

전이금속촉매에 의한 아세틸렌 유도체의 중합

Polymerization of Acetylene Derivatives by Transition Metal Catalysts

최 삼 권*

서 론

아세틸렌 및 그 유도체의 중합은 주체에 공액 이중결합을 갖는 고분자합성의 일반적인 방법으로 알려져 있다.

1960년대 미국의 Little¹ 이 공액구조를 갖는 고분자가 상온에서 초전도성을 보일 수 있다고 보고한 이래 아세틸렌 및 그 유도체의 중합은 학계나 산업계등에서 많이 연구되어 오고 있다. 즉 새로운 고분자의 합성² 이나 새로운 촉매system의 개발등^{3,4} 의 학문적 측면에서 뿐만 아니라 이러한 고분자들의 전도성을 이용한 여러 산업분야에의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

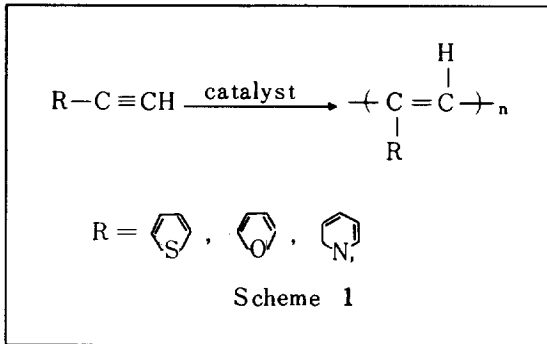
아세틸렌계 고분자는 다음과 같은 특성을 갖고 있다. (i) 전기전도성(반도체 성질), (ii) 상자성 (iii) 에너지의 이동과 전환가능, (iv) 색, (v) 화학반응성(착물형성능력). 아세틸렌계 고분자의 이러한 성질때문에 특별한 기능을 갖는 특수고분자재료로 사용될 것이 기대된다.

Ziegler-Natta 촉매의 일종인 $Ti(O-Bu)_4-Et_3Al$ 에 의해서 필름상태의 폴리아세틸렌(PA)이 합성된⁵ 이래 PA를 고분자 배터리나 태양전지 등의 용도로 사용하기 위한 연구가 진행되었다.^{6,7} 그러나 PA 자체는 유기용매에 불용성이며 공기에 불안정한 단점이 있다. 그래서, 전기전도도 자체는 다소 떨어지더라도 안정하며 유기용매에 용해하여 가공이 용이한 폴리아세틸렌 유도체의 합성

및 그 물성에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 그 대표적인 예가 폴리페닐아세틸렌[poly(phenylacetylene)]으로서 이것은 페닐아세틸렌을 여러 가지 방법(열, 빛, radiation, radical, ionic, 및 Ziegler-Natta촉매)으로 중합시켜 합성하였으며, 최근에 W- 및 Mo-계 촉매에 의한 높은 분자량의 중합체를 합성한 예가 보고되어 있다^{8,9}. 폴리페닐아세틸렌 자체의 전기전도도는 $10^{-15} \sim 10^{-14} \Omega^{-1} cm^{-1}$ 의 값을 갖는 절연체이나 A_2F_5 나 I_2 로 도핑(doping)하면 각각 10^{-4} 및 $10^{-5} \Omega^{-1} cm^{-1}$ 값의 반도체범위에 속하는 전도성을 보인다. 이러한 폴리페닐아세틸렌의 전도성과 안정성 및 용해성을 이용한 저렴한 가격의 화재조기경보기의 개발^{10, 11} 이나 광전도 특성에 관한 연구가¹² 되어 있다. 그 밖에도 $-SiMe_3$ 를 포함하는 아세틸렌계 고분자의 기계투과성은 특히 우수하여 poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]의 경우 기존의 poly(dimethylsiloxane)보다 10배 이상의 산소투과성을 보였다¹³.

본 총설에서는 본 연구실에서 실험한 방향족성 헤테로고리를 포함하는 monosubstituted 아세틸렌인 2-ethynylthiophene(2-ET)¹⁴, 2-ethynylfuran(2-EF)¹⁵, 2-ethynylpyridine(2-EP)¹⁶ 및 disubstituted 아세틸렌의 일종의 1-chloro-2-thienylacetylene(CTA)¹⁷과 1-phenyl-2-trimethylsilylacetylene(PTSA)¹⁸의 중합거동, 합

* 한국과학기술원 화학과(Sam-Kwon Choi, Dept. of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, P.O.Box 150, Chongyangni, Seoul 131, Korea)



성한 중합체의 구조, 및 물리적 성질에 관한 최근의 연구 결과를 요약하였다.

중 합

Monosubstituted 아세틸렌의 중합 치환기로서 티오펜, 푸란 및 피리딘을 갖는 아세틸렌 유도체를 WCl_6 및 $MoCl_5$ 계 촉매를 사용하여 중합시켜, 방향족성 헤테로고리를 포함하는 공액이중 결합구조의 고분자를 합성하였다(Scheme 1).

Table 1은 WCl_6 계 촉매에 의한 2-ET의 중합결과를 요약한 것이다. 방향족 헤테로고리 화합물인 티에닐기가 중합에 미치는 영향을 알아보기 위해서, 촉매에 대한 단량체의 몰비를 바꾸면서 실험한 결과, 단량체의 비가 증가할수록 중합수율이 현저히 감소함을 알 수 있었다.

단량체와 촉매의 몰비가 중합수율에 미치는 영향은 헤테로원소가 없는 페닐아세틸렌(phenylacetylene)의 중합에 있어서의 영향보다 크다는 것을 알 수 있었다.

특히 2-ET/ WCl_6 비가 250 혹은 500일 경우 촉매의 활성도는 매우 낮았는데, 이것은 헤테로원소(티에닐 치환기의 황)와 촉매가 어느정도 상호작용(interaction)하여 촉매와 삼중결합간의 배위를 방해하기 때문으로 추정된다.

조촉매 효과를 알아보기 위해서 Ph_3Sn , $n-Bu_3Sn$, Me_3Sn 과 같은 유기틴계 화합물과 Et_3Al , $(i-Bu)_3Al$ 등의 유기알루미늄계 화합물을 조촉매로 사용하였다. Ph_3Sn 은 WCl_6 계 촉매에 의한 페닐아세틸렌의 중합¹⁹에서와 마찬가지로 가장

Table 1. Polymerization of 2-Ethynylthiophene by WCl_6 -Based Catalysts^a

Catalyst system ^b (mole ratio)	2-ET/ WCl_6 (mole ratio)	Temperature (°C)	Polymer yield ^c (%)	\bar{M}_n
WCl_6	100	30	78	9800
WCl_6	250	30	31	11500
WCl_6	500	30	5	-
WCl_6	100	60	80	10100
$WCl_6(1) \cdot Me_3Sn(4)$	100	60	83	12900
$WCl_6(1) \cdot Ph_3Sn(1)$	100	60	96	16600
$WCl_6(1) \cdot Ph_3Sn(4)$	100	60	97	13500
$WCl_6(1) \cdot n-Bu_3Sn(1)$	100	60	94	20500
$WCl_6(1) \cdot n-Bu_3Sn(2)$	100	60	96	21600
$WCl_6(1) \cdot n-Bu_3Sn(4)$	100	60	92	14200
$WCl_6(1) \cdot Et_3Al(4)$	100	60	22	8400
$WCl_6(1) \cdot (i-Bu)_3Al(4)$	100	60	50	9700

a; Polymerization was carried out for 12hr in chlorobenzene.

Initial monomer concentration ($[M]_0$) was 2M.

b; Mixture of WCl_6 and cocatalyst in chlorobenzene was aged at 30°C for 15min before use as catalyst.

c; Methanol-insoluble polymer.

높은 중합수율을 보여주고 있으며 $n-Bu_3Sn$ 역시 좋은 조촉매 효과를 보였다. 분자량은 $n-Bu_3Sn$ 을 조촉매로 사용한 경우가 21,600으로서 가장 높게 나타났다. 반면에 olefin metathesis²⁰ 및 cycloolefin의 metathesis 중합²¹ 등에서 좋은 조촉매로 알려진 Et_3Al 및 $(i-Bu)_3Al$ 은 전혀 조촉매 효과를 보이지 않았다.

$MoCl_5$ 계 촉매에 의한 2-ET의 중합결과를 Table 2에 요약하였다. $MoCl_5$ 계 촉매의 중합활성도는 WCl_6 의 그것보다 낮으며 이 결과는 페닐아세틸렌의 중합결과와 일치한다.⁸ 이 경우 역시 유기틴계 화합물을 조촉매로 사용할 경우가 $MoCl_5$ 만 사용할 때보다 더 높은 중합수율과 분자량을 보이는데, $n-Bu_3Sn$ 을 사용할 경우 가장 좋은 결과를 보여주었다. Et_3Al 및 $(i-Bu)_3Al$ 과 같은 유기알루미늄계 화합물은 WCl_6 계 촉매에서와 마찬가지로 전혀 조촉매 효과를 보이지 않았다.

푸릴기를 치환기로 갖는 2-EF의 경우도 WCl_6 및 $MoCl_5$ 계 촉매를 이용하여 중합시켰다. 촉매에 대한 단량체의 몰비가 중합수율에 미치는 영향이

Table 2. Polymerization of 2-Ethynylthiophene by MoCl₅-Based Catalysts^a

Catalyst System ^b (mole ratio)	Solvent	Polymer yield ^c (%)	M _n
MoCl ₅	Toluene	22	3200
MoCl ₅	Chlorobenzene	26	3800
MoCl ₅ (1) · n-Bu ₄ Sn(2)	Chlorobenzene	45	6500
MoCl ₅ (1) · Me ₄ Sn(2)	Chlorobenzene	35	5600
MoCl ₅ (1) · Ph ₃ Sn(1)	Chlorobenzene	30	3300
MoCl ₅ (1) · Et ₃ Al(2)	Chlorobenzene	15	5200
MoCl ₅ (1) · (i-Bu) ₃ Al(2)	Chlorobenzene	20	5400

a; Polymerization was carried out at 60°C for 12hr.

Initial monomer concentration ([M]₀) and 2-ET/MoCl₅ mole ratio were 2M and 100, respectively.

b; Mixture of MoCl₅ and cocatalyst in chlorobenzene was aged at 30°C for 15min before use as catalyst.

c; Methanol-insoluble Polymer.

상당히 크게 나타났는데, 이것은 촉매와 푸릴치 환기와의 상호작용에 의한 것으로 설명할 수 있다. 그리고 WCl₆가 MoCl₅보다 더 큰 중합수율을 보이는데 이것은 2-ET¹⁴ 및 페닐아세틸렌⁸의 중합결과와 일치한다. 유기티제 화합물을 조촉매로 사용하였을 때는 조촉매 효과를 볼 수 있으나 Et₃Al를 사용하였을 때는 조촉매 효과를 보이지 않았다. 가장 좋은 결과(중합수율 : 43%, 분자량 (M_n) : 12,000)는 WCl₆ · n-Bu₄Sn을 사용하였을 때 얻어졌다. 중합용매로서는 chlorobenzene, toluene, benzene, CCl₄ 등이 적당한 것으로 밝혀졌다. 2-EP의 중합 역시 같은 촉매system에 의해서 시도되었다. WCl₆계 촉매의 활성도가 MoCl₅계 촉매의 그것보다 큰 것은 2-ET 및 2-EF의 중합결과와 일치하였다. 2-EP의 중합에 있어서는 2-ET 및 2-EF에서와는 달리, 유기티제 화합물이 현저한 조촉매 효과를 보이지 않는 반면 (i-Bu)₃Al, Et₃AlCl, EtAlCl₂ 등과 같은 유기알루미늄계 화합물이 좋은 조촉매 효과를 보이고 있는 것이 특징이다.

Disubstituted 아세틸렌의 중합 Disubstituted 아세틸렌의 일종인 1-chloro-2-thienylacetylene (CTA)¹⁷ 및 1-phenyl-2-trimethylsilyl-

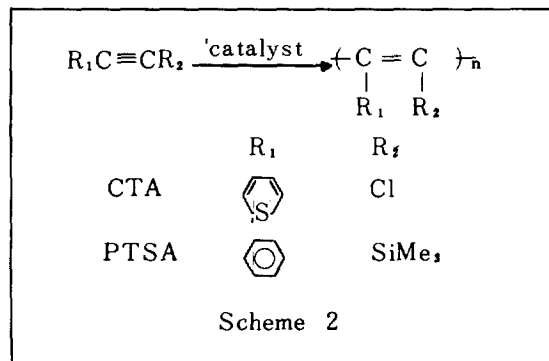
Table 3. Polymerization of 1-Chloro-2-Thienylacetylene by Transition Metal Catalysts^a

Catalyst system ^b (mole ratio)	Polymer yield ^c (%)	M _n
WCl ₆	30	6000
WCl ₆ (1) · Me ₄ Sn(2)	50	9200
WCl ₆ (1) · Ph ₃ Sn(1)	45	8400
WCl ₆ (1) · Et ₃ Al(2)	67	6300
WCl ₆ (1) · (i-Bu) ₃ Al(2)	75	7200
WCl ₆ (1) · Et ₂ AlCl(2)	83	17000
MoCl ₅	60	10200
MoCl ₅ (1) · n-Bu ₄ Sn(2)	93	16100
MoCl ₅ (1) · Me ₄ Sn(2)	95	20900
MoCl ₅ (1) · Et ₂ AlCl(2)	67	8700

a; Polymerization was carried out in chlorobenzene for 24hr at 60°C. Initial monomer concentration ([M]₀) and CTA/catalyst mole ratio were 2M and 100, respectively.

b; Mixture of catalyst and cocatalyst was aged at 30°C for 15min before use as catalyst.

c; Methanol-insoluble polymer.



acetylene (PTSA)¹⁸을 중합시켜 disubstituted 폴리아세틸렌을 합성하였다(Scheme 2).

Table 3은 CTA의 중합결과를 표시한 것이다. WCl₆만 사용할 경우 monosubstituted 아세틸렌의 중합과는 달리 낮은 중합수율을 보였다. 유기티제 화합물을 조촉매로 사용했을 경우 어느 정도 중합수율이 증가되었다.

유기알루미늄계 화합물을 조촉매로 사용했을 경우 지금까지 WCl₆에 의한 아세틸렌 유도체의

중합에서 보이지 않았던 높은 조촉매 효과를 관찰할 수 있었다. 중합수율 및 분자량은 Et_3Al , $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$, AlEt_2AlCl 순으로 증가하였다. 또한 CTA 중합에서 관찰된 흥미있는 결과는 MoCl_5 를 사용했을 경우 높은 촉매활성을 보이고 있으며, 유기 티엔계 화합물이 높은 조촉매 효과를 나타내며, WCl_6 계 촉매에 대해서 효과적인 조촉매로 작용했던 유기알루미늄계 화합물중 Et_2AlCl 만 약간의 조촉매 효과를 보여주었을 뿐 Et_3Al 및 $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ 등은 전혀 조촉매 효과를 보이지 않았다.

Table 4는 입체적 장애를 많이 받는 phenyl 및 trimethylsilyl 기를 치환기로 갖는 PTSA 를 중합시킨 결과이다. 일반적으로 중합수율이 낮았으며 $\text{WCl}_6 \cdot \text{Me}_4\text{Sn}$ 으로 구성된 촉매 system 을 사용했을 경우, 가장 높은 중합수율과 분자량을 관찰할 수 있었다.

중합체의 구조

합성한 중합체들의 구조는 여러 기기 분석법에 의해서 확인하였다.

Table 4. Polymerization of 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylene by Transition Metal Catalysts^a

Catalyst system ^b (mole ratio)	(M) ₀	Polymer yield ^c (%)	\bar{M}_n
WCl_6	1	25	24700
WCl_6	2	26	25500
$\text{WCl}_6(1) \cdot \text{Me}_4\text{Sn}(1)$	2	33	27100
$\text{WCl}_6(1) \cdot n\text{-Bu}_4\text{Sn}(1)$	2	30	19600
$\text{WCl}_6(1) \cdot \text{Ph}_4\text{Sn}(1)$	2	31	17700
$\text{WC}_6(1) \cdot \text{Et}_3\text{Al}(2)$	2	3	-
MoCl_5	2	5	-
$\text{MoCl}_5(1) \cdot \text{Me}_4\text{Sn}(1)$	2	7	-
$\text{W}(\text{CO})_6 - \text{CCl}_4 - h\nu$	0.5	7	-
TaCl_5	1	10	7200
NbCl_5	1	13	6500

a; Polymerization was carried out at 80°C for 24h in chlorobenzene. PTSA/catalyst mole ratio was 50.

b; Mixture of catalyst and cocatalyst was aged at 30°C for 5 min.

c; Methanol-insoluble polymer.

d; Irradiated with UV light at 30°C for 1 hr.

Fig. 1은 단량체인 2-ET 및 poly(2-ethynylthiophene) (PET)의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

PET의 스펙트럼에서는 단량체의 아세틸렌 수소 peak(3.4ppm)가 사라지고 방향족성 수소범위(5.5~7.5ppm)에 넓은 봉우리가 나타나는데, 이것은 티에닐 치환기의 수소와 고분자 주쇄의 비닐 수소에 의한 것이다. poly(2-ethynylfuran) (PEF)과 poly(2-ethynylpyridine) (PEP)의 ¹H-NMR 스펙트럼 역시 PET의 그것과 유사한 양상을 보여 주고 있다. poly(1-chloro-2-thienylacetylene) (PCTA)은 티에닐 치환기의 수소에 해당하는 봉우리가 6.5~7.8ppm범위에서 나타나며, poly(1-phenyl-2-trimethylsilylacetylene) (PP-TSA)의 경우는 5.5~7.6ppm범위에서 방향족성 수소가 나타나며 0.8~0.5ppm의 범위에서 SiMe₃의 수소가 관찰된다. 합성된 PPTSA는 어느정도 desilylation된 형태로 언어짐을 ¹H-NMR 적분으로부터 알 수 있었다. 이것은 중합이 진행됨에 따라 입체적 장애가 커져 상대적으로 약한 Si-C 결합이 깨어지거나, 혹은 중합 work-up 과정에 발생하는 소량의 HCl에 의해서 유발되는 것으로 추정된다.

합성한 중합체들의 IR 스펙트럼을 Fig. 2에 표시하였다. PET, PEF, PEP 및 PCTA의 경우 공액이중결합의 peak가 1,600cm⁻¹에서 PPTSA의 경우 1,560cm⁻¹에서 나타난다.

이러한 고분자들의 uv-visible 스펙트럼은 단량

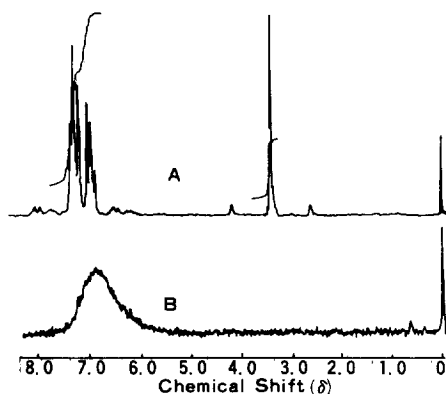


Fig. 1. ¹H-NMR spectra of 2-ethynylthiophene (A) and poly(2-ethynylthiophene) (B) in CDCl₃.

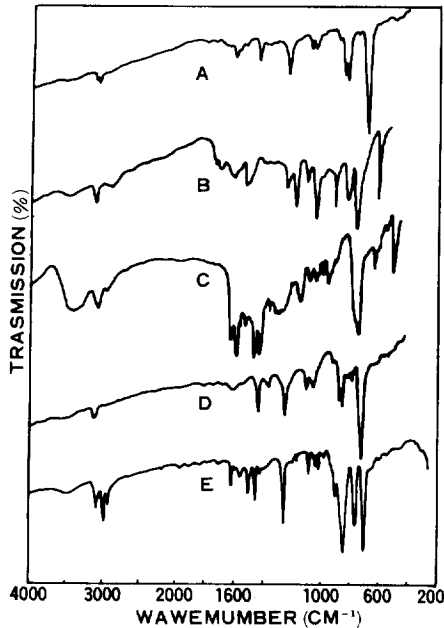


Fig. 2. IR spectra of poly(2-ethynylthiophene) (A), poly(2-ethynylfuran) (B), poly(2-ethynylpyridine) (C), poly(1-chloro-2-thienylacetylene) (D), and poly(1-phenyl-2-trimethylsilylacetylene) (E).

체에서는 보이지 않았던, 공액구조를 갖는 고분자의 특징인, 장파장(300~500nm) 영역에서의 흡수가 나타나는데 이것은 공액 이중결합의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당하는 것이다. 그밖에 원소분석이나 ^{13}C -NMR 스펙트라 등에 의해서 확인한 결과 합성된 고분자들은 각 단량체 단위를 포함하는, 공액 이중결합을 갖는 중합체임을 (PPTSA는 약간 desilylation된 부분을 포함) 알 수 있었다.

중합체의 물리적 성질

열적 성질 PET의 TGA 및 DSC thermogram을 Fig. 3에 표시하였다. TGA 곡선으로부터 358°C에서 시료 본래 무게의 95%, 380°C에서 90%, 575°C에서 58%를 유지하는 것을 알 수 있으며, DSC 곡선상에서는 250°C에서 발열현상이 나타나는데 이것은 고분자의 분해, 즉 고분자 주쇄에 있는 이중결합이 열을 받아 cross-linking된 부분이 생성되기 때문으로 추정된다.

PEF의 경우도 250°C 부근에서 유사한 양상을

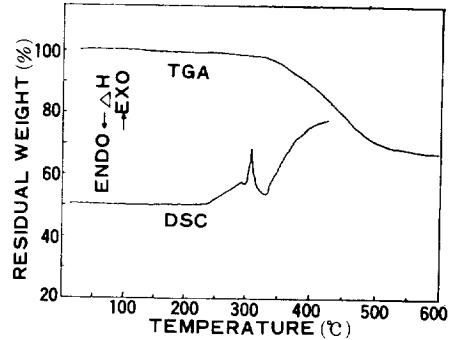


Fig. 3. TGA and DSC thermograms of PET produced by $\text{MoCl}_5(1) \cdot n\text{-Bu}_4\text{Sn}(2)$.

Table 5. Solubility of Some Polyacetylene Derivatives^a

Polymer ^b	Solvent						
	Benzene	Chlorobenzene	THF	CCl_4	DMF	HCO_2H	MeOH
PET	+	+	+	±	±	-	-
PEF	+	+	+	±	+	-	-
PEP ^c	-	-	-	-	+	+	+
PPA	+	+	+	+	+	-	-
PCTA	+	+	+	±	±	-	-
PPTSA	+	+	+	+	+	-	-
PDPA	-	-	-	-	-	-	-
PA	-	-	-	-	-	-	-

a; + = soluble, ± = partially soluble, - = insoluble.

b; PPA = poly(phenylacetylene), PDPA = poly(diphenylacetylene), PA = polyacetylene.

c; poly(2-ethynylfuran) soluble in chloroform.

보이고 있다. PEP의 경우 254°C에서, PCTA는 310°C에서, 그리고 PPTSA는 287°C에서 강한 발열현상을 보이며 분해하는 것으로 밝혀졌다.

용해성 합성한 여러가지 고분자들의 용해성을 알아보기 위해 몇가지 대표적인 용매를 사용하여 실험하였다. 그 결과와 기존의 poly(phenylacetylene), poly(diphenylacetylene) 및 PA의 용해성을 Table 5에 표시하였다. PET, PEP, PCTA, 및 PPTSA는 특정 유기용매에 완전히 용해한다는 것을 볼 수 있었다. 반면에 PEF는 유기용매에 부분적으로 용해하는데 이것은 무릴 치환기의 방향성이 케닐 및 티에닐기에 비해 낮기 때문에²² 유기용매에 녹지않는 cross-linking된

것으로 추정되는 부분이 생기는 것으로 생각된다.

CHCl₃에 용해하는 PEF는 PET 및 폴리케닐 아세틸렌과 유사한 용해성을 보여주고 있다. 피리딘기를 치환기로 갖는 PEP의 경우 특이하게 benzene이나 THF 등에는 녹지 않지만 formic acid나 methanol 등에는 용해하는 것을 볼 수 있었다. disubstituted 폴리아세틸렌인 PCTA와 PPTSA는 halogenated hydrocarbon이나 방향성 용매에 완전히 용해하였다.

지금까지 알려져있는 바와 같이 폴리아세틸렌은 어떠한 기하학적인 구조를 갖더라도 유기용매에 녹지 않으며, poly(diphenylacetylene)²³ 역시 유기용매에 녹지 않는다고 보고되어 있다. 이러한 여러가지 결과를 고려해볼 때, 폴리아세틸렌 유도체의 용해성은 치환기의 수 뿐만 아니라 치환기 자체의 성질에 의해서 결정되는 것으로 추정할 수 있다.

전기전도도 본 연구에서 합성한 고분자를 도핑하여 전기전도도를 측정하였으며 유사한 구조를 갖는 폴리케닐아세틸렌⁴ 및 poly(trifluoromethylacetylene)²⁴의 전도도와 비교하였다 (Table 6). 이 경우 전기전도도 측정용 시료를 진공오븐에서 건조한 후, IR장치를 이용하여 두께 0.2~0.3mm의 pellet를 만든 다음 I₂증기가 들어 있는 밀폐된 desiccator에 넣어 도핑한 후 4-point probe DC method로 측정하였다. 도핑된 고분자는 일반적으로 특유의 금속광택을 보였다.

Table 6. Electrical Conductivity of Doped Polyacetylene Derivatives

Poymer	Composition of doped polymer	Conductivity ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
PET	(C ₆ H ₄ S) (I ₂) _{0.89}	3×10^{-4}
	(C ₆ H ₄ S) (I ₂) _{0.48}	1×10^{-4}
PEF	(C ₆ H ₄ O) (I ₂) _{0.51}	5.7×10^{-4}
PPA ^a	(C ₈ H ₆) (I ₂) _{0.25}	1.8×10^{-5}
	(C ₈ H ₆) (AsF ₅) _{0.26}	1.1×10^{-4}
PTMA ^{b,24}	(C ₃ HF ₃) (I ₂) _{0.98}	9.5×10^{-5}

a; poly(phenylacetylene), b; Poly(trifluoromethylacetylene).

I₂로 도핑된 PET의 전기전도도는 I₂도핑 정도에 따라서 3×10^{-4} 혹은 $1 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 값을 보였으며, I₂로 도핑된 PEF의 경우 전기전도도는 $5.7 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로서 PET보다는 약간 높은 전도도를 보여 주고 있다. 케닐기를 치환기로 갖는 폴리케닐아세틸렌의 경우 I₂나 AsF₅로 도핑하면 각각 1.8×10^{-5} 및 $1.1 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 값의 전도도를 보이는 것으로 보고되어 있는데,^{25,26} I₂로 도핑한 폴리케닐아세틸렌의 경우 본 연구에서 실험한 전도도측정방법과 동일한 방법으로 실험한 결과, 거의 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 에테로고리를 포함하면서 공액구조를 갖는 고분자가 현저한 전도성 증가의 효과를 보이지 않았지만 케닐기를 치환기로 갖는 폴리케닐아세틸렌보다는 전기전도성이 높음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. W.A. Little, *Phys. Rev. A.*, **134**, 1416 (1964).
2. L.S. Meriwether, E.C. Colthup, G.W. Kennerly, and R.N. Reusch, *J. Am. Chem. Soc.*, **26**, 5155 (1961).
3. T.J. Katz, T.H. Ho, N-Y. Shin, Y-Chi Ying, and V.I.W. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2659 (1984).
4. T. Masuda and T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 51 (1984).
5. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
6. C.K. Chiang, *Polymer*, **22**, 1454 (1981).
7. J.R. Ellis and R.S. Schotland, "Market Opportunities for Electrically Conductive Polymeric Systems", Princeton Polymer Lab, Inc., and Schotland Business Research, Inc., Princeton, N.J., 1981.
8. T. Masuda, K-ichi Hasegawa, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **7**, 728 (1974).
9. T. Masuda, K. Yamamoto, and T. Higashimura, *Polymer*, **23**, 1663 (1983).
10. S.O. Senturia, NASA (Contract Rep.) CR 1975, NASA-CR-134764.
11. N.D. Byrd and M.B. Sheratte. *Ibid*, 1975, NASA-CR-132885.
12. E.T. Kang, P. Ehrlich, A.P. Bhatt, and W.A.

- Anderson, *Appl. Phys. Lett.*, in press.
13. T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
 14. Y.S. Gal, H.N. Cho, and S.K. Choi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2021 (1986).
 15. Y.S. Gal, H.N. Cho, and S.K. Choi, *Polymer (Korea)*, Submitted.
 16. Y.S. Gal and S.K. Choi, unpublished result.
 17. Y.S. Gal, H.N. Cho, and S.K. Choi, *Polymer (Korea)*, **9**, 361 (1985).
 18. Y.S. Gal and S.K. Choi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, Submitted.
 19. T. Masuda, K-Q. Thieu, N. Sasaki, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **9**, 661 (1976).
 20. N. Calderon, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 127 (1972).
 21. H.N. Cho and S.K. Choi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1469 (1985).
 22. C.W. Bird and G.W.H. Cheeseman, "Comprehensive Heterocyclic Chemistry", Pergamon Press Ltd (1984), Vol. 4, p 28-32.
 23. T. Masuda, H. Kawai, T. Ohotori, and T. Higashimura, *Polymer J.*, **11**, 813 (1979).
 24. M. Rubner and W. Deits, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2043 (1982).
 25. P. Cukor, J.I. Kragler, and M.F. Rubner, *Makromol. Chem.*, **182**, 165 (1981).
 26. E.T. Kang, A.P. Bhatt, E. Villaroel, W.A. Anderson, and P. Ehrlich, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **20**, 143 (1982).