π 共役系高分子アーキテクチャー

横澤 勉*・七島 祐**

Architectures Containing π -Conjugated Polymers

Tsutomu YOKOZAWA* and Yutaka NANASHIMA**
Dept. of Material and Life Chemistry, Kanagawa University*
E-mail: yokozt01@kanagawa-u.ac.jp*

Abstract: π -Conjugated polymers are an attractive class of materials due to their potential applications in electronic devices, but the molecular weight and polymer end groups have not been precisely controlled because most of the polymers have been synthesized by typical step-growth condensation polymerization. However, living polymerization process in the synthesis of π -conjugated polymers has been recently attained by catalyst transfer condensation polymerization, in which the metal catalyst is transferred intramolecularly to the polymer end group of the elongated molecule. This highlight review provides the discovery and development of this polymerization method and its application to the synthesis of π -conjugated polymer architectures such as polymer brush and block copolymers.

Keywords: π -Conjugated Polymers/Polycondensation/Living Polymerization/Catalyst/Block Copolymers

1. はじめに

π 共役系高分子は酸化や還元といった p 型あるいは n 型ドーピングを施すことによって半導体から金属に匹敵する導電性を示すことからそれらの電氣的・光学的性質を活かしてコンデンサー、光電変換材料、有機 EL 材料、電界効果型有機トランジスター (FET) へ応用する研究が活発に行われている。これまで π 共役系高分子はアセチレン類の付加重合、芳香族化合物の酸化重合、有機金属試薬を用いた芳香族化合物を含む不飽和炭化水素類の縮合重合などによってつくられており、現在、応用研究の盛んな芳香環をもつ π 共役系高分子は逐次重合で進行する後者二つの重合法でつくられている。したがって生成高分子の分子量の制御、末端官能基の定量的導入が困難なため、いくつかのブロック共重合体を除いて精密な π 共役系高分子アーキテクチャーはつくられてこなかった。むしろステップワイズな有機合成的手法によって合成した構造明確な π 共役系オリゴマーと汎用ポリマーを用いるアーキテクチャー

がつくられ、その自己組織化とその有機電子材料への応用が幅広く研究されている¹⁾。しかし、筆者ら²⁾と McCullough ら³⁾がほぼ同時期に末端構造の明確なポリ(ヘキシルチオフェン)がリビング重合と同等な連鎖重合によって分子量を制御して合成できることを報告した後、 π 共役系高分子ブラシや種々のブロック共重合体などの π 共役系高分子アーキテクチャーの合成が多く報告されるようになった。そこで本稿ではまず連鎖重合で進行する、制御された重合法の開発について述べ、次に最近報告された π 共役系高分子アーキテクチャーの合成について概説する。

2. 制御された重合法の開発

2.1 分子量制御

筆者らはモノマーとポリマーにおける置換基効果の変化に着目して、分子量制御された芳香族ポリアミドやポリエーテルを与える連鎖縮重合を開発してきた⁴⁾。この研究の一環として McCullough らが報告した位置規則性が

* (左)

神奈川県立理工学部物質生命化学科 (221-8686 横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)・教授、工学博士。1985年 東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻博士後期課程中退。専門は高分子合成化学、有機合成化学。

** (右)

同上・2008年 神奈川県立理工学研究科在学中。専門は高分子合成化学、有機合成化学。

リ(ヘキシルチオフェン)を与える Ni 触媒縮合重合⁵⁾を再検討した。彼らは THF 還流下で重合を行い、分子量分布の広いポリマーを得ている。筆者らは Grignard 試薬型のモノマー **1** を対応するジハロゲノチオフェンから正確に 1 当量のイソプロピルマグネシウムクロリドを作用させて発生させ、これに触媒量の Ni(dppp)Cl₂ (dppp=1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン) を加えて室温で重合させたところ、分子量分布の狭い位置規則性ポリ(ヘキシルチオフェン)が得られることを見いだした。また、分子量は Ni 触媒量で制御でき、重合は連鎖重合機構で進行していることを明らかにした^{2), 6)}。この後、McCullough らもモノマー **1**⁷⁾ および **2**³⁾ が連鎖重合することを報告している。

重合機構を明らかにするためまず高分子末端を MALDI-TOF 質量スペクトルで分析した。その結果、すべてのポリマー末端は片方が Br、他方は H であることがわかった。H 末端は反応系中では -MgCl または -NiBr (dppp) の二つが考えられる。塩酸で反応を停止する前にジメチルフェニル Grignard 試薬を加えたところポリマーの両末端にジメチルフェニル基が導入されたので、後者の Ni 末端であることが明らかになった。そうするとすべてのポリマーに Ni が結合していることになり、分子量が Ni 触媒量によって制御できたことが説明できる。さらに両末端にジメチルフェニル基が導入されたポリマーの絶対分子量を ¹H NMR スペクトルから求めたところ Ni 触媒 1 分子から 1 本のポリマーが生成した理論分子量と一致した。

図 1 1 の重合の開始反応機構

系中で発生している開始種は、素反応である熊田・玉尾カップリング反応の機構⁸⁾から考えて Ni(0) 触媒が発生する際に生成する **1** の 2 量体 **3** と予想される。そこで **1** に 0.5 当量の Ni(dppp)Cl₂ を作用させた結果、**3** はわずかにしか得られず、Br が一つ H に変わった **4** が主生成物であった。先に述べたとおり塩酸で反応を停止する前は H が Ni 末端であることを考えると開始種は **3** に Ni(0) 触媒が挿入した **5** である(図 1)。両末端が Br/Br や H/H のモノマー 2 量体がほとんど得られなかったことは **1** のカップリング反応後 Ni(0) 触媒は系中に拡散せず、分子内移動して C-Br 結合に挿入して **5** が生成したことを強く示唆している。

これらの結果から Ni(II) 触媒による **1** の連鎖重合は分子内で触媒が成長末端へと移動する重合機構(触媒移動型縮合重合)で進行することを提案した⁹⁾(図 2)。すなわち開始種 **5** にモノマー **1** が反応してカップリング反応が起きると、Ni 触媒は拡散せずに同一分子内の末端の C-Br 結合に挿入する。これを繰り返すことによって常に Ni が成長末端となる連鎖重合が進行したと考えられる。

他のチオフェンモノマーではドデシル基⁷⁾、メトキシエトキシエトキシメチル(MEEM)基¹⁰⁾、エステル部位をもつ¹¹⁾ものが連鎖重合し、それぞれ分子量分布の狭い置換ポリチオフェンが得られている(図 3)。

分子量制御されたポリ(ヘキシルチオフェン)の電気的特性について述べておく。ポリマー溶液をある条件でキャストするとナノフィブリル組織体が構築され、移動度が向上する¹²⁾。Kowalewski と McCullough らは、そのフィブリルの幅がポリマーの分子量に比例して増加し、それらの電界トランジスター移動度がフィブリルの幅に対して指数的に増加することを明らかにした¹³⁾。すなわち、ポリ(ヘキシルチオフェン)の分子量によって移動度が制御できる。

筆者らは次にチオフェンモノマーによって見いだされた触媒移動型縮合重合が他の π 共役系高分子の合成にも適用できるか検討した。まず Grignard 試薬型フェニレンモノマー **6** の重合をいくつかの Ni 触媒を用いて検討した

図 3 連鎖重合するチオフェンモノマー

図 2 1 の触媒移動型縮合重合機構

(式(1))。しかしながら分子量の低い、分子量分布の広いポリマーしか得られなかった。その中でも Ni(dppe)Cl₂ (dppe=1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン) の重合では、オリゴマーの生成以外に重合中期から比較的分量分布の狭いポリマーが生成し、このポリマーの分子量が重合後期にかけて増加した。すなわち、重合初期に副反応が起き、中期から連鎖重合が進行していることが示唆された。この奇妙な現象は重合の進行とともに蓄積してくる MgClBr が 6 の凝集体を壊して反応性の上がった 6 が連鎖重合を引き起こしていると考えた。そこで Ni(dppe)Cl₂ を用いる重合を 6 と等量の塩化リチウム存在下、再検討した結果、分子量分布の狭いポリフェニレンの合成に成功した (式(1))。ポリチオフェンの場合と同様に分子量は Ni 触媒量によって制御できる¹⁴⁾。

N-ヘキシルピロールモノマー 7 の重合もいくつかの Ni 触媒を用いて検討した。その結果、Ni(dppe)Cl₂ を用いるとほとんど分子量分布の狭いポリマーを与えたが、少量のオリゴマーも生成した。しかし、用いた Ni 触媒の配位子である dppe を Ni 触媒の 1.1 当量加えるとオリゴマーの生成が抑制でき、分子量 12,400 まで分子量分布 1.25 以下で制御されたポリ(N-ヘキシルピロール)が合成できた¹⁵⁾ (式(2))。オリゴマーの生成は Ni 触媒が分子間移動して生成していると考えられるが、分子内移動と分子間移動が競争する場合にリン配位子を添加すると分子内移動が促進されることは van der Boom らも報告している¹⁶⁾。

さらに筆者らは触媒移動型連鎖縮合重合を Grignard 試薬型モノマーの Ni 触媒による熊田・玉尾カップリング重合以外にホウ素酸エステルモノマーの Pd 触媒による鈴木・宮浦カップリング重合についても検討した。まずはモデル反応としてジプロモベンゼンにフェニルホウ素酸エステルを種々の Pd 触媒存在下反応させ、触媒の分子内移動で生成する二置換体を選択的に与える Pd 触媒を探索した。その結果、Pd₂(dba)₃ (dba=ジベンザルアセトン) に *t*-Bu₃P を配位子として加えると高い選択性で二置換体が生成することを見いだした¹⁷⁾。さらに種々のジプロモアレンについて同様なモデル反応を行ったところ、ジプロモフルオレンがもっとも高い選択性で二置換体を与えることも見いだした¹⁸⁾。しかし、残念ながらこの二つのモデル反応とほぼ同じ結果が相次いで他の研究者によって報告された^{19), 20)}。

重合はフルオレンホウ素酸エステルモノマー 8 に *t*-Bu₃PPd(Ph)Br を触媒および開始剤として加えた。Ni 触媒の重合では開始種を反応系中で発生させていたことに比べると、Pd 触媒の重合では開始種になる Ar-Pd(II)-Br 錯体を単離して加えることができるので、ポリマーの両末端に異なる官能基を導入することや、この開始種を固体表面に調製して π 共役系高分子ブラシを合成することも容易に行える。Na₂CO₃ 存在下、重合は室温で進行し、分子量 17,700 まで分子量分布 1.39 以下の制御されたポリフルオレンを合成できた。生成ポリマーの末端には開始剤由来の Ph 基が結合していることを MALDI-TOF 質量スペクトルによって確認した²¹⁾ (式(3))。

2.2 末端官能基化

触媒移動型縮合重合が報告される前に、従来の菌頭カップリング重合²²⁾、鈴木・宮浦カップリング重合^{23), 24)}においてもエンドキャッピング末端官能基化がいくつか報告されている。一方、熊田・玉尾カップリング重合および根岸カップリング重合でつくられていた初期のポリ(アルキルチオフェン)は末端構造が制御されておらず、両末端は H/Br, H/H, Br/Br の 3 種であった。しかし、McCullough らは根岸カップリング重合の条件を最適化した結果、ポリマー末端が H/Br だけの比較的分量分布の狭いポリ(アルキルチオフェン)が得られることを見いだしている。しかし、この時点では連鎖重合性について言及していない。この Br 末端に官能基をもつチオフェン亜鉛試薬やスズ試薬を反応させて末端にヒドロキシ基²⁵⁾やアミノ基²⁶⁾を導入している (図 4)。

さらにポリ(アルキルチオフェン)が連鎖重合によって得られるようになった後はこの成長末端に Grignard 試薬を作用させて種々の官能基をポリマー末端に容易に導入できるようになった。アリル、ビニル、エチニル Grignard 試薬は片末端だけに、種々のアリール Grignard 試薬は両

図 4 末端官能基化されたポリチオフェンの合成

末端に反応する²⁷⁾。アルキル Grignard 試薬の場合はアルキル基の立体障害に影響され、*t*-BuMgCl の場合は H だけが導入され、*i*-PrMgCl の場合は *i*-Pr 基と H の導入が混ざる⁹⁾。適当な保護基をもつアリアル Grignard 試薬を用いるとヒドロキシ基、ホルミル基、アミノ基がポリチオフェン末端に導入できる。ビニル基の導入例を式 (4) に示す。

3. アーキテクチャー

3.1 π 共役系高分子ブラシ

Senkovskyy と Kiriy らは光架橋したポリ(4-ブロモスチレン) フィルム表面上に Ni(II) 錯体を調製し、そこからチオフェンモノマー **1** を連鎖重合させてポリチオフェンブラシの合成を検討している²⁸⁾。**1** の連鎖重合にもっとも適している Ni 触媒は Ni(dppp)Cl₂ であるが、Ni(dppp)₂ は活性化されていないハロゲン化アリールに対して反応性が低いので、Ni(PPh₃)₄ を用いて表面のプロモフェニル基と反応させ開始種をつくらせている。重合は 0℃ で行い、40～70 nm の厚さのポリチオフェンブラシが生成する。タッピングモードの AFM による表面観察では、位置規則性ポリ(ヘキシルチオフェン)のキャスト膜と同様なラメラ構造が確認されている。

3.2 π 共役系高分子-汎用高分子ブロック共重合体

触媒移動型縮合重合が報告される前にも末端官能基化された π 共役系高分子からブロック共重合体がいくつか合成されている^{23), 24), 29)}。しかし、合成ステップ数が多いうえ、 π 共役系高分子の分子量は制御されていない。

一方、McCullough らは触媒移動型縮合重合そして Grignard 試薬による末端官能基化によって合成された種々のポリチオフェンから分子量制御されたブロック共重合体を合成している。ビニルまたはアリル末端ポリチオフェンはヒドロホウ素化によってヒドロキシ末端とした後、エステル化によって原子移動ラジカル重合 (ATRP) 開始部位とし、これをマクロ開始剤として用いてポリアクリル酸エステル³⁰⁾やポリメタクリル酸エステル³¹⁾とのブロック共重合体を合成した(図 5)。後者の共重合体をキャストした表面はポリ(ヘキシルチオフェン)と同様にナノフィブリル構造を示す。興味深いことにポリメタクリル酸 *t*-ブチルの組成比が増えるほどフィブリルの幅が太くなることを見いだしている³¹⁾。

これらのブロック共重合体を電子材料として使用する場合、ATRP で使用する銅塩が残存するのは問題となる。そこで金属塩を用いないリビングラジカル重合法であるニトロキシド媒介重合 (NMP) や可逆的付加-開裂連鎖移動重合

図 5 ポリチオフェンとポリアクリル酸エステルとのブロック共重合体の合成

図 6 ポリチオフェンとデンドロンとのブロック共重合体の合成

(RAFT) の開始部位をポリチオフェン末端に導入してポリイソプレンやポリスチレンとのブロック共重合体も合成された³²⁾。

Dai と Su らはビニル末端ポリチオフェンに *sec*-ブチリチウムを付加させてカルボアニオンを発生させ、そこから 2-ビニルピリジンを一アニオン重合してブロック共重合体を合成している³³⁾。さらにブロック共重合体を 130℃ でアニーリングした際の自己組織体を観察した。その結果、ポリ(ヘキシルチオフェン)の重量分率が 14, 25, 41, 70% と増やすと、球状、シリンダー状、ラメラ、ナノフィブリルの組織体がそれぞれ形成され、この共重合体がコイル-コイルブロック共重合体と同様なナノ構造体を構築することを見いだしている。

Janssen と Meijer らはアリル末端ポリ(ヘキシルチオフェン)をシクロオクテンの開環メタセシス重合の連鎖移動剤として利用してポリチオフェンとポリシクロオクテンのブロック共重合体をまず合成し、次にポリシクロオクテンの炭素-炭素二重結合を水素添加してポリエチレンと同じ構造のユニットに変換している³⁴⁾。このブロック共重合体は両ユニットが結晶性ポリマーであり、それぞれの融点を示す。また X 線回折によってもそれぞれのユニットの結晶ドメインが確認されている。

3.3 π 共役系高分子-デンドロンブロック共重合体

Fréchet らは分子量分布の狭いポリ(ヘキシルチオフェン)の Br 末端を鈴木・宮浦カップリング反応によってベンジルアミン部位に変換し、これと活性エステル部位をもつデンドロンとを反応させてポリチオフェンとデンドロンとのブロック共重合体を合成している³⁵⁾(図 6)。デンドロンの世代を増やしてサイズを大きくすると移動度は低下す

るが、第3世代デンドロブロック共重合体から作製したデバイスでも電界トランジスターとして働く。

3.4 π 共役系高分子- π 共役系高分子ブロック共重合体

π 共役系高分子どうしのブロック共重合体はこれまでほとんど合成されていなかった。しかし、触媒移動型連鎖重合法を用いれば通常のリビング重合と同様に1ポットで異なるモノマーを加えるだけで π 共役系高分子のブロック共重合体が容易に合成できる。触媒移動型縮合重合の最大の長所がここにあるといっても良いであろう。

まずは異なる側鎖をもつポリチオフェンのブロック共重合体が合成された。McCulloughらはヘキシル基とドデシル基をもつポリチオフェンのブロック共重合体を合成した⁷⁾。筆者らはヘキシル基とMEEM基をもつポリチオフェンのブロック共重合体の合成を検討した。McCulloughらのブロック共重合の場合とは異なり、ヘキシルチオフェンモノマー1とMEEMチオフェンモノマーの重合における最適Ni触媒が異なる点が問題であった。1はNi(dppp)Cl₂が、後者のモノマーはNi(dppe)Cl₂が分子量分布の狭いポリマーを与える。そこでブロック共重合はそれぞれの触媒について二つのモノマーの重合の順番も変えて合計四つ検討した。その結果、Ni(dppe)Cl₂を用いて1そしてMEEMチオフェンモノマーの順に重合させるとともに分子量分布の狭いブロック共重合体が得られることを明らかにした³⁶⁾。

異なる π 共役系高分子のブロック共重合体の合成も検討した。まずポリチオフェンとポリフェニレンのブロック共重合体の合成を試みた。1を重合した後にフェニレンモノマー6を加えたところ、ポリフェニレン単独重合体を含む分子量分布の広いポリマーが得られた。一方、6を重合した後に1を加えた結果、分子量分布の狭いブロック共重合体が得られた³⁷⁾ (図7)。6を後に重合させたときに重合が制御できなかった原因は、Ni触媒に対するモノマーの配位能力がベンゼン環(第二モノマー)よりもチオフェン環(第一モノマー)のほうが高いので、6の重合時に触媒移動がポリチオフェン末端から円滑に進行しなかったためと考えている。このように触媒移動型縮合重合によってブロック共重合体を合成する際にもアニオンリビング重合のように重合するモノマーの順番が重要であることを明らかにした。

同様に6を重合した後にピロールモノマー7を加えるとポリフェニレンとポリピロールのブロック共重合体が合成できた¹⁵⁾ (図7)。

4. おわりに

π 共役系高分子をリビング重合のように合成できる触媒移動型連鎖縮合重合の開発とそれを用いる π 共役系高

図7 異なる π 共役系高分子のブロック共重合体の合成

分子アーキテクチャーの合成について述べた。今後は二つの方向に研究が展開されると思われる。一つは触媒移動型連鎖縮合重合の一般性(モノマーおよびカップリング反応の限界)を明らかにし、この重合機構を有機金属錯体化学の見地から解明していくことである。もう一つは得られたアーキテクチャーの電子材料としての応用である。これまでの材料はそれぞれの π 共役系高分子単独重合体の電気特性に依存していたが、 π 共役系高分子を含む種々のブロック共重合体は共重合体組成を変えることによって目的とする特性へとファインチューニングを可能にするであろう。さらなる発展を楽しみにしている。

文 献

- 1) F. J. M. Hoebe, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning: *Chem. Rev.*, **105**, 1491 (2005)
- 2) A. Yokoyama, R. Miyakoshi, T. Yokozawa: *Macromolecules*, **37**, 1169 (2004)
- 3) E. E. Sheina, J. Liu, M. C. Iovu, D. W. Laird, R. D. McCullough: *Macromolecules*, **37**, 3526 (2004)
- 4) T. Yokozawa, A. Yokoyama: *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 147 (2007)
- 5) R. D. McCullough: *Adv. Mater.*, **10**, 93 (1998)
- 6) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa: *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1663 (2004)
- 7) M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough: *Macromolecules*, **38**, 8649 (2005)
- 8) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada: *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4374 (1972)
- 9) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17542 (2005)
- 10) I. Adachi, R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa: *Macromolecules*, **39**, 7793 (2006)
- 11) P. Vallat, J. P. Lamps, F. Schosseler, M. Rawiso, J. M. Catala: *Macromolecules*, **40**, 2600 (2007)
- 12) G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2339 (2005)
- 13) R. Zhang, B. Li, M. C. Iovu, M. Jeffries-EL, G. Sauvé, J. Cooper, S. Jia, S. Tristram-Nagle, D. M. Smilgies, D. N. Lambeth, R. D. McCullough, T. Kowalewski: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3480 (2006)
- 14) R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, T. Yokozawa: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16012 (2006)
- 15) A. Yokoyama, A. Kato, R. Miyakoshi, T. Yokozawa: submitted
- 16) O. Zenkina, M. Altman, G. Leitun, L. J. W. Shimon, R. Cohen, M. E. van der Boom: *Organometallics*, **26**, 4528 (2007)
- 17) 鈴木啓文: 平成17年度神奈川大学工学部応用化学科卒業論文

- 文; 横澤 勉, 東村秀之: 特願 2005-038853
- 18) 横澤 勉, 大内一栄, 窪田裕大, 東村秀之: 特願 2006-039065
- 19) C.-G. Dong, Q.-S. Hu: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10006 (2005)
- 20) S. K. Weber, F. Galbrecht, U. Scherf: *Org. Lett.*, **8**, 4039 (2006)
- 21) A. Yokoyama, H. Suzuki, Y. Kubota, K. Ohuchi, H. Higashimura, T. Yokozawa: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7236 (2007)
- 22) V. Francke, H. J. Räder, Y. Geerts, K. Müllen: *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 275 (1998)
- 23) D. Marsitzky, T. Brand, Y. Geerts, M. Klapper, K. Müllen: *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 385 (1998)
- 24) D. Marsitzky, M. Klapper, K. Müllen: *Macromolecules*, **32**, 8685 (1999)
- 25) J. Liu, R. D. McCullough: *Macromolecules*, **35**, 9882 (2002)
- 26) J. Liu, T. Tanaka, K. Sivula, A. P. Alivisatos, J. M. Fréchet: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6550 (2004)
- 27) M. Jeffries-El, G. Sauv, R. D. McCullough: *Macromolecules*, **38**, 10346 (2005)
- 28) V. Senkovskyy, N. Khanduyeva, H. Komber, U. Oertel, M. Stamm, D. Kuckling, A. Kiriy: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6626 (2007)
- 29) J. Liu, E. Sheina, T. Kowalewski, R. D. McCullough: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 329 (2002)
- 30) M. C. Iovu, M. Jeffries-EL, E. E. Sheina, J. R. Cooper, R. D. McCullough: *Polymer*, **46**, 8582 (2005)
- 31) M. C. Iovu, R. Zhang, J. R. Cooper, D. M. Smilgies, A. E. Javier, E. E. Sheina, T. Kowalewski, R. D. McCullough: *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1816 (2007)
- 32) M. C. Iovu, C. R. Craley, M. Jeffries-EL, A. B. Krankowski, R. Zhang, T. Kowalewski, R. D. McCullough: *Macromolecules*, **40**, 4733 (2007)
- 33) C. A. Dai, W. C. Yen, Y. H. Lee, C. C. Ho, W. F. Su: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11036 (2007)
- 34) C. P. Radano, O. A. Scherman, N. Stingelin-Stutzmann, C. Mller, D. W. Breiby, P. Smith, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12502 (2005)
- 35) N. Watanabe, C. Mauldin, J. M. Frchet: *Macromolecules*, **40**, 6793 (2007)
- 36) T. Yokozawa, I. Adachi, R. Miyakoshi, A. Yokoyama: *High Perform. Polym.*, **19**, 684 (2007)
- 37) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa: *Polym. Prepr., Jpn.*, **56**, 267 (2007)