

柱状树枝化聚合物的合成、性质及应用

徐友勇 高 超* 王寿柏 颜德岳

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 柱状树枝化聚合物是一种具有树状构造的以树枝单元为侧基、线型聚合物为核的柱状纳米级大分子。由于其独特的结构、形貌及性能,该类聚合物的研究正受到越来越多的关注。本文简介了具有树枝状构造的聚合物的类型及合成策略,重点评述了柱状树枝化聚合物的结构特点、表征方法、合成路线、性质及应用,并展望了其发展趋势和方向。

关键词 树枝化聚合物 树形大分子 树状 超支化 纳米

Synthesis, Properties and Applications of Dendronized Polymers

Xu Youyong, Gao Chao*, Wang Shoubo, Yan Deyue

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract Dendronized polymers are one sort of dendritic polymers with dendrons as side groups and linear polymer as core. Because of their unique architecture, structure, properties and potential applications, dendronized polymers have been drawing more and more attention. This review briefly introduced the subclasses and synthesis strategies of dendritic polymers, and focused on the development, structure, synthesis, characterization, properties and applications of dendronized polymers, and then the prospect of the cylindrical macromolecules was anticipated.

Key words Dendronized polymer, Dendrimer, Dendritic, Hyperbranched, Nanometer

早在 20 世纪 50 年代,当人们还在为高分子科学获得巨大发展而欢呼,正在努力提高常规线性高分子材料的产量和性能时,Flory^[1]就很有前瞻性地提出了以 AB_n 型单体来合成具有三维结构的高度支化聚合物的设想,并从统计理论的角度预测了其分子量分布等分子参数。在此之后,经过近半个世纪的发展,具有树状构造的聚合物以其独特的结构和性质在分子领域占据了普通线形聚合物不可替代的地位,引起了包括化学家、生物学家、医学家、物理学家、材料学家、工业巨头等在内的多领域研究开发者的空前关注,正在向改性、应用等方向蓬勃发展。

树状构造是继线形、交联、支化之后的第四类高分子构造。树状构造在自然界随处可见,且扮演着极重要的角色。从闪电图案到植物形态,从动物的血脉网到大脑的神经原,从非生命到生命,从生命到高级生命,无处不见树状构造的踪影。然而,人工合成具有树状构造聚合物的历史并不长。从 1978 年 Vögtle 首先尝试合成树形大分子开始^[2],加上上世纪 90 年代初 Kim 等发展起来的超支化聚合物^[3],目前已经合成出了 6 种主要的树状聚合物,即树形大分子^[2,4]、

徐友勇 男,24 岁,硕士生,现从事超支化及柱状聚合物的合成和功能化的研究工作。*联系人
国家自然科学基金重点资助项目(50233030)

2003-03-28 收稿,2003-06-09 修回

超支化聚合物^[5]、柱状树枝化聚合物^[6-9]、柱状超支化聚合物^[10]、多臂星型支化聚合物^[11]、线形-树状共聚物^[12]等。它们由于各自的结构和性能，将得到不同的应用。图 1 列出了这些具有树状构造的聚合物的名称和结构。

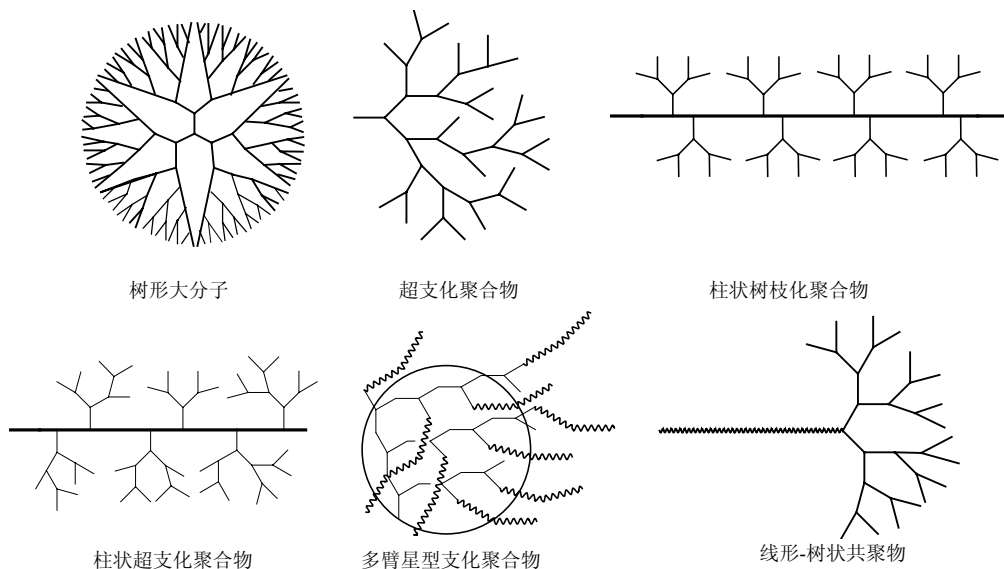


图 1 不同支化聚合物结构示意图

Fig.1 The schematic structures of different dendritic polymers

有关超支化聚合物和树形大分子的综述已很多，本文将重点介绍最新发展起来的柱状树枝化聚合物。

1 柱状树枝化聚合物的概念及发展

柱状树枝化聚合物可以看作是树枝状大分子和线型大分子的“结构共聚物”，当线型分子上接的树枝单元的代数数和密度足够大时，使得线型主链的刚性变得很大。理想的状况就是形成了单分子纳米级的柱状结构：它的长度由线型聚合物主链的聚合度来决定，而它的半径由树枝单元的代数来决定^[6]。当树枝状单元所提供的空间位阻不够大时，就会形成可略弯曲的蠕虫状的大分子。所以，柱状树枝化聚合物又被称为侧链树枝化聚合物，蠕虫状大分子和梳型发散聚合物。

1987 年，Tomalia 和 Kirchhoff 在一篇名为“Rod-shaped Dendrimer”的专利中首次提到了以线形大分子聚乙烯亚胺(PEI)为核的柱状树枝化聚合物^[13]。几年以后才开始有关于这类聚合物的文献报道^[14,15]。近年来，随着球状结构的树形大分子合成发展的成熟及其进一步的应用，人们逐渐对柱状的树枝化聚合物产生了浓厚的兴趣，不仅仅由于它具有独特的结构和性质，更在于它潜在的发展和应用。

2 柱状树枝化聚合物的合成策略

柱状树枝化聚合物发展至今，已经开发出四种主要的合成方法：(A)从线型大分子核向外扩展的发散法；(B)树枝单元连接到线型大分子的收敛法；(C)大分子单体聚合法；(D)大分子单体

聚合与接枝的混合法。图 2 是 A、B、C、D 四种合成策略的示意图。

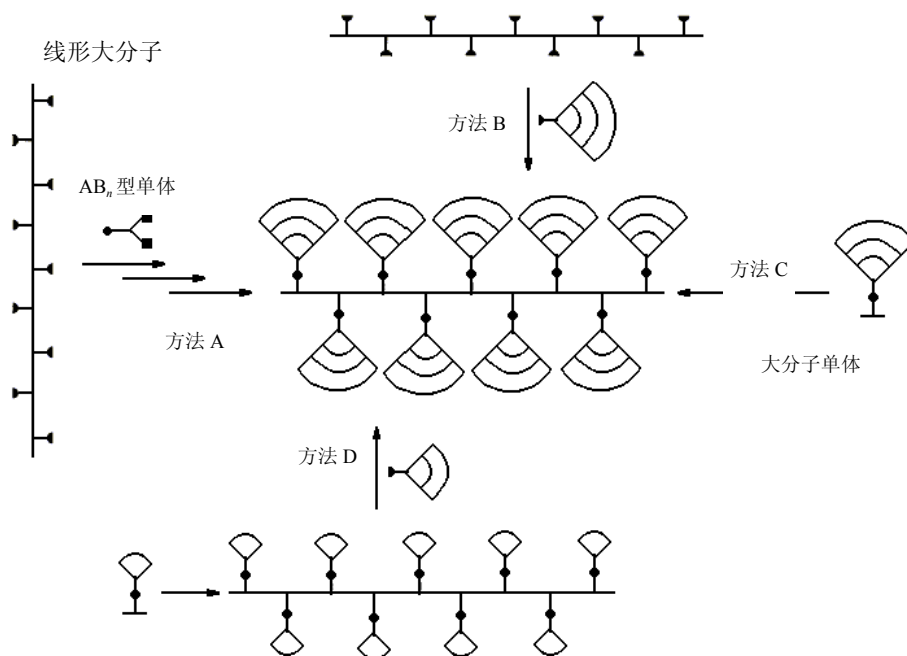


图 2 柱状树枝化聚合物的合成策略

Fig.2 The synthetic strategies for dendronized polymers

方法 A 与合成树形大分子的发散法类似，即以含有多功能基团的线型大分子为核，然后从这个大分子核一代代地向外生长。Tomalia 等^[16]首先使用这种方法合成了树枝化聚酰胺-胺 (PAMAM)：即先合成聚合度 100~500 的 PEI 线型大分子，然后用丙烯酸甲酯和它进行 Michael 加成，进而用过量的乙二胺与之反应，形成第一代的产物，重复这样的步骤，就可以得到更高代数的以线型大分子为核的柱状树枝化聚合物。Fréchet 等^[17]也用这种方法合成了以聚对羟基苯乙烯为核的柱状树枝化聚合物。

方法 B 与合成树形大分子的收敛法类似，即先合成线型大分子和树枝单元，然后让树枝单元与线型大分子的官能团发生反应，从而得到柱状树枝化聚合物。由于核的官能团反应率难以控制，所得聚合物结构不规整，因而这种方法使用较少^[18,24,25]。

综观 A 和 B 两种方法，它们的优点是：由于是先合成线型大分子，其聚合度可相对较高，因此最后得到的柱状树枝化聚合物的聚合度也可较高，即柱的长度会较长。但是这两种方法都有共同的缺点：随着代数的增高，位阻越来越大，所得到的产物的结构完善性就会越来越差，不能达到完全的反应接枝；而且，反应过程中需要使用过量的反应物，这使得所得产物的提纯较困难。

方法 C 是最常用的方法。先制备一端具有可聚合基团的不同代数的树枝单元，然后将其聚合，从而得到柱状树枝化聚合物^[19-23]。用大分子单体聚合的方法其优点是：如果通过聚合能够得到大分子，那么所得到的大分子上就会带有预先设计好的确定大小和数目的树枝单元，也就是说聚合物的结构较完善。但是，一般所合成的树枝单元体积比较大，因此造成的位阻也较大，

得到产物的聚合度一般不会太高,当树枝单元的代数高于 3~5 代后常常不能发生聚合。目前得到的最高代数的柱状树枝化聚合物为四代^[20]。

综合考虑以上三种方法的优缺点,Shu 等^[22]发展了大分子单体聚合与接枝的混合法 D。这种方法先用接有低代数的树枝单元的大分子单体进行聚合,然后再用可反应的树枝单元接枝到所得到的聚合物上。由于较低代数的树枝单元的位阻较小,因此所得聚合物的聚合度就会相对较高,然后再接树枝单元就会得到高代数高聚合度的柱状树枝化聚合物。

3 柱状树枝化聚合物的类型

由以上的几个合成策略,人们使用了各种方法制备了不同结构和性质的柱状树枝化聚合物。这里重点介绍使用大分子单体聚合得到的柱状树枝化聚合物,并从主链的结构和所采用的树枝单元两个方面分别举例介绍各种类型的柱状树枝化聚合物。

最初所制备的一些柱状树枝化聚合物大多是用刚性的聚合物作主链,接上树枝单元后其刚性变得更大;近年来使用柔性主链比较多。线型主链从聚合方法来分主要有以下几种:

(1)缩聚型主链。Schlüter 等通过 Suzuki 缩聚法合成了多个以聚对苯撑(PPP)为核的柱状聚合物^[19,20,24-26]。Banthia 等^[23]和 Jahromi 等^[27]分别合成了以聚氨酯(PU)为主链的柱状树枝化聚合物。Li 等^[28,29]用含树枝单元的芳二胺与二酸缩聚,得到聚酰胺为主链的柱状树枝化聚合物。

(2)自由基聚合的主链。Fréchet 首先报道了用接上了树状单元的苯乙烯与苯乙烯共聚的柱状树枝化聚合物,但均聚未能成功^[14]。Percec^[30-33]和 Schlüter^[19,34-36]及其他研究人员^[37,38]分别报道了用苯乙烯类和丙烯酸酯类的树枝状大分子单体进行自由基聚合得到不同代数的柱状树枝化聚合物。

(3)开环易位聚合的主链。Percec 等^[39,40]用开环易位聚合的方法得到了含氧杂环的主链。

(4)开环聚合的主链。目前只有 Fréchet 报道过用带有树枝单元的己内酯开环聚合得到了聚酯主链^[41]。

(5)其它类型的主链。Kaneko 等^[42,43]制备了聚苯乙炔为主链的柱状树枝化聚合物;Méry 等^[44]及 Kim 等^[45]得到了以聚硅烷为主链的柱状树枝化聚合物;Xi 等^[46]合成了以聚联萘为主链的树枝化聚合物。

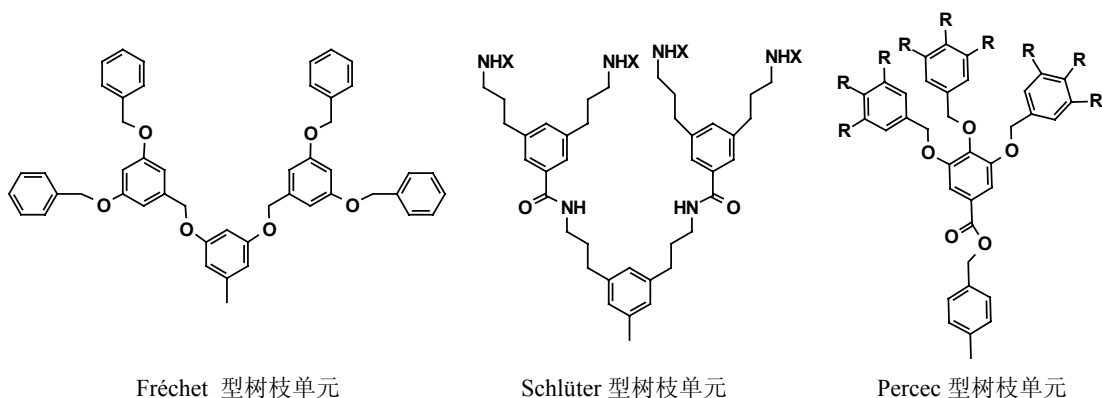


图 3 柱状树枝化聚合物中常用的三种树枝单元类型
Fig.3 Three mostly used dendrons in dendronized polymers

从柱状树枝化聚合物所用的树枝单元来看,主要有以下几类:Fréchet 型^[18-21,24-27,34,35,38,46]、Percec 型^[28-33,38-40]、Schlüter 型^[22,36,47,48]和其它一些类型^[17,23,37,42,44]。图 3 是常用的三种树枝单元的结构简图。

在这些合成工作中,Schlüter 曾提出制备具有两亲性质的单个大分子的概念^[6,7,49]。Bo 等成功地实现了其中的一种,在聚对苯撑(PPP)的两侧分别接有不同极性的树枝单元,其中一侧是亲水的,另一侧为亲油的^[50,51]。

4 柱状树枝化聚合物的性质和表征

柱状树枝化聚合物由于具有与众不同的结构,所以具有一些独特的性质。它的性质主要由同一主链上不同树枝单元之间的作用、树枝单元与主链之间作用以及不同柱状分子之间的作用来决定。

由于柱状树枝化聚合物结构的特殊,使得其分子量的表征与一般聚合物的表征不同。通常使用 GPC 测定聚合物的分子量(以窄分布的 PS 等为标准物质),由于柱状树枝化聚合物的均方半径比标准物质的要大很多,使测得的分子量一般比实际分子量要小。所以要比较准确地测定它们的分子量,需要采用其它方法^[6,7]。

对于柱状树枝化聚合物的核磁共振(NMR)分析也要比较仔细地对待,原因在于作为核的线型大分子被外围很密的树枝单元包围,使得主链分子的信号太弱难以得到准确的反映^[6]。

Foster 等^[52]用小角中子散射(SANS)技术对不同代数的柱状树枝化聚合物的构象进行了研究,指出树枝化是提高聚合物链刚性的比较有效的方法。通过研究可以得到柱状树枝化聚合物的分子长度、回转半径和统计链段长度等参数。

柱状树枝化聚合物由于单个分子的半径很大,可以用扫描力显微镜(SFM)直接观察其形貌^[53,54]。从所得到的图像上可以测算单个分子的长度和半径以及树枝化大分子在表面的形态。Stocker 等^[55,56]通过分子模拟和扫描力显微镜直接观察,得到的半径等数据基本一致。Schlüter 等^[57]得到了聚合度很大的以聚苯乙烯为核的柱状树枝化聚合物,通过 SFM 可以分开单个大分子,甚至可以进行单分子的操纵。

Rabe 等^[58]最近使用“移动-连接-证明”(move-connect-prove)的方法,用 SFM 对两个柱状树枝化大分子进行操纵,并用紫外光对其进行辐射,使得两个单个的大分子反应连接在一起,并用操纵的方式证明该连接甚至比单个分子的主链作用还要强。这为制备具有规整结构和功能化的分子器件提供了一种很好的方法。

由于柱状树枝化聚合物特殊的结构,所以它在组装领域也有独特的表现。Percec 等^[33]得到的以聚苯乙烯和聚丙烯酸酯为核的树枝化聚合物可以发生独特的自组装:当所得的聚合物从低聚合度向高聚合度变化时,聚合物从球状的组装体转变为柱状的组装形态。这为控制聚合物的构象和形态提出了新的思路。

对于组成中不存在液晶基元的柱状树枝化聚合物会在自组织行为下体现出液晶性。Percec 等^[33]得到的以柔性主链为核的柱状树枝化聚合物,会进一步组装成柱状六角液晶相态和立方形态。Bao 等^[59]得到聚苯撑乙烯为基体的树枝化聚合物显示了热致向列液晶性。

Bo 等^[50,51]制备的连有不同极性的树枝单元的两亲性树枝化聚合物,在空气/水界面可以形成

稳定的单分子层。这类树枝化聚合物有希望在溶液及界面性质的研究上取得进展。

带电荷的柱状树枝化聚合物也显示了其特殊的性质。Rabe 等^[60, 61]用带正电的柱状树枝化聚合物和带负电的 DNA 进行作用,并研究了盐的浓度对其构象的影响。SFM 测试的结果表明 DNA 缠绕在树枝化聚合物外表面。

柱状树枝化聚合物主链的外围是比较紧密的树枝单元,所以它的流变性质跟主链的性质有很大的不同,与一般的具有小核的树形大分子相比也不同。Jahromi 等^[62]研究了以聚氨酯为主链且接有不同代数的 Fréchet 型树枝单元的柱状树枝化聚合物的流变性质,发现随着树枝单元代数的增加,树枝大分子单体的粘度随之增加;但聚合以后,随着树枝单元代数的增大,聚合物的粘度却变小。他们将这种现象归结于侧链树枝单元的遮蔽(Shielding)作用。

5 柱状树枝化聚合物的应用

柱状树枝化聚合物由于它的单个分子具有很大的刚性和非常密集的表面基团,使得它的性质与一般线形聚合物和其它树状聚合物都有很大的不同。这将有可能会带来很多方面的应用,如在自组装、单分子纳米导线、发光材料和催化剂等领域的应用。但由于合成步骤所限,难以大量制备这类聚合物,所以柱状树枝化聚合物的应用研究还刚刚起步。

目前研究较多的是在发光材料方面的应用。Pu 等^[67]合成了以聚联萘为核的具有光学活性的树枝化聚合物。Jen 等^[63]获得了非线性光学的柱状树枝化聚合物。Müllen 等^[64]在聚芴的主链上接了聚亚苯基树枝单元,能够发纯的蓝光,并制得了 4V 发蓝光的发光二极管。Rothberg 等^[65]在聚苯撑乙烯(PPV)的主链接上 Fréchet 型树枝单元,使得其发光效率得到了提高,原因在于树枝单元的存在大大减小了大分子之间的相互作用。Xi 等分别合成了以聚联萘^[46]和聚苯撑乙烯^[68]为主链的树枝化聚合物,并分别能够发出很强的荧光。

Banthia 等^[66]得到了具有光控构象的柱状树枝化聚合物,其链是含有偶氮苯的聚酯,在暗处分子处于反式结构,而在光照后变成了顺式结构。

Hu 等^[69]合成了一种含有麻黄碱树枝单元的柱状树枝化聚合物,所得产物具有更多的催化活性点、很好的溶解性以及光学活性等特点,可以作为手性催化剂。

Diederich 等^[70]在线形共轭的主链接上 Fréchet 型树枝单元,得到了类似于表面绝缘而中间导电的单分子纳米导线的柱状树枝化聚合物。

6 结语

综上所述,柱状树枝化聚合物的研究是一个较新的领域,具有很大的发展和应用空间。但同时需要有不同的学科互相的交叉,如与超分子化学、单分子科学、纳米材料、生物医药载体、光电传输等学科领域的融合与渗透。

目前的工作主要集中在柱状树枝化聚合物的合成上,并且已经取得了一些成果,对于后续的功能化、改性及应用还很缺乏。对于其表面的改性和应用需要以下几个步骤^[6]:合成具有末端被保护的功能基团的柱状树枝化聚合物;分开单个的柱状树枝化大分子并测定其性质及功能化衍生。目前还只实现了第一步。因此将来的研究方向主要集中在以下几个方面:(1)探索简单易行的方法以大量制备柱状树枝化聚合物;(2)使聚合物的分子量及其分布可控性更好;(3)柱状

树枝化聚合物的表面功能化与改性。

可以预见, 在不久的将来, 柱状树枝化聚合物作为一类具有特殊拓扑结构的聚合物, 将在许多领域发挥其独特的作用。

参考文献

- [1] P J Flory. *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74: 2718~2723.
- [2] D A Tomalia, A M Naylor, W A Goddard III. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, 29: 138~175.
- [3] Y H Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112: 4592~4593.
- [4] O A Matthews, A N Shipway, J F Stoddart. *Prog Polym. Sci.*, 1998, 23: 1~56.
- [5] M Jikei, M Kakimoto. *Prog. Polym. Sci.*, 2001, 26: 1233~1285.
- [6] A D Schlüter, J P Rabe. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, 39: 864~883.
- [7] A D Schlüter. *Top. Curr. Chem.*, 1998, 197: 165~191.
- [8] H Frey. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, 37: 2193~2197.
- [9] A Zhang, L Shu, Z Bo et al. *Macromol. Chem. Physic.*, 2003, 204: 328~339.
- [10] C Lach, RH Hanselmann, H Frey et al. *Macromol. Rapid Commun.*, 1998, 19: 461~465.
- [11] A Burgath, A Sunder, I Neuner et al. *Macromol. Chem. Physic.*, 2000, 201: 792~797.
- [12] M A Carnahan, C Middleton, J Kim et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 5291~5293.
- [13] DA Tomalia, PM Kirchoff. *USP*: 4694064, 1987.
- [14] C J Hawker, J M J Fréchet. *Polymer*, 1992, 33: 1507~1511.
- [15] R Freudenberger, W Claussen, A D Schlüter et al. *Polymer*, 1994, 35: 4496~4501.
- [16] R Yin, Y Zhu, D A Tomalia. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 2678~2679.
- [17] S M Grayson, J M J Fréchet. *Macromolecules*, 2001, 34: 6542~6544.
- [18] A Desai, N Atkinson, F Rivera et al. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2000, 38: 1033~1044.
- [19] I Neubert, E Amoulong-Kirstein, A D Schlüter. *Macromol. Rapid Commun.*, 1996, 17: 517~527.
- [20] Z Bo, A D Schlüter. *Macromol. Rapid Commun.*, 1999, 20: 21~25.
- [21] A K Andreopoulou, J K Kallitsis. *Macromolecules*, 2002, 35: 5808~5815.
- [22] L Shu, A Schäfer, A D Schlüter. *Macromolecules*, 2000, 33: 4321~4328.
- [23] S Ghosh, A K Banthia. *Polym. Bull.*, 2001, 47: 143~150.
- [24] B Karakaya, C W Claussen, A Schäfer et al. *Acta Polymer*, 1996, 47: 79~84.
- [25] B Karakaya, W Claussen, K Gessler et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 3296~3301.
- [26] W Claussen, N Schulte, A D Schlüter. *Macromol. Rapid Commun.*, 1995, 16: 89~94.
- [27] S Jahromi, B Coussens, N Meijerink, A Braam. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 9753~9762.
- [28] T Ji, J Zhang, G Cui et al. *Polym. Bull.*, 1999, 42: 379~386.
- [29] Y Li, T Ji, J Zhang. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2000, 38: 189~197.
- [30] V Percec, J Heck, D Tomazos et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1993: 2799~2811.
- [31] V Percec, C H Ahn, W D Cho et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 8619~8631.
- [32] V Percec, C H Ahn, B Barboiu. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 12978~12979.
- [33] V Percec, C H Ahn, G Ungar et al. *Nature*, 1998, 381: 161~164.
- [34] I Neubert, R Klopsch, W Claussen et al. *Acta Polymer*, 1996, 47: 455~459.
- [35] I Neubert, A D Schlüter. *Macromolecules*, 1998, 31: 9372~9378.
- [36] S Vetter, S Koch, A D Schlüter. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, 39: 1940~1954.
- [37] M Niggemann, H Ritter. *Acta Polymer*, 1996, 47: 351~356.
- [38] Y Chen, C Chen, W Liu et al. *Macromol. Rapid Commun.*, 1996, 17: 401~407.
- [39] V Percec, D Schlueter, J C Rouda et al. *Macromolecules*, 1996, 29: 1464~1472.
- [40] V Percec, D Schlueter. *Macromolecules*, 1997, 30: 5783~5790.
- [41] S M Grayson, C C Lee, J M J Fréchet. *Polym. Prepr.*, 2002, 43: 775~776.
- [42] T Kaneko, T Horie, M Asano et al. *Macromolecules*, 1997, 30: 3118~3121.
- [43] T Kaneko, M Asano, K Yamamoto et al. *Polym. J.*, 2001, 33: 879~890.
- [44] N Ouali, S Méry, A Skoulios. *Macromolecules*, 2000, 33: 6185~6193.
- [45] C Kim, K Kwark. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40: 976~982.
- [46] J Jiang, H Liu, Zhao Y et al. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40: 1167~1172.
- [47] A Zistler, S Koch, A D Schlüter. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1999: 501~508.
- [48] A Zhang, S Vetter, A D Schlüter. *Macromol. Chem. Physic.*, 2001, 202: 3301~3315.
- [49] A Wenzel, I Neubert, A D Schlüter. *Macromol. Chem. Physic.*, 1998, 199: 745~749.
- [50] Z Bo, J P Rabe, A D Schlüter. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, 38: 2370~2372.

- [51] Z Bo, C Zhang, N Severin et al. *Macromolecules*, 2000, 33: 2688~2694.
- [52] S Forster, I Neubert, A D Schlüter. *Macromolecules*, 1999, 32: 4043~4049.
- [53] S A Prokhorova, S S Sheiko, C H Ahn et al. *Macromolecules*, 1999, 32: 2653~2660.
- [54] S A Prokhorova, S S Sheiko, M Moller et al. *Macromol. Rapid Commun.*, 1998, 19: 359~366.
- [55] W Stocker, B Karakaya, B L Schurmann et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 7691~7695.
- [56] W Stocker, B L Schurmann, J P Rabe et al. *Adv. Mater.*, 1998, 10: 793~797.
- [57] L Shu, A D Schlüter, C Ecker et al. *Angew. Chem.*, 2001, 113: 4802~4805.
- [58] J Barner, F Mallwitz, L Shu et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2003, 42: 1932~1935.
- [59] Z Bao, K R Amundson, A J Lovinger. *Macromolecules*, 1998, 31: 8647~8649.
- [60] I Gössl, L Shu, A D Schlüter et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 6860~6865.
- [61] I Gössl, L Shu, A D Schlüter et al. *Single Mol.* 2002, 3: 315~316.
- [62] S Jahromi, J H Palmen, P A M Steeman. *Macromolecules*, 2000, 33: 577~581.
- [63] J Luo, S Liu, M Haller et al. *Adv. Mater.*, 2002, 14: 1763~1768.
- [64] S Setayesh, A C Grimsdale, T Weil et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 946~953.
- [65] R Jakubiak, Z Bao, L Rothberg. *Synthetic Met.*, 2000, 114: 61~64.
- [66] S Ghosh, A K Banthia. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, 39: 4182~4188.
- [67] S Wyatt, Q Hu, X Yan et al. *Macromolecules*, 2001, 34: 7983~7988.
- [68] J Jiang, H Liu, Y Zhao et al. *Synthetic Met.*, 2002, 132: 1~4.
- [69] Q Hu, C Sun, C E Monaghan. *Tetrahed. Lett.*, 2002, 43: 927~930.
- [70] A P H J Schenning, R E Martin, M Ito et al. *Chem. Commun.*, 1998, 9: 1013~1014.