

탄소-탄소 커플링 반응에 의한 고분자 합성

강소희 · 강 일 · 권순기 · 김윤희

1. 서론

지난 반세기 동안 수많은 반응들이 고분자의 합성에 응용되어져 왔다. 그 중에서 커플링 반응은 단량체의 합성은 물론 고분자 합성분야에서도 이용되어 왔으며 그 종류 또한 매우 다양하다. 지금까지 이러한 커플링 반응 분야에서 많은 노벨상 수상자가 배출 되었다. 최근에도 고도로 복잡한 유기화합물 합성을 용이하게 하여 제약과 전자산업의 발달에 공헌한 기여로 Stille, Suzuki, Negishi 등이 2010년 노벨화학상을 공동 수상하였으며 이는 커플링 반응이 광범위한 응용성을 가지고 있음을 보여준다. 넓은 의미에서는 고분자 합성 반응자체가 커플링 반응이지만 본고에서는 전이금속 촉매를 사용하여 Csp^2-Csp^2 혹은 $Csp-Csp^2$ 탄소-탄소의 커플링 반응에 의해 합성되는 고분자 특히 최근 많은 이슈가 되고 있는 OLED, OTFT, solar cell을 중심으로 하는 유기전자 재료용 고분자 합성에 초점이 맞추어질 것이다.

전이금속 촉매에 의한 커플링 반응은 크게 3단계의 반응으로 진행되는데 먼저 친전자체 C-X 결합에 전이금속이 oxidative addition 반응

이 일어나는 단계와 유기금속 친핵체와 transmetallation이 일어나는 단계 그리고 탄소-탄소 결합을 만들면서 활성화된 촉매가 재생산되는 reductive elimination 단계로 얻어진다. 이 과정에서 유기금속 친핵체의 종류에 따라 Yamamoto coupling, Negishi 반응, Stille 반응, Suzuki 반응 등으로 나뉘어진다.

본 고에서는 합성되는 고분자에 따라 polyarylene, polyarylene-vinylene, polyarylene ethynylene 합성반응으로 나누고 polyarylenes 합성을 위한 방법으로는 Wurtz-Fittig 및 Ullmann 반응, Nickel 촉매에 의한 Yamamoto 커플링 반응, Negishi 반응, Stille 반응, Suzuki 반응 등에 관해서 소개하며 polyarylene-vinylene 합성으로 Heck 반응, Wittig 반응, Knoevenagel 반응 그리고 polyarylene ethynylene 합성반응으로 Sonogashira 반응 등에 관해서 소개하고자 한다.

2. Polyarylene 합성

Polyarylene에는 polyphenylene 및 그 유도체, polythiophene,



강소희
2006 ~ 2010 경상대학교 화학과(학사)
2010 ~ 현재 경상대학교 화학과 석사과정



권순기
1978 ~ 1982 서울대학교 화학교육과(학사)
1982 ~ 1987 한국과학기술원 화학과(석·박사)
1995 ~ 1996 M. I. T. 화학과 (Research Associate)
1996 ~ 현재 경상대학교 고분자공학과 교수



강 일
2007 ~ 2010 경상대학교 고분자공학과(공학사)
2010 ~ 현재 경상대학교 고분자공학과 석사과정



김윤희
1982 ~ 1986 부산대학교 화학교육과(학사)
1986 ~ 1990 한국과학기술원 화학과(석·박사)
1995 ~ 1996 M. I. T. 화학과-재료공학과(Post. Dr.)
2006 ~ 현재 경상대학교 화학과 교수

Synthesis of Polymers by C-C Coupling Reaction

경상대학교 공과대학 고분자공학과(II Kang and Soon-Ki Kwon, School of Materials Science & Engineering and Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

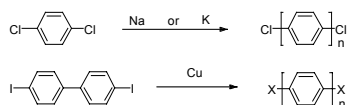
경상대학교 자연과학대학 화학과(So-Hee Kang and Yun-Hi Kim, Department of Chemistry and RINS, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea) e-mail: ykim@gnu.ac.kr

polypyrrole 등의 poly(heterocycle) 및 그 유도체 등이 있다. 이들 중 polyphenylene은 열안정성, 산화안정성, 높은 T_g , 전기특성 및 광학특성으로, poly(heterocycle)은 전기전도성 및 전기발광특성으로 인하여 많이 연구되고 있다. Polyarylene의 합성반응은 Wurtz-Fittig 반응 및 Ullmann 반응과 같이 방향족 dihalide와 금속만을 이용한 커플링 반응, 전기 및 화합물에 의한 oxidative coupling, Suzuki 반응 및 Stille 반응과 같은 전이금속 촉매를 이용한 방법 등이 있다. 이 중 전기 및 화합물에 의한 oxidative 커플링은 생략하도록 하겠다.

2.1 Wurtz-Fittig 및 Ullmann 반응



방향족 dihalide와 구리 또는 나트륨과 같은 금속을 반응시켜 polyarylene을 제조하는 방법은 간단하지만 고분자량의 중합체를 얻지 못하고 중합도가 3~7 정도의 oligomer만 얻어진다는 단점이 있어 현재 거의 이용되고 있지 않다.^{1,2}

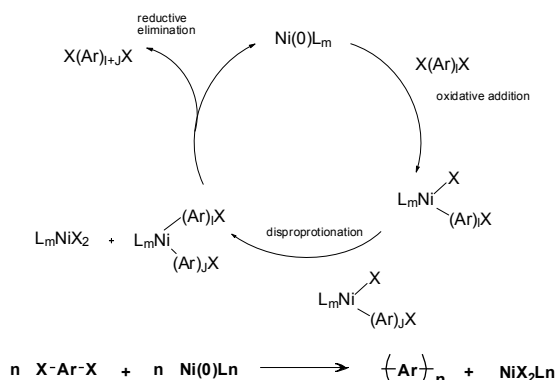


Scheme 1.

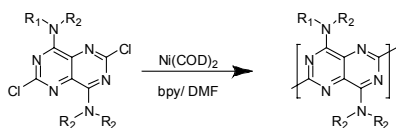
2.2 Yamamoto 반응

Ni를 촉매로 하는 Yamamoto 반응의 기본적인 반응 메커니즘을 살펴보면 다음과 같다.

Yamamoto coupling의 경우 일반적인 전이금속 촉매에 의한 oxidative addition-transmetallation-reductive elimination의 3단계 메커니즘 대신 oxidative addition-disproportionation-reductive elimination 반응으로 진행된다고 알려져 있다. 따라서 다른 반응에 비해 Ni 촉매의 사용량이 당량으로 소모되는 단점이 있다.



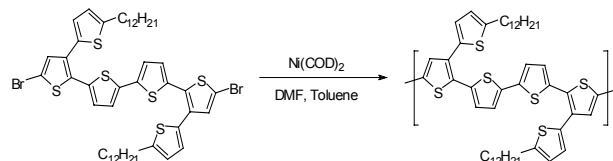
Ni(0)촉매를 이용한 Yamamoto 반응은 주로 호모커플링 하는데 이용되며 높은 반응성을 가져서 Br 뿐만 아니라, I, Cl을 가진 단량체로 고분자 합성이 가능하며, 여러 가지 functional group을 가진 단량체에도 적용이 가능하다.



Scheme 2.

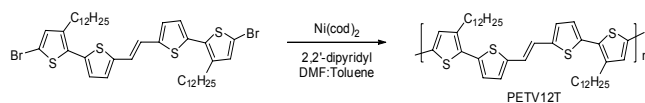
하지만 대부분 중합반응 시간이 길며, 니켈 촉매의 안정성이 약해 쉽게 활성을 잃고 분해되기 쉽다는 단점을 가진다.

Kwon 그룹은 높은 solubility와 안정성을 가지는 OTFT용 고분자를 니켈 촉매를 이용한 Yamamoto 커플링 반응으로 합성한 것을 보고하였다.^{3,4}



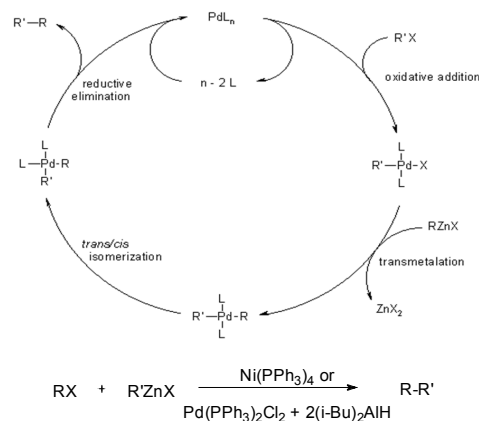
Scheme 3.

Kim은 rr-P3HT(poly(3-hexylthiophene))의 낮은 산화안정성을 개선하기 위해 알킬기가 치환되지 않은 thiophenevinylene을 도입하여 다음과 같은 고분자를 합성하였다.⁵



Scheme 4.

2.3 Negishi 반응



Pd 촉매와 유기아연을 사용하는 Negishi 반응은 ketone, ester, amine, nitrile 등 다양한 functional 그룹을 가진 단량체에 적용이 가능하며, work-up 과정이 쉽고, 합성된 물질이 Pd 촉매에 의한 오염성이 적어 비대칭성 biaryl을 높은 수율로 합성할 수 있다.

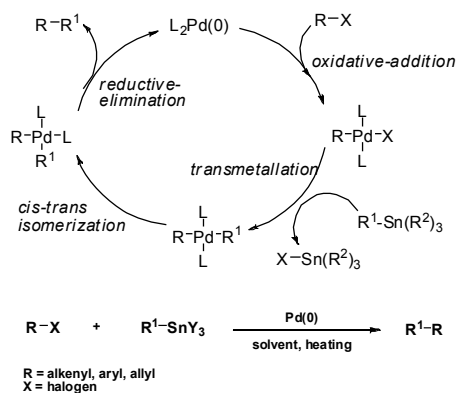
R. David Rauh 그룹은 Negishi 반응으로 star-branch된 triphenyl-amine 고분자 합성을 보고하였으나 $M_w=5,100$ 으로 낮은 분자량을 보였다.⁶



Scheme 5.

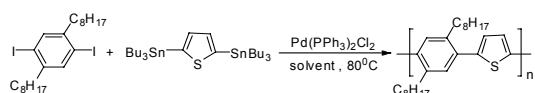
2.4 Stille 반응

Pd 촉매를 이용한 Stille 반응은 functional group을 가진 공액형 고분자를 합성하는데 이용된다. 이 반응은 독성이 있는 유기주석을 사용하여 부산물로 주석화합물이 생긴다는 단점이 있지만, CO_2R , CN , OH ,



CHO 같은 다양한 작용기를 가진 단량체에도 영향을 받지 않으며, 온화한 반응조건에서 높은 수율로 고분자를 합성할 수 있다는 장점을 가진다.

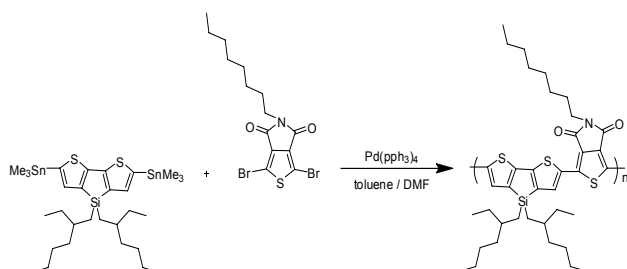
축매로 Pd(0)를 이용하는 경우 사용되는 용매가 축매를 안정화시키고 합성된 고분자를 용해시킬 수 있을 때 분자량이 높은 고분자가 얻어진다.⁷



Scheme 6.

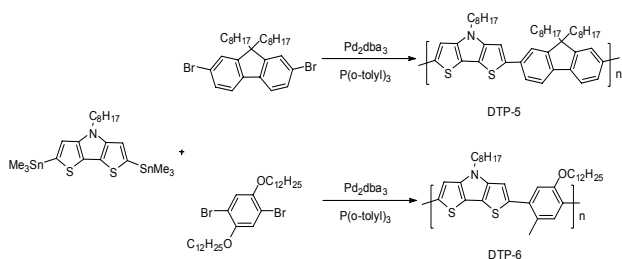
만약 Pd(II) 축매가 사용되면 distannyl 단량체의 정확한 당량비를 맞추어야 높은 분자량의 고분자를 얻을 수 있으며, 일반적으로 전자가 풍부한 distannyl 단량체와 전자가 부족한 dihalide(ditriflate)의 단량체를 반응시킬 때 상대적으로 큰 분자량의 고분자가 얻어진다. Stille 반응은 전기전도성 고분자, 전기발광성 고분자, 공액형 액정 고분자(conjugated LCP) 및 공액형 감광성 고분자(conjugated photofractive polymer) 등의 합성에도 이용된다.⁸⁻¹¹

최근 Y. Tao 등은 Stille 커플링 반응을 통하여 다음과 같은 분자량 28,000인 고분자를 합성하였으며, 이는 유기태양전지 셀에서 7.3%의 높은 전력효율을 보였다.⁹



Scheme 7.

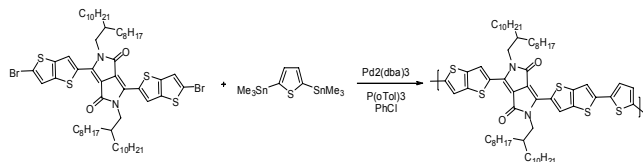
C. Rasmussen은 OLED용 고분자 DTP-5($M_n=13,300$), DTP-6($M_n=8,200$)을 합성하였으며, DTP-5는 yellow-green을 DTP-6는 orange-red의 색을 갖는 고분자의 합성에 대해 보고하였다.¹⁰



Scheme 8.

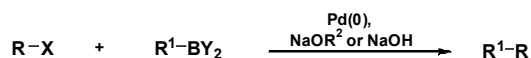
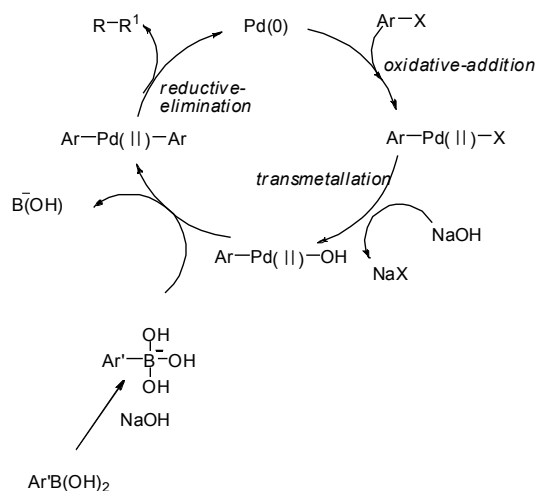
Diketopyrrolopyrrole(DPP) 단량체는 최근 TFT, 유기태양전지 재료로 각광받고 있다.

I. McCulloch는 Microwave-Stille 커플링을 이용하여 분자량 14,000의 다음과 같은 고분자를 합성하였으며, 이는 현재 알려진 고분자 FET 중에서 가장 높은 $1.95 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 홀 모빌리티를 보였으며, 동시에 유기태양전지 셀에서는 5.4%의 전력효율을 보였다.¹¹



Scheme 9.

2.5 Suzuki 반응

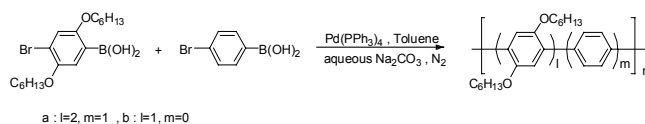


R = alkenyl, aryl, allyl
 X = halogen
 BY₂ = catechol, disiamyl, (OH)₂

Stille 커플링 반응과 함께, arylboronic acid를 사용하는 Suzuki 반응은 비대칭성 biary를 합성하는데 매우 유용하다. Suzuki 커플링은 end-capping을 해야 하고 부반응이 고분자 성장반응을 방해하는 문제가 있지만, 양성자를 갖는 극성 용매, 특히 물에 의해서도 큰 영향을 받지 않으며, ester, cyan, nitro, carboxylic acid 등의 여러 가지 functional 그룹을 가진 단량체에도 적용이 가능하다. 또한 앞에서 언급했던 Stille 커플링 반응과는 달리, Suzuki 커플링은 붕소를 사용하므로 무독성의 부산물을 만든다는 장점이 있다.

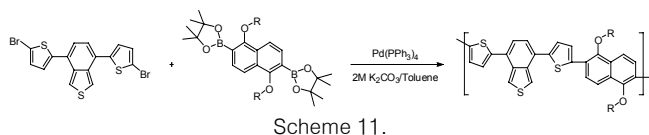
이 반응에서 고분자량의 polyarylene을 얻기 위해서는 단량체의 높은 순도와 높은 축매 활성과 효율, 특이성을 가진 축매 시스템이 요구된다.¹²

PPP는 용해되기 어렵기 때문에 alkoxy기나 alkyl기가 치환된 단량체를 사용함으로써 유기용매에 쉽게 용해할 수 있는 고분자를 만들 수 있다.

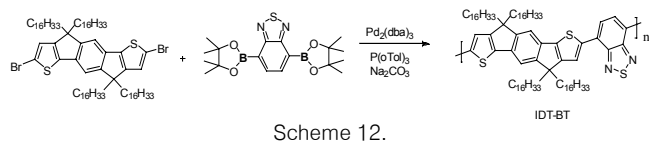


Scheme 10.

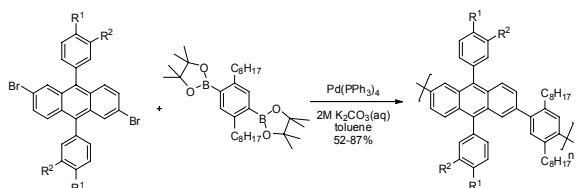
최근 Kwon 그룹은 polymer solar cell용으로 쉽게 합성할 수 있는 알콕시 나프탈렌을 도입하여 4.15%의 전력효율을 나타내었다고 보고하였다.¹⁴



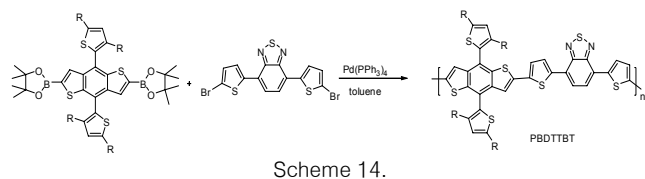
Suzuki 커플링으로 합성된 분자량 38,000의 IDT-BT는 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 홀 모빌리티를 나타내었으며 공기 중에서 높은 안정성을 갖는다고 보고하고 있다.¹⁵



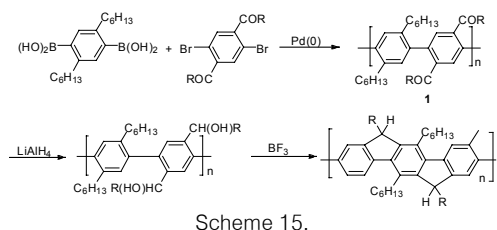
C-T. Chen 그룹에서 합성한 청색형광 OLED용 고분자는, 2,6-linked 9,10-diphenylanthracene을 모체로, 다양한 치환기를 도입하였고 Suzuki 반응으로 분자량 5,300~46,200을 가진 고분자들이 합성된 것을 보고하였다. 이들은 463~473 nm 영역에서 EL λ_{max} 를 보이는 순청색 발광 고분자들이다.¹⁶



최근 benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene이 포함된 고분자들이 TFT와 유기태양전지 재료에서 높은 모빌리티와 효율을 보이고 있다. Y. Yang 그룹에서는 이를 도입하여 5.66% 이상의 높은 전력효율을 가진 다음과 같은 유기태양전지용 고분자 PBDTTBT를 합성하였다.¹⁷

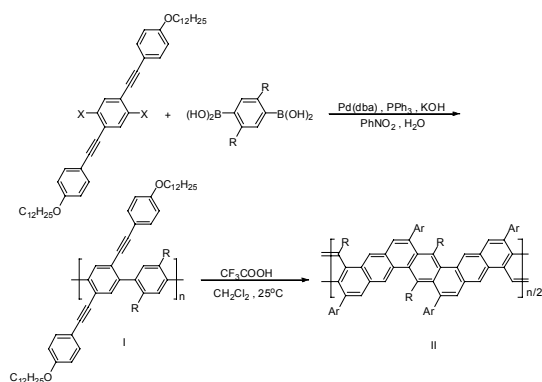


한편, 사다리형 방향족 고분자를 합성하는 데에도 Suzuki 반응이 이용될 수 있다. Suzuki 반응은 ketone기와 무관하게 반응하므로 ketone

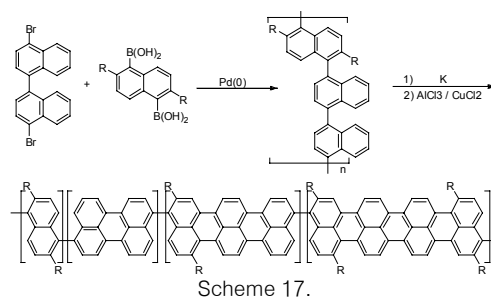


기를 갖는 이브롬화 화합물과 diboronic acid를 사용하여 교차 Suzuki 반응을 시키면 아래와 같은 구조의 고분자 1이 합성된다. LiAlH4로 고분자 1을 환원하고 BF3 촉매를 사용하여 고리화시키면 완전히 가용성이며, double-strand를 갖는 poly(fluoreneacene)이 만들어진다.^{18,19}

T. M. Swager 등은 Suzuki 반응을 이용하여, THF, CH2Cl2, CHCl3 등의 유기용매에 완전히 용해하는 ribone형 graphite를 합성하였다. 이는 diarylacetylene이 접한 방향족 핵과 쉽게 고리화 반응을 일으키는 것을 이용한 것으로 분자량은 약 45,000~50,000(g/mole)에 달한다.²⁰



또 다른 형태의 사다리형 고분자는 다음과 같은 반응에 의하여 합성될 수 있다. Suzuki 반응을 이용하여 polynaphthalene을 합성한 후 AlCl3를 사용하여 고리화시키면 quaterarylene 단위를 가진 사다리형 구조의 가용성 고분자가 합성된다고 보고하고 있다.²¹



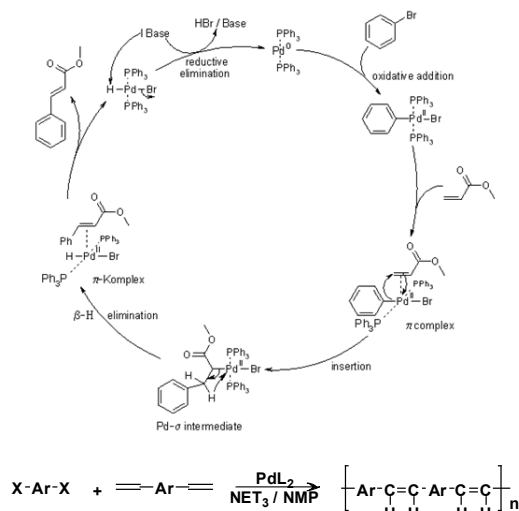
Suzuki 반응은 이외에도 전도성 고분자, polyimide, polyketone 등의 합성에도 응용되고 있다.^{22,23}

3. Poly(arylene-vinylene)(PAV) 합성

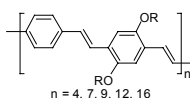
PAV 및 그 유도체들은 도핑에 의해 높은 전기전도도, 광전도도, 높은 3차 비선형 성질, 전기발광 등의 성질을 나타내는 흥미로운 고분자의 한 조류이다. Wittig 반응이나 McMurry 축합과 같이 PPV를 합성하는 방법이 개발되어져 왔지만 이러한 접근은 PPV가 유기용매에 녹지 않기 때문에 높은 분자량의 고분자를 합성하지 못한다.²⁴ 그래서 많은 연구자들은 가공할 수 있는 PPV를 합성하는데 초점을 맞추어 연구해 왔다. Wessling route에 의한 중합이나 환상 화합물의 methathesis 중합에 의한 방법은 모두 열에 의한 제거반응을 거친다.²⁵ 이러한 전구

체에 의한 합성방법은 불완전한 제거반응과 산화반응과 같은 부반응에 의한 결함을 생성한다. 이러한 결함은 고분자가 전기 및 광특성 고분자로 사용될 때 치명적인 약점으로 작용할 수 있다. Poly(phenylene vinylene) (PPV)를 포함하는 PAV의 합성방법에는 여러가지가 있으나 sulfonium polyelectrolyte precursor를 이용하는 Wessling route에 의한 중합은 국내의 여러 총설에서 이미 많이 다루어진 것이므로 여기서는 언급하지 않겠다.

3.1 Heck 반응

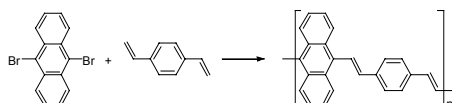


최근에 PPV와 그 유도체를 만드는 방법으로 Heck 반응이 많이 이용되고 있다. 이 방법은 다른 방법과 비교해서 온화한 반응조건으로 높은 분자량과 명확한 구조를 가진 고분자를 합성할 수 있다. 또한 다양한 단량체들을 반응시킬 수 있으므로 여러 가지 기능성기를 갖는 PPV 유도체 등을 합성하는 데에도 유용하다.²⁶⁻²⁸ Heck 반응은 배위자는 물론 입체 장애에도 영향을 받으며, aryl bromide 보다는 aryl iodide가 반응성이 더 좋다고 알려져 있다. 최근 L. P. Yu 등은 Heck 반응을 이용하여 dialkoxy기가 치환된 PPV를 합성하였다. 이 고분자는 일반적인 예상과는 달리 THF, 클로로포름, 톨루엔과 같은 유기용매에 용해가 가능하며, $M_n=10,000$ 이상이었다. 결과지가 n 이 16보다 작을 때에는 160~230은 사이의 온도범위에서 가교가 일어났다.²⁹



Scheme 18.

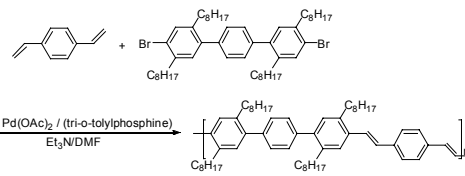
Weitzel 등은 Heck 반응을 이용하여 방향족 ring과 quinoid 공명구조의 낮은 에너지 차이로 인하여 HOMO/LUMO간의 에너지 간격이 작아지도록 하기 위하여^{30,31} anthracene이 도입된 PAV를 합성하였다.



Scheme 19.

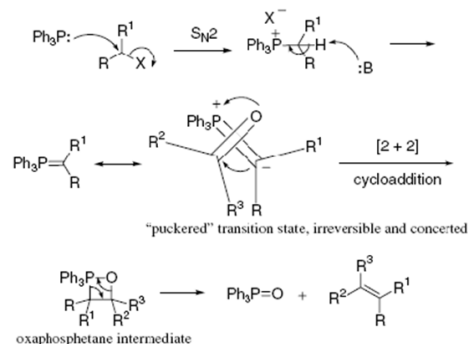
G. Hadziioannou 등은 이브롬화 terphenylene과 divinylbenzene과의 Heck 반응에 의하여 아래 구조의 고분자를 합성하였다. 이 고분자

는 예상과는 달리 phenylene 그룹 간의 비틀림 때문에 440 nm에서 photoluminescence를 나타내었다. 분자량은 4,500이었으며, THF, 클로로포름, 톨루엔 등의 유기용매에 쉽게 용해하였다.³²

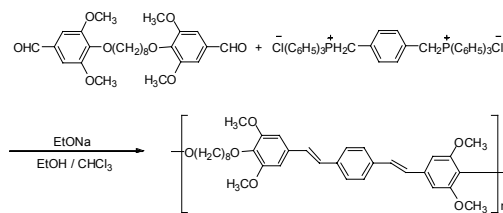


Scheme 20.

3.2 Wittig 반응



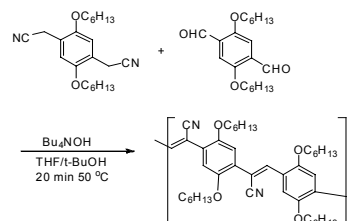
Wittig 반응은 올레핀을 포함하는 고분자를 합성하는 방법으로 올레핀 이성질체를 만들지 않고 carbonyl기를 탄소-탄소 이중결합으로 변환시킬 수 있다. 또한 염기하에서 온화한 반응조건으로도 일어남으로 열이나 압력에 민감한 올레핀을 합성하는데 매우 유용하다. 1,4-xylenebis(triphenylphosphoniumchloride)와 dialdehyde로 부터 Wittig 반응을 통하여 아래와 같은 구조의 블록 공중합체가 합성되었다. 이 방법으로 합성된 고분자는 말단기에 알데하이드기나 phosphonium 염의 분해에 의한 메틸기를 가지며 분자량 또한 수천 정도로 높지 않다.^{33,34}



Scheme 21.

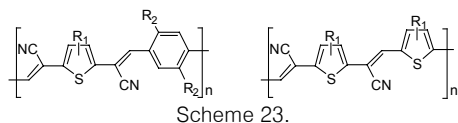
3.3. Knoevenagel 반응

R. F. Friend 등은 diacetonitrile과 dialdehyde를 염기성 조건하에 축합하여 cyano-PPV를 합성하였다. 이 고분자는 전자수송능과 전자친화력으로 인하여 높은 외부 양자효율(약 4%)을 갖는 전기발광 고분자로 알려져 있다. 이들 고분자는 반응조건에 따라 부반응에 의한 OH나 COOH기를 말단에 가지고 있어 사용에 제한이 있다.³⁵



Scheme 22.

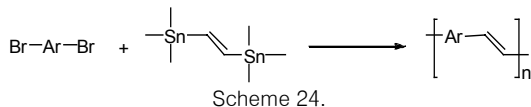
이 방법은 poly(thienylene-phenylene vinylene) 공중합체, poly(thienylene vinylene) 공중합체 등의 heteroaromatic cyanopolymer의 합성에 매우 유용하다.³⁶



Scheme 23.

3.4 Stille 반응

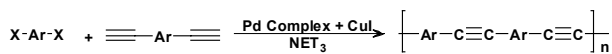
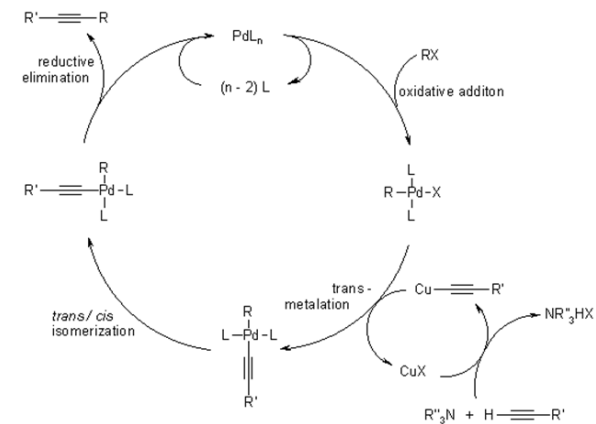
Stille 반응을 이용하여 방향족 dihalide와 1,2-bis(trimethylstannyl)ethylene으로부터 새로운 PAV를 합성할 수도 있다.³⁷



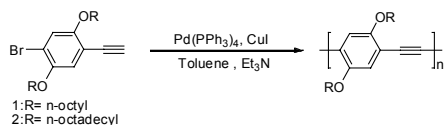
Scheme 24.

4. Poly(arylene-ethynylene)(PAE) 합성

π -Conjugated 고분자의 제조와 화학적, 물리적 성질을 밝히는 것은 흥미있는 주제이다. π -Conjugated 고분자로는 앞에서 다룬 poly-arylene, PAV, PAV와 유사한 형태를 가진 polyarylenetynylene (PAE) 등이 특별한 관심을 받아왔다. 특히 ethynylene기를 갖는 고분자는 외부 요인에 의해 쉽게 가교화되므로 광 및 전기발광 고분자, 3차 비선형 고분자는 물론 2차 비선형 고분자에서도 이용되고 있다.



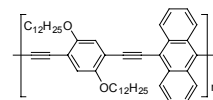
Sonogashira 반응은 $C_{sp}-C_{sp2}$ 결합에 아주 유용하다. 필라핀 촉매를 이용하여 dihalohetero aromatic compound와 ethynyl aromatic compound를 triethylamine 하에 반응시키는 이 합성은 실험방법이 간단하며, 수율이 높고 고분자량의 중합체를 얻을 수 있다는 장점을 갖는다.



Scheme 25.

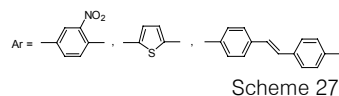
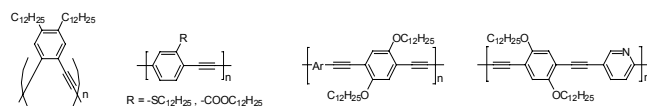
다. 긴 alkyl기나 alkoxy기를 갖는 PAE는 유기용매에 잘 용해하며, 높은 3차 비선형과학성질($\chi^{(3)}$)과 강직한 주사슬로 인한 높은 광발광 효율을 나타낸다.³⁸

이들 고분자는 삼중결합이 conjugation length를 짧게 하고 exciton이나 exciton-polaron을 구속하기 때문에 PAV와 비교하여 blue shift하여 HOMO/LUMO 간의 에너지 간격이 커지게 되고 EL이 확장되는 경향을 나타낸다.³⁹



Scheme 26.

Sonogashira 방법에 의해 합성된 많은 고분자들이 아래와 같이 보고되어있다.^{40,41}



Scheme 27.

5. 결론

이상으로 탄소-탄소 커플링에 의한 고분자의 합성에 대해 알아보았다. 많은 반응들이 탄소-탄소 커플링에 응용되고 있지만 이러한 반응들이 고효율 특성을 갖는 전자재료용 재료로 응용되기 위한 고분자들의 합성에 더 많이 적용되기 위해서는 아래의 문제들이 개선되어야 할 것이다.

1) 고분자의 중합체 합성 : 고분자의 분자량은 기계적 물성 및 필름 형성, 고효율 전자재료 특성 등과 밀접한 관계를 가진다. 고분자량의 중합체를 합성하기 위해서는 본질적으로 높은 반응성을 갖는 고순도 단량체여야 하며 정확한 화학량론적 당량조절, 용매량 등 반응조건의 조절이 필요하다.

2) 순도가 높은 고분자의 합성 : 고분자에 존재하는 불순물은 고분자의 전기 및 광학특성에 치명적 영향을 미치는 경우가 많으므로 정제가 쉬운 고분자의 합성이 필요하다.

3) 부반응이 적은 합성반응의 개발 : 고분자를 합성할 때의 부반응은 정확한 당량조절을 방해하며, 고분자의 순도에도 큰 영향을 미치므로 부반응이 적은 고분자 합성반응의 개발이 필수적이다.

참고문헌

1. S. Ozasa, N. Hatada, Y. Fujioka, and E. Ibuki, *Bull. Chem. soc. Jpn*, **53**, 2610 (1980).
2. J. G. Speight, P. Kovacic, and F. W. Koch, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **5**, 275 (1971).
3. J. Park, D. Lee, D. Chung, D. Kang, Y.-H. Kim, C. Park, and S.-K. Kwon, *Macromolecules*, **43**, 2118 (2010).
4. D. B. Romero, M. Schaer, M. Leclerc, D. Ades, A. Siove, and

- L. Zuppiroli, *Synth. Met.*, **80**, 271 (1996).
5. B. Lim, J. Kang, H.-G. Jeong, J. Jang, H. Kim, H. Kim, J.-W. Park, Y.-Y. Noh, D. Vak, and J.-H. Park, *Adv. Mater.*, **21**, 2808 (2009).
6. F. Wang, M. Wilson, and R. D. Rauh, *Macromolecules*, **32**, 4272 (1999).
7. Z. Bao, W. K. Chan, and L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12426 (1995).
8. M. Bochmann, K. Kelly, and J. Lu, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **30**, 2964 (1992).
9. T. Chu, J. Lu, S. Beaupre, Y. Zhang, J. Pouliot, S. Wakim, J. Zhou, M. Leclerc, Z. Li, J. Ding, and Y. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4250 (2011).
10. S. J. Evenson, M. J. Mumm, K. I. Pokhodnya, and S. C. Rasmussen, *Macromolecules*, **44**, 835 (2011).
11. H. Bronstein, Z. Chen, R. S. Ashraf, W. Zhang, J. Du, J. R. Durrant, P. S. Tuladhar, K. Song, S. E. Watkins, Y. Geerts, M. M. Wienk, R. J. Janssen, T. Anthopoulos, H. Sirringhaus, M. Heeney, and I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 3272 (2011).
12. G. A. Deeter and J. S. Moore, *Macromolecules*, **26**, 2535 (1993).
13. M. Rehahn, A. Schluter, and G. Wegner, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 535 (1990).
14. S.-O. Kim, D. Chung, H. Cha, M. Hwang, J.-W. Park, Y.-H. Kim, C. Park, and S.-K. Kwon, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**, 1678 (2011).
15. W. Zhang, H. Smith, S. Watkins, R. Gysel, M. McGehee, A. Salleo, H. Kirkpatrick, S. Ashrf, T. Anthopoulos, M. Henney, and I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11437 (2010).
16. H.-Y. Chen, C.-T. Chen, and C.-T. Chen, *Macromolecules*, **43**, 3613 (2010).
17. L. Huo, J. Hou, S. Zang, H.-Y. Chen, and Y. Yang, *Angew. Chem.*, **122**, 1542 (2010).
18. M. Rehahn, A. D. Schuter, and G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **191**, 1991 (1990).
19. B. Liu, W.-L. Yu, Y. -H. Lai, and W. Hwang, *Chem. Mater.*, **13**, 1984 (2001).
20. U. Schref and K. Mullen, *Adv. Polym. Sci.*, **123**, 1 (1995).
21. U. Schref and K. Mullen, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **12**, 489 (1991).
22. M. B. Goldfinger and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7895 (1994).
23. J. M. Tour and J. J. S. Lamba, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4935 (1993).
24. Y. Hoshino, N. Miyama, and A. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3008 (1988).
25. F. Helmer-Metzmann, M. Rehahn, and L. Schmitz, *Makromol. Chem.*, **193**, 1847 (1992).
26. G. Kossmehl and J. Wallis, *Makromol. Chem.*, **183**, 331 (1982).
27. V. P. Conticello, D. L. Gin, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9708 (1992).
28. R. B. Lenz, C. C. Han, and M. Lux, *Polymer*, **30**, 1041 (1989).
29. D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1991 (1982).
30. N. C. Greenham, S. C. Moratti, and D. D. C. Bradley, *Nature*, **365**, 628 (1993).
31. Z. N. Bao, Y. M. Chen, R. B. Cai, and L. P. Yu, *Macromolecules*, **26**, 5281 (1993).
32. H. P. Weitzel, A. Bohnen, and K. Mullen, *Makromol. Chem.*, **191**, 2815 (1990).
33. U. Scherf and K. Mullen, *Synthesis*, **23**, 112 (1992).
34. A. Hilberer, H. J. Brouwer, and G. Hadziioannou, *Macromolecules*, **28**, 4525 (1995).
35. Z. Yang, I. Sokolik, and F. E. Karasz, *Macromolecules*, **26**, 1189 (1993).
36. S. C. Moratti, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **328**, 389 (1994).
37. S. C. Moratti, A. B. Holmes, D. R. Baigent, R. H. Friend, N. C. Greenham, J. Gruner, and P. J. Palmer, *Synth. Met.*, **71**, 2117 (1995).
38. J. W. Park, J. H. Lee, H. K. Kim, and S. K. Choi, *Polym. Prepr.*, **36**, 259 (1995).
39. A. P. Davey, S. Elliot, O. O'Conner, and W. Blau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **14**, 1433 (1995).
40. K. Takahashi, S. Hashiguchi, Y. Murakami, and M. Takei, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 251 (1996).
41. M. Morono and J. Le Moigne, *Macromolecules*, **27**, 562 (1994).