

· 综述 ·

催化转移缩聚在可控合成共轭聚合物中的应用*

杨晓燕^{1,3} 郭惠蓉^{1,2} 张广维¹ 李盛彪² 赖文勇^{1**} 黄 维^{1**}

(¹ 有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院 南京 210023)

(² 华中师范大学化学学院 武汉 430079) (³ 内蒙古大学化学化工学院 呼和浩特 010021)

摘 要 共轭聚合物在光电子信息领域具有非常广阔的应用前景,受到了广泛的关注和研究. 大部分共轭聚合物通常采用过渡金属络合物催化偶联的方法得到,然而这类方法对单体纯度要求高、反应时间长、条件苛刻,而且很难精确控制共轭聚合物的分子量、多分散性以及链端基团. 近年来,催化转移缩聚作为一种可控合成共轭聚合物的新方法,引起了人们的浓厚兴趣. 在这类反应过程中催化剂能发生分子内转移到达链端,活化聚合物链端官能团,随后与单体反应进行聚合物链的增长,因此反应遵循链增长机理,可以实现对共轭聚合物结构特性的有效控制,如分子量、多分散性和分子结构/构型等. 目前,通过催化转移缩聚已经成功合成出一系列分子量可控、分散度窄的共轭均聚物、聚合物刷、毛发状核壳微粒、嵌段共聚物、交替共聚物以及大分子引发剂、大分子单体(用于制备刚-柔嵌段共聚物)等. 本文结合国内外的研究现状对催化转移缩聚反应可控合成共轭聚合物及其机理作了较为全面的综述,并展望了其发展趋势.

关键词 催化转移缩聚, 链增长机理, 共轭聚合物, 共聚物, 共轭聚合物刷

共轭聚合物丰富的光电子特性和优异的溶液加工性能,使其在聚合物发光二极管(PLED)、聚合物太阳能电池(PSC)、有机场效应晶体管(OFET)、化学/生物传感等领域具有十分重要的应用前景,受到了广泛的关注^[1-7]. 共轭聚合物的链结构不但决定其分子能级,而且对于调控分子间相互作用力,影响凝聚态结构与薄膜形貌,进而调控材料光电性能方面起到重要作用. 例如,与无规聚(3-烷基噻吩)(P3ATs)相比,区域规整的P3ATs更易于发生自组装,其电导率、发光强度和场效应迁移率等均可得到大幅提高,因此区域规整的聚(3-己基噻吩)(P3HT)常用于制备高性能OFET^[8-10]. 此外,由于共轭嵌段共聚物^[11]和共轭嵌段寡聚物^[12]中不同链段间熔点、溶解性和结晶性方面存在差异,因此可以通过调节链结构形成特殊的微相分离纳米结构,这在制备具有高效电荷分离和传输性能的PSC^[13]方面具有重要的潜在应用.

目前,大部分共轭聚合物通常采用过渡金属络合物催化偶联的方法获得,例如 Kumada^[14]、Heck^[15, 16]、Suzuki^[17]、Negishi^[18]、Stille^[19, 20]和Sonogashira^[21, 22]等偶联反应. 这类聚合反应要求单体纯度高、反应时间长、温度高、条件苛刻;而且反应遵循逐步机理,单体和聚合物的链端活性官能团以均等的机会参与聚合反应,很难精确控制聚合物的分子量、多分散性以及聚合物的链端. 另一方面,高性能光电器件对共轭聚合物的制备方法、化学纯度、结构与功能调控等提出了更高要求. 痕量催化剂残留、活性链端官能团(如溴和硼酸)等会猝灭有机电子器件的电子传输过程,严重影响器件效率和使用寿命^[23]. 因此,发展高效、可控的制备方法对于推动共轭聚合物在光电子信息技术领域的应用具有非常重要的意义.

与逐步聚合相比,链增长缩聚能够选择性地活化聚合物链端官能团,在较温和的反应条件下,就能够很好地控制聚合反应,得到分子量高、分散

* 2013-11-20 收稿,2014-01-08 修稿;国家重大基础研究发展计划项目(项目号 2014CB648300, 2009CB930601)、国家自然科学基金(基金号 20904024, 51173081, 61136003, 61106036)、江苏省自然科学基金(基金号 BK20130037, BK2011760)、南京邮电大学攀登计划(项目号 NY210016, NY212072)、教育部创新基金(基金号 20133223110008, IRT1148)、江苏高校优势学科建设工程资助项目、江苏省六大人才高峰项目(项目号 2012XCL035)和江苏省“青蓝工程”项目资助.

** 通讯联系人, E-mail: iamwylai@njupt.edu.cn; iamwhuang@njupt.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13410

度窄的共轭聚合物. 链增长缩聚有两种常见机理^[24~26]: (1) 利用单体和聚合物之间的取代基效应的差异^[27~30]来活化聚合物链端官能团, 例如芳香聚酰胺、芳香聚酯、芳香聚醚、聚醚砜和聚醚酮等; (2) 通过将催化剂转移到聚合物链端来活化聚合物链端官能团, 例如 P3ATs、聚对亚苯基 (PPP)、聚吡咯 (PPy)、聚吡唑 (PCZ) 和聚茚 (PF) 等. 基于取代效应机理的链增长缩聚, 单体间有时会发生自聚而难以获得很高分子量的聚合物. 基于催化转移机理的链增长缩聚, 即催化转移缩聚, 单体之间不会发生反应, 而是当催化剂转移到聚合物链端后, 单体与聚合物链端官能团发生反应. 因此, 无论聚合物的分子量有多大, 催化转移缩聚都能很好地控制其分子链结构及其分子量分布.

目前报道的催化转移缩聚有 Kumada 催化转移缩聚 (KCTP, 也称格氏交换聚合^[31~33]) 和 Suzuki 催化转移缩聚 (SCTP). Kumada 偶联反应是 Ni 催化的卤化物与格氏试剂的偶联反应. 早期, 通过 Kumada 偶联反应制备的 P3ATs 没有区域规整性, 噻吩环上的烷基呈现 3 种相对取向, 头-尾、头-头、尾-尾, 其中头-尾偶联是最理想的情况^[34]. 1992 年, McCullough 等^[35]和 Rieke 等^[36]分别以 5-金属化-2-溴-3-己基噻吩为单体, 以 Ni(dppp)Cl₂ 和 Ni(dppe)Cl₂ 为催化剂, 合成了规则头-尾型 P3HT. 进一步优化聚合条件, 发现头-尾型 P3HT 具有分子量可控、分散度窄、端基明确的特点, 从而确定该聚合反应遵循链增长机理^[37, 38]. 通过 KCTP^[39~41]合成 P3ATs、PPP 和 PPy 时, 反应表现出准活性聚合的特征, 而合成 PF 时存在链终止, 造成聚合物的分子量和链端不能得到有效控制. KCTP 在合成 P3ATs 方面发展最为成熟, 已经合成了带有不同烷基侧链的嵌段共聚噻吩、全共轭嵌段共聚物以及大分子单体、大分子引发剂 (用于合成含聚噻吩的刚-柔嵌段共聚物) 等. Suzuki 偶联反应能够在有水条件下进行, 而且受试剂和反应底物的空间位阻影响很小, 已经在有机合成和聚合物合成中得到了广泛应用^[42]. 近年来, 操作简便的 SCTP 也得到了快速发展, 反应常以 ArPd(^tBu₃P)Br 为催化剂, 以 AB 型茚、亚苯基、噻吩为单体, 能合成含芳基 Ar 的分子量可控、分散度较窄的 PF、PPP、P3ATs. 此外, 若使用负载在表面的引发剂, 就可以生成表面接枝的共轭聚合物, 例如聚合物刷、发散状核壳结构微粒等. 本文重点对 KCTP 和 SCTP 可控合成共轭聚合物的

相关研究进展进行了综述, 阐述了该研究方向的发展概况, 并提出了存在的问题和发展趋势. 通过催化转移缩聚也能合成超支化共轭聚合物^[43, 44], 例如超支化聚噻吩、超支化聚苯撑和超支化聚吡唑等, 支化度高达 100%, 但由于篇幅所限, 本文不涉及这方面的工作.

1 聚噻吩类共轭聚合物及其聚合机理

聚噻吩类 (PThs) 材料对氧气、湿度、热等有较高的稳定性, 而且溶解性好、电导率高, 是有机光电子领域研究的热点. 通过 KCTP 合成 P3HT 及其机理如图 1 所示^[24, 45]. 2,5-二溴-3-己基噻吩 (1) 与 RMgCl 发生 Mg-Br 交换反应生成区域选择性异构体 2: 2', 其比例在 85:15 到 75:25 之间^[45]. 若以 2-溴-5-碘-3-己基噻吩 (1') 为反应物, Mg-Br 交换反应速度加快, 并且只生成 2^[37]. 加入镍催化剂后, 2 与 Ni(dppp)Cl₂ 以 2:1 摩尔比发生金属交换反应 (TM) 生成 3. 3 中 Ni 催化剂发生分子内转移到达链端生成引发剂 4 (也可以理解为 3 先发生还原消除 (RE) 形成二噻吩 (尾-尾) 与 Ni(0) 的配位对, 然后二噻吩的 C-Br 键快速氧化加成 (OA) 到 Ni(0) 上生成 4), 引发剂 4 的端基官能团与单体反应, Ni(II) 经分子内转移插入到端基 C—Br 键上, 形成的新 Ni(II) 络合物再与单体反应, 如此重复直到加入盐酸淬灭反应, 得到 Br/H 封端的头-尾 P3HT. 所得 P3HT 的分子量 (M_n) 与单体的转化率以及单体/催化剂的投料比成正比, 而且端基明确 (Br/H), PDI ($PDI = M_w/M_n$) 接近 1.1, 几乎全是头-尾区域规整的聚合产物, 带有活性聚合的特征. 在异构体 2' 的存在下反应仍有高度的区域选择性, 这是由于活性端邻位取代基的空间位阻能在很大程度上防止头-头二噻吩的偶联^[46]. 用水淬灭反应时, 活性链 P3HT-NiL₂-Br 会发生歧化反应, P3HTs 的凝胶渗透色谱 (GPC) 图为双峰, 而用盐酸淬灭反应时, GPC 图为单峰, 且分散度较窄, 因此用盐酸淬灭反应比用水淬灭更有效^[47]. 若在聚合反应后期加入不同的格氏试剂能有效地对聚噻吩链进行封端, 合成出链端功能化的 P3ATs. 使用芳基、烷基格氏试剂时, 得到双端功能化的 P3ATs, 而使用烯丙基、乙炔基、乙烯基格氏试剂时, 由于不饱和基团能与 Ni(0) 络合物发生反应生成稳定的 π -络合物, 因此得到单端功能化的 P3ATs^[48, 49].

很多研究表明, 活性端邻位的烷基能稳定

P3HT-NiL₂-Br, 促进链的增长. 然而, Kiriya 等^[50] 研究烷基取代位置对聚合反应的影响, 发现活性端邻位有无烷基对 KCTP 的可控性没有影响, 决定 ClMg-Th(R)-Br 能否发生 KCTP 的关键步骤是金属交换反应. 金属交换反应不会生成具有空间位阻的头-头 Th(R)-Ni-(R)Th 中间体(图 2(d)), 但能生成无烷基取代(图 2(a))或者只有一个烷基在 Ni 中心邻位(图 2(b, c))的中间体. 因此, 对于反向单体 2', 若使用 Ni(dppe)Cl₂ 或

Ni(dppp)Cl₂ 得不到引发剂; 若使用无空间位阻的 Ph-Ni(dppe)-Br 和 Ph-Ni(dppp)-Br 就能生成引发剂, 并引发链增长聚合. 另外有研究发现, 在 Ni(dppp)Cl₂ 催化下, LiCl 能促进反向单体 2' 引发, 所得聚合物的 M_n 与理论值相比更高一些, 表明反应呈现准活性特征^[51]. 由于金属交换步骤中己基之间的空间位阻, 引发剂的形成比链增长步骤慢很多.

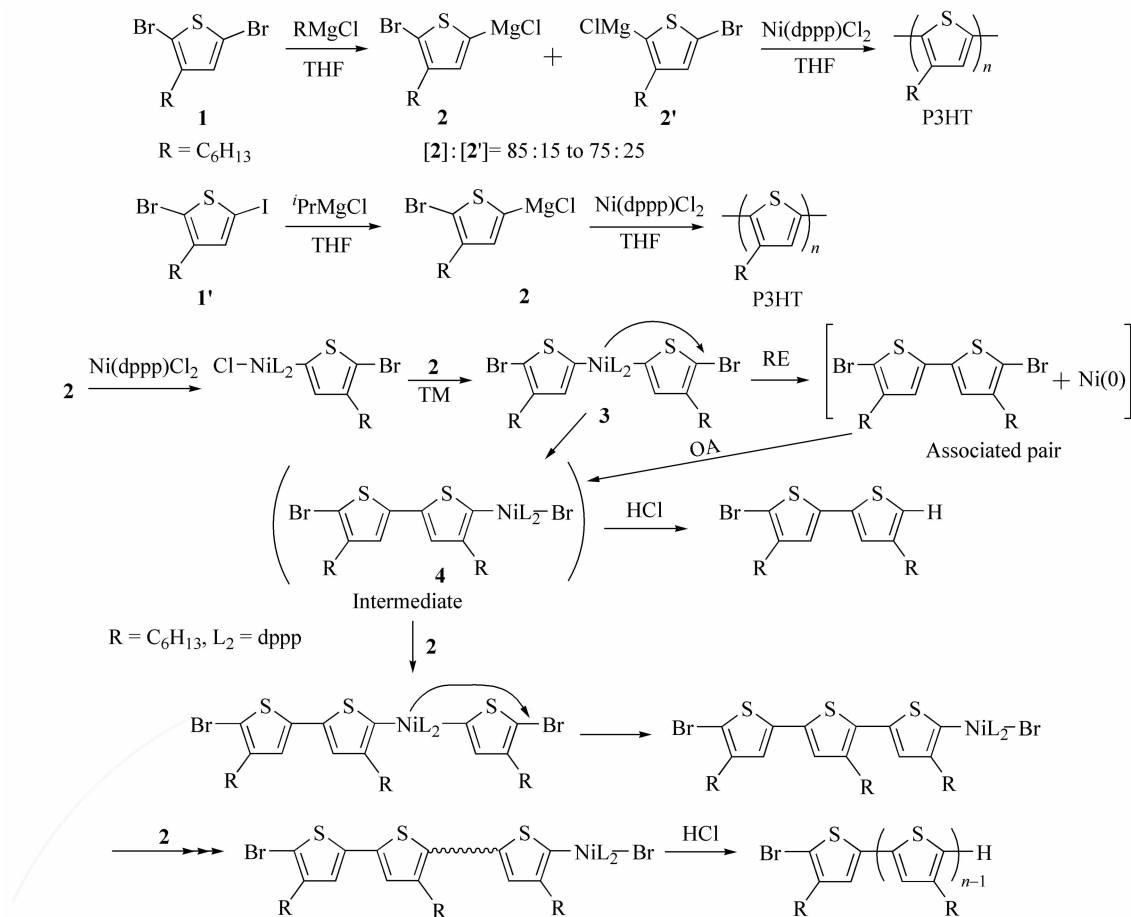


Fig. 1 Proposed KCTP mechanism of P3HT by McCullough^[45] and Yokozawa^[24] (Adapted with permission from Ref. [24]; Copyright 2005 Wiley and permission from Ref. [45]; Copyright (2005) American Chemical Society)

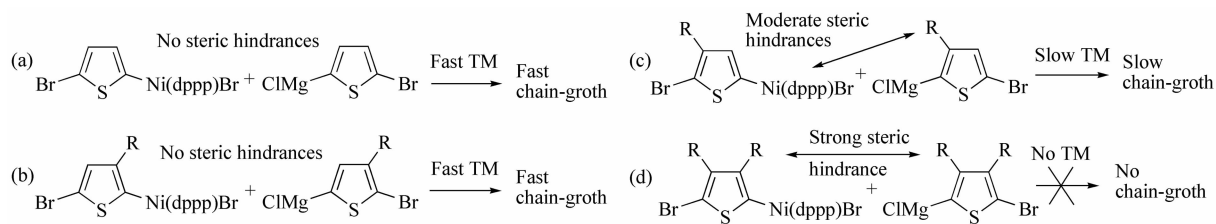


Fig. 2 Influence of the thiophene substitution pattern on the performance of KCTP^[50] (Adapted with permission from Ref. [50]; Copyright (2011) American Chemical Society)

KCTP 有广泛的适用性, 除了合成带烷基链

的 PThs, 也能可控合成带酯基^[52]、[2-(2-甲氧乙

氧)乙氧]甲基 (MEEM)^[53] 等侧链的区域规整 PThs. 机理中 Ni 催化剂的分子内转移或聚合物链与 Ni 催化剂形成的配位对是链增长聚合的本质. Ni 催化剂能够与 π -体系络合, 并通过芳环之间的 π 电子共轭体系转移到达链端, 这是链增长聚合中催化剂发生高效分子内转移的关键. 在合成带烷氧基侧链的聚噻吩 (P3AOT) 时, 由于 Ni(0) 解离后不能重新插入到聚合物链端, 因此尽管反应遵循链增长机理, 但不具有可控性^[54]. 此外, Ni 催化剂也可以在相邻的、非共轭芳环之间发生分子内转移^[55]. 如图 3 所示, 二噻吩甲烷衍生物 **5** 与 $i\text{PrMgCl}$ 反应生成二噻吩甲烷格氏试剂, 随后加入 Ni(dppp)Cl₂ 发生聚合得到 PBTM ($M_n = 28300$, PDI = 1.27), M_n 远远高出理论值, 表明聚合是活性的.

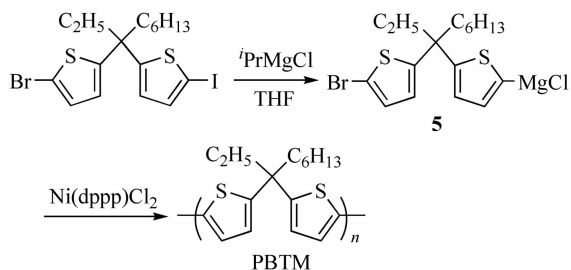


Fig. 3 KCTP of a non-conjugated monomer for PBTM^[55]

(Adapted with permission from Ref. [55]; Copyright (2010) American Chemical Society)

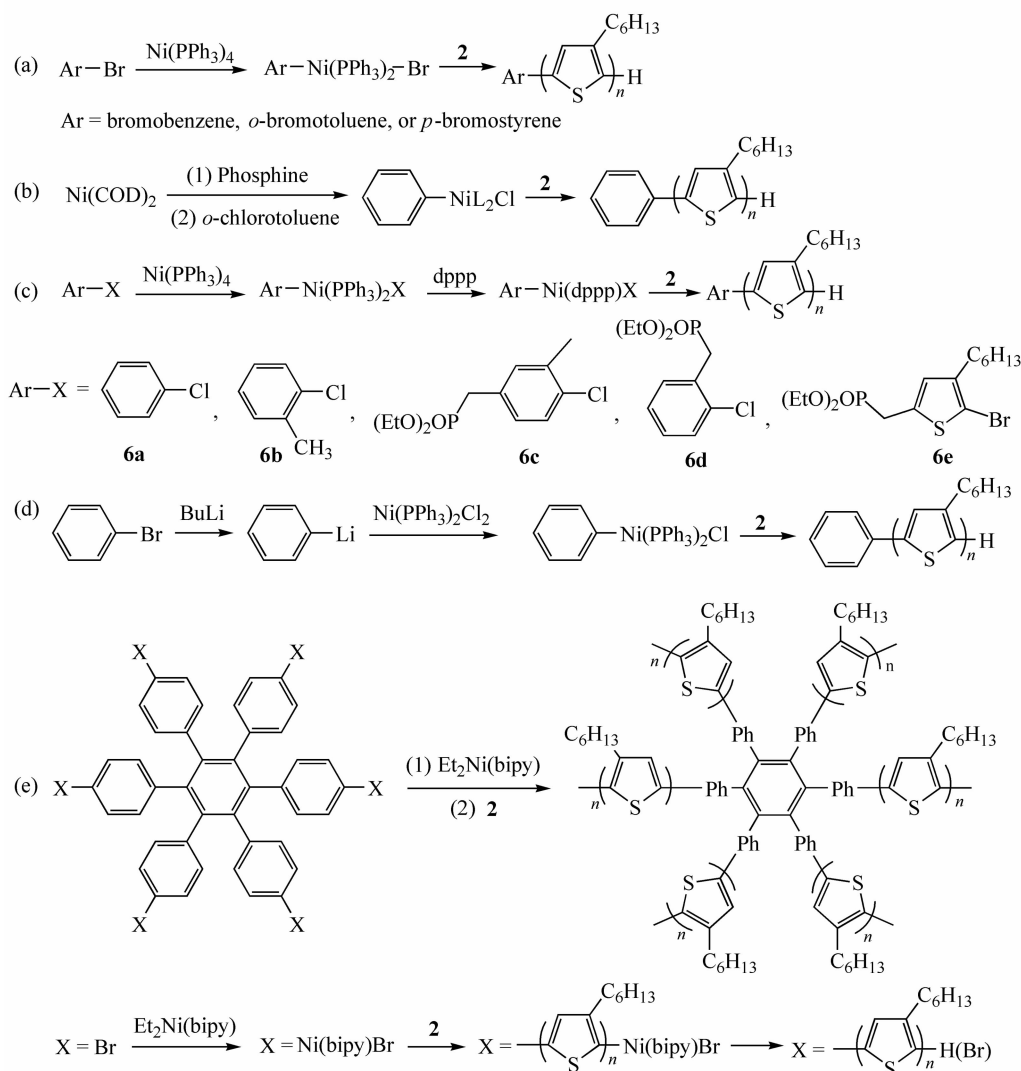
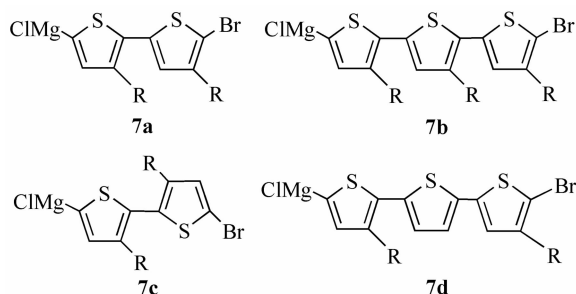
通过原位引发的 KCTP 合成的聚合物, 它的起始基团来自于单体. 使用外加引发剂, 可以合成含外加引发剂的聚合物. Ni(PPh₃)₄ 与 PhBr 发生氧化加成生成的 Ph-Ni(PPh₃)₂-Br 是最早报道的外加引发剂, 它可以引发单体 **2** 发生聚合, 得到苯基封端的聚噻吩 (苯基封端产物的比例为 95%, PDI = 1.45), 表明反应遵循链增长机理 (图 4(a))^[56]. Ph-Ni(PPh₃)₂-Br 引发二联、三联烷基噻吩发生聚合时, 随着单体长度的增加, 链终止、链转移反应更容易发生, 苯基封端聚噻吩的比例有所降低, 但是链增长反应仍占主导. 寡聚单体的烷基取代位置对链增长缩聚有重要影响, 因为邻位取代的芳基镍络合物稳定性更高, 所以头-尾型偶联的寡聚单体发生链增长缩聚的效果最好. 以头-尾规则的 **7a**、**7b** (图 5) 为单体时, 聚噻吩的 PDI 分别为 1.67、1.74, 苯基封端产物的比例分别为 87%、69%; 而以不规则的 **7c**、**7d** (图 5) 为单体时, 聚噻吩的 PDI 增大, 分别为 1.91、2.0, 苯基封

端产物的比例分别下降到 45% 和 31%. 由于单齿配体 PPh₃ 容易发生链终止和再引发反应, 因此 Ph-Ni(PPh₃)₂-Br 在单噻吩 KCTP 反应中的性能不如 Ni(dppp)Cl₂. 然而 Doubina 等向 Ni(COD)₂ 中加入双齿配体如 dppf, dppe, dppp 或单齿配体 PPh₃, 然后与芳卤反应制备外加引发剂, 引发 **2** 的聚合, 只有以 PPh₃ 为配体的引发剂能得到区域规整性较好的 P3HT, 但该聚合反应没有表现出活性特征 (图 4(b))^[57].

通过配体交换方法可以提高外加引发剂的性能. Ni(PPh₃)₄ 与氯苯反应生成 Ph-Ni(PPh₃)₂-Cl, 加入双齿配体 dppp, 在熵驱动下经过配体交换得到引发剂 Ph-Ni(dppp)-Cl, 引发单体 **2** 的聚合, 生成的 P3HT 绝大部分由 Ph/H 封端, 分子量可控、分散度低 (PDI = 1.1) (图 4(c))^[58]. 研究外加引发剂取代基的位阻效应和电子效应发现, 若在氯苯的邻位引入甲基, 形成邻氯甲苯 **6b**, 由于邻位取代基对引发剂络合物的稳定作用, 只得到 Ar/H 封端的 P3HT (PDI = 1.2)^[59]; 若在邻氯甲苯上引入磷酸酯基团, 形成 **6c**, 强拉电子的磷酸酯基团降低了芳环上的电子云密度, 降低了 **6c** 被引发的比例, 生成 Ar/H 封端 P3HT 的比例下降到 75% (PDI = 1.2), 但是反应仍然遵循链增长机理; 若在氯苯的邻位引入磷酸酯基团, 形成 **6d**, 由于磷酸酯基团的拉电子效应以及位阻效应, 只有 41% 的 **6d** 被引发, 生成 Ar/H 封端 P3HT 的比例下降到 37% (PDI = 1.6); 若使用 **6e**, 强拉电子的磷酸酯基团降低了噻吩上的电子云密度, 使得 **6e** 的引发受阻, 生成 Ar/H 封端 P3HT 的比例只占 18% (PDI = 2.6).

以稳定性更好的 Ni(PPh₃)₂Cl₂ 作为催化剂前驱体, 加入到溴苯和丁基锂的混合物中制备引发剂 Ar-Ni(PPh₃)₂-Br (图 4(d)), 也能引发单体 **2** 的聚合^[60]. 若使用非取代的芳卤 (如卤苯或卤代噻吩), 得到的聚合物大部分由芳基封端 (Ph/H, 60%; Ph/Br, 29%); 若芳基上带有推电子基团或拉电子基团, 芳基封端 P3HT 的比例均会大大降低.

Ni(PPh₃)₄ 仅适用于有限的几种卤代芳烃, 而且与卤代芳烃发生氧化加成时存在副反应. 与 Ni(PPh₃)₄ 不同, Et₂Nibipy 的适用范围更加广泛, 能顺利与各种卤代芳烃反应制备高纯度引发剂 Ar-Nibipy-X. Kiriy 等^[61] 以 Et₂Nibipy 为引发剂前驱体, 与六对溴苯基苯反应生成引发剂, 引发单体

Fig. 4 Various methods (a ~ e) to prepare P3HTs *via ex situ* KCTPFig. 5 Various substitution patterns of the polymerized oligomers comprising two, or three thiophene rings^[56] (Adapted with permission from Ref. [56]; Copyright (2008) American Chemical Society)

$\mathbf{2}$ 的聚合, 合成了以六苯基苯为核、P3HT 为臂的六臂星型大分子 (图 4(e)). 若向 $\text{Ar-Ni}(\text{bipy})-\text{X}$ 中加入 dppp 或 dppe, 生成的 $\text{Ar-Ni}(\text{dppp})-\text{X}$ 或 $\text{Ar-Ni}(\text{dppe})-\text{X}$ 在催化转移缩聚中性能更好.

$\text{Ni}(\text{dppe})-\text{X}$ 在催化转移缩聚中性能更好.

P3ATs 也可以通过 SCTP 合成. 反应以 2-碘-3-己基噻吩硼酸酯 (**11a**) 为单体, $\text{Ph-Pd}(\text{t-Bu}_3\text{P})-\text{Br}$ 为催化剂, 能得到纯度大于 99% 的规则头-尾 P3HT ($M_n = 5400$, $\text{PDI} = 1.34$), M_n 由单体/催化剂的投料比控制, 能达到 11400^[62]. 其中, 中等分子量的 P3HT 具有明确的链端 (Ph/H). 若在聚合反应后期加入不同的硼酸酯能有效地对聚噻吩链进行封端, 合成出端基功能化的聚合物^[63]. Bao 等^[64] 在聚合反应后期加入苄基叠氮硼酸酯, 合成三甲基硅苯/苄基叠氮和 2-(三甲基硅)乙基苯硫醚/苄基叠氮封端的聚噻吩, 如图 6 所示. 这种端基不同的共轭聚合物有望用于构建新型大分子结构, 例如生物分子/聚合物/无机杂化结构和三嵌段共聚物.

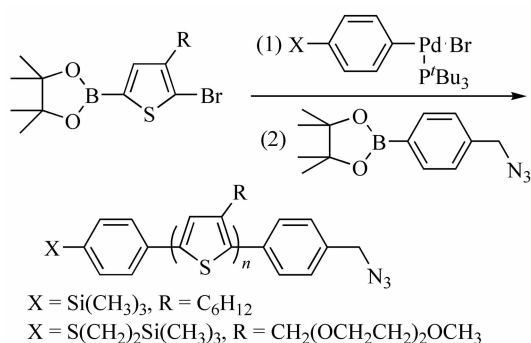


Fig. 6 The synthetic scheme of end-capped polythiophenes bearing trimethylsilyl/azide or protected thiol/azide through SCTP^[64] (Adapted with permission from Ref. [64]; Copyright (2012) American Chemical Society)

2 聚对苯类共轭聚合物及其衍生物

除了可控合成 *p* 型 PThs, 催化转移缩聚也能可控合成 *p* 型 PPP 和 PPy. 通过 KCTP 合成 PPP 的反应路线如图 7 所示, 1,4-二溴-2,5-二己氧基苯与 ⁱPrMgCl 以 1:1 摩尔比反应得到 **8**, 加入 Ni(dppe)Cl₂ 后, 聚合反应顺利进行, 然而 PPP 的分子量分布较宽^[65]. 通过 GPC 监测聚合反应过程发现, 在聚合反应初期生成的聚合物分子量低、分散度宽, 在聚合中间阶段开始进行链增长聚合, 这可能是由于反应过程中积累的 MgBrCl 破坏了 **8** 的自聚. 因此, 在聚合阶段添加 LiCl, 可以提高聚合反应速率, 使 PPP 的分子量增大、分散度变窄 ($M_n = 12900$, PDI = 1.18), 此时 M_n 与 **8** 的转化率成正比, 与 **8**/Ni 催化剂的投料比成正比. 此外, 可以通过修饰配体的位阻和电子结构发展新的催化剂, 改善催化剂的性能. McNeil 等发现, 具有中等空间位阻的给电子配体是链增长聚合的理想配体^[66]. *N*-杂环卡宾 (NHCs) 是比磷化氢更强的 σ -给体, 而且很容易修饰其空间位阻. 以 NHCs 为配体的 Pd 催化剂能催化对亚苯基或噻吩单体发生活性 KCTP, 得到链端明确的 PPP ($M_n = 28200$, PDI = 1.19) 和 P3HT, 如图 7 所示. 由于 2 种单体的聚合条件相同, 无论单体添加顺序如何, 均能发生共聚, 先加入噻吩再加入对亚苯基, 得到共聚物的 $M_n = 14900$, PDI = 1.24; 改变添加顺序, 得到共聚物的 $M_n = 15800$, PDI = 1.35.

作为一种常见的蓝光材料, PF 的可控合成备受关注^[67]. 2,7-二溴芴与格氏试剂的 Mg-Br 交换反应效率较低, 影响 KCTP 的进行. 若将 LiCl 添加到 ⁱPrMgCl 中, 可以生成活性更强的络合物

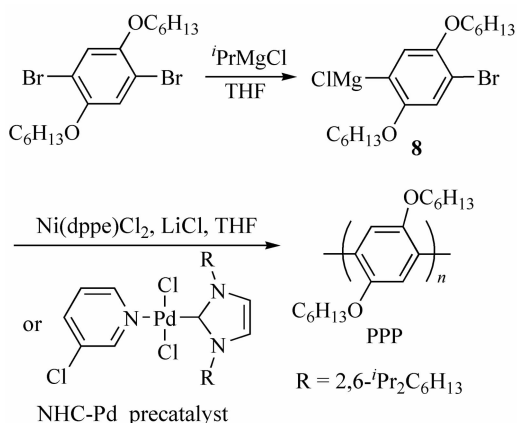


Fig. 7 The synthesis of PPP mediated by Ni(dppp)Cl₂^[65] or NHC-Pd precatalyst^[66] (Adapted with permission from Ref. [65]; Copyright (2006) American Chemical Society)

[ⁱPrMgCl₂⁻Li⁺], 从而提高格氏交换反应的效率^[68]. 其中, LiCl 添加剂可用 Li、Mg 或 Zn 盐代替. 如图 8 所示, 9,9'-二辛基-2,7-二溴芴与格式试剂 ⁱPrMgCl/LiCl 或 ^tBuMgCl/LiCl 发生 12 h 的 Mg-Br 交换反应得到 **8**, 产率为 85%^[69]. 若以 ⁿBu₃MgLi 为格氏试剂, Mg-Br 交换反应效率大大提高, 反应 4 h 得到 **9**, 产率为 90%. 随后在 Ni(dppp)Cl₂ 的催化作用下得到 PF (PDI = 1.45 ~ 1.77). 若将二溴芴单体中的一个溴用碘替代, 与 ⁱPrMgCl/LiCl 反应 1 h 便能得到产率为 98% 的 **8**^[70]. 在聚合的起始阶段, 就有高分子量的聚芴产生, 而且 **8** 的转化率增加时, M_n 几乎不变, 表明反应遵循链增长机理. 然而反应存在明显的链终止. 这不但使 PF 的分子量和链端不能得到有效控制, 而且不利于聚合物链的封端以及通过添加第二种单体一锅法合成嵌段共聚物^[71]. 有学者认为造成反应不可控性的原因是活性端的邻位没有取代基, 然而鉴于聚噻吩活性端邻位无烷基时仍能发生可控的 KCTP^[50], 反应的不可控性或许另有原因.

PPy 的合成如图 9(a) 所示. 2,5-二溴-1-己基吡咯与 ⁱPrMgCl 在室温下反应, 加入 Ni(dppe)Cl₂ 得到 PPy ($M_n = 13400$, PDI = 1.19), 同时还有低分子量的寡聚物生成^[72]. 若将聚合温度降到 0 °C, 添加与催化剂等摩尔比的 dppe, 则不再有副产物产生, 而且 PPy 的分子量和分子量分布都有所改善 ($M_n = 14300$, PDI = 1.11).

PCZ^[73] 和 PF 结构相似, 也能够作为蓝光聚合物材料的骨架. 与芴和吡咯单体相比, 2,7-二溴-N-辛基吡唑与 ⁱPrMgCl/LiCl 的 Mg-X 交换反应

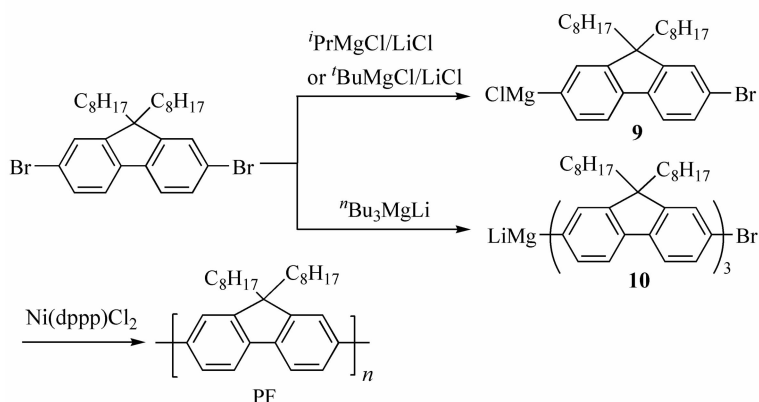


Fig. 8 Polymerization using different reagents for magnesium halogen exchange for PF^[69] (Adapted with permission from Ref. [69]; Copyright (2009) American Chemical Society)

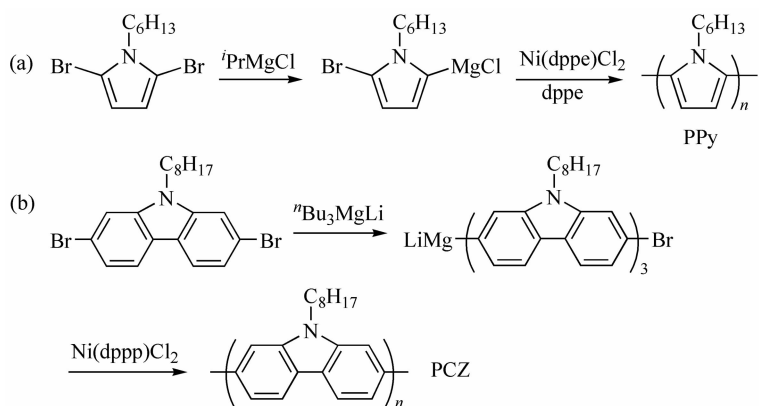


Fig. 9 KCTP for PPy^[72] and PCZ^[69] (Adapted with permission from Ref. [69]; Copyright (2009) American Chemical Society permission from Ref. [72]; Copyright (2008) American Chemical Society)

效率明显降低,反应 24 h 几乎没有单体转化^[69]. 若使用活性更强的ⁿBu₃MgLi, Mg-X 交换反应在 5 h 内完成,加入 Ni(dppp)Cl₂ 催化剂合成 PCZ ($M_n = 2600$, PDI = 1.23, 图 9(b)), 产率 50%.

通过 SCTP 也能可控合成窄分布的 PF ($M_n = 17700$, PDI = 1.33)^[74] 和 PPP (以 Ph/H 为端基, $M_n = 18700$, PDI = 1.45)^[75], 可能的机理如图 10 所示. AB 型单体 **11** 与 PhPd(^tBu₃P)Br 发生金属交换反应得到 Pd 络合物 **12**. 与 Ni 络合物类似, Pd 催化剂能发生分子内转移到达聚合物链端,活化聚合物链端官能团,加入单体,开始聚合物链的增长. 其中大体积的^tBu₃P 配体能促进 Suzuki 偶联反应. 聚合物链端的 Ph 来自引发剂,聚合物分子量不仅与单体的转化率成正比,而且与单体/催化剂的投料比成正比,表明聚合反应遵循链增长机理. 由 Pd₂(dba)₃/^tBu₃P/ArI 原位形成的 ArPd(^tBu₃P)I 也能高效地引发 AB 型芳单体发生 SCTP 合成 PF (PDI = 1.13 ~ 1.35)^[76]. 其中,以

Pd₂(dba)₃/^tBu₃P/*p*-BrC₆H₄I 为引发剂体系时,得到 PF 的 PDI 最低,达到 1.13,而且 M_n 增大时, PDI 并没有明显增大 ($M_n = 9500$, PDI = 1.14; $M_n = 31400$, PDI = 1.20). 然而 ArPd(^tBu₃P)X 的配位不饱和,稳定性较差,操作条件苛刻,需要保存在低温无氧环境中,若能找到配位饱和的 Pd 催化剂,便能克服这些不足. Cheng 等^[77] 制备了配位饱和的二联 Pd 络合物 DiPd-DPE,其中由桥联配体 4,4'-C₆H₄OC₆H₄(DPE)连接的 2 个 Pd 核反应活性相同. DiPd-DPE 能催化单体芳发生 SCTP,得到以 DPE 为中心的 PF-DPE-PF ($M_n = 12300$, PDI = 1.85). 若对桥联配体进行修饰,有望改善催化剂的性能.

催化转移缩聚常用于合成 *p* 型共轭聚合物,在 *n* 型聚合物的合成方面研究较少. 这是因为, (1) 单体中的一些拉电子基团,比如羰基,在格氏试剂环境下不稳定; (2) *n* 型 π 共轭聚合物的 π - π 堆积更明显,其溶解性要比 *p* 型的低; (3) *n* 型聚

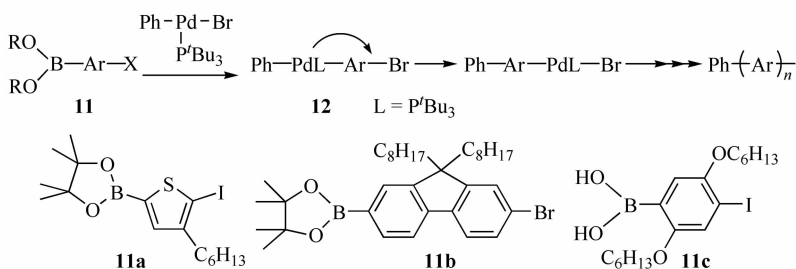


Fig. 10 The proposed polymerization mechanism of SCTP for synthesis of polythiophenes, polyfluorene^[74] and poly(*p*-phenylene)
(Adapted with permission from Ref. [74]; Copyright (2007) American Chemical Society)

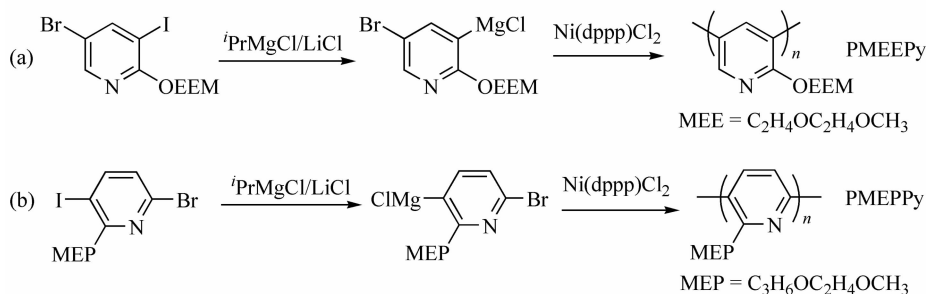


Fig. 11 The synthesis of (a) PMEEPpy and (b) PMEPPy^[78] (Adapted with permission from Ref. [78];
Copyright (2012) American Chemical Society)

合物的 π 给电子能力较弱,不足以使金属催化剂发生分子内转移^[78]. 然而二卤吡啶与烷基格氏试剂反应生成的吡啶格氏试剂能稳定存在,而且 Ni 催化剂能在 *n* 型吡啶环上发生分子内转移,另外,引入烷氧取代基可以提高聚合物的溶解性,因此通过 KCTP 可以制备聚合位点在 3,5-位的聚吡啶(以 Br/H 为端基, $M_n = 10000$, PDI = 1.34, 图 11 (a)), M_n 与单体转化率成正比,与单体/催化剂的投料比成正比,反应遵循链增长机理. 对于聚合位点在 2,5-位的聚吡啶($M_n = 10300$, PDI = 4.35, 图 11(b)), 只有小部分产物(以 Br/H 为端基)来自 KCTP,大部分产物由歧化反应生成(以 Br/Br 为端基)^[79].

3 全共轭共聚物

由于不同嵌段间熔点、溶解性和结晶性上的差异,嵌段共聚物会发生自组装形成规则的微相分离纳米结构,这种形貌能提高材料的电荷迁移和传输性能^[80~82]. 设计和可控合成基于共轭嵌段的嵌段共聚物一直是备受关注、颇具挑战性的研究课题.

McCullough 等^[45]首次尝试通过 KCTP 合成全共轭两嵌段共聚物. 向 P3HT-NiL₂-Br 中加入 5-

氯化镁-2-溴-3-十二烷基噻吩单体,室温反应 3 h, 得到聚(3-己基噻吩)-*b*-聚(十二烷基噻吩)(P3HT-*b*-P3DDT, $M_n = 6300$, PDI = 1.33, 图 12). 由于链增长过程中形成了非活性链,造成共聚物分子量分布较宽,若以 **1'**代替 **1**,共聚效果得到明显改善. 此后,也相继合成了其它的全共轭嵌段共聚物(图 12). Ueda 等^[82]合成了结晶-无定形的聚(3-己基噻吩)-*b*-聚(3-苯氧基甲基噻吩)(P3HT-*b*-P3PMT, $M_n = 34800$, PDI = 1.20), 其分子量高,分散度窄,而且存在相分离. Hashimoto 等^[83, 84]合成了结晶-无定形的聚(3-己基噻吩)-*b*-聚(3-乙基己基噻吩)(P3HT-*b*-P3EHT), 从直链的 P3HT 到支链的 P3EHT, P3ATs 的结晶度剧烈下降,聚合物嵌段之间发生微相分离. Yokozawa 等^[85]合成了结晶-无定形的聚(3-己基噻吩)-*b*-聚((2-(2-甲氧乙氧)乙氧)甲基噻吩)(P3HT-*b*-P3MEEMT), 研究发现单体的加入顺序对于共聚反应有明显影响. 若先加入单体 MEEMT 再加入 **2**,产物的 GPC 图是双峰,表明 MEEMT 在聚合过程中产生了非活性链,此时产物除了 P3HT-*b*-P3MEEMT 外,还有均聚物 PMEEMT. 若先加入 **2** 再加入 MEEMT, 以 Ni(dppe)Cl₂ 为催化剂,能成功发生共聚. Jenekhe 等^[86, 87]合成了结晶-结晶型的聚(3-丁基

噻吩)-*b*-聚(3-辛基噻吩)(P3BT-*b*-P3OT)和聚(3-己基噻吩)-*b*-聚(3-环己基噻吩)(P3HT-*b*-P3cHT),共聚物在溶液中自组装形成的结晶纳米线经退火发生微相分离能形成含两种截然不同晶相的薄片状结构. Yang 等^[80]合成了聚(3-丁基噻吩)-*b*-聚(3-己基噻吩)(P3BT-*b*-P3HT),聚(3-丁基噻吩)-*b*-聚(3-十二烷基噻吩)(P3BT-*b*-P3DDT)和 P3HT-*b*-P3DDT. 研究发现,侧链相差两个碳原子的 P3BT-*b*-P3HT 经过缓慢冷却会形成共晶,侧链相差多于两个碳原子的 P3BT-*b*-P3DDT 和 P3HT-*b*-P3DDT 会由于两个嵌段分别结晶而发生微相分离. 尽管 P3HT-*b*-P3EHT 的侧链相差两个碳原子,但是由于直链烷基和支链烷基的体积和结晶性不同,共聚物仍会形成微相分离的纳米结构^[88]. 另外,若两嵌段共聚噻吩上带有官能团,就能用于后功能化修饰. 例如带三异丙基硅烷的 P3HT-*b*-P3AET 经去保护后,通过“点击化学”^[89]发生后聚合反应可以制备侧链含有萘酰亚胺基团的两嵌段共聚物^[90].

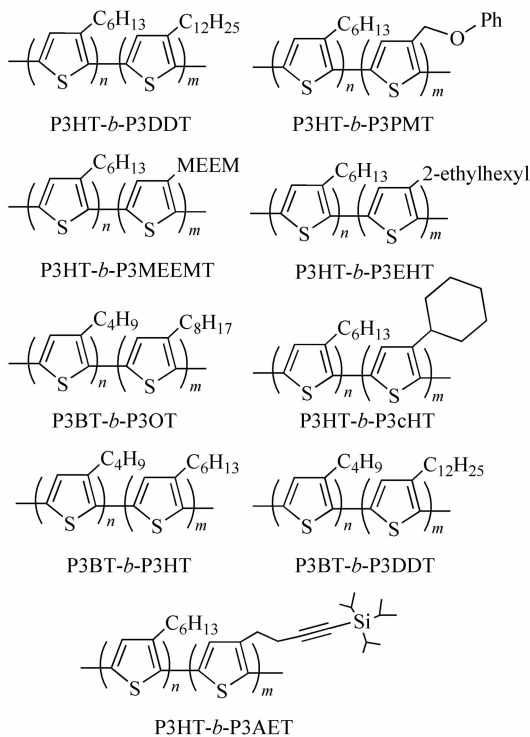


Fig. 12 Structures of fully conjugated diblock copolymers comprising polythiophene backbone through successive KCTP

对于电活性不同的嵌段,单体的加入顺序对于能否成功共聚至关重要. 只有当聚合物链端官能团与第二种单体的结合力大于第一种单体时,

才会发生有效的链增长合成嵌段共聚物,否则第二种嵌段不会被引发或者引发很慢. 以 PPP-*b*-P3HT(图 13)^[91, 92]的合成为例,如果先加入噻吩格氏试剂,由 π -给电子能力较强的噻吩单体引发聚合,由于催化剂向对亚苯基的转移效率低,得到的是 PPP-*b*-P3HT 和苯基封端的 P3HT. 如果先加入苯基格氏试剂,以 Ni(dppp)Cl₂ 或 Ni(dppe)Cl₂ 为催化剂,只得到全共轭 PPP-*b*-P3HT. PPP-*b*-P3HT 的嵌段比可调,不同嵌段比的共聚物均有两个吸热转变,分别对应于 PPP 和 P3HT 嵌段的融化,表明嵌段共聚物的结晶-结晶性能和微相分离特征. 类似地,合成 P3HSeT-*b*-P3HT(图 13)时,由 π -给电子能力较弱的硒吩引发聚合^[81]. 研究发现,截然不同的杂环嵌段也能驱动相分离,实现对共轭聚合物的形态和光学性能的直接调控. McNeil 等^[93]研究了噻吩和硒吩形成的嵌段、无规、梯型共聚物,发现梯型共聚物呈现出独特的光学特性、热学特性和独特的薄膜形貌,能发生中等程度的相分离,形成以噻吩为主和以硒吩为主两个区域. 同理,通过 SCTP 合成 PF-*b*-PPP 和 PF-*b*-P3HT(图 13)时,首先是溴苄硼酸酯单体(**11b**) 在 ^tBu₃Pd(Ph)Br 的催化下发生聚合,随后加入碘亚苯基硼酸酯(**11c**)或碘噻吩硼酸酯(**11a**),得到分子量更高、分子量分布更宽的 PF-*b*-PPP ($M_n = 13000$, PDI = 1.29) 或 PF-*b*-P3HT ($M_n = 14700$, PDI = 1.50)^[62, 75]. 另外也可以通过 KCTP 合成 PF-*b*-P3HT^[94].

合成 PPP-*b*-PPy(图 13)时,由于 Ni(dppe)Cl₂ 是合成 PPP 和 PPy 效果最好的催化剂,因此无论单体添加顺序如何,都能成功发生共聚^[72]. 若先加入对亚苯基单体,嵌段共聚物的分子量分布较窄(PDI = 1.16). 若先加入吡咯单体,由于吡咯在聚合过程中伴随着歧化反应,共聚物的分子量分布变宽(PDI = 1.38).

通过催化转移缩聚,也能合成交替共聚物. 碘-噻吩-对亚苯基-溴单体经 RMgCl/LiCl 活化,然后加入 Ni(dppp)Cl₂ 催化剂,可以合成交替共聚物聚(噻吩-*alt*-对亚苯基)(PTPP,图 13)^[95]. 通过优化条件,调节单体/催化剂的比例,PTPP 的 M_n 从 6400 到 39000, PDI 则变化不大(PDI ≤ 1.33),而且随着单体转化率的提高, M_n 呈线性增长.

p 型、*n* 型结构单元常用于精确调控目标共聚物的 HOMO、LUMO 能级,在有效调节材料能隙、

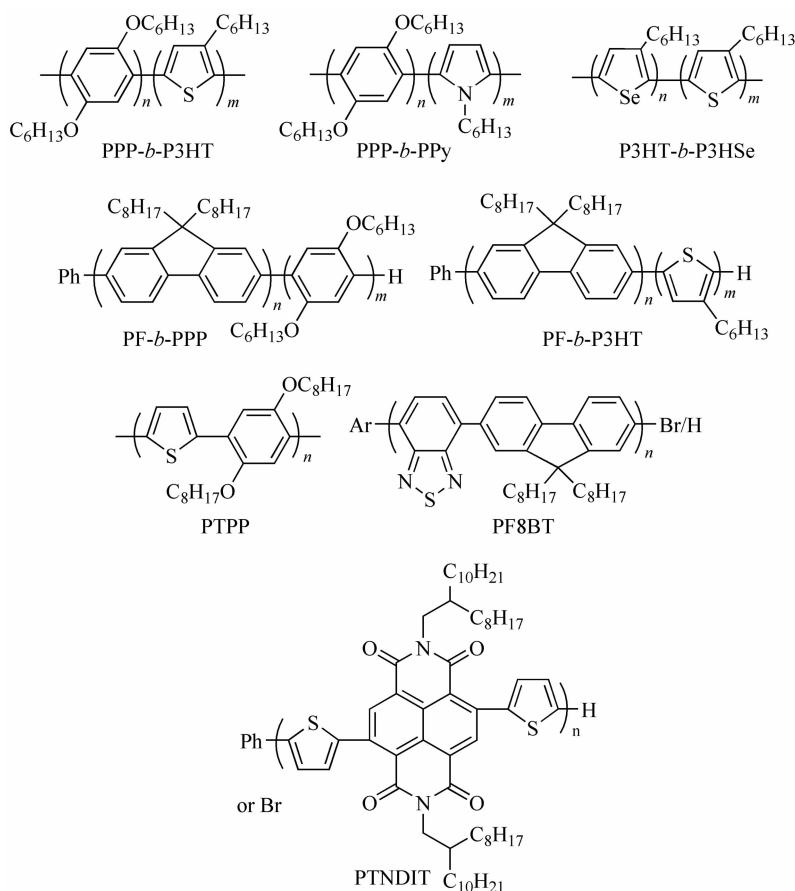


Fig. 13 Fully conjugated copolymers synthesized by KCTP and SCTP

设计开发窄带隙有机光电功能材料方面具有重要作用^[96-100]. *p-n* 型单体溴-苄-苯并噻二唑-硼酸酯在 $\text{ArPd}(\text{tBu}_3\text{P})\text{Br}$ 的催化下可以发生 SCTP 合成 PF8BT (Ar/Br 或 Ar/H 封端, 图 13), 它具有可控的分子量和较低的分散度, 遵循链增长机理^[101]. *p-n-p* 型单体 Br-TNDIT-Br 与活化的 Zn 反应生成阴离子自由基络合物. 若以阴离子自由基为单体, 分别以 $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Br}_2$ 或 $\text{PhNi}(\text{dppe})\text{Br}$ 为催化剂, 可以相应得到 Br/H 或 Ph/H 封端的共轭聚合物 ($M_n = 25000 \sim 104000$, $\text{PDI} = 1.3 \sim 1.7$, 图 13), 它具有可控的分子量和相对较窄的分子量分布, 遵循链增长机理^[102, 103].

此外, Mastrorilli 等发展了 Suzuki-Heck 催化转移缩聚, 通过交替加入单体 2,7-二溴-9,9-二(*n*-十二烷基)苄和单体乙烯基三氟硼酸钾 (PVTB), 合成了含双键的聚苄乙烯撑 (PFV), 如图 14 所示^[104]. PFV 的分子量不但与单体消耗量成正比, 而且取决于 PVTB/单体苄的投料比. 当 PVTB/单体苄的摩尔比为 1.1 时, PFV 的分子量可达到 39600; 而当摩尔比为 2.0 时, 分子量只有

13200, 聚合物的分散度在 1.4 ~ 1.6 之间波动. 可能的反应机理如图 13 所示, 首先是单体苄的 C—Br 键氧化加成到零价钯上形成链引发剂 **13**, **13** 与 PVTB 发生 Suzuki 偶联反应, 生成的偶联产物通过链端双键与 Pd^0L_n 络合生成 **14**, **14** 很容易与单体苄发生 Heck 偶联反应生成 **15**. **15** 中 Pd 通过分子内转移到链端 C—Br 键上生成 **16**, **16** 继续与 PVTB 反应生成 **14**, 从而完成催化循环. 总体上, Pd 的分子内转移是 Suzuki-Heck 催化转移缩聚的关键. 这种可控合成共轭聚合物的方法在拓展其它偶联反应类型、合成各种共轭聚合物方面具有重要的启示和借鉴意义.

4 刚-柔嵌段共聚物

区域规整的 P3ATs 具有优异的电子性能, 但是机械性能和溶液加工性能有待提高, 如果把它整合在刚-柔嵌段共聚物中便能有效改善其性能. 在催化转移缩聚中, 可以通过高效的封端引入特定的端基官能团, 制备大分子单体^[105, 106]、大分子引发剂^[107-109]等, 来合成刚-柔嵌段共聚物, 例如:

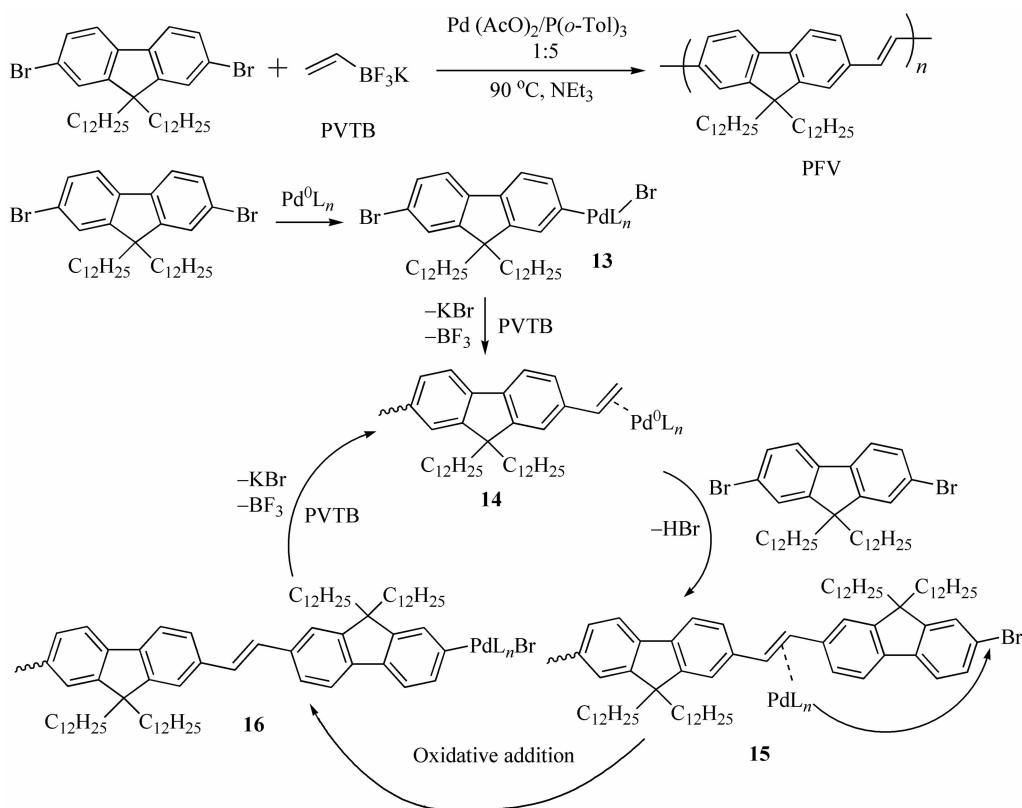


Fig. 14 The proposed catalytic cycle of the Suzuki-Heck catalyst-transfer polycondensation for the synthesis of PFV^[104]
(Reprinted with permission from Ref. [104]; Copyright 2010 Wiley)

聚(3-己基噻吩)-*b*-聚丙烯酸酯(P3HT-*b*-PA),聚(3-己基噻吩)-*b*-聚苯乙烯(P3HT-*b*-PS)等.其中一些刚-柔共聚物能发生微相分离,在固态下呈现出纳米纤维形貌,因此尽管含有非共轭链段,刚-柔嵌段共聚物仍然具有高的导电性能^[110].

大分子引发剂可以通过原子转移自由基聚合(ATRP)、阴离子活性聚合、开环复分解聚合(ROMP)或氮氧自由基聚合(NMP)等制备刚-柔嵌段共聚物. McCullough等^[111~113]通过端基功能化反应制备了烯丙基封端的P3HT,经过化学修饰生成溴酯基封端的P3HT,可以引发ATRP制备刚-柔嵌段共聚物聚(3-己基噻吩)-*b*-聚(甲基丙烯酸甲酯)(P3HT-*b*-PMMA)、聚(3-己基噻吩)-*b*-聚(甲基丙烯酸特丁酯)(P3HT-*b*-P(^tBuMA))、聚(3-己基噻吩)-*b*-聚(甲基丙烯酸异冰片酯)(P3HT-*b*-PIBMA)和聚(3-己基噻吩)-*b*-聚(丙烯酸)(P3HT-*b*-PAA)等,如图15(a)所示,其分子量明确、嵌段比例可调,PDI分别为1.35、1.55、1.60和1.24,固态时均呈现出特征的纳米纤维形貌,导电率分别为0.06、0.1、0.003和1.0 S/cm.类似地,Dubois等^[114]通过KCTP和ATRP合成了侧链

含有三级胺的刚-柔嵌段共聚物P3HT-*b*-PDMAEMA. PDMAEMA中三级胺经质子化后,共聚物的溶解性得到明显改善,甚至可以溶解在极性溶剂中.另外,羟丙基封端的P3ATs与酰氯发生酯化反应生成大分子RAFT试剂,可以与苯乙烯发生RAFT聚合合成P3HT-*b*-PS(图15(b))^[115].

Su等^[116]以^tBuLi活化P3HT的链端双键制备大分子引发剂,并与2-乙烯吡啶发生阴离子活性聚合制备刚-柔嵌段共聚物聚(3-己基噻吩)-*b*-聚(2-乙烯吡啶)(P3HT-*b*-P2VP,图15(c))其分子量明确、分子量分布窄.调节P2VP的体积分数,P3HT-*b*-P2VP可以自组装形成球形、圆柱形、薄片状和纳米纤维等形貌.若在P3HT的 α,ω -两端引入二苯乙烯基团,经^tBuLi活化,并与甲基丙烯酸甲酯(MMA)发生阴离子聚合,可制备柔-刚-柔三嵌段共聚物PMMA-*b*-P3HT-*b*-PMMA^[117].

Meijer等^[107]向烯丙基封端的P3HT中加入环辛烯,在Ru的催化下发生ROMP,经还原加氢合成了聚己基噻吩-*b*-聚乙烯(P3HT-*b*-PE),如图15(d)所示.

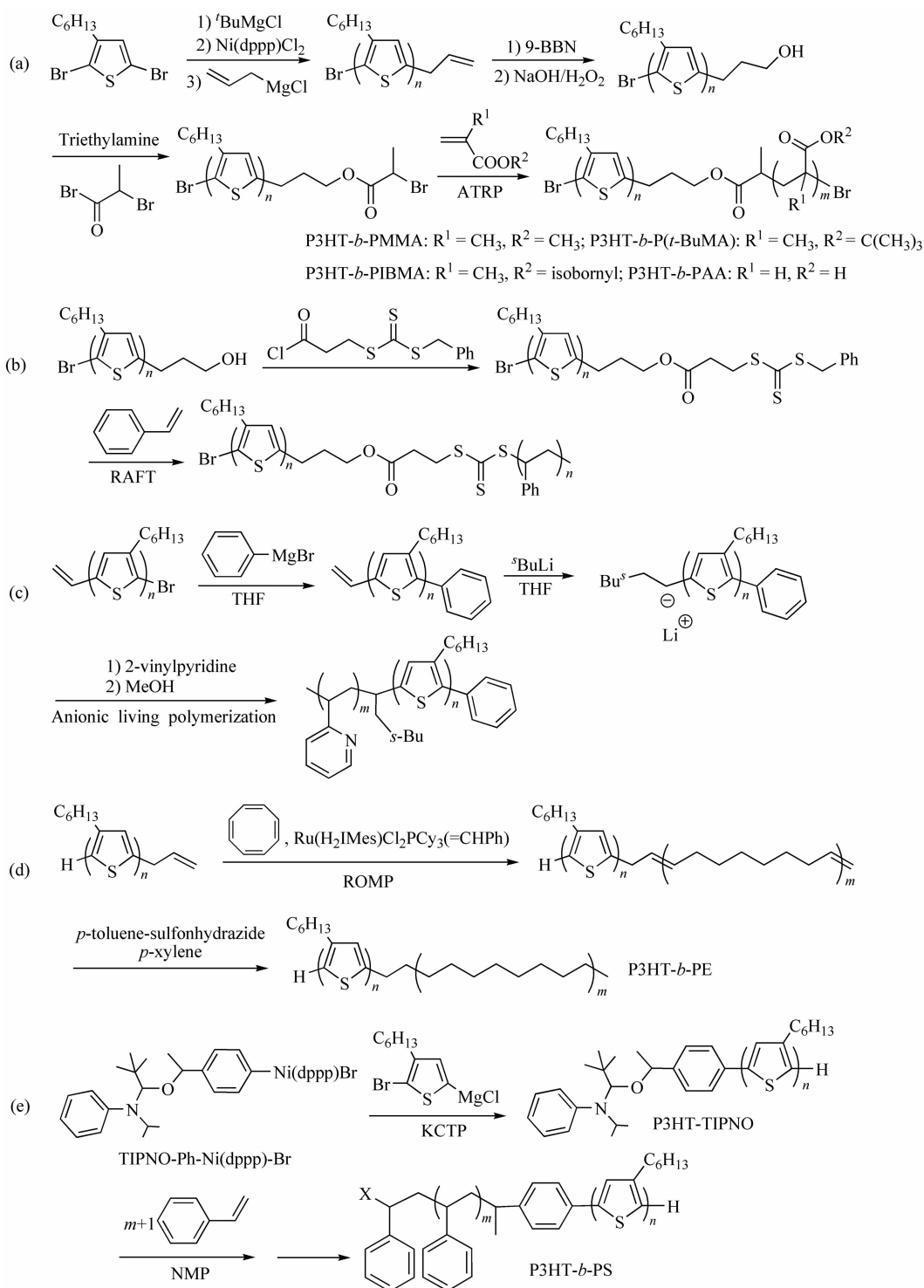


Fig. 15 Synthesis of poly(3-hexylthiophene) diblock copolymers by ATRP^[111~113], RAFT^[115], anion living polymerization^[116], ROMP^[107] and NMP^[118]

Kiriy 等^[118]以 TIPNO-Ph-Ni(dppp)-Br 为外加引剂,通过 KCTP 制备了 TIPNO/H 封端的 P3HT,并与苯乙烯发生 NMP 合成了 P3HT-*b*-PS,如图 15(e)所示.此外,McCullough 等^[115]以羟丙基封端的 P3ATs 作为大分子引发剂,通过 NMP 合

成了聚(3-己基噻吩)-*b*-聚(异戊二烯)(P3HT-*b*-PIP).

大分子单体可以直接与活性聚合物链反应制备刚-柔嵌段共聚物.链端为烯丙基/H 的 P3HT 与聚(苯乙烯)锂反应可以制备 P3HT-*b*-PS,与常

规的大分子引发剂相比,这种方法可以更好地控制嵌段共聚物的分子量和组成成分^[119]. 类似地,链端为二苯乙烯/二苯乙烯的 P3HT 与聚(苯乙烯)锂反应可以制备 PS-*b*-P3HT-*b*-PS^[106]. 链端为醛基/醛基的 P3HT 分别与 P2VP 的阴离子和 PIP 的阴离子反应可以制备 P2VP-*b*-P3HT-*b*-P2VP 和 PIP-*b*-P3HT-*b*-PIP^[120]; ω -溴丁基端基的 P3HT 和 α,ω -溴丁基端基的 P3HT 分别与聚(4-(4'-N,N-二氨基苯乙炔基)苯乙烯)(PDHPS)的阴离子反应可以制备 P3HT-*b*-PDHPS 和 PDHPS-*b*-P3HT-*b*-PDHPS^[107]. ω -炔基端基的 P3HT 和 α,ω -戊炔端基的 P3HT 分别与叠氮端基的 PS 发生“点击化学”反应可以制备 P3HT-*b*-PS 和 PS-*b*-P3HT-*b*-PS^[105].

5 表面-引发聚合与聚合物刷

采用溶液法构筑多层器件存在较大挑战,这是由于大部分溶剂会引起聚合物链溶胀、重组,甚至会造成在基底沉积的薄膜发生分层或溶解侵蚀. 另外,聚合物流延膜很容易因为磨损、热膨胀、收缩以及弯曲而发生降解^[121]. 通过(电)化学交联的方法可以将共轭聚合物通过共价键接枝在功能化基底上,这种方法相对简单,但是很难控制交联薄膜的结构有序性^[122, 123]. 通常在基底表面上接枝聚合物有 3 种策略:(1)“grafting-to”聚合,单体在溶液中聚合,然后与带官能团的基底反应,这种方法操作较为简单,但是受到热力学和动力学方面的限制,难以得到很高的接枝密度和接枝效率;(2)“grafting-through”聚合^[124, 125],单体在功能化的基底上发生原位聚合,这种方法可以保证非常高的接枝密度,但是通常很难得到比较长的主链;(3)“grafting-from”聚合,也称表面-引发聚合,是指负载在基底表面上的引发剂引发单体发生聚合,形成通过共价键连接在基底上的聚合物刷,这种方法合成的聚合物分散度低、接枝密度高、伸展性好,因此适用于聚合物的可控图案化.

原位引发的催化转移缩聚存在单体-单体引发阶段,因此不能用于制备聚合物刷,要发生表面-引发聚合需要制备固定在基底上的催化剂. Kiriya 等^[126, 127]首次通过表面-引发 Kumada 催化转移缩聚(SI-KCTP)制备了 P3HT 聚合物刷. 在聚(4-溴苯乙烯)(PS(Br))和硅晶片之间旋涂 2 nm 厚的聚(甲基丙烯酸甘油酯)用于增强 PS-Br 对基底的粘附. UV 照射使 PS(Br)发生交联,变得不

溶,但仍然保持溶胀状态,从而可以使 Ni(PPh₃)₄ 和单体渗入. 随后 PS(Br)薄膜与 Ni(PPh₃)₄ 反应生成 Ph-Ni(PPh₃)₂-Br 大分子引发剂,加入 2 发生 SI-KCTP,得到共价键连接的规则头-尾型 P3HT. 接枝过程不仅发生在 PS(Br)/聚合物溶液界面上,而且深入到了溶胀的 PS(Br)薄膜内部,形成互相贯通的 PS(Br)/P3HT 网状结构. 如果使用厚的 PS(Br)薄膜,接枝过程会更加高效. 与滴涂法形成的 P3ATs 薄膜相比,这种方法得到的薄膜在力学上更为坚固和稳定,而且不易分层. 由于 Ph-Ni(PPh₃)₂-Br 催化的聚合反应存在明显的链终止,因此 P3HT 接枝的长度只有 10 nm. 聚(4-乙烯噻吩)-*b*-聚(4-碘苯乙烯)(P4VP-*b*-PS(I))能够通过极性的 P4VP 嵌段黏附在极性基底表面(包括硅晶片、玻璃或金属氧化物),随后与 Ni(PPh₃)₄ 反应生成大分子引发剂,通过 SI-KCTP 合成 P3HT 平面刷(P3HT 相对较短,约 10 nm)^[128]. 由于空间斥力的增加,接枝的 P3HT 使 PS(I)骨架处于高度伸展状态,如图 16 所示. 由于 Ni(PPh₃)₄ 的配位达到饱和,在界面化学中反应活性不高,因此不适用于有机硅颗粒.

Locklin 等^[129]将 Ni(COD)₂ 与 dppe 混合得到 Ni(0)络合物,并与噻吩基溴反应制备大分子引发剂,加入对亚苯基单体发生 SI-KCTP,得到厚度 30 nm 的非取代或甲氧基取代的 PPP 膜,如图 17 所示. 研究发现,侧链体积小的单体更容易发生表面-引发聚合,形成光滑、规则的薄膜,例如非取代和甲氧基取代的 PPP. 乙氧基取代的 PPP 呈孤立生长,己氧基取代的 PPP 很稀少、呈不规则生长,可能是与 MgCl 相邻的己氧基侧链的空间位阻造成的. 此外,Locklin 等^[130]以 Pd(P^tBu)₃ 为催化剂,以噻吩格氏试剂为单体,发展了 Pd 催化的 SI-KCTP,制备了固定在基底表面上的聚(3-甲基噻吩)薄膜,薄膜厚度可控,能达到 100 nm. 与 Ni 引发剂的密度相比, Pd 引发剂的覆盖密度更高.

Ni(bipy)Cl₂ 或 Ar-Ni(bipy)-Br 通过配体交换反应生成的 Ar-Ni(dppe)-Br 或 Ar-Ni(dppp)-Br 具有更高的催化性能. Kiriya 等^[131]将 Et₂Nibipy 加成到 Ph-Br 上,随后加入 dppe 或 dppe 发生配体交换生成外加引发剂,两步反应可以通过反应混合物的颜色变化进行监控. 随后向混合物中加入 2,得到头-尾型 P3HT 功能化的发散状核壳结构颗粒, P3HT 的分子量可控、分散度窄, PDI 为

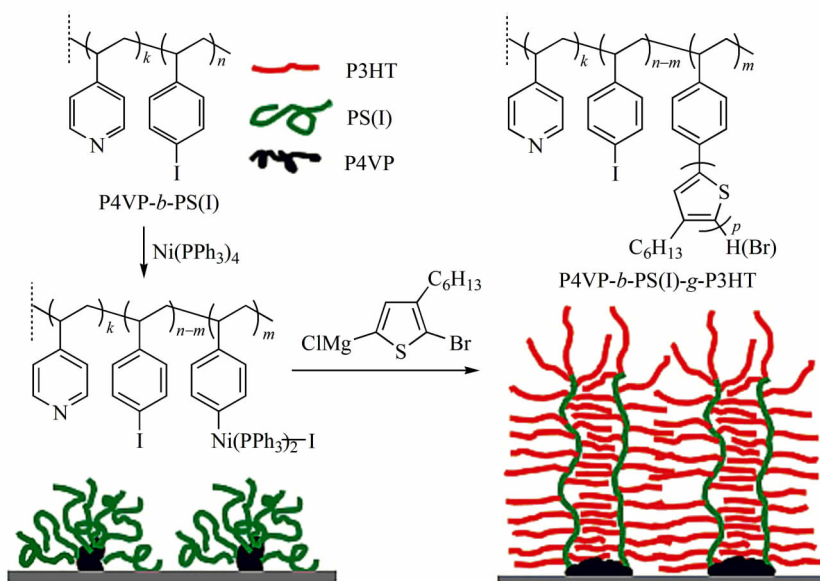


Fig. 16 Schematic representation of the formation of nanostructured $P4VP-b-PS(I)-g-P3HT$ brushes via SI-KCTP^[128] (Adapted with permission from Ref. [128]; Copyright (2009) American Chemical Society)

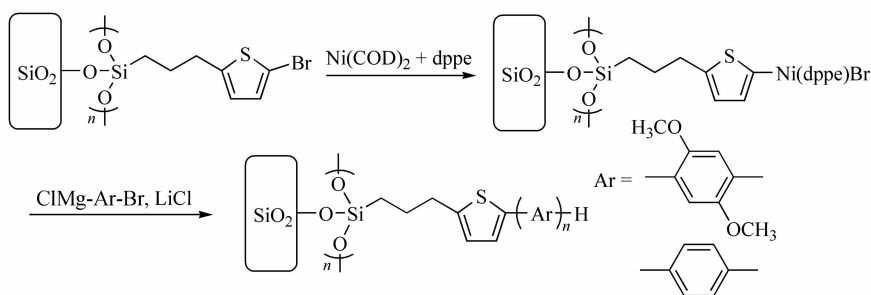


Fig. 17 Synthesis of surface-bound conjugated PPP via SI-KCTP^[129] (Adapted with permission from Ref. [129]; Copyright (2010) American Chemical Society)

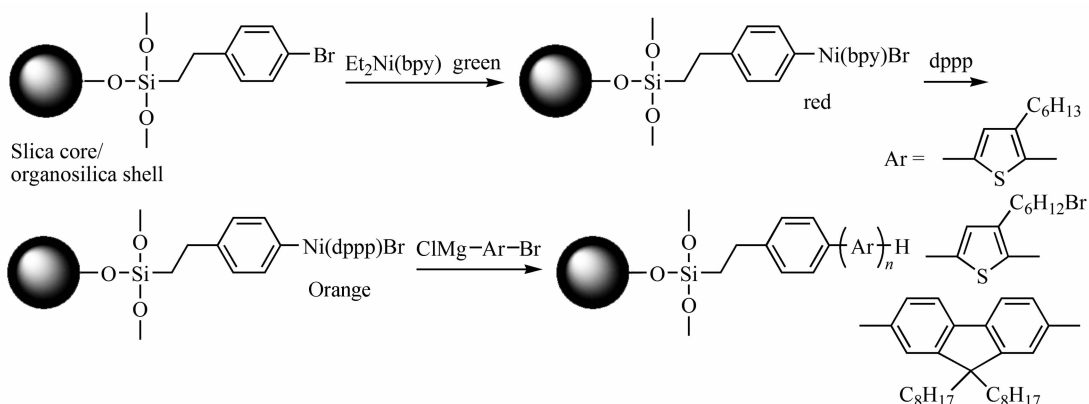


Fig. 18 Synthesis of "hairy particles" via SI-KCTP from silica particles^[41] (Adapted with permission from Ref. [41]; Copyright (2011) Wiley)

1.1 ~ 1.2, 如图 18 所示. 由于浓密接枝的 P3HT 链间强的相互作用力, P3HT 的光学性能发生显

著改变, 能成功用于本体异质结太阳能电池. Tkachov 等^[132] 通过类似的方法将聚(3-溴己基噻

吩)链接枝在有机硅颗粒上(图 18),这就为合成带各种官能团的共轭聚合物刷奠定了基础.若用氨基取代溴,所得聚合物刷的光学性能受周围化学环境的影响,有望应用于传感器. Tkachov 等^[133]通过 SI-KCTP 也制备了 PF 接枝的微米颗粒(图 18),与接枝 P3HT 不同的是,在溶液中发现 PF,说明芴在表面发生聚合的选择性略低些.类似地, Kiriya 等^[134]以四功能化的噻吩衍生物为单体,通过 SI-KCTP 制备了披覆在有机硅微米颗粒上的共轭微孔聚合物薄膜,研究发现,它在气

体储存和分离、异相催化等方面有潜在应用.

除了 SI-KCTP, Kiriya 等^[122]还通过表面-引发 Suzuki 催化转移缩聚(SI-SCTP)将荧光聚[9,9-二(2-乙基己基)芴](PF2/6)接枝在图案化的 PS(Br)薄膜表面,如图 19 所示.在室温下聚合反应进行很快,得到厚度高达 100 nm 的薄膜.接枝只在表面上进行,溶液中未发现聚合物.然而,由于表面固定的引发剂 **17** 在测试条件下稳定性不高,因此 X-射线光电显微镜(XPS)尚不能确定其准确的结构.

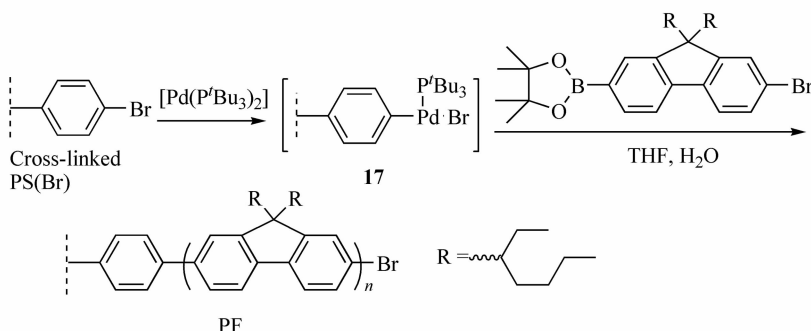


Fig. 19 Surface-initiated grafting of PF2/6 from PS(Br) film via SI-SCTP (Adapted with permission from Ref. [122]; Copyright 2009 Wiley)

6 总结与展望

通过催化转移缩聚合成结构明确的共轭聚合物在深入理解材料结构与光电性能之间的构效关系,构建新型功能纳米材料与器件并改善其光电性能等方面具有重要作用.自发现 Ni(dppp)Cl₂ 催化合成 P3HT 遵循链增长机理以来,在将近十年的时间里,通过催化转移缩聚已经制备了许多结构明确、分子量可控的共轭链结构,包括共轭均聚合、聚合物刷、发散状核壳结构微粒、嵌段共聚物、交替共聚物等.最近,P3HT 接枝的 *p* 型聚合物、*n* 型聚合物也相继被合成出来了^[135].催化转移缩聚在合成聚噻吩时可控性非常好,而在外加

引发剂或复杂单体参与聚合反应时,可控性则有待提高,解决聚合过程中的链转移、链终止和再引发,改善或实现聚合反应的活性,将有助于把催化转移缩聚提升到更高水平.另外,改善不同单体间催化剂的转移效率,将有助于把催化转移缩聚扩展到全共轭三嵌段共聚物和全共轭无规共聚物.

不断优化聚合条件(如催化剂体系、聚合温度等),拓宽单体范围(AB 型、AA 或 BB 型单体),使催化转移缩聚具有更广泛的适用性是我们今后的努力方向.具体来说,快速、高效、可控地制备 *p* 型、*n* 型共轭聚合物、双极性共轭聚合物、低能隙共轭聚合物以及含特定 *p* 型/*n* 型嵌段的全共轭嵌段共聚物都是值得关注的发展方向.

REFERENCES

- 1 Grimsdale A C, Chan K L, Martin R E, Jokisz P G, Holmes A B. Chem Rev, 2009, 109: 897 ~ 1091
- 2 Gunes S, Neugebauer H, Saricicfci N S. Chem Rev 2007, 107: 1324 ~ 1338
- 3 Huang X, Han S, Huang W, Liu X. Chem Soc Rev, 2013, 42: 173 ~ 201
- 4 Allard S, Forster M, Souharcé B, Thiem H, Scherf U. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 4070 ~ 4098
- 5 Thomas III S W, Joly G D, Swager T M. Chem Rev, 2007, 107: 1339 ~ 1386
- 6 Xie L H, Yin C R, Lai W Y, Fan Q L, Huang W. Prog Polym Sci, 2012, 37: 1192 ~ 1264

- 7 Xu Weidong(徐巍栋), Lai Wenyong(赖文勇), Fan Quli(范曲立), Huang Wei(黄维). *Scientia Sinica Chimica*(中国科学·化学), 2011, 41:409~423
- 8 Chen T A, Wu X, Rieke R D. *J Am Chem Soc*, 1995, 117:233~244
- 9 Wu X, Chen T A, Rieke R D. *Macromolecules*, 1995, 28:2101~2102
- 10 Sirringhaus H, Brown P J, Friend R H, Nielsen M M, Bechgaard K, Langeveld-Voss B M W, Spiering A J H, Janssen R A J, Meijer E W, Herwig P, de Leeuw D M. *Nature*, 1999, 401:685~688
- 11 Segalman R A, McCulloch B, Kirmayer S, Urban J J. *Macromolecules*, 2009, 42:9205~9216
- 12 Bu L, Guo X, Yu B, Qu Y, Xie Z, Yan D, Geng Y, Wang F. *J Am Chem Soc*, 2009, 131:13242~13243
- 13 Jiang Hongji(姜鸿基), Deng Xianyu(邓先宇), Huang Wei(黄维). *Progress in Chemistry*(化学学报), 20:1361~1374
- 14 Yamamoto T, Hayashi Y, Yamamoto A. *Bull Chem Soc Jpn*, 1978, 51:2091~2097
- 15 Heitz W, Brüggling W, Freund L, Gailberger M, Greiner A, Jung H, Kampschulte U, Niessner N, Osan F, Schmidt H W, Wicker M. *Makromol Chem*, 1988, 189:119~127
- 16 Lee Y, Liang Y, Yu L. *Synlett*, 2006, 18:2879~2893
- 17 Rehahn M, Schlüter A D, Wegner G, Feast W J. *Polymer*, 1989, 30:1060~1062
- 18 Yamamoto T, Osakada K, Wakabayashi T, Yamamoto A. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1985, 6:671~674
- 19 Bao Z, Chan W, Yu L. *Chem Mater*, 1993, 5:2~3
- 20 Bao Z, Chan W K, Yu L. *J Am Chem Soc*, 1995, 117:12426~12435
- 21 Sanechika K, Yamamoto T, Yamamoto A. *Bull Chem Soc Jpn*, 1984, 57:752~755
- 22 Bunz U H F. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30:772~805
- 23 Kappaun S, Scheiber H, Trattnig R, Zojer E, List E J W, Slugovc C. *Chem Commun*, 2008, 44:5170~5172
- 24 Yokozawa T, Yokoyama A. *The Chemical Record*, 2005, 5:47~57
- 25 Yokozawa T, Yokoyama A. *Prog Polym Sci*, 2007, 32:147~172
- 26 Yokozawa T, Yokoyama A. *Chem Rev*, 2009, 109:5595~5619
- 27 Sugi R, Yokoyama A, Furuyama T, Uchiyama M, Yokozawa T. *J Am Chem Soc*, 2005, 127:10172~10173
- 28 Yokozawa T, Suzuki Y, Hiraoka S. *J Am Chem Soc*, 2001, 123:9902~9903
- 29 Ohta Y, Kamijyo Y, Fujii S, Yokoyama A, Yokozawa T. *Macromolecules*, 2011, 44:5112~5122
- 30 Yokozawa T, Asai T, Sugi R, Ishigooka S, Hiraoka S. *J Am Chem Soc*, 2000, 122:8313~8314
- 31 McCullough R D, Williams S P, Tristram-Nagle S, Jayaraman M, Ewbank P C, Miller L. *Synth Metals*, 1995, 69:279~282
- 32 Loewe R S, Khersonsky S, McCullough R D. *Adv Mater*, 1999, 11:250~253
- 33 Loewe R S, Ewbank P C, Liu J, Zhai L, McCullough R D. *Macromolecules*, 2001, 34:4324~4333
- 34 Yamamoto T, Sanechika K, Yamamoto A. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1980, 18:9~12.
- 35 McCullough R D, Lowe R D. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992:70~72
- 36 Chen T A, Rieke R D. *J Am Chem Soc*, 1992, 114:10087~10088
- 37 Yokoyama A, Miyakoshi R, Yokozawa T. *Macromolecules*, 2004, 37:1169~1171
- 38 Miyakoshi R, Yokoyama A, Yokozawa T. *J Am Chem Soc*, 2005, 127:17542~17547
- 39 Miyakoshi R, Yokoyama A, Yokozawa T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46:753~765
- 40 Geng Y, Huang L, Wu S, Wang F. *Science China Chemistry*, 2010, 53:1620~1633
- 41 Kiriya A, Senkovskyy V, Sommer M. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32:1503~1517
- 42 Chemler S R, Trauner D, Danishefsky S J. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40:4544~4568
- 43 Segawa Y, Higashihara T, Ueda M. *Polym Chem*, 2013, 4:1208~1215
- 44 Huang W, Su L, Bo Z. *J Am Chem Soc*, 2009, 131:10348~10349
- 45 Iovu M C, Sheina E E, Gil R R, McCullough R D. *Macromolecules*, 2005, 38:8649~8656
- 46 Boyd S D, Jen A K Y, Luscombe C K. *Macromolecules*, 2009, 42:9387~9389
- 47 Miyakoshi R, Yokoyama A, Yokozawa T. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25:1663~1666
- 48 Jeffries - El M, Sauvé G, McCullough R D. *Adv Mater*, 2004, 16:1017~1019
- 49 Jeffries - El M, Sauvé G, McCullough R D. *Macromolecules*, 2005, 38:10346~10352
- 50 Tkachov R, Senkovskyy V, Komber H, Kiriya A. *Macromolecules*, 2011, 44:2006~2015
- 51 Wu S, Huang L, Tian H, Geng Y, Wang F. *Macromolecules*, 2011, 44:7558~7567
- 52 Vallat P, Lamps J P, Schosseler F, Rawiso S M, Catala J M. *Macromolecules*, 2007, 40:2600~2602
- 53 Adachi I, Miyakoshi R, Yokoyama A, Yokozawa T. *Macromolecules*, 2006, 39:7793~7795
- 54 Van den Bergh K, De Winter J, Gerbaux P, Verbiest T, Koeckelberghs G. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212:328~335
- 55 Wu S, Sun Y, Huang L, Wang J, Zhou Y, Geng Y, Wang F. *Macromolecules*, 2010, 43:4438~4440

- 56 Beryozkina T, Senkovskyy V, Kaul E, Kiriya A. *Macromolecules*, 2008, 41: 7817 ~ 7823
- 57 Doubina N, Stoddard M, Bronstein H A, Jen A K Y, Luscombe C K. *Macromol Chem Phys*, 2009, 210: 1966 ~ 1972
- 58 Bronstein H A, Luscombe C K. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12894 ~ 12895
- 59 Doubina N, Paniagua S A, Soldatova A V, Jen A K Y, Marder S R, Luscombe C K. *Macromolecules*, 2011, 44: 512 ~ 520
- 60 Doubina N, Ho A, Jen A K Y, Luscombe C K. *Macromolecules*, 2009, 42: 7670 ~ 7677
- 61 Senkovskyy V, Beryozkina T, Bocharova V, Tkachov R, Komber H, Lederer A, Stamm M, Severin N, Rabe J P, Kiriya A. *Macromolecular Symposia*, 2010, 291-292: 17 ~ 25
- 62 Yokozawa T, Suzuki R, Nojima M, Ohta Y, Yokoyama A. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 801 ~ 806
- 63 Elmaleh E, Biedermann F, Johnson K, Friend R H, Huck W T. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 17769 ~ 17777
- 64 Lee J K, Ko S, Bao Z. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33: 938 ~ 942
- 65 Miyakoshi R, Shimono K, Yokoyama A, Yokozawa T. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 16012 ~ 16013
- 66 Bryan Z J, Smith M L, McNeil A J. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33: 842 ~ 847
- 67 Jiang Hongji(姜鸿基), Feng Jiachun(冯嘉春), Wen Guian(温贵安), Wei Wei(韦玮), Xu Xiaojie(徐筱杰), Huang Wei(黄维). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2005, 17: 818 ~ 825
- 68 Knochel P, Dohle W, Gommermann N, Kneisel F F, Kopp F, Korn T, Sapountzis I, Vu V A. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 4302 ~ 4320
- 69 Stefan M C, Javier A E, Osaka I, McCullough R D. *Macromolecules*, 2009, 42: 30 ~ 32
- 70 Huang L, Wu S, Qu Y, Geng Y, Wang F. *Macromolecules*, 2008, 41: 8944 ~ 8947
- 71 Verswyvel M, Verstappen P, De Cremer L, Verbiest T, Koeckelberghs G. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49: 5339 ~ 5349
- 72 Yokoyama A, Kato A, Miyakoshi R, Yokozawa T. *Macromolecules*, 2008, 41: 7271 ~ 7273
- 73 Huang Hongliang(黄红亮), Chen Bo(陈博), Ma Zhihua(马志华), Ding Junqiao(丁军桥), Wang Lixiang(王利祥). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2013, (5): 626 ~ 634
- 74 Yokoyama A, Suzuki H, Kubota Y, Ohuchi K, Higashimura H, Yokozawa T. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7236 ~ 7237
- 75 Yokozawa T, Kohno H, Ohta Y, Yokoyama A. *Macromolecules*, 2010, 43: 7095 ~ 7100
- 76 Zhang H H, Xing C H, Hu Q S. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 13156 ~ 13159
- 77 Fu H, Li J, Zhang Z, Zhan H, Li X, Cheng Y. *J Organometallic Chem*, 2013, 738: 55 ~ 58
- 78 Yokozawa T, Nanashima Y, Ohta Y. *ACS Macro Letters*, 2012, 1: 862 ~ 866
- 79 Nanashima Y, Shibata R, Miyakoshi R, Yokoyama A, Yokozawa T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50: 3628 ~ 3640
- 80 Ge J, He M, Qiu F, Yang Y. *Macromolecules*, 2010, 43: 6422 ~ 6428
- 81 Hollinger J, Jahnke A A, Coombs N, Seferos D S. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 8546 ~ 8547
- 82 Ohshimizu K, Ueda M. *Macromolecules*, 2008, 41: 5289 ~ 5294
- 83 Zhang Y, Tajima K, Hashimoto K. *Macromolecules*, 2009, 42: 7008 ~ 7015
- 84 Zhang Y, Tajima K, Hirota K, Hashimoto K. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7812 ~ 7813
- 85 Yokozawa T, Adachi I, Miyakoshi R, Yokoyama A. *High Perform Polym*, 2007, 19: 684 ~ 699
- 86 Wu P T, Ren G, Kim F S, Li C, Mezzenga R, Jenekhe S A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 614 ~ 626
- 87 Wu P T, Ren G, Li C, Mezzenga R, Jenekhe S A. *Macromolecules*, 2009, 42: 2317 ~ 2320
- 88 Scherf U, Adamczyk S, Gutacker A, Koenen N. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 1059 ~ 1065
- 89 Hu Jian(胡健), He Jinlin(何金林), Zhang Mingzu(张明祖), Ni Peihong(倪沛红). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2013, (3): 300 ~ 319
- 90 Benanti T L, Kalaydjian A, Venkataraman D. *Macromolecules*, 2008, 41: 8312 ~ 8315
- 91 Miyakoshi R, Yokoyama A, Yokozawa T. *Chem Lett*, 2008, 37: 1022 ~ 1023
- 92 Wu S, Bu L, Huang L, Yu X, Han Y, Geng Y, Wang F. *Polymer*, 2009, 50: 6245 ~ 6251
- 93 Palermo E F, McNeil A J. *Macromolecules*, 2012, 45: 5948 ~ 5955
- 94 Javier A E, Varshney S R, McCullough R D. *Macromolecules*, 2010, 43: 3233 ~ 3237
- 95 Ono R J, Kang S, Bielawski C W. *Macromolecules*, 2012, 45: 2321 ~ 2326
- 96 Yu W L, Meng H, Pei J, Huang W. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 11808 ~ 11809
- 97 Yu W L, Meng H, Pei J, Huang W, Li Y, Heeger A J. *Macromolecules*, 1998, 31: 4838 ~ 4844
- 98 Pei J, Yu W L, Huang W. *Macromolecules*, 2000, 33: 2462 ~ 2471
- 99 Pei J, Yu W L, Ni J, Lai Y H, Huang W, Heeger A J. *Macromolecules*, 2001, 34: 7241 ~ 7248.
- 100 Huang W, Meng H, Yu W L, Gao J, Heeger A J. *Adv Mater*, 1998, 11: 593 ~ 596
- 101 Elmaleh E, Kiriya A, Huck W T S. *Macromolecules*, 2011, 44: 9057 ~ 9061
- 102 Senkovskyy V, Tkachov R, Komber H, John A, Sommer J U, Kiriya A. *Macromolecules*, 2012, 45: 7770 ~ 7777

- 103 Senkovskyy V, Tkachov R, Komber H, Sommer M, Heuken M, Voit B, Huck W T, Kataev V, Petr A, Kiriy A. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19966 ~ 19970
- 104 Grisorio R, Suranna G P, Mastroilli P. *Chem Eur J*, 2010, 16: 8054 ~ 8061
- 105 Urien M, Erothu H, Cloutet E, Hiorns R C, Vignau L, Cramail H. *Macromolecules*, 2008, 41: 7033 ~ 7040
- 106 Higashihara T, Ohshimizu K, Hirao A, Ueda M. *Macromolecules*, 2008, 41: 9505 ~ 9507
- 107 Fujita H, Michinobu T, Tokita M, Ueda M, Higashihara T. *Macromolecules*, 2012, 45: 9643 ~ 9656
- 108 Radano C P, Scherman O A, Stingelin-Stutzmann N, Müller C, Breiby D W, Smith P, Janssen R A, Meijer E W. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12502 ~ 12503
- 109 Zhang Q, Cirpan A, Russell T P, Emrick T. *Macromolecules*, 2009, 42: 1079 ~ 1082
- 110 Li Di(李迪), Zhang Long(张龙), Fan Quli(范曲立), Huang Wei(黄维). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2009, 21: 2660 ~ 2673
- 111 Sauvé G, McCullough R D. *Adv Mater*, 2007, 19: 1822 ~ 1825
- 112 Craley C R, Zhang R, Kowalewski T, McCullough R D, Stefan M C. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 11 ~ 16
- 113 Iovu M C, Zhang R, Cooper J R, Smilgies D M, Javier A E, Sheina E E, Kowalewski T, McCullough R D. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 1816 ~ 1824
- 114 Nguyen H T, Coulembier O, Winter J, Gerbaux P, Crispin X, Dubois P. *Polymer Bulletin*, 2011, 66: 51 ~ 64
- 115 Iovu M C, Craley C R, Jeffries-El M, Krankowski A B, Zhang R, Kowalewski T, McCullough R D. *Macromolecules*, 2007, 40: 4733 ~ 4735
- 116 Dai C A, Yen W C, Lee Y H, Ho C C, Su W F. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 11036 ~ 11038
- 117 Higashihara T, Ueda M. *Reactive & Functional Polymers*, 2009, 69: 457 ~ 462
- 118 Kaul E, Senkovskyy V, Tkachov R, Bocharova V, Komber H, Stamm M, Kiriy A. *Macromolecules*, 2010, 43: 77 ~ 81
- 119 Iovu M C, Jeffries-EL M, Zhang R, Kowalewski T, McCullough R D. *J Macromol Sci Part A: Pure Appl Chem*, 2006, 43: 1991 ~ 2000
- 120 Moon H C, Anthonysamy A, Lee Y, Kim J K. *Macromolecules*, 2010, 43: 1747 ~ 1752
- 121 Marshall N, Sontag S K, Locklin J. *Chem Commun*, 2011, 47: 5681 ~ 5689
- 122 Beryozkina T, Boyko K, Khanduyeva N, Senkovskyy V, Horecha M, Oertel U, Simon F, Stamm M, Kiriy A. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 2695 ~ 2698
- 123 Sontag S K, Sheppard G R, Usselman N M, Marshall N, Locklin J. *Langmuir*, 2011, 27: 12033 ~ 12041
- 124 Moran I W, Jhaveri S B, Carter K R. *Small*, 2008, 4: 1176 ~ 1182
- 125 Beinhoff M, Appapillai A T, Underwood L D, Frommer J E, Cater K R. *Langmuir*, 2006, 22: 2411 ~ 2414
- 126 Senkovskyy V, Khanduyeva N, Komber H, Oertel U, Stamm M, Kuckling D, Kiriy A. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 6626 ~ 6632
- 127 Khanduyeva N, Senkovskyy V, Beryozkina T, Bocharova V, Simon F, Nitschke M, Stamm M, Grotzschel R, Kiriy A. *Macromolecules*, 2008, 41: 7383 ~ 7389
- 128 Khanduyeva N, Senkovskyy V, Beryozkina T, Horecha M, Stamm M, Uhrich C, Riede M, Leo K, Kiriy A. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 153 ~ 161
- 129 Marshall N, Sontag S K, Locklin J. *Macromolecules*, 2010, 43: 2137 ~ 2144
- 130 Huddleston N E, Sontag S K, Bilbrey J A, Sheppard G R, Locklin J. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33: 2115 ~ 2120
- 131 Senkovskyy V, Tkachov R, Beryozkina T, Komber H, Oertel U, Horecha M, Bocharova V, Stamm M, Gevorgyan S A, Krebs F C, Kiriy A. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 16445 ~ 16453
- 132 Tkachov R, Senkovskyy V, Oertel U, Synytska A, Horecha M, Kiriy A. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31: 2146 ~ 2150
- 133 Tkachov R, Senkovskyy V, Horecha M, Oertel U, Stamm M, Kiriy A. *Chem Commun*, 2010, 46: 1425 ~ 1427
- 134 Senkovskyy V, Senkovska I, Kiriy A. *ACS Macro Letters*, 2012, 1: 494 ~ 498
- 135 Wang J, Lu C, Mizobe T, Ueda M, Chen W C, Higashihara T. *Macromolecules*, 2013, 46: 1783 ~ 1793

Recent Advances in Catalyst-transfer Polycondensation for the Synthesis of Well-defined Conjugated Polymers

Xiao-yan Yang^{1, 3}, Hui-rong Guo^{1, 2}, Guang-wei Zhang¹, Sheng-biao Li²,
Wen-yong Lai^{1*}, Wei Huang^{1*}

(¹ Key Laboratory for Organic Electronics & Information Displays (KLOEID) and Institute of Advanced Materials,
Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023)

(² College of Chemistry, Huazhong Normal University, Wuhan 430079)

(³ College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021)

Abstract Conjugated polymers have received more and more attention due to their widespread applications in the field of organic optoelectronics and information displays. Most of the conjugated polymers are synthesized by transition-metal-complex catalyzed coupling reactions, which usually follow the step-growth mechanism, and require high purity monomers, high temperature and long reaction time to achieve samples of high molecular weight. However, the molecular weight, polydispersity and chain-ends of the resulting polymers are in general poorly controlled. Catalyst-transfer polycondensation is a novel method for the synthesis of well-defined conjugated polymers. Because the catalyst can transfer through an intramolecular process to the propagating chain end that leads to the coupling reaction of the monomer with the polymer, such polymerization follows the chain-growth mechanism. With this newly developed method, various conjugated polymers, including homopolymers, copolymers, polymer brushes and hairy particles with controlled molecular weights and relatively narrow polydispersities (PDIs), have been prepared. In this progress report, the recent advances made in the field of catalyst-transfer polycondensation have been summarized. The problems existed are pointed out and the future trends are discussed.

Keywords Catalyst-transfer polycondensation, Chain-growth mechanism, Conjugated polymers, Copolymers, Conjugated polymer brushes

* Corresponding authors: Wen-yong Lai, E-mail: iamwylai@njupt.edu.cn

Wei Huang, E-mail: iamwhuang@njupt.edu.cn