



钯/银复合催化体系聚合带拉电子取代基的双取代聚乙炔

王艳梅¹ (21529035), 秦安军^{1,2}, 孙景志^{1*}, 唐本忠^{1,2,3*}

¹ 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027 邮箱: sunjz@zju.edu.cn

² 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510641

³ 香港科技大学化学系, 香港, 邮箱: tangbenz@ust.hk



引言

双取代聚炔(PDSAs)相比于单取代聚炔具有显著提高的稳定性和特有的发光性能, PDSAs具有发展成为一类特殊光电功能高分子的机遇, 功能化也由此成为目前PDSAs的主流研究方向。但是, 常用于催化双取代炔单体聚合的前过渡金属催化剂对水、氧和极性基团相当敏感, 这极大地限制了PDSAs功能化的发展^[1-2]。近年来, 有研究者将目光放在了后过渡金属催化剂上。后过渡金属催化剂其耐氧性和耐极性要比钨、钼等催化剂好, 有望实现含有极性官能团的双取代炔烃的直接聚合^[3-4]。钯金属可以与多种配体进行配位, 并在特定配体作用下实现特定双取代炔烃的聚合。本工作将单配体的氮杂环卡宾(NHC)钯催化剂和弱的三氟甲磺酸银(AgOTf)阴离子配位, 使得NHC-Pd催化体系具有较高活性, 成功实现了带有拉电子取代基的1-氯-2-苯乙炔衍生物的聚合。其中, 我们在此钯/银复合催化体系下获得了高产率的功能性的含有醛基的PDSA, 并以此聚合物为前驱体进行后修饰, 得到了含有席夫碱的功能化双取代聚炔。

合成路线&条件探索&结构表征

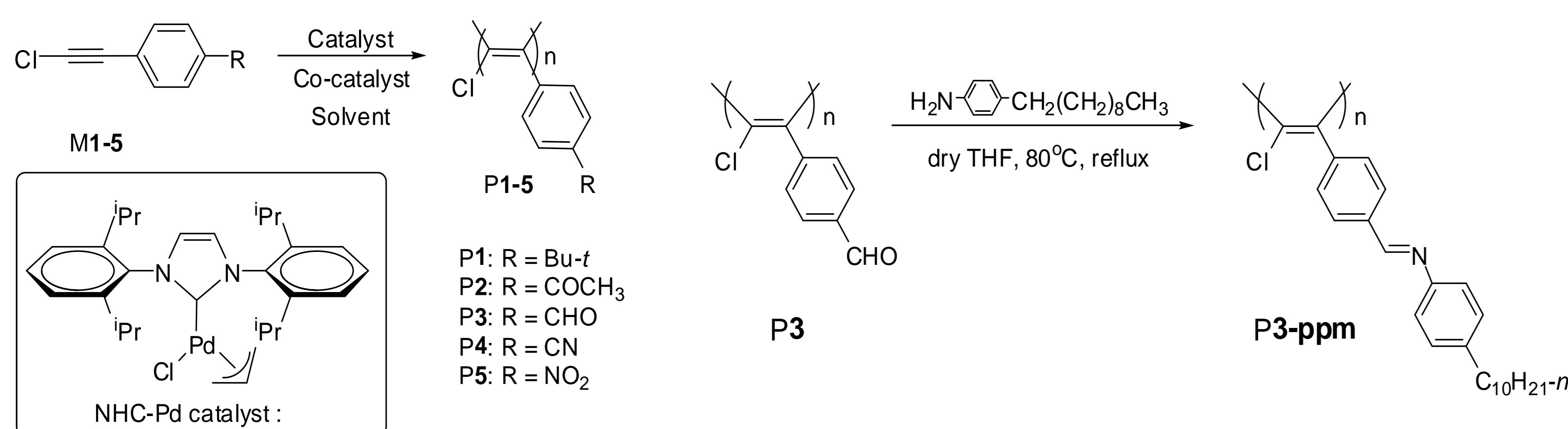


Table 1. Polymerization of 1-chloro-2-(4-aldehyde)-phenylacetylene monomers (M3)^a

| En. | Catalyst | Co-catalyst | Solvent | t (h) | T (°C) | Yield ^b (%) | M _w ^c | PDI ^c |
|-----------------|-------------------|----------------------|---------|-------|--------|------------------------|-----------------------------|------------------|
| 1 | NHC-Pd | AgOTf | toluene | 24 | 60 | 65.6 | 3500 | 1.50 |
| 2 | NHC-Pd | AgOTf | toluene | 8 | 50 | 34.1 | 8800 | 1.43 |
| 3 | NHC-Pd | AgOTf | toluene | 4 | 40 | 15.9 | 10500 | 1.76 |
| 4 | NHC-Pd | AgOTf | toluene | 24 | r.t. | / | / | / |
| 5 | NHC-Pd | AgOTf | dioxane | 24 | 60 | / | / | / |
| 6 | NHC-Pd | NaBAF | toluene | 24 | 60 | trace | / | / |
| 7 | NHC-Pd | NaBAF | toluene | 24 | r.t. | / | / | / |
| 8 ^e | WCl ₆ | Ph ₄ Sn | toluene | 24 | 80 | / | / | / |
| 9 ^e | MoCl ₅ | n-Bu ₄ Sn | toluene | 24 | 80 | / | / | / |
| 10 ^e | TaCl ₅ | n-Bu ₄ Sn | toluene | 24 | 80 | / | / | / |
| 11 ^e | WCl ₆ | Ph ₄ Sn | toluene | 24 | 80 | / | / | / |

^a Conditions: [catalyst] = 0.02 mmol, [co-catalyst] = 0.024 mmol, [monomer] = 1.0 mmol, 2 mL solution. ^b The resultant precipitated from methanol/acetone (v/v,120/15). ^c Estimated by GPC of the THF-soluble part against polystyrene (PS) calibration. ^d The resultant precipitated from hexane/chloroform (v/v,120/20) insoluble part. ^e Conditions: [catalyst] = 0.02 mmol, [co-catalyst] = 0.02 mmol, 1.0 mmol monomer, 2 mL solution. En. = Entry.

结论

在钯/银复合催化体系下成功实现了带有拉电子取代基的1-氯-2-苯乙炔衍生物的聚合, 并获得了高产率的功能性的含有醛基的PDSA(P3), 并以此聚合物为前驱体进行后修饰, 得到了含有席夫碱的功能化双取代聚炔(P3-ppm)。

参考文献

- [1] Heeger, A.J. *Rev. Mod. Phys.*, 2001, 73, 681
- [2] Gao, Y.; Wang, X.; Sun, J. Z., Tang, B. Z. *Chem. Rec.*, 2015, 15, 524
- [3] Castanon J. R.; Murayama Y., *ACS Macro. Lett.* 2014, 3, 51
- [4] Li, M.; Chen C., *Polym. Chem.* 2015, 6, 7127

感谢国家自然科学基金重大项目资助 (批准号: 21490571)

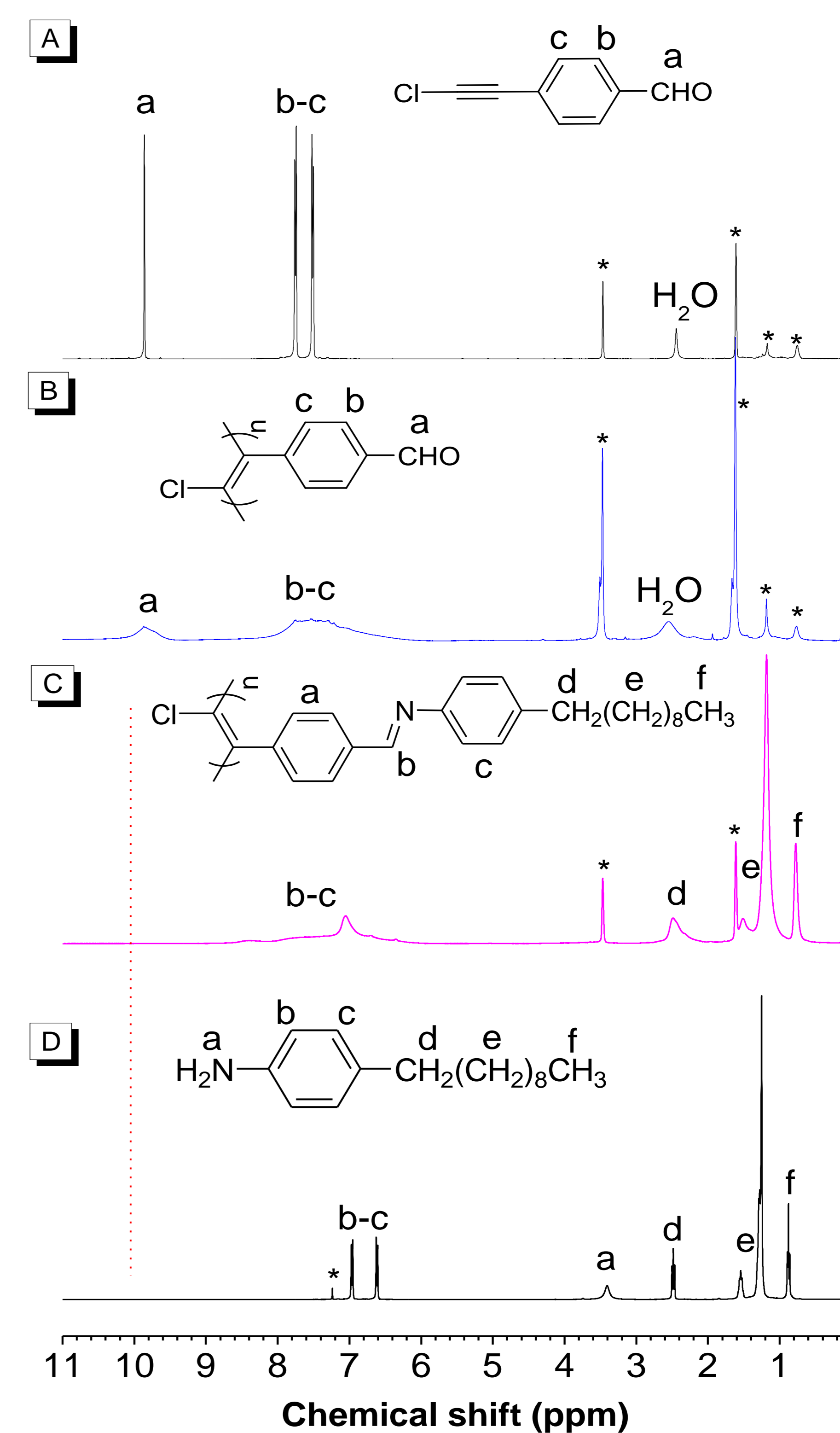


Fig.1 ¹H NMR spectra of (A) M3 (THF-d₈), (B) P3 (THF-d₈), (C) the modified PDSA (THF-d₈) and (D) modifier 4-decyloxyaniline in chloroform-d. The solvent peaks are marked with asterisks.

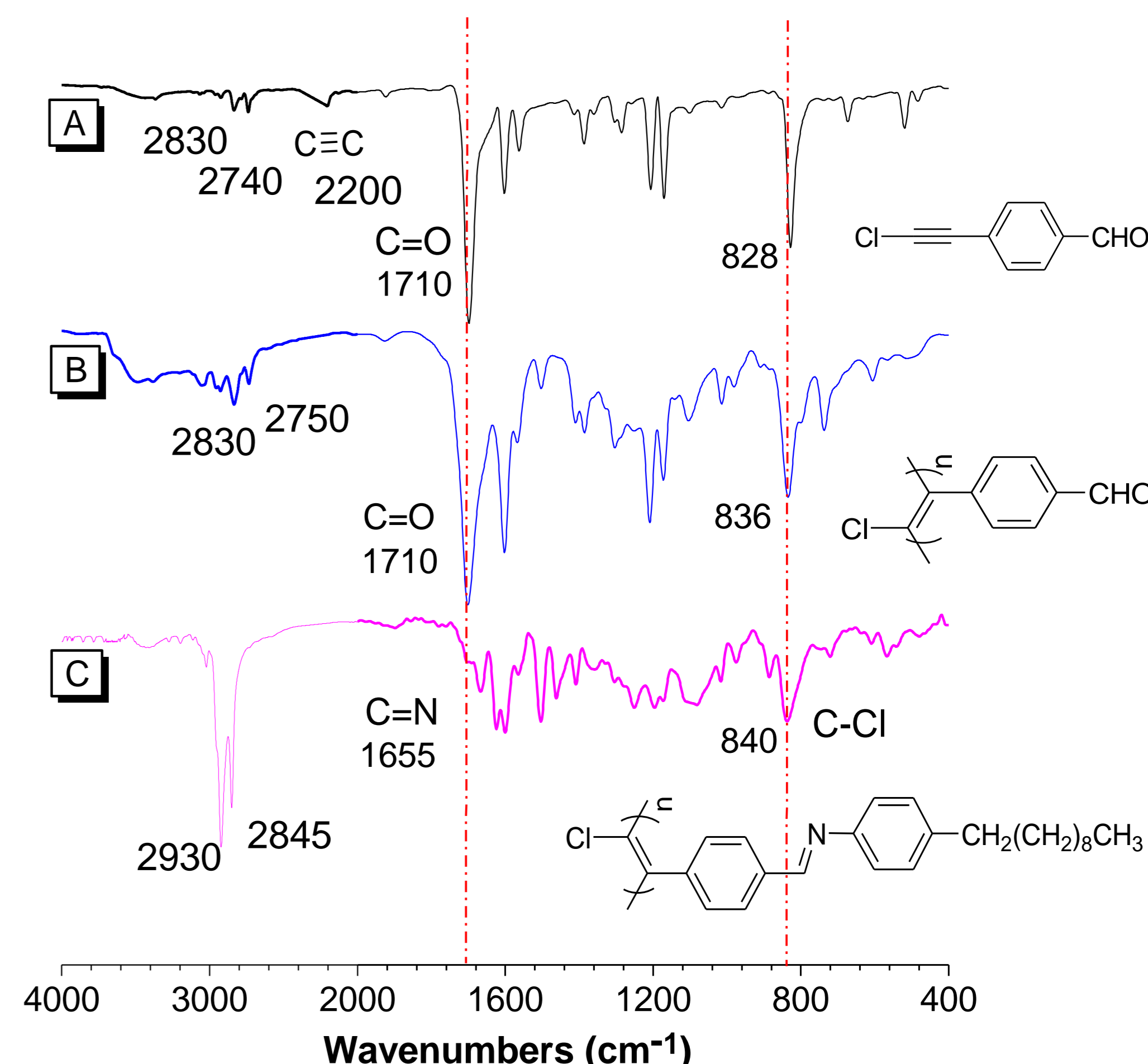


Fig.2 FTIR spectra of (A)M3, (B)P3 and (C)P3-ppm.