

• 研究论文 •

聚苯撑乙炔-苯并噻二唑共聚物的合成及光谱性能

牛俊峰^{*,a} 赵军子^a 李 惠^a 曾 翎^a 蒋家新^a 路胜利^b

(^a 浙江科技学院生物与化学工程学系 杭州 310012)

(^b 奥地利约翰尼斯大学林茨太阳能研究所)

摘要 利用钯催化剂[Pd(PPh₃)₂Cl₂]和相转移催化剂(PTC), 采用 Heck 交叉偶联缩聚反应合成了聚(苯撑乙炔撑-苯并噻二唑)系列交替共聚物(PPE-BT), 比较了聚合物的紫外吸收光谱和荧光光谱特征。

关键词 聚苯撑乙炔; 苯并噻二唑; 光谱性能

Synthesis and Luminescence Characterization of Poly(phenylene-bisethynylene)-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)s

NIU, Jun-Feng^{*,a} ZHAO, Jun-Zi^a LI, Hui^a ZENG, Ling^a

JIANG, Jia-Xin^a LU, Sheng-Li^b

(^a Department of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310012)

(^b Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS), Johannes Kepler University of Linz, Altenbergerstr. 69 A-4040 Linz, Austria)

Abstract Poly(phenylene-bisethynylene) alternating copolymer containing electron donor and electron acceptor units was synthesized by cross-coupling polycondensation with Pd(PPh₃)₂Cl₂ and phase transfer catalysts. The copolymer containing 2,1,3-benzothiadiazole electron acceptor units was named PPE-BT and the UV-Vis and PL were measured respectively.

Keywords poly(phenylenebisethynylene); 2,1,3-benzothiadiazole; spectrum characteristic

电子给体与电子受体交替共轭共聚物的制备及性能研究引起了人们很大的兴趣^[1~9]。该类型交替共聚物由于存在链内电荷转移特性, 比相应的均聚物具有较低的能带隙。在聚合物电致发光应用中, 聚苯撑乙炔类共聚物没有聚苯撑乙烯类共聚物研究那么深入^[10], 但其自身表现出许多优点, 最为突出的是有高的荧光量子效率^[11~13]及好的器件稳定性(具有高的氧化势能, 不易被水及氧化)^[11,12]。在聚合物太阳能电池的应用上面, 聚乙炔撑类共聚物没有报道。本工作合成了烷氧基苯作为电子给体、苯并噻二唑作为电子受体的系列聚苯撑乙炔类交替共聚物, 对它们的吸收和荧光光谱特征进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 试剂

对苯二酚: AR, 浙江杭州双林化工试剂厂; 溴代正癸烷、溴代十二烷、溴代正辛烷、溴代正己烷: CP, 华东师范大学化工厂; 3-甲基-3-羟基-1-丁炔: AR, Acros 公司(美国); 邻苯二胺: CP, 中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2 仪器

熔点用 Yanaco MP-500 型(日本)熔点仪测定; FT-IR 用 Bruker Vector 22 型(美国)红外光谱仪测定, 采用 KBr 压片法; C, H, N 元素含量用 Flash EA 1112 型(美国)元素

* E-mail: njuf@zju.edu.cn

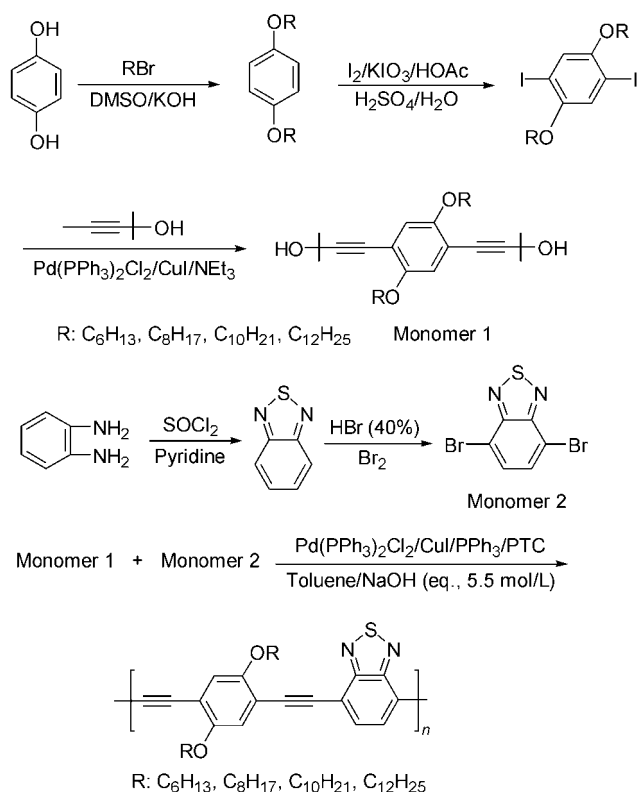
Received September 28, 2004; revised December 30, 2004; accepted March 4, 2005.

浙江省自然科学基金(No. 0303103015)、国家自然科学基金(No. 29974025)、中国科学院化学研究所有机固体国家重点实验室和浙江大学硅材料国家重点实验室资助项目。

分析仪测定; 热分析(包括 TGA 和 DSC)用 Perkin-Elmer Series 7 (美国)热分析仪测定, 氮气氛中的升温速率为 20 °C/min; ^1H NMR 用 Bruker DMX-400 MHz(美国)核磁共振仪测定, TMS 为内标, 氘代氯仿做溶剂; 紫外-可见吸收光谱用 Hitachi U-3010 型(日本)紫外-可见分光光度计测定, 溶剂为氯仿, 浓度为 0.01 mg/mL; 荧光光谱用 Hitachi F-4500(日本)荧光光谱仪测定, 溶液及薄膜荧光的测定同紫外-可见吸收法。

1.3 单体、聚合物的合成

单体 Monomer 1 和 Monomer 2 的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1

1.3.1 1,4-二(3-甲基-3-羟基-1-丁炔基)-2,5-二烷氧基苯 (Monomer 1) 的合成

(1) 1,4-二(十二烷氧基)苯的合成^[11]: 在干燥的三颈瓶中加入 48.4 g (0.862 mol) 氢氧化钾粉末和 215 mL 干燥的二甲亚砜(DMSO), 鼓氩气 1 h。室温加入 11.862 g (0.108 mol) 对苯二酚, 溶液立刻变黄。1 h 内缓慢滴加 75 mL (0.312 mol) 溴代十二烷, 滴加完后在氩气氛中继续搅拌 6 h。将反应混合物倾入大量冰水中并激烈搅拌, 产生沉淀。过滤收集并真空干燥。用体积比为 3:1 的丙酮和正己烷混合溶剂重结晶两次, 得白色晶体 38.6 g (80%), m.p. 74~75 °C。1,4-二(己氧基)苯的合成方法同上, 产率 89.8%, m.p. 43 °C。1,4-二(辛氧基)苯的合成方法同上, 产率 88%, m.p. 57 °C。1,4-二(癸氧基)苯的合成

方法同上, 产率 90%, m.p. 65~66 °C。

(2) 1,4-二(十二烷氧基)-2,5-二碘苯的合成: 将 17.87 g (40 mmol) 1,4-二(十二烷氧基)苯, 3.42 g (15.96 mmol) 碘酸钾及 11.2 g (44.18 mmol) 研磨成细粉的碘单质加入三颈瓶中, 加入 410 mL 冰醋酸, 4.2 mL 浓硫酸及 42 mL 水的混合液。搅拌并在氩气氛中回流 9 h。冷却至室温, 加入硫代硫酸钠水溶液还原掉过量的碘单质, 至溶液无色, 然后将反应混合物倾入 2000 mL 去离子水中, 过滤收集并真空干燥。乙醇重结晶得白色晶体 27 g (96.7%), m.p. 65~66 °C。1,4-二(己氧基)-2,5-二碘苯的合成方法同上, 产率 87%, m.p. 57~58.5 °C。1,4-二(辛氧基)-2,5-二碘苯的合成方法同上, 产率 73%, m.p. 51 °C。1,4-二(癸氧基)-2,5-二碘苯的合成方法同上, 产率 90.9%, m.p. 57~58 °C。

(3) 1,4-二(3-甲基-3-羟基-1-丁炔基)-2,5-二(十二烷氧基)苯的合成: 将 1,4-二(十二烷氧基)-2,5-二碘苯 6.986 g (10 mmol), 3-甲基-3-羟基-1-丁炔 2.35 mL (24 mmol), 加入到 60 mL 干燥的三乙胺和 40 mL 甲苯混合溶液中。鼓氩气 1 h。然后加入 $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 0.196 g (0.28 mmol), CuI 0.09 g (0.5 mmol), 升温至 55 °C。混合液立刻变黑并有白色固体沉淀出来。反应 5.5 h, 冷却至室温, 加入 40 mL 甲苯, 过滤掉析出的盐。旋转蒸发掉溶剂得黄色油状物, 重新溶于 100 mL 甲苯, 用硅胶柱过滤纯化, 旋转蒸发溶剂得浅亮黄色固体, 用甲苯重结晶两次, 得亮黄色晶体产品 4.6 g (75%), m.p. 93~94 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.87 (t, $J=7.4$ Hz, 6H, CH_3), 1.25~1.79 [m, 40H, $(\text{CH}_2)_{10}$], 1.62 (s, 12H, CH_3 of *t*-butyl), 2.0 (s, 2H, OH), 3.92 (t, $J=4.3$ Hz, 4H, CH_2O), 6.85 (s, 2H, ArH); IR (KBr): 2924 and 2852 [vs, $\nu(\text{CH}_3-$, $-\text{CH}_2-$)], 2216 [m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ and $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$], 1601~1414 [m, $\nu(\text{aromatic and vinylenic C}=\text{C})$], 1382 [s, $\delta(\text{CH}_3-)$], 1277 [m, $\nu(\text{C}-\text{C})$], 1217 [s, $\nu(\text{C}_{\text{aryl}}-\text{OR})$], 1016 [m, $\delta(\text{trans}-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})-)$] cm^{-1} . Anal. calcd for $(\text{C}_{58}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_2)_n$: C 84.63, H 8.08, N 3.40; found C 80.56, H 7.91, N 2.98。

1.3.2 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(BT, Monomer 2)的合成

(1) 2,1,3-苯并噻二唑的合成: 在干燥的三颈瓶中加入 21.628 g (0.2 mol) 邻苯二胺及 100 mL 二氯亚砷(SOCl_2), 搅拌并慢慢加入 2 mL 吡啶, 室温邻苯二胺不能全部溶解, 溶液为桔色, 回流 24 h, 蒸出 SOCl_2 , 冷却至室温, 倾入大量水中, 搅拌, 过滤, 水洗, 收集并真空干燥。得黄色固体 22.5 g (82%), m.p. 42~43 °C。

(2) 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(BT)的合成^[14]: 在三口瓶中加入 2,1,3-苯并噻二唑 10.89 g (80 mmol) 及 40%

的氢溴酸 20 mL, 升温至回流, 30 min 内慢慢滴加液溴 15 mL 并回流 4 h. 热过滤, 滤液冷却后再过滤, 固体用大量的水洗并干燥, 用乙酸重结晶两次, 得淡黄色针状晶体 11.54 g (50%), m.p. 189~190 °C.

1.3.3 聚(苯撑乙炔撑-苯并噻二唑)交替共聚物(PPE-BT)的合成

聚合采用钯催化的 Heck 交叉偶联缩聚反应, 由于 Monomer 1 是带有异丙醇保护基团的炔单体, 故还要加上相转移催化剂. 以支链为十二烷氧基为例合成共聚物 C12-PPE-BT, 步骤如下:

氩气氛下, Pd(PPh₃)₂Cl₂ 0.0615 g (0.0876 mmol), CuI 0.0634 g (0.333 mmol), PPh₃ 0.1259 g (0.48 mmol), 及苄基三乙基氯化铵(PTC, 相转移催化剂)0.0143 g (0.0628 mmol)加入到 10 mL 干燥的甲苯及 3 mL 5.5 mol/L 的 NaOH 混合溶剂中, 室温鼓 Ar 气 30 min, 加入 Monomer 1 0.6110 g (1 mmol)和 Monomer 2 0.4902 g (1 mmol). 升温 90 °C 搅拌 48 h, 反应混合物变得粘稠且有强荧光, 冷却至室温, 倾入激烈搅拌的 300 mL 含有 5% 盐酸的甲醇中, 有红色沉淀生成. 过滤收集并真空干燥, 固体产品再一次溶于甲苯中, 通过硅胶过滤掉不溶物. 浓缩甲苯然后倾入甲醇中进行沉淀, 过滤收集并真空干燥, 得红色固体聚合物(C12-PPE-BT). ¹H NMR (CDCl₃) δ: 0.89 (d, J=8.4 Hz, 6H, CH₃), 1.26~2.04 [m, 40H, (CH₂)₁₀], 4.07~4.32 (m, 4H, CH₂O), 6.96~7.19 (m, 2H, ArH), 7.67~7.88 (m, 2H, benzothiadiazole ring); IR (KBr): 2920 [vs, ν_{as}(—CH₃, —CH₂—)], 2850 [vs, ν_s(—CH₃, —CH₂—)], 2206 [w, ν(C≡C)], 1508~1468 [s, ν(Ar_{C=C})], 1390 [s, δ(—CH₃)], 1277 [s, ν(C—C)], 1219 [vs, ν(C—O)], 1032, 841 [w, δ(Ar—H)], 721 [w, δ(—(CH₂)_n—)]. Anal. calcd for (C₄₀H₅₄N₂O₂S)_n: C 76.63, H 8.68, N 4.47; found C 70.9, H 8.2, N 3.83.

C6-PPE-BT, C8-PPE-BT 和 C10-PPE-BT 等交替共聚物, 其中 C6, C8 和 C10 分别代表支链为己氧基、辛氧基和癸氧基, 合成方法同 C12-PPE-BT 类似. 为了考察不同的 BT 含量对共聚物性能的影响, 改变 BT 含量, 得到不同 BT 含量的 C12-PPE-BT. 例如当没有 BT 时, 是纯的聚苯撑乙炔撑即 C12-PPE [w(BT)=0], 当 w(BT)=37.5%时, 为 C12-PPE-BT [w(BT)=37.5%]. 除非另外说明, C12-PPE-BT 代表 w(BT)=50%, 即完全的交替聚合物.

2 结果与讨论

2.1 热性能分析

C12-PPE-BT 的热重曲线(TGA)及 DSC 曲线见图 1.

从 TGA 曲线来看, 在 200 °C 前有个平台, 其失重 5% 时的温度为 321 °C. 在 350 °C 出现一个拐点, 其失重 10% 时的温度为 367 °C. 其后, C12-PPE-BT 降解失重比较严重. 在 466 °C 时出现不是很明显的第二个拐点. 第一个拐点与第二个拐点之间的失重, 是由于叁键及烷氧基等的断裂所引起, 后面趋于平缓, 这与苯环及苯并噻二唑环不易降解有关. DSC 曲线仅显示出有一个玻璃化转变温度(*T_g*)为 77.5 °C, 而没有结晶峰及熔化峰. 可以推断是个无定型的结构, 这对光伏器件的光吸收有利.

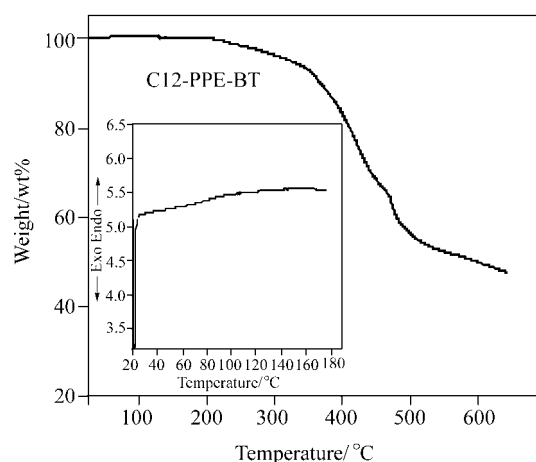


图 1 聚合物 C12-PPE-BT 的 TGA 和 DSC 曲线(加热速率 20 °C/min, N₂)

Figure 1 TGA and DSC (inset) curves of C12-PPE-BT (at heating rate of 20 °C/min, under N₂)

2.2 紫外和荧光分析

图 2 比较了不同支链长的交替共聚物对 UV-Vis 吸收和 PL 发射的影响. 不同链长的聚合物的吸收峰在紫外-可见区有三个吸收峰, 250 nm 附近的峰是芳环和苯并噻二唑的吸收, 320 nm 附近是烷氧基侧链的吸收峰, 在 480~500 nm 左右的第三个主要的吸收峰是共轭聚合物的 π - π^* 电子跃迁的吸收. 除了 C8-PPE-BT 和 C10-PPE-BT 外, 其余二个聚合物的第一个和第二个吸收带峰强均高于第三个吸收带, 这说明后两者的聚合度比较小, 有效的共轭长度不大. 其中 C8-PPE-BT 的最大吸收峰位于 507 nm, 是吸收最红移的一个共聚物. 虽然它们的吸收有一定的差别, 但它们的 PL 发射却基本上一样, 均有一个发射带, 且峰位置也基本上一样, 位于 563 nm 左右, 这说明它们都有相同的发射团. 聚合度在大于某一值后, 聚合度对 PL 发射的影响不大. 支链的长度对 PL 发射也没有太大的影响.

对于 C12-PPE-BT 来讲, 其吸收边在 565 nm, 对应于光带隙为 $E_g^{OPT} = 2.19$ eV, 与电化学带隙相比 ($E_g^{EC} = 1.94$ eV) 偏大, 不过在误差允许的范围之内. 对于

C8-PPE-BT 而言, 其吸收边为 585 nm, 故光带隙为 2.12 eV, 也大于其电化学带隙, 不过要小于 C12-PPE-BT, 这与其通过电化学所得的能带隙的比较结果是一致的。

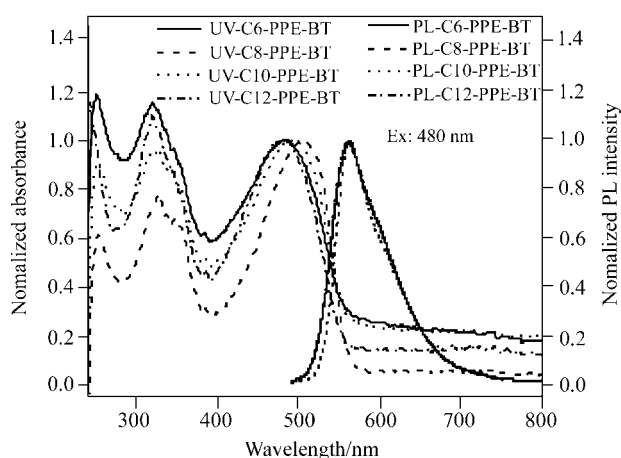


图2 聚合物 C6-PPE-BT, C8-PPE-BT, C10-PPE-BT 和 C12-PPE-BT 在三氯甲烷溶液中的紫外吸收和荧光发射光谱
Figure 2 UV-Vis and PL spectra of C6-PPE-BT, C8-PPE-BT, C10-PPE-BT and C12-PPE-BT in CHCl_3 solution

图3是C8-PPE-BT和C12-PPE-BT的溶液和固体薄膜吸收与发射光谱, 相比C8-PPE-BT与C12-PPE-BT的溶液和薄膜时的吸收与发射, 发现固体时无论吸收或发射都变宽及发生红移. 对于C12-PPE-BT, 其固体与溶液时的吸收与PL发射分别红移了15和42 nm. 对于C8-PPE-BT, 其固体与溶液时的吸收与PL发射分别红移了22和45 nm. 这是由于固态时, 分子之间紧密堆积, 增强了分子之间的相互作用, 导致了基态能量的增加, 并且由于叁键使共聚物主链具有刚性, 也加强了分子之间的相互作用, 同时也就导致了固体比液体有较大的Stokes位移. 对于C12-PPE-BT, 其溶液与固体时的Stokes位移分别是78和105 nm. 对于C8-PPE-BT, 其溶液与固体时的Stokes位移分别是56和79 nm, 可见固体时的Stokes位移要大于液体时的Stokes, 这也就验证了上面的分析. 对比C8-PPE-BT与C12-PPE-BT固体时的PL发射, 发现C8-PPE-BT的PL发射峰位于608 nm, 而C12-PPE-BT的发射峰则位于602 nm. 而溶液时的PL发射两者基本上没有差别, 说明固态时支链长度不同对发射的影响较大. 一般来讲, 支链越长, 其可阻挡分子间的相互作用, 减少自我淬灭, 导致PL发射蓝移及PL发光量子效率(Φ)增加. 这可从荧光量子效率测定给予验证. 荧光量子效率的测定采用罗丹明-B作为参比.

图4给出了C8-PPE-BT, C12-PPE-BT和罗丹明-B的吸收和PL发射谱. 从图4可知, 三者的吸收都控制在0.05吸光度范围之内, 它们的PL发射在同一范围内, 但

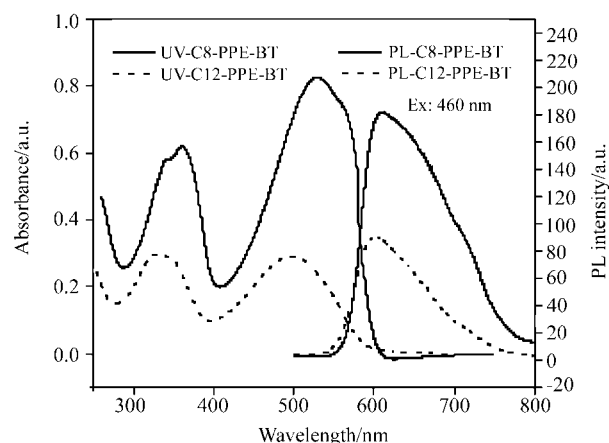


图3 聚合物 C8-PPE-BT 和 C12-PPE-BT 的固体紫外吸收和荧光发射光谱
Figure 3 UV-Vis and PL spectra of C8-PPE-BT and C12-PPE-BT in solid state

两共聚物的吸收波长范围同罗丹明-B却有一定的差别. 也就说明, 所测的绝对荧光量子效率并不能代表真实的共聚物荧光量子效率, 但可作定性的比较. 样品 Φ 的计算采用下面的公式.

$$\Phi_x = \Phi_r \left(\frac{\int A_r(\nu) d\nu}{\int A_x(\nu) d\nu} \right) \left(\frac{n_r^2}{n_x^2} \right) \left(\frac{D_x}{D_r} \right)$$

其中, $\int A_r(\nu) d\nu$ 为溶液吸收的积分面积; n 是折光指数; D 是发射谱的积分面积; 下标 r 和 x 分别是参比和样品溶液. 乙醇的折光指数为 1.361 (20 °C); 所有样品 Φ 的测定均用氯仿, 其折光指数为 1.4476 (20 °C).

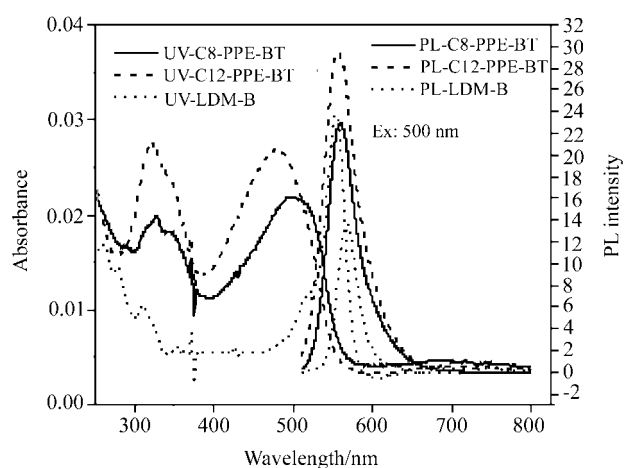


图4 聚合物 C8-PPE-BT, C12-PPE-BT 和罗丹明 B(测量荧光量子效率的参比)在三氯甲烷溶液中的紫外吸收和荧光发射光谱
Figure 4 UV-Vis and PL spectra of C8-PPE-BT, C12-PPE-BT and Rhodamine B (for measurement of fluorescence quantum yield Φ) in CHCl_3 solution

表 1 C8-PPE-BT 和 C12-PPE-BT 的荧光量子效率

Table 1 Fluorescence quantum yield (Φ) of C8-PPE-BT and C12-PPE-BT

Copolymer	$\int A_r(\nu) d\nu$ (400~800 nm)	D (510~800 nm)	Φ
LDM-B (reference)	0.96	473.77	0.69 (reference)
C8-PPE-BT	1.95	1211.041	0.768
C12-PPE-BT	2.63	1726.760	0.811

从表 1 的结果来看, 用罗丹明 B 作为参比时, C12-PPE-BT 的 Φ 要大于 C8-PPE-BT 的 Φ . 如果假设 C12-PPE-BT 的 Φ 为 1, 则 C8-PPE-BT 的相对量子效率为 0.946. 所以虽然它们两个共聚物的绝对量子效率不是很准确, 但从相对量子效率的比较可以知道, C12-PPE-BT 的荧光量子效率也大于 C8-PPE-BT. 说明链长对荧光量子效率有一定的影响, 即长的支链可获得较大的荧光量子效率, 同时使 PL 发射蓝移, 也就证明了上面的分析结果.

由于该类型的聚合物是由电子给体与电子受体交替共聚而成的, 电子给体与电子受体之间是否存在电荷转移或能量转移可通过不同 BT 含量的 C12-PPE-BT 来分析. 从图 5 可知, 均聚物 C12-PPE 的 UV-Vis 吸收有两个峰, 其中 312 nm 的峰是侧链的吸收, 而 416 nm 是 C12-PPE 的共轭 $\pi-\pi^*$ 的电子跃迁吸收. C12-PPE 的发射峰比吸收峰窄, 有个强发射峰在 465 nm, 及一个振动发射肩峰在 493 nm. 这个振动发射可能是由于激子迁移至低能点的齐聚物或链段上所引起的衰减发射. 当加入 BT 单元时[$w(\text{BT})$ 分别为 37.5%和 50%], 吸收发生红移,

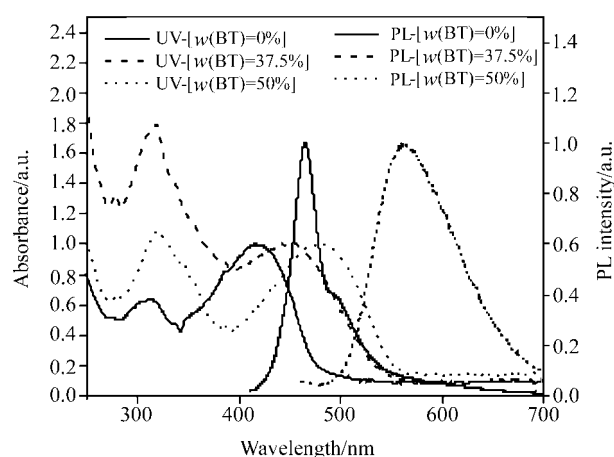


图 5 聚合物 C12-PPE [$w(\text{BT})=0$], C12-PPE-BT [$w(\text{BT})=37.5\%$]和 C12-PPE-BT [$w(\text{BT})=50\%$]在三氯甲烷溶液中的紫外吸收和荧光发射光谱

Figure 5 UV-Vis and PL spectra (in CHCl_3 solution) of C12-PPE [$w(\text{BT})=0$], C12-PPE-BT [$w(\text{BT})=37.5\%$] and C12-PPE-BT [$w(\text{BT})=50\%$] as a reference

表明形成了一个新的能带结构. PL 发射变化则非常明显, C12-PPE 在 465 nm 处的共轭苯撑乙炔撑发射几乎完全消失, 变为仅是 BT 共聚单元的发射, 发射峰位于 561 nm, 不同的 BT 含量[无论 $w(\text{BT})$ 是 37.5%还是 50%]的 PL 发射几乎一样. 当有 BT 单体共聚时, 共轭苯撑乙炔撑的发射的消失以及出现了一个新的发射峰, 表明 BT 共聚单元是个强有效的激子捕获中心, 也就是陷阱. 苯撑乙炔撑链段的激发能非常有效地转移到了 BT 链段, 导致了 BT 单元两边的苯撑乙炔撑链段的激子被限制在了 BT 链段复合, 发射出相应于 BT 链段的红光.

3 结论

在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 催化剂和相转移催化剂(PTC)存在下, 采用 Heck 交叉偶联缩聚反应, 制得电子给体与电子受体单元交替的共聚物 PPE-BT, 它们的紫外-可见吸收和 PL 发射比相应的均聚苯撑乙炔撑衍生物有大幅度的红移; 它们具有好的热稳定性和较高的 PL 发光量子效率.

References

- 1 Yamamoto, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 621.
- 2 Inbasekaran, M.; Woo, E.; Wu, W.; Bernies, M.; Wujkowski, L. *Synth. Met.* **2000**, 111~112, 397.
- 3 Ng, S. C.; Lu, H. F.; Chan, H. S. O.; Fuji, A.; Laga, T.; Yoshion, K. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1122.
- 4 Millard, I. S. *Synth. Met.* **2000**, 111~112, 119.
- 5 Agrawal, A. K.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **1993**, 26(5), 895.
- 6 Karikomi, M.; Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(25), 6791.
- 7 Zhang, Q. T.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120(22), 5355.
- 8 Gunatunga, S. R.; Jones, G. W.; Kalaji, M.; Taylor, D. M.; Murphy, P. J.; Williams, G. O. *Synth. Met.* **1997**, 84(1~3), 973.
- 9 Dhanabalan, A.; Van Dongen, J. L. J.; Van Duren, J. K. J.; Janssen, H. M.; Van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Macromolecules* **2001**, 34, 2495.
- 10 Zhan, X. W.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B.; Jiang, X. Z.; Jen, A. K. Y. *Synth. Met.* **2001**, 124, 323.
- 11 Egbe, D. A. M.; Tillmann, H.; Birckner, E.; Klemm, E. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2712.
- 12 Egbe, D. A. M.; Birckner, E.; Klemm, E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 2670.
- 13 Weder, C.; Wrighton, M. S. *Macromolecules* **1996**, 29, 5157.
- 14 Pilgram, K.; Zupan, M.; Skiles, R. J. *Heterocycl. Chem.* **1970**, 7, 629.

(A0409287 PAN, B. F.; LING, J.)