4.5 Hz, 2H), 3.65(t, *J* = 4.5 Hz, 2H), 3.59~3.55(m, 6H), 3.51~3.48(m, 2H), 3.33(s, 3H), 2.41(s, 3H)。

1.2.3 中间体 TPN_n (*n* = 2, 3, 4) (3) 的合成

中间体(1)(7 g, 20 mmol)和 TsO(*n*-1) (*n* = 2, 3, 4) (2)(80 mmol)溶于 50 mL THF,搅拌下加入四丁基溴化铵(0.7 g, 2.3 mmol)和 NaOH(45 g, 1125 mmol)组成的水溶液中,回流反应 18 h。恢复室温后,加入蒸馏水稀释,乙醚萃取,有机相经水洗、无水硫酸钠干燥、过滤后浓缩,硅胶柱分离,得无色油状液体 TPN_n,产率为 70%~75%。

TPCN[(CH₂CH₂O)₂Me]₂(TPN2):¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz, δ): 7.50(d, *J* = 8.1 Hz, 6H), 7.24(t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 7.13(t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 3.63(t, *J* = 7.2 Hz, 4H), 3.54~3.49(m, 8H), 3.36(s, 6H), 2.58(t, *J* = 7.2 Hz, 4H)。

TPCN[(CH₂CH₂O)₃Me]₂(TPN3):¹H-NMR

(CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.51 (t, $J = 7.8$ Hz, 6H), 7.29 ~ 2.21 (m, 6H), 7.16 ~ 7.11 (m, 3H), 3.66 ~ 3.52 (m, 20H), 3.37 (s, 6H), 2.62 ~ 2.52 (m, 4H).

TPCN [$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Me}$] $_2$ (TPN4): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.50 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H), 7.23 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 7.13 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 3.64 ~ 3.51 (m, 28H), 3.37 (s, 6H), 2.54 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H).

1.2.4 中间体 HNn ($n = 2, 3, 4$) (4) 的合成

中间产物 TPNn (3) 溶于 40 mL 甲醇, 缓慢滴加至 20 mL 稀盐酸水溶液 (5%) 中, 立即析出白色沉淀, 反应液于室温搅拌 15 min. 过滤除去沉淀物, 将滤液中的甲醇蒸去, 用乙醚萃取, 饱和碳酸钠水溶液洗至中性. 减压蒸馏除去水后, 加入 DCM 室温搅拌 2 h, 滤去未溶解固体, 有机相经无水硫酸钠干燥后过滤并浓缩, 得无色油状产物 HNn (4), 产率为 60% ~ 70%.

$\text{HN}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Me}]_2$ (HN2): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 3.63 (br, 8H), 3.46 (br, 4H), 3.39 (s, 6H), 2.78 ~ 2.74 (m, 4H).

$\text{HN}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Me}]_2$ (HN3): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 3.83 (t, $J = 4.8$ Hz, 4H), 3.67 ~ 3.66 (m, 4H), 3.64 ~ 3.62 (m, 8H), 3.53 ~ 3.52 (m, 4H), 3.36 (s, 6H), 3.16 (t, $J = 4.8$ Hz, 4H).

$\text{HN}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Me}]_2$ (HN4): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 3.62 ~ 3.51 (m, 28H), 3.34 (s, 6H), 2.77 (t, $J = 5.4$ Hz, 4H).

1.2.5 两亲性配体 TNn ($n = 1, 2, 3, 4$) 的合成

4-TC 或 3-TC (1.5 g, 5 mmol) 完全溶解于 20 mL DCM 后, 置于冰水浴中冷却, 加入 $\text{EDC} \cdot \text{HCl}$ (1.4 g, 7.5 mmol), 混合液搅拌片刻后, 加入 NEt_3 (1 mL, 7.5 mmol) 和 HNn (4) (7.5 mmol) 的 DCM 溶液, 抽换气数次, 氩气保护下 0 °C 搅拌 2 h, 恢复室温后继续搅拌 24 h. 反应结束后, 直接硅胶柱分离, 得无色油状产物, 产率为 65% ~ 74%. 所有膦配体在空气中易氧化, 应保存于惰性气体氛围或尽快进行配位反应.

Lp1 : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.39 ~ 7.28 (m, 14H), 3.70 (d, $J = 28.5$ Hz, 4H), 3.48 (d, $J = 30.0$ Hz, 4H), 3.37 (s, 3H), 3.26 (s, 3H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): -5.76 (s); MALDI-TOF (m/z): 422.2 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

Lm1 : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.38 ~ 7.29 (m, 14H), 3.65 (d, $J = 27.6$ Hz, 4H), 3.41 (br, 2H), 3.33 (s, 3H), 3.26 (br, 2H), 3.16 (s, 3H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): -5.47 (s); MALDI-TOF (m/z): 422.2 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

Lp2 : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.40 ~ 7.26 (m, 14H), 3.75 (br, 4H), 3.62 ~ 3.46 (m, 12H), 3.36 (s, 3H), 3.31 (s, 3H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): -5.77 (s); MALDI-TOF (m/z): 510.2 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

Lm2 : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.41 ~ 7.29 (m, 14H), 3.72 (br, 4H), 3.61 ~ 3.43 (br, 12H), 3.36 (s, 3H), 3.35 (s, 3H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): -5.48 (s); MALDI-TOF (m/z): 510.2 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

Lp3 : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.39 ~ 7.29 (m, 14H), 3.75 (br, 4H), 3.64 ~ 3.52 (m, 20H), 3.35 (s, 6H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): -5.81 (s); MALDI-TOF (m/z): 598.2 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

Lm3 : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.39 ~ 7.29 (m, 14H), 3.71 (br, 4H), 3.62 ~ 3.38 (m, 20H), 3.37 (s, 6H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): -5.50 (s); MALDI-TOF (m/z): 598.2 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

Lp4 : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.39 ~ 7.29 (m, 14H), 3.74 (br, 4H), 3.66 ~ 3.51 (m, 28H), 3.36 (s, 6H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): -5.82 (s); MALDI-TOF (m/z): 686.3 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

Lm4 : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.41 ~ 7.28 (m, 14H), 3.70 (br, 4H), 3.64 ~ 3.42 (m, 28H), 3.37 (s, 6H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): -5.51 (s); MALDI-TOF (m/z): 686.3 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

1.2.6 两亲性二价钯化合物 $\text{PdCl}_2(\text{TNn})_2$ ($n = 1, 2, 3, 4$) 的合成

PdCl_2 (0.177 g, 1 mmol) 溶于 30 mL 乙腈, 加入两亲性配体 TN (2 mmol) 的甲醇溶液 (10 mL), 室温下搅拌 0.5 h. 反应液浓缩后, 经甲醇/二氯甲烷重结晶, 得黄色晶体 Cp1 及 Cm1 , 产率分别为 75% 和 76%; 其他钯化合物须经硅胶柱分离, 得黄色液体 Cp2 及 Cm2 , Cp3 及 Cm3 , Cp4 及 Cm4 , 产率在 70% ~ 75% 范围内.

Cp1: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.75 ~ 7.66 (m, 12H), 7.49 ~ 7.38 (m, 16H), 3.75 (br, 4H), 3.65 (br, 4H), 3.50 (br, 4H), 3.41 (br, 4H), 3.37 (s, 6H), 3.22 (s, 6H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): 22.98 (s). $\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{C}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 元素分析计算值(%): C 57.84, H 5.63, N 2.70; 理论值: C 57.97, H 5.59, N 2.55.

Cm1: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.76 ~ 7.68 (m, 10H), 7.61 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H), 7.52 ~ 7.38 (m, 16H), 3.70 (br, 4H), 3.60 (br, 4H), 3.42 (br, 4H), 3.32 (s, 6H), 3.20 (br, 4H), 3.06 (s, 6H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): 23.51 (s). $\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{C}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}$ 元素分析计算值(%): C 58.86, H 5.53, N 2.75, 理论值: C 58.81, H 5.56, N 2.52.

Cp2: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.74 ~ 7.64 (m, 12H), 7.46 ~ 7.38 (m, 16H), 3.75 (br, 8H), 3.63 (br, 4H), 3.51 (br, 12H), 3.42 (br, 8H), 3.37 (s, 6H), 3.28 (s, 6H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): 22.96 (s).

Cm2: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.78 ~ 7.66 (m, 10H), 7.59 (t, $J = 5.1$ Hz, 2H), 7.53 ~ 7.38 (m, 16H), 3.71 (br, 8H), 3.59 (br, 4H), 3.48 ~ 3.41 (m, 10H), 3.34 (br, 10H), 3.30 (s, 12H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): 23.46 (s).

Cp3: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.75 ~

7.64 (m, 12H), 7.47 ~ 7.41 (m, 16H), 3.75 (br, 8H), 3.65 (br, 12H), 3.54 ~ 3.49 (m, 28H), 3.35 (s, 6H), 3.33 (s, 6H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): 22.99 (s).

Cm3: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.77 ~ 7.71 (m, 10H), 7.62 ~ 7.43 (m, 8H), 7.43 (br, 10H), 3.72 (br, 8H), 3.62 ~ 3.46 (m, 40H), 3.36 (s, 12H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): 23.45 (s).

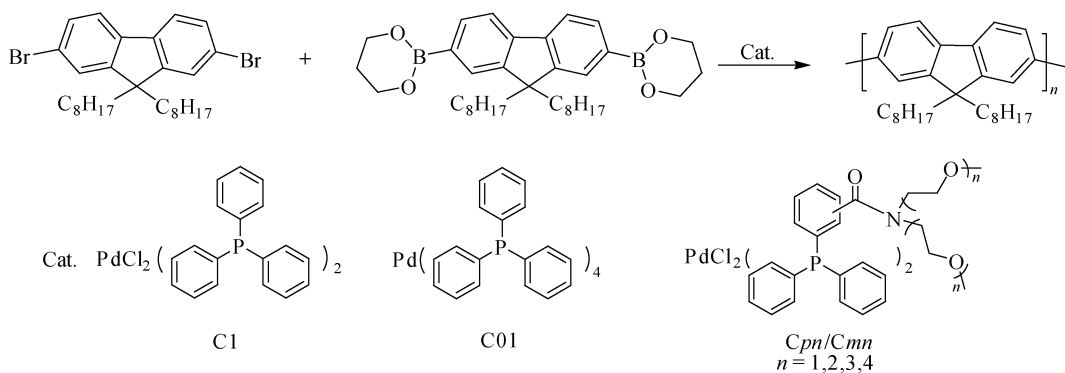
Cp4: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.74 ~ 7.63 (m, 12H), 7.49 ~ 7.38 (m, 16H), 3.74 (br, 8H), 3.63 ~ 3.45 (m, 56H), 3.35 (s, 12H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): 22.99 (s).

Cm4: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.74 ~ 7.68 (m, 10H), 7.56 (t, $J = 5.1$ Hz, 2H), 7.52 ~ 7.37 (m, 16H), 3.69 (br, 8H), 3.62 ~ 3.51 (m, 42H), 3.45 ~ 3.38 (m, 8H), 3.36 (s, 12H), 3.31 (br, 6H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz, δ): 23.45 (s).

所合成的二价钯化合物在空气中可以稳定存在,在常用的有机溶剂如甲苯、THF、DMF 和 DCM 中均可完全溶解. 固态催化剂直接使用,液态催化剂配成一定浓度的溶液后使用.

1.3 聚[2,7-(9,9-二辛基芴)]的合成

聚[2,7-(9,9-二辛基芴)]的合成及纯化方法参照我们以前的工作^[14]进行,聚合反应及催化剂结构如示意图 2 所示.



Scheme 2 Synthesis of model polymer (PFO) and structures of catalysts used

9,9-二辛基芴-2,7-二(丙二醇硼酸酯)(0.2742 g, 0.5 mmol)、9,9-二辛基-2,7-二溴芴(0.2792 g, 0.5 mmol)和 0.15 mmol% 的钯化合物加入 Schlenk 反应瓶并抽换气后,加入 8 mL 甲苯和 2 mL 2 mol/L K_2CO_3 水溶液,于 100 $^\circ\text{C}$ 回流搅

拌反应 12 h;或加入 8 mL 四氢呋喃和 8 mL 2 mol/L K_2CO_3 水溶液,于 80 $^\circ\text{C}$ 回流搅拌反应 12 h;或加入 KF(0.1160 g, 2 mmol)及 18-crown-6(0.5240 g, 2 mmol)后再次抽换气后,加入 6 mL DMF 和 3 mL 甲苯,于 100 $^\circ\text{C}$ 回流搅拌反应 12 h.

反应结束后,冷却至室温,倒入甲醇中,聚合物析出,过滤后溶于氯仿,水洗数次,无水硫酸钠干燥后过滤、浓缩,甲醇中沉降得聚合物产物. 真空烘箱 60 ℃ 干燥 12 h, GPC 表征分子量.

1.4 仪器与表征

¹H-NMR 以 TMS 为内标, ³¹P-NMR 以 85% H₃PO₄ 为外标, 室温下 Bruker AV300 NMR 和 AV400 NMR 核磁共振仪测定 (CDCl₃ 为溶剂). C, H, N 元素含量使用 Bio-Rad Co's 元素分析仪测定. 质谱使用 LDI-1700 型激光飞行质谱仪测定. 聚合物分子量 (*M_n* 和 *M_w*) 及分子量分布 (PDI) 使用 Waters GPC (包括 Waters 410 Different Refractometer 和 Waters 515 HPLC Pump) 表征, 测试条件为 35 ℃、THF 流动相、流速 1 mL/min. 以窄分布聚苯乙烯标准样品为参比 (*M_w* 为 9 × 10³, 3.3 × 10⁴, 1 × 10⁵, 3 × 10⁵, 6 × 10⁵ 和 1.2 × 10⁶, PDI < 1.1).

2 结果与讨论

聚芴及其衍生物具有高效荧光发射, 是一类具有实用价值的蓝光和主体材料. 其合成方法主要是利用四(三苯基膦)钪 (C01) 为催化剂、通过 SPC 反应制备. 为了便于比较, 本文以聚[2, 7-(9, 9-二辛基芴)] (PFO) 为模型聚合物, 考察所设计和制备的钪化合物的催化性能.

2.1 两亲性二价钪化合物在甲苯/水体系中的催化聚合性能

由于共轭芳烃聚合物在甲苯中的溶解性较好, 因此 SPC 聚合反应最常采用的是甲苯/水反应体系. 采用传统的油溶性催化剂 C1 及 C01 在此反应体系中反应 12 h, 得到与文献报道接近的低聚物 (*M_n* = 5 × 10³). 加入相转移试剂 (Aliquat 336) 可以明显改善聚合结果, 反应 48 h 后可得到数均分子量为 7.7 × 10⁴ 的聚合产物, 这些结果与文献[13]报道一致. 使用本工作制备的二价钪化合物为催化剂, 在相同条件下进行聚合反应, 所得结果如表 1 及图 1 所示. 乙氧基醚链单元数 *n* 为 1 时 (Cp1 及 Cm1), 由于其弱的亲水能力, 仅得到与传统油溶性催化剂 C1 及 C01 相近的结果, 未使聚合产物分子量得到明显提高. 当乙氧基醚链单元数 *n* 为 2 时, 以相应钪化合物 Cp2 为催化剂可以使聚合产物分子量较大幅度增加, 达 6 × 10⁴. 乙氧基醚链进一步增长 (Cp3), 数均分子量提高至 7.5 × 10⁴, 与使用相转移试剂 (Aliquat

336) 的聚合结果相近. 含有 4 个乙氧基醚链单元时, 以 Cp4 为催化剂可以使得聚合物数均分子量提高至近 1 × 10⁵. 聚乙氧基醚链间位取代的两亲性催化剂虽然对聚合反应的促进作用不及相应的对位取代化合物般明显, 但催化性能亦然优于传统油溶性催化剂, 以 Cm4 为催化剂可以得到数均分子量近 7 × 10⁴ 的聚芴.

Table 1 Reaction conditions^a, Product molecular weight^b of the polymerization in toluene/water system

Entry	Cat.	<i>M_n</i> × 10 ⁻⁴	<i>M_w</i> × 10 ⁻⁴	PDI
1	C1	0.58	0.59	1.04
2	C01	0.50	0.51	1.02
3 ^c	C1/Aliquat336	7.75	29.95	3.35
4	Cp1	0.88	1.67	1.88
5	Cm1	0.73	1.33	1.81
6	Cp2	6.07	14.40	2.37
7	Cm2	1.05	2.00	1.91
8	Cp3	7.47	27.79	3.72
9	Cm3	3.05	8.29	2.71
10	Cp4	9.72	21.19	2.18
11	Cm4	6.83	40.52	5.93

^aAll polymerization reactions were carried out in toluene (8 mL) and aqueous 2 mol/L K₂CO₃ (2 mL) with monomers (1 mmol) and catalyst (0.15 mol%) at 100 ℃ for 12 h under argon; ^bThe polymer molecular weight was determined by GPC analysis calibrated with polystyrene standards, with THF as the eluent with flow rate at 1.0 mL min⁻¹; ^cPolymerization reaction was carried out in toluene (8 mL) and aqueous 2 mol/L K₂CO₃ (2 mL) with monomers (1 mmol), C1 (0.15 mol%) and Aliquat 336 (20 mg) at 100 ℃ for 48 h under argon.

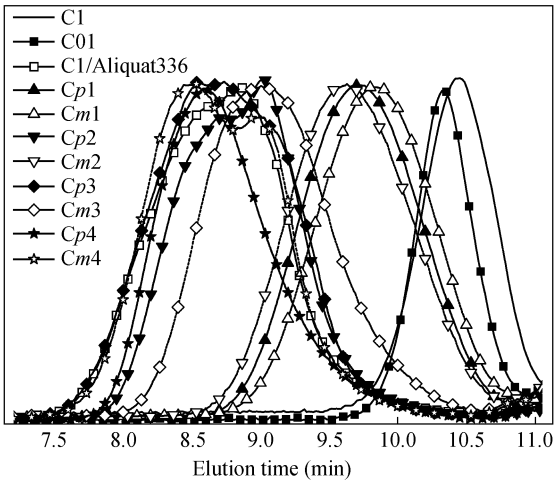


Fig. 1 GPC chromatograms for polymerization runs with different catalysts in toluene/water system

从上述实验结果可以看出, 随着乙氧基醚链单元数 *n* 值的增加, 对应的钪化合物中在甲苯/水

两相聚合反应体系中的亲水能力逐步增强,有效促进了金属转移步骤的进行,反映在聚合结果上,表现为聚合产物分子量逐步提高. 乙氧基醚链单元数 n 值从 1 增加到 4,间位取代的钪化合物催化所得的聚合物数均分子量同样体现出逐步增长的规律性. 乙氧基醚链对位取代的钪化合物比间位取代的钪化合物表现出更优异的催化性能,这应该是由于对位取代的亲水链基团更易与水作用,具有相对强的亲水能力.

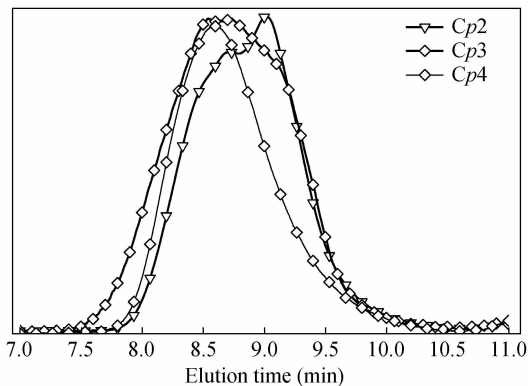


Fig. 2 GPC chromatograms for polymerization runs with different Cp_n in toluene/water system

分析 GPC 色谱图(图 2)可以看出,以 Cp_2 催化聚合,产物 GPC 曲线显示 2 个峰,且对应低分子量的组分占较大比例. 改用亲水性增强的 Cp_3 ,低分子量的组分比例下降,以高分子量的组分为主. 亲水性进一步增强的钪化合物 Cp_4 为催化剂,其聚合物 GPC 图只存在高分子量的单峰. 由此我们推测钪化合物在聚合过程中应该存在 2 种催化模式:当亲水基团的亲水性足够强且与亲油性处于平衡时,相应钪化合物一直位于两相界面,进而起到相转移催化作用,能够促进金属转移步骤更顺利进行,使反应速率加快,得到高分子量聚合物;而当钪化合物亲水性不足,则催化剂较少附着于两相界面,主要存在于有机相中,只能通过界面作用进行金属转移,因而对应低分子量聚合物组分. 所以钪化合物具有明显且相对平衡的两亲性是聚合反应得到改善的根本因素. 相对于对位取代,乙氧基醚链位于间位时,相应钪化合物的两亲性中亲油性更强,因而其催化聚合主要得到低分子量聚合物;随亲水链单元增加,亲水性增强,如以 Cm_4 为催化剂,则具有相转移催化作用,在 GPC 谱图中显示有高分子量聚合物组分存在(图 3).

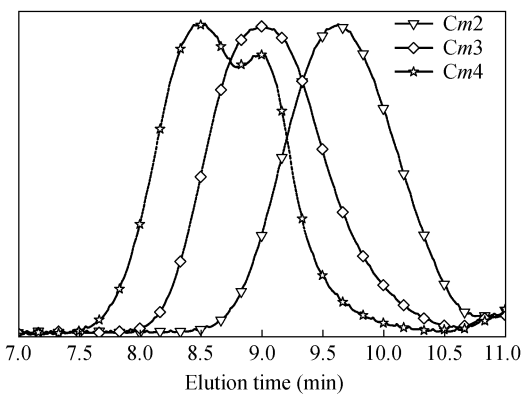


Fig. 3 GPC chromatograms for polymerization runs with different Cm_n in toluene/water system

2.2 两亲性二价钪化合物在四氢呋喃/水体系中的催化聚合性能

在四氢呋喃/水体系中,以传统的 $C1$ 及 $C01$ 催化反应,可得到数均分子量约 7.5×10^4 的聚合产物. 如表 2 所示,仅含一个乙氧基醚链单元的 $Cp1$ 及 $Cm1$ 可以得到与 $C1$ 及 $C01$ 相近的结果,然而,随着乙氧基醚链单元数 n 由 1 依次增长至 4,聚合物分子量却逐渐降低. 与甲苯/水聚合体系相比,等体积比例组成的四氢呋喃/水溶液为极性溶剂体系,仅含一个乙氧基醚链单元时,相应钪化合物亲水能力较弱,与 $C1$ 及 $C01$ 具有相似的催化性能. 随着乙氧基醚链单元数 n 增加,相应钪化合物的亲水能力逐渐增强,在极性溶剂中的溶解度也随之逐渐增加,因而催化剂更易进入水

Table 2 Reaction conditions^a, product molecular weight^b of the polymerization in THF/water system

Entry	Cat.	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	PDI
1	C1	7.49	34.22	4.57
2	C01	7.42	27.81	3.75
3	$Cp1$	9.51	39.76	4.18
4	$Cm1$	7.97	27.44	3.45
5	$Cp2$	6.80	19.31	2.84
6	$Cm2$	5.36	18.43	3.44
7	$Cp3$	4.03	18.84	4.68
8	$Cm3$	3.94	16.85	4.27
9	$Cp4$	3.54	13.77	3.89
11	$Cm4$	2.28	5.08	2.23

^a All polymerization reactions were carried out in THF (8 mL) and aqueous 2 mol/L K_2CO_3 (8 mL) with monomers (1 mmol) and catalyst (0.15 mol%) at 80 °C for 12 h under argon;^b The polymer molecular weight was determined by GPC analysis calibrated with polystyrene standards, with THF as the eluent with flow rate at 1.0 mL min⁻¹.

中而失去两亲性,不利于与单体进行氧化加成,导致聚合终止或链转移. 进一步在 DMF/甲苯体系开展的工作证实了这样的推测.

2.3 两亲性二价钯化合物在 DMF/甲苯体系中的催化聚合性能

表 3 为钯化合物在 DMF/甲苯体系中的聚合结果. 与 C1 及 C01 相比,钯化合物 Cp1 及 Cm1 尚可得到与之相近的分子量,但是随着乙氧基醚链单元数 n 的逐渐增加,分子量却急剧降低. 乙氧基醚链单元数 n 为 2 时 (Cp2 及 Cm2),数均分子量即降至 2×10^3 左右,采用具有更长乙氧基醚链的 Cp3 及 Cm3 和 Cp4 及 Cm4,仅得到数均分子量 1×10^3 左右的低聚物.

Table 3 Reaction conditions^a, product molecular weight^b of the polymerization in DMF/toluene system

Entry	Cat.	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	PDI
1	C1	1.00	2.01	2.00
2	C01	1.14	4.48	3.92
3	Cp1	0.76	2.09	2.75
4	Cm1	0.87	2.98	3.43
5	Cp2	0.21	0.30	1.42
6	Cm2	0.22	0.40	1.82
7	Cp3	0.12	0.22	1.89
8	Cm3	0.10	0.20	1.96
9	Cp4	0.13	0.27	1.99
11	Cm4	0.18	0.29	1.64

^aAll polymerization reactions were carried out in DMF (6 mL) and toluene (3 mL) with monomers (1 mmol), KF (2 mmol), 18-crown-6 (2 mmol) and catalyst (0.15 mol%) at 100 °C for 12 h under argon; ^bThe polymer molecular weight was determined by GPC analysis calibrated with polystyrene standards, with THF as the eluent with flow rate at 1.0 mL min⁻¹.

如上述分析,随着两亲性钯化合物所含的乙氧基醚链单元数 n 的增加,亲水能力也得到增强,更倾向于溶解在强极性溶剂中. 因而在以 DMF 为主的均相体系中,钯化合物所含乙氧基醚链单元数 n 增长为 2 时,较强的亲水能力使其更易富集于 DMF 中,难以与在甲苯中有更好溶解度的单体或中间体发生氧化加成,导致聚合反应受阻,无法实现聚合链的增长,较四氢呋喃/水体系呈现出更迅速的分子量下降. 继续增加乙氧基醚链单元数 n ,则该作用影响更加明显,分子量进一步降低.

3 结论

以聚乙氧基醚链修饰的三苯基膦为配体合成了稳定且具有两亲性的二价钯化合物,在甲苯/水聚合体系中,这类化合物具有自相转移作用,并能够有效催化合成共轭聚合物聚芴. 随着乙氧基醚链单元数 n 增加,化合物亲水性增强,聚芴分子量提高,其中,苯基对位含亲水链段的膦-钯化合物 Cp4 可将数均分子量提高至近 1×10^5 . 在四氢呋喃/水或 DMF/甲苯组成的极性聚合体系中,聚合结果相反,长链亲水基团过强的亲水性阻碍了氧化加成的进行,导致低分子量聚芴形成. 这些实验结果证实了亲水基团能够影响 SPC 反应的进行,钯化合物中亲水和亲油性在不同聚合体系中应该保持相对平衡,针对不同聚合体系,设计合成相应的催化剂是聚合顺利进行并获得高分子量聚合物的关键.

REFERENCES

1 Schlüter A D, Bo Z. Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2002. 825 ~ 861
2 Suzuki A. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 6722 ~ 6737
3 Rehahn M, Schlüter A D, Wegner G, Feast W J. Polymer, 1989, 30: 1060 ~ 1062
4 Hou Qiong(侯琼), NiuYuhua(牛于华), Yang Wei(杨伟), Yang Renqiang(阳仁强), Yuan Min(袁敏), Cao Yong(曹镛). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (2): 161 ~ 166
5 Liu Jinjun(刘进军), Qin Hong(秦红), Ba Xinwu(巴信武). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (2): 217 ~ 223
6 Ma Z H, Ding J Q, Zhang B H, Mei C Y, Cheng Y X, Xie Z Y, Wang L X, Jing X B, Wang F S. Adv Funct Mater, 2010, 20: 138 ~ 146
7 Wu X F, Xu B W, Tong H, Wang L X. Macromolecules, 2011, 44: 4241 ~ 4248
8 Fu Y Q, Sun M H, Wu Y G, Bo Z S, Ma D G. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2008, 46: 1349 ~ 1356
9 Zhao Ruiyang(赵瑞阳), Zhang Wensi(张文思), Ma Yuguang(马於光). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (9): 985 ~ 1000
10 Liu Lulin(柳露林), Song Wenli(宋文利), Zhang Zhiyong(张志勇), Sun Pengfei(孙鹏飞), Lu Xiaomei(卢晓梅), Fan Quli(范曲立), Huang Wei(黄维). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (7): 724 ~ 728
11 Xia Yangjun(夏养君), Zou Zheng(邹正), Zhang Shujiang(张树江), Yang Wei(杨伟), Cao Yong(曹镛), Dong Wenkui(董文魁), Fan Duowang(范多旺). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (11): 1120 ~ 1125

- 12 Sakamoto J, Rehahn M, Wegner G, Schlüter A D. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 653 ~ 687
- 13 Inbasekaran M, Woo E P, Wu W. *Eu patent*, e08g, WO 9920675 (A1). 1999-04-29
- 14 Li J, Fu H W, Hu P, Zhang Z L, Li X, Cheng Y X. *Chem Eur J*, 2012, 18: 13941 ~ 13944
- 15 Peng Q, Lu Z Y, Huang Y, Xie M G, Han S H, Peng J B, Cao Y. *Macromolecules*, 2004, 37: 260 ~ 266
- 16 Hung M C, Liao J L, Chen S A, Chen S H, Su A C. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14576 ~ 14577
- 17 Selve C, Ravey J C, Stebe M J, El Moudjahid C, Moumni E M, Delpuech J J. *Tetrahedron*, 1991, 47: 411 ~ 428

AMPHIPHATIC PALLADIUM COMPLEXES WITH POLYETHOXYLATED GROUPS AND THEIR APPLICATION IN SYNTHESIS OF POLY(9,9-DIOCTYFLUORENE)

Jing Li^{1,2}, Hong-wei Fu^{1,2}, Pan Hu^{1,2}, Zi-long Zhang¹, Xiao Li¹, Yan-xiang Cheng¹

(¹ Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² University of Chinese Academy of Science, Beijing 100039)

Abstract A series of polyethoxylated amphiphatic palladium catalysts with two-chain polar head have been synthesized and applied in Suzuki polycondensation (SPC), all of which are easy to dissolve in organic solvents for SPC (toluene, THF, DMF) and stable in atmospheric environment. Model polymer poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) with $M_n = 7 \times 10^4$ could be obtained using amphiphatic palladium catalysts with better hydrophilicity (Cp3 and Cm4) in toluene/H₂O system, which were comparable to the results with addition of phase-transfer agent (Aliquat 336). As the hydrophilicity of the amphiphatic catalysts got even stronger (Cp4), higher molecular weight (M_n ca. 1×10^5) PFO could be achieved. From the GPC chromatograms for polymerization runs with different amphiphatic catalysts in toluene/water system, amphiphatic catalysts with longer polyethoxyl chain could be used to achieve higher molecular weight. And two peaks could be found in the GPC curves for polymerization runs with amphiphatic catalysts with strong enough hydrophilicity, which means there are high molecular portion and low molecular portion comprising the polymer product, indicating the process might follow two different reaction pathways. One is following the traditional way, base or the boronate anion in water phase are difficult to contact the oxidation addition intermediate in the organic phase, just resulting in low molecular weight polymers. The condition could be improved when the other way followed, the transmetalation step accelerated with the aid of the polyethoxyl chain anchoring to the two-phase interface, the catalytic cycle process could be improved and higher molecular weight polymers could be achieved. The bad performance of these neutral amphiphatic catalysts in THF/H₂O and DMF/toluene indicates that the long polyethoxyl chain goes against the oxidation addition step in polar solvents, due to the rather good hydrophilicity of catalysts.

Keywords Amphiphatic, Palladium complexes, Polyfluorene, Suzuki polycondensation, Molecular weight