

측쇄에 극성기가 붙은 Polyazomethine의 합성과 전기전도성에 관한 연구

백 대 진 · 이 용 균*

서울교육대학 과학교육과 · *한양대학교 자연대학 화학과
(1988년 9월 30일 접수)

A Study About Synthesis and Electrical Conductivity of Polyazomethine with Functional Group

Dae Jin Baek and Yong Kyun Lee*

Dept. of Science Education, Seoul National Teacher's College, Seoul 135-070, Korea

**Dept. of Chemistry, Han Yang University, Seoul 133-791, Korea*

(Received September 30, 1988)

요 약 : Polyazomethine (PAM) (A), (B), (D)는 glyoxal과 diaminomaleonitrile, *m*-phenylene diamine-4-sulfonic acid 그리고 2,4-diaminophenol을 용매로 *N,N'*-dimethylformamide (DMF)와 dimethylsulfoxide (DMSO) 하에서 중축합하고, PAM (C), (E)는 terephthaldialdehyde와 *o*-nitro-*p*-phenylenediamine, *p*-toluylenediamine을 용매로 DMF하에서 중축합하여 얻었다. PAM (A)-(E)의 IR spectra 분석결과 1620cm⁻¹ 부근에서 azomethine의 특성 peak인 -C=N-기 즉 schiff base 구조를 확인하였다. 이 중합물들은 일반적인 유기용매에 불용이고, 전기전도도는 4-point probe technique로 측정하였으며 Br₂와 I₂로 doping하였을 때 전기전도도는 측쇄에 극성기가 붙은 PAM이 극성기가 붙지 않은 PAM보다는 전기전도도가 약간 낮은 것으로 나타났다.

Abstract : The polymers, polyazomethine (A), (B) and (D) were prepared by the condensation of glyoxal with diaminomaleonitrile, *m*-phenylenediamine-4-sulfonic acid and 2,4-diaminophenol in DMF or DMSO respectively. The polymers, polyazomethine (C) and (E) were prepared by the condensation of terephthaldialdehyde with *o*-nitro-*p*-phenylenediamine and *p*-toluylenediamine in DMF respectively. IR absorption spectroscopy was used to elucidate the structure of polymers. The characteristic peak of polyazomethine, carbon-nitrogen double bond was found to absorb at 1620cm⁻¹. It was insoluble in common organic solvents. Electrical conductivities of polyazomethines were measured by a 4-point probe technique. Polyazomethines without functional group, doped with Br₂ and I₂ showed higher electrical conductivity than polyazomethines with functional group, doped with Br₂ and I₂.

서 론

전기전도성을 가진 유기물질에 대한 연구는 최근까지 활발하게 진행되고 있고 많은 발전을 해왔다.¹ 기존의 conjugate 불포화 고분자화합물은 탄소-탄소 결합으로 형성되어 있으나 본 연구실에서는 질소를 포함한 conjugate 고분자화합물의 합성에 주력하였다. 이러한 화합물은 hetero atom인 질소의 고립전자쌍(lone pairs)이 conjugate의 전자 이동을 용이하게 하여 전도성이 촉진될 것이라는 예상아래 azine(=C=C=N-N=) 구조²와 azomethine(=C-C=N-Z-N=) 구조^{3,4}를 선택하였고, 이 계열의 화합물에는 측쇄에 극성기를 부착시키지 않고 있다. W. A. Little^{5,6}은 conjugate 불포화 고분자화합물이면서 측쇄에 극성기를 가지면 초전도성을 띠게 된다고 발표하였으나 아직 측쇄에 극성기를 가진 화합물에 관해서는 착수된 바 없다.

본 연구실에서는 방향족 핵과 지방족이 들어있는 polyschiff base 화합물이며 그 구조내에 전자 흡인 극성기(-CN, -SO₃H, -NO₂)와 전자공여 극성기(-OH, -CH₃)가 치환됨으로서 전기 전도도에 미치는 영향을 검토하기 위하여 측쇄에 극성기가 부착된 polyazomethine을 합성하여 이들의 전기전도도를 측정하였으며, 또 각각 Br₂와 I₂로 doping하여 전기전도도 증가효과와 차이점을 비교 검토하였다.

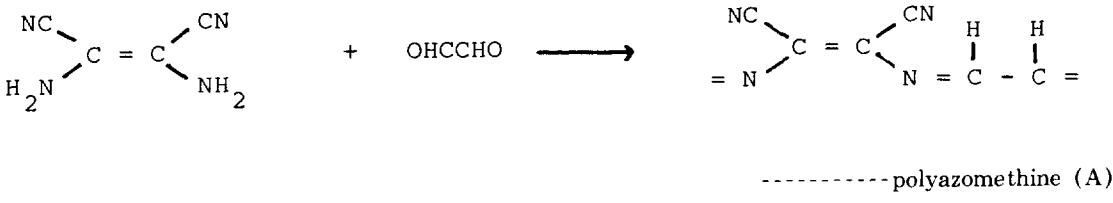
실 험

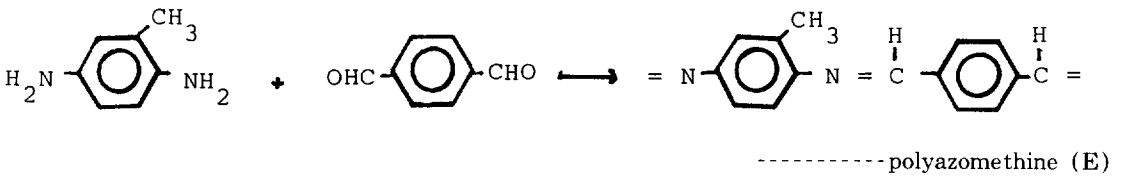
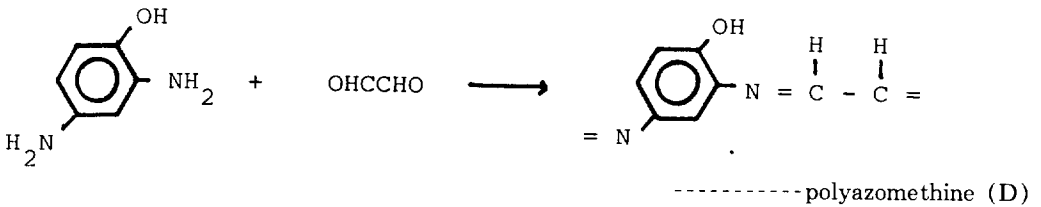
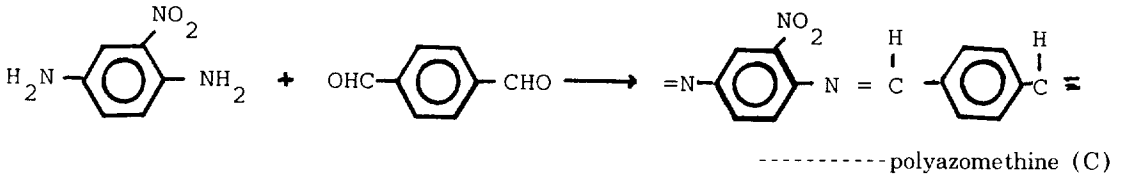
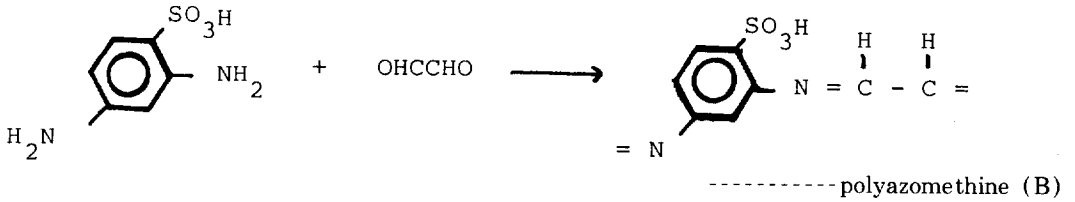
시 약 : Diaminomaleonitrile, *o*-nitro-*p*-phenylenedi-

amine, *p*-toluylenediamine, 2,4-diaminophenol, *m*-phenylenediamine-4-sulfonic acid, terephthal dialdehyde는 일본동경화성제품 1급을, glyoxal, DMF, DMSO, ethanol, bromine, iodine은 일본 Junsei Chemical Co.제 1급을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

PAM (A)-(E)의 중합 : PAM(A)는 aliphatic dialdehyde인 glyoxal과 aliphatic diamine인 diaminomaleonitrile을 각각 0.01 mole씩 동시에 혼합하여 중축합시켰으며 이때 사용한 용매는 DMF 30ml, 중합온도는 reflux (153℃)로 하여 20시간 반응시켜 침전물을 얻었다. PAM(B),(D)는 aliphatic dialdehyde인 glyoxal과 aromatic diamine인 *m*-phenylenediamine-4-sulfonic acid와 2,4-diaminophenol을 각각 0.01mole씩 동시에 혼합하여 중축합시켰으며, 이때 사용한 용매는 DMSO 100ml, 중합온도는 reflux(189℃)로 하여 20시간 반응시켜 침전물을 얻었다. PAM(C), (E)는 aromatic dialdehyde인 terephthaldialdehyde와 aromatic diamine인 *o*-nitro-*p*-phenylenediamine, *p*-toluylenediamine을 각각 0.0075mole씩 동시에 혼합하여 중축합시켰으며 사용한 용매는 DMF 50ml 이고 중합온도는 상온(25℃), reflux(153℃)로 하여 20시간씩 반응시켜 침전물을 얻었다. 이상으로 얻어낸 PAM(A)-(E)는 정제를 완전히 하기 위해 증류수와 ethanol을 사용하여 soxhlet 장치에 24시간 이상 세척하였다. 얻어진 중합물은 vacuum drying oven속에서 수주일 이상 건조하였다.

PAM(A)-(E)의 합성 반응식은 다음과 같다.

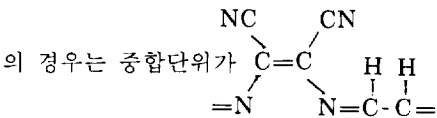




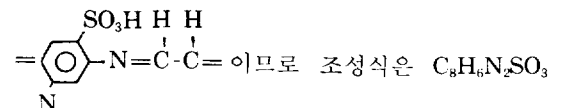
IR spectra : KBr pellet법으로 sampling하고 Beckman사 제품 Acculab 8을 사용하였다.

전기전도도 측정시 Sampling 방법 : 중합체는 vacuum drying oven속에서 완전히 건조시킨 다음 doping에 사용하였다. PAM(A)-(E)는 고체 분말인 관계로 IR pellet 장치를 이용하여 10ton의 압력을 주어 0.3-0.5mm의 disk를 만들었고 이것을 밀폐된 desiccator속에서 Br₂와 I₂로 짝이 doping 하였다.

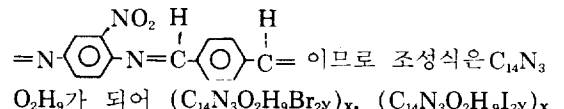
Doping량과 전기전도도 측정법 : Doping량은 doping 한 고분자의 조성비로 나타내었다. PAM(A)



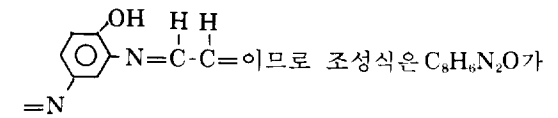
이므로 조성식은 C₃H₃N₂가 되어 (C₃H₃N₂Br_{2y})_x로 나타내었고, PAM(B)의 경우는 중합단위가



가 되어 (C₈H₆N₂SO₃Br_{2y})_x, (C₈H₆N₂SO₃I_{2y})_x로 나타내었고, PAM(C)의 경우는 중합단위가

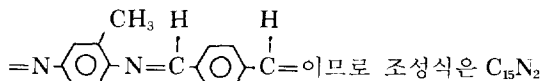


로 나타내었고, PAM(D)의 경우는 중합단위가



되어 (C₈H₆N₂OBr_{2y})_x, (C₈H₆N₂OI_{2y})_x로 나타내

었고, PAM(E)의 경우는 중합단위가



이므로 조성식은 $C_{15}N_2H_{12}$ 가 되어 $(C_{15}N_2H_{12}Br_{2y})_x$, $(C_{15}N_2H_{12}I_{2y})_x$ 로 나타내었으며 여기서 y는 dopant의 양을 나타낸다. Doping의 dopant의 양 측정은 weight up take method⁷로 하였다. 전기전도도는 상온 (25°C)에서 측정하였고 측정방법은 반도체의 저항측정에 많이 사용되는 4-point probe technique⁸을 사용하였으며 이때 사용한 기기는 8840A digital multimeter (John Fluke Mfg. 제품), current source로 Yokogawa 2555(Yokogawa Electric Co. 제품)을 사용하였고 4-point probe는 signaton S-3015를 사용하였고 이때 사용한 probe간의 간격은 1mm이고 sample에 가하는 최대압력은 45 gram spacing pressure이다.

결과 및 고찰

PAM(A)-(E)의 형상 : PAM의 축합반응은 amine기와 carbonyl기의 반응으로서 이 반응은 상당히 급격히 일어나며 PAM의 중합온도는 상온(25°C)과 reflux로 구분하여 반응온도가 전기 전도도에 미치는 영향을 살펴본 결과 고온에서 얻어진 생성물일수록 전기전도도가 상승됨을 알 수 있었다. PAM은 모두 분말 형태로 얻었으며 Table 1에 각 중합조건에 따른 생성물의 색상을 나타내었다.

PAM의 용해도 : PAM(A)-(E)의 용해도 시험 결과는 극성, 비극성의 일반적인 유기용매에 대부분 불용이었으며, 이 결과는 conjugate 불포화

Table 1. Color of Each Polymer.

Polymer	Temp. (°C)	Solvent(ml)	Color
PAM (A)	Reflux(153)	DMF, 30	진한 갈색
PAM (B)	Reflux(189)	DMSO, 100	진한 갈색
PAM (C)	RT (25)	DMF, 50	주황색
	Reflux(153)	DMF, 50	고동색
PAM (D)	Reflux(189)	DMSO, 100	진한 갈색
PAM (E)	RT (25)	DMF, 50	주황색
	Reflux(153)	DMF, 50	고동색

고분자가 대체적으로 모든 용매에 불용이라는 문헌⁹⁻¹¹과 일치된다. 그래서 점도법에 의한 분자량 측정, 말단기 정량에 의한 분자량 측정 또는 삼투압에 의한 분자량 측정이 불가능하여 고분자 물질의 기본조건인 분자량 측정을 하지 못하였다. 또한 UV를 통한 구조분석이나 ionization potential energy의 측정도 불가능하였다.

IR Spectra에 의한 구조 확인 : Amine 화합물과 carbonyl 화합물의 반응결과 생성된 물질은 (=C-Z-C=N-Z-N=) 구조를 포함하고 있으므로 azomethine 또는 Schiff base라 불리운다. Fig. 1은 aliphatic dialdehyde인 glyoxal과 aliphatic diamine에 전자흡인 극성기인 nitrile group이 치환된 diaminomaleonitrile을 중합온도 reflux(153°C) 용매로 DMF 30ml를 사용해서 얻은 PAM(A)의 IR spectrum인데 1600cm⁻¹에서 PAM의 전형적인 -C=N- 기, 즉 Schiff base의 특성 peak를 확인하였고 2200cm⁻¹에서 전자흡인 극성기인 nitrile group인 -C≡N의 특성 peak를 확인하였다.

Fig. 2는 glyoxal과 aromatic diamine에 전자흡

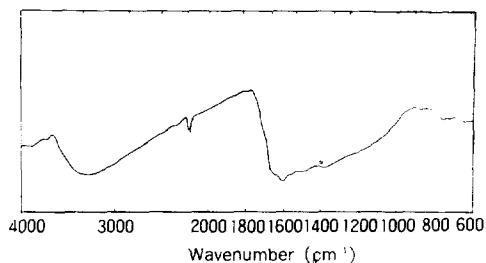


Fig. 1. IR spectrum of polyazomethine (A).
*polymerization condition : Reflux, 30ml.

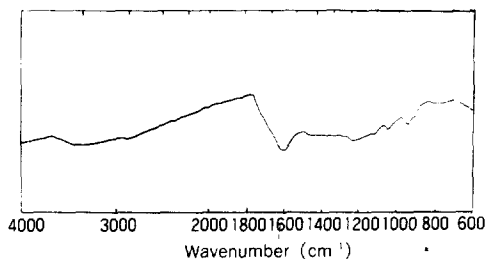


Fig. 2. IR spectrum of polyazomethine (B).
*polymerization condition : Reflux, 100ml.

인 극성기인 sulfonic acid group이 치환된 *m*-phenylene diamine-4-sulfonic acid를 중합온도 reflux (189℃), 용매로 DMSO 100ml를 사용해서 얻은 PAM(B)의 IR spectrum인데 1610cm⁻¹에서 Schiff base의 특성 peak를 확인하였고 1050cm⁻¹과 1130 cm⁻¹에서 전자흡인 극성기인 sulfonic acid group -SO₃H의 특성 peak를 확인하였다. Fig. 3은 aromatic dialdehyde인 terephthalaldehyde와 aromatic diamine에 전자흡인 극성기인 nitro group이 치환된 *o*-nitro-*p*-phenylenediamine을 중합온도 상온(25℃), 용매로 DMF 50ml를 사용해서 얻은 PAM(C)의 IR spectrum인데 1640cm⁻¹에서 Schiff base의 특성 peak를 확인하였고 1250cm⁻¹에서 ortho 위치의 전자흡인 극성기인 nitro group인 -NO₂의 특성 peak를 확인하였다. Fig. 4는 glyoxal과 aromatic diamine에 전자공여 극성기인 hydroxy group이 치환된 2,4-diaminophenol을 중합온도 reflux(189℃), 용매로 DMSO 100ml를 사용해서 얻은 PAM(D)의 IR spectrum이며 1620cm⁻¹에서 Schiff base의 특성 peak를 확인하였고, 전자

공여 극성기인 phenol -OH peak가 1180-1260cm⁻¹에서 peak가 broad하게 나타났다. Fig. 5는 aromatic dialdehyde인 terephthalaldehyde와 aromatic diamine에 전자공여 극성기인 methyl group이 치환된 *p*-toluylenediamine을 중합온도 상온(25℃), DMF 50ml를 사용해서 얻은 PAM(E)의 IR spectrum이며 1630cm⁻¹에서 Schiff base의 특성 peak를 확인하였고, 1380cm⁻¹에서 전자공여 극성기인 methyl group인 -CH₃의 특성 peak를 확인하였다.

PAM(A)-(E)의 전기전도성 : PAM을 IR pellet 장치를 이용하여 disk를 성형하여 I₂와 Br₂증기가 들어있는 desiccator에 넣어 doping한 것을 4-point probe technique를 사용하여 저항을 측정하였으며 이 측정된 저항을 이용하여 전기전도도를 구하였다.

Dopant량(y값)은 I₂로 doping한 polyacetylene의 경우 조성식 (CHI_y)_x로 나타내었으므로 본 연구에서도 PAM(A)의 경우 (C₃HN₂I_y)_x로, PAM(B)의 경우 (C₈H₆SO₃I_{2y})_x로, PAM(C)의 경우 (C₁₄N₃O₂H₉I_{2y})_x로, PAM(D)의 경우 (C₈H₆N₂OI_{2y})_x로, PAM(E)의 경우 (C₁₅N₂H₁₂I_{2y})_x로 나타내었다. 전도도는 다음식에 의해 구해 주었다.

$$\sigma = \frac{1}{2\pi s} \cdot \frac{I}{V}$$

여기서 σ 는 전도도, s 은 probe간의 거리, I 는 sample에 가한 전류, V 는 측정된 전압이다.

전자흡인기 -CN이 치환된 PAM(A)의 전기전도도는 Table 3,4에 나타난 것과 같이 자체전도

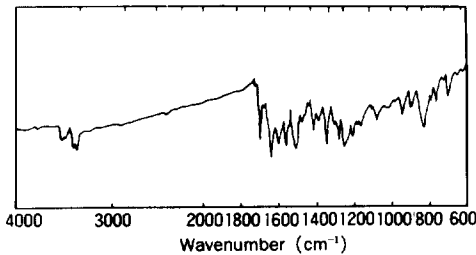


Fig. 3. IR spectrum of polyazomethine (C).
*polymerization condition : RT, 50ml.

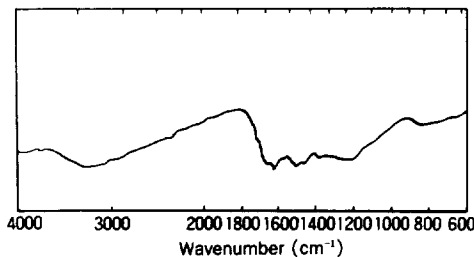


Fig. 4. IR spectrum of polyazomethine (D).
*polymerization condition : Reflux, 100ml.

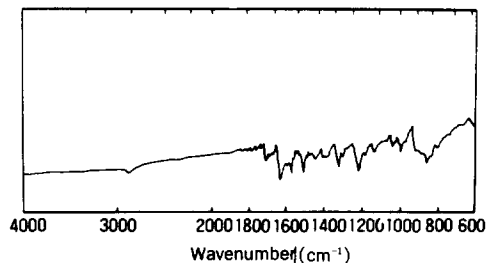


Fig. 5. IR spectrum of polyazomethine (E).
*polymerization condition : RT, 50ml.

Table 2. Solusility Test.

Solvent	Solubility				
	PAM(A)	PAM(B)	PAM(C)	PAM(D)	PAM(E)
Ethyl ether	I	I	I	I	I
Methanol	I	I	I	I	I
Ethanol	I	I	I	I	I
Chloroform	I	I	I	I	I
Xylene	I	I	I	I	I
Toluene	I	I	I	I	I
Benzene	I	I	I	I	I
DMF	I	I	Sl	I	I
DMSO	I	I	Sl	I	I
Acetic acid	I	I	I	I	I
THF	I	I	I	I	I
H ₂ O	I	I	I	I	I
n-Butyl alcohol	I	I	I	I	I
n-Heptane	I	I	I	I	I

I : Insoluble

Sl : slightly Soluble

도는 $1.70 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이며 Br₂로 doping 하였을 때 y 값이 0.26에서 $8.00 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, I₂로 doping 하였을 때 y 값이 0.25에서 $5.30 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고 전기전도도를 나타내었다. 전자흡인기 -SO₃H가 치환된 PAM(B)의 전기전도도는 자체전도도가 $1.30 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이며 Br₂로 doping 하였을 때 y 값이 0.22에서 $5.30 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, I₂로 doping 하였을 때 y 값이 0.22에서 $1.30 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고 전기전도도를 나타내었다. 전자흡인기 -NO₂가 치환된 PAM(C)의 전기전도도는 자체전도도가 $2.00 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이며 Br₂로 doping 하였을 때 y 값이 0.41에서 $4.30 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, I₂로 doping 하였을 때, y 값이 0.40에서 $3.00 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 최고 전기전도도를 나타내었다.

Table 3. Electrical Conductivity of PAM(A)-(E) Synthesized at Reflux and Doped with Br₂. (unit : $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

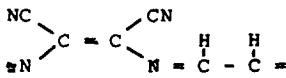
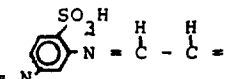
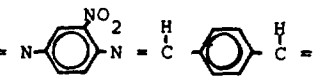
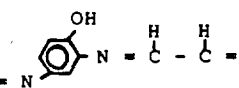
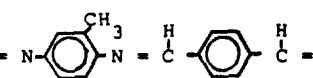
PAM(A) -CN		PAM(B) -SO ₃ H		PAM(C) -NO ₂		PAM(D) -OH		PAM(E) -CH ₃	
y		y		y		y		y	
0.00	1.70×10^{-8}	0.00	1.30×10^{-7}	0.00	2.00×10^{-11}	0.00	8.30×10^{-9}	0.00	1.80×10^{-11}
0.12	8.40×10^{-3}	0.13	6.60×10^{-3}	0.30	3.40×10^{-3}	0.13	5.20×10^{-3}	0.15	1.70×10^{-5}
0.18	3.90×10^{-2}	0.25	5.30×10^{-2}	0.41	4.30×10^{-2}	0.23	8.00×10^{-2}	0.27	3.40×10^{-4}
0.22	5.20×10^{-2}	0.26	5.20×10^{-2}	0.48	3.10×10^{-2}	0.30	6.60×10^{-2}	0.38	2.50×10^{-3}
0.26	8.00×10^{-2}	0.39	4.30×10^{-2}	0.71	1.50×10^{-2}	0.41	5.20×10^{-2}	0.47	2.10×10^{-3}
0.35	6.60×10^{-2}	0.52	3.70×10^{-2}			0.54	5.10×10^{-2}	0.58	1.50×10^{-3}
0.47	1.50×10^{-2}	0.84	9.30×10^{-3}			0.73	3.50×10^{-2}		
0.65	6.60×10^{-3}								

Table 4. Electrical Conductivity of PAM(A)-(E) Synthesized at Reflux and Doped with I₂. (unit : $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

PAM(A) -CN		PAM(B) -SO ₃ H		PAM(C) -NO ₂		PAM(D) -OH		PAM(E) -CH ₃	
y		y		y		y		y	
0.00	1.70×10^{-8}	0.00	1.30×10^{-7}	0.00	2.00×10^{-11}	0.00	8.30×10^{-9}	0.00	1.80×10^{-11}
0.13	2.10×10^{-3}	0.13	9.70×10^{-4}	0.25	3.10×10^{-4}	0.12	6.20×10^{-4}	0.25	6.60×10^{-5}
0.23	9.80×10^{-3}	0.22	1.30×10^{-3}	0.40	3.00×10^{-3}	0.24	4.00×10^{-3}	0.39	1.00×10^{-3}
0.28	5.30×10^{-2}	0.26	1.00×10^{-3}	0.52	2.50×10^{-3}	0.32	2.50×10^{-3}	0.43	1.10×10^{-3}
0.35	4.70×10^{-2}	0.35	1.00×10^{-3}	0.60	9.30×10^{-4}	0.40	1.00×10^{-3}	0.55	1.00×10^{-3}
0.47	9.70×10^{-3}	0.41	9.70×10^{-4}			0.51	8.10×10^{-4}	0.66	9.30×10^{-4}
0.57	5.20×10^{-3}	0.46	8.40×10^{-4}			0.71	4.30×10^{-4}		
0.72	3.10×10^{-3}	0.51	7.80×10^{-4}						

Table 5. Electrical Conductivity of Conducting Polymer.

(Unit : $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Conducting Polymer	undope	Br_2	I_2
PAM(A) 	1.70×10^{-8}	8.00×10^{-2}	5.30×10^{-2}
PAM(B) 	1.30×10^{-7}	5.30×10^{-2}	1.30×10^{-3}
PAM(C) 	2.00×10^{-11}	4.30×10^{-2}	3.00×10^{-3}
PAM(D) 	8.30×10^{-9}	8.00×10^{-2}	4.00×10^{-3}
PAM(E) 	1.80×10^{-11}	2.50×10^{-3}	1.10×10^{-3}

전자공여기 -OH가 치환된 PAM(D)의 전기전도도는 자체전도도가 $8.30 \times 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이며 Br_2 로 doping하였을 때 y값이 0.23에서 $8.00 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, I_2 로 doping하였을 때 y값이 0.24에서 $4.0 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 최고 전기전도도를 나타내었다. 전자공여기 $-\text{CH}_3$ 가 치환된 PAM(E)의 전기전도도는 자체전도도가 $1.80 \times 10^{-11} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이며 Br_2 로 doping 하였을 때 y값이 0.38에서 $2.50 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, I_2 로 doping하였을 때 y값이 0.43에서 $1.10 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 으로 나타났다.

Fig. 6,7은 Table 3,4에 준하여 작성한 것이다. 전자흡인기에 따른 전기전도도는 nitrile group이 치환된 PAM(A)와 sulfonic acid group이 치환된 PAM(B)와 nitro group이 치환된 PAM(C)를 비교할 때 지방족 구조를 가진 PAM(A)가

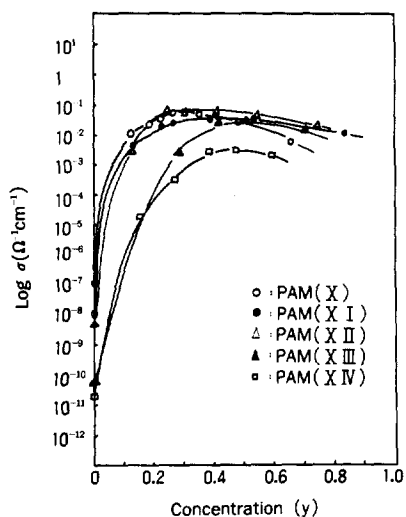


Fig. 6. Electrical conductivity of PAM (A)-(E). as a function of bromine concentration.

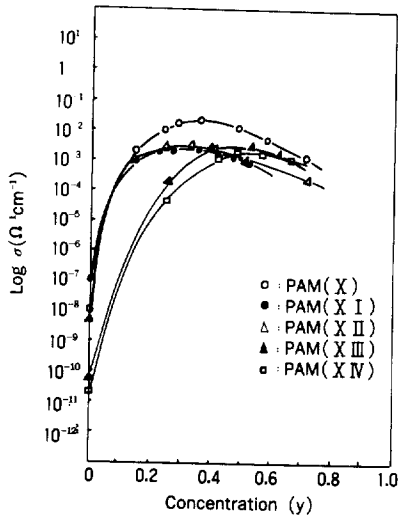


Fig. 7. Electrical conductivity of PAM (A)-(E) as a function of iodine concentration.

방향족이 치환된 PAM(B)와 PAM(C) 보다 전기전도도가 좋으며 Br₂와 I₂ doping에서 전기전도도는 Br₂로 doping하였을 때가 전기전도도가 약간 상승됨을 보았다. 전자공여기에 따른 전기전도도는 hydroxy group이 치환된 PAM(D)와 methyl group이 치환된 PAM(E)에서 공여도가 더 큰 hydroxy group이 치환된 PAM(D)의 전도도가 더 좋은 것으로 나타났다.

결론

극성기가 치환된 PAM의 전기전도도는 치환되지 않은 PAM의 전기전도도⁴ 보다 약간 낮게 나타났다. 이 이유는 극성기로 인해 이웃에 Conjugate 구조에 π-전자간 Overlapping을 감소시키고 결과적으로 전기전도성이 감소된다는 문헌^{12,13}과 같은 결과를 얻었다. 한편 지방족 구조를 가진 PAM(A)와 benzene 고리를 가진 PAM(B)-(E)의 전기전도도를 비교할 때 지방족 구조를 가진 PAM(A)가 높게 나타난 것은 benzene ring에 의해

평면이 결여되어 전하이동이 쉽게 일어나지 못한 것으로 본다. PAM(A)-(E)의 경우 Br₂로 doping한 것이 I₂로 doping한 것보다 전도도가 높게 나타났다.

참고 문헌

1. Proceedings of the ICSM'86, Synthetic Metals, 17, 18, and 19(1987).
2. Y. K. Lee and H. S. Chung, *Polymer(Korea)*, 9, 117, (1985).
3. Y. K. Lee and S. M. Jang, *Polymer(Korea)*, 10, 125(1986).
4. Y. K. Lee and C. H. Oh, and D. J. Baek, *Polymer(Korea)*, 12, 355(1988).
5. W. A. Little, *Phys. Rev.*, 134(6A), A1416, (1964).
6. W. A. Little, *J. Poly. Sci.*, C.17, 3(1967).
7. C. K. Chiang, Y. W. Park, and A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, 69, 5098(1978).
8. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098 (1977).
9. B. G. Zimmerman and H. L. Lochte, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 948(1936).
10. C. S. Marvel and H. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4819(1957).
11. G. F. D'Alelio, J. V. Crivello, R. K. Schoenig, and T. F. Huemmer, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A1, 1161(1967).
12. T. J. Kotz and S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 422(1980).
13. J. C. W. Chien, G. E. Wnek, F. E. Karasz, and J. S. Hirsch, *Nacromore cules*, 14, 479 (1981).